

Lokalisierung organischer Schadstoffemissionen in kommunale Abwasserkanäle durch Sielhautuntersuchungen

Von der Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen
der Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH)

zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS (Dr.-Ing.)

genehmigte

DISSERTATION

von

Lebensmittelchemiker Ernst Antusch

aus Baden-Baden

Tag der mündlichen Prüfung: 28. April 1999

Hauptreferent: Professor Hermann H. Hahn, Ph.D.
Ordinarius für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat Manfred Metzler
Ordinarius für Lebensmittelchemie, Universität Karlsruhe

Karlsruhe, 1999

Kurzfassung

Es wurde eine analytische Multimethode entwickelt, die es erlaubt, ein breites Spektrum lipophiler, organischer Schadstoffe in Sichelhaut und Klärschlamm sowohl qualitativ zu identifizieren, als auch ihre Gehalte quantitativ zu bestimmen. Die Methode kommt ohne toxikologisch oder ökologisch bedenkliche, halogenierte Lösungsmittel aus.

Damit wurde die Voraussetzung dafür geschaffen, organische Schadstoffemissionen in kommunale Abwasserkanäle durch die Analyse von Sichelhautproben lokalisieren zu können.

Unter der Vielzahl der aus Sichelhaut extrahierbaren Verbindungen konnten eine Reihe von Verbindungen nachgewiesen werden, die zu den organischen Schadstoffen zählen.

Aus der Gruppe der halogenorganischen Verbindungen wurden Vertreter der PCB, HCB, Lindan, Octachlorstyrol, p,p'-DDE, Chlorpyrifos sowie verschiedene chlorierte Phenole und Aniline identifiziert. An bromierten Verbindungen wurden vier- bis zehnfach bromierte Diphenylether, polybromierte Phenylalkylether und Bromocyclen gefunden.

Ferner konnten in der Sichelhaut PAK, lineare Alkylbenzole, Nitro- und polycyclische Moschusduftstoffe, organische Phosphorsäureester, Phthalsäureester, Phenol und alkylierte Phenole, darunter insbesondere die 4-Nonylphenole und deren Oligoethoxylate, identifiziert werden.

Seit die endokrinen Wirkungen der PCB, Alkylphenole, Phthalsäureester und des DDE bekannt und auch das erhebliche Bioakkumulationspotential der Moschusduftstoffe publiziert wurden, wurde das Auftreten dieser Chemikalien in der aquatischen Umwelt neu bewertet. Die vorliegenden Befunde dieser Schadstoffe erlangen damit eine besondere, aktuelle Bedeutung.

Am Beispiel der Chlorphenole, als Vertreter für polarere organische Schadstoffe, wurden Sorptionsexperimente durchgeführt. Dadurch wurden Erkenntnisse über das Akkumulationspotential der Sichelhaut gegenüber Substanzklassen mit etwas schwächerer Lipophilie gewonnen.

Die Sorptionskapazität der Sichelhaut war stark pH-abhängig. Bei niedrigeren pH-Werten (um pH 4,8) war die Sorptionskapazität gegenüber Trichlorphenol (TCP) stärker als gegenüber Dichlorphenol (DCP). Bei höheren pH-Werten (ab pH 8) drehten sich die Adsorptionseigenschaften zugunsten des niedriger chlorierten DCP um. Es zeigte sich, dass der Anteil der undissoziierten Chlorphenolmoleküle ausschlaggebend für das Ausmaß der Adsorption ist.

Einen starken Einfluss auf die Verteilung der Chlorphenole zwischen Sichelhaut und wässriger Phase hatte auch der Fettgehalt der Sichelhaut. Die grundsätzlich höhere Sorptionskapazität fettreicherer Sichelhaut war bei niedrigeren pH-Werten stärker ausgeprägt.

Die Versuche zur Adsorptionskinetik zeigten, dass bei fettärmeren Sichelhäuten die Adsorptionskapazität schneller erreicht wird als bei fettreicheren. Da die Konzentration an aktivem Sorbat aufgrund der stärkeren Dissoziation bei steigendem pH-Wert abnimmt, wird die Adsorptionsgleichgewicht bei einem höheren pH-Wert schneller erreicht.

Der relativ schnellen Adsorption der Chlorphenole steht eine deutlich schnellere Desorption (ca. 80 % Desorption nach 15 Minuten) als z.B. bei den PAK gegenüber. Diese Aussage wird allerdings durch die Versuchsbedingungen eingeschränkt, da diffusionshemmende Strukturen der Sichelhautmatrix bei der Probenaufarbeitung zwangsläufig zerstört wurden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen von realen Sichelhautproben zeigten aber, dass auch polarere Substanzen in Sichelhaut angereichert werden, selbst, wenn für sie der "Memory-Effekt" weniger ausgeprägt ist. Auch sie erwiesen sich als analytisch erfassbar, in Einzelfällen dominierten sogar z.B. alkylierte oder auch chlorierte Phenolderivate die Chromatogramme.

Auch wenn für die meisten Schadstoffe keine gesetzlichen Regelungen existieren, sollten sie nach Möglichkeit nicht in die Umwelt gelangen. Bei vielen Verbindungen sind die Emissionsquellen jedoch nicht oder unzureichend bekannt.

Die Siedhaut erwies sich als nutzbare Anreicherungsmatrix sowohl für stark unpolare als auch polarere Verbindungen wie Phenole, bis hin zu Carbonsäuren.

Insbesondere Verbindungen, wie z.B. polybromierte Flammschutzmittel, die bisher aufgrund ihrer extremen Wasserunlöslichkeit nicht im Abwasser nachgewiesen werden konnten, können durch das Anreicherungsvermögen der Siedhaut verfolgt werden.

Durch die entwickelte Methode ist auch eine Quantifizierung mehrerer Schadstoffe nebeneinander möglich.

Bei einigen Klassen von Schadstoffen (z.B. die DDT-Gruppe) waren die Belastungen relativ gleichbleibend, was auf diffusen und gleichmäßig verbreiteten Eintrag hinweist. Für solche ubiquitär vorkommende Verbindungen ist der diffuse Eintragspfad sicherlich dominierend und damit schwer kontrollierbar.

Die vorgelegten Messergebnisse legen jedoch nahe, dass für die meisten anderen Schadstoffklassen punktuelle Einleitungen den wesentlichen Anteil der Schadstoff-Frachten darstellen. Belegt wird dies durch die um mehrere Größenordnungen schwankenden Schadstoffkonzentrationen in Proben verschiedener Entnahmepunkte. Dies gilt für PCB, PAK und bromierte Flammschutzmittel ebenso wie für bestimmte organische Phosphorsäureester, verschiedene Phthalate und diverse chlorierte Verbindungen. Für die meisten dieser Schadstoffgruppen sind die Einleiter im industriellen Sektor zu suchen.

Das Sorptionsverhalten der "Viel-Komponenten-Matrix" Siedhaut wird durch zahlreiche Faktoren (z.B. pH, organischer Kohlenstoffgehalt) geprägt. Es zeigte sich, dass bei der Auswertung von Messungen, die Ergebnisse auf den organischen Kohlenstoffgehalt der jeweiligen Siedhautprobe bezogen werden müssen. Nur so konnten die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Siedhäute aus Proben der verschiedenen Entnahmestellen und -zeiten berücksichtigt werden und eine Vergleichbarkeit der Messwerte erreicht werden, wie anhand von Konzentrationsprofilen im Abwasserkanal demonstriert wurde.

Durch Beprobung der mittelstädtischen Abwasserhauptsammler konnte die Emissionsquelle räumlich eingegrenzt werden, die offensichtlich den Hauptbeitrag zur gefundenen Klärschlammbelastung mit Decabromdiphenylether leistet. Anhand von Schadstoffprofilen in Nebensammlern eines Industriegebietes konnte beispielhaft die Lokalisierung von punktförmigen Schadstoffeinleitungen demonstriert werden. Erfolgreich verlief auch die Identifizierung eines AOX-Emittenten.

Mit diesen Ergebnissen sind Hinweise gegeben, wie und wo die Belastung der aquatischen Umwelt und des Klärschlammes mit organischen Schadstoffen vermindert werden kann.

Ein Vergleich der AOX-Belastung mit der Belastung an PCB und PAK ergab keine Korrelation der Parameter untereinander. Hierbei wurde deutlich, dass die Summe der messbaren halogenierten Verbindungen nur einen marginalen Anteil am AOX-Gesamtgehalt besitzen.

Obwohl für den Einsatz von PCB, Nitrososchwefelstufen, Alkylphenolpolyethoxylaten und polybromierte Diphenylethern gesetzliche Regelungen getroffen wurden oder die jeweiligen Industriezweige den Verzicht auf den Einsatz dieser Stoffe erklärten, machen die vorliegenden Ergebnisse deutlich, dass diese Stoffe im Abwasser noch immer enthalten sind. Dies stellt zumindest in Frage, ob die bisherigen Maßnahmen ausreichen und hält die Aktualität dieser Diskussionen aufrecht.

Die Aufklärung der Eintragspfade aktueller organischer Schadstoffe und auch solcher Schadstoffe, die erst in Zukunft Aktualität erlangen werden, sind - wie demonstriert wurde - mit Siedhautuntersuchungen möglich.

VORWORT

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Karlsruhe.

Nachdem sich das Analysieren von Sichelhautproben als erfolgreiche Methode zur Lokalisierung von schwermetallhaltigen Einleitungen manifestiert hatte, stellte sich die Frage, ob das Verfahren auch auf organische Schadstoffe übertragbar ist. Durch diese Arbeit, die vom Bundesministerium für Bildung und Forschung in einem Forschungsprojekt gefördert wurde, konnten im Labor und durch zahlreiche Untersuchungen in Abwasserkanälen Erkenntnisse gewonnen werden, die eine Beantwortung dieser Frage ermöglichten.

Meine Hoffnung besteht darin, dass nach dem Identifizieren von unerlaubten Einleitungen in die öffentliche Kanalisation, die betroffenen Betriebe nicht allein gelassen werden, sondern die Möglichkeit einer produktiven Kommunikation für eine ökologisch und ökonomisch sinnvollen Lösung eröffnet wird. Entscheidungen, die das Wohl der Allgemeinheit fördern, sind in jedem Fall auf lange Sicht auch betriebswirtschaftlich als positiv zu bewerten.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Referenten, Herrn Professor Hahn, für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die Freiheit, die mir während meiner Arbeit gewährt wurde, für die wertvollen Anregungen und die stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft sowie die außergewöhnlich guten Arbeitsbedingungen am Institut.

Herrn Professor Metzler möchte ich für die bereitwillige Übernahme des Korreferates und das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, bedanken.

Bei Herrn Dipl.-Chem. Christian Ripp bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und alle stets konstruktiven Vorschläge, die im Zusammenhang mit der Entwicklung der analytischen Messmethode miteinfließen.

Herrn Dipl.-Chem. Jochem Sauer danke ich für die zahlreichen, gewissenhaft durchgeführten GC/MS-Messungen und die Unterstützung bei der Behebung analytischer Probleme.

Ferner möchte ich mich bei den wissenschaftlichen Hilfskräften Frau Stefanie Schulz, Frau Katharina Schneider, Herrn Torsten Stieler und Herrn Kai Dobelmann für ihren unermüdlichen Einsatz bei Probenahme und Probenvorbereitung bedanken.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung sei für die finanzielle Unterstützung des Forschungsvorhabens "Untersuchungen zur Identifizierung organischer Schadstoffe in Sichelhäuten" gedankt.

Für die Mithilfe bei der Korrektur des Manuskriptes möchte ich meiner Frau Ulrike danken.

Karlsruhe, im Dezember 1998

Ernst Antusch

INHALTSVERZEICHNIS

| | |
|--|-----------|
| I Abkürzungsverzeichnis | 8 |
| II Verzeichnis der Tabellen | 9 |
| III Verzeichnis der Abbildungen | 11 |
| 1 EINLEITUNG | 14 |
| 1.1 Problemstellung | 15 |
| 1.2 Zielsetzung | 17 |
| 1.2.1 Ermittlung von unerlaubten Indirekteinleitungen | 17 |
| 1.2.2 Entwicklung einer Analysenmethode | 17 |
| 2 STAND DES WISSENS | 18 |
| 2.1 Die Sielhaut | 18 |
| 2.1.1 Eigenschaften und Indikatorfunktion | 18 |
| 2.2 Thermodynamische Grundlagen der Schadstoff- verteilung | 21 |
| 2.3 Bisherige Untersuchungen zur Schadstoffanreicherung | 22 |
| 2.4 Charakteristika von organischen Schadstoffen | 25 |
| 2.4.1 Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) | 25 |
| 2.4.2 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) | 25 |
| 2.4.3 Adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX) | 27 |
| 2.4.4 Polychlorierte Biphenyle (PCB) | 28 |
| 2.4.5 Chlororganische Pestizide (CKW-Pestizide) | 29 |
| 2.4.6 Polybromierte Flammschutzmittel (FSM) | 30 |
| 2.4.7 Moschusduftstoffe | 32 |
| 2.4.8 Phthalsäureester (Phthalate) | 34 |
| 2.4.9 Phenol und Phenolderivate | 35 |
| 2.5 Analytik von Mikroschadstoffen aus Stoffgemischen mit hohem Anteil an bioorganischer Matrix | 39 |
| 2.5.1 Probenvorbehandlung | 40 |
| 2.5.1.1 Konservierung und Trocknung | 40 |
| 2.5.1.2 Zerkleinerung und Homogenisierung | 40 |
| 2.5.2 Probenvorbereitung | 41 |
| 2.5.2.1 Extraktionsmethoden | 41 |
| 2.5.2.2 Extraktreinigung | 44 |
| 2.5.3 Chromatographie und Detektion | 46 |
| 2.5.4 Bisher angewandte Analyseverfahren | 47 |

| | |
|---|-----------|
| 3 EXPERIMENTELLES | 48 |
| 3.1 Vorgehensweise | 48 |
| 3.2 Bezeichnung und Herkunft der Proben | 49 |
| 3.3 Probenentnahme | 50 |
| 3.4 Probenvorbehandlung | 50 |
| 3.5 Vorbestimmungen | 51 |
| 3.6 Probenvorbereitung | 51 |
| 3.6.1 Extraktionen | 55 |
| 3.6.1.1 Flüssig/Suspensions-Extraktion und Flüssig/flüssig-Verteilung | 56 |
| 3.6.1.2 Soxhlet-Extraktion | 57 |
| 3.6.2 Reinigung der Rohextrakte | 57 |
| 3.6.2.1 Gelpermeationschromatographie | 57 |
| 3.6.2.2 Kieselgelchromatographie | 61 |
| 3.6.2.3 Entschwefelung | 62 |
| 3.7 Gaschromatographische Analytik und Detektion | 63 |
| 3.7.1 Übersicht über die gaschromatographischen Methoden | 63 |
| 3.7.2 Scan-Methoden | 64 |
| 3.7.3 SIM-Methoden | 64 |
| 3.8 Beurteilung der GC/MSD-Kopplung | 67 |
| 3.8.1 Linearität des GC/MSD - Systems | 67 |
| 3.8.2 Wiederfindungsraten des inneren Standards | 71 |
| 3.8.3 Reproduzierbarkeit | 72 |
| 4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION | 73 |
| 4.1 Ergebnisse der Sorptionsversuche | 73 |
| 4.1.1 Darstellung der Meßergebnisse | 73 |
| 4.1.2 Sorptionsisothermen | 74 |
| 4.1.3 Sorptionskinetik | 77 |
| 4.1.4 Die pH-Abhängigkeit der Chlorphenoladsorption | 79 |
| 4.1.5 Korrelation der Chlorphenolsorption mit dem Fettgehalt bzw. dem organisch gebundenen Kohlenstoffgehalt der Sielhaut | 81 |
| 4.1.6 Desorption | 83 |
| 4.1.7 Konsequenzen aus den Sorptionsversuchen | 84 |

| | |
|--|------------|
| 4.2 Ergebnisse der organischen Einzelstoffanalytik | 85 |
| 4.2.1 Qualitativ identifizierte Verbindungen | 85 |
| 4.2.2 Quantitativ bestimmte Schadstoffe | 95 |
| 4.2.2.1 CKW, CKW-Pestizide, PCB | 95 |
| 4.2.2.2 Polybromierte Flammschutzmittel (FSM) | 100 |
| 4.2.2.3 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) | 103 |
| 4.2.2.4 Korrelationsversuch AOX - PCB - PAK | 105 |
| 4.2.2.5 Moschusduftstoffe | 106 |
| 4.2.2.6 Sonstige chlorierte Schadstoffe | 107 |
| 4.2.3 Konsequenzen aus der Einzelstoffanalytik | 108 |
| | |
| 5 ANWENDUNGSBEISPIELE | 109 |
| | |
| 5.1 Lokalisierung einer AOX-Emission | 109 |
| 5.1.1 Ausgangssituation und Vorgehensweise | 109 |
| 5.1.2 Eingrenzung der angeschlossenen Gemeinden | 110 |
| 5.1.3 Lokalisierung eines Emittenten | 111 |
| | |
| 5.2 Konzentrationsprofile organischer Einzelschadstoffe | 118 |
| | |
| 6 ZUSAMMENFASSUNG | 128 |

I. Verzeichnis der Abkürzungen

| | |
|--------|--|
| ADB1: | 4-Acetyl-1,1-dimethyl-6-tert.butyl-lindan |
| AHTN: | 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin |
| APEO: | Alkylphenolpolyethoxylate |
| AOX: | Adsorbierbare organische Halogenverbindungen |
| ATV: | Abwassertechnische Vereinigung e.V. |
| DBDE: | Decabromdiphenylether |
| DCP: | 2,4-Dichlorphenol |
| DDD: | Dichlordiphenyldichlorethan |
| DDE: | Dichlordiphenyldichlorethylen |
| DDT: | Dichlordiphenyltrichlorethan |
| DEHP: | Di-(2-ethylhexyl)phthalat |
| EPS | Exo Poly Saccharides |
| FSM: | Flammschutzmittel |
| GC: | Gaschromatographie |
| GPC: | Gelpermeationschromatographie |
| HBDE: | Hexabromdiphenylether |
| HCB: | Hexachlorbenzol |
| HCH: | Hexachlorcyclohexan |
| HHCB: | 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta-(g)-2-benzopyren |
| HpBDE: | Heptabromdiphenylether |
| INS: | Innerer Standard |
| ITS: | Interner Standard |
| LAB: | Lineare Alkylbenzole |
| LHKW: | Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe |
| MSD: | Massenselektiver Detektor |
| NBDE: | Nonabromdiphenylether |
| OBDE: | Octabromdiphenylether |
| PAK: | Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe |
| PBDE: | Polybromierte Diphenylether |
| PCB: | Polychlorierte Biphenyle |
| PCP: | Pentachlorphenol |
| PeBDE: | Pentabromdiphenylether |
| POX: | Purchable (ausblasbare) organische Halogenverbindungen |
| TBDE: | Tetrabromdiphenylether |
| TBPBP: | 2,4,6-Tribromphenoxy-2,3-dibrompropan |
| TBPP: | 2,4,6-Tribromphenoxypropen-2 |
| TCP: | 2,4,6-Trichlorphenol |
| TS: | Trockensubstanz |
| WFR: | Wiederfindungsrate |

II. Verzeichnis der Tabellen

| | | |
|--------------------|---|----|
| Tabelle 1: | Anreicherungs-faktoren von organischen Verbindungen in Belebtschlamm nach 5 Tagen (aus FREITAG ET AL., 1985) | 20 |
| Tabelle 2: | Anteil d. undissoziierten Chlorphenolmoleküle bei verschiedenen pH-Werten | 23 |
| Tabelle 3: | Wasserlöslichkeit und Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient einiger PAK | 25 |
| Tabelle 4: | Chemische Struktur der wichtigsten Nitromoschusverbindungen | 33 |
| Tabelle 5: | Chemische Struktur relevanter Phtalalate | 34 |
| Tabelle 6: | Phenol und Phenolderivate - Überblick über einige Struktur- und Stoffdaten - | 37 |
| Tabelle 7: | Übersicht über die Herkunft der Proben | 49 |
| Tabelle 8: | Leitsubstanzen der Standardmischung | 52 |
| Tabelle 9: | Vergleich zweier Verfahren zur Extraktion von Sielhaut mit der klassischen Soxhletextraktion mit Dichlormethan | 55 |
| Tabelle 10: | Verwendete Substanzmengen zur Flüssig/Suspensions-Extraktion von Sielhautproben mit anschließender Flüssig/flüssig-Verteilung | 56 |
| Tabelle 11: | Daten der GPC-Trennsäule | 58 |
| Tabelle 12: | Verteilungscharakteristik der Leitsubstanzen über d. Elutionsbereich der Gelpermeationschromatographie mit Bio Beads S-X3 Zusammenfassung verschiedener Versuche, Wiederfindungsraten [%] | 59 |
| Tabelle 13: | Verteilungscharakteristik der Leitsubstanzen über d. Elutionsbereich der Gelpermeationschromatographie mit Bio Beads S-X3 Zusammenfassung verschiedener Versuche, Wiederfindungsraten [%] | 60 |
| Tabelle 14: | Fraktionierung der Extrakte für die Screeninguntersuchungen | 61 |
| Tabelle 15: | Fraktionierung der Extrakte für die Aufnahme d. Konzentrationsprofile von CKW, bromierten FSM und PAK | 61 |
| Tabelle 16: | Gaschromatographische Methoden (SAUER, ANTUSCH 1997) | 63 |
| Tabelle 17: | Zusammensetzung der technischen Mischungen Bromkal 70-5-DE (nach WEIßER, 1992) | 65 |
| Tabelle 18: | Zusammensetzung der technischen Mischungen Bromkal 79-8-DE (nach WEIßER, 1992) | 65 |
| Tabelle 19: | Übersicht über die in den SIM-Methoden gemessenen Verbindungen | 66 |
| Tabelle 20: | Wiederfindungsraten der Inneren Standards | 71 |
| Tabelle 21: | Reproduzierbarkeit der PAK-Messungen einer Sielhautprobe | 72 |
| Tabelle 22: | Charakteristische Daten der Sielhautproben | 73 |
| Tabelle 23: | Sorptionskapazität von Sielhaut B in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an DCP bzw. TCP | 74 |

| | | |
|--------------------|---|-----|
| Tabelle 24: | Säurekonstante pK_a , Verteilungskoeffizient $K_p(pH)$, x-Achsenabstand A und Korrelationskoeffizient der Regressionsgeraden für DCP und TCP an Sielhaut A und B | 80 |
| Tabelle 25: | Konstanten zur Berechnung des Verteilungsgrades und Korrelationskoeffizient R^2 der Regressionskurve aus Gleichung 9 und 10 bei verschiedenen pH-Werten | 82 |
| Tabelle 26: | Identifizierte Verbindungen im Kieselgeleluat 0 der Sielhautproben SH1-5 und Et1-16 | 86 |
| Tabelle 27: | Verbindungen in den Kieselgeleluaten 1 bis 5 der Sielhautproben SH1-5 und Et1-17 | 88 |
| Tabelle 28: | CKW- und CKW-Pestizidgehalte in Sielhaut- und Klärschlammproben | 95 |
| Tabelle 29: | Vergleich der PCB-Muster der Sielhautproben mit Clophen A 60, alle Angaben in % | 98 |
| Tabelle 30: | Gegenüberstellung des durch PCB verursachten Chlorgehaltes der Sielhautproben und Klärschlämme und deren AOX-Wert; alle Angaben in $\mu\text{g/g TS}$ | 99 |
| Tabelle 31: | Gehalte polybromierter Flammschutzmittel in Sielhaut- und Klärschlammproben [$\mu\text{g/g TS}$] | 100 |
| Tabelle 32: | AOX-Beitrag durch Flammschutzmittel | 101 |
| Tabelle 33: | Belastung verschiedener Sielhäute und Klärschlämme mit Moschusduftstoffen in mg/kg TS | 106 |
| Tabelle 34: | Belastung verschiedener Sielhaut- und Klärschlammproben mit verschiedenen Chlorverbindungen in $\mu\text{g/g TS}$ | 107 |
| Tabelle 35: | Bromierte und chlorierte Verbindungen in den Abwasserhaupt- sammlern (Proben N1-N5) und dem Klärschlamm (KS3) der mittelstädtischen Kommune | 118 |

II. Verzeichnis der Abbildungen

| | | |
|----------------------|--|----|
| Abbildung 1: | Henry-Konstanten (log H) und Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (-log K _{ow}) einiger Spurenschadstoffe | 21 |
| Abbildung 2: | Adsorptions- u. Desorptionskinetik v. Phenanthren an Sichelhaut | 24 |
| Abbildung 3: | Allgemeines Grundchema f. d. organische Schadstoffanalytik | 39 |
| Abbildung 4: | Einfluss der Flussrate auf die berechneten Molekulargewichte (nach ALPETER, 1998) | 44 |
| Abbildung 5: | Fließschema der Probenaufarbeitung für die Screeninguntersuchungen | 53 |
| Abbildung 6: | Fließschema der Probenaufarbeitung für die Quantifizierung und zur Erstellung von Schadstoffkonzentrationsprofilen | 54 |
| Abbildung 7: | Responsefaktoren der polareren Leitsubstanzen bei der GC/MSD-Messung | 67 |
| Abbildung 8: | Responsefaktoren einiger unpolarer Leitsubstanzen bei der GC/MSD-Messung | 68 |
| Abbildung 9: | Linearität der PCB 138 - Messungen bei Aufstockversuchen | 68 |
| Abbildung 10: | Linearität der p,p'-DDE - Messungen bei Aufstockversuchen | 69 |
| Abbildung 11: | Linearität der TBDE/2 - Messungen bei Aufstockversuchen | 69 |
| Abbildung 12: | Linearität der DBDE - Messungen bei Aufstockversuchen | 70 |
| Abbildung 13: | Adsorptionsisotherme von DCP an SH B bei einem pH von 4,8 | 75 |
| Abbildung 14: | Adsorptionsisotherme von Trichlorphenol an SH B bei pH 4,8 | 75 |
| Abbildung 15: | Prozentualer Verlauf d. Gleichgewichtskonzentration von DCP an Sichelhaut B bei pH 4,8 | 76 |
| Abbildung 16: | Prozentualer Verlauf d. Gleichgewichtskonzentration von TCP an Sichelhaut B bei pH 4,8 | 76 |
| Abbildung 17: | Sorptionskinetik von DCP an den Sichelhäuten A ,B und C bei pH = 4,3 | 77 |
| Abbildung 18: | Sorptionskinetik von Dichlorphenol an Sichelhaut C bei pH 4,3 und zwei verschiedenen Ausgangskonzentrationen | 77 |
| Abbildung 19: | Sorptionskinetik von DCP und TCP an SH B bei einem pH 4,8 Ausgangskonzentration: 14,8 µg/mL | 78 |
| Abbildung 20: | Adsorptionskinetik von DCP an Sichelhaut B bei verschiedenen pH-Werten | 79 |
| Abbildung 21: | Gleichgewichtsbeladung an SH B bei versch. pH-Werten | 79 |
| Abbildung 22: | Abhängigkeit der DCP-Sorption vom Fettgehalt der Sichelhaut, bei verschiedenen pH-Werten | 81 |
| Abbildung 23: | Gesamte Verteilungsraten von Dichlorphenol bei versch. pH-Werten in Abhängigkeit des Fettgehaltes der Sichelhaut | 81 |

| | | |
|----------------------|--|-----|
| Abbildung 24: | Gesamte Verteilungsraten von Dichlorphenol bei versch. pH-Werten in Abhängigkeit des organisch gebundenen Kohlenstoffgehaltes der Sielhaut | 82 |
| Abbildung 25: | Desorptionsverlauf von Dichlorphenol an SH B bei pH 7 u. 8 | 83 |
| Abbildung 26: | Beispiel einer Scanaufnahme eines Sielhautextraktes Kieselgeleluat 0 d. Probe Et1, mittelstädtisch. Gewerbegebiet | 92 |
| Abbildung 27: | Scanaufnahme eines Sielhautextraktes (Kieselgeleluat 2, Probe SH2, kleinstädtisches Gewerbegebiet) | 92 |
| Abbildung 28: | Ionenspuren d. Nonylphenole und Nonylphenololigoethoxylate im Chromatogramm eines Sielhautextraktes (Kieselgeleluat 3 Et13, mittelstädtisches Gewerbegebiet) | 93 |
| Abbildung 29: | PCB-Belastung versch. Sielhaut- u. Klärschlammproben | 97 |
| Abbildung 30: | GC/MSD-Messung eines Eichstandards | 102 |
| Abbildung 31: | GC/MSD-Messung von polybromierten Flammschutzmitteln in einer Sielhautprobe | 102 |
| Abbildung 32: | Kapillargaschromatogramm eines Sielhautextraktes Kieselgeleluat 1 d. Probe SH1, kleinstädtisches Gewerbegebiet, SIM-Methode 3 | 103 |
| Abbildung 33: | Belastungen der Sielhaut- und Klärschlammproben mit PAK | 103 |
| Abbildung 34: | relative Konzentrationen einiger ausgewählter PAK zu Fluoranthen (Konz. = 1) in verschiedenen Sielhaut- und Klärschlammproben in mgk/g TS | 104 |
| Abbildung 35: | Vergleich der PAK, PCB und AOX-Werte der Sielhautproben | 105 |
| Abbildung 36: | Kapillargaschromatogramm zur Messung von Moschusduftstoffen u. polareren Chlorverbindungen i. Sielhautextrakt eines Wohngebietes (Kieselgeleluat 2 der Probe SH4, SIM-Methode 4) | 106 |
| Abbildung 37: | Häufigkeitsverteilung der AOX-Gehalte in Klärschlämmen als Häufigkeitsblockdiagramm u. als Summenhäufigkeitsverteilung | 109 |
| Abbildung 38: | AOX-Gehalte der Kanalsielhäute in den Sammlern der angeschlossenen Gemeinden | 110 |
| Abbildung 39: | Übersicht über A-Dorf und Gewerbegebiet | 111 |
| Abbildung 40: | Ausschnitt des Gewerbegebietes A-Dorf (schematisiert) und Ergebnisse der ersten Probenserie im April 1994 | 112 |
| Abbildung 41: | AOX-Belastung der Kanalsielhäute im Industriegebiet A-Dorf | 113 |
| Abbildung 42: | AOX-Gehalte der Kanalsielhäute in Abhängigkeit der Entfernung zur Einleitstelle | 114 |
| Abbildung 43: | Messungen auf dem Gelände der betroffenen Firma (Skizze nicht maßstabsgetreu) | 114 |
| Abbildung 44: | Übersicht über die AOX-Belastung des Faulschlammes | 115 |
| Abbildung 45: | Durchschnittliche AOX-Belastung d. Kanalsielhäute vor der betroffenen Firma (n=10) | 116 |
| Abbildung 46: | Verhältnisse im Schacht 50 | 117 |

| | | |
|----------------------|---|-----|
| Abbildung 47: | Ausschnitt aus dem beprobten Industriegebiet | 119 |
| Abbildung 48: | Konzentrationsverläufe d. Summe der 6 PCB (n. Ballschmiter) und des AOX-Wertes in d. Nebensammlern zweier Straßen eines mittelstädtischen Industriegebietes | 120 |
| Abbildung 49: | Konzentrationsverläufe der 16 PAK (nach EPA) und DBDE in den Nebensammlern zweier Straßen eines mittelstädtischen Industriegebietes | 121 |
| Abbildung 50: | Konzentrationsverläufe von TBPBP und den PeBDE in den Nebensammlern zweier Straßen eines mittelstädtischen Industriegebietes | 122 |
| Abbildung 51: | Konzentrationsverläufe der Summe der sechs PCB (nach Ballschmiter) und des AOX-Wertes in zwei Nebensammlern, bezogen auf d. org. Kohlenstoffgehalt | 124 |
| Abbildung 52: | Konzentrationsverläufe der 16 PAK (nach EPA) und DBDE in zwei Nebensammlern, bezogen auf den organischen Kohlenstoffgehalt | 125 |
| Abbildung 53: | Konzentrationsverläufe von TBPBP u. den PeBDE in zwei Nebensammlern, bezogen auf d. org. Kohlenstoffgehalt | 126 |
| Abbildung 54: | Strategievorschlag zur Lokalisation von Emissionsquellen | 130 |

1 Einleitung

In der Europäischen Union sind rund 100.000 verschiedene chemische Substanzen auf dem Markt. Ungefähr einem Drittel wird gesundheitliche Bedenklichkeit zugemessen, wobei nur ein geringer Prozentsatz hinreichend in bezug auf seine physiologische Wirkung und sein Verhalten in der Umwelt charakterisiert ist. Das Beratergremium umweltrelevante Altstoffe (BUA) hat in über einem Jahrzehnt Arbeit die wissenschaftlichen Grundlagen zur Bewertung der Toxikologie und Ökotoxikologie für ca. 300 Stoffe erarbeitet.

Neben der Luftverschmutzung und Klimaveränderung ist auch die Verschmutzung der Gewässer mit Schwermetallen und persistenten organischen Umweltschadstoffen zu einem zentralen Problempunkt geworden.

Wasser ist das wichtigste Lebensmittel und auch als technischer Rohstoff unersetzlich. Gewässerfreundliches Produktdesign und produktionsintegrierter Gewässerschutz, d.h. emissionsarme Verfahren sind Qualitätsziele und Nutzungsprinzipien, die künftig unentbehrlich sein werden, um die aquatische Umwelt nachhaltig zu bewirtschaften.

Umweltschutz ist dann am effektivsten, wenn er Gefahren früh erkennt und durch Prävention Probleme gar nicht erst entstehen lässt. Das Bekämpfen von Symptomen ist, wie in der Medizin, nur bei akuter Gefahr oder bereits eingetretenen Schädigungen eine notwendige Vorgehensweise. Das Übel an der Wurzel zu packen bzw. auf die eigentliche Ursache der Umweltschäden einzuwirken, ist, vorausgesetzt man kennt die Ursache, die bei weitem wirkungsvollste Methode.

Die Abwasserreinigung steht am Ende einer Kette von Umweltschutzmaßnahmen. Die Beseitigung von Problemstoffen durch chemische und biologische Verfahren hinkt der ständig ansteigenden Zahl von neuen bedenklichen Substanzen hinterher und führt zu immer größeren Schlammvolumina mit allen daran anknüpfenden Entsorgungsschwierigkeiten.

Demgegenüber ist die Vermeidung von Belastungen bzw. die Beseitigung von gefährlichen Stoffen durch den Verursacher sinnvoller, entlastet den Kostenaufwand der Allgemeinheit und begünstigt die Verwertungsmöglichkeiten von Klärschlamm, da seine Qualität durch Reduktion von gefährlichen und bedenklichen Stoffen verbessert wird. Voraussetzung für eine effektive Vermeidungsstrategie ist allerdings die Kenntnis des Verursachers.

Strategien zur Vermeidung von Schadstoffemissionen und deren möglicher Folgen setzen voraus, dass man Art und Quellen der Emissionen kennt, dazu ihre Auswirkungen und den Verbleib in der Umwelt mittelfristig und langfristig einordnen kann. Zukunft hat allein langfristig vorausschauendes Vermeiden, nicht die nachfolgende Reparatur.

1.1 Problemstellung

In der Kläranlage summieren sich die Sünden, die die Benutzer der Sammelkanalisation mit ihren Abwassereinleitungen begangen haben. Aufgrund unerlaubter Einleitungen haben die Betreiber von Kläranlagen immer wieder mit Betriebsstörungen zu kämpfen, die über Schwermetallemissionen hinaus immer häufiger auf die Belastung durch organische Schadstoffe zurückzuführen sind.

Die durch Gewerbe und Industrie ins Abwasser eingeleiteten organischen Schadstoffen stellen ein Gefährdungspotential für den Menschen dar und können schwerwiegende Auswirkungen auf unterschiedliche Umweltkompartimente haben.

Sie erlangen zudem aufgrund ihrer Limitierung in Gesetzen, Verordnungen und Verwaltungsvorschriften (Abwasserabgaben) und der indirekten Konsequenzen, die bei einer zu hohen Belastung auftreten (Entsorgungskosten), auch eine erhebliche wirtschaftliche Bedeutung.

Gefährdung von Kanalarbeitern und Kanalbauwerken

Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW) oder leicht entflammbare Lösungsmittel können zu einer direkten Beeinträchtigung der Gesundheit im Kanal arbeitender Personen führen oder durch Explosion zur Zerstörung der Kanalbauwerke. Aufgrund der hohen Volatilität unterliegen die Konzentrationen dieser Stoffe im kommunalen Abwasser starken örtlichen und zeitlichen Schwankungen. Auf dem Weg vom Einleiter bis zur Kläranlage verringern sich die Konzentrationen von LHKW um 85 bis 93 %, was überwiegend auf Ausgasen in die Kanalluft zurückzuführen ist (NEUMAYR, 1984). Messungen dieser Stoffe sind also vorrangig im Gasraum der Kanalisation sinnvoll.

Die Entwicklung einer Methode zur Probenahme von Kanalluft und zur Messung leichtflüchtiger organischer Substanzen im Gasraum von Kanälen wurde am Institut für Hydrologie der Universität Bayreuth durchgeführt (HERRMANN, 1997).

Gefährdung des Grundwassers

Mechanisch oder korrosiv undicht gewordene Kanalbauwerke stellen ein Gefährdungspotential für das Grundwasser dar. Dieser Transportweg von Schadstoffen gewinnt angesichts der Zahl defekter Kanalsysteme zunehmend an Bedeutung. Nach einer Erhebung der ATV aus dem Jahr 1990 sind in den alten Bundesländern etwa 22 % der öffentlichen Kanalisation undicht (HOHENDORF, 1992). Schätzungen für die neuen Bundesländer liegen bei etwa 50 %. Durch Exfiltration können schadstoffbelastete Abwässer in das umgebende Erdreich eindringen. Je nach Sorptionskapazität des anstehenden Gesteins werden sie dort fixiert oder dringen durch Elution zum Grundwasser vor. Somit kann die Trinkwassergewinnung unmittelbar beeinträchtigt werden (HAGENDORF, 1992)

Es konnte gezeigt werden, dass zwischen der Grundwasserbelastung und der Undichtigkeit von Kanälen deutliche Zusammenhänge bestehen. Für den Grundwasserschutz hat die Ermittlung vorhandener Kanalexfiltrationen oberste Priorität bei der Ermittlung von Schadstoffemittenten (TRAUTH, 1997).

Belastung offener Gewässer

Viele schwerflüchtige halogenorganische Verbindungen (HOV) sind persistente und toxische anthropogene Schadstoffe, die sich in der Nahrungskette anreichern können. Hohe AOX-Frachten in den Kläranlagenabläufen bringen zwangsläufig erhöhte Gewässerbelastungen mit sich. In der Elbe beispielsweise liegen die AOX-Werte zwischen 50 und 100 µg/L, im Main unterhalb Aschaffenburg wurden ebenfalls über 50 µg/L AOX festgestellt. AOX-Messungen in den Sedimenten bayerischer Gewässer ergaben für den Chiemsee 16 mg/kgTS und für den Main, der erheblich mit Abwasser belastet ist, Werte zwischen 62 und 100 mg/kgTS. Hohe Belastungen mit chlororganischen Verbindungen und Phthalaten wurden in 1981 Rheinsedimenten nachgewiesen. Die Konzentrationen an Di-(ethylhexyl)-phthalat (DEHP), das man aufgrund seines vorrangigen Auftretens als Leitsubstanz für Phthalate ansehen kann, betragen zwischen 3 und 14,6 mg/kgTS.

Klärschlamm Entsorgung

Von den ca. 7 Mio. Tonnen entwässerten Klärschlamms, die jährlich in der Bundesrepublik Deutschland anfallen, wurden in der Vergangenheit etwa 32% landwirtschaftlich verwertet. Dieser Entsorgungspfad ist eine durchaus sinnvolle Alternative zur Deponierung oder Verbrennung, da Klärschlämme einen hohen Gehalt an Pflanzennährstoffen aufweisen und die Rückführung der Nährstoffe in den Naturkreislauf dem Verwertungsgebot des Kreislaufwirtschaftsgesetzes Rechnung trägt (KrW-/AbfG, 1996). Voraussetzung ist allerdings, dass die Klärschlämme nicht mit toxikologisch bedenklichen Substanzen belastet sind. In jüngster Zeit hat die Diskussion um persistente organische Schadstoffe in Klärschlämmen, insbesondere der polychlorierten Dibenzodioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) dazu geführt, dass die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung auf 10-15 % sank.

Um diese Entsorgungsmöglichkeit auch für die Zukunft zu erhalten und um andere Entsorgungsvarianten nicht zu erschweren, ist es unumgänglich, die Quellen organischer Schadstoffe aufzuspüren und zu verschließen. Nach der novellierten Klärschlammverordnung vom 15. April 1992 sind bei einer landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung neben den bislang einzuhaltenden Schwermetallgrenzwerten ab dem 1. Juli 1992 zusätzlich Grenzwerte für organische Schadstoffe (AOX: 500 mg/kgTS, PCB: 0,2 mg/kgTS für 6 bestimmte Einzelkomponenten) einzuhalten. Für PCDD/PCDF wurde ein Grenzwert von 100 ng/kgTS TCDD-Toxizitätsäquivalenten festgelegt (AbfKlärV, 1992).

Höhere Abwasserabgaben

Halogenorganische Verbindungen werden im Summenparameter AOX erfasst. Im Abwasserabgabengesetz ist er als abgabepflichtiger Parameter aufgeführt. In mehreren Anhängen zur Rahmen-Abwasser-Verwaltungsvorschrift werden bezüglich des AOX Mindestanforderungen für die Einleitung von Abwasser gestellt. Auf die Indirekteinleiter ebenso wie auf die Kläranlagenbetreiber kommen demzufolge höhere Kosten für die Abwasserabgabe zu, wenn adsorbierbare Halogenverbindungen die Mindestanforderungen bezüglich der Ablaufwerte überschreiten.

Aufgrund der Aufnahme des Parameters AOX in die Klärschlammverordnung und Abwasser-Verwaltungsvorschriften sprechen auch wirtschaftliche Gründe für eine Verminderung der AOX-Fracht im Abwasser. Alle Konzepte zur Reduzierung der AOX-Emission müssen beim Verursacher ansetzen.

1.2 Zielsetzung

Mit dieser Arbeit soll ein Beitrag zum Schutz des Grundwassers, der Kanalisation, der Kläranlage und der Gewässer geleistet werden. Die Möglichkeit der landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlämmen soll damit auch in Zukunft erhalten werden.

Zur Beseitigung der in Kapitel 1.1 dargestellten Gefahren, aber auch aus Gründen der Gleichbehandlung der industriellen Einleiter ist es unumgänglich, solche Betriebe ausfindig zu machen, die vorgegebene Ziele bzw. Standards einer ordnungsgemäßen Abwasservorbehandlung und Schlammensorgung nicht einhalten.

1.2.1 Ermittlung von unerlaubten Indirekteinleitungen

Eine direkte Erkennung unerlaubter Einleitungen ist meist nur dann gegeben, wenn sich eine visuelle oder geruchliche Beschaffenheit der Einleitung von dem üblichen Abwasser deutlich unterscheidet.

Es ist daher das Ziel dieser Arbeit, Untersuchungen zur Identifizierung organischer Schadstoffe in Siedehäuten durchzuführen, mit der Intention, ein praktikables System zur Lokalisierung von unerlaubten Einleitungen *lipophiler organischer Schadstoffe* in kommunale Kanalnetze zu entwickeln und zu erproben.

Im Vergleich zu den bislang üblichen Ermittlungsversuchen durch eine Vielzahl von Abwasseranalysen, sollte die Methode mit einer geringeren Analysenzahl und damit schneller und kostengünstiger zum Erfolg kommen. Bezüglich ihrer Aussagekraft sollte sie zudem dennoch verlässlichere Anhaltspunkte liefern, als sie beispielsweise durch Sedimentanalysen zu erwarten sind (KESELING ET AL., 1987).

1.2.2 Entwicklung einer Analysenmethode

Im Gegensatz zu analytischen Methoden, die speziell auf einen oder wenige Analyten zugeschnitten sind, ist für diesen Fall die Entwicklung einer Multimethode erforderlich, die ein möglichst breites Spektrum an organischen Spurenschadstoffen erfassen kann. In der Regel nimmt die analytische Genauigkeit einer Methode mit der Anzahl der gleichzeitig zu bestimmenden Stoffklassen ab. Für diesen Fall muss daher ein Kompromiss gefunden werden. Die Multimethode muss einerseits im Screening möglichst viele, ökologisch relevante Stoffklassen erfassen können, darf aber andererseits nur soviel an analytischer Genauigkeit einbüßen, dass Konzentrationsschwankungen der organischen Schadstoffe noch hinreichend signifikant quantifizierbar sind.

Zur Auslotung des erfassbaren Schadstoffspektrums sind außerdem Erkenntnisse über das Ad- und Desorptionsverhalten organischer Schadstoffe im System Siedehaut/Wasser notwendig. Durch Sorptionsversuche soll hierzu ein Beitrag geleistet werden.

Die verwendeten Lösungsmittel und Verfahrensschritte müssen in der Lage sein, die weniger interessanten, die Analytik störenden Matrixbestandteile und Begleitsubstanzen weitgehend abzutrennen. Dabei soll das Verfahren aber mit ökologisch unbedenklichen Lösungsmitteln auskommen und bezüglich seiner zeitlichen und apparativen Durchführbarkeit in einem angemessenen Rahmen bleiben.

2 Stand des Wissens

2.1 Die Sielhaut

Unter Sielhaut wird der mikrobielle Belag verstanden, der die Wände der Kanalisationsrohre (Siele) bewächst. Der größte Teil des mikrobiellen Bewuchses siedelt sich in der Wasserwechselzone an, aber auch der Gasraum (Gasraumsielhaut) und das Sediment können von dem Biofilm bewachsen sein. Die Sielhaut besteht überwiegend (60-98 %) aus einem Gel aus extracellulären Schleimsstoffen, den EPS (Ausscheidungsprodukten, wie Proteinen, Kohlenhydraten und Nucleinsäuren), in dem Bakterien (hauptsächlich gramnegativ), niedere Pilze, vereinzelt Ciliaten, Nematoden sowie ein unterschiedlicher Gehalt an partikulären, mineralischen Komponenten eingebettet sind (GUTEKUNST, 1988, FUCHS ET AL., 1996). Die Sielhaut ist im Allgemeinen von fettiger und seifiger Konsistenz.

Aufgrund der unterschiedlichen Aufwuchsbedingungen, die wesentlich durch die Abwasserzusammensetzung bestimmt werden, kann die Sielhaut einen unterschiedlichen Gehalt an organischen Komponenten, Fett oder mineralischen Bestandteilen aufweisen. Dies ermöglicht eine Charakterisierung nach ihrem Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff (f_{OC}) und nach ihrem Fettgehalt (β_F).

Der Biofilm "Sielhaut" unterliegt Wachstums- und Abtragsprozessen. Das Sielhautwachstum ist von den hydraulischen Bedingungen, der Rauigkeit der Oberfläche und der Abwasserbeschaffenheit abhängig. Der Sielhautbewuchs ist innerhalb eines Schwankungsbereichs von 250 bis 800 mg/L von der CSB-Belastung unabhängig (WOLF, 1996).

Die Sielhaut kann bei Regenereignissen infolge der erhöhten hydraulischen Belastung von der Kanalwand abgespült werden. Dabei besitzen Sielhäute, die bei höheren Wandschubspannungen aufgewachsen sind, eine größere Stabilität. Neben den hydraulischen Scherkräften kann ein Sielhautverlust auch durch Sielhautabration durch in der Flüssigkeit vorhandene Feststoffe hervorgerufen werden (WOLF, 1996).

2.1.1 Eigenschaften und Indikatorfunktion

Sedimentation, Fällung, Mitfällung und Adsorption (Physisorption und Chemisorption) sind die Prozesse, die zu einer Anreicherung von organischen und anorganischen Stoffen in den Feststoffphasen Sediment und Sielhaut führen.

AOX-Messungen im Main lassen deutliche Wechselwirkungen zwischen Wasser und Sediment erkennen. Auf der Höhe der Einleitungen des Abwassers einer Zellstofffabrik steigen die AOX-Konzentrationen im Gewässer sprunghaft von $< 10 \mu\text{g/L}$ auf $50 - 500 \mu\text{g/L}$ an. Parallel dazu nimmt der Gehalt halogenierter Verbindungen in der Sedimenttrockenmasse von $< 40 \text{ mg/kg TS}$ auf 160 mg/kg TS auf das Vierfache zu (HOFFMANN ET AL., 1988).

Lipidmembranen weisen eine hohe Affinität zu extrem lipophilen Xenobiotica, wie z.B. PCB auf. Dabei spielt die Konsistenz der Lipidmembran die dominierende Rolle, d.h. die Affinität der Phospholipide mit Kettenlängen von 14 und 16 C-Atomen ist größer als die mit 18 und 20 C-Atomen. Die Chance einer Penetration von organischen Molekülen in das Zellinnere nimmt mit der Molekülgröße aufgrund sterischer Hinderung ab (DULFER, 1995).

Die Akkumulation kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Jüngste Untersuchungen haben ergeben, dass nicht nur die Diffusion ins Zellinnere sondern auch die Adsorption auf der Membranoberfläche und das Einbetten in den Zellmembranen bei der Anreicherung organischer Schadstoffe eher eine untergeordnete Rolle spielen. Es konnte gezeigt

werden, dass BTX-Aromaten hauptsächlich in dem doch relativ hydrophilen Bereich der Schleimsstoffen (EPS) zu finden waren, während Cadmium eher in Zellbestandteilen immobilisiert war (SPÄTH, 1998).

Die Zusammensetzung eines Schleims kann sehr komplex sein. Es wurde festgestellt, dass gewisse Glycoproteine einem "Schleim-Gel" eine besondere Viskosität verleihen können, sodass das Gel trotz hydrophiler Kohlenhydratreste nicht mit Wasser mischbar ist (SCHAUER, 1992).

Wichtig ist die Tatsache, dass die Siedhaut sowohl hydrophobe als auch hydrophile Adsorptionsplätze bietet.

Diese Eigenschaft der Siedhaut, Schadstoffe aus dem Abwasser zu akkumulieren und über einen längeren Zeitraum zu speichern, wurde bereits von GUTEKUNST im Falle von Schwermetallen nachgewiesen und zur Lokalisierung von Schwermetallemissionen erfolgreich ausgenutzt (GUTEKUNST, 1988).

Bei Untersuchungen zur Herkunft und Verbleib von AOX bei der kommunalen Abwasserbehandlung wurde herausgefunden, dass ein großer Teil des AOX an Belebtschlamm adsorbiert wird (RUDOLPH ET AL., 1988).

Die Siedhaut erwies sich auch für den Summenparameter AOX als gute Anreicherungsmatrix und geeignet zur Lokalisierung von Emittenten (LASCHKA UND TRUMPP, 1991).

Wie *Rieger und Ballschmitter* zeigen konnten, kann die Siedhautmethode zur Lokalisierung von Dioxin- und/oder Furan-Einleitungen herangezogen werden. Die dabei angewandte Analysenmethode war jedoch auf die Bestimmung dieser Stoffklasse zugeschnitten, andere Stoffgruppen wurden durch den relativ rigorosen Aufschluss mit 60 %iger Schwefelsäure zerstört (RIEGER UND BALLSCHMITTER, 1993).

Ebenso gelang E. HARTMANN U. B. SCHEERER das Aufspüren von Dioxineinträgen ins Abwasser aufgrund von Siedhautuntersuchungen. Aufgrund des Vergleichs der Homologenverteilung und Isomerenmuster konnten Rückschlüsse auf die Herkunft gezogen und der Emittent ermittelt werden (HARTMANN U. SCHEERER, 1997).

Nach aktuellen Untersuchungen konnte sogar eine verstärkte Stickstoffanreicherung in der Siedhaut nach Jaucheeinleitungen beobachtet und zur erfolgreichen Lokalisierung des Emittenten ausgenutzt werden (STETZER, 1997)

Trotz bestehender Unterschiede zwischen den Feststoffphasen, Gewässersediment und Klärschlamm (Vorklärschlamm, Belebt- bzw. Tropfkörperschlamm und Faulschlamm) werden dieselben Stoffe darin angereichert. Allerdings ist das Anreicherungsverhalten der Siedhaut in Bezug auf Sorptionsmechanismen und Anreicherungs Kapazität eher mit Belebt- und Faulschlämmen als mit Sedimenten vergleichbar.

Die folgende Tabelle zeigt die Anreicherungsfaktoren für eine Reihe von organischen Substanzen im Belebtschlamm (FREITAG ET AL., 1985). Es kann daher von einer Anreicherung der gleichen Verbindungsklassen auch in der Siedhaut ausgegangen werden.

Tabelle 1: Anreicherungsfaktoren von organischen Verbindungen in Belebtschlamm nach 5 Tagen (aus FREITAG ET AL., 1985)

$$F_n = \frac{C_s}{C_w}$$

F_n = Anreicherungsfaktor $n = 5$ Tage

C_s = Konzentration des Stoffes im Schlamm [mg / kg]

C_w = Konzentration des Stoffes im Wasser [mg / kg]

| | | | |
|--------------------------------------|--------|--|-------|
| Dibenz(a,h)anthracene | 42,800 | 1,2,4-Trichlorobenzene | 1,400 |
| Hexachlorobenzene | 35,000 | 3-Cresol | 1,100 |
| 2,5,4'-Trichlorobiphenyl | 32,000 | Pentachlorophenol | 1,100 |
| 2,4,6,2',4'-Pentachlorobiphenyl | 27,800 | β-Hexachlorocyclohexane | 1,200 |
| Chlorhexidine | 26,700 | Naphthalene | 1,000 |
| Benz(a)anthracene | 24,400 | Trichloroethylene | 990 |
| Perylene | 22,900 | Phenanthrene | 930 |
| Aldrin | 18,000 | 2,4,6-Trichloroaniline | 870 |
| Dieldrin | 17,600 | 1,4-Dichlorobenzene | 560 |
| Pentachlorobenzene | 14,300 | Aniline | 500 |
| DDT | 14,000 | Carbon tetrachloride | 480 |
| Benzo(a)pyrene | 10,000 | 2,4-Dichlorophenol | 340 |
| 2,4'-Dichlorobiphenyl | 9,800 | 2,4-Dichloronitrobenzene | 310 |
| Anthracene | 6,700 | Coumaphos | 290 |
| 2,4,6,2'-Tetrachlorobiphenyl | 6,500 | 4-Chloroaniline | 280 |
| 2,2'-Dichlorobiphenyl | 6,300 | Maneb | 250 |
| Quintocene | 4,500 | 4-Chlorobenzoic acid Dodecylbenzene | 170 |
| 3,3'-Dichlorobenzidine | 3,100 | Chlorferon | 170 |
| Phtalic acid bis-(2-ethylhexyl)ester | 3,000 | Zineb | 130 |
| Hexachlorocyclopentadiene | 2,400 | 2,6-Dichlorobenzonitrile | 90 |
| Phenol | 2,200 | 2,4,6-Trichlorophenol | 60 |
| Toluene | 1,900 | Atrazine | 40 |
| Chlorobenzene | 1,700 | 2,6-Dichlorobenzamide | 30 |
| Benzene | 1,700 | 4-Nitrophenol | 30 |
| Bromebenzene | 1,500 | 2,4-Dichlorobenz. acid | 10 |

2.2 Thermodynamische Grundlagen der Schadstoffverteilung

Gewässer, Kläranlagen und Abwasserkanäle stellen Dreiphasensysteme dar, bei denen sich die organische Schadstoffe auf die Wasser-, Gas- und die Feststoffphasen Sediment und Sielhaut verteilen.

Je leichter flüchtig eine im Abwasser gelöste Substanz ist, um so stärker ist ihr Bestreben, in die Kanalluft überzugehen. Je lipophiler eine Substanz ist, um so eher wird sich diese in Biofilmen anreichern. Vorhergesagt werden kann die Affinität organischer Schadstoffe im Abwasser zur Adsorption an Feststoffen bzw. zum Ausgasen aus der wässrigen Phase in erster Näherung durch den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{ow} , bzw. durch deren Henry-Konstante H:

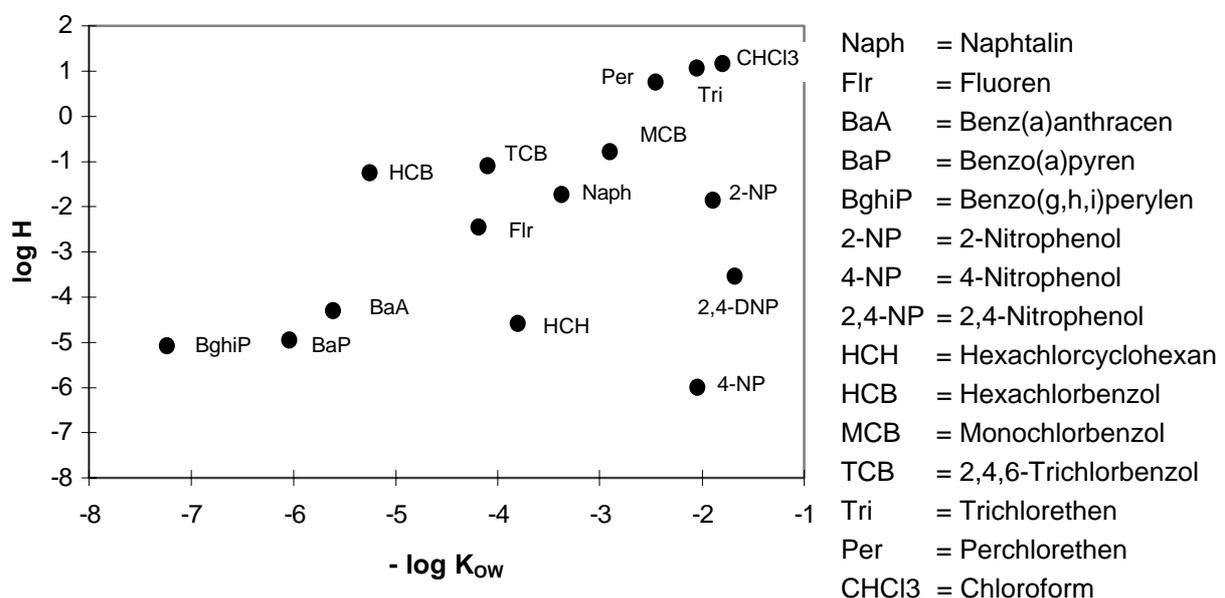


Abbildung 1: Henry-Konstanten (lg H) und Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (-lg K_{ow}) einiger Spurenschadstoffe (aus HERRMANN ET AL., 1992, SCHWARZENBACH ET AL., 1988)

Im logarithmischen Diagramm sind diese Stoffkonstanten so aufgetragen, dass die Flüchtigkeit der Stoffe nach oben ansteigt (hier: einige LHKW), während die Wasserlöslichkeit nach links abnimmt (hier: einige PAK). Die Fähigkeit eines Stoffes, die wässrige Phase zu verlassen, sinkt somit nach unten rechts (hier: 4-Nitrophenol mit intermolekularen Wasserstoff-Brückenbindungen). Die Stoffe im linken Teil des Diagramms kommen demnach vorzugsweise für die Sielhautanalyse in Betracht, während die Stoffe oben rechts eher in der Gasphase nachweisbar sind.

Der bereits erwähnte Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient K_{ow} wird im Allgemeinen als Maß für die Fettlöslichkeit einer Verbindung gewählt. Er steht über die empirische Formel

$$\log K_{ow} = z \cdot \log L + y \quad (1)$$

in einer direkten Beziehung zur Wasserlöslichkeit (L in Mol/l) der betreffenden Substanz. In den breiten Literaturangeboten sind sehr unterschiedliche, experimentell ermittelte Werte für L und auch für K_{ow} angegeben (LIDE, 1991, ULLMANN, 1994). Ebenso sind die Konstanten y und z je nach Studie unterschiedlich (KARICKOFF, 1979). Das bedeutet, dass die Konstanten y und z für jede Stoffgruppe einzeln zu bestimmen sind.

Chiou et al. ermittelten bei verschiedenen aromatischen Verbindungen für $z = -0,862$ und für $y = 0,71$ (CHIOU ET AL., 1982).

Für unpolare, organische Verbindungen lässt sich feststellen, dass die Festkörper/Wasser-Verteilungskoeffizienten vor allem durch zwei Einflußgrößen bestimmt:

1. Eine gegebene Substanz wird um so stärker absorbiert, je größer der organische Kohlenstoffgehalt des natürlichen Festkörpers ist.
2. Unpolare organische Verbindungen werden um so stärker sorbiert, je fettlöslicher (oder je weniger wasserlöslich) sie sind (FACHGRUPPE WASSERCHEMIE, 1987).

Für eine Reihe von Substanzen und natürliche Festkörpermaterialien sind empirische Beziehungen zwischen dem Verteilungskoeffizienten K_P , dem organisch gebundenen Kohlenstoffgehalt f_{OC} (f_{OC} in g_{OC}/g_{TS}) und K_{OW} bzw. K_{OC} von der allgemeinen Formel

$$K_P = f_{OC} \cdot b \cdot K_{OW}^a = f_{OC} \cdot K_{OC} \quad (2)$$

hergeleitet worden (KARICKOFF, 1979). K_{OC} gibt den Verteilungskoeffizient der Verbindung zwischen Wasser und einem hypothetischen Sorbens aus 100 % organischem Kohlenstoff an, der das organische Material des untersuchten Feststoffes repräsentieren soll. Dabei hat sich gezeigt, dass die Werte von a und b hauptsächlich von der Art der Verbindungen und nur zu einem viel geringeren Maße von der Herkunft des Festkörpermaterials abhängen. Für eine ungefähre Abschätzung der Verteilungskoeffizienten, z.B. für C1- bis C6-Kohlenwasserstoffe, zwischen Wasser und Festkörpermaterialien unterschiedlicher Herkunft haben *Schwarzenbach et al.* für $a = 0,72$ und $b = 3,2$ bestimmt (SCHWARZENBACH, 1981). Es muss allerdings bemerkt werden, dass Gleichung (2) nur für Sorbentien mit einem organischen Kohlenstoffgehalt größer als 0,1% gültig ist.

Im Gegensatz zur Abhängigkeit der Sorption vom organisch gebundenen Kohlenstoffgehalt des Sorbens, die bereits von etlichen Autoren beschrieben wurde (KARICKHOF, 1979, SCHWARZENBACH, 1981, SCHELLENBERG, 1984, WEBER 1991), wurde die Abhängigkeit der Sorption vom Fettgehalt eines Sorbens noch nicht beschrieben. Das mag daran liegen, dass die untersuchten natürlichen Sedimente fast kein Fett enthielten und es uninteressant erschien, diesen Zusammenhang weiter zu verfolgen. Im Falle der Sichelhaut dürfte dieser Zusammenhang jedoch von Bedeutung sein (siehe hierzu Kapitel 4.1.5.).

2.3 Bisherige Untersuchungen zur Schadstoffanreicherung

Das Sorptionsverhalten von Chlorphenolen an **Sedimenten**, jedoch nicht an Sichelhaut, wurde von *Schellenberg et al.* untersucht. Um die Verteilungskoeffizienten K_P der undissoziierten Chlorphenole in Abhängigkeit der Sorbentien schätzen zu können, wurde Gleichung (3) herangezogen:

$$\log K_P = a \cdot \log K_{OW} + b^* \quad (3)$$

Hierin hängt die Konstante b^* in der Weise

$$b^* = \log f_{OC} + \log b \quad (4)$$

vom organischen Kohlenstoffgehalt des Sorbens ab.

Schellenberg *et al.* untersuchten weiter die pH-Abhängigkeit der Chlorphenolsorption. Bei ansteigenden pH-Werten nimmt auch der Anteil an mit-adsorbierten, dissoziierten Phenolationen zu.

Aus Gleichung 5 ließ sich eine gesamte Verteilungsrate D für chlorierte Phenole aus dem Verteilungskoeffizient K_p bei verschiedenen pH-Werten berechnen, die auch den Anteil an adsorbierten Phenolationen berücksichtigte.

$$D = K_p \cdot Q \quad (5)$$

D = gesamte Verteilungsrate (Chlorphenol + Chlorphenolat)

K_p = Verteilungskoeffizient der undissoziierten Form

$$Q = \frac{1}{1 + K_a / [H^+]} \quad (\text{Grad der Protonierung}) \quad (6)$$

K_a = Säurekonstante

Diese stimmte bei niedrig chlorierten Phenolen sehr gut mit der experimentell ermittelten, gesamten Verteilungsrate überein.

$$D = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V_W}{C_e \cdot M_S} \quad (7)$$

C_0 = Ausgangskonzentration in der Lösung bevor Sorbens hinzugefügt wurde

C_e = Konzentration in der flüssigen Phase im Gleichgewicht nach Zugabe von Sorbens

V_W = Volumen der flüssigen Phase

M_S = Masse des Sorbens

Gleichung (5) kann zur Bestimmung des gesamten Verteilungsgrads D herangezogen werden, wenn der pH in der Lösung nicht mehr als eine Einheit über dem pK_a -Wert der Verbindung liegt. Bei den höher chlorierten Phenolen wie Tetra- und Pentachlorphenol war der Fehler der Vorhersage der gesamten Verteilungsrate D sehr groß. Lagen die ausgewählten pH-Werte der Lösungen weit über dem pK_a der Verbindungen, bedeutete dies, dass die Chlorphenole weitgehend deprotoniert waren und die Phenolatadsorption ein Übergewicht bekam (SCHELLENBERG ET AL, 1984.).

Folgende Tabelle zeigt zum Vergleich die dissoziierten Anteile an von 2,4-Dichlorphenol (DCP) und 2,4,6-Trichlorphenol (TCP) bei verschiedenen pH-Werten.

Tabelle 2: Anteil der undissoziierten Chlorphenolmoleküle bei verschiedenen pH-Werten (SCHNEIDER, 1995)

| pH | Anteil der undissoziierten Chlorphenolmoleküle [%] | |
|-----|--|------|
| | DCP | TCP |
| 4,8 | 99,9 | 96,6 |
| 7 | 87,6 | 12,3 |
| 8 | 41,5 | 1,4 |

Für die Fest/Flüssig-Verteilung von neutralen, lipophilen Verbindungen wie polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), halogenierte Kohlenwasserstoffe oder bestimmte Pestizide in natürlichen Gewässern, wurden annähernd lineare Isothermen gefunden. *Schwarzenbach* stellte fest, dass die Konzentrationsabnahme der organischen Verbindungen in den untersuchten Sorbentien tatsächlich auf Desorption beruhte und nicht auf biologischen Abbau zurückzuführen ist.

Für AOX, organische Halogenverbindungen, PCB, PAK und Phthalsäureestern wurden in Untersuchungen über die Verteilung dieser Stoffe die ausgeprägte Tendenz zur Adsorption an Feststoffen im System Gewässer/Sediment und Abwasser/Klärschlamm nachgewiesen.

Bei Untersuchungen zur Herkunft und Verbleib von AOX bei der kommunalen Abwasserbehandlung wurde herausgefunden, dass ein großer Teil des AOX an Belebtschlamm adsorbiert wird (RUDOLPH ET AL., 1988). Auch *Hoffmann et al.* berichteten von erheblichen Anreicherungen halogenorganischer Verbindungen in Klärschlämmen mit Anreicherungsfaktoren zwischen 1800 und 3500 (HOFFMANN, ET AL., 1988)

Faltin et al. geben für DEHP Anreicherungsfaktoren in Schlämmen der Kläranlage Darmstadt zwischen 600 und 900 und für PCB zwischen 340 bis 500 an (FALTIN, 1985).

Untersuchungen belegen, dass der überwiegende Anteil der PAK an Feststoffe adsorbiert ist und auf diesem Wege während des Klärprozesses eliminiert wird (RUMP, 1981).

Analog zur Sielhaut im Abwasserkanal findet man auch in Oberflächengewässern natürlich wachsende Mikrozoözen (biologischer Rasen). Auch diese Biofilme haben die große Neigung zur Adsorption und Akkumulation von anorganischen und organischen Schadstoffen, die sie als geeignete Instrumente zur Schadstoffeffassung ausweisen (FALTIN, 1984). Diese spezielle Eigenschaft wird mittlerweile zur Untersuchung von Oberflächengewässern genutzt („Biofilm Monitoring“) (FUCHS ET AL., 1996A U. 1996B). Für PAK (Summe der 16 PAK gemäß US-EPA-List of Priority Pollutants) wurden in den Biofilmen der Alb bei Karlsruhe Konzentrationen gemessen, die in den gleichen Größenordnungen liegen wie in den Schwebstoffen der Fließgewässer (WILHELMI, 1996).

Flieder untersuchte das Sorptionsverhalten von PAK an Sielhaut (FLIEDER, 1993). Dabei zeigte sich, dass der Vorgang der Adsorption von PAK an Sielhaut in wenigen Minuten abgeschlossen war, während zur Desorption der PAK mindestens eine Stunde erforderlich war. Abbildung 2 zeigt die Adsorptions- und Desorptionskinetik von Phenanthren, stellvertretend für die in dieser Arbeit untersuchten 15 Verbindungen der PAK.

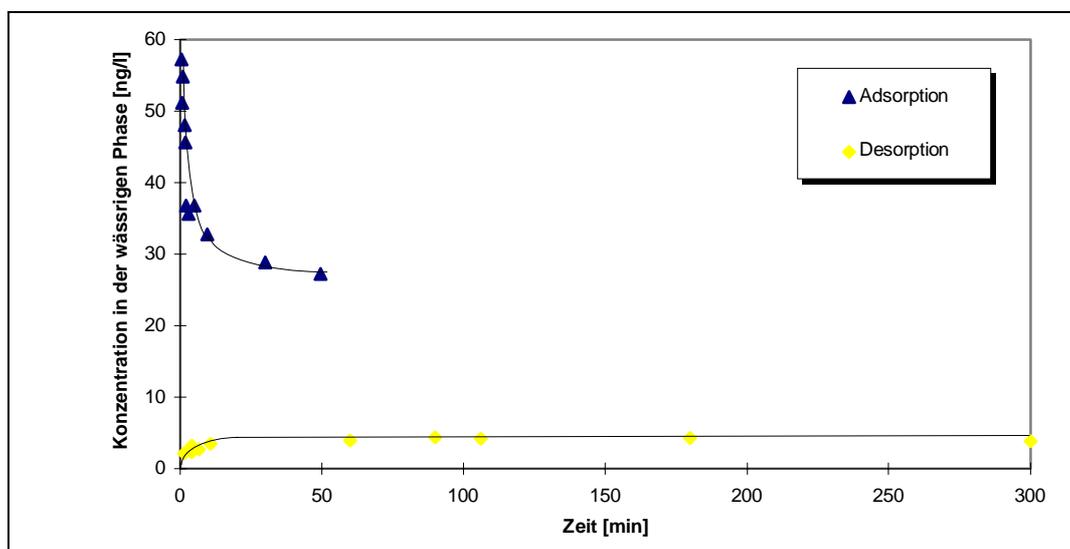


Abbildung 2: Adsorptions- und Desorptionskinetik von Phenanthren an Sielhaut

2.4 Charakteristika von organischen Schadstoffen

2.4.1 Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW)

Stoffliche Eigenschaften und ökologische Bedeutung

Aliphatische Kohlenwasserstoffe (KW) sind in der Regel nicht bzw. gering toxisch. Anders verhält es sich mit den aromatischen KW. Benzol wird z.B. als karzinogen eingestuft.

Die Schadwirkung der KW hängt von ihrer Zustandsform ab. Unverbrannte KW in den Kraftfahrzeugabgasen sind auch für den Photosmog in Großstädten bei Inversionswetterlagen verantwortlich. Leichtflüchtige KW können im Kanal und auf Kläranlagen explosionsfähige Gemische bilden, schwererflüchtige behindern den Sauerstoffeintrag bei der Abwasserreinigung. Durch die Verwendung von Kaltreinigern und Tensiden bilden sich mit flüssigen KW stabile Emulsionen, so dass eine Abtrennung der KW in Leichtstoffabscheidern nicht mehr möglich ist. Ungelöste KW sind unter den üblichen Bedingungen in Kläranlagen nicht biologisch abbaubar, sie reichern sich im Klärschlamm an.

Quellen

Anthropogene MKW-Belastungen resultieren z.B. aus Transportunfällen, Pipeline-Leckagen, privaten Heizöltanks, Emissionen des Straßenverkehrs, Altlasten und Industrie- und Gewerbestandorten. Es gibt Schätzung, nach denen 2/3 aller Bodenkontaminationen aus MKW bestehen (BAHADIR, 1994)

Neben der anthropogenen MKW-Quellen kann auch die Biosynthese durch Landpflanzen und Phytoplankton zu einem deutlichen MKW-Vorkommen beitragen.

2.4.2 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Stoffliche Eigenschaften und ökologische Bedeutung

Die PAK sind mehrkernige, hauptsächlich aus Benzoleinheiten aufgebaute Aromaten. Es sind feste, meist farblose fluoreszierende Verbindungen. Sie sind, bis auf Naphtalin, lipophil (Tabelle 3), jedoch können sie durch Detergentien solubilisiert werden.

Tabelle 3: Wasserlöslichkeit und Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient einiger PAK

| Verbindung | Wasserlöslichkeit [mg/L] | log K _{ow} |
|-------------|--------------------------|---------------------|
| Naphtalin | 30,0 | 3,37 |
| Anthracen | 0,07 | 4,45 |
| Phenanthren | 1,29 | 4,46 |
| Pyren | 0,14 | 5,37 |

Auf Säugetiere und Menschen haben die PAK eine lokale Reizwirkung. Sie sind toxischer als Benzolderivate aber nicht so blutschädigend. Einige PAK, insbesondere Benzo[a]pyren und Vertreter der 4-Ring- bis 7-Ring-Aromaten, lösen Haut- und Lungenkrebs aus. Die Carcinogenität wurde z.B. in Kohlerauchpartikeln, Autoabgaspartikeln und gebrauchtem Motorenschmieröl im Tierversuch experimentell bestätigt. Auch die hohe Gentoxizität der PAK ist nachgewiesen. PAK weisen die sogenannte "Fjord-Region" als gemeinsames Strukturmerkmal auf. Zum Beispiel wird die "Fjord-Region" in der Verbindung Benzo(c)-

phenanthren durch das menschliche Cytochrom P450 metabolisch aktiviert und zu gentoxischen Endprodukten metabolisiert. Auch die dabei gebildeten Zwischenprodukte, das 3,4-Dihydrodiol und das 5,6-Dihydrodiol, erwiesen sich als Mutagene (BAUM, 1998).

Das Ökosystem der Gewässer wird bei durchschnittlich gefundenen PAK-Konzentrationen im Bereich von 1-100 ng/L nicht beeinflusst. Als stark belastetes Oberflächengewässer gilt ein Gewässer mit durchschnittlich 100-1000 ng/L (Die Konzentrationsangabe bezieht sich auf die Summe der sechs typischen und leicht nachweisbaren Vertreter Fluoranthen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren, Indenol[1,2,3-cd]pyren und Benzo[ghi]perylen). Üblicherweise werden nur diese sechs in der TVO oder die 16 in der Priority Pollutants List der US-EPA aufgeführten Verbindungen gemessen. Oft wird als Leitsubstanz für die PAK das Benzo[a]pyren benutzt.

Die lipophilen Eigenschaften der PAK bedingen relativ hohe Bioakkumulationsfaktoren. In Bakterien weist z.B. Benzo[a]pyren einen Anreicherungsfaktor von 10 000 auf (HENSCHLER, 1984, RÖMPP, 1993).

Es gibt aber auch Ergebnisse, die darauf hinweisen, dass fettarme Lebensmittel, wie z.B. verschiedene Gemüsesorten und Erdbeeren, aufgrund hoher PAK-Konzentrationen im Wurzelbereich des Bodens stark belastet sein können (BRUNN, 1996).

Verwendung und Quellen

Nur wenige Vertreter dieser Stoffgruppe werden industriell gezielt hergestellt. Im Wesentlichen sind dies Naphtalin (Mottenkugeln) und Acenaphten, Anthracen, Phenanthren und Pyren als Zwischenprodukte bei der Farb- und Kunststoffsynthese sowie bei der Herstellung von Herbiziden, Pestiziden und Pharmazeutika. Die PAK zählen zu den ubiquitären Umweltkontaminanten. Die PAK entstehen bei der unvollständigen Verbrennung (Pyrolyse, Kokereien, Hausbrand, Kraftfahrzeugverkehr). Sie sind überwiegend an Ruß- und Staubpartikel gebunden und gelangen über die atmosphärische Deposition in den Oberflächenabfluß und dadurch in die Kanalisation. In atmosphärischen Schwebstoffen konnten über 100 verschiedene Vertreter identifiziert werden (KÖNIG, 1981, TONG, 1985), im Abgas von Dieselmotoren wurden über 70 PAK gemessen (TONG, 1984). Sie sind aber auch im Erdöl und in dessen Produkten wie Mineralölen, Bitumen und Teer enthalten und können bei nicht sachgemäßem Betrieb von Leichtstoffabscheidern in das Abwasser gelangen. Typische punktförmige Quellen von PAK sind Kokereiabwässer. Die Zahl der PAK wird durch die alkylierten Derivate nochmals vervielfacht.

PAK sind in Klärschlämmen immer nachweisbar. Zumindest für die sechs in der Deutschen Trinkwasserverordnung (TVO) genannten PAK liegt hierüber ein breites Datenmaterial vor (WEIßER, 1992).

2.4.3 Adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX)

Stoffliche Eigenschaften und ökologische Bedeutung

Mit dem Summenparameter AOX (Adsorbierbare organische Halogenverbindungen) wird der überwiegende Teil sowohl toxischer als auch nicht toxischer, organische Halogenverbindungen erfasst. Er kann in leicht- und schwerflüchtige Komponenten unterteilt werden, wobei die leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe (LHKW) im Summenparameter POX separat quantifizierbar sind.

Die Einführung von Halogenen insbesondere Chlor in organische Moleküle steigerte in den meisten Fällen, in denen Einzelstoffe untersucht wurden, das toxische Wirkpotential (HENSCHLER, 1994). Dennoch ist eine verallgemeinernde Schlussfolgerung, AOX-Verbindungen seien ein Maß für das Risikopotential von Abwasser nicht zulässig. Andere Untersuchungen haben eine ganze Reihe von biogenen, organischen Halogenverbindungen entdeckt und die biologischen Funktionen dieser Naturstoffe aufgeklärt (GRIBBLE, 1994, NIKUSI, 1994, NAUMANN, 1993). Eine neuere, praxisorientierte, summarische Bewertung chlororganischer Verbindungen anhand der Stoffdaten aus der Chemikaliendatenbank IUCLID (Stand September 1995) zeigte, dass ein ökotoxisches Wirkpotential unter den halogenierten Chemikalien nicht häufiger zu finden ist, als unter halogenfreien Stoffen. Allerdings ist der relative Anteil der schwer abbaubaren Stoffe unter den AOX-Verbindungen höher als bei den nicht-halogenierten Verbindungen (VOELSKOW, 1996).

Der Anteil an toxischen Komponenten im Summenparameter AOX kann von Abwasser zu Abwasser extrem unterschiedlich sein. Abwässer mit einem geringen AOX-Gehalt können durchaus ein größeres toxisches Potential aufweisen, als Abwässer mit einem sehr hohen AOX-Gehalt. Die Aufnahme von AOX-Grenzwerten in legislative Verordnungen und Vorschriften hat daher einen rein präventiven Charakter, da bislang keine eindeutige Ursache-Wirkungs-Beziehung zwischen AOX-Gehalt und Ökotoxizität nachgewiesen werden konnte. Eine Überschreitung der gesetzlich festgelegten Grenzwerte kann jedoch zu einer überhöhten Belastung des Klärschlammes und damit zur Einschränkung der landwirtschaftlichen Verwertbarkeit und erhöhten Entsorgungskosten des belasteten Schlammes führen.

Welche Einzelstoffe den AOX bedingen, ist sehr unterschiedlich und nur zu einem geringen Teil eindeutig bekannt. Unter den AOX-Verbindungen im Abwasser finden sich neben den bekannten Stoffklassen wie PCB, Pestiziden, CKW, polybromierten Flammschutzmittel, Dioxine und Furane auch eine Vielfalt von halogenierten Lignin- und Huminstoffen und anderer organischer Makromoleküle.

Quellen

LHKW finden als Lösungs- und Entfettungsmittel Verwendung. Schwerflüchtige halogenorganische Verbindungen (HOV) werden als Kunststoffadditive, Desinfektions- und Holzschutzmittel etc. eingesetzt. Halogenorganische Verbindungen entstehen aber auch bei der Entgiftung cyanidischer Abwässer mit Hypochlorit und bei der Chlorbleiche von Textilien und Zellstoff. Eine Vielzahl von Wirtschaftsbranchen kommt als Indirekteinleiter in Frage: Chemische Industrie, Chemische Reinigungen, Feinmechanik, Elektrotechnik, Gummi- und Kunststoffwaren, Kfz-Werkstätten, Krankenhäuser, Lacke und Farben, Metallverarbeitung, Textilindustrie (DIERSCHKE, 1994 UND 1992).

Zwar ist die AOX-Konzentration in Industrieabwässer meist höher als die häuslicher Abwässer, dennoch ist der Beitrag zur AOX-Fracht durch das häusliche Abwasser aufgrund der Abwassermenge deutlich höher (häusliches Abwasser: 35-41%, Industrie: 17-29%). Nicht unterschätzt werden darf der Anteil an AOX-Verbindungen, der erst im Kanal durch das Zusammentreffen von Aktivchlor abspaltenden Wirkstoffen aus Haushaltsreinigern und organischen Inhaltsstoffen des Abwassers entsteht (SCHULZ, 1997 UND 1996).

2.4.4 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Stoffliche Eigenschaften und ökologische Bedeutung

PCB entstehen durch die Chlorierung von Biphenyl. PCB besitzen eine hohe thermische und chemische Stabilität, sehr gute Isoliereigenschaften sowie eine geringe Flüchtigkeit und schwere Entflammbarkeit.

Die technischen Produkte bestehen aus schwer trennbaren Gemische aus 40-70 Verbindungen mit niedrigen bis hohen Chlorgehalten. Von den 209 möglichen isomeren bzw. homologen Vertretern werden i.A. die 6 wichtigsten Verbindungen (nach Ballschmiter) verschiedener Chlorgehalte betrachtet.

Durch ihre vielfältige Nutzung vor ihrem Anwendungsverbot im Jahre 1989 und ihre Langlebigkeit sind PCB jedoch zu ubiquitären Umweltkontaminanten geworden. Sie reichern sich über die Nahrungskette im Fettgewebe und in der Muttermilch von Mensch und Tieren an. Sie sind in der Umwelt und im Körper und mikrobiell kaum abbaubar. Nur bei niedrigchlorierten ist ein Abbau beobachtbar. Ihre akute Toxizität ist eher als gering anzusehen, differiert mit unterschiedlichem Chlorierungsgrad, wobei die höher chlorierten Verbindungen auch eine höhere Toxizität aufweisen. Weitaus bedeutender ist ihre chronische Toxizität, die auf ihre hohe Akkumulationsfähigkeit beruht. Bei Vergiftungen sind u.a. Chlorakne, Porphyrie, Schäden an der Leber und dem Nervensystem und Veränderungen des Blutbildes beobachtet worden. Sie sind im Tierversuch krebserregend und besitzen auch eine hohe Ökotoxizität.

Obwohl schon seit den siebziger Jahren bekannt (BITMAN, 1970), geben auch die endokrinen Wirkungen der PCB heute wieder Anlass zur Diskussion.

Ein weiteres Gefahrenpotential besteht darin, dass sich bei der thermischen Zersetzung der PCB bei Temperaturen zwischen 300 - 1000 °C u.a. Dibenzofurane und Dibenzodioxine bilden.

Verwendung und Quellen

Die hohe thermische und chemische Stabilität sowie die geringe Flüchtigkeit, schwere Entflammbarkeit und die sehr guten Isoliereigenschaften haben dazu geführt, dass die PCB lange Zeit als Kühl- und, Hydraulikflüssigkeiten, Dielektrikum, Imprägnier- und Flammenschutzmittel und Weichmacher für Kunststoffe und Papierschutzmittel Verwendung fanden. 1950 -1980 wurden ca. 60.000 t PCB weltweit produziert (WESTERMANN, 1995). Wegen der von dieser Stoffgruppe ausgehenden Umwelt- und Gesundheitsgefährdung wurde die Verwendung in der Bundesrepublik 1978 eingeschränkt, die Produktion 1983 eingestellt und die Anwendung 1989 völlig verboten. In Transformatoren können die PCB mittlerweile durch andere Produkte ersetzt werden.

In den alten Bundesländern dürfte der überwiegend diffuse Eintrag insbesondere aus der früheren, offenen Anwendung hochchlorierter Biphenyle stammen.

Noch heute werden kontaminierte Altöle, Elektrogeräte mit PCB-haltigen Kondensatoren über den Haus- oder Gewerbemüll entsorgt und tragen so zur Kontamination der Umwelt bei.

Über die Luft können PCB über weite Strecken transportiert werden (BALLSCHMITER, 1992).

Es wird geschätzt, dass jeweils ca. 12-25 % der im Klärschlamm enthaltenen PCB-Mengen aus Niederschlägen und recycliertem Toilettenpapier stammen (SCHÖNBERGER, 1990).

2.4.5 Chlororganische Pestizide (CKW-Pestizide)

Stoffliche Eigenschaften und ökologische Bedeutung

Die wichtigsten Klassen sind die Verbindungen der DDT-Gruppe, die Hexachlorcyclohexane, die Cyclodien-Pestizide, die Chlorbenzole und Toxaphen.

DDT, Lindan, Endrin, Endosulfan und Aldrin besitzen eine sehr hohe Fischtoxizität (LD_{50} für Forellen: 0,001 bis 0,01 mg/L). Die meisten Verbindungen besitzen nur eine geringe Warmblütlertoxizität.

Das technische Produkt Hexachlorcyclohexan (HCH) bestand aus 65-70% α -HCH, 7-20% β -HCH, 14-15% γ -HCH, 6-10% δ -HCH und 1-2% des ϵ -Stereoisomeren. Die insektizide Wirkung wird ausschließlich vom γ -HCH (Lindan) erzielt.

Chlorbenzole werden vom Beratergremium Umweltrelevanter Altstoffe (BUA) als mindergiftig bewertet. In bestimmten Fällen wurden jedoch Leber- und Nierenschädigungen beobachtet. Hinweise auf teratogene Wirkungen wurden beim Menschen bislang noch nicht festgestellt. Im Gegensatz zu den anderen Chlorbenzolen weist Hexachlorbenzol eine tumorinduzierende Wirkung auf. Ab 0,04 mg/L werden aquatische Ökosysteme durch Trichlorbenzol negativ beeinflusst (BUA Nr. 16, 1988, BUA Nr. 17, 1987).

Das Breitbandinsektizid Toxaphen ist ein Gemisch von polychlorierten C_{10} -Terpenen, deren Grundgerüste im wesentlichen Bornane und Camphene darstellen. Die Terpene besitzen 6-10 Chloratome, die gemittelte Summenformel wird mit $C_{10}H_{10}Cl_8$ angegeben. Das Gemisch besteht aus mindestens 170 Einzelverbindungen, von denen etwa 75 % Bornan-Struktur aufweisen. Die genaue Zahl ist jedoch nicht bekannt. Die Komplexizität resultiert aus der einfachen Herstellungsmethode, bei der Chlor mit Camphen unter UV-Bestrahlung reagiert. Der Chlorgehalt des Toxaphens liegt bei 67 - 69 % (HAINZL, 1994).

Die meisten Vertreter der CKW-Pestizide besitzen eine ausgesprochene Persistenz in der Umwelt und sind heute ubiquitär zu finden. Die Halbwertszeiten in Böden liegen im Bereich mehrerer Jahre. Sie zeigen eine hohe Bioakkumulation und reichern sich im Fettgewebe von Mensch und Tieren an. Sie werden deshalb in Umweltüberwachungsprogrammen gemessen.

Verwendung und Quellen

Verschiedene Klassen chlororganischer Verbindungen (DDT, Chlordan, Aldrin, Dieldrin) besaßen bis Ende der 70er Jahre enorme weltweite Bedeutung als Pestizidwirkstoffe. Infolge von Anwendungsbeschränkungen und Verboten sind deren Produktion und Einsatz seitdem allerdings stark zurückgegangen.

In den Jahren 1974-1978 wurde die Anwendung des technischen Produktes HCH in der BRD verboten. Seither darf in der BRD nur noch das γ -Isomer in verschiedenen Bereichen (v.a. in der Forst-, Landwirtschaft und der Veterinärmedizin) verwendet werden. In der BRD sollen bis 1989 noch 200 t Lindan angewendet worden sein. In Umweltproben sind i.W. nur das γ - und das α -Isomere zu finden, letzteres entsteht u. U. aus γ -HCH durch Isomerisierung. In Altstandorten und Deponien aus der Produktion und Formulierung finden sich v. a. auch das β -HCH, welches das stabilste Isomer ist (BUA Nr. 119, 1994, LFU, 1993).

Auch das als DDT bekannte Kontakt- und Fraßinsektizid ist ein technisches Gemisch aus 65-80% des eigentlichen Wirkstoffes p,p'-DDT und 14-21% des fast unwirksamen o,p'-DDT (STEFFENS, 1994) In vielen Umweltproben sind neben den DDT-Isomeren auch deren primäre Abbauprodukte festzustellen: p,p'-DDE, o,p'-DDE und im geringeren Umfang p,p'-DDD und o,p'-DDD. Die Produktion und Anwendung von DDT ist 1972 mit dem DDT-

Gesetz in der BRD verboten worden, in einigen anderen Ländern des Osten und des Südens wird es immer noch produziert und angewendet, v.a. zur Bekämpfung der malariaübertragenden Anophelesmücke. Seit einiger Zeit wird ein Zusammenhang von DDE-Gehalten im menschlichen Blut mit Brustkrebs diskutiert (CORLISS, 1993).

Hexachlorbenzol (HCB) besitzt in der BRD seit 1974 keine Zulassung mehr als Pflanzenschutzmittel. Die HCB-Befunde in Umweltproben resultieren aber nicht nur aus ehemaligen oder aktuellen Anwendungen als Pestizid. Neben einigen anderen Anwendungen war HCB als Verunreinigung in anderen Pestiziden enthalten. Die weitaus größte Teil der in die Umwelt emittierte Menge entstammt (wie auch z.B. Pentachlorbenzol und Octachlorstyrol) industriellen Produktions- und Verbrennungsprozessen (BUA NR. 119, 1994, KYPKE-HUTTER, 1986).

In der Zeit von 1945 - 1974 wurden weltweit ca. 450.000 t Toxaphen hergestellt und ausgebracht. Ende der siebziger Jahre allein in den USA immer noch ca. 30.000 t Pro Jahr. Diese Mengen sind im Zusammenhang mit der Limitierung und dem anschließenden Verbot der o.g. Substanzen, DDT, Chlordan, Aldrin, Dieldrin zu sehen, für die Toxaphen ein Ersatzprodukt darstellte. Toxaphen wurde schließlich 1982 in den USA durch die UPA verboten (HAINZL, 1994).

2.4.6 Polybromierte Flammschutzmittel (FSM)

Stoffliche Eigenschaften und ökologische Bedeutung

Bromierte Flammschutzmittel sind wasserunlöslich. Viele FSM werden aufgrund ihrer Persistenz und ihren hohen Bioakkumulationsfaktoren zum Teil schon weit verbreitet insbesondere in der aquatischen Umwelt gefunden. Deshalb fordert z. B. auch die *OECD*, verschiedene FSM nicht mehr zu verwenden und Abwasser von Betrieben, die mit FSM oder deren Produkten arbeiten, angemessen zu behandeln.

Die akute Toxizität von Decabromdiphenylether (DBDE), Tetrabrombisphenol-A, Tetrabromphthalsäureanhydrid und Hexabromcyclodecan ist mit LD₅₀-Werten von > 5g/kg (Ratte, oral) als gering anzusehen. Dosierungen über 80 mg/kg beeinflussten Schilddrüsen, Leber und Nieren (DAGANI, ET AL., 1985).

Über direkte ökotoxikologische Auswirkungen sind keine Untersuchungen bekannt. Ihre indirekte, umwelttoxikologische Relevanz besteht jedoch darin, dass sie unter bestimmten Bedingungen (200 - 300 °C) zu hohen Anteilen (u.U. bis zu 90 %) in polybromierte Dibenzofurane (PBDF) und polybromierte Dibenzodioxine (PBDD) umgewandelt werden (BRENNER, 1990).

Im Vergleich zu einer thermischen Zersetzung von reinem DBDE, wird der Anteil an gebildeten PBDD und PBDF zudem beträchtlich erhöht, wenn die FSM in Polymermatrix eingebunden sind (THOMA ET AL., 1987).

Verwendung und Quellen

Bromierte FSM werden schon seit langer Zeit wegen ihrer universellen Anwendbarkeit geschätzt. Die größten Anwendungsgebiete liegen im Bau-, Transport-, Elektro-, Elektronik, Farben- und Textilsektor. Alleine in der Elektro-/ Elektronikbranche wurden in der alten Bundesrepublik jährlich 54.000 t mit FSM behandelte Kunststoffe vermarktet. Das entspricht einem Verbrauch von ca. 3.000 t chlorierter und bromierter FSM (ZVEI, 1992). Bei der Herstellung und Verarbeitung sowie durch Altern brandgeschützter Kunststoffe können bromierte FSM in das Abwasser gelangen.

Grundsätzlich gibt es zwei Arten von Flammschutzmitteln, die sich in der Verarbeitungsweise unterscheiden.

Die *reaktiven* FSM werden zusammen mit den Monomerkomponenten bei der Kunststoffherstellung in das Polymermolekül miteingebaut. Darunter fallen Tetrabrombisphenol-A, Dibromneopentylglykol, Tetrabromphthalsäureanhydrid und Tribromphenyl-allylether. Sie können lediglich beim Herstellungsprozess in das Abwasser eines verarbeitenden Betriebes gelangen, aus ihren Produkten können sie weder ausschwitzen noch sich verflüchtigen, da sie durch chemische Bindung an die Polymermatrix fixiert sind.

Additive FSM werden den Kunststoffen nach der Polymerisation zugemischt. Dies gilt z.B. für Diphenylether, Hexabromcyclododecan, Tetrabrombisphenol-A-bis(2,3-dibrompropylether) oder Tribromphenyl-2,3-dibrompropylether. Bei den additiven FSM ist zusätzlich diffuser Eintrag durch Auslaug- und Verdunstungsverluste aus den Produkten denkbar. Insbesondere bei solchen Additiven, die auf Kunststoffoberflächen aufgebracht werden.

Bromocyclen wird als Insektizid und Akarizid verwendet, ein weiteres Anwendungsgebiet als Flammenschutzmittel wird nicht ausgeschlossen. Mehrfach wurde von Bromocyclenrückständen in Fischen berichtet (GEYER, 1994, WEIßER, 1992). Bromocyclen wird außerdem in der Veterinärmedizin verwendet.

Aufgrund ihrer extremen Wasserunlöslichkeit erfolgt der Transport über die partikuläre Phase, an die sie adsorbiert sind. Bei vergleichenden Sedimentuntersuchungen vor und direkt nach der Einleitestelle eines PBDE und Tetrabrombisphenol-A verarbeitenden Betriebes konnten jedoch sowohl additive als auch reaktive Komponenten nachgewiesen werden (SELLSTRÖM ET AL., 1990).

Beim Erhitzen und Verbrennen bromhaltiger Flammenschutzmittel entstehen neben korrosiv wirkender Bromwasserstoffsäure und cancerogenem Antimon(III)-oxid toxische bromierte Dibenzodioxine und -furane. Die Suche nach Alternativen hat begonnen und seit kurzem sind duroplastische Werkstoffe auf der Basis von Phosphonaten als Elektronikwerkstoffe auf dem Markt, die einen ausreichenden Flammenschutz gewährleisten und deren Thermolyseprodukte nichttoxisch sind.

Die Entsorgung der zur Zeit und in Zukunft anfallenden bromhaltigen Elektronikwerkstoffe stellt jedoch nach wie vor ein Problem dar, da Elektronikbauteile mit bromierten Diphenylethern als Flammenschutzmittel nicht recycelt werden (NIEßNER, 1998).

Hexa- bis decabromsubstituierte Diphenylether konnten im menschlichen Fettgewebe von Personen aller Altersgruppen und aus allen Regionen der USA nachgewiesen werden (REMMERS, 1990).

Bei einer Untersuchung von verschiedenen Klärschlämmen aus 10 ländlichen, mittelstädtischen und großstädtischen Kläranlagen im bundesdeutschen Raum konnten in allen Schlämmen bromierte FSM nachgewiesen werden. Hauptvertreter dieser Stoffgruppe war DBDE mit Konzentrationen von 0,05 bis zu 27 mg/kg TS (WEIßER, 1992). Dieser auffallend große Konzentrationsunterschied ist ein Anzeichen für punktuelle Quellen.

In Bezug auf polybromierte Diphenylether (PBDE), hatten sich die Mitgliedsfirmen des Verbands der chemischen Industrie (VCI) 1986 verpflichtet, ab 1990 auf die Verwendung im Kunststoff- und Textilbereich zu verzichten (ZVEI, 1992). Eine Kontrolle dieser Verpflichtung existiert jedoch nicht. Eine EU-weite Anwendungsbeschränkung der PBDE wurde diskutiert, konnte aber mangels Kompromissbereitschaft der EU-Mitgliedstaaten nicht durchgesetzt werden.

2.4.7 Moschusduftstoffe

Stoffliche Eigenschaften und ökologische Bedeutung

Neben den polycyclischen, natürlichen Duftstoffen werden heute Moschusduftstoffe überwiegend synthetisch hergestellt. Man unterscheidet benzoide, nicht-benzoide, Nitro- und Nicht-Nitro-Moschusduftstoffe. Bei den nicht-benzoiden und nicht-Nitro-Moschusduftstoffen erlangen alkylsubstituierte Kohlenwasserstoffe vom Indan-, Tetralin-, Indacen- und Naphthacen-Typ zunehmende Bedeutung, da sie lichtstabiler und duftauthentischer sind als die benzoiden Verbindungen. Bei den letztgenannten handelt es sich um mehrfachsubstituierte Nitroaromaten.

Die Moschusverbindungen sind sehr schwer biologisch abbaubar und aufgrund ihrer Lipophilie im Fettgewebe stark bioakkumulierend. Moschus Xylol weist einen Bioakkumulationsfaktor (Konzentration im Fettgewebe / Konzentration in der Umgebung) von 4.100, Moschus Keton von 1.100 auf. Moschus Ambrette wurde wegen neurotoxischer, photoallergener und mutagener Effekte vom Markt genommen. Nach Tierversuchen steht Moschus Xylol im Verdacht, kanzerogen zu wirken (ESCHKE ET AL. 1994). Daraufhin hatte der Industrieverband Körperpflege und Waschmittel in Frankfurt angekündigt, in Zukunft auch auf diese Verbindung in Kosmetika, Parfümölen, Haushalts- und Reinigungsmitteln zu verzichten. Für eine endgültige toxikologische Bewertung sowohl der Nitro- als auch der polycyclischen Moschusduftstoffe liegen zu wenige Daten vor.

Tabelle 4 gibt einen Überblick über die chemische Struktur der wichtigsten Nitromoschusverbindungen.

Verwendung und Quellen

Aufgrund ihrer, im Vergleich zu den natürlichen Moschusduftstoffen, preiswerten Herstellung erlangten zunächst insbesondere die Nitro-Verbindungen Moschus Ambrette, Moschus Keton, Moschus Mosken, Moschus Tibeten und Moschus Xylol und später, ab 1993, zunehmend die polycyclischen Moschusduftstoffe wirtschaftliche Bedeutung.

Verwendung finden diese Stoffe in großen Mengen als billige Duftstoffe v.a. in Kosmetika, Waschmitteln, Seifen, Cremes und Lotionen. Über deren Anwendung finden sowohl diese Nitromoschusverbindungen, als auch die unten genannten polycyclischen Duftstoffe den Weg über das kommunale Abwasser in die Vorfluter.

Seit Anfang der 90er Jahre wurden die Nitromoschusverbindungen in Fischen, Muscheln, Muttermilch und in Humanfett nachgewiesen. (GEYER, 1994 UND RIMKUS, ET AL. 1993).

Eschke et al berichteten 1994 von weiteren Befunden von Nitromoschusduftstoffen in Oberflächenwasser (Moschus Xylol 0,08 µg/L, Moschus Keton 0,03 µg/L), Abwasser (Moschus Xylol 0,12 µg/L, Moschus Keton 0,63 µg/L) und Fischen (10µg/kg Nassgewicht). Für Moschus Keton errechneten *Eschke et al.* eine Emission von 90 µg, für Moschus Xylol von 20 µg pro Einwohner und Tag.

Der Verdacht auf Kanzerogenität und der Nachweis in Humanmilch führte 1993/94 dazu, dass die Industrie freiwillig auf die Produktion und Anwendung dieser Stoffe verzichtete. Der Gehalt in Humanmilch ging daraufhin deutlich zurück. Allerdings führte der Anwendungsverzicht dazu, dass als Ersatz vermehrt polycyclische Duftstoffe, insbesondere Galaxolide und Tonalide, hergestellt wurden.

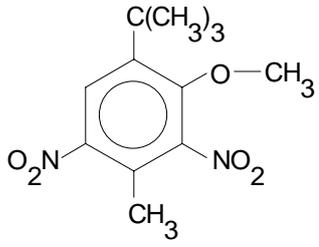
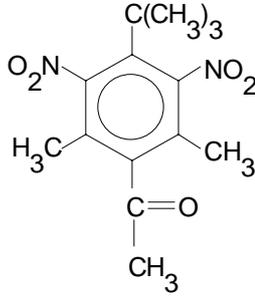
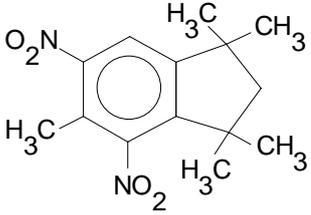
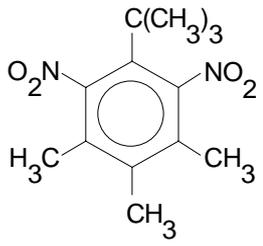
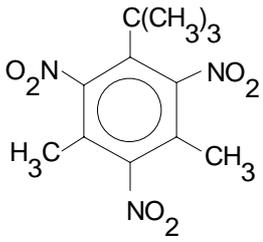
Weltweit beträgt der Anteil der polycyclischen Moschusduftstoffe zur Zeit ca. 85 %, der Anteil an Nitromoschusduftstoffen ca. 12 % (REBMANN ET AL., 1998).

Auch bei den polycyclischen Moschusverbindungen hat mittlerweile eine Anreicherung in der Umwelt stattgefunden (HAHN, 1996). Sie scheinen ebenfalls ein beträchtliches

Bioakkumulationspotential zu besitzen und wurden in Fisch, Humanfett und Muttermilch (0,03 bis 0,07 mg/kg Milchfett) nachgewiesen (REBMANN ET AL., 1998, ESCHKE ET AL., 1994 UND 1995).

Aufgrund der ökologisch bedenklichen Eigenschaften der polycyclischen und Nitromoschusverbindungen erscheint eine stärkere Kontrolle und Einschränkung bei der Anwendung dieser Stoffe angebracht.

Tabelle 4: Chemische Struktur der wichtigsten Nitromoschusverbindungen

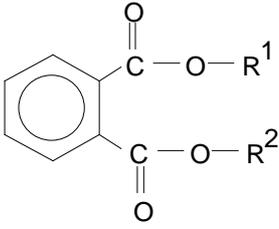
| | |
|--|--|
| <p>Moschus Ambrette</p> <p>1-tert.-Butyl-2-Methoxy-4-methyl-3,5-dinitrobenzol</p> |  |
| <p>Moschus Keton</p> <p>1-tert.-Butyl-3,5-dimethyl-2,6-dinitro-4-acetylbenzol</p> |  |
| <p>Moschus Mosken</p> <p>1,1,3,3,5-Pentamethyl-4,6-dinitroindan</p> |  |
| <p>Moschus Tibeten</p> <p>1-tert.-Butyl-3,4,5-trimethyl-2,6-dinitrobenzol</p> |  |
| <p>Moschus Xylol</p> <p>1-tert.-Butyl-3,5-dimethyl-2,4,6-trinitrobenzol</p> |  |

2.4.8 Phthalsäureester (Phthalate)

Stoffliche Eigenschaften und ökologische Bedeutung

Unter Phthalaten werden im Allgemeinen die Di-Ester der o-Phthalsäure verstanden. Tabelle 5 zeigt die chemische Struktur der wichtigsten Phthalate.

Tabelle 5: Chemische Struktur relevanter Phthalate

| | |
|---|--|
| Grundstruktur |  |
| Diethylphthalat, DEP | R^1 und $R^2 = C_2H_5$ |
| Dibutylphthalat, DBP | R^1 und $R^2 = C_4H_9$ |
| Dioctylphthalat, DOP auch als Di-(2-ethylhexylphthalat), DEHP bez. | R^1 und $R^2 = CH_2 - CH(C_2H_5) - C_4H_9$ |
| Diisodecylphthalat, DIDP | R^1 und $R^2 = i-C_{10}H_{21}$ |

Die akute Toxizität von Phthalaten gegenüber dem Menschen ist sehr gering und sinkt mit steigender Molmasse. Jedoch sind einige Phthalate toxisch für Fische und andere Wasserorganismen. Von *Kemper et al.* wurden 1983 LD₅₀-Werte (Ratte, oral) von 2.400-8.200 mg/kg für Dimethylphthalat, 8.000- 23.000 mg/kg für Dibutylphthalat und 30.600 - > 34.000 mg/kg für DEHP angegeben. Bei Ratten, die allerdings gegenüber DEHP empfindlicher reagieren als Primaten, wurden chronische Schädigungen der Leber und, bei hoher Dosierung, auch Kanzerogenität und Teratogenität beobachtet. Unklarheiten bestehen immer noch über eine eventuelle krebserregende Wirkung von DEHP beim Menschen (FRIEDE, 1996). Eine kanzerogene Wirkung im Bereich der umweltrelevanten Konzentrationen ist jedoch auszuschließen (BUA NR. 4, 1986).

Pflanzenwuchs wird ab einer DEHP-Belastung von 200mg/kg Boden maßgeblich beeinflusst (LESCHBER ET AL., 1992, KAMPE, 1987).

Neu diskutiert werden die Phthalate, seit ihre endokrine Wirkung bekannt ist. Einerseits können Phthalate durch östrogenähnliche Effekte Fertilitätsveränderungen bei männlichen Organismen hervorrufen, andererseits können viele Organismen Phthalate metabolisieren und dadurch die endokrine Wirkung aufheben (SCHÄFER, 1995).

Verwendung und Quellen

Phthalsäureester wirken durch Lösen, Quellung oder Gelatinierung physikalisch auf die zwischenmolekularen Kräfte z.B. in Polymeren. Phthalate werden daher hauptsächlich als Weichmacher eingesetzt (87 % der Phthalat-Produktion als Weichmacher für PVC). Die restlichen 13 % gliedern sich auf in die Anwendungsbereiche Lacke, Dispersionen, Farben, Herstellung von Zellulose, Polystyrol, Kautschuk, Schmiermittel, Kosmetika und Pharmazeutika sowie Kühl- und Isolierflüssigkeit in Transformatoren, Hydrauliköl und Geliermittel für Sprengstoffe. Von den Phthalsäureestern besitzt Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) die größte Bedeutung.

Untersuchungen am Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Karlsruhe an Klärschlämmen von zehn verschiedenen Kläranlagen lieferten Werte im Konzentrationsbereich von 61 bis 320 mg/kgTS (WEIßER, 1992). Diese insgesamt recht hohe Kontamination der Klärschlämme mit DEHP ist vermutlich auf die Freisetzung aus dem sehr weit verbreiteten Weich-PVC zurückzuführen. Aus den hieraus hergestellten Produkten wird bei Verwendung, Verbrennung und Entsorgung im Mittel 1% der verarbeiteten Weichmachermenge pro Jahr durch Ausschwitzen oder Auswaschen an die Umwelt abgegeben.

2.4.9 Phenol und Phenolderivate

Stoffliche Eigenschaften und ökologische Bedeutung

Phenol selbst ist ein starkes Protoplasmagift und zeigt dadurch eine bakteriostatische und damit desinfizierende Wirkung. Auf der Haut wirkt es ätzend und wird leicht resorbiert. Das Einatmen von Phenoldämpfen führt zu Atemlähmung und Herzstillstand, chronischen Vergiftungen und Nierenschädigungen. Bei oraler Einnahme wirkt bereits 1 g Phenol beim Menschen tödlich.

Auch die Kresole wirken desinfizierend. Das Einatmen ihrer Dämpfe ruft Schleimhaut und Atemwegsreizungen hervor. Bei Resorption durch die Haut kann es zu Lähmung des Zentralnervensystems und zu Nieren und Leberschädigungen kommen.

Alle Chlorphenole sind, ansteigend mit dem Grad der Chlorierung bis TCP, bakterizid. Das Maximum der Bakterienhemmung liegt bei Trichlorphenol. Sie blockieren die Synthese von Adenosintriphosphat und die oxidative Phosphorylierung. Solch mikrobizide Stoffe können in hohen Konzentrationen die biologische Reinigungsstufen von Kläranlagen beeinträchtigen und damit die Abbauleistung vermindern. Auch die Phytotoxizität steigt mit dem Grad der Chlorierung (SYHRE, 1994).

Die Absorption von Chlorphenolen bei Pflanzen hängt von der Löslichkeit des jeweiligen Stoffes und vom Umgebungs-pH ab. Fische und andere Wasserorganismen absorbieren Chlorphenol durch ihre Kiemen, ihren Verdauungstrakt und ihre Haut. Messungen haben ergeben, dass die akute Toxizität bei wirbellosen Organismen, Krustentieren, Süß- und Salzwasserfischen mit dem Grad der Chlorierung ansteigt.

Chronische Effekte konnten bei Menschen, die kleinen Dosen von Chlorphenol ausgesetzt waren, nicht beobachtet werden. Sicher ist, dass Chlorphenole verschiedene Arten von Hautkrankheiten hervorrufen.

Der biologische Abbau erfordert, dass Bakterien vorhanden sind, die an diese Umgebungsverhältnisse adaptiert sind. Sind solche Mikroorganismen präsent, erfolgt der biologische Abbau schnell. Chlorphenole werden ebenso zersetzt, wenn sie dem Sonnenlicht ausgesetzt sind.

Der hinsichtlich industriellem Einsatz und Vorkommen wichtigste Vertreter der Dichlorphenole ist 2,4-Dichlorphenol (DCP). Die Löslichkeit von DCP in Wasser beträgt 4,5 g/L. In Alkohol ist Dichlorphenol leicht löslich. Eine Aufnahme von Dichlorphenol führt zu einer Schädigung von Leber, Niere und Zentralnervensystem. Die letale Dosis (LD₅₀) liegt bei Ratten bei 580 mg/kg. DCP wird in die Wassergefährdungsklasse (WGK) 3 eingeordnet.

2,4,6-Trichlorphenol (TCP) hat eine Wasserlöslichkeit von 0,8 g/L und löst sich sehr gut in Alkohol, Ether, Aceton, Chloroform, CS₂ und Glycerin. Trichlorphenolstäube und -dämpfe verursachen Reizungen der Augen, der Atemwege, der Atmungsorgane sowie der Haut. Die WGK beträgt 3. 2,4,6-Trichlorphenol wirkt stark antiseptisch

Die vergleichsweise hohe Wasserlöslichkeit der Chlorphenolderivate (niedrige K_{OW}-Werte) läßt jedoch nur eine mäßige Sorptionstendenz an organische Feststoffe erwarten. Die Adsorption an suspendiertem Material oder Gewässerbodensediment beeinflusst damit den Gehalt an Chlorphenol im Wasser. Niedrig substituierte Chlorphenole sind nur in geringem Maß fixiert, Pentachlorphenol wiederum adsorbiert sehr stark, wenn die Sorptionsbedingungen günstig sind (ULLMANN, 1994).

Nonylphenole besitzen eine beträchtliche akute Toxizität gegenüber Wasserorganismen (LC₅₀ für Fische : 0,13 - 0,3 mg/L, EC₅₀ für Daphnia magna: 0,18 mg/L). Diese Werte zeigen, dass Nonylphenole gegenüber Wasserorganismen ähnlich toxisch reagieren wie z.B. Cadmium (Giger, 1984, Jobst, 1987).

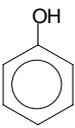
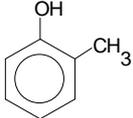
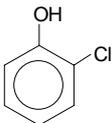
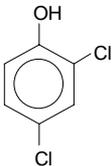
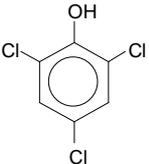
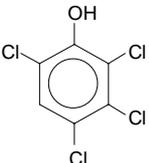
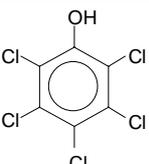
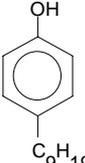
In Bezug auf eine phytotoxische Wirkung konnte beobachtet werden, dass 4-Nonylphenole, ähnlich wie die linearen Alkylbenzolsulfonate (LAS), die Aufnahme von Pflanzenschutzmitteln aus Sandböden begünstigen (LESCHBER, 1991).

Wie neuere Untersuchungen zeigten, fallen auch die Nonylphenole unter die Gruppe der Xenobiotika, die eine östrogene Wirkung entfalten und Fertilitätsabweichungen bei männlichen Organismen hervorrufen können. Obwohl die östrogene Aktivität der Verbindungen 4-6 Größenordnungen unter der von Östradiol lag, begünstigt die Bioakkumulationsfähigkeit, die Nonylphenole aufgrund ihrer Lipophilie besitzen (siehe Tabelle 6), dass schon geringe Konzentrationen an Nonylphenolen Reproduktionsstörungen hervorrufen können (VACK, 1996, CADBURY, 1994, STEFFENS, 1994, SUMPTER, 1994).

Mit zunehmendem Grad der Chlorierung steigt bei den Chlorphenolen die Lipophilie, der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient nimmt zu und die Wasserlöslichkeit ab. Ebenso zeigt die Abnahme des pK_S-Wertes, dass mit zunehmendem Grad der Chlorierung der Anteil der als Phenolat vorliegenden Chlorphenole im wässrigen Medium steigt (siehe hierzu auch Tabelle 2).

Tabelle 6 gibt einen Überblick über Struktur und Stoffdaten einiger relevanter Phenole.

Tabelle 6: Phenol und Phenolderivate - Überblick über einige Struktur- und Stoffdaten -

| Substanz | Struktur | log K _{ow} | pK _a | Löslichkeit [g/L] |
|------------------------------------|---|---------------------|-----------------|-------------------|
| Phenol |  | | 9,9 * | 93 **** |
| 2-Methylphenol (o-Kresol) |  | | 10,2 * | 25 **** |
| 2-Chlorphenol |  | | 8,5 * | 28 **** |
| 2,4-Dichlorphenol (DCP) |  | 3,23 | 7,9* | 4,5 |
| 2,4,6-Trichlorphenol (TCP) |  | 3,72 | 6,2 * | 0,8 |
| 2,3,4,6-Tetrachlorphenol (TeCP) |  | 4,42 | 5,4 | 0,14 |
| Pentachlorphenol (PCP) |  | 5,24 | 5,25 | 0,014 |
| 4-Nonylphenol |  | 3,28 ** | | 0,0054 *** |

log K_{ow}: Octanol-Wasser Verteilungskoeffizient log K_a: Säurekonstante

* aus LIDE, 1991

** aus RÖMPP, 1990

*** aus VACK, 1996

**** aus MORRISON, 1986

Verwendung und Quellen

Früher waren Kokereiabwässer und Teeröle die Hauptkontaminationsquelle für Phenole, heute werden sie als Zwischenprodukte und in Arzneimitteln, Farbstoffen, Weichmacher, Kunststoffen, Sprengstoffen, Emulgatoren, Detergentien, Flotationshilfsmitteln, Antioxidantien, Desinfektions- und Konservierungsmitteln eingesetzt. In industriellem und gewerblichem Abwasser spielen vor allem die technischen Konservierungsmittel eine große Rolle. Im Bereich von Krankenhäusern werden sie als Desinfektionsmittel eingesetzt. Häusliches Abwasser kann neben Desinfektionsmitteln auch Antioxidantien wie z.B. 2,6-Di-*t*-butyl-4-methylphenol (BHT) enthalten.

Die Chlorphenole sind wegen ihrer breiten Wirkung gegen Pilze, Insekten und Unkräuter weltweit noch vielfach im Einsatz. Außerdem werden sie in der Pharmazie und zur Herstellung von Farben und Lacken verwandt (SYHRE, 1994).

Dichlorphenol ist ein Zwischenprodukt für organische Synthesen, wird zur Herstellung von (2,4-Dichlorphenoxy)-essigsäure (Wuchsstoffherbizid) und von Mottenschutzmittel verwandt. 2,4-Chlorphenol wurde auch als Abbauprodukt aus Chlorphenoxy-carbonsäuren identifiziert (SYHRE, 1994).

2,4,6-Trichlorphenol wirkt stark antiseptisch und wird als Fungizid, Bakterizid und zur Konservierung von Leder und Textilien verwandt (RÖMPP, 1990)

Chlorphenole liegen in Gewässern in vielen verschiedenen Formen vor. Sie können in freier oder komplexierter Form gelöst oder an suspendierten, inerten Feststoffen, biologischem Material oder an Bodensediment adsorbiert sein. Die vergleichsweise hohe Wasserlöslichkeit der Phenolderivate (niedrige K_{ow} -Werte) läßt jedoch nur eine mäßige Sorptionstendenz an organische Feststoffe erwarten.

Die Nonylphenole (NP) selbst finden nur in geringerem Umfang Verwendung. Sie sind vor allem Zwischenprodukt bei der Herstellung der als Tenside verwendeten Alkylphenol-polyethoxylate (APEO), aus denen sie wiederum - mit den entsprechenden Alkylphenol-oligoethoxylaten als Zwischenprodukten - durch anaeroben Abbau entstehen. Nonylphenole sind in beträchtlichen Mengen in Klärschlämmen und Kläranlagenabläufen zu finden (WEIßER, 1992, GIGER, 1989) und reichern sich in solchen Böden an, auf die langfristig Klärschlämme ausgebracht wurden. Eine Aufnahme durch Kulturpflanzen, die auf solchen mit NP angereicherten Böden aufwachsen, wurden nur in geringen Mengen (< 0,3 mg/kg) beobachtet (KAMPE, 1987).

2.5 Analytik von Mikroschadstoffen aus Stoffgemischen mit hohem Anteil an bioorganischer Matrix

Im Allgemeinen sind die Analyseverfahren der organischen Einzelstoffanalytik in folgende Grundelemente gegliedert:

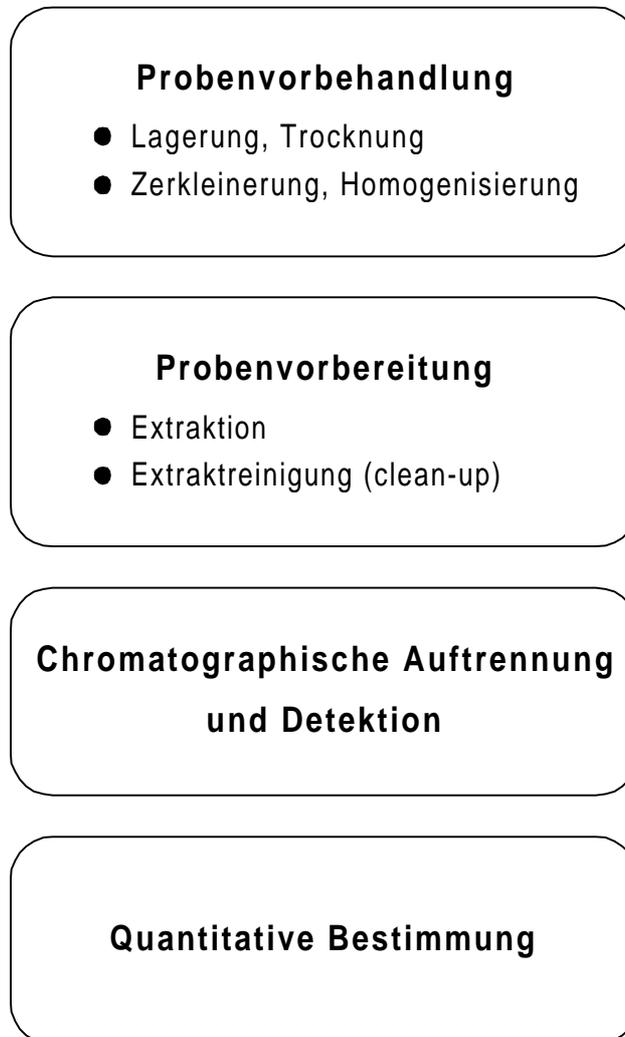


Abbildung 3: Allgemeines Grundschema für die organische Schadstoffanalytik

Dieses Grundschema erfährt in der Regel Variationen und Kombinationen, bei denen die einzelnen Grundelemente der Probenaufarbeitung von der Probenmatrix abhängen. Die Art der chromatographischen Auftrennung und quantitativen Bestimmung wird auf die zu analysierenden Stoffgruppen zugeschnitten.

Die Probenvorbereitung und -vorbehandlung umfassen einerseits alle Maßnahmen, die durchgeführt werden müssen, um einen Verlust der zu untersuchenden Stoffe aus der Probe zu vermeiden. Andererseits sollten sie aber auch einen ungewollten Eintrag von Stoffen verhindern, die das Ergebnis verfälschen könnten. Es sollten daher stets inerte Gefäße und Instrumente verwendet werden.

2.5.1 Probenvorbehandlung

Die Probenvorbehandlung dient der Herstellung der Laborprobe. Nach der Entnahme sollten Veränderungen der Probe bis zur Vorbereitung auf die Messung so weit wie möglich vermieden werden.

2.5.1.1 Konservierung und Trocknung

Um mikrobielle und enzymatische Umsetzungen einzuschränken kann das Herabsetzen der Lagertemperatur (Einfrieren oder kühl lagern) herangezogen werden. Eine Trocknung der Probe trägt ebenfalls zur Konservierung bei, zugleich wird eine vergleichbare Bezugsgröße (Trockenrückstand, Trockensubstanz) geschaffen.

Das Verfahren der Gefriertrocknung bietet bei mikrobiell belasteten Proben den Vorteil einer sehr schonenden und konservierenden Trocknung, bei der Stoffwechsel- und Enzymfunktionen zum Stillstand kommen. So können chemische und biochemische Reaktionen der Inhaltsstoffe, die bei einer Trocknung im Trockenschrank möglich sind, vermieden werden. Bakterien und Viren bleiben jedoch als Trockenpräparat erhalten und vermehrungsfähig. Dem muss durch Schutzvorkehrungen bei der weiteren Verarbeitung (Zerkleinerung) Rechnung getragen werden.

In der "Richtlinie zur Bestimmung von PAK in Boden-, Abfall- und Altlastenproben" weisen *Blankenhorn und Hornung* daraufhin, dass ein Einengen zur Trockene (105°C) unbedingt vermieden werden muss, um keine Minderbefunde zu erhalten (BLANKENHORN, 1992). Bei der Untersuchung von Klärschlämmen konnte gezeigt werden, dass durch die Gefriertrocknung keine signifikanten Verluste an PCB, PAK und Organochlorpestiziden auftreten (WITTE, 1989, BRUNNER, 1983).

Eine Trocknung mit Natriumsulfat ergab für PCB deutlich geringere Wiederfindungsraten, als die Gefriertrocknung (ALBERTI, 1984). Sogar bei den relativ schwerflüchtigen Verbindungen wie den PCB führte eine Trocknung bei 105 °C zu Minderbefunden (BORTLISZ, 1992).

Eine photolytische Zersetzung von Inhaltsstoffen(z.B. bei Chlorphenolen) kann durch die Verwendung von getönten Behältnissen weitgehend unterbunden werden.

2.5.1.2 Zerkleinerung und Homogenisierung

Die Bestimmung von Stoffen aus festen oder teilweise festen Proben erfordern üblicherweise eine Zerkleinerung und intensive Homogenisierung der Probe. Die Zerkleinerung muss so durchgeführt werden, dass eine eventuelle Kontamination durch Abrieb des Mahlwerkzeugs das Analysenergebnis nicht verfälscht, die vorgeschriebene Feinheit jedoch erreicht wird. Bei der Zerkleinerung von Klärschlämmen, Böden und Kompost haben sich Mahlwerkzeuge aus Zirkonoxid bewährt, da das keramische Sintermaterial in höchstem Maße abriebfest ist und die nachfolgenden Analysen nicht beeinflusst. Kugelmühlen garantieren durch einen hohen Energieeintrag beim Mahlen die erforderliche Feinheit.

Zur Analyse der PCB wird in der Klärschlammverordnung eine Gefriertrocknung der Probe vorgeschrieben. Die für Klärschlämme vorgeschriebene Untersuchungsmethode setzt eine Analysenfeinheit mit einer Korngröße < 100 µm fest (ABFKLÄRV, 1992).

2.5.2 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung dient der Herstellung einer Messlösung und muss immer in Verbindung mit der verwendeten Messmethode gesehen werden. Sie hat das Ziel,

- die zu bestimmenden Analyte von störenden Matrixbestandteilen abzutrennen und in eine der Messmethode zugänglichen Form zu bringen und
- niedrige Stoffkonzentrationen durch Anreicherungsschritte nachweisbar zu machen.

2.5.2.1 Extraktionsmethoden

Soxleth-Extraktion

Bei der Soxleth-Extraktion handelt es sich um eine Fest/flüssig-Extraktion, die in der Regel von einer getrockneten Probe ausgeht. Als Extraktionsmittel werden häufig unpolare, organische Lösungsmittel, wie Dichlormethan, Hexan (FRIEGE, 1989), oder Lösungsmittelgemische, z.B. Hexan/Aceton (WANG, 1991, ALBERTI, 1984) eingesetzt. Die Extraktionsdauer liegt zwischen 3 und 24 Stunden. Die Soxleth-Extraktion garantiert bei ausreichender Anzahl von Extraktionszyklen (80-100) eine erschöpfende, quantitative Extraktion und ermöglicht je nach Wahl des Extraktionsgemisches auch die Extraktion eines größeren Schadstoffspektrums.

In der Klärschlammverordnung ist zur Extraktion der PCB eine Soxleth-Extraktion mit n-Hexan vorgeschrieben (AbfKlärV, 1992).

Auch die Chlorbenzole konnten nach Soxleth-Extraktion mit Hexan aus Klärschlämmen bestimmt werden (ROGERS, ET AL., 1989). Verluste an den leichterflüchtigen Dichlorbenzolen konnte durch die Verwendung von Pentan als Lösungsmittel verringert werden. *Wang und Jones* verwendeten das binäre Gemisch aus Hexan/Aceton im Verhältnis 1:2 (WANG, 1991). Für leichtflüchtige, halogenierte Kohlenwasserstoffe ist die Methode, aufgrund zu hoher Substanzverluste durch Ausgasen, nicht geeignet. Diese Stoffgruppe ist jedoch auch nicht Gegenstand der Aufgabenstellung in dieser Arbeit (siehe auch Kapitel 1.1.).

Einstufige Extraktion der nassen Probe direkt mit einem unpolaren Lösungsmittel

Hier wird ein unpolares Lösungsmittel, in der Regel Dichlormethan direkt zu einer wasserhaltigen Probe gegeben. Der Kontakt des Lösungsmittels mit der Probe wird entweder durch kurzzeitige, intensive Homogenisierung (Mixgeräte oder hochtourige Dispergierstäbe) oder durch mehrstündigen Kontakt unter geringem Energieeintrag (Perforatoren) erreicht. Der Nachteil der innigen Homogenisierung liegt darin, dass sich durch die intensive Dispergierung häufig stabile Emulsionen bilden können. Ein anderer Nachteil besteht in der fehlenden Trocknung, was die Lagerfähigkeit der Proben herabsetzt und stoffliche Veränderungen innerhalb der Probe begünstigt.

Für die Extraktion polarerer Verbindungen ist eine Mischung aus Cyclohexan und Ethylacetat besser geeignet, als reines Cyclohexan, das eher für unpolare Verbindungen verwendet wird und zudem weniger Wasser aufnimmt (KOINECKE, 1994).

Zweistufige Extraktion

Bei der zweistufigen Extraktion wird eine Suspension (Schlamm) zunächst mit einem mit Wasser vollständig mischbaren organischen Lösungsmittel (z.B. Aceton) zur Abtrennung der Feststoffe gebracht, danach mit einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel (Petrolether, Dichlormethan). Diese Methode wurde auch z.B. zur Extraktion von PAK aus Erdbeeren angewandt (BRUNN, 1996).

Extraktive Wasserdampfdestillation

Die oben genannten Extraktionsarten erfordern Lösungsmittelmengen zwischen 50 und 300mL für die Extraktion von Probenmengen von 1 bis 10 g. Anschließend müssen die mitextrahierten Begleitstoffe durch Reinigungsschritte entfernt werden. Einige Autoren berichteten von einer Mikroversion der Wasserdampfdestillation mit anschließender Flüssig/flüssig-Extraktion, die mit wesentlich weniger Extraktionsmittel (1-2 mL) und ohne Aufreinigungsschritte auskam (AHEL UND GIGER, 1985, GODEFROOT ET AL., 1982). Allerdings stellte sich bei den PCB eine mäßige Wiederfindungsrate von 40 % heraus (BIERL, 1988). Vor allem nicht wasserdampfliche Verbindungen, wie z.B. 4-Nitrophenol, entziehen sich der Bestimmung bei einer derartigen Extraktion (PETERS, 1982).

Mikrowellenunterstützte Extraktion

Die mikrowellenunterstützte Extraktion bringt im Vergleich zur Soxleth-Extraktion den Vorteil der Zeit- und Lösungsmiteleinparung. Voraussetzung ist der Einsatz von Lösungsmitteln oder Gemischen, die durch Mikrowellen anregbare Komponenten enthalten. Reine Kohlenwasserstoffe, wie sie bei der Soxleth-Extraktion verwendet werden (z.B. n-Hexan) können hier nicht verwendet werden.

Für die Ausbeute bei der MW-Extraktion ist das eingesetzte Volumen von Bedeutung. Zwar werden nicht die in den Normvorgaben der DIN-Methoden vorgegebenen 100 mL benötigt, jedoch wird das Aufheizverhalten bei Volumina kleiner 30 mL ungünstiger, da die Maximaltemperatur später erreicht wird (LOPEZ-AVILA, 1994).

Bei der PCB- und PAK-Analytik von Böden und Klärschlämmen konnte gezeigt werden, dass bei Analytik von Böden mit der MW-Extraktion bessere Ergebnisse im Vergleich zur Soxleth-Extraktion mit n-Hexan erreichbar sind. Die besten Ergebnisse wurden mit einem Extraktionsgemisch von Aceton/Aceton im Verhältnis 3:1 erreicht. Die erhaltenen Extrakte konnten ohne wesentliche Änderungen beim Clean-up gereinigt werden. Bei stark schwankenden organischen Belastungen, wie sie in Klärschlämmen auftreten, muss allerdings mit Problemen gerechnet werden. Die Störanfälligkeit bei einem hohen Anteil an organischen Begleitsubstanzen im Vergleich zur Soxleth-Extraktion ist noch nicht näher untersucht (ENDERS, 1996). Bei Sielhäuten ist mit diesen Begleitumständen besonders zu rechnen.

Festphasenextraktion

Extraktionsmethoden mit Festphasen (solid phase extraction, SPE,) sind hauptsächlich Anreicherungsverfahren. Sie haben die klassische flüssig/flüssig Verteilung in vielen Bereichen der Analytik durch Zeit- und Lösungsmiteleinparung und hervorragende Selektivität verdrängt. Demgegenüber stehen aber auch zusätzliche Arbeitsschritte, wie Konditionieren, Spülen, Trocknen und Eluieren oder die Produktion erheblicher Mengen an Einwegkartuschen. Ein weiteres Einsatzgebiet der SPE ist auch im Clean-up zu sehen.

In der Praxis werden insbesondere quervernetzte, poröse Polystyroladsorbentien (XAD-2, XAD-4) verwendet. Mit diesen Adsorbentien kann ein relativ breites Spektrum an unpolaren bis mittelpolaren organischen Stoffen im Wasser erfasst werden. Die Selektivität konnte

durch die Weiterentwicklung spezieller Adsorbentien noch gesteigert werden. Eine zu ausgeprägte Selektivität wäre jedoch bei der Entwicklung einer Multimethode eher hinderlich, wenn es darum geht, ein möglichst großes Schadstoffspektrum zu extrahieren.

Selbst bei der Pestizidbestimmung in matrixarmen Wasserproben sind die 36 Verbindungen, mit denen laut einer Empfehlung des Bundesgesundheitsamts in Trink- und Oberflächenwasser hauptsächlich zu rechnen ist, nicht in einem Extraktionsschritt erfassbar. Stark dissoziierbare Substanzen, wie z.B. Phenoxy-carbonsäuren, können nur bei einem pH von 2 vollständig isoliert werden, andere bei pH 6,5 bis 7,0. Das Problem wurde durch Probenteilung und parallele Aufarbeitung gelöst (JANSSEN, 1995).

Auch bei der Bestimmung des Kunststoffadditives N-Butylbenzolsulfonamid und des Pharmazeutikums Ibuprofen erfolgte die Extraktion mit der Festphase nur aus weitgehend matrixbefreiten, membranfiltrierten Proben (HUPPERT, 1998). Bei Feststoffproben oder Suspensionen ist ohnehin eine Vorextraktion zur Abtrennung der festen Matrixbestandteile immer erforderlich.

SFE Extraktion

Die Extraktion mit überkritischem CO₂ wird hauptsächlich in der lebensmittelverarbeitenden Industrie zur Entcoffeinierung oder zur Extraktion von Aromastoffen eingesetzt. Sie ist eine vielversprechende Technik, um auch im analytischen Maßstab Spurenschadstoffe aus Umweltproben isolieren zu können, ohne dabei große Mengen an toxischen oder umweltschädlichen Lösungsmitteln einsetzen zu müssen.

In der Literatur finden sich Berichte über verschiedene Umweltmatrices, die mittels SFE extrahiert und analysiert wurden (WITTER, 1995). Analyten sind unpolare bis mäßig polare Substanzen. Die Extraktionsausbeute wird wesentlich bestimmt durch die Parameter Druck, Temperatur und Durchsatz des Kohlendioxids durch die Probe (STAHL, ET AL., 1987). Bei polareren zu extrahierenden Substanzen (z.B. Phenole) kommen noch die Art und die Menge der einzusetzenden Modifier hinzu. Dies sind in den meisten Fällen Methanol, Ethanol oder auch Wasser, die die Polarität des überkritischen Kohlendioxid erhöhen sollen. Somit ergeben sich grundsätzlich fünf Optimierungsparameter für die Extraktion.

Extraktionen von Mineralölkohlenwasserstoffen aus Sielhäuten, die im Rahmen einer Diplomarbeit am ISWW durchgeführt wurden, führten zu sehr uneinheitlichen Wiederfindungsraten bei Variation der Untersuchungsparameter Druck und Temperatur (ZEIFF, 1994). Die Wiederfindungsraten der Schadstoffe aus den dotierten Proben schwankten sehr stark, so dass sich keine optimalen Bedingungen ermitteln ließen. Als Ursache wurde der hohe Anteil an organischem Material, vor allem Fett, in der Sielhautmatrix angesehen. Bei analoger Aufarbeitung eines Lößbodens, der nur geringe Mengen an organischem Material aufwies, waren die Messergebnisse wesentlich einheitlicher.

Da Sielhäute sehr unterschiedliche organische Anteile aufweisen können, würde dies einen zusätzlichen Optimierungsschritt bedeuten, was einen enormen Zeitaufwand für die Methodenoptimierung zur Folge hätte.

Da in dieser Arbeit eine Multimethode entwickelt werden sollte, bei der sich das zu erfassende Substanzspektrum über viele Substanzklassen erstreckt, sind die Aussichten, alle relevanten Verbindungsklassen mit einem vertretbaren Zeitaufwand hinreichend quantitativ mittels SFE zu extrahieren, gering.

Die Entwicklung eines überkritischen Extraktionsverfahrens steht daher vom apparativen Aufwand und vom Umfang der Entwicklungsarbeit nicht im Verhältnis zu einem möglichen Erfolg, wenn man bedenkt, dass die Soxhlet-Extraktion, durchgeführt mit Hexan/Aceton (beides ökologisch wenig bedenkliche Lösungsmittel) auch zufriedenstellende Ergebnisse verspricht.

2.5.2.2 Extraktreinigung

Bei der Extraktion von Matrices mit hohem bioorganischem Anteil werden neben den Analyten auch beträchtliche Mengen an Huminstoffen, Wachsen, Fetten und Schwefel und organischen Polymeren (z.B. Proteine) herausgelöst. Die Konzentrationen dieser für die Analytik unerwünschten Begleitstoffe sind in der Regel deutlich höher als die Konzentrationen der gesuchten Schadstoffe. Bei sehr begleitstoffreichen Matrices, wie Klärschlämme, Böden oder Lebensmitteln müssen oft mehrere Reinigungsschritte sinnvoll hintereinander geschaltet werden, um die unerwünschten Stoffe weitgehend zu entfernen. Die am häufigsten angewendeten Reinigungsverfahren sind die Gelpermeationschromatographie und die Säulenchromatographie. Bei der Säulenchromatographie kann man den Extrakt durch die Auswahl verschiedener Adsorbentien und die Änderung des pH von Begleitstoffgruppen verschiedener Polaritäten befreien.

Die DFG-Methode S19 beruht auf einer kombinierten Probenvorbereitung mit Hilfe der GPC und anschließender fraktionierten Adsorptionschromatographie an Mini-Kieselgelsäulen (DFG, 1991).

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Bei der GPC handelt es sich um eine als Säulenchromatographie durchgeführte Flüssigkeitschromatographie. Die flüssige Phase wird dabei über eine feste Phase aus porösen Gelperlen mit einer bestimmten Porengrößenverteilung gegeben. Aufgrund sterischer Faktoren, die mit der Molekülgröße und damit meist auch mit der Molekülmasse korrelieren, dringen kleinere Moleküle besser in die Poren ein, während größeren Molekülen ein Eindringen versperrt ist. Moleküle, die größer als die größten Poren sind, verlassen die Säule zuerst. Vorausgesetzt, dass keine Wechselwirkungen mit der Gelmatrix stattfinden, erhält man ein Eluat mit Substanzen von abnehmender Molekülgröße. Die GPC bietet daher die Möglichkeit, einen Probenextrakt von Matrixbestandteilen größerer Molekülmassen, wie z.B. Fette, Huminstoffe und Proteine, zu trennen. Die GPC ist für polare, unpolare und thermolabile Verbindungen geeignet.

In der Literatur wird häufig der Einsatz von Polystyrolgelen (Bio-Beads SX-2, SX-3, SX-4, SX-8) und Dextrangel (Sephadex LH 20) beschrieben. Die beste Trennung der relativ großen Phthalsäureester von Triglyceriden wurde mit Bio-Beads SX-3 und Dichlormethan erzielt (WEIßER, 1992). Gute Ergebnisse wurden auch mit nicht chlorierten organischen Lösungsmitteln, wie Ethylacetat/Cyclohexan als Elutionsgemisch erzielt (VOGELANG, 1987, SPECHT, 1985). Bei der Untersuchung von über 400 Pestizidwirkstoffen und Metaboliten konnten keine Substanzverluste durch die GPC festgestellt werden (SPECHT, 1985).

Bei der GPC ist die Flusskonstanz ein bedeutender Faktor. Geringste Variabilitäten im Fluss haben große Auswirkungen auf die berechneten Molekulargewichte und damit auf die Reinigungseffizienz. Dies erfordert eine Pumpkonstanz, die garantiert, dass die Abweichungen im Fluss kleiner 1 % liegen.

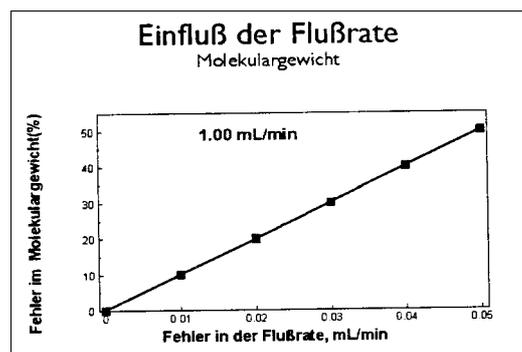


Abbildung 4: Einfluss der Flussrate auf die berechneten Molekulargewichte (nach ALPETER, 1998)

Adsorptionschromatographie

Dieses chromatographische Trennverfahren beruht auf der unterschiedlichen Adsorption der Substanzen an der stationären Phase. Dabei wird der Probenextrakt auf eine mit Adsorbens gefüllte Chromatographiesäule gegeben. Als Adsorbentien werden vornehmlich Aluminiumoxide, Polyamide und Kieselgele verwendet.

Die Retentionskraft von Kieselgel steigt mit dem Hydroxylanteil der an der Oberfläche vorhandenen Silanolgruppen. Gleichzeitig vermindert physisorbiertes Wasser die Affinität der Oberfläche zu gelösten Molekülen. Um einen definierten Wassergehalt und damit bestimmte Retentionseigenschaften des Kieselgels einstellen zu können, muss das physisorbierte Wasser im Gel vor der Verwendung thermisch bei 120-150 °C desorbiert werden. Eine zu hohe thermische Belastung führt zu irreversibler Dehydroxylierung der Silanolgruppen und beeinträchtigt das Retentionsverhalten erheblich. Durch Zugabe einer definierten Menge an Wasser lässt sich die Aktivität des Kieselgel zuverlässig einstellen (Konditionierung) und bleibt auch über längere Zeit - bei richtiger Aufbewahrung (Exsikkator) - konstant (UNGER, 1990, BERTHOLD, 1991).

Hydrophile Substanzen werden von Kieselgel adsorbiert aber nur schlecht desorbiert. Durch Kieselgel werden die Verbindungen entsprechend ihres Dipolmomentes zurückgehalten. Als Elutionsmittel kommen organische Lösungsmittel und -gemische von unterschiedlicher Polarität zum Einsatz. Dadurch können die Analyte in Gruppen mit unterschiedlicher Polarität fraktioniert werden. Die Elution erfolgt mit ansteigender Polarität.

Aluminiumoxid besitzt gegenüber Kieselgel bei gleichem Wassergehalt eine etwas stärkere Adsorptionskraft, ist dabei jedoch weniger polar. Kieselgele besitzen im Gegensatz zu den Aluminiumoxiden nur eine geringe katalytische Aktivität. Die Bildung von Artefakten und die Zerstörung von Analyten wird dadurch minimiert. Deshalb eignet sich die Adsorptionschromatographie an Kieselgel besonders zur Auftrennung unbekannter Gemische und zur Reinigung empfindlicher Verbindungen.

Entschwefelung

Elementarer Schwefel geht bei den Extraktionen mit in den Extrakt über und kann weder durch die GPC noch durch die Adsorptionschromatographie vollständig abgetrennt werden. Bei der GC/MS-Analyse besteht die Gefahr einer Überladung der Kapillarsäule durch hohe Schwefelgehalte.

Meist wird der Schwefel durch Reaktion mit verschiedenen Schwermetallen durch Sulfidbildung aus den Extrakten entfernt. Bei Klärschlammextrakten wurden Kupferpulver (VOGELGESANG, 1986), mit Silbernitrat beschichtete Adsorbentien und Tetrabutylammonium-hydrogensulfit (FRIEGE, 1989) eingesetzt.

Auch der Einsatz von Triphenylphosphin brachte gute Ergebnisse bei der Entschwefelung. Nachteil dieser Methode ist die Verwendung von Toluol als Lösungsmittel (ANDERSSON, 1994).

2.5.3 Chromatographie und Detektion

Zur gaschromatographischen Auftrennung gibt es in Bezug auf die Aufgabenstellung dieser Arbeit keine Alternativen, da es sich in der Hauptsache um einigermaßen thermostabile Verbindungen mittlerer Volatilität handelt. Die Kapillar-GC stellt diesbezüglich in der Umweltanalytik das am besten ausgereifte Verfahren dar.

Allerdings hat auch eine leistungsfähige Kapillarsäule ihre Grenze, wenn es um die Auflösung von komplexen Stoffgemischen (z.B. das Insektizidgemisch Toxaphen) mit vielen sehr ähnlichen Verbindungen geht. Es kann zu Koelutionen kommen, wodurch die Bestimmung einzelner Substanzen erschwert wird (Hainzl, 1994).

Bei der Kapillargaschromatographie besteht gegenüber der HPLC der Vorteil, dass eine Direktkopplung mit einem Massenspektrometer ohne Phasentransfer möglich ist. Allerdings könnte dieser Nachteil seitens der HPLC in Zukunft durch die HPLC-Elektrospray-MS behoben werden (BAYER, 1995).

Die Infrarotspektroskopie, wie sie zur summarischen Bestimmung der Kohlenwasserstoffe durchgeführt wird (DIN 38 409 H 18) ist nur für einige Stoffgruppen speziell anzuwenden, liefert nur summarische Informationen und es kommen darüber hinaus Lösungsmittel (1,1,2 Trichlorfluorethan) zum Einsatz, die umweltschädlich sind.

Andererseits zeigten RUHOLL UND SCHWABE, dass die gaschromatographische Bestimmung und die Methode DIN 38 409 H 18 in Bezug auf die Bestimmungsgrenzen gleichwertig sind. Von Vorteil war die Verwendungsmöglichkeit von Pentan, Hexan, Cyclohexan und tert. Butylmethylether (TMBE) als Extraktionsmittel. Hexan und TMBE brachten Wiederfindungsraten > 90 % (RUHOLL, 1998).

Die Kapillarelektrophorese (CE) mit ihren verschiedenen Varianten hat sich in einigen Fällen schon als vielversprechende Ergänzung bei der Bestimmung von polaren bis ionisierbaren Schadstoffen in Umweltproben erwiesen (SCHMITT, 1994).

Bei der Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln (PSM) sind vielfältige Detektionsmethoden entwickelt worden, wie z.B. GC/AED-Kombination, die aufgrund der zahlreichen Heteroatomen in PSM unabhängig von Querempfindlichkeiten coelulierender Begleitstoffe ist, oder die LC/MS-Kopplung zum Nachweis der thermolabilen Sulfonylharnstoffherbicide. Allerdings kann mit diesen speziell entwickelten Detektionsmethoden immer nur ein Teil des Rückstandsspektrums erfasst werden (LINKERHÄGNER, 1996).

Die fluoreszenzspektroskopische Detektion wird unter den Bedingungen in Umweltproben durch eine Vielzahl von Einflüssen gestört. Besonders die Fluoreszenzlöschung durch die allgegenwärtigen Huminstoffe behindert die Detektion von PAK (KUMKE, 1995).

Die Detektion über einen Elektroneneinfangdetektor (ECD) ist für chlorierte Kohlenwasserstoffen von allen Nachweismethoden die empfindlichste. Die Nachweisgrenze liegt hier im Femtogrammbereich.

Die Massenspektrometrie eignet sich vornehmlich für kleine, relativ stabile Moleküle, die den thermischen Verdampfungsprozess überstehen. Je größer die Molekülmasse ist, desto größer ist im Allgemeinen auch die Zahl der funktionellen Gruppen und damit die Gefahr der thermischen Zersetzung bei der Verdampfung. Bei der Bestimmung von organischen Spurenschadstoffen, die doch im Vergleich zu den übrigen Matrixbestandteilen relativ klein sind, ist die Massenspektrometrie zur Zeit die Methode der Wahl. Voraussetzung ist eine unveränderte Chromatographierbarkeit der Analyten sowie eine saubere chromatographische Vortrennung. Die Konzentration im MS-Detektor, d.h. die Breite der Substanzzone, die aus dem Chromatograph eluiert wird, wird aber nicht nur durch die Chromatographiebedingungen bestimmt, sondern auch durch Probenaufgabe und Interfacetechnik. Eine optimale Abstimmung von Gaschromatograph, Interface und Detektor verringert daher

das Auftreten von gemischten Massenspektren und begünstigt saubere, eindeutige Spektren. Die GC/MS Kopplung ist hinsichtlich Empfindlichkeit und Einsatz im Routinebetrieb die bislang am besten untersuchte und erfolgreichste Variante.

2.5.4 Bisher angewandte Analyseverfahren

WEIßER (1992) und BÖHM (1993) entwickelten Multimethoden zum Nachweis organischer Schadstoffe in Klärschlämmen, die im Wesentlichen auf einer Soxleth-Extraktion mit Dichlormethan, kapillargaschromatographischen Auftrennung und massenspektrometrischen Detektion beruhen.

Bei der Bestimmung von nitrirten PAK in Lebensmitteln verwendeten *Schlemitz et al.* je nach Art der Probe Soxleth-Extraktionen (Fleischproben), Flüssig/Flüssig-Verteilungen (Ölproben) oder Ultraschall-Extraktionen für Gewürze; anschließende erfolgte eine Festphasenextraktion auf Kieselgel und als abschließender Reinigungsschritt Gelpermeationschromatographie über Bio-Beads SX-3 zur Abtrennung der Fettbestandteile. Nach gaschromatographischer Auftrennung erfolgte eine massenspektrometrische Detektion (SCHLEMITZ, 1996).

Eine Reihe von Verfahren werden auch zur Bestimmung von Pflanzenschutzmitteln in Lebensmitteln (SPECHT U. TILLKES, 1995, 1985, 1980) oder von Umweltschadstoffen in Böden und Sedimenten beschrieben.

Von den universellen Multimethoden zur Analyse von Pflanzenschutzmitteln in pflanzlichen Matrices kommt der DFG Methode S 19 die größte Bedeutung zu. Aufgrund des relativ großen Schadstoffspektrums, das durch diese Methode erfasst werden kann, wird die Methode auch erfolgreich bei der Analyse von fetthaltigen Lebensmitteln tierischen Ursprungs eingesetzt (RIMKUS, 1996).

Dass Phenole und Phenolderivate, die oft mittels HPLC bestimmt werden, auch mit GC/MSD gut quantifizierbar sind, bewiesen *Wischmann, 1995 und Steinhart 1993*, die bei ihrer Untersuchung sowohl unpolare PAK als auch mittelpolare Fraktionen mit PAK-Metaboliten untersuchten.

Für Verbindungen, die sich aufgrund ihrer Eigenschaften, wie Polarität, Dampfdruck und Detektion oder auch Umwandlungsreaktionen während der Extraktion, nicht in GC-Multimethoden integrieren lassen, müssen in der Regel Derivatisierungsmethoden angewendet werden. Derivatisierungsreagenzien erzeugen in der Regel Verbindungen mit einem höheren Molekulargewicht. Dies kann einen erweiterten Massenbereich bei MS-Quadropolssystemen erfordern. Dieser Aufwand an Zeit und Kosten erscheint im Rahmen einer Multimethode nicht angebracht.

Für Sielhäute findet man in der Literatur lediglich Analysengänge, die speziell zur Bestimmung von Dioxinen und Furanen in Sielhaut (KOCH, 1995, RIEGER U. BALLSCHMITER, 1993) oder von AOX in Sielhaut (CALIESCH U. BALSINGER, 1994) ausgelegt sind.

Eine Multimethode, die den Nachweis eines breiteren Schadstoffspektrums erlaubt, wurde für Sielhäute bislang nicht entwickelt.

Bei allen Methoden, mit dem Ziel mehrere organische Stoffgruppen aus Matrices mit einem hohen bioorganischen Anteil zu bestimmen, ist zu beobachten, dass spätestens ab dem Schritt der Extraktreinigung eine oder mehrere Weichenstellungen erfolgen. Danach wird die Analyse mit mehreren Fraktionen, meist Fraktionen unterschiedlicher Polarität weiter betrieben. Die Methode erfährt dadurch zwar rein begrifflich eine Aufweichung, da es sich streng genommen nicht mehr um eine "Multimethode" handelt, jedoch ist diese Verfahrensweise im Falle der organischen Schadstoffpalette im Hinblick auf die angestrebte Analysenqualität unabdingbar.

3 Experimentelles

3.1 Vorgehensweise

Die experimentelle Arbeit gliederte sich in folgende Schwerpunkte:

1. Die Entwicklung einer Multimethode zur Sielhautanalytik

Um Aussagen über den erfassbaren Bereich des Schadstoffspektrums zu erhalten, wurde zunächst die Akkumulationsfähigkeit der Sielhaut in Bezug auf polarere organische Verbindungen erforscht. Dazu wurden im Labor Sorptionsversuche mit Chlorphenolen an drei Sielhautproben mit unterschiedlichem Fettgehalt durchgeführt.

Bei der Entwicklung der Analysenmethode stand im Vordergrund, eine Multimethode zu erarbeiten, die in der Lage sein sollte, möglichst viele der relevanten organischen Schadstoffklassen in einem Screening qualitativ erfassen und die wesentlichen Verbindungen charakterisieren zu können. Zu diesem Zweck wurden bei den Verfahren der Probenvorbereitung zunächst universelle Bedingungen gewählt.

Im Rahmen der Methodenentwicklung wurden drei verschiedene Extraktionsverfahren getestet. Die aufgearbeiteten Proben wurden anschließend mit GC/MSD im Scan-Modus Screening-Untersuchungen unterzogen.

Um die Größenordnungen von Gehalten einiger relevanter Schadstoffgruppen abzuschätzen, wurden darüber hinaus auch erste Quantifizierungen vorgenommen.

Zur quantitativen Bestimmung besonders problematischer Inhaltsstoffe wurde das Clean-up mit Hilfe von gruppen- bzw. strukturspezifischen, chromatographischen Trennschritten auf diese Substanzklassen abgestimmt.

2. Die qualitative Analyse von Sielhautproben mit der entwickelten Methode

Im Anschluss daran erfolgte in einer ersten Anwendungsphase eine Beprobungskampagne, um zunächst qualitative Aussagen über die charakteristischen Schadstoffprofile verschiedener Abwassereinzugsgebiete zu erhalten. Dazu wurden mit der Multimethode Schadstoffscreenings bei 21 Sielhautproben durchgeführt. Bei der Auswahl der Sielhautproben wurde versucht, breitgefächerte Schadstoffmuster aus unterschiedlichen Einzugsgebieten zu gewinnen. Zwei Sielhautproben stammten aus einem reinen Wohngebiet, drei Proben aus einem kleinstädtischen Gewerbegebiet und 17 Proben aus einem mittelstädtischen Industriegebiet.

3. Die quantitative Bestimmung von organischen Einzelschadstoffen

Bei der quantitativen Bestimmung von organischen Schadstoffen wurde das Schadstoffspektrum auf die Klassen der PAK, der polybromierten Flammschutzmittel, der CKW, inklusive CKW-Pestizide und PCB reduziert. Die Analysenmethode wurde diesen Schadstoffklassen entsprechend spezifisch modifiziert, um eine sicherere und einfachere Quantifizierung der Verbindungen in den Sielhäuten zu ermöglichen.

Zur Absicherung der Methode erfolgte eine Überprüfung der Reproduzierbarkeit.

Mit dieser Methode wurden die Konzentrationen der o.g. Schadstoffe in den bereits qualitativ untersuchten 21 Sielhautproben gemessen. Eine Analyse von zwei Klärschlammproben aus der Kläranlage der beprobten mittelstädtischen Kommune sollte zudem einen Vergleich der Schadstoffprofile in der Sielhaut mit dem Schadstoffspektrum des Klärschlammes ermöglichen.

4. Die Erprobung der Methode bei der Lokalisation von Schadstoffquellen

Durch Auswertung von Konzentrationsprofilen wurde versucht, in den Sammlern eventuell vorhandene Einleitungen nachzuweisen und zu lokalisieren. Zu diesem Zweck wurden im Einzugsgebiet der mittelstädtischen Kommune die fünf wichtigsten Hauptsammler und im Anschluss daran im Industriegebiet 11 weitere Sielhautproben entnommen, wobei die Entnahmestellen engmaschig auf zwei Straßenzüge verteilt wurden.

Zusätzlich wurde eine Klärschlammprobe der entsprechenden Kläranlage untersucht.

Außerdem wurde die Fähigkeit der Sielhautmethode getestet, AOX-Emittenten zu lokalisieren. Ausgehend von einer überhöhten Klärschlammbelastung in einer Sammelkläranlage wurde versucht, über die Knotenpunkte der an die Kläranlage angeschlossenen Gemeinden die Einleitestelle zu lokalisieren. Dazu wurden drei Probenkampagnen durchgeführt und insgesamt 32 Sielhautproben gezielt auf den AOX-Gehalt untersucht.

3.2 Bezeichnung und Herkunft der Proben

Alle Sielhautproben entstammten aus Mischwasserkanälen. Für diese Arbeit wurde ausschließlich die Sielhaut an der Kanalwand in der Wasserwechselzone entnommen und analysiert.

Tabelle 7: Übersicht über die Herkunft der Proben

| Probenbezeichnung | Herkunft |
|---|---|
| Sorptionsversuche (Kap.4.1.) | |
| SHA, SHB und SHC | reines Wohngebiets |
| Qualitative (Screenings) und quantitative Analyse (Kap.4.2.) | |
| SH1 bis 3 | kleinstädtisches Gewerbegebiet |
| SH4 und 5 | mittelstädtischem Wohngebiet |
| Et1 bis Et17 | mittelstädtisches Industriegebiet |
| KS1 und KS2 | Klärschlamm der mittelstädtischen Kommune |
| Anwendungsbeispiel AOX (Kap.5.1.) | |
| 32 Proben, Bezeichnung nach Schachtnr. s. Kap. 5.2.1. | kleinstädtisches Gewerbegebiet |
| Anwendungsbeispiel Konzentrationsprofile ausgewählter Einzelschadstoffe (Kap.5.2.) | |
| KS3 | Klärschlamm der mittelstädtischen Kommune |
| N1 bis N5 | Hauptsammler der mittelstädtischen Kommune |
| Et17 bis Et27 | Nebensammler zweier Straßen des mittelstädtisches Industriegebietes |

3.3 Probenentnahme

Um die für die Untersuchung relevanten Stoffe durch die Probenentnahme nicht zu verändern, wurden stets inerte Instrumente und Gefäße verwendet.

Da bei Werkzeugen und Gefäßen aus Kunststoff durch kleinste Kunststoffabrasionen oder durch die Migration von Additiven in die Probe die Gefahr der Kontamination der Probe besteht, wurde bei der Probenentnahme auf jegliche Art von Kunststoffmaterialien verzichtet. Die Sielhautproben wurden mit einem speziell konstruierten Edelstahlspachtel im Bereich der Wasserwechselzone von der Kanalwand abgeschabt und in Glasrundkolben eingefüllt.

Um den Einfluss des Oberflächenabflusses nach Niederschlägen gering zu halten, wurde nach längeren Trockenperioden beprobt.

Die zum Vergleich entnommenen Klärschlammproben aus Kläranlagen der beiden beprobten Kommunen wurden nach den gleichen Methoden aufgearbeitet und untersucht.

3.4 Probenvorbehandlung

Die Proben für die organische Einzelstoffanalytik wurden sofort nach Probenentnahme tiefgefroren, um die biologische Aktivität zu minimieren und einen möglichen Abbau der zu untersuchenden Analyten während der Lagerung zu verhindern.

Bei den Proben für die Sorptionsversuche war ein Einfrieren für eine längere Lagerung nicht erforderlich. Sie wurden nach der Probenentnahme im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet und bis zu ihrem Einsatz für die entsprechenden Experimente im Exsikkator aufbewahrt. Ein möglicher Verlust an leichtflüchtigen Halogenverbindungen durch die Trocknung im Trockenschrank war für die Sorptionskapazität unerheblich, da bei allen Sorptionsversuchen Sielhäute mit möglichst geringer Grundbelastung verwendet und das gleiche Trocknungsverfahren angewendet wurde.

Um einen Verlust an Analyten während der Trocknung der Sielhautproben durch chemische und biochemische Reaktionen weitgehend zu verhindern, wurde für die Bestimmung aller anderen Proben das schonendere Verfahren der Gefriertrocknung gewählt. Allerdings ist auch bei der Gefriertrocknung mit einem Verlust an leichtflüchtigen organischen Substanzen zu rechnen.

Die Sielhautproben wurden vor der Trocknung mit einem Ultra Turax homogenisiert,

Bei der Zerkleinerung der getrockneten Sielhautproben wurde eine Schwingkugelmühle mit Mahlwerkzeugen aus gesintertem Zirkonoxid verwendet, durch die eine Kontamination bei diesem Prozess nahezu ausgeschlossen werden konnte. Die Sielhautproben wurden auf eine Korngröße < 100 µm gemahlen.

3.5 Vorbestimmungen

Da die Zusammensetzung der einzelnen Sielhäute, die je nach Aufwuchsbedingungen stark schwanken kann, für die Sorptionseigenschaften von Bedeutung ist, wurden einige Vorbestimmungen durchgeführt.

Die verschiedenen Sielhautchargen wurden vor den Sorptionsversuchen bzw. vor den Extraktionen für die organische Einzelstoffanalytik auf ihre Grundgehalt an

- adsorbierbaren, organischen Halogenen (AOX nach DIN 38414, Teil 18), Ergebnisse siehe Kapitel 4.3.2.4
- organisch gebundenem Kohlenstoff (f_{OC} , mit Elementaranalyse) Ergebnisse siehe Kapitel 4.3.3.2

und zusätzlich bei den Proben für die Sorptionsversuche

- auf ihren Fettgehalt β_F (Petroletherextraktion)

untersucht. Die Parameter wurden aus Aliquoten der homogenisierten und getrockneten Probe bestimmt.

Bei den Proben für die AOX-Feldversuche waren keine Vorbestimmungen erforderlich.

3.6 Probenvorbereitung

Die Analytik des Summenparameters AOX wurde in Anlehnung an die Analytik von AOX in Klärschlämmen (nach DIN 38 414, Teil 18) durchgeführt. Für die AOX-Analytik und die Sorptionsversuche waren keine zusätzlichen Aufarbeitungsschritte erforderlich.

Die Multimethode sollte in der Lage sein, einerseits die interessanten, lipophilen organischen Schadstoffe möglichst weitgehend zu erfassen, andererseits die weniger interessanten, die Analytik störenden Matrixbestandteile und Begleitsubstanzen weitgehend abzutrennen.

Um die einzelnen Arbeitsschritte der Methode zu testen, insbesondere, um die verschiedenen Parameter und Dimensionierungen festzulegen, wurden zunächst Aufarbeitungs- und Messversuche mit einer Standardmischung von "Leitsubstanzen" durchgeführt. Die Standardmischung enthielt 20 Substanzen verschiedener Stoffklassen. Sie deckten einen Großteil der in der Sielhaut erwarteten, abwasser- und umweltrelevanten Substanzspektren ab. Die einzelnen Substanzen wurden so ausgewählt, dass sich auch Aussagen über das zu erwartende Verhalten ähnlicher Verbindungen mit anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften im Aufarbeitungsgang und bei der gaschromatographischen Messung treffen ließen.

Tabelle 8: Leitsubstanzen der Standardmischung:

| Leitsubstanzen der Standardmischung |
|---|
| <ul style="list-style-type: none">• chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW)• polychlorierte Biphenyle (PCB)• polybromierte Diphenylether (PBDE)• polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)• Nitroaromaten• chlorierte Phenolderivate• Anilinderivate• Phthalsäureester• Phosphorsäureester |

In Vorversuchen wurden mit diesen Leitsubstanzen alle Detailparameter der Aufarbeitungsschritte ab der gelchromatographischen Reinigung (Kapitel 3.4.2.1.) bis hin zur gaschromatographischen Analytik (Kapitel 3.5.1.) bestimmt.

Aufgrund der Entscheidung, bei der Quantifizierung das Schadstoffspektrum auf eine bestimmte Auswahl von Verbindungen zu reduzieren, entfiel der Anspruch an die Multimethode, alle extrahierbaren Substanzen zu erfassen. Dadurch konnte die Aufarbeitung spezieller an die Analyten angepasst werden. Dies ergab zum Einen eine deutlich einfachere und dadurch auch wesentlich weniger störanfällige Aufarbeitung. Zum Anderen können wesentlich mehr Störstoffe abgetrennt werden, was wiederum die Nachweisempfindlichkeit, Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit wesentlich verbessert.

Die nächsten Abbildungen zeigen die zwei Analysenschemata, Abbildung 5 für die Screenings und Abbildung 6 für die Quantifizierung.

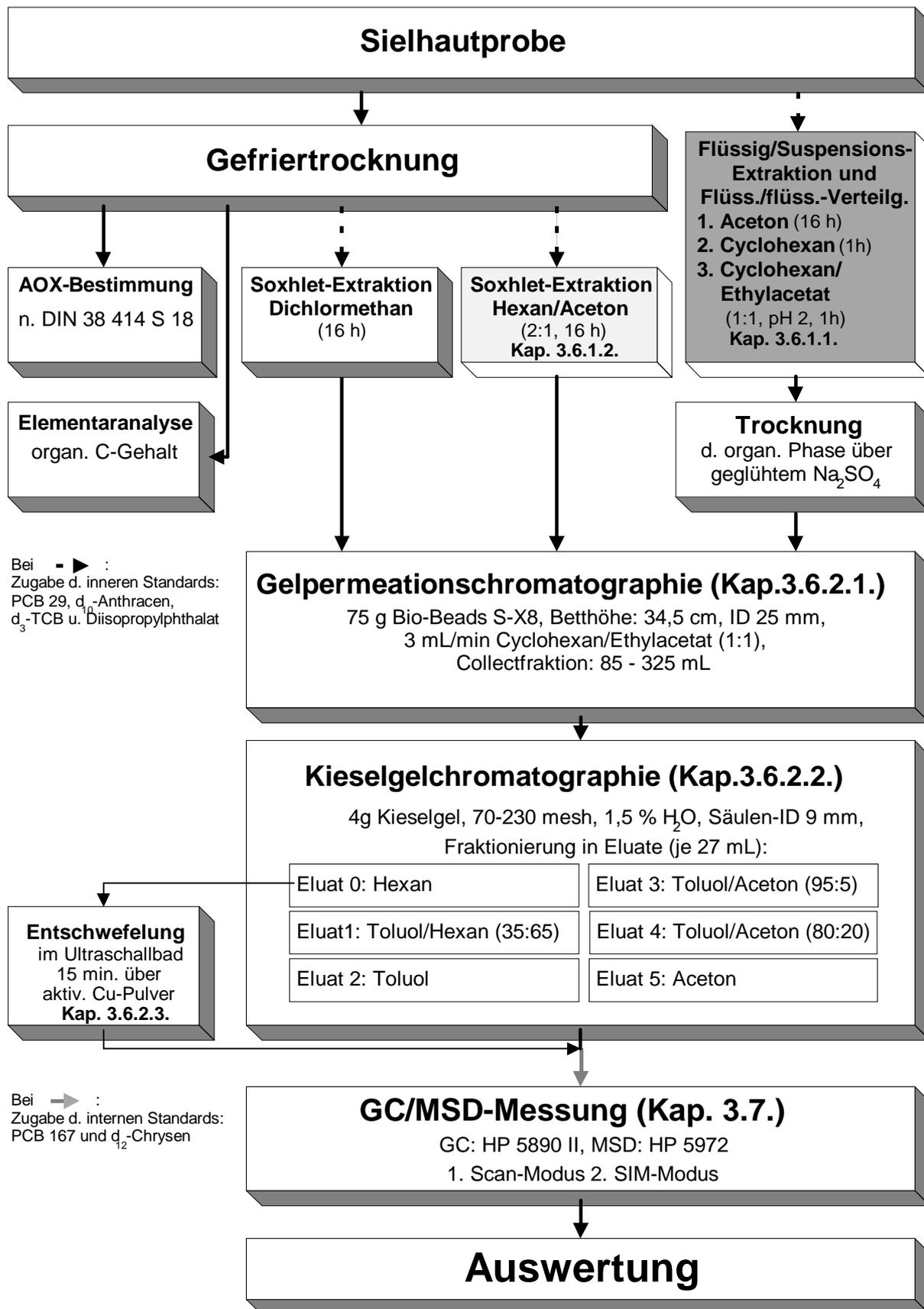


Abbildung 5: Fließschema der Probenaufarbeitung für die Screeninguntersuchungen

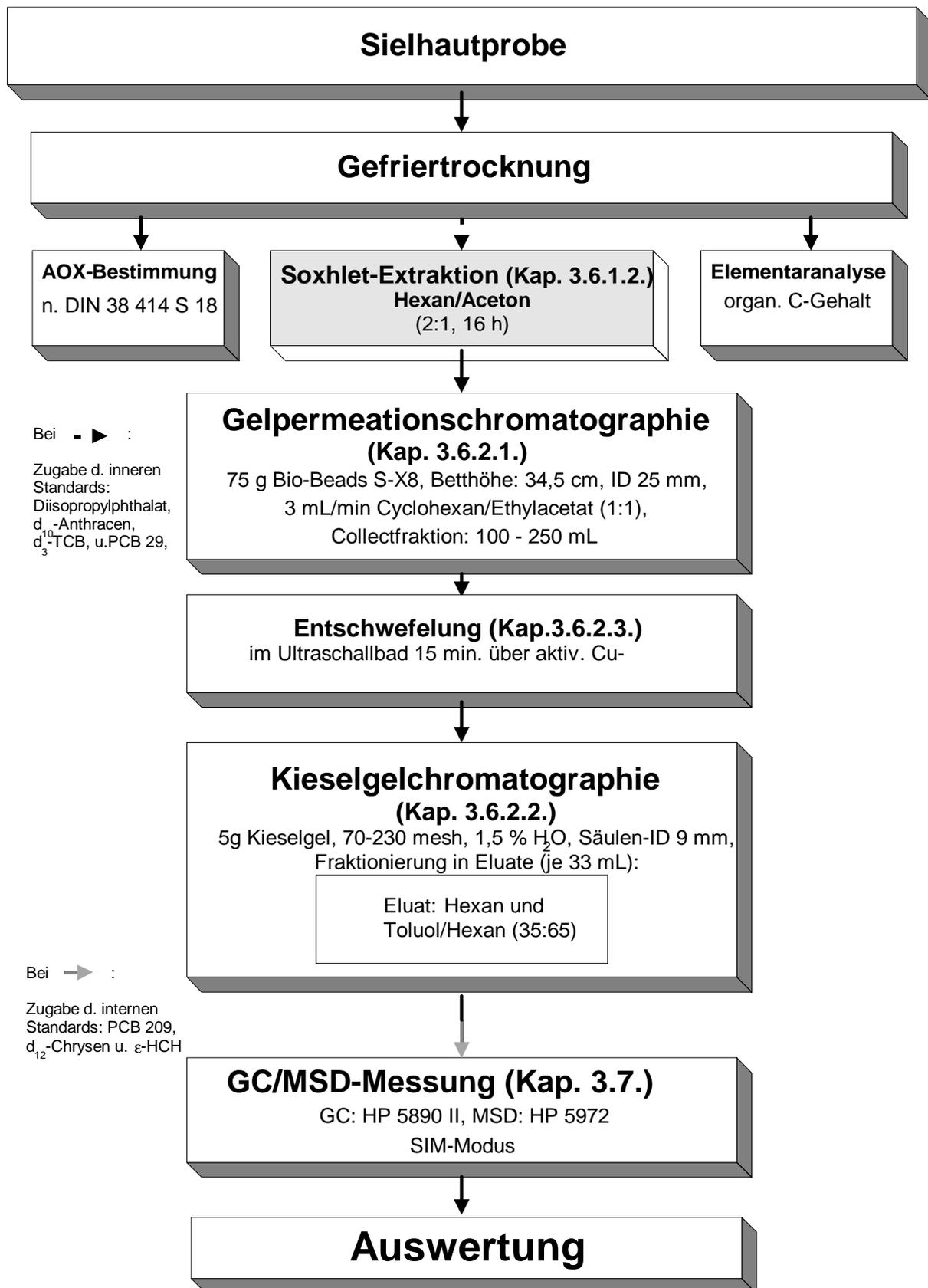


Abbildung 6: Fließschema der Probenaufarbeitung für die Quantifizierung und zur Erstellung von Schadstoffkonzentrationsprofilen

3.6.1 Extraktionen

Um das für die genannten Anforderungen - möglichst vollständige Extraktion eines möglichst breiten Spektrums an organischen Verbindungen - beste Extraktionsverfahren zu finden, wurden die ersten beiden Sielhautproben (SH1, SH2) parallel nach drei verschiedenen Extraktionsverfahren vorbereitet (Abbildung 5):

- einer mehrstufigen Extraktion der nassen Probe mit Aceton und anschließender zweistufiger Verteilung mit Cyclohexan und Ethylacetat, wobei durch Absenkung des pH-Wertes im zweiten Verteilungsschritt auch die polareren Phenole miterfasst werden sollten.
Der Vorteil dieses Verfahrens ist der Verzicht auf den Gefriertrocknungsschritt, bei dem die Gefahr eines Verlustes an leichtflüchtigen Substanzen besteht.
- einer konventionellen Soxhletextraktion mit Dichlormethan, die nach Literaturangaben als maßgebendes "Standardverfahren" für die Wiederfindungsraten einzelner Schadstoffe betrachtet wird. Da es sich bei diesem Lösungsmittel um einen chlorierten Kohlenwasserstoff handelt, war dieses Verfahren aus ökologischen und toxikologischen Gründen nicht für weitere Probenextraktionen vorgesehen, sondern diente nur als Referenzverfahren.
- einer Soxhletextraktion mit dem weniger bedenklichen Lösungsmittelgemisch Hexan/Aceton.

In Tabelle 9 ist der Vergleich der Extraktionsmethoden prozentual zum Ergebnis der Soxhletextraktion mit Dichlormethan (100%) dargestellt. Bei diesen ersten Versuchen sind deutliche Unterschiede festzustellen. Während die Nassextraktion eher zu Unterbefunden gegenüber der Soxhletextraktion mit Dichlormethan führt, weist die Soxhletextraktion mit Hexan/Aceton-Gemisch meistens höhere Ergebnisse auf. Aufgrund der zum Teil widersprüchlichen Ergebnisse der Sielhautprobe 1 und 2 lassen sich die Methoden mit dieser Datengrundlage jedoch nicht endgültig beurteilen.

Tabelle 9: Vergleich zweier Verfahren zur Extraktion der Sielhaut mit der klassischen Soxhletextraktion mit Dichlormethan
(Angaben in %, bezogen auf die Soxhletextraktion mit Dichlormethan)

| Probe | Flüssig/Suspensionsextraktion Aceton/Cyclohexan/Ethylacetat | | Soxhletextraktion Hexan/Aceton | |
|--------------------------------|--|-----------------------------|-----------------------------------|------------|
| | Sielhaut A | Sielhaut B | Sielhaut A | Sielhaut B |
| Σ 6 PCB (nach Ballschmiter) | 93 | 79 +/- 1,2 ^{*)} | 103 | 131,5 |
| Decabrom- diphenylether | 41 | 72,8 +/- 41,1 ^{*)} | 63,8 | 136,3 |
| Σ 16 PAK (nach US-EPA) | 133,6 | 80,8 +/- 1,4 ^{*)} | 185,6 | 97,1 |

^{*)} Abweichung vom Mittelwert einer Doppelbestimmung

Um eventuellen Verlusten an leichtflüchtigen Substanzen vorzubeugen, wurde bei den weiteren Probenaufarbeitungen für die qualitativen Screening-Untersuchungen das Verfahren der Flüssig/Suspensions-Extraktion (grüner Kasten in Abbildung 5) gewählt.

In den Proben für die Quantifizierung und zur Erstellung von Konzentrationsprofilen wurden keine leichtflüchtigen, sondern nur mittel- und schwerflüchtige Verbindungen gemessen. Für diese Substanzen waren weniger Verdampfungsverluste beim Gefriertrocknen zu befürchten. Daher wurde für die Aufarbeitung dieser Proben die einfachere und sicherere Soxhletextraktion mit Hexan/Aceton gewählt (gelber Kasten in Abbildung 5). Der Aufarbeitungsgang für diese Proben ist in Abbildung 6 noch einmal dargestellt.

3.6.1.1 Flüssig/Suspensions-Extraktion und Flüssig/flüssig-Verteilung

Die Extraktionsmethode ist in Anlehnung an die DFG-Methode S19 entstanden. Im Gegensatz zur damaligen DFG-Methode wurde das Dichlormethan bei der Flüssig/flüssig-Verteilung aus toxikologischen und ökologischen Gründen durch Cyclohexan bzw. Cyclohexan/Ethylacetat (1:1) ersetzt. Mittlerweile wurde die DFG-Methode S19 ebenfalls auf Cyclohexan/Ethylacetat (1:1) umgestellt (SPECHT ET AL., 1995).

Die Sielhautproben für die qualitativen Screenings (Et1 bis Et16 und SH1 bis 5) und die ersten beiden Klärschlammproben (KS1 und KS2) wurden mit dieser Flüssig/Suspensions-Extraktion extrahiert.

Im Extraktionsschritt wurden hierzu die nassen, homogenisierten Proben zur Kontrolle der Aufarbeitung mit den Inneren Standards versetzt und über Nacht mit Aceton geschüttelt, um die lipophilen Substanzen in die wässrige Acetonphase zu überführen. Für die anschließende Verteilung wurde mit Kochsalz gesättigt und die Analyten in einer ersten Stufe durch einstündiges Schütteln mit Cyclohexan in die organische Phase überführt.

Um auch für die sauren Verbindungen, wie die Phenole, das Verteilungsgleichgewicht zur organischen Phase hin zu verschieben, wurde im zweiten Verteilungsschritt mit halbkonzentrierter Salzsäure auf pH 2 angesäuert und nochmals eine Stunde mit Cyclohexan/Ethylacetat ausgeschüttelt. Die Cyclohexan/Ethylacetat-Mischung ist Extraktion polarerer Verbindungen besser geeignet, als reines Cyclohexan und zudem weniger Wasser aufnimmt (KOINECKE, 1994)

Die organischen Phasen wurden durch Zentrifugieren abgetrennt, vereinigt und über 20 g geglähtem Natriumsulfat 1 h unter gelegentlichem Schütteln getrocknet, danach über silanisierte Glaswolle abfiltriert. Der Rückstand wurde dreimal mit je 20 mL Cyclohexan/Ethylacetat nachgespült.

Tabelle 10: Verwendete Substanzmengen zur Flüssig/Suspensions-Extraktion von Sielhautproben mit anschließender Flüssig/flüssig-Verteilung

| | |
|--------------------------|--|
| Probeneinwaage: | nass ca. 10 - 20 g, entsprechen ca. 1 - 4 g Trockensubstanz TS |
| Innere Standards: | 1.10 µg D ₃ -1,2,4-Trichlorbenzol, 0.88 µg PCB 29, 0.76 µg D ₁₀ -Anthracen, 1.07 µg Diisopropylphthalat |
| Extraktionsmittelzugabe: | 1.8 mL Aceton, 1,0 mL Cyclohexan 1.0 mL Cyclohexan/Ethylacetat (1:1) jeweils pro g Probe |
| außerdem: | 0.3 g NaCl je g Probe 20 g Na ₂ SO ₄ , gegläht (2h bei 550°C) |

3.6.1.2 Soxhlet-Extraktion

Ca. 2 g der gefriergetrockneten, homogenisierte Sielhaut wurden in vorextrahierte Filtertüten eingewogen. Nach Zugabe von ca. 3 g Na₂SO₄ (2 h geglüht bei 550°C) und des Inneren Standards auf die Sielhaut und einer Equilibrierzeit von etwa 1h wurde sie in der Soxhlet-Apparatur über Nacht mit ca. 200 mL Hexan/Aceton (2:1) bzw. Dichlormethan erschöpfend extrahiert (ca. 90 Extraktionszyklen).

3.6.2 Reinigung der Rohextrakte

3.6.2.1 Gelpermeationschromatographie

Zur Abtrennung der mitextrahierten hochmolekularen Stoffe in den Sielhautextrakten wurde die Gelpermeationschromatographie herangezogen. Hierzu wurde zunächst die in der organischen Spurenanalytik verbreitete Methode nach *Specht und Tilkes* angewandt, welche Bio Beads S-X3 als Trennsäulenbett und Ethylacetat/Cyclohexan (1:1) als Elutionsmittelgemisch verwendet.

Als das Chromatographiematerial nach mehreren Aufarbeitungsgängen ausgewechselt werden mußte, wurde auch Bio Beads S-X8 getestet. Bio Beads S-X8 besitzt eine Molekülausschlussgrenze von 1000, Bio Beads S-X3 von 2000 Atommasseneinheiten. Die geringere Ausschlussgrenze ließ zunächst eine bessere Abtrennung von hochmolekularen Verbindungen erhoffen. In der Praxis lieferten beide Gelmaterialien jedoch fast identische Trennergebnisse. Ein ständiger Ersatz des Materials durch das wesentlich teurere Bio-Beads SX-8 erschien daher von der Reinigungseffizienz aus betrachtet nicht notwendig.

Die Probenaufgabe auf die Säule erfolgte über einen Membranfilter mit 0.45 µm Porengröße, um die Gel-Säule nicht mit eventuell suspendierten Partikeln zu kontaminieren.

Durch Elutionsversuche von Standards der 20 Leitsubstanzen (jeweils 1 µg) wurden zuerst die Elutionsbereiche und die Wiederfindungsraten der Einzelstoffe bestimmt. Dazu wurden zunächst in 5 mL-Schritten Fraktionen geschnitten und gemessen.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind für beide Chromatographiematerialien in Tabelle 12 und 13 dargestellt. Der weitaus größte Anteil der Leitsubstanzen fand sich mit Bio Beads S-X3 in der Fraktion zwischen 90-290 mL wieder. Entsprechend wurden für die Screeningaufarbeitungen mit Bio Beads S-X3 die Collectfraktionen geschnitten. Beim Bio Beads S-X8 eluierte Coronen erst zwischen 225 mL und 350 mL, deshalb wurde der Collectbereich für die Screening-Untersuchungen mit Bio Beads S-X8 auf 325 mL ausgedehnt (siehe Tabelle 6). Der größte Teil der hochmolekularen Matrixbestandteile eluiert in der Vorfraktion, ein Teil wird weiter bis ca. 100 mL eluiert. Da jedoch die größeren Phthalate und Phosphorsäureester schon ab 85 mL eluieren, musste ein Kompromiss zwischen Aufreinigungseffekt und vollständiger Erfassung der Schadstoffe eingegangen werden.

Da bei den späteren Probenaufarbeitungen zur Quantifizierung nur eine begrenzte Substanzauswahl untersucht wurde, konnte dort die Collectfraktion enger (100-250 mL) geschnitten werden. Da höhermolekulare Matrixbestandteile die Säule zuerst verlassen, hatte dies auch den Vorteil, dass das Eluat ab 100mL etwas matrixärmer war als die Fraktion ab 85 mL. Die Spuren von Hexadecan und Dimethylphthalat in allen Fraktionen stellen Blindwerte dar. Messungen von Anilin waren bei Verwendung von Bio Beads S-X8 nicht möglich.

Tabelle 11: Daten der GPC-Trennsäule

| | Screening mit Bio Beads S-X3 | Screening mit Bio Beads S-X8 | Quantitative Analyse mit Bio Beads S-X8 |
|-------------------|---------------------------------|---------------------------------|--|
| Bettlänge: | 31 cm | 34,5 cm | 34,5 cm |
| Dump: | 0 - 90 mL | 0 - 85 mL | 0 - 100 mL |
| Collect: | 90 - 290 mL | 85 - 325 mL | 100 - 250 mL |
| Innendurchmesser: | 25 mm | 25 mm | 25 mm |
| Fluss: | 3 mL/min. | 3 mL/min. | 3 mL/min. |

Tabelle 12: Verteilungscharakteristik der Leitsubstanzen über den Elutionsbereich der Gelpermeationschromatographie mit Bio Beads S-X3
Zusammenfassung verschiedener Versuche, Wiederfindungsraten in %

| Fraktion | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|----------------------------|------|-------|-------|-------|-------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Elutionsbereich [mL] | 0-75 | 75-80 | 80-85 | 85-90 | 90-95 | 95-165 | 165-175 | 175-185 | 185-210 | 210-270 | 270-295 | 295-320 |
| Anilin | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 60.7 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| 2,4-Dichlorphenol | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 71.8 | 0.3 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| 1,2,4-Trichlorbenzol | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 0.1 | 76.7 | 0.1 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| 2,6-Dichloranilin | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 80.8 | 0.1 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| Dimethylphthalat | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.4 | 80.4 | 0.7 | 0.1 | 0.2 | n.n. | n.n. | n.n. |
| 2,6-Dinitrotoluol | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 67.2 | 0.4 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| Acenaphthen | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 59.6 | 18.5 | 0.2 | 0.1 | n.n. | n.n. | n.n. |
| 4-Nitrophenol | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 136.8 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| Hexadecan | 1.1 | 0.3 | 0.6 | 0.6 | 13.5 | 71.8 | 0.8 | 0.3 | 0.7 | 0.7 | 0.6 | 1.2 |
| HCB | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 75.8 | 0.5 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| PCP | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 108.6 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| PCB 29 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 78.2 | 1.6 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| Octachlorstyrol | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 78.5 | 2.4 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| Tris(2-ethylhexyl)phosphat | n.n. | n.n. | 0.7 | 17.8 | 29.5 | 22.2 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| 1-Nitropyren | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 1.7 | 19.9 | 11.4 | n.n. | n.n. | n.n. |
| PCB 209 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 85.8 | 0.3 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| Disodecylphthalat | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | X | X | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| Coronen | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 86.6 | 10.1 | n.n. |

X: Substanz enthalten, nicht quantifiziert

n.n.: Substanz nicht nachweisbar

Tabelle 13: Verteilungscharakteristik der Leitsubstanzen über Elutionsbereich der Gelpermeationschromatographie mit Bio Beads S-X8
Zusammenfassung zweier Versuche, Wiederfindungsraten in %

| Fraktion | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Elutionsbereich [mL] | 75-80 | 80-85 | 85-90 | 90-95 | 95-100 | 100-200 | 200-225 | 225-250 | 250-275 | 275-300 | 300-325 | 325-350 |
| Phenol | n.n. | n.n. | 2,6 | 0,7 | 0,3 | 137,5 | n.n. | n.n. | 4,6 | 4,5 | 3,5 | n.n. |
| Anilin | n.n. | n.n. | 0,3 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 0,3 | 0,1 | 0,1 | n.n. |
| 2,4-Dichlorphenol | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 105,7 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| 1,2,4-Trichlorbenzol | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 82,2 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| 2,6-Dichloranilin | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 89,4 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| Dimethylphthalat | 0,2 | n.n. | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 106,8 | 0,2 | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| 2,6-Dinitrotoluol | n.n. | n.n. | 1,5 | 0,8 | n.n. | 103,0 | 1,1 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| Acenaphthen | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 90,8 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| 4-Nitrophenol | n.n. | n.n. | X | n.n. | n.n. | X | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| Hexadecan | n.n. | 18,6 | 63,6 | 15,5 | 1,8 | 2,1 | 1,2 | 2,7 | 0,5 | 0,5 | 0,6 | 0,5 |
| HCB | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 89,9 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| PCP | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | X | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| PCB 29 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 96,9 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| Octachlorstyrol | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 98,2 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| Tris(2-ethylhexyl)phosphat | n.n. | 32,9 | 34,3 | 17,6 | 7,4 | 1,6 | 1,3 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| 1n.n.Nitropyren | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 132,2 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| PCB 209 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 129,8 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| Diisodecylphthalate | 11,4 | 23,5 | 12,0 | 9,8 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| Coronen | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 1,0 | 21,1 | 36,2 | 15,5 | 0,8 |

X: Substanz enthalten, nicht quantifiziert

n.n.: Substanz nicht nachweisbar

3.6.2.2 Kieselgelchromatographie

Mit diesem Reinigungsschritt werden stärker polare Substanzen aus den Extrakten in einer Kieselgelsäule zurückgehalten. Die zu untersuchenden Verbindungen werden dabei in Eluate nach zunehmender Polarität fraktioniert. Dieser Aufarbeitungsschritt orientiert sich ebenfalls an der DFG-Methode von (SPECHT, 1995, DFG, 1969-1991). Aufgrund des hohen Matrixgehaltes der Sielhautextrakte mussten allerdings die Dimensionen der dort verwendeten Mini-Kieselgelsäulen erheblich erweitert werden.

Für die Screening-Untersuchungen wurden 6 Fraktionen ansteigender Polarität eluiert. Erst die Auftrennung der Substanzen in diese 6 Eluate macht eine Identifizierung mittels GC/MSD möglich. Aufgrund der Vielzahl der Substanzen wären alle Verbindungen in einer einzigen Lösung gaschromatographisch nicht auflösbar.

Bei der quantitativen Bestimmung wurden nur noch die Verbindungen gemessen, die in den bisherigen Eluaten 0 und 1 eluierten. Beide Eluate konnten zusammen in einer Lösung vereinigt werden, da die MS-Bestimmung im SIM-Modus (siehe Kapitel 3.5.3.) weniger matrixabhängig ist.

In Vorversuchen mit den Leitsubstanzen (jeweils 1 µg) wurden die geeigneten Elutionsmittelvolumina bestimmt.

Tabelle 14: Fraktionierung der Extrakte für die Screening-Untersuchungen

| Chromatographiesäule: 4 g Kieselgel 60, 70-230 mesh, desaktiviert mit 1.5 % Wasser | | | |
|---|------------------------|----------------|-------------------------------------|
| Eluat Nr. | Elutionsmittel | Volumen | Einengen und Aufnahme in |
| 0 | n-Hexan | 27 mL | Cyclohexan (nach Entschwefelung) |
| 1 | Toluol/n-Hexan (35/65) | 27 mL | Toluol |
| 2 | Toluol | 27 mL | Toluol |
| 3 | Toluol/Aceton (95/5) | 27 mL | Toluol |
| 4 | Toluol/Aceton (80/20) | 27 mL | Toluol |
| 5 | Aceton | 27 mL | Toluol |
| Interner Standard: 1,07 µg D ₁₂ -Chrysen, 0,46 µg PCB 167 | | | |

Tabelle 15: Fraktionierung der Extrakte für die Aufnahme der Konzentrationsprofile von CKW, bromierten FSM und PAK

| Chromatographiesäule: 5 g Kieselgel 60, 70-230 mesh, desaktiviert mit 1.5 % Wasser | | | |
|--|-------------------------|----------------|------------------------------|
| Eluat Nr. | Elutionsmittel | Volumen | Einengen und Aufnahme |
| 1 | 1. n-Hexan | 33 mL | zusammen in Toluol |
| | 2. Toluol/Hexan (35/65) | 33 mL | |
| Interner Standard: 1,07 µg D ₁₂ -Chrysen, 0,38 µg PCB 209, 0,38 µg ε-HCH | | | |

- **Vorbereiten des Kieselgels**

Kieselgel 60, 70-230 mesh, wurde in Porzellanschalen im Muffelofen bei 350 °C mindestens 4 h gegläht. Ein Feuchtigkeitsgehalt von 1,5 % wurde durch tropfenweises Zugeben von 1,5 g H₂O zu 98,5 g Kieselgel eingestellt; gelegentlich geschüttelt und über Nacht im Exsikkator stehengelassen.

- **Vorbereiten der Säulen**

In die Chromatographiesäulen mit 9 mm ID und Glasfritte wurde das mit dem o.g. Feuchtigkeitsgehalt eingestellte Kieselgel mit Hexan eingeschlämmt. Darüber wurden 5 - 10 mm geglähtes Na₂SO₄ geschichtet, um mit der Probe eingeschlepptes Wasser fernzuhalten. Um die Säulenbedingungen zu konservieren wurde die Säule nochmals mit Hexan gewaschen, das Eluat verworfen und das Hexan bis zur Oberfläche des Kieselgels ablaufen gelassen.

- **Probenaufgabe und Fraktionierung**

Das Lösungsmittel der Collectfraktion aus dem GPC-Reinigungsschritt mußte vor der Adsorptionschromatographie gewechselt werden, indem mehrfach Isooctan zugegeben und auf 1 mL eingeeengt wurde.

Die Proben wurden mit einer Pipette aufgegeben und mit Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität eluiert.

Zu allen Eluaten wurde der interne Standard zugegeben und am Rotavapor unter Lösungsmittelwechsel eingeeengt.

3.6.2.3 Entschwefelung

Die Sielhautextrakte enthielten hohe Mengen an molekularem Schwefel, der die Gaschromatographie stört und deshalb abgetrennt werden musste. Im adsorptionschromatographischen Reinigungsschritt bei den Screening-Untersuchungen eluierte er zusammen mit den unpolaren Substanzen in der ersten unpolaren Fraktion (Eluat 0) fast quantitativ. Eine Schwefelabtrennung war daher nur für dieses Eluat 0 erforderlich. Hierzu wurde die Methode nach *Vogelgesang* mit aktivem Kupferpulver verwendet. Diese Methode hat den Nachteil, dass insbesondere polarere Schadstoffe am Kupfer adsorbiert bleiben. Dieser Nachteil konnte dadurch umgangen werden, dass die Entschwefelung des unpolaren Eluates 0 **nach** der Kieselgelfraktionierung erfolgte.

Da bei der Quantifizierung, zur Bestimmung der Konzentrationsprofile, der Kreis der zu bestimmenden Schadstoffe auf unpolare Schadstoffe eingeeengt wurde, wurde nur noch eine Kieselgelfraktion eluiert. Da polarere Schadstoffe hier nicht mehr berücksichtigt wurden, konnte der Extrakt **vor** dem Kieselgelreinigungsschritt entschwefelt werden. Damit wurde die Gefahr der Überladung der Kieselgelsäule bei extremen Schwefelgehalten vermieden.

- **Vorschrift**

Der Extrakt wurde auf 1 bis 2 mL eingeeengt und aktives Kupferpulver spatelspitzenweise zugegeben, bis keine Schwarzfärbung mehr auftrat.

Anschließend wurde 15 min im Ultraschallbad vollständig entschwefelt.

3.7 Gaschromatographische Analytik und Detektion

Alle Messungen der Einzelstoffanalytik wurden an dem

- Gaschromatographen HP 5890, Series II plus mit dem
- massenselektivem Detektor HP 5972 und dem
- Autosampler HP 7673 durchgeführt.

3.7.1 Übersicht über die gaschromatographischen Methoden

Die für das Schadstoffscreening aufgearbeiteten Proben (Et1 bis Et16 und SH1 bis 5) wurden mit allen in Tabelle 16 beschriebenen GC-Methoden untersucht. Für die Quantifizierung und zur Erstellung von Konzentrationsprofilen aufgearbeitete Proben wurden nur noch die SIM-Methoden 1 und 2 benutzt.

Tabelle 16: Gaschromatographische Methoden (SAUER, ANTUSCH 1997)

| | Scan-Methode 1 | Scan-Methode 2 | SIM-Methode 1 | SIM-Methode 2 | SIM-Methode 3 | SIM-Methode 4 |
|-------------------------------------|---|---|---|--|---|---|
| Verwendung | Screening | Screening | CKW, PCB, CKW- Pestizide | polybromierte FSM | PAK | Duftstoffe, polarere Chlorverbdg. |
| Kieselgel- fraktionen | Eluat 0 | Eluat 1 - 5 | Eluat 0 - 1 | Eluat 0 | Eluat 0 - 1 | Eluat 1 - 3 |
| Trennsäule | HP 5 MS | HP 5 MS | HP 5 MS | DB 5 | HP 5 MS | HP 5 MS |
| Länge | 28 m | 28 m | 27 m | 5,2 m | 27 m | 27 m |
| ID | 0,25 mm | 0,25 mm | 0,25 mm | 0,18 mm | 0,25 mm | 0,25 mm |
| Filmdicke | 0,25 µm | 0,25 µm | 0,25 µm | 0,4 µm | 0,25 µm | 0,25 µm |
| Injektion | 1 µl 260°C 1 min splitless | 1 µl 260°C 1 min splitless | 1 µl 260°C 1 min splitless | 1 µl 3°C über Ofentemp. On Column | 1 µl 280°C 1 min splitless | 1 µl 260°C 1 min splitless |
| Ofen- Temperatur- Programm | 60°C (1 min) 2,5°C/min 310°C (15min) | 85°C (1 min) 2,5°C/min 310°C (15min) | 65°C (1 min) 25°C/min 100°C (0 min) 3°C/min 245°C (0 min) 20°C/min 310°C (15min) | 95°C (2 min) 5°C/min 150°C (0 min) 10°C/min 310°C (13min) | 85°C (1 min) 2,5°C/min 310°C (15min) | 85°C (1 min) 2,5°C/min 245°C (0 min) 15°C/min 310°C (15min) |
| Interface | 290°C | 290°C | 290°C | 290°C | 290°C | 290°C |
| Träger- gasdruck/ -geschwind. | 29,5 cm/s constant Flow | 29,5 cm/s Constant Flow | 31 cm/s Constant Flow | 5 psi (0.5 min) - 4 psi/min 1.5 psi | 31 cm/s Constant Flow | 31 cm/s Constant Flow |

3.7.2 Scan-Methoden

Die beiden Scan-Methoden wurden ausschließlich zur qualitativen Identifizierung eines möglichst hohen Anteils der gaschromatographisch erfassbaren und auflösbaren Verbindungen verwendet. Die Kieselgeleluate 0 wurden mit Scan-Methode 1 gemessen, alle anderen mit Scan-Methode 2, da diese in Toluol als Lösungsmittel vorlagen.

Zur Identifizierung der Vielzahl der Verbindungen wurden ihre Massenspektren herangezogen. In einigen Fällen konnte die Identität durch Vergleich mit dem Spektrum und der Retentionszeit der gemessenen Referenzsubstanz geklärt werden. In den meisten Fällen wurde zur Identifizierung Vergleichsspektren aus der Spektrenbibliothek oder aus der Literatur herangezogen. Hierbei wurde die Identität der Spektren nach verschiedenen Kriterien bewertet: die charakteristischen Ionen müssen identisch und in gleicher Intensität vorhanden sein. Besonders aussagekräftig ist hierbei das Molekülion und charakteristische Isotopenmuster von mehrfach halogenierten Verbindungen. Berücksichtigt werden mußte zudem die Möglichkeit von Koelutionen oder von schlechten Substanzspektren aufgrund zu kleiner Peaks bzw. zu hohes Untergrundrauschen und von gerätebedingten Unterschieden zwischen den gemessenen und den Vergleichsspektren. Gleichfalls mußte in die Beurteilung der Identität einer Verbindung miteinbezogen werden, dass andere, insbesondere isomere Verbindungen, identische Massenspektren haben können. Mit berücksichtigt wurden schließlich auch weitere Plausibilitätsargumente wie die erwartete Retentionszeit, das Auftreten im erwarteten Kieselgeleluat sowie das Auftreten von anderen Verbindungen, die erfahrungsgemäß gemeinsam auftreten.

In einigen Fällen, in denen kein Vergleichsspektrum zur Verfügung stand, erfolgte die Zuordnung durch Spektreninterpretation.

3.7.3 SIM-Methoden

Die SIM-(selected ion monitoring)-Methoden wurden zur gezielten Suche und empfindlicheren Quantifizierung einer Auswahl bestimmter relevanter Schadstoffe verwendet.

Zur Quantifizierung wurde das **“Interne Standard Verfahren“** herangezogen. Während der Schadstoffscreenings wurde für die PAK-Messungen D₁₂-Chrysen, für alle anderen Bestimmungen das PCB 167 als interner Standard verwendet. Später wurde letzteres durch ε-HCH und PCB 209 ersetzt, da PCB 167 als Bestandteil der Realproben in nicht vernachlässigbaren Konzentrationen festgestellt wurde und damit Fehler bei der Quantifizierung verursachte.

Die **inneren Standards** wurden vor der Extraktion der Probe zugegeben. Sie dienten zur Kontrolle der Probenaufarbeitung. Verwendet wurden D₃-Trichlorbenzol, d₁₀-Anthracen, PCB 29 und Diisopropylphthalat.

Mit jeder Probenaufarbeitungscharge wurden auch die Blindwerte bestimmt. Die Gehalte der Analyten berechneten sich aus der Summe der Eluate abzüglich der eventuell festgestellten Blindwerte.

Mit SIM-Methode 1 wurden sechs PCB nach Ballschmiter und einige Verbindungen aus der Gruppe der CKW-Pestizide bzw. anderer CKW-Verbindungen gemessen.

Mit SIM-Methode 2 wurden polybromierte Verbindungen, die als Flammschutzmittel Verwendung finden, gemessen. Da von den PBDE die einzelnen Verbindungen nicht erhältlich sind, wurden zur Eichung der PBDE- Messungen die technischen Mischungen Bromkal 70-5-DE und 79-8-DE verwendet. Deren Zusammensetzung ist in den Tabellen 17 und 18 dargestellt (Weißer, 1992):

Tabelle17: Zusammensetzung der technischen Mischungen Bromkal 70-5-DE (WEIßER,1992)

| Komponenten Bromkal 70-5-DE | Abkürzung des Stellungsisomeren | Gehalt [%] |
|--------------------------------|------------------------------------|---------------|
| Tetrabromdiphenylether | TBDE | 34.3 |
| Pentabromdiphenylether | PeBDE/1 | 7.6 |
| | PeBDE/2 | 50.1 |
| | PeBDE/3 | 1.5 |
| Hexabromdiphenylether | HBDE/1 | 2.4 |
| | HBDE/2 | 4.1 |

Tabelle 18: Zusammensetzung der technischen Mischungen Bromkal 79-8-DE (WEIßER,1992)

| Komponenten Bromkal 79-8-DE | Abkürzung des Stellungsisomeren | Gehalt [%] |
|--------------------------------|------------------------------------|---------------|
| Heptabromdiphenylether | HpBDE | 10.8 |
| Octabromdiphenylether | OBDE/1 | 8.9 |
| | OBDE/2 | 1.0 |
| | OBDE/3 | 2.4 |
| Nonabromdiphenylether | NBDE/1 | 11.2 |
| | NBDE/2 | 9.2 |
| Decabromdiphenylether | DBDE | 56.5 |

Mit der SIM-Methode 3 wurden die 16 von der US-amerikanischen Environmental Protection Agency (EPA) als "priority pollutants" eingestuft polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) und Coronen gemessen.

Die Summe der 16 PAK müsste nach EPA ohne Benzo[*jj*]fluoranthen gebildet werden, welches sich aber gaschromatographisch nicht von den [b]- und [k]-Isomeren abtrennen lässt.

Tabelle 19: Übersicht über die in den SIM-Methoden gemessenen Verbindungen

| | | | |
|--|----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| <u>CKW, CKW-Pestizide</u> | | | |
| (gemessen mit SIM-Methode 1 im Kieselgeleluat 0 und 1): | | | |
| - PCB 28 | PCB 138 | - Lindan | - Hexachlorbenzol (HCB) |
| - PCB 52 | PCB 151 | - p,p'-DDT | - Octachlorstyrol |
| - PCB 101 | PCB 180 | - p,p'-DDD | - Bromocyclen |
| - PCB 138 | | - p,p'-DDE | |
| <u>Polybromierte Flammschutzmittel</u> | | | |
| (gemessen mit SIM-Methode 2 im Kieselgeleluat 0,1 und 2): | | | |
| - ein Tribromdiphenylether (TrBDE) | | | |
| - 2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether (TBDE) | | | |
| - 3 isomere Pentabromdiphenylether (PeBDE/1, PeBDE/2, PeBDE/3), | | | |
| - 2 isomere Hexabromdiphenylether (HBDE/1, HBDE/2), | | | |
| - ein Heptabromdiphenylether (HpBDE), | | | |
| - drei isomere Octabromdiphenylether (OBDE/1,OBDE/2,OBDE/3), | | | |
| - 2 isomere Nonabromdiphenylether (NBDE/1, NBDE/2), | | | |
| - Decabromdiphenylether (DBDE), | | | |
| - 2,4,6-Tribromphenol, | | | |
| - 2,4,6-Tribromphenoxy-2,3-dibrompropan, | | | |
| - 2,3,5,6-Tetrabrommethylphenol, | | | |
| - 2,4,6-Tribromphenoxypropen-2 | | | |
| <u>Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)</u> | | | |
| (gemessen SIM-Methode 3: im Kieselgeleluat 0 und 1): | | | |
| - Naphthalin | - Acenaphthylen, | - Benzo[e]pyren | |
| - Acenaphthen | - Fluoren, | - Indeno[1,2,3-cd]pyren | |
| - Phenanthren, | - Anthracen, | - Benzo[ghi]perylen | |
| - Fluoranthren | - Pyren | - Benzo[a]pyren | |
| - Benzo[a]anthracen | - Chrysen | - Coronen | |
| - Dibenzo[a,h]anthracen | - Benzo[b;j;k]fluoranthren | | |
| <u>Moschusduftstoffe u. polarere Chlorverbindungen</u> | | | |
| gemessen mit SIM-Methode 4: im Kieselgeleluat 1,2 und 3): | | | |
| - ADBI: 4-Acetyl-1,1-dimethyl-6-tert.butylindan | | | |
| - HHCB:1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta-(g)-2-benzopyran | | | |
| - AHTN: 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin | | | |
| - Moschusketon: 1-tert.-Butyl-3,5-dimethyl-2,6-dinitro-4-acetylbenzol | | | |
| - Moschusxylol: 1-tert.-Butyl-3,5-dimethyl-2,4,6-trinitrobenzol | | | |
| - 2,4-Dichlorphenol | | | |
| - Triclosan: 5-Chlor-2-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenol | | | |
| - 2,4,5- Trichloranisol | | | |
| - 2,4,5-Trichloranilin | | | |

3.8 Beurteilung der GC/MSD-Kopplung

3.8.1 Linearität des GC/MSD - Systems

Zunächst wurde getestet, welche Bandbreite von Verbindungen, in welchen Konzentrationen gaschromatographisch ohne Derivatisierung detektierbar und quantifizierbar sind. Hierzu wurden Standards der Leitsubstanzen mit verschiedenen Konzentrationen mit dem GC/MSD bei On-Column-Injektion gemessen.

Zur Beurteilung wurden die relativen Response-Faktoren herangezogen, die als Ableitung der Kalibrierfunktionen bei einem linearen Verlauf eine Konstante, nämlich die Steigung der Kalibriergeraden, darstellen sollten. In Abbildung 7 sind die Funktionen der Response-Faktoren der polaren Verbindungen, in Abbildung 8 die einiger unpolaren Leitsubstanzen dargestellt. Es handelt jeweils um Mittelwerte aus Doppelbestimmungen, die in einem Konzentrationsbereich von 0,025 bis 10 µg/L gemessen wurden. Wie erwartet weichen die polaren Substanzen stark von einem linearen Verhalten ab. Die Kalibrierfunktion der unpolaren Verbindungen (Abbildung 8) ist - mit Ausnahme von Pentachlorphenol - jedoch bis herab zu einer Konzentration von 0,05 µg/L als annähernd linear zu betrachten. In Abbildung 8 sind nur die Hälfte der unpolaren Leitsubstanzen. Die Kalibrierfunktionen der restlichen Verbindungen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in die Abbildung mitaufgenommen.

Aus der statistischen Auswertung der Doppelbestimmungen (im Bild nicht dargestellt) ergaben sich sehr unterschiedliche Mittelwertabweichungen: Bei den oben genannten polaren Verbindungen wurden Abweichungen vom Mittelwert von mehr als 10 %, bis zu 100 % bei einer Doppelbestimmung gefunden. Solche Verbindungen müssen zur sicheren Quantifizierung derivatisiert werden, qualitative bis halbquantitative Messungen sind aber durchaus möglich. Bei allen anderen Verbindungen liegen die Abweichungen durchschnittlich unter 6 %.

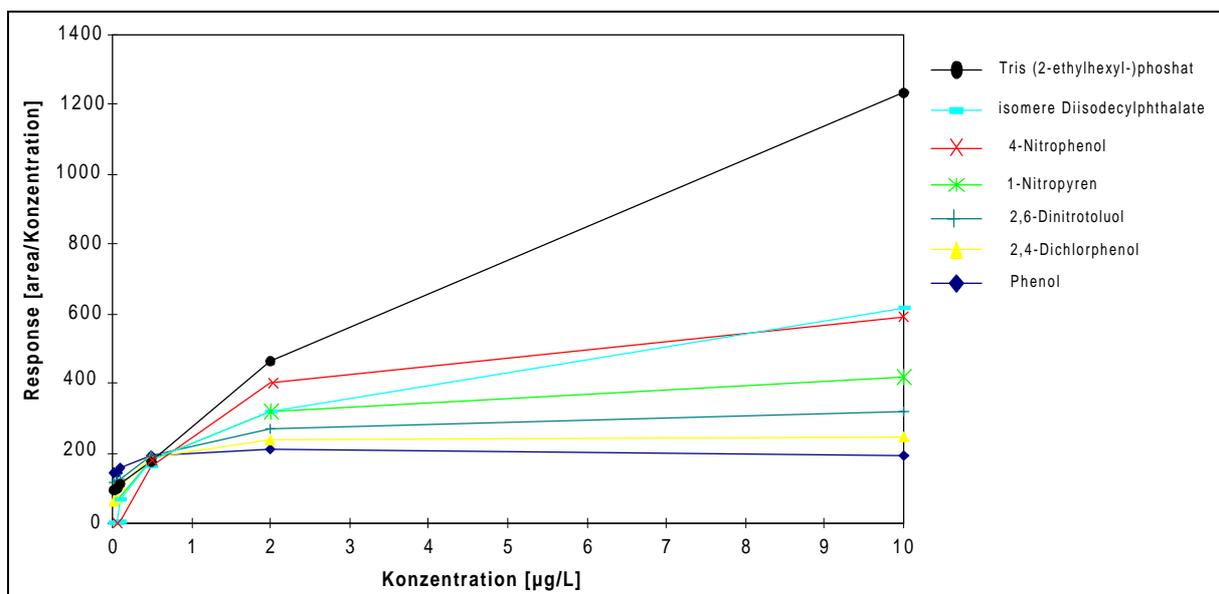


Abbildung 7: Responsefaktoren der polaren Leitsubstanzen bei der GC/MSD-Messung

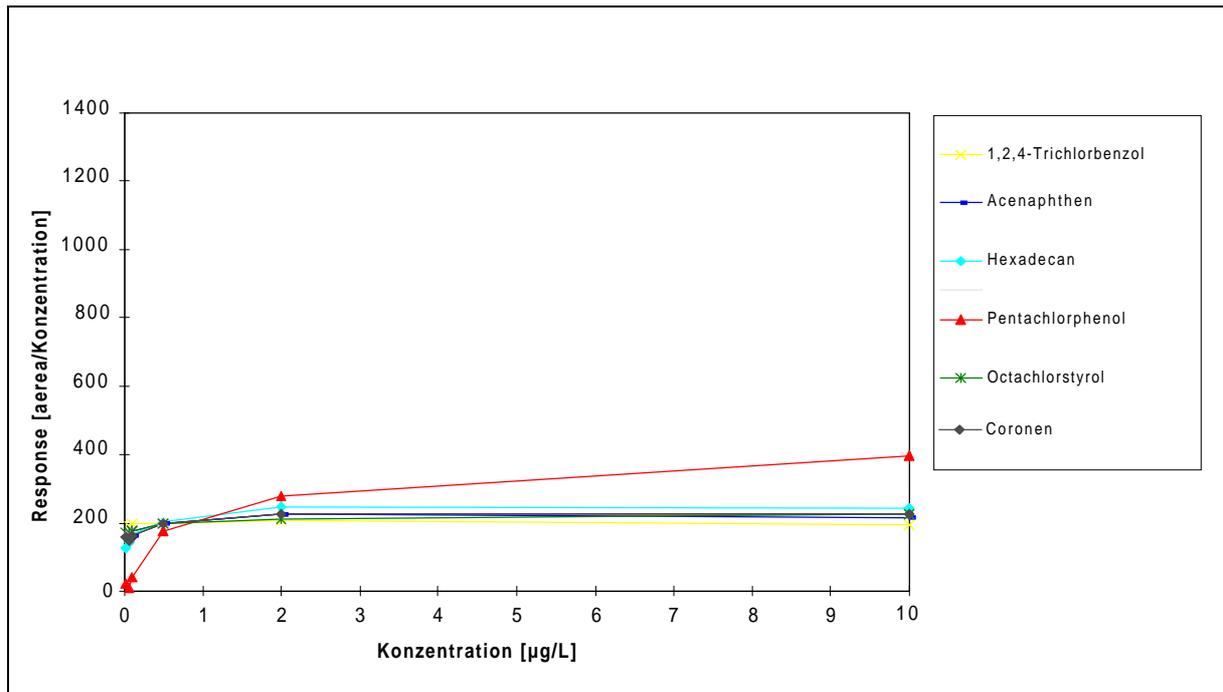


Abbildung 8: Responsefaktoren einiger unpolarer Leitsubstanzen bei der GC/MSD-Messung

Im Anschluss daran wurde die Linearität der Bestimmung für die in den Sielhautproben quantifizierten Analyten untersucht. Dabei sollte erforscht werden, ob und in welchem Umfang Wechselwirkungen zwischen der Matrix Sielhaut und den Analyten auftreten.

Chemische Reaktionen zwischen den Analyten und Matrixbestandteilen, die Bildung von Addukten oder Adsorptionseffekte können als sogenannte "Matrixeffekte" die Quantifizierung beeinträchtigen. Hierzu wurden Aufstockexperimente gemacht, indem Sielhautproben mit den Analyten in Konzentrationen dotiert wurden, die mehrere Größenordnungen überstreichen. Zum Vergleich wurde parallel hierzu auch reines Lösungsmittel ohne Matrix dotiert.

Die Ergebnisse sind anhand der Beispiele des PCB 138, des p,p'-DDE, des TBDE/2 und des DBDE in den folgenden Schaubildern, Abbildungen 9 bis 12 zu sehen.

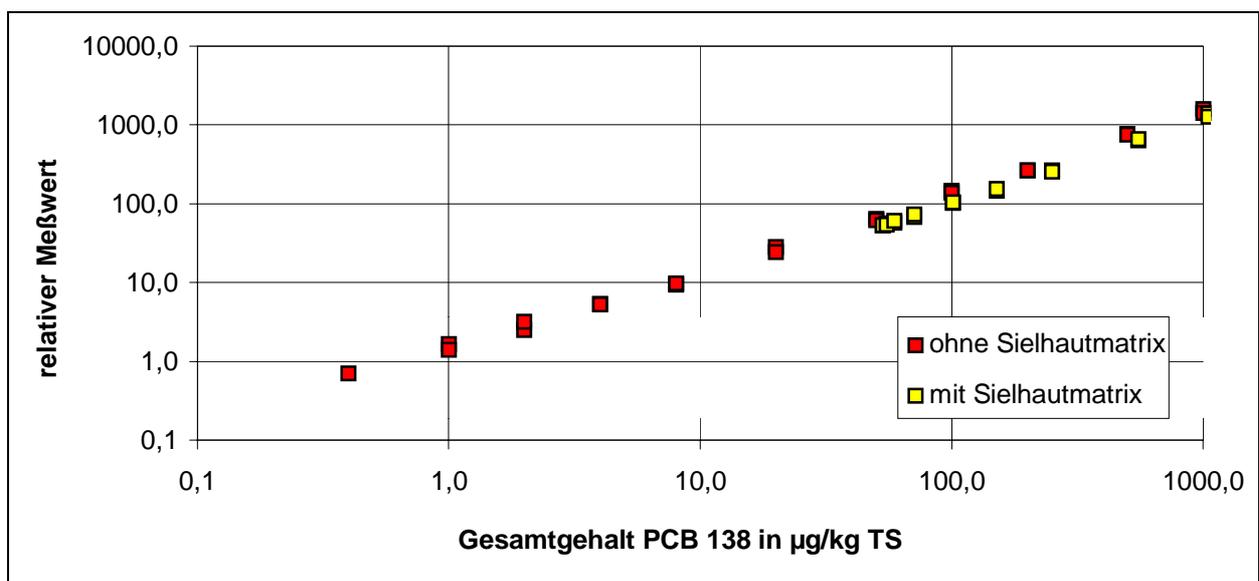


Abbildung 9: Linearität der PCB 138 - Messungen bei den Aufstockversuchen

Als typischer Vertreter der unpolaren chlorhaltigen Verbindungen hat das PCB 138 einen über 4 Größenordnungen linearen Meßbereich; bis hinunter zu Konzentrationen kleiner 1 µg/kg TS. Der Matrixeffekt ist bei den gemessenen Konzentrationen vernachlässigbar.

Das p,p'-DDE verhält sich im gleichen Meßbereich ähnlich linear, doch macht sich hier ein Matrixeffekt bemerkbar, der sich bei kleineren Konzentrationen stärker auswirkt.

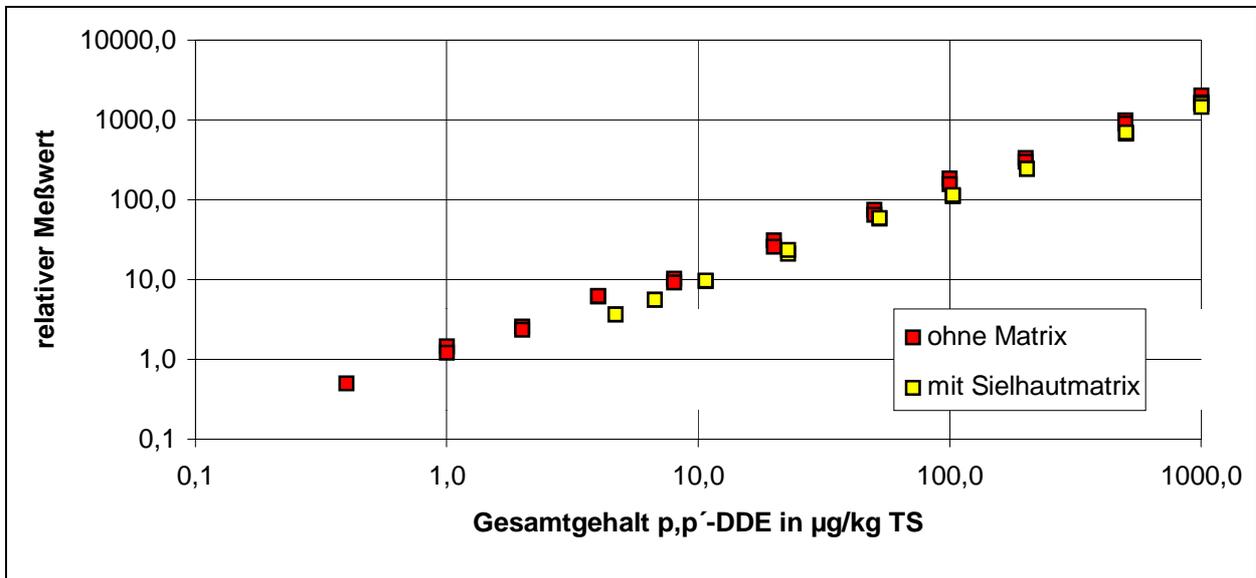


Abbildung 10: Linearität der p,p'-DDE - Messungen bei Aufstockversuchen

Als typischer Vertreter der unpolaren bromierten Verbindungen zeigt auch das TBDE/2 wie die PCB ein über vier Größenordnungen lineares Verhalten, praktisch ohne Matrixeffekt.

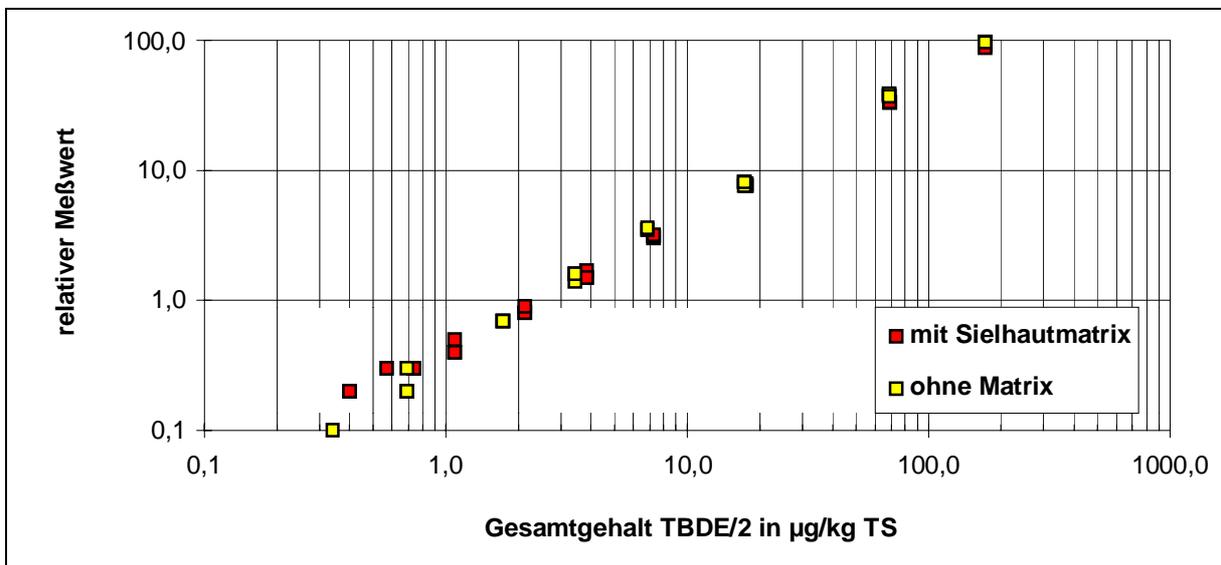


Abbildung 11: Linearität der TBDE/2 - Messungen bei Aufstockversuchen

Problematischer sind wegen ihren hohen Siedepunkte die hochbromierten Verbindungen. Am Beispiel des höchstbromierten Decabromdiphenylether ist die wesentlich schlechtere Linearität und vor allem eine starke Matrixabhängigkeit erkennbar.

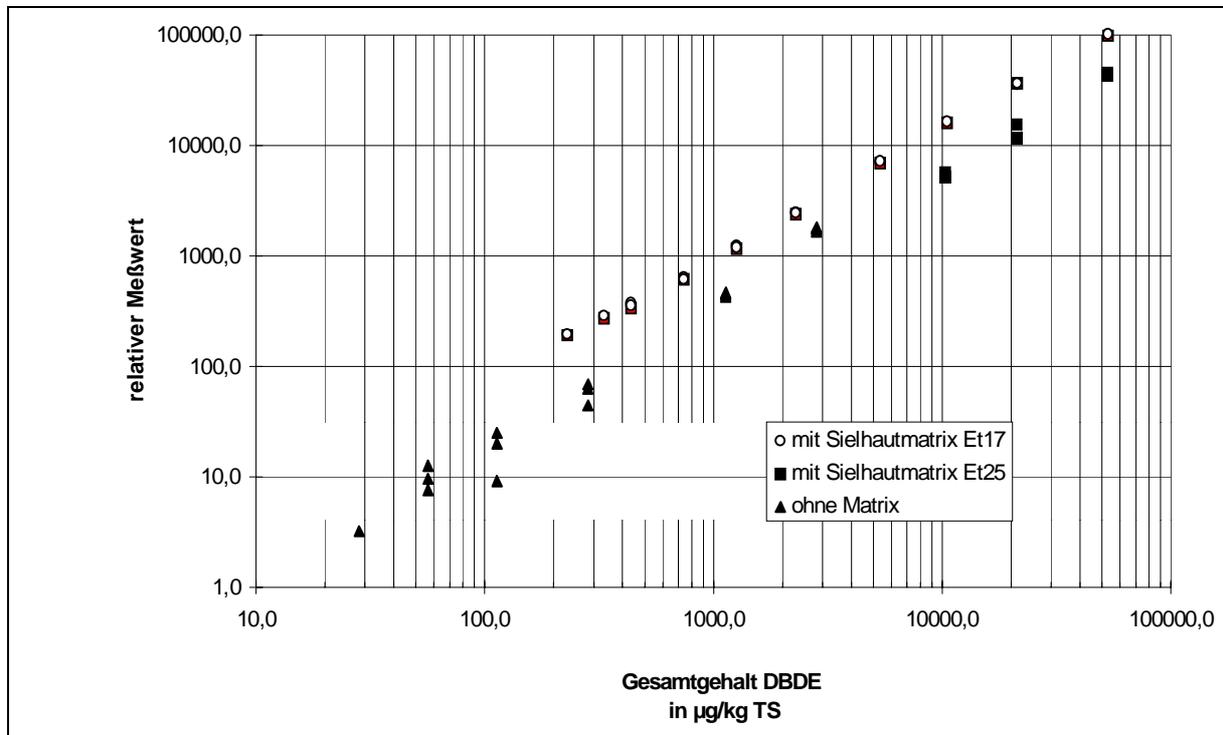


Abbildung 12: Linearität der DBDE - Messungen bei Aufstockversuchen

3.8.2 Wiederfindungsraten des inneren Standards

Die inneren Standards wurden vor der Extraktion der Probe zugegeben und dienen der Kontrolle der Probenaufarbeitung.

Zur Beurteilung der Aufarbeitung für die unpolaren, halogenierten Verbindungen wurde PCB 29 herangezogen, für die PAK das D₁₀-Anthracen und für die polareren Substanzen und Moschusduftstoffe das Diisopropylphthalat. Das D₃-Trichlorbenzol diente nur zur Kontrolle, inwieweit leichterflüchtige Verbindungen im Laufe der Aufarbeitung verdampfen konnten. Diese Verbindung lag an der Grenze des Erfassungsbereiches der Methode für leichtflüchtige Verbindungen.

Tabelle 20: Wiederfindungsraten der Inneren Standards

| | Anzahl Proben | Mittelwert Wiederfindung [%] | Standardabweichung Wiederfindung [%] |
|---|---------------|------------------------------|--------------------------------------|
| Probenvorbereitung: Nassextraktion für die Screening-Untersuchungen | | | |
| D ₃ -Trichlorbenzol | 17 | 39.0 | 19.1 |
| PCB 29 | 17 | 95.0 | 14.5 |
| D ₁₀ -Anthracen | 17 | 72.2 | 13.0 |
| Diisopropylphthalat | 17 | 78.8 | 20.4 |
| Probenvorbereitung: Soxhletextraktion zur Untersuchungen v. Schadstoffprofilen | | | |
| D ₃ -Trichlorbenzol | 11 | 34.5 | 17.6 |
| PCB 29 | 11 | 76.6 | 13.1 |
| D ₁₀ -Anthracen | 11 | 57.0 | 9.4 |

Bei Wiederfindungsraten des inneren Standards größer 70 %, kann die Aufarbeitungsmethode dieser Proben für die dem inneren Standard zugeordnete Substanzklasse als gelungen betrachtet werden.

In Bezug auf die Substanzklasse der PAK zeigt die Nassextraktion Vorteile gegenüber einer Soxhletextraktion.

Wie aus den geringen Wiederfindungsraten des D₃-Trichlorbenzols hervorgeht, wäre eine sichere Quantifizierung von Trichlorbenzolen und Verbindungen ähnlicher Flüchtigkeit mit der verwendeten analytischen Methode nicht zu gewährleisten.

3.8.3 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit der quantitativen Bestimmungen in Realproben mittels GC/MSD wurde durch mehrfaches Messen des gleichen Probenextraktes überprüft. Am Beispiel von PAK-Messungen ist dies in Tabelle 21 dargestellt. Ein Kieselgeleluat einer Sielhautprobe wurde im Zeitraum von einigen Wochen vier Mal gemessen.

Tabelle 21: Reproduzierbarkeit der PAK-Messungen einer Sielhautprobe

| Verbindung | Mittelwert [µg/g TS] | Standardabweichung [µg/g TS] | Standardabweichung [% vom Mittelwert] |
|----------------------------------|-------------------------|---------------------------------|--|
| Acenaphthylen | 0,0074 | 0,0006 | 7,5 |
| Acenaphthen | 0,0211 | 0,0020 | 9,5 |
| Fluoren | 0,0854 | 0,0053 | 6,2 |
| Phenanthren | 1,4490 | 0,0812 | 5,6 |
| Anthracen | 0,1114 | 0,0133 | 11,9 |
| Fluoranthren | 4,7628 | 0,2140 | 4,5 |
| Pyren | 2,6790 | 0,1238 | 4,6 |
| Benzo[a]anthracen | 1,4314 | 0,0581 | 4,1 |
| Chrysen | 2,7341 | 0,2301 | 8,4 |
| Benzo[b+j+k]fluoranthren | 6,4918 | 1,9112 | 29,4 |
| Benzo[a]pyren | 1,8348 | 0,2049 | 11,2 |
| Indeno[1,2,3-cd]pyren | 1,7158 | 0,1905 | 11,1 |
| Dibenzo[a,h]anthracen | 0,2611 | 0,0585 | 22,4 |
| Benzo[ghi]perylen | 1,6402 | 0,1471 | 9,0 |
| Coronen | 0,4423 | 0,1236 | 27,9 |
| Summe 16 EPA`s | 25,234 | 1,295 | 5,1 |
| D ₁₀ -Anthracen (INS) | 0,1469 | 0,0108 | 7,4 |

Je nach PAK sind also für die Messungen mit Standardabweichungen von 4,1% bis 29,4% zu rechnen. Die gemessenen PAK überstreichen einen recht großen Siedepunktsbereich. Die Fälle mit erhöhten Standardabweichungen resultierten teilweise aus der geringen Flüchtigkeit der hochmolekularen Verbindungen, was zu Diskriminierungen führte.

Bei Indeno[1,2,3-cd]pyren, Dibenzo[a,h]anthracen und insbesondere bei Coronen war ein sogenanntes "Peak-Tailing" zu erkennen. Unter "Peak-Tailing" versteht man das unsymmetrische Auslaufen eines Peaks. "Peak-Tailing" entsteht, wenn ein Teil der Moleküle nicht gleichzeitig mit den anderen, sondern zeitlich verspätet von der Säule desorbiert. Dies wird hauptsächlich durch unerwünschte Adsorptionen innerhalb des gaschromatographischen Systems hervorgerufen.

Insbesondere bei den drei o.g. Verbindungen beeinträchtigten die so entstandenen unsymmetrischen Peak-Flächen die Reproduzierbarkeit der Quantifizierung.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Ergebnisse der Sorptionsversuche

Für die Sorptionsversuche wurden drei verschiedene Sielhautproben mit recht unterschiedlichen Gehalten an Fett und organisch gebundenem Kohlenstoffgehalt ausgewählt. Die charakteristischen Daten, der Fettgehalt β_F , der organisch gebundene Kohlenstoffgehalt f_{OC} und die Grundbelastung an AOX der eingesetzten Proben sind aus Tabelle 22 ersichtlich. Diese unterschiedliche Beschaffenheit der Sielhäute ermöglichte einen Vergleich von verschiedenen Sielhautmatrices mit unterschiedlichen Fett- und organisch gebundenen Kohlenstoffgehalten. Je nachdem, wie stark zurückliegende Regenereignisse waren, konnte mehr oder weniger Sielhaut gewonnen werden.

Tabelle 22: Charakteristische Daten der Sielhautproben

| Sielhautprobe | f_{OC} [g _{OC} /gTS] | β_F [gFett/gTS] | AOX [µg/mgTS] |
|---------------|------------------------------------|--------------------------|------------------|
| A | 0,09 | 0,013 | 0.082 |
| B | 0,19 | 0,137 | 0,06 |
| C | 0,44 | 0,29 | 0,094 |

4.1.1 Darstellung der Meßergebnisse

Die Konzentrationen in Sielhaut oder Lösung wurden als Dichlorphenol- bzw. Trichlorphenol-Konzentrationen dargestellt. Sie wurden zum einen dargestellt als absolute Konzentration in [mg/gTS] und zum anderen als prozentualer Anteil, bezogen auf den Gesamtgehalt an Chlorphenolen in der Ausgangslösung. In jedem Fall wurde die AOX-Grundbelastung der Sielhaut, bevor die AOX-Konzentration in die entsprechende Chlorphenolkonzentration umgerechnet wurde, abgezogen.

Da die Sielhautproben wegen der hohen Volatilität der Chlorphenole in ungetrocknetem Zustand gemessen wurden, musste der AOX-haltige, wässrige Anteil, der sich noch mit an der Sielhaut befand, berechnet und subtrahiert werden. Es wurde daher eine Probenteilung vorgenommen. Durch die Trockensubstanzbestimmung der einen Hälfte wurde der wässrige Anteil in der Probe bestimmt, der im Durchschnitt bei 20 % lag. Der AOX-Gehalt der wässrigen Phase wurde gemessen und vom Gesamt-Messwert abgezogen.

4.1.2 Sorptionsisothermen

Die Sorptionsversuche wurden für Konzentrationsbereiche durchgeführt, wie sie bei Chlorphenolen durchschnittlich in kommunalem Abwasser zu erwarten sind.

Bei einer konstanten Temperatur von 20 °C wurden je 100 mL Chlorphenol-Lösung mit steigenden Ausgangskonzentrationen und 500 mg Sielhaut eingesetzt.

Die Endbeladung der Sielhaut wurden nach einer Schüttelzeit von 19-20 Stunden gemessen. Nach dieser Kontaktzeit wurde davon ausgegangen, dass die Gleichgewichtskonzentration sicher erreicht ist. Dies wurde auch durch die Versuche zur Kinetik bestätigt (siehe Kapitel 4.1.3.).

Tabelle 23: Sorptionskapazität von Sielhaut B in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an DCP bzw. TCP (pH: 4,8)

| DCP-Konz. in der Ausgangslösung [mg/L] | DCP-Endbeladung der Sielhaut [mg/gTS] | Adsorbierter Anteil [%] |
|--|---------------------------------------|-------------------------|
| 2,5 | 0,29 | 52,7 |
| 13,3 | 1,34 | 50,5 |
| 14,8 | 1,32 | 44,6 |
| 43,1 | 3,63 | 42,1 |
| 89,1 | 7,31 | 41,0 |
| 298,8 | 19,54 | 32,7 |
| TCP-Konz. in der Ausgangslösung [mg/L] | TCP-Endbeladung der Sielhaut [mg/gTS] | Adsorbierter Anteil [%] |
| 2,4 | 0,31 | 65,0 |
| 5,3 | 0,68 | 64,5 |
| 8,9 | 1,16 | 64,9 |
| 14,8 | 1,96 | 66,2 |
| 26,1 | 3,11 | 59,6 |

Im Sorptionsgleichgewicht steigt zwar die Sielhautbeladung mit ansteigender Ausgangskonzentration fast linear an, jedoch wird nur ein Teil des Chlorphenolgehaltes aus dem Wasser adsorbiert. Bei DCP sind es ca. 30 bis 50 % der Ausgangskonzentration, bei TCP ca. 60 bis 65 %.

Abbildungen 13 und 14 zeigen die Adsorptionsisothermen von DCP und TCP an Sielhaut B bei einem pH-Wert von 4,8.

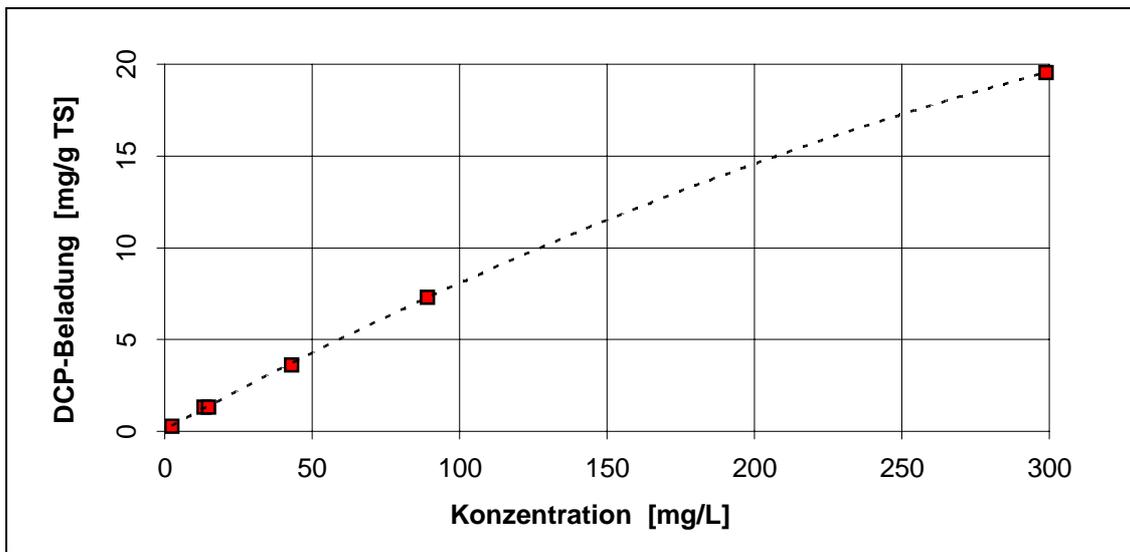


Abbildung 13: Adsorptionsisotherme von DCP an Sielhaut B bei einem pH von 4,8

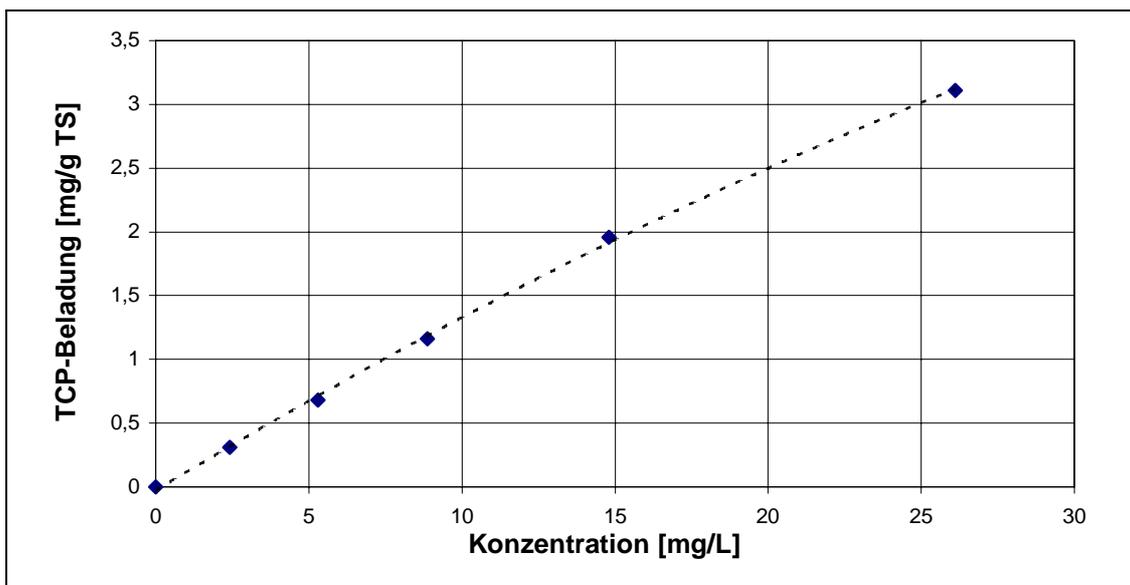


Abbildung 14: Adsorptionsisotherme von Trichlorphenol an Sielhaut B bei einem pH von 4,8

Die Isothermen lassen erkennen, dass die Adsorptionskapazität der Sielhaut bei diesen Konzentrationsverhältnissen, bei pH-Wert 4,8 sowohl für Dichlorphenol als auch für Trichlorphenol noch nicht erreicht ist, da die Steigung der Isothermen über diesen Konzentrationsbereich fast gleichbleibend ist.

Die eingesetzten Ausgangskonzentrationen an Chlorphenolen erreichten etwa 1/15 (DCP) bzw. 1/30 (TCP) der Sättigungskonzentration.

Die Abbildungen 15 und 16 zeigen, dass der prozentuale Anteil an adsorbierten Chlorphenolen bei DCP im Verlaufe ansteigender Ausgangskonzentrationen abnimmt, während er bei TCP fast konstant bleibt. Eine 100 %ige Adsorption würde bedeuten, dass das gesamte, gelöste Chlorphenol aus der Lösung von der Sielhaut adsorbiert wird.

(z.B.: Ausgangskonzentration: 30 mg/100mL, eingesetzte Sielhautmenge: 500 mg, Endbeladung der Sielhaut: 60 mg/g TS).

Die prozentuale Aufnahme an Dichlorphenol sinkt zwischen 0 und 90 mg/L DCP um 15 % aber bis zu einer Konzentration von 300 mg/L DCP nur noch um weitere 5 %.

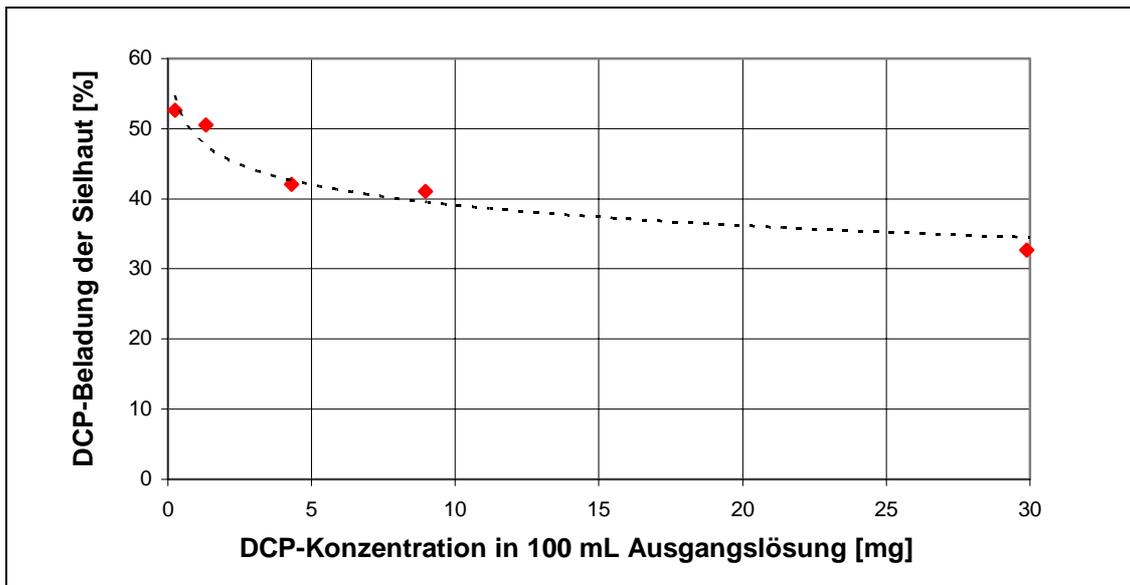


Abbildung 15: Prozentualer Verlauf der Gleichgewichtskonzentration von DCP an Sielhaut B, bei einem pH von 4,8

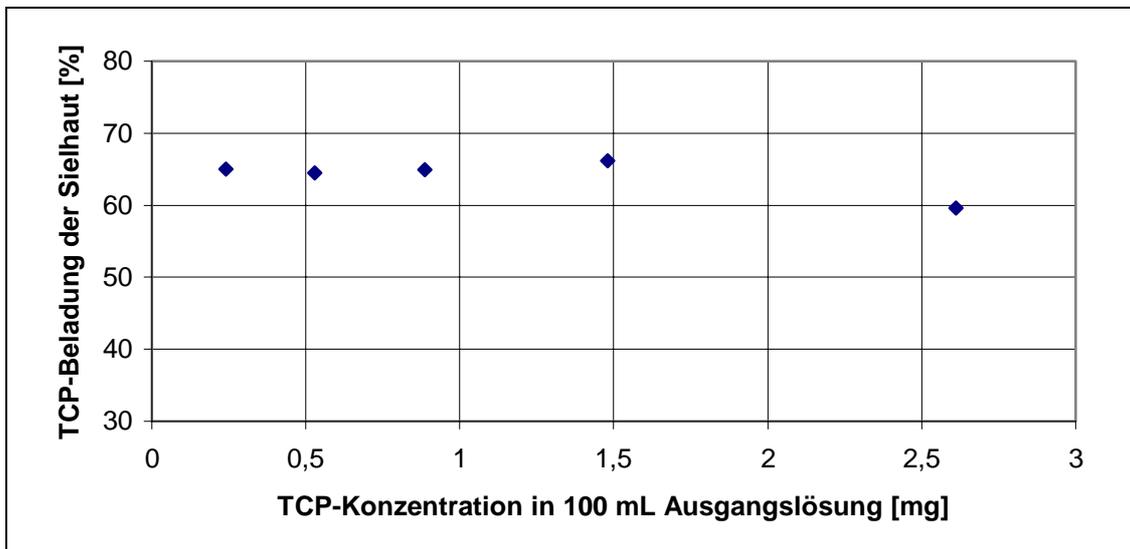


Abbildung 16: Prozentualer Verlauf der Gleichgewichtskonzentration von TCP an Sielhaut B, bei einem pH von 4,8

Bei der Trichlorphenolsorption sinkt die Sorptionskapazität der Sielhaut erst bei einer Konzentration von 25 mg/L TCP in der Lösung um 5 %.

4.1.3 Sorptionskinetik

Die Sorptionsexperimente wurden in dem pH-Bereich von 4,3 bis 8,0 durchgeführt. Die Abbildung 17 zeigt die Adsorptionskinetik von Dichlorphenol an den Sielhäuten A, B und C bei pH 4,3. Auf der Abzisse sind die Kontaktzeiten aufgetragen und auf der Ordinate die Beladung q der Sielhaut in [mg/g TS]. Die Ausgangskonzentration betrug 18 mg/L DCP.

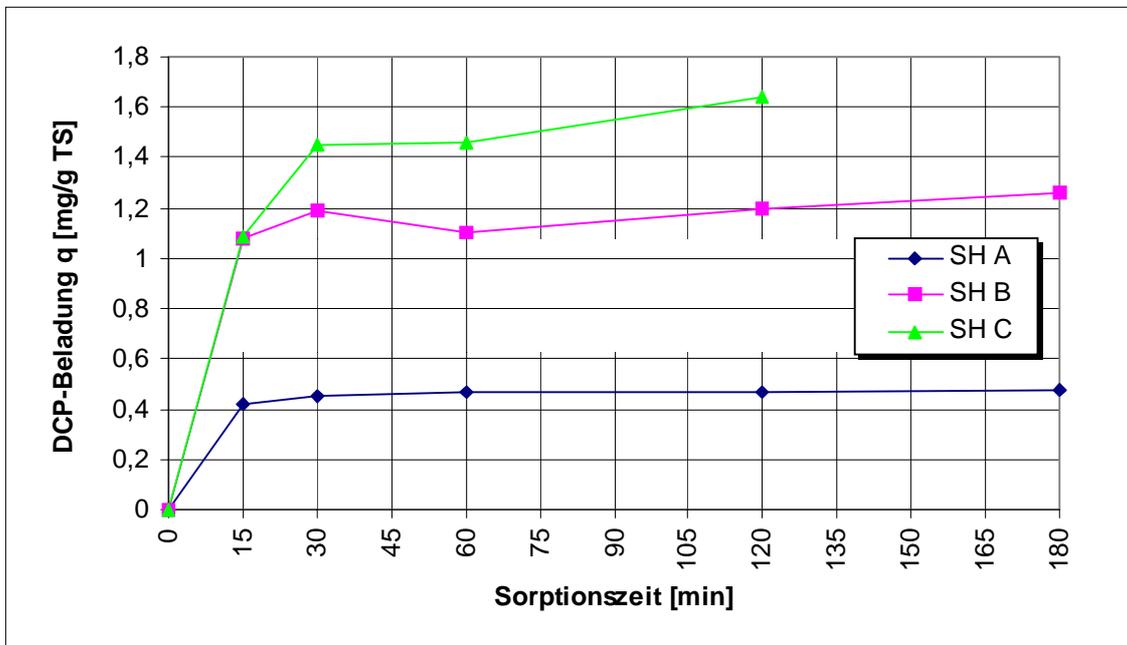


Abbildung 17: Sorptionskinetik von DCP an den Sielhäuten A ,B und C bei pH = 4,3

Die Ergebnisse zeigen, dass die Sorption an Sielhaut A, mit dem geringsten Gehalt an Fett bzw.organischem Kohlenstoff, bereits nach 15 Minuten abgeschlossen ist. SH B und C erreichen eine deutlich höhere Beladung, die allerdings erst nach 30 min zu 90 % abgeschlossen ist.

Den Unterschied zur Adsorptionskinetik bei einer kleineren Ausgangskonzentration (3,4mg/L) zeigt Abbildung 18 für SH C bei pH 4,3. Ein höherer "Sorptionsdruck" bewirkt einen rascheren Anstieg zu einer höheren Endbeladung.

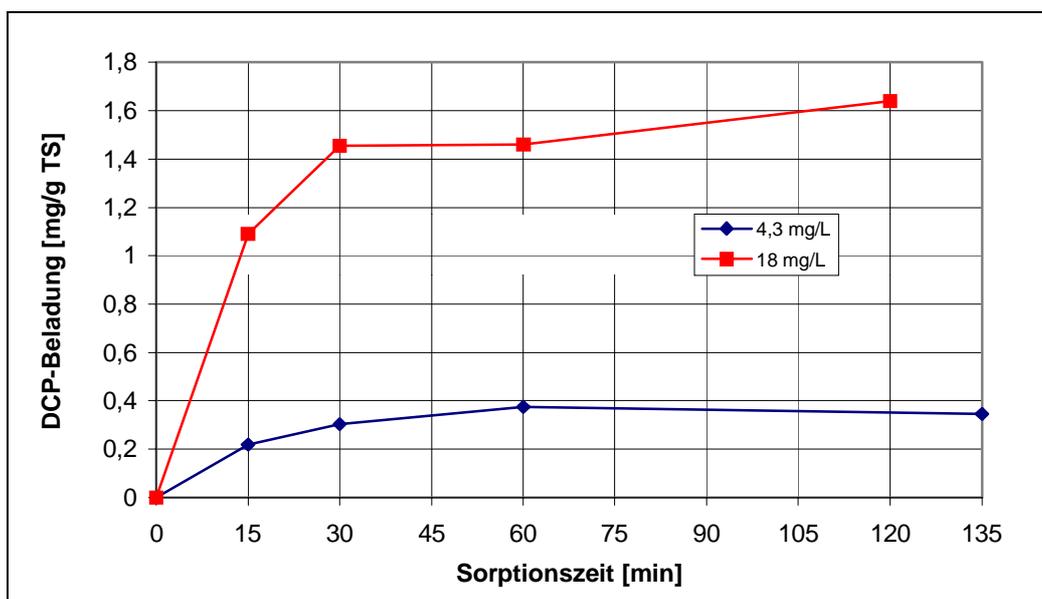


Abbildung 18: Sorptionskinetik von Dichlorphenol an Sielhaut C bei einem **pH = 4,3** und zwei verschiedenen Ausgangskonzentrationen

Abbildung 19 zeigt den Vergleich der Sorptionskinetik von DCP zu TCP an SH B pH 4,8.

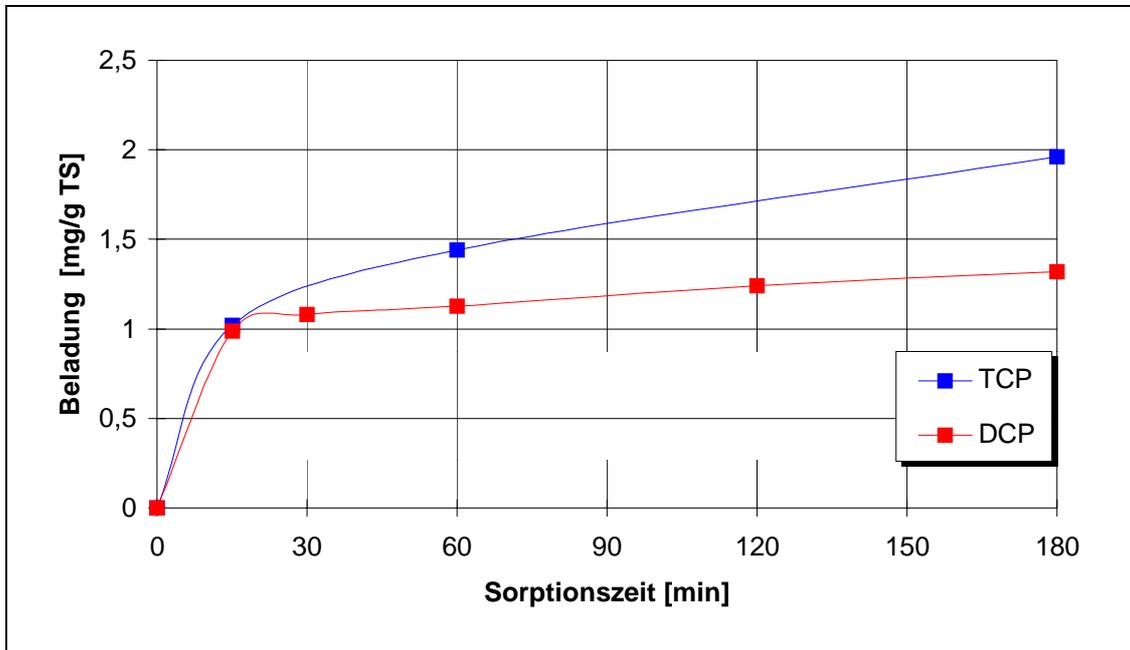


Abbildung 18: Sorptionskinetik von DCP und TCP an **SH B** bei einem **pH = 4,8**
Ausgangskonzentration: 14,8 $\mu\text{g/mL}$

Man sieht, dass Trichlorphenol ein etwas anderes Bild der Sorptionskinetik aufweist als Dichlorphenol. Die Konzentrations-Zeitkurve von TCP verläuft steiler als bei DCP, andererseits ist die Trichlorphenolsorption nach 15 Minuten erst zu 50 % abgeschlossen.

4.1.4 Die pH-Abhängigkeit der Chlorphenoladsorption

Die Abbildung 20 zeigt die Adsorptionskinetik von DCP an SH B bei pH 4,3 - 4,8 - 7 und 8.

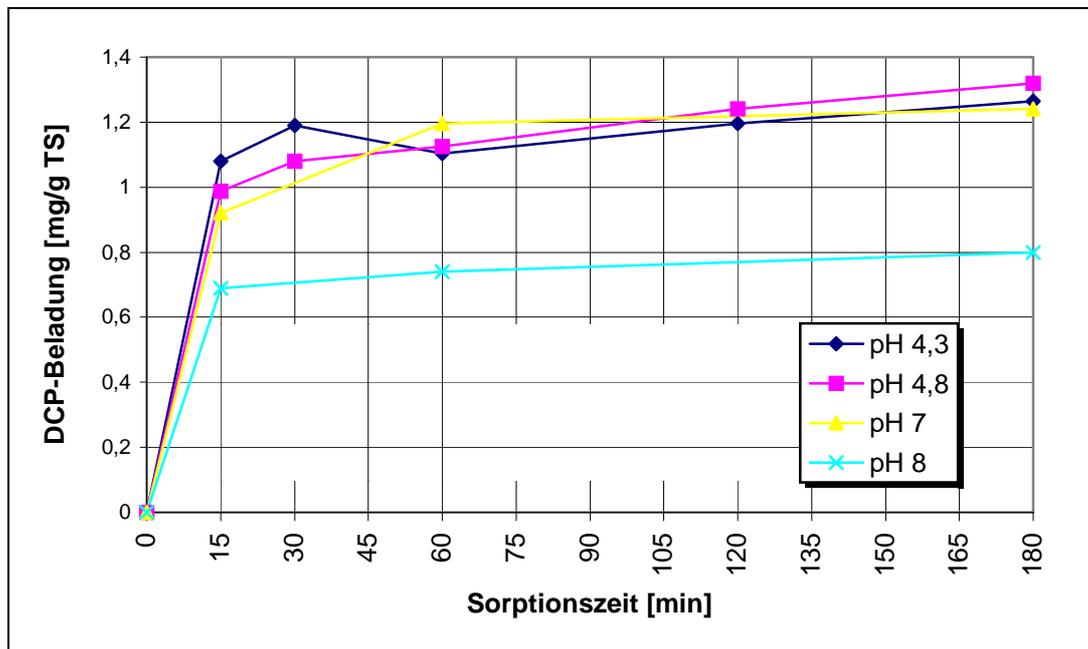


Abbildung 20: Adsorptionskinetik von DCP an Sielhaut B bei verschiedenen pH-Werten

In Abbildung 21 sind die Gleichgewichtsbeladungen (180 min) von DCP und TCP an Sielhaut B, sowie von DCP an Sielhaut A in Abhängigkeit des pH-Wertes dargestellt.

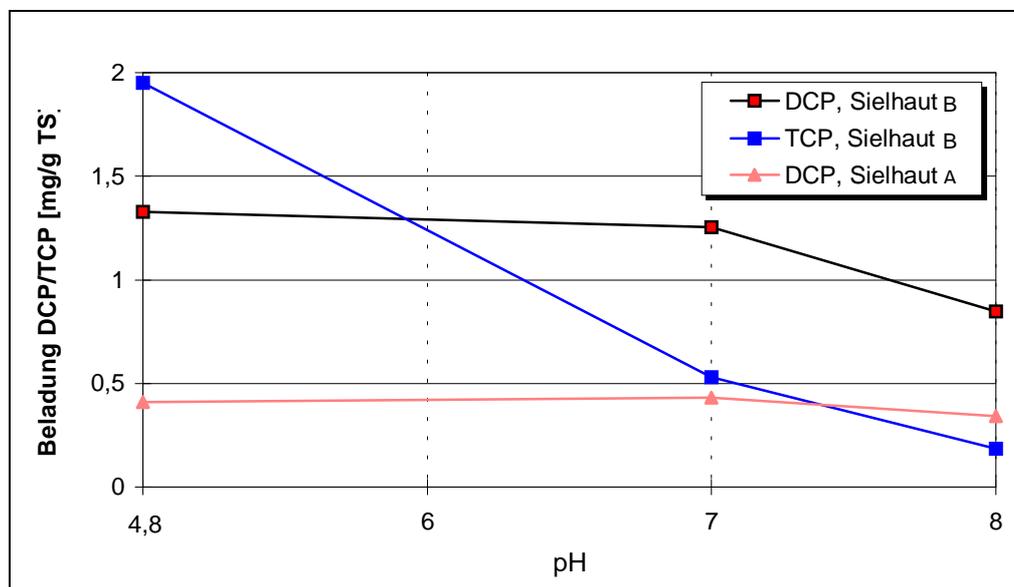


Abbildung 21: Gleichgewichtsbeladung an SH B bei verschiedenen pH-Werten (SCHNEIDER, 1995)

Man sieht, dass die TCP-Beladung bei einem pH-Wert von 4,8 höher ist als bei DCP.

Bei höheren pH-Werten drehen sich die Sorptionseigenschaften von Di- und Trichlorphenol um. Jetzt sorbiert DCP besser an Sielhaut als TCP.

Die pH-Beeinflussung der Sorption von Dichlorphenol an Sielhaut A ist sehr klein. Auffällig ist jedoch, dass die Beladung von Trichlorphenol an Sielhaut B (höherer Fettgehalt) sogar unter der von Dichlorphenol an Sielhaut A liegt.

Allgemein lässt sich sagen, dass kleine pH-Werte eine Sorption bei diesen Chlorphenolen begünstigen, höhere pH-Werte dagegen die Sorption negativ beeinflussen und die pH-Abhängigkeit bei TCP sehr viel stärker ausgeprägt ist als bei Dichlorphenol.

Will man die pH-Abhängigkeit der Chlorphenolsorption ähnlich darstellen wie deren Konzentrationsabhängigkeit, kann man dazu Gleichung (5) verwenden (Kapitel 2.3.). Durch ein Regressionsverfahren erhält man hier ein K_p in Abhängigkeit des pH-Wertes ($K_p(\text{pH})$). Trägt man aus Gleichung (5) für die jeweilige Verbindung bei einer bestimmten Konzentration die gesamte Verteilungsrate D (Gleichung 6) über den Grad der Protonierung Q (Gleichung 7) auf und legt eine Regressionsgerade durch die Messpunkte, so erhält man ein $K_p(\text{pH})$ und einen x-Achsenabstand A (Tabelle 24).

Tabelle 24: Säurekonstante pK_a , Verteilungskoeffizient $K_p(\text{pH})$, x-Achsenabstand A und Korrelationskoeffizient der Regressionsgeraden für DCP und TCP an Sielhaut A u. B

| | | | $D = K_p \cdot Q + A$ | | |
|----------|--------|--------|-----------------------|--------|-------|
| Sielhaut | Sorbat | pK_a | K_p [mL/mg TS] | A | R^2 |
| B | DCP | 7,85 | 0,074 | 0,0307 | 0,96 |
| B | TCP | 6,15 | 0,3814 | 0,0037 | 0,999 |
| A | DCP | 7,85 | 0,0098 | 0,0149 | 0,98 |

Mit ansteigenden pH-Werten in der wässrigen Phase geht die Adsorption der Chlorphenole zurück. Dies lässt sich auf den geringeren Anteil an undissoziierten Chlorphenolmolekülen in der wässrigen Phase zurückführen. Dieser Effekt tritt beim höher chlorierten TCP stärker auf als bei DCP.

4.1.5 Korrelation der Chlorphenolsorption mit dem Fettgehalt bzw. dem organisch gebundenen Kohlenstoffgehalt der Sielhaut

Abbildung 22 zeigt die prozentuale DCP-Beladung an Sielhautproben unterschiedlichen Fettgehalts bei verschiedenen pH-Werten.

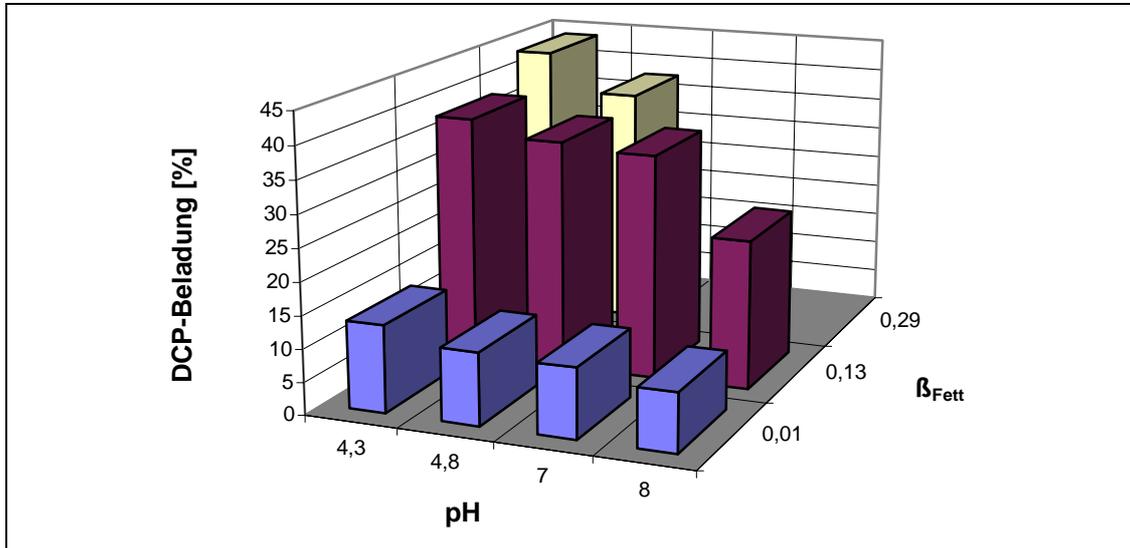


Abbildung 22: Abhängigkeit der DCP-Sorption vom Fettgehalt der Sielhaut, bei verschiedenen pH-Werten

In Abbildung 23 ist die gesamte Verteilungsrate D nach Gleichung 7 (Kap. 2.3.) von Dichlorphenol an Sielhaut bei verschiedenen pH-Werten in Abhängigkeit vom Fettgehalt der verschiedenen Sielhautproben aufgetragen, in Abbildung 24 in Abhängigkeit vom organisch gebundenen Kohlenstoffgehalt. Die Verteilungsrate gibt das Verhältnis von adsorbiertem DCP-Anteil zu dem in 1mL Lösung verbliebenem DCP-Anteil pro mg Sielhaut an. Eine Verteilungsrate von 0,1 besagt z.B., dass 1 mg Sielhaut einem mL DCP-Lösung 1/10 des DCP-Gehaltes durch Adsorption entzieht.

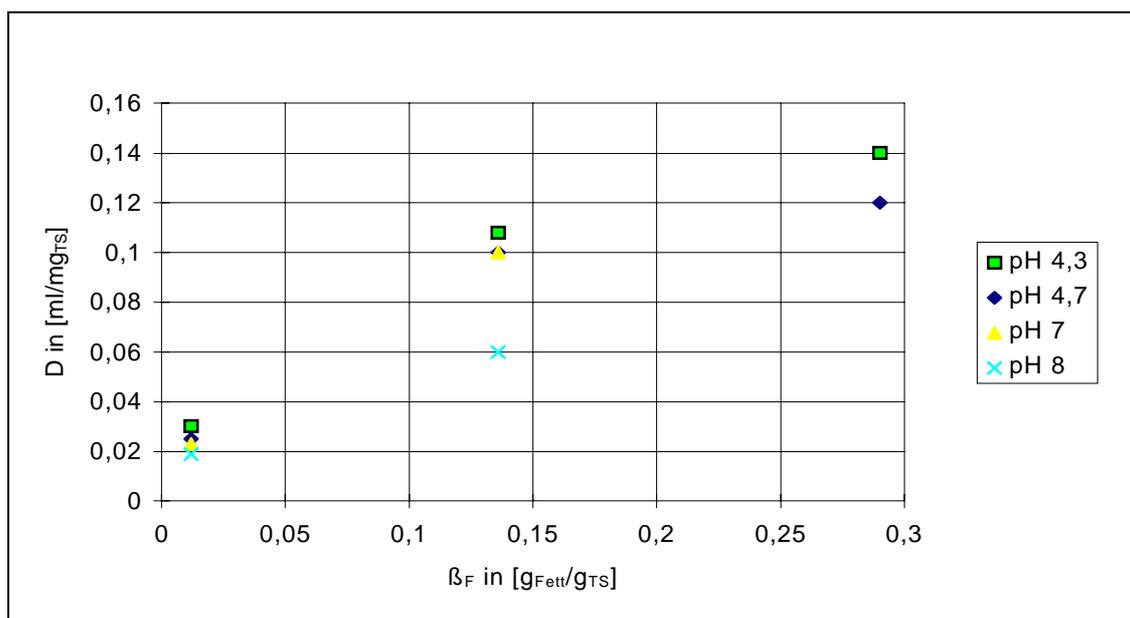


Abbildung 23: Gesamte Verteilungsraten von Dichlorphenol bei verschiedenen pH-Werten in Abhängigkeit des Fettgehaltes der Sielhaut

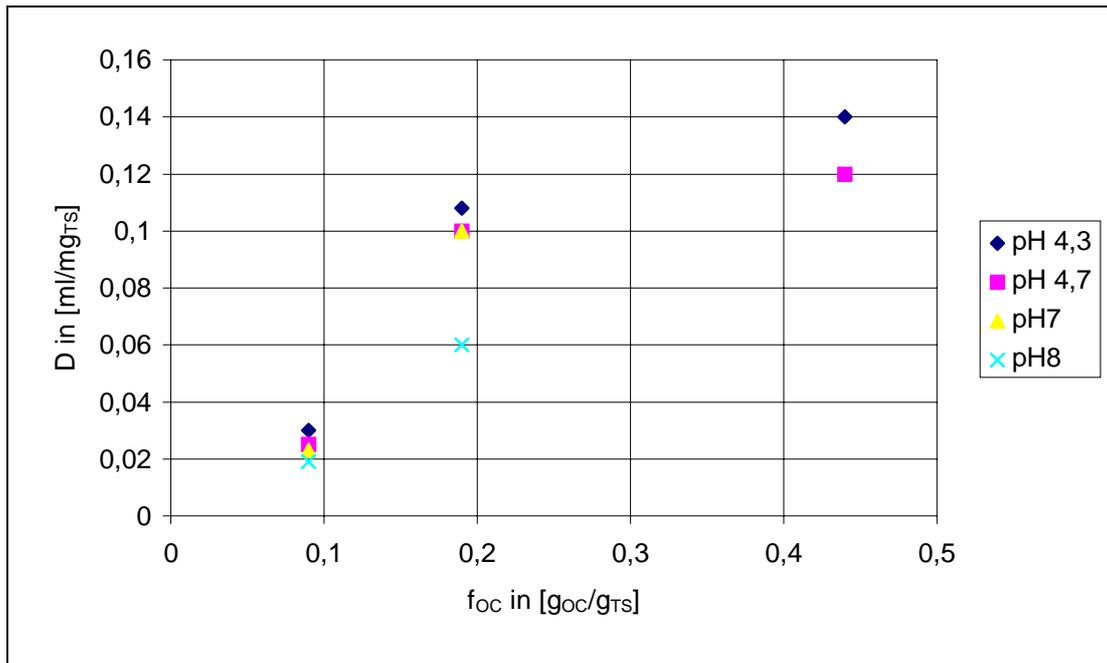


Abbildung 24: Gesamte Verteilungsraten von Dichlorphenol bei verschiedenen pH-Werten in Abhängigkeit des organisch gebundenen Kohlenstoffgehaltes der Sielhaut

Die Ergebnisse lassen erkennen, dass ein höherer Fettgehalt bzw. höherer organisch gebundene Kohlenstoffgehalt der Sielhaut allgemein eine höhere Sorptionskraft verleiht.

Es zeigt sich auch, dass die Beeinflussung der Sorption vom pH-Wert der Lösung bei kleinen Fettgehalten nur sehr gering ist, zu höheren Fettgehalten hin ansteigt. Auffällig ist, dass bei den pH-Werten 4,8 und 7 die Beladung der Sielhaut B nahezu gleich ist, erst bei pH-Wert 8 sind deutliche Unterschiede zu erkennen.

Die besten Voraussetzungen für die Adsorption von Chlorphenolen an Sielhaut sind ein hoher Fettgehalt bei gleichzeitig niedrigem pH-Wert.

Mit den Gleichungen 9 und 10 lässt sich der gesamte Verteilungsgrad D mit dem Fettgehalt bzw. dem organisch gebundenen Kohlenstoffgehalt der Sielhaut in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten berechnen:

$$D = m \cdot \beta_F^n \quad (9)$$

$$D = o \cdot f_{OC}^p \quad (10)$$

In Tabelle 25 sind die Konstanten und der Korrelationskoeffizient R^2 für die Korrelation bei pH 4,3 und 4,8 aufgelistet.

Tabelle 25: Konstanten zur Berechnung des Verteilungsgrades und Korrelationskoeffizient R^2 der Regressionskurve aus Gleichung 9 und 10 bei verschiedenen pH-Werten

| pH | m [mL/mgTS] | n | R^2 (9) | o [mL/mgTS] | p | R^2 (10) |
|-----|-------------|--------|-----------|-------------|--------|------------|
| 4,3 | 0,2713 | 0,4944 | 0,99 | 0,3656 | 0,9571 | 0,85 |
| 4,8 | 0,247 | 0,5117 | 0,98 | 0,3267 | 0,9721 | 0,81 |

Auch hier ist die Steigung der Geraden bei pH 4,3 stärker als bei pH 4,7 und es lässt sich zumindest eine ähnliche Tendenz wie bei der Fettkorrelation erkennen.

4.1.6 Desorption

In Abbildung 25 ist ein Beispiel für die Desorption bei zwei verschiedenen pH-Werten dargestellt. Die Beladung der Sichelhaut bei 0 Minuten Desorptionszeit ist gleichzusetzen mit einer Beladung nach 180 Minuten Sorptionszeit, was in diesen pH-Bereichen einer Gleichgewichtsbeladung entspricht. Die Desorption wurde mit Leitungswasser durchgeführt.

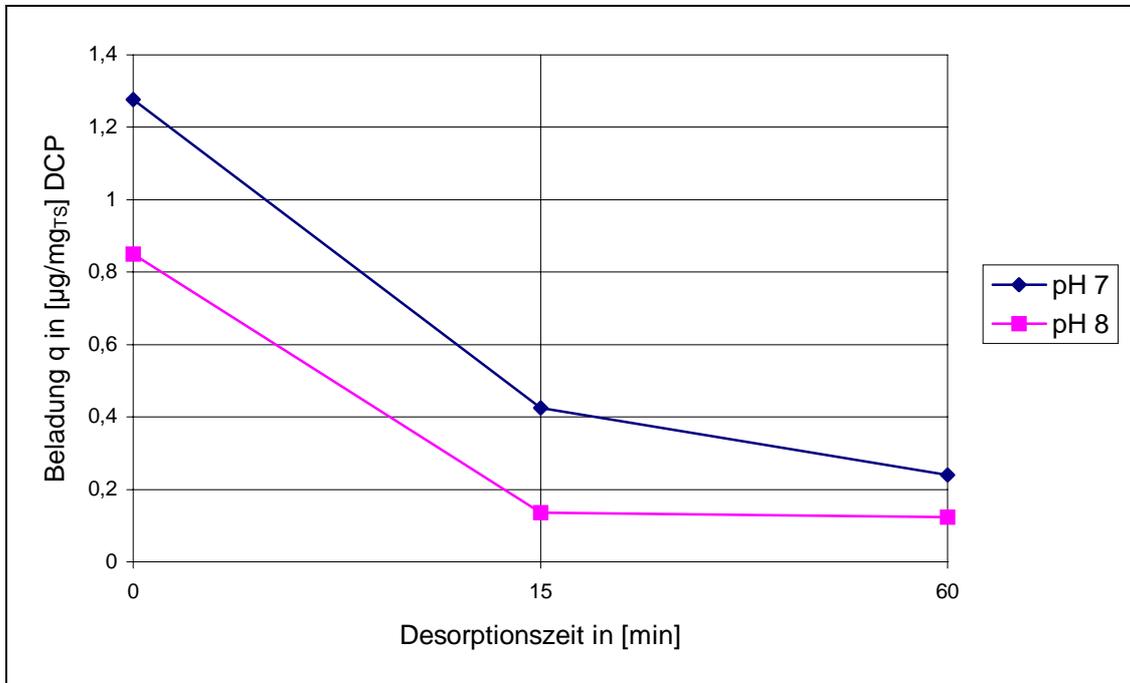


Abbildung 25: Desorptionsverlauf von Dichlorphenol an Sichelhaut B bei pH 7 und 8

Man sieht deutlich, dass die Desorption von der Sichelhaut, die vorher bei einem pH von 8 beladen wurde, stärker vonstatten geht. Nach 15 Minuten sind 84 % und nach 60 Minuten 85 % der ursprünglichen Beladung desorbiert. Man kann sagen, dass unter diesen Bedingungen die Desorption nach 15 Minuten abgelaufen ist. Bei pH 7 geht die Desorption langsamer vonstatten. Hier sind nach 15 Minuten 66 % und nach weiteren 45 Minuten 85 % desorbiert.

4.1.7 Konsequenzen aus den Sorptionsversuchen

Zusammenfassend lassen die Ergebnisse der Sorptionsversuche erkennen, dass sich ein höherer Fett- bzw. organischer Kohlenstoffanteil der Sielhaut sowie ein niedriger pH-Wert der wässrigen Phase positiv auf die Sorptionskapazität auswirkt.

Der Adsorption steht allerdings eine Desorption gegenüber, die bereits nach 15 Minuten einen Großteil (66-84%) der adsorbierten Chlorphenolmoleküle in eine unbelastete wässrige Phase abgibt. Dabei wirkt sich ein höherer pH Wert desorptionsfördernd aus.

Vergleicht man die Desorption der Chlorphenole mit der Desorption unpolarer Verbindungen, wie z.B. den PAK, bei denen weniger als 10 % desorbieren (FLIEDER, 1993), so kann nicht von einem ausgeprägten "Memory-Effekt" der Sielhaut gegenüber Chlorphenolen ausgegangen werden.

Für die Praxis bedeutet dies, dass die Anwendbarkeit der Sielhautmethode im Hinblick auf die Substanzklasse der Chlorphenole eingeschränkt ist. Eine kurzfristige, chlorphenolhaltige Emission würde zwar zunächst ihre "Spur" in der Sielhaut hinterlassen, allerdings wäre die Anreicherung nicht nachhaltig genug, um die Emissionsquelle auch noch nach mehreren Tagen zu lokalisieren. Darauf folgende, unbelastete Abwasserströme oder Regenereignisse (Mischwasserkanalisation vorausgesetzt) würden die Sielhautbelastung an Chlorphenolen relativ schnell und drastisch reduzieren. In bezug auf Chlorphenole ist der "Memory-Effekt" der Sielhaut lediglich auf ein "Kurzzeitgedächtnis" reduziert.

Die Ergebnisse lassen zumindest auch den begründeten Verdacht zu, dass die Akkumulationsfähigkeit der Sielhaut auch bei anderen polaren, dissoziierbaren organischen Verbindungen eingeschränkt ist.

4.2 Ergebnisse der organischen Einzelstoffanalytik

4.2.1 Qualitativ identifizierte Verbindungen

Von der Vielzahl der in den Sielhautextrakten detektierten Verbindungen konnte im Scan-Modus der in den Tabellen 26 und 27 aufgelistete Teil identifiziert werden.

Über diese hinaus wurden in den Kieselgeleluaten 0 regelmäßig zahlreiche weitere verzweigte und unverzweigte Alkane, Cycloalkane mit und ohne aliphatische Substituenten sowie verzweigte und unverzweigte Alkene gefunden. Auf die Feststellung der genauen Konstitutionen der Isomere wurde verzichtet, da dieser Aufwand in keinem Verhältnis zu der geringen Bedeutung, die diese Verbindungen - ganz gleich um welches Isomer es sich handelt - besitzen.

In den übrigen Eluaten (1-5) wurden zahlreiche weitere Aldehyde, Ketone, verzweigte und unverzweigte Alkohole und Steroidverbindungen sowie einige Phthalsäure- und Phosphorsäureester detektiert. In einigen Fällen waren zudem noch eine Vielzahl alkylsubstituierter PAK (insbesondere mehrere Methyl-, Dimethyl- und Trimethylnaphthaline, Methylantracene, Tetramethylacenaphthen, Dimethylphenanthren), Phenanthrensäuremethylesterderivate (hydriert und alkyliert) und weitere heterocyclische Verbindungen nachzuweisen.

Bei der in den Tabellen 26 und 27 angegebenen Identifizierung bedeuten:

- | | |
|-----------|---|
| a: | durch Referenzsubstanz abgesicherte Strukturzuordnung |
| b: | durch Spektrenvergleich und erwartete Retentionszeit und durch Kieselgeleluat abgesicherte Strukturzuordnung |
| c: | durch Spektrenvergleich wahrscheinliche Strukturzuordnung, charakteristisches Spektrum |
| d: | durch Spektrenvergleich mögliche Strukturzuordnung, wenig charakteristisches oder schlechtes Spektrum |
| e: | durch Spektreninterpretation und erwartete Retentionszeit und durch Kieselgeleluat sehr wahrscheinliche Strukturzuordnung |
| f: | Massenspektren der Stellungsisomere schwer/nicht zu unterscheiden |

Zur Identifizierungsmethode siehe auch Kapitel 3.7.2.

Die Phthalsäureestern mit C₈-C₁₀-Alkoholresten, die 4-Octyl- und 4-Nonylphenolen und die Nonylphenololigoethoxylaten traten in mehreren isomeren Strukturen auf, die sich auch in den Retentionszeiten unterschieden. In Tabelle 27 erscheinen daher bei diesen Verbindungen mehrere Retentionszeiten.

Tabelle 26: Identifizierte Verbindungen im Kieselgeleluat 0 der Sielhautproben SH1-5 und Et1-16 (SAUER, ANTUSCH, 1997)

| Verbindungen im Kieselgeleluat 0 | Ident. | Retentionszeiten [min.] (Scanmethode 1) |
|-------------------------------------|--------|--|
| n-Alkane: | | |
| n-Decan | b | 9.15 |
| n-Undecan | b | 13.42 |
| n-Dodecan | b | 18.30 |
| n-Tridecan | b | 23.34 |
| n-Tetradecan | b | 28.32 |
| n-Pentadecan | b | 33.10 |
| n-Hexadecan | b | 37.66 |
| n-Heptadecan | b | 42.01 |
| n-Octadecan | b | 46.16 |
| n-Nonadecan | b | 50.45 |
| n-Eicosan | b | 53.93 |
| n-Henicosan | b | 57.58 |
| n-Docosan | b | 61.05 |
| n-Tricosan | b | 64.42 |
| n-Tetracosan | b | 67.62 |
| n-Pentacosan | b | 70.71 |
| n-Hexacosan | b | 73.67 |
| n-Heptacosan | b | 76.54 |
| n-Octacosan | b | 79.33 |
| n-Nonacosan | b | 82.00 |

| | | |
|--|-----|-------|
| Lineare Alkylbenzole (LAB) | | |
| 1-Butylhexylbenzol(n-C ₁₀) | c | 35.12 |
| 1-Propylheptylbenzol (n-C ₁₀) | c | 35.50 |
| 1-Ethylloctylbenzol (n-C ₁₀) | c | 36.35 |
| 1-Pentylhexylbenzol (n-C ₁₁) | c | 39.37 |
| 1-Butylheptylbenzol (n-C ₁₁) | c | 39.52 |
| 1-Propylloctylbenzol (n-C ₁₁) | c | 39.94 |
| 1-Ethylnonylbenzol (n-C ₁₁) | c | 40.80 |
| 1-Methyldecylbenzol (n-C ₁₁) | c | 42.32 |
| 1-Pentylheptylbenzol (n-C ₁₂) | c | 43.55 |
| 1-Butylloctylbenzol (n-C ₁₂) | c | 43.76 |
| 1-Propylnonylbenzol (n-C ₁₂) | c | 44.24 |
| 1-Ethyldecylbenzol (n-C ₁₂) | c | 45.09 |
| 1-Methylundecylbenzol (n-C ₁₂) | c | 46.65 |
| 1-Hexylheptylbenzol (n-C ₁₃) | c | 47.59 |
| 1-Pentylloctylbenzol(n-C ₁₃) | c | 47.68 |
| 1-Butylnonylbenzol (n-C ₁₃) | c | 47.85 |
| 1-Propyldecylbenzol (n-C ₁₃) | c | 48.33 |
| 1-Ethylundecylbenzol (n-C ₁₃) | c | 49.29 |
| 1-Methyldodecyl (n-C ₁₃) | c | 50.74 |
| 1-Hexylloctylbenzol (n-C ₁₄) | d | 51.36 |
| Sonstige | | |
| Dimethylthiophen | c | 5.48 |
| Limonen (4-Isopropenyl-1-methyl-1-cyclohexen) | c | 10.31 |
| Decahydro-2-methylnaphthalin | c | 14.59 |
| Naphthalin | a | 17.27 |
| Decahydro-4,8,8-trimethyl-9-methylen-1,4-methanoazulen | c | 28.41 |
| Heptadecen | c,f | 40.00 |
| Pristan (2,6,10,14-Tetramethylpentadecan) | b | 42.24 |
| Phytan (2,6,10,14-Tetramethylhexadecan) | b | 46.52 |
| Schwefel | b | 54.12 |

Tabelle 27: Verbindungen in den Kieselgeleluaten 1 bis 5 der Sielhautproben SH1-5 und Et1-17 (SAUER, ANTUSCH, 1997)

| Verbindungen in den Kieselgeleluaten 1 bis 5 | Ident. | Retentionszeit [min] (Scanmethode 2) |
|---|--------|--------------------------------------|
| C₅-Alkylbenzole | c,d,f | 8.90, 9.44, 9.59, 10.75, 11.19 |
| PAK | | |
| Naphthalin | a | 10.29 |
| Acenaphthen | a | 22.73 |
| Fluoren | a | 27.00 |
| Phenanthren | a | 35.13 |
| Anthracen | a | 35.52 |
| Fluoranthren | a | 45.73 |
| Pyren | a | 47.53 |
| Benzo[a]anthracen | a | 58.62 |
| Chrysen | a | 58.95 |
| Benzo[b;j;k]fluoranthene | a | 67.95 |
| Benzo[e]pyren | a | 69.81 |
| Benzo[a]pyren | a | 70.09 |
| Indeno[1,2,3-cd]pyren | a | 78.08 |
| Dibenzo[a,h]anthracen | a | 78.49 |
| Benzo[ghi]perylene | a | 79.59 |
| Coronen | a | 88.44 |
| Moschusduftstoffe | | |
| ADBI (4-Acetyl-1,1-dimethyl-6-tert.butylindan) | a | 32.92 |
| Moschusxylol | a | 38.63 |
| HHCB (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta-(g)-2-benzopyran) | a | 38.23 |
| AHTN (7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin) | a | 38.74 |
| Moschusketon | a | 43.29 |
| Phthalsäureester | | |
| Dibutylphthalat | a | 42.49 |
| DEHP (Diethylhexylphthalat) | a | 62.05 |
| Di-n-octylphthalat | a | 67.34 |
| Phthalsäureester mit isomeren C ₈ -C ₁₀ -Alkoholresten | a,b,d | 69.21 - 80.49 |

| | | |
|--|------|---|
| Phosphorsäureester | | |
| Triethylphosphat | c | 8.14 |
| Tributylphosphat | c | 30.15 |
| Tris(2-chlorethyl)phosphat | c | 34.83 |
| Triphenylphosphat | c | 57.31 |
| Cresyldiphenylphosphat | c | 60.00 |
| Alkohole | | |
| 1-Octanol | c | 6.58 |
| 2-Phenylethylalkohol | d | 7.90 |
| 1-Nonanol | d | 9.60 |
| 2-Phenoxyethanol | c | 11.38 |
| 1-Decanol | c | 13.45 |
| 1-Undecanol | c | 17.79 |
| 1-Dodecanol | c, f | 22.21 |
| 1-Tridecanol | c | 26.77 |
| 1-Tetradecanol | c | 31.31 |
| 1-Pentadecanol | c | 35.34 |
| Phenole | | |
| Phenol | a | 4.62 |
| Methylphenol | c, f | 6.60 |
| 2,4-Dichlorphenol | c, f | 9.59 |
| Chlormethylphenol | d, f | 14.20 |
| 4-Hydroxybenzaldehyd | c | 17.10 |
| 4-Pentylphenol | c | 18.69 |
| o-Hydroxybiphenyl | d | 23.95 |
| 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol (BHT) | c | 24.02 |
| Hydroxy-phenyllessigsäure | d | 25.82 |
| isomere 4-Octylphenole | b, d | 27.89, 29.00, 29.92, 30.24, 31.16 |
| isomere 4-Nonylphenole | b | 30.37, 30.54, 31.79, 32.12, 32.53, 32.65, 32.88, 33.31, 33.48, 33.67, 33.82, 34.07, 34.39 |
| 2-Benzyl-4-chlorphenol (Chlorophen) | c | 39.80 |
| 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol (Triclosan) | a | 47.39 |
| Nonylphenololigoethoxylate | | |
| NPMEO | e | 41.87, 42.20, 42.93, 43.49, 43.68, 44.10, 44.50 |
| isomere 4-Nonylphenolmonoethoxylate | | |
| NPDEO | e | 52.02, 52.43, 52.67, 52.76, 53.00, 53.08, 53.57, 53.89, 54.11, 54.55 |
| isomere 4-Nonylphenoldi-ethoxylate | | |
| NPTreO isom. 4-Nonylphenoltriethoxylate | e | 60.98, 61.44, 61.78, 62.35, 62.75, 62.97 |
| NPTeEO iso. 4-Nonylphenoltetraethoxylate | e | 69.46, 69.76, 69.99, 70.21, 70.55, 70.81 |

| | | |
|---|------|-------|
| Carbonsäuren | | |
| Hexansäure | c | 4.67 |
| Octansäure | b | 9.32 |
| Phenyllessigsäure | c | 12.46 |
| Nonansäure | b | 13.03 |
| Decansäure | b | 17.26 |
| Dodecansäure | b | 26.16 |
| Tetradecansäure | b | 34.64 |
| Pentadecansäure | c | 38.60 |
| 9-Hexadecensäure | b | 41.73 |
| Hexadecansäure | b | 42.70 |
| Heptansäure | d | 46.18 |
| 9,12-Octadecadiensäure (Z,Z) (Linolsäure) | c | 48.72 |
| Z-9-Octadecensäure (Ölsäure) | b | 48.99 |
| Octadecansäure | b | 49.84 |
| Sonstige | | |
| Dimethylpyridin | c, f | 4.01 |
| 2,3-Dimethylpyridin | c, f | 4.20 |
| N,N-Diethylformamid | c | 4.09 |
| Dimethyltrisulfid | c | 4.76 |
| Trimethylpyridin | d, f | 4.99 |
| Dimethyltrisulfid | c | 4.75 |
| Dimethylthiophen | d, f | 5.48 |
| 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinone | c | 7.93 |
| Essigsäurebenzylester | d | 9.48 |
| 4-Methyl-5-thiazolethanol | c | 13.74 |

| Fortsetzung Sonstige | | |
|---|-----------|----------------|
| Indol | c | 14.22 |
| 2,3,5,6-Tetramethyl-p-benzochinon | c | 15.72 |
| 3-Methyl-1H-indol (Skatol) | c, d | 18.29 |
| Niacinamid (Nicotinsäureamid, Vit. B ₃) | c | 18.32 |
| 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (Vanillin) | c, f c | 18.85 19.16 |
| Diphenylether | c | 21.37 |
| Hydroxybenzoesäureester (Methylparaben) | c | 21.90 |
| 1,3-Dihydro-2H-indol-2-on | d | 22.00 |
| 1H-Benzotriazol | a, f | 25.10 |
| Trichloranilin | c | 28.94 |
| Benzophenon | c | 31.89 |
| 1H-Indol-2,3-dion | d | 37.27 |
| Carbazol | c | 37.81 |
| Coffein | c | 43.51 |
| Chlorpyriphos | c, f | 47.35 |
| Octadecadiensäuremethylester | c, f | 47.57 |
| Octadecensäuremethylester | c | 55.83 |
| Carbamazepin | c | 71.56 |
| Piperin | | |

In der unpolaren Fraktion (Eluat 0) dominierten in allen Proben die Kohlenwasserstoffe, von denen nur ein Teil aufgelöst und identifiziert werden konnte. Immer war das typische Muster der n-Alkane zu erkennen, allerdings in unterschiedlichen Siedefraktionen mit Kettenlängen von 10 bis 29 C-Atomen.

Alkane biogenen Ursprungs zeigen eine Bevorzugung ungeradzahlicher normal-Paraffine. Mineralölbürtige KW zeigen diese Alternierung nicht. Dieses für biogene Alkane typische Alternierungsmuster kann, bedingt durch parallel verlaufenden biogenen Abbau, im Zeitraum von 3 Tagen bis 2 Wochen wieder verschwinden. Ein Fehlen der Alternierung, wie es hier der Fall ist, ist daher nicht zwangsläufig ein Beweis für mineralölbürtige KW, sondern kann nur als ein erster Hinweis gewertet werden. Bei einem gleichzeitigen Auftreten von PAK wird dieses Verdachtsmoment allerdings verschärft und es kann davon ausgegangen werden, dass es sich um mineralölbürtige MKW handelt (HELLMANN, 1991).

Ebenso waren in allen Proben lineare Alkylbenzole (LAB) mit Kettenlängen der Alkylreste von 10 bis 14 C-Atomen zu finden. Die LAB sind Nebenbestandteile der als Tenside vielfach verwendeten linearen Alkylsulfonate und gelten deshalb als typische Bestandteile kommunaler Abwässer (GLEDHILL, 1991). Sie reichern sich sowohl im Klärschlamm (WEIßER, 1992) als auch in Sedimenten an. Die Screenings ergaben eine für die Wohngebiete erhöhte Belastung der Sielhäute mit LAB, was auf die Verwendung von Waschmitteln zurückzuführen ist.

Ein Beispiel eines Chromatogrammes der unpolaren Fraktion (Eluat 0) zeigt Abbildung 26.

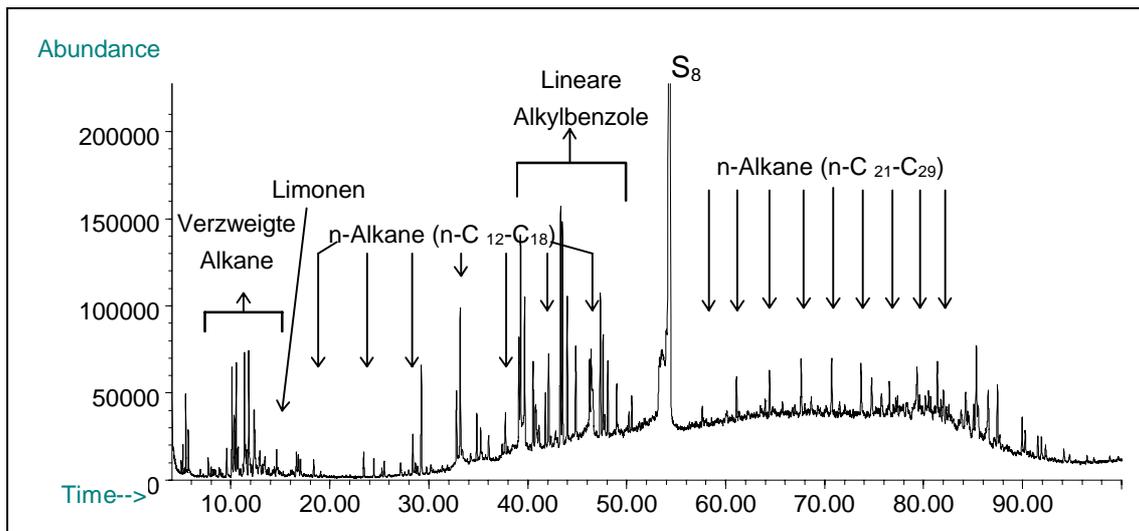


Abbildung 26: Beispiel einer Scanaufnahme eines Sielhautextraktes (SAUER, ANTUSCH, 1997)
(Kieselgeleluat 0 der Probe Et1, mittelstädtisches Gewerbegebiet)

Halogenierte Verbindungen, die in Spurenkonzentrationen vorkamen, konnten im Scan-Modus nur selten gefunden werden, da sie fast immer von anderen Verbindungen überlagert wurden. Vereinzelt konnten Verbindungen, wie Triclosan, Chlorophen (siehe Abbildung 27), oder 2,4,5-Trichloranilin identifiziert werden. Sie wurden in den meisten Fällen im SIM-Modus identifiziert (siehe Kapitel 3.7.3. und 4.2.2.6).

Wie in Abbildung 27 beispielhaft zu sehen ist, waren in allen Proben Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) und in den Proben aus Gewerbegebieten des öfteren noch weitere organische Phthalsäureester wie das Di-n-butylphthalat, Di-n-octylphthalat und eine gaschromatographisch nur teilweise auflösbare Isomerenmischung von Phthalsäureestern mit verzweigten C₈- bis C₁₀-Alkoholresten zu finden.

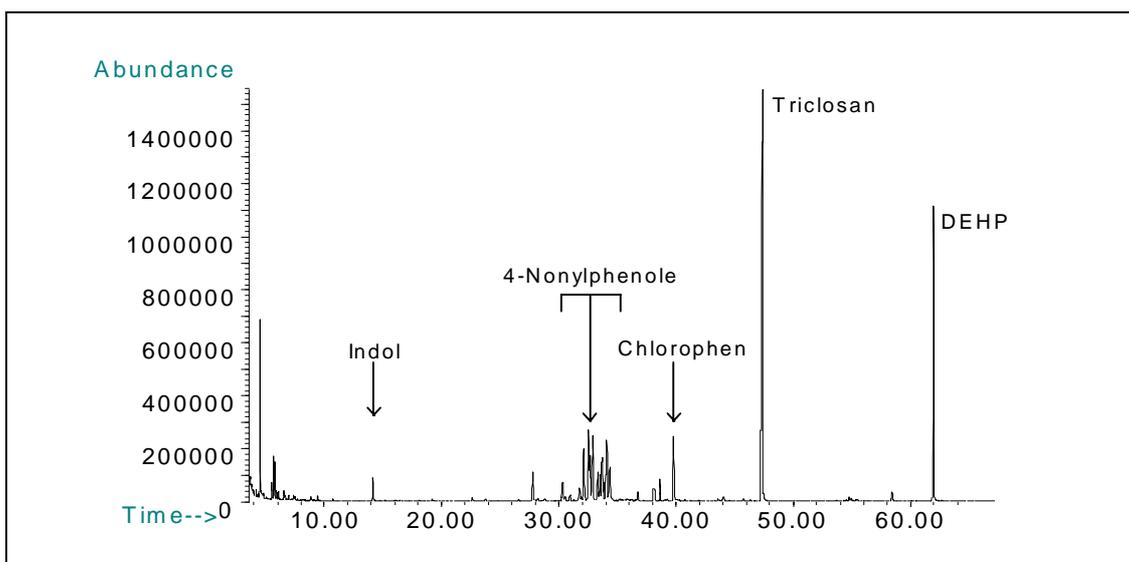


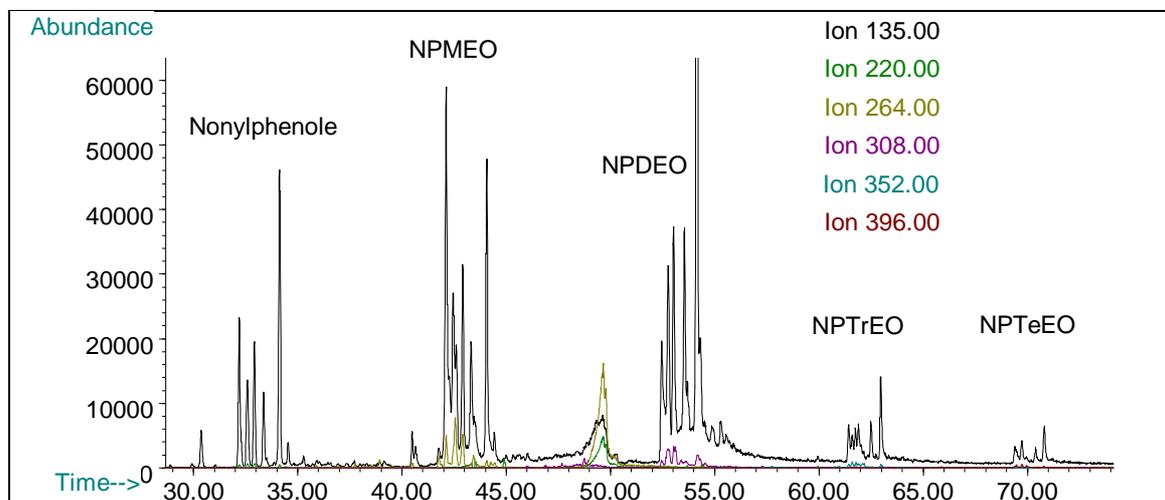
Abbildung 27: Scanaufnahme eines Sielhautextraktes, Kieselgeleluat 2 der Probe SH2,
kleinstädtisches Gewerbegebiet (ANTUSCH, 1995)

Fast immer waren die organischen Phosphorsäureester Triethylphosphat, Triphenylphosphat und Kresyldiphenylphosphat detektierbar. In einigen Proben aus den Gewerbegebieten waren zudem Tributylphosphat und Tris(2-chlorethyl)phosphat enthalten. Das Auftreten der vor allem als Weichmacher verwendeten Phthalate und Phosphate in bestimmten Sielhautproben legt einen diffusen Eintrag nahe.

In einzelnen Proben aus den Gewerbegebieten waren Phenol oder weitere als Desinfektions- oder Konservierungsstoffe verwendete alkylierte und chlorierte Phenolderivate zu finden. Triclosan und Chlorphen (Abbildung 27) wurden darüber hinaus auch in den Wohngebieten nachgewiesen. Neben den in Tabelle 27 unter den Phenolen aufgelisteten Verbindungen wurden mit 2-Phenylethanol, 2-Phenoxyethanol, o-Hydroxybiphenyl und Methylparaben weitere als Konservierungsstoffe verwendete Substanzen in der Sielhaut identifiziert.

Sowohl in den Proben aus den Wohngebieten wie auch aus den Gewerbegebieten waren regelmäßig, wenn auch mit unterschiedlicher Intensität und Anzahl, isomere 4-Nonylphenole identifizierbar.

Auch Nonylphenololigoethoxylate mit ein bis vier Ethoxygruppen konnten in einigen Fällen gemessen werden, wie in Abbildung 28 zu sehen ist. Fraglich ist, woher die Nonylphenole in der gefundenen Menge stammen, da sich die entsprechenden deutschen Industriezweige verpflichtet hatten - mit Ausnahme von speziellen Anwendungen bei Reinigungsmitteln in der lebensmittel- und metallverarbeitenden Industrie - bis 1992 alle Anwendungen der APEO ersetzt zu haben (BUA, 1988). Neben den Nonylphenolen wurde in mehreren Fällen ein Octylphenol und mit geringeren Intensitäten noch weitere Isomere dieser Verbindung festgestellt.



| | |
|---------------------------------|-----------------------------------|
| NPMEO: Nonylphenolmonoethoxylat | NPTrEO: Nonylphenoltriethoxylat |
| NPDEO: Nonylphenoldiethoxylat | NPTeEO: Nonylphenoltetraethoxylat |

Abbildung 28: Ionenspuren der Nonylphenole und Nonylphenololigoethoxylate im Chromatogramm eines Sielhautextraktes (Kieselgeleluat 3 Et13, mittelstädtisches Gewerbegebiet)

Die qualitativen Ergebnisse der Screening-Untersuchungen haben ergeben, dass mit der Multimethode ein breites Spektrum an organischen Substanzen erfasst werden kann. Die meisten dieser Chemikalien werden zu den organischen Schadstoffen gezählt, von denen alle ihr eigenes spezifisches Risikopotential besitzen.

Die verschiedenen Substanzklassen können anhand ihrer Polaritäten in verschiedene Eluate der Kieselgelchromatographie getrennt werden und sind so nebeneinander messbar. Erfassbar sind damit sowohl die unpolaren Stoffe wie die Kohlenwasserstoffe, CKW, aromatische und polyaromatische Verbindungen über mäßig polare Verbindungen wie Alkohole, die Moschusduftstoffe oder die Phthalsäureester, bis hin zu den polaren Phenole und Carbonsäuren.

Die Tatsache, dass solche Schadstoffe in den Sielhautproben detektiert werden konnten, beweist Einträge in das Abwassersystem. Unter Umständen gelangen sie über diesen Weg in die Vorfluter bzw. in den Klärschlamm.

Voraussetzung für die Lokalisation von Schadstoffemissionen ist allerdings die Quantifizierbarkeit. Sie ist die Grundlage für die Erstellung von Konzentrationsprofilen, anhand derer Rückschlüsse auf punktuelle Einleitungen gezogen werden können.

4.2.2 Quantitativ bestimmte Schadstoffe

4.2.2.1 CKW, CKW-Pestizide, PCB

Im SIM-Modus wurden 17 CKW-Pestizide bzw. Metabolite und Octachlorstyrol gemessen. Endrin, Dieldrin, o,p'-DDT, o,p'-DDE, o,p'-DDD, α - und β -HCH, Heptachlor, Heptachlorepoxyd, α - und β -Endosulfan waren nie nachweisbar. In Tabelle 28 sind die Meßergebnisse von der 6 übrigen Verbindungen, Hexachlorbenzol (HCB), Lindan, Octachlorstyrol und der DDT-Gruppe zusammengefasst.

Tabelle 28: CKW- und CKW-Pestizidgehalte in Sielhaut- und Klärschlammproben.

| Verbindung | Sielhäute Gewerbegebiete (n=17) | | | Sielhäute Wohngebiete (n=2) | | Klärschlämme (n=2) | |
|-----------------|------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| | n+ | Mittel [$\mu\text{g/g TS}$] | Min - Max [$\mu\text{g/g TS}$] | Mittel [$\mu\text{g/g TS}$] | Min - Max [$\mu\text{g/g TS}$] | Mittel [$\mu\text{g/g TS}$] | Min - Max [$\mu\text{g/g TS}$] |
| HCB | 12 | 0.001 | < 0.001 - 0.003 | 0,044 | 0.035 - 0.054 | 0.002 | 0.001 - 0.002 |
| Lindan | 4 | 0.006 | < 0.005 - 0.046 | < 0.005 | < 0.005 | 0.006 | < 0.005 - 0.011 |
| Octachlorstyrol | 1 | < 0.003 | < 0.003 - 0.003 | 0.024 | < 0.003 - 0.049 | < 0.003 | < 0.003 |
| p,p'-DDT | 2 | 0.003 | < 0.005 - 0.032 | < 0.005 | < 0.005 | < 0.005 | < 0.005 |
| p,p'-DDE | 8 | 0.007 | < 0.005 - 0.026 | < 0.005 | < 0.005 | 0,026 | 0.015 - 0.037 |
| p,p'-DDD | 1 | < 0.005 | < 0.005 - 0.005 | < 0.005 | < 0.005 | < 0.005 | < 0.005 |

n: Anzahl untersuchter Proben

n+: Anzahl untersuchter Proben mit positivem Befund

Auffällig sind die Messwerte in den Wohngebieten für Octachlorstyrol und für Hexachlorbenzol. Diese beiden Stoffe entstehen charakteristischerweise bei bestimmten industriellen Prozessen (VOGELGESANG, 1986), wie sie in diesen Wohngebieten nicht zu erwarten sind. Die Quellen in diesen Fällen sind noch unbekannt.

Lindan konnte nur in einzelnen Proben der Gewerbegebiete und im Klärschlamm der mittelstädtischen Kommune nachgewiesen werden. Da die Anwendung von technischem HCH vollkommen verboten ist und auch γ -HCH (Lindan) in der BRD fast keine Verwendung mehr findet (siehe Kap. 2.4.5.), wird das Auftreten von Lindan hauptsächlich bedingt durch den Import von insektizid-behandelten Produkten aus Entwicklungsländern.

Durch den Import von behandelten Produkten und, da DDT auch noch in der BRD in Ausnahmefällen gegen bestimmte Läuse und Wanzen eingesetzt werden darf, wurde auch für DDT und die DDT-Metaboliten DDE und DDD ein niedriger konstanter Untergrundwert erwartet, der aus diffusen Einträgen stammt. Dies wurde durch die gemessenen Gehalte bestätigt. Sie lagen meist recht nahe an der Bestimmungsgrenze.

Die polychlorierten Biphenyle (PCB) gehören aufgrund der intensiven Anwendung vor 1989 und ihrer Persistenz zu ubiquitären Umweltkontaminanten. Die ursprünglichen PCB-Muster der Handelsprodukte werden durch Abbau und selektive Anreicherung im Laufe der Zeit stark verändert, die PCB werden immer breiter auf alle Umweltkompartimente verteilt und ihre Konzentrationen nivelliert. Durch diese, in gewisser Weise mit einem

„Hintergrundrauschen“ vergleichbare, ubiquitäre PCB Kontamination wird die Suche nach lokalen Emissionsquellen erschwert. Punktuelle Quellen lassen sich daher nur noch aufgrund stark schwankender Konzentrationsunterschiede nachweisen und anhand von PCB-Mustern, die eine noch ausreichende Ähnlichkeit zu Handelsprodukten aufweisen.

Wie erwartet waren in den Sielhäuten und Klärschlämmen auch fast immer PCB nachweisbar. Abbildung 27 verdeutlicht jedoch die stark schwankenden Konzentrationen. Die Gehalte der Proben aus Industriegebieten überstiegen diejenigen aus Wohngebieten und auch die der Klärschlämme in den meisten Fälle bei weitem. Der mit Abstand höchste Gehalt von 1,43 µg/g TS (Summe der sechs PCB nach Ballschmiter) wurde mit der Probe Et7 im mittelstädtischen Industriegebiet gemessen. Dies deutet darauf hin, dass die PCB in diesem Bereich nicht nur aufgrund ihres ubiquitären Vorkommens, sondern offensichtlich auch noch immer Punktquellen aus dem industriellen Sektor eingetragen werden. Dem wurde in den folgenden Untersuchungen nachgegangen (**Kapitel 5.2**).

Die höchste Konzentration eines Einzelkongeneren lag mit 0,51 µg/g TS für PCB 138 deutlich über dem entsprechenden Grenzwert für Klärschlämme von 0,2 µg/g TS nach Klärschlammverordnung. Die gefundenen Intensitätsmuster der PCB unterschiedlicher Chlorgehalte ähnelten sich allesamt stark. Stets lag das Maximum beim sechsfach chlorierten PCB 138.

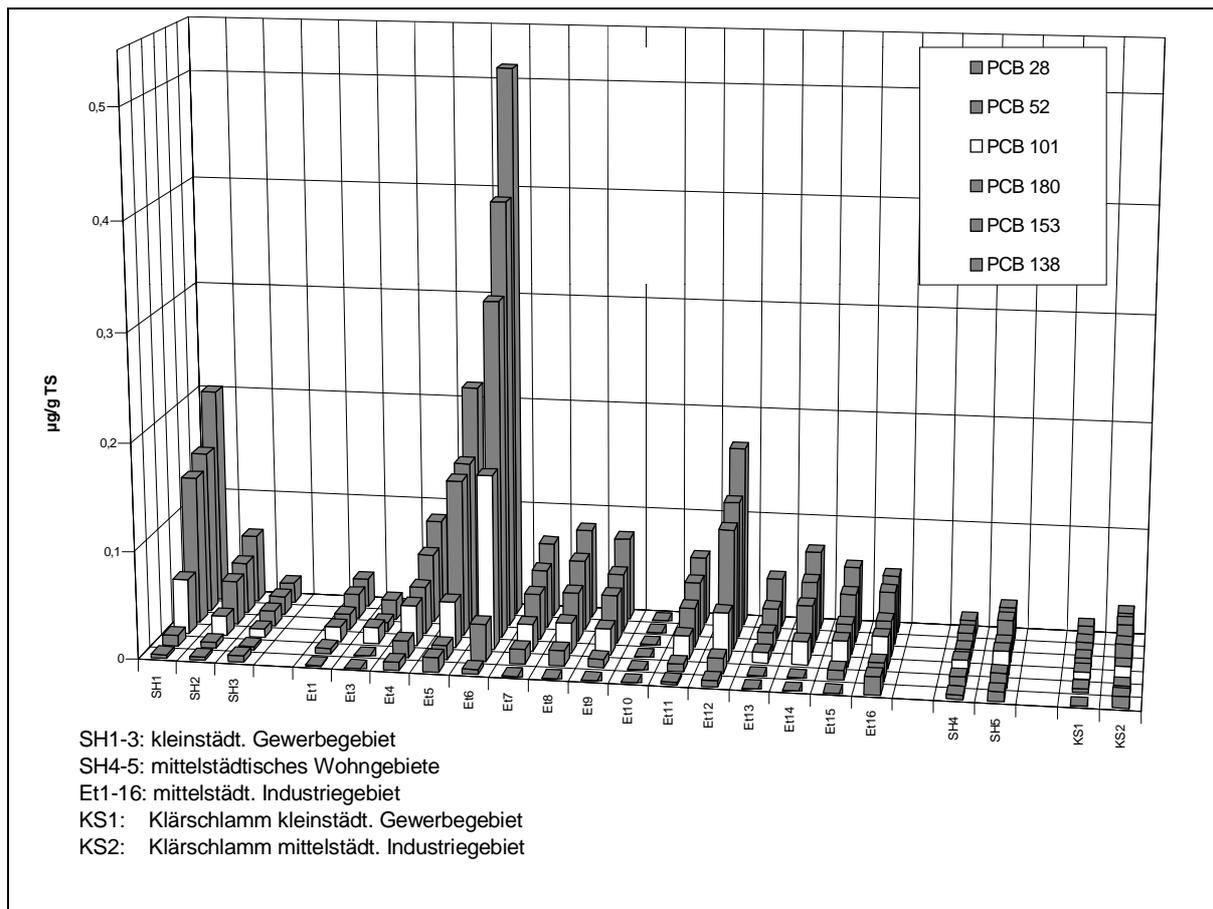


Abbildung 29: PCB-Belastung verschiedener Sielhaut- und Klärschlammproben

Wie Tabelle 29 zeigt, stimmt das PCB-Muster in den Sielhautproben gut mit dem der technischen PCB-Mischung Chlophen A60 überein, mit geringen zusätzlichen Anteilen von niedriger chlorierten PCB.

Tabelle 29: Vergleich der PCB-Muster der Sielhautproben mit Clophen A 60, alle Angaben in %

| Probe | PCB 28 | PCB 52 | PCB 101 | PCB 138 | PCB 153 | PCB 180 | Σ 6 PCB |
|--|----------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------|
| Clophen A60 | 0 | 2.01 | 15.18 | 33.58 | 28.85 | 20.38 | 100 |
| Gewerbegebiet der mittelstädtischen Kommune | | | | | | | |
| Et1 | 0.9 | 6.3 | 16.5 | 31.9 | 27.1 | 17.4 | 100 |
| Et3 | n.n. | n.n. | 35.5 | n.n. | 44.1 | 20.7 | 100 |
| Et4 | 3.0 | 6.1 | 14.8 | 33.7 | 25.1 | 17.2 | 100 |
| Et5 | 2.3 | 2.3 | 7.3 | 36.9 | 26.2 | 25.0 | 100 |
| Et6 | 0.3 | 2.4 | 11.4 | 36.0 | 27.9 | 22.0 | 100 |
| Et7 | n.n. | 6.5 | 12.3 | 34.0 | 26.5 | 20.8 | 100 |
| Et8 | n.n. | 5.9 | 12.0 | 35.5 | 27.5 | 19.1 | 100 |
| Et9 | n.n. | 3.8 | 11.9 | 37.1 | 25.7 | 21.5 | 100 |
| Et11 | 1.4 | 4.0 | 12.1 | 34.7 | 27.5 | 20.3 | 100 |
| Et12 | 1.3 | 3.1 | 9.5 | 35.6 | 26.9 | 23.6 | 100 |
| Et13 | n.n. | n.n. | 9.8 | 45.7 | 27.9 | 16.6 | 100 |
| Et14 | n.n. | n.n. | 11.3 | 37.6 | 28.4 | 22.7 | 100 |
| Et15 | n.n. | 5.4 | 14.5 | 36.0 | 27.1 | 17.0 | 100 |
| Et16 | 8.5 | 8.9 | 15.0 | 26.7 | 24.5 | 16.5 | 100 |
| Gewerbegebiet der kleinstädtischen Kommune | | | | | | | |
| SH1 | 0.6 | 1.8 | 9.3 | 36.3 | 27.2 | 24.8 | 100 |
| SH2 | 1.7 | 3.0 | 10.3 | 35.5 | 26.6 | 22.9 | 100 |
| SH3 | 8.9 | 4.8 | 11.9 | 28.3 | 25.3 | 20.8 | 100 |
| Wohngebiete | | | | | | | |
| SH4 | 6.6 | 13.1 | 18.7 | 23.1 | 22.1 | 16.5 | 100 |
| SH5 | 7.4 | 11.5 | 18.5 | 24.1 | 23.5 | 15.0 | 100 |
| Klärschlämme | | | | | | | |
| KS1 | n.n. | 8.0 | 15.6 | 34.2 | 25.0 | 17.2 | 100 |
| KS2 | 9.2 | 7.0 | 12.2 | 25.5 | 26.1 | 19.9 | 100 |

n.n.: nicht nachgewiesen, Meßwert < 3x Blindwert

Clophen A 60 besteht zu 98 % aus den 4 Kongeneren PCB 101, PCB 138, PCB 153 und PCB 180. Der Gesamtgehalt der PCB läßt sich aus den Meßwerten dieser Kongenere näherungsweise als Chlophen A 60 berechnen. Chlophen A 60 hat einen Chlorgehalt von 59 %. Damit wurde der aus den PCB stammende Chlorgehalt der Sielhautproben berechnet und in Tabelle 30 dem gemessenen AOX-Wert gegenübergestellt.

Tabelle 30: Gegenüberstellung des durch PCB verursachten Chlorgehaltes der Sielhautproben und Klärschlämme und deren AOX-Wert; alle Angaben in µg/g TS

| Probe | Summe 6 PCB | PCB als Clophen A60 | Cl-Gehalt aus Clophen A60 | AOX-Gehalt |
|--|-------------|---------------------|---------------------------|------------|
| Gewerbegebiet einer mittelstädtischen Kommune | | | | |
| Et1 | 0.08 | 0.23 | 0.13 | 209 |
| Et3 | 0.04 | 0.13 | 0.74 | 216 |
| Et4 | 0.25 | 0.69 | 0.41 | 400 |
| Et5 | 0.58 | 1.66 | 0.98 | 220 |
| Et6 | 1.43 | 4.14 | 2.44 | 400 |
| Et7 | 0.20 | 0.57 | 0.34 | 2275 |
| Et8 | 0.24 | 0.66 | 0.39 | 1680 |
| Et9 | 0.21 | 0.60 | 0.35 | 1270 |
| Et10 | n.n. | n.n. | n.n. | 390 |
| Et11 | 0.18 | 0.50 | 0.30 | 386 |
| Et12 | 0.47 | 1.34 | 0.79 | 920 |
| Et13 | 0.10 | 0.30 | 0.18 | 3900 |
| Et14 | 0.19 | 0.58 | 0.34 | 2640 |
| Et15 | 0.17 | 0.47 | 0.28 | 1100 |
| Et16 | 0.20 | 0.49 | 0.29 | 120 |
| Gewerbegebiet einer kleinstädtischen Kommune | | | | |
| SH1 | 0.56 | 0.16 | 0.96 | 243 |
| SH2 | 0.17 | 0.51 | 0.30 | 314 |
| SH3 | 0.07 | 0.17 | 0.10 | 5878 |
| Wohngebiete | | | | |
| SH4 | 0.06 | 0.15 | 0.09 | 97 |
| SH5 | 0.12 | 0.29 | 0.17 | 58 |
| Klärschlämme | | | | |
| KS1 | 0.04 | 0.12 | 0.07 | 148 |
| KS2 | 0.11 | 0.28 | 0.16 | 1125 |

n.n.: nicht nachgewiesen, Meßwert < 3x Blindwert

Der AOX-Gehalt liegt bei allen Proben um mehrere Größenordnungen über dem Betrag, der aus den PCB stammt. Der Beitrag der PCB zum AOX-Gehalt ist damit bei den gemessenen Proben gering. Eine Korrelation zwischen beiden Größen ist nicht gegeben. Da die PCB und die polybromierten Flammschutzmittel die Hauptbestandteile der halogenierten Verbindungen sind, bleibt nach diesen Befunden die Zusammensetzung des AOX-Wertes im Wesentlichen unbekannt.

4.2.2.2 Polybromierte Flammenschutzmittel (FSM)

FSM konnten bisher in der Abwasserphase nicht nachgewiesen werden. Die Sielhautuntersuchungen belegen jetzt, dass der Eintragspfad über die Kanalisation besteht. In Tabelle 31 sind die positiven Befunde der Messungen verschiedener polybromierter Flammenschutzmittel zusammengefasst.

Tabelle 31: Gehalte polybromierter Flammenschutzmittel in Sielhaut- und Klärschlammproben [$\mu\text{g/g}$ TS]

| FSM | Sielhäute Gewerbegebiete (n=17) | | | Sielhäute Wohngebiete (n=2) | | Klärschlämme (n=2) | |
|---|------------------------------------|---------|-----------------|--------------------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|
| | n+ | Mittel | Min - Max | Mittel | Min - Max | Mittel | Min - Max |
| polybromierte Alkylphenylether | | | | | | | |
| TBPP 2,4,6-Tribromphenoxypropen-2 | 2 | < 0.002 | < 0.002 - 0.006 | 0.025 | < 0.002 - 0.051 | 0.002 | < 0.002 - 0.005 |
| TBPBP 2,4,6-Tribromphenoxy-2,3-dibrompropan | 11 | 0.13 | < 0.002 - 0.50 | 1.04 | 0.14 - 1.94 | 0.022 | < 0.002 - 0.043 |
| polybromierte Diphenylether | | | | | | | |
| TBDE 2,4,2',4'- Tetrabromdiphenylether | 15 | 0.033 | < 0.001 - 0.093 | 0.020 | 0.015 - 0.024 | 0.020 | 0.005 - 0.036 |
| PeBDE Pentabromdiphenylether Σ 3 Isomere | 13 | 0.045 | < 0.001 - 0.17 | 0.025 | 0.023 - 0.028 | 0.027 | 0.006 - 0.047 |
| Hexabromdiphenylether Σ 2 Isomere | 11 | < 0.002 | < 0.002 - 0.065 | < 0.002 | < 0.002 | 0.005 | 0.002 - 0.009 |
| HeBDE Heptabromdiphenylether 1 Isomer | 2 | < 0.005 | < 0.005 - 0.012 | < 0.005 | < 0.005 | < 0.005 | < 0.005 - 0.005 |
| OBDE Octabromdiphenylether Σ 3 Isomere | 1 | < 0.005 | < 0.005 - 0.011 | < 0.005 | < 0.005 | < 0.005 | < 0.005 |
| NBDE Nonabromdiphenylether Σ 2 Isomere | 1 | < 0.010 | < 0.010 - 0.051 | < 0.010 | < 0.010 | < 0.010 | < 0.010 |
| DBDE Decabromdiphenylether | 7 | 0.15 | < 0.080 - 1.42 | < 0.080 | < 0.080 | 0.19 | < 0.080 - 0.35 |

n: Anzahl untersuchter Proben

n+: Anzahl untersuchter Proben mit positivem Befund

Ungewöhnlich ist auch hier (wie zuvor bei HCH und Octachlorstyrol), dass die beiden FSM Tribromphenoxypropen und Tribromphenoxydibrompropan ihren Maximalwert in den Sielhautproben der Wohngebiete haben.

In den meisten Proben konnten FSM aus der Klasse der polybromierten Diphenylether (PBDE) detektiert werden. Die technischen Produkte bestehen aus Mischungen von PBDE unterschiedlicher Stellungsisomere und verschiedener Bromgehalte.

Die in den Proben gemessenen Konzentrationsverhältnisse der Stellungsisomeren der niedrig bromierten PBDE (Br₄ - Br₆) entsprachen meist denen der technischen Mischung "Bromkal 70-5-DE". Auch die Verhältnisse der verschiedenen Bromierungsgrade zueinander waren dieser Mischung meist ähnlich, was auf eine Quelle durch dieses technische Gemisch hindeutet.

In fast allen Proben waren sämtliche Verbindungen dieses Produkts messbar, mit deutlichem Maximum in der Probe ET7 des Gewerbegebietes der mittelstädtischen Kommune. Dies kann als Hinweis auf eine Punktquelle trotz allgemeiner diffusen Belastung interpretiert werden.

Decabromdiphenylether konnte mit großen Konzentrationsunterschieden in 7 Sielhäuten aus den Industriegebieten und in beiden Klärschlämmen festgestellt werden, nicht jedoch in Proben aus Wohngebieten. In einigen Proben konnten weiterhin 2,4,6-Tribromphenol und 2,3,5,6-Tetrabrommethylphenol qualitativ nachgewiesen werden.

Es stellt sich die Frage, ob die Einträge in das Abwasser aus der Verarbeitung importierter Kunststoffe bzw. Textilien oder aus Altbeständen behandelter Materialien stammen, oder ob diese Substanzen auch heute noch verwendet werden, trotz des freiwilligen Verzichts seitens der chemischen Industrie (siehe Kapitel 2.3.6). Detaillierte Untersuchungen, die zur Klärung für das Auftreten dieser FSM in den mittelstädtischen Abwasserhauptsammlern und dem Gewerbegebiet beitragen sollen, werden in den im Kapitel 5.2 dargestellt.

In der Abbildung 28 ist ein ausgewähltes Beispiel eines Chromatogrammes einer FSM-Messung eines Sielhautextraktes mit hohem DBDE-Gehalt dargestellt. Zum Vergleich der Retentionszeiten ist darüber das Chromatogramm eines Eichstandards.

Der Beitrag der Flammschutzmittel zum AOX soll an 5 ausgewählten Beispielen von stark belasteten Sielhautproben verdeutlicht werden.

Tabelle 32: AOX-Beitrag durch Flammschutzmittel

| Sielhautprobe | Cl-Gehalt aus FSM [mg/kg] Σ aus PBDE (Br ₃ -Br ₁₀)* | AOX [mg/kg] |
|---------------|---|-------------|
| Et17 | 0,54 | 208 |
| Et18 | 54 | 390 |
| Et 20 | 2,9 | 400 |
| Et 21 | 1,07 | 2.640 |
| Et 26 | 0,89 | 1.270 |

*Bromanteil wurde auf Chlor umgerechnet, Summe der PBDE addiert aus dreifach- bis 10-fach bromierten Verbindungen

Der AOX-Beitrag durch FSM erreichte in einem Einzelfall (Et 18 - mit einem DBDE-Gehalt von 28,8 mg/kg DBDE) 13,8 % des AOX-Wertes. Ähnlich wie bei den PCB ist der Beitrag durch die FSM zum Gesamt-AOX im Allgemeinen aber gering. Mit Ausnahme der Probe Et 18 liegt der Beitrag bei den ausgesuchten stärker belasteten Proben unter 1 %.

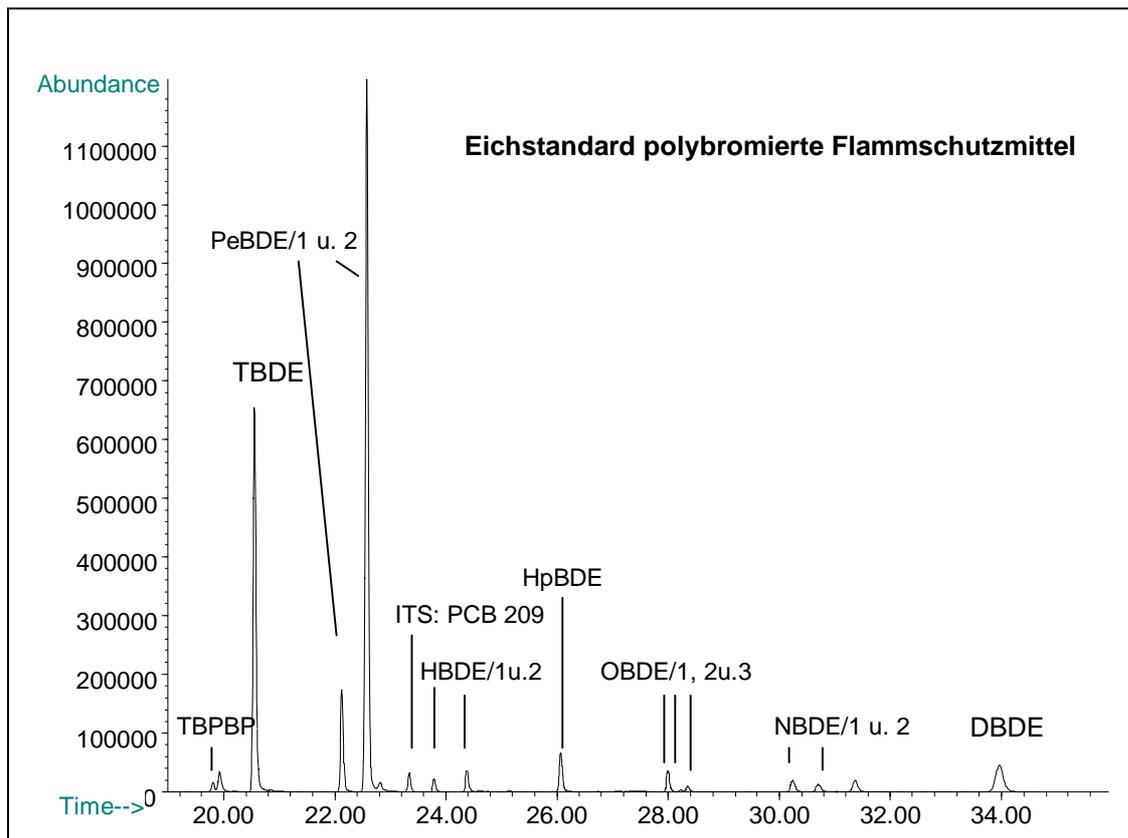


Abbildung 30: GC/MSD-Messung eines Eichstandards

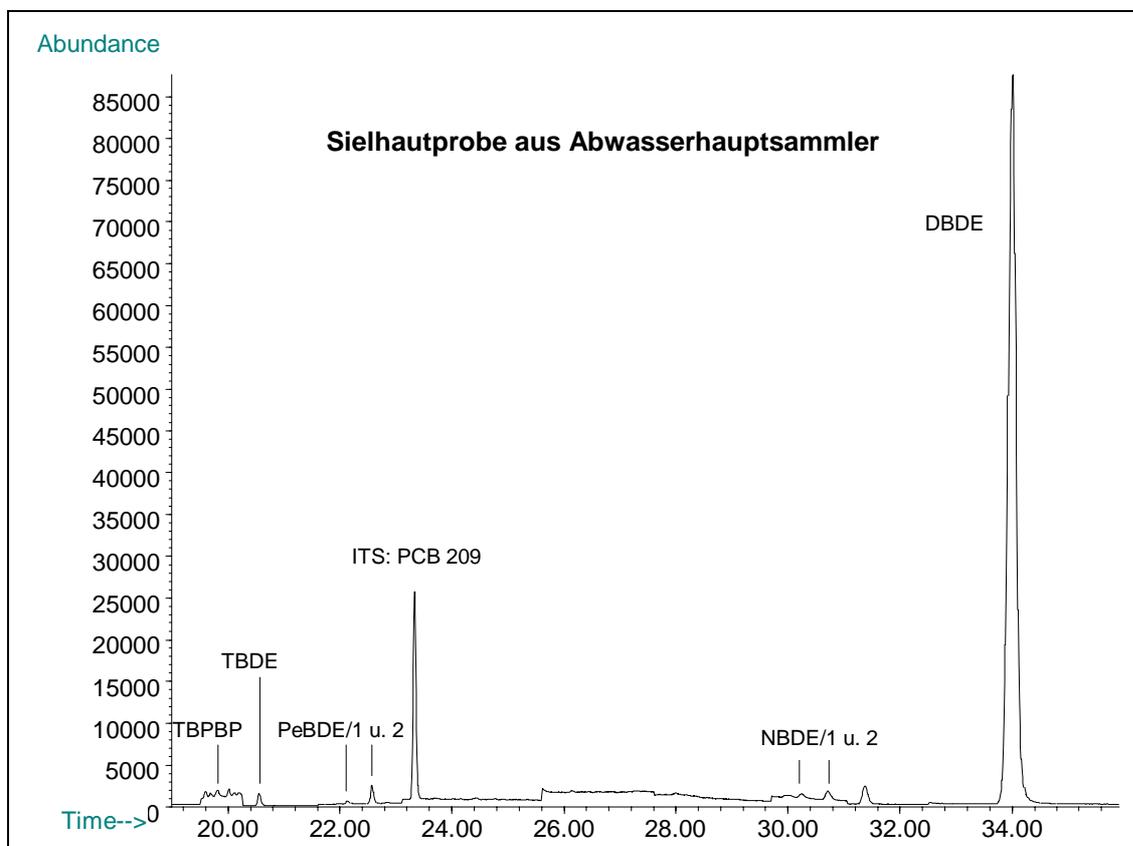


Abbildung 31: GC/MSD-Messung von polybromierten Flammschutzmitteln in einer Sielhautprobe

4.2.2.3 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Erwartungsgemäß wurden in allen Proben fast immer alle der 17 untersuchten PAK gefunden. Abbildung 32 zeigt beispielhaft ein SIM-Chromatogramm eines Sielhautextraktes.

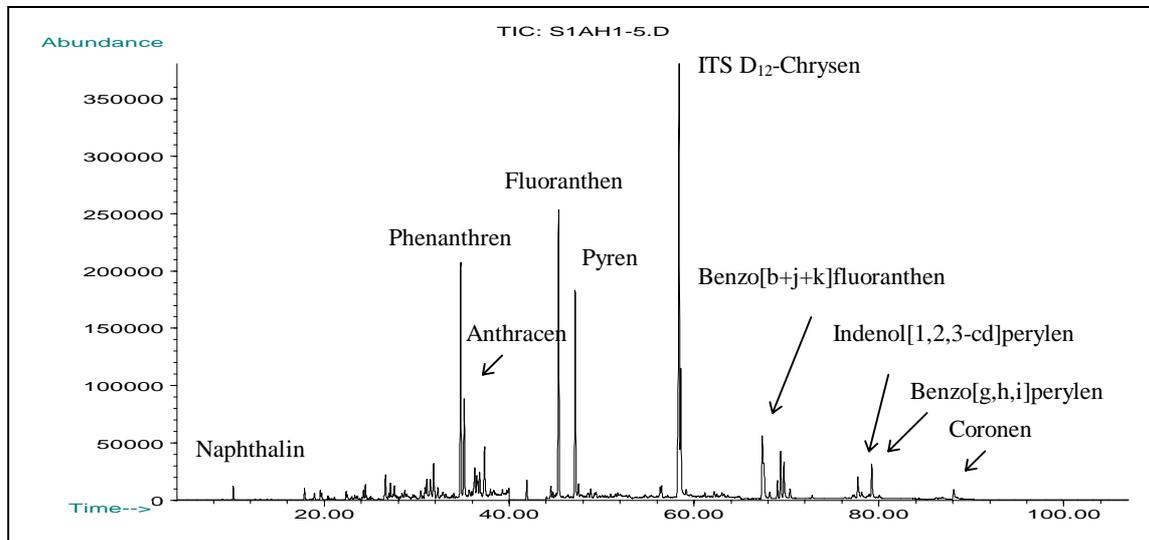


Abbildung 32: Kapillargaschromatogramm eines Sielhautextraktes (Kieselgeleluat 1 der Probe SH1, kleinstädtisches Gewerbegebiet, SIM-Methode 3)

In Abbildung 33 sind die PAK-Messwerte (**Anhang 1**) der verschiedenen Sielhaut- und Klärschlammproben nebeneinander dargestellt.

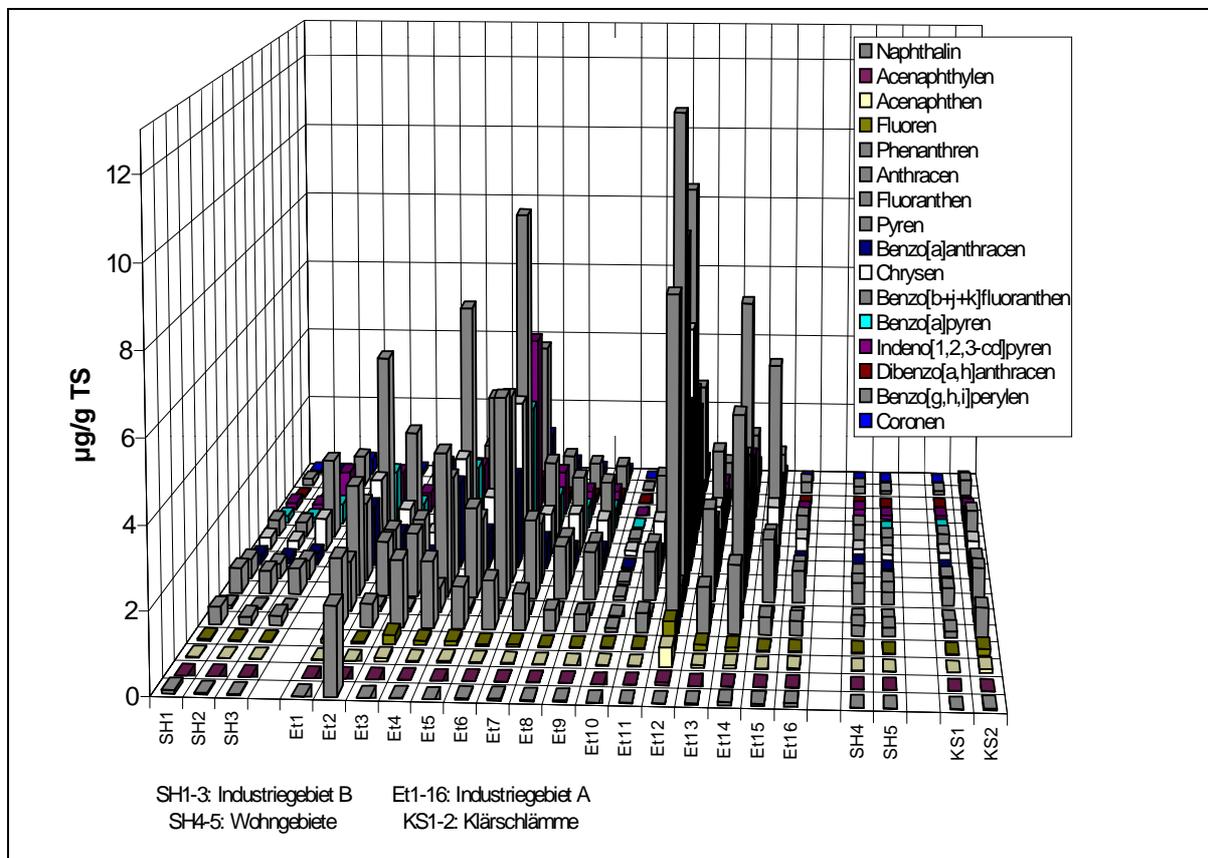


Abbildung 33: Belastungen der Sielhaut- und Klärschlammproben mit PAK

Die PAK-Belastungen schwanken beträchtlich. Die Proben der Wohngebiete sind, verglichen mit der Mehrzahl der Gewerbegebietsproben, nur mäßig belastet. Auffallend ist der Naphthalinwert bei Probe Et2 von 2,1 mg/kg TS, der nur durch einen Einleiter verursacht werden konnte.

Die Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass neben dem Oberflächenabfluss ein großer Teil der PAK durch Einleiter aus dem gewerblichen Sektor in die Kanalisation eingetragen wird. Als Quellen kommen hier Mineralölprodukte in Frage.

Vergleicht man das Muster der relativen Konzentrationen der einzelnen PAK untereinander, lassen sich grundsätzliche Ähnlichkeiten bei den verschiedenen Sielhaut- und Klärschlammproben erkennen. In Abbildung 32 ist dies anhand einer Auswahl der PAK dargestellt. Die Konzentrationen sind relativ zu Fluoranthenen aufgetragen, dessen Konzentration gleich 1 gesetzt wurde.

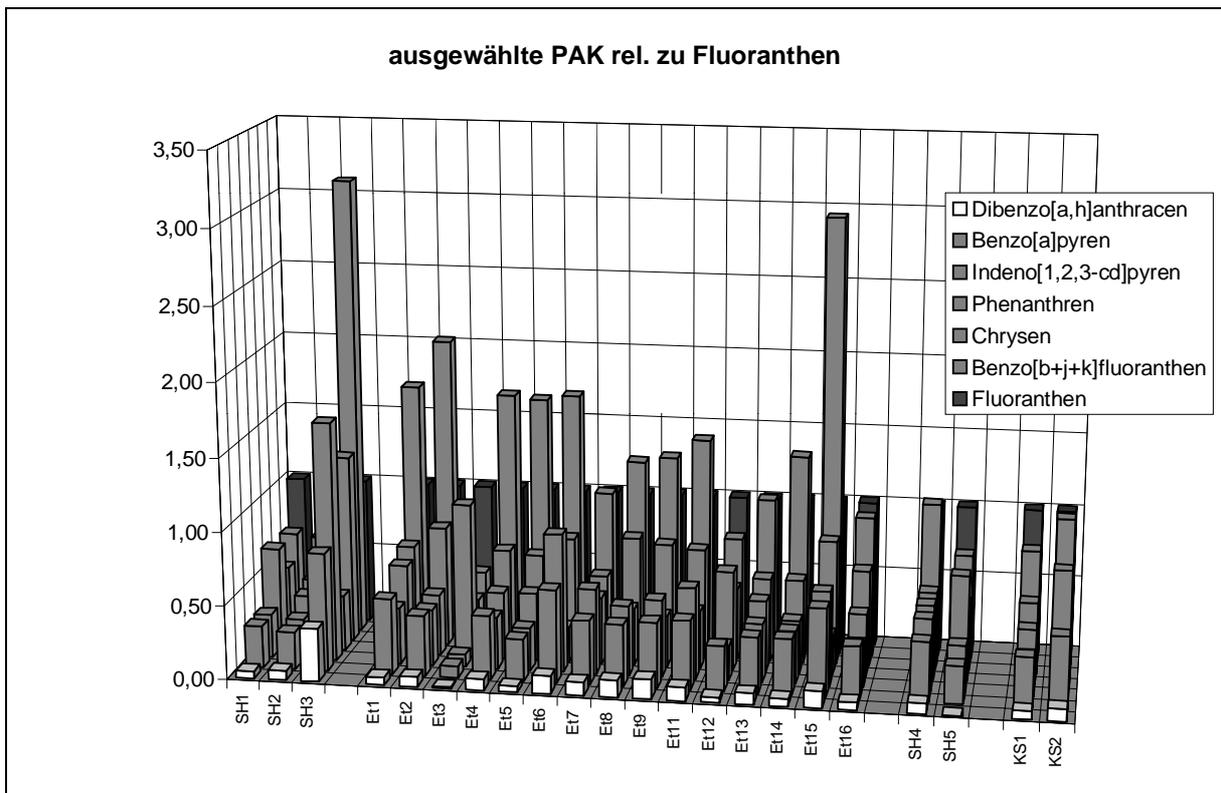


Abbildung 34: Relative Konzentrationen einiger ausgewählter PAK zu Fluoranthenen (Konz. = 1) in verschiedenen Sielhaut- und Klärschlammproben

Erkennbar ist beispielsweise eine relativ enge Korrelation der Konzentrationen von Benzo[a]pyren, Indeno[1,2,3-cd]pyren und Chrysen. Der Gehalt dieser drei Verbindungen lag fast konstant um das 0,4- bis 0,8-fache des Gehalts an Fluoranthenen (Werte siehe **Anhang 2**).

Einige Proben, wie z. B. SH3, Et3, Et15 und Et12 fallen durch abweichende Muster auf.

Auch dies kann ein Hinweis auf eine spezifische Einleitung sein. Im Falle der hoch belasteten Probe Et12 ist dieser Unterschied besonders deutlich ausgeprägt.

4.2.2.4 Korrelationsversuch AOX - PCB - PAK

Bei Proben mit hohen PCB-Gehalten lag aufgrund des hohen Chloranteiles der PCB die Frage nahe, ob der AOX-Gehalt dieser Proben zu einem wesentlichen Teil durch die PCB verursacht wird.

In Nürnberg wurde 1992 festgestellt, dass der überwiegende Anteil des PCB-Eintrages in das kommunale Abwassersystem durch mineralöl- bzw. altöhlhaltige Abwässer aus Betrieben mit Ölabscheidern herrühren (BALZER, 1992). Wenn dies auch in dem hier untersuchten Einzugsgebiet der Fall wäre, müsste der PCB-Gehalt mit dem Mineralölgehalt korrelieren. Da das Auftreten von PAK, zusammen mit einem Fehlen der Alternierung bei den n-Alkanen ein typisches Merkmal von Mineralölen darstellt (HELLMANN, 1991), könnte der PCB-Gehalt auch in einer quantitativen Beziehung zum PAK-Gehalt stehen.

Voraussetzungen für solch eine Korrelation sind die Annahmen, dass eingetragene Mineralöle durch das Mineralölrecycling einen relativ einheitlichen PCB-Gehalt besitzen und weiterhin der PAK-Gehalt nicht überwiegend aus Verbrennungsprozessen herrührt, sondern mit dem Mineralöleintrag korreliert.

Wie die Abbildung 35 zeigt, waren in diesem Fall jedoch keine Korrelationen erkennbar. Es scheint unwahrscheinlich, dass die PCB wie in Nürnberg Mineralölemittenten als Verursacher haben. Weiter bedeutet dies, dass zur Ermittlung von PCB-Emittenten AOX-Messungen ungeeignet sind.

Wie schon in Tabelle 30 dargestellt, ist auch in Abbildung 35 gut zu erkennen, dass der Beitrag des Chlorgehaltes durch die PCB (näherungsweise berechnet als Clophen A60) zum AOX sehr gering ist. Zu beachten sind die unterschiedlichen Ordinatenkalierungen für PAK, PCB und AOX.

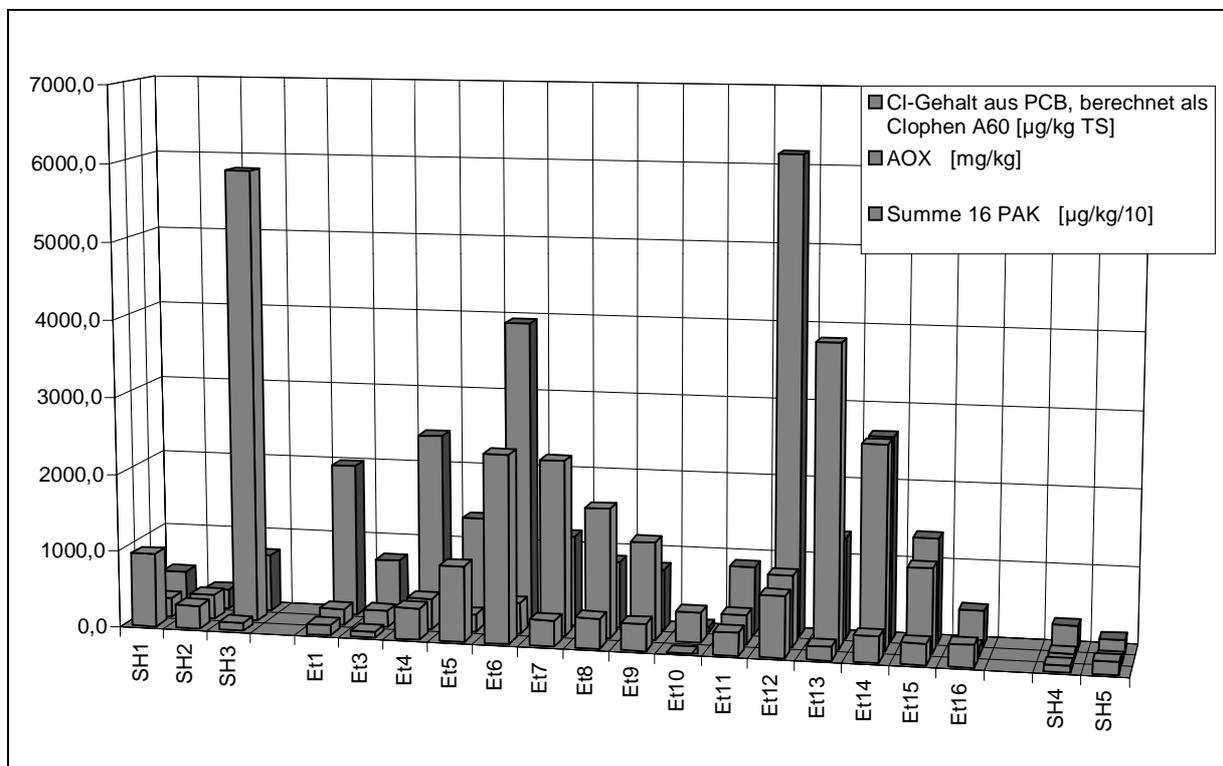


Abbildung 35: Vergleich der PAK, PCB und AOX-Werte der Sielhautproben

4.2.2.5 Moschusduftstoffe

In Abbildung 36 ist beispielhaft das Chromatogramm einer Messung des Sielhautextraktes SH4 aus einem städtischen Wohngebiet mit der SIM-Methode 4 dargestellt.

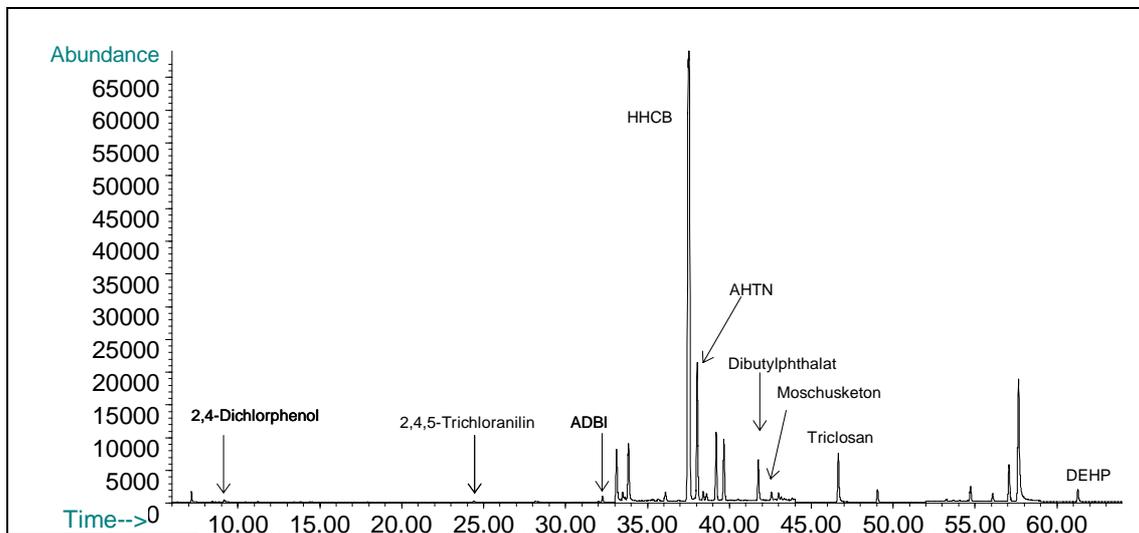


Abbildung 36: Kapillargaschromatogramm zur Messung von Moschusduftstoffen und polareren Chlorverbindungen im Sielhautextrakt eines Wohngebietes (Kieselgeleluat 2 der Probe SH4, SIM-Methode 4)

In allen Proben konnten auffällig hohe Gehalte von Moschusduftstoffen gemessen werden (Tabelle 33). Da die drei polycyclischen Vertreter ADBI, HHCB und AHTN heute vor allem in Waschmitteln und kosmetischen Artikeln allgemeine Verwendung finden, war mit einem ubiquitären Auftreten gerechnet worden. Dadurch, dass diese Substanzen immer in Konzentrationen der gleichen Größenordnung gemessen wurden, konnte diese Erwartung bestätigt werden. Die Proben aus den Wohngebieten besaßen jedoch durchweg etwas erhöhte Gehalte, vermutlich durch die häufigere Verwendung von Waschmitteln im häuslichen Bereich.

Tabelle 33: Belastung versch. Sielhäute und Klärschlämme mit Moschusduftstoffen in mg/kg TS

| Verbindung | Sielhäute Gewerbegebiete (n=17) | | | Sielhäute Wohngebiete (n=2) | | Klärschlämme (n=2) | |
|--------------|---------------------------------|--------|----------------|-----------------------------|---------------|--------------------|---------------|
| | n+ | Mittel | Min - Max | Mittel | Min - Max | Mittel | Min - Max |
| Moschusxylol | 6 | 0.028 | < 0.005 - 0.20 | 0.095 | 0.066 - 0.134 | < 0.005 | < 0.005 |
| Moschusketon | 7 | 0.12 | < 0.01 - 1.78 | 0.25 | 0.15 - 0.36 | 0.03 | < 0.01 - 0.06 |
| ADBI | 12 | 0.051 | < 0.01 - 0.28 | 0.35 | 0.19 - 0.52 | 0.20 | 0.12 - 0.29 |
| HHCB | 17 | 1.43 | 0.08 - 5.2 | 15.5 | 9.1 - 21.8 | 8.87 | 4.3 - 13.4 |
| AHTN | 17 | 2.08 | 0.13 - 8.9 | 23.1 | 9.5 - 36.7 | 8.30 | 4.0 - 12.6 |

n: Anzahl untersuchter Proben

n+: Anzahl untersuchter Proben mit positivem Befund

Trotz des freiwilligen Verzichts des "Industrieverbands Körperpflege und Waschmittel" im Jahr 1993/1994 wurden die umstrittenen Nitromoschusduftstoffe, Moschusxylool und Moschusketon, in den Sielhautproben gefunden, wenn auch nicht in so hohen Konzentrationen wie bei polycyclischen Verbindungen.

Das Alter der Sielhaut, das maximal 3 Wochen erreichen kann (WOLF, 1996), begrenzt auch das Alter der Schadstoffbelastung. Aus den positiven Analysenbefunden für die Nitromoschusduftstoffe kann demnach gefolgert werden, dass immer noch mit einer Belastung durch diese Substanzen, entweder aus Altbeständen oder Importen zu rechnen ist.

4.2.2.6 Sonstige chlorierte Schadstoffe

Die Mikrobizide Triclosan, 2,4-Dichlorphenol und auch 2,4,5-Trichloranilin wurden in einzelnen Proben in stark erhöhten Konzentrationen gemessen (Tabelle 33). In diesen Fällen wären durch weitere Sielhautuntersuchungen sicherlich Punktquellen lokalisierbar.

Die ebenfalls mehrfach gefundenen polychlorierten Anisole und Thioanisole sind als Metabolite der entsprechenden polychlorierten Phenole und Nitrobenzole bekannt und wurden, wie alle Verbindungen, die in Tabelle 34 aufgeführt sind, auch schon früher in Klärschlämmen nachgewiesen (WEIßER, 1992). Über die Ursache der Verbreitung von polychlorierten Anilinen in Klärschlämmen war bislang nichts bekannt. Hinweise geben allerdings Ergebnisse eines kürzlich am Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Karlsruhe abgeschlossenen Forschungsprojektes. Wie sich gezeigt hat, entstanden durch Reaktion von Haushaltsreinigern mit organischen Abwasserkomponenten u.a. unterschiedlich chlorierte Aniline und Phenole (SCHULZ, 1997 UND 1996).

Tabelle 34: Belastung verschiedener Sielhaut- und Klärschlammproben mit verschiedenen Chlorverbindungen in µg/g TS

| Verbindung | Sielhäute Gewerbegebiete (n=17) | | | Sielhäute Wohngebiete (n=2) | | Klärschlämme (n=2) | |
|----------------------|---------------------------------|--------|-----------------|-----------------------------|-----------------|--------------------|---------------|
| | n+ | Mittel | Min - Max | Mittel | Min - Max | Mittel | Min - Max |
| 2,4-Dichlorphenol | 5 | 0.15 | < 0.01 - 1.37 | 0.06 | 0.04 - 0.07 | 0.070 | 0.02 - 0.12 |
| 2,4,5-Trichloranilin | 7 | 0.048 | < 0.005 - 0.29 | 0.032 | 0.025 - 0.038 | 0.32 | 0.039 - 0.61 |
| Pentachloranisol | 9 | 0.010 | < 0.005 - 0.060 | 0.004 | < 0.005 - 0.007 | < 0.005 | < 0.005 |
| Pentachlorthioanisol | 15 | 0.044 | < 0.005 - 0.14 | 0.006 | < 0.005 - 0.008 | 0.006 | 0.064 - 0.011 |
| Triclosan | 13 | 3.42 | < 0.01 - 38.8 | 0.80 | 0.67 - 0.94 | 1.54 | 0.46 - 2.61 |

n: Anzahl untersuchter Proben

n+: Anzahl untersuchter Proben mit positivem Befund

4.2.3 Konsequenzen aus der Einzelstoffanalytik

- ◆ Die entwickelte Methode ermöglichte es, in Sichelhautproben eine breite Palette von organischen Verbindungen unterschiedlicher Polarität zu identifizieren.
- ◆ Nach einer Eingrenzung auf relevante Schadstoffe konnten diese quantifiziert und Konzentrationsunterschiede über mehrere Dimensionen nachgewiesen werden.
- ◆ Es ist möglich in einem Analyseverfahren verschiedene organische Einzelschadstoffe nebeneinander zu quantifizieren. Damit wurde der Aufwand gegenüber einer Vielzahl von Einzelbestimmungen erheblich reduziert.
- ◆ Das Verfahren kommt ohne chlorierte Lösungsmittel aus und stellt somit eine sparsame und umweltfreundliche Alternative dar.

Die Tatsache, dass Konzentrationsunterschiede bei den Einzelschadstoffen quantifizierbar sind, ist die Voraussetzung für die Erstellung von Konzentrationsprofilen.

Mit der Hilfe von Konzentrationsprofilen, projiziert auf das Kanalnetz, können letztendlich wertvolle Hinweise darauf erhalten werden, ob punktuelle Emissionen vorhanden sind oder ein diffuser Eintrag vorliegt.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde versucht die Methode zur Lokalisation von organischen Schadstoffemissionen zu nutzen.

5 Anwendungsbeispiele

5.1 Lokalisierung einer AOX-Emission

5.1.1 Ausgangssituation und Vorgehensweise

Im Februar 1994 bot die erhöhte AOX-Belastung des Klärschlammes einer kommunalen Sammelkläranlage mit mittelgroßem Einzugsgebiet die Möglichkeit, einen AOX-Emittenten durch die Analyse von Sielhautproben zu lokalisieren und damit die Funktionsfähigkeit der Sielhautmethode für den Summenparameter AOX unter Beweis zu stellen.

Wie aus umfangreichen Untersuchungen hervorgeht, liegt die AOX-Belastung von Klärschlämmen bei 90 % der untersuchten, überwiegend kommunal belasteter Kläranlagen unter dem Grenzwert von 500 mg/kg TS (LESCHBER ET AL.).

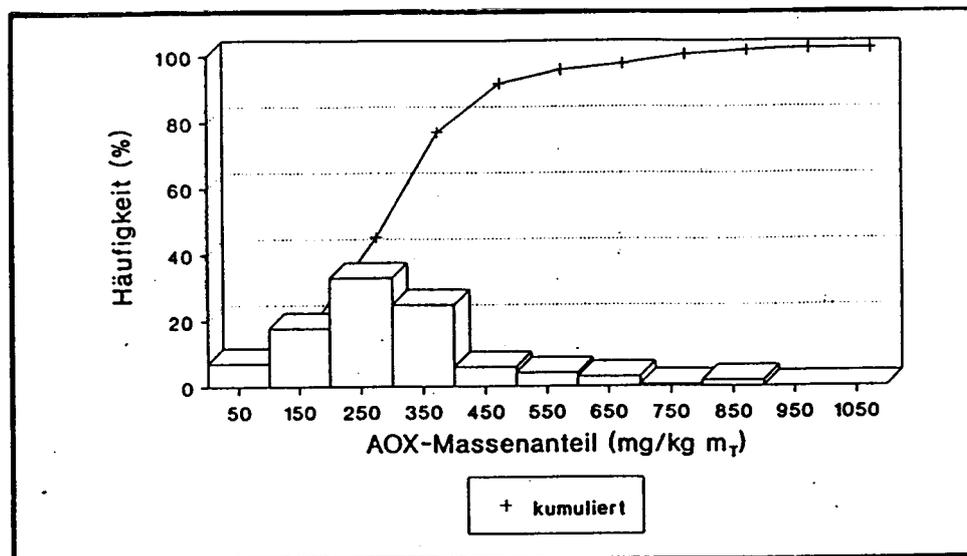


Abbildung 37: Häufigkeitsverteilung der AOX-Gehalte in Klärschlämmen als Häufigkeitsblockdiagramm und als Summenhäufigkeitsverteilung

Demgegenüber ergab eine Analyse des Klärschlammes der betroffenen Kläranlage im Februar 1994 eine Belastung von **2238 mg/kg TS**.

Zur Lokalisierung der AOX-Emission war es vorgesehen, ausgehend vom Kläranlagenzulauf, Sielhautproben zu nehmen. Über die Entnahme von Sielhautproben an den Verzweigungsstellen des Kanalsystems, an denen die Abwassersammler der angeschlossenen Gemeinden in den Hauptsammler einmünden, sollte zunächst eine Eingrenzung der Gemeinden, die für eine erhöhte AOX-Emission in Frage kommen könnten, vorgenommen werden. In diesen Gemeinden sollte schließlich durch weitere, gezielte Sielhautprobenahmen eine Identifizierung des Emittenten erfolgen. Parallel dazu sollte die Klärschlammbelastung verfolgt und Abwasserproben analysiert werden, deren Entnahmeorte und -häufigkeit sich nach den Erkenntnissen aus den Sielhautergebnissen richten sollte.

5.1.2 Eingrenzung der angeschlossenen Gemeinden

Nach Auswertung der Sielhautergebnisse an den Sammlereinmündungstellen der angeschlossenen Gemeinden deuteten die Werte im Industriegebiet A-Dorf auf eine mögliche Quelle in diesem Gebiet hin. Auch in der Gemeinde B-Dorf waren mögliche AOX-Emittenten nicht auszuschließen, eine separate Beprobung der Kanalsielhäute war dort jedoch bedingt durch örtliche Unzugänglichkeiten in das Kanalsystem nicht möglich.

Abbildung 38 zeigt schematisiert die Beprobungsstellen und die AOX-Gehalte der Sielhäute.

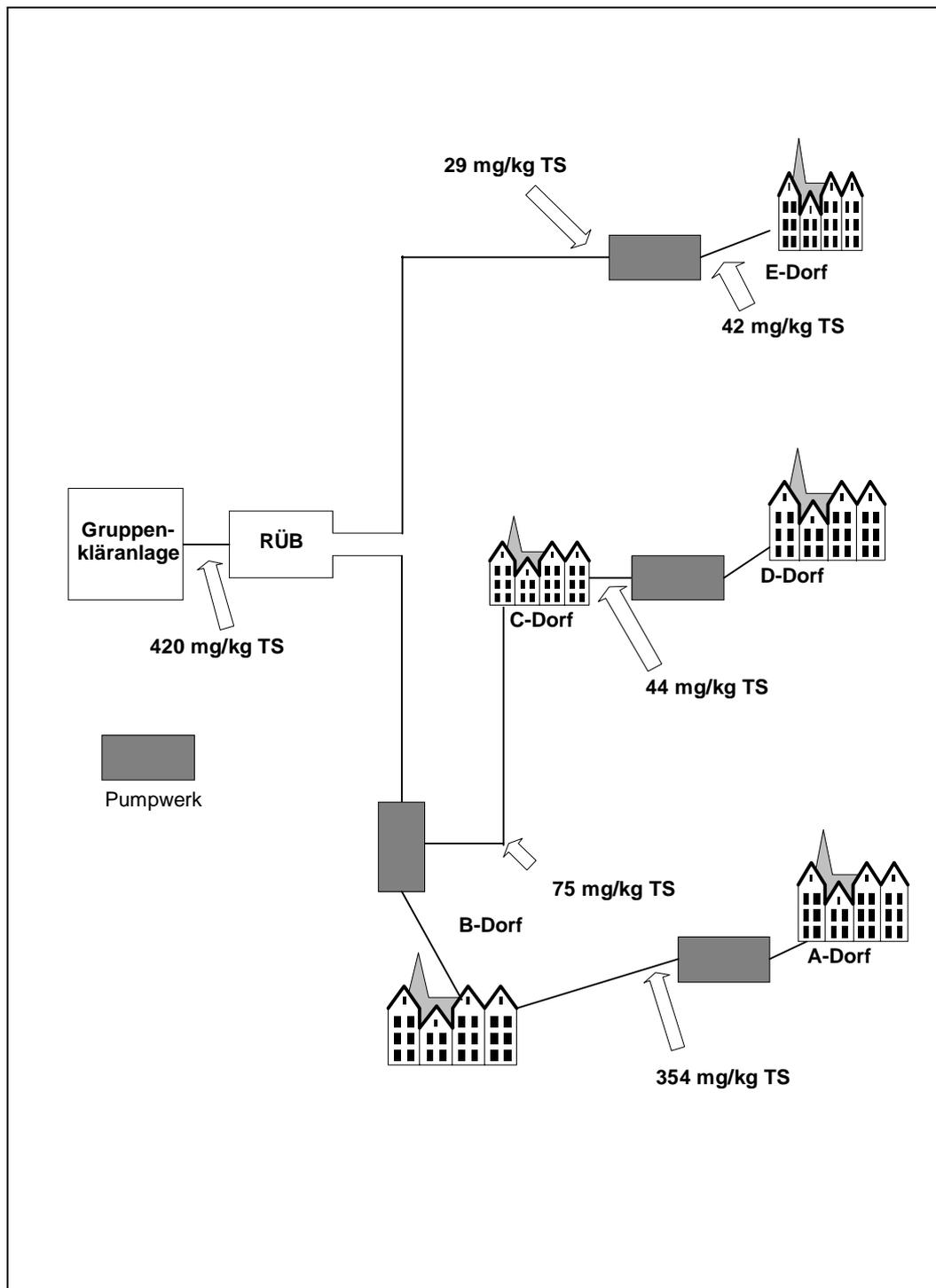


Abbildung 38: AOX-Gehalte der Kanalsielhäute in den Sammlern der angeschlossenen Gemeinden

5.1.3 Lokalisierung eines Emittenten

Abbildung 39 zeigt A-Dorf mit dem Gewerbegebiet in der Übersicht.

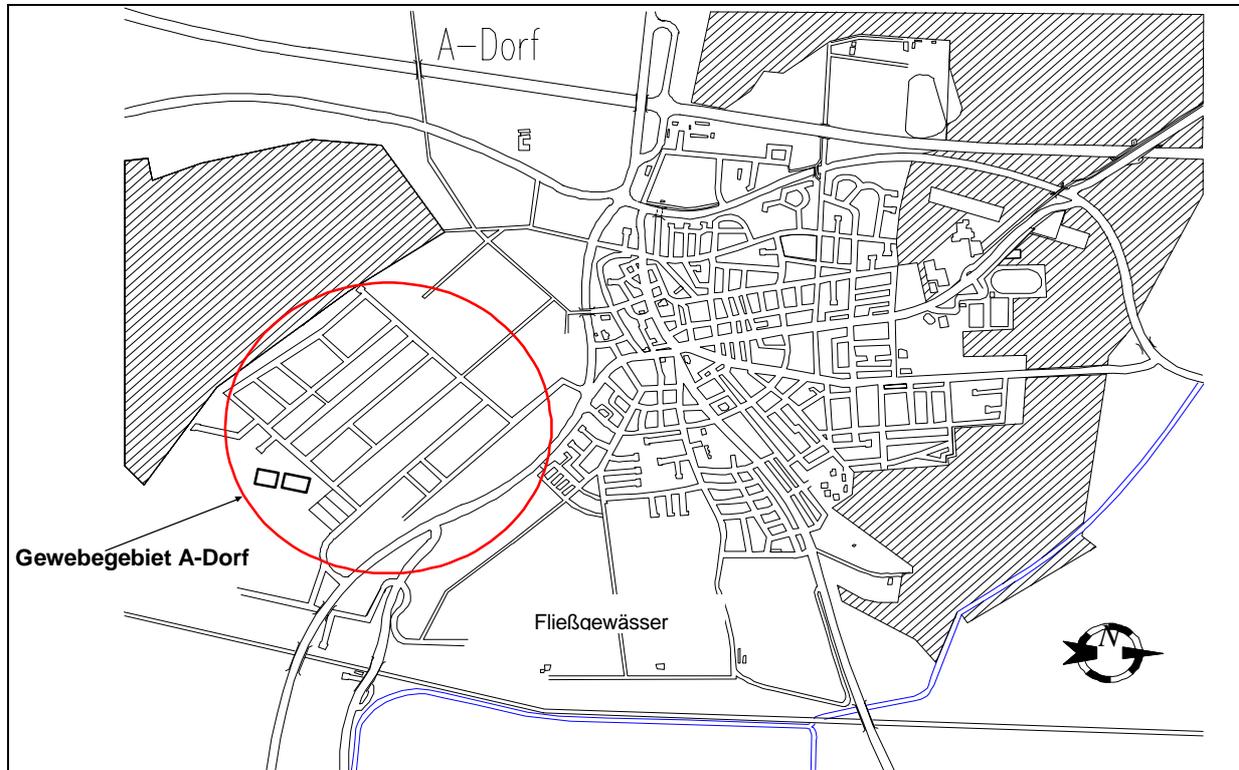


Abbildung 39: Übersicht über A-Dorf und Gewerbegebiet

In der Abbildung 40 ist der rot markierte Ausschnitt des Gewerbegebietes mit den Fließrichtungen der Abwasserkanäle zu sehen.

Zur näheren Eingrenzung wurde im April 1994 zunächst eine Probenserie im Hauptsammler und an den Einmündungsstellen der einzelnen Straßen entnommen.

Abbildung 40 zeigt die AOX-Ergebnisse dieser Serie.

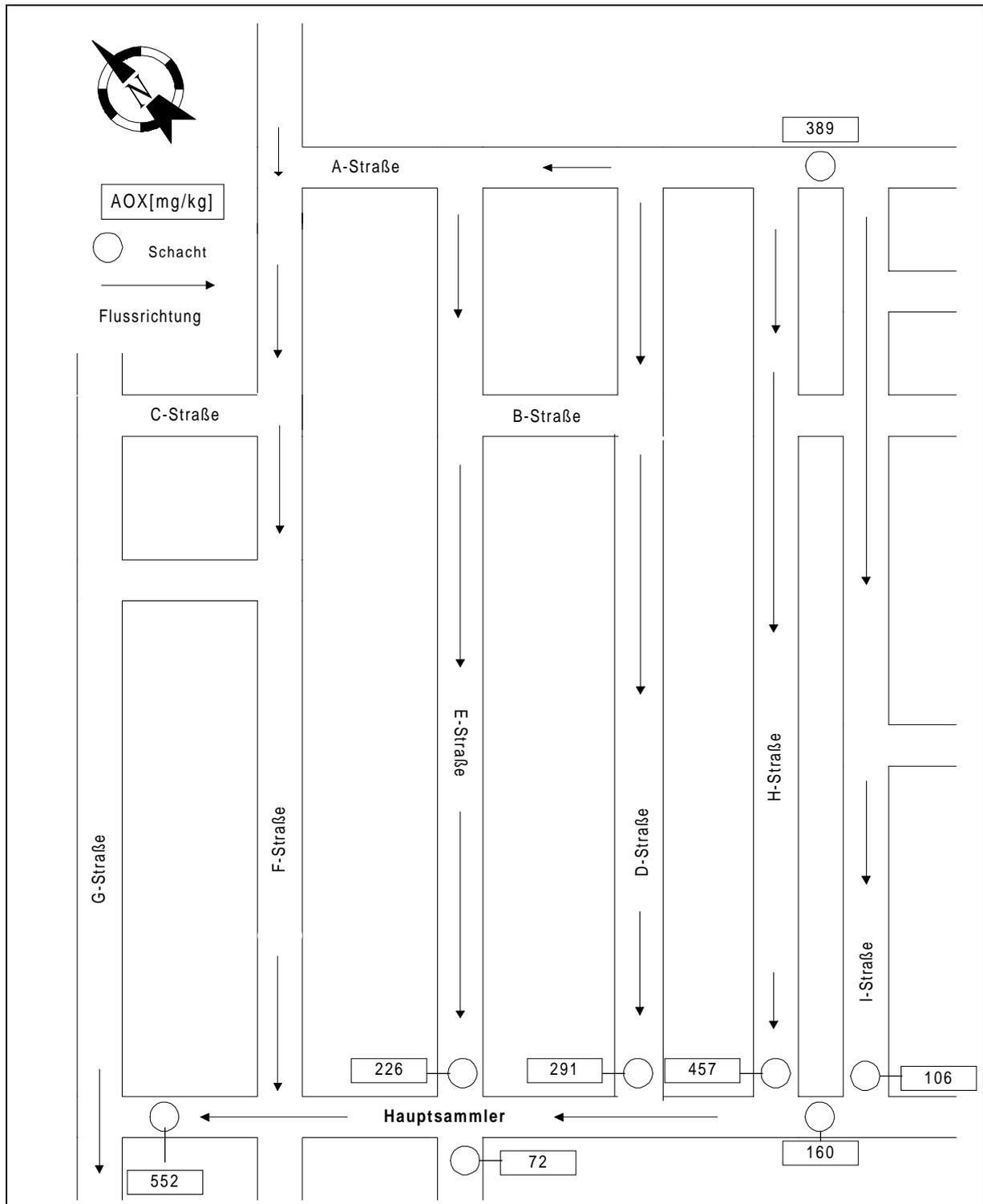


Abbildung 40: Ausschnitt des Gewerbegebietes A-Dorf (schematisiert) und Ergebnisse der ersten Probenserie im April 1994

Am Ende der **H-Str.** (457mg/kg TS) und nach der Einmündung der **F-Str.** (552 mg/kg TS) wurden erhöhte AOX-Gehalte in der Sielhaut festgestellt. Daraufhin wurden diese beiden Straßenzüge im Mai 1994 eingehender beprobt. Allerdings konnte die F-Straße in diesem Zeitraum aufgrund von Straßenarbeiten nicht vollständig erfasst werden. Dies machte eine weitere Probenserie, nach Beendigung der Bauarbeiten, im November 1994 erforderlich. In Abbildung 41 sind die Ergebnisse aller drei Probenserien (April, Mai und November 1994) im Gewerbegebiet A-Dorf zusammen dargestellt.

Während in der H-Straße kein signifikanter Belastungsgradient zu erkennen ist, sieht man in der F-Straße (numerierte Schächte) deutlich die Spur der ansteigenden Sielhautbelastung bis zu einem Spitzenwert von **5878 mg/kg TS** in Kanalschacht 49.

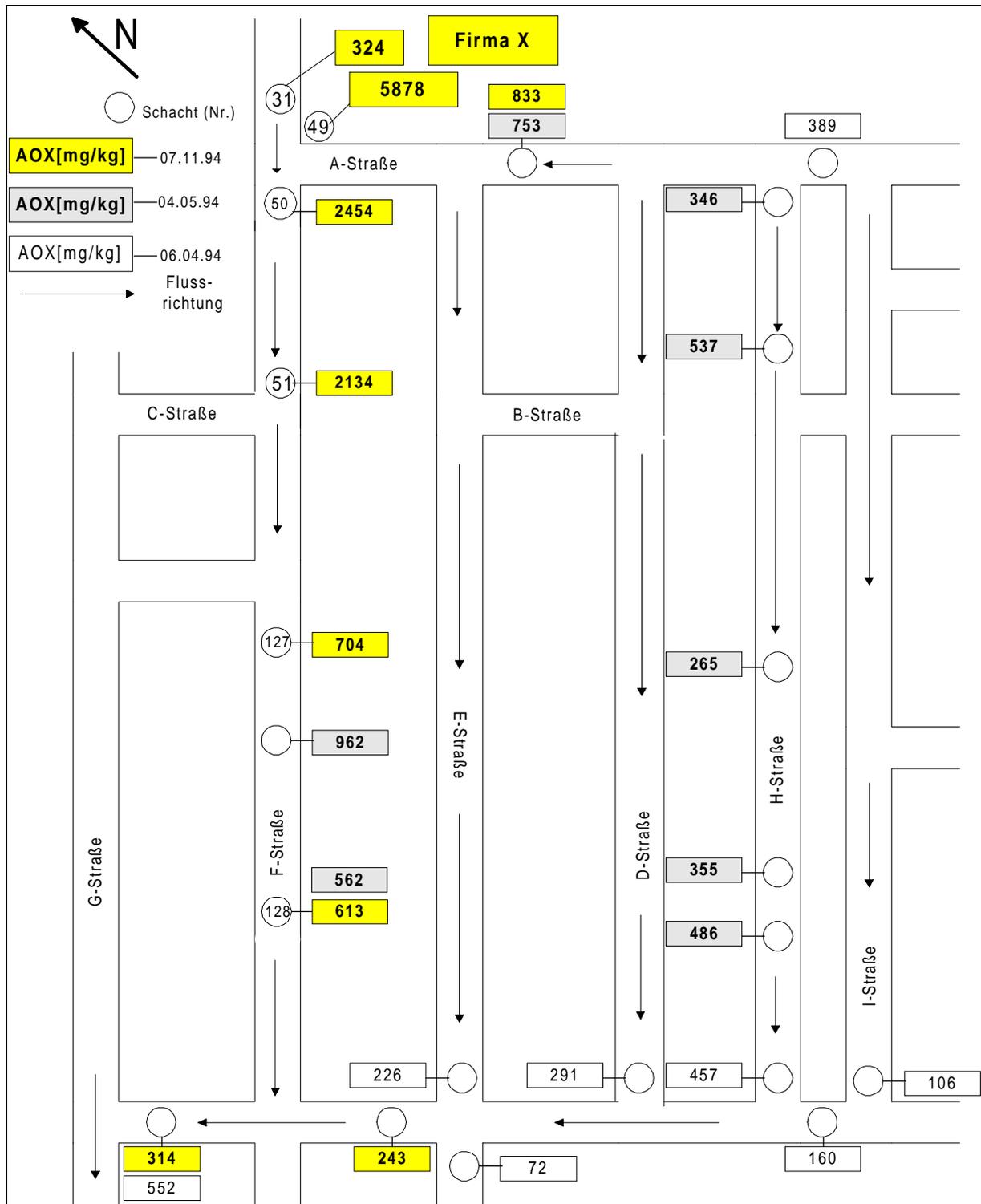


Abbildung 41: AOX-Belastung der Kanalsielhäute im Industriegebiet A-Dorf

Zu den Verhältnissen im Kanalschacht Nr. 50 siehe Abbildung 45.

Abbildung 42 zeigt die im November 1994 gemessenen Spitzenwerte der AOX-Belastung der Sielhäute im Kanal der F-Straße. Es ist eine deutliche Zunahme der Belastung mit abnehmender Entfernung zur Einleitestelle (Kanalschacht 49) zu erkennen.

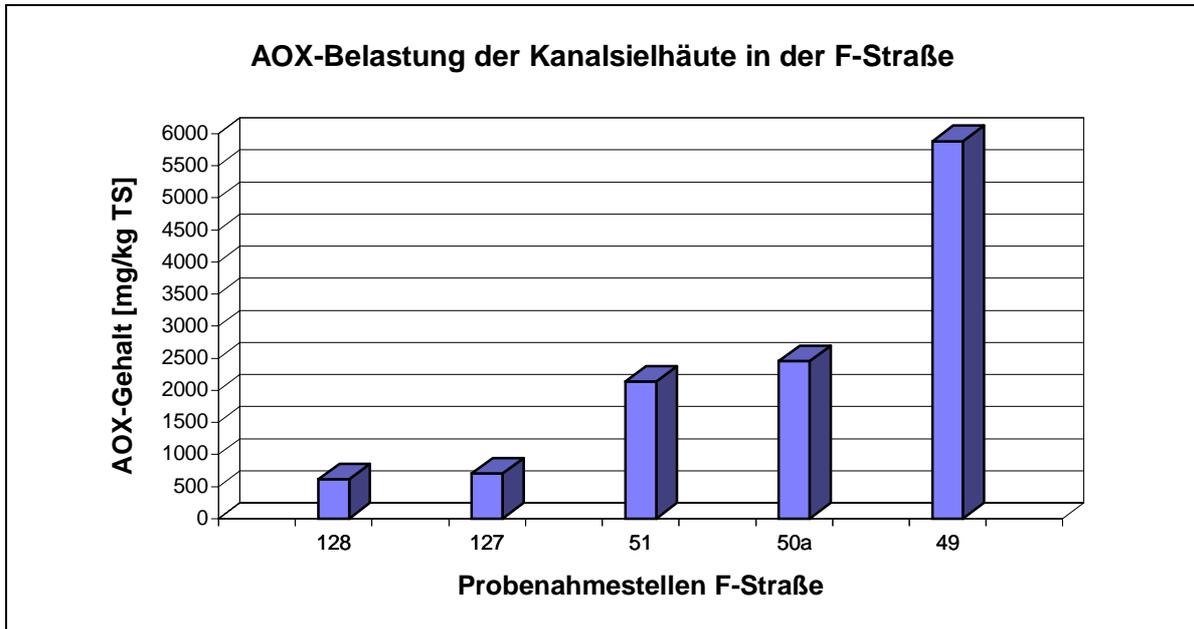


Abbildung 42: AOX-Gehalte der Kanalsielhäute in Abhängigkeit der Entfernung zur Einleitestelle

Nach Genehmigung der betroffenen Firma wurden ausgehend von der ermittelten Einmündungsstelle (Schacht 49) von August bis September 1996, drei Probenserien auf dem Betriebsgelände durchgeführt (Abbildung 43).

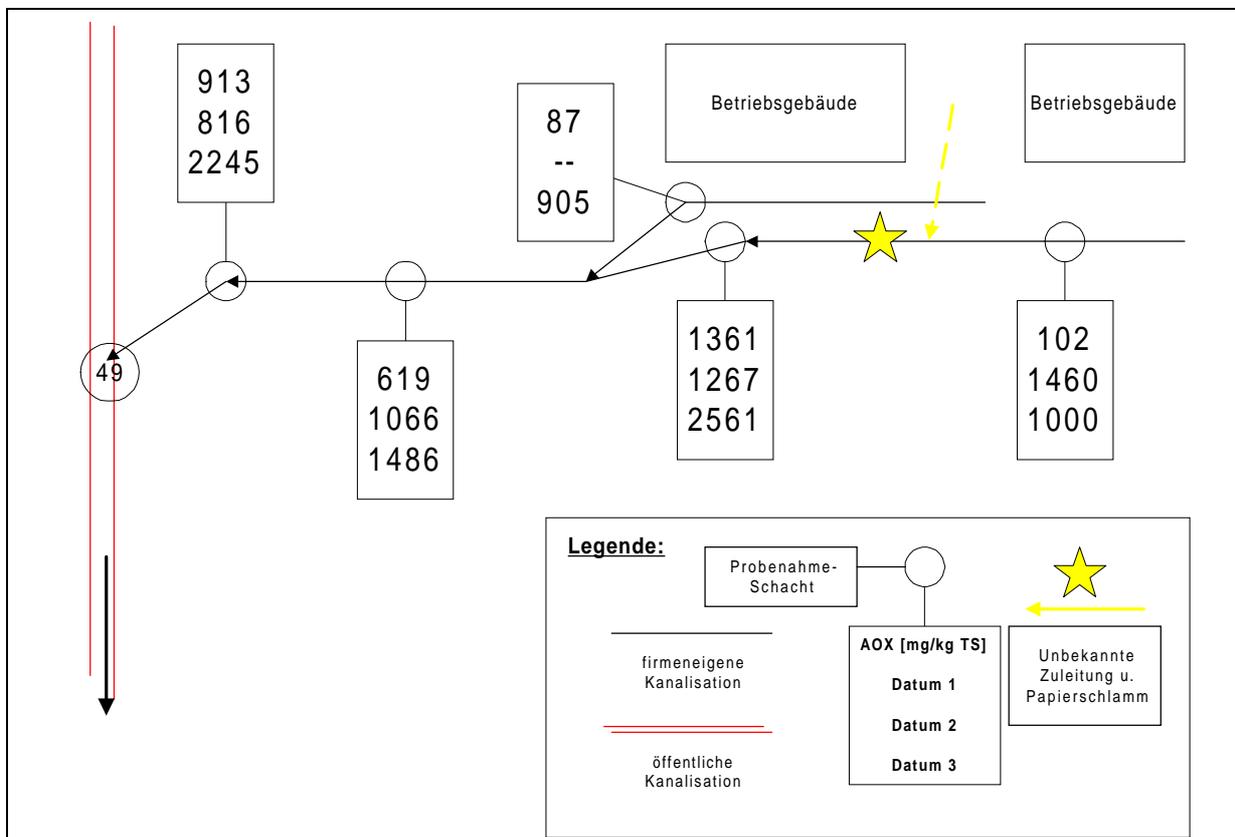


Abbildung 43: Messungen auf dem Gelände der betroffenen Firma (Skizze nicht maßstabsgetreu)

Die AOX-Gehalte in den Sielhäuten auf dem Betriebsgelände erreichten im Beprobungszeitraum den Spitzenwert von 5878 mg/kg TS, der im November 1994 zur Lokalisation geführt hatte, nicht mehr.

An der mit einem Stern gekennzeichneten Stelle in Abbildung x wurde jedoch eine "unbekannte" Zuleitung sowie größere Mengen von Papierschlamm entdeckt. Diese Zuleitung war auf den firmeninternen Plänen nicht verzeichnet. Nach Angaben der Firma handle es sich dabei um eine "bauliche Altlast".

Parallel zu den Sielhautmessungen wurde auch über den entsprechenden Zeitraum die Klärschlammbelastung weiter verfolgt.

Abbildung 44 zeigt den Verlauf der Klärschlammbelastung über die Jahre 1994 - 1996.

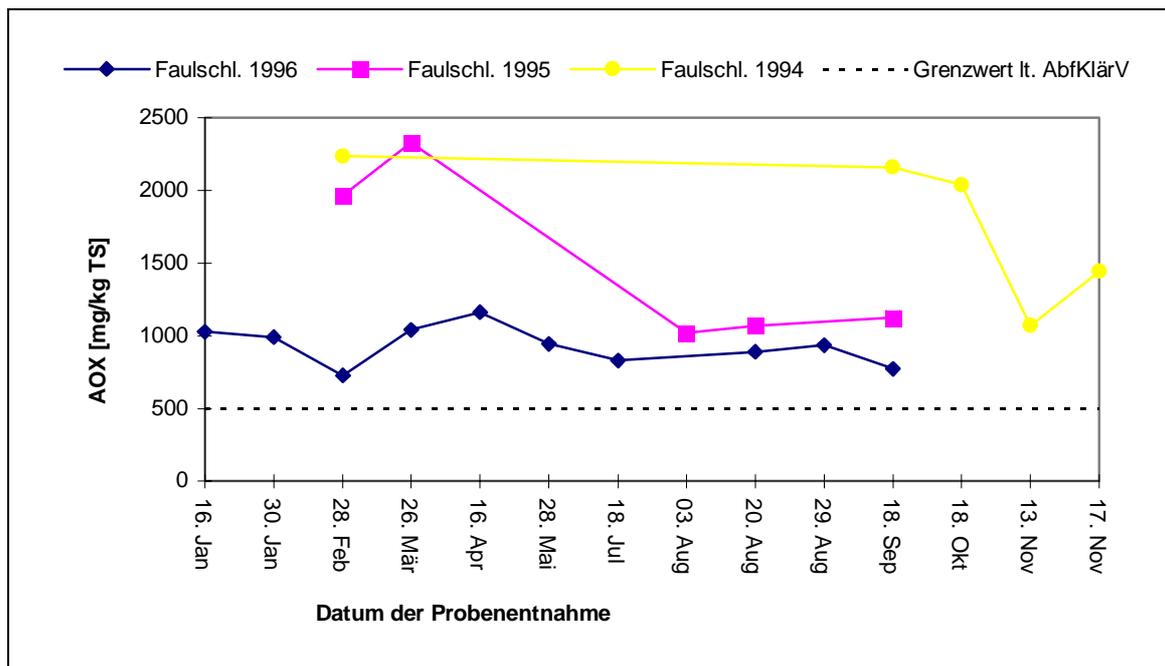


Abbildung 44: Übersicht über die AOX-Belastung des Faulschlammes

Zum Beprobungszeitraum auf dem Firmengelände, sanken sowohl die Sielhautwerte um 50 % als auch die Klärschlammbelastung (ab August 1995) in der Kläranlage auf knapp über 1000 mg/kg TS ab (Abbildung 44). Dies ist zumindest ein Hinweis auf den ursächlichen Zusammenhang zwischen der Klärschlammbelastung und dieser AOX-Emission.

Die noch immer erhöhte AOX-Belastung des Klärschlammes der Kläranlage im Jahre 1996, die zwar im Vergleich zu den Vorjahren (Februar 1994 bis April 1995), zurückgegangen war, aber immer noch deutlich über dem Grenzwert der Klärschlammverordnung liegt, war Anlass für die erneute Aufnahme von Sielhautuntersuchungen im Jahre 1996.

Zum einen sollte die AOX-Belastung durch neue Messungen der Schlämme überprüft werden, zum anderen war es Ziel, durch die Analyse von Sielhautproben weitere Hinweise zur Ermittlung von potentiellen Indirekteinleitern zu erhalten.

Im Jahre 1996 wurden nochmals 10 Beprobungsserien im Gewerbegebiet, mit Schwerpunkt in der F-Straße, durchgeführt. Abbildung 45 zeigt die durchschnittliche Sielhautbelastung im Jahre 1996.

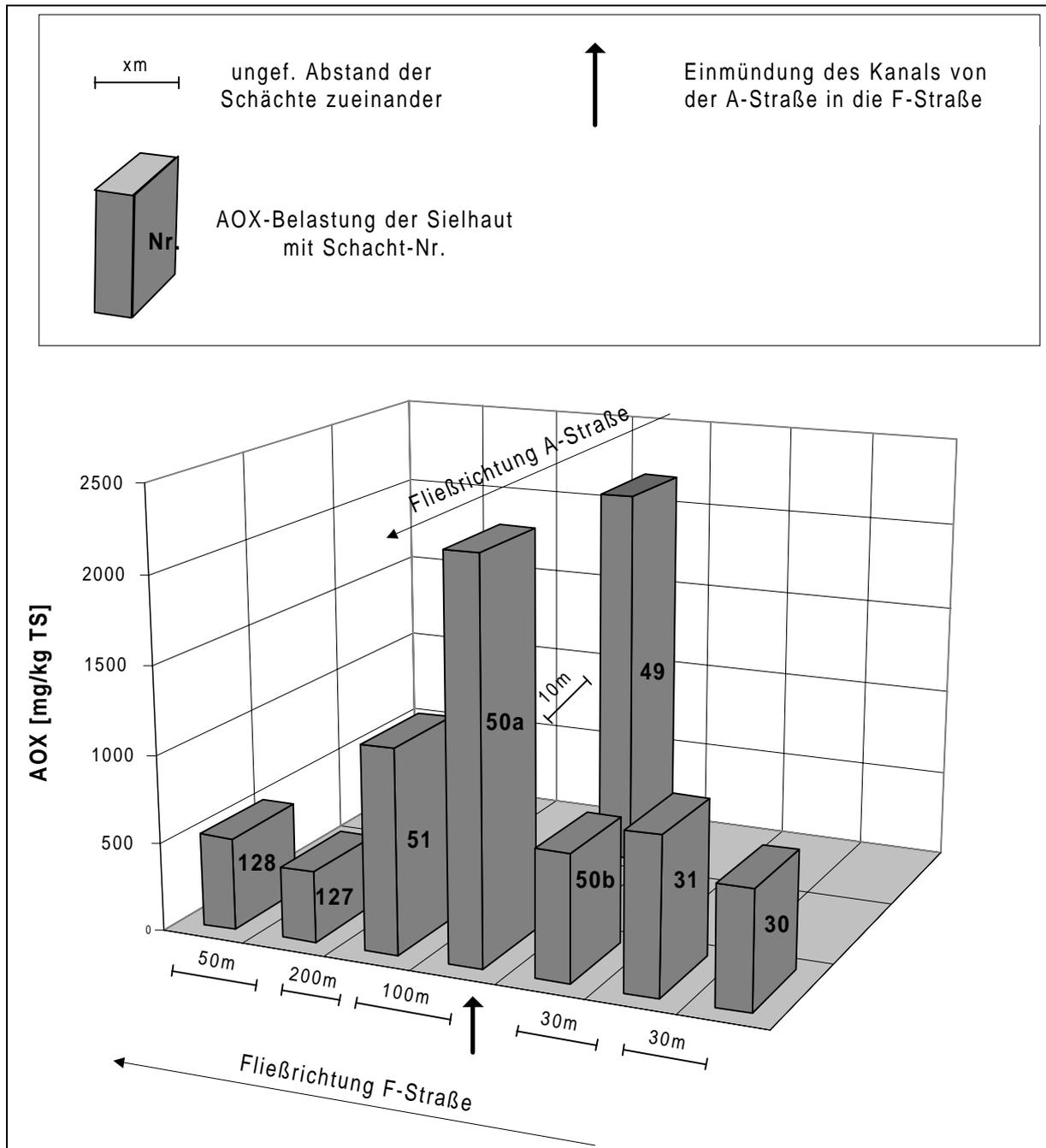


Abbildung 45: Durchschnittliche AOX-Belastung d. Kanalsielhäute vor der betroffenen Firma (n=10)

Die Sielhautproben in den Schächten der F-Straße wiesen deutlich höhere AOX-Gehalte auf als die Sielhäute an allen anderen Stellen. Die höchsten Werte wurden in den Schächten 49 und 50a gefunden. Die Spitzenwerte lagen bei **4153** und **3437** mg/kg TS, die übrigen Werte fast immer über 1000 mg/kg TS (Ausnahme 03.09.96: 939 mg/kg TS). Wie Abbildung 45 zeigt wurden vor der Einmündung des Mischwasserkanals aus der A-Straße in die F-Straße (Schacht 31, 30 und 50 b) deutlich geringere Werte in der Sielhaut gefunden. Nach den Spitzenwerten an der Stelle der Einmündung nimmt die AOX-Belastung der Sielhaut mit zunehmender Entfernung zur Einmündung wieder ab, obgleich sie im Vergleich zur Kanalisation in den anderen Straßen des Industriegebietes noch deutlich höher liegt. Der Gradient der Sielhautbelastung zeigt, dass eine nicht unbedeutende AOX-Emission aus dem Bereich des Firmengeländes stattgefunden haben muss.

Schacht 50 wurde differenziert beprobt: Die Proben bei 50a enthalten Sielhaut, die ausschließlich mit Abwasser aus Richtung der betreffenden Firma in Kontakt war. Andere Firmen leiten an dieser Stelle nicht ein. Die Proben bei 50b sind hauptsächlich mit Abwasser aus dem oberen Bereich der F-Straße in Kontakt, wobei es hier durch die Strömungsverhältnisse und schlammbedingten Rückstau auch zu Vermischungen der Abwässer kommen konnte (siehe Abbildung 46).

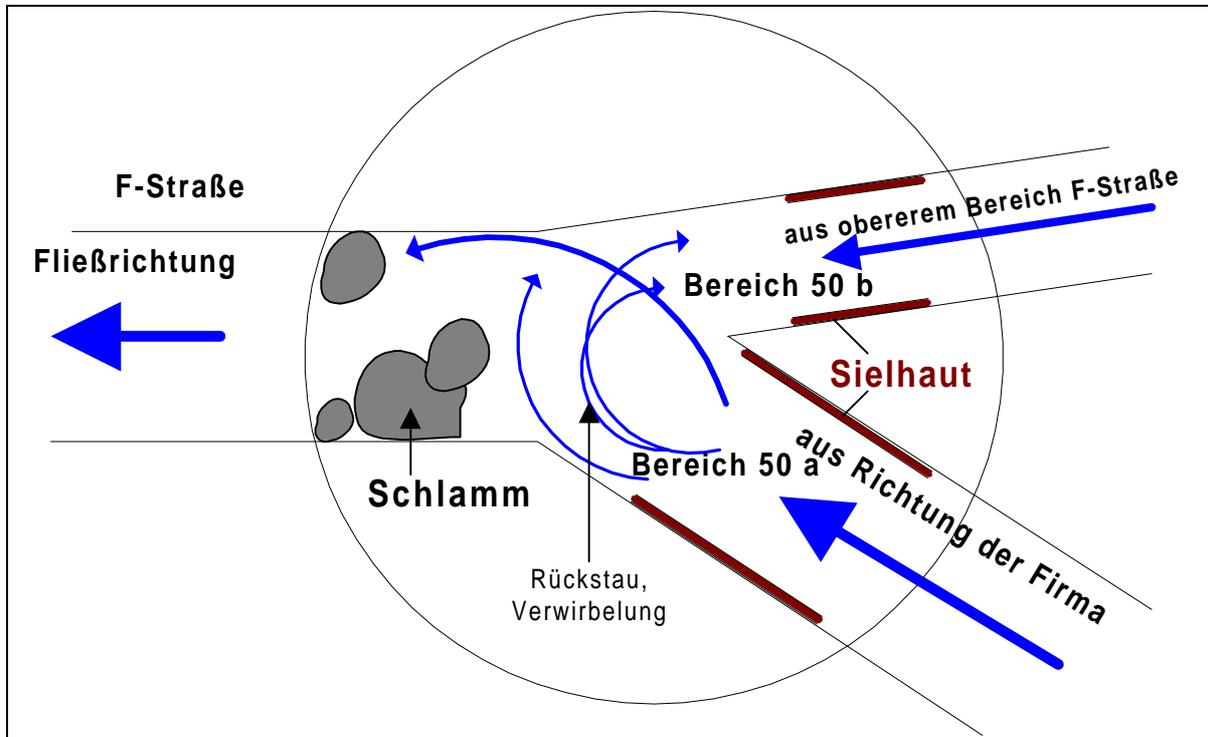


Abbildung 46: Verhältnisse im Schacht 50

5.2 Konzentrationsprofile organischer Einzelschadstoffe

Werden Konzentrationsgradienten auf das Kanalnetz projiziert, so erhält man an- oder absteigende oder alternierende Belastungsmuster, die im Folgenden „Konzentrationsprofile“ genannt werden. Solche Konzentrationsprofile sind eine gute Hilfe für die Entscheidung, ob punktuelle Schadstoffemissionen vorliegen oder, ob die Belastung auf diffuse Quellen zurückzuführen ist. Die nachfolgende Tabelle 35 zeigt beispielhaft, wie sich die unterschiedliche Verbreitung mancher Schadstoffe in der Sielhaut niederschlägt (Werte in µg/g TS). Beprobte wurden hier alle Abwasserhauptsammler einer mittelstädtischen Kommune und der Klärschlamm.

Tabelle 35: Bromierte und chlorierte Verbindungen in den Abwasserhauptsammlern (Proben N1-N5) und dem Klärschlamm (KS3) der mittelstädtischen Kommune

| | N 1 | N 2 | N 3 | N 4 | N 5 | KS3 |
|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| p,p'-DDE | 0.017 | 0.014 | 0.009 | 0.034 | 0.011 | 0.028 |
| p,p'-DDD | < 0.01 | < 0.01 | < 0.01 | < 0.01 | < 0.01 | < 0.01 |
| p,p'-DDT | < 0.01 | < 0.01 | < 0.01 | < 0.01 | < 0.01 | < 0.01 |
| Bromocyclen | 0.007 | 0.004 | 0.006 | < 0.004 | 0.016 | 0.011 |
| TBDE/2 | 0.003 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.005 |
| Σ PeBDE/1+2 | 0.004 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.006 |
| Σ HBDE/1+2 | < 0.002 | < 0.002 | < 0.002 | < 0.002 | < 0.002 | < 0.002 |
| HpBDE | < 0.005 | < 0.005 | < 0.005 | < 0.005 | < 0.005 | < 0.005 |
| Σ OBDE/1+3 | < 0.005 | < 0.005 | < 0.005 | < 0.005 | < 0.005 | < 0.005 |
| Σ NBDE/1+2 | < 0.01 | < 0.01 | < 0.01 | < 0.01 | 0.23 | < 0.01 |
| DBDE | < 0.04 | 0.04 | 1.91 | < 0.04 | 21.1 | 0.49 |
| AOX | | 70.4 | 113 | 163 | 474 | 159 |

Zunächst einmal zeigen diese Ergebnisse, dass alle gemessenen Verbindungen auch im Klärschlamm nachweisbar sind. Dies unterstreicht die schlechte biologische Abbaubarkeit dieser Stoffe. Es spricht auch für ähnliche Anreicherungsmechanismen in der Sielhaut wie im Klärschlamm. Weiter geht aus Tabelle 35 hervor, dass p,p'-DDE, Bromocyclen, TBDE und die PeBDE in den Proben aller Einzugsgebiete in relativ gleichbleibenden Spuren enthalten sind.

Anders verhält es sich im Falle der NBDE und DBDE. Die stark schwankenden Konzentrationen zeigen eine ungleichmäßige Verteilung über die Einzugsgebiete an. Der Konzentrationsgradient (> eine Zehnerpotenz) ist so groß, dass er als Hinweis auf eine mögliche Punktquelle für diese Stoffe im Einzugsgebiet des Sammlers von Probe N5 gewertet werden kann. Falls seitens der Kommune ein Interesse zur Aufklärung speziell dieser Belastung bestünde (z.B: erhöhte Klärschlammbelastung), wäre hier ein Ansatzpunkt für eine weitere, gezielte Sielhautbeprobung gegeben.

Konzentrationsprofile eines Gewerbegebietes

In einem weiteren Beispiel wurden ebenfalls Konzentrationsunterschiede, gleich bei mehreren Parametern, festgestellt. In dem schon während der Screeninguntersuchungen beprobten mittelstädtischen Industriegebietes wurden anhand der damaligen Ergebnisse zwei Straßen ausgewählt. Die Nebensammler dieser Straßen wurden ein zweites Mal in kurzen räumlichen Abständen beprobt, so dass ein Schadstoffkonzentrationsprofil entlang der Fließrichtung des Abwassers angefertigt werden konnte. Abbildung 47 zeigt den relevanten Ausschnitt des beprobten Industriegebietes

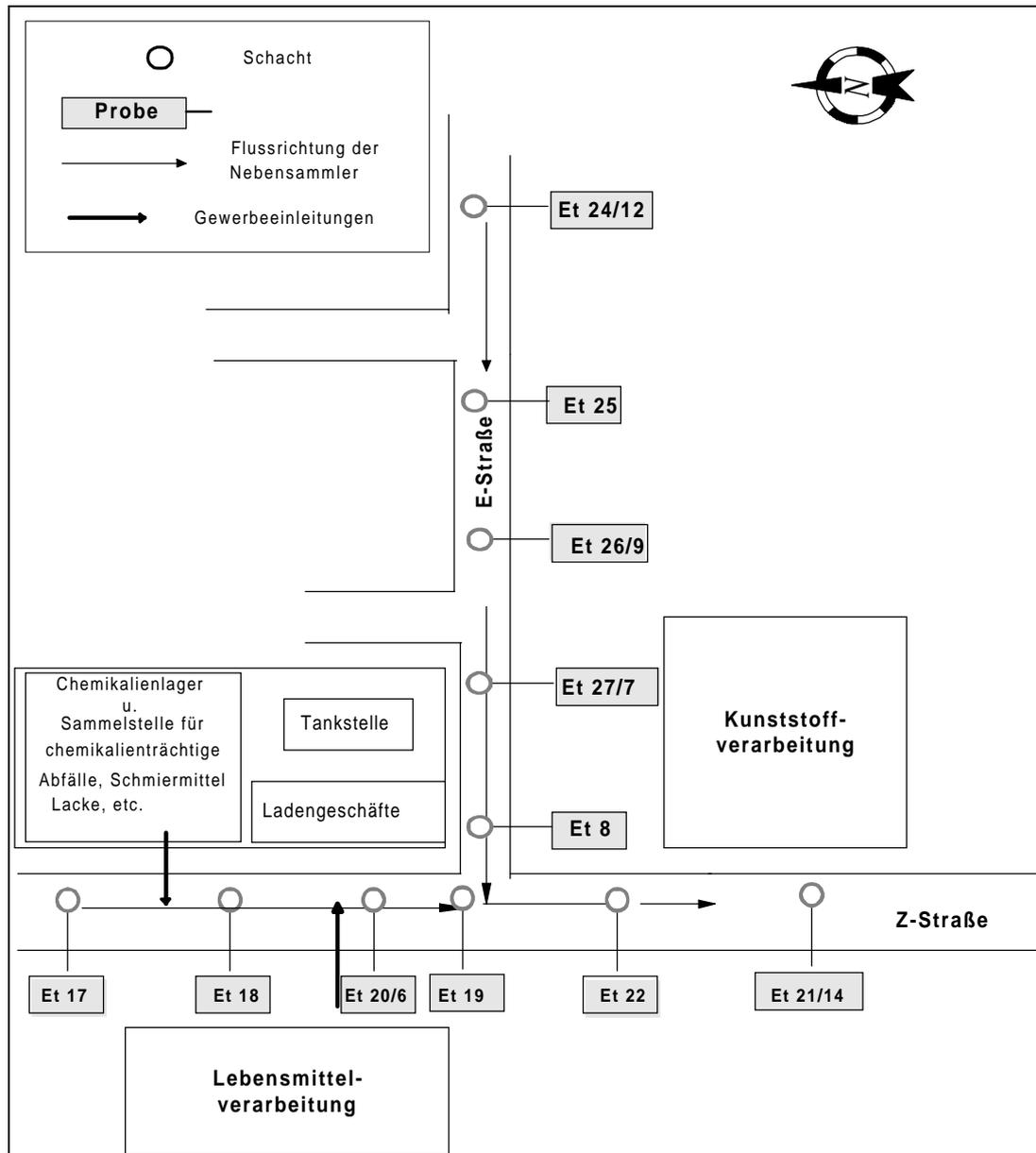


Abbildung 47: Ausschnitt aus dem beprobten Industriegebiet

Die Ergebnisse sind für die PCB und den AOX-Wert in Abbildung 48, für die 16 PAK und für DBDE in Abbildung 49, für TBPBP und PeBDE in Abbildung 50 dargestellt. Die linken Graphiken stellen jeweils den Konzentrationsverlauf im Sammler der Z-straße dar. Zwischen den Probenentnahmestellen Et19 und Et22 mündet der Sammler der E-straße ein. Die rechten Graphiken stellen den Verlauf entlang der E-straße dar. Mit in diese Darstellung aufgenommen wurden die Proben Et22 und Et21 bzw. Et14, da diese unterhalb der Einmündung liegen.

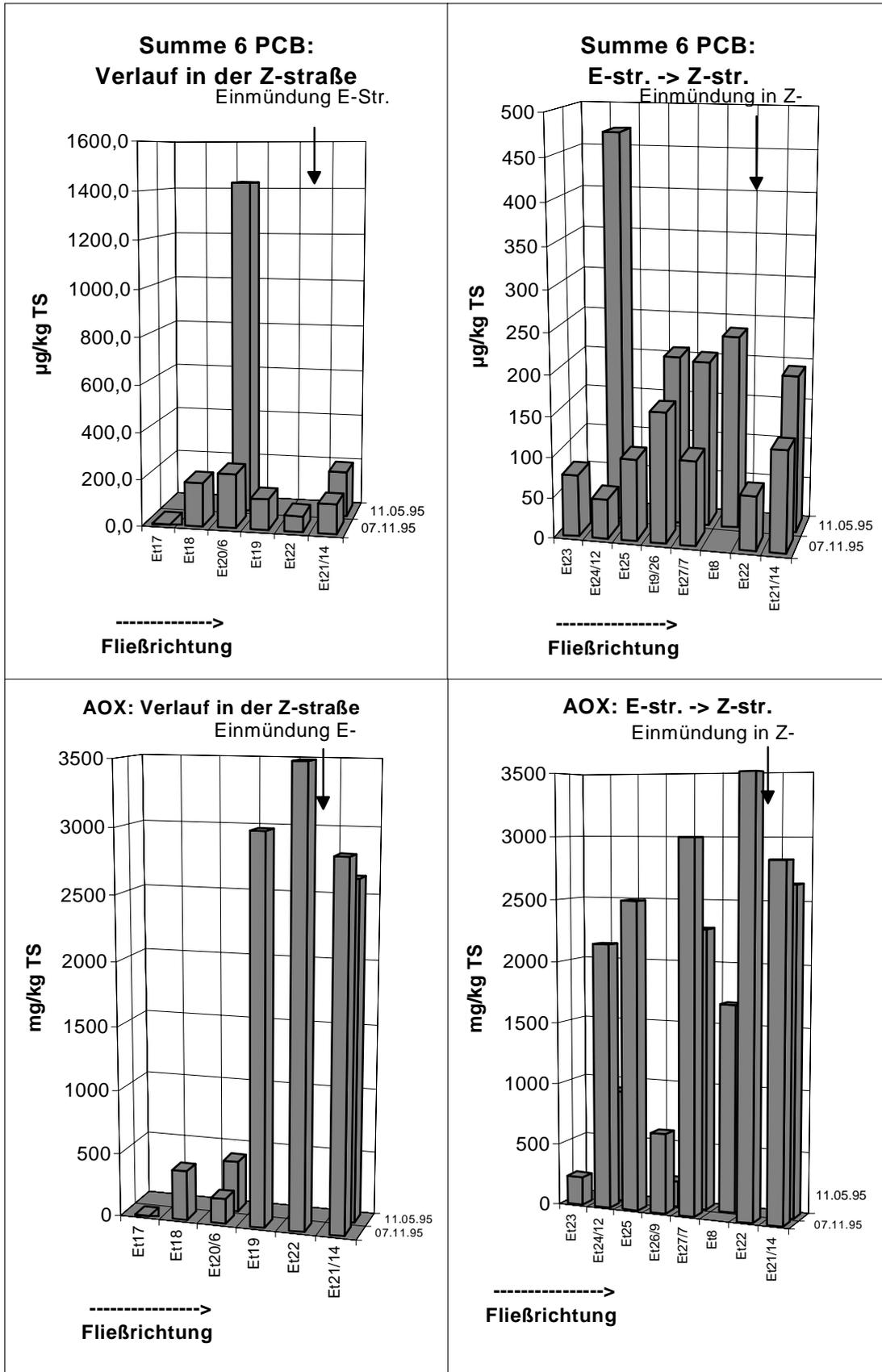


Abbildung 48: Konzentrationsverläufe der Summe der 6 PCB (n. Ballschmider) und des AOX-Wertes in den Nebensammlern zweier Straßen eines mittelstädtischen Industriegebietes

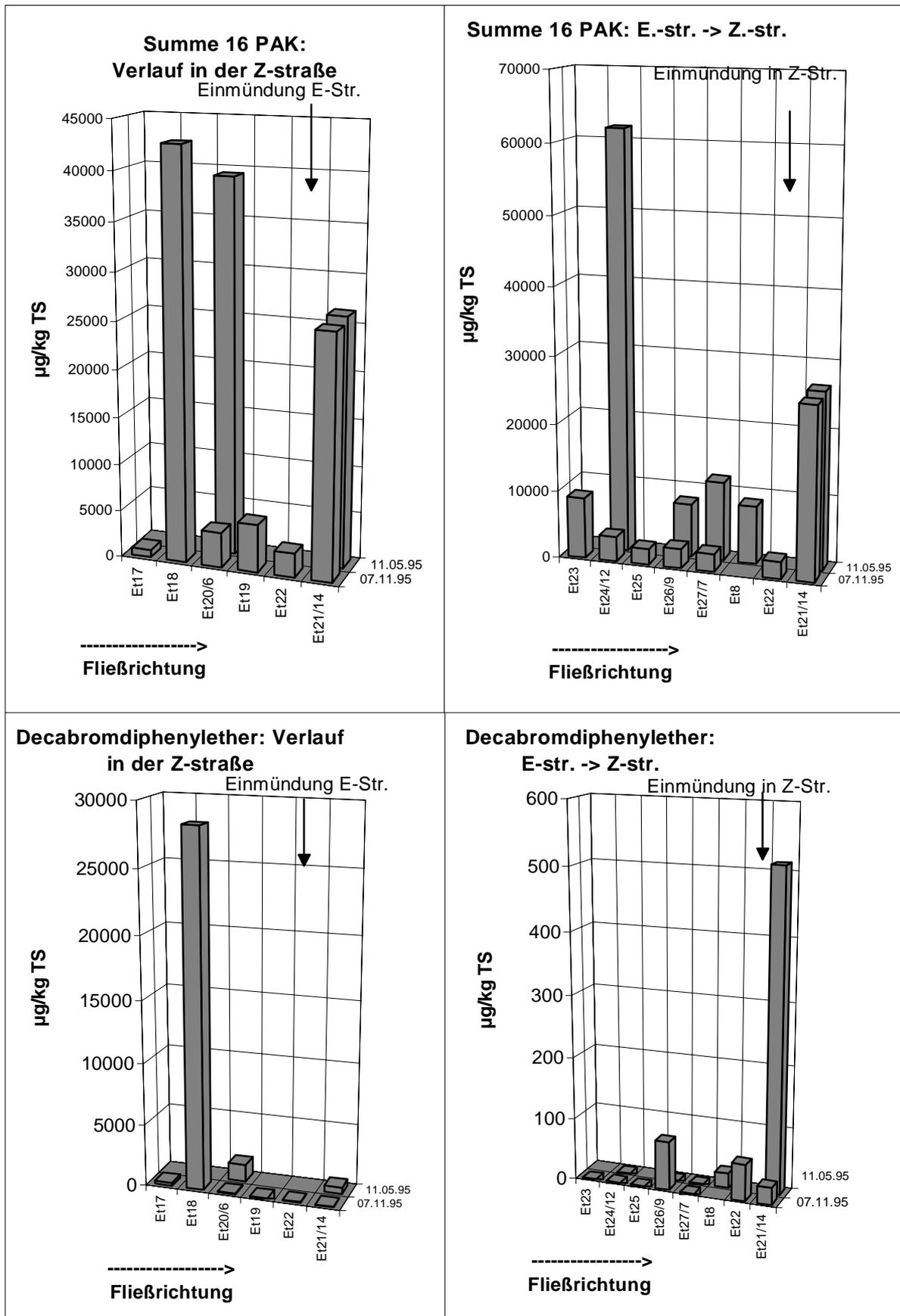


Abbildung 49: Konzentrationsverläufe der 16 PAK (nach EPA) und DBDE in den Nebensammlern zweier Straßen eines mittelstädtischen Industriegebietes

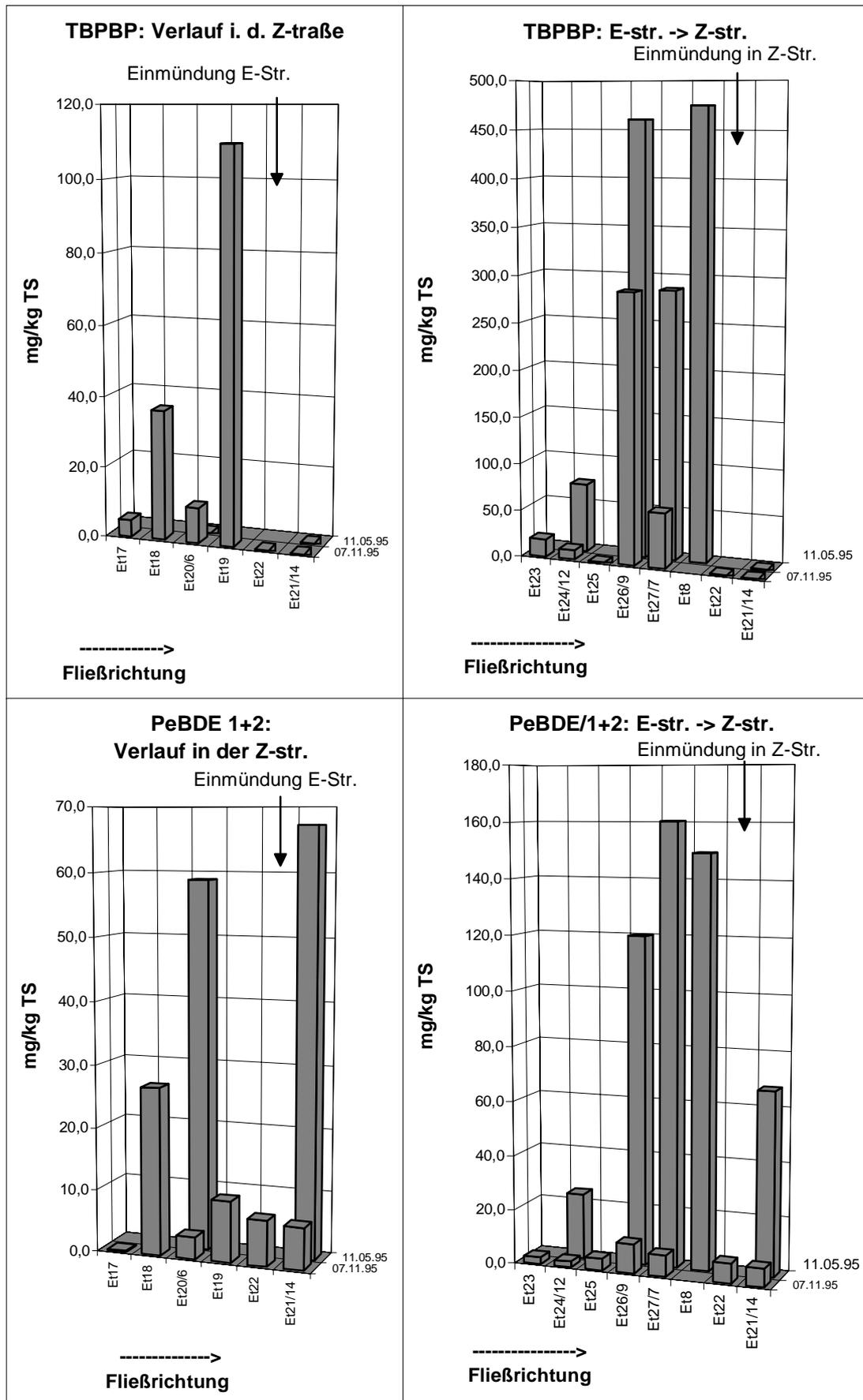


Abbildung 50: Konzentrationsverläufe von TBPBP und den PeBDE in den Nebensammlern zweier Straßen eines mittelstädtischen Industriegebietes

Vergleicht man die Ergebnisse der beiden Probennahmeterminen, fällt auf, dass bei der Probenserie, am 11.5.1995, für die PCB, PAK und für die beiden dargestellten polybromierten Diphenylether deutlich höhere Konzentrationen gemessen wurden als am 07.11.95.

Der Grund für die höheren Messwerte besteht hauptsächlich in der wesentlich längeren Trockenperiode vor dem ersten Probennahmetermin. Die Sielhautproben der ersten Serie hatten damit eine längere Kontaktzeit mit den Schadstoffen des Abwassers, so dass die ersten Sielhautproben auch längere Zeit zum Wachstum und zur Akkumulation der Schadstoffe hatte. Die Sielhautproben des zweiten Termines wurden etwa 10 Tage nach den letzten Regenfällen entnommen. Es ist daher davon auszugehen, dass bei der zweiten Serie mehr Sielhautabtragungen stattgefunden hatten und der neuen Sielhaut kürzere Kontaktzeiten zur Verfügung standen.

Will man nun die verschiedenen Probenentnahmestellen und -zeiten miteinander vergleichen, ist die unterschiedliche Zusammensetzung der Sielhautproben problematisch. Sielhaut kann je nach Alter und Wachstumsbedingungen, wie Nähr- und Schadstoffgehalt des Abwassers, Temperatur, Oberfläche der Kanalwandung und Strömungsverhältnisse eine sehr unterschiedliche Konsistenz und damit auch Akkumulationsfähigkeit besitzen). Vor allen gelangen leicht Fremdkörper wie Verkrustungen, Sedimente und Partikel der Kanalwand mit in die Probe (siehe Kapitel 2.1.).

Diese Fremdbestandteile anorganischer Natur beeinflussen das Akkumulationsvermögen bzw. das Verhältnis Schadstoffgehalt/Sielhaut-TS, solange man diesen auf das Trockengewicht der Probe bezieht.

Schadstoffbeladungen verschiedener Sielhautproben sind deshalb nur bedingt zu vergleichen. Diese Schwierigkeiten lassen sich dadurch zu einem großen Teil beheben, dass man die Schadstoffkonzentrationen auf den organischen Kohlenstoffgehalt (f_{OC}) der jeweiligen Sielhautprobe bezieht, der von den anorganischen Fremdbestandteilen unabhängig ist.

Die in den Abbildungen 48 bis 50 dargestellten Ergebnisse des ersten Beprobungstermines (vom 11.05.95) lassen mögliche Punktquellen nicht leicht erkennen. Daher wurden die gleichen Messwerte in den Abbildungen 51 bis 53 auf den organischen Kohlenstoffgehalt bezogen dargestellt und dadurch ein klareres Bild der Situation erreicht.

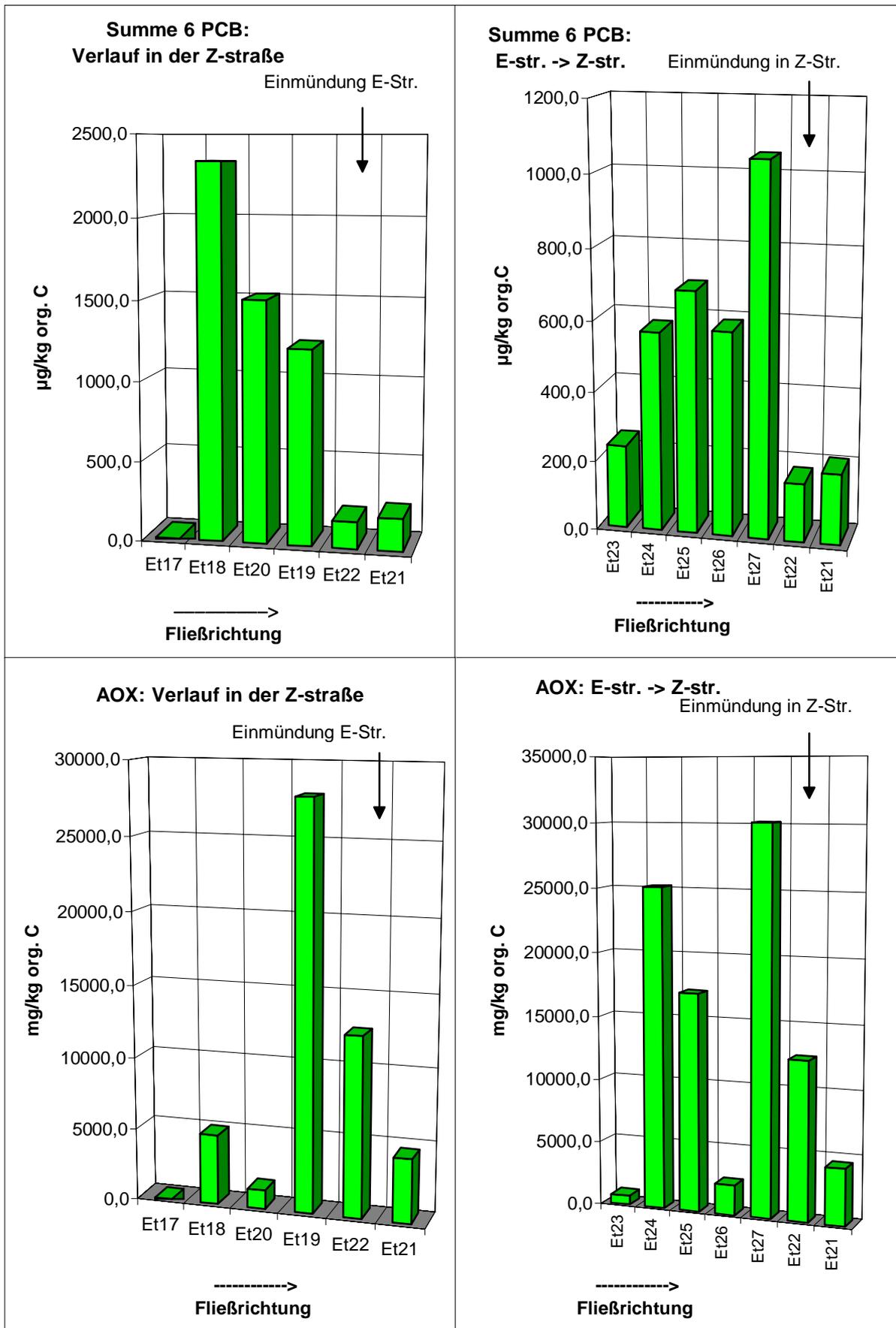


Abbildung 51: Konzentrationsverläufe der Summe der sechs PCB (nach Ballschmiter) und des AOX-Wertes in zwei Nebensammlern, bezogen auf den organischen Kohlenstoffgehalt

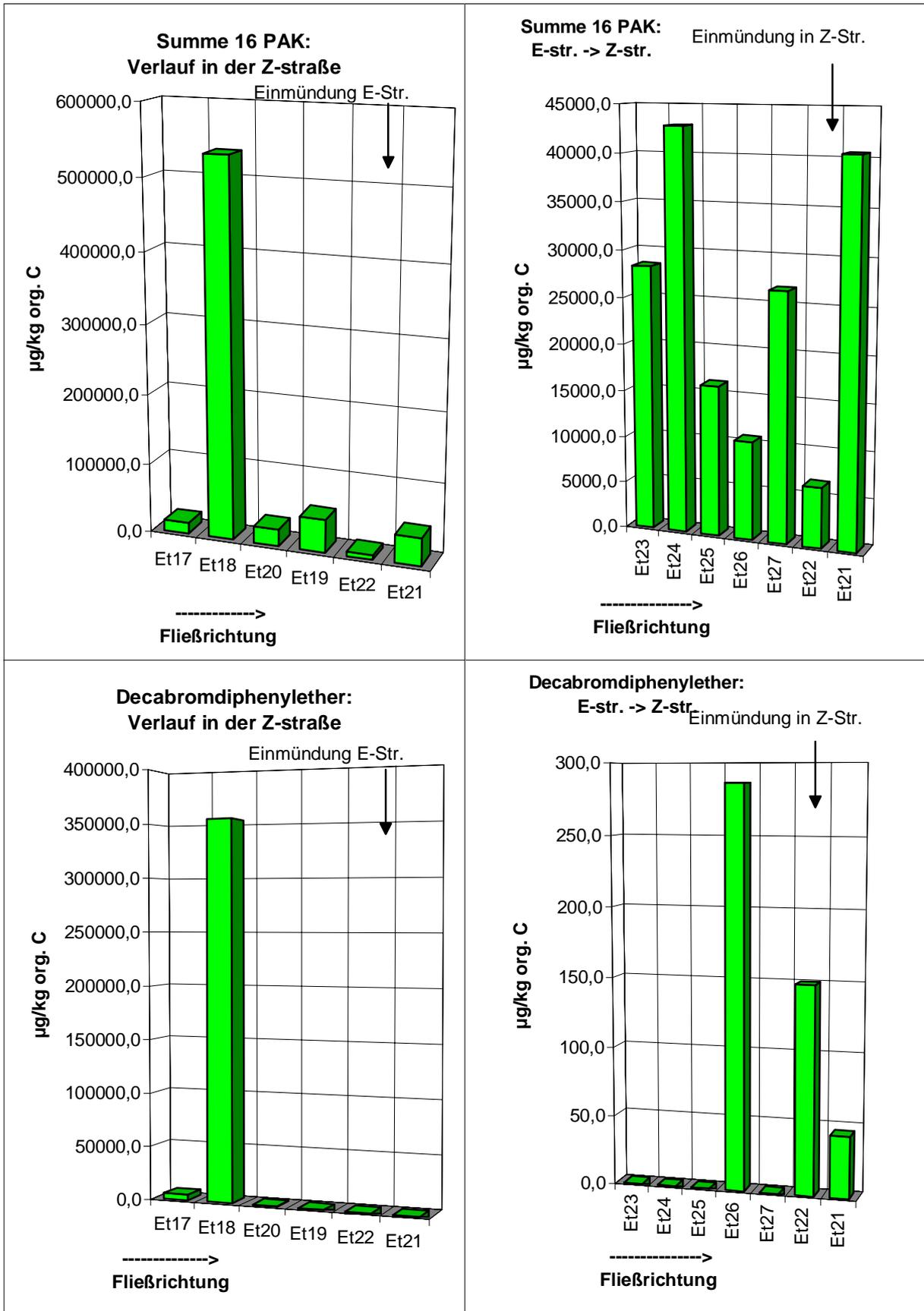


Abbildung 52: Konzentrationsverläufe der 16 PAK (nach EPA) und DBDE in zwei Nebensammlern, bezogen auf den organischen Kohlenstoffgehalt

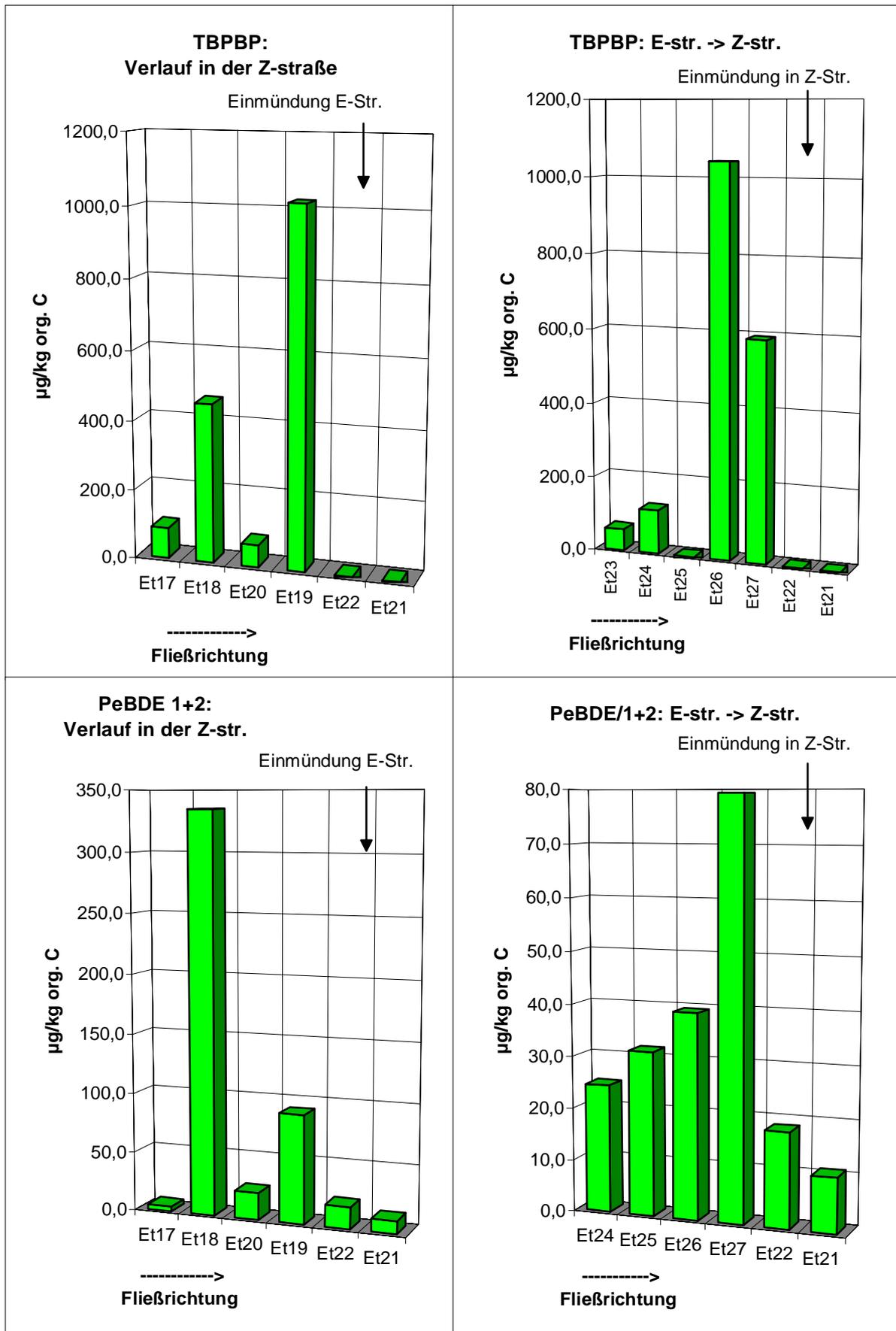


Abbildung 53: Konzentrationsverläufe von TBPBP und den PeBDE in zwei Nebensammlern, bezogen auf den organischen Kohlenstoffgehalt

Die Auswertung der Schadstoffprofile der Abbildungen 51 bis 53 für die PCB ergibt, dass vor der Probenentnahmestelle Et18 eine punktuelle PCB-Einleitung erfolgt sein muss, da bei Et18 die Konzentration drastisch ansteigt. Der kontinuierliche Abfall im weiteren Verlauf des Abwasserstromes kommt durch den Verdünnungseffekt des dazukommenden Abwassers zustande, so dass eine Punktquelle meist durch ein charakteristisches "Sägezahnprofil" zu erkennen ist. Wie die anderen Schadstoffverläufe zeigen, werden an der gleichen Stelle auch PAK, DBDE, TBPBP und PeBDE eingeleitet.

Vor der Probenentnahmestelle Et18 mündet die Entwässerung eines Gewerbekomplexes mit verschiedenen, produzierenden Betrieben ein, in denen mit einer Vielzahl von Schmiermitteln, Kitten, Anstrichen, Lacken und Harzen gearbeitet wird. Im Innenhof des Komplexes wird eine betriebsinterne Tankstelle betrieben, der offensichtliche Ursprung der Kohlenwasserstoff- und PAK-Belastung (siehe Abbildung 47).

Die Art der verwendeten Substanzen lässt den Schluss zu, dass es sich bei diesem Betrieb um den Emittenten handelt, der für die erhöhte Sielhautbelastung verantwortlich ist.

Auch bei Et24 können punktuelle Quellen für PCB und AOX vermutet werden. Die Profile sind jedoch nicht so eindeutig wie beim o.g. Beispiel von PCB, DBDE und PAK bei Et18, da nach Et24 die Werte zwar zunächst abfallen, bei Et27 aber wieder ansteigen. Bei Et27 könnte auch eine PCB-Quelle vermutet werden, allerdings sind die Werte vorher auch schon erhöht.

Die meist drastischen Konzentrationsabnahmen von Et27 zu Et22 liegen an der starken Verdünnung durch die Vereinigung der Abwasserströme von E-straße und Z-straße.

Allgemein lässt sich sagen, dass die letzte, eindeutige Zuordnung zu einem Emittent bei nur einer Punktquelle in einem Straßenzug leichter erfolgt, als bei mehreren Emittenten auf kurzer Distanz, da sich dann die Profile überlagern können.

Dies schmälert die Erfolgchancen der Sielhautmethode jedoch nur geringfügig, da man in solchen Fällen mit der Eingrenzung bis hin zum letzten Straßenzug fortgeschritten ist, was durchaus schon als ein Erfolg bewertet werden muss.

6 Zusammenfassung

Es wurde eine analytische Multimethode entwickelt, die es erlaubt, ein breites Spektrum lipophiler organischer Schadstoffe in Sielhaut und Klärschlamm sowohl qualitativ zu identifizieren als auch quantitativ zu bestimmen. Die Methode kommt ohne toxikologisch oder ökologisch bedenkliche halogenierte Lösungsmittel aus.

Sorptionsvermögen der Sielhaut

Am Beispiel der Chlorphenole, als Vertreter für polarere organische Schadstoffe, wurden Sorptionsexperimente durchgeführt. Dadurch wurden Erkenntnisse über das Akkumulationspotential der Sielhaut gegenüber Substanzklassen mit etwas schwächerer Lipophilie gewonnen.

Mit steigender Chlorphenolkonzentration in der wässrigen Phase nahm auch die Beladung in der Sielhaut zu. Die Sorptionskapazität der Sielhaut war stark pH-abhängig. Bei niedrigeren pH-Werten (um 4,8) war die Sorptionskapazität gegenüber TCP stärker als gegenüber DCP. Es zeigte sich, dass der Anteil der undissoziierten Chlorphenolmoleküle ausschlaggebend für das Ausmaß der Adsorption ist. Bei höheren pH-Werten (ab pH 8) drehten sich daher die Adsorptionseigenschaften zugunsten von DCP um.

Einen starken Einfluss auf die Verteilung der Chlorphenole zwischen Sielhaut und wässriger Phase hatte auch der Fettgehalt der Sielhaut. Die grundsätzlich höhere Sorptionskapazität fettreicherer Sielhaut war bei niedrigeren pH-Werten stärker ausgeprägt.

Die Versuche zur Adsorptionskinetik zeigten, dass bei fettärmeren Sielhäuten die Adsorptionskapazität schneller erreicht wird als bei fettreicheren. Ebenso stellt sich bei DCP das Adsorptionsgleichgewicht schneller ein (30 - 60 Minuten) als bei TCP (2-3 Stunden). Da die Konzentration an aktivem Sorbat aufgrund der stärkeren Dissoziation bei steigendem pH-Wert abnimmt, wird die Adsorptionsgleichgewicht bei einem höheren pH-Wert schneller erreicht.

Der relativ schnellen Adsorption der Chlorphenole steht eine deutlich schnellere Desorption als bei den PAK gegenüber (ca. 80 % Desorption nach 15 Minuten). Diese Aussage wird allerdings durch die Versuchsbedingungen eingeschränkt, da diffusionshemmende Strukturen der Sielhautmatrix bei der Probenaufarbeitung zwangsläufig zerstört wurden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen von realen Sielhautproben zeigten, dass auch polarere Substanzen in Sielhaut angereichert werden, selbst, wenn für diese der "Memory-Effekt" weniger ausgeprägt ist. Auch sie erwiesen sich als analytisch erfassbar, in Einzelfällen dominierten sogar z.B. alkylierte oder auch chlorierte Phenolderivate die Chromatogramme.

Schadstoffe im kommunalen Abwassersystem

Nachdem für PAK das Anreicherungsvermögen und der "Memory-Effekt" - die PAK bleiben nach der Akkumulation nahezu irreversibel adsorbiert - in früheren Untersuchungen nachgewiesen worden war, konnten erwartungsgemäß in der Sielhaut noch eine Vielzahl anderer Verbindungen nachgewiesen werden, die zu den organischen Schadstoffen zählen.

Aus der Gruppe der chlororganischen Verbindungen konnten Vertreter der PCB, HCB, Lindan, Octachlorstyrol, p,p'-DDE, Chlorpyrifos sowie verschiedene chlorierte Phenole und Aniline identifiziert werden.

An bromierten Verbindungen wurden vier- bis zehnfach bromierte Diphenylether, zwei weitere als Flammenschutzmittel verwendete polybromierte Phenylalkylether und Bromocyclen gefunden.

Ferner konnten lineare Alkylbenzole, Nitro- und polycyclische Moschusduftstoffe, organische Phosphorsäureester, Phthalsäureester, Phenol und alkylierte Phenole, darunter insbesondere die 4-Nonylphenole und deren Oligoethoxylate in der Sielhaut identifiziert werden. Seit die hormonähnlichen Wirkungen der PCB, Alkylphenole, Phthalsäureester und des DDE bekannt und auch das erhebliche Bioakkumulationspotential der Moschusduftstoffe publiziert wurden, wurde das Auftreten dieser Chemikalien in der aquatischen Umwelt neu bewertet. Die vorliegenden Befunde dieser Schadstoffe erlangen damit eine besondere, aktuelle Bedeutung.

Obwohl für den Einsatz von PCB, Nitromoschusduftstoffen, Alkylphenolpolyethoxylaten und polybromierte Diphenylethern gesetzliche Regelungen getroffen wurden oder die jeweiligen Industriezweige den Verzicht auf den Einsatz dieser Stoffe erklärten, machen die vorliegenden Ergebnisse deutlich, dass diese Stoffe im Abwasser immer noch enthalten sind. Dies stellt zumindest in Frage, ob die bisherigen Maßnahmen ausreichen und hält die Aktualität dieser Diskussionen aufrecht.

Bei einigen Klassen von Schadstoffen waren die Belastungen relativ gleichbleibend, was auf diffusen oder gleichmäßig verbreiteten Eintrag hinweist. Solche diffuse und damit schwer kontrollierbare Einträge sind für ubiquitär vorkommende Verbindungen, wie die der DDT-Gruppe, sicherlich der dominierende Eintragsmechanismus.

Die vorgelegten Messergebnisse legen jedoch nahe, dass für die meisten anderen Schadstoffklassen lokale Einleitungen den wesentlichen oder zumindest einen nicht zu vernachlässigenden Anteil der Schadstoff-Fachten darstellen. Belegt wird dies durch die um mehrere Größenordnungen schwankenden Schadstoffkonzentrationen in Proben verschiedener Entnahmepunkten. Dies gilt für PCB, PAK und bromierte Flammschutzmittel ebenso wie für bestimmte organische Phosphorsäureester, verschiedene Phthalate und diverse chlorierte Verbindungen. Für die meisten dieser Schadstoffgruppen sind die Einleiter im industriellen Sektor zu suchen.

Das Sorptionsverhalten der "Viel-Komponenten-Matrix" Sielhaut wird durch zahlreiche Faktoren (z.B. Fettgehalt) geprägt. Es zeigte sich, dass bei der Auswertung von Messungen, die Ergebnisse auf den organischen Kohlenstoffgehalt der jeweiligen Sielhautprobe bezogen werden müssen. Nur so konnten die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Sielhäute aus Proben der verschiedenen Entnahmestellen und -zeiten berücksichtigt werden und eine Vergleichbarkeit der Messwerte erreicht werden, wie anhand von Konzentrationsprofilen im Abwasserkanal demonstriert wurde.

Durch Beprobung der mittelstädtischen Abwasserhauptsammler konnte derjenige identifiziert werden, der offensichtlich den Hauptbeitrag zur gefundenen Klärschlammbelastung mit Decabromdiphenylether leistet und damit dessen Quelle zumindest räumlich eingegrenzt werden.

Anhand von Schadstoffprofilen in Nebensammlern eines Industriegebietes konnte beispielhaft die Lokalisierung von punktförmigen Schadstoffeinleitungen demonstriert werden. Erfolgreich verlief auch die Identifizierung eines AOX-Emittenten.

Die Sielhaut erwies sich somit als nutzbare Anreicherungsmatrix sowohl für unpolare als auch polarere Verbindungen wie Phenole bis hin zu Carbonsäuren. Insbesondere Verbindungen, wie z.B. polybromierte Flammschutzmittel, die bisher aufgrund ihrer extremen Wasserunlöslichkeit nicht im Abwasser nachgewiesen werden konnten, können durch das Anreicherungsvermögen der Sielhaut verfolgt werden.

Mit diesen Ergebnissen sind Hinweise gegeben, wie und wo die Belastung der aquatischen Umwelt und des Klärschlammes mit organischen Schadstoffen vermindert werden kann.

Auch wenn für die meisten Schadstoffe keine gesetzlichen Regelungen existieren, sollten sie nach Möglichkeit nicht in die Umwelt gelangen. Bei vielen Verbindungen sind die

Emissionsquellen jedoch nicht oder unzureichend bekannt. Hierfür sind Untersuchungen der jeweiligen einzelnen Stoffe nötig. Die in der Abwasseranalytik verbreiteten Summenparameter, wie TOC, CSB, AOX, MKW helfen hier nicht weiter. Die Aufklärung der Eintragspfade aktueller organischer Schadstoffe und auch solcher Schadstoffe, die erst in Zukunft Aktualität erlangen werden, sind - wie demonstriert wurde - mit Sielhautuntersuchungen möglich.

Ein Vergleich der AOX-Belastung mit der Belastung an PCB und PAK ergab keine Korrelation der Parameter untereinander. Hierbei wurde deutlich, dass die Summe der messbaren halogenierten Verbindungen nur einen marginalen Anteil am AOX-Gesamtgehalt besitzen.

Vorschlag einer Strategie

In nachfolgender Abbildung soll einen Vorschlag zur Ermittlung einer Emissionsquelle gegeben werden.

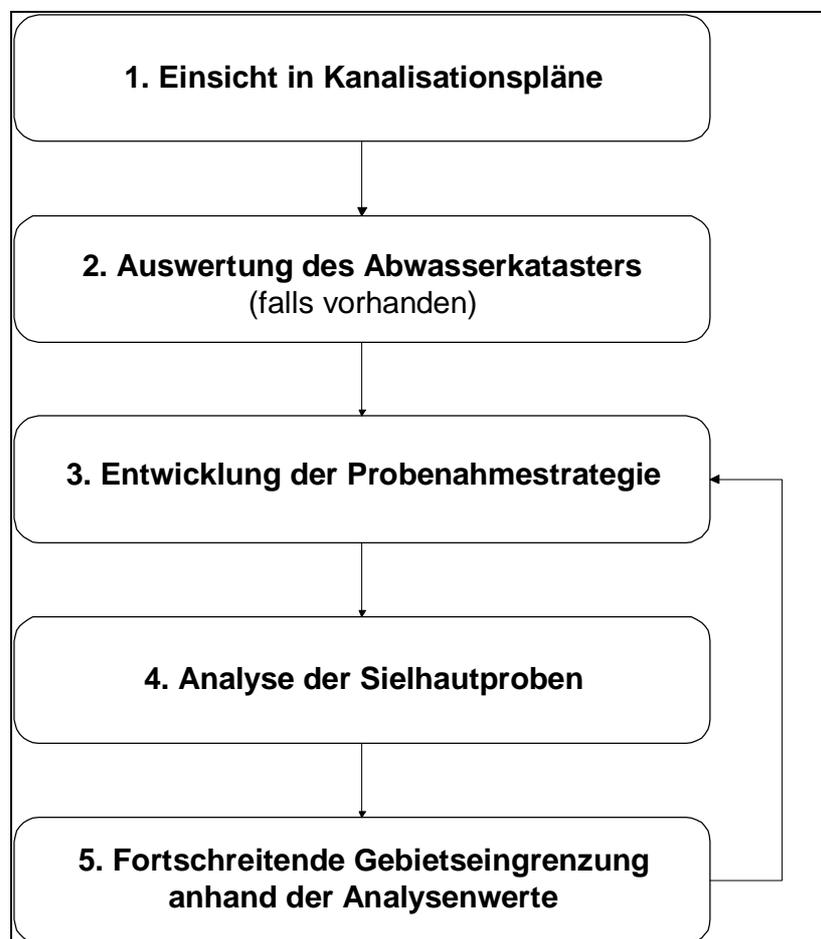


Abbildung 54: Strategievorschlag zur Lokalisation von Emissionsquellen

Literatur

- AHEL M. , GIGER, W. (1985):** Determination of Alkylphenols and Alkylphenol Mono- and Diethoxylates in Environmental Samples by High-Performance Liquid Chromatography, in: Anal. Chem., 57, 1577-1583
- ALBERTI, J. (1984):** Vergleich verschiedener Extraktionsmethoden bei der Untersuchung von Klärschlämmen auf organische Schadstoffe, in: Gewässerschutz Wasser Abwasser, 65, 333-346
- ALTEPETER, B. (1998):** Zuverlässige Ergebnisse in der GPC, in: GIT Spezial Chromatographie, 18. Jhrg., 1/98, S. 43
- ANDERSSON, J. T. UND HOLWITT, U. (1994):** An Advantageous Reagent for the Removal of Elemental Sulfur from Environmental Samples, in: Fresenius Z. Anal. Chem., 350, 474-480
- ANNA, J. ET AL. (1984):** Identifizierung und Bestimmung von organischen Schadstoffen in Klärschlämmen verschiedener Herkunft, in: Gewässerschutz Wasser Abwasser, 65, 315-332
- ANTUSCH, E. ET AL. (1995):** Organische Schadstoffe in der Sielhaut - Sorptionsverhalten, Einflußgrößen und Entwicklung einer praktikablen Analysenmethode, in: Gas Wasser Abwasser, 11, 1010-1016
- AVECES, M. ET AL. (1988):** Analysis of Hydrocarbons in Aquatic Sediments, II. Evaluation of Common Preparative Procedures for Petroleum and Chlorinated Hydrocarbons, in: Journal of Chromatography, 436, 503-509
- BAHADIR, M. (1994):** Organische Abfallanalytik als Screening und auf Einzelstoffe, in: GIT, Fachz. Lab. 4/94, 308-315
- BALLSCHMITER, K.-H. (1992):** Transport und Verleib organischer Verbindungen im globalen Rahmen, in: Angew. Chem., 104, Heft 5, VCH GmbH Weinheim, 501-528
- BALZER, B. ET AL (1992):** PCB-Eintrag durch Öl aus Abwasserbehandlungsanlagen ins Nürnberger Abwasser; Vom Wasser 78 (1992) 165-172
- BAUM, M. ET AL. (1998):** Metabolisierung des polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffs Benzo(c)phenanthren nach Aktivierung durch menschliche Cyt P450-Enzyme, in: Lebensmittelchemie, 52, Heft 2, 53
- BAYER, E. (1995):** Aktuelle Trends in der Chromatographie, in GIT, Fachz. Lab., 1/95, 2-7
- BERATERGREMIIUM UMWELTRELEVANTER ALTSTOFFE (BUA) DER GDCH (1994):** BUA-Stoffbericht 119: Hexachlorbenzol, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim
- BERATERGREMIIUM UMWELTRELEVANTE ALTSTOFFE (BUA) DER GDCH (1988):** BUA-Stoffbericht Nr. 16, 1,3,5,-Trichlorbenzol, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim
- BERATERGREMIIUM UMWELTRELEVANTE ALTSTOFFE (BUA) DER GDCH (1987):** BUA-Stoffbericht Nr. 17, 1,2,4,-Trichlorbenzol, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim
- BERATERGREMIIUM UMWELTRELEVANTE ALTSTOFFE (BUA) DER GDCH (1986):** BUA-Stoffbericht Nr. 4, Di-(2-ethylhexyl)phthalat, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim
- BERTHOLD, A. (1991):** Silica: Backbone Material of Liquid Chromatographic Column Packings, in: J. Chromatogr., 549, 1-28
- BITMAN, J. & CECIL, H. C. (1970):** Estrogenic activity of DDT analogs and polychlorinated biphenyls, in: J. Agric. Food. Chem., 18, 1108-1112

- BLANKENHORN, I. UND HORNING, C. (1992):** Richtlinie zur Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Boden-, Abfall- und Altlastenproben; Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, LfU - PAK 7/92, 1-8
- BÖHM, H. B. (1993):** Analytische Trennmethode zur Bestimmung schwerflüchtiger Schadstoffe in Klärschlämmen, Dissertation an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Technischen Universität Braunschweig
- BORTLISZ, J. (1992):** Analytische Umsetzung der Klärschlammverordnung; Vortragskurzfassungen zur Perkin Elmer-Veranstaltung "Analytische Herausforderung für Wasser, Feststoffe und Luft durch gesetzliche Auflagen", 35-44
- BRENNER, K. S. AND KNIES, H. (1990):** Formation of Polybrominated Dibenzofurans (PBDFs) and Dioxines (PBDDs) during Extrusion Production of a Polybutylene-terephthalate (PBTP)/Glassfibre Resin Blended with Decabromdiphenylether (DBDE)Sb₂O₃; Product and Workplace Analysis, in: Hutzinger O., Fiedler, H. (Hrsg.): Proceedings of Dioxin'90 EPRI-Seminar, Organohalogen Compounds, Vol. 2, 319-324, Ecoinforma Press, Bayreuth
- BRUNN, W. UND SCHUSTER, K. (1996):** Quantitative Bestimmung von PAK in Erdbeeren nach mehrfacher säulenchromatographischer Reinigung der Rohextrakte, in: GIT, Fachz. Lab. 9/96, 849-853
- BRUNNER, H. (1983):** Ein neues Verfahren zur Aufarbeitung pestizid- und PCB-haltiger Umweltproben - Untersuchung von Wiederfindungsraten und Reproduzierbarkeit, in: Diplomarbeit, Universität Tübingen
- CADBURY, D. (1994):** Attacke auf die Manneskraft, in: Manuskript zur BBC-Film-Produktion für die Sendereihe „Abenteuer Wissenschaft“, Sendung vom 06.03.1994, des Süddeutschen Rundfunks Mannheim, Germany
- CALIESCH, A. UND BALSINGER, CH. (1994):** AOX-Bestimmung in Klärschlamm, Sedimenten und Sielhaut: Naßmethode, Korrespondenz Abwasser 41, 1340-1343
- CHIOU, C. T., ET AL. (1982):** Partitioning of organic compounds in octanol-water systems, in: Environ. Sci. Technol. 16, 4-10
- CORLISS, J. (1993):** Pesticide Metabolite linked to Breast Cancer. Journal of the National Cancer Institut, Vol.85, No.8, April 21
- DAGANI, M. J., ET AL. (1985):** Bromine Compounds, in: Gerhartz, W., Yamamoto, Y. S., Campbell, F. T., Pfefferkorn, R., Rounsaville, J. F. (Hrsg.): Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ausgabe, Vol. A 4, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 405-429
- DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (1969-1991):** Methodensammlung zur Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, 6. Lieferung, Verlag Chemie, Weinheim
- DIERSCHKE, M. ET AL. (1994):** Herkunft und Verbleib von organischen Schadstoffen (AOX) in kommunalen Abwasserreinigungsanlagen, Teil 1, Abwassertechnik, 1, 41-44
- DIERSCHKE, M. ET AL. (1994):** Herkunft und Verbleib von organischen Schadstoffen (AOX) in kommunalen Abwasserreinigungsanlagen, Schluß, Abwassertechnik, 2, 64-66
- DIERSCHKE, M. U. STEINMETZ, H. (1992):** Organische Schadstoffe im Kanalnetz und in der Kläranlage, Schriftenreihe des Fachgebietes Siedlungswasserwirtschaft der Universität Kaiserslautern, Nr. 3, 97-119
- DULFER, W. J. AND GOVERS H. A. J. (1995):** Membrane-Water Partitioning of Polychlorinated Biphenyls in Small Unilamellar Vesicles of Four Saturated Phosphatidcholines, in: Environ. Sci. Technol., 25, 2548-2554

- ENDERS, B. UND SCHWEDT, G. (1996):** Mikrowellenunterstützte Extraktion in der Analytik von PCB und PAK aus Böden und Klärschlamm, in: GIT Fachz. Lab 3/96, 172-176
- ESCHKE, H. D. ET AL. (1995):** Untersuchungen zum Vorkommen polycyclischer Moschus-Duftstoffe in verschiedenen Umweltkompartimenten (2. Mitteilung), in: UWSF - Z.Umweltchem. Ökotox. 7 (3) 131-138
- ESCHKE, H. D. ET AL. (1995):** Nachweis und Quantifizierung von polycyclischen Moschus-Duftstoffen mittels Ion-Trap GC/MS/MS in Humanfett und Muttermilch, in: Deutsche Lebensmittel-Rundschau 91., Heft 12, 375-379
- ESCHKE, H. D. ET AL. (1994):** Untersuchungen zum Vorkommen polycyclischer Moschus-Duftstoffe in verschiedenen Umweltkompartimenten - Nachweis und Analytik mit GC/MS in Oberflächen-, Abwässern und Fischen (1. Mitteilung), in: UWSF - Z.Umweltchem. Ökotox. 6 (4) 183-189
- ESCHKE, H. D. ET AL. (1994):** Analytik und Befunde künstlicher Nitromoschus-Substanzen in Oberflächen- und Abwässern sowie Fischen aus dem Einzugsgebiet der Ruhr, in: Vom Wasser, 83, 373-383
- FALTIN, M. ET AL. (1985):** Abwasserüberwachung von Indirekteinleitern und Schadstoffermittlung bei diffusen Quellen zur Verbesserung der Gewässergüte und der Klärschlammverwertung, in: UBA Forschungsbericht 102 06 403
- FACHGRUPPE WASSERCHEMIE DER GDCH (HRSG., 1987):** HOV-Studie - Halogenorganische Verbindungen in Wässern -
- FLIEDER, W. (1991):** Untersuchung des Sorptionsverhaltens polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) an Sichelhaut, Diplomarbeit am ISWW der Universität Karlsruhe
- FREITAG, D. ET AL. (1985):** Environmental Hazard Profile of Organic Chemicals, in Chemosphere, Vol. 14, 1589-1616
- FRIEDE, M. (1996):** Ein Überblick über die biologischen Effekte von Phthalaten, in: Umwelt und Gesundheit 1/96, 18-21
- FRIEGE, H. ET AL. (1989):** Belastung von Klärschlämmen mit organischen Schadstoffen - Untersuchungsergebnisse und Konsequenzen, in: Vom Wasser, 73, 413-427
- FUCHS, S., HARITOPOULOU AND WILHELMI, M. (1996A):** Biofilms in Freshwater Ecosystems and their Use as a Pollutant Monitor, in Wat. Sci. Tech., Vol. 34, 137-140
- FUCHS, S. ET AL. (1996B):** Heavy Metals in Freshwater Ecosystems Introduced by Urban Rainwater Runoff - Monitoring of Suspended Solids, River Sediments and Biofilms -, in: Proceedings of the 7th International Conference on Urban Storm Drainage, Hannover, Germany, 1605-1610
- GEYER, H. J. (1994):** Synthetische Nitromoschus-Duftstoffe und Bromocyclen, Neue Umweltchemikalien in Fischen und Muscheln bzw. Muttermilch und Humanfett; UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 6 (1)
- GIGER, W. (1989):** Organische Verunreinigungen im Klärschlamm: Herkunft und Verhalten in der Umwelt, in: Mitteilungen der EAWAG 28, 8-11
- GLEDHILL, W. (1991):** An aquatic environmental safety assessment of linear Alkylbenzene, Environ. Sci. Technol. 10 169-178
- GOODEFROOT M. ET AL. (1982):** A New Method for the Quantitative Analysis of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls, in: J. High Resolut. Chromatogr. & Chromatogr. Commun., 5, 75-79
- GRIBBLE, G. W. (1994):** The natural production of chlorinated compounds, in: Environ. Sci. Technol. 28, 310A-319A

- GUTEKUNST, B. (1988):** Sielhautuntersuchungen zur Einkreisung schwermetallhaltiger Einleitungen, in: Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft Universität Karlsruhe, Bd. 49
- HAGENDORF, U., KRAFFT, H. (1992):** Gefährdung von Boden und Grundwasser durch undichte Kanäle, in: Schriftenreihe WAR, Bd. 64
- HAHN, J. (1996):** Untersuchungen von Vorkommen von Moschusduftstoffen in Umwelt, Lebensmitteln und Humanmilch, in: Lebensmittelchemie, 50, Heft 4, S. 77
- HAINZL, D. ET AL. (1994):** Isolierung von Einzelsubstanzen für die Toxaphenanalytik, in: GIT, Fachz. Lab., 4/94, 285-294
- HANDBUCH** der Lebensmittelchemie Bd. II/2 Springer Verlag Heidelberg 1967
- HARTMANN, E. UND SCHEERER, B. (1997):** Aufspüren von Dioxineinträgen ins Abwasser durch Sielhautuntersuchungen, in: Korrespondenz Abwasser 44, 848-852
- HELLMANN, H. (1991):** IR-Spektroskopische Analyse der Alkane in Böden, Gewässerschwebstoffen und Sedimenten, in: Z Wasser- Abwasser-Forsch., 24, 226-232
- HENSCHLER D. (HRSG., 1984):** Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, krebserregende PAK, in: Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten. Loseblattausgabe, 10. Lieferung 1984, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim
- HERRMANN, R. UND HAAS, B. (1997):** Entwicklung eines Überwachungssystems von flüchtigen organischen Schadstoffen in kommunalen Entwässerungsleitungen mit Hilfe der Kanalgaskonzentration, in: Endbericht zum Forschungsvorhaben des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF), Förderkennzeichen: 02WU9389/4
- HERRMANN, R. ET AL. (1992):** Charakterisierung und Analyse der Verschmutzung des Niederschlages und des Niederschlagabflusses, in: Schlussbericht Phase I, Teilprojekt 1, der Arbeitsgruppe NIEDERSCHLAG, Universitäres Verbundprojekt des Bundesministers für Forschung und Technologie, Berichtsheft 1, S. 50
- HOFFMANN, H. J., BÜHLER-NEIENS, G., LASCHKA, D. (1988):** AOX in Schlämmen und Sedimenten - Bestimmungsverfahren und Ergebnisse, in: Vom Wasser, 71, 125-134
- HUPPERT, N. WÜRTELE, M., HAHN, H. (1998):** Determination of plasticizer N-Butylbenzenesulfonamide and the pharmaceutical Ibuprofen in wastewater using solid phase microextraction, in: Fresenius J Anal Chem, im Druck
- HOHENDORF, K. (1992):** Umweltschonende Technologien zur Sanierung undichter Abwasserkanäle - Förderschwerpunkt des BMFT - , in: Schriftenreihe WAR, Bd. 64
- JANSSEN, A. ET AL. (1995):** Chromatographische Pestizidbestimmung entsprechend der Trinkwasserverordnung - Teil I: Anreicherung mittels Festphasenextraktion, in: GIT Fachz. Lab. 5/95, 417-424
- JOBST, H. (1987):** Bestimmung von isomeren 4-Nonylphenolen in Böden, in: Fresenius Z. Anal. Chem., 328, 644-647
- KAMPE, W. (1987):** Organische Stoffe in Böden und Pflanzen nach langjährigen, intensiven Klärschlammanwendungen, in: Korrespondenz Abwasser, 34, 820-827
- KARICKOFF, S. W. ET AL. (1979):** Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediment, in: Water Res. Vol 13, 241-248
- KESELING, U. ET AL., (1987):** Einkreisungen unerlaubter Einleitungen im Indirekteinleiterbereich, in: Dokumentation und Schriftenreihe der ATV aus Wissenschaft und Praxis, 141-153

- KLÄRSCHLAMMVERORDNUNG (AbfklärV) vom 15.04.1992**, BGBl. I, 962
- KOCH, M. (1995):** Chlorinated dioxins, furans and PCBs in sewer biofilm: isomer-specific analysis, background levels and source identification, in: Examensarbete (D95-2), Umeå Universitet, Sweden, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, Umeå/Berlin
- KÖHL, W. (1996):** Metabolische Aktivierung methylierter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe durch menschliche Cytochrom P450 Enzyme, in: Lebensmittelchemie, 50, Heft 4, S. 78
- KÖNIG J., ET AL. (1981):** Untersuchung von 135 polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in atmosphärischen Schwebstoffen aus 5 Städten der Bundesrepublik Deutschland. Staub - Reinhaltung der Luft 41, 73-78
- KOINECKE, J. ET AL. (1994):** Investigations on the substitution of dichlormethane in pesticide residue analysis of plant materials, in: Fresenius J. Anal. Chem. 349, 301-305
- KREISLAUFWIRTSCHAFTSGESETZ (1996):** Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen, in BGBl. 1996, S. 1354
- KUMKE, M. U. ET AL. (1995):** Fluoreszenzspektroskopie ind der Umweltanalytik, in: GIT, Fachz. Lab. 2/95,, 112-116
- KYPKE-HUTTER, K., VOGELSANG, J. ET.AL. (1986):** Aufklärung einer Kontamination von Neckarfischen mit Hexachlorbenzol, Octachlorstyrol und Pentachlorbenzol: Entstehung bei einem industriellen Prozeß; I. Verlauf der Kontamination im Oberen Nekar; Z. Lebensm. Unters. Forsch 182: 464-470
- LASCHKA, D. UND TRUMPP, M. (1991):** Sielhautuntersuchungen zur Lokalisierung von AOX-Emittenten im Kanalnetz, in: Korrespondenz Abwasser, 4/91, 38. Jahrgang, 495-496
- LESCHBER, R. ET AL. (1992):** Untersuchung von relevanten organischen Schadstoffen im Klärschlamm, in: Forschungsbericht 103 03521 des Instituts für Wasser- Boden und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Berlin, S. 18
- LESCHBER, R. ET AL. (1990):** Organische Halogenverbindungen im Klärschlamm - Bedeutung für die landwirtschaftliche Schlammverwertung, in: GWA, 112, 551-578
- LESCHBER, R. (1991):** Probleme organischer Schadstoffe im Klärschlamm, in: Korrespondenz Abwasser, 38, 790-801
- LFU (1993):** Stoffbericht HCH; Handbuch Altlasten (ISWW 81 28 9)
- LIDE, D. R. (HRSG.) (1991):** Handbook of Chemistry and Physics, 71st Edition, CRC Press
- LINKERHÄGNER, M. (1996):** Strategien in der Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, in: Lebensmittelchemie, 50, Heft 4, 76-77
- LOPEZ-AVILA, V., YOUNG, R. (1994):** Verschiedene Lösungsmittelgemische ..., in: Anal. Chem., 66, 1097-1106
- MORRISON, R. T., BOYD, R. N. (1986):** Lehrbuch der organischen Chemie, 3. Auflage, VCH, Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim
- NAUMANN, K. (1993):** Chlorchemie der Natur, in: Chemie in unserer Zeit, 27, 33-41
- NEUMAYR, V. (1984):** Zum Problem lokaler und diffuser Grundwasserbeeinträchtigungen durch chlorierte Lösungsmittel aus Abwasserkanalsystemen, in: Korrespondenz Abwasser, 31, 493-498
- NIEßNER, R. (1998):** Zur Analytica 98 - Umweltchemie -, in: Nachr. Chem. Techn. Lab. 46, Nr. 3, 323-328
- NKUSI, G. UND MÜLLER, G. (1994):** Natürliche organische Halogenverbindungen in der Umwelt - Zur Aussagefähigkeit des Summenparameters AOX -, in: GIT, Fachz. Lab. 6/94, 647-649

- PETERS, T. L. (1982):** Comparison of continuous extractors for the extraction and concentration of trace organics from water, in: Anal. Chem., 12, 277-291
- REBMANN, ET AL. (1998):** Polycyclische Moschusverbindungen in Fischen und Humanmilch, in: Lebensmittelchemie, 52, Heft 2, S. 51
- REMMERS, J. C., ET AL. (1990):** Mass Spectral Confirmation of Chlorinated and Brominated Diphenylethers in Human Adipose Tissues, in: Hutzinger, O., Fiedler, H. (Hrsg.): Proceedings of Dioxin'90 EPRI-Seminar, Organohalogen Compounds Vol. 2, Ecoinforma Press, Bayreuth, , 347-350
- RIEGER, R. U. BALLSCHMITER, K. (1993):** Lokalisierung von Polychlordibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen in das Abwassersystem der Stadt Ulm/Neu Ulm, Posterpräsentation der Abt. Analytische Chemie und Umweltchemie der Universität Ulm zur ANAKON '93, Poster T14
- RIMKUS, G.; WOLF, M. (1997):** Nachweis von polycyclischen Moschusduftstoffen in Fisch- und Humanproben, in: Lebensmittelchemie 51, 94-95
- RIMKUS, G. ET A. (1996):** Automatisierung der DFG S19-Methode für die Multirückstandsanalytik in Fischen und anderen fetthaltigen Lebensmitteln, in: Lebensmittelchemie 50, Heft 4, 88-89
- RIMKUS, G.; WOLF, M. (1993):** Rückstände und Verunreinigungen in Fischen aus Aquakultur, 2.Mitteilung: Nachweis von Moschus Xylol und Moschus Keton in Fischen Deutsche Lebensmittelrundschau 6
- RIMKUS, G.; WOLF, M. (1993):** Nachweis von Nitromoschusverbindungen in Frauenmilch und Humanfett, in: Deutsche Lebensmittelrundschau 4
- RIMKUS, G.; WOLF, M. (1992):** Analytik von Bromocyclen-Rückständen in Forellen; Deutsche Lebensmittelrundschau 4
- ROGERS, H. R. ET AL (1989):** The Occurance of Chlobenzenes and Permethrins in Twelve U.K. Sludges, in: Water Research, 23, 840-844
- RUDOLPH, K.U., U. KÖPPKE, K.-E. (1988):** Herkunft und Verbleib von AOX bei der kommunalen Abwasserbehandlung, in: Korrespondenz Abwasser 35, 990-997
- RUHOLL, H. UND SCHWABE, H. U. (1998):** Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in Boden und Wasser mittels der Gaschromatographie, in: GIT Spezial Chromatographie, 1/98, 24-29
- RUMP, H. H. (1981):** Zum Verhalten von Schadstoffen in kommunalen Kläranlagen, in: Forum-Städte-Hygiene, 77-89
- SABLJIC, A. (1987):** On the Prediction of Soil Sorption Coefficients of Organic Pollutants from Molecular Structure: Application of Molecular Topology Model, in: Environ. Sci. Technol. 21, 358-366
- SAUER, J. UND ANTUSCH, E. (1997):** Monitoring lipophiler organischer Schadstoffe im Kanalnetz mittels Sielhautuntersuchungen, in Vom Wasser, 88, 49-69
- SCHÄFER, W. U. ZAHRADNIK, H.P. (1995):** Exposition und Wirkung von Umweltchemikalien in den Forpflanzungsorganen der Frau, in: UBA-Texte 65/95, Fachgespräch-Umweltchemikalien mit endokriner Wirkung, UBA Berlin, 45-56
- SHELLENBERG, K., ET AL. (1984):** Sorption of Chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials, in: Environ. Sci. Technol. 18, 652-657
- SCHLEMITZ, S. UND PFANNHAUSER, W. (1996):** Bestimmung von nitrirten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Lebensmitteln mittels gaschromatographischer Analyse, in: Lebensmittelchemie, 50, Heft 1, 21-22

- SCHMITT, P. UND KETTRUP, A. (1994):** Kapillarelektrophoresis in der Umweltanalytik, in: GIT, Fachz. Lab. 12/94, 1312-1318
- SCHNEIDER, K. (1995):** Untersuchung des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens ausgewählter organischer Schadstoffe im System Siedlungswasser, in: Diplomarbeit am Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe
- SCHÖNBERGER, H. (1990):** Klärschlamm - Kontamination auf Raten. Herausgeber und Verlag: Institut für ökologisches Recycling, Berlin 30
- SCHULZ, S. (1997):** Untersuchungen zur Aufklärung der Bildung von AOX durch Wirkstoffe in Reinigungsmitteln, in: Wasser Abwasser Praxis, 3, 40-44
- SCHULZ, S. (1996):** Untersuchungen zur AOX-Produktion handelsüblicher Haushaltsreiniger, Technischer Bericht zum Forschungsvorhaben des BMBF Nr. 02 WA 9577/1, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Karlsruhe
- SCHWARZENBACH, R. P. ET AL. (1988):** Compound Properties Relevant for Assessing the Environmental Partitioning of Nitrophenols, in: Environ. Sci. Technol., 22, 83-92
- SCHWARZENBACH, R. P., WESTALL, J. (1981):** Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater Laboratory sorption studies -, in: Environ. Sci. Technol. 15, 1360-1367
- SELLSTRÖM, U. ET AL. (1990):** Anthropogenic Brominated Aromatics in the Swedish Environment, in: Hutzinger, O., Fiedler, H. (Hrsg.): Proceedings of Dioxin'90 EPRI-Seminar, Organohalogen Compounds Vol. 2, Ecoinforma Press, Bayreuth, , 357-360
- SPÄTH, R. (1998):** Rolle der extrazellulären polymeren Substanzen in Biofilm und belebtem Schlamm bei der Sorption von Schadstoffen, in: Dissertation an der TU München, Hieronymus Buchreproduktions GmbH, München
- SPECHT, W. ET AL. (1995):** Gas-chromatographic determination of pesticide residues after clean-up by gel-permeation chromatography and mini-silica gel-column chromatography; 6th Communication: Replacement of dichloromethane by ethyl acetate/cyclohexane in liquid-liquid partition and simplified conditions for extraction and liquid-liquid partition, in: Fresenius J. Anal. Chem. 353, 183-190
- SPECHT, W. UND TILLKES, M. (1985):** Gaschromatographische Bestimmung von Rückständen an Pflanzenbehandlungsmitteln nach Clean-up über Gelchromatographie und Mini-Kieselgel-Säulenchromatographie, 5. Mitteilung, in: Fresenius Z Anal Chem 322, 443-455
- SPECHT, W. UND TILLKES, M. (1980):** Gaschromatographische Bestimmung von Rückständen an PSM nach Clean-up über GPC über Mini-Kieselgelsäulenchromatographie; 3. Mitteilung Fresenius Z. Anal. Chem. 301 300-307
- STAHL, E., QUIRIN, K.W., GERARD, D. (1987):** Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination. Springer-Verlag, Berlin
- STEFFENS, G. (1994):** Mitteilung der Bremer Entsorgungsbetriebe, Zeichen ST940503
- STEINHART, H. ET AL. (1993):** Neue analytische Verfahren zur Isolierung und Identifizierung von Mineralölrückständen sowie wichtiger Metaboliten im Boden, in: Weigert, B. (Hrsg.) Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung 4, S. 153, Systemdruck GmbH Berlin
- STETZER (1997):** Interner Bericht der Laborgesellschaft für Umweltschutz LGU mbH, Limbach, Mitteilung vom 19.11.1997
- SUMPTER, J., (1994):** Institute for Biology and Biochemistry , Brunel University: Beitrag in der Sendung "Abenteuer Wissenschaft" des SDR am 6.3.94
- SYHRE, M., ET AL. (1994):** Chlorphenole - Derivatisierung und Bestimmung auf moderne Art, in: GIT Fachz. Lab. 11/94, 1232-1236

- THOMA, H., ET AL. (1987):** Polybrominated Dibenzofurans (PBDF) and Dibenzodioxins (PBDD) from Pyrolysis of Neat Brominated Diphenylethers, Biphenyls and Plastic Mixtures of these Compounds, in: *Chemosphere* 16, 277-285
- THOMA, H. AND HUTZINGER, O. (1987):** Pyrolysis and GC/MS-Analysis of Brominated Flame Retardants in on-line Operation, in: *Chemosphere* 16, 1353-1360
- TONG H.Y., ET AL. (1985):** Identification of Trace Organic Compounds in Dimethylsulphoxid Solution Using High Performance Liquid Chromatography and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. ,in: *J. Chromatogr.* 324, 373-383
- TONG H. Y., KARASEK F. W. (1984):** Quantitation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diesel Exhaust Particulate Matter by High-Performance Liquid Chromatography Fractionation and High Resolution Gas Chromatography, in: *Anal. Chem.* 56, 2129-2134
- TRAUTH, R. (1997):** Lokalisierung von Grundwasserschadstoffquellen in urbanen Räumen, in: *Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft Universität Karlsruhe*, Bd. 83
- TROITZSCH, J. (1990):** Flammschutzmittel, in: Gächter, R., Müller, H. (Hrsg.): *Taschenbuch der Kunststoffadditive*, 3. Ausgabe, 737-777, Carl Hanser Verlag, München-Wien
- ULLMANN (1994):** Encyclopedia of industrial chemistry, Volume A7
- UNGER, K. K. (1990):** Adsorbents in Column Liquid Chromatography - Packings and Stationary Phases in Chromatographic Techniques -, in: *Chromatogr. Sci. Ser.*, 47, 331-470
- VACK, A. (1996):** Östrogene Wirkung von Xenobiotika - Forschungsstand und Konsequenzen für die Bewertung der Umweltrelevanz von Chemikalien -, in: *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.* 8 (4), 221-226
- VOELSKOW, H. (1996):** Vergleichende Bewertung der aquatischen Toxizität und Abbaubarkeit chlororganischer Verbindungen anhand verfügbarer Stoffdaten, in: *AOX-Minderung in Industrieabwässern: Konzepte und ökologische Bewertung - DECHEMA-Fachgespräche Umweltschutz*, Schön & Wetzel GmbH, 60599 Frankfurt, 33-49
- VOGELGESANG, J. (1987):** Limit of Detection and Limit of Determination, Application of Different Statistical Approaches to an Illustrative Example of Residue Analysis, in: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 328, 213-220
- VOGELGESANG, J. ET AL. (1986):** The Origin of a Contamination of Fish from the River Neckar with Hexachlorobenzene, Octachlorostyrene and Pentachlorobenzene: Formation in an Industrial Process - II. The Formation of Contaminants in the Degassing of an Aluminium Foundry with Chlorine, in: *Lebensm. Unters. Forsch.*, 182, 471-474
- WAHLBERG, C. ET AL. (1990):** Determination of Nonylphenol and Nonylphenoethoxylates as their Pentafluorobenzoates in Water, Sewage Sludge and Biota, in: *Chemosphere*, 20, 179-195
- WANG, M. J., JONES, K. C. (1991):** Analysis of Chlorobenzenes in sewage sludge by Capillary Gas Chromatography, in: *Chemosphere*, 23, 677-691
- WARNER, J. S. ET AL. (1980):** Analytical Procedures for Determining Organic Priority Pollutants in Municipal Sludges, in: *Final Report on Contract No. 68-03-2624; Batelle Columbus Laboratories, Columbus, OH; EPA Report 600/2-80-030*, 58p

- WEBER, H. ET AL. (1991):** Erfassung von Emissionen polychlorierter Dibenzofurane und Dibenzo-p-Dioxine durch die Analyse von Sielhäuten, in: Korrespondenz Abwasser 38, 1642-1651
- WEIßER, M. (1992):** Organische Schadstoffe in Klärschlämmen - Screening und Verhalten ausgewählter Verbindungen bei der Schlammbehandlung -, Dissertation an der Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen der Universität Karlsruhe, Verlag Schnelldruck Ernst Grässer, Karlsruhe
- WESTERMANN, B. UND GERHARDS, P. (1995):** Gesetzgebung und Bestimmung von PCB und UGILEC in Altölproben, in: GIT, Fachz. Lab. 1/95, 33-37
- WILHELMI, M. (1996):** Zwischenbericht zum DFG-Forschungsprojekt Ha 679/33-1 - Indikatorfunktion von Biofilmen in Fließgewässern
- WISCHMANN, H. UND STEINHART, H. (1995):** Abbau polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Boden-Kompost-Gemischen und Identifizierung von Oxidationsprodukten, in: Lebensmittelchemie, 49, Heft 5., S. 116
- WITTE, H. ET AL. (1989):** Untersuchung zum Eintrag von organischen Schadstoffen in Boden und Pflanze durch landwirtschaftliche Klärschlammverwertung, in: Forschungsbericht Nr. 103 01 249 im Auftrag des Umweltbundesamtes, Berlin
- WITTER, B. (1995):** Untersuchung organischer Schadstoffe in Auen der mittleren und unteren Elbe unter Anwendung der supercritical fluid extraction, Universität Hamburg, Dissertation
- WOLF, P. UND REIFF, H. (1996):** Wachstum und Abtrag der Sielhaut in Mischwasserkanälen, in: Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg. J. Beichert) - Stoffaustrag aus Kanalisationen - Hydrologie bebauter Gebiete, VCH Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo, 77-86
- ZEIFF, A. (1994):** Schnelle Extraktion organischer Schadstoffe aus festen Umweltproben mittels überkritischem CO₂ (SFE). Diplomarbeit am Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe
- ZVEI (1992),** (Zentralverband Elektrotechnik- und Elektronikindustrie e.V.): Vermeidung flammhemmender Zusätze in Kunststoffen, Frankfurt/Main

Anhang 1

PAK-Ergebnisse

| PAK [µg/g TS] | SH1 | SH2 | SH3 | SH4 | SH5 | KS1 | KS2 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Naphthalin | 0,102 | 0,036 | 0,022 | 0,010 | 0,013 | 0,010 | 0,053 |
| Acenaphthylen | 0,001 | 0,002 | 0,003 | 0,002 | 0,001 | 0,001 | 0,006 |
| Acenaphthen | 0,024 | 0,013 | 0,013 | 0,020 | 0,009 | 0,011 | 0,108 |
| Fluoren | 0,047 | 0,031 | 0,020 | 0,031 | 0,021 | 0,032 | 0,168 |
| Phenanthren | 0,443 | 0,216 | 0,251 | 0,273 | 0,234 | 0,173 | 0,769 |
| Anthracen | 0,073 | 0,026 | 0,017 | 0,027 | 0,019 | 0,027 | 0,092 |
| Fluoranthren | 0,643 | 0,585 | 0,663 | 0,535 | 0,324 | 0,451 | 0,978 |
| Pyren | 0,495 | 0,392 | 0,486 | 0,395 | 0,214 | 0,368 | 0,849 |
| Benzo[a]anthracen | 0,215 | 0,148 | 0,293 | 0,267 | 0,124 | 0,168 | 0,387 |
| Chrysen | 0,316 | 0,244 | 0,852 | 0,282 | 0,151 | 0,220 | 0,552 |
| Benzo[b+j+k]fluoranthren | 0,430 | 0,380 | 2,077 | 0,574 | 0,236 | 0,350 | 0,992 |
| Benzo[a]pyren | 0,184 | 0,150 | 0,536 | 0,219 | 0,083 | 0,153 | 0,483 |
| Indeno[1,2,3-cd]pyren | 0,190 | 0,159 | 1,086 | 0,262 | 0,105 | 0,121 | 0,393 |
| Dibenzo[a,h]anthracen | 0,032 | 0,038 | 0,241 | 0,038 | 0,000 | 0,026 | 0,083 |
| Benzo[g,h,i]perylen | 0,186 | 0,158 | 0,848 | 0,211 | 0,103 | 0,124 | 0,437 |
| Coronen | 0,093 | 0,067 | 0,420 | 0,045 | 0,030 | 0,028 | 0,137 |
| Summe 16 EPA´s | 3,380 | 2,578 | 7,408 | 3,145 | 1,637 | 2,235 | 6,349 |
| WFR (INS) [%] | | | 47,9 | 66,2 | 65,8 | 13,0 | 41,4 |

| PAK [µg/g TS] | Et1 | Et2 | Et3 | Et4 | Et5 | Et6 | Et7 |
|--------------------------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Naphthalin | 0,008 | 2,139 | n.n. | 0,016 | n.n. | 0,037 | 0,044 |
| Acenaphthylen | 0,003 | n.n. | n.n. | 0,008 | n.n. | 0,008 | 0,012 |
| Acenaphthen | 0,027 | n.n. | 0,084 | 0,029 | 0,049 | 0,032 | 0,030 |
| Fluoren | 0,099 | 0,048 | 0,237 | 0,100 | 0,113 | 0,048 | 0,062 |
| Phenanthren | 1,720 | 0,582 | 1,697 | 1,683 | 1,057 | 1,228 | 0,913 |
| Anthracen | 1,250 | 0,126 | 0,091 | 0,620 | 0,130 | 0,081 | 0,062 |
| Fluoranthren | 2,809 | 1,391 | 1,611 | 3,682 | 2,290 | 5,120 | 2,002 |
| Pyren | 1,995 | 1,325 | 1,605 | 2,711 | 1,655 | 4,830 | 1,567 |
| Benzo[a]anthracen | 1,548 | 0,855 | 0,300 | 2,173 | 0,914 | 2,401 | 0,718 |
| Chrysen | 1,915 | 1,141 | 0,529 | 2,516 | 1,510 | 4,024 | 1,072 |
| Benzo[b+j+k]fluoranthren | 4,887 | 2,868 | 0,730 | 6,273 | 3,857 | 8,792 | 2,105 |
| Benzo[a]pyren | 1,454 | 0,573 | 0,127 | 1,610 | 0,657 | 3,248 | 0,874 |
| Indeno[1,2,3-cd]pyren | 1,084 | 0,530 | 0,138 | 1,309 | 0,666 | 4,841 | 1,164 |
| Dibenzo[a,h]anthracen | 0,155 | 0,096 | 0,017 | 0,294 | 0,096 | 0,634 | 0,182 |
| Benzo[g,h,i]perylen | 0,892 | 0,691 | 0,345 | 1,220 | 0,568 | 4,042 | 0,945 |
| Coronen | 0,148 | 0,318 | 0,084 | 0,402 | 0,108 | 1,222 | 0,420 |
| Summe 16 EPA´s | 19,848 | 12,366 | 7,512 | 24,245 | 13,562 | 39,364 | 11,754 |
| WFR (INS) [%] | 76,2 | 78,7 | 79,5 | 87,2 | 52,5 | 100,2 | 81,9 |

| PAK [µg/g TS] | Et8 | Et9 | Et10 | Et11 | Et12 | Et13 | Et14 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| Naphthalin | 0,030 | 0,031 | 0,000 | 0,017 | 0,014 | 0,032 | 0,078 |
| Acenaphthylen | 0,015 | 0,014 | 0,000 | 0,008 | 0,072 | 0,000 | 0,007 |
| Acenaphthen | 0,018 | 0,010 | 0,025 | 0,023 | 0,475 | 0,068 | 0,074 |
| Fluoren | 0,025 | 0,023 | 0,038 | 0,033 | 0,694 | 0,145 | 0,085 |
| Phenanthren | 0,520 | 0,425 | 0,096 | 0,489 | 8,317 | 1,154 | 1,712 |
| Anthracen | 0,053 | 0,044 | 0,000 | 0,054 | 0,791 | 0,068 | 0,132 |
| Fluoranthen | 1,343 | 1,212 | 0,094 | 1,250 | 12,310 | 2,374 | 4,769 |
| Pyren | 1,201 | 1,103 | 0,082 | 1,085 | 8,985 | 1,702 | 3,370 |
| Benzo[a]anthracen | 0,510 | 0,502 | 0,056 | 0,477 | 4,365 | 0,867 | 1,431 |
| Chrysen | 1,088 | 0,938 | 0,128 | 0,938 | 6,048 | 1,354 | 2,734 |
| Benzo[b+j+k]fluoranthen | 1,718 | 1,596 | 0,087 | 1,811 | 9,513 | 2,499 | 6,492 |
| Benzo[a]pyren | 0,566 | 0,542 | 0,042 | 0,588 | 3,806 | 0,901 | 1,835 |
| Indeno[1,2,3-cd]pyren | 0,640 | 0,642 | 0,000 | 0,778 | 2,937 | 0,946 | 1,716 |
| Dibenzo[a,h]anthracen | 0,155 | 0,165 | 0,000 | 0,116 | 0,440 | 0,186 | 0,261 |
| Benzo[g,h,i]perylene | 0,750 | 0,701 | 0,026 | 1,125 | 2,993 | 0,830 | 1,640 |
| Coronen | 0,246 | 0,199 | 0,000 | 0,687 | 0,564 | 0,183 | 0,442 |
| Summe 16 EPA's | 8,634 | 7,949 | 0,674 | 8,793 | 61,760 | 13,125 | 26,335 |
| WFR (INS) [%] | 66,2 | 73,8 | 70,5 | 64,5 | 72,6 | 73,4 | 79,1 |

| PAK [µg/g TS] | Et15 | Et16 |
|-------------------------|--------|-------|
| Naphthalin | 0,051 | 0,082 |
| Acenaphthylen | 0,008 | 0,014 |
| Acenaphthen | 0,020 | 0,039 |
| Fluoren | 0,029 | 0,029 |
| Phenanthren | 0,444 | 0,354 |
| Anthracen | 0,027 | 0,030 |
| Fluoranthen | 1,619 | 0,824 |
| Pyren | 1,397 | 0,587 |
| Benzo[a]anthracen | 0,477 | 0,332 |
| Chrysen | 1,371 | 0,540 |
| Benzo[b+j+k]fluoranthen | 4,819 | 0,789 |
| Benzo[a]pyren | 0,971 | 0,293 |
| Indeno[1,2,3-cd]pyren | 1,038 | 0,241 |
| Dibenzo[a,h]anthracen | 0,190 | 0,046 |
| Benzo[g,h,i]perylene | 1,110 | 0,310 |
| Coronen | 0,221 | 0,072 |
| Summe 16 EPA's | 13,570 | 4,507 |
| WFR (INS) [%] | 43,6 | 75,8 |

Anhang 2

PAK-Ergebnisse (relativ zu Fluoranthen = 1,0)

| PAK [$\mu\text{g/g TS}$] | SH1 | SH2 | SH3 | SH4 | SH5 | KS1 | KS2 |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Naphthalin | 0,16 | 0,06 | 0,03 | 0,02 | 0,04 | 0,02 | 0,05 |
| Acenaphthylen | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 |
| Acenaphthen | 0,04 | 0,02 | 0,02 | 0,04 | 0,03 | 0,02 | 0,11 |
| Fluoren | 0,07 | 0,05 | 0,03 | 0,06 | 0,06 | 0,07 | 0,17 |
| Phenanthren | 0,69 | 0,37 | 0,38 | 0,51 | 0,72 | 0,38 | 0,79 |
| Anthracen | 0,11 | 0,05 | 0,03 | 0,05 | 0,06 | 0,06 | 0,09 |
| Fluoranthen | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| Pyren | 0,77 | 0,67 | 0,73 | 0,74 | 0,66 | 0,81 | 0,87 |
| Benzo[a]anthracen | 0,33 | 0,25 | 0,44 | 0,50 | 0,38 | 0,37 | 0,40 |
| Chrysen | 0,49 | 0,42 | 1,29 | 0,53 | 0,47 | 0,49 | 0,56 |
| Benzo[b+j+k]fluoranthen | 0,67 | 0,65 | 3,13 | 1,07 | 0,73 | 0,78 | 1,01 |
| Benzo[a]pyren | 0,29 | 0,26 | 0,81 | 0,41 | 0,26 | 0,34 | 0,49 |
| Indeno[1,2,3-cd]pyren | 0,30 | 0,27 | 1,64 | 0,49 | 0,32 | 0,27 | 0,40 |
| Dibenzo[a,h]anthracen | 0,05 | 0,06 | 0,36 | 0,07 | 0,00 | 0,06 | 0,09 |
| Benzo[g,h,i]perylene | 0,29 | 0,27 | 1,28 | 0,39 | 0,32 | 0,27 | 0,45 |
| Coronen | 0,14 | 0,12 | 0,63 | 0,08 | 0,09 | 0,06 | 0,14 |

| PAK [$\mu\text{g/g TS}$] | Et1 | Et2 | Et3 | Et4 | Et5 | Et6 | Et7 |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Naphthalin | 0,00 | 1,54 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,02 |
| Acenaphthylen | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 |
| Acenaphthen | 0,01 | 0,00 | 0,05 | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,02 |
| Fluoren | 0,04 | 0,03 | 0,15 | 0,03 | 0,05 | 0,01 | 0,03 |
| Phenanthren | 0,61 | 0,42 | 1,05 | 0,46 | 0,46 | 0,24 | 0,46 |
| Anthracen | 0,45 | 0,09 | 0,06 | 0,17 | 0,06 | 0,02 | 0,03 |
| Fluoranthen | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| Pyren | 0,71 | 0,95 | 1,00 | 0,74 | 0,72 | 0,94 | 0,78 |
| Benzo[a]anthracen | 0,55 | 0,61 | 0,19 | 0,59 | 0,40 | 0,47 | 0,36 |
| Chrysen | 0,68 | 0,82 | 0,33 | 0,68 | 0,66 | 0,79 | 0,54 |
| Benzo[b+j+k]fluoranthen | 1,74 | 2,06 | 0,45 | 1,70 | 1,68 | 1,72 | 1,05 |
| Benzo[a]pyren | 0,52 | 0,41 | 0,08 | 0,44 | 0,29 | 0,63 | 0,44 |
| Indeno[1,2,3-cd]pyren | 0,39 | 0,38 | 0,09 | 0,36 | 0,29 | 0,95 | 0,58 |
| Dibenzo[a,h]anthracen | 0,06 | 0,07 | 0,01 | 0,08 | 0,04 | 0,12 | 0,09 |
| Benzo[g,h,i]perylene | 0,32 | 0,50 | 0,21 | 0,33 | 0,25 | 0,79 | 0,47 |
| Coronen | 0,05 | 0,23 | 0,05 | 0,11 | 0,05 | 0,24 | 0,21 |

| PAK [µg/g TS] | Et8 | Et9 | Et11 | Et12 | Et13 | Et14 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Naphthalin | 0,02 | 0,03 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,02 |
| Acenaphthylen | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,00 |
| Acenaphthen | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,04 | 0,03 | 0,02 |
| Fluoren | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,06 | 0,06 | 0,02 |
| Phenanthren | 0,39 | 0,35 | 0,39 | 0,68 | 0,49 | 0,36 |
| Anthracen | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,06 | 0,03 | 0,03 |
| Fluoranthen | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| Pyren | 0,89 | 0,91 | 0,87 | 0,73 | 0,72 | 0,71 |
| Benzo[a]anthracen | 0,38 | 0,41 | 0,38 | 0,35 | 0,37 | 0,30 |
| Chrysen | 0,81 | 0,77 | 0,75 | 0,49 | 0,57 | 0,57 |
| Benzo[b+j+k]fluoranthen | 1,28 | 1,32 | 1,45 | 0,77 | 1,05 | 1,36 |
| Benzo[a]pyren | 0,42 | 0,45 | 0,47 | 0,31 | 0,38 | 0,38 |
| Indeno[1,2,3-cd]pyren | 0,48 | 0,53 | 0,62 | 0,24 | 0,40 | 0,36 |
| Dibenzo[a,h]anthracen | 0,12 | 0,14 | 0,09 | 0,04 | 0,08 | 0,05 |
| Benzo[g,h,i]perylene | 0,56 | 0,58 | 0,90 | 0,24 | 0,35 | 0,34 |
| Coronen | 0,18 | 0,16 | 0,55 | 0,05 | 0,08 | 0,09 |

| PAK [µg/g TS] | Et15 | Et16 |
|-------------------------|------|------|
| Naphthalin | 0,03 | 0,10 |
| Acenaphthylen | 0,01 | 0,02 |
| Acenaphthen | 0,01 | 0,05 |
| Fluoren | 0,02 | 0,03 |
| Phenanthren | 0,27 | 0,43 |
| Anthracen | 0,02 | 0,04 |
| Fluoranthen | 1,00 | 1,00 |
| Pyren | 0,86 | 0,71 |
| Benzo[a]anthracen | 0,29 | 0,40 |
| Chrysen | 0,85 | 0,66 |
| Benzo[b+j+k]fluoranthen | 2,98 | 0,96 |
| Benzo[a]pyren | 0,60 | 0,36 |
| Indeno[1,2,3-cd]pyren | 0,64 | 0,29 |
| Dibenzo[a,h]anthracen | 0,12 | 0,06 |
| Benzo[g,h,i]perylene | 0,69 | 0,38 |
| Coronen | 0,14 | 0,09 |