



Abschlussbericht zum Projekt „Schadstoff-Screening in Klärschlamm“

Antragsteller :

**Zentrum für Angewandte Geowissenschaften
Universität Tübingen
Hölderlinstr. 12
72074 Tübingen**

Prof. Christian Zwiener, Umweltanalytik
E-Mail: christian.zwiener@uni-tuebingen.de

Prof. Peter Grathwohl, Hydrogeochemie
E-Mail: grathwohl@uni-tuebingen.de

Bearbeiter:

Dipl.-Geol. Annegret Walz, Dr. Thomas Wendel, Dr. Marco Zedda

7. Mai 2014



Schadstoff-Screening in Klärschlamm

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

2. Untersuchungsumfang

3. Ergebnisse

3.1 Grundparameter

3.2 Ionen

3.3 Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)

3.4 Metalle

3.5 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

3.6 GC/MS-Screening

3.6.1 Allgemeine Ergebnisse

3.6.2 Elutionsverhalten von verschiedenen Substanzen aus Klärschlämmen

3.6.3 Auftreten und Elutionsverhalten von Indol

3.7 Non-target-Screening

3.7.1 Datenanalyse

3.7.2 Identifizierung von organischen Spurenstoffen

4. Zusammenfassung und Bewertung

5. Literatur

Anhang

Anhang A – Material und Methoden

A-1 Proben

A-2 Säulenversuche

A-3 Analytik

A-3.1 Chemische und physikalische Parameter

A-3.2 Analytik anorganischer Parameter

A-3.3 Analytik organischer Parameter

A-3.3.1 Extraktion der Säuleneeluete

A-3.3.2 Extraktion der Klärschlämme mit ASE zur Bestimmung auf PAK

A-3.3.3 Beschleunigte Lösemittlextraktion (ASE)

A-3.3.4 Ultraschallextraktion der Klärschlämme, Asche und MAP

A-3.3.5 Festphasenextraktion (SPE)

A-3.3.6 GC/MS-Screening der Eluate auf organische Spurenstoffe und GC/MS-Analyse der Eluate und Feststoffe auf PAK

A-3.3.7 Non-target-Screening mittels hochauflösender Massenspektrometrie

A-3.3.8 Identifizierung ausgewählter Stoffe mittels Datenbanken und Spektrenbibliotheken

Anhang B – Ergebnistabellen

Kurzfassung

Klärschlamm (KS) enthält neben Mikroorganismen, Schwermetallen und organischen Schadstoffen auch Nährstoffe, wie Phosphat, Stickstoff und humusähnliche organische Substanzen. KS wird deshalb teilweise als Düngemittel in der Landwirtschaft eingesetzt. Im Klärschlamm befindet sich eine Vielzahl an organischen Verbindungen die über Haushalte, Industrie und Gewerbe eingetragen werden und im Hinblick auf Toxizität, Bioakkumulierbarkeit, Persistenz und Mobilität bisher nur wenig untersucht wurden. Aufgrund der noch unzureichenden Datenlage zu Schadstoffen im KS und der damit verbundenen Risiken beim Einsatz in der Landwirtschaft wird in einigen Bundesländern ein Großteil des KS bereits thermisch verwertet. Begleitend werden alternative Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphat aus Abwasser, KS oder der Verbrennungssasche untersucht.

Bislang sind standardisierte Verfahren zur Extraktion und Analyse von vielen organischen Schadstoffen aus KS nicht verfügbar und derzeit nicht über die Klärschlammverordnung (AbfKlärV) geregelt. Bisher sind nur die organischen Stoffklassen der polychlorierten Dibenzodioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) sowie die polychlorierten Biphenyle (PCB) in der AbfKlärV geregelt. Die vorliegende Untersuchung hatte zum Ziel, die Datenbasis über das Auftreten und die Eluierbarkeit von organischen und anorganischen Schadstoffen aus KS, dem Phosphatfällungsprodukt Magnesiumammoniumphosphat (MAP) und der Klärschlammverbrennungssasche zu verbessern. Für die vorliegende Untersuchung wurden fünf Kläranlagen (KA) ausgewählt, die das Spektrum der in Baden-Württemberg betriebenen KA unterschiedlicher Größe abdecken. Proben der Zu- und Abläufe und des Klärschlammes nach Lösemittelextraktion und nach wässriger Extraktion in einem dynamischen Säulenelutionsverfahren wurden mit neuen analytisch-chemischen Untersuchungsmethoden (Non-Target Ansatz) und etablierten Analysenverfahren nach dem Stand der Technik auf anorganische und organische Schadstoffe untersucht.

Die Ergebnisse des Non-Target-Screenings (NTS) haben gezeigt, dass im Zulauf der Kläranlagen eine Vielzahl von organischen Stoffen zu finden ist, die nur zum Teil bei der Wasseraufbereitung entfernt werden. Aus der Vielzahl der Stoffe aus dem NTS des Kläranlagenzulaufs wurden 45 Substanzen zu Verbindungen der Stoffklassen Arzneimittel, perfluorierte Tenside, Herbizide, phosphorhaltige Flammenschutzmittel bzw. Weichmacher zugeordnet. Davon waren nur 7 Substanzen nicht mehr im gereinigten Abwasser zu finden, 17 wurden im Klärschlamm nachgewiesen. Davon waren nach dynamischer Säulenelution 16 Schadstoffe auch im wässrigen Eluat der Klärschlämme nachweisbar. Deutlich erhöhte Gehalte an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), besonders Phenanthren, Fluoranthren und Pyren, wurden in den Eluaten der KS der Anlagen C, D und E nachgewiesen. Auch Benzo(a)pyren war über dem Geringfügigkeitsschwellenwert (GFS) der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) von 0,01 µg/L zu finden. Dies deutet auf eine hohe Mobilität dieser Substanzen nach Ausbringung des Klärschlammes auf landwirtschaftlichen Flächen hin. In den wässrigen Eluaten traten weiterhin Arsen, Kupfer und Nickel in Konzentrationen über dem GFS von 10 µg/L (As) bzw. 14 µg/L (Cu, Ni) auf. Uran wird aus fast allen KS eluiert. Die Klärschlammverbrennungssasche zeigte erhöhte Vanadium-Gehalte. Für MAP wurden im ersten Eluat erhöhte Gehalte von Arsen, Kupfer und Nickel nachgewiesen. Organische Stoffe konnten in der untersuchten KS-Verbrennungssasche nicht nachgewiesen werden. Im Phosphat-Produkt MAP waren geringe PAK-Konzentrationen wässrig eluierbar.

Damit wird der Charakter des Klärschlammes als Schadstoffsенke im Abwasserreinigungsprozess aber auch als Schadstoffquelle nach Ausbringung auf landwirtschaftlichen Flächen bestätigt. Die Daten des Non-Target-Screenings zeigen weiterhin eine Vielzahl von Stoffen mit schadstoffrelevanten Summenformeln und deuten damit auf die Anwesenheit weiterer Schadstoffe im Klärschlamm und den wässrigen Eluaten. Dies deutet auf ein noch erhebliches Schadstoffpotential im Klärschlamm und in dem durch Regen auswaschbaren Anteil. Dem gegenüber steht die generell sehr geringe Verfügbarkeit des Phosphats nach wässriger Elution aus den KS der Anlagen A, B, C und E. da dies in Form von schwerlöslichen Eisensalzen beim Abwasseraufbereitungsprozess im KS festgelegt wird. Dies stellt den Wert des KS als Phosphor-Dünger in Frage. Phosphat war nach wässriger Elution lediglich aus der KS-Verbrennungssasche, MAP und KS der Anlage D verfügbar. Vor dem Hintergrund des fraglichen Nutzens von Klärschlamm als Düngemittel und der sehr schwer abschätzbaren, langfristigen Risiken durch Rückführung von anorganischen und organischen Stoffen in den Kreislauf der Landwirtschaft sollte im Sinne des Vorsorgeprinzips der schadstoffbelastete KS fachgerecht entsorgt werden (z.B. durch thermische Verwertung) und eine nahezu schadstofffreie Rückführung des Rohstoffs Phosphat aus Abwasser und KS bevorzugt werden.

1. Einleitung

Klärschlamm (KS) entsteht durch den Prozess der Abwasserreinigung in kommunalen sowie in Industriekläranlagen. Klärschlamm enthält neben Mikroorganismen, Schwermetallen und organischen Schadstoffen auch Nährstoffe, wie Phosphat, Stickstoff und humusähnliche organische Substanzen. Deshalb wird KS teilweise als Düngemittel in der Landwirtschaft eingesetzt. Durch seine Herkunft ist KS im Gegensatz zu anderen organischen Düngemitteln wie z.B. Bioabfall eine Senke für Schadstoffe, da neben dem Bioabbau die Sorption von Stoffen an Klärschlamm einen bedeutenden Eliminationsprozess in der Abwasserbehandlung darstellt (Dreher und Fuhrmann 2008). Der organische Anteil im Klärschlamm kann bis zu 90% in der Trockenmasse betragen, wobei dieser zum größten Teil aus Biomasse zusammengesetzt ist (Umweltbundesamt 2012). Die Stoffzusammensetzung im KS dient als Basis für die Bewertung der Gefahr für Mensch und Umwelt, wenn KS einer landwirtschaftlichen oder nicht landwirtschaftlichen Nutzung zugeführt werden soll.

Die Fortschritte der Analysemethoden in den letzten Jahren ermöglichen den Nachweis einer zunehmenden Anzahl von Stoffen (new emerging contaminants), die über Abwässer, Oberflächenabflüsse sowie gewerbliche und industrielle Einleitungen in die Umwelt eingetragen werden. Im Fokus stehen eine Vielzahl von Stoffen, die aufgrund ihrer Anwendung im Haushalt und Gewerbe (z.B. Tenside, Korrosionsschutz- und Glanzmittel, pharmazeutische Wirkstoffe, Flammenschutzmittel) oder durch Abschwemmung von versiegelten Flächen und Gebäuden (z.B. Schwermetalle, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Biozide, Herbizide) ins Abwasser eingetragen werden. Dabei sind vor allem die PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products) zu nennen. Die Datenlage zum Auftreten der PPCPs im KS ist zurzeit noch sehr unzureichend. Vereinzelt Untersuchungen konnten verschiedene PPCPs in KS nachweisen (Zuloaga et al. 2012). Diese Stoffe sind aber weder in standardisierten Verfahren zur Extraktion und Analyse aus Klärschlamm berücksichtigt noch über die Klärschlammverordnung (AbfKlärV, BGBl. I 1992, S. 912) geregelt.

Als vielversprechende Methode für ein breit angelegtes Screening auf organische Kontaminanten erweist sich das sogenannte Non-Target-Screening (NTS). Dies basiert auf der Kopplung von Flüssigkeitschromatographie mit hochauflösender Massenspektrometrie (LC-HRMS). Die dabei erhaltenen Daten ermöglichen über die hochauflösende Masse (akkurate Masse) die Zuordnung einer chemischen Summenformel. Für die weitgehende Identifizierung werden Strukturinformationen aus der massenspektrometrischen Fragmentierung der unbekanntesten Verbindungen erhalten und können zum Vergleich mit massenspektrometrischen Bibliotheken und computergestützter Simulation und damit zur Identifizierung der Substanzen herangezogen werden (Zedda und Zwiener 2012). Eine eindeutige Identifizierung wird durch Übereinstimmung der chromatographischen Retentionszeit und der hochaufgelösten Massenfragmentierung über eine Bibliothek oder einen authentischen Standard erreicht.

Aufgrund der noch unzureichenden Datenlage zu Schadstoffen im Klärschlamm und den damit verbundenen Risiken für den Einsatz in der Landwirtschaft werden alternative Verfahren für die Rückgewinnung von Phosphat auf der Kläranlage oder aus der Verbren-

nungsasche diskutiert (Dreher und Fuhrmann 2008). Besonders vielversprechend sind hierbei nasschemische Verfahren mit dem Fällungsprodukt Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) sowie thermisch-metallurgische Verfahren (Umweltbundesamt 2012). Beim MAP-Verfahren lassen sich rund 40% bis 70% des im Kläranlagenzulauf enthaltenen Phosphors zurückgewinnen. Das MAP-Produkt ist schadstoffarm und eignet sich aufgrund der guten Pflanzenverfügbarkeit als NP-Dünger (Stickstoff (N) -Phosphor (P) -Dünger) und damit als Rohstoff für die Düngemittelproduktion. Eine nahezu vollständige Rückgewinnung (>90%) von Phosphat lässt sich mit Hilfe technisch aufwendiger thermisch-metallurgischer Verfahren bei gleichzeitiger Nutzung von Wärmeenergie erzielen. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht zudem darin, dass die im Klärschlamm enthaltenen organischen Schadstoffe während der Verbrennung zerstört werden.

Die vorliegende Untersuchung hatte zum Ziel, die Datenbasis über das Auftreten, die Verfügbarkeit und den Eintrag von organischen und anorganischen Schadstoffen aus KS, Klärschlammverbrennungsasche und MAP zu verbessern. Um dies zu erreichen wurden die Eluate aus Säulenelutionsverfahren mit den neuesten analytisch-chemischen Untersuchungsmethoden auf anorganische und organische Schadstoffe untersucht.

Säulenelutionsverfahren gehören zu den dynamischen Elutionsverfahren, da der Eluent (hier: deionisiertes Wasser) kontinuierlich durch die Probe strömt und die zeitliche Konzentrationsentwicklung im Eluat verfolgt werden kann (vgl. Abbildung A 1 im Anhang A). Dynamische Perkolationstests wie Säulenversuche beschreiben die Prozesse bei der Perkolation von Niederschlagswasser durch den Boden vergleichsweise realitätsnah, da neben einer Durchströmung der Probe auch naturnahe Lagerungsdichten eingestellt werden. Sie erlauben Aussagen zur Stofffreisetzung über die gesamte Bandbreite der real vorkommenden Wasser/Feststoff-Verhältnisse (WF) und damit auch über die Langzeitentwicklung des Stoffaustrags. Ergebnisse des BMBF-Forschungsprojekts „Sickerwasserprognose“ (1998 bis 2007) zeigten, dass Säulenversuche sehr gute Reproduzierbarkeiten aufweisen und für die gemeinsame Untersuchung von anorganischen und organischen Stoffen geeignet sind (z.B. Kalbe et al. 2007; Kalbe et al., 2008; Susset & Leuchs, 2008; Grathwohl & Susset, 2001). Auf der Grundlage dieser Forschungsergebnisse wurde in den Jahren 2006 bis 2009 durch den Normenausschuss Wasserwesen (NAW) des Deutschen Instituts für Normung (DIN) eine Säulenversuchsnorm entwickelt, in Ringversuchen erfolgreich validiert und im Jahr 2009 als DIN 19528 (2009) veröffentlicht.

Vergleichstudien mit Feldlysimeteruntersuchungen und Parallelelutionen im Labor, die im Rahmen des BMBF F&E „Sickerwasserprognose“ durchgeführt wurden, zeigen, dass Batcheluate (Schütteltests, z.B. 10:1 Schütteltest nach DIN EN 12457-4) oft zu nicht systematischen Fehlprognosen (Über- und Minderbefunde) führen, während für Säulenversuche überwiegend bessere Übereinstimmungen zwischen Säulenversuchsergebnis und Feldlysimeterergebnis gefunden werden (Susset & Leuchs 2008; Susset et al. 2009; Delay et al. 2007). Referenzmethode für die Bewertung sollte deshalb der Freilandlysimeterversuch und der Säulenversuch sein. Um das unterschiedliche Freisetzungverhalten der Schadstoffgruppen grundlegend zu charakterisieren und daraus Bewertungskriterien für die grundlegende Eignung eines Materials z.B. als Ersatzbaustoff (Grathwohl & Susset, 2011) (z.B. Recycling-Baustoff) oder Bodenverbesserer (z.B. Klärschlamm) abzuleiten oder für eine

Beschreibung des Quellterms im Rahmen von detaillierten Sickerwasserprognosen (z.B. Detailuntersuchung als Eingangssignal für Transportprognosen im Nachsorgebereich, z.B. Altlasten) wird ein ausführlicher Säulenversuch für zwingend erforderlich gehalten.

In jüngster Zeit gewinnt der Säulenversuch nicht nur für Forschungsfragestellungen, sondern für die Praxis zunehmend an Bedeutung. Grathwohl & Susset (2009) vergleichen die Ergebnisse von Säulenversuchen mit Schüttelversuchen, geben Auswertehilfen und zeigen die Möglichkeit einer analytischen Modellierung von Säulenversuchen auf. Auf EU-Ebene entwickelt das Europäische Normungsinstitut (CEN) für die Basischarakterisierung von Bauprodukten und von Abfällen derzeit einen Säulenversuch. Im Rahmen der aktuellen Vorhaben des Bundes (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, BMUB) zur Regelung des Einbaus von mineralischen Ersatzbaustoffen in technischen Bauwerken und zur Novelle der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV, 1999) im Rahmen der Mantelverordnung ist die Einführung des Säulenversuchs nach DIN 19528 als Referenzmethode vorgesehen (Entwurf MantelV vom 31.10.2012, BMU 2012).

2. Untersuchungsumfang

Für die vorliegende Untersuchung wurden fünf Kläranlagen (KA) ausgewählt, die das Spektrum der in Baden-Württemberg betriebenen KA unterschiedlicher Größe abdecken. Die kleinste KA hat Einwohnerwerte (EW) von 6000, dagegen liegen die EW der größten KA bei 500 000. Zusätzlich wurde noch eine KA in das Untersuchungsprogramm aufgenommen, die eine Aktivkohlebehandlung zur Entfernung von Arzneimittelrückständen und hormonaktiven Stoffen betreibt.

Tabelle 2.1: Kenndaten der untersuchten Kläranlagen

Kläranlage	A	B	C	D	E
Größe: Einwohnerwerte	250000	6000	55000	500000	120000
EW-mittl.	138352	3997	51002	326557	88887
gewerbliches Abwasser in Prozent	40%	40%	35%	65%	45%
Abwasserreinigungsverfahren	T	Ba	B	B	B
Weitergehende Reinigung	N,D,P,A,Fi	N/D*	N,D,P	N,D,P	N,D,P
Schlammbehandlung	F, K, Z	Z	F, K	F, Z	F, Bf
Polymerzugabe zur Schlammentwässerung	Ash1, Ash2	Nutr.	Reifl2	Ash3	Reifl1
Fällmittel zur P-Elimination	Fe-1	Fe/Al-1	Fe-2	Fe/Al-2	Fe/Al-3

Abwasserreinigungsverfahren: Ba: Belebung mit aerober Stabilisierung; B: Belebung; T: Tropfkörper

Weitergehende Reinigung: D: Denitrifikation; N: Nitrifikation; N/D*: D und N im selben Becken; P: Phosphorelimination; A: Aktivkohlebehandlung Fi: Filtration

Schlammbehandlung: F: Faulung; Z: Zentrifuge; Bf. Bandfilterpresse; K: Kammerfilterpresse;

Polymer zur Schlammentwässerung: Ash1: Ashland-Praestol K-122L; Ash2: Ashland-Praestol 655 B10-K; Ash3: Ashland-Praestol 40560 - Bulk C; Reifl1: Reiflock C65; Reifl2: Reiflock C55; Nutr.: Nutrikon-Sediflock 25508VP

Fällmittel zur P-Elimination: Fe-1: Eisenchloridsulfat; Fe/Al-1: Eisen- / Aluminiumchlorid; Fe-2: Eisen(III)chloridlösung; Fe/Al-2: Eisen(III)chloridlösung u. Aluminatlösung; Fe/Al-3: Polymetallhydroxykomplexe auf Al/Fe-Basis

Neben Klärschlämmen wurden eine Ascheprobe aus der Klärschlammverbrennung sowie das P-Fällungsprodukt Magnesiumammoniumphosphat (MAP) untersucht. Bei der Klärschlammmasche handelt es sich um eine Mischung aus Kessel- und Flugasche. Das MAP wurde durch Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen erhalten.

3. Ergebnisse

3.1 Grundparameter

Die Ergebnisse zeigen den Verlauf der Messparameter der Säulenelutionsversuche mit Wasser/Feststoff-Verhältnissen (WF) 2, 5, 10 und 15. Die detaillierte Versuchsbeschreibung und die eingesetzten Massen der Klärschlämme, der Klärschlammasche und des rückgewonnenen Phosphats (MAP) sind in den Anhängen A und B ersichtlich. Generell wurden ca. 55 g Klärschlamm mit ca. 500 g Quarzsand vermischt und in einer Säule mit 5 cm Durchmesser mit Wasser bei mittleren Verweilzeiten von ca. 5 h eluiert. Je nach Verfügbarkeit und Wasserlöslichkeit der Substanzen werden zu Beginn des Säulenversuchs (WF 2) hohe Konzentrationen gemessen, die im weiteren Verlauf der Elution entsprechend ihrer Freisetzungsbzw. Lösungskinetik abfallen.

Trübe:

Die Eluate der Klärschlämme zeigen eine starke Trübung, die im Versuchsverlauf deutlich sinkt. Der Klärschlamm aus der Kläranlage D fällt mit einem Trübewert von 500 NTU im ersten Eluat besonders auf. Aus der Klärschlammasche werden nur wenig Trübstoffe ausgetragen. Das MAP zeigt nur bei der ersten Beprobung eine leicht erhöhte Trübung von 18 NTU. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.1 dargestellt.

Bei den Klärwerkswasserproben ist ein deutlicher Trüberückgang zwischen den Proben aus dem Zulauf und den Proben aus dem Ablauf zu sehen. Sämtliche gemessenen Trübewerte sind in Tabelle B-1 und B-2 aufgelistet (siehe Anhang B).

pH-Wert:

Die Eluate der untersuchten Klärschlämme zeigen über den gesamten Versuch pH-Werte zwischen 7 und 8 mit einer leicht ansteigenden Tendenz. In den Eluaten der Klärschlammasche liegt der pH-Wert im Bereich von 9 und 9,5, nimmt dann aber gegen Ende des Versuchs ab. Der pH-Wert in den Eluaten des MAP steigt von 7,9 bei WF 2 bis 9,2 bei WF 15 an. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.2 dargestellt.

Bei den Klärwerkswasserproben zeigen die Proben aus der Kläranlage D deutlich höhere Werte als die Eluate aus dem Säulenversuch. Die pH-Werte der Wasserproben der anderen Kläranlagen entsprechen denen der Versuchseluate. Sämtliche gemessenen pH-Werte sind in Tabelle B-1 und B-2 aufgelistet (siehe Anhang B).

Elektrische Leitfähigkeit:

Die WF 2-Eluate aus den Klärschlämmen der Kläranlagen C und D zeigen mit 11 mS/cm die höchsten Anfangsleitfähigkeiten. Die Eluate der Klärschlammasche und des MAP mit 3,5 mS/cm dagegen die geringsten. Im Versuchsverlauf nimmt die Leitfähigkeit in allen Eluaten stark ab. Den langsamsten Rückgang zeigen die Eluate des Klärschlammes aus der Kläranlage E. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.3 dargestellt.

Bei den Klärwerkswasserproben sieht man nur eine leichte Abnahme der Leitfähigkeit. Sämtliche gemessenen Werte für die elektrische Leitfähigkeit sind in Tabelle B-1 und B-2 aufgelistet (siehe Anhang B).

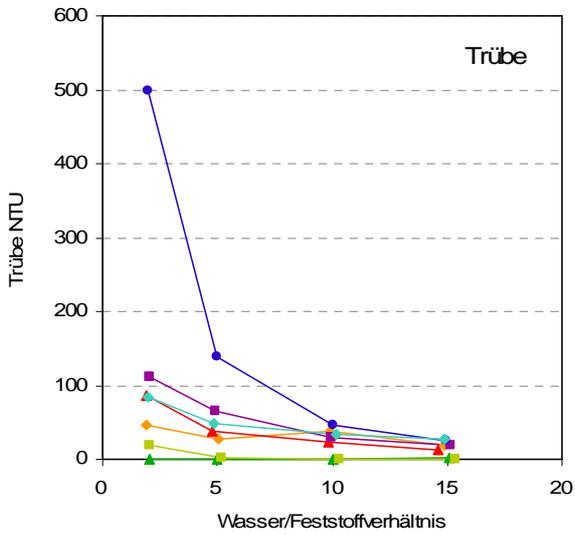


Abb. 3.1: Trübung der Säuleneluat.

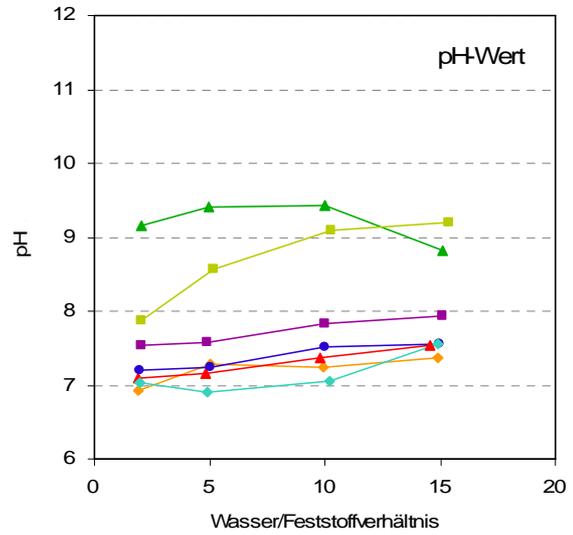
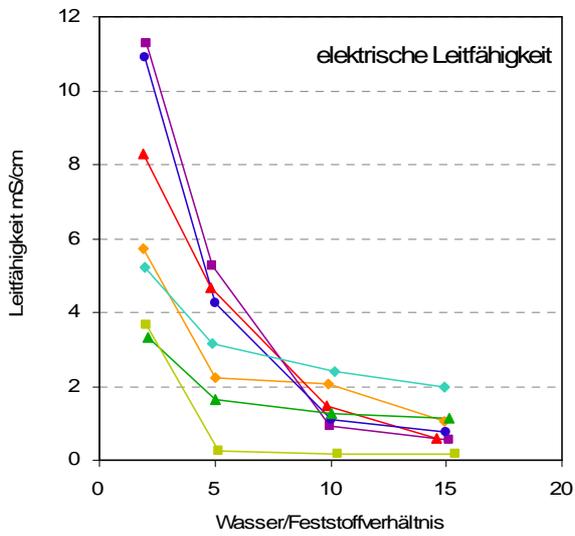


Abb. 3.2: pH-Werte in den Säuleneluaten.



- ◆— Klärschlamm aus KA A
- ▲— Klärschlamm aus KAB
- Klärschlamm aus KAC
- Klärschlamm aus KAD
- ◇— Klärschlamm aus KAE
- ▲— Klärschlammmasche
- MAP

Abb. 3.3: Elektrische Leitfähigkeit in den Säuleneluaten.

3.2 Ionen

Sowohl aus dem Klärschlamm der Kläranlage D als auch aus der Klärschlammasche werden während des gesamten Versuchs sehr große Phosphatmengen freigesetzt. Die Phosphatgehalte in den Ascheeluaten lassen sich jedoch nur abschätzen, da das Phosphatsignal in der Ionenchromatographie von hohen Signalen anderer Substanzen teilweise überdeckt wird. Aus dem MAP werden nach einer hohen Anfangskonzentration im Eluat WF 2 im weiteren Verlauf gleichmäßige Phosphatmengen ausgetragen. Aus den Klärschlämmen der Kläranlagen A, B, C und E wird so gut wie kein Phosphat eluiert (Abb. 3.6).

Für Chlorid, Fluorid und Sulfat gibt es von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) festgelegte Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) für Grundwasser. Die Geringfügigkeitsschwelle wird als Konzentration definiert, bis zu der trotz einer Erhöhung der Stoffgehalte gegenüber regionalen Hintergrundwerten keine relevanten ökotoxischen Wirkungen auftreten können und die Anforderungen der Trinkwasserverordnung oder entsprechend abgeleiteter Werte eingehalten werden (LAWA 2004). Diese Werte sind in den entsprechenden Abbildungen 3.4, 3.5 und 3.7 als waagerechte, braune Linien eingezeichnet. Chlorid liegt in allen Eluaten unter dem GFS von 250 mg/l (Abb. 3.4). Fluorid ist in deutlich erhöhten Konzentrationen nur in den Eluaten der Klärschlammasche zu finden. Die Fluoridkonzentrationen in den Eluaten des Klärschlammes der Kläranlage C schwanken um den Geringfügigkeitsschwellenwert von 0,75 mg/l (Abb. 3.5). Die Sulfatkonzentrationen liegen in sämtlichen WF 2-Eluaten über dem GFS von 240 mg/l. In den folgenden Eluaten nehmen die Sulfatgehalte bei den meisten Schlämmen schnell ab. Der Klärschlamm der Kläranlage A fällt auf durch eine niedrigere Anfangskonzentration und eine im Versuchsverlauf langsamere Abnahme. Auch die Klärschlammasche zeigt eine langsame Sulfatabnahme. Im WF 15-Eluat findet man immer noch eine Konzentration von über 600 mg/l (Abb. 3.7).

Unter den Kationen fällt besonders Ammonium auf, das in sehr hohen Konzentrationen aus allen Klärschlämmen ausgetragen wird. Den höchsten Wert mit 1200 mg/l findet man im Eluat des Klärschlammes aus der Kläranlage C. (Abb. 3.9)

Bei MAP ist zu beobachten, dass im WF- 2-Eluat deutlich höhere Ionenkonzentrationen vorliegen als in den folgenden Eluaten.

Sämtliche analysierten Ionenkonzentrationen sind in den Tabelle B-5 und B-6 (Anhang) aufgelistet. Die Klärwerkswasserproben zeigen bezüglich der Ionenkonzentrationen keine Auffälligkeiten (Anhang Tabellen B-7 und B-8).

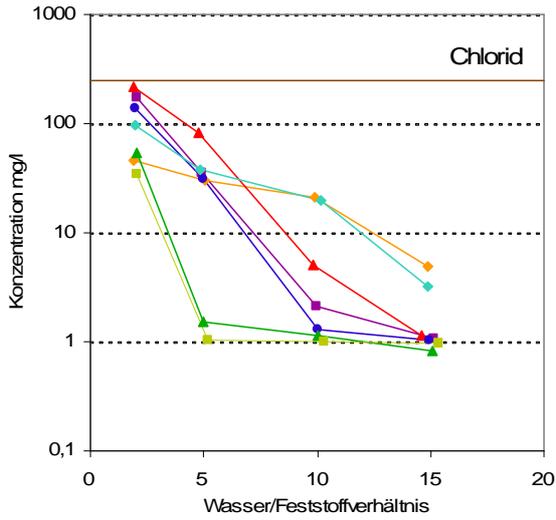


Abb. 3.4: Chloridkonzentration in den Säuleneluat.

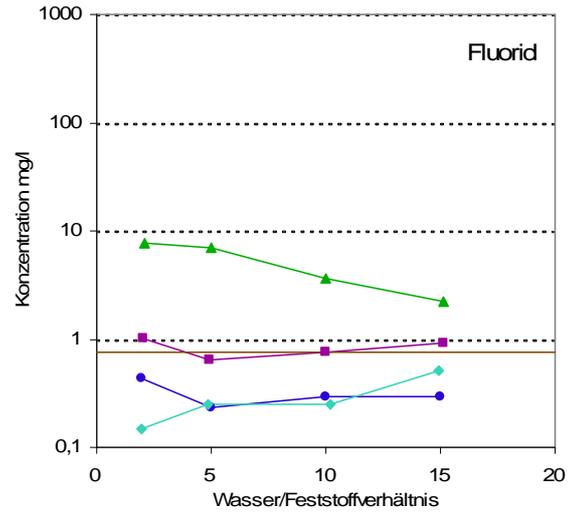


Abb. 3.5: Fluoridkonzentration in den Säuleneluat.

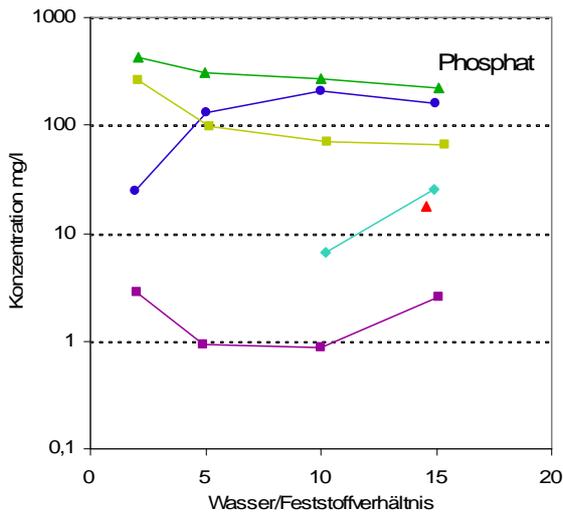


Abb. 3.6: Phosphatkonzentration in den Säuleneluat.

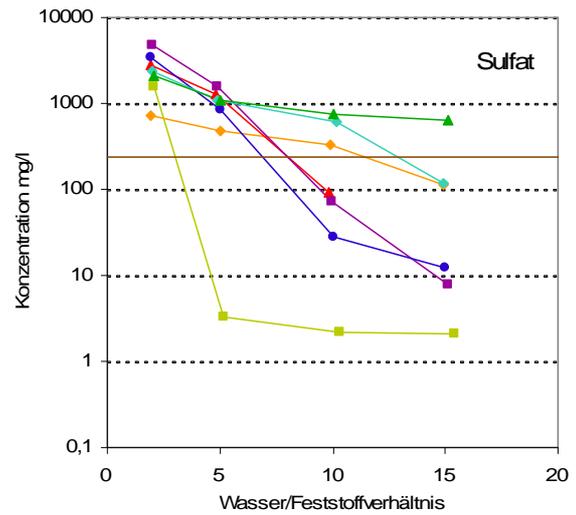


Abb. 3.7: Sulfatkonzentration in den Säuleneluat.

- ◆— Klärschlamm aus KAA
- ▲— Klärschlamm aus KAB
- Klärschlamm aus KAC
- Klärschlamm aus KAD
- ◆— Klärschlamm aus KAE
- ▲— Klärschlammmasche
- MAP

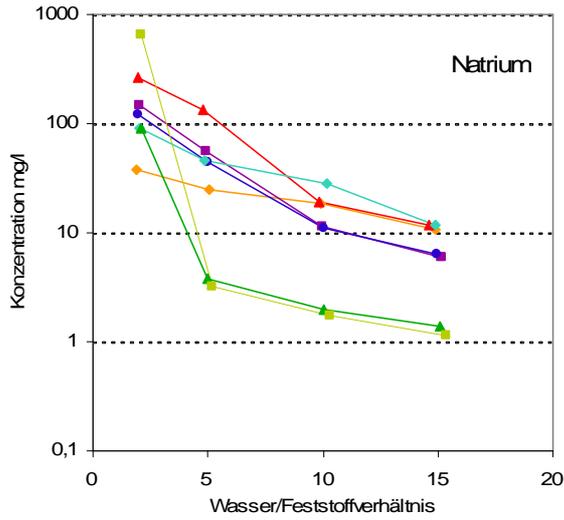


Abb. 3.8: Natriumkonzentration in den Säuleneluat.

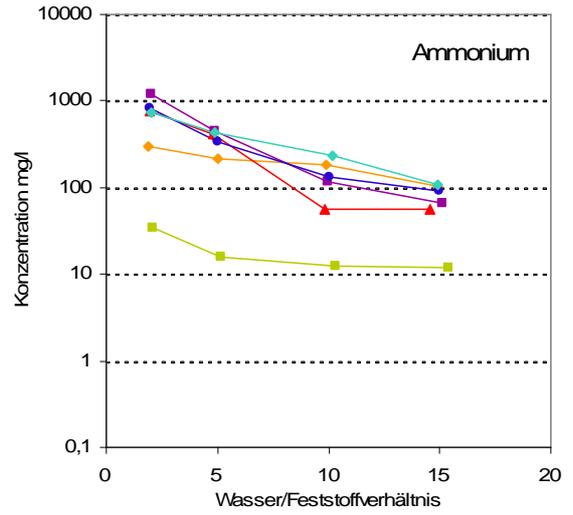


Abb. 3.9: Ammoniumkonzentration in den Säuleneluat.

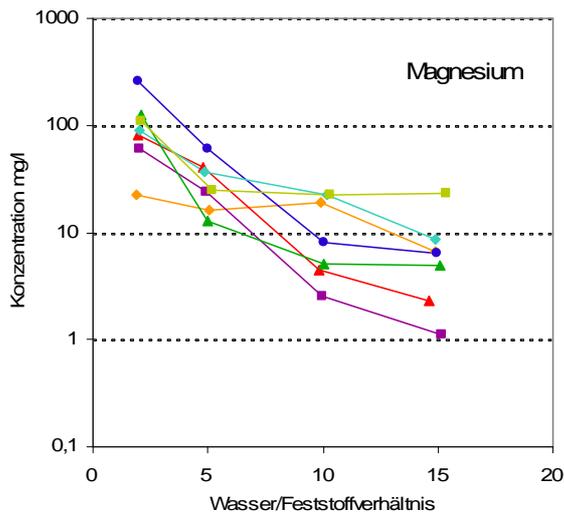


Abb. 3.10: Magnesiumkonzentration in den Säuleneluat.

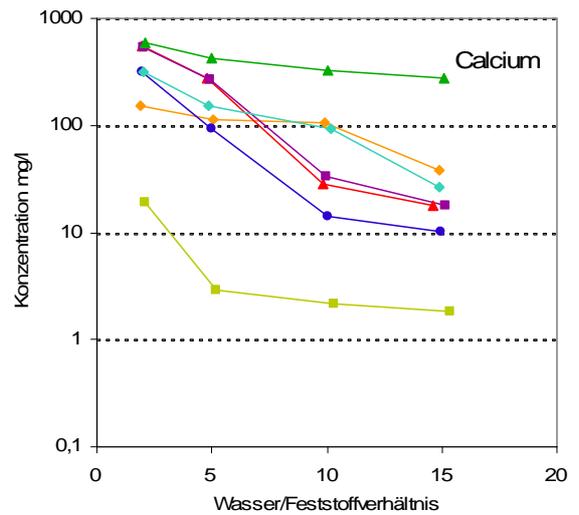


Abb. 3.11: Calciumkonzentration in den Säuleneluat.

- ◆— Klärschlamm aus KAA
- ▲— Klärschlamm aus KAB
- Klärschlamm aus KAC
- Klärschlamm aus KAD
- ◇— Klärschlamm aus KAE
- ▲— Klärschlammasche
- MAP

3.3 Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)

Die Eluate, die aus den Klärschlämmen gewonnen wurden, zeigen generell sehr hohe DOC-Gehalte. Die höchsten Werte mit 1600 mg/l DOC findet man in den WF 2-Eluaten der Klärschlämme aus den Kläranlagen B und D. Im Verlauf der Versuche gehen die Konzentrationen deutlich zurück. Die Eluate des Klärschlammes der Kläranlage E zeigen eine langsamere DOC-Abnahme als die der anderen Klärschlämme. Die Eluate aus der Klärschlammasche und dem MAP zeigen keine erhöhten DOC-Gehalte. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.12 dargestellt. Sämtliche gemessenen DOC-Werte sind in Tabelle B-3 und B-4 aufgelistet (siehe Anhang B).

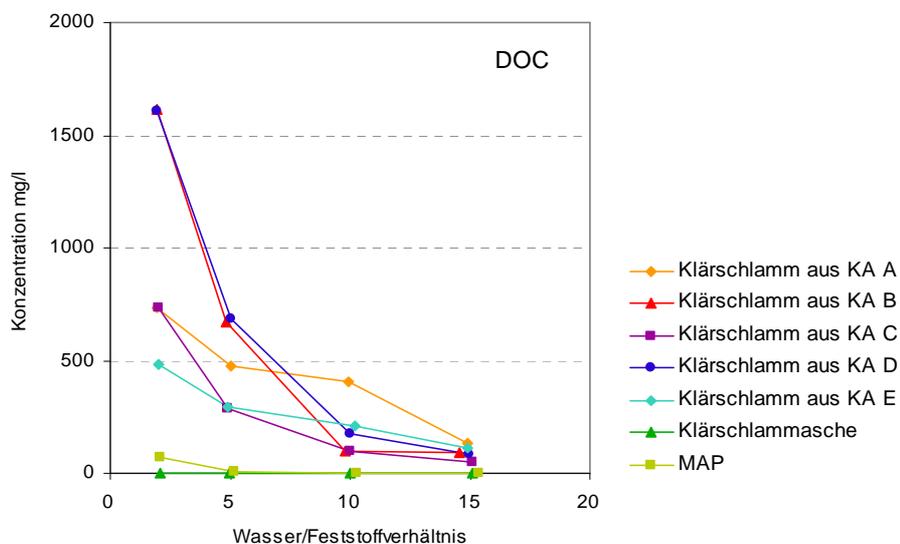


Abb. 3.12: Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) in den Säuleneluat.

3.4 Metalle

In den Abbildungen 3.13 bis 3.20 sind die Ergebnisse der Metallanalysen dargestellt. Die jeweiligen Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) sind als Linie in die Diagramme eingezeichnet. Nur für das im Rahmen des Projekts zusätzlich untersuchte Uran wurde von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA, 2004) keine GFS festgelegt. Deshalb wurde hier der Grenzwert für Trinkwasser als Linie in das Diagramm eingefügt. In Tabelle 3.1 sind die GFS für die Metalle aufgelistet.

In den Säulenversuchseluaten aller untersuchten Klärschlämme liegen die Arsenkonzentrationen im gesamten Versuchszeitraum über dem GFS von 0,01 mg/l (Abb. 3.13). Auch Nickel liegt durchgehend über dem GFS, zu Versuchsbeginn mit sehr hohen Konzentrationen, die dann im weiteren Verlauf eine stärkere Abnahme zeigen (Abb. 3.17). Auch Kupfer wurde in erhöhten Konzentrationen gemessen. Nur bei den Schlämmen aus den Kläranlagen B und D sanken die Cu-Werte in den letzten Eluaten auf Konzentrationen unter

dem GFS von 14 µg/l (Abb. 3.16). Alle Blei- und Chromgehalte der Klärschlammeluat liegen unter den jeweiligen GFS. Dabei fällt auf, dass die Chromkonzentrationen im Versuchsverlauf kaum abnehmen (Abb. 3.14 und Abb. 3.15). Zink wurde nur aus den Klärschlämmen der Anlagen A und C zu Beginn der Versuche in Konzentrationen über dem GFS eluiert (Abb. 3.19). Vanadium zeigt im Versuchsverlauf in den Eluaten der Klärschlämme insgesamt nur eine geringe bis keine Abnahme. Aus dem Klärschlamm der Anlage A wird konstant eine Konzentration von über 10 µg/l ausgetragen (Abb. 3.20). Uran wird aus allen Klärschlämmen eluiert. Es zeigt sich aber eine deutlich schnellere Abnahme der Gehalte im Verlauf der Säulenversuche als bei allen anderen Metallen (Abb. 3.18). Aus dem Klärschlamm der Anlage D wird bereits bei WF 10 kein messbares Uran mehr ausgetragen.

Tabelle 3.1: Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) für die analysierten Metalle (LAWA, 2004).

Metalle		GFS
Arsen (As)	[µg/l]	10
Blei (Pb)	[µg/l]	7
Cadmium (Cd)	[µg/l]	0,5
Chrom (Cr III)	[µg/l]	7
Kupfer (Cu)	[µg/l]	14
Nickel (Ni)	[µg/l]	14
Quecksilber (Hg)	[µg/l]	0,2
Vanadium (V)	[µg/l]	4
Zink (Zn)	[µg/l]	58

Die Klärschlammasche fällt vor allem mit ihren gegenüber dem GFS bis zu 40-fach höheren Vanadiumkonzentrationen in den Eluaten auf. Arsen, Kupfer und Nickel liegen in den Eluaten deutlich unter den jeweiligen GFS. Blei und Zink können überhaupt nicht nachgewiesen werden. Chrom hat im ersten Eluat eine Konzentration von 22 µg/l, nimmt dann im Versuchsverlauf schnell auf Werte unter dem GFS ab. Uran nimmt in den Eluaten der Klärschlammasche schnell ab bis es am Ende des Versuchs nicht mehr nachweisbar ist.

Beim MAP liegen die Konzentrationen von Arsen, Kupfer und Nickel nur im ersten Eluat über dem jeweiligen GFS. In den folgenden Eluaten gehen die Werte dieser Metalle schnell zurück oder sind überhaupt nicht mehr nachweisbar. Chrom wird nur in geringen Konzentrationen aus dem MAP ausgetragen. Uran ist in allen Eluaten mit Konzentrationen zwischen 4 und 8 µg/l enthalten. Vanadium liegt in den ersten beiden MAP-Eluaten über dem GFS. Die anschließende Konzentrationsabnahme ist aber deutlich schneller als bei den Klärschlämmen oder der Klärschlammasche.

Quecksilber konnte weder in den Eluaten der Klärschlämme noch in denen der Klärschlammasche oder des MAP nachgewiesen werden. Cadmium war nur in dem ersten Eluat der Klärschlammasche mit einer Konzentration von 1 µg/l messbar und liegt damit aber über dem GFS von 0,5 µg/l.

Die Metallkonzentrationen sämtlicher Eluate sind im Anhang in Tabelle B-9 aufgelistet.

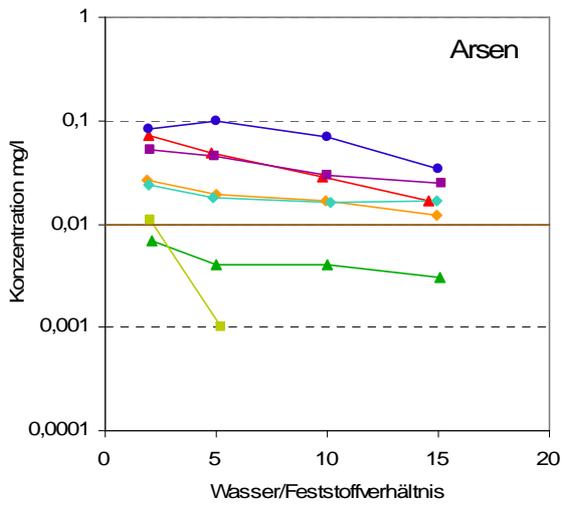


Abb. 3.13: Arsenkonzentration in den Säulen-
eluat.

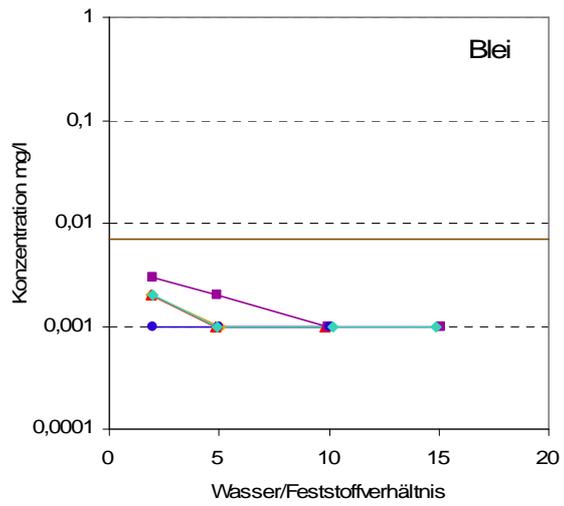


Abb. 3.14: Bleikonzentration in den Säulen-
eluat.

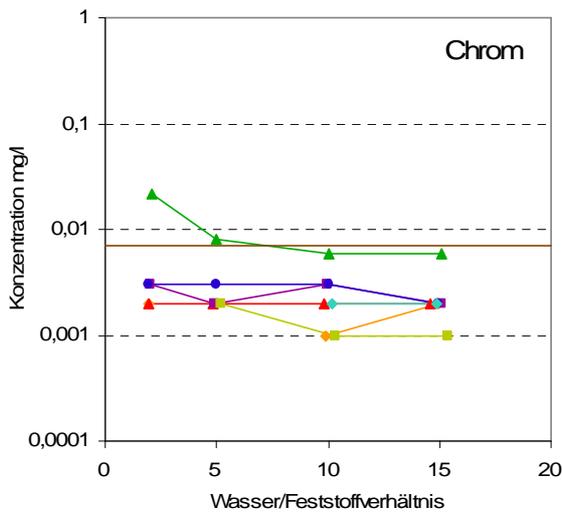


Abb. 3.15: Chromkonzentration in den Säulen-
eluat.

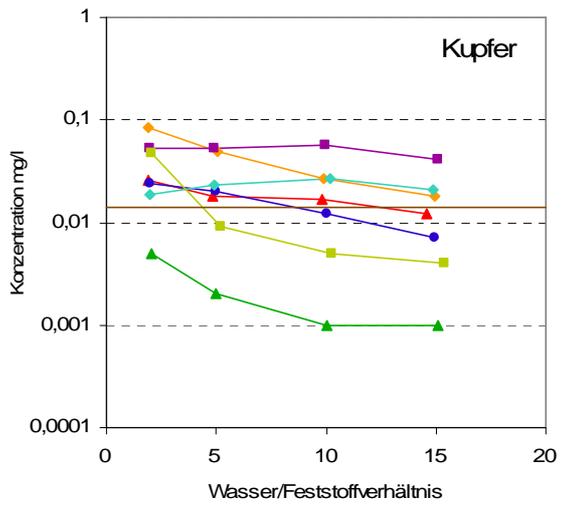


Abb. 3.16: Kupferkonzentration in den Säulen-
eluat.

- ◆— Klärschlamm aus KA A
- ▲— Klärschlamm aus KA B
- Klärschlamm aus KA C
- Klärschlamm aus KA D
- ◆— Klärschlamm aus KA E
- ▲— Klärschlammmasche
- MAP

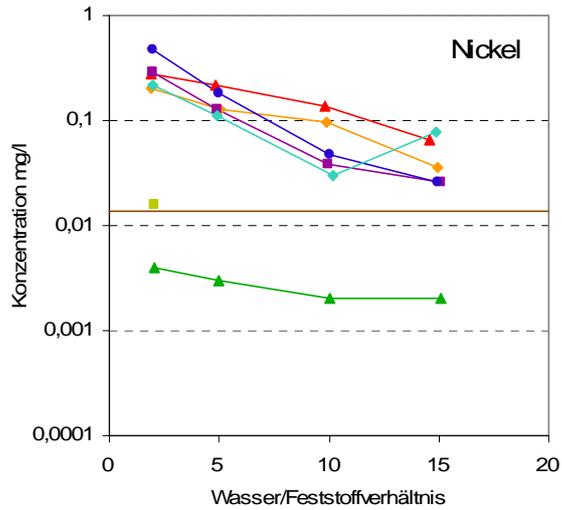


Abb. 3.17: Nickelkonzentration in den Säuleneluaten.

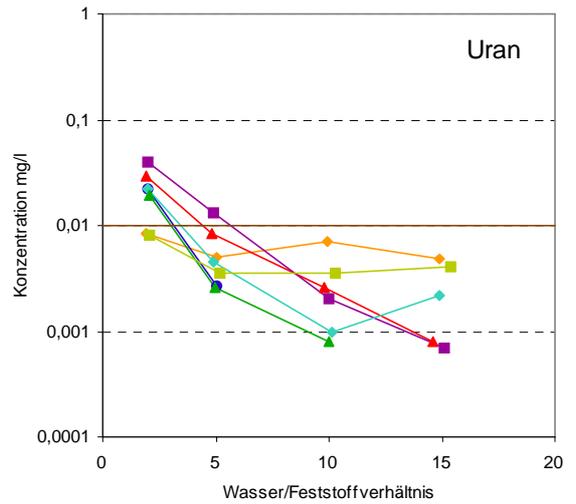


Abb. 3.18: Urankonzentration in den Säuleneluaten.

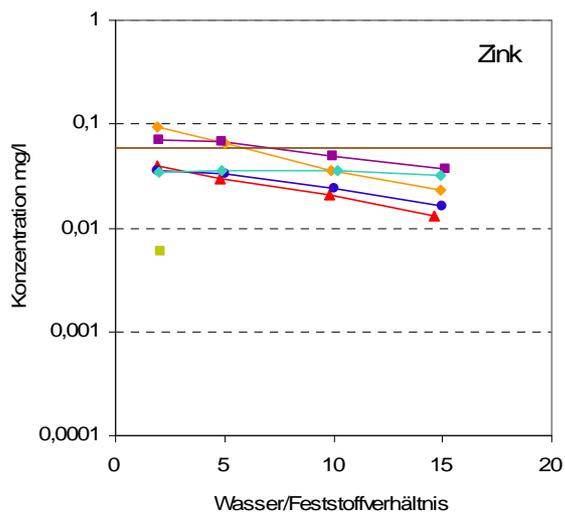


Abb. 3.19: Zinkkonzentration in den Säuleneluaten.

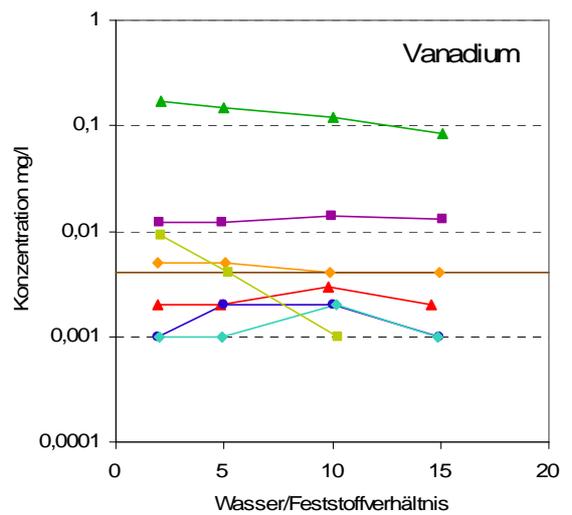


Abb. 3.20: Vanadiumkonzentration in den Säuleneluaten.

- ◆— Klärschlamm aus KAA
- ▲— Klärschlamm aus KAB
- Klärschlamm aus KAC
- Klärschlamm aus KAD
- ◇— Klärschlamm aus KAE
- ▲— Klärschlammasche
- MAP

Aus den Konzentrationen in den Eluaten lässt sich die Freisetzung aus den untersuchten Klärschlämmen bzw. aus der Klärschlammasche oder dem MAP berechnen. In Tabelle B-10 in Anhang B sind die aufsummierten Metallfreisetzungen bis zum jeweiligen Wasser/Feststoff-Verhältnis (WF) aufgelistet.

Laut Klärschlammverordnung (AbfKlärV, §6, BGBl. I S. 912) dürfen für Düngezwecke in der Landwirtschaft innerhalb von drei Jahren maximal 5 t Trockenmasse an Klärschlamm pro Hektar ausgebracht werden. Unter der Annahme, dass pro Jahr zweimal mit Klärschlamm gedüngt wird, ergibt sich eine jeweilige Menge von rund 800 kg/ha. Ein Wasser/Feststoff-Verhältnis (WF) von 15 besagt, dass 1 kg Klärschlamm mit 15 L Wasser durchströmt wird. Überträgt man dieses WF 15 auf eine mit Klärschlamm gedüngte landwirtschaftliche Fläche, benötigt man eine Regenmenge von 1,2 mm. Dies entspricht einem einstündigen mäßigen Regen. Auf den Hektar gerechnet ergibt sich so ein Arsenaustrag aus den Klärschlämmen von 200 - 800 mg und ein Nickelaustrag von 100 - 200 mg nach jeder Düngung.

Tabelle B-11 in Anhang B zeigt die Metallgehalte in den untersuchten Klärschlämmen, in der Klärschlammasche und im MAP. In den Klärschlämmen und der Klärschlammasche finden sich vor allem Zink mit ca. 1000 mg/kg bzw. 1900 mg/kg in der Asche sowie Kupfer mit 370 bis 830 mg/kg. Die Kupferkonzentrationen im Klärschlamm der KA C und in der Klärschlammasche liegen über dem Grenzwert von 800 mg/kg der Klärschlammverordnung. Die Grenzwerte von Blei, Cadmium, Chrom, Nickel, Quecksilber und Zink werden nicht überschritten. Für Arsen, Uran und Vanadium sind in der Klärschlammverordnung keine Grenzwerte festgelegt. Im MAP lassen sich nur sehr geringe Metallgehalte nachweisen.

Die Abbildungen 3.21 bis 3.24 zeigen die anteilige Metallabreicherung während der Laborversuche in den Feststoffen.

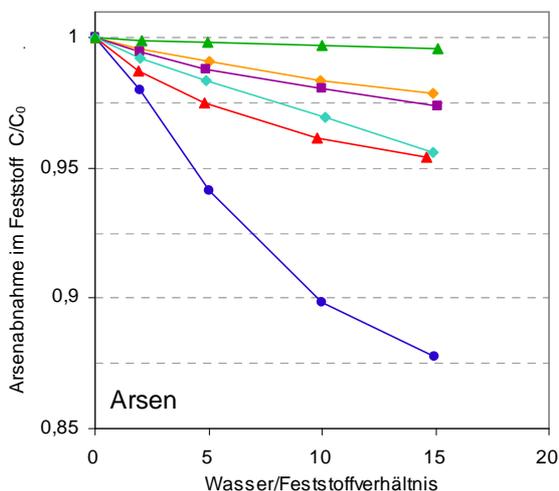


Abb. 3.21: Abnahme von Arsen in der Feststoffprobe.

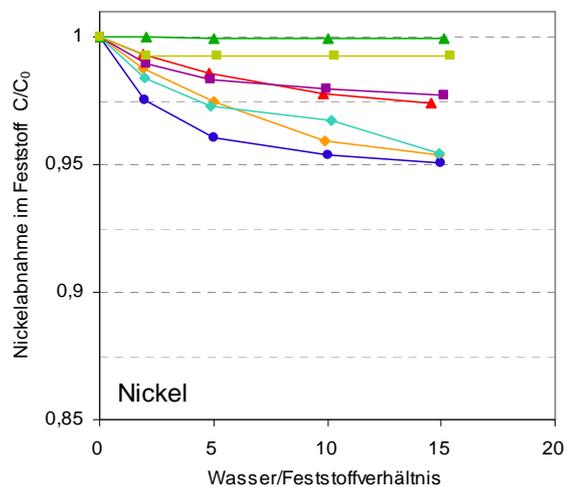


Abb. 3.22: Abnahme von Nickel in der Feststoffprobe.

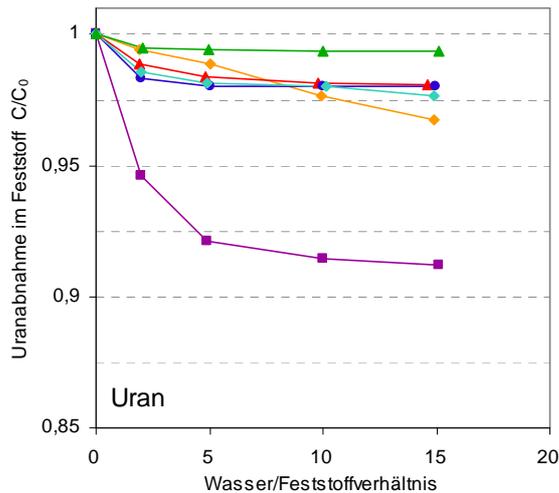


Abb. 3.23: Abnahme von Uran in der Feststoffprobe.

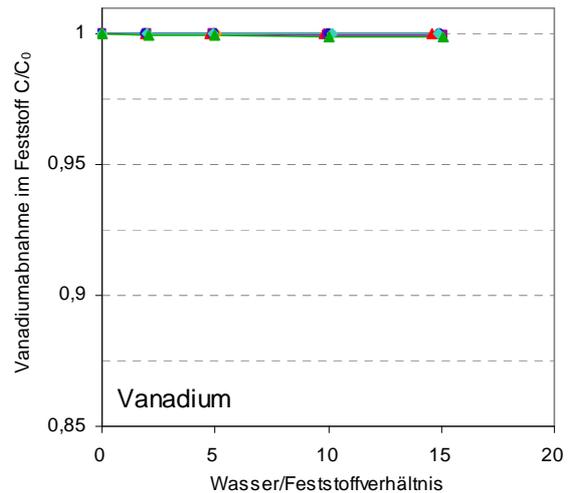


Abb. 3.24: Abnahme von Vanadium in der Feststoffprobe.

- ◆— Klärschlamm aus KA A
- ▲— Klärschlamm aus KAB
- Klärschlamm aus KAC
- Klärschlamm aus KAD
- ◆— Klärschlamm aus KAE
- ▲— Klärschlammmasche
- MAP

3.5 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Für einen Teil der analysierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) wurden von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) festgelegt. Diese sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Im Bezug auf die PAK-Gehalte in den Säuleneluatens unterscheiden sich die fünf Klärschlämme deutlich. Während der Klärschlamm aus der Kläranlage A nahezu keine PAK und der aus der Kläranlage B nur geringe PAK-Mengen freisetzen, werden aus den Schlämmen der Kläranlagen C, D und E deutlich erhöhte PAK-Mengen eluiert. Hierbei handelt es sich vor allem um Phenanthren, Fluoranthren und Pyren. Doch selbst das als krebserregend geltende Benzo(a)pyren lässt sich in den Eluatens dieser Schlämme in Konzentrationen über dem GFS von 0,01 µg/l messen. Die höchsten PAK-Konzentrationen findet man in den Eluatens des Klärschlammes der Kläranlage D. In den Säuleneluatens der Klärschlammmasche lassen sich so gut wie keine PAK nachweisen. Die MAP-Eluate zeigen nur geringe PAK-Konzentrationen, ähnlich der Eluate aus dem Klärschlamm der Kläranlage B. Sämtliche PAK-Konzentrationen der Säuleneluate sind im Anhang B in den Tabellen B-11-a und B-11-b aufgelistet. Die Konzentrationen von Fluoranthren und Benzo(a)pyren sowie die PAK-Summen sind in den Abbildungen 3.25, 3.26 und 3.27 dargestellt.

Tabelle 3.2: Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) für die analysierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) (LAWA 2004).

PAK		GFS
Naphthalin	[µg/l]	1,0
2-Methyl-Naphthalin	[µg/l]	1,0
1-Methyl-Naphthalin	[µg/l]	1,0
Anthracen	[µg/l]	0,010
Fluoranthen	[µg/l]	0,025
Benzo(b)fluoranthen	[µg/l]	0,025
Benzo(k)fluoranthen	[µg/l]	0,025
Benzo(a)pyren	[µg/l]	0,010
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	[µg/l]	0,025
Dibenz(a,h)anthracen	[µg/l]	0,010
Benzo(g,h,i)perylen	[µg/l]	0,025
Summe PAK (ohne Naphthalin und Methylnaphthaline)	[µg/l]	0,2
Summe Naphthalin und Methylnaphthaline	[µg/l]	1,0

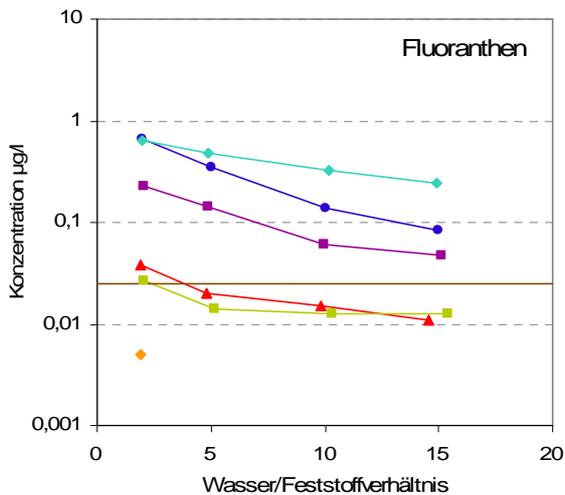


Abb. 3.25: Fluoranthenkonzentration in den Säuleneluaten.

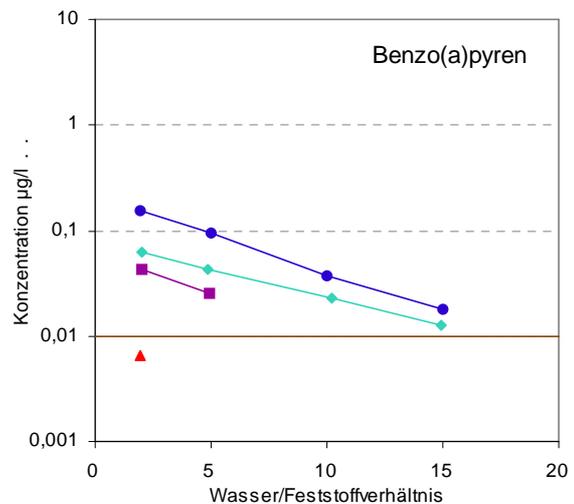


Abb. 3.26: Benzo(a)pyrenkonzentration in den Säuleneluaten.

- ◆— Klärschlamm aus KA A
- ▲— Klärschlamm aus KA B
- Klärschlamm aus KA C
- Klärschlamm aus KA D
- ◆— Klärschlamm aus KA E
- ▲— Klärschlammmasche
- MAP

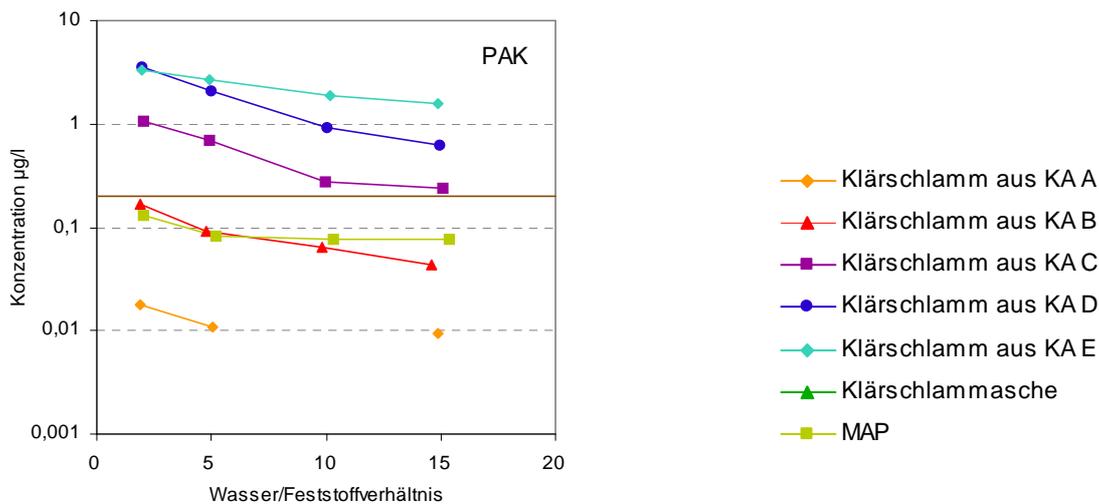


Abb. 3.27: Konzentrationen der Summe der PAK ohne Naphthalin und Methylnaphthaline in den Säuleneluates.

Die PAK-Freisetzung aus den Klärschlämmen bzw. aus der Klärschlammmasche und dem MAP, die anhand der Eluatkonzentrationen berechnet wurden, sind im Anhang in den Tabellen B-15-a und B-15-b aufgelistet. Es handelt sich um die aufsummierten PAK-Freisetzungen bis zum jeweiligen Wasser/Feststoff-Verhältnis (WF).

Wenn man diese Freisetzungsraten, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, auf eine landwirtschaftliche Fläche von 1 ha überträgt, lässt sich pro Düngung bei einem einstündigen mäßigen Regenereignis ein Fluoranthenausstrag von rund 5000 µg und ein Benzo(a)pyrenausstrag von bis zu 700 µg abschätzen. Der Gesamt-PAK-Austrag (ohne Naphthalin und Methylnaphthaline) lässt sich auf 1000 bis zu 30000 µg schätzen. Bei diesen Austragsraten wird weder eine anschließende Sorption im Boden noch ein möglicher biologischer Abbau berücksichtigt.

Die Feststoffanalysen (Anhang B, Tabelle B-15) zeigen eine andere Konzentrationsverteilung, als man sie nach den Ergebnissen der Säulenversuche erwarten würde. Der stark auslaugende Klärschlamm der Kläranlage D hat im Feststoff vergleichbare PAK-Gehalte wie der Klärschlamm der Kläranlage A, aus dem keine PAK eluiert werden. Dies liegt zum einen an dem Aktivkohleanteil im Schlamm der Anlage A, wodurch unpolare organische Substanzen, wie PAK, stark sorbiert werden, zum anderen an dem hohen Trübeausstrag aus dem Schlamm der Kläranlage D. Der Unterschied beider Schlämme in den PAK-Summen lässt sich damit erklären, dass sich die höher kondensierten PAK wegen der starken Sorption an der Aktivkohle schlecht extrahieren lassen. Mit über 16 mg/kg findet man im Klärschlamm der Kläranlage E etwa die doppelte PAK-Menge wie im Klärschlamm der Kläranlage D. Sowohl in der Klärschlammmasche als auch im MAP sind keine PAK nachweisbar.

In den Wasserproben aus den Kläranlagen lassen sich in den Zulaufproben aller Standorte PAK, teilweise über den GFS nachweisen. Die Ablaufproben hingegen zeigen nahezu keine nachweisbaren PAK (Anhang, Tabelle B-14-a und B-14-b).

3.6 GC/MS-Screening

3.6.1 Allgemeine Ergebnisse

In den Säuleneluatens der verschiedenen Klärschlämme treten eine Vielzahl von Verbindungen auf, die nahe der Nachweisgrenze liegen und sich chromatographisch nicht vollständig trennen lassen. Deren Identifizierung ist nur mit hochauflösender Massenspektrometrie möglich. Für Substanzen, die deutliche, vom Rauschen unterscheidbare Signale und charakteristische Massenspektren zeigten, wurde eine Identifizierung mit Hilfe von massenpektrometrischen Spektrenbibliotheken und authentischen Standardverbindungen durchgeführt. So konnte Indol identifiziert werden.

Beispielhaft zeigt Abb. 3.28 das typische Chromatogramm eines Eluats aus Klärschlamm.

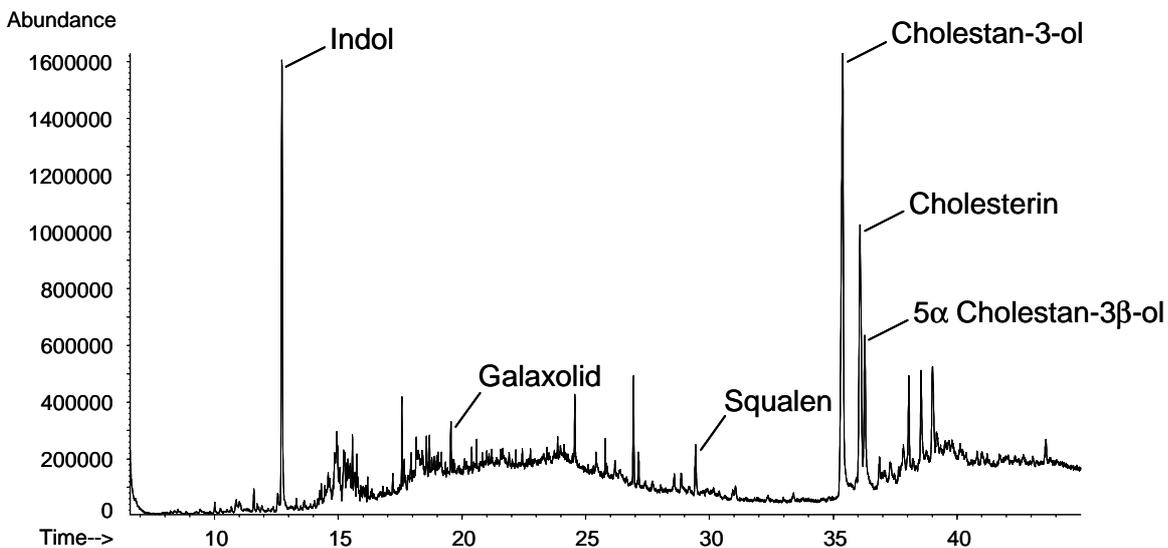


Abb. 3.28: Chromatogramm des WF2-Eluats aus dem Klärschlamm der KA D.

Im obigen Chromatogramm lassen sich nur wenige Substanzen wie Indol zweifelsfrei identifizieren. In dem Retentionszeitenbereich von 14 - 35 min überlagern sich gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Phenole, die somit einer Identifizierung nicht zugänglich sind. Nur Galaxolid, eine polyzyklische Moschusverbindung, ist anhand der NIST-Spektrenbibliothek und Squalen anhand einer Referenzsubstanz nachzuweisen. Ein ähnliches Bild zeigt sich auch bei den Klärschlammeluaten der anderen Kläranlagen.

Drei Peaks ab der Retentionszeit 35 min bilden ein charakteristisches Muster in den Chromatogrammen aller Klärschlämme. Diese Peaks werden durch Überlagerung mehrerer Substanzen gebildet. Der erste Peak wird mit einem Score von 70% als Cholestan-3-ol in der NIST-Spektrenbibliothek gefunden, die Retentionszeit ist jedoch nicht identisch mit der von 5 α -Cholestan-3 β -ol das als Referenzsubstanz zur Verfügung stand. Die Retentionszeiten der Referenzspektren von Cholesterin und 5 α -Cholestan-3 β -ol entsprechen dem zweiten und dritten Peak im Chromatogramm. Jedoch zeigen die Spektren der Peaks, dass mehrere Substanzen auf der Chromatographiesäule coeluierten. Eine sichere Identifizierung ist auch aufgrund möglicher Isomere der Substanzen nicht zweifelsfrei möglich. Im Zulauf der KA D zeigt sich mit Ausnahme von Indol ein ähnliches Substanzmuster. Im Retentionszeitenbereich von 15 - 20 min bilden verschiedene Substanzen mit den charakteristischen Spektren von Kohlenwasserstoffen einen chromatographisch nicht aufgelösten Substanzberg. Einzelne aus dem Berg herausragenden Peaks sind nicht bestimmbar.

MAP

Die Eluate von MAP zeigen ein deutlich anderes Substanzspektrum als die der vier Kläranlagen. Die für die Kläranlagen typischen Substanzen treten hier nicht auf. Zwei „Peakberge“ im Retentionszeitenbereich von 18 - 22 min werden durch eine Vielzahl von Verbindungen mit den charakteristischen Spektren von Kohlenwasserstoffen gebildet, die sich überlagern und somit nicht bestimmen lassen.

Klärschlammasche

In den Eluaten der Klärschlammasche findet sich nur eine geringe Anzahl an organischen Verbindungen, die sich überlagern bzw. sich anhand der Spektrenbibliothek nicht bestimmen lassen. Keine der in den Eluaten der Klärschlämme identifizierten Substanzen konnte hier nachgewiesen werden.

3.6.2 Elutionsverhalten von verschiedenen Substanzen aus Klärschlämmen

Um dimensionslose Vergleichswerte (C/C_0) zu erhalten, wurden die Peakflächen charakteristischer Massen, wie bei Galaxolid (242 m/z), aus den verschiedenen Eluaten auf die entsprechende Peakfläche des WF 2-Eluats normiert. Für die beiden anderen Substanzen erfolgte diese Normierung über die Peakflächen der TIC-Chromatogramme.

Tabelle 3.3: C/C₀-Verhältnis von Substanzen der Klärschlammeluat (n.b. = nicht bestimmt).

	KA A	KA B	KA C	KA D	KA E
Galaxolid					
WF 2	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
WF 5	0,92	0,62	0,77	0,69	0,66
WF 10	0,89	0,61	0,34	0,28	0,60
WF 15	0,47	0,42	0,33	0,30	0,52
Cholestan-3-ol					
WF 2	1,00	1,00	1,00	1,00	n.b.
WF 5	0,04	0,27	0,24	0,21	n.b.
WF 10	0,04	0,41	0,00	0,01	n.b.
WF 15	0,00	0,00	0,00	0,02	n.b.
Cholesterin					
WF 2	1,00	1,00	1,00	1,00	n.b.
WF 5	0,10	0,50	0,60	0,55	n.b.
WF 10	0,05	0,25	0,02	0,03	n.b.
WF 15	0,00	0,00	0,01	0,12	n.b.

Die C/C₀-Verhältnisse von Galaxolid zeigen, dass dieser Stoff nicht nur kurzfristig aus Klärschlamm in die Umwelt eingetragen wird. So wurden im WF15-Eluat noch zwischen 30 - 52% der Ausgangskonzentration gefunden. Die als Cholesterin und Cholestan-3-ol bezeichneten Stoffe (Identifizierung nicht sicher) werden im Verhältnis dazu deutlich schneller ausgetragen. Bei WF 15 wurden diese Verbindungen nicht mehr oder nur noch in geringen Konzentrationen bestimmt.

3.6.3 Auftreten und Elutionsverhalten von Indol

In allen Eluaten aus den Säulenversuchen der verschiedenen Klärschlämme wurde Indol zweifelsfrei nachgewiesen. Die Identifizierung erfolgte zuerst anhand der NIST-Spektrenbibliothek und wurde mit einer Referenzsubstanz, die ein identisches Massenspektrum bei gleicher Retentionszeit zeigte, bestätigt.

In den Klärschlammeluaten trat Indol in zum Teil beträchtlichen Konzentrationen auf. Das Elutionsverhalten von Indol aus den verschiedenen Klärschlämmen ist sehr unterschiedlich. So waren die höchsten Konzentrationen mit 4,3 mg/l in den WF2-Eluaten des KS aus der KA E zu finden. Die Indolwerte sinken dann mit zunehmender Elutionsdauer, bleiben aber auf einem sehr hohen Niveau (Abbildung 3.29). So liegt bei WF15 die Indolkonzentration im Eluat aus dem Klärschlamm der KA E immer noch bei 1,1 mg/l. Sehr hohe Konzentrationen wurden auch in den Eluaten aus dem Klärschlamm der KA D gefunden. Hier steigen die Konzentrationen von Indol jedoch von anfänglich 0,47 mg/l bei WF2 auf 1,35 mg/l bei WF15. In den Eluaten der Klärschlämme aus den Kläranlagen A und B nimmt die Indolkonzentration von WF2 nach WF5 zu, sinkt dann aber in den folgenden Eluaten. In den Eluaten des KS der KA C nimmt die Indol-Konzentration mit der Elutionsdauer kontinuierlich zu, steigt von 0,03 mg/l bei WF2 auf 0,25mg/l bei WF15.

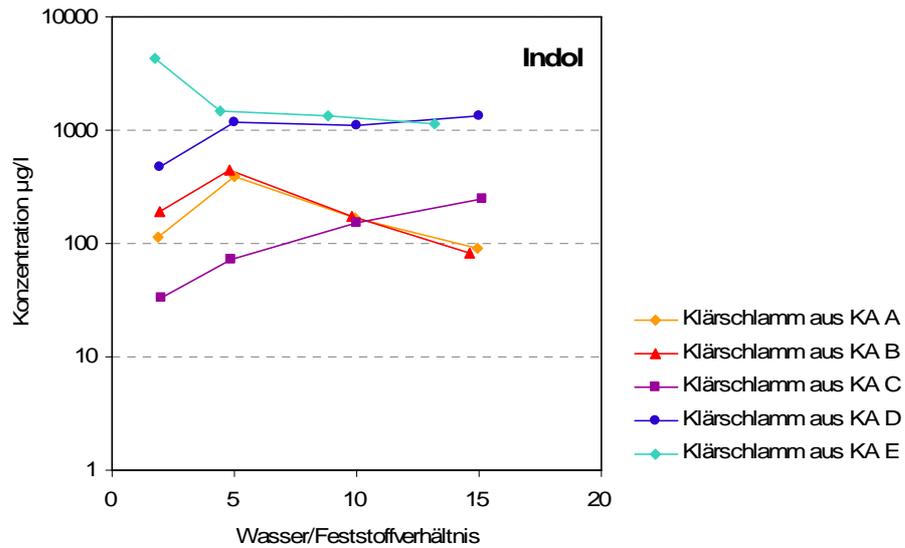


Abb. 3.29: Indolkonzentrationen in den Säuleneluat.

Tabelle 3.4: Indolkonzentrationen in den Säuleneluat.

	KA A	KA B	KA C	KA D	KA E	KS-Asche	MAP
Indol in µg/l							
WF 2	113	191	34	474	4316	< 0,5	< 0,5
WF 5	388	444	71	1181	1465	< 0,5	< 0,5
WF 10	168	173	150	1088	1339	< 0,5	< 0,5
WF 15	90	81	244	1344	1130	< 0,5	< 0,5

Bei den Klärwerkswasserproben wurde nur im Zulauf der KA A und E Indol in geringen Konzentrationen von 1,1 und 4,8 µg/l nachgewiesen. In den Abläufen der untersuchten KA und den Zuläufen der anderen KA war Indol nicht nachzuweisen.

Tabelle 3.5: Indolkonzentrationen in den Klärwerkswasserproben (n.VK = nach Vorklärung).

	KA A	KA B	KA C	KA D	KA E
Indol in µg/l					
Zulauf n.VK	1,1	< 0,5	< 0,5	< 0,5	4,8
Ablauf	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5

3.7 Non-Target-Screening

3.7.1 Datenanalyse

In einem Non-Target-Ansatz wurde eine umfassende Analyse eines sehr breiten Substanzspektrums durchgeführt. Mit dieser generischen Messmethode werden alle mit der Elektrosprayionisation erfassbaren Analyten über die hochauflösende Massenspektrometrie detektiert. Aus dieser Vorgehensweise resultiert oft ein Datensatz mit mehreren Tausend Signalen, der je nach Fragestellung über statistische Ansätze wie Mengendiagramme oder multivariate Analysemethoden (Cluster oder Hauptkomponentenanalyse) auf relevante Signale reduziert werden kann. Die Signale bestehend aus akkuraten Massen und Retentionszeiten werden dann über den Vergleich mit Datenbanken und Spektrenbibliotheken und analytischen Referenzstandards einer Identifizierung zugeführt. Eine wesentliche Voraussetzung für die erfolgreiche Identifizierung der einzelnen Signale ist die Verfügbarkeit von massenspektrometrischen Informationen aus ausreichend umfangreichen Datenbanken, Spektrenbibliotheken und chemischer Reinsubstanzen. Am Beispiel der KA D wurden zur Bestimmung der Anzahl und Erkennung von Zusammenhängen und Unterschieden in verschiedenen Proben, die Non-Target-Komponenten in einem Masse-Retentionszeit-Plot analysiert. Jeder Punkt in dem Plot entspricht einer Substanz (Komponente). In den Abbildungen 3.30 und 3.31 sind die gemessenen Non-Target-Komponenten in einem Masse-Retentionszeit-Plot für den Zulauf und den Ablauf der KA D dargestellt.

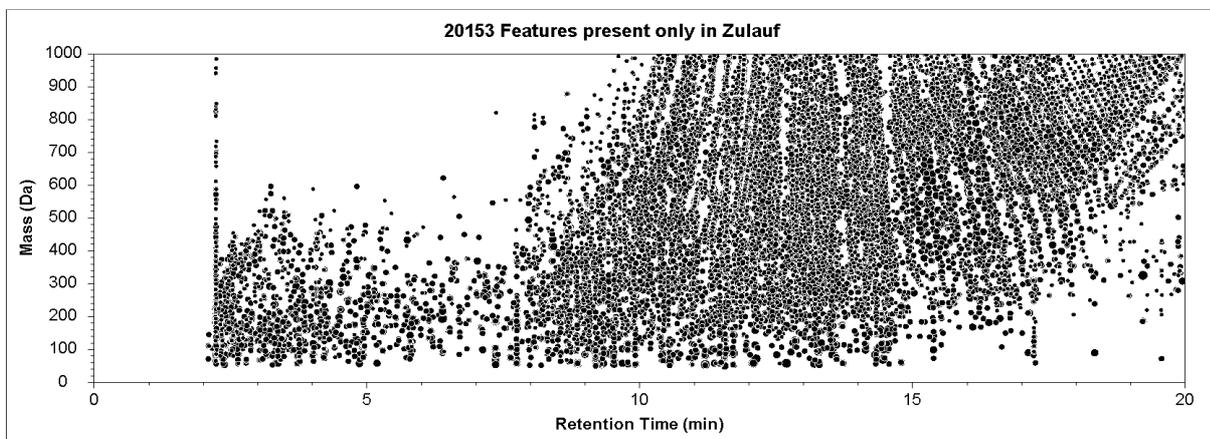


Abbildung 3.30: Masse-Retentionszeit-Plot der Non-Target-Komponenten (20153 Substanzen) im Zulauf der KA D im positiven Ionisationsmodus.

Im Vergleich zum Ablauf (8083 Komponenten) wurden im Zulauf (20153 Komponenten) deutlich mehr Komponenten gemessen (Abb. 3.30).

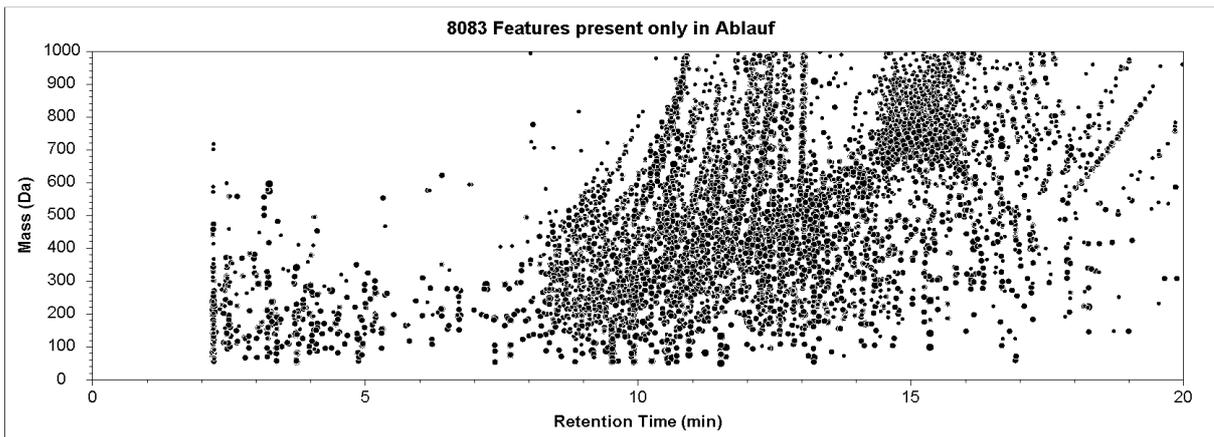


Abbildung 3.31: Masse-Retentionszeit-Plot der Non-Target-Komponenten (8083 Substanzen) im Ablauf der KA D im positiven Ionisationsmodus.

Dieses Ergebnis zeigt, dass ein großer Teil der organischen Verbindungen, die durch die kommunalen Abwässer in die Kläranlagen gelangen, durch die Abwasseraufbereitung abgebaut oder entfernt wird. Neben anthropogenen organischen Schadstoffen befinden darunter auch viele natürlich vorkommende Verbindungen aus Biomasse und deren Transformationsprodukte (z.B. Huminstoffe). Eine graphische Darstellung der Häufigkeitsverteilung aller Substanzkomponenten für jeweils 100 Masseneinheiten in einem Histogramm (Abb. 3.32) zeigt die unterschiedliche Verteilung der Komponenten für den Massenbereich von 100 bis 1000 u (SI-Maßeinheit für die atomare Masse) in den Zulauf- und Ablaufproben.

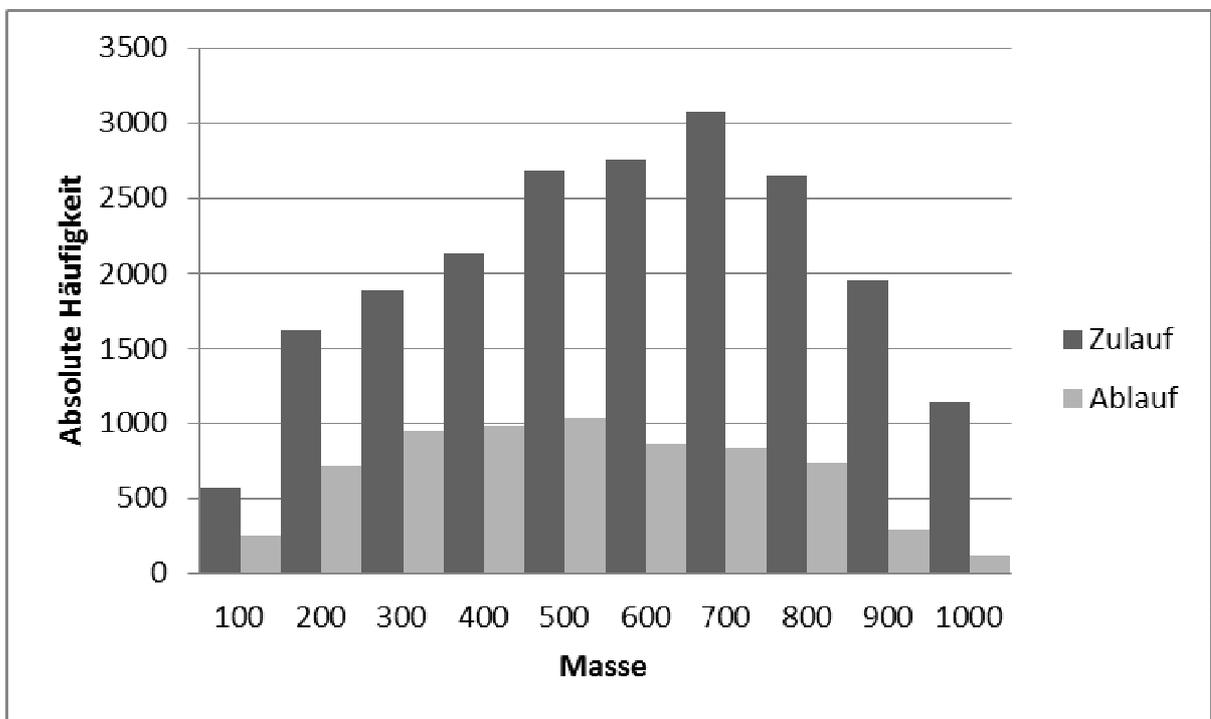


Abbildung 3.32: Häufigkeitsverteilung aller gemessenen Non-Target-Komponenten im Massenbereich von 100 bis 1000 u für den Zu- und Ablauf der KA D im positiven Elektrosprayionisationsmodus

Zum einen ist die Häufigkeit der gemessenen Komponenten im Ablauf geringer als im Zulauf.

Zum anderen ist das Maximum der Häufigkeitsverteilung zu kleineren Massen verschoben. Dies deutet auf einen Abbau oder eine Entfernung von Molekülen mit höheren molaren Massen durch den Klärprozess. Die chromatographische Retentionszeit gibt einen Einblick über den polaren Charakter der gemessenen Substanzen. Bei der hier verwendeten Umkehrphasenchromatographie, eluieren polare Komponenten früher als unpolare. Eine Auswertung der Häufigkeitsverteilung über die chromatographische Retentionszeit aller getrennten und detektierten Substanzen zeigt eine bimodale Verteilung im Bereich ab 9 min im Zulauf der KA während im Ablauf eine Normalverteilung vorliegt. Unpolare, d.h. später eluierende Substanzen kommen im Zulauf deutlich häufiger vor als im Ablauf (siehe Retentionszeit ab 16 min). Dies zeigt, dass unpolare Substanzen während des Klärprozesses durch Adsorption oder Abbau entfernt werden.

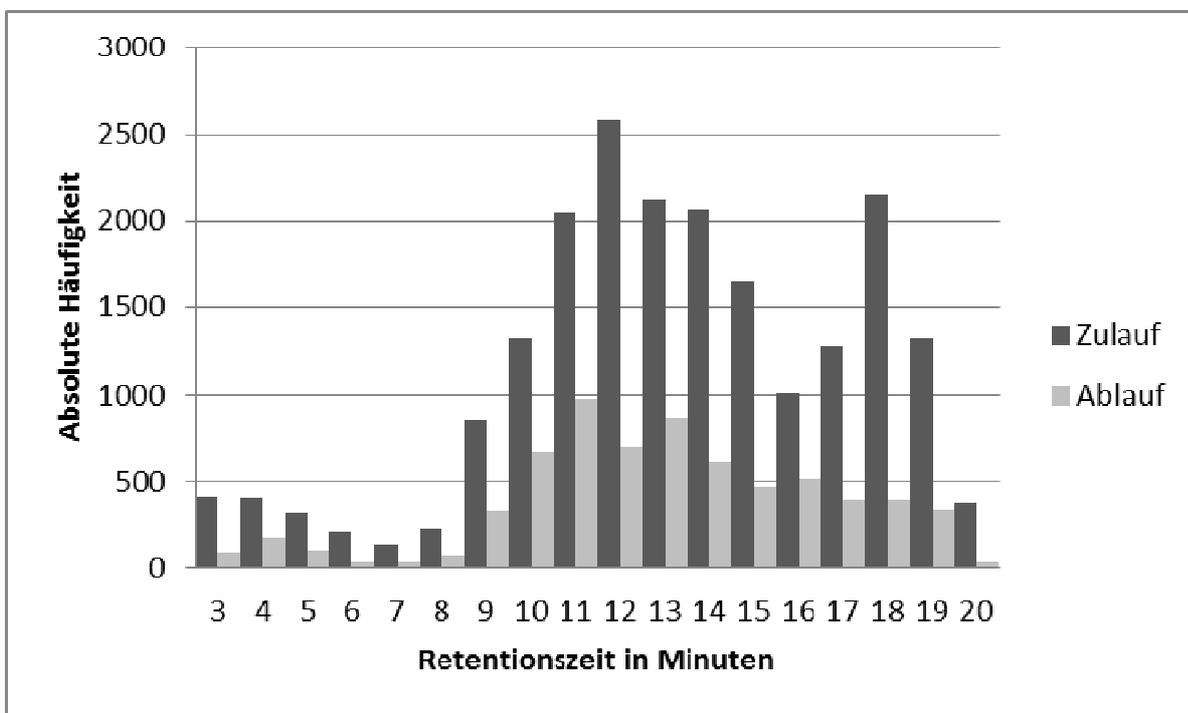


Abbildung 3.33: Häufigkeitsverteilung der gemessenen Retentionszeiten aller Non-Target Komponenten für den Zu- und Ablauf der KA D im positiven Elektrosprayionisationsmodus.

Etwa 3000 Verbindungen kommen sowohl im Zu- als auch im Ablauf der Kläranlage vor (Abb. 3.34). Diese Non-Target-Komponenten gelangen über den Zulauf in die Kläranlage und durchlaufen den gesamten Abwasserreinigungsprozess.

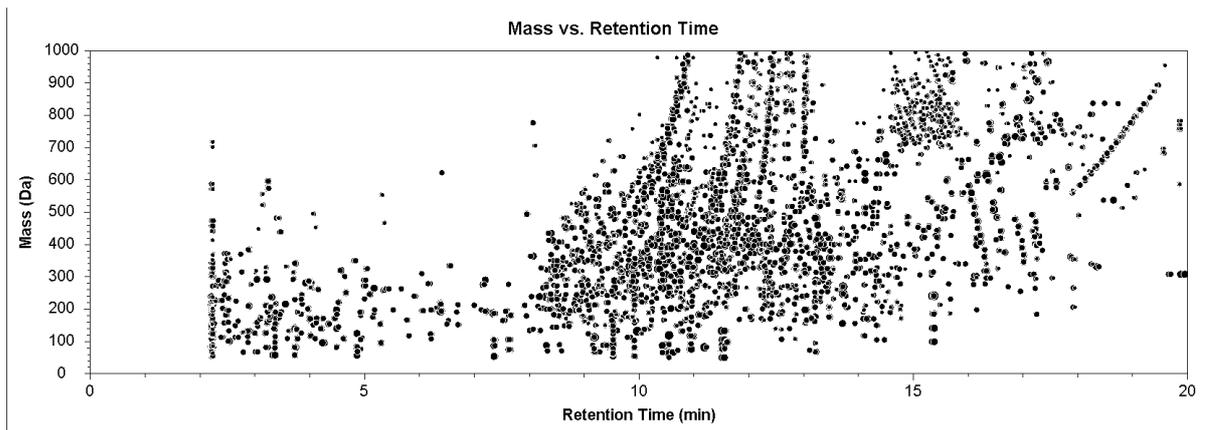


Abbildung 3.34: Masse-Retentionszeit-Plot für die Schnittmenge der Non-Target-Komponenten (2994 Substanzen) im Zulauf und Ablauf am Beispiel der KA D im positiven Elektrosprayionisationsmodus.

Von diesen Verbindungen verringert sich vom Zulauf zum Ablauf die Intensität für etwa 1260 Verbindungen (Abb. 3.35). Dieses Ergebnis zeigt, dass ein Teil der Verbindungen die durch den Zulauf in die Kläranlage gelangt sind nur unvollständig abgebaut oder entfernt werden. Für etwa 1700 Verbindungen hingegen nimmt die Intensität im Ablauf zu (Abb. 3.36). Dies kann mehrere Ursachen haben. Zum einen können Matrixeffekte bei der Elektrosprayionisation eine Rolle spielen. Da der Zulauf häufig mit mehr Matrix belastet ist als der Ablauf, werden die Signale in den Ablaufproben nicht so stark unterdrückt als in den Zulaufproben. Dieser Nachteil bei der Elektrosprayionisation erschwert besonders die Quantifizierung von organischen Verbindungen in Umweltproben.

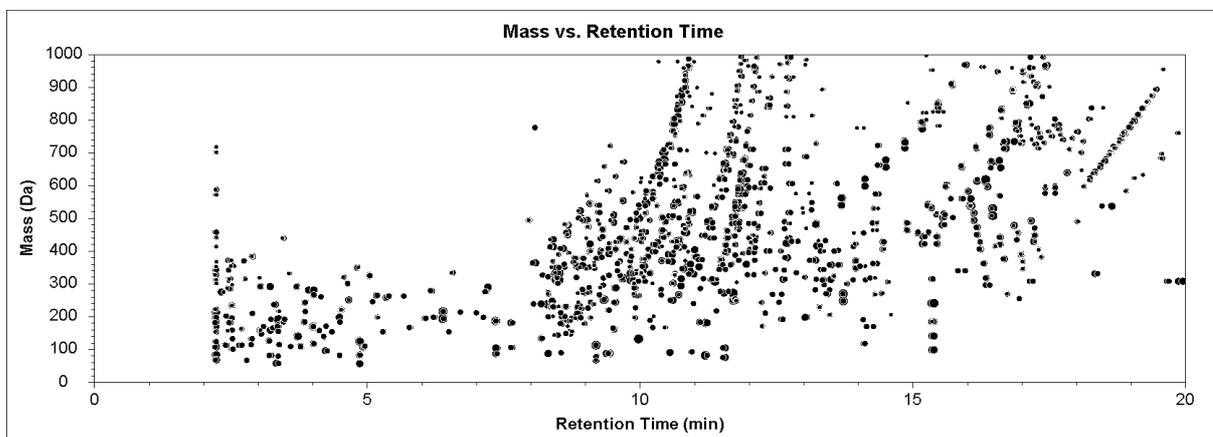


Abbildung 3.35: Masse-Retentionszeit-Plot für Non-Target-Komponenten (1263 Substanzen) mit geringerer Intensität im Ablauf am Beispiel der KA D im positiven Elektrosprayionisationsmodus.

Weiterhin können Phase-II-Metaboliten, die sich z.B. durch Konjugation mit Glucuronsäure, Sulfat oder Acetat bilden, in die Kläranlage gelangen und während der biologischen Abwasserreinigung wieder enzymatisch in ihre Ausgangsverbindungen gespalten werden. Als Folge davon können die Konzentrationen der Ausgangsverbindungen im Ablauf höher sein als im Zulauf, wie einige Beispiele in der Literatur bereits belegen (Ternes, et al., 1999).

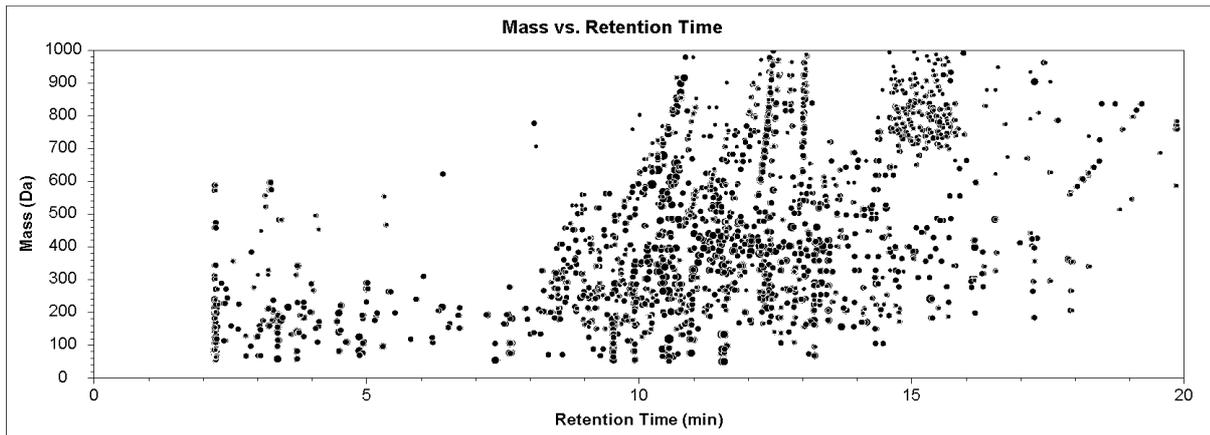


Abbildung 3.36: Masse-Retentionszeit-Plot für Non-Target-Komponenten (1731 Substanzen) mit höherer Intensität im Ablauf am Beispiel der KA D.

Etwa 5000 Verbindungen kommen nur im Ablauf der Kläranlage vor. Eine Ursache für diese Beobachtung könnten Transformationsprodukte oder Komponenten der Biomasse sein, die durch biotische und abiotische Abbauprozesse eine Veränderung ihrer chemischen Struktur zur Folge haben (Abb. 3.37).

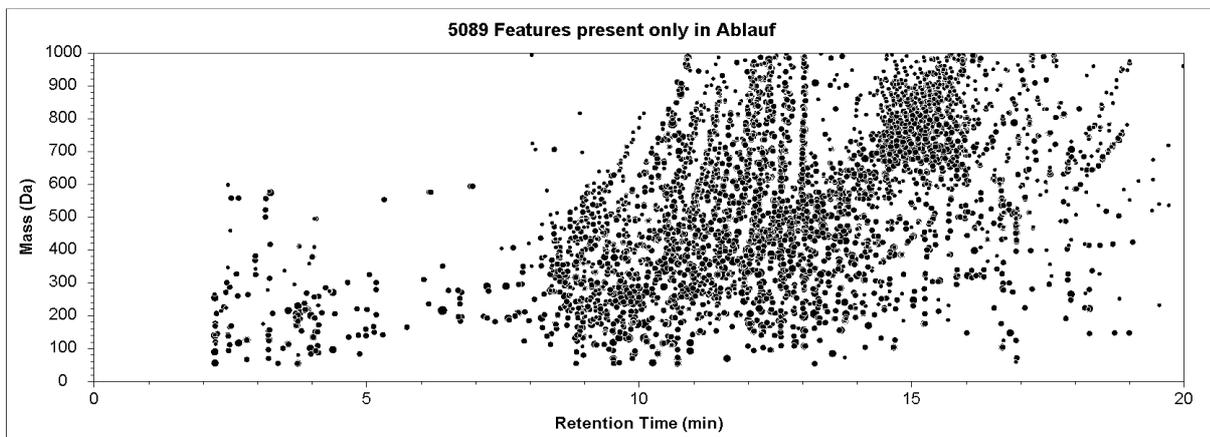


Abbildung 3.37: Masse-Retentionszeit-Plot für Non-Target-Komponenten (5089) die nur im Ablauf der KA D.

Für die Untersuchung des Klärschlamm auf extrahierbare Verbindungen wurde die beschleunigte Lösemittel- und die Ultraschall-Extraktion angewendet. Beide Verfahren wurden bereits erfolgreich zur Extraktion eines breiten Spektrums von organischen, anthropogenen Spurenstoffen unterschiedlicher Polarität aus Klärschlämmen eingesetzt (Zuloaga et al. 2012). Abbildung 3.38 zeigt die Masse-Retentionszeit-Plots für die Non-Target-Komponenten mittels beschleunigter Lösemittel- (ASE) und Ultraschall-Extraktion (USE). Im Vergleich zur ASE (7015 Substanzen) konnten mittels USE (10761 Substanzen) deutlich mehr Substanzen aus dem Klärschlamm extrahiert werden.

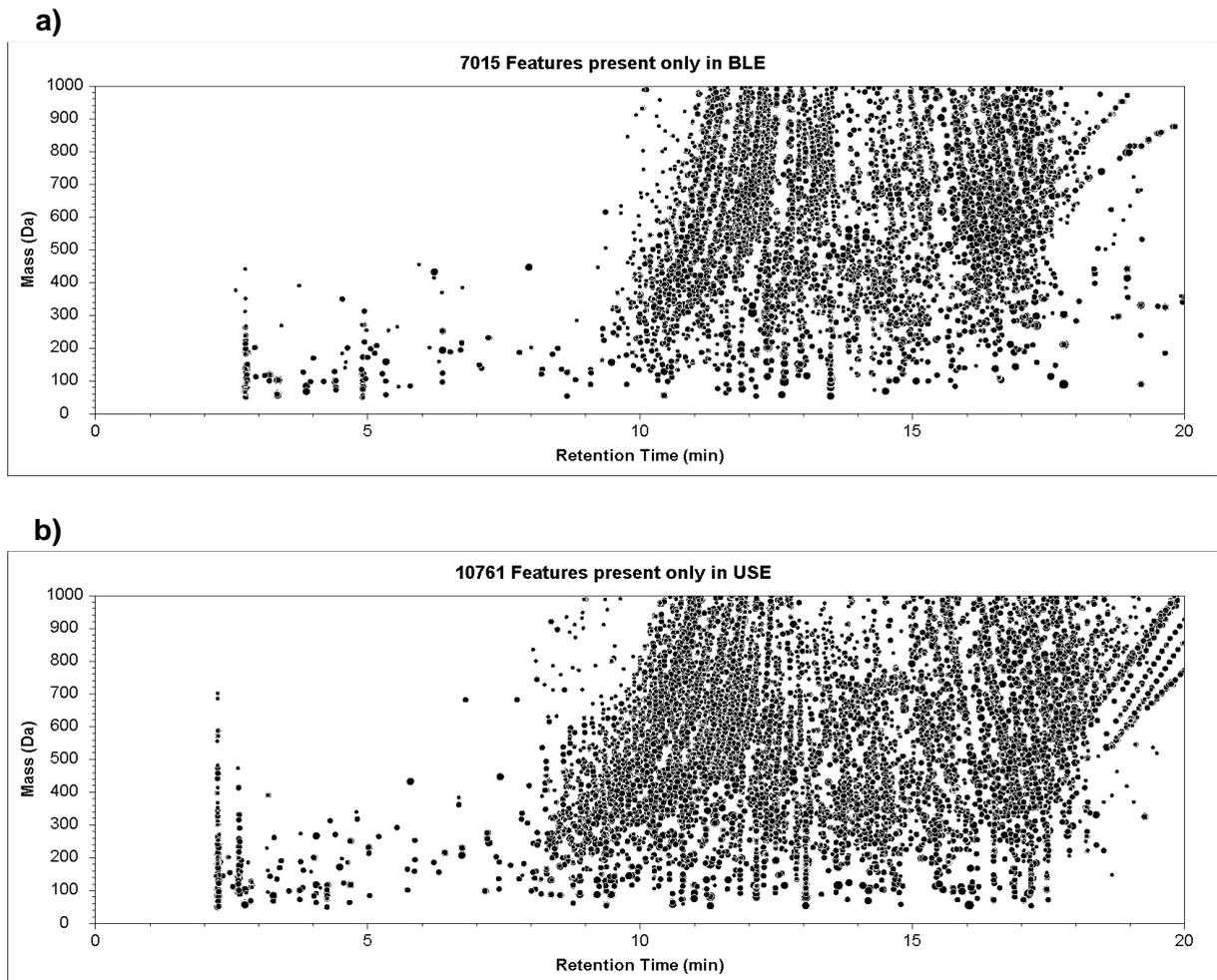


Abbildung 3.38: Masse-Retentionszeit-Plot für die Non-Target-Komponenten aus den Klärschlamm-extrakten mittels (a) beschleunigter Lösemittel- (7015 Substanzen) und (b) Ultraschall-Extraktion (10761 Substanzen).

In Abbildung 3.39 wurde die Schnittmenge der Non-Target-Komponenten (4153 Substanzen) im Zulauf und im Ultraschall-Extrakt untersucht. Das Ergebnis zeigt, dass etwa 4000 Komponenten die durch den Zulauf in die Kläranlage gelangt sind, sich im Klärschlamm wiederfinden und mittels USE unter Verwendung von Ultraschall und einer Lösemittelkombination bestehend aus einem organischen und wässrigen Anteil extrahiert werden können.

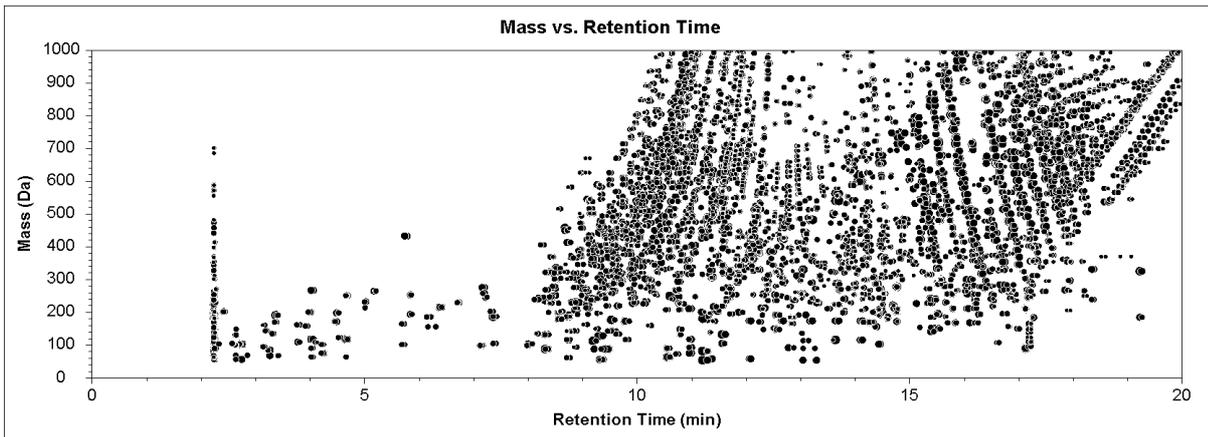


Abbildung 3.39: Masse-Retentionszeit-Plot für die Schnittmenge der Non-Target-Komponenten (4153 Substanzen) im Zulauf der KA und im Klärschlamm (USE) der KA D im positiven Elektrosprayionisationsmodus.

Da bei der USE neben Ultraschall auch eine Kombination von organischen und wässrigen Lösemitteln eingesetzt werden, sind hier mehr Substanzen extrahierbar als bei der Elution mit reinem Wasser in den Säulenversuchen. Dies zeigt auch das Ergebnis in Abbildung 3.40 anhand der Schnittmenge der Non-Target-Komponenten aus dem Ultraschall-Extrakt und dem Eluat aus den Säulenversuchen bei einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2. Von insgesamt 4000 im Klärschlamm (USE) sind etwa 2000 Verbindungen mit Wasser eluierbar. Dies zeigt, dass am Klärschlamm sorbierte Substanzen auch wieder durch Regenwasser eluiert werden können.

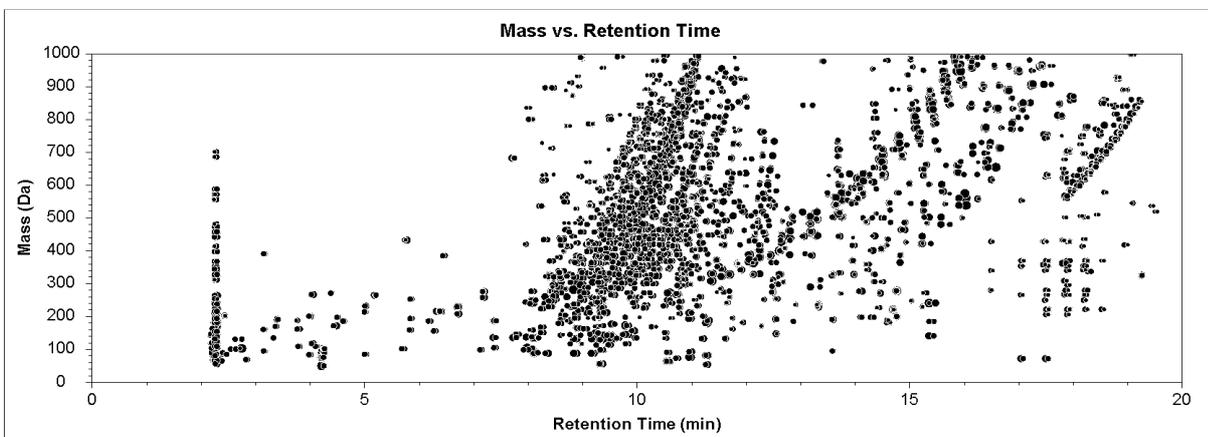


Abbildung 3.40: Masse-Retentionszeit-Plot für die Schnittmenge der Non-Target-Komponenten (2272 Substanzen) im Ultraschall-Extrakt und Säulen-Eluat.

Um das Verhalten der organischen Verbindungen bei der Perkolation von Niederschlagswasser durch den Boden und damit die Entwicklung des Stoffaustrags zu untersuchen, wurde am Beispiel der Kläranlage D die Peakintensität der gemeinsam im Zulauf und im WF 2-Eluat vorkommenden Verbindungen aufgetragen. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.41 dargestellt und zeigt ein Abklingverhalten mit zunehmendem Wasser/Feststoff-Verhältnis. Darüber hinaus nimmt auch die Anzahl der Komponenten ab. Aus diesem Ergebnis ist zu entnehmen, dass Substanzen aus dem Klärschlamm über einen längeren Zeitraum eluiert werden.

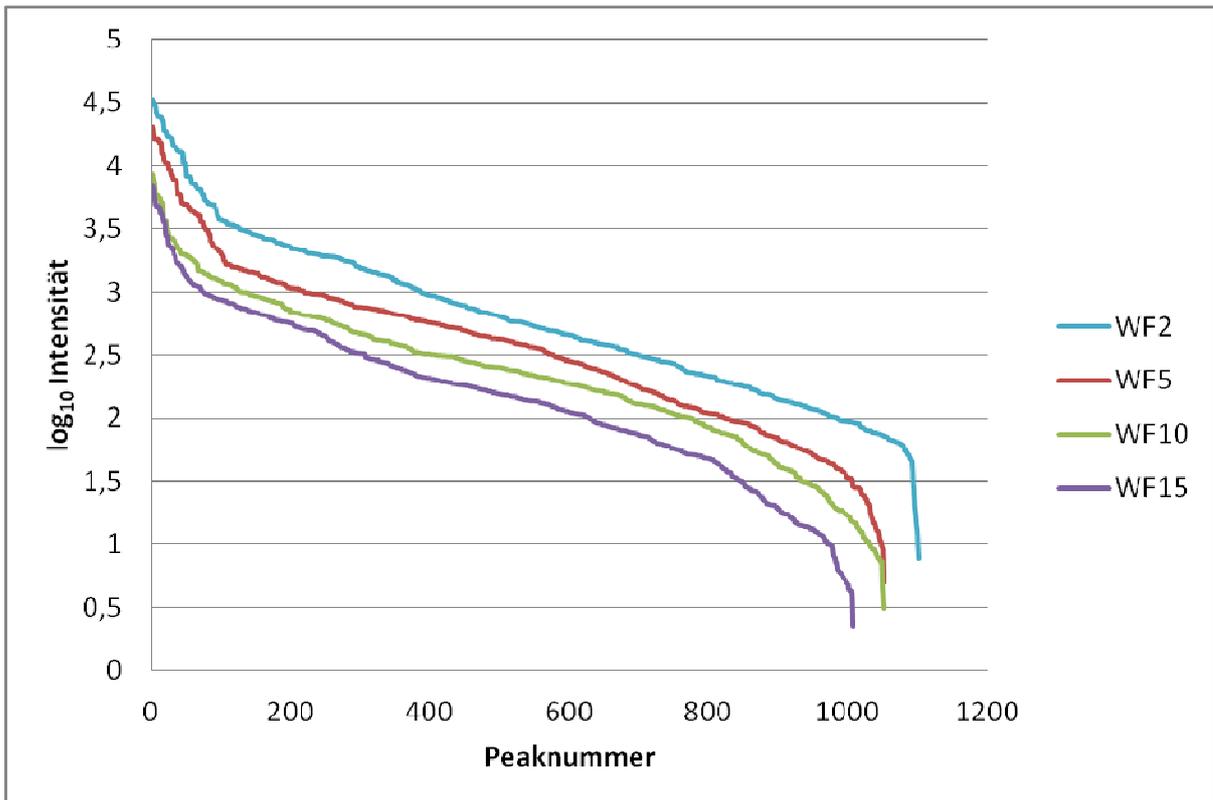


Abbildung 3.41: Verhalten der organischen Verbindungen in den Säulenversuchen bei unterschiedlichen Wasser/Feststoff-Verhältnissen.

Um mögliche Einflüsse der verschiedenen Abwasserreinigungs- und Schlammbehandlungsverfahren auf die durch den Zulauf in den Klärschlamm gelangten Stoffe zu untersuchen wurden von den gemessenen Non-Target-Komponenten im Zulauf der Kläranlagen A, B, C, D und E die jeweiligen Anteile der extrahierbaren (USE) und wässrig eluierbaren (Säuleneluat WF2) Verbindungen über die Schnittmenge bestimmt. Dabei wurde die Gesamtanzahl der gemessenen Verbindungen in den jeweiligen Zulaufproben auf 100% gesetzt. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.42 dargestellt und zeigt, dass bei den KA A, C, D und E jeweils nur ein Teil der Substanzen wässrig eluierbar ist.

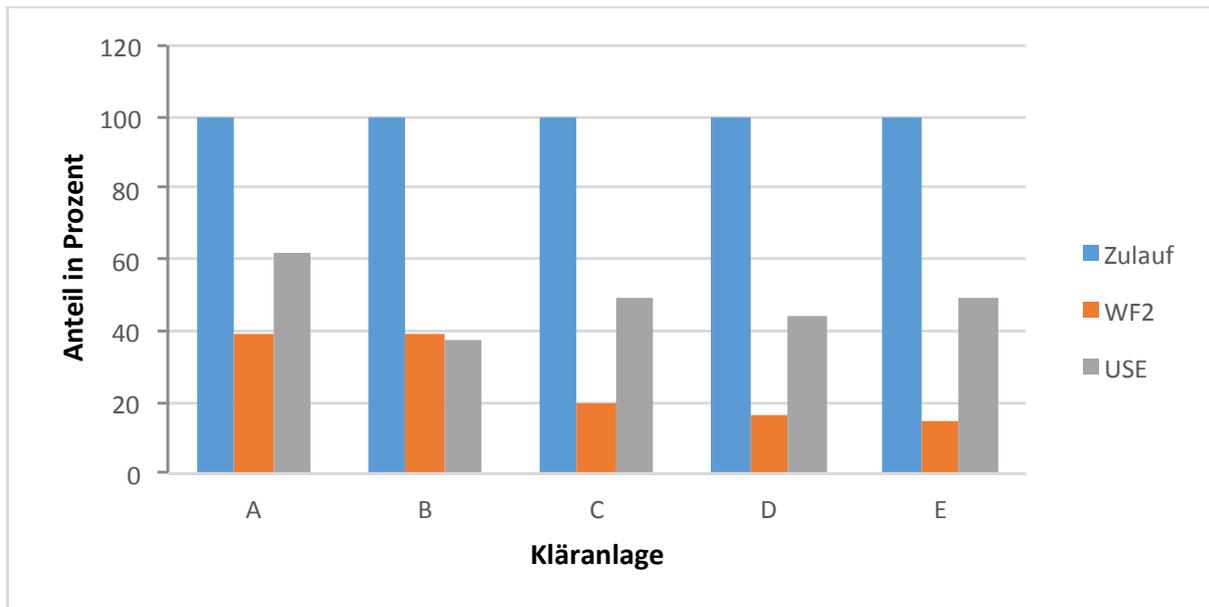


Abbildung 3.42: Vergleich der Anzahl der Non-Target-Komponenten im Zulauf, im Klärschlamm (USE) und im wässrigen Eluat (WF 2) für die untersuchten KA (die Gesamtanzahl der jeweils im Zulauf gemessenen Verbindungen wurden auf 100 % normiert).

Generell werden zwischen 40 und 60 % der im Abwasser auftretenden Verbindungen im Klärschlamm gefunden. Davon sind mit Ausnahme von KA B etwa ein bis zwei Drittel wässrig eluierbar. In KA A wurde der höchste Anteil an Substanzen im Klärschlamm gefunden. Dies kann mit der Anwendung von Aktivkohle im Prozess erklärt werden, wodurch mehr organische Verbindungen aus dem Abwasser sorbiert werden können. Trotzdem liegt der Anteil der wässrig eluierbaren Verbindungen mit etwa 40% höher als bei den KA C, D und E (20-30%). Kläranlage B – die Anlage mit nur 6000 Einwohnerwerten – stellt hier eine Besonderheit dar, denn alle im Klärschlamm nachgewiesenen Verbindungen finden sich auch im wässrigen Eluat wieder. Dies deutet auf einen hohen Anteil polarer Verbindungen im Klärschlamm der KA B.

Ein Vergleich der Häufigkeitsverteilung anhand der Retentionszeiten für das Eluat WF 2 und den Ultraschall-Extrakt der KA D zeigt, dass erwartungsgemäß deutlich mehr polare Substanzen durch die Elution mit Wasser aus dem Klärschlamm ausgewaschen werden (Abbildung 3.43). Durch die USE hingegen werden auch unpolare Substanzen extrahiert. Dieses Ergebnis zeigt, dass unpolare Substanzen eher auf dem Klärschlamm verbleiben.

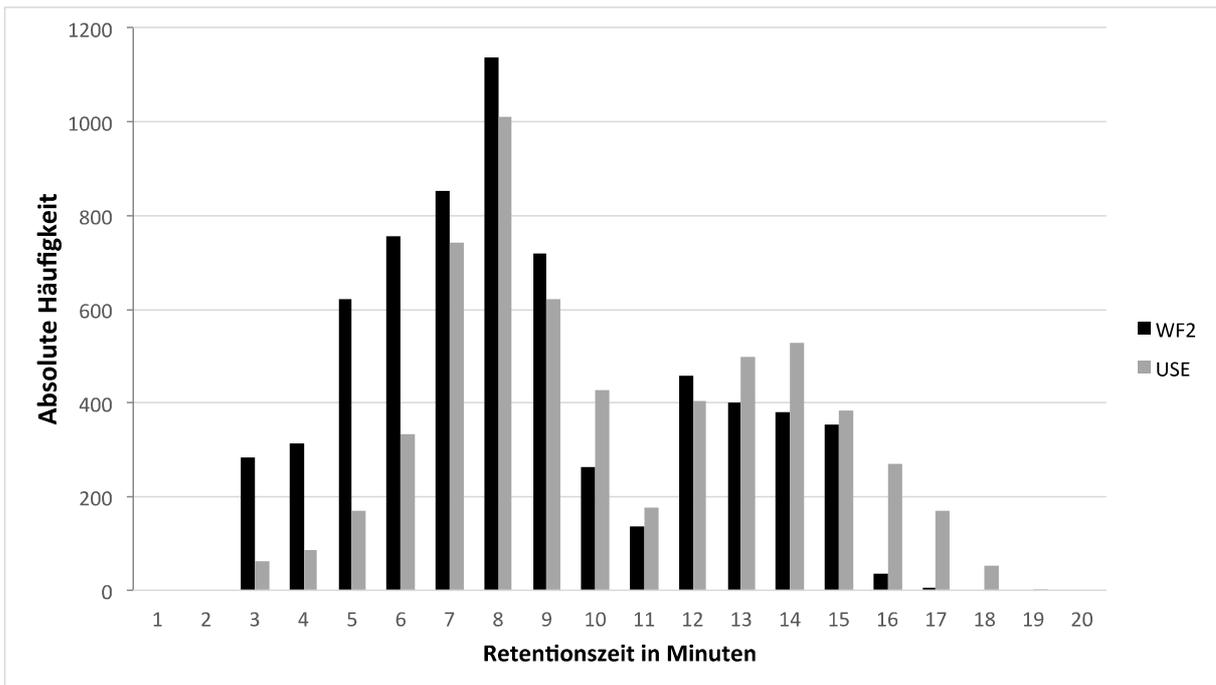


Abbildung 3.43: Häufigkeitsverteilung der gemessenen Retentionszeiten aller Substanzkomponenten für das Säuleneluat (WF 2) und das Ultraschallextrakt der KA D im positiven Ionisationsmodus.

Um eine Vorstellung von der chemischen Zusammensetzung der leicht eluierbaren Substanzen im Klärschlamm zu bekommen wurde am Beispiel der Kläranlage D die Schnittmenge der Non-Target-Komponenten im Zulauf und Säuleneluat (WF2) näher untersucht. Für die Schnittmenge wurden 1693 Substanzen ermittelt. Nach Blank-Korrektur wurde die Anzahl auf 1634 Komponenten reduziert. Für die gemessenen akkuraten Massen wurde jeweils die wahrscheinlichste Summenformel berechnet. Hierbei wurden die chemischen Elemente Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Sauerstoff (O), Stickstoff (N), Schwefel (S), Phosphor (P), Fluor (F), Chlor (Cl) und Brom (Br) berücksichtigt. Diese Elemente sind typischerweise in vielen synthetischen organischen Verbindungen enthalten, die in Gewässern gemessen werden. Die Priorisierung der berechneten Summenformeln erfolgte durch die Übereinstimmung des gemessenen und des theoretischen Isotopenmusters anhand einer Bewertungszahl (Score). Ein Ausschnitt berechneter Summenformeln mit hohen Score-Werten für das Isotopenmuster ist beispielhaft in Tabelle 3.6 dargestellt. Dies ermöglicht die Abfrage berechneter Summenformeln in Datenbanken und Spektrenbibliotheken. Für die weitergehende Identifizierung wurden Summenformeln mit hohen Score-Werten für die Isotopenmuster von 80 bis 100 berücksichtigt. Für die ursprünglich 1634 Non-Target-Komponenten konnten für die Anzahl von 994 Substanzen sinnvolle Summenformeln zugeordnet werden. Die Plausibilität der berechneten Summenformeln wurde zusätzlich anhand von heuristischen Regeln der typischen Element-Zusammensetzung organischer Verbindungen mit Hilfe einer Software (Seven Golden Rules fast checker v46, SGR) überprüft. Mit Hilfe der SGR wurden 35 berechnete Summenformeln aufgrund nicht plausibler H/C-Verhältnisse und der Wahrscheinlichkeit des Auftretens der Elemente HNOPS ausgeschlossen. Chlor- oder bromhaltige Verbindungen sind häufig anthropogenen Ursprungs, können problematisch für die Umwelt sein und sind deshalb von

besonderem Interesse. Jedoch weisen nur wenige Non-Target-Komponenten die Elemente Brom und Chlor auf.

Tabelle 3.6: Ausschnitt berechneter Summenformeln mit hohen Score-Werten für das Isotopenmuster.

Summenformel	Score	Gemessene neutrale Masse	Theoretische neutrale Masse	Massenabweichung in ppm	RT
C11 H24 O6	99,95	252,1573	252,15729	-0,05	9,3
C9 H20 O5	99,94	208,13106	208,13107	0,07	8,9
C10 H21 N O2	99,92	187,15711	187,15723	0,63	7,4
C20 H40 N6 O11	99,92	540,27553	540,27551	-0,05	9,2
C6 H15 N O	99,9	117,11525	117,11536	1,01	9,8
C21 H41 F3 O10	99,89	510,26525	510,26518	-0,14	9,5
C21 H41 F3 O10	99,88	510,26506	510,26518	0,23	9,5
C12 H24 N2 O3	99,86	244,17859	244,17869	0,41	2,5
C8 H19 N O4	99,86	193,13127	193,13141	0,71	3,0
C30 H62 O16	99,85	678,40383	678,40379	-0,07	10,4
C9 H17 F3 O2	99,85	214,11803	214,11806	0,14	9,3
C19 H37 F3 O9	99,85	466,23889	466,23897	0,16	9,3

Auch fluorierte Substanzen sind synthetische Verbindungen von hoher chemischer Stabilität und Persistenz in der Umwelt. Die Zuordnung von Summenformeln mit Fluor ist jedoch problematisch, da Fluor keine natürlich vorkommenden stabilen Isotope besitzt. Um einen erste Klassifizierung der im Klärschlamm enthaltenen Verbindungen zu erhalten wurde das H/C- und O/C-Verhältnis der berechneten Summenformeln in einem van Krevelen-Plot gegenübergestellt. (Abb. 3.44).

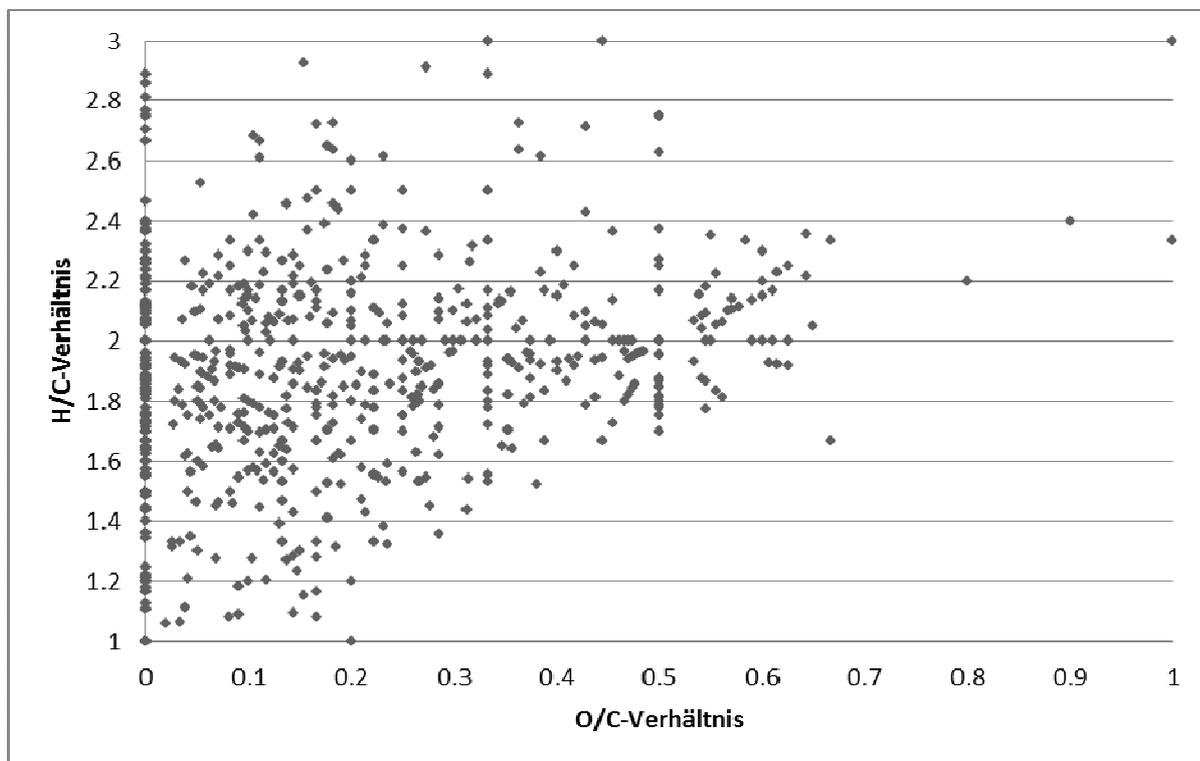


Abbildung 3.44: Gegenüberstellung der H/C- und O/C-Verhältnis der 994 berechneten Summenformeln im Säuleneluat der KA D.

Das Ergebnis zeigt, dass viele Verbindungen einen aromatischen Charakter aufweisen (H/C-Verhältnis, ca. 1-2) und einen weiten Bereich des Oxidationsgrads abdecken (O/C = 0,02 bis 0,6).

3.7.2 Identifizierung von organischen Spurenstoffen

Eine Abfrage in chemischen Datenbanken (Chemspider, Pubchem) für die in Abbildung 3.45 ermittelten Summenformeln ergab eine Vielzahl von Strukturvorschlägen. Hierbei ist der Vorschlag von mehreren hunderten chemischen Strukturen für eine Summenformel nicht ungewöhnlich. Für die berechnete Summenformel $C_{15}H_{23}N_3O_4S$ wurden beispielsweise 1043 Hits in Chemspider gefunden (siehe Abbildung 3.45).

▼ Search

Simple Structure Advanced ▼ More searches...

C15H23N3O4S
Systematic Name, Synonym, Trade Name, Registry Number, SMILES, InChI or CSID ?

► Options

Search Search Hits Limit: 100

100 hits returned from a total of 1043.
Search terms: C15H23N3O4S
(Found by molecular formula) ?

Grid Tile Table Names/Structures Names

ID	Structure	Molecular Formula	Molecular Weight	# of Data Sources	# of References	# of PubMed	# of RSC
5162		$C_{15}H_{23}N_3O_4S$	341.42582	65	2748	4205	9
2646		$C_{15}H_{23}N_3O_4S$	341.42582	10	107	0	0

Abbildung 3.45: Abfrage der Summenformel $C_{15}H_{23}N_3O_4S$ in Chemspider zur Bestimmung von chemischen Strukturen

Ein Ranking der erhaltenen Hits der Chemspider-Anfrage nach der Anzahl der Literaturzitate (References), in der die entsprechende Verbindung genannt wird, erweist sich als erfolgreicher Ansatz, sinnvolle, häufig beschriebene und damit bedeutende chemische Substanzen schnell aus allen Vorschlägen zu extrahieren. Die Sortierung nach der Anzahl der Referenzen ergab im Fall der Summenformel $C_{15}H_{23}N_3O_4S$ mit 2748 Literaturzitaten die chemische Struktur für das Neuroleptikum Sulpirid. Der nächste Vorschlag, das Antibiotikum Cyclacillin weist nur 107 Literaturzitate auf. Dies führte zu einem ersten Hinweis über die mögliche chemische Struktur der betrachteten Summenformel. Mit der gleichen Heran-

gehensweise wurde die chemische Struktur für eine weitere Verbindung mit der Summenformel $C_{15}H_{25}NO_4$ gefunden. Mit 56 Referenzen wurde der Humanmetabolit Hydroxymetoprolol ermittelt (siehe Abbildung 3.46).

▼ Search

Simple Structure Advanced ▼ More searches...

C15H25NO4
Systematic Name, Synonym, Trade Name, Registry Number, SMILES, InChI or CSID ?

► Options

Search Search Hits Limit: 100

100 hits returned from a total of 547.
Search terms: C15H25NO4
(Found by molecular formula) ?

Grid Tile Table Names/Structures Names

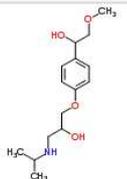
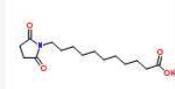
ID	Structure	Molecular Formula	Molecular Weight	# of Data Sources	# of References	# of PubMed	# of RSC
102899 - 0/2 defined		$C_{15}H_{25}NO_4$	283.3633	14	58	0	0
268387		$C_{15}H_{25}NO_4$	283.3633	16	19	0	0

Abbildung 3.46: Abfrage der Summenformel $C_{15}H_{25}NO_4$ in Chempider zur Bestimmung von chemischen Strukturen

Die Eingrenzung von Strukturvorschlägen über eine Sortierung nach Literaturzitaten erwies sich als sehr erfolgreiche Herangehensweise. Zur Bestätigung der ermittelten Strukturvorschläge aus chemischen Datenbanken sind zusätzliche MS/MS-Daten notwendig, um die vorgeschlagene Verbindung mit Hilfe von computerunterstützter Fragmentierung oder Spektrenbibliotheken einzugrenzen oder zu identifizieren. Hierzu wurden von den zuvor berechneten Summenformeln Massenspektren gemessen, um Strukturinformationen über die charakteristischen Fragmente zu erhalten. Die Abbildung 3.47 zeigt das gemessene MS/MS-Spektrum für die Summenformel $C_{15}H_{23}N_3O_4S$ (m/z 342,1482 bei 20 eV). Das gemessene Fragmentierungs-Spektrum zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Bibliotheksspektrum (LC-MS Forensic/Toxicology Accurate Mass Library, Agilent). Der mit der chemischen Datenbank ermittelte Strukturvorschlag für das Neuroleptikum Sulpirid konnte somit über das MS/MS-Spektrum mit hoher Wahrscheinlichkeit bestätigt und identifiziert werden.

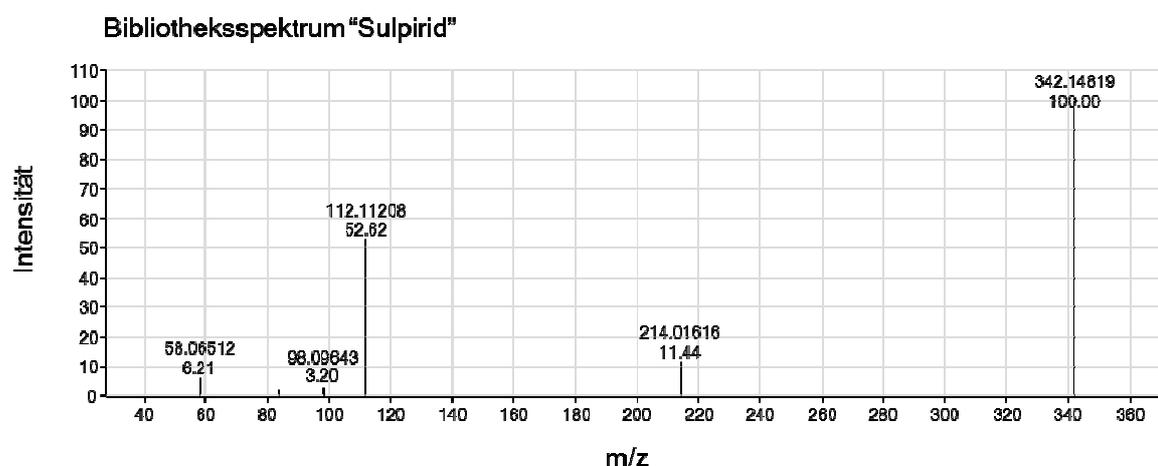
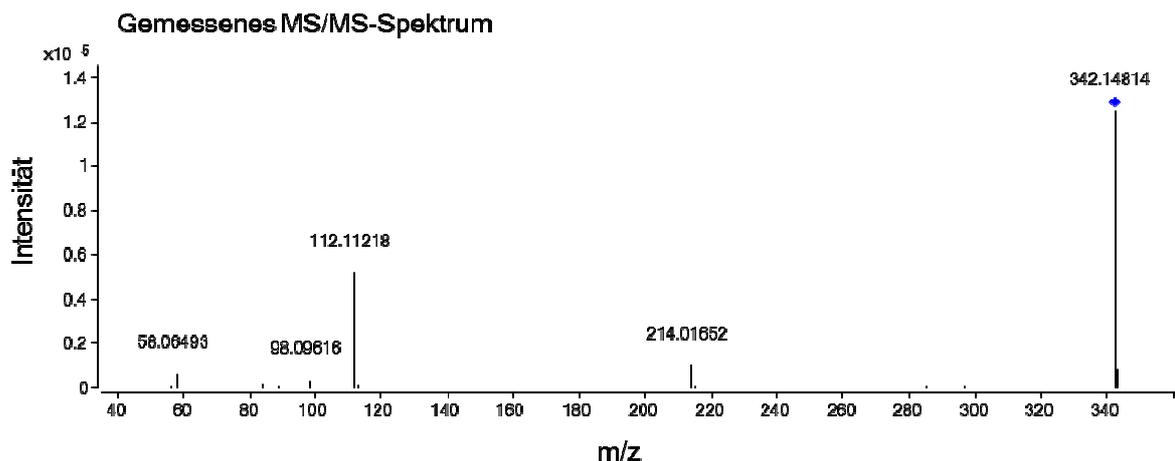


Abbildung 3.47: Vergleich des gemessenen MS/MS Spektrums mit dem Spektrum für Sulpirid aus der Forensisch-Toxikologischen Spektrenbibliothek der Firma Agilent.

Das Fragment-Spektrum der Verbindung mit der Summenformel $C_{15}H_{25}NO_4$ (m/z 284,1856) konnte ebenfalls durch den Vergleich des gemessenen MS/MS-Spektrums mit dem Bibliotheksspektrum bestätigt werden (Abbildung 3.48). Hierbei konnte ein Metabolit des Betablockers Metoprolol identifiziert werden. Metoprolol selbst wurde bereits über das Non-Target-Screening identifiziert und ist ebenfalls im Klärschlamm vorhanden. Hydroxymetoprolol ist ein bekannter Humanmetabolit und wurde bereits in Küstengewässern und im Flusswasser nachgewiesen (Baranowska et al., 2009, Zedda et al. 2013). Der Metabolit wurde ebenfalls im Zulauf detektiert und könnte somit über diesen Weg in den Klärschlamm gelangt sein. Es ist aber nicht auszuschließen, dass Hydroxymetoprolol auch durch Bioabbau in der Kläranlage selbst gebildet wird. Bislang ist nur sehr wenig über die hier mittels Non-Target-Screening gefunden Verbindungen bekannt.

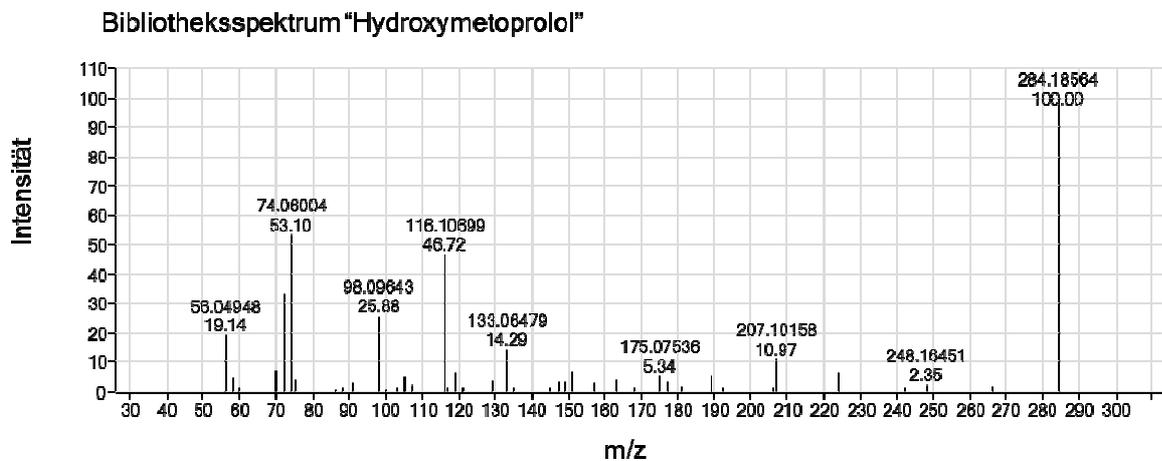
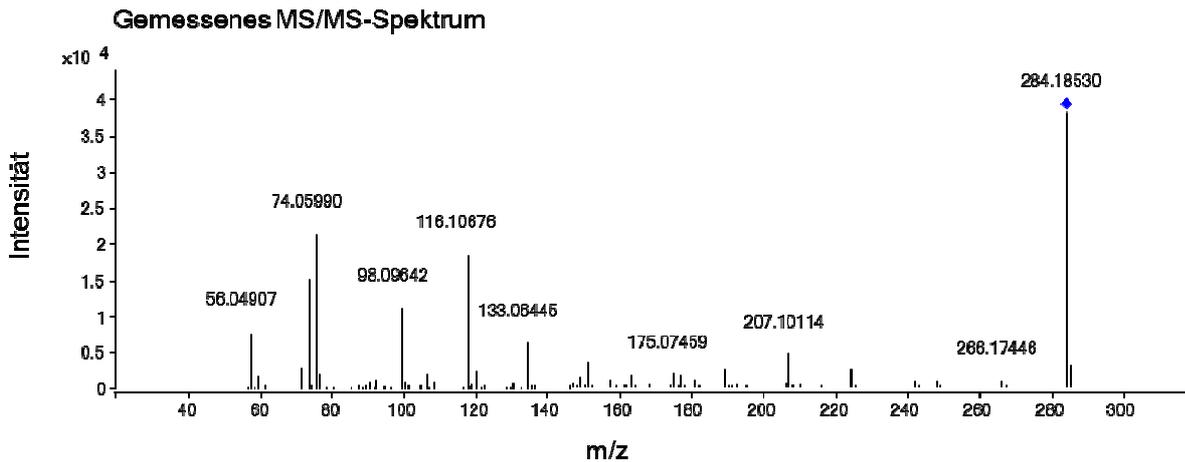


Abbildung 3.48: Vergleich des gemessenen MS/MS Spektrums mit dem Spektrum für Hydroxymetoprolol aus der Forensisch-Toxikologischen Spektrenbibliothek der Firma Agilent.

Um ein umfassenderes Bild über das Vorkommen von organischen Spurenschadstoffen in den verschiedenen Kläranlagen und Klärschlämmen zu erhalten wurden die Zuläufe, Abläufe, Säuleneluate und die Klärschlammextrakte der Kläranlagen A, B, C, D und E über die Signale bestehend aus akkuraten Massen und Retentionszeiten mit einer hauseigenen chemischen Datenbank verglichen, welche die exakten Massen und Summenformeln von 463 Umweltkontaminanten enthält (Pflanzenschutzmittel, Biozide, Hormone, Arzneimittel, Tenside, Kosmetika, Flammschutzmittel und Metaboliten). In einem Arbeitsschritt wurde hierbei der gemessenen Masse eine Summenformel zugeordnet und eine mögliche Verbindung vorgeschlagen. Die Ergebnisse wurden über die Massenabweichung der gemessenen akkuraten und der theoretischen exakten Massen sowie über Score-Werte für die Übereinstimmung des theoretischen und gemessenen Isotopenmusters beurteilt. Für die vorläufige Identifizierung der in den Proben enthaltenen organischen Verbindungen wurde ein Score für die Übereinstimmung des Isotopenmusters von größer als 80 und eine Massengenauigkeit von besser als 5 ppm zugrunde gelegt. Für die Bestätigung einzelner Verbindungen über die Massenfragmente und/oder die Retentionszeiten wurde eine Spektrenbibliothek der Firma Agilent (LC-MS Forensic/Toxicology Accurate Mass Library) oder ein Referenzstandard hinzugezogen.

In Tabelle 3.7 sind die Ergebnisse des Schadstoff-Screenings für die Kläranlagen A, B, C, D und E zusammengefasst. In der untersuchten Asche und im MAP wurden keine dieser Substanzen nachgewiesen. Über das Screening konnten insgesamt 45 Verbindungen unterschiedlicher Substanzklassen vorgeschlagen bzw. identifiziert werden.

Darunter sind verschiedene Arzneimittel und deren Metabolite, Röntgenkontrastmittel, Biozide, Tenside, Korrosions-, Pflanzen- und Flammenschutzmittel. Die meisten Verbindungen wurden in den Kläranlagen A, D und E nachgewiesen. Diese Kläranlagen haben im Vergleich zu den Kläranlagen B und C höhere Einwohnerwerte (siehe Tabelle 2.1). Einzelne Verbindungen, wie das leicht abbaubare Koffein waren im Ablauf der Kläranlagen nicht mehr nachweisbar.

Die meisten Verbindungen wurden ebenfalls im Ablauf der Kläranlage detektiert und wurden bereits im Rahmen von EU-Monitoring-Programmen im Ablauf von Kläranlagen und in Flüssen nachgewiesen (Loos, et al., 2013; Loos, et al., 2009). In den wässrigen Eluaten der Säulenversuche wurden verschiedene Substanzklassen gemessen. Hierzu zählen die Arzneimittel Carbamazepin, Diclofenac, Tamoxifen, Lamotrigin, Metoprolol, Losartan, die Metabolite 4-Acetamidoantipyrin, 4-Formylaminoantipyrin, das Korrosionsschutzmittel 5-Methyl-2H-benzotriazol, das Biozid Methylisothiazolinon (MIT), die perfluorierten Tenside Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) und Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), das Pflanzenschutzmittel Terbutryn und das Flammenschutzmittel Tris-(2-butoxyethyl)phosphat. Hiervon konnten Carbamazepin, Diclofenac, Lamotrigin, Metoprolol, PFOS, PFBS, Terbutryn und Tris-(2-butoxyethyl)phosphat über die Verwendung von Spektrenbibliotheken und Referenzsubstanzen vorläufig und eindeutig identifiziert werden. Substanzen die in den wässrigen Eluaten und in den Extrakten gemessen wurden, weisen einen Adsorptionskoeffizienten (K_{oc}) von 10^3 - 10^6 auf (siehe Anhang B, Tabelle B-15) und sind damit als moderat bis stark an Klärschlamm adsorbierbar.

Als besonders persistent gelten die Stoffe Carbamazepin und die perfluorierten Tenside PFOS und PFBS. Carbamazepin wird weder in Kläranlagen noch im Untergrund und Uferfiltrat nennenswert abgebaut bzw. durch Adsorption zurückgehalten. Es verfügt damit über eine hohe Persistenz in der aquatischen Umwelt (Umweltbundesamt 2006). Perfluorierte Tenside (PFT) sind synthetisch hergestellte, persistente organische Chemikalien die in der Natur nicht vorkommen. PFT werden häufig bei galvanischen Prozessen in der Industrie eingesetzt. In Konsumgütern werden PFT für Textilien, Kleidung oder Verpackungsmaterialien verwendet, da sie schmutz-, farb-, fett-, öl- und wasserabweisend sind. Aufgrund der besonderen Stabilität der C-F-Bindung sind PFT chemisch, thermisch und elektrochemisch sehr stabil. Diese Eigenschaften verleihen dieser Stoffgruppe eine hohe Stabilität in technischen Prozessen die einhergeht mit einer besonderen Persistenz in der Umwelt. PFOS hat einen ähnlichen Dampfdruck wie PCB-153 und DDT, weist aber eine weit höhere Wasserlöslichkeit auf (300-600 mg/L). Damit ist eine Ausbreitung ausschließlich über den Wasserpfad und Akkumulation im Klärschlamm zu erwarten. Im Mai 2009 wurde PFOS in den Anhang B der Stockholm Konvention für persistente organische Schadstoffe aufgenommen. Erst Ende 2006 wurden auf europäischer Ebene erste Maßnahmen zur Einschränkung des Einsatzes bestimmter PFT auf der Grundlage einer Risikobewertung getroffen. Im August 2013 wurde PFOS seitens der EU-

Kommission als Stoff in die EU-weite Liste der Prioritären Stoffe aufgenommen (2013/39/EU) (<http://www.umwelt.nrw.de/umwelt/pft/>).

Eine Quantifizierung der identifizierten Verbindungen wurde aufgrund der starken Signalunterdrückung durch die Probenmatrix bei der Elektrosprayionisation erschwert. Zur Abschätzung der Konzentration wurde ein aufwendiges Standardadditionsverfahren verwendet und am Beispiel von Carbamazepin und Lamotrigin durchgeführt. Die Quantifizierung erfolgte hierbei über eine Mehrfachstockung mit definierten Mengen des zu untersuchenden Analyten. Für die Arzneimittel Lamotrigin und Carbamazepin wurden dabei im Säuleneluat (WF2) des Klärschlammes der KA D mobilisierbare Mengen von 2 und 5 µg/kg TS ermittelt. Dies würde einem Austrag dieser Arzneimittel von etwa 3 mg und 8 mg pro Hektar und Jahr entsprechen, wenn man von einer maximalen Aufbringungsmenge von 5 Tonnen Klärschlamm pro Hektar innerhalb von 3 Jahren ausgeht. Bei der Vielzahl der nachgewiesenen Stoffe kann man selbst bei vorsichtiger Schätzung von 100 Verbindungen ausgehen, die in ähnlich hohen Konzentrationen vorliegen und sich ähnlich verhalten wie die beiden Arzneimittel Carbamazepin und Lamotrigin. Für dieses Szenario könnte man eine ausgetragene Stoffmenge von 300 mg bzw. 800 mg pro Hektar und Jahr für diese 100 Verbindungen abschätzen.

Tabelle 3.7: Zusammenfassung der Ergebnisse des Non-Target-Screenings zur Identifizierung von organischen Schadstoffen im Zulauf, im Ablauf, im Klärschlamm (USE) und im wässrigen Säuleneluat (SV) der untersuchten Kläranlagen A, B, C, D und E (○ = nachgewiesen; – = nicht nachgewiesen; × = Bestätigung)

Nr.	Kläranlage	Substanz ¹⁾	Art der Substanz ²⁾	Mögliche Kontaminanten				Identifizierung		
				Zulauf	Ablauf	SV (WF2,5,10,15)	USE ³⁾	Spektrren- bibliothek	Referenz- substanz	Identifikations- punkte ⁴⁾
1	A,B,C,D,E	Theophyllin	Naturstoff	○	–	–	–	–	–	3
2	A,D,E	2-(Methylthio)-benzothiazol	Vulkanis.	○	–	–	–	–	–	3
3	A,B,C,D,E	PBS	UV-Filter	○	○	–	–	–	–	3
4	B,C,D,E	4-Acetamidoantipyrin	Metabolit	○	○	○	○	–	–	3
5	A,B,C,D,E	4-Aminophenol	Industriechemikalie	○	○	○	○	–	–	3
6	A,B,C,D,E	4-Formylaminoantipyrin	Metabolit	○	○	○	○	–	–	3
7	A,C,D,E	5-Methyl-2H-benzotriazol	Korrosionsschutz	○	○	○	○	–	–	3
8	A,D,E	Adrafinil	Arzneimittel	○	–	–	○	–	–	3
9	A,C,D,E	Benzothiazol-2-sulfonsäure	Vulkanis.	○	○	–	–	–	–	3
10	A,C,D,E	Bezafibrat	Arzneimittel	○	○	–	–	–	×	5
11	A,B,C,D,E	Bisoprolol	Arzneimittel	○	○	–	–	–	×	5
12	A,B,C,D,E	Koffein	Naturstoff	○	○	–	–	×	–	4
13	A,B,C,D,E	Carbamazepin	Arzneimittel	○	○	○	○	×	×	6
14	A,C,D,E	Carbamazepin-Epoxid	Metabolit	○	○	–	–	–	–	3
15	C,D,E	Clopidogrel	Arzneimittel	○	○	–	–	–	×	5
16	D,E	Cloxacillin	Arzneimittel	○	○	–	–	–	–	3
17	C,E	Cytarabin	Arzneimittel	○	○	–	–	–	–	3
18	D,E	Danofloxacin	Arzneimittel	○	○	–	–	–	–	3
19	A,B,C,D,E	Diclofenac	Arzneimittel	○	○	○	○	–	×	5
20	D	Digoxigenin	Naturstoff	○	○	–	–	–	–	3
21	C,D,E	Gemfibrozil	Arzneimittel	○	○	–	–	–	–	3
22	A,C,D,E	Iomeprol	RKM	○	○	–	–	×	–	4
23	A,B,C,D,E	Isoquinolon	Industriechemikalie	○	○	–	–	–	–	3
24	A,B,C,D,E	Lamotrigin	Arzneimittel	○	○	○	○	×	×	6

Nr.	Kläranlage	Substanz ¹⁾	Art der Substanz ²⁾	Mögliche Kontaminanten				Identifizierung		
				Zulauf	Ablauf	SV (WF2,5,10,15)	USE ³⁾	Spektrren- bibliothek	Referenz- substanz	Identifikations- punkte ⁴⁾
25	A,B,C,D,E	Lidocain	Betäubungsmittel	○	○	-	-	×	-	4
26	C,D,E	Lincomycin	Arzneimittel	○	○	-	-	-	-	3
27	A,C,D,E	Losartan	Arzneimittel	○	○	○	○	-	-	3
28	A,B,C,D,E	Metformin	Arzneimittel	○	○	-	-	×	×	6
29	B,C,D,E	Methotrexat	Arzneimittel	○	○	-	-	-	-	3
30	A,D,E	Methylisothiazolinon (MIT)	Biozid	○	○	○	○	-	-	3
31	A,B,C,D,E	Metoprolol	Arzneimittel	○	○	○	○	×	×	6
32	D,E	Modafinil	Arzneimittel	○	-	-	-	-	-	3
33	A,B,C,D,E	N,N-Diethyl-m-toluamid (DEET)	Insektizid	○	○	-	-	×	×	6
34	A,D,E	Nadolol	Arzneimittel	○	-	-	-	-	-	3
35	A,B,C,D,E	Nicotin	Naturstoff	○	○	-	-	-	-	3
36	B,C,D,E	Perfluorooctansulfonsäure	PFT	○	○	○	○	-	×	5
37	B,C,D,E	Perfluorbutansulfonsäure	PFT	○	○	○	○	-	×	5
38	D	Progesteron	Hormon	○	-	-	-	-	-	3
39	A,C,D,E	Skatol	Naturstoff	○	○	○	○	-	-	3
40	A,B,C,D,E	Tamoxifen	Arzneimittel	○	○	○	○	-	-	3
41	D,E	Terbutryn	Herbizid	○	○	○	○	×	-	4
42	C,D,E	Thiabendazol	Fungizid	○	○	-	○	-	×	5
43	C,D,E	Triethylcitrat	Weichmacher	○	○	-	-	-	-	3
44	D,E	Triphenylphosphat	Weichmacher/FSM	○	-	-	-	-	-	3
45	A,C,D,E	Tris-(2-butoxyethyl)phosphat	Weichmacher/FSM	○	○	○	○	-	×	5

¹⁾ PBS 2-Phenyl-1H-benzimidazol-5-sulfonsäure; ²⁾ Vulkanis.: Vulkanisierungshilfsmittel; PFT: Perfluoriertes Tensid; FSM: Flammschutzmittel; ³⁾ Bestimmt im Ultraschallextrakt der Kläranlage D, ⁴⁾ Identifikationspunkte: 3 = mögliche Verbindung; 4 = vorläufig identifiziert; >4 = eindeutig identifiziert.

4. Zusammenfassung und Bewertung

In einem Non-Target-Ansatz wurde eine umfassende Analyse eines sehr breiten Substanzspektrums durchgeführt. Mit einer generischen Messmethode wurden alle mit Elektrosprayionisation erfassbaren Analyten über die hochauflösende Massenspektrometrie detektiert. Aus dieser Vorgehensweise resultieren Datensätze mit mehreren Tausend Verbindungen. Am Beispiel der Kläranlage D mit den höchsten Einwohnerwerten wurden die Signale bestehend aus akkuraten Massen und Retentionszeiten einer Datenanalyse unterzogen, um Unterschiede und Zusammenhänge zwischen dem Zulauf, dem Ablauf, dem Klärschlamm und den wässrigen Eluaten des Klärschlammes zu untersuchen. Hierbei wurde über das Non-Target-Screening eine Summe von etwa 20000 Non-Target-Substanzen im Zulauf gemessen wovon etwa 3000 Verbindungen auch im Ablauf zu finden waren. Anhand einer Auswertung der Häufigkeitsverteilung der gemessenen Substanzmassen und Retentionszeiten konnte gezeigt werden, dass die Intensität der Substanzen vom Zulauf zum Ablauf insgesamt abnimmt und vor allem unpolare Moleküle und Substanzen mit höheren Molmassen durch den Kläranlagenprozess abgebaut bzw. entfernt werden.

Etwa 40-60% der Substanzen, die mit dem Zulauf in die Kläranlage gelangt sind, waren auch im KS und in den wässrigen Eluaten der Säulenversuche nachweisbar. Der Anteil wässrig eluierbarer Verbindungen lag bei der Kläranlage A, in deren Prozess Aktivkohle eingesetzt wurde, mit etwa 40% höher als bei den KA C, D und E (20-30%). Dies zeigte ein Vergleich der jeweils gemeinsam in den Zuläufen, den Säuleneluaten und den Klärschlamm-Extrakten auftretenden Verbindungen.

Im Verlauf der Säulenversuchen zeigte sich mit zunehmendem Wasser-zu-Feststoff-Verhältnis (WF) ein deutliches Abklingverhalten im wässrigen Säuleneluat. Hierbei nahm sowohl die Peakintensität als auch die Anzahl der Non-Target-Komponenten mit zunehmenden WF ab. Das Ergebnis zeigt aber auch, dass die Substanzen über einen längeren Zeitraum aus dem Klärschlamm eluiert werden können.

Insgesamt wurden 45 Verbindungen unterschiedlicher Substanzklassen im Zu- und Ablauf der Kläranlagen A, B, C, D und E vorläufig identifiziert, wovon 14 Substanzen mittels Spektrenbibliotheken und Referenzsubstanzen bestätigt wurden. In den wässrigen Eluaten der Säulenversuche wurden Substanzen unterschiedlicher Substanzklassen nachgewiesen. Hierzu zählen die Arzneimittel Carbamazepin, Diclofenac, Tamoxifen, Lamotrigin, Metoprolol und Losartan, die Metabolite 4-Acetamidoantipyrin und 4-Formylaminoantipyrin, das Korrosionsschutzmittel 5-Methyl-2H-benzotriazol, das Biozid Methylisothiazolinon (MIT), die perfluorierten Tenside Perfluoroctansulfonsäure (PFOS) und Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), das Pflanzenschutzmittel Terbutryn und das Flammschutzmittel Tris-(2-butoxyethyl)phosphat. Hiervon konnte Carbamazepin, Diclofenac, Lamotrigin, Metoprolol, PFOS, PFBS, Terbutryn und Tris-(2-butoxyethyl)phosphat über die Verwendung von Spektrenbibliotheken und Referenzsubstanzen eindeutig identifiziert werden. Substanzen, die in den wässrigen Eluaten der Säulenversuche nachgewiesen wurden, weisen einen Adsorptionkoeffizienten (K_{oc}) von $10^3 - 10^6$ auf (siehe Anhang B, Tabelle B-15) und sind damit moderat bis stark an Klärschlamm adsorbierbar. Zusätzlich konnte das Neuroleptikum

Sulpirid und ein Metabolit des Betablockers Metoprolol im Säuleneluat der KA D identifiziert werden. Über deren Vorkommen im Klärschlamm und Verhalten in der Umwelt ist bisher nur wenig bekannt. In der untersuchten Verbrennungsgasche und im MAP konnten keine dieser Substanzen nachgewiesen werden.

Für die Arzneimittel Lamotrigin und Carbamazepin wurden im Säuleneluat (WF2) des Klärschlammes der KA D mobilisierbare Frachten von 2 und 5 µg/kg TS ermittelt. Dies würde einem Austrag dieser Arzneimittel von etwa 3 mg und 8 mg pro Hektar und Jahr entsprechen, wenn man von einer maximalen Aufbringungsmenge von 5 Tonnen Klärschlamm pro Hektar innerhalb von 3 Jahren ausgeht. Bei der Vielzahl der nachgewiesenen Stoffe kann man selbst bei vorsichtiger Schätzung von 100 Verbindungen ausgehen, die in ähnlich hohen Konzentrationen im Eluat vorliegen und sich ähnlich verhalten wie die beiden Arzneimittel Carbamazepin und Lamotrigin. Für dieses Szenario könnte man eine ausgetragene Stoffmenge von insgesamt 300 mg bis 800 mg pro Hektar und Jahr für diese 100 Verbindungen abschätzen.

Darüberhinaus haben die Ergebnisse des GC/MS-Screenings gezeigt, dass in den Säuleneluaten der Klärschlämme eine Vielzahl von Verbindungen auftreten, die sich chromatographisch nicht vollständig trennen lassen. Nur wenige Stoffe konnten sicher identifiziert werden. Einzelne Substanzen wie Galaxolid, eine polyzyklische Moschusverbindung, konnten anhand der NIST-Spektrenbibliothek identifiziert werden. Von den sicher identifizierten Substanzen in den Klärschlammeluaten, die in höherer Konzentration auftreten, ist vor allem Indol für den Eintrag in das aquatische Ökosystem als sehr bedenklich anzusehen. In der Einstufung gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 ist neben der akuten Toxizität (H302 und H311) vor allem die akute aquatische Toxizität (Kategorie 1, H400) von Bedeutung.

Für die Beurteilung der Relevanz der nachgewiesenen PAK sind die Geringfügigkeitschwellenwerte (GFS) der LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) heranzuziehen. So wurden in einigen Eluaten der untersuchten Klärschlämme die GFS für Anthracen, Fluoranthen, Benzo(b)fluoranthen/ Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Indeno(1,2,3-c,d)pyren, Dibenz(a,h)anthracen und Benzo(g,h,i)perylen zum Teil deutlich überschritten (siehe Tabellen B-11 und B-12 im Anhang). In den Eluaten der Kläranlage E wurde Fluoranthen bei WF 2 mit 0,64 µg/L bestimmt. Der GFS-Wert von 0,025 µg/L für Fluoranthen wurde mit 0,24 µg/L bei WF 15 immer noch fast um das zehnfache überschritten.

Die Ergebnisse zu den Schwermetall-Untersuchungen haben gezeigt, dass Arsen (Abb. 3.12), Kupfer (Abb. 3.15) und Nickel (Abb. 3.16) in deutlich höheren Konzentrationen eluiert werden, als es nach der LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) für den Eintrag ins Grundwasser zulässig ist. So wurde in dem Klärschlammeluat WF 5 der Kläranlage D ein Arsengehalt von 100 µg/L gefunden. Ein Arsenwert von 34 µg/L bei WF 15 liegt noch deutlich über dem GFS-Wert von 10 µg/L. Für Uran gibt es keinen von der LAWA festgelegten GFS. Mit bis zu 40 µg/L sind die Urangelhalte aber als sehr hoch einzustufen.

Zusammenfassend zeigt die Vielzahl der anorganischen und organischen Stoffe, die im Klärschlamm und im wässrigen Eluat nachweisbar sind, den Charakter des Klärschlammes als Schadstoffsenske im Abwasserreinigungsprozess. Neben den zum Teil als bedenklich

einzustufenden Schwermetallen und organischen Stoffen, sind ein Großteil der heute im Fokus stehenden organischen Verbindungen aus dem Bereich der Pharmaka, Haushalts- und Industriechemikalien bisher weder geregelt noch ausreichend in ihrem Umweltverhalten, wie Persistenz, Toxizität, Bioakkumulierbarkeit und Mobilität, charakterisiert. Wie die Ergebnisse des Non-Target-Ansatzes zeigen, konnte ein Großteil der Verbindungen bisher noch nicht identifiziert werden und ist damit auch nicht bewertbar. Dies deutet auf ein noch erhebliches Schadstoffpotential im Klärschlamm und in dem durch Regen auswaschbaren Anteil hin, wenn Klärschlamm als Dünger in der Landwirtschaft eingesetzt wird. Neben der Freisetzung und damit der Verteilung der Schadstoffe in der Umwelt fehlen Daten zu Anreicherung und Verhalten im Boden und damit zu langfristigen Auswirkungen auf das Ökosystem Boden (z.B. mikrobielle Gemeinschaften), zur Aufnahme in Nahrungs- oder Futterpflanzen und damit der Wiedereinschleusung der Schadstoffe in den Kreislauf, sowie zur langfristigen Beeinträchtigung der Grundwasserqualität. Viele offene Fragen und schwer einzuschätzende Risiken stehen bei der Klärschlammausbringung auf landwirtschaftlichen Flächen einem fraglichen Nutzen als Nährstoffquelle gegenüber. Deshalb sollte im Sinne des Vorsorgeprinzips und zur Vermeidung schwer einzuschätzender, langfristiger Risiken, die mit der Ausbringung von Klärschlamm verbunden sind, eine fachgerechte Entsorgung z.B. durch thermische Verwertung von Klärschlamm und die nahezu schadstofffreie Rückführung des wertvollen Rohstoffs Phosphat aus Abwasser und Klärschlamm bevorzugt werden.

5. Literatur

AbfKlärV: Klärschlammverordnung - Bürgerliches Gesetzbuch in der Fassung der Bekanntmachung vom 15. April 1992 (BGBl. I S. 912), die zuletzt durch Artikel 5 Absatz 12 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212) geändert worden ist.

Baranowska, I. and Wilczek, A. (2009) Simultaneous RP-HPLC Determination of Sotalol, Metoprolol, alpha-Hydroxymetoprolol, Paracetamol and Its Glucuronide and Sulfate Metabolites in Human Urine. *Anal. Sci.* 25(6):769-772.

BBodSchV: Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 16. Juli 1999. Bundesgesetzblatt Jahrgang 1999, Teil I Nr.36, S. 1554-1682.

BMU, 2012: 2. Arbeitsentwurf der Mantelverordnung. Bundesministerium für Umwelt, 31.10.2012, www.BMU.de.

Delschen, T., Barkowski, D, Hachen, J., Jungmann , A., Leuchs, W., Pape, R., Raecke, F., Schroers, S., Susset, B. (2007) Bodenbelastungen nach Aufbringung PFT-haltiger Abfälle in Nordrhein-Westfalen. *Bodenschutz* 1, 2010.

Delay, M. Lager, T., Schulz, H.D., Frimmel, F.H. (2007) Comparison of leaching tests to determine and quantify the release of inorganic contaminants in demolition waste. *Waste Management* 27, 248–255.

DIN 19528 (2009): DIN 19528 "Elution von Feststoffen - Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen", Beuth Verlag, Berlin.

Dreher, P., Fuhrmann, P. (2008) Risiko bodenbezogene Klärschlammverwertung. , *MüllMagazin* 3, 12-15.

Giesy, J.P. and Kannan, K. (2002) Perfluorochemical surfactants in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 36(7):146A-152A.

Grathwohl, P., Susset, B. (2009) Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests: theory and data. *Waste Manag.* 29, 2681–2688.

Grathwohl, P., Susset, B. (2001): Sickerwasserprognose für organische Schadstoffe Grundlagen und Stand der Forschung.- altlasten spektrum, 6, 285- 293.

Henzler, R.; Grathwohl, P. (2005): Elutionsverfahren zur Ermittlung der Quellstärke im Rahmen einer Sickerwasserprognose – Durchführung und Interpretation der Ergebnisse.- Altlastenspektrum 6, 323-330.

Kalbe, u., Berger, W., Eckardt, J., Christoph, G. (2006): Abschlussbericht zum FuE-Vorhaben „Laborvergleichsuntersuchungen SiWAP“, Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM).

Kalbe, U., Berger, W., Eckardt, J., Simon, F.-G., Christoph, G. (2007) Results of interlaboratory comparisons of column percolation tests. *J. Hazard. Mat.* 148, 714–72.

Kalbe, U., Berger, W., Eckardt, J., Simon, F.-G. (2008) Evaluation of leaching and extraction procedures for soil and waste. *Waste Manag.*, 28, 1027 – 1038.

LAWA (2004): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), ISBN 978-3-88961-250-2.

Loos, R., et al. (2013) EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 47(17), 6475-6487.

Loos, R., et al. (2009) EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environ. Pollut.* 157(2), 561-568.

Susset, B., Leuchs, W., Grathwohl, P. (2011) Leaching standards for mineral recycling materials – A harmonized regulatory concept for the upcoming German Recycling Decree. *Waste Manag.* 31, 201-214.

Susset, B., Leuchs, W. (2008) Stofffreisetzung aus mineralischen Ersatzbaustoffen und Böden - Ermittlung der Quellstärke-Entwicklung und des Rückhalte- und/oder Abbaupotentials mittels Freilandlysometern und Laborelutionsmethoden. Abschlussbericht des Landesamts für Natur Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, Teilprojekt 02WP0286 im BMBF-F&E-Vorhaben „Sickerwasserprognose“. Technische Informationsbibliothek, Universitätsbibliothek Hannover (TIB/UB), <http://www.tib.uni-hannover.de>.

Susset, B. (2004) Materialuntersuchungen und Modellierungen zur Unterscheidung Ungleichgewicht/Gleichgewicht in Säulenversuchen zur Sickerwasserprognose für organische Schadstoffe, *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten TGA* 74, 112 S.

Ternes, T.A., Kreckel, P. and Mueller, J. (1999) Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - II. Aerobic batch experiments with activated sludge. *Sci. Total Environ.* 225(1-2),91-99.

Umweltbundesamt (2006), Carbamazepin und Koffein – Potenzielle Screeningparameter für Verunreinigungen des Grundwassers durch kommunales Abwasser?, <http://www.umweltbundesamt.at>.

Umweltbundesamt (2012), Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland, <http://www.umweltbundesamt.de>.

Zedda, M., Zwiener, C. (2013) Metabolitenscreening in Umweltproben mit LC-Q-TOF und Elektrochemie-Massenspektrometrie, *Umweltchem. Ökotox.*, 3, 63-67.

Zedda, M., Zwiener, C. (2012) Is Nontarget Screening of Emerging Contaminants by Lc-Hrms Successful? A Plea for Compound Libraries and Computer Tools. *Anal. Bioanal. Chem.* 403(9), 2493-2502.

Zuloaga, O., et al. (2012) Overview of extraction, clean-up and detection techniques for the determination of organic pollutants in sewage sludge: A review. *Anal. Chim. Acta* 736, 7-29.

Anhang A

Material und Methoden

A-1 Proben

Die Klärschlämme, die im Labor untersucht werden sollten, waren nach der mechanischen Entwässerung entnommen. Die Schlämme hatten jedoch immer noch Wassergehalte von 60 bis 80 %. Neben den Schlammproben wurden jeweils auch zwei Wasserproben aus den Kläranlagen untersucht. Hierbei handelt es sich um volumenstromabhängige Mischproben. Eine Wasserprobe wurde aus dem Zulauf der Kläranlagen, nach der Vorklärung entnommen und die zweite Probe aus dem Ablauf der Kläranlagen.

Neben den fünf Klärschlämmen sollten auch ein Phosphor-Recyclat sowie eine Asche aus der Klärschlammverbrennung untersucht werden. Das Phosphor-Recyclat, auch MAP (Magnesium-Ammonium-Phosphat), entstammt einer MAP-Pilotanlage. Die Asche stammt aus einer Klärschlammverbrennungsanlage. Es handelt sich hierbei um ein Gemisch aus Kessel- und Flugasche. Aus den Aschegemischen, die während einer Woche anfielen, wurde eine Mischprobe aus gleichen Gewichtsanteilen hergestellt.

A-2 Säulenversuche

Die Säulenversuche wurden gemäß DIN 19528 (2009) durchgeführt. Die Klärschlämme wurden einer Perkolatation mit Wasser im wassergesättigten Aufwärtsstrom ausgesetzt (vgl. Abb. A.1). Der kontinuierliche vertikale Aufwärtsstrom erlaubt eine Elution unter wassergesättigten Bedingungen, so dass Lufteinschlüsse weitgehend vermieden werden. Die Versuchsbedingungen, insbesondere die Fließrate des Elutionsmittels und die resultierende Kontaktzeit sind so gewählt, dass anhand der Ergebnisse bewertet werden kann, welche Bestandteile einem raschen Auswaschungsverhalten unterliegen (Lösung) und welche Bestandteile unter dem Einfluss einer Wechselwirkung mit der Matrix freigesetzt werden (Sorption). Im unteren und oberen Abschnitt der Säule ist eine Schicht eines feinkörnigen, nicht reaktionsfähigen Materials eingebracht (hier: gereinigter Quarzsand), um eine gleichmäßige An- und Abströmung des Wassers über die gesamte Breite der Säule sicherzustellen und das Eluat vorzufiltrieren.

Bei den zu untersuchenden Klärschlämmen handelt es sich um sehr feinkörniges, bindiges Material, das kaum wasserdurchlässig ist. Um ein solch schwer perkulierbares Material in einem Säulenversuch untersuchen zu können, muss es nach DIN 19528 zuvor mit Quarzsand gemischt werden.

Für die hier durchgeführten Laborversuche wurden die Klärschlämme mit Wassergehalten bis zu 77% mit gereinigtem nassen Quarzsand in einem Verhältnis gemischt, dass ein Trockenschlammanteil von 10 % vorlag. Auch die feine Klärschlammasche und das feinkörnige MAP (Magnesium-Ammonium-Phosphat) wurden im gleichen Verhältnis mit Quarzsand vermischt. Der Quarzsand war zuvor abwechselnd mit Aceton und Reinstwasser von störenden organischen Substanzen und Trübstoffen gereinigt worden.

In einer Quarzschüssel (für die Metallanalysen) bzw. Edelstahlschüsseln für die anderen Analysen wurden diese Mischungen ca. zwei Tage an der Luft getrocknet und mehrmals gerührt, bis sich ein rieselfähiges, noch leicht feuchtes Gemisch bildete das in die Glas-säulen eingebaut wurde.

Die Klärschlammasche und MAP-Probe (MagnesiumAmmoniumPhosphat) wurden mit feuchtem Quarzsand gemischt und dann wie die Klärschlämme weiter behandelt.

Die Einbaumächtigkeit des Untersuchungsmaterials in den Säulen betrug 27 cm. Nach Einbau wurde das Material innerhalb von 5 Stunden aufgesättigt. Nach Aufsättigung wird der Eluent im Aufwärtsstrom einer Fließrate durch die Säule perkoliert, so dass sich eine Kontaktzeit des Perkolates mit dem Untersuchungsmaterial von mindestens 5 Stunden einstellen kann. Die Kontaktzeiten des In-situ-Sickerwassers liegen in der Regel noch wesentlich höher. Stellt sich also im Säulenversuch ein Gleichgewicht ein, kann in der Regel davon ausgegangen werden, dass der Gleichgewichtszustand im In-situ-Sickerwasser erreicht wird (Henzler & Grathwohl, 2005). Die detaillierten Versuchsbedingungen sind in den Tabellen A-1 bis A-7 zu finden. Bis zu welchem Wasser/Feststoff-Verhältnis bzw. über welchen Versuchszeitraum perkoliert wird, richtet sich nach der Fragestellung. DIN 19528 legt hierfür ein Probenahmemuster fest, dass in Verbindung mit einem Regelwerk wie z.B. der geplanten ErsatzbaustoffV des Bundes im Rahmen einer Güteüberwachung einzuhalten ist. Für spezielle Fragestellungen kann es nach DIN 19528 sinnvoll sein, die Entnahmefrequenz zeitlich enger zu setzen oder zur Langzeitbeobachtung spätere Entnahmen zu weiteren WF-Verhältnissen einzufügen. Aufgrund der geringen eingebauten Mengen der Klärschlammproben wurden abweichend von DIN 19528 bei den WF von 2, 5, 10, 15 L/kg Eluate beprobt. Damit wird eine mittelfristige und langzeitliche Prognose ermöglicht. Die genauen WF-Verhältnisse die einzelnen Säulenversuche sind in Tabelle A-8 aufgelistet.

Tabelle A-1: Versuchsbedingungen für den Säulenversuch mit der Klärschlammprobe aus der Kläranlage A.

Kläranlage A		KS-A-1	KS-A-2	KS-A-3	KS-A-4	KS-A-5
Versuchsstart	Datum	18.09.13	18.09.13	18.09.13	18.09.13	18.09.13
	Uhrzeit	07:39	07:39	07:39	07:39	07:39
Versuchsende	Datum	18.09.13	18.09.13	18.09.13	18.09.13	18.09.13
	Uhrzeit	23:25	23:38	23:25	23:15	23:15
Einwaage feuchte Probe	[g]	171	169	176	167	167
Feuchte der Probe	[%]	62	62	62	62	62
Trockenmasse der Probe	[g]	65	65	67	64	64
Einwaage Quarzsand	[g]	564	560	581	553	553
Reindichte	[g/cm ³]	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78
Innen-Durchmesser Säule	[cm]	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Füllhöhe in der Säule	[cm]	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0
Füllvolumen	[cm ³]	530	530	530	530	530
Trockendichte	[g/cm ³]	1,19	1,18	1,22	1,16	1,16
Porenanteil n	[-]	0,53	0,54	0,52	0,54	0,54
Porenvolumen	[ml]	283	285	276	288	288
Kontaktzeit Elutionsmittel/Probe	[h]	4,6	4,6	4,4	4,7	4,7
Flussrate	[ml/min]	1,02	1,04	1,04	1,03	1,03
Ausgetauschte Porenvolumina	[-]	3,47	3,56	3,63	3,40	3,39

Tabelle A-2: Versuchsbedingungen für den Säulenversuch mit der Klärschlammprobe aus der Kläranlage B.

Kläranlage B		KS-B-1	KS-B-2	KS-B-3	KS-B-4	KS-B-5
Versuchsstart	Datum	09.10.13	09.10.13	09.10.13	09.10.13	09.10.13
	Uhrzeit	08:35	08:35	08:35	08:35	08:35
Versuchsende	Datum	09.10.13	09.10.13	09.10.13	09.10.13	09.10.13
	Uhrzeit	23:37	23:37	23:37	23:37	23:37
Einwaage feuchte Probe	[g]	220	222	237	226	222
Feuchte der Probe	[%]	74	74	74	74	74
Trockenmasse der Probe	[g]	57	58	62	59	58
Einwaage Quarzsand	[g]	474	490	504	506	488
Reindichte	[g/cm ³]	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62
Innen-Durchmesser Säule	[cm]	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Füllhöhe in der Säule	[cm]	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0
Füllvolumen	[cm ³]	530	530	530	530	530
Trockendichte	[g/cm ³]	1,00	1,03	1,07	1,07	1,03
Porenanteil n	[-]	0,60	0,59	0,58	0,58	0,59
Porenvolumen	[ml]	320	314	306	307	314
Kontaktzeit Elutionsmittel/Probe	[h]	5,3	5,3	5,1	5,13	5,25
Flussrate	[ml/min]	1,01	1,00	1,00	1,00	1,00
Ausgetauschte Porenvolumina	[-]	2,78	2,87	2,94	2,93	2,87

Tabelle A-3: Versuchsbedingungen für den Säulenversuch mit der Klärschlammprobe aus der Kläranlage C.

Kläranlage C		KS-C-1	KS-C-2	KS-C-3	KS-C-4	KS-C-5
Versuchsstart	Datum Uhrzeit	16.10.13 08:17	16.10.13 08:17	16.10.13 08:17	16.10.13 08:17	16.10.13 08:17
Versuchsende	Datum Uhrzeit	16.10.13 23:03	16.10.13 23:03	16.10.13 23:03	16.10.13 23:03	16.10.13 23:03
Einwaage feuchte Probe	[g]	251	245	246	247	247
Feuchte der Probe	[%]	77	77	77	77	77
Trockenmasse der Probe	[g]	57	56	56	56	56
Einwaage Quarzsand	[g]	547	542	539	545	545
Reindichte	[g/cm ³]	1,71	1,71	1,71	1,71	1,71
Innen-Durchmesser Säule	[cm]	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Füllhöhe in der Säule	[cm]	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0
Füllvolumen	[cm ³]	530	530	530	530	530
Trockendichte	[g/cm ³]	1,14	1,13	1,12	1,13	1,13
Porenanteil n	[-]	0,55	0,56	0,56	0,56	0,56
Porenvolumen	[ml]	293	296	297	295	295
Kontaktzeit Elutionsmittel/Probe	[h]	5,1	5,2	5,2	5,0	5,0
Flussrate	[ml/min]	0,96	0,95	0,96	0,98	0,98
Ausgetauschte Porenvolumina	[-]	2,89	2,85	2,86	2,93	2,93

Tabelle A-4: Versuchsbedingungen für den Säulenversuch mit der Klärschlammprobe aus der Kläranlage D.

Kläranlage D		KS-D-1	KS-D-2	KS-D-3	KS-D-4	KS-D-5
Versuchsstart	Datum Uhrzeit	30.10.13 08:38	30.10.13 08:38	30.10.13 08:38	30.10.13 08:38	30.10.13 08:38
Versuchsende	Datum Uhrzeit	30.10.13 22:15	30.10.13 22:15	30.10.13 22:15	30.10.13 22:15	30.10.13 22:15
Einwaage feuchte Probe	[g]	233	233	228	234	232
Feuchte der Probe	[%]	76	76	76	76	76
Trockenmasse der Probe	[g]	56	56	55	56	56
Einwaage Quarzsand	[g]	497	501	465	496	472
Reindichte	[g/cm ³]	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78
Innen-Durchmesser Säule	[cm]	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Füllhöhe in der Säule	[cm]	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0
Füllvolumen	[cm ³]	530	530	530	530	530
Trockendichte	[g/cm ³]	1,04	1,05	0,98	1,04	1,00
Porenanteil n	[-]	0,59	0,59	0,62	0,59	0,61
Porenvolumen	[ml]	314	312	326	314	323
Kontaktzeit Elutionsmittel/Probe	[h]	5,2	4,8	5,4	5,1	5,3
Flussrate	[ml/min]	1,00	1,08	1,00	1,03	1,03
Ausgetauschte Porenvolumina	[-]	2,56	2,79	2,50	2,67	2,59

Tabelle A-5: Versuchsbedingungen für den Säulenversuch mit der Klärschlammprobe aus der Kläranlage E.

Kläranlage E		KS-E-1	KS-E-2	KS-E-3	KS-E-4	KS-E-5
Versuchsstart	Datum	23.10.13	23.10.13	23.10.13	23.10.13	23.10.13
	Uhrzeit	08:12	08:12	08:12	08:12	08:12
Versuchsende	Datum	24.10.13	24.10.13	24.10.13	24.10.13	24.10.13
	Uhrzeit	01:56	01:56	01:56	01:56	01:56
Einwaage feuchte Probe	[g]	243	243	244	243	243
Feuchte der Probe	[%]	72	72	72	72	72
Trockenmasse der Probe	[g]	69	69	69	69	68
Einwaage Quarzsand	[g]	521	526	523	503	519
Reindichte	[g/cm ³]	1,71	1,71	1,71	1,71	1,71
Innen-Durchmesser Säule	[cm]	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Füllhöhe in der Säule	[cm]	27,3	27,2	27,0	27,0	27,0
Füllvolumen	[cm ³]	536	534	530	530	530
Trockendichte	[g/cm ³]	1,10	1,11	1,12	1,08	1,11
Porenanteil n	[-]	0,57	0,56	0,56	0,57	0,56
Porenvolumen	[ml]	303	299	296	304	298
Kontaktzeit Elutionsmittel/Probe	[h]	5,3	5,2	5,1	5,14	5,04
Flussrate	[ml/min]	0,96	0,95	0,97	0,99	0,99
Ausgetauschte Porenvolumina	[-]	3,36	3,39	3,47	3,45	3,52

Tabelle A-6: Versuchsbedingungen für den Säulenversuch mit der Klärschlammprobe.

Klärschlammprobe		KSA-1	KSA-2	KSA-3	KSA-4	KSA-5
Versuchsstart	Datum	06.11.13	06.11.13	06.11.13	06.11.13	06.11.13
	Uhrzeit	08:33	08:33	08:33	08:33	08:33
Versuchsende	Datum	07.11.13	07.11.13	07.11.13	07.11.13	07.11.13
	Uhrzeit	18:36	18:36	18:36	17:25	17:25
Einwaage feuchte Probe	[g]	93	94	94	94	94
Feuchte der Probe	[%]	0	0	0	0	0
Trockenmasse der Probe	[g]	93	94	94	94	94
Einwaage Quarzsand	[g]	745	756	746	753	739
Reindichte	[g/cm ³]	2,82	2,82	2,82	2,82	2,82
Innen-Durchmesser Säule	[cm]	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Füllhöhe in der Säule	[cm]	27,5	26,6	26,7	27,5	27,4
Füllvolumen	[cm ³]	540	522	524	540	538
Trockendichte	[g/cm ³]	1,55	1,63	1,60	1,57	1,55
Porenanteil n	[-]	0,42	0,39	0,40	0,41	0,42
Porenvolumen	[ml]	225	203	208	222	225
Kontaktzeit Elutionsmittel/Probe	[h]	5,5	4,9	5,0	5,3	5,4
Flussrate	[ml/min]	0,68	0,69	0,70	0,69	0,69
Ausgetauschte Porenvolumina	[-]	6,19	6,91	6,82	6,17	6,08

Tabelle A-7: Versuchsbedingungen für den Säulenversuch mit MAP.

MAP		MAP-1	MAP-2	MAP-3	MAP-4	MAP-5
Versuchsstart	Datum	13.11.13	13.11.13	13.11.13	13.11.13	13.11.13
	Uhrzeit	08:52	08:52	08:52	08:52	08:52
Versuchsende	Datum	15.11.13	15.11.13	15.11.13	15.11.13	15.11.13
	Uhrzeit	00:16	00:16	00:16	00:16	00:16
Einwaage feuchte Probe	[g]	90	90	90	90	90
Feuchte der Probe	[%]	-	-	-	-	-
Trockenmasse der Probe	[g]	90	90	90	90	90
Einwaage Quarzsand	[g]	812	794	715	796	826
Reindichte	[g/cm ³]	1,71	1,71	1,71	1,71	1,71
Innen-Durchmesser Säule	[cm]	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Füllhöhe in der Säule	[cm]	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0
Füllvolumen	[cm ³]	530	530	530	530	530
Trockendichte	[g/cm ³]	1,70	1,67	1,52	1,67	1,73
Porenanteil n	[-]	0,33	0,34	0,40	0,34	0,32
Porenvolumen	[ml]	176	183	213	182	171
Kontaktzeit Elutionsmittel/Probe	[h]	5,3	5,4	6,0	5,2	4,9
Flussrate	[ml/min]	0,56	0,56	0,59	0,58	0,58
Ausgetauschte Porenvolumina	[-]	7,47	7,24	6,52	7,53	8,02

Tabelle A-8: Genaue Wasser/Feststoff-Verhältnisse der einzelnen Probenahmen.

	KA A	KA B	KA C	KA D	KA E	KS-Asche	MAP
Säule 1 – LC-MS (Non-Target Screening)							
WF 2	1,95	2,07	1,99	1,96	1,98	1,99	1,97
WF 5	5,08	4,83	4,84	4,98	4,85	5,12	4,89
WF 10	9,95	10,1	10,0	10,0	10,0	10,0	9,77
WF 15	15,0	15,5	14,8	14,9	14,6	14,9	14,7
Säule 2 – LC-MS (Non-Target Screening)							
WF 2	2,05	1,98	1,99	1,90	2,09	2,02	2,01
WF 5	5,25	4,98	4,89	5,06	4,87	5,05	4,97
WF 10	10,5	10,3	9,90	10,0	10,3	10,0	9,83
WF 15	15,6	15,5	15,1	14,8	15,7	14,9	14,7
Säule 3 – Grundparameter, DOC, Ionen, Metalle							
WF 2	1,92	1,92	2,01	1,95	1,99	2,07	2,06
WF 5	5,02	4,80	4,90	5,01	4,88	5,00	5,19
WF 10	9,91	9,82	10,0	10,0	10,2	10,0	10,3
WF 15	14,9	14,6	15,1	15,0	14,9	15,1	15,4
Säule 4+5 – GC-MS-Analytik							
WF 2	2,01	1,95	2,03	2,05	2,07	2,03	2,08
WF 5	5,22	4,92	4,98	4,95	4,78	5,10	5,11
WF 10	10,1	10,2	10,0	10,0	10,2	9,87	10,2
WF 15	15,3	15,4	15,3	15,3	15,0	14,6	15,2

Zur Erfassung möglicher Fehlerquellen aus der Säulenversuchsapparatur, dem Quarzsand und dem Eluenten Wasser wurde ein Kontrollversuch durchgeführt, bei dem die Säule ausschließlich mit Quarzsand befüllt wurde.

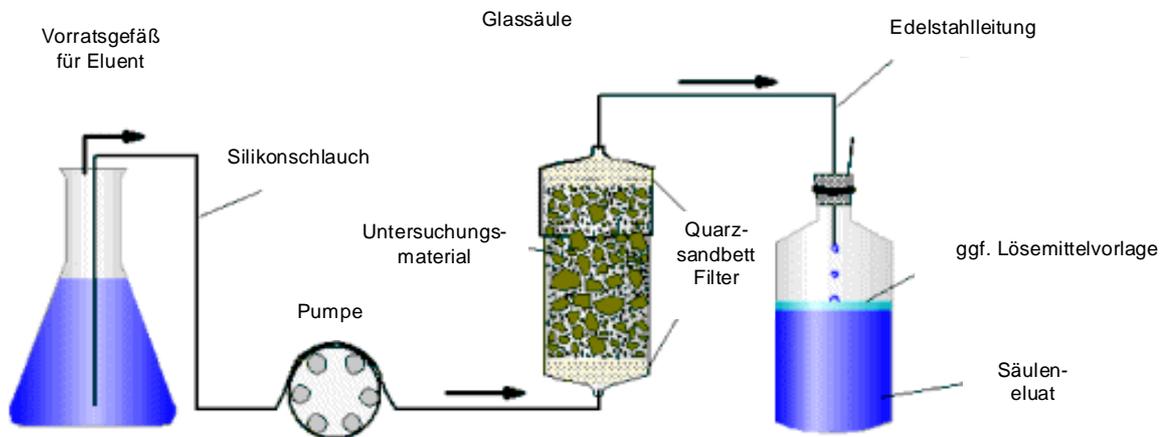


Abb. A.1: Schematischer Aufbau von Säulenversuchen (aus Susset & Leuchs, 2008).

Aufgrund der geringen Probenmenge, die in eine Säule eingebaut werden konnte, wurden von jedem Material fünf parallele Säulenversuche durchgeführt. Aus den Eluaten der ersten Säule wurden die chemischen, physikalischen und anorganischen Parameter bestimmt. Die Eluate zweier Säulen wurden für die hochauflösende Massenspektrometrie verwendet. Für das GC/MS-Screening und die Bestimmung der PAK wurden die Eluate aus den letzten zwei Säulen über Stahlkapillaren gemeinsam in eine Probenflasche geleitet, in der 10 ml Cyclohexan vorgelegt war.

A-3 Analytik

A-3.1 Chemische und physikalische Parameter

Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC):

Die aus den Säulenversuchen erhaltenen Eluate wurden über einen Filter mit einer Porengröße von 0,45 µm filtriert. Anschließend wurde der DOC-Gehalt mit einem high TOC Analysator der Firma Elementar Analysensystem GmbH bestimmt. Per Definition entspricht der gemessene Wert dem DOC (Dissolved Organic Carbon), wenn die Partikel im Eluat kleiner als 0,45 µm sind.

Quantitative Trübe:

Die Trübe, ein Maß für die Anzahl an Partikel in einer Flüssigkeit, wurde mit einem Turbidimeter der Firma Hach (Modell 2100N) bestimmt. Die ermittelten Werte entsprechen einer relativen Größe und werden in NTU angegeben. Für die Messung wurden die Eluate kurz aufgeschüttelt und dann analysiert

pH-Wert:

Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgte mit einem Messgerät (pH Meter 540 GLP) der Firma WTW.

Elektrische Leitfähigkeit:

Die elektrische Leitfähigkeit wurde mit einem Messgerät (LF 91) der Firma WTW gemessen.

A-3.2 Analytik anorganischer Parameter

Bestimmung der Ionen:

Die Anionen und Kationen wurden mit einem Ionenchromatograph (DX 120) der Firma Dionex bestimmt.

Bestimmung der Metalle:

Die Analyse der Klärschlämme und der aus den Säulenversuchen gewonnenen Eluate auf Metalle wurde von der SGS Institut Fresenius GmbH, Am Technologiepark 10, 45699 Herten durchgeführt.

A-3.3 Analytik organischer Parameter

A-3.3.1 Extraktion der Säuleneluat

Für das GC/MS-Screening und die Bestimmung der PAK wurde die aus den Säulen gewonnene Eluat/Cyclohexan-Mischung mit einem internen Standard versetzt und eine Stunde geschüttelt. Sobald sich die Cyclohexanphase abgetrennt hatte, wurde das überstehende Cyclohexan mit einer Pasteurpipette abgezogen und mit NaSO₄ getrocknet. Mit einem vapotherm der Firma Barkey wurde das abgenommene Cyclohexan unter einem leichten N₂-Gasstrom auf ca. 250 µl eingengt. Diese Extrakte wurden dann mit GC/MS gemessen.

Der interne Standard wurde aus dem PAH-Mix 31 deuterated der Firma Dr. Ehrensdoerfer hergestellt, der folgende fünf deuterierte PAK enthält: Naphthalin-d₈, Acenaphthen-d₁₀, Phenanthren-d₁₀, Chrysen-d₁₂ und Perylen-d₁₂.

A-3.3.2 Extraktion der Klärschlämme mit ASE zur Bestimmung auf PAK

Für die Extraktion mit Lösungsmittel in einer ASE 300 (Accelerated Solvent Extractor - Dionex) wurden die Klärschlämme zuvor gefriergetrocknet. Von den gefriergetrockneten Klärschlämmen wurde ca. 1g in einer 33ml Extraktionssäule mit Sand vermischt, der bereits vorher mit Aceton in der ASE gereinigt wurde. Die mit Sand vermischten Proben wurden in der ASE zuerst zweimal mit Aceton (10 min bei 100°C) und danach zweimal mit Toluol (10

min bei 150°C) extrahiert. Ein Aliquot der Aceton- und Toluol-Extrakte wurde nach Zugabe von internem Standard um den Faktor 20 eingeeengt und dann mit GC/MS gemessen.

A-3.3.3 Beschleunigte Lösemittlextraktion (ASE)

Neben der Ultraschallmethode wurde die beschleunigte Lösemittlextraktion (ASE) zur Extraktion von organischen Verbindungen aus dem Klärschlamm, dem MAP und der Asche eingesetzt. Hierzu wurden jeweils 1 g des gefriergetrockneten und homogenisierten Klärschlammes eingewogen und mit 40 g gereinigtem Quarzsand vermischt. Das Gemisch wurde anschließend in eine 33 ml Extraktionszelle überführt und mit weiterem Quarzsand komplett befüllt. Die Extraktion erfolgt am ASE 300 accelerated solvent extractor (Dionex) mit einem Lösemittelgemisch bestehend aus Wasser und Methanol (1:1 v/v). Die Extraktion wurde unter folgenden Betriebsbedingungen durchgeführt:

Temperatur: 100°C

Druck: 100 bar

Aufheizzeit: 5 min

Statische Extraktion: 5 min

Anzahl der Extraktionszyklen: 3

Spülschritt: 120% Zellvolumen

Stickstoffspülung: 60 s

Die Extrakte wurden anschließend mit Wasser verdünnt, so dass der Anteil an organischem Lösungsmittel kleiner 5 Prozent betrug. Zur Aufkonzentrierung der organischen Verbindungen wurden die verdünnten Extrakte über eine Festphasenextraktion angereichert (siehe Abschnitt A.3.3.5).

A-3.3.4 Ultraschallextraktion der Klärschlämme, Asche und MAP

Für die Extraktion der Spurenstoffe wurde 1 g des gefriergetrockneten Klärschlammes, der Asche und dem MAP eingewogen. Der Klärschlamm wurde vor der Extraktion mit einem Mörser homogenisiert. Die Extraktion erfolgte anschließend mit drei mal 5 ml Wasser und Methanol in einem Volumenverhältnis von 1:1. Nach jedem Extraktionsschritt wurden die Proben für 5 min ins Ultraschallbad gestellt und bei 3000 rpm, für 5 min zentrifugiert. Der Überstand der einzelnen Extrakte wurde mit Hilfe einer Glaspipette abgenommen und in einem Glasgefäß gesammelt. Die Extrakte wurden anschließend mit Wasser verdünnt, so dass der Anteil an organischem Lösungsmittel kleiner 5 Prozent betrug. Zur Aufkonzentrierung der organischen Verbindungen wurden die verdünnten Extrakte über eine Festphasenextraktion angereichert (siehe Abschnitt A.3.3.5).

A-3.3.5 Festphasenextraktion (SPE)

Zur Aufkonzentrierung der organischen Verbindungen aus den Zuläufen, Abläufen, Säulenversuchen und den Extrakten (USE, ASE) wurde die Festphasenextraktion verwendet. Die Anreicherung wurde mittels einer Oasis HLB 6cc (200 mg) DVB-Polymer der Firma Waters durchgeführt. Die Kartuschen wurden mit jeweils 5 mL Methanol konditioniert

und mit 2 x 5 ml Reinstwasser Wasser (pH 7) equilibriert. Die verdünnten Extrakte wurden über PTFE – Schläuche über das Festphasenmaterial gesaugt. Anschliessend wurden die Kartuschen mit 2 x 5 ml Wasser gewaschen und für 30 min trocken gesaugt. Die Elution erfolgte mit 3 x 5 ml Methanol. Der Extrakt wurde in einem 5 ml Glasgefäß mit konkavem Ende aufgenommen und anschließend im Stickstoffstrom bei 40 °C am Vapotherm der Firma Barkey bis zur Trockene eingengt. Die eingengte Probe wurde mit 500 µL Wasser und Acetonitril (9:1 v/v). resuspendiert und mit einem Vortex-Schüttler geschüttelt.

A-3.3.6 GC/MS-Screening der Eluate auf organische Spurenstoffe und GC/MS-Analyse der Eluate und Feststoffe auf PAK

Alle GC/MS-Analysen wurden mit einem GC/MS-System (GC 5890 Series II / MSD 5973) der Firma HP durchgeführt. Als Trennsäule diente eine DB-5MS (Länge: 30 m; Filmdicke: 0,25 µm; I.D.: 0,25 mm) der Firma J&W Scientific.

Für das GC/MS-Screening wurden die Cyclohexanextrakte zuerst im Scan-Mode gemessen. In einer weiteren Messung wurde eine Analyse auf PAK im SIM-Mode durchgeführt.

A-3.3.7 LC-HRMS Screening

Für die Analyse und Identifizierung der organischen Verbindungen wurde die Flüssigkeitschromatographie mit hochauflösender massenspektrometrischer Detektion eingesetzt. Die hergestellten Extrakte wurden zunächst mit Hilfe der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (Agilent 1260 Infinity, Waldbronn) getrennt. Die Trennung der Analyten erfolgte auf einer Synergi Polar RP Säule der Firma Phenomenex mit einer Länge von 150 mm und einem Innendurchmesser von 3 mm. Die Partikelgröße betrug 4 µm. Als mobile Phasen wurden Wasser (A) und Acetonitril (B) mit jeweils 0.1 % Ameisensäure verwendet. Für die chromatographische Trennung wurde ein Lösungsmittelgradient von 5-100 % (B) in 15 Minuten angewendet. Die Ofentemperatur wurde auf 40 °C eingestellt. Der Fluss der mobilen Phasen betrug 0,3 mL/min und 0,6 mL/min und das Injektionsvolumen 1 µL um die Ionenquelle vor Verunreinigung durch Matrixbestandteile in den angereicherten Proben zu schützen. Die Detektion der organischen Spurenstoffe wurde durch die Kopplung des HPLC-Systems mit einem QTOF (6550 iFunnel Q-TOF-MS, Agilent Technologies, Waldbronn, Deutschland) realisiert. Die Ionisierung der flüssigchromatographisch getrennten Analyten erfolgte durch Elektrosprayionisation (ESI) bei Atmosphärendruck im negativen und positiven Ionisierungsmodus. Die Ionenquellentemperatur betrug dabei 225 °C, die Ionisierungsspannung im negativen Modus -4200 V, im positiven Modus 5000 V und die Nozzle Voltage 165 V. Stickstoff wurde als Schleiervgas- (Flussrate: 12 L/min, Temperatur: 400 °C), Nebulizer- (Gasdruck: 45 psi) und Kollisionsgas verwendet. Zur Bestimmung der akkuraten Masse und Gewinnung von Strukturinformationen wurden MS- All-ion- und Targed-MS-MS-Scan-Experimente durchgeführt. Die Scan-Experimente wurden im 2 GHz-Modus bei einer Massenauflösung von 20000 ($m/\Delta m$) durchgeführt. Hierbei wurden alle in der Ionenquelle erzeugten Ionen im Massenbereich von 50 bis 1000 Da gescannt und bei einer Kollisionsenergie von 0, 10, 20, und 40 eV fragmentiert. Eine Massengenauigkeit von < 1 ppm wurde durch die kontinuierliche Zufuhr einer Referenzlösung bestehend aus Purin und Hexakis-

(1H,1H3H-tetrafluorpropoxy)phosphazin gewährleistet. Die automatische Peakerkennung in den komplexen Proben erfolgte mittels Masshunter Software (Agilent Technologies, Waldbronn).

A-3.3.10 Datenanalyse

Aus den aufgenommenen Totalionenstromchromatogrammen der gemessenen akkuraten Massen wurde mit Hilfe eines in der Masshunter Software implementierten Algorithmus eine Peakdetektion durchgeführt. Die daraus resultierende Peakliste bestehend aus akkuraten Massen und Retentionszeiten wurde anschließend zur Datenreduzierung und Auswertung von Zusammenhängen und Unterschieden in den verschiedenen Proben sowie für die Suche in chemischen Datenbanken herangezogen. Der Non-Target-Workflow zur Identifizierung von organischen Schadstoffen ist in Abbildung A2 dargestellt.

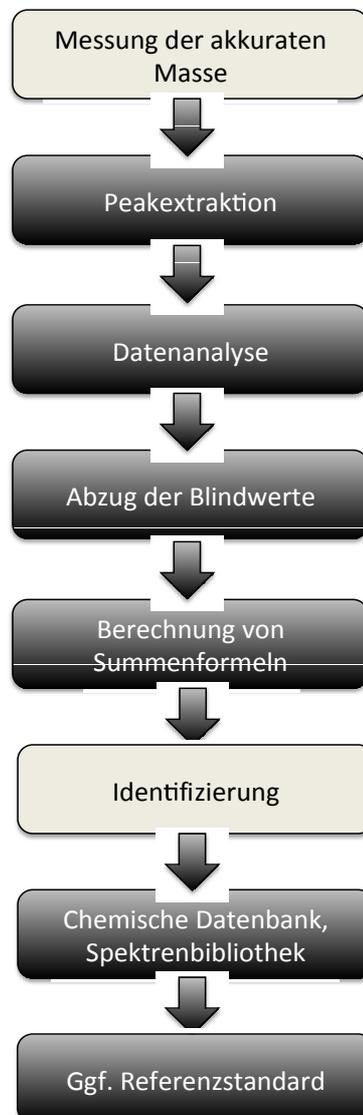


Abb. A.2: Non-Target-Workflow zur Identifizierung von organischen Schadstoffen

Bei der Non-Target Analyse erfolgte die Suche über die gemessenen akkuraten Massen in einer hauseigenen Datenbank welche die exakten Massen und Summenformeln von 463 Umweltkontaminanten (Pflanzenschutzmittel, Biozide, Hormone, Arzneimittel, Tenside, Kosmetika, Flammenschutzmittel und Metaboliten) beinhaltet. In einem Arbeitsschritt wurde hierbei der gemessenen Masse eine Summenformel zugeordnet und eine mögliche Verbindung vorgeschlagen. Die Ergebnisse wurden über die Massenabweichung der gemessenen und theoretischen Massen sowie ein Score für die Übereinstimmung des theoretischen und gemessenen Isotopenmusters beurteilt. Für die vorläufige Identifizierung der in den Proben enthaltenen organischen Verbindungen wurde ein Score für die Übereinstimmung des Isotopenmusters von größer als 80 und eine Massengenauigkeit von ≤ 5 ppm zugrunde gelegt. Für die Bestätigung einzelner Verbindungen über die Fragmente und/oder Retentionszeit wurde eine Spektrenbibliothek der Firma Agilent (LC-MS Forensic/Toxicology Accurate Mass Library) oder ein Referenzstandard hinzugezogen.

In Anlehnung an die EU Kommissions-Richtlinie 2002/657/EG wurde für die Identifizierung der einzelnen Komponenten Identifikationspunkte vergeben. Ein eindeutiger Nachweis einer Verbindung wurde mit 4 Identifikationspunkten erreicht. Weniger als 4 Identifikationspunkten wurde eine wahrscheinliche Verbindung anhand der akkuraten Massen und des Isotopenmusters vorgeschlagen.

Tabelle A.9: Zusammenhang der LC-HRMS Verfahren und die Vergabe von Identifikationspunkten.

<i>LC-HRMS Verfahren</i>	<i>Identifikationspunkte</i>
<i>Retentionszeit</i>	<i>2</i>
<i>Akkurate Masse ¹</i>	<i>2</i>
<i>Isotopenmuster (Score ≥ 80)²</i>	<i>1</i>
<i>MS/MS-Spektrum</i>	<i>1</i>

¹ Massengenauigkeit ≤ 3 ppm, ² Isotopenscore ≥ 80

Anhang B

Tabelle B-1: Grundparameter der Säuleneluat.

	KA A	KA B	KA C	KA D	KA E	KS-Asche	MAP
Trübe in NTU							
WF 2	46	87	111	500	84	0,41	18
WF 5	28	39	66	139	48	0,30	2,1
WF 10	37	24	29	47	35	0,16	0,88
WF 15	19	13	18	25	27	2,8	0,55
pH-Wert							
WF 2	6,93	7,09	7,54	7,21	7,03	9,16	7,88
WF 5	7,29	7,15	7,58	7,24	6,91	9,40	8,56
WF 10	7,24	7,36	7,83	7,52	7,06	9,43	9,10
WF 15	7,36	7,53	7,93	7,55	7,56	8,83	9,19
Leitfähigkeit in mS/cm							
WF 2	5,74	8,30	11,3	10,9	5,21	3,32	3,65
WF 5	2,25	4,67	5,28	4,27	3,16	1,64	0,24
WF 10	2,07	1,47	0,92	1,10	2,40	1,27	0,18
WF 15	1,07	0,58	0,54	0,74	1,97	1,12	0,17

Tabelle B-2: Grundparameter der Klärwerkswasserproben. n. VK = nach Vorklärung

	KA A	KA B	KA C	KA D	KA E
Trübe in NTU					
Zulauf n. VK	36	27	44	72	60
Ablauf	1,9	6,8	0,43	11	1,5
pH-Wert					
Zulauf n. VK	7,76	7,60	7,42	8,85	7,45
Ablauf	8,10	7,58	7,68	8,74	7,78
Leitfähigkeit in mS/cm					
Zulauf n. VK	1,49	0,73	0,82	1,21	0,98
Ablauf	1,26	0,65	0,75	0,97	0,81

Tabelle B-3: Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) in den Säuleneluaten.

	KA A	KA B	KA C	KA D	KA E	KS-Asche	MAP
DOC in mg/l							
WF 2	734	1614	732	1607	483	2,3	71
WF 5	473	672	287	683	295	0,66	6,2
WF 10	405	98	97	172	209	0,47	1,9
WF 15	131	91	46	85	111	2,7	1,6

Tabelle B-4: Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) in den Klärwerks-
wasserproben. n. VK = nach Vorklärung

	KA A	KA B	KA C	KA D	KA E
DOC in mg/l					
Zulauf n. VK	22	7,0	11	55	17
Ablauf	4,4	3,0	3,3	6,8	5,2

Tabelle B-5: Ionenkonzentrationen (Anionen) in den Säuleneluaten.

in mg/l	KA A	KA B	KA C	KA D	KA E	KS-Asche	MAP
Fluorid							
WF 2	< 0,1	< 0,1	1,0	0,43	0,15	7,6	< 0,1
WF 5	< 0,1	< 0,1	0,65	0,23	0,25	7,0	< 0,1
WF 10	< 0,1	< 0,1	0,75	0,30	0,25	3,7	< 0,1
WF 15	< 0,1	< 0,1	0,91	0,29	0,52	2,2	< 0,1
Chlorid							
WF 2	46	219	172	137	96	54	35
WF 5	30	82	35	32	38	1,5	1,0
WF 10	21	5,1	2,1	1,3	20	1,1	0,99
WF 15	4,9	1,1	1,1	1,0	3,2	0,82	0,98
Nitrit							
WF 2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,34	< 0,2
WF 5	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
WF 10	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
WF 15	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Bromid							
WF 2	< 0,1	3,6	< 0,1	< 0,1	< 0,1	7,4	< 0,1
WF 5	< 0,1	1,5	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
WF 10	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
WF 15	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Nitrat							
WF 2	0,17	< 0,1	< 0,1	2,4	< 0,1	1,5	0,3
WF 5	0,15	< 0,1	< 0,1	3,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1
WF 10	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
WF 15	0,13	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Phosphat							
WF 2	< 0,5	< 0,5	2,7	25	< 1	~ 400	263
WF 5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	133	< 1	~ 300	97
WF 10	< 0,5	< 0,5	< 0,5	204	6,7	~ 270	70
WF 15	< 0,5	18	2,5	162	25	~ 220	67
Sulfat							
WF 2	720	2749	4729	3417	2404	2118	1543
WF 5	474	1288	1583	863	1094	1066	3,4
WF 10	328	91	72	28	603	736	2,1
WF 15	115	< 0,5	7,7	12	116	625	2,1

Tabelle B-6: Ionenkonzentrationen (Kationen) in den Säuleneeluaten.

in mg/l	KA A	KA B	KA C	KA D	KA E	KS-Asche	MAP
Natrium							
WF 2	37	268	146	120	91	89	662
WF 5	25	133	56	44	46	3,8	3,2
WF 10	19	19	11	11	29	2,0	1,7
WF 15	11	12	5,9	6,3	12	1,4	1,1
Ammonium							
WF 2	294	765	1216	820	741	< 0,4	35
WF 5	212	410	446	341	430	< 0,4	16
WF 10	183	57	118	132	230	< 0,4	12
WF 15	103	56	67	93	109	< 0,4	12
Kalium							
WF 2	27	68	177	191	114	117	65
WF 5	18	39	79	75	62	9,2	2,7
WF 10	15	6,2	17	20	39	3,9	1,0
WF 15	7,6	6,3	9,3	13	16	2,4	0,6
Magnesium							
WF 2	23	81	61	257	89	127	111
WF 5	16	41	24	61	37	13	25
WF 10	19	4,4	2,5	8,1	22	5,0	23
WF 15	6,7	2,3	1,1	6,3	8,5	5,0	23
Calcium							
WF 2	154	550	533	319	310	596	19
WF 5	114	276	265	94	152	426	2,9
WF 10	105	28	33	14	93	331	2,1
WF 15	38	18	18	10	26	280	1,8

Tabelle B-7: Ionenkonzentrationen (Anionen) in den Klärwerkswasserproben.
n. VK = nach Vorklärung.

in mg/l	KA A	KA B	KA C	KA D	KA E
Fluorid					
Zulauf n. VK	0,28	0,23	1,9	0,16	0,14
Ablauf	0,21	0,21	< 0,1	< 0,1	0,14
Chlorid					
Zulauf n. VK	225	93	70	139	81
Ablauf	207	83	66	125	89
Nitrit					
Zulauf n. VK	< 0,2	0,68	< 0,2	0,98	< 0,2
Ablauf	0,38	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,38
Bromid					
Zulauf n. VK	< 0,1	0,30	< 0,1	0,11	< 0,1
Ablauf	0,11	0,27	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Nitrat					
Zulauf n. VK	0,11	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Ablauf	41	17	9,0	27	34
Phosphat					
Zulauf n. VK	5,1	3,8	4,7	4,9	12,2
Ablauf	< 0,5	0,50	1,6	0,39	1,0
Sulfat					
Zulauf n. VK	100	34	66	139	97
Ablauf	117	29	64	126	99

Tabelle B-8: Ionenkonzentrationen (Kationen) in den Klärwerkswasserproben. n. VK = nach Vorklärung.

in mg/l	KA A	KA B	KA C	KA D	KA E
Natrium					
Zulauf n. VK	130	72	63	105	74
Ablauf	112	68	60	91	67
Ammonium					
Zulauf n. VK	25	7,2	10	25	25
Ablauf	2	0,42	0,37	1,3	0,54
Kalium					
Zulauf n. VK	13	7,9	7,6	19	13
Ablauf	12	6,0	6,8	17	13
Magnesium					
Zulauf n. VK	31	5,2	5,8	24	17
Ablauf	32	4,6	5,1	20	17
Calcium					
Zulauf n. VK	103	75	101	90	83
Ablauf	100	68	97	82	88

Tabelle B-9: Metallkonzentrationen in den Säuleneluaten.

in mg/l	KA A	KA B	KA C	KA D	KA E	KS-Asche	MAP
Arsen							
WF 2	0,027	0,071	0,053	0,083	0,024	0,007	0,011
WF 5	0,019	0,048	0,046	0,10	0,018	0,004	0,001
WF 10	0,017	0,029	0,030	0,069	0,016	0,004	< 0,001
WF 15	0,012	0,017	0,025	0,034	0,017	0,003	< 0,001
Blei							
WF 2	0,002	0,002	0,003	0,001	0,002	< 0,001	< 0,001
WF 5	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	< 0,001	< 0,001
WF 10	< 0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	< 0,001	< 0,001
WF 15	< 0,001	< 0,001	0,001	< 0,001	0,001	< 0,001	< 0,001
Cadmium							
WF 2	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	0,001	< 0,0002
WF 5	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
WF 10	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
WF 15	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
Chrom, gesamt							
WF 2	0,002	0,002	0,003	0,003	< 0,001	0,022	< 0,001
WF 5	< 0,001	0,002	0,002	0,003	< 0,001	0,008	0,002
WF 10	0,001	0,002	0,003	0,003	0,002	0,006	0,001
WF 15	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,006	0,001
Kupfer							
WF 2	0,084	0,026	0,052	0,024	0,02	0,005	0,048
WF 5	0,050	0,018	0,053	0,020	0,02	0,002	0,009
WF 10	0,027	0,017	0,056	0,012	0,03	0,001	0,005
WF 15	0,018	0,012	0,041	0,007	0,02	0,001	0,004
Nickel							
WF 2	0,20	0,28	0,29	0,47	0,22	0,004	0,016
WF 5	0,13	0,22	0,13	0,18	0,11	0,003	< 0,001
WF 10	0,097	0,14	0,039	0,047	0,03	0,002	< 0,001
WF 15	0,036	0,066	0,026	0,026	0,08	0,002	< 0,001
Quecksilber							
WF 2	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
WF 5	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
WF 10	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
WF 15	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Uran							
WF 2	0,008	0,029	0,040	0,022	0,022	0,019	0,008
WF 5	0,005	0,009	0,013	0,0027	0,005	0,003	0,004
WF 10	0,007	0,003	0,002	< 0,0005	0,001	0,001	0,004
WF 15	0,005	0,001	0,001	< 0,0005	0,002	< 0,0005	0,004
Zink							
WF 2	0,094	0,040	0,070	0,036	0,034	< 0,005	0,006
WF 5	0,066	0,030	0,069	0,033	0,036	< 0,005	< 0,005
WF 10	0,036	0,021	0,050	0,024	0,036	< 0,005	< 0,005
WF 15	0,023	0,013	0,037	0,016	0,032	< 0,005	< 0,005
Vanadium							
WF 2	0,005	0,002	0,012	0,001	0,001	0,17	0,009
WF 5	0,005	0,002	0,012	0,002	0,001	0,15	0,004
WF 10	0,004	0,003	0,014	0,002	0,002	0,12	0,001
WF 15	0,004	0,002	0,013	0,001	0,001	0,084	< 0,001

Tabelle B-10: Kumulative Metallfreisetzung.

in mg/kg	KA A	KA B	KA C	KA D	KA E	KS-Asche	MAP
Arsen							
WF 2	0,052	0,14	0,11	0,16	0,048	0,015	0,023
WF 5	0,11	0,27	0,24	0,47	0,10	0,026	0,026
WF 10	0,19	0,42	0,39	0,81	0,18	0,046	0,026
WF 15	0,25	0,50	0,52	0,98	0,26	0,062	0,026
Blei							
WF 2	0,004	0,004	0,006	0,002	0,004	-	-
WF 5	0,007	0,007	0,012	0,005	0,007	-	-
WF 10	0,007	0,012	0,017	0,010	0,012	-	-
WF 15	0,007	0,012	0,022	0,010	0,017	-	-
Cadmium							
WF 2	-	-	-	-	-	0,002	-
WF 5	-	-	-	-	-	0,002	-
WF 10	-	-	-	-	-	0,002	-
WF 15	-	-	-	-	-	0,002	-
Chrom, gesamt							
WF 2	0,004	0,004	0,006	0,006	-	0,046	-
WF 5	0,004	0,010	0,012	0,015	-	0,069	0,006
WF 10	0,009	0,020	0,027	0,030	0,011	0,099	0,011
WF 15	0,019	0,029	0,037	0,040	0,020	0,13	0,016
Kupfer							
WF 2	0,16	0,050	0,10	0,047	0,038	0,010	0,099
WF 5	0,32	0,10	0,26	0,11	0,10	0,016	0,13
WF 10	0,45	0,19	0,54	0,17	0,25	0,021	0,15
WF 15	0,54	0,24	0,75	0,20	0,35	0,026	0,17
Nickel							
WF 2	0,38	0,54	0,58	0,92	0,44	0,008	0,033
WF 5	0,79	1,2	0,96	1,5	0,76	0,017	0,033
WF 10	1,3	1,9	1,2	1,7	0,91	0,027	0,033
WF 15	1,4	2,2	1,3	1,8	1,3	0,037	0,033
Quecksilber							
WF 2	-	-	-	-	-	-	-
WF 5	-	-	-	-	-	-	-
WF 10	-	-	-	-	-	-	-
WF 15	-	-	-	-	-	-	-
Uran							
WF 2	0,016	0,056	0,081	0,043	0,044	0,039	0,017
WF 5	0,032	0,080	0,12	0,051	0,057	0,047	0,028
WF 10	0,066	0,093	0,13	0,051	0,062	0,051	0,046
WF 15	0,091	0,097	0,13	0,051	0,072	0,051	0,067
Zink							
WF 2	0,18	0,077	0,14	0,070	0,068	-	0,012
WF 5	0,39	0,16	0,34	0,17	0,17	-	0,012
WF 10	0,56	0,27	0,59	0,29	0,36	-	0,012
WF 15	0,68	0,33	0,78	0,37	0,51	-	0,012
Vanadium							
WF 2	0,010	0,004	0,024	0,002	0,002	0,35	0,019
WF 5	0,025	0,010	0,059	0,008	0,005	0,79	0,031
WF 10	0,045	0,025	0,13	0,018	0,015	1,4	0,031
WF 15	0,065	0,034	0,20	0,023	0,020	1,8	0,031

Tabelle B-11: Metallkonzentrationen in den Feststoffen. n.b. = nicht bestimmt.

in mg/kg	KA A	KA B	KA C	KA D	KA E	KS-Asche	MAP
Arsen	12	11	20	8	6	15	< 2
Blei	42	62	67	66	57	93	< 2
Cadmium	0,9	0,7	0,9	1,2	1,1	2,2	0,81
Chrom, gesamt	41	100	95	78	45	94	2,0
Kupfer	370	560	830	570	540	820	< 2
Nickel	31	84	57	37	28	55	4,4
Quecksilber	5,3	0,4	0,7	0,7	0,6	0,2	0,045
Uran	2,8	5,0	1,5	2,6	3,1	7,8	n.b.
Zink	980	1300	1100	1300	1200	1900	6,9
Vanadium	32	30	67	22	21	52	n.b.

Tabelle B-12-a: Konzentrationen der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) in den Säuleneluaten. Fettgedruckte Werte liegen über dem Geringfügigkeitsschwellenwert. Teil 1

in µg/l	KA A	KA B	KA C	KA D	KA E	KS-Asche	MAP
Naphthalin							
WF 2	0,016	0,016	0,034	0,10	0,030	0,014	0,026
WF 5	0,012	0,013	0,026	0,10	0,020	0,010	0,020
WF 10	0,011	0,009	0,020	0,091	0,016	0,008	0,018
WF 15	0,012	0,009	0,021	0,099	0,017	0,009	0,017
2-Methyl-Naphthalin							
WF 2	< 0,005	0,007	0,017	0,17	0,038	< 0,005	0,007
WF 5	< 0,005	0,005	0,013	0,14	0,035	< 0,005	0,006
WF 10	< 0,005	< 0,005	0,009	0,11	0,029	< 0,005	< 0,005
WF 15	< 0,005	< 0,005	0,008	0,11	0,031	< 0,005	< 0,005
1-Methyl-Naphthalin							
WF 2	< 0,005	0,005	0,015	0,18	0,036	< 0,005	0,007
WF 5	< 0,005	< 0,005	0,012	0,14	0,034	< 0,005	< 0,005
WF 10	< 0,005	< 0,005	0,009	0,11	0,033	< 0,005	< 0,005
WF 15	< 0,005	< 0,005	0,009	0,11	0,037	< 0,005	< 0,005
Acenaphthylen							
WF 2	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
WF 5	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
WF 10	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
WF 15	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Acenaphthen							
WF 2	< 0,005	< 0,005	0,026	0,16	0,58	< 0,005	< 0,005
WF 5	0,011	< 0,005	0,019	0,12	0,56	< 0,005	< 0,005
WF 10	< 0,005	< 0,005	0,018	0,073	0,46	< 0,005	< 0,005
WF 15	0,009	< 0,005	0,016	0,074	0,48	< 0,005	< 0,005
Fluoren							
WF 2	< 0,005	0,008	0,045	0,18	0,33	< 0,005	0,008
WF 5	< 0,005	0,007	0,035	0,12	0,30	< 0,005	0,007
WF 10	< 0,005	0,007	0,028	0,079	0,25	< 0,005	0,007
WF 15	< 0,005	0,005	0,026	0,071	0,24	< 0,005	0,005
Phenanthren							
WF 2	0,005	0,025	0,19	0,72	0,61	< 0,005	0,062
WF 5	< 0,005	0,016	0,13	0,42	0,51	< 0,005	0,051
WF 10	< 0,005	0,016	0,079	0,21	0,38	< 0,005	0,050
WF 15	< 0,005	0,012	0,072	0,17	0,33	< 0,005	0,050
Anthracen							
WF 2	< 0,005	< 0,005	0,027	0,11	0,052	< 0,005	< 0,005
WF 5	< 0,005	< 0,005	0,018	0,055	0,041	< 0,005	< 0,005
WF 10	< 0,005	< 0,005	0,012	0,031	0,032	< 0,005	< 0,005
WF 15	< 0,005	< 0,005	0,010	0,021	0,028	< 0,005	< 0,005
Fluoranthren							
WF 2	0,005	0,038	0,22	0,67	0,64	< 0,005	0,027
WF 5	< 0,005	0,020	0,14	0,35	0,49	< 0,005	0,014
WF 10	< 0,005	0,015	0,061	0,14	0,32	< 0,005	0,013
WF 15	< 0,005	0,011	0,048	0,084	0,24	< 0,005	0,013

Tabelle B-12-b: Konzentrationen der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) in den Säuleneluat. NWG = Nachweisgrenze. Fettgedruckte Werte liegen über dem Geringfügigkeitsschwellenwert. Teil 2

in µg/l	KA A	KA B	KA C	KA D	KA E	KS-Asche	MAP
Pyren							
WF 2	< 0,005	0,032	0,21	0,59	0,48	< 0,005	0,019
WF 5	< 0,005	0,017	0,13	0,32	0,34	< 0,005	0,008
WF 10	< 0,005	0,013	0,051	0,12	0,22	< 0,005	0,008
WF 15	< 0,005	0,009	0,040	0,071	0,16	< 0,005	0,008
Benz(a)anthracen							
WF 2	< 0,005	0,008	0,063	0,19	0,091	< 0,005	< 0,005
WF 5	< 0,005	0,006	0,038	0,11	0,061	< 0,005	< 0,005
WF 10	< 0,005	< 0,005	0,008	0,038	0,036	< 0,005	< 0,005
WF 15	< 0,005	< 0,005	0,007	0,021	0,022	< 0,005	< 0,005
Chrysen							
WF 2	< 0,005	0,011	0,078	0,21	0,092	< 0,005	0,006
WF 5	< 0,005	0,006	0,048	0,11	0,068	< 0,005	< 0,005
WF 10	< 0,005	< 0,005	0,009	0,036	0,034	< 0,005	< 0,005
WF 15	< 0,005	< 0,005	0,008	0,020	0,025	< 0,005	< 0,005
Benzo(b)fluoranthren/ Benzo(k)fluoranthren							
WF 2	0,007	0,025	0,12	0,34	0,15	< 0,005	0,009
WF 5	< 0,005	0,014	0,068	0,22	0,11	< 0,005	< 0,005
WF 10	< 0,005	0,009	0,009	0,086	0,061	< 0,005	< 0,005
WF 15	< 0,005	0,006	0,008	0,047	0,036	< 0,005	< 0,005
Benzo(a)pyren							
WF 2	< 0,005	0,007	0,042	0,15	0,062	< 0,005	< 0,005
WF 5	< 0,005	< 0,005	0,025	0,096	0,043	< 0,005	< 0,005
WF 10	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,038	0,023	< 0,005	< 0,005
WF 15	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,018	0,013	< 0,005	< 0,005
Indeno(1,2,3-c,d)pyren							
WF 2	< 0,005	0,005	0,024	0,089	0,062	< 0,005	< 0,005
WF 5	< 0,005	< 0,005	0,014	0,064	0,045	< 0,005	< 0,005
WF 10	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,027	0,013	< 0,005	< 0,005
WF 15	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,015	0,011	< 0,005	< 0,005
Dibenz(a,h)anthracen							
WF 2	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,021	0,007	< 0,005	< 0,005
WF 5	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,014	0,006	< 0,005	< 0,005
WF 10	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
WF 15	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Benzo(g,h,i)perylen							
WF 2	< 0,005	0,010	0,038	0,12	0,12	< 0,005	< 0,005
WF 5	< 0,005	0,006	0,020	0,082	0,095	< 0,005	< 0,005
WF 10	< 0,005	0,005	< 0,005	0,033	0,020	< 0,005	< 0,005
WF 15	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,018	0,020	< 0,005	< 0,005
Summe PAK ohne Naphthalin und Methylnaphthaline							
WF 2	0,018	0,17	1,1	3,6	3,3	< 0,005	0,13
WF 5	0,011	0,092	0,69	2,1	2,7	< 0,005	0,081
WF 10	< NWG	0,064	0,27	0,92	1,9	< 0,005	0,078
WF 15	0,009	0,043	0,23	0,63	1,6	< 0,005	0,075

Tabelle B-13-a: Kumulative PAK-Freisetzung.

in µg/kg	KA A	KA B	KA C	KA D	KA E	KS-Asche	MAP
Naphthalin							
WF 2	0,031	0,030	0,069	0,21	0,062	0,028	0,054
WF 5	0,071	0,068	0,15	0,50	0,12	0,060	0,11
WF 10	0,13	0,11	0,24	0,96	0,20	0,099	0,21
WF 15	0,19	0,16	0,36	1,5	0,28	0,14	0,29
2-Methyl-Naphthalin							
WF 2	-	0,014	0,035	0,35	0,078	-	0,015
WF 5	-	0,029	0,072	0,76	0,17	-	0,034
WF 10	-	0,029	0,12	1,3	0,33	-	0,034
WF 15	-	0,029	0,16	1,9	0,48	-	0,034
1-Methyl-Naphthalin							
WF 2	-	0,010	0,031	0,37	0,075	-	0,014
WF 5	-	0,010	0,066	0,78	0,17	-	0,014
WF 10	-	0,010	0,11	1,3	0,35	-	0,014
WF 15	-	0,010	0,16	1,9	0,52	-	0,014
Acenaphthylen							
WF 2	-	-	-	-	-	-	-
WF 5	-	-	-	-	-	-	-
WF 10	-	-	-	-	-	-	-
WF 15	-	-	-	-	-	-	-
Acenaphthen							
WF 2	-	-	0,052	0,33	1,2	-	-
WF 5	0,035	-	0,11	0,67	2,7	-	-
WF 10	0,035	-	0,20	1,0	5,9	-	-
WF 15	0,084	-	0,28	1,4	7,5	-	-
Fluoren							
WF 2	-	0,015	0,090	0,37	0,68	-	0,017
WF 5	-	0,035	0,19	0,71	1,5	-	0,038
WF 10	-	0,070	0,33	1,1	2,9	-	0,074
WF 15	-	0,098	0,47	1,5	4,0	-	0,10
Phenanthren							
WF 2	0,011	0,048	0,38	1,5	1,3	-	0,13
WF 5	0,011	0,095	0,76	2,7	2,6	-	0,29
WF 10	0,011	0,18	1,2	3,7	4,7	-	0,54
WF 15	0,011	0,24	1,5	4,6	6,3	-	0,79
Anthracen							
WF 2	-	-	0,055	0,22	0,11	-	-
WF 5	-	-	0,11	0,38	0,22	-	-
WF 10	-	-	0,17	0,53	0,39	-	-
WF 15	-	-	0,22	0,65	0,53	-	-
Fluoranthren							
WF 2	0,010	0,074	0,45	1,4	1,3	-	0,056
WF 5	0,010	0,13	0,88	2,4	2,7	-	0,099
WF 10	0,010	0,21	1,2	3,1	4,4	-	0,16
WF 15	0,010	0,27	1,4	3,6	5,7	-	0,23

Tabelle B-13-b: Kumulative PAK-Freisetzung.

in µg/kg	KA A	KA B	KA C	KA D	KA E	KS-Asche	MAP
Pyren							
WF 2	-	0,063	0,43	1,2	0,99	-	0,040
WF 5	-	0,11	0,82	2,1	1,9	-	0,065
WF 10	-	0,18	1,1	2,8	3,1	-	0,11
WF 15	-	0,23	1,3	3,1	3,9	-	0,14
Benz(a)anthracen							
WF 2	-	0,017	0,13	0,39	0,19	-	-
WF 5	-	0,033	0,24	0,70	0,35	-	-
WF 10	-	0,033	0,28	0,89	0,55	-	-
WF 15	-	0,033	0,31	1,0	0,65	-	-
Chrysen							
WF 2	-	0,022	0,16	0,43	0,19	-	0,012
WF 5	-	0,039	0,30	0,75	0,37	-	0,012
WF 10	-	0,039	0,35	0,93	0,56	-	0,012
WF 15	-	0,039	0,39	1,0	0,68	-	0,012
Benzo(b)fluoranthen/ Benzo(k)fluoranthen							
WF 2	0,015	0,048	0,24	0,70	0,31	-	0,019
WF 5	0,015	0,090	0,44	1,3	0,60	-	0,019
WF 10	0,015	0,14	0,48	1,8	0,93	-	0,019
WF 15	0,015	0,17	0,52	2,0	1,1	-	0,019
Benzo(a)pyren							
WF 2	-	0,013	0,085	0,31	0,13	-	-
WF 5	-	0,013	0,16	0,59	0,24	-	-
WF 10	-	0,013	0,16	0,78	0,37	-	-
WF 15	-	0,013	0,16	0,88	0,43	-	-
Indeno(1,2,3-c,d)pyren							
WF 2	-	0,011	0,048	0,18	0,13	-	-
WF 5	-	0,011	0,090	0,37	0,25	-	-
WF 10	-	0,011	0,090	0,50	0,32	-	-
WF 15	-	0,011	0,090	0,58	0,38	-	-
Dibenz(a,h)anthracen							
WF 2	-	-	-	0,043	0,015	-	-
WF 5	-	-	-	0,084	0,032	-	-
WF 10	-	-	-	0,084	0,032	-	-
WF 15	-	-	-	0,084	0,032	-	-
Benzo(g,h,i)perylen							
WF 2	-	0,020	0,078	0,25	0,24	-	-
WF 5	-	0,038	0,14	0,48	0,50	-	-
WF 10	-	0,065	0,14	0,65	0,61	-	-
WF 15	-	0,065	0,14	0,74	0,70	-	-
Summe PAK ohne Naphthalin und Methylnaphthaline							
WF 2	0,035	0,33	2,2	7,3	6,8	-	0,27
WF 5	0,070	0,60	4,2	13	14	-	0,52
WF 10	0,070	0,95	5,6	18	24	-	0,91
WF 15	0,12	1,2	6,8	21	32	-	1,3

Tabelle B-14-a: Konzentrationen der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) in den Klärwerkswasserproben. n. VK = nach Vorklärung. Fettgedruckte Werte liegen über dem Geringfügigkeitsschwellenwert. Teil 1

in µg/l	KA A	KA B	KA C	KA D	KA E
Naphthalin					
Zulauf n. VK	0,026	0,014	0,029	0,13	0,072
Ablauf	0,010	0,007	0,012	0,019	< 0,005
2-Methyl-Naphthalin					
Zulauf n. VK	0,057	0,008	0,013	0,14	0,063
Ablauf	0,008	< 0,005	0,005	0,006	< 0,005
1-Methyl-Naphthalin					
Zulauf n. VK	0,059	0,006	0,008	0,083	0,053
Ablauf	0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Acenaphthylen					
Zulauf n. VK	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,013
Ablauf	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Acenaphthen					
Zulauf n. VK	0,040	< 0,005	0,015	< 0,005	0,042
Ablauf	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Fluoren					
Zulauf n. VK	0,025	0,005	0,009	0,040	0,039
Ablauf	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Phenanthren					
Zulauf n. VK	0,054	0,025	0,059	0,12	0,12
Ablauf	0,010	< 0,005	0,006	0,005	< 0,005
Anthracen					
Zulauf n. VK	< 0,005	< 0,005	0,008	0,027	0,015
Ablauf	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Fluoranthen					
Zulauf n. VK	0,039	0,031	0,070	0,091	0,083
Ablauf	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Pyren					
Zulauf n. VK	0,031	0,029	0,063	0,105	0,066
Ablauf	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,006	< 0,005
Benz(a)anthracen					
Zulauf n. VK	0,012	0,012	0,028	0,033	0,021
Ablauf	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Chrysen					
Zulauf n. VK	0,016	0,011	0,029	0,030	0,023
Ablauf	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Benzo(b)fluoranthen/ Benzo(k)fluoranthen					
Zulauf n. VK	0,030	0,025	0,067	0,074	0,050
Ablauf	< 0,005	0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005

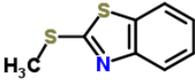
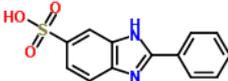
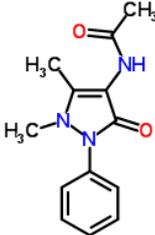
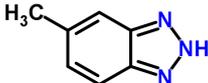
Tabelle B-14-b: Konzentrationen der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) in den Klärwerkswasserproben. n. VK = nach Vorklärung, NWG = Nachweisgrenze. Fettgedruckte Werte liegen über dem Geringfügigkeitsschwellenwert. Teil 2

in µg/l	KA A	KA B	KA C	KA D	KA E
Benzo(a)pyren					
Zulauf n. VK	0,012	0,011	0,033	< 0,005	0,028
Ablauf	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Indeno(1,2,3-c,d)pyren					
Zulauf n. VK	< 0,005	0,006	0,021	< 0,005	< 0,005
Ablauf	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Dibenz(a,h)anthracen					
Zulauf n. VK	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Ablauf	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Benzo(g,h,i)perylen					
Zulauf n. VK	< 0,005	< 0,005	0,024	< 0,005	0,028
Ablauf	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Summe PAK ohne Naphthalin und Methylnaphthaline					
Zulauf n. VK	0,26	0,16	0,43	0,52	0,53
Ablauf	0,010	0,005	0,006	0,012	< NWG

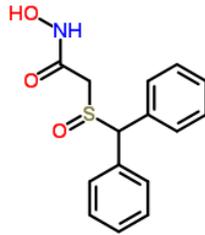
Tabelle B-15: Konzentrationen der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) in den Feststoffen. ¹ = PAK ohne Naphthalin und Methylnaphthaline, n.b. = nicht bestimmt, NWG = Nachweisgrenze.

in µg/kg	KA A	KA B	KA C	KA D	KA E	KS-Asche	MAP
Naphthalin	312	173	243	206	197	< 10	< 10
2-Methyl-Naphthalin	552	< 10	144	266	453	< 5	< 5
1-Methyl-Naphthalin	187	< 10	< 10	152	291	< 5	< 5
Acenaphthylen	61	< 10	< 10	< 10	< 10	< 5	< 5
Acenaphthen	207	< 10	106	108	833	< 5	< 5
Fluoren	49	38	125	224	784	< 5	< 5
Phenanthren	1228	325	865	1107	3668	< 5	< 5
Anthracen	199	39	133	160	166	< 5	< 5
Fluoranthren	1320	529	1328	1398	3415	< 5	< 5
Pyren	1062	465	1176	1092	2395	< 5	< 5
Benz(a)anthracen	398	398	555	711	660	< 5	< 5
Chrysen	554	299	601	742	1007	< 5	< 5
Benzo(b)fluoranthren/ Benzo(k)fluoranthren	729	640	1382	1694	1938	< 5	< 5
Benzo(a)pyren	288	287	672	867	834	< 5	< 5
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	< 5	< 5
Dibenz(a,h)anthracen	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	< 5	< 5
Benzo(g,h,i)perylen	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	< 5	< 5
Summe PAK ¹	7146	3193	7329	8726	16641	< NWG	< NWG

Tabelle B-16: Chemische Strukturen und Stoffeigenschaften zu den mittels Non-Target-Screening gemessenen Substanzen

Substanz	Chemische Struktur	Log K _{oc} *	Wasserlöslichkeit (mg/L)
2-(Methylthio)-benzothiazol (MTBT)		3,5	110,8
2-Phenyl-1H-benzimidazol-5-sulfonsäure (PBS)		2,5	2,364 x 10 ⁴
4-Acetamidoantipyrin		2,4	1590
4-Aminophenol		1,9	1,012 x 10 ⁵
4-Formylaminoantipyrin		1,8	1,130 x 10 ⁴
5-Methyl-2H-benzotriazol		3,2	3552

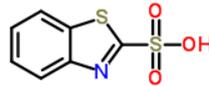
Adrafinil



4,1

175,8

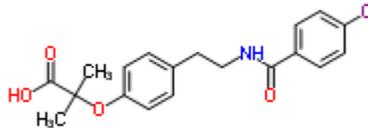
Benzothiazol-2-sulfonsäure



1,9

2,55 x 10⁵

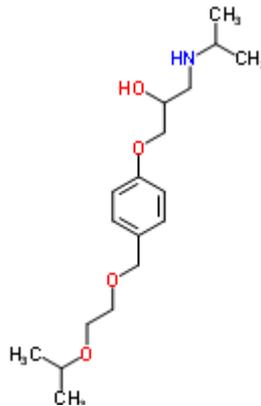
Bezafibrat



3,2

1,224

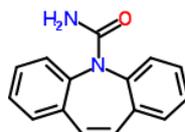
Bisoprolol



1,5

2240

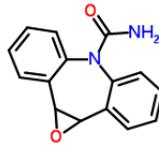
Carbamazepin



3,6

17,66

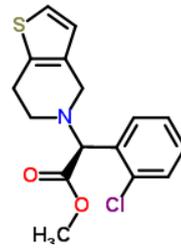
Carbamazepin-Epoxid



2,6

276,8

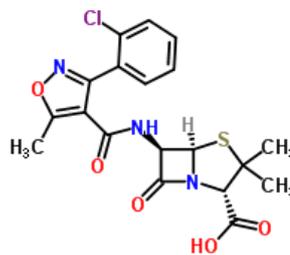
Clopidogrel



4,4

50,78

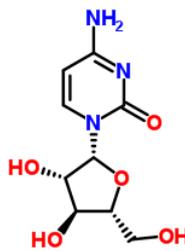
Cloxacillin



3,7

13,94

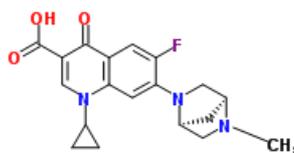
Cytarabin



1,0

1,757 x 10⁵

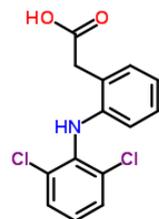
Danofloxacin



1,9

5818

Diclofenac



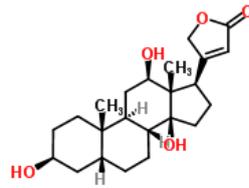
3,0

4,518

Digoxigenin

3,3

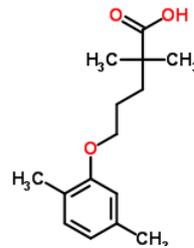
402,9



Gemfibrozil

2,7

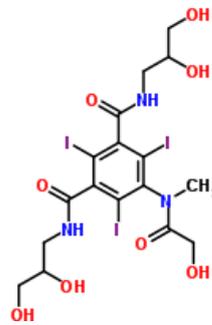
4,964



Iomeprol

--

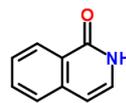
--



Isoquinolon

2,2

4842



Koffein

1,0

2632



Lamotrigin

3,1

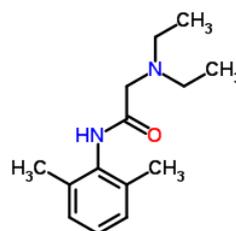
3127



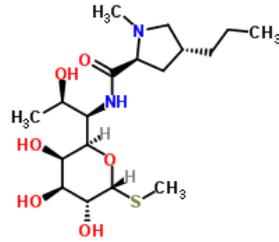
Lidocain

3,0

237,7



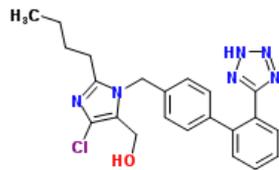
Lincomycin



1,8

927,3

Losartan



6,0

0,8223

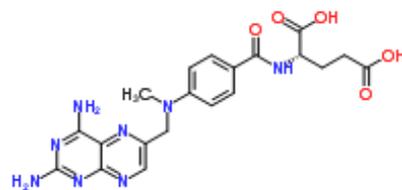
Metformin



2,2

1 x 10⁶

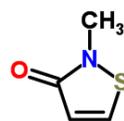
Methotrexat



3,0

2600

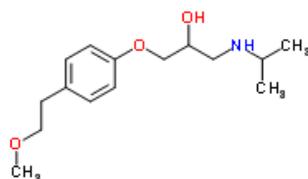
Methylisothiazolinon (MIT)



1,5

5,367 x 10⁶

Metoprolol



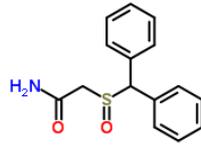
1,8

4777

Modafinil

3,8

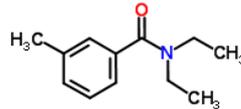
170,1



N,N-Diethyl-m-toluamid (DEET)

2,7

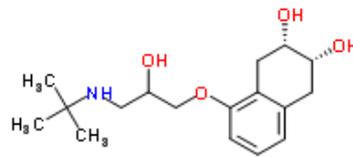
666



Nadolol

2,2

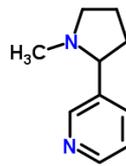
2,24 x 10⁴



Nicotin

3,4

1 x 10⁶

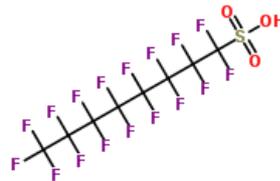


Perfluorooctansulfonsäure
(PFOS)

-1,7

--

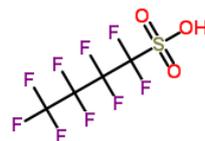
(pH 5,5)



Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)

2,4

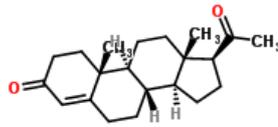
107



Progesteron

3,9

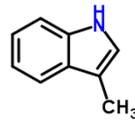
5,003



Skatol

3,2

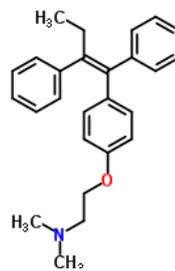
547,6



Tamoxifen

6,9

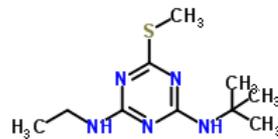
0,1936



Terbutryn

2,8

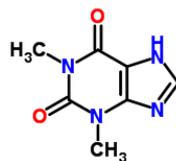
16,89



Theophyllin

1,0

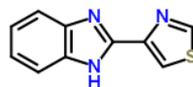
2912



Thiabendazol

3,4

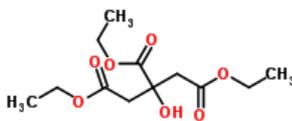
339,2



Triethylcitrat

1,2

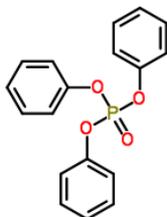
2,824 x 10⁴



Triphenylphosphat

3,7

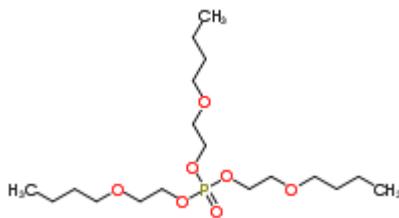
1,034



Tris-(2-butoxyethyl)phosphat

5,7

1,963



Referenz: * PCKOCWIN v1.66 Database

bei 25 °C, WSKOW v1.41 Database