

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 298 33 757
UBA-FB 000495



**Untersuchung von
Klärschlamm auf
ausgewählte Schadstoffe
und ihr Verhalten bei der
landwirtschaftlichen
Klärschlammverwertung**

VON

Dr. Edmund Hartmann*

Wolf-Anno Bischoff**

Prof. Dr. Martin Kaupenjohann***

* wave GmbH Umweltlabor

** Gutachterbüro TerrAquat

*** Universität Hohenheim,

Institut für Bodenkunde und Standortlehre

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese TEXTE-Veröffentlichung kann bezogen werden bei
Vorauszahlung von 10,00 €
durch Post- bzw. Banküberweisung,
Verrechnungsscheck oder Zahlkarte auf das

Konto Nummer 432 765-104 bei der
Postbank Berlin (BLZ 10010010)
Fa. Werbung und Vertrieb,
Wolframstraße 95-96,
12105 Berlin

Parallel zur Überweisung richten Sie bitte
eine schriftliche Bestellung mit Nennung
der **Texte-Nummer** sowie des **Namens**
und der **Anschrift des Bestellers** an die
Firma Werbung und Vertrieb.

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr
für die Richtigkeit, die Genauigkeit und
Vollständigkeit der Angaben sowie für
die Beachtung privater Rechte Dritter.
Die in der Studie geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen des
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
14191 Berlin
Tel.: 030/8903-0
Telex: 183 756
Telefax: 030/8903 2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet II 4.1
Dr. Claus Gerhard Bannick (II 4.1)
Rita Boje-Haderer (I 1.4)
Prof. Dr. Dr. Konstantin Terytze (II 4.1)
Dr. Ines Vogel (II 4.1)

Berlin, Juni 2004

Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA-FB:	2.	3.
4. Titel des Berichts Untersuchung von Klärschlamm auf ausgewählte Schadstoffe und ihr Verhalten bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Hartmann Edmund, Bischoff Wolf-Anno, Kaupenjohann Martin, Mitarbeiter: Bundschuh Rainer, Köhler Stefan, Schmidt Birgit, Kleiner Mario, Schraitle Thomas		8. Abschlussdatum 31.12.2001
		9. Veröffentlichungsdatum
6. Durchführende Institution wave GmbH, (ehemals vedewa r.V.) Umweltlabor Haußmannstraße 103 B, 70188 Stuttgart Gutachterbüro TerrAquat, Schilfweg 8, 70599 Stuttgart Institut für Bodenkunde; Universität Hohenheim Emil-Wolff-Str. 27, 70599 Stuttgart		10. UFOPLAN-Nr. 298 33757
		11. Seitenzahl 228
7. Fördernde Institution Umweltbundesamt, Bismarckplatz 1, 14193 Berlin		12. Literaturangaben 267
		13. Tabellen und Diagramme 59
15. Zusätzliche Angaben		14. Abbildungen 44
16. Kurzfassung		
<p>Im vorliegenden Forschungsbericht wurden 50 für die Landwirtschaft geeignete Klärschlämme aus ganz Deutschland auf die nicht in der Klärschlammverordnung geregelten Stoffe Organozinnverbindungen, Mineralölkohlenwasserstoffe, Tenside LAS und Nonylphenol sowie Chlorparaffine untersucht und unter verschiedenen Gesichtspunkten ausgewertet. Die Analyse der Mineralölkohlenwasserstoffe erfolgte unter Anwendung der gaschromato-grafischen Methode, die auf dem DIN-Entwurf H 53 basiert. Die Analysendaten wurden hinsichtlich Kläranlagengröße, Auslastung, verwendeter Reinigungs- und Schlammbehandlungsverfahren sowie hinsichtlich Einleiterabhängigkeit ausgewertet.</p> <p>Im Kanalnetz von 2 ausgewählten Kläranlagen wurden Sielhautproben entnommen und auf Organozinnverbindungen analysiert. Dabei wurde die Abhängigkeit von häuslichen oder bestimmten industriellen und gewerblichen Einleitern untersucht.</p> <p>Im zweiten Teil des Forschungsvorhabens wurde mit Säulenversuchen im Labor und Feldversuchen die Auswirkung der Klärschlammausbringung in die Landwirtschaft am Beispiel der Organozinnverbindungen und der Mineralölkohlenwasserstoffe untersucht. Zur Durchführung der Säulenversuche wurden auf zwei ausgewählten Standorten mit lehmigen und sandigen Böden ungestörte Bodensäulen entnommen, mit Nassschlamm einer ausgewählten Anlage versetzt und unter definierten Bedingungen beregnet. Parallel hierzu wurden die ausgewählten Flächen mit der maximal zulässigen Klärschlammmenge beschlammte und mit Karotten bepflanzt. Nach einer Vegetationsperiode wurden die Karotten geerntet, die vor der Klärschlammdüngung in den Boden eingebrachten Adsorptionskörper sowie verschiedene Bodenproben entnommen und auf die ausgewählten Parameter analysiert. Es ist nach den vorliegenden Untersuchungen bei den Organozinnverbindungen eine Verlagerung der Stoffe aus dem Klärschlamm in tiefere Bodenschichten festzustellen, während dies für die Mineralölkohlenwasserstoffe nicht gezeigt werden konnte.</p>		
17. Schlagwörter Klärschlamm, landwirtschaftliche Klärschlammverwertung, organische Spurenstoffe, Feldversuche, Säulenversuche, Boden, Schadstofftransfer		
18. Preis	19.	20.

Document Control Sheet

1. Report No. UBA-FB:	2.	3.
4. Report Title Examination of Sewage Sludge for Specific Organic Pollutants and Their Effect on the Agriculture Usage of Sewage Sludge		
5. Author(s), Family Name(s), First Name(s) Hartmann Edmund, Bischoff Wolf-Anno, Kaupenjohann Martin, Co-workers: Bundschuh Rainer, Köhler Stefan, Schmidt Birgit, Kleiner Mario, Schraitle Thomas	8. Report Date 31.12.2001	
	9. Publication Date	
6. Performing organisation (Name, Adress) wave GmbH, (former vedewa r.V.) Umweltlabor Haußmannstraße 103 B, 70188 Stuttgart Gutachterbüro TerrAquat, Schilfweg 8, 70599 Stuttgart Institut für Bodenkunde; Universität Hohenheim Emil-Wolff-Str. 27, 70599 Stuttgart	10. UFOPLAN – Ref. No. 298 33757	
	11. No. of Pages 228	
7. Sponsoring agency (Name, Adress) Umweltbundesamt, Bismarckplatz 1, 14193 Berlin	12. No. of References 267	
	13. No. of Tables 59	
15. Supplementary Notes	14. No. of Figures 44	
16. Abstract In this research report, 50 different kinds of sewage sludges appropriate for the utilization in agriculture were tested for the organic pollutants that are not regulated in the official sewage sludge directive: organo tin compounds, mineral oil hydrocarbons, the tensides LAS and non-lyphenol, as well as chlorinated paraffins. The analysis of mineral oil hydrocarbons was performed using the gaschromatografic method, which is based on DIN-proposal H 53. The analysis data was evaluated according to the size of the waste water treatment plant, its degree of usage to full capacity, the employed cleaning and sewage treatment methods and the industrial discharges. Investigations of sewer slime were conducted in the duct systems of two selected waste water treatment plants and tested for organo tin compounds. The dependency from domestic as well as from certain industrial and commercial sources was examined. In the second part of this research project, organo tin compounds and mineral oil hydrocarbons were tested in field trials and laboratory column experiments for the effects of the distribution of sewage sludge into agriculture. For the column experiments, ground soil samples were taken from two selected areas with muddy and sandy ground. The samples were then compounded with wet sludge and exposed to rain under strictly defined conditions. At the same time, the selected areas were exposed to the maximum amount of sewage sludge permitted and then planted with carrots. After a vegetation period, the carrots were harvested, adsorption bodies (SIA-system-method) were brought into the soil before the sewage sludge fertilization was examined, and several soil samples were taken and analysed for the selected parameters. In these examinations, a minor shift of organo tin compounds from the sewage sludge deeper into the ground can be detected and a shift of mineral oil hydrocarbons cannot be detected.		
17. Keywords Sewage sludge, agricultural sewage sludge utilization, organic trace substances, field trials, column experiments, soil, pollutant transfer.		
18. Price	19.	20.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	ZIELSTELLUNG DES FORSCHUNGSVORHABENS	1
1.1.1	<i>Gliederung des Forschungsvorhabens</i>	2
1.2	PROBLEMATIK DER KLÄRSCHLAMMENTSORGUNG	2
1.3	LANDWIRTSCHAFTLICHE KLÄRSCHLAMMVERWERTUNG	4
1.4	RECHTLICHE GRUNDLAGEN	5
1.4.1	<i>EU-Richtlinie zur Klärschlammverwertung</i>	6
1.5	ORGANISCHE STOFFE IN KLÄRSCHLÄMMEN	8
2	BESCHREIBUNG DER UNTERSUCHTEN STOFFKLASSEN	11
2.1	ORGANISCHE ZINNVERBINDUNGEN	11
2.1.1	<i>Produktion und Verwendung</i>	11
2.1.2	<i>Verhalten von Organozinnverbindungen in Böden</i>	13
2.1.2.1	Stoffbindung und Transport in Böden	15
2.1.2.2	Gehalte im Boden	23
2.1.3	<i>Umweltverhalten der Organozinnverbindungen</i>	25
2.1.3.1	Toxizität	25
2.1.3.2	Bioverfügbarkeit	27
2.1.3.3	Metabolismus und Abbau	28
2.1.3.4	Persistenz	30
2.2	MINERALÖLKOHLENWASSERSTOFFE (MKW)	31
2.2.1	<i>Produktion und Verwendung</i>	32
2.2.2	<i>Verhalten von Mineralölkohlenwasserstoffen in Böden</i>	34
2.2.2.1	Bodenverhalten	36
2.2.2.2	Gehalte im Boden	38
2.2.2.3	Richt-/Grenzwerte in Böden und Wässern	40
2.2.3	<i>Umweltverhalten der Mineralölkohlenwasserstoffe</i>	41
2.2.3.1	Toxizität	41
2.2.3.2	Bioverfügbarkeit	42
2.2.3.3	Abbau: Bioremediation	43
2.3	TENSIDE (LINEARE ALKYL BENZOLSULFONATE, NONYLPHENOL)	48
2.3.1	<i>Produktion und Verwendung</i>	49
2.3.2	<i>Umweltverhalten</i>	52
2.3.2.1	LAS	53
2.3.2.2	Nonylphenoethoxylate/Nonylphenol	55
2.4	CHLORPARAFFINE	58
2.4.1	<i>Produktion und Verwendung</i>	59
2.4.2	<i>Umweltverhalten</i>	60

3	BESCHREIBUNG DER ANALYSENVERFAHREN	62
3.1	ZINNORGANISCHE VERBINDUNGEN.....	62
3.1.1	<i>Klärschlammuntersuchungen</i>	<i>63</i>
3.1.2	<i>Boden-/Adsorber-/Sielhautuntersuchungen</i>	<i>65</i>
3.1.3	<i>Eluat-/Sickerwasseruntersuchungen</i>	<i>67</i>
3.2	MINERALÖLKOHLENWASSERSTOFFE.....	69
3.2.1	<i>Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Feststoffproben</i>	<i>70</i>
3.2.2	<i>Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Wasserproben.....</i>	<i>72</i>
3.3	LINEARE ALKYBENZOLSULFONATE, NONYLPHENOL	73
3.4	CHLORPARAFFINE	74
3.4.1	<i>Methodenentwicklung.....</i>	<i>74</i>
4	KLÄRSCHLAMMUNTERSUCHUNGEN	77
4.1	AUSWAHL DER KLÄRANLAGEN	77
4.2	ALLGEMEINE STATISTISCHE DATEN ZU DEN AUSGEWÄHLTEN KLÄRANLAGEN.....	78
4.2.1	<i>Regionale Verteilung der ausgewählten Kläranlagen</i>	<i>82</i>
4.2.2	<i>Verteilung der ausgewählten Kläranlagen nach Größenklassen</i>	<i>84</i>
4.2.3	<i>Auslastung der Kläranlagen</i>	<i>86</i>
4.2.4	<i>Verwertung der Klärschlämme</i>	<i>87</i>
4.3	PROBENNAHME.....	88
4.4	ERGEBNISSE.....	88
4.4.1	<i>Zinnorganische Verbindungen.....</i>	<i>89</i>
4.4.2	<i>Mineralölkohlenwasserstoffe</i>	<i>95</i>
4.4.3	<i>LAS/Nonylphenol.....</i>	<i>99</i>
4.4.4	<i>Chlorparaffine</i>	<i>105</i>
4.4.5	<i>Kläranlage 51.....</i>	<i>106</i>
4.5	ZUSAMMENFASSUNG.....	106
5	SIELHAUTUNTERSUCHUNGEN	109
5.1	SIELHÄUTE	110
5.2	BESCHREIBUNG DER PROBENNAHMETECHNIKEN.....	111
5.2.1	<i>Herkömmliche Probennahme „Kratzproben“.....</i>	<i>111</i>
5.2.2	<i>Probennahme unter Verwendung von SAF-Körpern.....</i>	<i>111</i>
5.3	AUSWAHL DER PROBENNAHMESTELLEN	113
5.3.1	<i>Beschreibung der Einleiterstruktur in Kläranlage A.....</i>	<i>113</i>
5.3.2	<i>Beschreibung der Einleiterstruktur in Kläranlage B.....</i>	<i>115</i>
5.4	ERGEBNISSE DER SIELHAUTUNTERSUCHUNGEN	117
5.4.1	<i>Sielhautuntersuchungen der Kläranlage A.....</i>	<i>120</i>
5.4.2	<i>Sielhautuntersuchungen der Kläranlage B.....</i>	<i>121</i>
5.4.3	<i>Bewertung der Sielhautuntersuchungen</i>	<i>123</i>

6	SÄULENVERSUCHE	128
6.1	MATERIAL UND METHODEN.....	130
6.1.1	<i>Stoffe</i>	130
6.1.2	<i>Böden</i>	131
6.1.3	<i>Säulenanlage</i>	131
6.1.4	<i>Versuchsdurchführung</i>	133
6.1.4.1	Probennahme Feld	133
6.1.4.2	Anfangsbedingungen	134
6.1.4.3	Zeitlicher Ablauf	135
6.1.4.4	Wasserbilanz	136
6.1.4.5	Probennahme und Konservierung	136
6.1.5	<i>Analytik</i>	137
6.1.5.1	Charakterisierung der Bodenlösung.....	137
6.1.5.2	Bromidmessung	137
6.2	ERGEBNISSE.....	137
6.2.1	<i>Transporteigenschaften der Böden</i>	137
6.2.2	<i>Bodenlösung</i>	142
6.2.3	<i>Zinnorganika und Mineralölkohlenwasserstoffe</i>	144
6.3	DISKUSSION UND BEWERTUNG	146
7	FELDVERSUCHE	152
7.1	MATERIAL UND METHODEN.....	153
7.1.1	<i>Stoffe</i>	153
7.1.2	<i>Standorte</i>	153
7.1.3	<i>Böden</i>	154
7.1.4	<i>Pflanzen</i>	155
7.1.5	<i>Anlage Feldversuch</i>	156
7.1.6	<i>Probennahme Boden und Pflanze</i>	157
7.1.7	<i>Probennahme Sickerwasser</i>	158
7.2	ERGEBNISSE.....	162
7.2.1	<i>Böden</i>	162
7.2.2	<i>Pflanzen</i>	162
7.2.3	<i>Sickerwasser</i>	167
7.3	DISKUSSION UND BEWERTUNG	168
7.4	ZUSAMMENFASSUNG BODENUNTERSUCHUNGEN.....	171
7.5	AUSBLICK	173

8	ZUSAMMENFASSUNG (DEUTSCHE VERSION).....	175
8	SUMMARY (ENGLISH VERSION)	184
	LITERATURVERZEICHNIS.....	194
ANLAGE 1	ANSCHREIBEN AN DIE BETEILIGTEN KLÄRANLAGEN UND FRAGEBOGEN..	223
ANLAGE 2	ANLALYSENERGEBNISSE KLÄRSCHLAMMUNTERSUCHUNGEN.....	231

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

ABBILDUNG 1: ENTSORGUNGSWEGE FÜR KLÄRSCHLAMM 1996.....	3
ABBILDUNG 2: ANWENDUNGSBEREICHE VON ORGANOZINNVERBINDUNGEN IN EUROPA MIT GESCHÄTZTER PROZENTUALER VERTEILUNG	12
ABBILDUNG 3: ANALYSENSCHEMA ZUR BESTIMMUNG VON ORGANISCHEN ZINNNVERBINDUNGEN IN KLÄRSCHLÄMMEN - IN ANLEHNUNG AN DIN 38407-13.....	64
ABBILDUNG 4: ANALYSENSCHEMA ZUR BESTIMMUNG VON ORGANISCHEN ZINNVERBINDUNGEN IN BODEN- /ADSORBER-/SIELHAUTPROBEN MIT DEM BORATVERFAHREN - IN ANLEHNUNG AN DIN 38407- 13.....	66
ABBILDUNG 5: ANALYSENSCHEMA ZUR BESTIMMUNG VON ORGANISCHEN ZINNVERBINDUNGEN IN WASSERPROBEN MIT DEM BORATVERFAHREN - IN ANLEHNUNG AN DIN 38407-13	68
ABBILDUNG 6: ANALYSENSCHEMA ZUR BESTIMMUNG VON MINERALÖLKOHLENWASSERSTOFFEN IN KLÄRSCHLAMM-/BODEN- UND ADSORBERPROBEN - IN ANLEHNUNG AN DEN ENTWURF ISO/DIS 16703.....	71
ABBILDUNG 7: ANALYSENSCHEMA ZUR BESTIMMUNG VON MINERALÖLKOHLENWASSERSTOFFEN IN WASSERPROBEN - IN ANLEHNUNG AN ENTWURF EN ISO 9377-2.....	72
ABBILDUNG 8: ANALYSENSCHEMA ZUR BESTIMMUNG VON LAS UND NONYLPHENOL IN KLÄRSCHLÄMMEN ...	73
ABBILDUNG 9: ANALYSENSCHEMA ZUR BESTIMMUNG VON CHLORPARAFFINEN IN KLÄRSCHLÄMMEN.....	76
ABBILDUNG 10:REGIONALE VERTEILUNG DER FÜR DAS FORSCHUNGSVORHABEN AUSGEWÄHLTEN KLÄR- ANLAGEN	82
ABBILDUNG 11:VERTEILUNG DER AUSGEWÄHLTEN KLÄRANLAGEN NACH REGIONEN	83
ABBILDUNG 12:DARSTELLUNG DER AUSGEWÄHLTEN KLÄRANLAGEN NACH AUSBAUGRÖÙE	84
ABBILDUNG 13:VERTEILUNG DER AUSGEWÄHLTEN KLÄRANLAGEN NACH ATV-GRÖÙENKLASSEN.....	85
ABBILDUNG 14: AUSLASTUNG DER AUSGEWÄHLTEN KLÄRANLAGEN, EINGETEILT NACH KATEGORIEN.....	86
ABBILDUNG 15:KLÄRSCHLAMMVERWERTUNG DER AUSGEWÄHLTEN KLÄRANLAGEN	87
ABBILDUNG 16:TBT-GEHALTE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER AUSBAUGRÖÙE DER KLÄRANLAGEN.....	90
ABBILDUNG 17:ORGANOZINN-GEHALTE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER AUSBAUGRÖÙE DER KLÄRANLAGEN	91
ABBILDUNG 18:MITTELWERTE FÜR TBT UND OT (GESAMT) FÜR VERSCHIEDENE AUSLASTUNGSBEREICHE ...	93
ABBILDUNG 19:MKW-GEHALTE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER AUSBAUGRÖÙE DER KLÄRANLAGEN.....	96
ABBILDUNG 20:MITTELWERTE DER KLÄRSCHLÄMME FÜR MKW FÜR VERSCHIEDENE AUSLASTUNGSBEREICHE	97
ABBILDUNG 21:LAS-KONZENTRATIONEN IN RELATION ZUR AUSBAUGRÖÙE.....	101
ABBILDUNG 22:NP-KONZENTRATIONEN IN RELATION ZUR AUSBAUGRÖÙE	101
ABBILDUNG 23:MITTELWERTE DER KLÄRSCHLÄMME FÜR LAS FÜR VERSCHIEDENE AUSLASTUNGSBEREICHE	102
ABBILDUNG 24:ABSOLUTE GRÖÙENVERHÄLTNISSSE DER UNTERSUCHTEN STOFFGRUPPEN	108
ABBILDUNG 25:SAF-KÖRPER NACH DER ENTNAHME AUS DEM KANALNETZ.....	112
ABBILDUNG 26:SIELHAUTUNTERSUCHUNGEN: PROBENNAHMEPLAN IM KANALNETZ DER KLÄRANLAGE A	114

ABBILDUNG 27:SELHAUTUNTERSUCHUNGEN: PROBENNAHMEPLAN IM KANALNETZ DER KLÄRANLAGE B	116
ABBILDUNG 28:SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER SELHAUTUNTERSUCHUNGEN IM KANALNETZ DER KLÄRANLAGE A.....	120
ABBILDUNG 29:SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER SELHAUTUNTERSUCHUNGEN IM KANALNETZ DER KLÄRANLAGE B.....	122
ABBILDUNG 30:SÄULENANLAGE	132
ABBILDUNG 31:AUFSICHT AUF EINE BODENSÄULE BEI DER FELDPROBENNAHME.....	133
ABBILDUNG 32:SEKUNDÄRSTRUKTUR AM UNTEREN RAND DER OBERBODENSÄULEN NACH ENTNAHME AUS DEM FELD (STANDORT OBERNDORF)	134
ABBILDUNG 33: WIEDERFINDUNG DES BR ⁻ -TRACERS IN DEN BODENSÄULEN DES STANDORTS OBERNDORF	139
ABBILDUNG 34:WIEDERFINDUNG DES BR ⁻ -TRACERS IN DEN BODENSÄULEN DES STANDORTS FORCHHEIM.	139
ABBILDUNG 35 A)-L): ZEITLICHER VERLAUF DER SICKERWASSERMENGE UND DES BR ⁻ -TRACERAUSTRAGS (KUMULATIV).....	141
ABBILDUNG 36:ANTEIL DER MIT DEM SICKERWASSER IM SÄULENVERSUCH AUSGEWASCHENEN OT	146
ABBILDUNG 37:ANLAGE DER VERSUCHSFELDER.....	156
ABBILDUNG 38:SCHEMATISCHE ZEICHNUNG ZUM EINBAU VON SIA-SYSTEMEN	159
ABBILDUNG 39:ANSICHT DES STANDORTS FORCHHEIM ZUM ENDE DES VERSUCHS	163
ABBILDUNG 40:ANSICHT DES STANDORTS OBERNDORF ZUM ENDE DES VERSUCHS	164
ABBILDUNG 41:HAKENWUCHS DER KAROTTEN BEI SCHWEREM BODEN (STANDORT OBERNDORF).....	164
ABBILDUNG 42:TOMATENPFLANZE, DIE AUS EINEM NICHT ABGETÖTETEN SAMEN NACH AUSBRINGUNG DES KLÄRSCHLAMMS GEKEIMT IST (STANDORT FORCHHEIM).....	167
ABBILDUNG 43:SCHEMATISCHE VORSTELLUNG VON BEVORZUGTEM TRANSPORT AUF STANDORTEN MIT GERINGER LEITFÄHIGKEIT GEGENÜBER SOLCHEN MIT HOHER LEITFÄHIGKEIT (KONZENTRATIONSEFFEKT)	173
ABBILDUNG 44:ABSOLUTE GRÖßENVERHÄLTNISSE DER UNTERSUCHTEN STOFFGRUPPEN	179

TABELLENVERZEICHNIS

TABELLE 1:	ENTWICKLUNG DER KLÄRSCHLAMMMENGEN UND DER ENTSORGUNGSWEGE ANGABEN IN [1.000 T TS/JAHR]	3
TABELLE 2:	EU-GRENZWERTVORSCHLÄGE FÜR ORGANISCHE STOFFE	7
TABELLE 3:	RELEVANZ VON STOFFEN UND STOFFGRUPPEN IM KLÄRSCHLAMM	9
TABELLE 4:	KENNZEICHNUNG EINIGER AUSGEWÄHLTER ORGANOZINNVERBINDUNGEN.....	14
TABELLE 5:	MOBILITÄTSBEREICHE BEI ORGANISCHEN PESTIZIDEN (WILSON ET AL. 1996).....	15
TABELLE 6:	ADSORPTIONSKONSTANTEN UND SÄUREKONSTANTEN FÜR EINIGE AUSGEWÄHLTE OT.....	16
TABELLE 7:	AUSWIRKUNGEN VON TBT- UND HUMINSÄURE-KONZENTRATION, PH UND SALZGEHALT AUF DIE BINDUNG VON TBT AN ALDRICH-HUMINSÄURE (O'LOUGHLIN ET AL. 2000)	18
TABELLE 8:	ADSORPTIONSKONSTANTEN K_D FÜR TBT AN HOMOIONISCHE TONMINERALIEN UND AL-, FE- UND SI-(HYDR)OXIDE SOWIE DER EINFLUSS DER IONENSTÄRKE AUF K_D (WEIDENHAUPT 1997)	20
TABELLE 9:	GEHALTE VON AUSGEWÄHLTEN OT IN BÖDEN	23
TABELLE 10:	VORSCHLÄGE FÜR TBT-RICHTWERTE IN UNTERSCHIEDLICHER MATRIX	24
TABELLE 11:	TOXISCHE EFFEKTE VON OT	25
TABELLE 12:	MINERALÖLBILANZ 1999	33
TABELLE 13:	INLANDSABSATZ NACH PRODUKTEN 1993 - 1999	34
TABELLE 14:	SPEZIFISCHE CHEMISCHE PARAMETER EINIGER MKW MIT C_8 BIS C_{36} -KETTEN.....	35
TABELLE 15:	ÜBERSICHT RELEVANTER EIGENSCHAFTEN FÜR DIE IN-SITU-BEHANDLUNG EINIGER MINERALÖLKOHLENWASSERSTOFFE (OKX ET AL. 2000).....	36
TABELLE 16:	EINSTUFUNG DER MÖGLICHKEITEN EINER IN-SITU DEKONTAMINATION IN ABHÄNGIGKEIT VOM C_{ORG} -GEHALT. (NACH OKX ET AL. 2000).....	37
TABELLE 17:	K-FAKTOR (DURCHLÄSSIGKEIT) FÜR MKW UND DARAUS RESULTIERENDE MÖGLICHKEIT ZUR IN-SITU BEHANDLLUNG (OKX ET AL. 2000)	38
TABELLE 18:	TENSIDPRODUKTION IN DEUTSCHLAND 1993/1996/1997 (TEGEWA JAHRESBERICHT 1999/2000) IN T.	49
TABELLE 19:	TENSIDVERBRAUCH 1993/1997 IN DEUTSCHLAND	50
TABELLE 20:	VERWENDUNGSSTRUKTUR VON ALKYLPHENOLETHOXYLATEN 1995 (KAISER T. 1998)	51
TABELLE 21:	PRODUKTION VON CHLORPARAFFINEN 1994 (IFEU 1998)	59
TABELLE 22:	ZUSAMMENSTELLUNG DER NORMENTWÜRFE FÜR DIE BESTIMMUNG VON MINERALÖLKOHLENWASSERSTOFFEN MITTELS GASCHROMATOGRAPHIE	69
TABELLE 23:	MINERALÖLBESTIMMUNG: ERGEBNISSE DES BAM-RINGVERSUCHS [ANGABEN IN MG/KG]	70
TABELLE 24 (I):	DATEN ZU DEN BEPROBTEN KLÄRANLAGEN – ERGEBNISSE DER VON DEN BETREIBERN AUSGEFÜLLTEN FRAGEBOGEN	79
TABELLE 25:	ANALYSENERGEBNISSE DER ORGANOZINNVERBINDUNGEN IN 50 KLÄRSCHLAMMPROBEN (ANGABEN IN MG/KG TS ORGANOZINNKATION)	89

TABELLE 26:	ORGANOZINNGEHALTE BEZOGEN AUF DEN GEWERBLICHEN ABWASSERANTEIL (ANGABEN IN MG/KG TS ORGANOZINNKATION)	91
TABELLE 27:	EINLEITERSTRUKTUR DER KLÄRANLAGEN MIT DEN HÖCHSTEN TBT- BZW. ORGANOZINNGEHALTEN IN DEN KLÄRSCHLAMMPROBEN (ANGABEN IN MG/KG TS ORGANOZINNKATION)	92
TABELLE 28:	KLÄRSCHLAMMGEHALTE (ANGABEN IN MG/KG TS ORGANOZINNKATION)	94
TABELLE 29:	ANALYSENERGEBNISSE DER MINERALÖLKOHLENWASSERSTOFFE IN 50 KLÄRSCHLAMMPROBEN (ANGABEN IN MG/KG TS GC-METHODE)	95
TABELLE 30:	MKW-GEHALTE BEZOGEN AUF DEN GEWERBLICHEN ABWASSERANTEIL (ANGABEN IN MG/KG TS).....	97
TABELLE 31:	EINLEITERSTRUKTUR DER KLÄRANLAGEN MIT DEN HÖCHSTEN MKW-GEHALTEN (ANGABEN IN MG/KG TS)	98
TABELLE 32:	ANALYSENERGEBNISSE DER LAS UND NP IN 50 KLÄRSCHLAMMPROBEN (ANGABEN IN MG/KG TS).....	99
TABELLE 33:	VERGLEICH DER UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE FÜR AUSGEWÄHLTE KLÄRSCHLAMMPROBEN (ANGABEN IN MG/KG TS).....	100
TABELLE 34:	LAS- BZW. NONYLPHENOLGEHALTE BEZOGEN AUF DEN GEWERBLICHEN ABWASSERANTEIL (ANGABEN IN MG/KG TS).....	103
TABELLE 35:	EINLEITERSTRUKTUR DER KA MIT DEN HÖCHSTEN LAS-GEHALTEN (ANGABEN IN MG/KG TS)	103
TABELLE 36:	LAS-GEHALTE IN KLÄRSCHLÄMMEN (ANGABEN IN G/KG TS)	104
TABELLE 37:	NONYLPHENOLGEHALTE IM KLÄRSCHLAMM LITERATURANGABEN (ANGABEN IN MG/KG TS) .	104
TABELLE 38 :	BESCHREIBUNG DER PROBENNAHMESTELLEN	115
TABELLE 39 :	BESCHREIBUNG DER PROBENNAHMESTELLEN	117
TABELLE 40:	UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE DER SIELHAUTPROBEN (ANGABEN IN µG/KG TS ORGANOZINNKATION)	119
TABELLE 41:	FIRMENSTRUKTUR DER PROBENNAHMESTELLEN.....	121
TABELLE 42:	FIRMENSTRUKTUR DER PROBENNAHMESTELLEN.....	123
TABELLE 43:	ANALYSENERGEBNISSE VON PROBENNAHMESTELLEN MIT VORWIEGEND HÄUSLICHEN ABWÄSSERN (ANGABEN IN µG/KG TS ORGANOZINNKATION)	124
TABELLE 44:	ANALYSENERGEBNISSE VON PROBENNAHMESTELLEN MIT VORWIEGEND GEWERBLICHEN ODER INDUSTRIELLEN ABWÄSSERN (ANGABEN IN µG/KG TS ORGANOZINNKATION).....	125
TABELLE 45:	ANWENDUNGSBEREICHE VON ORGANISCHEN ZINNVERBINDUNGEN	126
TABELLE 46:	ANFANGSGEHALT VON OT UND MKW IM KLÄRSCHLAMM NR. 19 (ANGABEN IN MG/KG TS).	130
TABELLE 47:	ZEITLICHER ABLAUF DES SÄULENVERSUCHS	135
TABELLE 48:	WASSERLEITFÄHIGKEIT DER BODENSÄULEN BEI FELDKAPAZITÄT MIT ÜBERSTAU	138
TABELLE 49:	LEITPARAMETER DER SICKERWASSERPROBEN (TOC, PH, LF) NACH JEDER „JAHRESZEIT“ .	143
TABELLE 50:	NACHGEWIESENE MKW ODER OT IN PROBEN DER SÄULENVERSUCHE (BODEN UND SICKERWASSER).....	145
TABELLE 51:	BODENKENNDATEN PARABRAUNERDE; STANDORT OBERNDORF	154

TABELLE 52:	BODENKENNDATEN BRAUNERDE, STANDORT FORCHHEIM	155
TABELLE 53:	ZEITPLAN	157
TABELLE 54:	GEHALTE VON MKW UND OT IN KAROTTEN UND KAROTTENKRAUT VOM STANDORT OBERNDORF (ANGABEN IN $\mu\text{G}/\text{KG}$ TS ORGANOZINNKATION, MG/KG TS MKW)	165
TABELLE 55:	MASSENSPEKTROSKOPISCHE ANALYSE DES KAROTTENKRAUTS VOM STANDORT OBERNDORF IDENTIFIZIERTE SUBSTANZEN	166
TABELLE 56:	MITTELWERTE DES AUSTRAGS VON MKW UND OT MIT DEM SICKERWASSER (80 CM TIEFE) (ANGABEN IN MG/HA)	167
TABELLE 57:	PROZENTUALER AUSTRAG VON MKW UND OT MIT DEM SICKERWASSER (80 CM TIEFE) BEZOGEN AUF DIE MIT KLÄRSCHLAMM (KS) APPLIZIERTE MENGE.....	169
TABELLE 58:	MITTELWERTE BEI 50 MM NETTOVERSICKERUNG.....	170
TABELLE 59:	MITTELWERTE BEI 20 MM NETTOVERSICKERUNG.....	170

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AbfklärV	Klärschlammverordnung	
AHA	Aldrich Humic Acid (KAK: 191 mmolc/100g)	
AOX	Adsorbierbare Organische Halogenverbindungen	
AQS	Analytische Qualitätssicherung	
AP	Alkylphenole	
APEO	Alkylphenoethoxylate	
ATV	Abwassertechnische Vereinigung	
BAM	Bundesanstalt für Materialprüfung	
BG	Bestimmungsgrenze	
BUA	Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe	
C _{org}	organischer Kohlenstoff	
CP	Chlorparaffine	
C _w	Löslichkeit	[mol/L]
C _x	Gesamtkohlenstoff	
DBT	Dibutylzinn	
DDD	Dichlor-(Bis- chlorphenyl)ethan	
DDE	Dichlor-(Bis- chlorphenyl)ethen	
DDOM	Adsorptionskoeffizient an gelöstes organisches Material	
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan	
DEHP	Di-(2-ethylhexyl)phthalat	
DMDBT	Dimethylbibutylzinn	
DMT	Dimethylzinn	
DNBP	Di-(n-butyl)phthalat	
DOC	Dissolved Organic Carbon	
DOM	Dissolved Organic Matter - gelöstes organisches Material	
DOT	Diocetylzinn	
DPhT	Diphenylzinn	
EDANA	European Disposables and Nonwoven Association	
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure	
EG	Europäische Gemeinschaft	
EI	Elektronenstoßionisation	
EOX	Extrahierbare organische Halogenverbindungen	
EU	Europäische Union	
EW	Einwohnerwerte	

FD	Filmdicke	
Fed	Dithionitlösliches (kristallines, pedogenes) Eisen	[mg/g]
Feo	Oxalatlösliches (amorphes) Eisen	[mg/g]
FK	Feldkapazität	[% des Gesamtvolumens]
GGW	Gleichgewicht	
GW	Grundwasser	
ha	Hektar	
Hc	Wasser-Luft-Verteilungskoeffizient (Henry-Konstante)	
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography	
I	Ionenstärke	
I ₅₀	Konzentration, bei der ein Prozess um 50% reduziert wird	
KAK	Kationenaustauschkapazität	[cmolc/kg]
K _d	Adsorptionskoeffizient	
KDOC	Adsorptionskoeffizient an gelösten organischen Kohlenstoff	
K _f	Wasserleitfähigkeitskonstante	
KlärEV	Klärslammmentschädigungsfondsverordnung	
K _{oc}	Organische Substanz (Boden-Wasser)-Verteilungskoeffizient	[kg/L]
K _{ow}	Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient	
KrW-/AbfG	Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz	
KS	Klärslamm	
KW	Kohlenwasserstoffe	
LAGA	Länderarbeitsgemeinschaft Abfall	
LAS	Lineare Alkylbenzolsulfonate	
Ld	Lagerungsdichte	[g/cm ³]
LF	Leitfähigkeit	
Lp	Leachingpotenzial	
MBT	Monobutylzinn	
MDBT	Methyldibutylzinn	
Mio	Millionen	
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe	
MMT	Monomethylzinn	
MOT	Monooctylzinn	
MPhT	Monophenylzinn	
Mw	Molekulargewicht	[g/mol]
NAPL	Nonaqueous-phase Liquids	
NCI	Negative Chemische Ionisation	

NFK	Nutzbare Feldkapazität	[% des Gesamtvolumens]
ng	Nanogramm	
NOEC	No Observed Effect Concentration	
NPEO/NP	Nonylphenoethoxylate/Nonylphenol	
OP	Oktylphenol	
OPEO	Oktylphenoethoxylate	
OT	Organozinnverbindungen	
OZK	Organozinnkationen	
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe	
PCB	Polychlorierte Biphenyle	
PCDD/PCDF	Polychlorierte Dibenzodioxine/Polychlorierte Dibenzofurane	
pK _a	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstanten	
POM	Particulate Organic Matter - partikuläres organisches Material	
POX	Ausblasbare Organische Halogenverbindungen	
PSM	Pflanzenschutzmittel	
PV	Porenvolumen	[% des Gesamtvolumens]
RÜB	Regenüberlaufbecken	
S	Sand	
S	Löslichkeit	[g/L]
SAF	Sielhautaufwuchsflächen	
SIA	Selektiv und Integrativ Akkumulierende Systeme	
t	Tonnen	
T	Ton	
T _{1/2}	Halbwertszeit	
TA	Technische Anleitung	
Tb	Siedepunkt	[°C]
TBT	Tributylzinn	
TE	Toxizitätsäquivalente	
TeBT	Tetrabutylzinn	
TET	Triethylzinn	
Tm	Schmelzpunkt	[°C]
TMBT	Trimethylbutylzinn	
TMT	Trimethylzinn	
TOC	Total Organic Carbon (in Lösung)	
TOT	Triorganozinnverbindungen	
TPeT	Tripentylzinn	

TPH	Total Petroleum Hydrocarbons	
TPhT	Triphenylzinn	
TPrT	Tripopylzinn	
TrS	Trockensubstanz	
TS	Trockensubstanz	
TSEM	Total Solvent Extractable Material	
U	Schluff	
UV	Ultraviolette Strahlung	
Vp	Vapour pressure – Dampfdruck	[hPa]
WRMG	Wasch- und Reinigungsmittelgesetz	

1 Einleitung

1.1 Zielstellung des Forschungsvorhabens

Im Rahmen des vorliegenden Forschungsvorhabens sollten die Auswirkungen der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung unter besonderer Berücksichtigung der Gehalte an ausgewählten organischen Schadstoffen überprüft werden. In einer ersten Phase waren Klärschlämme aus ganz Deutschland auf vorgegebene organische Stoffe und Stoffgruppen zu untersuchen. Für diese Untersuchungen wurden vom Umweltbundesamt die Stoffgruppen der organischen Zinnverbindungen, der Mineralölkohlenwasserstoffe, der Tenside Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) und Nonylphenol sowie der Chlorparaffine ausgewählt. Ausgehend von den hierbei gewonnenen Ergebnissen waren dann in Absprache mit dem Umweltbundesamt zwei Kläranlagen für die Durchführung von Sielhaut- und Bodenuntersuchungen auszuwählen. Die Sielhautuntersuchungen sollten weitere Informationen über die Herkunft der zinnorganischen Verbindungen im Klärschlamm liefern.

Weiterhin war das aus der landwirtschaftlichen Verwertung des Klärschlammes stammende Gefährdungspotenzial für Boden und Grundwasser, ausgehend von den organischen Stoffgruppen der Organozinnverbindungen und Mineralölkohlenwasserstoffe, zu ermitteln. Hierzu sollte sowohl in Feldversuchen als auch mit Säulenversuchen im Labormaßstab die Verlagerung der Stoffe aus dem Klärschlamm in tiefere Bodenschichten bis zu einer Tiefe von 90 cm überprüft werden. Die Konzeption der Bodenversuche wurde von der Universität Hohenheim (Institut für Bodenkunde und Standortlehre Fachgebiet Bodenchemie Prof. Dr. Kaupenjohann) in Zusammenarbeit mit dem Gutachterbüro TerraAquat (Herrn Bischoff) erarbeitet. Die Durchführung der Säulenversuche im Labor sowie der Feldversuche oblag dem Gutachterbüro TerraAquat. Die Projektleitung sowie die Analytik der organischen Stoffe wurden im Umweltlabor der wave GmbH durchgeführt.

1.1.1 Gliederung des Forschungsvorhabens

Der vorliegende Abschlussbericht ist in 8 Abschnitte gegliedert:

- 1 Einleitung
- 2 Beschreibung der untersuchten Stoffklassen
- 3 Beschreibung der Analysenverfahren
- 4 Klärschlammuntersuchungen
- 5 Sielhautuntersuchungen
- 6 Säulenversuche
- 7 Feldversuche
- 8 Zusammenfassung

1.2 Problematik der Klärschlamm Entsorgung

Die Entsorgung des in Deutschland anfallenden Klärschlammes ist mit immer wiederkehrender Regelmäßigkeit Bestandteil einer intensiven öffentlichen Diskussion. Klärschlamm enthält wertvolle Nährstoffe und kann durch die Verwertung in der Landwirtschaft knappe Ressourcen schonen, da einerseits weniger Mineraldünger benötigt wird, andererseits Deponieraum eingespart werden kann. Klärschlamm stellt aber auch eine Schadstoffsenke für einen großen Teil der über das Abwasser transportierten persistenten Schadstoffe dar und kann somit bei der Ausbringung in die Landwirtschaft für eine großflächige Ausbreitung dieser Schadstoffe sorgen. Da die Diskussion zu diesem Thema häufig sehr polemisch geführt wird (Thome-Kozmiensky K.J. 2001, Vorholz F. 2001), ist es wichtig, sachlich darüber zu informieren, neue Erkenntnisse objektiv darzustellen und bestehende Unklarheiten durch laufende Überprüfungen und Forschungsarbeiten zu beseitigen. Durch die aktuelle BSE-Problematik wurde die Diskussion über dieses Thema nochmals verschärft (Agrarministerkonferenz 2001). In einem vom Umweltbundesamt erarbeiteten Bericht, der „Grundsätze und Maßnahmen für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landbaulich genutzte Böden“ (Bannick C. 2001) enthält, wird die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung ebenfalls sehr kritisch betrachtet.

Wie in Tabelle 1 dargestellt, ist die zu Beginn der neunziger Jahre prognostizierte starke Zunahme der Klärschlamm mengen nicht eingetroffen (Bundesumweltministerium 1999, ATV

1998). Das Klärschlammaufkommen ist mit ca. 2,2 Mio t TS/a trotz verbesserter Reinigungsleistungen der Kläranlagen seit 1991 in etwa konstant geblieben und in den letzten Jahren sogar leicht zurückgegangen. Demgegenüber werden von anderen Quellen Klärschlamm-mengen von etwa 3 Mio t TS/a genannt (Poletschny 1994, Statistisches Bundesamt 1998). Diese Differenzen sind darauf zurückzuführen, dass gemäß Artikel 17 der EU-Richtlinie 86/278 EWG nur Kläranlagenbetreiber berichtspflichtig sind, deren Klärschlamm, zumindest teilweise, landwirtschaftlich verwertet wird (Schultheiß 2000).

**Tabelle 1: Entwicklung der Klärschlamm-mengen und der Entsorgungswege
Angaben in [1.000 t TS/Jahr]**

	1990	1991	1992	1995	1996	1997	1998
Klärschlamm-mengen Deutschland	2.679*	2.337	2.354	2.249	2700**	2.228	
Landwirtschaftliche Verwertung [%]	25	31,3	29,7	41,8	44,1	40,8	45
Landbauliche Verwertung [%]					11,8		12
Kompostierung [%]					10,0		10
Deponie [%]	45				11,4		11
Verbrennung [%]	15				19,5		19
Sonstige Entsorgung [%]	15				3,2		3

* Drucksache des deutschen Bundestages 13/921

** Giglberger , Vortrag auf dem 9. IRC

Wie Tabelle 1 bzw. Abbildung 1 zeigen, hat sich der Anteil der einzelnen Entsorgungs- bzw. Verwertungswege in den letzten Jahren deutlich zu Gunsten der landwirtschaftlichen Verwertung verschoben. Prognosen, die 1992 einen deutlichen Rückgang (Loll U. 1992) der landwirtschaftlichen Verwertung vorausgesagt haben, wurden damit nicht bestätigt.

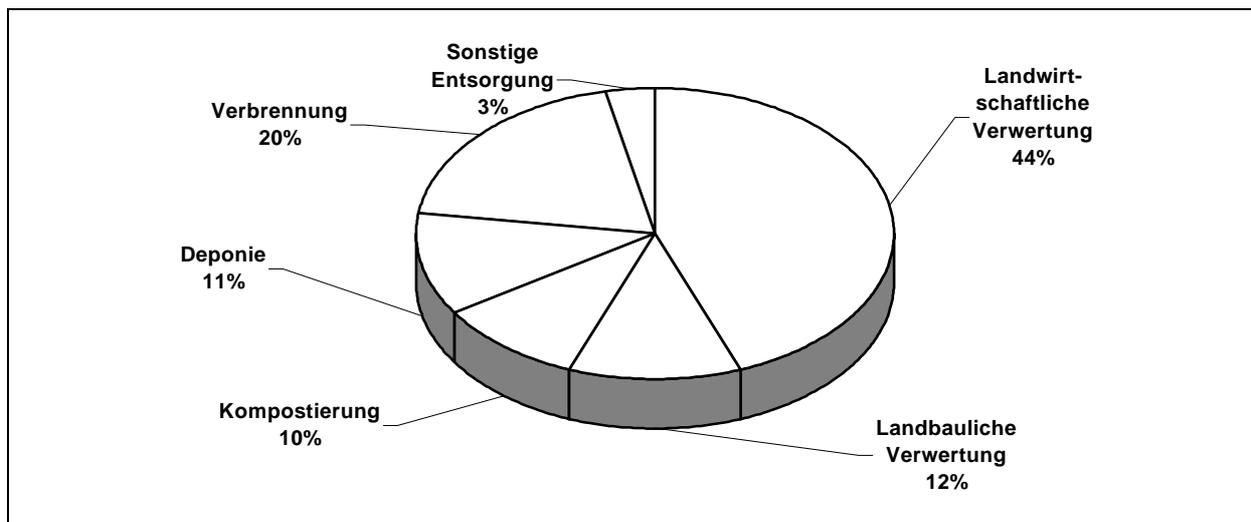


Abbildung 1: Entsorgungswege für Klärschlamm 1996; Angaben in [%]

1.3 Landwirtschaftliche Klärschlammverwertung

Eine landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm ist nur dann sinnvoll, wenn tatsächlich ein landbaulicher Nutzen (z. B. Düngung) durch die Klärschlammausbringung erreicht wird (Ministerium für Landwirtschaft Baden-Württemberg 1997). Klärschlämme eignen sich wegen des Gehaltes an Pflanzennährstoffen, insbesondere Stickstoff, Phosphor und Kalzium sowie an organischer Substanz grundsätzlich zur ordnungsgemäßen landwirtschaftlichen Verwertung, jedoch nur dann, wenn die Schadstoffgehalte die in der Klärschlammverordnung festgelegten Grenzwerte unterschreiten. Die Klärschlammdüngung darf nur unter Beachtung der guten fachlichen Praxis erfolgen und unter Einhaltung der geltenden gesetzlichen Regelungen (Kapitel 1.4). Zur guten fachlichen Praxis gehört, dass die Düngung nach Art, Menge und Zeit auf den Bedarf der Pflanzen und des Bodens unter Berücksichtigung der im Boden verfügbaren Nährstoffe und organischen Substanz sowie der Standort- und Anbaubedingungen ausgerichtet wird. Die Verfügbarkeit der im Klärschlamm enthaltenen Phosphor-, Kalium- und Magnesiumverbindungen ist mit entsprechenden Mineraldüngern vergleichbar und muss daher in die Düngeplanung und Nährstoffbilanz voll miteinbezogen werden. Weiterhin ist eine Limitierung des Schadstoffeintrages (ATV 1996) auf die Böden unbedingt notwendig, um auch langfristig eine Anreicherung von Schadstoffen in die Böden zu vermeiden.

Als Folge der BSE-Diskussion wurde auch die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung wieder in Frage gestellt. Die Agrarminister- und Umweltministerkonferenz legte am 13.06.2001 in Potsdam als Eckpunkte für eine zukunftsfähige Agrar- und Verbraucherpolitik fest, dass es durch Bewirtschaftungsmaßnahmen zu keiner Anreicherung von Schadstoffen im Boden kommen darf. Einzelne Bundesländer (Baden-Württemberg, Thüringen, Bayern) forderten bei dieser Konferenz aus Bodenschutz- und Verbraucherschutzgründen ein Verbot der Ausbringung von Klärschlamm. Eine im Auftrag des Landes Nordrhein-Westfalen durchgeführte Studie über die Ökobilanz von verschiedenen Entsorgungswegen kommt zu dem Ergebnis, dass unter den spezifischen Bedingungen von Nordrhein-Westfalen die Verbrennung des Klärschlammes sowohl bei der Monoverbrennung als auch bei der Mitverbrennung in Kraftwerken ökologische Vorteile gegenüber der landwirtschaftlichen oder landbaulichen Verwertung bietet (Fehrenbach H. 1999). Demgegenüber wird vom Bundesumweltministerium ein überhastetes Aussteigen aus der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung nicht für sinnvoll gehalten (Trittin 2001). Stellungnahmen der Abwassertechnischen Vereinigung (ATV 2001) und verschiedener Bauernverbände (Hessischer Bauernverband 2001) unterstützen dagegen die landwirtschaftliche Verwertung von geeigneten Klärschlämmen.

Flächen- und mengenmäßig kann die Verwertung des Klärschlammes in der Landwirtschaft unproblematisch durchgeführt werden. Bei einer erlaubten Aufbringungsmenge von 5 t/ha innerhalb von 3 Jahren und einer anfallenden Klärschlammmenge von ca. 2,2 Mio. t/a werden ca. 440.000 ha Fläche pro Jahr benötigt. Dies entspricht 2,3% der landwirtschaftlich genutzten Fläche in Deutschland, basierend auf den Daten des statistischen Bundesamtes, das für 1998 ca. 19,3 Mio. ha als Landwirtschaftsfläche in Deutschland ausgewiesen hat. (Globus 1998, Umweltbundesamt 2001). Rein rechnerisch wird somit alle 43 Jahre jeder Hektar landwirtschaftlich genutzter Fläche für die Klärschlammdüngung verwendet.

1.4 Rechtliche Grundlagen

Die Nutzung des Düngewertes des Klärschlammes entspricht den Prinzipien der Kreislaufwirtschaft, die im Artikel 1 des Gesetzes zur Vermeidung, Verwertung und Beseitigung von Abfällen festgelegt werden. Dieser Artikel 1 enthält das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG 1994), welches die Förderung der Kreislaufwirtschaft zur Schonung der natürlichen Ressourcen und der Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen verbindlich vorschreibt. Im KrW-/AbfG wird eine Ermächtigung für den Erlass einer Vielzahl von Verordnungen ausgesprochen (§§ 7 und 8).

Durch die TA Siedlungsabfall (TASi 1993) und die Abfallablagerungsverordnung (AbfAbfV 2001), nach denen die Ablagerung von Materialien mit organischen Anteilen über 5% (bestimmt als Glühverlust) auf Deponien nur in Ausnahmefällen erlaubt ist, können thermisch nicht behandelte Klärschlämme nur bis 2005 auf Deponien abgelagert werden.

Nach dem Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG 1994) ist den Klärwerksbetreibern vorgeschrieben, Klärschlämme nicht zu beseitigen, sondern sie als Sekundärrohstoffdünger in der Landwirtschaft zu verwerten oder thermisch zu behandeln. Rechtliche Grundlage für die Verwertung von Klärschlamm in der Landwirtschaft in Deutschland ist die Klärschlammverordnung (AbfKlärV 1992) vom 15.04.1992, mit der die Klärschlammverordnung vom 25.06.1982 abgelöst wurde. In dieser Verordnung wurden erstmalig Grenzwerte für bestimmte organische Stoffe, Mengenbegrenzungen sowie Ausbringungsverbote für bestimmte Flächen festgelegt.

Weiterhin wurden die für Schwermetalle geltenden Grenzwerte deutlich verschärft sowie Grenzwerte für die zulässigen Schwermetallgehalte in Böden festgelegt. Neben der Klärschlammverordnung, in der die zulässigen Schadstoffgehalte des Klärschlammes geregelt werden, müssen die in der Düngemittelverordnung (1999) und der Düngeverordnung (1996) festgelegten Regelungen für die Verwendung als Sekundärrohstoffdünger beachtet werden. Durch den Nachweis der Nährstoffgehalte, die in die Nährstoffbilanzen der landwirtschaftlichen Betriebe eingehen, soll eine Überdüngung der Böden verhindert werden.

Mit dem am 01. Januar 1999 erfolgten Inkrafttreten der Klärschlammverschadungsfondsverordnung (KlärEV 1998) wurde der bestehende freiwillige Klärschlammfonds für alle Kläranlagenbetreiber, die Klärschlamm landwirtschaftlich oder landbaulich verwerten, zur Pflicht. Der Beitrag beträgt pro Tonne abgegebener Schlammrockenmasse 20.- DM, bis der Fonds eine finanzielle Ausstattung von 125 Mio. DM erreicht hat. Hintergrund dieser Verordnung ist eine Absicherung von möglichen Schadensfällen in der Landwirtschaft.

1.4.1 EU-Richtlinie zur Klärschlammverwertung

In der EU-Kommission wird derzeit die EG-Klärschlammrichtlinie von 1986 überarbeitet. Im April 2000 wurde der mittlerweile dritte Entwurf für die Neufassung vorgelegt (Geiler N. 2000, Loll U. 2000). Zweck der Richtlinie ist die gefahrlose landwirtschaftliche und landbauliche Verwertung von schadstoffarmen Klärschlämmen mit dem erklärten Ziel der EU-Kommission, die Verwertungsrate zu erhöhen.

In der Richtlinie werden keine endgültigen Richt- oder Grenzwerte festgelegt, vielmehr sollen die Details künftig dynamisch fortgeschrieben werden. Die Richtlinie stellt einen Basisschutz dar, deren Schutzziele und Grenzwerte von den Mitgliedsländern nach eigenen Erfordernissen verschärft werden können. Die größten Unterschiede zur bestehenden Klärschlammverordnung in Deutschland werden im folgenden dargestellt.

- Um das Risiko der Verbreitung von pathogenen Keimen zu verringern, wird eine Behandlung der Klärschlämme vorgeschrieben. Dabei werden für einzelne Verwertungspfade sehr detaillierte Vorgaben hinsichtlich der Behandlungsverfahren gemacht. Schlämme, die nicht mit einem der genannten Verfahren behandelt wurden, dürfen nicht mehr landbaulich oder landwirtschaftlich verwertet werden.

- Die Grenzwerte für Schwermetalle in Klärschlamm sowie auf den zu beschlammenden Böden wurden gegenüber der bisher geltenden EG-Richtlinie deutlich verschärft, bleiben teilweise allerdings hinter den Werten der deutschen Klärschlammverordnung zurück. Es ist vorgesehen die Schwermetalleinträge in die Böden durch die Verschärfung der Grenzwerte sukzessive zu senken.

Die Vorgaben der deutschen Klärschlammverordnung zur Begrenzung der Gehalte organischer Verbindungen im Klärschlamm wurden in den Entwurf mit aufgenommen. Die Zahl der limitierten Parameter geht jedoch deutlich über den Umfang der deutschen Klärschlammverordnung hinaus. In Tabelle 2 sind die Grenzwerte der EU-Richtlinie den geltenden Vorgaben der Klärschlammverordnung gegenüber gestellt.

Tabelle 2: EU-Grenzwertvorschläge für organische Stoffe

Parameter	Klärschlammverordnung Deutschland [mg/kg TS]	Entwurf EU-Richtlinie 2000 [mg/kg TS]
AOX	500	500
LAS		2600
DEHP		100
NPE/NP		50
Summe 9 PAK		6
Summe 7 PCB	0,2 je Kongener (für 6 Kongenere)	0,8
PCDD/PCDF (ng TE/kg TS)	100	100

- Sofern die Schlämme die oben genannten Voraussetzungen hinsichtlich der Seuchenhigiene und der Schadstoffgehalte erfüllen, ist eine erhebliche Ausweitung der zu beschlammenden Flächen erlaubt. Die Klärschlammdüngung ist danach auf Weiden, auf Flächen mit Futterpflanzen, in Aufforstungsgebieten und in Parkanlagen erlaubt.
- Die Häufigkeit der Probennahmen wird von der Ausbaugröße der Abwasserbehandlungsanlage abhängig gemacht.

Die Verabschiedung durch das europäische Parlament ist für das Jahr 2002 vorgesehen, die Umsetzung in nationales Recht soll nach dem bisherigen Stand bis 2005 erfolgen.

1.5 Organische Stoffe in Klärschlämmen

Zu den Hauptbestandteilen des Klärschlammes, die sein physikalisch-chemisches Verhalten bestimmen, gehören organischer Kohlenstoff, die Nährstoffe Stickstoff und Phosphor sowie Kalzium, Silizium und Eisen. Je nach Herkunft des Abwassers, dem Faulungsgrad und der Art der Klärschlammbehandlung schwankt der organische Anteil zwischen 45 und 95% in der Trockenmasse. Dieser Anteil enthält eine Vielzahl von organischen Verbindungen im Spurenbereich. Bis heute wurden über 300 Verbindungen im Klärschlamm nachgewiesen, wobei in der Regel anthropogene Aktivitäten für deren Vorkommen verantwortlich sind. Das Thema der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung ist daher untrennbar mit der Frage der Gehalte an organischen Schadstoffen im Klärschlamm verbunden.

Für die in der Klärschlammverordnung geregelten Stoffe/Stoffgruppen PCDD/PCDF, PCB und AOX konnten seit 1989 eine repräsentative Anzahl an Untersuchungsdaten gesammelt werden (BMU 1999). Sowohl für die Konzentrationen der PCDD/PCDF und der PCB ist seit her ein deutlicher Rückgang zu verzeichnen. Für die Gehalte des Summenparameters AOX ist von 1989 (Mittelwert 360 mg/kg) bis 1994 (Mittelwert um 200 mg/kg) eine deutliche Abnahme festzustellen. Dennoch kommt es nach wie vor in einzelnen Klärschlämmen zu Überschreitungen der höchstzulässigen Gehalte. Diese Klärschlämme müssen infolgedessen von der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung ausgeschlossen werden. Ursachen für die erhöhten Gehalte können entweder Prozesse in der Kläranlage oder Indirekteinleiter sein.

Neben den routinemäßig untersuchten Schadstoffen ist die Ermittlung, Überwachung und Beobachtung weiterer organischer Stoffe im Klärschlamm von entscheidender Bedeutung für dessen landwirtschaftliche Verwertung. Bereits 1990 bat die Umweltministerkonferenz der Länder (UMK) das Bundesministerium für Umwelt, Verkehr und Reaktorsicherheit (BMU) eine Arbeitsgruppe, die sich mit der Klärschlammbelastung durch organische Halogenverbindungen beschäftigt, zu bilden. Diese Arbeitsgruppe wurde beauftragt, ein Aktionsprogramm „Ursachen der Klärschlammbelastung mit gefährlichen Stoffen, Maßnahmenplan“ zu erarbeiten, mit den Ländern abzustimmen und dessen Durchführung zu koordinieren. Dabei sollte insbesondere festgestellt werden, welche Maßnahmen technisch und organisatorisch zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen erforderlich sind und welche Rechtsvorschriften im nationalen und internationalen Bereich anzupassen sind. Die dafür eingesetzte UMK-Arbeitsgruppe „Ursachen der Klärschlammbelastung mit gefährlichen Stoffen, Maßnahmenplan“ bewertete in ihrem Abschlussbericht insge-

samt 44 verschiedene organische Stoffe und Stoffgruppen nach verschiedenen Kriterien und teilte sie in vier Gruppen ein (Litz N. et al. 1998).

- Gruppe I: Stoffe mit vorrangiger Relevanz
 Gruppe II: Stoffe mit nachrangiger Relevanz
 Gruppe III: Stoffe mit Informationsbedarf
 Gruppe IV: Stoffgemische

Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die behandelten Stoffe und ihre Einteilung:

Tabelle 3: Relevanz von Stoffen und Stoffgruppen im Klärschlamm

Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III	Gruppe IV
Schadstoffe, die aufgrund ihrer Umwelteigenschaften und der Gehalte im Klärschlamm als relevant angesehen werden	Schadstoffe, die aufgrund ihrer Umwelteigenschaften und der Gehalte im Klärschlamm als nachrangig relevant angesehen werden	Schadstoffe, über deren Umwelteigenschaften und/oder deren Gehalte im Klärschlamm noch Informationsbedarf besteht.	Die Stoffgemische wurden bewertet, konnten aber keiner der vorstehenden Kategorien zugeordnet werden
PCDD/PCDF	Toluol	Clofibrinsäure	Koplanare PCB
AOX	1,4-Dichlorbenzol	Chlorparaffine	EOX
PCB	1,2,4-Trichlorbenzol	EDTA	Fluortenside
Benzo(a)pyren	Hexachlorbenzol	Moschusxylol	Mineralölkohlenwasserstoffe
LAS	1,1,1-Trichlorethan	Tris-(2-chlorethyl)-phosphat	PAK
Nonylphenol	Tetrachlorethen PER	Decabromdiphenylether	POX
Tributylzinnoxid	DDT, DDD, DDE	Pentabromdiphenylether	Textilhilfsstoffe
DEHP	Lindan	Octabromdiphenylether	Glykopeptide
	2,4-Dichlorphenol	2,4,6-Trichlorphenol	
	Pentachlorphenol	2,4-Dimethylphenol	
	Ugilec	Ethinylöstradiol	
	Bromphosethyl	Polyacrylsäure-Na-salz (anionisch)	
	Siliconöl	Polyacrylamide (kationisch)	
	Phenol	DNBP	

Eine ähnliche Klassifizierung und Auflistung potenzieller organischer Schadstoffe im Klärschlamm wurde bereits 1994 in Österreich durchgeführt (Haberl R. et al. 1994). In dieser Liste wurden die organischen Stoffe hinsichtlich ihrer chemischen, physikalischen und toxikologischen Eigenschaften eingeteilt und auf eine mögliche Relevanz im Klärschlamm hin überprüft.

2 Beschreibung der untersuchten Stoffklassen

Im folgenden Kapitel werden einige allgemeine aus der Literatur gesammelte Daten zu Eigenschaften und wirtschaftlicher Bedeutung der untersuchten Substanzklassen zusammengefasst. Der Kenntnisstand über das Verhalten und die Gehalte der Organozinnverbindungen sowie der Mineralölkohlenwasserstoffe in Böden wird ausführlich dargestellt, da diese Stoffklassen für die Säulen- und Feldversuche ausgewählt wurden.

2.1 Organische Zinnverbindungen

Zinnorganische Verbindungen (**organic tin**, **OT**) sind organische Derivate der Zinn(IV)-Halogenide SnX_4 , wobei die Halogenidionen sukzessive durch organische Reste ersetzt werden ($\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$). Es entsteht eine Verbindungsklasse mit einer Vielzahl von Einzelverbindungen, die ein breites Spektrum von Eigenschaften aufweisen. In der Literatur werden folgende Abkürzungen für die wichtigsten Organozinnverbindungen verwendet:

- MBT: Mono-Butyl-Zinn
- DBT: Di-Butyl-Zinn
- TBT: Tri-Butyl-Zinn
- TeBT: Tetra-Butyl-Zinn
- MOT: Mono-Octyl-Zinn
- DOT: Di-Octyl-Zinn
- TPhT: Tri-Phenyl-Zinn
- TCHT: Tricyclohexyl-Zinn

2.1.1 Produktion und Verwendung

Die OT sind die weltweit am häufigsten verwendeten Organometallverbindungen. Die weltweite Produktion wird auf 75.000 t geschätzt (UBA 2000, Mercier et al 1994). Für TBT betrug die weltweite Produktion 1994 35.000 t, von denen rund 8.500 t als Schiffsanstriche verwendet wurden (Guzek 1997).

Zinnorganische Verbindungen werden hauptsächlich für folgende Bereiche produziert und verwendet:

- **Biozide in der Industrie und der Agrarwirtschaft:**
- **Hitzestabilisierung von Polyvinylchloriden (PVC):**
Mono- und Diorganozinnverbindungen (v.a. Dimethyl-, Butyl- und Octylzinnverbindungen) stellen einen Anteil von mehr als 65% der weltweiten Organozinnproduktion. (Sadiki et al. 1996, O'Loughlin et al. 2000).
- **Katalysatoren in der chemischen Industrie:**
Bei der Polymerisation von Silikonem, Polyestern, Polyurethanen etc. werden Monobutyl-, Dibutyl-, bzw. Octylverbindungen eingesetzt (UBA 2000, O'Loughlin et al. 2000, Sun et al. 1996).
- **Konservierung von Holz:**
Biozider Bestandteil in Holzschutzmitteln ist TBT (UBA 2000, O'Loughlin et al. 2000).
- **Materialschutz:**
TBT in wasserbasierten Dispersionsfarben und Desinfektionsmitteln.

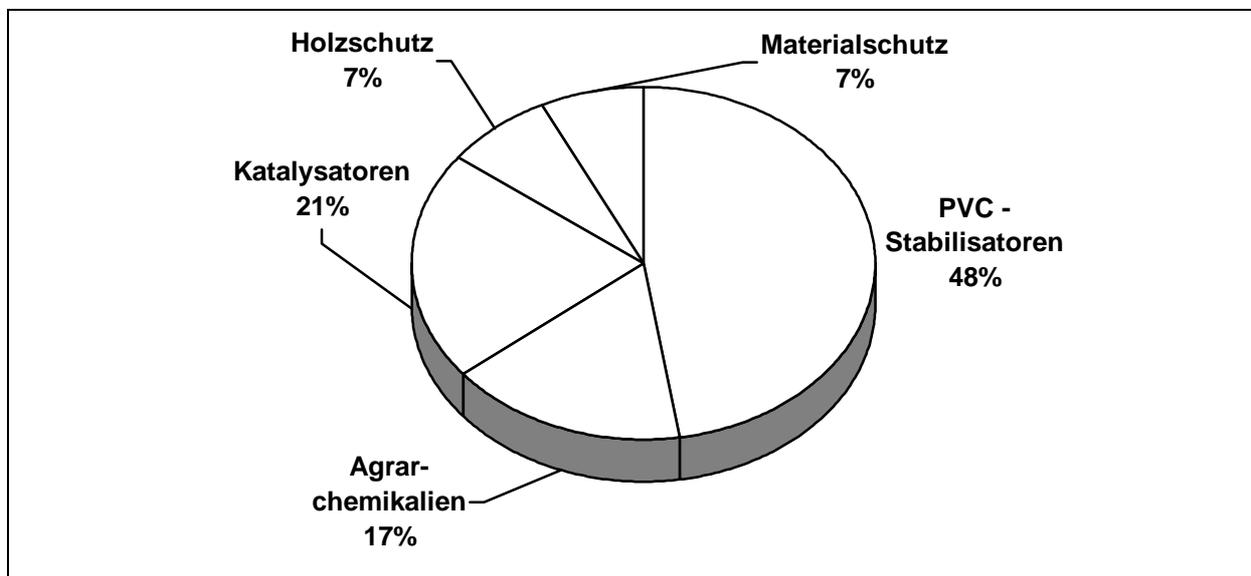


Abbildung 2: Anwendungsbereiche von Organozinnverbindungen in Europa mit geschätzter prozentualer Verteilung (UBA 2000)

Die aktuellen Anwendungsbereiche in Deutschland werden ausführlich im Kapitel 5 „Sielhautuntersuchungen“ bei der Diskussion möglicher Eintragungspfade beschrieben.

2.1.2 Verhalten von Organozinnverbindungen in Böden

Die OT können zum einen in Abhängigkeit vom pH-Wert als Ionen vorliegen und so Ionenbindungen eingehen, zum anderen besitzen sie lipophile Eigenschaften, die sich nach dem Umfang der hydrophoben Gruppen richten. Je größer und unverzweigter der organische Rest ist, desto hydrophober ist die Verbindung. Je kleiner und verzweigter er ist, um so polarer ist das Molekül. Die K_{OW} -Werte in Tabelle 4 spiegeln diese Eigenschaften wieder. Je höher der K_{OW} ist, desto eher findet eine Adsorption an organisches Material im Boden oder im Fett lebender Organismen statt. Je tiefer der K_{OW} ist, desto wasserlöslicher ist die OT (Tabelle 4 und 5), (Wilson et al. 1996). Monobutylzinn hat einen K_{OW} von 2,5, ist also wesentlich wasserlöslicher als Tributylzinn mit einem K_{OW} von 251 (O'Loughlin et al. 2000). Mit zunehmender Ionenstärke bzw. Salzgehalt steigen die K_{OW} -Werte (Laughlin et al. 1986).

Hinweis auf die Bindung an organisches Material im Boden geben auch die K_{OC} -Werte (D_{DOM} -Werte in Arnold et al. 1998), (Tabelle 4). Je höher der K_{OC} ist, desto mehr besteht die Neigung zur Adsorption an organisches Material. Tiefe K_{OC} -Werte lassen eher auf ein Leaching der Verbindungen schließen. Die K_{OC} -Werte sind pH-abhängig und nahe des pK_a der OT am höchsten (Arnold et al. 1998). Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, ist der K_{OC} mit der Länge der Alkylkette, die dreifacher Substituent ist, steigend. (3,4 - 6,0).

Das Adsorptionsverhalten der OT und K_{DOC} bzw. K_d - Werte werden in 2.1.2.1 dargestellt und besprochen.

Die Flüchtigkeit von Organozinnverbindungen ist vernachlässigbar (Amouroux et al. 2000).

Tabelle 4: Kennzeichnung einiger ausgewählter Organozinnverbindungen

Organozinn- verbindung	Ab- kürzung	Matrix, pH, C _{org}	S (20°C) [mg/dm]	K _{ow}	K _{OC} bei pK _a (K _d) Log D _{DOM} *	Literatur
Monobutylzinn	MBT	AHA*		2,5		O'Loughlin et al. 2000
Dibutylzinn	DBT	AHA*		31,6		O'Loughlin et al. 2000
Tributylzinn	TBT	pH 5,8 AHA* Salinität: 25% bis 0%		251,2 5.500 - 7.000	5,1 4,4	Arnold et al. 1998 O'Loughlin et al. 2000 Laughlin, 1986
Triethylzinn	TET	AHA* pH 5,8		0,02 0,6 (log Kow)	3,4	O'Loughlin et al. 2000 Arnold et al. 1998
Tripropylzinn	TPrT	AHA* pH 5,8		10 2,1	3,9	O'Loughlin et al. 2000 Arnold et al. 1998
Tripentylzinn	TpeT	pH 5,8			6,0	Arnold et al. 1998
Triphenylzinn	TPhT	AHA*		3.388 (3,53) 501,2 (2,7)	5,1	Laughlin, 1986 O'Loughlin et al. 2000
Triphenylzinn- Acetat	TPhT- Acetat		<3,3			
Triphenylzinn- Hydroxid	TPhT- Hydroxid		1 - 0			

- * Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und organischer Substanz in den jeweiligen Studien
- C_{org} Gehalt an organischer Substanz
- K_{OW} Octanol-Wasser-Verteilungs-Koeffizient
- K_{OC} Boden-Wasser-Verteilungs-Koeffizient
- pK_a negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstanten K_a
- D_{DOM} Verteilung: gelöste organische Substanz:Wasser
- S Löslichkeit (Solubility)
- AHA Aldrich-Huminsäure: Mw = 4.731; Aromatizität: 41%, Carboxyl-C: 19%; C: 65,3%, O: 25,1%, in vielen anderen Untersuchungen verwendet, darum gut vergleichbare Werte

Tabelle 5: Mobilitätsbereiche bei organischen Pestiziden (Wilson et al. 1996)

Mobilitätsbereich	Kow
Sehr mobil	<1,2
Mobil	1,2 – 23
Mittelmäßig mobil	23 – 245
Wenig mobil	245 – 6.000

2.1.2.1 Stoffbindung und Transport in Böden

Stoffbindung

Organozinnverbindungen (OT) werden vorwiegend in den oberen Bodenhorizonten gebunden (Gray et al. 1995, Wilson et al. 1996). Es besteht ein entscheidender Zusammenhang zwischen der Organozinnkonzentration und dem Gehalt an organischer Substanz (Keijzer and Loch 1995, Arnold et al. 1998, Gadd 2000). Eine untergeordnete Rolle spielen Tonminerale, Eisen- und Silicium-(oxy (hydr-) oxide (Arnold et al. 1998, Weidenhaupt et al. 1997).

Im Boden sind unterschiedliche Bindungsmechanismen für die Organozinnverbindungen wichtig. Die unspezifische hydrophobe Adsorption dominiert bei einem hohen Gehalt an organischem Material im Boden, bei einer großen Anzahl und Länge von Alkylketten der OT und einem hohen pH-Wert. der Bodenlösung (Arnold et al. 1998; Poerschmann et al. 1997, Weidenhaupt et al. 1997, O'Loughlin et al. 2000).

Bei einem geringen Gehalt an organischer Substanz und einem tieferen pH-Wert werden kationische Formen der Organozinnverbindungen durch Ionensorption und Ionenaustausch mit gelöstem bzw. partikulärem organischen Material gebunden (Poerschmann et al. 1997).

Ionensorptions- und -austauschprozesse von kationischen Formen der OT finden an Tonmineralien und Fe-/Si-Hydroxiden nachgewiesenermaßen statt (Weidenhaupt et al. 1997).

Komplexbildungsprozesse haben zunehmend Bedeutung bei der Untersuchung von OT (O'Loughlin et al. 2000, Arnold et al. 1998, Schwarzenbach et al. 1993) im leicht sauren pH-Bereich um den pK_a der OT und einem höheren Gehalt an Huminsäuren. Tabelle 6 zeigt die

aus der Literatur zusammengetragenen Säurekonstanten für die OT sowie deren Adsorptionskonstanten bei unterschiedlicher Bodenmatrix.

Tabelle 6: Adsorptionskonstanten und Säurekonstanten für einige ausgewählte OT

Organozinn- verbindung	Matrix, pH, C _{org}	pK _a ¹	Ig K _{oc} sorb./gelöst	Ig K _d sorb./gelöst
MBT	Sediment / pH 7,3 / 29Gew-%C _{org} [*]			3,25 [*]
	Sand / pH 7,3-7,5 / <0,05Gew-%C _{org} [*]			2,95 [*]
			4,75°	
	pH 8,04, C _x : 11,3, C _{org} : 1,49%, CEC: 191 mmol/100g ^y			2,92 ^y
DBT	Sediment / pH 7,3/ 29Gew-%C _{org} [*]			3,80 [*]
	Sand / pH 7,3 - 7,5 / <0,05Gew-%C _{org} [*]			2,6 [*]
			6,11°	
	pH:8,04, C _x : 11,3, C _{org} : 1,49%, CEC: 191 mmol/100g ^y			1,33 ^y
TBT	Sediment / pH 7,3/ 29 Gew-%C _{org} [*]			4,25 [*]
	Sand / pH 7,3 - 7,5 / <0,05Gew-%C _{org} [*]			2,75 [*]
		6,25 ^x - 6,3'	6,09°	
	pH:8,04, C _x : 11,3, C _{org} : 1,49%, CEC: 191 mmol/100g ^y			1,07 ^y
TBT-Hydroxid		6,71 [*]		
TeBT	Sediment / pH 7,3 / 29Gew-%C _{org} [*]			4,45 [*]
	Sand / pH 7,3 - 7,5 / <0,05Gew-%C _{org} [*]			2,75 [*]
TET		6,8'	4,58°	
TPrT		6,3'	4,69°	
TpeT	Sediment / pH 7,3 / 29 Gew-%C _{org} [*]			3,9 [*]
	Sand / pH 7,3 - 7,5 / <0,05Gew-%C _{org} [*]			2,75 [*]
		6,3'		
TPhT		5,2'	5,87°	
	pH:8,04, C _x : 11,3, C _{org} : 1,49%, CEC: 191 mmol/100g ^y			0,69 ^y

Ig K _{DOC}	Adsorptionskonstante [mL/g C _{org}]	*	Poerschmann et al. 1997
Ig K _d	Adsorptionskonstante [mL/g Festphase]	°	O'Loughlin et al. 2000: mit Aldrich Humic acid
¹ pK _a	$= \frac{[\text{TOT} - \text{OH}_{\text{aq}}][\text{H}^+]}{[\text{TOT}_{\text{aq}}^+]}$	'	Arnold et al. 1998
		x	Arnold et al. 1997
	aus: $\text{TOT}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{TOT} - \text{OH} + \text{H}^+$	y	Sun and Huang, 1996: logK, als Chloride

Die **hydrophobe Adsorption** spielt aufgrund der starken Bindung durch die van-der-Waals-Kräfte zwischen hydrophoben Anteilen der Bodenmatrix oder Bodenlösung und den organischen funktionellen Gruppen der OT eine grundlegende Rolle bei der Stoffbindung der OT im Boden. Bedeutend ist hierbei sowohl Art als auch Gehalt des organischen Materials im Boden mit mindestens 0,1 Gew-% C_{org} (Poerschmann et al. 1997). Die hohen K_{OW} -Werte der OT (siehe Tabelle 4) zeigen die Neigung, an organische Substanz zu adsorbieren (Wilson et al. 1996, Gray et al. 1995).

In Versuchen mit „humic organic material“ (HOM) wird anhand der Adsorptionskoeffizienten (Tabelle 6) deutlich, dass die hydrophobe Adsorption eine um so größere Rolle spielt, je höher der Grad der Alkylierung der OT und somit deren Hydrophobizität ist (Poerschmann et al. 1997). Dies wird auch durch experimentelle Befunde bei O'Loughlin et al. (2000) belegt. Dort wird eine steigende Bindungsstärke mit zunehmender Anzahl oder Länge der Kohlenstoffgruppen beobachtet (Tabelle 6).

Die Bedeutung **polarer Interaktionen** zeigen die Ergebnisse von Sun und Huang (1996). In der Studie werden die Ergebnisse für K_d -Werte aus einer QSPR (Quantitative Structure-Property Relationship) Studie mit den mittels der Langmuir- bzw. Freundlich-Isotherme berechneten Werten verglichen. Die Langmuir-Gleichung wird auch zur Abschätzung des Adsorptionsverhaltens von Schwermetallionen verwendet, während die Freundlich-Isotherme häufig das Adsorptionsverhalten unpolarer organischer Substanz beschreibt. Die Autoren zeigen, dass die Werte, die aus der Langmuir-Isotherme berechnet werden, wesentlich besser mit den Werten der QSPR-Analyse übereinstimmen. Ihre Schlussfolgerung daraus ist, dass der wesentliche Adsorptionsmechanismus der Ionenaustausch mit nur einem geringen Anteil lipophiler Bindung ist.

Die K_d -Werte fallen in der Reihenfolge TBT < DBT < MBT (Tabelle 4). Die Zunahme der Polarität überwiegt die Abnahme der Hydrophobizität durch die Reduzierung der Butylgruppen.

Die Bestimmung der Sorptionskoeffizienten einiger polarer und unpolarer OT bzgl. gelöster und partikulärer HOM zeigt, dass außer den hydrophoben auch noch polare Bindungskräfte für die Adsorption verantwortlich sind (Poerschmann et al. 1997).

Die Sorptionskoeffizienten sind ähnlich für die partikulären und die gelösten HOM gleicher Herkunft ($K_{OC}=K_{DOC}$), was darauf hindeutet, dass gleiche Interaktionsarten vorherrschen. Unterschiedlich ist allerdings die Dauer, bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Bei gelöstem

HOM dauert es einige Minuten, bei partikulärem HOM dauert die Gleichgewichtseinstellung länger. Die Länge des Diffusionswegs in die Sorbentien ist nämlich für die gelöste kolloidale Phase kürzer als für die poröse, netzartige, partikuläre Phase.

Die Ionenadsorption findet in Abhängigkeit von der Ionenstärke und vom pH-Wert der wässrigen Lösung und den damit verbundenen Ionenformen statt. Tabelle 7 zeigt Vergleichswerte für K_{DOC} und $\lg K_{\text{DOC}}$ bei unterschiedlichem pH-Wert und diversen Ionenstärken der Lösung. Bei einem pH-Wert unterhalb dem pK_a -Wert von 5,2 bis 6,8 für TPhT, TPeT, TBT, TPrT, TET (Tabelle 6) dominiert die kationische OT^+ -Spezies, darüber liegt das neutrale OT-Hydroxid oder OT-Chlorid vor (Arnold et al. 1998). Der K_{DOC} ist stark pH-abhängig und hat sein Maximum nahe dem pK_a der OT.

Bei O'Loughlin (2000) wird der K_{DOC} von OT (exemplarisch TBT) aus Huminstoffen (Aldrich-Huminsäure)¹ und terrestrischen Huminsäuren, die nach Novak und Smeck (1991) aus den Böden isoliert wurden, aus pflanzlichem Material stammen und oftmals einen mehr aromatischen Charakter haben, durch Studien im Gleichgewicht (Dialyse) bestimmt.

Tabelle 7: Auswirkungen von TBT- und Huminsäure-Konzentration, pH und Salzgehalt auf die Bindung von TBT an Aldrich-Huminsäure (O'Loughlin et al. 2000)

System	K_{DOC} ([L/kg C_{org}] $\times 10^5$)	$\lg K_{\text{DOC}}$
Experimenteller Mittelwert bei unterschiedlicher Huminsäure- und TBT –Konzentration	12,2	6,09
pH–Wert		
5,6	10,1	6,00
6,8	8,36	5,92
7,1	6,23	5,79
7,8	2,50	5,40
Salzgehalt		
0,0%	12,4	6,09
0,1%	1,82	5,26
0,5%	0,32	4,51
1,0%	0,10	4,01

¹ Viel verwendet in Studien über Schadstoffbindung, (daher vergleichbar) doch nicht repräsentativ für Huminsäuren aus aquatischen und terrestrischen Quellen

Der mittlere $\lg K_{\text{DOC}}$ liegt bei 6,0, mit minimalen Variationen durch strukturelle Unterschiede der Huminsäuren. Die TBT-HS-Bindung ist um einige Größenordnungen höher als sie aus dem K_{ow} vorhersagbar wäre, wenn man nur von unpolaren Bindungen ausgehen würde. Mit wachsender Ionenstärke der Lösung (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) fällt die Bindungsstärke als Funktion der Aktivität bzw. apparenten Konzentration. Dies zeigt, dass ionische Interaktionen die TBT-HS-Bindung dominieren.

Bei einem höheren pH sinkt der K_{DOC} (im Versuch pH 5,6 - 7,8, linearer Bereich der Sorptionsisotherme), da die **Komplexbildung** von TBT^+ mit organischen Liganden aus der Huminsäure mit der Bildung von TBT-Hydroxid konkurriert. Hierbei kommen besonders die Carboxylate und Phenolate aus den funktionellen Gruppen der Huminsäure in Betracht (O'Loughlin et al. 2000, Arnold et al. 1998). Diese Komplexe sind innersphere complexes (Arnold et al. 1998).

TPhT^+ weist eine wesentlich höhere Affinität zur Aldrich-Huminsäure auf als durch seine Hydrophobizität erwartet werden kann, da, auch am tieferen pK_a von 5,2 ersichtlich, stärkere Komplexbindungen existieren als bei Tri-Alkyl-Zinn-Ionen (TBT^+ : 6,3). Auch dies ist ein Hinweis auf innersphere complexes (Arnold et al. 1998).

Tonminerale, Fe- und Si-(Hydr)oxide stellen Austauschplätze zur Verfügung, die v.a. unter sauren pH-Bedingungen von kationischen Formen der OT (**TOT⁺**) belegt werden können (Vella et al. 2000, Poerschmann et al. 1997, Unger et al. 1988). Diese sind dort reversibel gebunden (Poerschmann et al. 1997, Unger et al. 1988).

Mit den natürlich vorkommenden Tonmineralen Kaolinit, Montmorillonit und Illit sowie Al-, Fe- und Si (hydr)oxiden führt Weidenhaupt et al. (1997) Batch-Versuche mit TPhT , TBT und einigen kürzerkettigen Trialkylzinnverbindungen bei verschiedener Zusammensetzung der wässrigen Phase bezüglich pH, Ionenstärke und Ionenzusammensetzung durch.

Bei allen Tonmineralen konnte eine Adsorption beobachtet werden. Bei Kaolinit betrug das Verhältnis von sorbiertem zu gelöstem TBT ca. 180 : 1 (Tabelle 8), d.h. es war ein Großteil des TBT an das Tonmineral gebunden. Die Kinetik war schnell und die Sorption reversibel.

Der dominierende Prozess bei pH-Werten unterhalb des pK_a war der Kationenaustausch der TOT^+ -Spezies (kationische Formen der OT) an negativ geladene Oberflächenaustauschplätze ($=XO^-$). Die Kationenaustauschkapazität (**KAK**) ist stark pH-abhängig und maximal bei pH-Werten, bei denen sowohl TOT^+ als auch $=XO^-$ existieren.

Die Adsorption an homoionisch, d.h. nur mit Kationen einer Spezies, z. B. nur Ca^{2+} , belegte Tonmineralien steigt mit abnehmenden Selektivitätskoeffizienten der austauschbaren Kationen ($Na^+ > NH_4^+ > K^+ > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$) und ist entsprechend der Oberflächenladungsdichte bei Montmorillonit und Illit kleiner als bei Kaolinit (Tabelle 8). Die Bindung erfolgt, außer bei TMT^+ oder TET^+ aufgrund deren geringerer Größe durch kürzere Alkylketten v.a. als outer-sphere Ionensorption (Weidenhaupt et al. 1997).

Unter den Al-, Fe- und Si (hydr)oxiden ist SiO_2 der einzige relevante Sorbent für TBT, da der pH_{zpc} tief liegt. Der Bereich maximaler KAK ist bei pH 5,5 - 7,5, hier überlappen sich sowohl die Existenz von $=SiO^-$ als auch TOT^+ maximal (Tabelle 8). Dies ist auch ein umweltrelevanter pH-Bereich (Weidenhaupt et al. 1997). Die K_d -Werte liegen alle um Größenordnungen unter denen in Anwesenheit von organischer Substanz.

Tabelle 8: Adsorptionskonstanten K_d für TBT an homoionische Tonmineralien und Al-, Fe- und Si-(hydr)oxide sowie der Einfluss der Ionenstärke auf K_d (Weidenhaupt 1997)

Adsorbens	Matrixbedingungen	K_d [L/kg-1, *: L/m ²]
K⁺-Kaolinit	pH 4,0, I= 1mM KCl, T=20°C	83
K⁺-Illit	pH 4,0, I= 1mM KCl, T=20°C	50
K⁺-Montmorillonite	pH 4,0, I= 1mM KCl, T=20°C	57
Amorphes SiO₂, pH_{zpc}= 2,0	I=10mM KCl, T=20°C, pH 4	$7,2 \cdot 10^{-4*}$
Gibbsit, pH_{zpc}= 6,5	I=10mM KCl, T=20°C, pH 4	$<4 \cdot 10^{-4*}$
δ-Al₂O₃, pH_{zpc}= 8,6	I=10mM KCl, T=20°C, pH 4	$<1 \cdot 10^{-5*}$
Goethit, pH_{zpc}= 7,3	I=10mM KCl, T=20°C, pH 4	$<1 \cdot 10^{-4*}$
Mg²⁺-Kaolinit	pH 4,0, T=20°C, I=10 ⁻⁵	77
Mg²⁺-Kaolinit	pH 4,0, T=20°C, I=10 ⁻⁴	45
Mg²⁺-Kaolinit	pH 4,0, T=20°C, I=10 ⁻³	14
Mg²⁺-Kaolinit	pH 4,0, T=20°C, I=10 ⁻²	5
K⁺-Montmorillonite	pH 4,0, T=20°C, I=10 ⁻⁵	110
K⁺-Montmorillonite	pH 4,0, T=20°C, I=10 ⁻⁴	98
K⁺-Montmorillonite	pH 4,0, T=20°C, I=10 ⁻³	57
K⁺-Montmorillonite	pH 4,0, T=20°C, I=10 ⁻²	14

Transport

Die Verlagerung der OT im und die Auswaschung aus dem Boden kann aufgrund der geringen Flüchtigkeit (Amouroux et al. 2000, Keijzer, Loch 1995) nur durch die im Bodenwasser gelösten Formen stattfinden.

Die Wasserlöslichkeit ist um so kleiner, je mehr Alkylgruppen an Sn gebunden sind und je unpolarer diese sind (O'Loughlin et al. 2000).

Aufgrund der Hydrophobizität der in dieser Arbeit besprochenen OT ist v.a. die an die organische Substanz bzw. DOC gebundene Fraktion betroffen (Scheunert 1993, O'Loughlin et al. 2000, Loch et al. 1990). Arnold et al. (1998) finden 10 - 70% der TOTs (TPhT, TBT) in der wässrigen Phase an DOM durch Komplexierung oder Adsorption gebunden.

Der Massenfluss der gelösten Fraktion der OT und ihrer gelösten Metaboliten geschieht durch Diffusion, Konvektion und Dispersion (Scheunert 1993), sowie als Sonderform der Konvektion vornehmlich durch preferential flow (Loch et al. 1990). Um die Verlagerbarkeit der OT zu beschreiben, gibt es eine Vielzahl von unterschiedlichen Modellen. Wilson et al. 1996 untersucht das Potenzial von organischen Schadstoffen aus Klärschlamm, welcher auf landwirtschaftlichen Böden ausgebracht wurde. Er verwendet dazu Modelle, bei denen physikochemische Eigenschaften eingehen. Die berücksichtigten Schadstoffe, zu denen auch die OT gehören, wurden in einer Untersuchung von Duarte-Davidson (1995) ermittelt. Nach Laskowski et al. (1982) wird das Leachingpotenzial (L_p) erhoben nach:

$$L_p = \frac{S}{V_p \times K_{OC}} \quad (\text{Gleichung I})$$

S	=	Löslichkeit
V_p	=	Dampfdruck
K_{OC}	=	Verteilungskoeffizient Org. Substanz/Wasser

Die relative Mobilität wird durch den Vergleich von K_f (Retention: Weg Stoff / Weg Wasser) mit K_{ow} und K_{oc} nach der Methode von Chou und Griffin (1988) in Klassen unterteilt. Das Modell von Jury et al. (1983) ist weitergehend und berücksichtigt eine Kombination von Mobilität und Persistenz, wozu die drei Parameter K_{OC} , H_c und biologische Halbwertszeit herangezogen werden. Das Modell von McCall et al. (1980) bezieht die Konvektion und Diffusion ein, um das Leaching-Potenzial der Stoffe zu bestimmen.

Nach Gustafson (1989) wird die Einteilung in GUS (Groundwater Ubiquity Scores) nach $GUS = \log_{10}(T_{1/2}) \times (4 - \log_{10} K_{OC})$ vorgenommen.

Unter der Berücksichtigung der Leaching-Kriterien aller Modelle wurde eine Liste von potenziell bevorzugt auswaschbaren Stoffen erstellt. Für die Organozinnverbindungen kam Wilson et al. 1996 zu dem Ergebnis, dass sie nicht zu der Gruppe der "Leacher" gehören, d.h. nicht bevorzugt verlagert werden. Allerdings existieren bei dieser "Screening-Prozedur" einige sehr grundsätzliche Probleme. Eine sehr komplexe Matrix, das Auftreten bevorzugter Fließbahnen wie Risse und Röhren (sog. „preferential flow“), Unterschiede in pH, organischem Material (DOM, POM), Ionenstärke, anorganischen Ionen, eine relativ große Variabilität bei der Beschreibung der physikochemischen Eigenschaften und eine unzureichende Anzahl geeigneter Versuchsdaten schränken die Klassifizierung der Stoffe und Validierung der Ergebnisse ein (Wilson et al. 1996). Außerdem wurden nur die physikochemischen Eigenschaften der Stoffe selbst berücksichtigt, nicht aber der Bereich des Kotransports wie der an Bodenkolloiden oder kleinen Bodenpartikeln adsorbierten Fraktion oder die der in komplexierter Form in der wässrigen Phase vorliegenden OT (O'Loughlin et al. 2000).

In Italien und Spanien wurde Triphenylzinnoxid im Freiland auf Zitrusplantagen angewendet (Gray et al. 1995). Die Böden hatten eine lehmige Textur mit unterschiedlichen Sand- und Tonanteilen mit C_{org} -Gehalten von 0,1 - 1%, einer KAK 4,7 - 47 meq/100g und einem pH von 5,9 - 8,7. Übereinstimmend mit den Ergebnissen der Simulationen wurde Triphenylzinnoxid v.a. in den obersten 15 cm gefunden (<1 bis 5 mg/kg). In eine Tiefe von 15 - 30 cm wurde nur 10% der Substanz verlagert. Die Werte unterhalb 0,5 m lagen, wie auch die der Metaboliten, mit <0,01 mg/kg nahe der Nachweisgrenze. Die Metaboliten machten 11 - 16% der Konzentration an Triphenylzinnoxid aus und mehr als 95% wurden in den oberen 30 cm gefunden. Diese Ergebnisse sind mit der geringen Wasserlöslichkeit von TPhT zu begründen. In den einzelnen Fällen, in denen TPhT tiefer als 50 cm zu finden war, verursachten Risse, Wurzelbahnen und Regenwurmröhren einen preferential flow (Transport entlang bevorzugter Fließwege im Boden) von TPhT und den Metaboliten, die an C_{org} oder Bodenpartikeln adsorbiert waren. Die biologische Halbwertszeit beträgt fast ein Jahr.

Loch et al. (1990) führte Säulenversuche zum Leaching von TPhT-Acetat durch. 70% des aufgetragenen Fungizides verblieben auch nach einem Jahr Versuchsdauer in den obersten 4 cm. Es wurde als immobil eingestuft, sofern kein preferential flow auftrat.

Keijzer und Loch (1995) finden eine Akkumulation von TPhT-Acetat im Pflughorizont von landwirtschaftlich genutzten Böden. Eine horizontale Ausbreitung wird mit seitlichem Abfluss, Winderosion, durch in Bodenpartikeln gebundenes TPhT-Acetat (7 - 21 t/(ha x a)) und "spray drift" (>1%) erklärt. Die Anreicherung im Pflughorizont ist mit dem C_{org} und pH korreliert (Sandige Böden, 13,7 - 23,7% C_{org} , pH 4,2 - 5,4). Einzelne Einträge in Horizonte unterhalb dem Pflughorizont (tiefer 30 cm) werden mit Leaching von an organischem Material gebundenen Formen (TPhT, DPhT, MPhT) bzw. wasserlöslichen Metaboliten erklärt.

2.1.2.2 Gehalte im Boden

Die OT in der Umwelt sind vor allem anthropogenen Ursprungs. Eine Ausnahme bilden die Methylzinnverbindungen, die auch durch biotische und abiotische Methylierung aus anorganischem Zinn gebildet werden können.

Die in der Literatur genannten Gehalte an OT beziehen sich meist auf Wasser, Sedimente oder Klärschlamm. Erst in der letzten Zeit wurden im Bewusstsein der Problematik von OT im Boden auch Untersuchungen hierzu angestellt. Die OT sind vor allem in der organischen Auflage bzw. in dem an C_{org} reichen Oberboden zu finden (Tabelle 9).

Tabelle 9: Gehalte von ausgewählten OT in Böden

Kompartiment / Matrix	Organozinnverbindung	Tiefe [cm]	Gehalt [mg/kg TS]	Matrixeigenschaften	Literatur
Boden	Agrarboden, mit Applikation von Triphenylzinn-Acetat	0 - 10	0,09 - 0,27	C_{org} : 8,9 - 23,7%, pH: 5,04 - 5,38	Keijzer und Loch, 1995
		30 - 40	n.n. - 0,09	C_{org} : 1,8 - 6,5% pH: 3,86 - 4,44	
	Agrarboden, ohne direkte Applikation von Triphenylzinn-Acetat (aber spray drift)	O-Horizont	n.n. - 1,12	C_{org} : 9,9 - 70,1% pH: 3,08 - 5,58	Keijzer und Loch, 1995
		0 - 10	n.n. - 0,96	C_{org} : 5,2 - 11,2% pH: 2,76 - 5,56	
		30 - 40	n.n. - 0,43	C_{org} : 2,8 - 6,3% pH: 3,48 - 6,24	
	Triphenylzinnoxid	0 - 15	<1 - 5 95%	0,1 - 1,4% C_{org} pH 5,9 - 8,7	Gray et al. 1995
		15 - 30	<0,01 - 1,4		
		55+	<0,01 - 0,06		

Werte für Triphenylzinnacetat in der organischen Auflage betragen bei Keijzer und Loch (1995) bis zu 1,1 mg/kg TS. Triphenylzinnoxide wurden nach extensiver Aufbringung (1 - 2 Appl./a, 6 - 8 Jahre lang) bei Gray et al. (1995) in bis zu 15 cm Tiefe mit 1 - 5 mg/kg TS gemessen, bis 30 cm Tiefe betrug die TPhT-Oxid-Konzentration 1,4 mg/kg TS. Das bedeutet, dass bis 30 cm Tiefe mehr als 95% der OT gefunden wurden.

Zur Einordnung der gefundenen Gehalte der verschiedenen Matrices können von Schnaak W. (1995) abgeleitete tolerierbare Konzentrationen herangezogen werden (Tabelle 10). Es wird deutlich, dass bei einer Applikation von Bioziden v.a. in Oberböden mit einem erhöhten Gehalt an organischer Substanz für TBT leicht die berechneten Richtwerte von 0,1 mg/kg erreicht werden. Für das in erster Linie als landwirtschaftliches Biozid verwendete TPhT werden keine Richtwerte abgeleitet.

Geht man jedoch von einem Transferfaktor bei einer Klärschlammausbringung in den Boden von 0,05 aus (UBA, 1998), so ergeben sich bei TBT-Gehalten >2 mg/kg TS in Schlämmen bereits Bodengehalte in Höhe der von Schnaak abgeleiteten tolerierbaren Konzentration für TBT. Diese Klärschlammgehalte wurden nach Angabe von älteren Untersuchungen des Öfteren überschritten (Schnaack W. 1995, Chau et al. 1992, Kollotzek D. 1998).

Eine ausführliche Diskussion der bisher veröffentlichten Organozinn-Gehalte in Klärschlämmen wird in Kapitel 4 in Zusammenhang mit der Bewertung der Analysenwerte aus dem vorliegenden Vorhaben durchgeführt.

Tabelle 10: Vorschläge für TBT-Richtwerte in unterschiedlicher Matrix

Matrix	Organozinn- verbindung	Richtwert [mg/kg]	Literatur
Boden	TBT	0,1	Schnaack W. 1995
Klärschlamm	TBT	20	Schnaack W. 1995
Wasser	TBT	(UK 2 ng/L)	Vella A.J. 2000, White R. 1999
Ammonifizierende Isopoden in der Streu	TPhT-Hydroxid	NOEC: 10	Van Wensem J. 1991

2.1.3 Umweltverhalten der Organozinnverbindungen

2.1.3.1 Toxizität

Die Toxizität der OT ist nach der Reihenfolge Tri- > Di- > Mono- Butylzinnverbindungen einzustufen, Tetrabutylzinn ist als nahezu untoxisch anzusehen (White et al. 1999, Gadd, 2000). Stellt man die OT nach dem Schema R_nSnX dar, so bestimmt der Alkylrest R maßgeblich die biologischen Eigenschaften, während das Gegenion X wenig Einfluss auf die Toxizität nimmt (Gadd 2000). Die Toxizität steigt in der Reihenfolge R: Methyl-<Butyl-<Pentyl-<Phenyl-. Bei größeren Gruppen nimmt die Toxizität wieder ab (Gadd 2000).

Die Toxizität hängt außerdem stark von Umweltbedingungen wie pH und Salinität ab (Gadd, 2000, White et al. 1999). TBT-Chlorid, MBT-Trichlorid und TPhT-Chlorid haben ihr Maximum an Toxizität bei pH 6,5, DBT-Dichlorid hingegen bei pH 5,5. Je höher die Salzkonzentration ist, desto geringer ist die Toxizität von TBT-Chlorid (White et al. 1999).

Tabelle 11 zeigt eine Übersicht über aufgetretene Schädigungen von Mikroorganismen durch verschiedene OT.

Tabelle 11: Toxische Effekte von OT

Organozinn- verbindung	Toxische Effekte	Organismus	Schädigende Konzentration	Literatur
TPhT-Acetat/ -Hydroxid		Algen, Bakterien (grampositive sensibler),		Van Wensem et al. 1991
	Behinderung der oxidativen Phosphorylierung	Pilze		Van Wensem et al. 1991
	Sterilisation, Imposex	Terrestrische Insekten		Van Wensem et al. 1991
	NH ₄ -Produktion ab 10ppm behindert (Fraßreduktion)	Isopoden Porcellio scaber		Van Wensem et al. 1991
	Streuzersetzung behindert bei 100ppm			Van Wensem et al. 1991
TBT	Atmung	Bakterien	0,04 - 1,7 µM	Gadd, 2000
TBT (TPhT)	Photosynthese	Cyanobakterien (Plectonema borya- um, Anabaena bory- anum)	~1 µM(I ₅₀)	Gadd, 2000, Avery et al. 1991

Tabelle 11: Fortsetzung

Organozinn- verbindung	Toxische Effekte	Organismus	Schädigende Konzentration	Literatur
TBT	Stickstofffixierung	Anabaena cylindrica	<1µM(I ₅₀)	Gadd, 2000
	Nitrifizierung gesteigert		bis 50 mg/kg	Fent, 1996
	Nitrifizierung reduziert		100 - 250 mg/kg	Fent, 1996
	Ammonifizierung		50 mg/mg	Fent, 1996
	Primärproduktion	Mikroalgen	0,55 - 1,7 nM	Gadd, 2000
	Wachstum	Mikroalgen	0,17 - 8,4 nM	Gadd, 2000
	Reaktionen zur Energie- produktion	Escherichia coli	0,15 - > 50µM(I ₅₀)	Gadd, 2000
	Wachstum	Aureobasidium pullu- lans	27µM(I ₅₀)	Gadd, 2000
	Wachstum	Aureobasidium pullu- lans	10µM (I ₅₀)	Cooney et al. 1989
	DBT			27µM (I ₅₀)
MBT			18µM (I ₅₀)	
TMT			16µM (I ₅₀)	
DMT			14mM (I ₅₀)	
MMT			18µM (I ₅₀)	
TPhT			51µM (I ₅₀)	
	Wachstum/Metabolis- mus	Pilze	0,28 - 3,3µM	Gadd, 2000
	Wachstum/Metabolis- mus	Bakterien	0,33 - 16µM	Gadd, 2000
	Phosphorilierung und ATP-Produktion	Chloroplasten	0,56 - 5µM	Gadd, 2000
	H ⁺ - ATPase Aktivität Plasmamembran	Neurospora crassa	0,06µM(I ₅₀)	Gadd, 2000
	Mitochondrien		0,01µM(I ₅₀)	Gadd, 2000
	Vascuole		0,6µM(I ₅₀)	Gadd, 2000

Gadd (2000): Daten aus anderen Publikationen gesammelt
I₅₀: Konzentration, bei der ein Prozess um 50% reduziert wird

Wegen ihrer Lipophilie haben die OT membranaktive Eigenschaften. Ihr Wirkungsort ist sowohl die Cytoplasmenmembran (Einbau, Durchlässigkeitsveränderung, Zerstörung der Membran) als auch das Zellinnere. Bei Biosorptionsstudien fand man bei Pilzen, Cyanobakterien und Mikrobakterien Bindungen an der Zelloberfläche, während bei einigen Bakterien OT mit mikrobiellen Enzymen innerhalb der Zellen Interaktionen zeigten. Genauere Ausführungen über die toxischen Wirkungsweisen der OT in Mikroorganismen sind z.B. in White et al. (1999) und Gadd (2000) nachzulesen.

Einige Mikroorganismen wie z.B. *Altermonas* sp. sind OT-resistent (White et al. 1999). Allerdings zeigte eine Untersuchung in Meerwassersedimenten keine Selektion von Sn-resistenten Mikroorganismen (Hallas und Cooney, 1981b), bei Wuertz et al. (1991) war Gleiches für Süßwassersedimente zu beobachten. Speziellere Überlegung zu resistenzermöglichenden Mechanismen sind in White et al. (1999) genannt.

2.1.3.2 Bioverfügbarkeit

Die Bioverfügbarkeit der OT hängt vom umgebenden Milieu ab. In wässriger Lösung unterliegen die OT einer pH-abhängigen Hydrolyse. Kationen wie TBT^+ oder TPhT^+ entstehen bei $\text{pH} < \text{pK}_a$. Oberhalb des pK_a entstehen die neutralen unpolaren lipophilen Formen TBT-Hydroxid und TBT-Chlorid oder TPhT-Hydroxid und TPhT-Chlorid, die leichter in Organismen aufgenommen werden können (Fent 1996). Die OT können also als kationische Metallorgano-Komplexe oder als unpolare lipophile Formen reagieren (White et al. 1999).

Bedeutend ist auch die Sorption an Tonmineralen, Oxiden und Hydroxiden sowie besonders an organischen Materialien der Festphase (POM) und der gelösten Phase, (DOM) (Poerschmann et al. 1997, Gadd 2000). Eine hohe Konzentration von DOM kann zu einer Verminderung der Bioverfügbarkeit und somit der Toxizität führen (UBA 1998).

Einige Mikroorganismen sind in der Lage, OT durch Biosorption aus der Umgebung zu entfernen (Gadd 2000). Die Zelloberflächen sind durch polare Gruppen wie Carboxylate, Hydroxyl- und Phosphatgruppen in den Zellwandpolymeren anionisch. Diese Gruppen können bei der Bindung als Liganden wirken. Der erste Schritt kann dabei Ionenaustausch, Adsorption, Komplexierung, Fällung oder Kristallisierung in der Zellwandstruktur sein (Hughes und Poole 1989). Danach kann die Biosorption, Bioakkumulation und ein metabolismusabhängiger Transport in das Innere der Zelle stattfinden (White et al. 1999).

Bei den hydrophoben unpolaren Formen lässt sich eine passive Diffusion durch die Zellmembran, eine Dissoziation des Organometalls und eine anschließende Reaktion des freien Sn mit intrazellulären Liganden denken (White et al. 1999).

Pseudomonas sp. reichert bis zu 2 Gew-% TBT an Zelloberflächen an. Diese Melanisierung der Zellwände verhindert ein Eindringen und lässt TBT somit nicht toxisch im Zellinnern wirken (Gadd et al. 1990).

Die Biosorption von Triorganozinnverbindungen steigt mit zunehmender molekularer Masse
Trimethyl < Triethyl < Tripropyl < Tributyl < Triphenyl.

Maximale Adsorption findet nahe des pK_a statt (siehe Kapitel 2.1.2.1).

Bei der Mikroalge *Chlorella emersonii* war die Aufnahme bei pH 5,5 am größten, bei den Cyanobakterien *Synechocystis* PPC6803 und *Plectonema boryanum* im pH-Bereich um 6,5. Über oder unter dem pH-Bereich 5,5 - 6,5 reduzierte sich die Biosorption (Avery et al. 1993). Die Salinität beeinflusst die Biosorption ebenfalls. Bei einer Konzentration von 0,5 M NaCl (Salzkonzentration im Meerwasser) wird die Sorption beeinträchtigt (Avery et al. 1993). In den Cyanobakterien *Synechocystis* PPC6803 und *Plectonema boryanum* und den Mikroalgen *Chlorella emersonii* war die Biosorption auch konzentrationsabhängig in Bezug auf die Umgebungslösungskonzentration. Wurden die TBT bei niedriger Konzentration eher von den Cyanobakterien aufgenommen, so geschah dies bei höherer Konzentration durch *Chlorella emersonii* (Avery et al. 1993).

Der Einfluss der Zusammensetzung der umgebenden Lösung wurde von Cooney et al. (1995) zusammengetragen. Die Komplexierung der OT mit kleineren Molekülen (Serin, Hydroxyflavon) ermöglicht beispielsweise eine bessere Membrandurchlässigkeit als mit größeren (Hallas et al. 1982a).

2.1.3.3 Metabolismus und Abbau

Der Abbau der OT kann durch abiotische oder biotische Faktoren stattfinden. Die abiotische Degradation durch UV-Strahlung ist mehr in Gewässern als im Boden von Bedeutung (Poerschmann et al. 1997, Blunden 1983). Chemische Spaltung geschieht durch nukleophilen oder elektrophilen Angriff (Clark et al. 1988).

Die Biotransformation mittels Mikroorganismen stellt durch den Abbau über diverse Metaboliten einen Eliminierungsprozess für die OT dar und bestimmt so maßgeblich deren Persistenz und Verhalten als Umweltschadstoff (Scheunert 1993, Gadd 2000, White et al. 1999).

Neben der Dealkylierung von TeBT, TBT und TPhT zu anorganischem Zinn können Methylierungsreaktionen sowie Disproportionierungsprozesse stattfinden (Poerschmann et al. 1997, Gadd, 2000, White et al. 1999).

Wichtige Parameter für den Ablauf dieser Reaktionen sind der pH-Wert, Gehalt und Art von organischer Substanz, Feuchte, Temperatur, Organismenbesatz etc. Die Disproportionierung findet nach der Gleichung: $2 R_3SnX \leftrightarrow R_2SnX_2 + R_4Sn$ statt. Sie kompliziert Umwandlungsstudien im hohem Maß (Cooney et al. 1995).

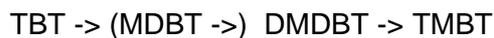
Für TBT ist der einfachste Abbaupfad die schrittweise Debutylierung nach dem Schema:



TBT konnte von *Pseudomonas aeruginosa*, einem Bodenorganismus, metabolisiert werden, welches 40% von 2,5 mg/L TBT-Oxid in MBT abbaute. Auch die Pilze *Coniophora puteana*, *Trametes versicolor* und *Chaetomium globosum* waren zur Debutylierung von TBT in der Lage (Barug 1981).

Chromatogramme, die bei Abbauprobungen entstanden, zeigten weitere Peaks, die als Butylmethylzinnverbindungen identifiziert wurden. Trimethylbutylzinn wurde sowohl von Vella et al. (2000) in Umweltproben als auch von Maguire et al. (1986) gefunden. In Sedimenten mit einer TBT-Konzentration von 0,02 - 1,5 µg (Sn)/g betrug die Konzentration an Trimethylbutylzinn 0,08 - 9,0 µg (Sn)/g. Als weitere Verbindung wurde Dimethyldibutylzinn identifiziert (0,08 - 0,3 µg Sn/g). Die Produkte der Debutylierung wurden in diesem Fall also weiter methyliert (Gadd 2000, White et al. 1999).

Die Umwandlung lässt sich schematisch folgendermaßen darstellen:



Die Methylbutylzinnverbindungen sind weitaus weniger toxisch und flüchtiger als TBT (Cooney und Wuertz 1989), weshalb sie für die Ökosysteme eine geringere Belastung bedeuten. Bei Methylzinnverbindungen hingegen steigen mit zunehmender Methylierung des Zinnions die Flüchtigkeit, Toxizität, Fettlöslichkeit, Adsorbierbarkeit und Umweltmobilität. Tetramethylzinn ist allerdings nicht toxisch (Cooney 1988).

Die Biomethylierung geschieht in vielerlei Medien und unter sowohl aeroben als auch anaeroben Bedingungen (Cooney, 1988). Die Reaktionszeit geschieht meist langsam und in der Zeitdimension von Wochen.

Von TPhT wird der Abbauweg über DPhT und MPhT angenommen (Barnes et al. 1973). Der Abbau von Triphenylzinn-Acetat und die Bildung von Abbauprodukten wurde in ungesättigten Bodensäulen (0 - 110 cm) und Batch-Schüttelversuchen aus sandigen Böden unterschiedlichen C_{org} -Gehaltes untersucht (Loch et al. 1990). Bodensäulen mit pH 3,3 - 4,5 bzw. 4,0 - 4,7 und C_{org} (0 - 10 cm) von 1,0% bzw. 2,0% wurden mit einem Äquivalent von 1,8 kg/ha Triphenylzinn-Acetat versetzt. Die Beregnung betrug durchschnittlich 22 mm/d, Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze wurden nur in den obersten 10 cm gefunden. Der Abbau zeigte nach dem Fallen der TPhT-Konzentration erst ein Konzentrationsmaximum von Diphenylzinn und dann eines von Phenylzinn. Der Abbau geschah also möglicherweise nach dem Transformationsweg:

TPhT-Acetat -> TPhT-Hydroxid ->TPhT-Oxid ->PhT- Säure (Loch et al. 1990)

Die genauen Mechanismen der Dealkylierung werden bei Clark et al. (1988) für Crustaceen und Fische besprochen, in Mikroorganismen sind sie jedoch noch nicht bekannt (White et al. 1999).

2.1.3.4 Persistenz

Eine charakteristische Größe für die Persistenz der OT ist ihre Halbwertszeit $T_{1/2}$ (Wilson et al. 1996). Die OT im Boden haben eine relativ hohe Persistenz durch ihre Adsorption an organisches Material (Van Wensem et al. 1991, UBA 1998, Loch et al. 1990). Der Abbau findet wie im letzten Kapitel gezeigt v.a. durch mikrobielle Aktivität statt. Daher ist die Bioverfügbarkeit ausschlaggebend für die konkrete Einschätzung der Persistenz. Auch für die Persistenz sind also Bodenparameter wie C_{org} , pH, Ionenstärke Korngröße, Aggregateigenschaften etc. bestimmend.

Für Triphenylzinnacetat zeigte sich bei ungesättigten Bodensäulen mit Sand und unterschiedlichem C_{org} -Gehalt (1% bzw. 2%) eine Halbwertszeit von 47 - 70 Tagen bzw. 115 - 140 Tagen (Loch et al. 1990), in einem Gewächshausversuch bei 28 - 39 °C betrug $T_{1/2}$ 100 Tage (Odeyemi und Ajubo 1982). Dies fällt nach der Klassifizierung von Jury et al. (1983, 1984a, b, c) in die Persistenz-Klassen „gemäßigt persistent“ bzw. „hoch persistent“. (Wilson et al. 1996). Man kann bei einer jährlichen Anwendung mit einer Anreicherung von 25% der jährlichen Applikation in der Ackerkrume rechnen (Loch et al. 1990).

In einer anderen Untersuchung zeigte die CO₂-Entwicklung nach 25 Tagen einen mikrobiellen Abbau von weniger als 10% an, die Halbwertszeit betrug 140 Tage (Barnes et al. 1973).

In einer Auflage aus Pappelblättern war trotz hoher mikrobieller Aktivität TPhT-Hydroxid nach dieser Zeit nicht zersetzt (Van Wensem et al. 1991).

TBTOxid ist durch seine hohe Toxizität schlecht bzw. nur von ganz speziellen Mikroorganismen biologisch abbaubar. Nach 42 Wochen sind bei Böden mit pH 7,3 und 2,3% C_{org} bzw. 4,3% C_{org} noch 13,9% bzw. 40,5% TBT-Oxid extrahierbar gewesen. Bei denselben Böden, die aber sterilisiert wurden, waren es 48,6% bzw. 58,6%. Eine CO₂-Freisetzung war vornehmlich bei den unsterilisierten Böden zu beobachten, was die Rolle der mikrobiellen Tätigkeit unterstreicht (Barug und Vonk 1980). Nach Jacobson und Willingham (2000) kann man unter aeroben und anaeroben Bedingungen (in Sedimenten) von einer Halbwertszeit von 6 - 9 Monaten ausgehen. Maguire und Tkacz (1985) nennen für die Degradation durch Oligochaeten in Sedimenten eine Halbwertszeit von mindestens 10 Monaten.

2.2 Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW)

„Mineralöle“ ist die Sammelbezeichnung für aus mineralischen Rohstoffen (Erdöl; Kohle) gewonnene flüssige und wachsartige Destillationsprodukte, die weit mehr umfassen als nur Kraftstoffe.

Die Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) setzen sich aus linearen (43 - 78% des Rohöls), verzweigten, cyclischen, gesättigten und ungesättigten Aliphaten sowie Aromaten (7 - 22% des Rohöls) zusammen, die gemeinsam die Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) bilden. Die aliphatischen Verbindungen lassen sich unterteilen in eine leichte (<C₉), mittlere (C₉ - C₂₅) und schwere (>C₂₅) Fraktion.

Unter den n-Alkanen wird bezüglich des Zustandes zwischen geruchlosen gasförmigen (C₁ - C₄), nach Benzin riechenden flüssigen (C₅ - C₁₇) und geruchlosen festen oder zähflüssigen (>C₁₇) Alkanen unterschieden.

Aus dem Rohöl werden verschiedene Rohölprodukte mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (Fraktionen) und Anwendungsbereichen gewonnen. Alkane mit $C_6 - C_9$ sind im Benzin enthalten, $C_{10} - C_{16}$ treten v.a. in Kerosin und Heizöl auf (Blume 1992, Alef 1994). Nach Kim et al. (2000) besteht Diesel mit einem spezifischen Gewicht von 0,83 - 0,84 zu 73 - 80% aus gesättigten, aliphatischen $C_{13} - C_{18}$ Kohlenwasserstoffen, zu 21 - 26% aus Aromaten und zu 0,5 - 1,6% aus ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Schmieröl besteht zu einem überwiegenden Anteil aus Kohlenwasserstoffen mit $C_{15} - C_{40}$ (Okx et al 2000).

2.2.1 Produktion und Verwendung

Zahlen über die Mineralölbilanz in der Bundesrepublik Deutschland sowie des Inlandabsatzes an Mineralölprodukten werden aus den aktuellen Zahlen des Mineralölwirtschaftsverbandes (Mineralölwirtschaftsverband 1999) deutlich, die im folgenden dargestellt sind (Tabelle 12, Tabelle 13). Unter der Bereinigung witterungsbedingter Einflüsse bewegt sich der Mineralölverbrauch in der Bundesrepublik Deutschland nahezu konstant auf hohem Niveau, wobei der überwiegende Teil als Energieträger (Transport und Verkehr, Kraftwerke, Heizbrennstoff) und nur ein geringer Anteil als Rohstoff für petrochemische Erzeugnisse verwendet wird.

Tabelle 12: Mineralölbilanz 1999

Aufkommen		Verwendung	
1. Rohöl	[in 1.000 Tonnen]		[in 1.000 Tonnen]
Zugang aus inländischer Rohölförderung	2.746	Raffinerieeinsatz aus Rohöl	106.369
Rohöleinfuhr	103.870	Rohölausfuhr	1.741
		Bestandsveränderungen und Differenzrechnung	- 1.495
Summe	106.616		106.616
2. Verarbeitung der Raffinerien			
Rohöl	106.369		
Additive, Chemieprodukte	1.044	Chemieprodukte (Schwefel, Aromaten, Propylen)	1.483
Wiedereinsatzprodukte	9.365	Verarbeitungsverlust	279
		Raffinerieaustoß (incl. Eigenverbrauch)	115.017
Summe	116.778		116.778
3. Mineralölprodukte			
Gesamtaustoß der Raffinerien	115.017	Inlandsabsatz	123.335
davon Schmierölblending	544	davon Militärablieferungen	619
Altölaufkommen	190	Raffinerie Eigenverbrauch	6.643
Einfuhr	40.522	Großbunkerungen aller Flaggen	2.139
Bestandsabbau	2.501	Ausfuhr	16.664
abz. Doppelzählungen aus Wiedereinsatz und Recycling	- 9.555		
Abgrenzungsdifferenzen	107		
Summe	148.782		148.782

Tabelle 13: Inlandsabsatz nach Produkten 1993 - 1999

Mineralölprodukte	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
Hauptprodukte [in 1.000 Tonnen]							
Rohbenzin	12.987	13.393	13.370	13.430	15.071	15.690	15.810
Ottokraftstoff	31.528	29.973	30.306	30.276	30.226	30.281	30.250
Diesekraftstoff	25.084	25.549	26.208	25.982	26.186	27.106	28.775
Heizöl, leicht	38.031	36.025	34.785	38.420	36.292	34.631	29.633
Heizöl, schwer	7.600	7.524	7.737	6.952	5.721	5.797	4.982
Insgesamt (incl. Nebenprodukte)	127.451	126.102	126.210	128.358	127.373	127.435	123.335

2.2.2 Verhalten von Mineralölkohlenwasserstoffen in Böden

Bei der Untersuchung von MKW im Boden werden diese häufig unterschiedlich zusammengefasst. Die Summe aller im Rohöl enthaltenen Kohlenwasserstoffe (TPH = Total Petroleum Hydrocarbons), die Summe aller nach der Bioremediation im Boden verbleibenden Kohlenwasserstoffe TSEM (Total Solvent Extractable Material), die Summe aller Kohlenwasserstoffe, die in der nichtwässrigen flüssigen Phase vorliegen (NAPL, Nonaqueous-phase Liquids), werden in zahlreichen Untersuchungen verwendet.

In der vorliegenden Arbeit wird das Augenmerk vornehmlich auf solche Mineralölkohlenwasserstoffe gerichtet, die den n- und iso-Alkanen von C₉ bis C₃₉ zuzurechnen sind, bzw. die sich in Bezug auf bestimmte Eigenschaften ähnlich zu diesen verhalten.

Die n-Alkane haben einen K_{OW}, der zwei Größenordnungen über dem von polaren Alkanen gleicher C-Anzahl liegt. Die K_{OW}-Werte liegen für C₉ bis C₂₅ bei 10^{3,8} bis 10^{12,8} (Angehrn et al. 1998). Mit steigender C-Anzahl werden die Stoffe also zunehmend hydrophober und im Boden weniger verlagerbar. Die K_{OW}-Werte der nach der Bioremediation verbleibenden Kontaminanten haben selten einen K_{OW} < 10⁸. Für n-Oktadekan wird bei Angehrn et al. (1999) ein K_{OW} von 10¹⁰ und ein K_{OC} von 10^{6,78} genannt (Tabelle 14). Da die K_{OW}-Werte höher als 10⁶ sind, werden diese Stoffe so gut wie nicht aus dem Boden ausgewaschen (Angehrn et al. 1999). Eine Ausnahme bilden an löslicher organischer Substanz absorbierte Formen (Angehrn et al. 1998) und die Ausbildung eigener Flüssigphasen (NAPLs).

Tabelle 14: Spezifische chemische Parameter einiger MKW mit C₈ bis C₃₆-Ketten

Substanz	Formel	Mw g/mol	δ kg/L	K _{OW} (25°C)	K _{OC}	Log (K _H) / K _H	P _{Dampf} atm (25°C)	S mg/L (25°C)	T _m °C	T _b °C
Oktan	C ₈ H ₁₈	114,2		10 ^{5,18}		3,47	1,73*	5,2 #	-56,8	125,7
Nonan	C ₉ H ₂₀	128,3	0,72	10 ^{6,4} °		3,7 0,0002	5,64 10 ⁻³ 2,24 *	0,22 5,94 #	-54	150,8
Tetradekan	C ₁₄ H ₃₀	198	0,77	10 ^{9,2} °			1,26 10 ⁻⁴	0,022	5,5	253
Octadekan	C ₁₈ H ₃₈	254,5	0,78	10 ¹⁰	10 ^{6,78}	1,41 1,1	6,67 *	8,08 #	28,2	177 316,1 ^^
Pentacosan	C ₂₅ H ₅₂	283	0,78	10 ¹⁷ °					38	203
Hexatriacontan	C ₃₆ H ₇₄	507		10 ^{24,2} °						

(Daten aus: Thibodeaux, 1996; ^^Schwarzenbach et al. 1993;)

- # = -log C_w-Wasserlöslichkeit mol L⁻¹
 * = log p^o Dampfdruck (25°C, atm)
 ° = geschätzt nach Schwarzenbach:-C-: 0,20
 -H : 0,23

Die Retention der flüchtigen MKW ist abhängig von der Luftfeuchte. Je feuchter die Luft ist, desto geringer ist die Retention. Garcia-Herruzo et al. (2000) postuliert eine konkurrierende Adsorption zwischen den Wassermolekülen und den organischen Kontaminanten im Boden. Für Bereiche mittlerer Luftfeuchte findet er eine Korrelation zwischen der Retention eines Stoffes und der Luftfeuchte, durch die man Hinweise auf die einzelnen Bestandteile bei der Studie von Retentionen eines komplexen Gemisches unterschiedlicher Kontaminanten findet.

Rohölprodukte mit geringerer Viskosität verdampfen relativ leicht aus dem Boden oder werden ausgewaschen (Ünlü et al. 2000). Dorn et al. (2000) berichten von 40 - 95% Verlust an MKW in einem Versuch, in dem der Boden nach der Zugabe von Öl durchmischt und dann 2 - 3 Tage beobachtet wurde.

Eine generelle Übersicht über die Eigenschaften von MKW-Gemischen bzgl. einer *in situ* - Behandlung gibt Tabelle 15 (nach Okx et al. 2000).

Tabelle 15: Übersicht relevanter Eigenschaften für die in-situ-Behandlung einiger Mineralölkohlenwasserstoffe (Okx et al. 2000)

Substanz	Flüchtigkeit	Biologische Abbaubarkeit		Löslichkeit	Möglichkeit zur in-situ Behandlung
		Aerob	anaerob		
Mineralölkohlenwasserstoffe (C ₉ - C ₃₉) [#]	-	+/-	-	-	Nieder-molekulare
Benzin (C ₄ - C ₁₂)	+	+	-	+	Ja
Kerosin (C ₆ - C ₁₅)	+/-	+	-	+	Ja
Treiböl (C ₉ - C ₂₆)	-	+/-	-	-	Ja
Häusliche Brennstoffe (C ₉ - C ₂₄)	-	+/-	-	-	Ja
Schmieröle (C ₁₅ - C ₄₀)	-	-	-	-	Nein
Aromaten	+	+	+/-	+	Ja
PAH					
Leichte 2 - 3 Ringe	+/-	+	-	+/-	Ja
Schwere 4 - 5 Ringe	-	-	-	-	Nein

[#]geschätzt aus den vergleichbaren Fraktionen in derselben Tabelle

2.2.2.1 Bodenverhalten

Stoffbindung

Für die Beschreibung der Wirkung von Verunreinigungen mit Kohlenwasserstoffen gibt es nur wenige Daten, die für spezifische Bodentypen, Mineralöltypen und chemische Kennzeichnung in Böden Aussagen machen. Ein Großteil der Daten über Wirkungen von MKW wurde aus aquatischen Daten extrapoliert (Dorn et al. 2000).

In Böden werden Mineralölkohlenwasserstoffe vornehmlich an die organische Substanz gebunden. Mit steigendem Gehalt an organischer Substanz nimmt deshalb das Bindungsver-

mögen der Böden für MKW zu (Scheffer/Schachtschabel 1998). Diese Adsorption bestimmt sogar die Möglichkeit, einen Standort mit in-situ-Methoden zu dekontaminieren (Tabelle 16).

Tabelle 16: Einstufung der Möglichkeiten einer in-situ Dekontamination in Abhängigkeit vom C_{org} -Gehalt. (nach Okx et al. 2000)

C_{org} - Gehalt (%)	Möglichkeit zur in-situ Behandlung
0 - 1 gering	Ja
Mittel	Adsorption kann Probleme ergeben
>5 hoch	Nein

(sofern keine NAPL anwesend)

Dabei sind sowohl die Huminsäuren von Bedeutung (Beaudin 1996) als auch humose Kolloide, die die organischen Komponenten vor dem Abbau durch Mikroorganismen schützen (Chaîneau 1995). So wird z.B. die unvollständige Metabolisierung von n-C₁₄ bis n-C₂₇-Aliphaten aus Benzin bei Chaîneau (1995) erklärt. Goss (1997) beschreibt, dass für gasförmige Kohlenwasserstoffe nicht genau geklärt ist, ob es sich bei der Anlagerung an organisches Material bzw. Aerosole um eine Adsorption oder eine Absorption handelt.

Ruiz et al. (1998) beobachtet, dass auch flüchtige MKW an Bodenminerale adsorbiert werden. Für Nonan wird eine Adsorptionskonstante von $2,44 \times 10^{-3}$ g Nonan/g Tonmineral ermittelt.

Den konzeptionellen Ansatz eines Modells für die Adsorption organischer Schadstoffe in der Gasphase an flüssige und feste Oberflächen gibt Goss (1997). Leider schränkt die nur bedingte Verfügbarkeit der notwendigen Parameter die Anwendbarkeit des Modells stark ein.

Transport

Bei kleinen Mengen kann das Öl in der ungesättigten Zone durch kapillare Kräfte immobil im Boden festgehalten werden: Bei weiterer Verunreinigung dringt durch gravimetrische und kapillare Kräfte das Öl bis zur Ölsättigung (Sättigungsgrad, bei dem keine Verlagerung mehr stattfindet) ein, dann wird es immobil und diskontinuierlich verteilt (Ünlü et al. 2000).

Die modellierte Eindringtiefe des Öls zeigt bei der mittleren Dichte des Öls von $0,9 \text{ g/cm}^3$ und einer Porosität des Bodens von $0,38 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ Werte von $0,41 \text{ m} - 1,37 \text{ m}$. Im Gegensatz dazu zeigten die Bodenanalysen eine Eindringtiefe von $0,3$ bis $0,6 \text{ m}$ nach 6 Jahren Kontamination.

Ein weiteres Modell berechnet die Konzentrationsänderung der Kohlenwasserstoffe im Wasser des angrenzenden Reservoirs. Das Ergebnis des Modelling-Ansatzes ist, dass sich für die vorliegenden Böden und Öleinträge nach 30 Jahren eine steady-state Konzentration der Leitsubstanz Benzol (Indikator für TPH) von 2,25 µg/L im angrenzenden und wasserbeziehenden Reservoir einstellt.

Die Bodenart bzw. die Durchlässigkeit der Böden beeinflusst maßgeblich das Leaching-Verhalten der MKW.

Tabelle 17: K-Faktor (Durchlässigkeit) für MKW und daraus resultierende Möglichkeit zur in-situ Behandlung (Okx et al. 2000)

Bodenart	K-Faktor (m/d)	Möglichkeit zur in-situ Behandlung
Kies	>100	Ja
Grobsand	10,0 - 100	Ja
Mittelsand	5,0 - 10	Ja
Feinsand	0,2 - 5,0	Ja
Lehm	<0,2	Nein
Ton	<0,2	Nein
Schluff	<0,2	Nein

Nicht berücksichtigt bei der Aufstellung ist das Leaching durch bevorzugte Fließbahnen (Preferential Flow).

Der Austrag residualer MKW in Böden mit einem C_{org} -Gehalt von 1,7% und einer Lagerungsdichte von 1,4 g/cm³, die bereits einem biologischen Sanierungsverfahren unterlagen, wird bei Angehrn et al. (1999) mit 0,2% der Kontaminanten pro Jahr für Bodensäulen und mit 0,12% für Lysimeterversuche angegeben.

2.2.2.2 Gehalte im Boden

Mineralöle gelangen bereits bei der Förderung durch Lecks an den Ölquellen bzw. Vorratsbehältern, Schäden an den Pipelines und Blowouts in den Boden. Ünlü et al. (2000) fand auf einem Ölfeld, dass 80% der Ölverunreinigungen an der Quelle und entlang der Pipelines austraten.

Weitere Einträge geschehen durch Transport- und Lagerunfälle, sowie durch die unsachgemäße Deponierung von Ölschlamm und unerlaubtes Ausbringen von Altölen in den Boden. Als Folge der Applikation von Mineralölen in der Landwirtschaft als Pflanzenschutzmittel treten Bodenkontaminationen ebenso auf (Blume 1992). Eine weitere Eintragsart ist die Bioremediation. Durch z.B. das Ausbringen von öligem Abwasser mit nicht flüchtigen Mineralölkomponenten auf Böden wird unter Bedingungen mit wenig Regenfall, einer hohen Evaporation und einem ausreichenden Angebot an Fläche mittels biologischem Abbau der Gehalt an Mineralölkohlenwasserstoffen verringert (Guerin 2000).

Bei Dorn et al. (2000) wurden Versuche mit 35.700 mg bis 122.200 mg KW/kg Boden als repräsentative Anfangskonzentration für belastete Standorte durchgeführt.

Ünlü et al. (2000) fand in den Böden eines Ölfeldes in der Türkei eine TPH (Total petroleum hydrocarbon)-Konzentration von 600 – 115.500 mg KW/kg Boden mit einem mittleren Wert von 20.300 mg/kg.

Die Verrieselung von ölhaltigem Abwasser brachte bei Guerin (2000) einen Eintrag von 156.000 mg TPH/kg Boden in fünf Jahren, von denen 74% in dieser Zeit wieder abgebaut wurden.

Nach einem Ölaustritt auf einem Sandboden mit Tonhorizonten im Untergrund fand Ekundayo et al. (2000a) auf der am stärksten belasteten Fläche in 0 - 30 cm 20,4 - 23,6 mg KW/kg Boden und zwischen 2 m und 4 m 0,6 - 1,4 mg KW/kg Boden. Auf dem weniger belasteten Standort erreichte die Konzentration im Oberboden 10,04 – 10,38 mg KW/kg Boden und auf den unbelasteten Flächen maximal 0,001 mg KW/kg Boden. Auch auf den am stärksten belasteten Sand-Standorten waren MKW maximal bis zu einer Tiefe von 8,4 m zu messen.

Im gesamten Gebiet der USA wurden auf mit Rohöl kontaminierten Standorten Konzentrationen an TPH von 125 – 34.455 mg KW/kg Boden gefunden, davon waren bis zu 13.841 mg KW/kg n- und iso-gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Ein mit gealterten MKW kontaminierter sandiger Standort mit 7% C_{org} und pH 6,4 wies noch 17.000 mg KW/kg Boden auf. Hiervon waren 40% (6.800 mg/kg Boden) aliphatische Kohlenwasserstoffe, die als residuale Verwitterungsprodukte stark persistent sind (Beaudin et al. 1996).

Arktische Böden mit geringem C_{org} , pH 5,3 - 8,3, Temperatur von durchschnittlich 7°C und 1 - 2 Monaten aktiver Bodenzone, hatten eine TPH von 115 - 46.000 mg KW/kg Boden (Mohn et al. 2000).

Bisher veröffentlichte Gehalte in Klärschlämmen werden in Kapitel 4 in Zusammenhang mit der Bewertung der Analysenwerte aus dem vorliegenden Vorhaben vorgestellt und diskutiert.

2.2.2.3 Richt-/Grenzwerte in Böden und Wässern

- Nigeria (Federal Environmental Protection Agency): 20 mg KW/kg Boden (Ekundayo et al. 2000a)
- US enforced soil cleanup standard: 100 mg/kg (Ünlü et al. 2000)
- Deutscher Trinkwasser-Standard: 0,01 mg/L (Angehrn et al. 1999)
- Schweizer Trinkwasser-Standard: 0,02 mg/L (Angehrn et al. 1999)
- Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999: Prüfwert für den Wirkungspfad Boden – Grundwasser: 200 µg/L
- Prüfwerte für die Beurteilung von Kontaminationshöhen in Böden (Blume 1992):
Referenzwert: 20 mg Benzin/kg Boden
 100 mg Mineralöl/kg Boden
Prüfwert (für nähere Untersuchung):
 100 mg Benzin/kg Boden
 1.000 mg Mineralöl/kg Boden
Prüfwerte für Sanierung: 800 mg Benzin/kg Boden
 5.000 mg Mineralöl/kg Boden
- Niedersachsen: Medianwertkonzept zur Beurteilung von MKW-Gehalten in Klärschläm-
men; zulässiger Wert 5 x Medianwert
Medianwerte 1998:
Nassschlämme <120 t CaO 1.412 mg/kg TS Faktor 5: 7.060 mg/kg TS
Sonstige Schlämme >120 t CaO 1.622 mg/kg TS Faktor 5: 8.110 mg/kg TS
==> Bei Überschreitung Einzelfallprüfung (Merkel D. 2001)
- Brandenburg: Vorschlag zur Beurteilung von MKW-Gehalten in Klärschläm-
men
Medianwert aus Forschungsvorhaben von Schnaak (1995) 2.535 mg/kg
==> Bei Überschreiten von 5.000 mg/kg TS (Faktor 2) Überprüfung der Herkunft des
Schlammes (Verwaltungsvorschrift 1996)

2.2.3 Umweltverhalten der Mineralölkohlenwasserstoffe

2.2.3.1 Toxizität

Niedere Alkane sind durch die Einwirkung auf Lipide in der Zellmembran häufig toxisch (Alef, 1994).

Phytotoxische Wirkungen treten auf leichten Sandböden bereits ab 0,5 mg Öl/kg Boden auf. Bei steigenden C_{org} -Gehalten nimmt die Phytotoxizität ab (Scheffer/Schachtschabel, 1998).

Dorn et al. (2000) bemerkt die größte Sensibilität bzgl. Toxizität bei seinen Versuchen mit *Eisenia fetida*, *Phosphobacterium phosphoreum* sowie Mais, Weizen und Hafer (Keimung und Wachstum) eindeutig bei den Regenwürmern. Die am meisten toxisch wirkenden Verbindungen waren die leichten Mineralöle, die am wenigsten toxischen die schweren Mineralöle. Für ein 100%-iges Überleben der Regenwürmer war die Bodenkonzentration bei leichten MKW 100 mg/kg, bei den schweren hingegen 3.470 mg/kg. Sie waren auch für die Mikroorganismen am toxischsten. Die Samenkeimung wurde durch leichtes Mineralöl reduziert, ebenso wie das Wachstum.

Wong et al. (1999) findet in seiner Arbeit einen Zusammenhang zwischen dem Gehalt an TPH und dem Abwandern bzw. dem Überleben der Regenwürmer sowie einer verminderten Keimungsrate von Weizen. Bei Konzentrationen >10.000 mg/kg Boden war das Überleben eingeschränkt und die Abwanderung angeregt. Unter 4.000 mg/kg Boden ergaben sich keine akuten Wirkungen. Die Keimung der Saat war bei Weizen ab 10.000 mg/kg Boden eingeschränkt, die von Mais ab 2.000 mg/kg Boden. N- und iso-gesättigte KW wirkten toxisch in Bezug auf die Regenwurmreproduktion.

Ein Screening-Versuch mit TPH und ihre Toxizität bezüglich Populationen von im Boden lebenden Algen, mikrobieller Biomasse und Bodenenzymen (Dehydrogenase und Urease) wurde von Megharaj et al. (2000) durchgeführt. Der pH-Wert betrug 7,0 - 7,5, der Anteil an Sand war >85% und C_{tot} lag mit 4,56 - 17,34% vor.

Der Versuch ergab toxische Effekte bei hoher TPH-Konzentration (5.200 - 21.430 mg KW/kg Boden) auf die mikrobielle Masse, die Enzymaktivität und die Population der Bodenalgen. Bei geringer Konzentration (<2.120 mg KW/kg Boden) zeigten sich keine toxischen Effekte, es wurde im Gegenteil eine Stimulation der Algenpopulationen beobachtet. Allerdings zeig-

ten Böden mit mittlerer Kontamination eine größere Beeinträchtigung der getesteten Parameter als hochkontaminierte. Hier trat eine Veränderung in der Zusammensetzung der Spezies auf, sensitive Arten waren in den hochbelasteten Böden verschwunden. Als besonders empfindlich gegen die Belastung mit MKW erwiesen sich die Cyanobakterien *Anabaena* sp. und *Nostoc* sp. sowie die Chlorophyceae *Chlorella* sp., *Chlorococcum* sp. und *Scenedesmus* sp. Als äußerst tolerante Art wurden *Phormidium* sp. und eine undefinierte Art einer einzelligen grünen Alge identifiziert. Versuche mit Eluaten aus belasteten Böden bestätigten dies und zeigten die Sensitivität der Artenzusammensetzung von Algen im Boden und deren Eignung als Bioindikator für den Verschmutzungsgrad von Böden (Megharaj et al. 2000).

2.2.3.2 Bioverfügbarkeit

Die Aliphate mittlerer Kettenlänge (C_{10} - C_{16}) sind wasserlöslicher und bioverfügbarer als langkettige ($>C_{16}$) und werden deshalb schneller abgebaut (Angehrn et al. 1999). Angehrn et al. (1998) findet einen vollständigen Verlust der n-Alkane mit Ketten $<C_{16}$. Nach der Bioremediation bei Angehrn et al. (1998) haben 77% der nicht abgebauten Mineralölkohlenwasserstoffe Kettenlängen von C_{16} - C_{35} . N-Alkane sind hier nur mit 0,4% (ca. insgesamt 3%) vertreten, es müssen also auch verzweigte bzw. ringförmige Kohlenwasserstoffe vorliegen.

Die MKW werden stark an C_{org} gebunden, daher nimmt die Bioverfügbarkeit mit zunehmendem C_{org} -Gehalt und damit auch die akute Toxizität ab (Dorn et al. 2000).

Mit MKW kontaminierte Böden, die bereits länger der Alterung ausgesetzt wurden, bzw. Böden, die schon einem biologischen Sanierungsverfahren unterlegen sind, besitzen Restkontaminationen, die einen hohen K_{OW} aufweisen, deren Wasserlöslichkeit sehr gering ist, und deren Bioverfügbarkeit sehr reduziert ist. Diese Residuen sind sehr schwer verfügbar, immobil und können nur zu einem gewissen Prozentsatz weiter degradiert werden (Beaudin et al. 1996, Angehrn et al. 1999).

Der biologische Abbau von MKW hinterlässt oft Restgehalte von 10 - 50% der Anfangskonzentration. Die Anforderungen an die Aufreinigung und den erwünschten Restgehalt liegen jedoch häufig höher (Angehrn et al., 1998). Daher wurde nach Tensiden gesucht, die die Bioverfügbarkeit der Mineralölkohlenwasserstoffe und somit den biologischen Abbau steigern bzw. beschleunigen (Angehrn et al. 1998). Diese Substanzen wirken oberflächenaktiv und Angehrn et al. (1998) findet für lange mit MKW kontaminierte Böden (d.h. MKW-

Reste stärker gebunden, nicht löslich oder flüchtig und relativ persistent), dass von den als Tensiden verwendeten Aminosäuren, die mit Laurinsäure acetyliert wurden, L-Histidin und die aliphatischen Säuren L-Alanin, L-Valin, L-Leucin und L-Isoleucin die abbauaktivsten sind. Durch ihre Zugabe wurden weitere 35 - 75% der MKW zersetzt. Vorsicht ist bei höheren Konzentrationen der Tenside geboten, da eine Reihe dieser Substanzen auch die Zellwände der Mikroorganismen schädigen und so zur Lysis der Organismen führen können.

2.2.3.3 Abbau: Bioremediation

Der biologische Abbau wird meist definiert als die Summe aller biochemischen Prozesse, die durch Mikroorganismen mittels aerober und anaerober Prozesse katalysiert werden und zu einer Reduzierung der Schadstoffkonzentration führen. Dabei handelt es sich um die vollständige Mineralisation der Umweltchemikalie und die Bildung mikrobieller Biomasse und/oder um die Biotransformation der Verbindungen in Abbauprodukte (Alef 1994).

Der Abbau von Aliphaten erfolgt durch die Oxidation von endständigen Methylgruppen zu Alkohol- bzw. Carboxylgruppen unter Verbrauch von Reduktionsäquivalenten.

Insbesondere Alkane der Kettenlänge C₁₀ - C₂₀ werden von verschiedenen Gattungen der Eubakterien oxidiert. Langkettige Alkane werden i.a. nach dem Mechanismus der terminalen Oxidation abgebaut. Bei einer sehr schnellen Oxidation werden von den Mikroorganismen monoterminale Reaktionswege bevorzugt, während Stämme, die Alkane nur sehr langsam angreifen, subterminale Oxidationen durchführen (Alef 1994).

Primäre Oxidation:



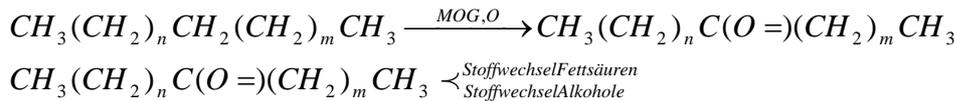
Monoterminaler Oxidation:



E1: Dioxygenase

E2: Monooxygenase

Subterminale Oxidation.



(Alef 1994).

Neben Wasserlöslichkeit, Bioverfügbarkeit und Konzentration bestimmen Anzahl der C-Atome, Molekülstruktur, Hydrierungsgrad, Kondensierung, Substituierungsgrad und Position von Substituenten die biologische Abbaubarkeit der Umweltchemikalie (Alef 1994).

Die qualitative Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe entscheidet über die Angreifbarkeit durch Mikroorganismen. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe haben die höchsten Abbauraten, gefolgt von den leichten Aromaten (Alef 1994). Die Degradation erfolgt größtenteils durch Bakterien, doch auch durch Pilze (Bhadauria 1999). Song et al. (1986) findet, dass in sandigem Lehm 83% der Kohlenwasserstoffe durch Bakterien und 13% durch Pilze mineralisiert werden.

Alkane mit mittlerer Kettenlänge werden fast vollständig abgebaut, Alkane mit 5 - 10 C-Atomen können sich hemmend auf mikrobielle Populationen auswirken (Alef 1994). Verzweigte Alkane sind weitaus schwerer durch Mikroorganismen abbaubar als n-Alkane (C₁₂ - C₃₆) (Guerin 2000, Horinouchi et al. 2000).

Die Temperatur beeinflusst stark den Abbau der Kohlenwasserstoffe durch biologische Zersetzung. Von 5°C bis 20°C steigt der CO₂-Fluss bzw. der biologische Abbau kontinuierlich an (Rowland et al. 2000). Bis 5°C ist er stark reduziert, zwischen 20 - 30°C ist der biologische Abbau maximal in Böden der gemäßigten Klimazone (Blume 1992). In arktischen Böden mit einer temperaturtoleranten Flora hatte die Erhöhung der Temperatur von 7 auf 15°C die größte Wirkung, über 22°C gab es kaum einen zusätzlichen Effekt (Mohn et al. 2000).

Durch Niederschläge wird der Sättigungsgrad des Bodens gesteigert bzw. das Wasserpotenzial beeinflusst und somit reduzierende bzw. anaerobe Verhältnisse geschaffen. Als Folge wird die Rate der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen verringert.

Der pH-Wert beeinflusst den Abbau insofern, als Bakterien ein pH-Wert nahe des Neutralpunktes bevorzugen, während Pilze mehr saure Bedingungen tolerieren. Die höchste Degradation findet bei pH 7,5 bis 7,8 statt (Rowland et al. 2000, Guerin 2000).

Je mehr Nährstoffe im Boden vorhanden sind, desto schneller werden die KW abgebaut. Bei N- und P- Zufuhr kann der mikrobielle Abbau von MKW beschleunigt werden (Rowland et al. 2000, Guerin 2000, Nwachukwu 2000, Alef 1994). Bei einem ausreichenden Nährstoffangebot sinkt somit indirekt die Persistenz und die Toxizität. (Rowland et al. 2000). Die Kalziumkonzentration ist positiv mit dem Abbau korreliert, evtl. reagiert Kalzium als Puffer gegen die Versauerung, die mit der Oxidation der MKW einhergeht (Rowland et al. 2000).

Die Korngröße, Porosität, der Wassergehalt und somit die Drainage, sowie der Gasdruck bestimmen das Sauerstoffangebot für die Mikroorganismen und hiermit auch den Abbau der Kohlenwasserstoffe durch Mikroorganismen. Die Steigerung der Durchlüftung z.B. durch Pflügen trägt zu einer Beschleunigung des Abbaus bei (Rowland et al. 2000).

Auch die Verteilung der Bakterien bestimmt den Abbau der KW. Lahlou et al. (2000) fand, dass für die Ausbreitung bzw. den Transport der mineralölabbauenden Bakterien v.a. der Tongehalt des Bodens eine verzögernde Bedeutung hat. Zum einen verlangsamt er die Verbreitung von hydrophilen Arten im Boden, zum anderen werden die Bakterien durch Adhäsion gebunden. Eine Belegung mit Huminsäuren aus dem Boden beschleunigt hingegen den Transport der Bakterien. Ebenso wirkt sich Triton-X-100, ein nicht ionisches Tensid, auf den Transport hydrophober Bakterien aus (Lahlou et al. 2000).

Nach der Bioremediation fand Huesemann (1995) nur wenig n-/iso-Alkane, aber einen überwiegenden Anteil von polycyclischen gesättigten und aromatischen Bestandteilen. Gough und Rowland (1990) dagegen stellten v.a. monoalkylsubstituierte, verzweigte Alkane fest, ringförmige Produkte waren nur in geringen Mengen quantifizierbar. Allgemein werden die MKW in der Reihenfolge Aliphaten > Aromaten > polare Verbindungen abgebaut. Eine andere Reihenfolge kann sich aufgrund der Stabilisierung durch Adsorption an Huminsäuren ergeben (Beaudin 1996).

Im Boden fand Angehrn et al. (1998) in der TSEM (Total Solvent Extractable Material)-Lösung nach der Bioremediation n-Alkane mit $<C_{10}$ und mehr als C_{35} , mit einem Siedepunkt von 280 - 450°C. Verbindungen mit C_{10} bis C_{16} waren bereits vollständig abgebaut. Flüchtige Verbindungen waren nicht mehr vorhanden, da sie während der Abbauphase schon in die Luft entwichen. N-Alkane mit C_{14} bis C_{27} konnten in geringen Mengen noch im Boden nachgewiesen werden, obwohl Chaîneau et al. (1995) beschreibt, dass sie schnell und vollständig aus dem Boden entfernt werden. Dies ist evtl. mit anaeroben Bedingungen oder einer geringen Bioverfügbarkeit zu erklären.

Richnow et al. (1999) finden in den ^{13}C -Isotopen-Versuchen mit Anthrazen nach 291 Tagen, dass 86% des eingesetzten Stoffes durch Mikroorganismen mineralisiert wurden, die extrahierbare Fraktion nur 0,1% ausmacht, und der Anteil der nicht extrahierbaren Rückstände 11% beträgt. Es wurden verschiedene Phasen der zunehmenden Anpassung der Mikroorganismen an die Degradierung von Anthrazen beobachtet.

- I) eine Verzögerungsphase, in der der Abbau reduziert ist (Tag 0 - 49),
- II) eine Phase in der v.a. nicht extrahierbare Formen gebildet werden, mit einem gewissen Prozentsatz an mikrobiologischem Abbau (Tag 49 - 138, ab Tag 90 Mineralisation) und
- III) eine Phase, in der v.a. Mineralisierung auftritt (Tag 138 - 588). Die Phase, in der nicht extrahierbare Formen gebildet werden, besteht, bevor die Mikroorganismen die Fähigkeit erworben haben, die Schadstoffe abzubauen.

Die kumulative Zugabe an Anthrazen betrug 737 mg A./kg Boden, am Ende des Versuchs nach 588 Tagen waren davon noch 163,9 mg A./kg Boden analysierbar.

Mit der Zugabe von Kompost wird die mikrobielle Aktivität angeregt (bereits ab Tag 49 dominanter Abbau durch Mikroorganismen) und es werden weniger bound residues gebildet (Endkonzentration 33,8 mg A./kg Boden).

Nocentini et al.(2000) fanden eine sehr geringe Abbaurate von 0,5 mg/(kg Boden x d) beim Abbau von Mineralölkonzentrationen um 4.000 mg/kg Boden. Der pH war 7,9 - 8,3, C_{org} betrug ca 2,5% und die Temperatur lag bei 30°C. Die Abbaurate war über zehnmals langsamer als die bei Kerosin oder Diesel.

Alef (1994) beschreibt eine Vielzahl von Bakterien, Pilzen und Actinomyceten, die Alkane abbauen: *Achromobacter*, *Acetobacter*, *Acinetobacter*, *Aeromonas*, *Arthrobacter*, *Acillus*,

Brevibacterium, Corynebacterium, Flavobacterium, Micrococcus, Micromonospora, Mycobacterium, Pseudomonas, Rhodococcus, Streptomyces.

Eine gute Übersicht über MKW-abbauende Spezies in Abhängigkeit von der Bodentiefe in Ackerböden gibt auch Bhaduria (1999). Auch er beschreibt, dass die Mikroorganismen bevorzugt längerkettige Alkane (C_{10} - C_{16}) als C-Quelle verwenden. Gleiches findet Ekundayo (2000b).

Abbauexperimente mit Rohöl über 120 Tage von Nwachukwu (2000) identifizierten bei pH 5,2 unter den heterotrophen spezielle KW-abbauende Mikroorganismen wie Pseudomonas, Acinetobacter, Penicillium, Candida und Rhodotorula (Pilze). Der Abbau war an den Tagen 12 - 120 besonders hoch, mit einer durchschnittlichen Abbaurrate von 1.120 mg/(kg x d) (Gehalt an residualen Kohlenwasserstoffen 211,6 - 67,1 mg/kg Boden). Die Kohlenwasserstoffe waren v.a. n- Alkane mit C_6 bis C_{36} . Wichtig für den Abbau zeigten sich die Gehalte an gelöstem Sauerstoff, Bodenfeuchte, Sulphat, Phosphat und Karbonat (kontinuierlich abnehmend), sowie C_{tot} und Stickstoff sowie die Temperatur (steigend). Modellberechnungen ergaben, dass sich in diesem Boden natürliche Verhältnisse bzgl. der mikrobiellen Populationen erst wieder nach 321 Tagen ohne neuerliche Kontaminationen einstellen würden.

Die Beobachtung des Abbaus von MKW (75% Dekan) anhand von dekanegradierenden Genotypen (erfasst mittels DNA-Analysen) beschreibt Stapleton et al. (2000). Die Konzentration von Dekan beträgt 11.713 mg/kg. Das den Genotyp verschlüsselnde Enzym ist Alkan-Hydroxylase. Im Laufe des Versuchs wurde Dekan fast nicht ausgewaschen. Damit verbunden war ein beständiger Anstieg von Mikroorganismen mit alkandegradierenden Genotypen von Tag 40 (11%) über Tag 278 (44%) bis hin zur maximalen Mikroorganismenpopulation am Tag 462 (52%).

Guerin (2000) zeigt in einer 5 Jahre dauernden Studie über die Bioremediation nichtflüchtiger, öliger Abfälle unter der Randbedingung, dass die Evaporation mehr Wasser entzieht als Regenfall und Berieselungswasser zuführen und einem optimalen pH von 6,5 - 8,5, dass 74% der TPH durch Mikroorganismen abgebaut werden. Die ersten 90 Tage lang wurden die Kohlenwasserstoffe neben dem Abbau auch stark im Boden adsorbiert, dann hatten sich die Populationen (80% kohlenwasserstoffabbauend) so stark vermehrt, dass Abbauraten von 10 – 35 mg/kg Boden pro Tag beobachtet werden konnten. Es wird festgestellt, dass das Verhältnis C_{17} bzw. C_{18} zu unbehandeltem Öl ein Maß für die biologische Abbaubarkeit von Kohlenwasserstoffen ist (Guerin 2000) .

2.3 Tenside (Lineare Alkylbenzolsulfonate, Nonylphenol)

Unter dem Begriff Tenside werden eine Reihe von chemisch nicht einheitlichen Substanzklassen zusammengefasst, die aufgrund ihrer grenzflächenaktiven Wirkung ein gemeinsames Anwendungsspektrum besitzen.

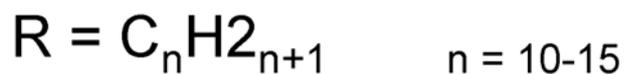
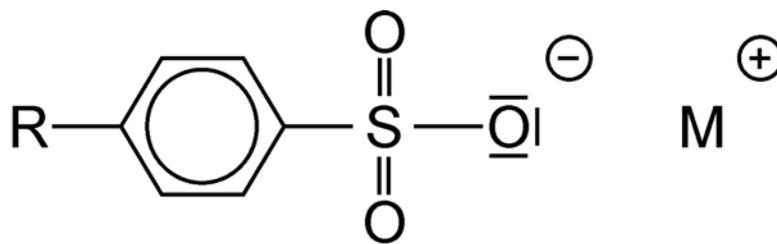
Tenside werden, je nach elektrischer Ladung der hydrophilen Gruppe in vier Klassen unterteilt:

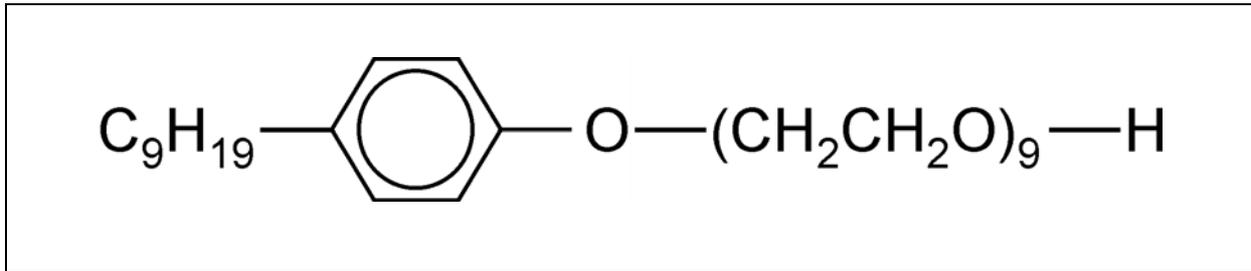
- Anionische Tenside
- Kationische Tenside
- Nichtionische Tenside
- Amphotere Tenside

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wurden zwei Substanzklassen gezielt untersucht:

1. Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) aus der Klasse der anionischen Tenside
2. Nonylphenoethoxylate bzw. als Abbauprodukt Nonylphenol aus der Klasse der nicht-ionischen Tenside und speziell der Alkylphenoethoxylate (APEO)

Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS)



Nonylphenoethoxylate**2.3.1 Produktion und Verwendung:**

Statistische Daten über die Tensidproduktion in Deutschland und den Verbrauch von Tensiden werden in den folgenden Tabellen (Tabelle 18, Tabelle 19) dargestellt:

Tabelle 18: Tensidproduktion in Deutschland 1993/1996/1997 (TEGEWA Jahresbericht 1999/2000) in t.

Tenside	1993	1996	1997
Anionische	312.000	313.000	343.000
Nichtionische	346.000	365.000	405.000
Kationische	35.000	51.000	61.000
Amphotere	16.500	16.500	20.500
Summe	709.500	745.500	829.500

In Tabelle 19 ist der Tensidverbrauch in Deutschland für einzelne Tensidgruppen in WRMG-relevanten Fertigprodukten aufgelistet.

Für LAS beläuft sich die weltweite Produktion auf rund 1,5 Mio. Tonnen. Sie finden Verwendung in pulverförmigen, aber auch flüssigen Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln. Trotz Bemühungen von Seiten der Industrie, diese Tensidklasse durch andere Tenside zu ersetzen, zählen die LAS immer noch zu den am häufigsten eingesetzten anionischen Tensiden.

Tabelle 19: Tensidverbrauch 1993/1997 In Deutschland

Tensidklassen	Tensidverbrauch in [t] (UBA 1993)	„Verwendung in WRMG-relevanten Fertigprodukten“ in [t] (Tegewa 2000)
I. Anionische Tenside	131.000	128.000
1. LAS	47.000	39.000
2. Alkansulfonate	22.000	15.000
3. Fettalkoholsulfate	14.000	10.000
4. Fettalkoholethersulfate	33.000	38.000
5. Sulfobernsteinsäureester		4.000
6. a-Olefinsulfonate		1.000
7. a-Sulfofettsäureester		<1.000
8. Alkylphosphate		1.000
9. Alkylethercarboxylate		1.000
10. Sonstige		18.000
II. Nichtionische Tenside	61.000	78.000
1. Alkoholethoxylate (ohne Vorstufen für Ethersulfate)	42.000	57.000
2. Alkylphenoethoxylate	8.000 (1995, Kaiser T. 1998)	
3. Fettaminethoxylate		2.000
4. Ethoxylate von Fettsäuren		<<1.000
5. „Ethoxylate von Fettsäureestern (wie z. B. native Fette und Öle, Ricinusöl, Glycerinester, Sorbitanester)“		2.000
6. „Alkoxylate auf Basis von Propylenoxid, Butylenoxid oder höheren Alkylenoxiden“		4.000
7. Sonstige Alkoxylate	5.000	3.000
8. Alkanolamide		3.000
9. „Produkte auf der Basis von Kohlenhydraten (wie z. B. Glucoxide, Zuckerester, usw.)“		6.000
10. Aminoxide		
11. „Sonstige Nichtalkoxylate (z. B. Glycerinmonoester, sonst. Carbonsäureester)“		1.000
III. Kationische Tenside	10.000	11.000
IV. Amphotere Tenside	4.000	6.000
Summe:	206.000	223.000

In einem Forschungsbericht im Auftrag des Umweltbundesamtes (Kaiser T. 1998, Leisewitz A. 1997) wird der Verbrauch an Alkylphenoethoxylaten 1995 genau aufgeschlüsselt (Tabelle 20).

Tabelle 20: Verwendungsstruktur von Alkylphenoethoxylaten 1995 (Kaiser T. 1998)

Verbrauchsbereich	Verbrauchte Mengen an APEO [t]	Davon Export [t]
Emulgatoren für Emulsionspolymerisate	6.200	3.000
Emulgatoren in Pflanzenschutzmitteln	725	425
Bauchemie	1.000	120
Produkte der Mineralölindustrie	750	
Ölforderung	1.000	900
Textil-/Lederhilfsmittel	2.500	2.250
Industriereiniger	100	
Hilfsmittel für Kunststoffe, Farben, Lacke	200	
Hilfsmittel für Papierindustrie	100	
Flockungsmittel auf Kläranlagen	210	
Medizinische/Veterinärmedizinische Produkte	60	
Summe	12.800	6.700
Importierte APEO Mengen	1.800	

Bei einem Alkylphenolanteil von ca. 36%, worin wiederum ca. 90% Nonylphenol enthalten sind, lässt sich ein Verbrauch von Nonylphenol in Deutschland von ca. 2.600 t abschätzen. Berücksichtigt man den Einsatz von Alkylphenolen in anderen Endprodukten wie Alkylphenolharzen und sonstigen Verwendungen ergibt sich in Deutschland ein Gesamtverbrauch an Alkylphenolen von 9.400 t und davon 5.400 t Nonylphenol (Kaiser T. 1998).

In den letzten Jahren hat die Industrie eine Reihe von Anstrengungen unternommen, um die Verwendung von APEO einzuschränken. Nachdem 1986 von wichtigen Industrieverbänden (TEGEWA, Fachvereinigung Industriereiniger u.a) eine Verzichtserklärung bezüglich des Einsatzes von Alkylphenoethoxylaten unterzeichnet wurde (Verzicht bis Ende 1992), sind die in die Umwelt gelangten Mengen deutlich zurückgegangen. Während das UBA bei einer im Jahre 1988 durchgeführten Recherche der hinterlegten Rahmenrezepturen noch im Mittel einen jährlichen APEO-Eintrag ins Abwasser von rund 1.000 t errechnete, sind bei einer erneuten Überprüfung der Rezepturen, die nach Auslaufen der Übergangsfrist 1992 angemeldet worden sind, nur noch 25 und 70 t APEO gefunden worden (TEGEWA Jahresbericht 1999/2000).

Im Jahr 1998 hat die Industrie zugesagt, bis Ende 2001 auf den Einsatz von Alkylphenolethoxylaten in Polyacrylamid-Emulsionspolymeren zur Abwasser- und Klärschlammbehandlung zu verzichten. Nach Aussage der TEGEWA sind damit die in diesem Bereich eingesetzten Mengen von 800 – 900 t im Jahr 1998 auf nahezu 0 im Jahr 2001 zurückgegangen.

Nach einer vom Verband TEGEWA durchgeführten Umfrage werden in Bereichen, die der seinerzeitigen freiwilligen Verzichtserklärung unterliegen, keine APEO mehr eingesetzt. Für sonstige gewässerrelevante Anwendungen wurden im Jahr 1998 in Textil- und Lederhilfsmitteln noch 35 t benötigt, die zwischenzeitlich im vollen Umfang substituiert worden sind.

Weitere gewässerrelevante Eintragsmengen finden sich im Bereich der industriellen Reinigungsmittel, der Galvano- und Elektroindustrie sowie in Wasseraufbereitungsmitteln. Für letztere wurden im Jahr 1998 in Deutschland noch wenig mehr als 100 t eingesetzt, die gemäß einer weiteren Selbstverpflichtung des Verbandes TEGEWA bis zum 31.12.2001 substituiert werden sollen.

Nimmt man noch rund 500 t APEO hinzu, die über importierte Roh- und Fertigtextilien in die Bundesrepublik eingeführt werden, so ist derzeit allenfalls noch von einem APEO-Eintrag in das aquatische Milieu von weniger als 1.000 t/a auszugehen, die zwar nicht der Selbstverpflichtung der Industrieverbände unterliegen, aber gewässerrelevant sind .

Weltweit haben die Nonylphenolpolyethoxylate (NPEO) an allen APEO einen Anteil von 82% (Nimrod et al. 1996).

2.3.2 Umweltverhalten

Die folgende Zusammenfassung über das Umweltverhalten der beiden Tensidgruppen basiert im Wesentlichen auf einem Untersuchungsbericht des Umweltbundesamtes in Österreich über die Umweltsituation in Gewässern (Umweltbundesamt Österreich 1996), auf Forschungsberichte im Auftrag des Umweltbundesamtes in Deutschland (Kollotzek D. 1998, Kaiser T. 1998) und dem Abschlussbericht der Arbeitsgruppe der Umweltministerkonferenz „Ursachen der Klärschlammbelastung mit gefährlichen Stoffen, Maßnahmenplan“ (1999).

2.3.2.1 LAS

Toxizität

LAS sind gegenüber Wasserorganismen mit $LC_{50 - 48h}$ -Konzentrationen von 0,1 mg/L (C_{16}) bis 270 mg/L ($C_{11 - 8}$) bei Süßwasservertebraten und $LC_{50 - 96h}$ -Konzentrationen von 0,2 mg/L ($C_{10 - 15}$) bis 125 mg/L (C_8) bei Süßwasserfischen akut wenig toxisch (Malcolm et al. 1995). Die NOEC-Konzentrationen liegen im Bereich $>0,1$ mg/L (Lewis 1991). Für *Daphnia magna* werden beispielsweise NOEC's im Bereich von 0,1 mg/L (C_{14}) bis 9,8 mg/L (C_{10}) angegeben (Lewis, 1991). Eine erhöhte Sensität ist jedoch bei Organismen während der Embryo- Larvalentwicklung gegeben (Hofer et al. 1995; Malcolm et al. 1995). So wurden bei Larven der Regenbogenforelle (*Oncorhynchus mykiss*) subletale Effekte - pathologische Veränderungen der Kiemen, vermindertes Wachstum und beeinträchtigt Schwimvermögen inkludierend - bereits bei einer LAS-Konzentration von 0,2 mg/L gefunden (Hofer et al. 1995). Bei *Gadus morhua* trat ein embryonaler Entwicklungsstillstand bei einer Konzentration von 0,1 mg/L LAS, eine Beeinträchtigung der Larvalentwicklung schon bei einer Konzentration von 0,02 mg/L LAS (Swedmark & Gramno 1981) auf. Die aquatische Toxizität wird stark von den jeweiligen Bedingungen beeinflusst, da ein erheblicher Teil der LAS an Partikel adsorbiert und somit eine geringere Bioverfügbarkeit besitzt. Mit zunehmender Kettenlänge ist eine Zunahme der toxischen Eigenschaften festzustellen.

Nach der Zusammenstellung im Abschlussbericht der UMK-Arbeitsgruppe (1999) besitzen die LAS eine mittlere bis hohe Ökotoxizität und eine mittlere akute Säugertoxizität. Die Humantoxizität ist gering; mutagene, teratogene oder kanzerogene Wirkungen auf Menschen sind nicht bekannt.

Abbauverhalten

LAS sind biologisch unter aeroben Bedingungen gut und rasch abbaubar. Der Abbauvorgang geht einher mit einer Reduktion der Länge der Kohlenstoffketten und somit der Toxizität. In Kläranlagen mit biologischer Abwasserreinigung wurden Abbauraten größer 95% gefunden (Berna et al. 1991; Cavalli et al.; 1996; Mc Avoy et al. 1992; Schöberl 1995; Waters & Feijtel 1995). Abbauraten in geringerem Ausmaß (73 - 87%) werden in Kläranlagen mit Tropfkörpersystemen erzielt (Mc Avoy 1992). Es erfolgt eine bevorzugte Elimination längerkettiger LAS-Homologe (Schöberl 1996). Ein Umstand, der bei der ökotoxikologischen Bewertung von Tensiden zu berücksichtigen ist, da Ökotoxizitätstests (NOEC, LC-50) meist an Originaltensiden

durchgeführt werden und somit nicht auf deren veränderte ökologische und ökotoxikologische Eigenschaften nach dem Durchlaufen einer biologischen Abwasserreinigung eingehen. Die Bildung schwer abbaubarer Metaboliten konnte nicht beobachtet werden.

Da LAS unter anaeroben Bedingungen nicht abgebaut werden, steht der Abbau in Konkurrenz zur Adsorption an Schlammpartikel. In diesen Bereichen des Klärprozesses mit anaerobem Milieu findet kein Abbau mehr statt, dies führt zu einer Anreicherung dieser Tenside in Faulschlämmen. Nach Schöberl (1994) entfällt die LAS-Differenz zwischen Kläranlagenzulauf und Kläranlagenablauf zu ca. 84% auf biologischen Abbau und zu etwa 16% auf die Elimination durch Anreicherung an den Klärschlamm. Die Konzentrationen dieser und anderer Tenside im Klärschlamm ist um so höher, je stärker die Sorptionsneigung und je kleiner die anaerobe Abbaubarkeit ist. Aufgrund der großen Einsatzmengen, die nahezu vollständig in die Kläranlagen gelangen, sind trotz der hohen Abbauraten die Klärschlammgehalte erklärbar.

Beim Aufbringen von Klärschlamm auf Äckern setzt sich der Abbau im aeroben Bereich der Ackerkrume bis zu einer Tiefe von 20 cm weiter fort. Die LAS werden in geringem Umfang bis zu einer Tiefe von 30 cm ausgewaschen, sind allerdings nach 30 Tagen nicht mehr nachweisbar (ATV 1992). Andere Autoren berichten von persistenten Restkonzentrationen im aneroben Bodenbereich bis zu 5 mg/kg (Marcomini A. 1988).

Zu möglichen Carrierfunktionen für den Übergang von Schwermetallen ins Grundwasser oder zu mobilisierenden Wirkungen der LAS auf andere organische Schadstoffe in Böden sind bisher in der Literatur widersprüchliche Ergebnisse veröffentlicht worden. R. Leschber (1994) konnte eine Mobilisierung von Schwermetallen durch LAS nicht bestätigen. Andere Untersuchungen, die sich mit dem Einfluß von Tensiden auf organische Schadstoffe im Boden wie Chlorpestizide und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) beschäftigen, konnten ebenfalls keine mobilisierende Wirkung der Tenside auf diese Stoffe feststellen (Küchler T. 1994). Entgegengesetzte Ergebnisse sind in einem Forschungsbericht des Umweltbundesamtes (Lienert D. 1994) veröffentlicht. Darin wird bei Zugabe von LAS und Nonylphenoethoxylaten im Boden eine starke Zunahme des Gehaltes an organischer Substanz in der Bodenlösung beobachtet, damit verbunden ist eine Zunahme der Schadstoffgehalte in der gelösten Phase. Sehr hohe Tensidkonzentrationen führen teilweise zu einer Mobilisierung von Substanzen, die einer Extraktion mit organischen Lösungsmitteln gleichkommt.

Eine ausführliche Diskussion der bisher veröffentlichten LAS-Gehalte in Klärschlämmen wird in Kapitel 4 in Zusammenhang mit der Bewertung der Analysenwerte aus dem vorliegenden Vorhaben durchgeführt.

2.3.2.2 Nonylphenoethoxylate/Nonylphenol:

Toxizität

Im BUA-Stoffbericht von 1988 (BUA 1988) liegen die LC_{50} -Werte von Nonylphenol gegenüber allen untersuchten aquatischen Organismen zwischen 0,13 mg/L und 5,0 mg/L. Diese Daten werden von kanadischen Untersuchungen bestätigt. Dort liegt die akute Toxizität von Nonylphenol (NP) sowie dem chemisch verwandten Oktylphenol (OP) für Fische bei 0,017 - 3,0 mg/L, für wirbellose Tiere bei 0,020 - 3,0 mg/L und für Algen bei 0,027 - 2,5 mg/L. Bei der Untersuchung von subakuten und chronischen Wirkungen wurden NOEC-Werte liegt bei 0,006 mg/L für Fische und 0,0037 mg/L für wirbellose Tiere ermittelt. (Water Quality Research Journal of Canada 1999).

Nonylphenol und die Nonylphenoethoxylate neigen wegen ihres hohen Oktanol/Wasserkoeffizienten ($\log K_{ow}$ 4,0 - 4,6) zur Bioakkumulation in Organismen (Fent 1995). Die Toxizität von Alkylphenoethoxylaten steigt mit sinkender Anzahl von Ethoxylat-Einheiten und mit steigender hydrophober Kettenlänge (Yoshimura 1986).

Neben der akuten und chronischen Toxizität sind die endokrinen Wirkungen dieser Chemikalien in den letzten Jahren verstärkt untersucht worden. Im folgenden werden als Übersicht Auszüge aus dem Bericht „Hormonell wirksame Verbindungen in der Umwelt Baden-Württembergs“ (H. Kuch, K. Ballschmiter 1999) zitiert:

„NPEO selbst sind nicht besonders toxisch und zeigen keine hormonelle Aktivität. Die Polyethoxylatketten werden jedoch beim aeroben, mikrobiellen Abbau in Kläranlagen abgespalten und zunächst Nonylphenolmonoethoxylate (NP1EO) und Nonylphenoldiethoxylate (NP2EO) gebildet. Diese Abbauprodukte sind wesentlich stabiler als die ursprünglichen NPEO und zeigen eine hohe Tendenz zur Akkumulation an Schwebstoffen oder im Sediment von Flüssen. Ein Teil der NP1EO und NP2EO wird zu Nonylphenoxyessigsäure (NP1EC) bzw. zu Nonylphenoxyethoxyessigsäure (NP2EC) oxidiert. Unter anaeroben Bedingungen im

Klärschlamm oder im Sediment erfolgt der biologische Abbau der nicht oxidierten Ethoxygruppen unter Freisetzung von 4-NP“.

Neben seiner aquatischen Toxizität kommt 4-NP eine besondere Bedeutung zu. Soto et al. (1991) entdeckten 1991 eher zufällig dessen östrogene Wirkung, als sie bei Versuchen mit menschlichen Brustkrebszelllinien (MCF-7) feststellten, dass die Proliferation durch das aus den verwendeten Polystyrolreagenzgläsern austretende 4-NP stimuliert wurde. Im Uterusgewichts-Test bei Ratten führten 20 mg/kg 4-NP zu einer signifikanten Gewichtszunahme. Die Einstufung seiner östrogenen Potenz gegenüber 17-Östradiol als Referenzverbindung liegt bei 10^{-6} .

Neben den NPEO sind auch die Abbauprodukte der Oktylphenolpolyethoxylate (OPEO), in erster Linie das 4-Oktylphenol (4-OP), von Interesse. Die postnatale Verabreichung von 1 mg/L 4-OP oder OPnEO im Trinkwasser männlicher Ratten soll zu einer signifikanten Abnahme des Hodengewichts und der Spermienproduktion führen (Sharpe et al. 1995). Mit dem E-screen wurden ebenfalls die Abbauprodukte der NPnEO, NP1EC und NP2EO untersucht (White et al. 1994). Dabei stellten die Forscher eine abnehmende östrogene Potenz in der Reihenfolge 4-OP, NP1EC, 4-NP und NP2EO fest. Alkylphenoethoxylate mit mehr als drei Ethoxylatgruppen erwiesen sich als inaktiv. Sie werden jedoch im Sediment meist in die aktiven Derivate NP1EO und NP2EO umgewandelt.

In vivo wurden die Auswirkungen einiger Alkylphenole auf männliche Regenbogenforellen untersucht. Eine dreiwöchige Exposition mit einer Konzentration von je 30 µg/L an 4-OP, 4-NP, NP1EC und NP2EO führte zu einer deutlichen Steigerung der Vitellogeninsynthese (Harries et al. 1995). 4-OP erwies sich dabei um den Faktor vier potenter als 4-NP. Nach 72-stündiger Exposition juveniler Regenbogenforellen mit 4-NP bewirkte bereits die kleinste untersuchte Konzentration von 10 µg/L eine signifikante Zunahme der Vitellogenin-m-RNA in der Leber (Ren et al. 1996). Fent et al. (1999) haben in einem Langzeitversuch junge Regenbogenforellen 4-NP-Konzentrationen von 1 und 10 ng/L ausgesetzt. Die Exposition begann bereits mit dem Eistadium und wurde ein Jahr lang fortgesetzt. Dabei konnte selbst bei der niedrigen NP-Konzentration ein Anstieg der Vitellogenin-m-RNA festgestellt werden, während die Proteinsynthese erst bei 10 ng/L signifikant zunahm.

Nachweisbare Einflüsse (Hemmung der Dehydrogenaseaktivität) auf Mikroorganismen im Boden sind ab 50 mg/kg festzustellen. Unklar ist bisher, ob andere Organismengruppen nicht wesentlich sensibler auf Nonylphenol reagieren (Kaiser T. 1998).

Nach der Gesamtbewertung im Abschlussbericht der UMK-Arbeitsgruppe (1999) besitzt Nonylphenol eine mittlere terrestrische und hohe aquatische Ökotoxizität, eine mittlere Säugertoxizität mit Verdacht auf östrogene Wirkung sowie eine hohe Tendenz zur Bioakkumulation und eine mittlere Persistenz.

Nonylphenol ist in die Wassergefährdungsklasse 3 (stark wassergefährdend) eingestuft.

Eintragungspfade und Abbauverhalten

Haupteintragungsweg für Alkyphenole in die Umwelt ist die bestimmungsgemäße Verwendung APEO-haltiger Produkte. Entweder sie werden direkt beim Gebrauch freigesetzt (Formulierungshilfen in Pflanzenschutzmitteln) oder sie gelangen nach dem Gebrauch entsprechender Produkte ins Abwasser und damit als Abbauprodukte über den Klärschlamm oder Kläranlagenabläufe in die Umwelt (Reinigungsmittel, Hilfsmittel der Zellstoff- und Papierindustrie, Flockungshilfsmittel, Textil- und Lederindustrie). Daneben wird ein nicht unbeträchtlicher Eintrag aus der offenen Anwendung von bauchemischen Produkten, aus der Auswaschung von Pinseln bzw. Entsorgung von Farbresten sowie aus medizinischen und veterinärmedizinischen Produkten vermutet (Leisewitz A. 1997).

Beim aeroben Abbau der NPEO im Abwasser wird kaum Nonylphenol angereichert. Andere Verhältnisse werden bei anaeroben Abbauprozessen gefunden. Aufgrund der guten grenzflächenaktiven Eigenschaften adsorbieren diese Stoffe an Feststoffpartikel und werden unter aneroben Bedingungen z.B. im Faulturm nur bis zu den Nonylphenolen abgebaut. Das entstehende Nonylphenol reichert sich dann im Klärschlamm an. Ein weitergehender Abbau der Alkyphenole findet unter den anaeroben Bedingungen kaum statt. Anlagen mit aerober Schlammbehandlung weisen dagegen signifikant niedrigere Nonylphenol-Werte auf als Anlagen mit anaerober Schlammbehandlung.

Beim Ausbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftlich genutzte Böden nehmen die gefundenen Konzentrationen weiter ab. Die ermittelten Abbauraten liegen zwischen 90 und 95% innerhalb von maximal einem Jahr (Marcomini A.1989, Schöberl P. 1986). Bei Böden, denen in den letzten 10 Jahren erhebliche Klärschlammgaben, deutlich über den zulässigen Mengen der Klärschlammverordnung, zugesetzt worden waren, wurden Nonylphenolkonzentrationen von <0,1 mg/kg bis 0,7 mg/kg nachgewiesen (Kampe W. 1987).

Nach Angabe von Lienert D. (1994) bewirkt bei Versuchen zur Mobilisierung anderer Schadstoffe die Zugabe von Nonylphenolethoxylaten höhere Gehalte an Dieldrin und eine Erhöhung des gelösten organischen Kohlenstoffes (DOC) in der Bodenlösung. Eine mobilisierende Wirkung ist somit durchaus denkbar.

Eine ausführliche Diskussion der bisher veröffentlichten Nonylphenol-Gehalte in Klärschlämmen wird in Kapitel 4 in Zusammenhang mit der Bewertung der Analysenwerte aus dem vorliegenden Vorhaben durchgeführt.

2.4 Chlorparaffine

Als Chlorparaffine (CP) werden Stoffgemische mit der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+2-z}Cl_z$, und Kettenlängen von C_{10} bis C_{30} bezeichnet, die in industriellen Prozessen durch direkte Chlorierung von n-Alkanen in flüssiger Phase erhalten werden. Dabei können durch Variation der Kettenlängen der n-Alkane sowie des Chlorierungsgrades mittel- bis hochviskose Flüssigkeiten oder wachsartige Feststoffe entstehen. Der Chlorgehalt dieser Produkte variiert zwischen 15% und maximal 72%.

Die Substanzklasse der Chlorparaffine wird ausgehend von den Petroleumfraktionen der n-Alkane in 3 Kategorien eingeteilt:

- kurzkettinge CP (C_{10} - C_{13})
- mittellange CP (C_{14} - C_{17})
- langkettige CP (ab C_{17})

Zur genaueren Klassifizierung der Chlorparaffine wird in der Nomenklatur die Kettenlänge und der Chlorgehalt herangezogen. Die Bezeichnung CP50 kennzeichnet beispielsweise ein Chlorparaffin mit einem Gehalt von 50% Chlor.

Von Seiten der Hersteller werden neben den Handelsnamen noch Zusätze verwendet, die auf die Stabilisierung bzw. den Anwendungsbereich der Chlorparaffine hinweisen. Häufig sind hierbei die Kennbuchstaben K (für korrosionsstabil), HS, HAT, ST, oder T (für hitzestabil) anzutreffen.

2.4.1 Produktion und Verwendung

Tabelle 21: Produktion von Chlorparaffinen 1994 (IFEU 1998)

	BRD	Großbritannien	USA
Produktion in t	19.300	50.000	43.000

Die Hoechst AG, der einzige Hersteller von CP in Deutschland, hat sich 1995 zum weltweiten Ausstieg aus der Produktion bereit erklärt und Alternativprodukte entwickelt.

Chlorparaffine werden vor allem als Flammschutzmittel und Weichmacher in PVC-Produkten, Dichtungsmassen und Farben sowie als temperaturbeständiges Kühlschmiermittel in der Metallbearbeitung eingesetzt. Das hierbei größte Anwendungsfeld sind PVC-Kunststoffe, insbesondere Elektrokabel und Bodenbeläge.

Desweiteren finden Chlorparaffine in kohlefreiem Durchschlagpapier, bei der Produktion von Tensiden, Papier und Textilien sowie als Bindemittel in Epoxidharz Verwendung. In der Lederindustrie dienen sie als fäulnishemmendes Imprägniermittel. Der weltweite Verbrauch an Chlorparaffinen wurde 1993 auf 300.000 t geschätzt (Tomy G.T. 1998)

Die flammhemmende Wirkung der Chlorparaffine beruht im wesentlichen darauf, dass bei hohen Temperaturen Chlorwasserstoff abgespalten wird, der die weiteren Verbrennungsvorgänge unterdrückt. Bei der Verbrennung können aber auch polychlorierte Furane (bzgl. Vorkommen, Giftigkeit und Bedeutung den polychlorierten Dioxinen nahestehend) entstehen. Teilweise nehmen sie den Platz der Polychlorierten Biphenyle (PCB) ein, die wegen ihrer Giftigkeit inzwischen verboten sind.

Nach einem Richtlinienentwurf der EU-Kommission (EU 1999) wird die Verwendung kurzketziger Chlorparaffine in den Bereichen Metallverarbeitung und Lederzurichtung verboten. Der Einsatz in anderen Bereichen (Weichmacher in Farben, Beschichtungen und Dichtungen; Flammschutzmittel in Gummi, Kunststoffen und Textilien) soll innerhalb von drei Jahren überprüft werden.

2.4.2 Umweltverhalten

Die akute Toxizität von Chlorparaffine ist gering. Leichte Reizungen an Haut und Schleimhäuten sind festgestellt worden. Die chronische Toxizität nimmt mit steigender Kohlenstoff-Kettenlänge ab. (BUA-Stoffbericht, 1992)

Ein Wissenschaftlicher Ausschuss der EU für Toxizität, Ökotoxizität und Umwelt teilte in einer Stellungnahme zu Risiken des Einsatzes kurzkettiger Chlorparaffine am 27.11.1998 mit, dass durchaus inakzeptable Umweltrisiken, die mit dem Lebenszyklus der Chlorparaffine zusammenhängen, bestehen, auch wenn von deren Einsatz keine signifikante Gefahr für Arbeitnehmer, Verbraucher und Personen, die über die Umwelt mit diesen Stoffen in Kontakt kommen, ausgeht.

Die deutsche Forschungsgemeinschaft stuft die CP folgendermaßen ein: „Es besteht der Verdacht auf eine krebserzeugende, erbgutverändernde oder fruchtschädigende bzw. fortpflanzungsgefährdende Wirkung“ (Rotard et al. 1998). In der MAK-Liste werden Chlorparaffine (bestimmte technische Produkte) in Abschnitt III B eingestuft (begründeter Verdacht auf krebserzeugendes Potenzial).

Kurzkettige Chlorparaffine (C₁₀ - C₁₃) werden aufgrund ihrer stark wassergefährdenden Eigenschaften in die Wassergefährdungsklasse WGK 3 (stark wassergefährdend), langkettige feste Chlorparaffine in die Wassergefährdungsklasse 1 (schwach wassergefährdend) eingestuft.

Im Jahre 2000 wurde von der EU ein Richtlinienvorschlag veröffentlicht, der ein Anwendungsverbot von kurzkettigen Chlorparaffinen in der Metall- sowie der Lederverarbeitung vorsieht. (Vorschlag für eine RICHTLINIE DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES zur 20. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (kurzkettige Chlorparaffine) vom 20.06.2000).

Über das Vorkommen von Chlorparaffine in der Raumluft (Ausgasung aus Dichtmassen, PVC-Bodenbelägen u.ä.) liegen keine Daten vor. Bei Verwendung von Produkten mit niederschlorierten Chlorparaffinen geringer bis mittlerer Kettenlängen ist allerdings mit einer relevanten Ausgasung zu rechnen.

Ein weiterer Punkt, der bei einer toxikologischen Bewertung berücksichtigt werden muss, ist die mögliche Entstehung von polychlorierten Furanen und Dioxinen bei der Verbrennung der Chlorparaffine.

In der Hydrosphäre findet aufgrund der stark hydrophoben Eigenschaften der CP eine Anreicherung im Sediment statt. Dies konnte durch verschiedene Untersuchungen nachgewiesen werden (Rotard et al. 1998).

In der Biosphäre finden sich CP bei aquatischen Tieren am oberen Ende der Nahrungskette. Aufgrund der Langlebigkeit sowie ihrer Lipophilie reichern sie sich im Fettgewebe, in der Niere und in der Leber von Menschen und Tieren an.

Bestimmungen von CP im Wasser zeigten erwartungsgemäß keine hohen Konzentrationen, die CP werden durch ihr Adsorptionsvermögen fast vollständig vom Sediment adsorbiert (Hollies et al. 1979, Krämer 1987).

Chlorparaffine erweisen sich in Standardtests als biologisch nicht abbaubar. Jedoch können spezielle Mikroorganismen sie unter aeroben Bedingungen bis zu einem Chlorgehalt von 70% kometabolisieren, falls eine zusätzliche Kohlenstoffquelle vorhanden ist.

Die biologische, aerobe Abbaubarkeit von CP ist bestimmt durch die Kettenlänge und den Chlorgehalt. Kurzkettige CP mit einem Chlorgehalt bis zu 50% können durch eine mehrwöchige Adaption bestimmter Mikroorganismen abgebaut werden. Längerkettige benötigen mehr Zeit, wobei ein zu hoher Chlorgehalt den Abbau stört und verlangsamt.

3 Beschreibung der Analysenverfahren

Zur Untersuchung der Zinnorganika und Tenside wurden Verfahren weiterentwickelt, die bereits bei einem früheren Forschungsvorhaben (Kollotzek D. 1998) zur Untersuchung von Klärschlämmen ausgearbeitet und eingesetzt wurden. Die Bestimmung der Mineralölkohlenwasserstoffe erfolgte mittels Gaschromatografie in Anlehnung an die jeweils aktuellen Normentwürfe. Die Entwicklung eines Verfahrens zur Analyse von Chlorparaffinen war Bestandteil dieses Vorhabens und wurde im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt. Die Untersuchung der Klärschlammproben erfolgte in Anlehnung an dieses Verfahren.

3.1 Zinnorganische Verbindungen

Die Bestimmung der organischen Zinnverbindungen erfolgte im wesentlichen nach den in den DIN-Entwürfen 38407-13 beschriebenen Verfahren für wässrige Proben. Die Analysemethoden wurden ausgehend von in der Literatur (Chau Y.K. 1991, Tolosa I. 1991, Rüdell H. 1999, Wilken R.D. 1991, Kuballa J. 1996) beschriebenen Verfahren im wave-Umweltlabor im Rahmen mehrerer Diplomarbeiten (Josef H. 1995, Klöss B. 1998) auf die jeweilige Aufgabenstellung optimiert. In diesen Diplomarbeiten wurden auch die Kenndaten (Nachweisgrenzen, Standardabweichungen) ermittelt. Für die Klärschlammuntersuchungen wurde in Analogie zum Forschungsvorhaben von Kollotzek D. (1998) das Grignard-Verfahren, für die Boden-, Adsorber- und Wasseruntersuchungen das Ethylborat-Verfahren eingesetzt.

Die Grundlage der Analyse der organischen Zinnverbindungen bildet die Umsetzung dieser als kationische Spezies vorliegenden Verbindungen mit einem geeigneten Alkylierungsmittel:



R= Butyl, Octyl, Phenyl, Cyclohexyl; X=Cl, O, F; Der = BO₄, Mg

Erst als tetraalkylierte Stannane sind die Organozinnverbindungen der gaschromatografischen Analyse zugänglich. Die in festen oder wässrigen Proben enthaltenen kationischen Organozinnverbindungen werden mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert, wie oben beschrieben mit einem geeigneten Alkylierungsmittel zu den tetraalkylierten Stannanen

umgesetzt und säulenchromatografisch gereinigt. In der tetrasubstituierten Form können die Organozinnverbindungen gaschromatografisch getrennt und massenspektroskopisch detektiert werden. Zur Absicherung des Analysenverfahrens wird für jeden Alkylierungsgrad eine interne Standardverbindung zugesetzt und deren Wiederfindungsraten über das Gesamtverfahren bei der Berechnung der Konzentrationen berücksichtigt.

Erfahrungsgemäß können die verwendeten Reagenzien in Abhängigkeit von der eingesetzten Charge mit Organozinnverbindungen verunreinigt sein. Deshalb wird bei jeder Probenserie ein Blindwert über das Gesamtverfahren bestimmt und in die Berechnung einbezogen.

3.1.1 Klärschlammuntersuchungen

Zur Untersuchung organischer Zinnverbindungen werden die Klärschlämme mit einem Wassergehalt von ca. 80% eingesetzt. Flüssigschlämme mit höherem Wassergehalt werden abzentrifugiert, getrocknete oder gepresste Schlämme werden mit Wasser angefeuchtet. Die derart behandelten Proben werden wie im DIN-Entwurf (1998) beschrieben, nach dem Ansäuern durch Schütteln mit Hexan/Tropolon extrahiert. Die im Extrakt als kationische Spezies vorliegenden Organozinnverbindungen werden mit n-Pentylmagnesiumbromid in einer Grignardreaktion derivatisiert und nach dem Abtrennen der wässrigen Phase über eine Kieselgelsäule aufgereinigt. Die Eluate werden auf 1 mL aufkonzentriert, kapillargaschromatografisch aufgetrennt und mittels Massenspektrometrie detektiert und quantifiziert.

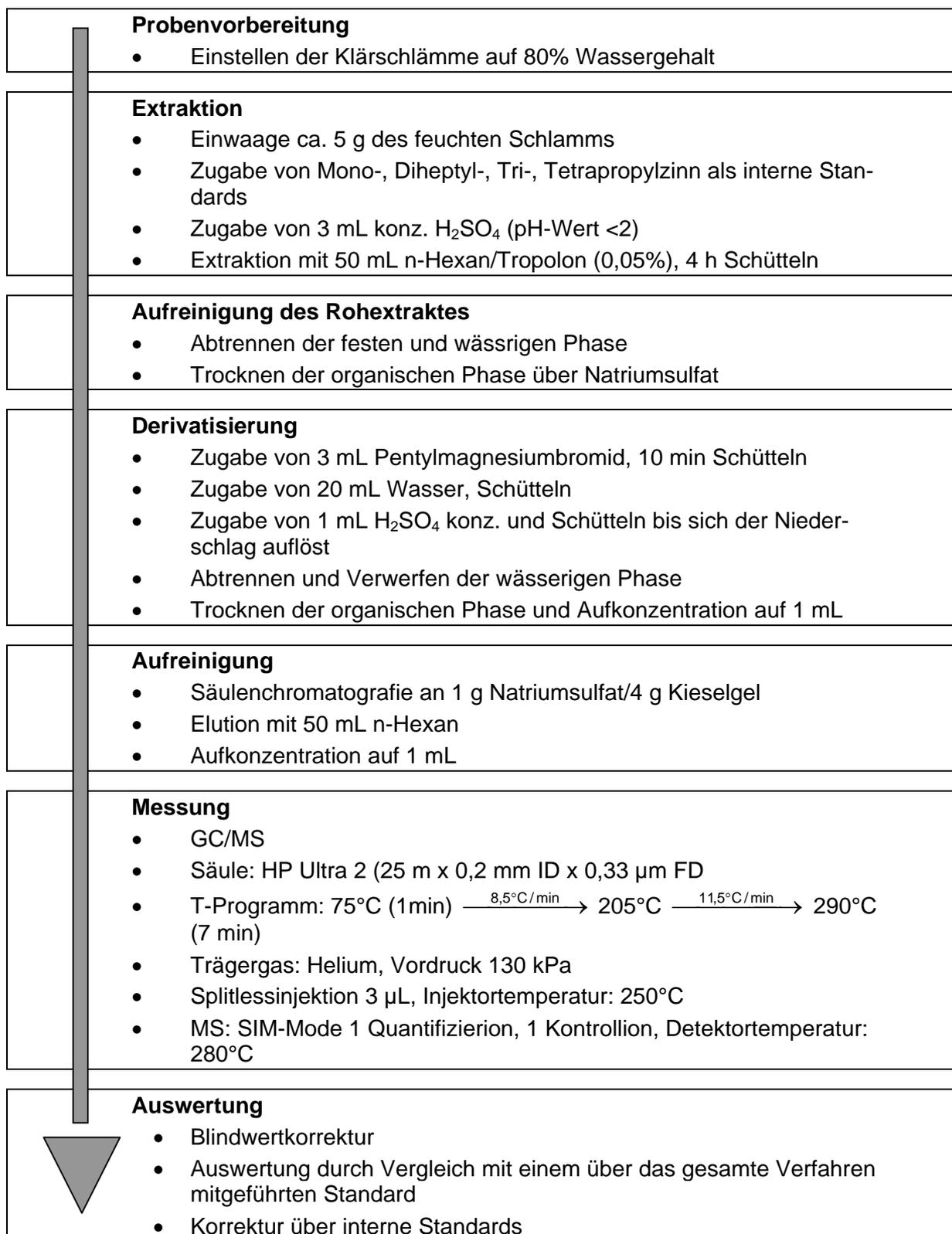


Abbildung 3: Analysenschema zur Bestimmung von organischen Zinnverbindungen in Klärschlamm - in Anlehnung an DIN 38407-13

3.1.2 Boden-/Adsorber-/Sielhautuntersuchungen

Die Bodenproben wurden nach dem Eintreffen im Labor bei -18°C tiefgefroren und erst kurz vor der Analyse wieder aufgetaut. Die Adsorberproben wurden bei 4°C im Dunkeln gelagert. Beide Probenarten wurden ohne weitere Vorbehandlung zur Analyse eingesetzt.

Die Analysen erfolgten in Anlehnung an eine vom BgVV (Appel K.E. et al. 2000) und vom europäischen Verband der Hygieneartikelhersteller (Edana 2000) empfohlene Methode, die ausgehend vom DIN-Entwurf (DIN 1999) die Derivatisierung mit Natriumtetraethylborat als Derivatisierungsschritt vorschreibt. Trotz der teuren Reagentien ist die Derivatisierung mit Natriumtetraethylborat weniger aufwendig durchzuführen und liefert einfacher auszuwertende Chromatogramme.

Zur Analyse werden 10 g (bei Sielhautproben 2 g) der gut homogenisierten, aber nicht getrockneten Proben eingewogen, mit den internen Standardverbindungen versetzt und nach der Zugabe von 10 mL Acetat-Puffer sowie 100 ml Ethanol 16 Stunden geschüttelt. Die Mischung wird nach Zugabe von 50 mL n-Hexan erneut eine Stunde geschüttelt und anschließend mit 1 mL der Ethylboratlösung versetzt. Die Lösung wird 30 Minuten kräftig geschüttelt, zur Verbesserung der Phasentrennung mit 20 mL Wasser versetzt und nach der Abtrennung der organischen Phase wie in 3.1.1 beschrieben weiter bearbeitet.

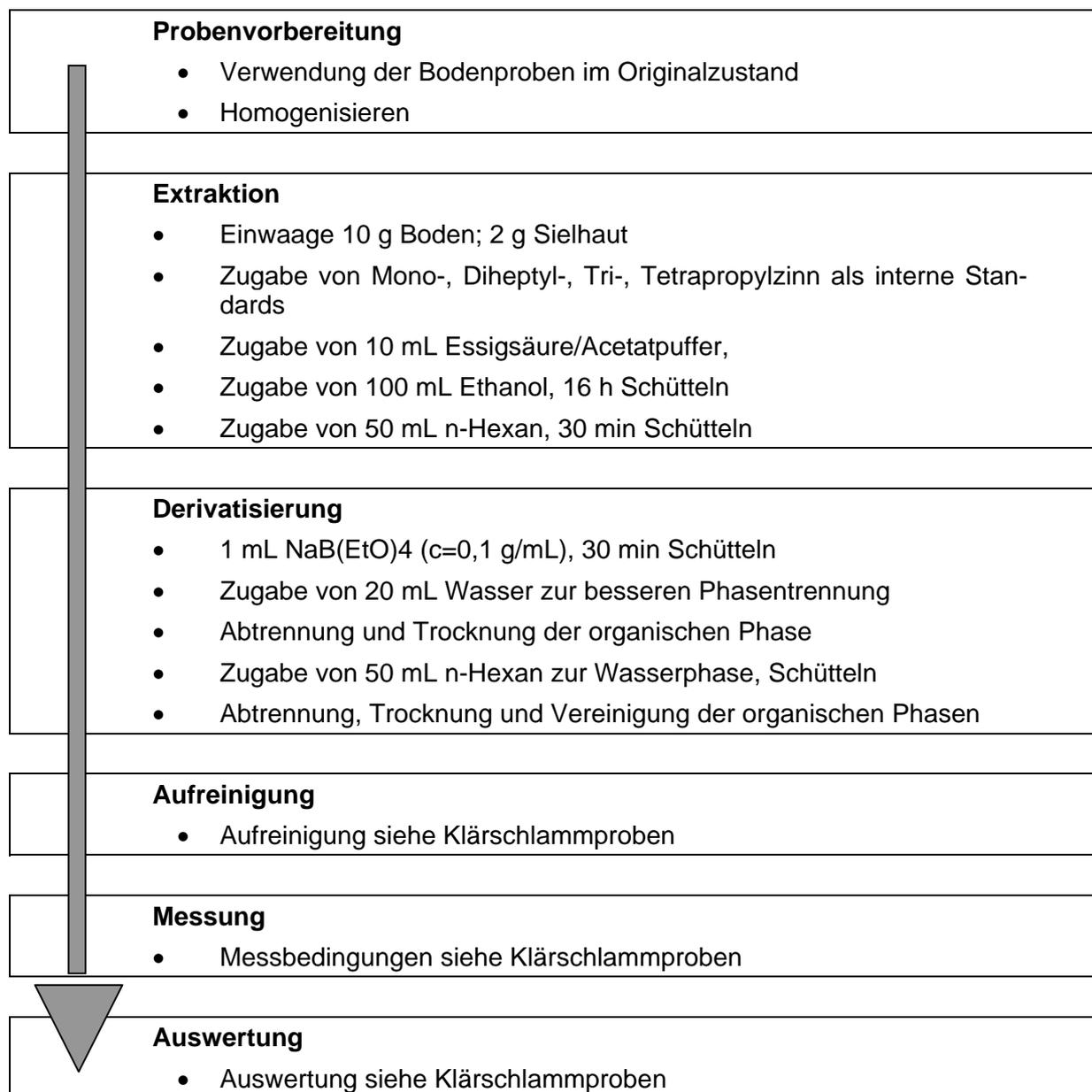


Abbildung 4: Analysenschema zur Bestimmung von organischen Zinnverbindungen in Boden-/Adsorber-/Sielhautproben mit dem Boratverfahren - In Anlehnung an DIN 38407-13

3.1.3 Eluat-/Sickerwasseruntersuchungen

Grundlage der vorliegenden Untersuchungen der Sickerwasserproben ist der DIN-Entwurf 38407-13 (1999) zur Bestimmung von organischen Zinnverbindungen in Wässern mittels Natriumtetraethylborat.

Ein Liter der wässrigen Proben werden nach Zugabe der internen Standards mit 10 mL Acetatpuffer sowie 50 mL n-Hexan versetzt, kräftig geschüttelt und im Scheidetrichter mit 1 mL Boratlösung wiederum kräftig geschüttelt. Die weitere Aufarbeitung und Bestimmung der in der organischen Phase vorliegenden und vollständig alkylierten Organozinnverbindungen erfolgt wie unter 3.1.1 oder 3.1.2 beschrieben.

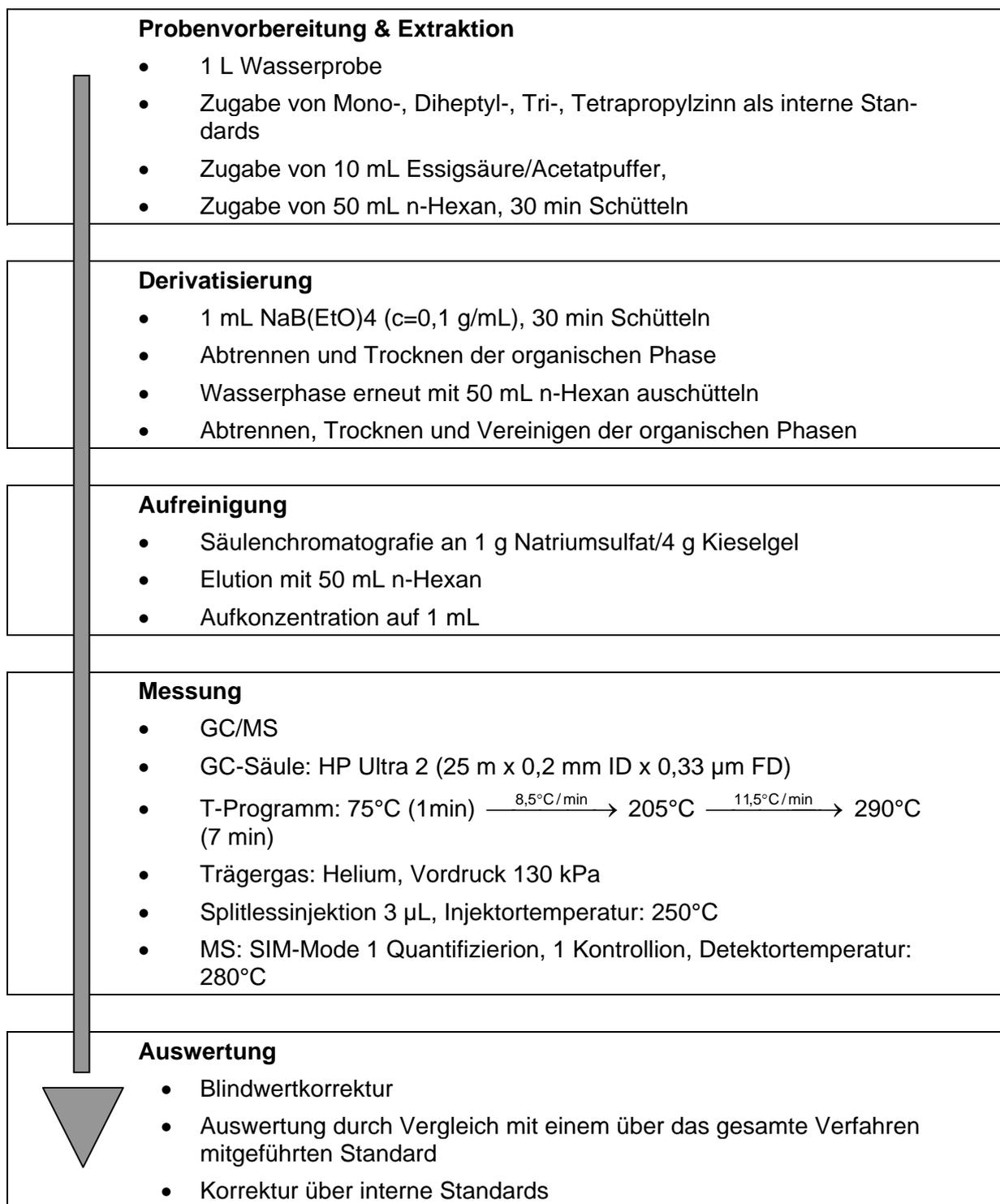


Abbildung 5: Analysenschema zur Bestimmung von organischen Zinnverbindungen in Wasserproben mit dem Boratverfahren - In Anlehnung an DIN 38407-13

3.2 Mineralölkohlenwasserstoffe

Die Bestimmung der Mineralölkohlenwasserstoffe erfolgte gaschromatografisch nach den Vorgaben der jeweils gültigen Entwürfe der internationalen Normen, die derzeit als Ersatz für die IR-spektroskopische Bestimmung nach DIN 38409 H18 überarbeitet werden. Bei diesen Verfahren werden die Proben mit einem niedrigsiedenden organischen Lösungsmittel (n-Hexan, Cyclohexan oder n-Heptan) extrahiert, säulenchromatografisch gereinigt und gaschromatografisch mittels FID-Detektion bestimmt. Zur Auswertung wird der gesamte Retentionsbereich zwischen den als internen Standards zugesetzten n-Alkanen mit 10 bzw. 40 Kohlenstoffatomen integriert und auf ein vorgegebenes Diesel/Schmierölgemisch bezogen. Dieses Verfahren soll das wegen der Verwendung von FCKW problematische DIN-Verfahren (DIN 38409 H18) mittels IR-Spektroskopie ersetzen.

Tabelle 22: Zusammenstellung der Normentwürfe für die Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen mittels Gaschromatografie

Matrix	Datum	Bezeichnung	Autoren
Abfall	03/1993	Bestimmung des Gehaltes an Kohlenwasserstoffen in Abfällen	KW/85 Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA)
Abfall	12/2000	Charakterisierung von Abfällen: Bestimmung des Gehaltes an Kohlenwasserstoffen von C10 bis C40 mittels Gaschromatographie	DIN EN 14039
Boden	06/1994	Soil Quality – determination of mineral oil content – method by infrared spectrometry and gas chromatographic method	ISO/TR Technical Report 11046
Boden	09/1996	Vorläufige Methode zur Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) mittels Kapillargaschromatographie	Lepom P., Umweltbundesamt
Boden	03/2001	Soil quality – Determination of mineral oil content by gas chromatography	ISO TC 190/SC 3 ISO/DIS 16703
Wasser	1998	Bestimmung des Kohlenwasserstoffindex – Teil 4: Verfahren nach Lösungsmittlextraktion und Gaschromatographie H 53	DIN 38409 – H 53
Wasser	02/2000	Wasserbeschaffenheit: Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index - Teil 2: Verfahren nach Lösungsmittlextraktion und Gaschromatographie	DIN EN ISO 9377-2-10
Wasser	05/2001	Wasserbeschaffenheit: Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index - Teil 2: Verfahren nach Lösungsmittlextraktion und Gaschromatographie	DIN EN ISO 9377-2-10

Bereits 1993 machte die Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) einen ersten Vorschlag für eine GC-Methode zur Bestimmung von MKW in Abfällen. Weitere Vorschläge für die Matrix Boden sowie DIN-Norm-Entwürfe zur Bestimmung in Wässern folgten. Inzwischen sind eine ganze Reihe weiterer Entwürfe erschienen, allerdings ist der Termin der endgültigen Verabschiedung dieser neuen Norm zur Bestimmung des Kohlenwasserstoffindex noch nicht abzusehen. In Tabelle 22 sind die bisher erschienenen Entwürfe zusammengestellt.

3.2.1 Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Feststoffproben

Der aktuellste Entwurf zur Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Boden bzw. Feststoffproben wurde am 14.03.2001 veröffentlicht (ISO/DIS 2001). In diesem Entwurf werden die Mineralölkohlenwasserstoffe als die Summe der mit Aceton/n-Heptan (2 : 1) extrahierbaren, an Florisil nicht adsorbierbaren Verbindungen bezeichnet, die an einer unpolaren Kapillarsäule im Retentionsbereich zwischen n-Decan ($C_{10}H_{22}$) und Tetracontan ($C_{40}H_{82}$) chromatografiert werden können. Beispielhaft werden aliphatische, zyklische, polyzyklische und alkylsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe aufgeführt. Die Methode ist geeignet für Mineralölgehalte ab 100 mg/kg TS.

Ein von der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) 2000 im Rahmen der Zulassung von Umweltlaboratorien für Altlastenuntersuchungen durchgeführter Ringversuch ergab sowohl für die Gesamtheit der Teilnehmer als auch für das wave-Umweltlabor zufriedenstellende Ergebnisse (BAM 2000). Die Ergebnisse des wave-Umweltlabors sind in Tabelle 23 dargestellt.

Tabelle 23: Mineralölbestimmung: Ergebnisse des BAM-Ringversuchs [Angaben in mg/kg]

	Mittelwert (richtiger Wert)	Zulässige Standard- abweichung	Werte wave- Umweltlabor	Maximal- werte	Minimal- werte
5. BAM Ringversuch 2000	8.750	1.850	9.220	19.050	4.580

Im Laufe dieses Jahres wird von der BAM ein weiterer Ringversuch in der Matrix Boden und von der Analytischen Qualitätssicherung (AQS) Baden-Württemberg ein Laborvergleich in der Matrix Wasser durchgeführt.

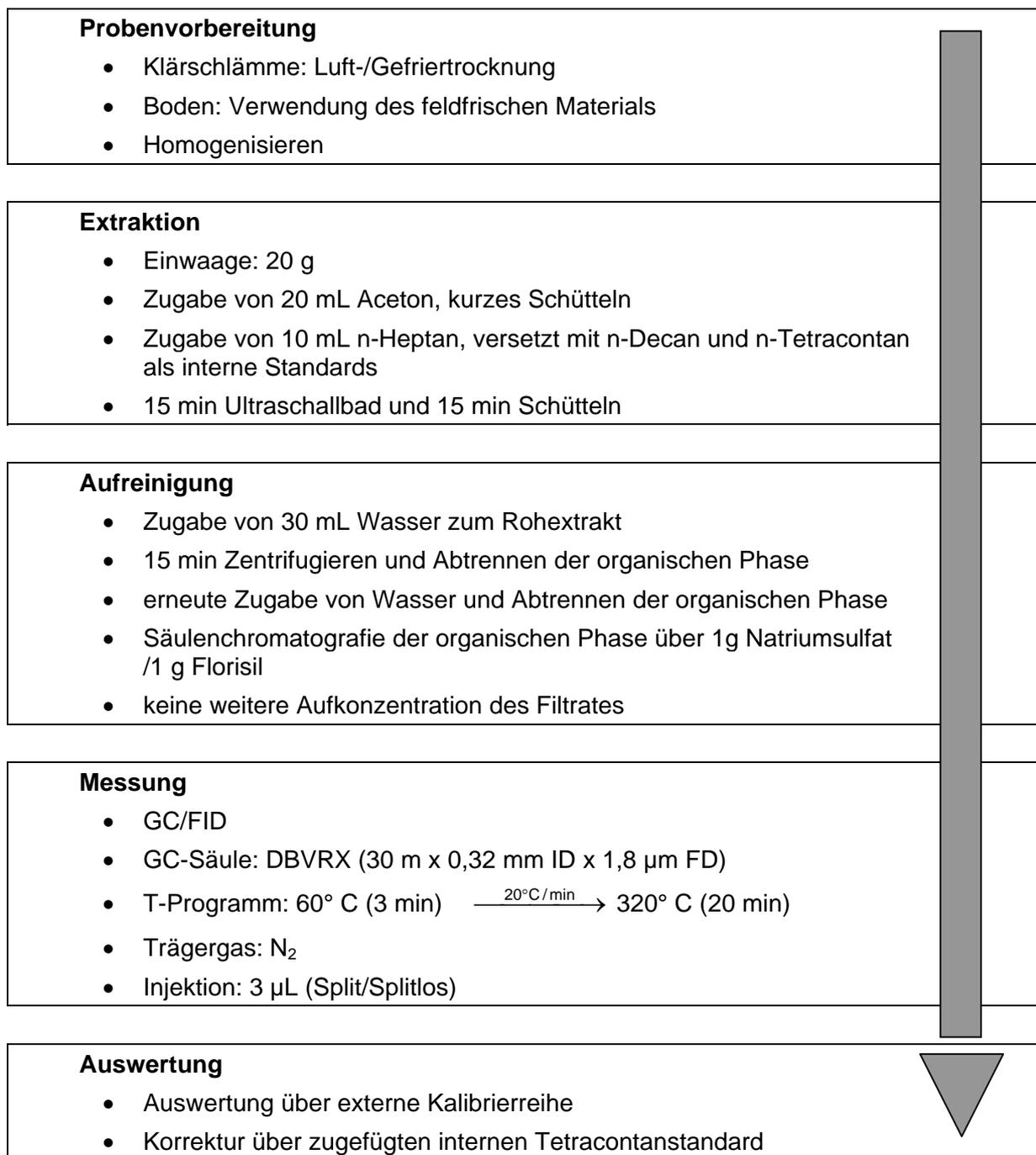


Abbildung 6: Analysenschema zur Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Klärschlamm-/Boden- und Adsorberproben - In Anlehnung an den Entwurf ISO/DIS 16703

3.2.2 Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Wasserproben

Im Entwurf der DIN EN ISO Norm 9377-2 (2000) wird der Kohlenwasserstoffindex analog zur ISO/DIS-Norm 16703 aufgrund des Analysenverfahrens definiert. Das Ergebnis ist die Summe der Konzentrationen aller Stoffe, die mit einem Kohlenwasserstoff, Siedepunkt zwischen 36°C und 69°C extrahierbar sind, an Florisil nicht adsorbieren und mit Retentionszeiten zwischen denen von n-Decan ($C_{10}H_{24}$) und n-Tetracontan ($C_{40}H_{82}$) chromatografisch bestimmt werden können. Die Bestimmungsgrenze liegt bei diesem Verfahren bei 0,1 mg/L. In Abbildung 7 ist das Analysenverfahren zur Bestimmung des Kohlenwasserstoffindex schematisch dargestellt.

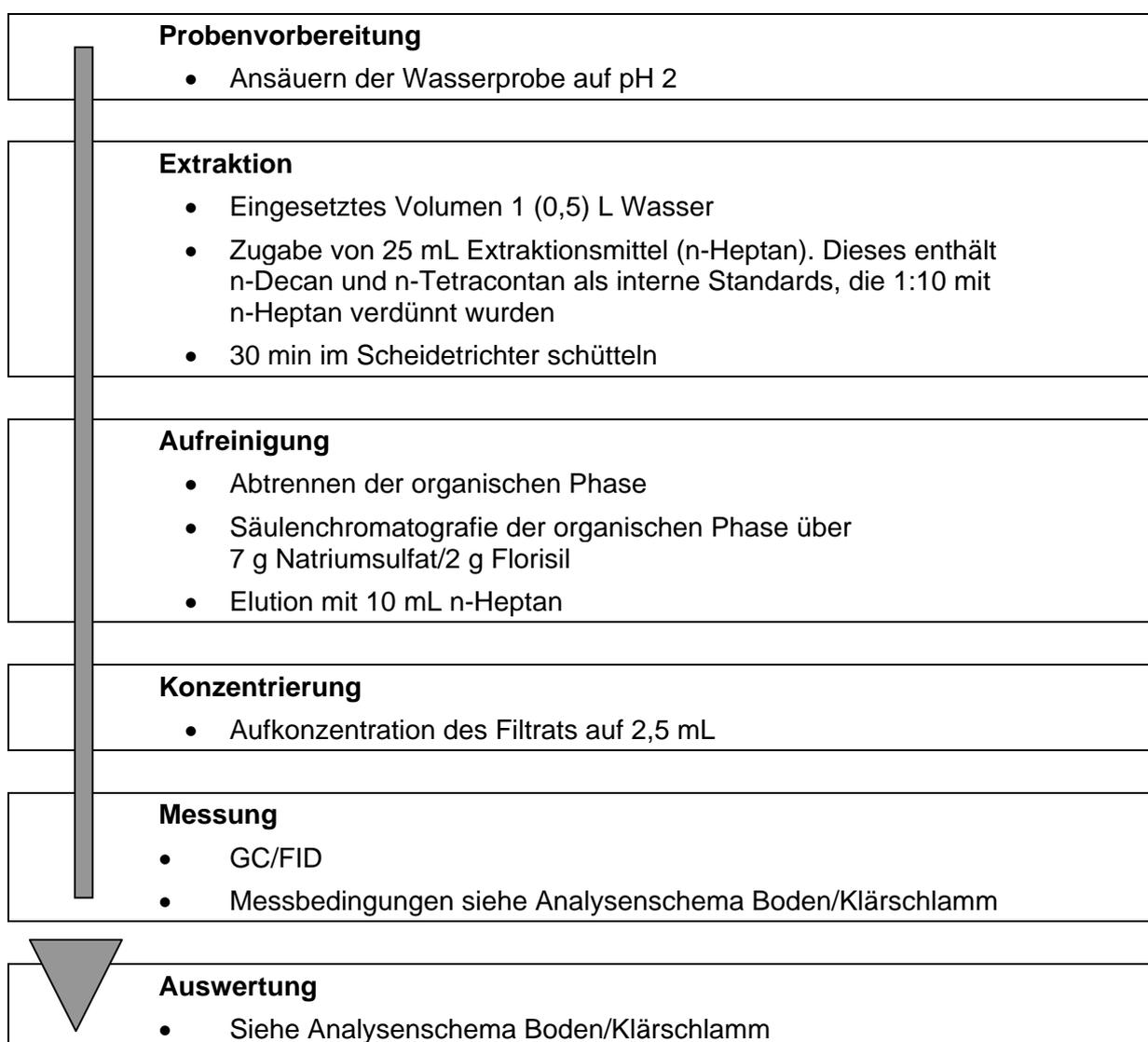


Abbildung 7: Analysenschema zur Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Wasserproben - In Anlehnung an Entwurf EN ISO 9377-2

3.3 Lineare Alkybenzolsulfonate, Nonylphenol

Zur Untersuchung der LAS und Nonylphenoethoxylate/Nonylphenol wurden Analysenvorschriften von Alder A. (1994), Kohl A. (1994) und Giger W. (1987) im Rahmen einer Diplomarbeit (Gunser N. 1995) auf die vorliegende Fragestellung übertragen. Die luftgetrockneten Klärschlämme wurden in einer Soxhletapparatur mit Methanol extrahiert, in einer HPLC-Anlage chromatografisch aufgetrennt und mittels Diodenarray-Detektion analysiert (Kollotzek D. 1998). Die beiden Stoffgruppen werden gemeinsam in einem Analysenlauf bestimmt. Zur Quantifizierung wird bei jedem Analysenlauf eine aus 7 einzelnen Standardlösungen gemessene Kalibrierreihe von 0,5 – 200 mg/L verwendet. In jeder Analysensequenz wird ein Verfahrensblindwert mitgeführt und bei der Berechnung der Konzentrationen berücksichtigt. In Abbildung 8 ist das Analysenschema dargestellt.

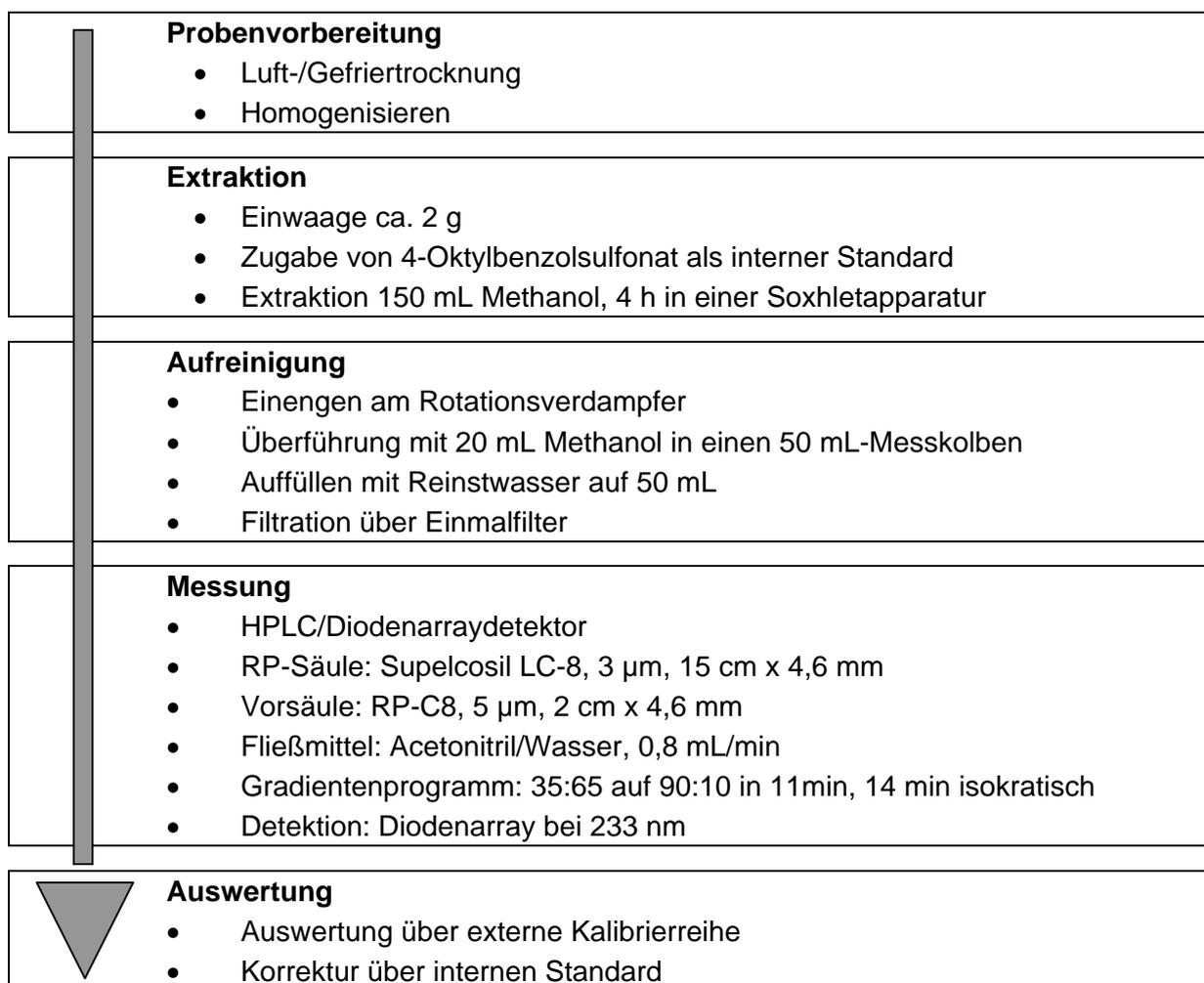


Abbildung 8: Analysenschema zur Bestimmung von LAS und Nonylphenol in Klärschlämmen

3.4 Chlorparaffine

Da allein bei den kurzkettigen Chlorparaffinen von C_{10} bis C_{13} theoretisch über 7.000 Kongenere möglich sind, ist die analytische Bestimmung der Chlorparaffine durch die komplexe Zusammensetzung und durch die thermische Instabilität erschwert. In der Literatur sind mehrere gaschromatografische Methoden beschrieben, die auf zwei unterschiedlichen Ansätzen beruhen. Rotard et al. (1998) sowie Sistovaris & Donges (1987) ersetzen durch eine Reduktion die Chloratome durch Wasserstoffatome und analysieren die entstehenden n-Alkane mittels Gaschromatografie/FID oder Gaschromatografie/Massenspektroskopie. Mit dieser Methode ist eine Aussage über die Konzentration bezogen auf die Kettenlänge möglich. Andere Autoren bestimmen die Chlorparaffine nach Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel und verschiedenen Aufreinigungsschritten direkt mittels Gaschromatografie/Massenspektroskopie (Tomy G.T. et al. 1997, Gjos N. & Gustavsen K.O. 1982, Schmid P. & Müller M.D. 1985). Als massenspektroskopische Ionisierungstechniken werden die Elektronenstoßionisation (EI) (Junk S.A. & Meisch H.-U. 1993) und die Negative Chemische Ionisation (NCI) (Tomy G.T. et al. 1998, Tomy G.T. et al. 1999, Rieger R. & Ballschmiter K. 1995, Parlar H. et al. 1998, Bergström U. & Jansson B 1998, Coelhan M. 1999) beschrieben.

3.4.1 Methodenentwicklung

Im Rahmen einer Diplomarbeit in Zusammenarbeit mit der Fachhochschule Reutlingen wurde vom wave-Umweltlabor ausgehend von den von Junk S.A. (1993) veröffentlichten Arbeiten ein Verfahren zur summarischen Bestimmung der toxikologisch interessanten kurz- und mittelkettigen Chlorparaffine entwickelt (Schraitle T. 1999). Als Trenn- und Detektionsverfahren wird hierbei die Gaschromatografie mit direkter Kopplung an ein Massenspektrometer eingesetzt. Die Ionisierung der gasförmigen Moleküle erfolgt hierbei mit Elektronenstoßionisation (EI).

Zur Herstellung der Standardverbindungen wurden handelsübliche Chlorparaffine der Firma ICI verwendet:

- CP 50LV: kurzkettig C_{10} - C_{13} , 50% Chlorgehalt, flüssig, schwach gelblich
- CP S52: mittelkettig C_{14} - C_{17} , 52% Chlorgehalt, leicht viskos, schwach gelblich
- CP M50: langkettig C_{17} - C_{25} , 50% Chlorgehalt, hochviskos, gelblich

Als Quantifizierungsstandard wurde eine 1:1-Mischung CP 50LV und CP S52 eingesetzt. Vorversuche mit Lösungen dieser Mischungen ergaben, dass die langkettigen Chlorparaffine infolge ihrer Schwerflüchtigkeit und thermischen Unbeständigkeit einer gaschromatografischen Trennung nicht zugänglich waren. Deshalb beschränkt sich das entwickelte Verfahren auf die Bestimmung der toxikologisch wichtigeren kurz- und mittelkettigen Chlorparaffine. Da infolge der Vielzahl der Kongenere eine Auftrennung in einzelne Verbindungen weder sinnvoll noch möglich ist, wurde der gesamte Retentionsbereich, in dem durch Vergleich mit den Standardchromatogrammen Chlorparaffine identifiziert werden konnten, zur Quantifizierung herangezogen.

Das Analysenverfahren ist schematisch in Abbildung 9 dargestellt. 10 g der getrockneten und homogenisierten Klärschlammproben werden in einer Soxhlet-Apparatur 20 h mit n-Hexan als Lösungsmittel extrahiert. Der organische Extrakt wird in verschiedenen Clean-up-Schritten aufgereinigt und mittels GC/MS analysiert. Aufgrund der unübersichtlichen Chromatogramme wurde jede Probe in einem zusätzlichen Analysenschritt mit einer definierten Menge an Standardverbindungen aufgestockt und parallel zur nicht aufgestockten Probe analysiert.

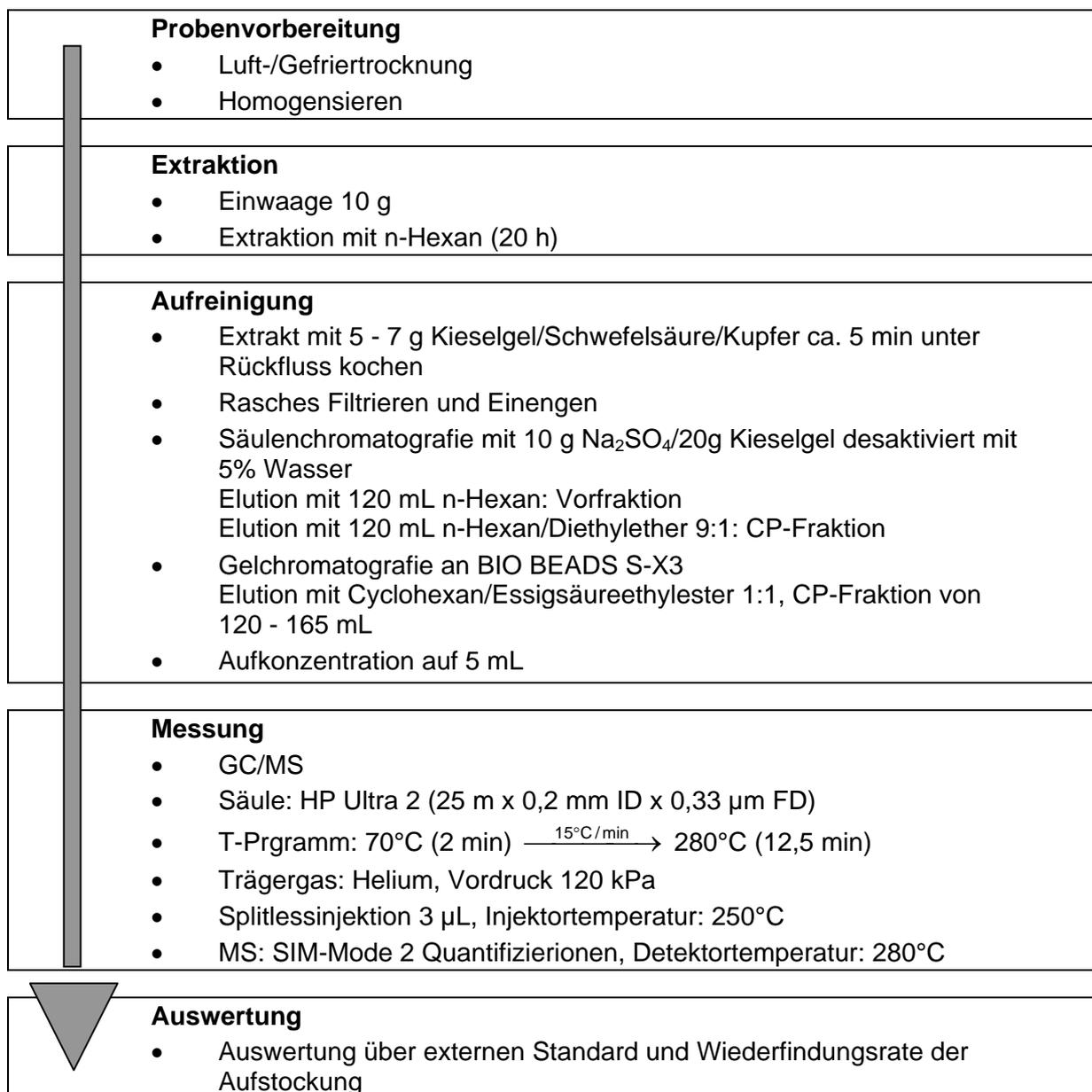


Abbildung 9: Analysenschema zur Bestimmung von Chlorparaffinen in Klärschlämmen

4 Klärschlammuntersuchungen

Die Vorgabe des Umweltbundesamtes war eine Beprobung von insgesamt 50 möglichst repräsentativen Kläranlagen aus ganz Deutschland und deren Untersuchung auf folgende Parameter:

- Zinnorganische Verbindungen
- Mineralölkohlenwasserstoffe (MHKW)
- Nonylphenol (NP)
- Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS)
- Chlorparaffine

Die Durchführung der Analysen erfolgte bis auf die im Bericht aufgeführten Vergleichsanalysen im Umweltlabor der wave GmbH in Stuttgart.

4.1 Auswahl der Kläranlagen

Zur Auswahl der Kläranlagen wurde in Absprache mit dem Umweltbundesamt eine Kläranlagenliste aus einem bereits abgeschlossenen Forschungsvorhaben herangezogen (Kollotzek D. 1998).

Bei der Festlegung dieser Liste wurden folgende Gesichtspunkte berücksichtigt:

- Ausschließliche Beprobung von Kläranlagen, die ihren Klärschlamm in die Landwirtschaft abgeben, bzw. die Anforderungen der Klärschlammverordnung nachweislich erfüllen. Eine Ausnahme von dieser Festlegung stellt Kläranlage 51 dar, deren Schlamm vollständig deponiert wird. Kläranlage 51 wurde ausgewählt, da der Zulauf zu dieser Anlage zu über 70% von einem textilverarbeitenden Betrieb stammt.
- Möglichst gleichmäßige Verteilung der Kläranlagen in Deutschland
- Angemessene Berücksichtigung der neuen Bundesländer im Verhältnis alte – neue Bundesländer 3 : 2
- Berücksichtigung von unterschiedlichen Kläranlagengrößen
- Die Kläranlagen mussten mindestens eine biologische Reinigungsstufe enthalten.

- Für die Klärschlämme wurde kein bestimmtes Behandlungsverfahren vorgegeben. Somit besaßen die untersuchten Schlämme eine völlig unterschiedliche Konsistenz.

In der ersten Projektphase wurde mit den Kläranlagen aus der genannten Liste Kontakt aufgenommen, um Ihre Bereitschaft zur Teilnahme an diesem Forschungsprojekt zu erfragen. Falls die Kläranlage nicht mehr existierte oder keine Bereitschaft zur Teilnahme zu erkennen war, wurden weitere Kläranlagen ausgesucht, die den ursprünglich ausgewählten Anlagen in der Größe und Verfahrensweise entsprachen. Die Informationen über die einzelnen Anlagen wurden den Kläranlagen- und Kanalnachbarschaften der ATV (ATV 1998; ATV-DVWK 2000) entnommen. Insgesamt wurden in dieser ersten Stufe ca. 70 Kläranlagen angefragt, wobei mehrere Kläranlagenstandorte nicht berücksichtigt werden konnten, da sie die oben aufgeführten Kriterien nicht einhielten. Um den Betreibern eine Teilnahme an diesem Forschungsvorhaben zu erleichtern, wurde ihnen ein vertraulicher und anonymer Umgang mit ihren Analysendaten zugesichert. Nach weiteren Absprachen mit den Kläranlagenbetreibern wurden insgesamt 51 Standorte beprobt (siehe auch Kapitel 4.3).

4.2 Allgemeine statistische Daten zu den ausgewählten Kläranlagen

Im Rahmen der Probennahme wurde den Kläranlagenbetreibern ein vom wave-Umweltlabor ausgearbeiteter Fragebogen vorgelegt, der neben allgemeinen statistischen Daten zur jeweiligen Ausbaugröße speziell Fragen zum Klärverfahren, zu Betriebsbedingungen, zur Einleiterstruktur sowie Klärschlammbehandlungs- und Verwertungsverfahren enthielt (Anlage 1). Obwohl die Genauigkeit und Aussagekraft der Antworten sehr unterschiedlich war, waren die in den Fragebögen gemachten Angaben bei der Auswertung der Daten sehr hilfreich. Die Fragebögen wurden von allen 51 Anlagebetreibern ausgefüllt zurückgeschickt. In Tabelle 24 sind die Ergebnisse der Fragebogenaktion zusammengefasst.

Tabelle 24 (I): Daten zu den beprobten Kläranlagen – Ergebnisse der von den Betreibern ausgefüllten Fragebogen

Nr. Kläranlage	Ausbau-Größe [EWG]	Auslastung [%]	Abwasserherkunft [%]			Abwasserbehandlung	Schlammbehandlung/Entwässerung	Art des untersuchten Schlamms	Schlamm-entsorgung	Probennahme	Bemerkung
			Komm.	gewerbl.	Fremdwasser						
1	80.000	75	Ca. 66	34	30	M, B, N, D, P	Am, Fb, K	entw./Stichpr.	SVW	26.01.00	
2	60.000	80	80	20	70	M, B, N, D, P	Fb, Z	Faulschlamm entw./Mischpr.	L, Komp	07.06.99	
3	450	60	100			B, N, D	K	nicht entw./Stichpr.	L	25.01.00	
4	43.805	88	58	12	30	M, B, N, D, P	Fb, K,	entw./Mischpr.	L	04.06.99	
5	33.000	61	65	5	30	Bs, N, D, P	SV, Z	entw./Stichpr.	Komp	07.06.99	
6	124.000	72,6	34	66	40 - 50	M, B, N, D, P	Fb, K, Tr	entw./Mischpr.	L	24.01.00	
7	250.000	100	40	40	<20	M, T, Sk, N, D, P	Am, Fb, Bf/K, Z	entw./Mischpr.	L, Komp	07. – 09.07.99	
8	81.000	85	14	65	21	M, B, D, P	At, Fb, K	entw./Mischpr.	L	11.07.99	
9	850.000	80	65	15	20	M, B, N, D, P	Am, Fb, Z	Stichpr.	L, Dp	22.06.99	
10	30.000	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	M, B, P	Fb, Bf/K	k.A.	L	Aug 99	
11	24.700	78	74	26	44	B, Bs, N, D	As,K	k.A.	L, Komp	Jan 00	
12	300.000	82,5	65	35	0	M, B, N, D, P	Am, Fb, Bf/K	entw./Stichpr.	Komp	24.06.99	
13	55.000	70	85	15		M, Bs, B+B, N, D, P, Fi,	Am, Fb, Z	Zentrifugenaustrag m. Kalk/Stichpr.	L	19.07.99	
14	25.000	k.A.	ca. 70	ca. 30	28	M, B; N, D, P	Am, Fb, Z	Faulschlamm beheizt, entw./Mischpr.	Komp	01.02.00	
15	250.000	90	60	40	21,7	M, TK, N, D, P, Fi	Am, Fb, SE	entw./Mischpr.	L, V	31.05. – 07.06.99	
16	87.500	75	65	10	25	M, B, N, P	Am, Fb, Z	entw./Mischpr.	L, Komp	29.06.99	
17	6.500	100	90	ca. 10	60	M, (D)	SV	nicht entw./Mischpr.	L	31.01.00	
18	150.000	74,5	80	10	10	M, B, N, D, P	Am, Fb, K	entw./Mischpr.	L	08.06.99	
19	9.000	63	k.A.	k.A.	32	B, Bs, N, D	k.A.	Mischpr.	L	07.06.99	
20	100.000	30	20	10	70	M, B, Sk, N	Am, Fu, Tr	k.A.	Komp	30.09.99	
21	31.000	56	40,4	3,2	56,4	M, B, N, D, P	Fb, Bf/K	entw./Mischpr.	L	16.06.99	
22	5.200	60	ca. 45	<5	ca. 50	B, Bs, N	SE	nicht entw./Stichpr.	L	02.02.00	
23	2.500	40	ca. 75	ca. 15	ca. 10	B, Bs, N	SE	nicht entw./Stichpr.	L	02.02.00	
24	280.000	75	55	35	10	(M), B, N, D, P,	Fb, Z	entw./Mischpr.	L, V	18.08.99	
25	35.000	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	M, B, Bs, N, D, P	Am, Tr	entw./Stichpr.	Dp	28.06.99	

Tabelle 24 (II): Daten zu den beprobten Kläranlagen – Ergebnisse der von den Betreibern ausgefüllten Fragebogen

Nr. Kläranlage	Ausbau-Größe [EWG]	Auslastung [%]	Abwasserherkunft [%]			Abwasserbehandlung	Schlammbehandlung/Entwässerung	Art des untersuchten Schlamms	Schlamm-entsorgung	Probennahme	Bemerkung
			Komm.	gewerbl.	Fremdwasser						
26	7.000	70	100		ca. 30	M, Bs, N, D	Fu, Bf	nicht entw. /Stichpr.	Komp	27.05.99	
27	29.000	100	63	3	34	M, B, B+B, P	Am, Fb,	Faulschlamm nicht entw./Stichpr.	L, V, SVW	08.06.99	
28	46.700	92	50	30	20	B, Bs, N, D, P	Z	entw./Mischpr.	L, SVW	26.05.99	
29	60.000	75	70	13	17	M, B; B+B, N, D, P, Fi	Fb, Bf/K	entw./Stichpr.	L, Komp	25.06.99	
30	30.000	85	75	10	15	M,B,Sk	As, SE	k.A.	Komp	11.06.99	
31	641.500	56,2	74,5	25,5		M, B, P	Am, Fb, Bf/K	anorg. Kond., entw./Mischpr.	L	28.05 - 01.06.99	
32	1.400	110	80	10	10	M, T	Am, SE	Schlamm von Trockenbeeten	Dp	28.07.99	
33	200.000	87,5	70	30		B+B, N, D, P	Am, Fb, Z	entw./Mischpr.	L, V	07.06.99	
34	8.500	85	55	15	30	M, B, N	Fu, Z	entw./Stichpr.	L	07.06.99	Summe mehrerer Anlagen
35	8.000	100	k.A.	ca. 12	k.A.	M, B, T, N, D, P	Am, Fb, SE	Nacheindicker/Stichpr.	L, SVW	10.02.00	
36	9.000	100	65		35	Bs, P		nicht entw./Mischpr.	L	21.09.1999 bzw. 07.07.99	
37	22.500	80	55	5	40	M, B, N, P	Am, Fb, K	entw./Stichpr.	L	02.06.99	
38	140.000	79	60	40	20	M, B, B+B, P	Fu, K,	entw./Mischpr.	Komp	02.06.99	
39	90.000	60	100 (?)			Sk, N, D, P	Am, Fb, Z	Mischpr. aus Faulturm	Komp	23.07.99	
40	750	63	100		94	Bs, D	k.A.	nicht entw./Mischpr.	L	17.02.00	
41	750	90	90	10		B, N, D		nicht entw.	L, Komp	07.06.99	
42	40.000	90		30	35 - 40	B, N, D, Fi	K	entw./Mischpr.	L, Komp	07.06.99	
43	26.000	85	80	15	5	M, B, Sk, N, D, P	At, Z	entw./Stichpr.	L	15.06.99	
44	250.000	50	60	35	0	M, B, N, D, P	Am, Fb, K,	entw./Mischpr.	L	07.06.99	
45	200.000	95	74	9	17	M, B, Sk, N, D, P	Am, Fb, Bf/K	entw., anaerob stab.	L	06.07.99	
46	17.500	77	80	10	10	M, Bs, N, D, P	Bf	k.A.	L	02.06.99	
47	115.000	75	k.A.	k.A.	k.A.	M, B, N, D, P	Am, Fb, Bf/K, SE	entw./Stichpr.	L	01.06.99	
48	6.000	68	95	5	29	M, T, P	SV	Faulschlamm/Mischpr.	L	14.06.99	
49	55.000	90	ca. 60	ca. 2	ca. 38	M, B, Sk, N, D, P	Am, Fb, K	entw./Stichpr.	L, Komp	21.06.99	
50	34.000	44,1	60	40	40	M, B, Bs, T, T+B, N, D, P	K	entw./Mischpr.	L, Komp	26.07.99	

Tabelle 24 (III): Daten zu den beprobten Kläranlagen – Legende**Abwasserbehandlung**

M	Mechanische (Vor)klärung
B	Belebung
Bs	Belebung mit aerober Schlammstabilisierung
Tk	Tauchkörper
T	Tropfkörper
..+..	2-stufige Anlagen
Sk	Sonstige Verfahren
N	Nitrifikation
D	Denitrifikation
P	Phosphorelimination (Fällungsmittel)
Fi	Filtration

Schlammbehandlung

At	Aerob thermophile Stabilisierung
As	getrennte aerobe Stabilisierung
Am	anaerob mesophile Stabilisierung
Fb	Faulbehälter beheizt
Fu	Faulbehälter unbeheizt
SV	Sonstige Verfahren

Entwässerung

Bf	Bandfilter
K	Kammerpresse
Z	Zentrifuge
Tr	Trocknung
SE	Sonstige Entwässerung

Entsorgung

L	Landwirtschaftliche Verwertung
Komp	Kompostierung
Dp	Deponierung
V	Verbrennung
SVW	Sonstige Verwertung

Art des untersuchten Schlamms

Stichpr.	Stichprobe
Mischpr.	Mischprobe

4.2.1 Regionale Verteilung der ausgewählten Kläranlagen

Die regionale Verteilung der ausgewählten Kläranlagen ist in Abbildung 10 dargestellt.

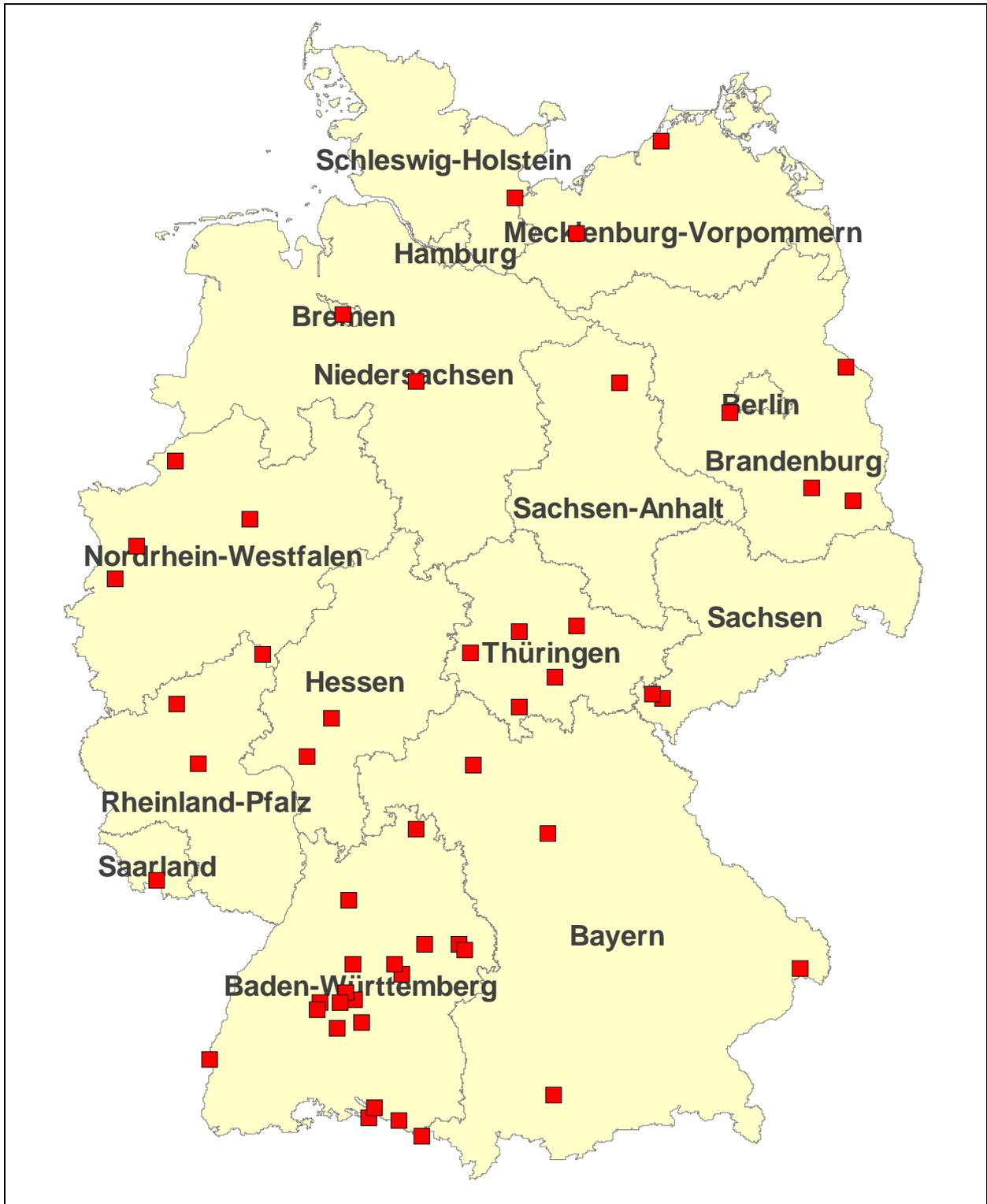


Abbildung 10: Regionale Verteilung der für das Forschungsvorhaben ausgewählten Kläranlagen

Eine Zuordnung nach Regionen auf der Grundlage der ATV-Landesverbände ergibt folgendes Bild (Abbildung 11).

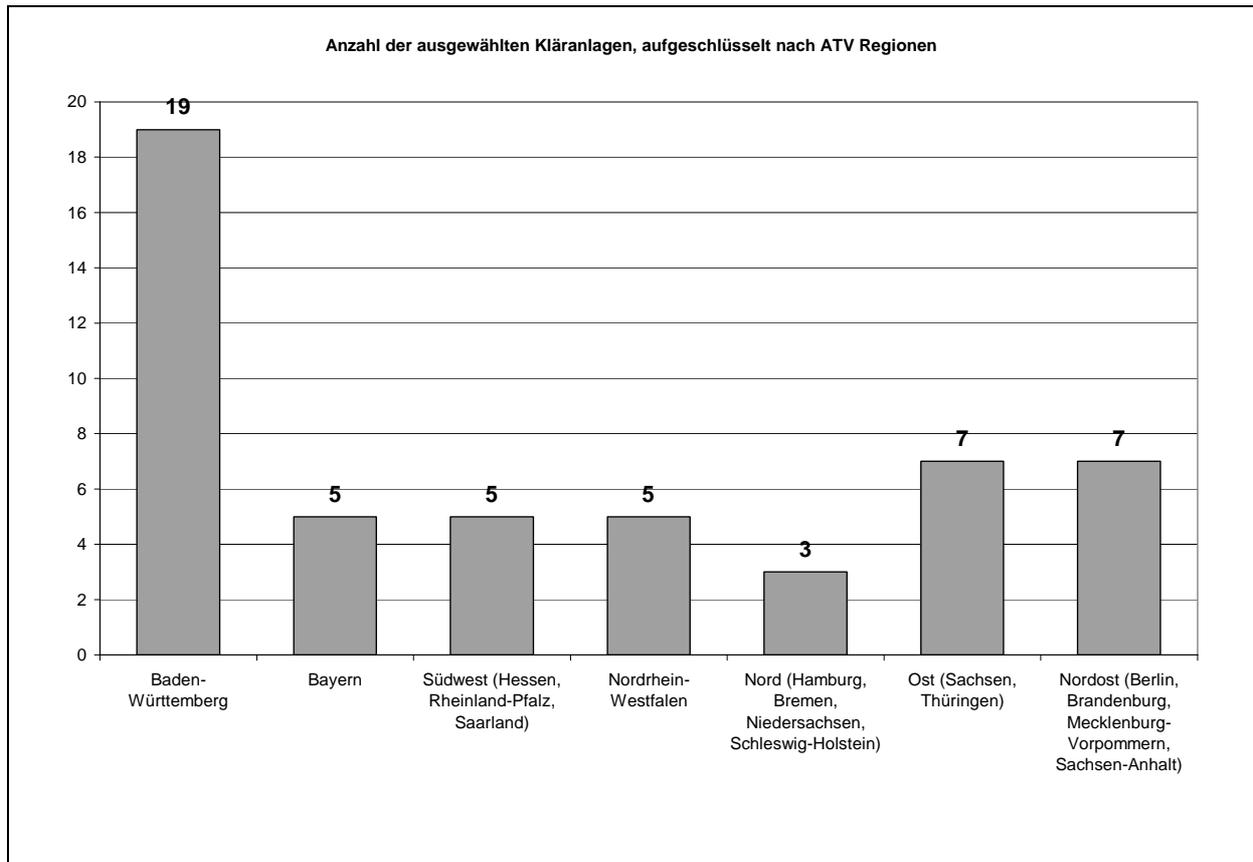


Abbildung 11: Verteilung der ausgewählten Kläranlagen nach Regionen

Insgesamt konnte eine annähernd gleichmäßige Verteilung der Kläranlagen über das gesamte Bundesgebiet erzielt werden. Einzige Ausnahme bildet der Schwerpunkt Baden-Württemberg. Die Gründe hierfür lagen in der einfacheren logistischen Durchführung der Probennahme nach Absagen von Kläranlagen aus anderen Regionen sowie in der für eine fundierte Auswertung und Beurteilung wichtigen, besseren Kenntnisse der örtlichen Gegebenheiten auf den Kläranlagen und der Einleiterstruktur.

4.2.2 Verteilung der ausgewählten Kläranlagen nach Größenklassen

Einen Gesamtüberblick der ausgewählten Kläranlagen, eingeteilt nach der jeweiligen Ausbaugröße, gibt Abbildung 12.

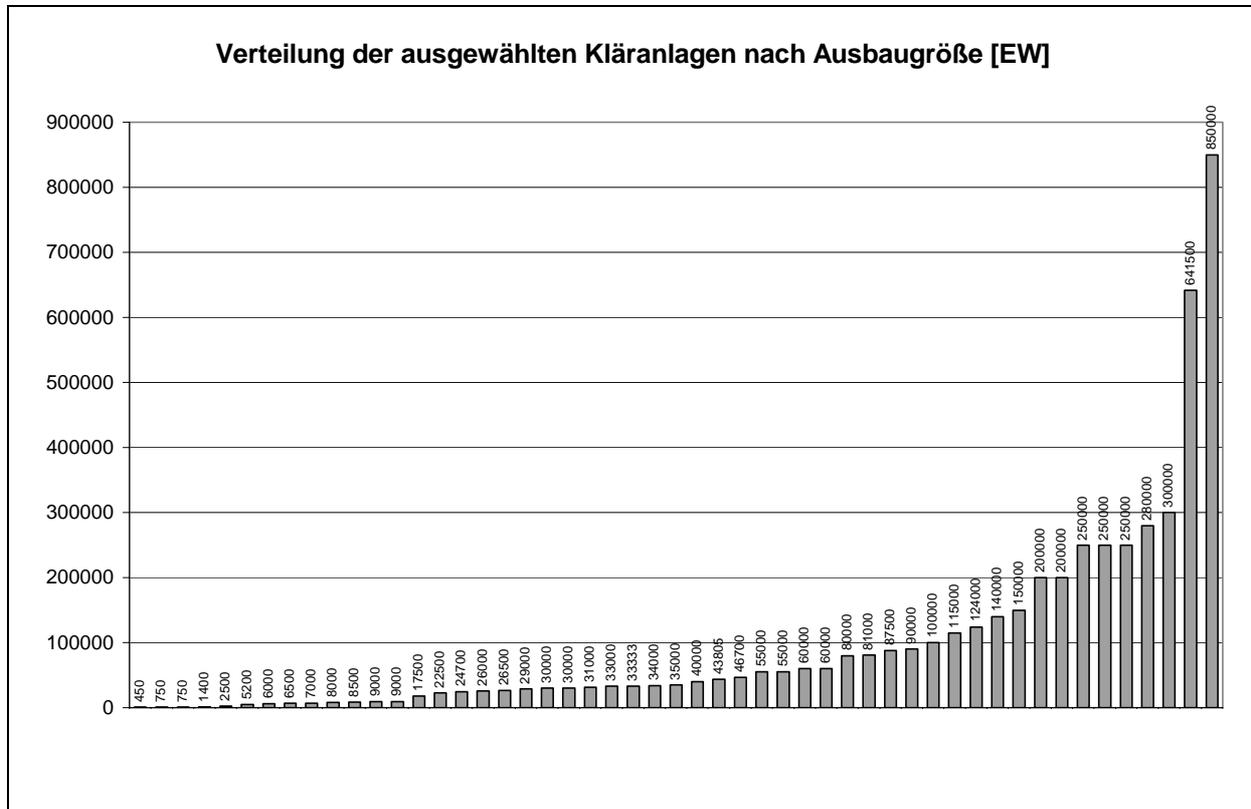


Abbildung 12: Darstellung der ausgewählten Kläranlagen nach Ausbaugröße

Eine Zuordnung der Kläranlagen nach den ATV-Größenklassen erfolgt in Abbildung 13. Wie aus dieser Abbildung erkennbar ist, wurden bei der Auswahl die größeren Kläranlagen übergewichtet. Obwohl beispielsweise 72% aller Klärwerke in Baden-Württemberg eine Kapazität <10.000 EW-Werte aufweisen, werden 90% des Abwassers in Kläranlagen größer 10.000 EW-Werte behandelt. Somit ist davon auszugehen, dass der Großteil des anfallenden Klärschlammes in größeren Kläranlagen anfällt. Weiterhin ist zu erwarten, dass die größeren Anlagen aufgrund ihrer Einleiterstruktur auch hinsichtlich der Schadstoffgehalte eine größere Relevanz als die kleineren Klärwerke besitzen. Die Situation in Baden-Württemberg kann auch auf die anderen Flächenbundesländer übertragen werden.

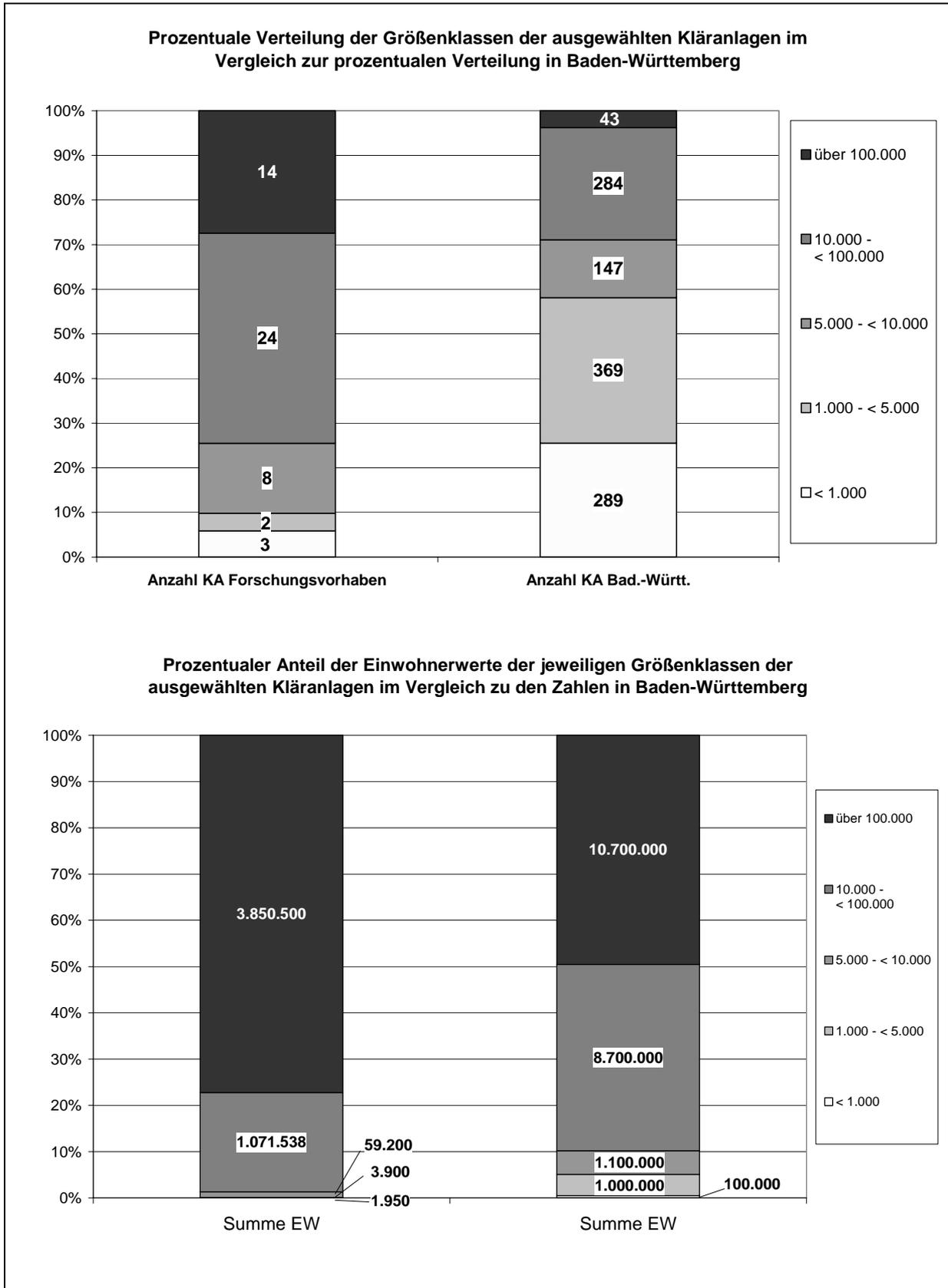


Abbildung 13: Verteilung der ausgewählten Kläranlagen nach ATV-Größenklassen

4.2.3 Auslastung der Kläranlagen

Die Angaben der ausgewählten Kläranlagen über die jeweilige Auslastung wurden in 4 Kategorien zusammengefasst, wobei jeweils die organische Auslastung berücksichtigt wurde.

- Auslastung kleiner 60% (6 KA)
- Auslastung von 60% bis kleiner 80% (19 KA)
- Auslastung von 80% bis kleiner 100% (16 KA)
- Auslastung größer/gleich 100% (7 KA)

Für 3 Kläranlagen lagen keine Angaben bezüglich der Auslastung vor. Eine grafische Übersicht gibt Abbildung 14.

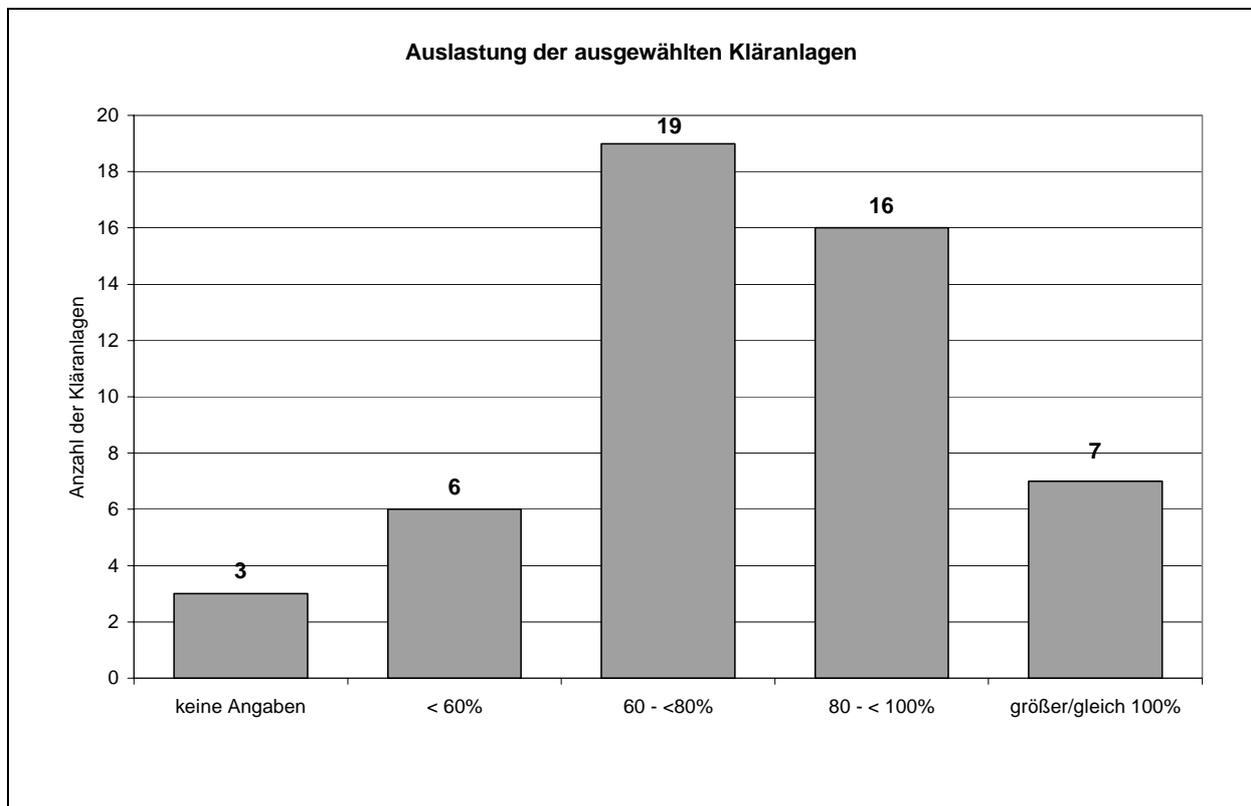


Abbildung 14: Auslastung der ausgewählten Kläranlagen, eingeteilt nach Kategorien

Zur Beurteilung der erhaltenen Analysenwerte wurden für diese Kategorien zu jedem Parameter Mittelwerte gebildet und diese miteinander verglichen (siehe Kapitel 4.4).

4.2.4 Verwertung der Klärschlämme

76% der untersuchten Kläranlagen (39 Kläranlagen) verwerteten ihren anfallenden Klärschlamm zum Zeitpunkt der Probennahme in der Landwirtschaft, wovon 44% (23 KA) ausschließlich diesen Entsorgungsweg nützten (siehe Abbildung 15). Die Verwertung der Klärschlämme der restlichen Kläranlagen teilte sich auf in Kompostierung (16%; 8 KA), Deponierung (6%; 3 KA) und in sonstige Verwertung (Rekultivierung, 2%; 1 KA).

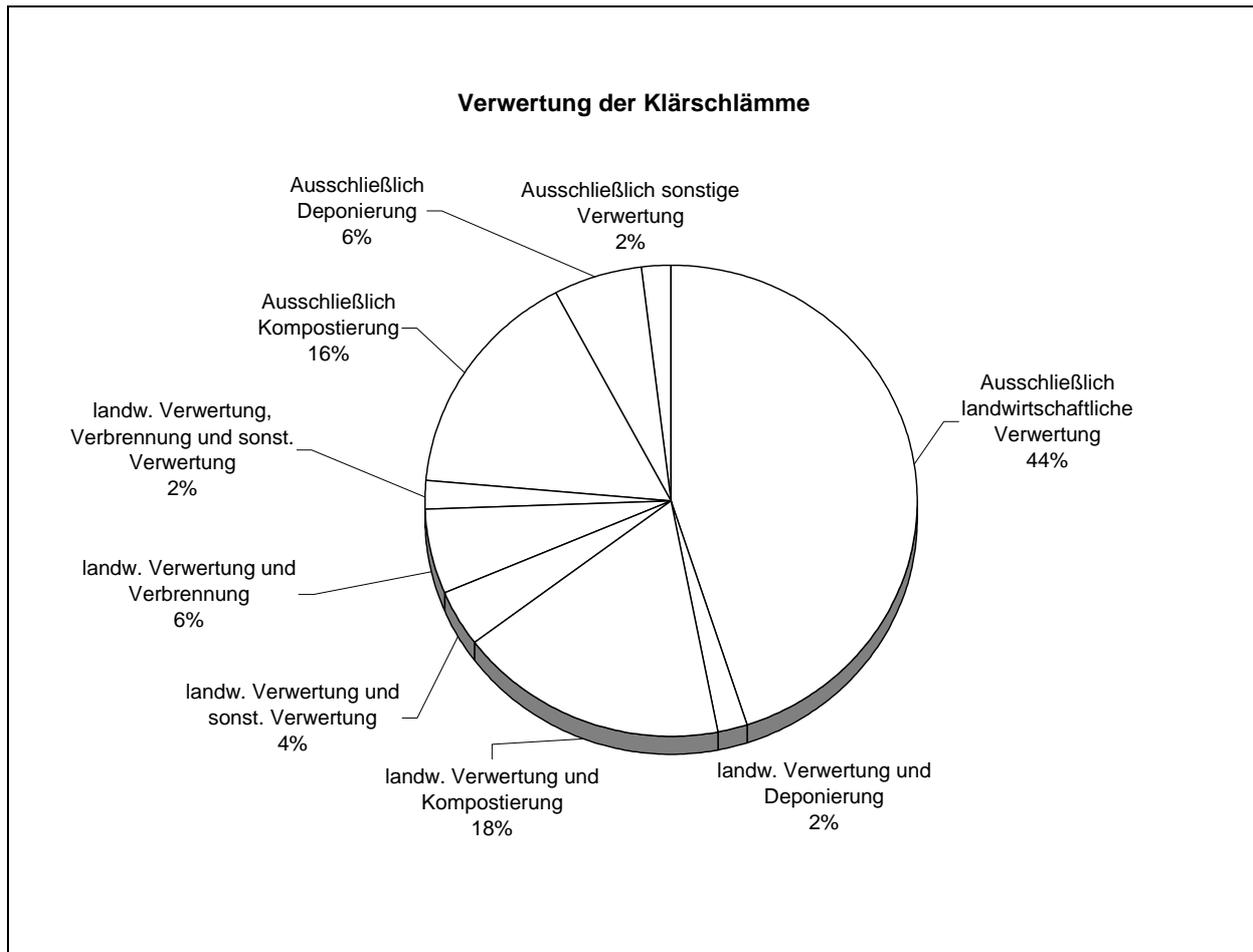


Abbildung 15: Klärschlammverwertung der ausgewählten Kläranlagen

4.3 Probennahme

Die Entnahme der Proben erfolgte von Mai 1999 bis Februar 2000, entweder direkt von Fachleuten des wave-Umweltlabors oder von Angestellten der Kläranlagen. Die Klärschlämme wurden in dem Zustand entnommen, in dem sie zur Verwertung abgegeben wurden. Hierzu wurden speziell vorbehandelte Probennahmegefäße aus Braunglas verwendet, die gemäß den Vorgaben der Klärschlammverordnung befüllt wurden. Die Proben wurden schnellstmöglich dem wave-Umweltlabor zugestellt und bis zur Durchführung der Analysen unter Lichtausschluss im gefrorenen Zustand aufbewahrt. Eine Teilprobe wurde sofort nach dem Eintreffen im Labor luftgetrocknet, homogenisiert und in getrocknetem Zustand bei Raumtemperatur aufbewahrt.

4.4 Ergebnisse

Die ermittelten Schadstoffgehalte in den Klärschlammproben werden in den Abschnitten 4.4.1 bis 4.4.4 zusammenfassend dargestellt. Detaillierte Aufstellungen der Einzelwerte finden sich in den Anhängen. Die aufgeführten Analysenwerte sind durchgängig auf die Trockensubstanz (TS) bezogen. Die angegebenen Nachweisgrenzen wurden aus dem dreifachen des Rauschpegels der chromatografischen Messung ermittelt. Zur Charakterisierung des Bereiches der Analysenwerte werden Minimal- und Maximalwerte eines Parameters angegeben, zudem sind noch Mittel- und Medianwerte aufgeführt. Bei der Berechnung von Summenwerten (z.B. Summe Organozinnverbindungen) sowie bei der Berechnung der Mittel- bzw. Medianwerte werden nur Messwerte berücksichtigt, die oberhalb der angegebenen Nachweisgrenzen lagen.

Die Bewertung der Analyseergebnisse erfolgt anhand der von dem jeweiligen Kläranlagenbetreiber ausgefüllten Fragebögen (Anhang). Mit Hilfe dieser Fragebögen wurde versucht eine Aufschlüsselung der Klärschlammkonzentrationen hinsichtlich Anlagengröße (Kapitel 4.2.2), Einleiterstrukturen, Kläranlagenausstattung, Auslastung der Anlagen (Kapitel 4.2.3) und Schlammbehandlung vorzunehmen. In den Fragebögen waren 23 Branchen aufgelistet, deren Abwassereinleitungen für die Klärschlammgehalte von Bedeutung sein können. Die Betreiber der Kläranlagen hatten diese Aufstellung teilweise durch eigene Angaben ergänzt. Für jede Stoffklasse wurden die Kläranlagen mit den fünf höchsten Einzelwerten detailliert auf einen Zusammenhang mit den vorgegebenen industriellen Einleitern untersucht.

Den Messergebnissen aus dem vorliegenden Vorhaben wurden als Vergleich Klärschlammgehalte, die bisher in der Literatur veröffentlicht wurden, gegenübergestellt. Bestehende oder in der Diskussion befindliche Grenz- oder Richtwerte wurden ebenfalls vergleichend dargestellt.

4.4.1 Zinnorganische Verbindungen

Die Bestimmung der Organozinnverbindungen umfasste folgende Einzelverbindungen:

- Tetrabutylzinn (TeBT)
- Tributylzinn (TBT)
- Dibutylzinn (DBT)
- Monobutylzinn (MBT)
- Dioctylzinn (DOT)
- Monooctylzinn (MOT)
- Tricyclohexylzinn (TChT)

In Tabelle 25 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Die Analysenwerte sind auf das jeweilige Organozinnkation und die Trockensubstanz bezogen. Da bei Tricyclohexylzinn nur 2 Klärschlämme nachweisbare Gehalte zeigen, sind die Mittelwert- bzw. Medianangaben in Anführungszeichen gesetzt.

Tabelle 25: Analyseergebnisse der Organozinnverbindungen in 50 Klärschlammproben (Angaben in mg/kg TS Organozinnkation)

Stoff	Positive Proben	Minimalwert	Maximalwert	Mittelwert	90%-Perzentil	Median
Summe OT	50	0,091	9,5	1,3	2,1	0,82
TeBT	5	<0,01	0,047	0,025	0,038	0,022
TBT	46	<0,01	2,0	0,17	0,26	0,065
DBT	49	<0,01	8,7	0,76	1,1	0,37
MBT	49	<0,01	2,5	0,33	0,56	0,22
DOT	19	<0,01	0,17	0,028	0,037	0,017
MOT	47	<0,01	0,43	0,071	0,14	0,042
TCHT	2	<0,01	0,041	„0,030“	„0,039“	„0,030“

Tetrabutylzinn war vereinzelt in 5 Proben in Konzentrationen unterhalb von $0,047 \mu\text{g}/\text{kg}$ nachzuweisen. Dagegen lagen TBT, DBT und MBT in fast allen Proben oberhalb der angegebenen Nachweisgrenzen. Zwischen den Maximalwerten der Einzelverbindungen war kein Zusammenhang zu erkennen, die jeweiligen Maximalwerte stammen alle von unterschiedlichen Klärschlämmen.

Abbildung 16 und Abbildung 17 zeigen die Konzentration von TBT sowie die Summe der untersuchten Zinnorganika in Abhängigkeit von der Größe der Kläranlagen. Ein Zusammenhang mit der Anlagengröße ist nicht zu erkennen.

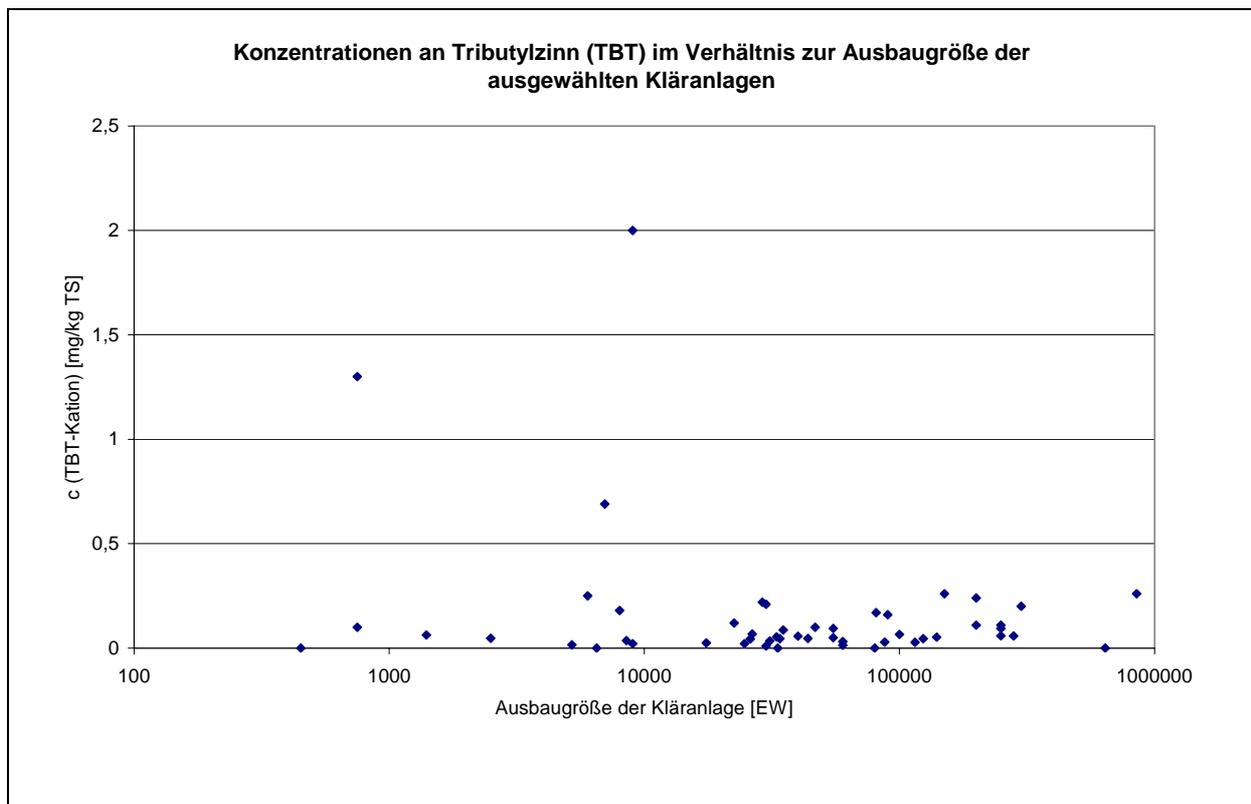


Abbildung 16: TBT-Gehalte in Abhängigkeit von der Ausbaugröße der Kläranlagen

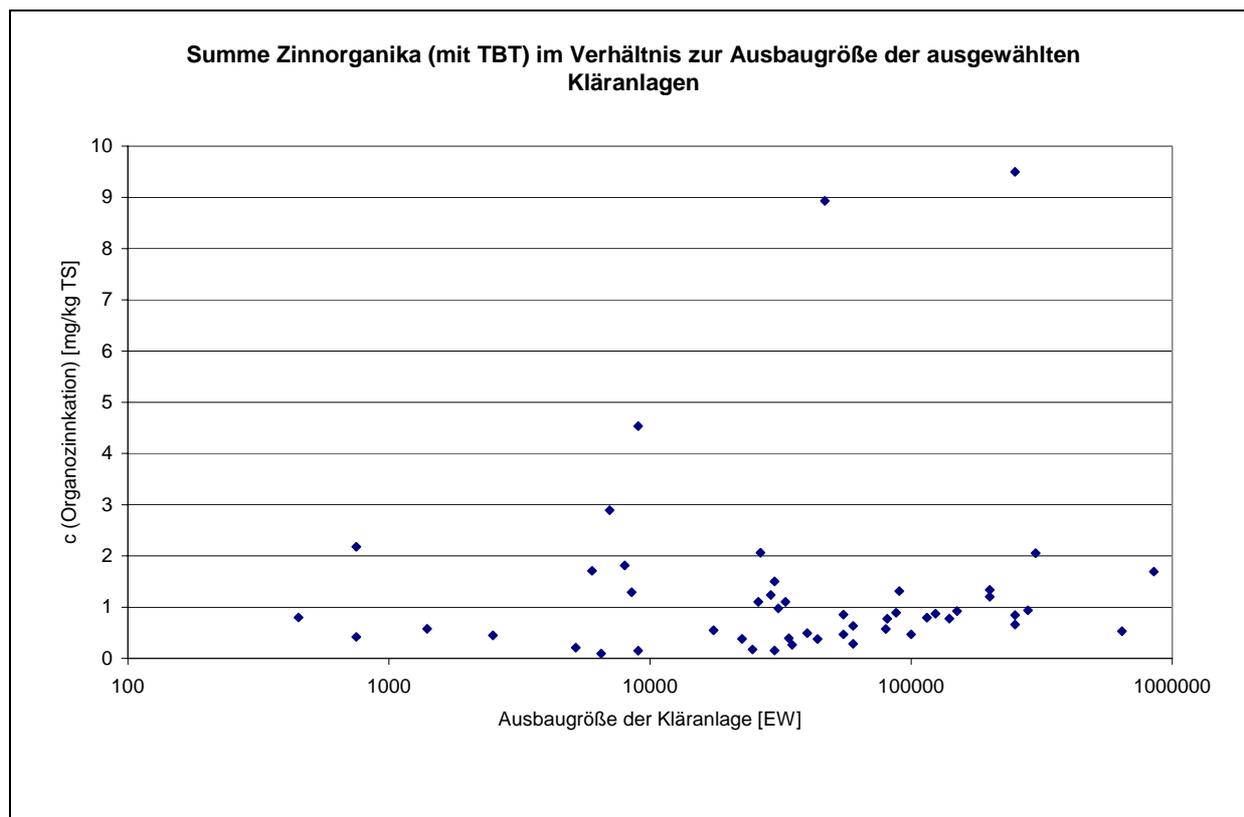


Abbildung 17: Organozinn-Gehalte in Abhängigkeit von der Ausbaugröße der Kläranlagen

Um den Einfluss von gewerblichen Einleitern zu erfassen, wurden 2 verschiedene Auswertungen vorgenommen. Im Fragebogen wurden von den Kläranlagen Angaben zu den prozentualen Anteilen der gewerblichen Einleiter gemacht. Zur Auswertung wurden die Organozinnwerte von Anlagen mit einem gewerblichen Abwasseranteil <10%, <30% und >30% zusammengefasst und die entsprechenden Medianwerte miteinander verglichen (Tabelle 26).

Tabelle 26: Organozinngehalte bezogen auf den gewerblichen Abwasseranteil (Angaben in mg/kg TS Organozinnkation)

Anteil gewerbliche Abwässer	Anzahl Kläranlagen	Medianwert TBT-Kation	Medianwert Summe Organozinnkation
<10%	13	0,05	0,80
10 - <30%	21	0,05	0,65
>30%	12	0,09	0,86

Klärschlämme aus 13 Kläranlagen mit einem gewerblichen Abwasseranteil <10% haben eine durchschnittliche TBT-Belastung (OT gesamt), jeweils angegeben als OT-Kation von 0,05 (0,80) mg/kg TS, 21 Anlagen mit einem Anteil <30% zeigen ebenfalls eine Belastung von 0,05 mg/kg TS TBT bzw. 0,65 mg/kg Summe OT und 12 Anlagen >30% weisen eine

Belastung von 0,09 mg/kg TS TBT bzw. 0,86 mg/kg TS Summe OT auf. Tendenzen sind aus diesen Werten nicht abzuleiten.

In Tabelle 27 sind die Kläranlagen mit den höchsten Organozinn- bzw. TBT-Gehalten den aus den Fragebogen entnommenen industriellen Einleitern zugeordnet.

Tabelle 27: Einleiterstruktur der Kläranlagen mit den höchsten TBT- bzw. Organozinngehalten in den Klärschlammproben (Angaben in mg/kg TS Organozinnkation)

Nr. Kläranlage	Ausbaugröße [EWG]	c(TBT-Kation)	Charakterisierung der gewerblichen Einleiter
19	9.000	2,0	Lackiererei, Maschinenbau, Tankstellen & Autowerkstätten, Bauunternehmen, verschiedene Handwerksbetriebe
41	750	1,3	Vorwiegend häusliches Abwasser
26	7.000	0,69	Keine Angaben
9	850.000	0,26	Nahrungsmittelindustrie, Kunststoffverarbeitung, Druckindustrie, Metallerzeugung & -bearbeitung, Deponien, Verbrennungsanlagen, Sonstige Abfallentsorgung, Tankstellen & Autoreinigungen, Wäschereien & Chemische Reinigungen
18	150.000	0,26	Nahrungsmittelindustrie, Metallerzeugung & -bearbeitung, Tankstellen & Autoreinigungen, Wäschereien & Chemische Reinigungen
Nr. Kläranlage	Ausbaugröße [EWG]	c(OT-Kation)	Charakterisierung der gewerblichen Einleiter
7	250.000	9,50	Produktion von chem. Stoffen, Druckind., Metallerzeugung & -bearbeitung, Deponien, Verbrennungsanlagen, Tankstellen und Autoreinigungen, Wäschereien, Chemische Reinigungen, Elektroind.
28	46.700	8,93	Nahrungsmittelindustrie, Deponien
19	9.000	4,55	Lackiererei, Maschinenbau, Tankstellen & Autowerkstätten, Bauunternehmen, verschiedene Handwerksbetriebe
26	7.000	2,89	Keine Angaben
41	750	2,18	Vorwiegend häusliches Abwasser

Zwischen den 5 höchsten Einzelwerten und den zugeordneten gewerblichen Einleitern sind keine eindeutigen Zusammenhänge zu erkennen. Eine ausführliche Diskussion des Beitrages von verschiedenen Abwassereinleitern ist in Kapitel 5 „Sielhautuntersuchungen“ zu finden.

Das verwendete Klärverfahren hat nach den vorliegenden Ergebnissen keinen Einfluss auf die Klärschlammgehalte. Bezogen auf die Summe aller untersuchten Organozinnverbindungen zeigt Abbildung 18 einen Anstieg der gemessenen Konzentrationen mit steigender Auslastung. Der mittlere Organozinngehalt, jeweils angegeben als Organozinnkonzentration, beträgt bei Klärwerken mit einer Auslastung <60% 0,58 mg/kg TS, bei Anlagen mit einer Auslastung von 60% - <80% 1,09 mg/kg TS, bei Anlagen mit einer Auslastung von 80% - <100% 1,6 mg/kg TS und bei Anlagen mit einer Auslastung ab 100% 2,2 mg/kg TS. Dieser Anstieg kann nur für die Summe der Organozinnverbindungen festgestellt werden. Für TBT als wichtigsten Einzelparame- ter ist ein identischer Verlauf in Abhängigkeit von der Auslastung der Kläranlagen nicht erkennbar.

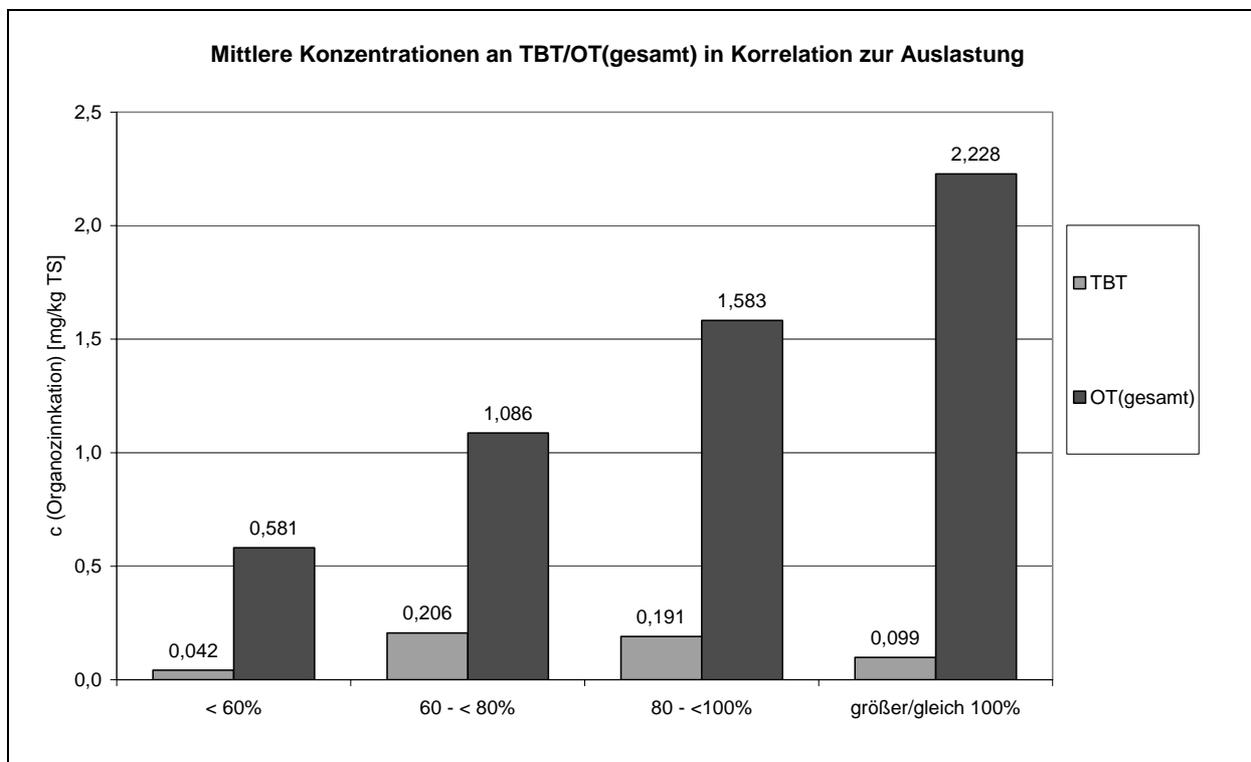


Abbildung 18: Mittelwerte für TBT und OT (gesamt) für verschiedene Auslastungsbereiche

Eine Abhängigkeit der Gehalte an Organozinnverbindungen von der Klärschlammbehandlung ist nicht zu erkennen. Zwischen den Schläm- men aus der aerob-thermophilen Behandlung und den Schläm- men aus der anaerob-mesophilen Behandlung ist kein signifikanter Un- terschied zu bemerken.

Über die Konzentrationen von TBT und anderen zinnorganischen Verbindungen in Klär- schlämmen ist vielfach berichtet worden. In Tabelle 28 sind die in mehreren Übersichtsarti- keln (Kollotzek D. 1998, Kaiser T. 1998, Arbeitsgruppe UMK 1999) zusammengestellten Da-

ten aufgeführt. Dabei sind nur Klärschlämme berücksichtigt, die landwirtschaftlich verwertet werden oder die die Anforderungen der Klärschlammverordnung erfüllen. Je nach Verfügbarkeit in den einzelnen Literaturstellen sind Medianwerte bzw. Mittelwerte sowie die Minimal- und Maximalwerte angegeben (Medianwert/min. – max.).

In fast allen untersuchten Klärschlämmen waren Organozinnverbindungen nachzuweisen. Diese Untersuchungsergebnisse zeigen ein weitverbreitetes Vorkommen dieser Stoffe in Klärschlämmen und deuten auf ein hohes Akkumulationsvermögen.

Tabelle 28: Klärschlammgehalte (Angaben in mg/kg TS Organozinnkation)

Beschreibung der Proben	Probenzahl	MBT	DBT	TBT	TPhT	Literatur
Deutschland Durchschnittswerte/Min-Max-Werte						
Städtische Anlagen*		0,6	1,2	1,5		Fent K. 1988
Kommunale Schlämme		0,3 - 0,8	0,5 - 1,5	0,3 - 1,1		Fent K. 1996
Rohschlamm		0,36	0,38	0,34		Müller M. D. 1987
Stabilisierter Schlamm		0,22	1,2	1,1		Müller M. D. 1987
*	8			0,30		Kalbfuß W. 1989
Brandenburg*						Henschel K. 1993e
Häusliches Abwasser	9			1,3		
Kommunales Abwasser	11			2,9		
Industrielles Abwasser	5			0,21		
Brandenburg**						Schnaak W. 1995e
Sommerbeprobung	20			0,41/ n.n - 9,8		
Winterbeprobung	20			0,55/ 0,039 - 3,4		
Kommunale Schlämme Hessen 1995*	8	0,33/ 0,13 – 0,44	0,49/ <0,16 - 0,61	0,30/ <0,06 - 0,23	<0,01 - 0,019	HLFU 1997
Kommunale Schlämme Hessen 1996*	9	0,33/ 0,17 – 0,52	0,52/ 0,19 - 1,0	0,23/ 0,039 - 0,23	<0,01 - 0,052	HLFU 1997
KA Kassel 1995/1996	2			1,8/1,4		HLFU 1997
Gesamtes Bundesgebiet (1994-1995)**	53	0,38/ 0,01 – 30	0,63/ 0,01 - 2,9	0,29/ 0,02 - 2,9	<0,01 - 0,08	Kollotzek D. 1998
Aktuelles Vorhaben (1999-2000)**	51	0,22/ <0,01 – 2,5	0,37/ <0,01 - 8,7	0,065/ <0,01 - 2,0		

* Mittelwerte

** Medianwerte

Gegenüber den unter vergleichbaren Rahmenbedingungen ebenfalls im wave-Umweltlabor 1998 veröffentlichten Untersuchungen von Kollotzek haben die Gehalte an TBT und MBT auch unter Berücksichtigung ungewöhnlich hoher Werte tendenziell abgenommen. TeBT und DBT zeigen bei einzelnen Proben höhere Werte, die bei der Betrachtung der Mittel- bzw. Medianwerte allerdings auch beim DBT niedriger liegen. Aus den vorliegenden reinen Analysendaten kann möglicherweise ein Rückgang der TBT-Gehalte im Klärschlamm abgeleitet werden. Offensichtlich haben die vielfältigen Bemühungen, die Quellen für die Herkunft der Organozinnverbindungen zu ermitteln und durch verschiedene Maßnahmen zu reduzieren, bereits erste Erfolge gezeigt. Die Untersuchungsergebnisse von Schnaak (1995), Fent (1996) und aus hessischen kommunalen Kläranlagen (HLFU 1997) liegen in der gleichen Größenordnung wie die in der vorliegenden Arbeit gefundenen Werte.

4.4.2 Mineralölkohlenwasserstoffe

Die Bestimmung der Mineralölkohlenwasserstoffe mit der GC-Methode ergab die absolut höchsten Werte der in diesem Vorhaben untersuchten Stoffklassen zwischen 800 und 9.880 mg/kg. Alle gemessenen MKW-Gehalte liegen unter 10 g/kg, der Mittelwert beträgt 3.146 mg/kg, der Median 2.535 mg/kg.

**Tabelle 29: Analysergebnisse der Mineralölkohlenwasserstoffe in 50 Klärschlammproben
 (Angaben in mg/kg TS GC-Methode)**

Stoff	Positive Proben	Minimalwert	Maximalwert	Mittelwert	Median	90%-Perzentil
MKW	50	800	9.880	3.146	2.535	6020

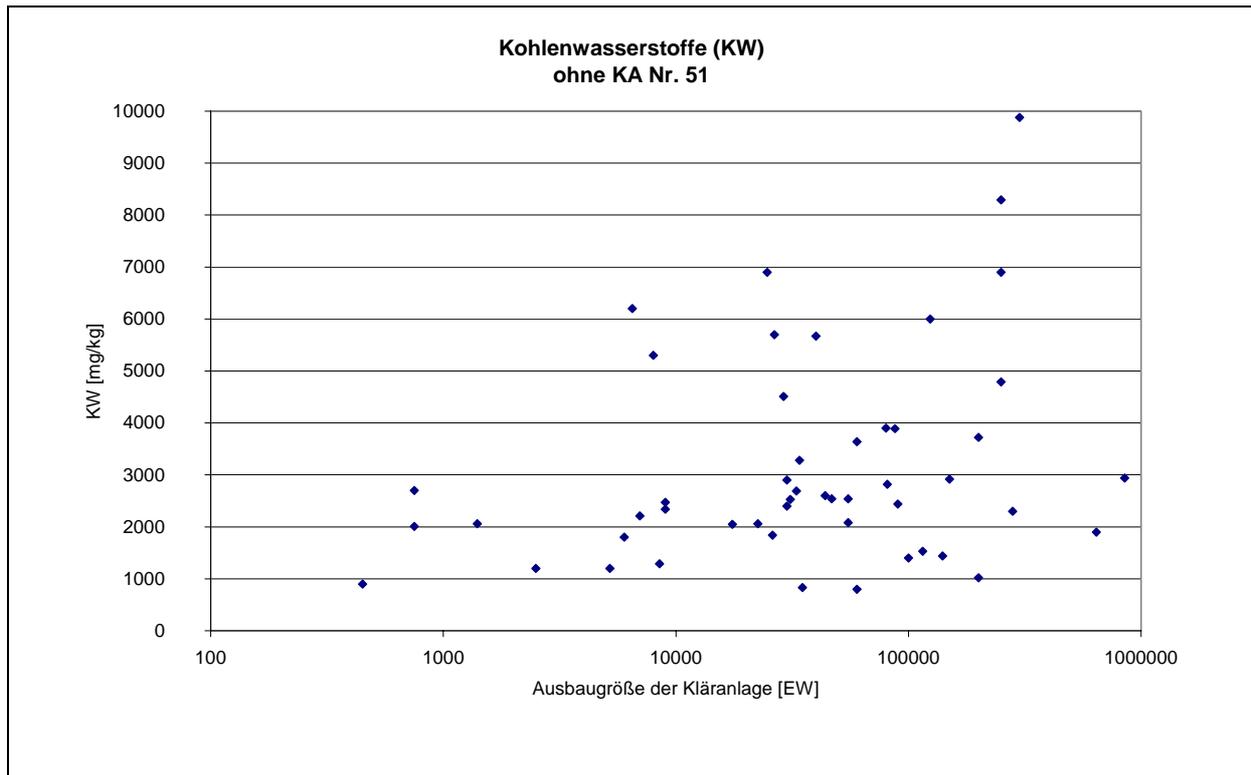


Abbildung 19: MKW-Gehalte in Abhängigkeit von der Ausbaugröße der Kläranlagen ohne Berücksichtigung der Kläranlage 51

Wie Abbildung 19 zeigt, ist eine tendenzielle Zunahme der MKW-Gehalte bei größeren Kläranlagen zu erkennen. Ein exakter statistischer Zusammenhang kann nicht abgeleitet werden.

Die verfahrenstechnischen Gegebenheiten der Kläranlagen wie Abwasserbehandlung oder Schlammbehandlung haben keinen Einfluss auf die Analysenwerte.

Kläranlagen mit geringerer Auslastung haben dagegen erkennbar niedrigere Gehalte. So lagen die Mittelwerte für Anlagen mit einer Auslastung kleiner 60% bei 2.868 mg/kg, bei Anlagen mit einer Auslastung zwischen 60 und 80% bei 2.661 mg/kg und stiegen bei Anlagen mit einer Auslastung zwischen 80% und kleiner 100% auf 3.456 mg/kg an. Der höchste Durchschnittswert mit 4.222 mg/kg wurde bei Anlagen mit einer Auslastung ab 100% ermittelt.

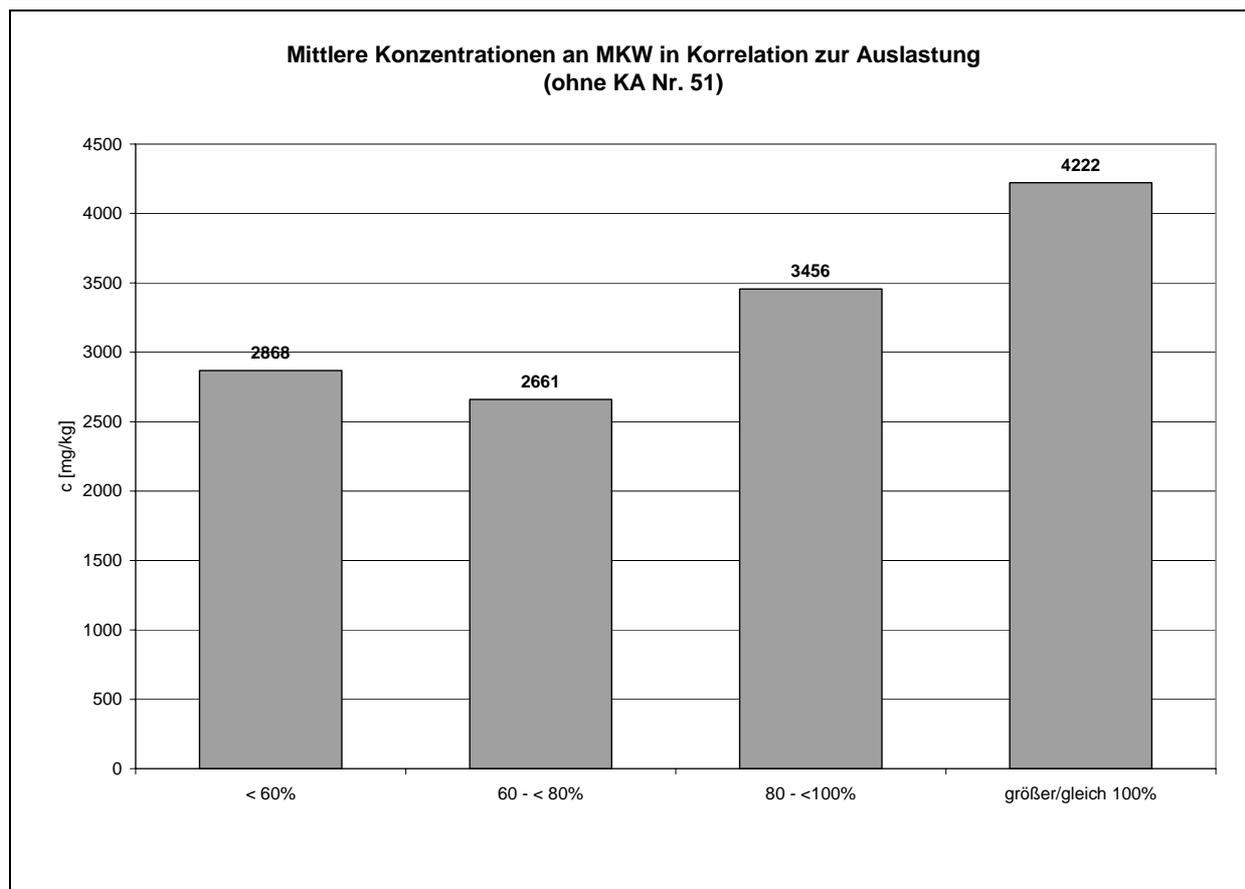


Abbildung 20: Mittelwerte der Klärschlämme für MKW für verschiedene Auslastungsbereiche

In Tabelle 30 sind die durchschnittlichen MKW-Gehalte für unterschiedliche Anteile an gewerblichem Abwasser zusammengestellt. In Kläranlagen, die fast ausschließlich häusliche Abwässer aufbereiten, sind die Klärschlammkonzentrationen erkennbar niedriger als in Anlagen mit hohen Anteilen an gewerblichen Abwässern.

Tabelle 30: MKW-Gehalte bezogen auf den gewerblichen Abwasseranteil (Angaben in mg/kg TS)

Anteil gewerbliche Abwässer	Anzahl Kläranlagen	Medianwert MKW
<10%	13	2.210
10 - <30%	21	2.600
>30%	12	5.230

Eine Abhängigkeit von speziellen gewerblichen Einleitern ist nicht zu erkennen. Tendenziell bestätigt sich die bereits bei der Betrachtung der Größenverhältnisse der Kläranlagen gewonnene Erkenntnis, dass mit zunehmender Größe und dem häufig daraus resultierenden höheren gewerblichen Abwasseranteil höhere MKW-Gehalte gefunden werden. Auffällig ist

die Häufung des Vorkommens von Textil- und Lederindustrie bei den Kläranlagen mit den 5 höchsten Werten.

Tabelle 31: Einleiterstruktur der Kläranlagen mit den höchsten MKW-Gehalten (Angaben in mg/kg TS)

Nr. Kläranlage	Ausbaugröße [EWG]	C (MKW)	Charakterisierung der gewerblichen Einleiter
12	300.000	9.880	Textil- & Lederind., Druckind., Energieversorgung, Tankstellen & Autoreinigungen, Chem. Reinigungen
15	250.000	8.290	Nahrungsmittelind., Kunststoffverarbeitung, Metallherzeugung & -bearbeitung, Energieversorgung, Tankstellen & Autoreinigungen, Chem. Reinigungen, Elektronikind.
44	250.000	6.900	Nahrungsmittelind., Metallherzeugung & -bearbeitung, Verbrennungsanlagen, Chem. Reinigungen, Tankstellen & Autoreinigungen
11	24.700	6.900	Textil- & Lederind., Tankstellen & Autoreinigungen
17	6.500	6.200	Nahrungsmittelind., Metallherzeugung & -bearbeitung, Tankstellen & Autoreinigungen, Chem. Reinigungen

Untersuchungen an kommunalen landwirtschaftlich, verwerteten Schlämmen aus Niedersachsen von Merkel D. (1994) und in Brandenburg verwerteten Schlämmen von Schnaak (1995) weisen eine ähnliche Belastung auf. Obwohl bei diesen Messungen mit der IR-Spektroskopie eine völlig andere Analysenmethode angewandt wurde, die mit der hier verwendeten GC-Methode (siehe Kapitel 3.2) nicht vergleichbar ist, liegen die Analyseergebnisse in einer vergleichbaren Größenordnung. Bei den im Klärschlamm üblichen Gehalten größer 1.000 mg/kg ist eine Vergleichbarkeit der Analysenwerte gegeben. Der Medianwert von 54, 1991 untersuchten, gekalkten Schlämmen aus Niedersachsen liegt bei 2.448 mg/kg, der Mittelwert von 176 Nassschlämmen bei 3.319 mg/kg (Merkel D. 1994). Die weiteren Untersuchungen zeigen bis 1998 eine deutliche Abnahme: Die Medianwerte lagen 1998 in niedersächsischen Nassschlämmen bei 1.412 mg/kg und bei gekalkten und gepressten Schlämmen bei 1.622 mg/kg (Merkel D. 2001). Ähnliche Gehalte werden bei Schnaak (1995) angegeben. 20 Klärschlammproben aus Brandenburg, die im Winter entnommen wurden, weisen einen Medianwert von 2.120 mg/kg (11 – 5.230 mg/kg) auf, 19 im Sommer gezogene Klärschlammproben haben einen mittleren Gehalt (Medianwert) von 1.216 mg/kg (6,5 - 7.950 mg/kg).

Die Kläranlagen 12 (9.880 mg/kg) und 15 (8.290 mg/kg) liegen oberhalb des Prüfwertes, der nach dem Medianwertkonzept in Niedersachsen derzeit gültig ist. Der Medianwert für gekalkte Schlämme lag 1998 bei 1.622 mg/kg (Merkel D. 2001).

Hinweise über die zukünftige Entwicklung der Klärschlammkonzentrationen an MKW sind aus diesen Werten nicht abzuleiten.

4.4.3 LAS/Nonylphenol

In allen untersuchten Proben waren LAS nachweisbar. Dabei erstrecken sich die Gehalte der LAS über einen weiten Konzentrationsbereich von 7,4 bis 6.950 mg/kg. Der Medianwert beträgt 510 mg/kg, der arithmetische Mittelwert beträgt 959 mg/kg. In Klärschlämmen werden lineare Alkylbenzolsulfonate mit Kettenlängen von 10 bis 13 Kohlenstoffatomen nachgewiesen. Das Maximum liegt bei Ketten mit 12 Kohlenstoffatomen. Das aus Tabelle 32 ersichtliche Verteilungsmuster ist in annähernd allen untersuchten Klärschlämmen enthalten.

Nonylphenol konnte nur in 17 von 50 Proben nachgewiesen werden. Der Maximalwert lag bei 93 mg/kg, die analytische Nachweisgrenze betrug 1 mg/kg.

Tabelle 32: Analyseergebnisse der LAS und NP in 50 Klärschlammproben (Angaben in mg/kg TS)

Stoff	Positive Proben	Minimalwert	Maximalwert	Mittelwert	Median	90%-Perzentil
Summe LAS	50	7,4	6.950	970	535	2.544
LAS C10	50	<1	375	61	37	160
LAS C11	50	1,0	1.850	270	170	670
LAS C12	50	2,5	2.600	360	180	970
LAS C13	50	2,9	2.140	270	110	850
Nonylphenol	17	<1	93	12	4,4	21

Auf Vorschlag des Umweltbundesamtes wurden parallel zu den Analysen des wave-Umweltlabors einige Proben von der GfA (Gesellschaft für Arbeitsplatz- und Umweltanalytik) in Münster auf Nonylphenol untersucht. Die Vergleichswerte sind in Tabelle 33 zusammengestellt.

Tabelle 33: Vergleich der Untersuchungsergebnisse für ausgewählte Klärschlammproben (Angaben in mg/kg TS)

Nr. Kläranlage	Labornummer	Wert wave-Umweltlabor	Wert GfA
1	28496/02	<1	8,6
5	26661/01	4,6	14,8
8	26661/12	<1	10,6
11	28472/02	3,1	1,7
25	26661/10	<1	6,4
28	26092/01	<1	2,3
29	26661/09	<1	2,7
32	28289/04	<1	1,1
50	28289/02	19	10,4
51	28713/01	81	496

Die teilweise erheblichen Unterschiede sind möglicherweise auf die unterschiedlichen Analyseverfahren zurückzuführen. Die Bestimmung der Nonylphenole bei der GfA erfolgte mittels GC/MS, während die Messung im wave-Umweltlabor mittels HPLC/DAD durchgeführt wurde.

In Abbildung 21 bzw. Abbildung 22 sind die LAS- und Nonylphenol-Gehalte in Relation zur Ausbaugröße dargestellt. Eine Tendenz oder ein Zusammenhang ist bei beiden Substanzklassen nicht zu erkennen. Unabhängig von der Ausbaugröße schwanken die Werte erheblich.

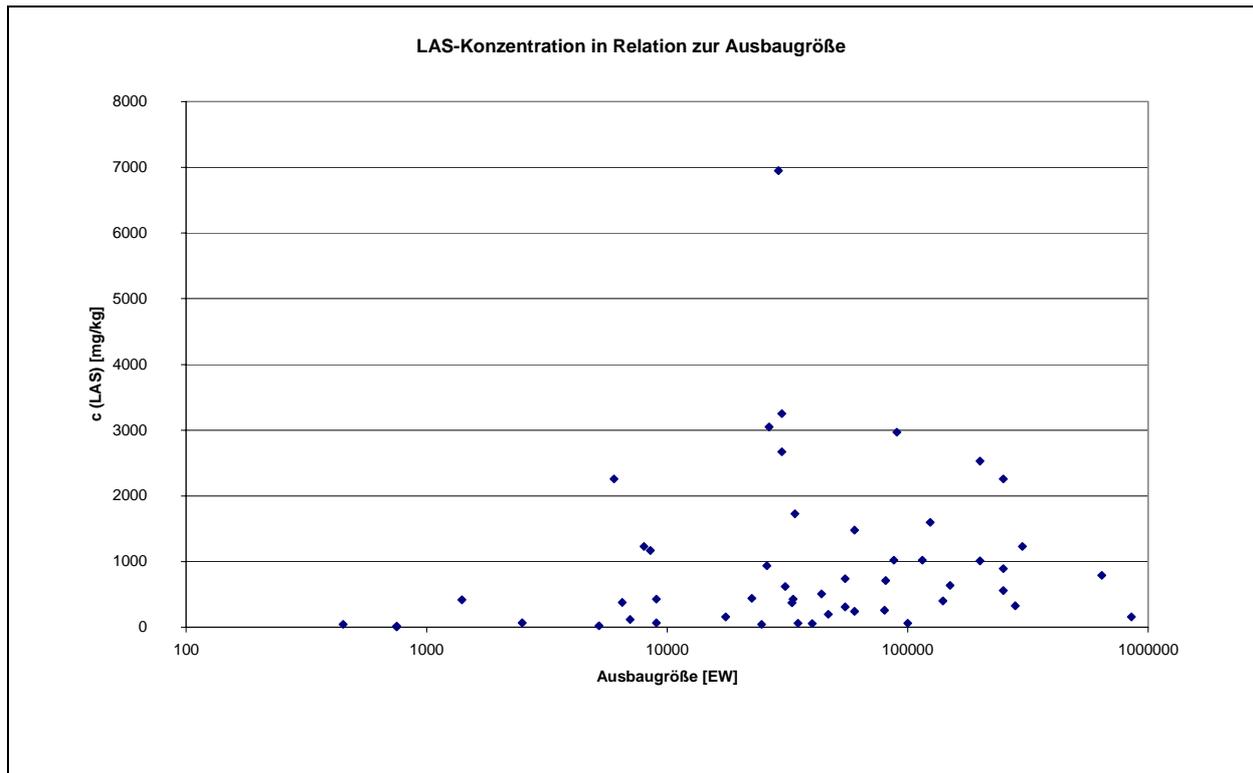


Abbildung 21: LAS-Konzentrationen in Relation zur Ausbaugröße

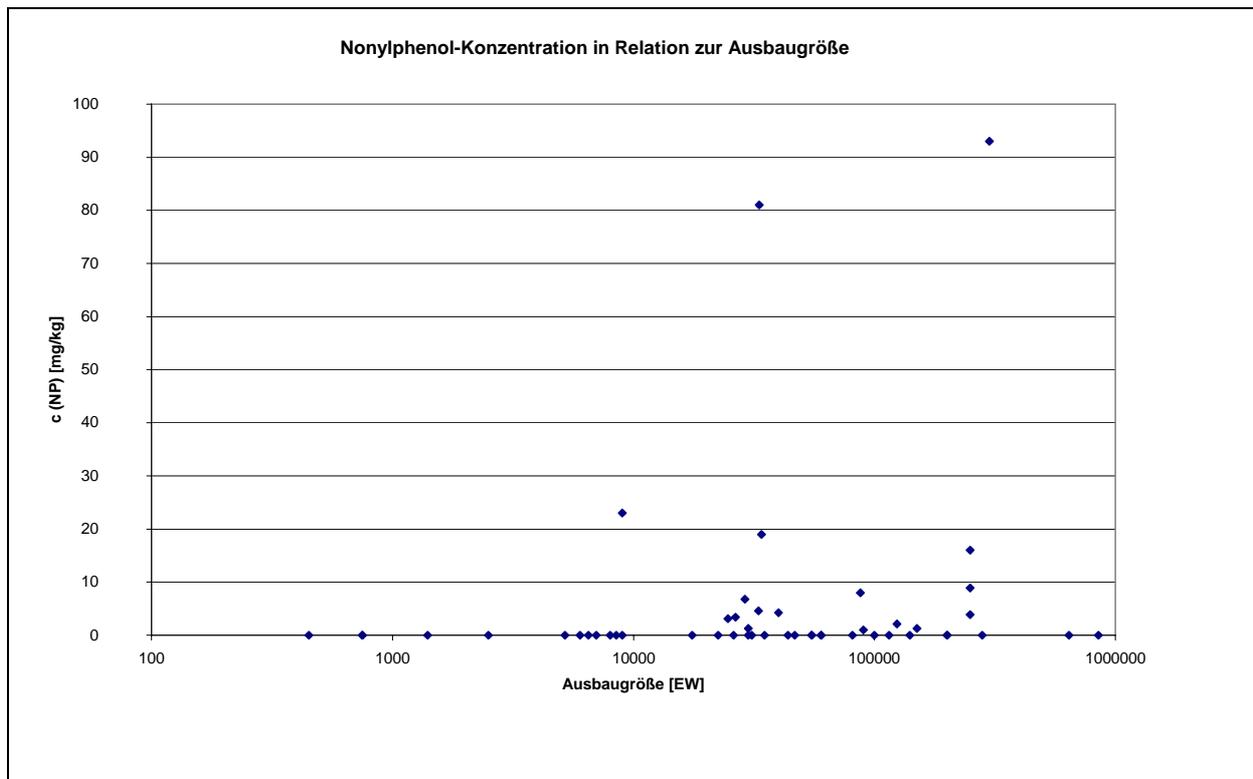


Abbildung 22: NP-Konzentrationen in Relation zur Ausbaugröße

Kläranlagen mit einer organischen Auslastung <80% weisen signifikant niedrigere LAS-Werte auf wie Kläranlagen mit einer Auslastung >80%. Da LAS unter aeroben Bedingungen

biologisch abbaubar sind, ist ein Zusammenhang des Abbaugrades mit den Verweilzeiten im Belebungsbecken, die bei geringerer Auslastung größer sind, durchaus denkbar.

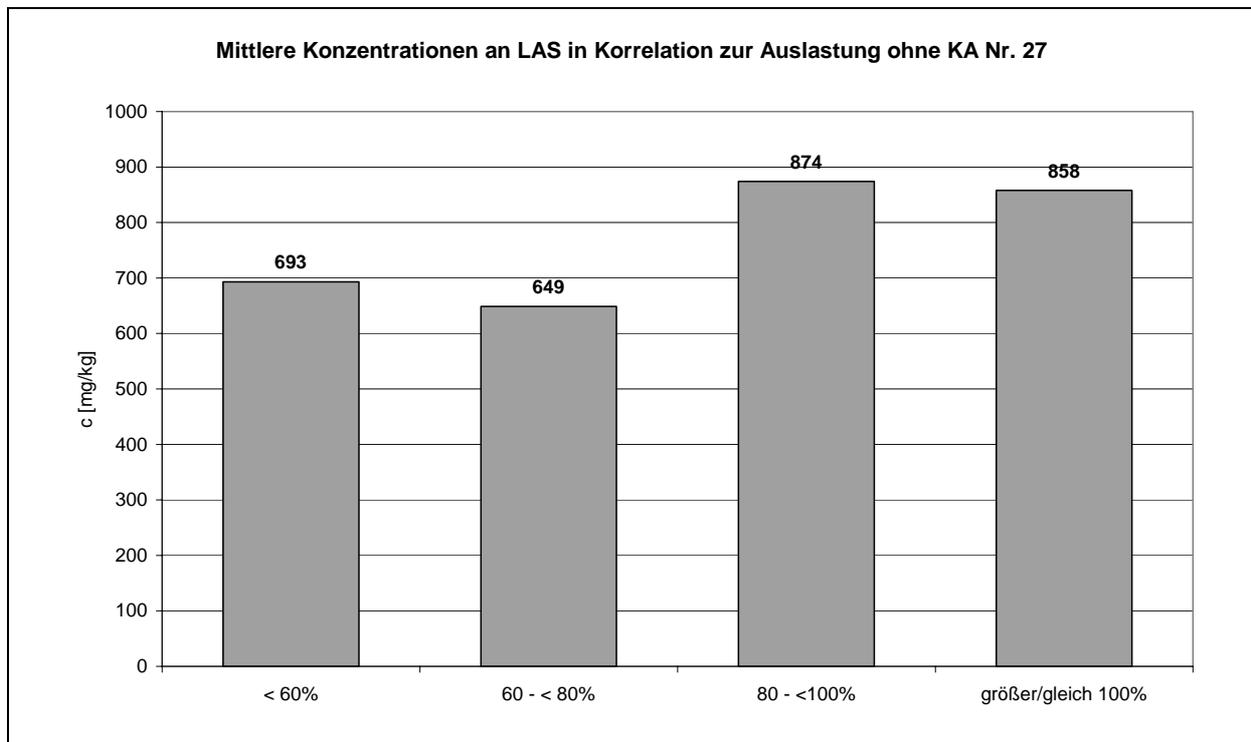


Abbildung 23: Mittelwerte der Klärschlämme für LAS für verschiedene Auslastungsbereiche

Ein Einfluss der Abwasserbehandlung auf die Analysenwerte ist nicht zu erkennen. Nach Angaben der Kläranlagenbetreiber wird der Schlamm auf 4 Kläranlagen aerob stabilisiert. Aufgrund der geringen Probenzahl ist ein exakter Vergleich mit anaeroben Schlammbehandlungsmethoden (22 Kläranlagen) nicht möglich. Die Medianwerte unterscheiden sich nur geringfügig.

Um den Einfluss von gewerblichen Einleitern zu erfassen, wurden 2 verschiedene Auswertungen vorgenommen. Im Fragebogen wurden von den Kläranlagen Angaben zu den prozentualen Anteilen der gewerblichen Einleiter gemacht. Zur Auswertung wurden die LAS- und Nonylphenolwerte von Anlagen mit einem gewerblichen Abwasseranteil <10%, <30% und >30% zusammengefasst und die entsprechenden Medianwerte miteinander verglichen (Tabelle 34).

Tabelle 34: LAS- bzw. Nonylphenolgehalte bezogen auf den gewerblichen Abwasseranteil (Angaben in mg/kg TS)

Anteil gewerbliche Abwässer	Anzahl Kläranlagen	Medianwert LAS	Medianwert Nonylphenol
<10%	13	380	n.n
10 - <30%	21	640	n.n
>30%	12	635	3,0

Klärschlämme aus 13 Kläranlagen mit einem gewerblichen Abwasseranteil <10% haben eine durchschnittliche LAS-Belastung von 380 mg/kg, 21 Anlagen mit einem Anteil <30% zeigen eine Belastung von 640 mg/kg LAS und 12 Anlagen >30% weisen eine Belastung von 635 mg/kg LAS auf. Nonylphenol konnte in Anlagen mit einem gewerblichen Abwasseranteil <30% nicht nachgewiesen werden. Erst bei einem gewerblichen Abwasseranteil >30% sind Nonylphenole nachzuweisen.

Tabelle 35: Einleiterstruktur der KA mit den höchsten LAS-Gehalten (Angaben in mg/kg TS)

Nr. Kläranlage	Ausbaugröße [EWG]	c (LAS)	Charakterisierung der gewerblichen Einleiter
27	29.000	6950	Textil- und Lederind., Tankstellen und Autoreinigungen
10	30.000	3250	Massentierhaltung, Nahrungsmittelind., Tankstellen und Autoreinigungen, Wäschereien, Chemische Reinigungen
14	26.500	3050	Kunststoffverarbeitung, Metallerzeugung und -bearbeitung, Tankstellen und Autoreinigungen, Holzverarbeitung
39	90.000	2970	k.A.
30	30.000	2670	Nahrungsmittelind., Tankstellen und Autoreinigungen; Wäschereien, Chemische Reinigungen

Der Medianwert der LAS-Gehalte der 11 im Januar/Februar 2000 entnommenen Proben ist mit 260 mg/kg TS deutlich geringer als der Medianwert (620 mg/kg TS) der 39 in den Sommermonaten 1999 beprobten Klärschlämme. Da die Schlammhalterzeit und sonstigen Rahmenbedingungen der jeweiligen Kläranlagen nicht vergleichbar sind, können aus diesen Werten keine sicheren Schlußfolgerungen gezogen werden.

In Tabelle 36 sind die bisher in der Literatur veröffentlichten Klärschlammkonzentrationen zusammengestellt. In den Arbeiten von Drescher-Kaden (1990), Schönberger (1990) und Lahl sind die bekannten Gehalte Ende der achtziger Jahre zusammengefasst. Eine nennenswerte Abnahme ist bei späteren Untersuchungen nicht festzustellen.

Tabelle 36: LAS-Gehalte in Klärschlämmen (Angaben in g/kg TS)

Probenbeschreibung	Probenzahl	Jahr	LAS	Literatur
Zusammenstellung versch. Autoren		1989	0,050 – 16	Drescher-Kaden 1989
Zusammenstellung versch. Autoren		1990	Mittelwert: 5,6	Schönberger 1990
Zusammenstellung versch. Autoren		1990	2,0 – 10,0	Lahl U. 1990
Abschätzung aus früheren Gehalten und dazugehörigen Verbrauchsdaten		1997	Mittelwert: 3,1	Kaiser T. 1998
Brandenburg, Probenahme im Winter	20	1994	<0,006 – 11,9	Schnaak 1995
Brandenburg, Probenahme im Sommer	20	1994	0,016 – 0,91	Schnaak 1995
Gesamtes Bundesgebiet	53	1995	<50 – 19,5	Kollotzek 1998
Gesamtes Bundesgebiet	50	99 - 00	0,0074 – 6,95	Vorliegendes Vorhaben 2001

In Tabelle 37 sind die bisher in der Literatur veröffentlichten Nonylphenolkonzentrationen in Klärschlämmen zusammengestellt. Dabei sind in erster Linie Klärschlämme berücksichtigt, die landwirtschaftlich verwertet werden oder die die Anforderungen der Klärschlammverordnung erfüllen.

Tabelle 37: Nonylphenolgehalte im Klärschlamm Literaturangaben (Angaben in mg/kg TS)

Probenbeschreibung	Probenanzahl	Jahr	Nonylphenol	Literatur
Art der Schlämme unklar		82 - 84	Max: 2.500	Giger 1984
Gesamtes Bundesgebiet; 97% positiv	149	87 - 89	<BG – 1190 Median: 83	Jobst H. 1995
Schlämme aus Rheinland-Pfalz	100	94 - 95	Median: 4,6	Jobst H. 1996
Brandenburg, Probenahme im Winter	20	1994	<BG – 125	Schnaak 1995
Brandenburg, Probenahme im Sommer	20	1994	4,7 – 214	Schnaak 1995
Gesamtes Bundesgebiet	53	1995	<BG – 217	Kollotzek 1998
Kommunale Schlämme Hessen	11	1994	Median: 31 4,5 – 50	HHLFU 1997
Kommunale Schlämme Hessen	8	1995	Mittelwert: 25 6,0 – 52	HLFU 19976
Kommunale Schlämme Hessen	9	1996	Mittelwert: 51 3,8 – 96	HLFU 1997
Aktuelles Vorhaben	50	99 - 00	Median: 4,6 <1 – 93	

Gegenüber den ersten veröffentlichten Daten von Giger (1984) haben die Gehalte in den Klärschlämmen auch nach Wertung der Autoren (Jobst 1996) stark abgenommen. Dies ist

sicherlich eine Folge der 1986 ausgesprochenen freiwilligen Vereinbarung der APEO herstellenden und verarbeitenden Industrie, auf den Einsatz von Alkylphenoethoxylaten in Wasch- und Reinigungsmitteln zu verzichten. Aufgrund der fortlaufenden Einschränkung der Einsatzgebiete der Nonylphenoethoxylate ist mit einem weiteren Rückgang der Klärschlammbelastung zu rechnen. 1998 hat sich Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschröhstoff-Industrie bereit erklärt, bis Ende 2001 auf den Einsatz der APEO in Polyacrylamid-Emulsionspolymeren zum Zweck der Abwasser- und Klärschlammbehandlung zu verzichten.

Ein Arbeitspapier der EU zur Überarbeitung der EU-Klärschlammrichtlinie 86/278 EWG von 1986 schlägt für LAS einen Grenzwert von 2.600 mg/kg und für Nonylphenol einen Grenzwert von 50 mg/kg vor (Geiler N. 2000, Loll U. 2000). 5 der beprobten 50 Kläranlagen (Tabelle 35) überschreiten damit den Grenzwertvorschlag für die LAS, nur eine Anlage überschreitet den Vorschlag für Nonylphenol (Kläranlage 12: 93 mg/kg).

4.4.4 Chlorparaffine

In keiner der untersuchten Klärschlammproben waren bei den angegebenen Nachweisgrenzen Chlorparaffine nachweisbar. Die erreichten Nachweisgrenzen lagen bei 1 mg/kg TS.

Zur Überprüfung der angewandten Analysenmethode wurden 2 ausgewählte, getrocknete und homogenisierte Klärschlämme an der technischen Universität München am Lehrstuhl für Chemisch-Techn. Analyse u. Chem. Lebensmitteltechnologie Prof. Dr. Dr. H. Parlar untersucht. Die Analysenergebnisse der Proben mit den Labornummern 26092/18 (Kläranlage Nr. 4) und 26661/7 (Kläranlage Nr. 8) bestätigten die im wave-Umweltlabor gefundenen Werte. Bei Nachweisgrenzen von 0,1 mg/kg waren Chlorparaffine ebenfalls nicht nachweisbar. Die Verwendung der negativ chemischen Ionisation (NCI) zur Erzeugung der Massenfragmentogramme anstatt der Elektronenstoßionisation (EI), die für diese Verbindungen höhere Ionisationsausbeuten ergibt, führte zu niedrigeren Nachweisgrenzen.

4.4.5 Kläranlage 51

Die in Kläranlage 51 eingeleiteten Abwässer stammen zum größten Teil (> 60%) von einer Firma, in der Textilien gefärbt und imprägniert werden. Die Klärschlämme aus dieser Anlage wurden bisher nie landwirtschaftlich verwertet, sondern ausschließlich auf einer Deponie entsorgt. Bei der Entnahme von Proben aus einer benachbarten kommunalen Anlage ergab sich die günstige Gelegenheit, diese vorwiegend industriell geprägte Kläranlage zusätzlich zu beproben. Da im Rahmen dieses Vorhabens ausschließlich landwirtschaftlich verwertbare Klärschlämme überprüft werden sollten, werden die Analysenergebnisse dieser Anlage separat betrachtet.

Die Kläranlage besitzt eine Ausbaugröße von 33.333 EWG, eine biologische Reinigungsstufe mit Nitrifikation und ein spezielles mit Fe^{2+} arbeitendes Entfärbungsverfahren für stark gefärbte textile Abwässer. Der Klärschlamm wird in einem unbeheizten Faulbehälter behandelt, mit einer Kammerfilterpresse entwässert und deponiert.

Organozinnverbindungen konnten in dieser Klärschlammprobe aufgrund starker Matrixeffekte nicht bestimmt werden. Die Konzentrationen der LAS zeigen mit 430 mg/kg TS keine Auffälligkeiten und liegen damit im Rahmen der auch bei kommunalen Anlagen gefundenen Gehalte. Das Ergebnis der Nonylphenolbestimmung liegt mit 81 mg/kg TS nur knapp unterhalb des gefundenen Maximalwertes von 93 mg/kg TS. Der Einfluss des industriellen Einleiters zeigt sich deutlich bei der Untersuchung der Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW), die mit 52.700 mg/kg TS um den Faktor 5 über dem Analysenergebnis der nächsten Klärschlammprobe liegen.

4.5 Zusammenfassung

Zwischen Mai 1999 und Februar 2000 wurden insgesamt 51 Kläranlagen aus dem ganzen Bundesgebiet beprobt und die Klärschlammproben auf die Parameter Organozinnverbindungen, Mineralölkohlenwasserstoffe, Tenside LAS und Nonylphenol sowie Chlorparaffine untersucht. Die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften sowie die stark differierenden Konzentrationsbereiche der einzelnen Stoffgruppen erfordern den Einsatz von unterschiedlichen Analyseverfahren für jede Substanzgruppe. Zur Bestimmung der Organozinnverbindungen wurden die in den DIN-Entwürfen 38407-13 beschriebenen Derivatisierungsverfahren mit Pentylmagnesi-

umbromid oder mit Natriumtetraethylborat weiterentwickelt und bei den beschriebenen Untersuchungen angewandt. Die Analyse der Mineralölkohlenwasserstoffe erfolgte gemäß den neuen, im Entwurf vorliegenden DIN-Verfahren (ISO/DIS 16703) mittels Gaschromatografie, die zukünftig die bisherige Methode mittels IR-Spektroskopie ersetzen sollen. Zur Einzelstoffbestimmung der Tenside wurde ausgehend von Literaturverfahren das in einem früheren Forschungsvorhaben der vedewa (Kollotzek D. 1998) ausgearbeitete Verfahren mittels HPLC angewandt. Aufgrund der Vielzahl an Einzelverbindungen ist die quantitative Bestimmung von Chlorparaffinen in Klärschlämmen als sehr schwierig anzusehen. In der Literatur wurden bisher nur vereinzelt Analysenverfahren beschrieben und Werte in Umweltmatrices veröffentlicht. Ausgehend von in der Literatur beschriebenen Methoden wurde im Rahmen einer Diplomarbeit ein Verfahren entwickelt, das nach einem aufwendigen Clean-Up die summarische Bestimmung der Chlorparaffine mittels GC/MS bis zu einer Nachweisgrenze von 1 mg/kg erlaubt.

Vergleicht man die gemessenen Gehalte der Organozinnverbindungen mit früheren Messungen und Literaturangaben, ist ein Rückgang der Analysenwerte festzustellen. Nach den vorliegenden Untersuchungen haben die vielfältigen Maßnahmen zur Reduktion des TBT-Eintrages in die Umwelt (Verbote, Produktionsumstellungen etc.) in einem typischen Zielmedium wie Klärschlamm ebenfalls zu einem Rückgang geführt. Die Diskussion über TBT führt auch zu einem verminderten Eintrag der anderen Organozinnverbindungen in die Umwelt. Der deutliche Rückgang der mittleren LAS-Gehalte gegenüber der Untersuchungskampagne von 1998 ist mit Anwendungsbeschränkungen oder einem adäquaten Produktionsrückgang in diesem Zeitraum nicht zu begründen. Aussagen über eine zukünftige Tendenz zu den LAS-Gehalten in kommunalen Klärschlämmen sind deshalb aus diesen Daten nicht abzuleiten. Aufgrund der geringen Probenzahl mit positiven Befunden ist ein direkter Vergleich der Nonylphenolgehalte nicht sinnvoll. Die Gehalte an Mineralölkohlenwasserstoffen sind aufgrund des neuen Analysenverfahrens nicht direkt mit früheren Messungen vergleichbar. Ebenso existieren für die Chlorparaffine aufgrund fehlender Untersuchungen in der Vergangenheit keine Vergleichswerte.

Bei den meisten untersuchten Stoffen ergibt sich ein Zusammenhang der Gehalte mit der Auslastung der Kläranlagen und der Höhe des gewerblichen Abwasseranteils. Bei TBT, den MKW und den LAS ist mit zunehmender Auslastung der Kläranlage ein signifikanter Anstieg der jeweiligen Stoffgehalte zu erkennen. Keine derartige Tendenz zeigt die Betrachtung der Summe aller untersuchten Organozinnverbindungen. Ein zunehmender Anteil an gewerblichen Abwässern führt bei den MKW zu deutlich höheren Klärschlammgehalten, bei TBT und

den LAS ist noch eine Tendenz zu höheren Klärschlammwerten zu erkennen. Kein Zusammenhang ergibt sich bei der Summe der Zinnorganika.

Aus der Gegenüberstellung der höchsten Stoffgehalte und der zugehörigen gewerblichen Einleiter lassen sich mit Ausnahme des MKW-Gehaltes von Kläranlage 51 keine Rückschlüsse auf bestimmte Industriebranchen ziehen.

Ein Einfluss der Abwasser- bzw. Klärschlammbehandlung ist bei den untersuchten Stoffgruppen ebenfalls nicht zu erkennen. In einem früheren Vorhaben wurden bei aerob-thermophiler Klärschlammbehandlung geringere Gehalte als bei anaeroben Behandlungstechniken gefunden. Da im vorliegenden Vorhaben nur 4 Kläranlagen aerobe Behandlungsverfahren praktizieren, ist eine statistische Aussage nicht möglich.

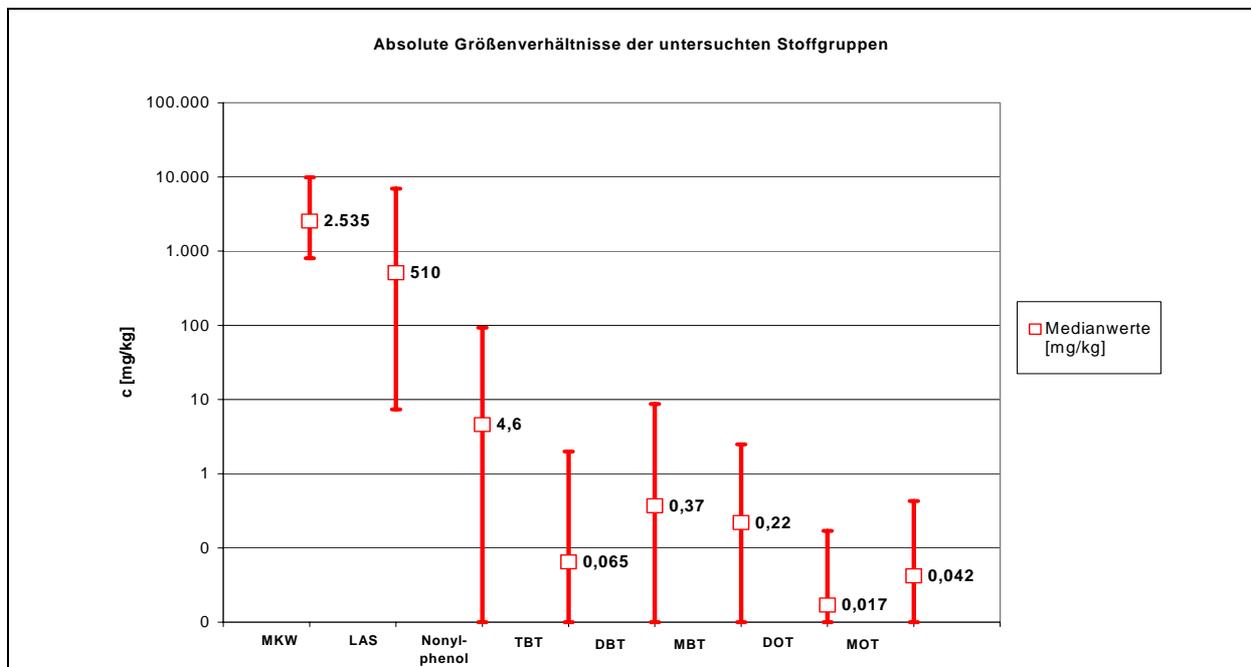


Abbildung 24: Absolute Größenverhältnisse der untersuchten Stoffgruppen

Das Verhältnis der absoluten Gehalte ist in Abbildung 24 mit Min-Max-Bereich und Medianwerten dargestellt. Um die niederen Konzentrationen zu verdeutlichen, wurde für die Größenachse eine logarithmische Darstellung gewählt. Hierbei wurden Untersuchungswerte, die unter der jeweiligen Nachweisgrenze lagen, aus Gründen der Darstellbarkeit gleich 0,01 gesetzt. Die Mineralölkohlenwasserstoffe zeigen mit Werten über 1.000 mg/kg die höchsten Gehalte. In der gleichen Größenordnung liegen die LAS, während die absoluten Gehalte der Organozinnverbindungen um den Faktor 1.000 bis 10.000 unter den Werten der LAS und MKW liegen.

5 Sielhautuntersuchungen

Mehrere Autoren (Gidakos E. et al. 1993, Hessen 1996, Kalbfuß W. & Stadler E. 1989, Kollotzek D. et al. 1998, Schnaak W. & John T. 1995) berichten über das weitverbreitete Vorkommen von organischen Zinnverbindungen in Klärschlämmen. Dies wird in gleicher Weise von den Klärschlammuntersuchungen im vorliegenden Forschungsvorhaben (Kapitel 3) bestätigt. Selbst in sehr kleinen Kläranlagen ohne industrielle oder gewerbliche Einleiter konnten diese Stoffe nachgewiesen werden. Übereinstimmend beschreiben alle Autoren, dass die bisher bekannten Anwendungsmöglichkeiten keine schlüssige Erklärung für das Vorkommen der Zinnorganika im Klärschlamm darstellen.

Die aus toxikologischen Gründen als Leitsubstanzen angesehenen Tributylzinnverbindungen (TBT) werden vor allem in Antifoulingfarben zum Bewuchsschutz von Schiffsrümpfen verwendet. Allerdings dürfen solche TBT-haltigen Antifoulingfarben nur bei Schiffen mit einer Länge größer als 25 m eingesetzt werden (ChemVerbotsV 1993) und sind in der Binnenschifffahrt nicht mehr gebräuchlich. Die eingesetzten Mengen der stark biozid wirkenden Verbindungen im Pflanzenschutz, Holzschutz, Materialschutz oder als Desinfektionsmittel bzw. Konservierungsmittel in wässrigen Dispersionsfarben sind teilweise aufgrund von Verboten (GefStoffV 1999) seit 1990 deutlich rückläufig (Kaiser T. 1998) und können die bisher gefundenen Gehalte in Klärschlämmen nicht schlüssig erklären.

Zwei auch in der Öffentlichkeit diskutierte Untersuchungsreihen an Bedarfsgegenständen ergaben weitere Hinweise auf mögliche TBT-Quellen. Im Dezember 1999 wurden im Auftrag von Greenpeace in Sportbekleidung teilweise hohe Gehalte an TBT und anderen zinnorganischen Verbindungen gefunden (Greenpeace 2000). Zusätzlich konnten Zinnorganika in PVC-Bodenbelägen (Brain M. 2000) identifiziert werden. Abgeleitet aus diesen Untersuchungsreihen sind neben den oben genannten Einsatzbereichen sowie punktuellen gewerblichen Einleitern zwei allgemeine Quellen für die Grundbelastung an Zinnorganika in Klärschlämmen denkbar:

- Der Einsatz von zinnorganischen Verbindungen als biozide Komponenten in stark beanspruchten Textilien z.B. Sportbekleidung (Appel K.E. et al. 2000) führt über das Waschwasser zu einem Eintrag in den Klärschlamm. Eine Überprüfung der Herkunftswege in der Sportbekleidung ist nur schwer möglich, da es sich zum größten Teil um Importware handelt, deren Ausgangskomponenten in der ganzen Welt vorgefertigt

werden. Die Größenordnung des Beitrages der Textilien zur tatsächlich vorhandenen Klärschlammbelastung ist nicht abzuschätzen.

- Dibutyl- und Monobutylzinnorganika (DBT, MBT) sind toxikologisch unbedenklicher und werden demzufolge in vielen Bereichen eingesetzt. Ein großer Teil der Produktion geht als Additive in die Kunststoffverarbeitung (Kollotzek D. et al. 1998). So werden z. B. Dibutyl- und Monobutylzinnverbindungen als Stabilisatoren in PVC-Erzeugnissen verwendet. Als produktionsbedingte Verunreinigung sind in diesen Formulierungen Tributylzinn-Verbindungen enthalten, die wiederum über Auswaschungen ins Abwasser und damit in den Klärschlamm gelangen können. Auch hier ist der Beitrag zur tatsächlich vorhandenen Klärschlammbelastung nicht zu quantifizieren.

Um weitere Informationen über die Herkunft der Zinnorganika im Klärschlamm zu bekommen, sollten im vorliegenden Vorhaben Sielhäute auf ihren Gehalt an zinnorganischen Verbindungen untersucht werden. Für diese Untersuchungen wurden die Kanalnetze von zwei Kläranlagen ausgewählt, deren Einleiterstruktur aus früheren Untersuchungen gut bekannt war und deren Kanalnetze mit vertretbarem Aufwand beprobt werden konnten.

5.1 Sielhäute

Als Sielhaut bezeichnet man die mikrobielle Auskleidung von Abwasserrohren. Sielhäute, die hauptsächlich aus Pilzen und Bakterien bestehen, besitzen keine konstante Größe, sondern sind je nach Einflussbedingungen dauernden Änderungen unterworfen. Der Aufbau und die erreichbare Dicke der Sielhäute sind abhängig von der Fließgeschwindigkeit des Abwassers und den anliegenden Scherkräften (Boes M. & Caspari H. 1987, Hengstmann R. 1991, Gutekunst B. 1990). Bei plötzlich auftretenden Stoßbelastungen wie z.B. heftigen Regenfällen können Teile der Sielhaut abgerissen und weggeschwemmt werden.

Der hohe organische Gehalt und die daraus sich ergebende hohe Lipophilie führen zu einer Anreicherung von schwerflüchtigen, persistenten organischen Schadstoffen und Schwermetallen im Biofilm der Sielhaut (Hartmann E. & Scherer B. 1997, Sauer J. et al. 1997, Gutekunst B. 1989, Weber H. et al. 1991). Im Gegensatz zu direkten Abwasseruntersuchungen bietet diese Methode die Möglichkeit, auch unregelmäßige Einleitungen und Schadstoffe, die nur in extrem geringen Konzentrationen vorkommen, zu erfassen (Laschka D. & Trump M.

1991). Damit stellt die Untersuchung von Sielhäuten ein wichtiges Instrumentarium bei der Aufspürung von Schadstoffemittenten dar. Die fortwährenden, nicht reproduzierbaren Änderungen in der Sielhaut lassen jedoch nur qualitative Aussagen über die Belastungen zu. Quantitative Eintragsabschätzungen sind aus Sielhautuntersuchungen nicht möglich.

5.2 Beschreibung der Probennahmetechniken

Zur Entnahme der Sielhautproben wurden parallel an den ausgewählten Probennahmestellen zwei unterschiedliche Techniken angewandt, die im folgenden kurz beschrieben werden.

5.2.1 Herkömmliche Probennahme „Kratzproben“

Die herkömmliche Probennahme der Sielhäute erfolgte durch vorsichtiges Abschaben mit einem Spatel oder Pinsel in den Abwasserrohren. Dabei ist darauf zu achten, dass nur die eigentliche organische Sielhaut entnommen und die mineralische Oberfläche der Abwasserrohre nicht angekratzt wird. Des Weiteren sind Steine und andere anorganische Materialien, die aufgrund ihres hohen Gewichtsanteiles zu Minderbefunden führen, abzutrennen. Die Sielhautentnahme wurde derart durchgeführt, dass nach dem Trocknen 5 - 10 g Probenmaterial zur Analyse eingesetzt werden konnte. Proben, die mit dieser Technik entnommen wurden, werden im folgenden als „Kratzproben“ bezeichnet.

5.2.2 Probennahme unter Verwendung von SAF-Körpern

Sielhautaufwuchsflächen (SAF-Körper) sind eine Neuentwicklung des wave-Umweltlabors zur kontinuierlichen Einleiterüberwachung. Unter SAF-Körpern versteht man künstliche Aufwuchsflächen für Bakterien und Mikroorganismen. Die Körper bestehen aus einem speziellen Kunststoffmaterial und können mit ummantelten Drähten einfach im Abwasserkanal befestigt werden. Die SAF-Körper werden an den ausgewählten Stellen in die Kanalisation derart eingehängt, dass die Kunststoffkörper im fließenden Abwasser zum Liegen kommen. Innerhalb von 3 - 6 Wochen wächst auf den Körpern eine in ihrer Zusammensetzung dem Biofilm im Kanal vergleichbare Schicht, in der ebenfalls eine Anreicherung von persistenten Stoffen erfolgt. Nach den bisherigen Erfahrungen können die SAF-Körper herkömmliche Sielhautuntersuchungen ersetzen. Parallel durchgeführte Untersuchungen mit Schwermetall-

len und verschiedenen organischen Schadstoffen wie AOX, PCB, Dioxinen und Furanen (PCDD/PCDF) ergaben unter Beachtung der besonderen Bedingungen der Sielhautuntersuchungen vergleichbare Schadstoffgehalte.



Abbildung 25: SAF-Körper nach der Entnahme aus dem Kanalnetz

Die Verwendung der SAF-Körper erlaubt eine wesentlich einfachere und effektivere Beprobung im Kanalnetz. Zur Entnahme der Sielhautproben ist es nicht mehr erforderlich, in die Abwasserkanäle einzusteigen, was nur mit aufwendigen Schutzmaßnahmen erfolgen kann. Ein weiterer Vorteil besteht in der Möglichkeit einer einfachen systematischen Überwachung des Kanalnetzes. Die SAF-Körper können in diesem Fall in regelmäßigen Abständen entnommen und als Rückstellproben bis zur Analyse gelagert werden. Im Idealfall ist eine lückenlose Überwachung des Kanalnetzes oder von bestimmten Einleitern möglich.

5.3 Auswahl der Probennahmestellen

Die Sielhautuntersuchungen wurden in den Kanalnetzen zweier von gewerblichen Einleitern stark beeinflusster Kläranlagen durchgeführt. Der Verlauf des Kanalnetzes sowie die Einleiterstruktur der beiden Klärwerke war aus früheren Untersuchungen gut bekannt.

Die Auswahl der Probennahmestellen erfolgte in Zusammenarbeit mit den jeweiligen Abwasserzweckverbänden anhand des Kanalnetzplanes. Wie aus Abbildung 26 und Abbildung 27 zu erkennen ist, wurden die Entnahmestellen so ausgewählt, dass einheitliche Abwassereinleiter an strategisch günstigen Stellen erfasst wurden. Ausgehend vom Hauptsammler der jeweiligen Kläranlage wurden an relevanten Verzweigungen des Kanalnetzes z.B. zu Industrie- oder Gewerbegebieten sowie zu reinen Wohngebieten SAF-Körper eingebracht und Sielhautproben entnommen. Die beiden Kläranlagen werden im folgenden als Kläranlage A und Kläranlage B bezeichnet.

5.3.1 Beschreibung der Einleiterstruktur in Kläranlage A

Im Einzugsgebiet der Kläranlage liegt eine mittlere Kleinstadt mit ca. 16.000 Einwohnern im Großraum Stuttgart. Der Gewerbe- und Industrieanteil ist für eine Stadt in dieser Größe hoch und beinhaltet eine Vielzahl von Firmen vor allem aus den Bereichen der metallverarbeitenden und kunststoffverarbeitenden Industrie.

Die technischen Daten der Kläranlage sind aus dem ATV-Nachbarschaftsheft (2000) entnommen und in Kapitel 3 unter der Kläranlagennummer 14 aufgeführt. Das Klärwerk wurde 1956 mit einer biologischen Reinigungsstufe in Betrieb genommen und 1974 sowie 1997 um eine Nitrifikations- bzw. Denitrifikationsstufe und eine Phosphorelimination erweitert. Die heutige Ausbaugröße ist auf 25.000 EW ausgelegt und nach Angaben des ATV Nachbarschaftsheftes zu maximal 75% ausgelastet. Der anfallende Schlamm wird im Faulbehälter behandelt, in einer Zentrifuge aufkonzentriert und an die Landwirtschaft abgegeben.

Der Einbau der SAF-Körper erfolgte am 26.09.2000, der Ausbau sowie die Entnahme der Kratzproben wurde am 30.10.2000 durchgeführt. Der Zustand der Sonden wurde fotografisch dokumentiert. Abbildung 26 zeigt eine schematische Darstellung der Lage der Probennahmestellen mit einer Kurzbeschreibung der jeweiligen Einleiter. Um eine übersichtliche

Darstellung zu gewährleisten, sind weitere Abzweigungen im Kanalnetz in dieser Abbildung nicht aufgeführt.

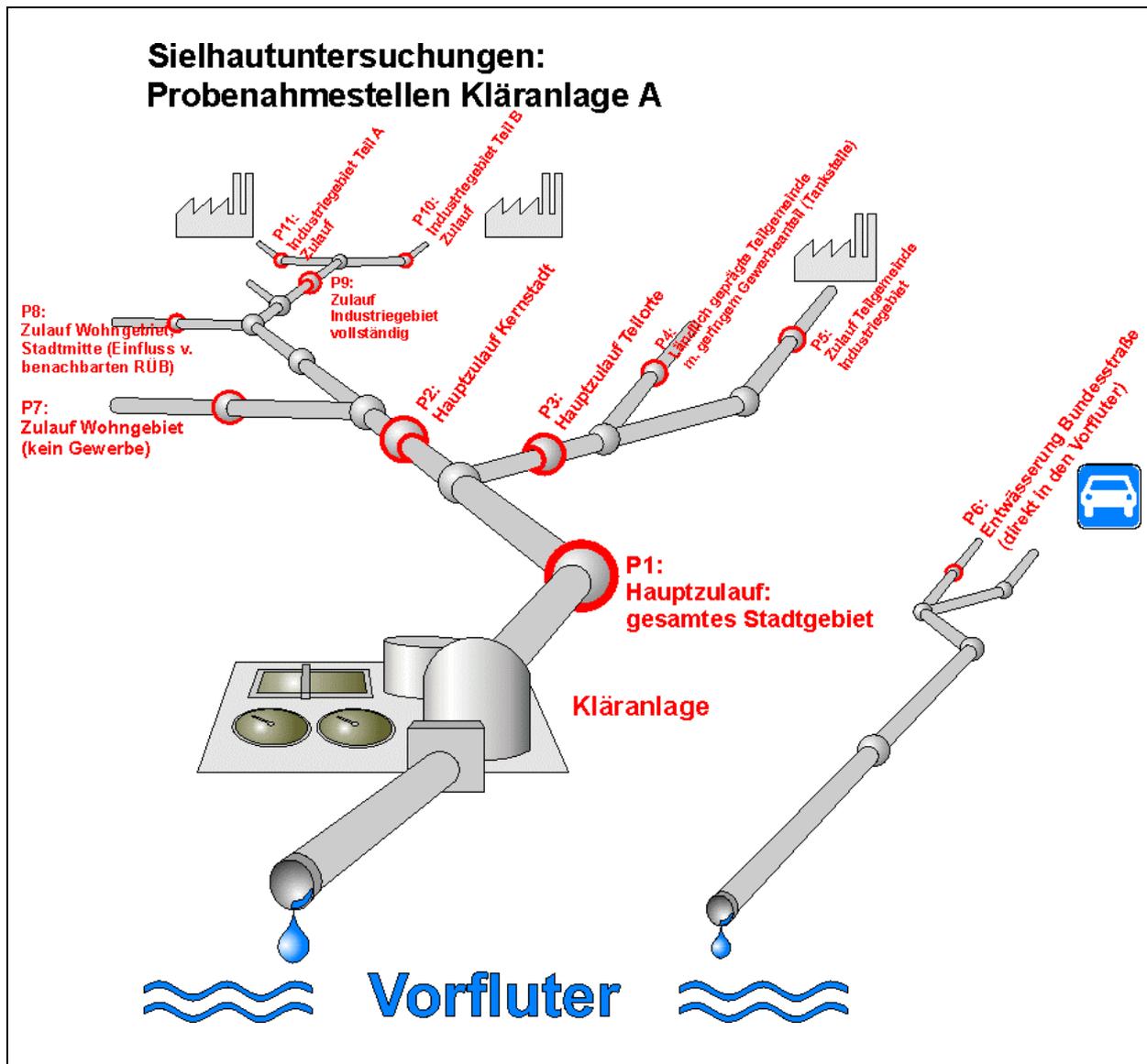


Abbildung 26: Sielhautuntersuchungen: Probenahmeplan im Kanalnetz der Kläranlage A

In Tabelle 38 sind die Besonderheiten der einzelnen Probenahmestellen sowie deren Einleiterstrukturen zusammengefasst. Eine vollständige Beprobung von allen Einleitern im gesamten Einzugsgebiet war aufgrund der beschränkten Mittel nicht möglich.

Tabelle 38 : Beschreibung der Probennahmestellen

	Beschreibung	Einleiterstruktur
P1	Starke Strömung; hoher Wasserstand, direkt vor dem Sandfang	Hauptzulauf des gesamten Stadtgebietes: Wohnviertel, Industrie- bzw. Gewerbegebiete
P2	Starke Strömung, hoher Wasserstand	Hauptzulauf Kernstadtgebiet: Wohnviertel, Industrie- bzw. Gewerbegebiete
P3	Starke Strömung, hoher Wasserstand	Hauptzulauf Stadtteile: Ländliche Gebiete, Wohnviertel, Industrie- bzw. Gewerbegebiete
P4	Starke Strömung, hoher Wasserstand	1. Zulauf Teilorte: Ländliches Einzugsgebiet, Wohnviertel, nur geringer Gewerbeanteil
P5	Starke Strömung, mäßiger Wasserstand	2. Zulauf Teilorte: Ländliches Einzugsgebiet, Wohnviertel, Industriegebiet
P6	Unregelmäßiger, stossartiger Wasserzufluss; kaum Sielhautbewuchs im Kanal und auf der Sonde erkennbar	Ablauf einer vielbefahrenen vierspurigen Bundesstraße, keine Verbindung zum Kanalnetz, Ablauf direkt in den Vorfluter
P7	Starke Strömung, geringer Wasserstand	1. Zulauf Kernstadtgebiet: Wohnviertel am Stadtrand gelegen
P8	Starke Strömung, hoher Wasserstand direkte Verbindung zu einem benachbarten Regenüberlaufbecken	2. Zulauf Kernstadtgebiet: Lage in der Stadtmitte, Einfluss durch Verkehr und Läden, Wohnviertel
P9	Geringe Strömung, hoher Wasserstand, starke Sielhautbildung	3. Zulauf Kernstadt: großes Industriegebiet
P10	Geringe Strömung, hoher Wasserstand, starke Sielhautbildung	4. Zulauf Kernstadt: Industriegebiet Teil B
P11	Geringe Strömung, hoher Wasserstand, starke Sielhautbildung	5. Zulauf Kernstadt: Industriegebiet Teil A (aluminium- und metallverarbeitende Firma)

5.3.2 Beschreibung der Einleiterstruktur in Kläranlage B

Kläranlage B wurde von einem aus zwei Gemeinden bestehenden Abwasserzweckverband erbaut und heute noch betrieben. Die Gesamteinwohnerzahl lag Ende 2000 bei ca. 6.500 Menschen, wovon 5.100 Menschen in Gemeinde B leben. Da beide Gemeinden in den letzten Jahren ihre gewerbliche Entwicklung vorangetrieben haben, ist der Gewerbe- und Industrieanteil im Abwasser als hoch anzusehen.

Die technischen Daten der Kläranlage sind aus dem ATV-Nachbarschaftsheft 2000 entnommen und in Kapitel 3 unter der Kläranlagennummer 19 aufgeführt. Die Kläranlage wurde 1974 mit einer biologischen Reinigungsstufe in Betrieb genommen und 1999/2000 um eine Nitrifikations- bzw. Denitrifikationsstufe erweitert. Die heutige Ausbaugröße ist auf 9.000 EW

ausgelegt, die derzeitige Auslastung liegt bei maximal 75%. Der Schlamm wird in zwei neu erbauten Schlammsilos gelagert und bisher ohne weitere Behandlung zur regionalen Verwertung an die Landwirtschaft abgegeben.

Der Einbau der SAF-Körper erfolgte am 10.08.2000, der Ausbau sowie die Entnahme der Kratzproben wurde am 22.09.2000 durchgeführt. Der Zustand der Sonden wurde fotografisch dokumentiert. Abbildung 27 zeigt eine schematische Darstellung der Lage der Probennahmestellen. Auch bei dieser Kläranlage war eine vollständige Beprobung des gesamten Einzugsgebietes aufgrund der beschränkten Mittel nicht möglich. Zusätzliche vorhandene Abzweigungen im Kanalnetz sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in dieser Abbildung nicht dargestellt.

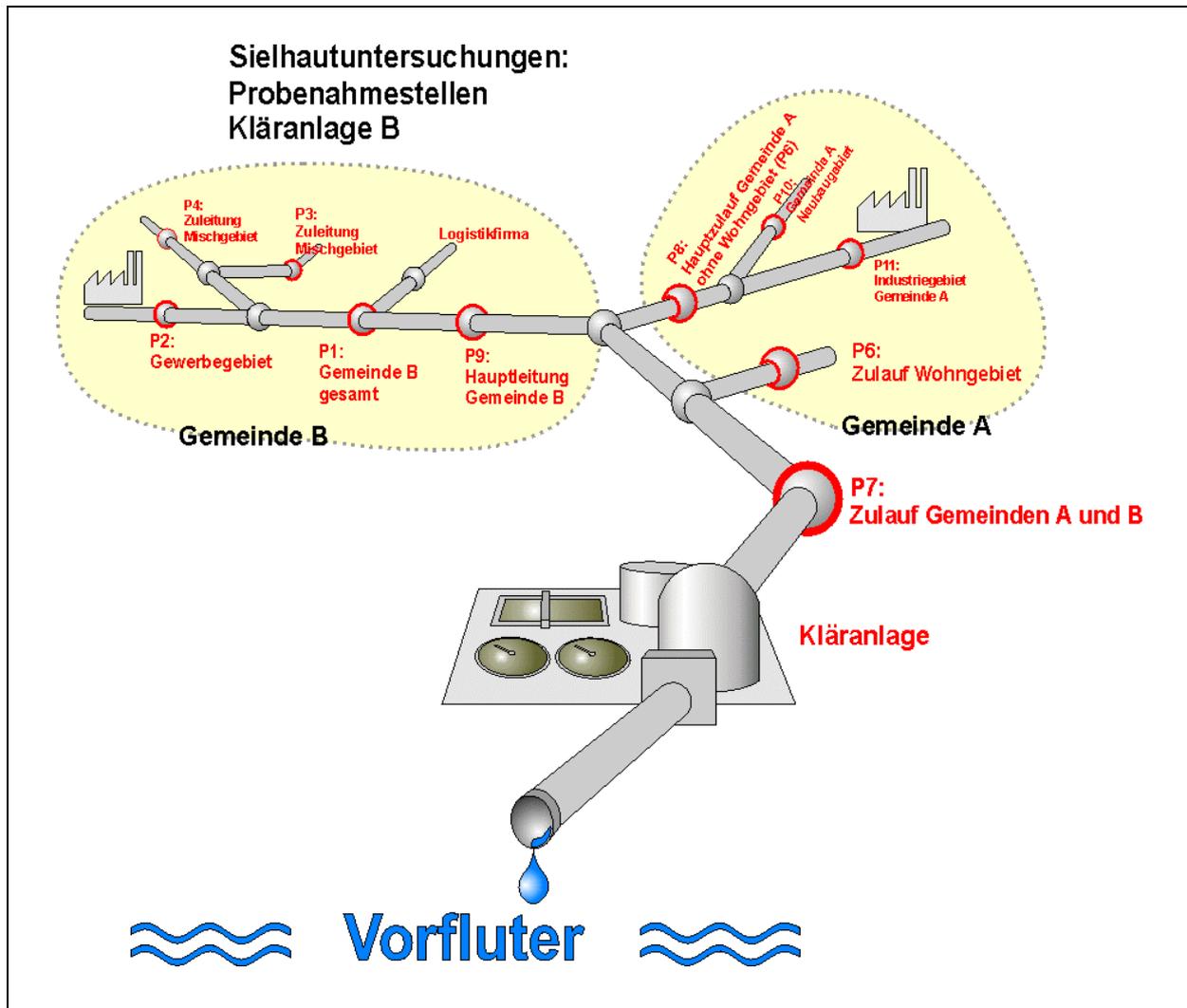


Abbildung 27: Sielhautuntersuchungen: Probennahmeplan im Kanalnetz der Kläranlage B

In Tabelle 39 sind die Besonderheiten der einzelnen Probennahmestellen sowie eine Kurzbeschreibung der jeweiligen Einleiter zusammengefasst.

Tabelle 39 : Beschreibung der Probennahmestellen

	Beschreibung	Einleiterstruktur
P1	Starke Strömung hoher Wasserstand, Kanalabzweig zum Logistikzentrum	Hauptzulauf Gemeinde B: Wohngebiete; Gewerbegebiet mit mittelständischen Firmen
P2	Starke Strömung, geringer Wasserstand, kaum Sielhautbewuchs im Kanal und auf dem SAF-Körper erkennbar	1. Zulauf Gemeinde B: Gewerbegebiet mit geringem häuslichen Abwasseranteil
P3	Starke Strömung, mäßiger Wasserstand, SAF-Körper abgenagt	2. Zulauf Gemeinde B: Häusliche Abwässer mit geringem Gewerbeanteil
P4	Starke Strömung, hoher Wasserstand	3. Zulauf Gemeinde B. Ortskern: Häusliche Abwässer + Einzelhandel
P5	Starke Strömung, mäßiger Wasserstand, Entnahme des SAF-Körpers und der Kratzprobe nicht möglich	4. Zulauf Gemeinde B: Neues Wohngebiet häusliche Abwässer
P6	Geringe Strömung, geringer Wasserstand: kaum Sielhautbewuchs im Kanal, SAF-Körper nicht auswertbar	1. Zulauf Gemeinde A: Wohngebiet, häusliche Abwässer
P7	Starke Strömung, hoher Wasserstand	Hauptzulauf Gemeinden A + B: Wohngebiete; Industrie- und Gewerbegebiete, häusliche und gewerbliche Abwässer
P8	Starke Strömung, mäßiger Wasserstand; SAF-Körper aus dem Kanalbett ausgeschwemmt	Hauptzulauf Gemeinde A: Wohngebiet; Industriegebiet mit mittelständischen Firmen, häusliche und gewerbliche Abwässer
P9	Starke Strömung, hoher Wasserstand	Hauptzulauf Gemeinde B: Wohngebiete Gewerbegebiet mit mittelständischen Firmen
P10	Mäßige Strömung, hoher Wasserstand	2. Zulauf Gemeinde A: Ortskern und Gewerbegebiet
P11	Geringe Strömung, geringer Wasserstand, SAF-Körper aus dem Kanalbett ausgeschwemmt	3. Zulauf Gemeinde A: Industriegebiet mittelständische Firmen, Gewerbliche Abwässer mit geringen häuslichen Anteilen

5.4 Ergebnisse der Sielhautuntersuchungen

In Tabelle 40 sind die Ergebnisse der Sielhautuntersuchungen zusammenfassend dargestellt. Untersucht wurden die zinnorganischen Verbindungen Tetrabutylzinn (TeBT), Tributylzinn (TBT), Dibutylzinn (DBT), Monobutylzinn (MBT), Dioctylzinn (DOT) und Monoctylzinn (MOT). Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf die jeweiligen Organozinn-

kationen. Die Ergebnisse der SAF-Körper und die Ergebnisse der herkömmlichen als „Kratzproben“ bezeichneten Untersuchungen sind nebeneinander dargestellt. Proben ohne Ergebnisangabe waren aus unterschiedlichen Gründen einer Analyse nicht zugänglich:

- Die in der Spalte „SAF-Körper“ fehlenden Analysenwerte sind auf nicht mehr vorhandene SAF-Körper zurückzuführen. Die bei der Entnahme fehlenden SAF-Körper, die 3 bis 6 Wochen im Kanalnetz hingen, wurden entweder von der Strömung mitgerissen oder das Befestigungsseil der Sonden wurde von Ratten im Kanal abgebissen.
- Bei den fehlenden Ergebnissen der herkömmlichen „Kratzproben“ war ein Einstieg in die Schächte aus sicherheitstechnischen Gründen nicht möglich.

Mit den beiden unterschiedlichen Probennahmetechniken wurden teilweise deutlich differierende Analyseergebnisse gefunden. Besonders auffällig ist dieser Unterschied bei den Monobutylverbindungen, während die Werte der Tributylzinnorganika bei den meisten Proben eine gute Übereinstimmung aufweisen. Bei den herkömmlichen Kratzproben besitzt der mineralische Anteil aus den Kanalrohren aufgrund seines hohen Gewichtsanteils einen entscheidenden Einfluss auf die Ergebnisse. Die Werte der SAF-Körper werden von der Lage im Kanalrohr beeinflusst. Werden die SAF-Körper aufgrund eines starken Abwasserflusses bei Hochwasserereignissen aus dem eigentlichen wasserführenden Kanalbett herausgeschwemmt, sind abweichende Analysenwerte zu erwarten. Aufgrund der Vielzahl der stark differierenden Werte zwischen Kratzproben und SAF-Körpern sowie der mit den anderen zinnorganischen Verbindungen nicht plausiblen Werte wurden die MBT- und MOT-Konzentrationen nicht in die Bewertung mit einbezogen.

Tabelle 40: Untersuchungsergebnisse der Sielhautproben (Angaben in µg/kg TS Organozinnkation)

Proben- bezeichnung	Labor- nummer	Labor- nummer	TeBT [µg/kg]	TeBT [µg/kg]	TBT [µg/kg]	TBT [µg/kg]	DBT [µg/kg]	DBT [µg/kg]	MBT [µg/kg]	MBT [µg/kg]	DOT [µg/kg]	DOT [µg/kg]	MOT [µg/kg]	MOT [µg/kg]
Probennahme	SAF- Körper	Kratz	SAF-Körper	Kratz	SAF-Körper	Kratz	SAF-Körper	Kratz	SAF-Körper	Kratz	SAF-Körper	Kratz	SAF-Körper	Kratz
Kläranlage A														
P1	33232/01	33285/10	<5	<5	34	62	124	515	99	138	4,7	29	56	38
P2	32998/01	33285/11		<5		44		314		74		<1		38
P3	32998/02	33285/12		<5		30		83		132		21		32
P4	33232/02	33285/13	<5	<5	32	33	110	69	60	155	32	48	24	42
P5	32998/03	33285/14	<5	<5	62	27	555	166	52	149	8,0	19	7,2	28
P6	33232/03	33285/15	<5	<5	95		49	15	69	32	7,9	15	42	5,9
P7	32998/04	33285/16	<5	<5	23	39	46	76	14	207	16	23	7,2	62
P8	32998/05	33285/17	<5	<5	5,7	10	49	70	47	150	8,1	23	10	39
P9	32232/04	33285/18	<5	<5	28	12	1.825	600	262	41	12	19	20	4,3
P10	32998/06	33285/19	<5	<5	15	25	154	110	67	53	10	24	15	22
P11	31232/05	33285/20	<5	<5	131	145	12.500	2.250	427	100	22	68	7,4	11
Kläranlage B														
P1	33232/06		<5		22		131		57		10		17	
P2	32998/07	33285/01	<5	<5	10	120	18	203	45	242	23	110	17	169
P3		33285/02		<5		151		27		193		<5		54
P4	32998/08	33285/03	<5	<5	19	36	81	125	46	236	28	25	19	79
P6		33285/04		<5		27		59		38		39		149
P7	32998/09	33285/05	<5	<5	50	30	196	110	37	103	10	32	30	18
P8	32998/10	33285/06	<5	<5	28	23	74	52	27	180	7,7	28	35	48
P9	32998/11	33285/07	<5	<5	13	25	73	159	43	148	17	38	25	27
P10	32998/12	33285/08	<5	<5	8,2	6,0	38	38	17	97	18	3,2	18	20
P11	32998/13	33285/09	<5	<5	13	47	330	329	116	327	33	<5	55	49

5.4.1 Sielhautuntersuchungen der Kläranlage A

In Abbildung 28 sind die Ergebnisse der Sielhautuntersuchungen im Kanalnetz der Kläranlage A schematisch für TBT, DBT und DOT dargestellt.

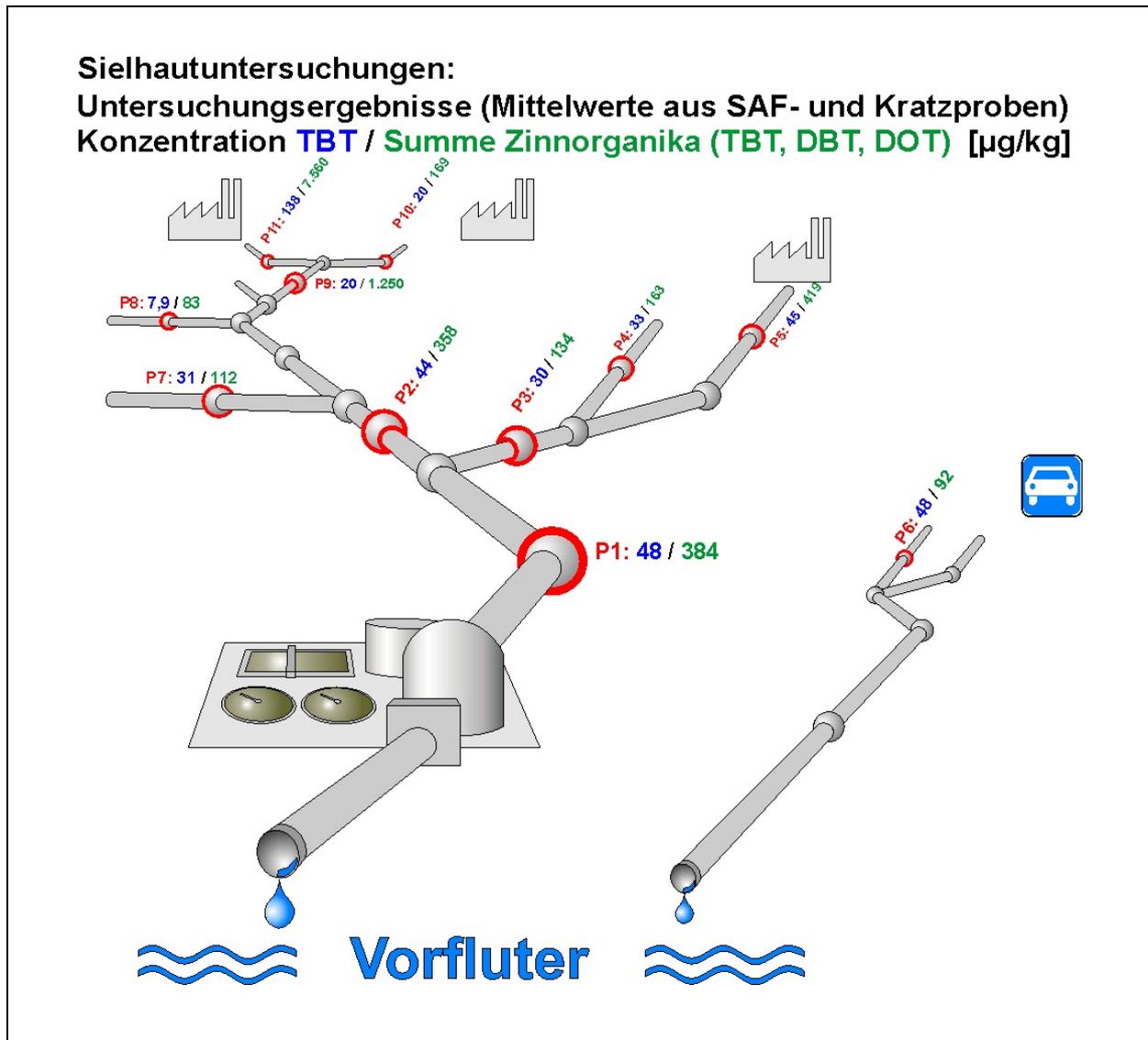


Abbildung 28: Schematische Darstellung der Sielhautuntersuchungen im Kanalnetz der Kläranlage A

Die Klärschlammuntersuchung der Kläranlage A ergab für TBT 0,067 mg/kg TS TBT-Kation und 2,1 mg/kg TS OT-Kation für die Summe aller untersuchten Zinnorganika.

Die Sielhautuntersuchungen zeigen für alle untersuchten Organozinnverbindungen eine aus häuslichen Abwässern stammende Grundbelastung. Eine Tendenz ist hierbei nicht zu erkennen. Die Gehalte der Octylzinnverbindungen DOT/MOT liegen sowohl für gewerblich

beeinflusste Abwässer als auch für häusliche Abwässer in der gleichen Größenordnung. Bei diesen Verbindungen ist von einer aus vielen Quellen stammenden Hintergrundbelastung des Abwassers auszugehen. Im Gegensatz hierzu werden auch unter Berücksichtigung der bei Sielhautuntersuchungen vorhandenen Schwankungsmöglichkeiten die TBT- und insbesondere die DBT-Gehalte von vorhandenen gewerblichen Einleitern beeinflusst. Die in Gewerbegebieten liegenden Probennahmestellen P5, P9 und P11 weisen höhere TBT- und deutlich höhere DBT-Werte auf. Die Probennahmestelle P11 wird vor allem von einer großen metallverarbeitenden Firma (Aluminiumverarbeitung) dominiert. Bei der in beiden Gewerbegebieten angesiedelten Firmenvielfalt ist eine begründete genaue Zuordnung eines einzelnen Einleiters nur durch eine Beprobung am Einleitungsrohr der jeweiligen Firma möglich. In Tabelle 41 sind die Firmen, die als Einleiter bei den jeweiligen Probennahmestellen in Frage kommen, aufgelistet.

Tabelle 41: Firmenstruktur der Probennahmestellen

Probennahmeschacht P 5	Probennahmeschacht P10	Probennahmeschacht P11
Maschinenbau	Kunststoffverarbeitung	Aluminiumbearbeitung
Einzelhandel	Einzelhandel	
Baustoffhandel		Baustoffhandel
Schreinerei	Baugeschäft	
Schlosserei	Schreinerei	
Baugeschäfte	Glasbearbeitende Firma	
Verschiedene Bauhandwerker	Verschiedene Bauhandwerker	Verschiedene Bauhandwerker
KFZ-Werkstätten	KFZ-Werkstätten	KFZ-Werkstätten
	Tankstellen	
Lagerräume	Lagerräume	Lagerräume

5.4.2 Sielhautuntersuchungen der Kläranlage B

Die für Kläranlage A gemachten Aussagen lassen sich auch auf die Sielhautuntersuchungen der Kläranlage B anwenden. Abbildung 29 zeigt schematisch die Analysenergebnisse der jeweiligen Probennahmestellen

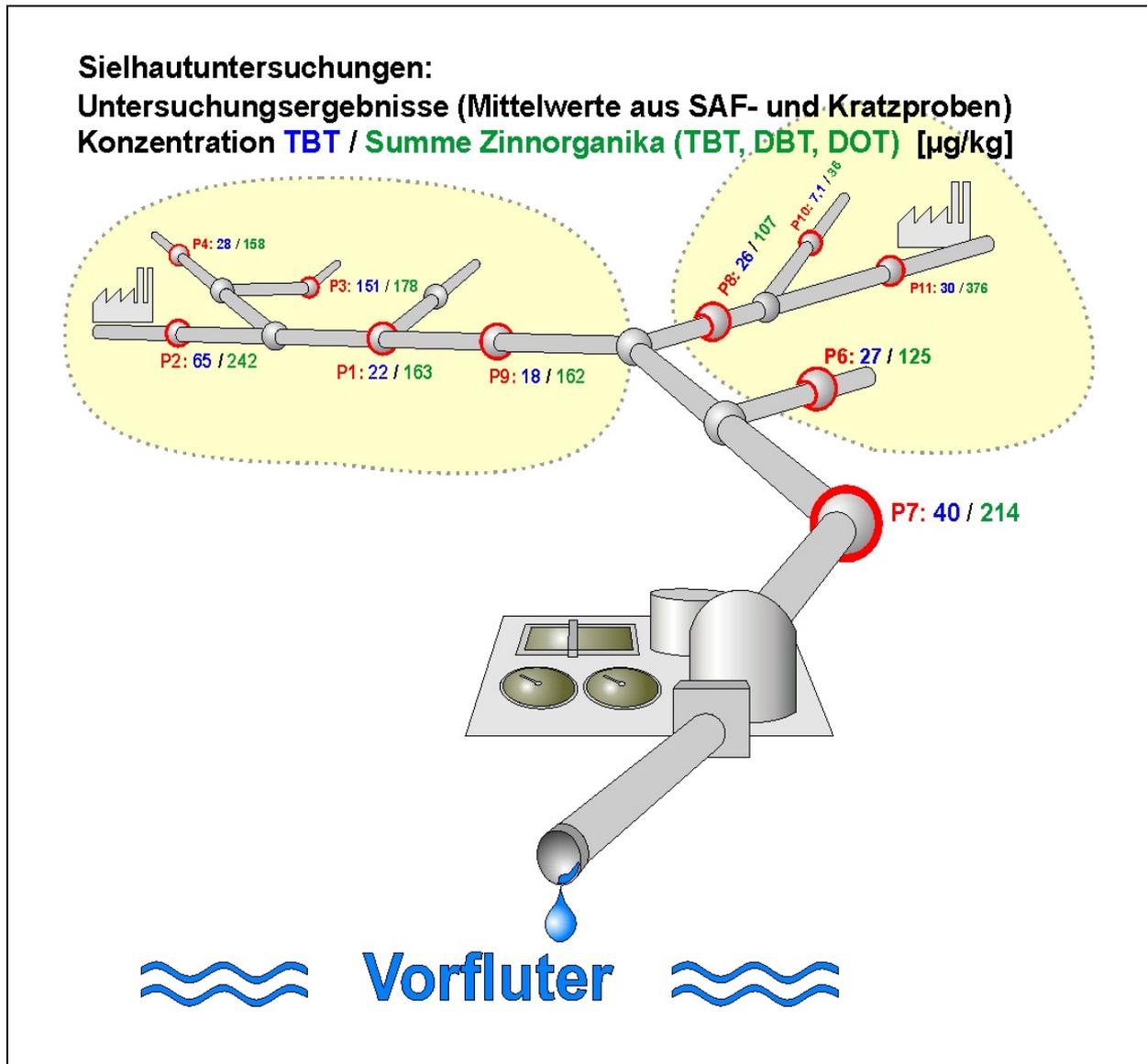


Abbildung 29: Schematische Darstellung der Sielhautuntersuchungen im Kanalnetz der Kläranlage B

Die Klärschlammuntersuchung der Kläranlage B ergab für TBT 2,0 mg/kg TS TBT-Kation und 4,6 mg/kg TS OT-Kation für die Summe aller untersuchten Zinnorganika.

Die Analysenwerte im Kanalnetz der Kläranlage B zeigen für alle untersuchten Zinnorganika eine aus häuslichen Abwässern stammende Grundbelastung. Eine Tendenz ist bei den Abwässern aus Wohngebieten nicht zu erkennen. Die Gehalte der Octylzinnverbindungen DOT/MOT liegen sowohl für gewerblich beeinflusste Abwässer wie auch für häusliche Abwässer in der gleichen Größenordnung. Damit wird die bei Kläranlage A geäußerte Vermutung bestätigt, dass bei diesen Verbindungen eine von vielen kleinen Quellen verursachte Hintergrundbelastung des Abwassers anzunehmen ist. Im Gegensatz hierzu werden auch unter Berücksichtigung der bei Sielhautuntersuchungen genannten Unwägbarkeiten die TBT-

und insbesondere die DBT-Gehalte von vorhandenen gewerblichen Einleitern beeinflusst. Die beiden vor allem von gewerblichen Abwässern bestimmten Probennahmestellen P2 und P11 weisen höhere TBT- und deutlich höhere DBT-Werte auf. Bei der in beiden Gewerbegebieten angesiedelten Firmenvielfalt ist eine begründete genaue Zuordnung eines einzelnen Einleiters nicht möglich. In Tabelle 42 sind die Firmen den jeweiligen Probennahmestellen zugeordnet.

Tabelle 42: Firmenstruktur der Probennahmestellen

Probennahmeschacht P2	Probennahmeschacht P11
Maschinenbau	Lackiererei
Baustoffhandel	Analytisches Labor
Schreinerei	Schreinerei
Baugeschäfte	Baugeschäft
Supermarkt	Glasbearbeitende Firma
Verschiedene Einzelhandelsgeschäfte	
Verschiedene Bauhandwerker	Verschiedene Bauhandwerker
3 KFZ-Werkstätten; 1 Tankstelle	2 KFZ-Werkstätten ohne Tankstelle
Schlosserei	Schlosserei
Lagerräume	Lagerräume

5.4.3 Bewertung der Sielhautuntersuchungen

Die Herkunft des weitverbreiteten Vorkommens von organischen Zinnverbindungen insbesondere der besonders toxischen Tributylzinnverbindungen in Klärschlämmen konnte bisher nicht eindeutig erklärt werden. Um mögliche Eintragspfade zu ermitteln, wurden im vorliegenden Vorhaben in den Kanalnetzen von zwei ausgewählten Kläranlagen Sielhautuntersuchungen an ausgewählten Probennahmestellen im Abwasserkanalnetz durchgeführt.

Bisher wurde die Effizienz von Sielhautuntersuchungen zum Aufspüren von Einleitern vor allem bei Schwermetallen aber auch bei organischen Stoffen wie PCDD/PCDF und PCB nachgewiesen. Aufgrund der physikalisch-chemischen Eigenschaften der organischen Zinnverbindungen wie hohe Persistenz, hohes Adsorptionsvermögen sowie geringe Wasserlöslichkeit ist zu erwarten, dass diese Stoffe ebenfalls in der Sielhaut aufgenommen werden. Wie vorliegende Untersuchungen zeigen, werden organische Zinnverbindungen in dem aus

Biomasse bestehenden Film in den Abwasserrohren analog zu den oben genannten Verbindungen angereichert.

Die Sielhautgehalte aus den Kanalnetzen der beiden ausgewählten Kläranlagen lassen gleiche Tendenzen erkennen. Diese Aussagen können unabhängig von den verwendeten Probennahmeverfahren der SAF-Körper und der Kratzproben trotz teilweise deutlich unterschiedlicher Analysenergebnisse bestätigt werden:

- Unter Berücksichtigung der bei Sielhautuntersuchungen notwendigen qualitativen Betrachtung ist in allen Untersuchungen ein gleichmäßiger Eintrag aus häuslichen Abwässern zu erkennen. In Tabelle 43 sind die Ergebnisse der überwiegend mit häuslichen Abwässern betroffenen Probennahmestellen zusammengestellt. Die angegebenen Analysenwerte stellen Mittelwerte aus beiden Probennahmetechniken dar.

Tabelle 43: Analysenergebnisse von Probennahmestellen mit vorwiegend häuslichen Abwässern (Angaben in µg/kg TS Organozinnkation)

Probenbezeichnung	TBT	Summe TBT, DBT, DOT
P4 Kläranlage A	39	173
P7 Kläranlage A	31	112
P8 Kläranlage A	7,9	84
P3 Kläranlage B	151	176
P4 Kläranlage B	28	158
P6 Kläranlage B	27	125
P10 Kläranlage B	7,0	57

- Die Sielhautgehalte der Dibutylzinnverbindungen und eingeschränkt auch der Tributylzinnverbindungen in vorwiegend gewerblich oder industriell beeinflussten Probennahmestellen sind signifikant höher als in Abwasserkanälen mit rein häuslichen Abwässern. In Tabelle 44 sind die Ergebnisse der überwiegend mit gewerblichen oder industriellen Abwässern betroffenen Probennahmestellen zusammengestellt. Die angegebenen Analysenwerte stellen Mittelwerte aus beiden Probennahmetechniken dar.

Tabelle 44: Analysenergebnisse von Probennahmestellen mit vorwiegend gewerblichen oder industriellen Abwässern (Angaben in µg/kg TS Organozinnkation)

Probenbezeichnung	TBT	Summe TBT, DBT, DOT
P5 Kläranlage A	49	402
P9 Kläranlage A	27	1.239
P10 Kläranlage A	20	169
P11 Kläranlage A	138	7.558
P2 Kläranlage B	65	243
P11 Kläranlage B	30	387

- Sielhautuntersuchungen von Organozinnverbindungen erlauben wie bei anderen bisher untersuchten Parametern ausschließlich qualitative Aussagen über mögliche Eintragspfade. Hochrechnungen, mit denen aus Sielhautgehalten genaue Eintragsmengen oder Klärschlammgehalte berechnet werden, sind nicht sinnvoll durchführbar.

Um die erhaltenen Analysenergebnisse bestimmten Anwendungen zuordnen zu können, sind in Tabelle 45 nach Angaben von Kollotzek D. (1998), Fent K. (1996), Kaiser T. (1998) und einem Bericht des Umweltbundesamtes (2000) die Anwendungsbereiche der hier untersuchten organischen Zinnverbindungen zusammengestellt.

Nach Herstellerangaben (Kaiser T. 1998) werden Tributylzinnverbindungen in Deutschland außer im Antifoulingbereich kaum noch eingesetzt. Seit 1995 sind die in den kursiv gedruckten Anwendungsbereichen eingesetzten Tributylzinnverbindungen um 70% zurückgegangen und machen nur noch 0,4% der gesamten Produktionsmenge aus.

Tabelle 45: Anwendungsbereiche von organischen Zinnverbindungen

Anwendungsbereich	Organo- zinnverbin- dung	Verbrauch Deutsch- land [t/a]	Verbrauch Europa [t/a]	Relevanz im häuslichen Abwasser	Relevanz im gewerb- lichen Ab- wasser
Mono-/Dialkylverbindungen					
PVC-Stabilisatoren	Methyl- Monobutyl- Dibutyl- Monooctyl- Dioctyl	5.300	15.000	Ja	Ja
Katalysatoren bei der Polymerisa- tion von Silikonem, Polyurethanen, Polyestern und Kataphorese	Monobutyl Dibutyl- Monooctyl- Dioctylzinn-	300	900	Nein	Nein
Herstellung einer dünnen Zinn- oxidschicht auf Isolierverglasun- gen und Mehrwegflaschen	Methyl- Monobutyl- Dibutyl-	180	900	Nein	Nein
Tributylzinnverbindungen					
Antifoulingfarben: 98%		<150	1.330	Nein	Ja
Holzschutzmittel		0 (ab 1990)	<100 (weltweit)	Ja	Ja
Textilausrüstung		0 (ab 1999)		Ja	Nein
Silicondichtmassen (Sanitärbereich)		0 <10 (bis 1999)		Ja	Nein
Konservierung wässriger Farben und Etikettenkleber		0		Ja	Ja
Desinfektionsmittel (2 spezielle Bereiche)		0,01 1 - 5 (bis 1995)		Ja	Ja
Dachbahnen für Flachdächer		150 (bis 1994)		Ja	Nein
Kühlkreisläufe				Nein	?
Spezialkunststoffe Reifen (SBR)			<10	Nein	Nein
Reagenz bei speziellen Pharmasynthesen			<200	Nein	Nein

Abgeleitet aus den in Tabelle 45 aufgeführten Anwendungsbereichen sind folgende Ein-
tragspfade in den Klärschlamm denkbar:

- Ein Eintrag aus Antifoulingfarben ist nur in lokal eng begrenzten Gebieten mit Schiffs-
baubetrieben möglich.

- In Deutschland werden nach Herstellerangaben Tributylzinnverbindungen seit 1990 nicht mehr in Holzschutzmitteln verwendet. Allerdings kann ein Eintrag dieser Verbindungen aus früher behandelten Hölzern erfolgen, wo TBT-Formulierungen zur Imprägnierung im Außenbereich eingesetzt wurden. Weitere aktuelle Einträge sind aus importierten Hölzern zu erwarten, da in Holland, Großbritannien, Frankreich und Spanien TBT ohne Einschränkung in Holzschutzmitteln (Fensterrahmen) Verwendung findet (Länge 1998).
- Kleine, aber stetige Einträge sind aus der früheren Verwendung in Silikondichtmassen und in Dachbahnen zur Abdichtung von Flachdächern (PIB-Bahnen) zu erwarten.
- Der Einsatz von Tributylzinnverbindungen in Textilien wird von den Industrieverbänden offiziell nicht mehr unterstützt. Allerdings zeigen Untersuchungsergebnisse, dass sie in Ausnahmefällen in diesem Bereich doch noch verwendet werden. Zudem führt der frühere Einsatz in Schwertextilien (Zelt- und Abdeckplanen, Textilien im Außenbereich) zu geringen aber andauernden Einträgen aus diesen Materialien.
- In Deutschland werden ca. 5.300 t/a Mono-/Dialkylzinnverbindungen als Stabilisatoren in PVC-Produkten eingesetzt. Davon sind 35% den Butylzinnverbindungen zuzuordnen, die als technische Verunreinigung ca. 1% Tributylzinnverbindungen enthalten. Dies entspricht einer Gesamtmenge von 19 t Tributylzinn pro Jahr. Nach Untersuchungen von Quevauviller et al. (1991) werden aus PVC-Rohren signifikante Mengen an organischen Zinnverbindungen insbesondere DBT und MBT abgegeben. Durch die Verwitterung und Auslaugung dieser Produkte kann TBT somit als produktionsbedingte Verunreinigung von MBT und DBT in den Abwasserpfad eingetragen werden und zur Grundbelastung des Klärschlammes beitragen.

Wie aktuelle Beispiele zeigen, können durch die zahlreichen Anwendungsgebiete, die Wettbewerbssituation zwischen den Intermediatherstellern und der Vielzahl der im Wettbewerb stehenden Weiterverarbeitern die Pfade der weiteren Verwendung der organischen Zinnverbindungen nicht immer nachvollzogen werden. Diese können dann wie im Fall der TBT-belasteten Sportbekleidung auch über nicht vorgesehene und vorhersehbare Wege wieder in unsere Umwelt gelangen.

6 Säulenversuche

Mit den Säulenversuchen sollte untersucht werden, ob und welchen Einfluss Bodeneigenschaften, Bodenlösung, Beregnung und Bodenfeuchte auf eine mögliche Auswaschung von Organozinnverbindungen (OT) und Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) haben.

Säulenversuche haben gegenüber Feldversuchen den Vorteil, dass die Versuchsbedingungen besser bekannt und kontrollierbar sind. Der Nachteil ist die aufgrund des Maßstabes und der gegenüber dem natürlichen Standort veränderten Bedingungen eingeschränkte Übertragbarkeit von Versuchsergebnissen auf die reale Situation. Ihre Berechtigung haben Säulenversuche dann, wenn eine eingeschränkte, reproduzierbare Aussage gemacht werden soll.

Für den vorliegenden Versuch bedeutet dies, dass sämtliche Eigenschaften der untersuchten Böden und des verwendeten Klärschlammes so natürlich wie möglich gehalten werden müssen, damit die Transporteigenschaften der Böden nicht verändert werden. Von außen reguliert werden nur die Randbedingungen Beregnung und Saugspannung, die typische Situationen im Felde darstellen.

Die Säulenversuche unterscheiden sich deutlich von Versuchen in Großlysimetern, die z. B. zur Zulassung von PSM durchgeführt werden (Landesumweltamt NRW 1996; Jene 1996). Großlysimeter haben eine Grundfläche von mindestens $0,8 \text{ m}^2$ gegenüber $0,32 \text{ m}^2$ in den hier verwendeten Säulen und repräsentieren daher einen Standort besser, wenn sie ungestört entnommenen Boden enthalten und nicht künstlich befüllt wurden. Sie werden normalerweise den natürlichen Witterungsbedingungen ausgesetzt und in Anlehnung an Ackerstandorte mit Saat, Bodenbearbeitung etc. bewirtschaftet. Sickerwasser tritt nur als freie Dränung aus, weil anders als im natürlichen Umfeld kein Unterdruck am unteren Rand der Lysimeter angelegt wird.

Demgegenüber können in Säulenversuchen sowohl die oberen Randbedingungen wie Niederschlagsintensität und -menge als auch die unteren Randbedingungen wie Saugspannung des Bodens exakt eingestellt und methodisch variiert werden, wie es in den vorliegenden Versuchen gemacht wurde. Diese Versuchsanordnung dient der möglichen Erfassung von wesentlichen Prozessen und unterscheidet sich daher von einer generellen Gefährdungsabschätzung, wie sie mit Lysimetern gemacht wird.

Die Alternative zu den Lysimeterversuchen zur Erfassung des Sickerwassers stellen die in Kapitel 7.1.7 beschriebenen SIA-Systeme dar, die ähnlich wie unterdruckgesteuerte Kleinlysimeter funktionieren, im freien Feld eingebaut werden und die Bewirtschaftung der Fläche auch oberhalb des Messsystems nicht einschränken.

Für die Säulenversuche werden die Böden von den beiden Standorten der Freilandversuche gewählt. Es werden an jedem der beiden Standorte humose Ober- und mineralische Unterbodensäulen genommen, um Aufschluss über eventuell unterschiedliches Retentionsvermögen zu geben.

Häufig werden auch Batch-Versuche, z.B. zur Ermittlung von GW-Sorptionsisothermen durchgeführt, um Aussagen über das Umweltverhalten von Stoffen zu machen. Diese sind v.a. für physiko-chemische Aussagen zu Diffusion, Kinetik oder Bindungsstärke sinnvoll. Sowohl die Vergleichbarkeit ermittelter Parameter mit denen aus Säulenversuchen als auch die Übertragbarkeit auf Feldbedingungen wird von den meisten Autoren im Bereich der Pflanzenschutzmittel (PSM) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) jedoch inzwischen verneint (z.B. Flury 1996, Kalbitz et al. 2000, Kim et al. 2000, Maraqa et al. 1998, anders: Spurlock & Biggar 1990, jedoch bei sehr hohen PSM-Konzentrationen).

Wenn kombinierte Effekte aus Transport und Sorption untersucht werden sollen, treten Besonderheiten der Bodenmatrix, des Bodenchemismus und der Randbedingungen auf, die große Bedeutung für die Auswaschung haben können (z.B. Regenwurmröhren), die aber im Batch-Versuch nicht erfasst werden. Daher sind in der Regel Säulen- und Feldversuche zur Untersuchung kombinierter Effekte nötig.

Die PSM – Literatur wird hier und im weiteren benutzt, weil diese Stoffgruppe sehr gut untersucht ist und ein sehr weites Spektrum an Substanzklassen mit höchst unterschiedlichen physiko-chemischen Eigenschaften umfasst. Es finden sich daher genügend Beispiele, in denen Prozesse untersucht werden, die nach der Literaturlauswertung und den Eigenschaften auch für OT oder MKW zutreffen könnten.

6.1 Material und Methoden

6.1.1 Stoffe

Aus den in den Klärschlämmen untersuchten Substanzklassen wurden nur die OT und MKW in den Säulenversuchen gemessen. Ihre Eigenschaften und ihr Verhalten im Boden werden in Kapitel 2 eingehend beschrieben.

Es wurde ein Klärschlamm mit starker OT- und mittlerer MKW-Belastung (Klärschlamm Nr. 19, Tabelle 24) ausgewählt. Dieser wurde mit der maximal erlaubten Menge von 5 t/ha Trockensubstanz auf je zwei Oberbodensäulen der Standorte Forchheim und Rottenburg gegeben und nach einem Tag oberflächlich eingearbeitet. Die Stoffe wurden nicht künstlich zugesetzt oder aufgestockt, da gerade Bindungen organischer Stoffe z.B. durch Diffusion einer „Alterung“ unterliegen, die gewöhnlich dazu führt, dass die Stoffe schlechter verfügbar sind, als wenn sie frisch zugegeben werden. Der bewusste Verzicht auf Aufstockung führt bei den nur in geringsten Mengen enthaltenen TeBT und MOT sowie bei MKW (aus analytischen Gründen, s. Diskussion Kap. 3.2) dazu, dass ihr Gehalt im Boden durch Verdünnung a priori nicht mehr nachweisbar war, weil die Bestimmungsgrenze deutlich über der Gesamtzugabe lag.

Tabelle 46: Anfangsgehalt von OT und MKW im Klärschlamm Nr. 19 (Angaben in mg/kg TS)

Stoff	TeBT	TBT	DBT	MBT	DOT	MOT	MKW
Gehalt	0,016	2,0	1,3	1,2	<0,010	0,034	2.340

6.1.2 Böden

Die Böden wurden an den Standorten der Feldversuche entnommen. Die Feldversuche fanden in Baden-Württemberg im Regierungsbezirk Tübingen bei Oberndorf Nähe Rottenburg am Neckar und bei Forchheim in der Nähe von Karlsruhe statt.

Die Standorte werden bei den Feldversuchen und im Ergebnisteil näher charakterisiert. Die Böden unterscheiden sich in der Textur (Forchheim 80% Sand; Oberndorf 70% Schluff), dem pH (Forchheim 5 - 5,5; Oberndorf um 7) und im C_{org} -Gehalt (Forchheim 0,8%; Oberndorf 1,8%) des Oberbodens und sind beide typische landwirtschaftlich genutzte Böden in ihrer Region.

An den Bodensäulen wurden die Leitfähigkeiten nach Einstellung von ungefähr Feldkapazität gemessen. Sie sind ein gutes Maß für die Fähigkeit der Böden, auch bei starker Regenintensität den Niederschlag vollständig aufzunehmen. Dazu wurden die Böden durch ständige Wasserzugabe zunächst für 10 min überstaut und dann bei konstantem Überstau von 1 cm 500 mL Wasser zugegeben. Die benötigte Infiltrationszeit wurde gemessen und in Leitfähigkeit unter diesen Bedingungen umgerechnet.

6.1.3 Säulenanlage

Die Säulenanlage (Abbildung 30) besteht aus Glasflaschen mit Beregnungslösung, einer Schlauchpumpe mit Computersteuerung, dem Beregnungskopf, der eigentlichen Bodensäule, einer Membran, einem Edelstahlsockel, einer Vakuumpumpe und einer Glasflasche zur Probennahme.

Die Glasflasche ist über einen Teflonschlauch mit dem Edelstahlsockel verbunden, der den Ausfluss aus der Säule aufnimmt. Ein zweiter Ausgang an der Glasflasche verbindet den Luftraum in Flasche und Sockel mit der Vakuumpumpe, an der der Unterdruck für alle Säulen gemeinsam erzeugt wird.

Der Edelstahlsockel trägt eine perforierte Edelstahlplatte, die mit einer Membran mit 4 μm -Poren belegt wird. Die Membran wird mit Dichtungen und Verschraubungen so gegen die Stahlplatte gepresst, dass sie zu den Seiten gasdicht ist. Wird die Membran mit Wasser gesättigt, halten die Kapillarkräfte der Poren einen Unterdruck von 600 hPa, ohne undicht zu werden und Luft zu ziehen.

Die im Feld gestochenen Bodensäulen werden sachgerecht aufpräpariert, um das Porensystem am unteren Ende freizulegen. Danach werden sie mit einem Quarzschluff/-Tongemisch beschlammmt und auf die vorbereiteten Säulenunterbauten aufgesetzt. Das Gemisch ist die hydraulische Brücke zwischen Unterbau und Säule und gewährleistet, dass Stoffe vom unebenen unteren Rand des Bodens auch bei anliegender Saugspannung weiter in die Glasflaschen gelangen.

Auf die Bodensäule wird ein Beregnungskopf mit Aluminiumabdeckung aufgesetzt, der einen Luftzutritt zwar ermöglicht, aber die Verdunstung herabsetzt. Der Beregnungskopf ist gleichmäßig mit Teflonkapillaren bestückt, die über die Schlauchpumpe aus der Vorratsglasflasche mit dem Beregnungswasser versorgt werden.

Die Schlauchpumpe kann über Relais mit einem Computer geschaltet werden. Damit lassen sich gleichmäßige und ungleichmäßige Regenereignisse unterschiedlicher Intensität simulieren.

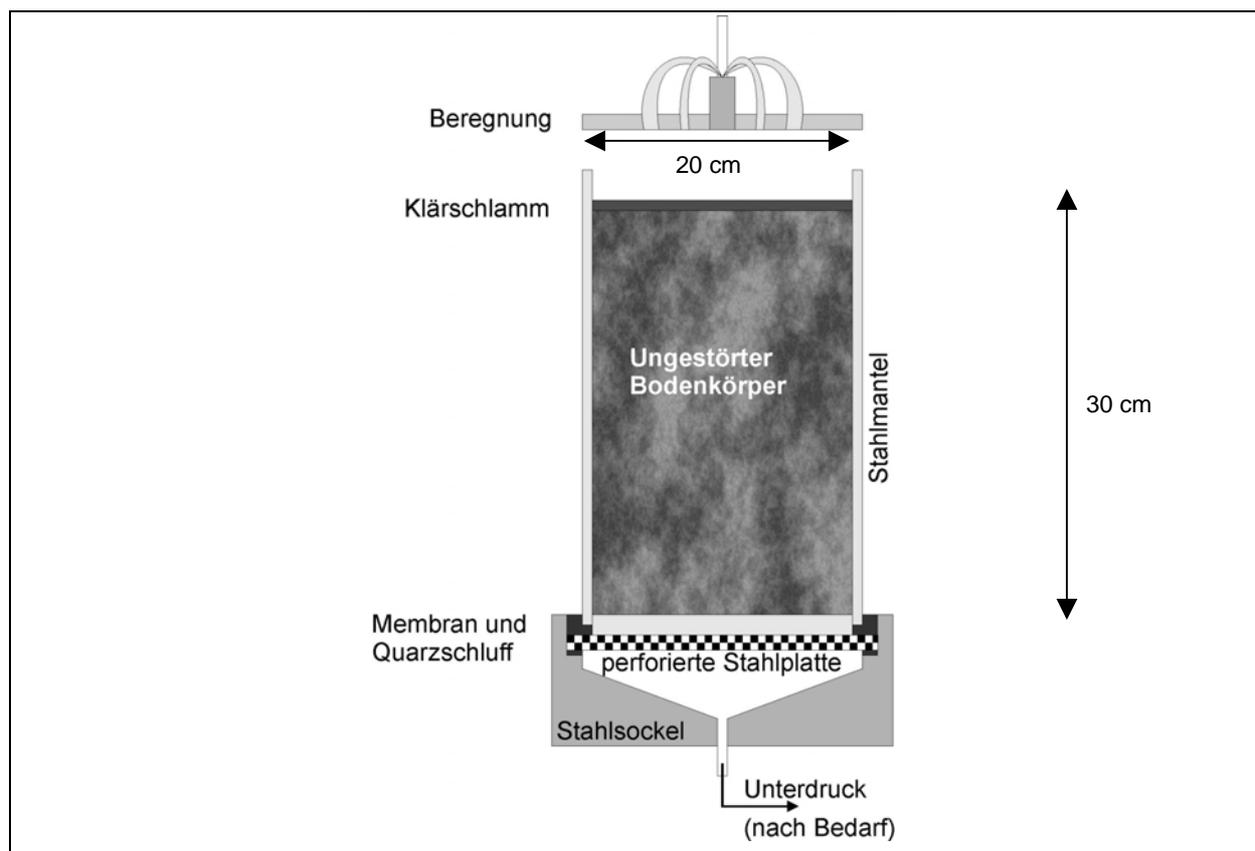


Abbildung 30: Säulenanlage

Versuchsdurchführung

6.1.4.1 Probennahme Feld

Es werden acetongespülte und getrocknete Edelstahlsäulen mit einem Innendurchmesser von 20 cm und einer Länge von 40 cm verwendet. Eine randliche Verdichtung lässt sich bei der Entnahme nicht vollständig vermeiden. Für die möglichst ungestörte Entnahme des Bodens werden die Säulen auf einen gehärteten Stahlvortrieb fugenlos gesteckt und dann langsam mit einer Hydraulik senkrecht in den Boden gedrückt. Verkanten die Säulen, ergeben sich künstliche Risse und Randspalten. Nach der Entnahme wurden die Säulen sofort auf Merkmale solcher Entnahmefehler kontrolliert und bei Zweifeln verworfen.



Abbildung 31: Aufsicht auf eine Bodensäule bei der Feldprobennahme

Auf diese Weise wurden an jedem Standort je 3 Oberbodensäulen (0 - 30 cm, Pflugtiefe) und 3 Unterbodensäulen (30 - 60 cm) gestochen, gesichert und abtransportiert.

Vor dem Einbau in die Säulenversuchsanlage wurde der untere Rand der Bodensäulen so präpariert, dass die Sekundärstruktur des Bodens (in Abbildung 32 z.B. die Regenwurmröhren, mit Pfeilen markiert) offen bleibt.



Abbildung 32: Sekundärstruktur am unteren Rand der Oberbodensäulen nach Entnahme aus dem Feld (Standort Oberndorf)

6.1.4.2 Anfangsbedingungen

Die Bodensäulen wurden am Tag nach der Entnahme in die Säulenanlage eingebaut. Am unteren Rand der Säulen wurde keine Saugspannung angelegt. Alle Säulen wurden danach 4 Wochen über die Beregnungsköpfe mit 0,01 M CaCl_2 -Lösung beregnet. Nach 1 - 3 Wochen stellte sich ein Gleichgewicht zwischen Beregnung und Abfluss ein, das als Aufsättigung der Böden gewertet wurde. Anfangsbedingung für alle Säulen war demnach in etwa die Feldkapazität.

Die CaCl_2 -Lösung wurde zugegeben, um nicht zu viele Elektrolyte ersatzlos auszuwaschen und damit die Aggregatstabilität zu schwächen. Der stabilen Struktur wurde also Vorrang vor möglichst feldnaher Ionenzusammensetzung der Bodenlösung gegeben. Diese Veränderung ist relativ unproblematisch, da Calcium ohnehin das dominierende Kation in den meisten Ackerböden ist.

6.1.4.3 Zeitlicher Ablauf

In Tabelle 47 ist der zeitliche Ablauf des Säulenversuchs dargestellt. Die Versuchsbedingungen beinhalteten drei verschiedene Beregnungs- und Feuchtereime, die regelmäßig beprobt wurden.

Tabelle 47: Zeitlicher Ablauf des Säulenversuchs

Datum	Ereignis
04.02.00	Start Equilibrierung der Bodensäulen auf Feldkapazität
22.03.00	Messung der Wasserleitfähigkeiten bei Feldkapazität
18.05.00	Messbeginn Oberböden: Klärschlammzugabe 0,518 l/Säule (~ 5 t/ha TS); Bromidzugabe (3,76 g/Säule); „Winter“: 150 mm in 30 Tagen; kein Unterdruck
16.06.00	Messung TOC, LF, pH; MKW; OT; Start „Frühling“: 35 mm in 14 Tagen; - 100 hPa
30.06.00	Weiter Frühling: 35 mm in 14 Tagen; - 200 hPa Unterdruck an Säulen
14.07.00	Messung TOC, LF, pH; MKW; OT; Start 'Sommer“: 0 mm; - 400 hPa
27.07.00	Weiter Sommer: 1. Einzelereignis 40 mm; -400 hPa
01.08.00	Weiter Sommer: 2. Einzelereignis 20 mm; -400 hPa
04.08.00	Weiter Sommer: 3. Einzelereignis 20 mm; -400 hPa
10.08.00	Ende Oberböden; Messung TOC, LF, pH; MKW; OT; Zerlegung der Oberbodensäulen in 3 Schichten A, B, C à 10 cm; Messung MKW; OT in den Schichten
27.07.00	Start Equilibrierung der Unterbodensäulen auf Feldkapazität
14.09.00	Messbeginn Unterböden: Beregnungswasser enthält immer worst case MKW und OT-Konzentrationen aus Oberbodensickerwasser; Bromidzugabe (3,76 g / Säule); „Winter“: 150 mm in 30 Tagen; kein Unterdruck
14.10.00	Messung TOC, LF, pH; MKW; OT; Start „Frühling“: 35 mm in 14 Tagen; - 100 hPa
30.10.00	Weiter Frühling: 35 mm in 14 Tagen; - 200 hPa Unterdruck an Säulen
12.11.00	Messung TOC, LF, pH; MKW; OT; Start 'Sommer“: 0 mm; - 400 hPa
26.11.00	Weiter Sommer: 1. Einzelereignis 40 mm; -400 hPa
03.12.00	Weiter Sommer: 2. Einzelereignis 20 mm; -400 hPa
11.12.00	Weiter Sommer: 3. Einzelereignis 20 mm; -400 hPa
20.12.00	Ende Unterböden; Messung TOC, LF, pH; MKW; OT; Zerlegung der Unterbodensäulen in 3 Schichten A, B, C à 10 cm Messung MKW; OT in den Schichten

6.1.4.4 Wasserbilanz

Die Wasserbilanz jeder Säule wurde zweifach bestimmt. Erstens wurden zunächst täglich, im späteren Verlauf des Versuchs 2 – 3-tägig die Sickerwasserproben gewogen und damit die Gesamtbilanz erstellt.

Zweitens wurde in den gleichen Intervallen die Konzentration des konservativen Tracers Bromid (Br^-) gemessen. Dieses wurde als Gesamtmenge von 3,76 g oder 47,1 mmol pro Säule direkt mit dem Flüssigschlamm appliziert. Damit kann der Stofftransport nicht-sorbierender und nichtabbaubarer Substanzen aus dem Klärschlamm und der Wassertransport gut beschrieben werden. Außerdem ist der Br^- -Durchbruch ein Maß für den Durchbruch des mit dem Nassklärschlamm applizierten Wassers (Bilanzierung des Wassers aus Klärschlamm). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden für die Auswertung die Ober- und Unterbodensäulen auf gleiche Datenzeitpunkte verschoben, obwohl die Versuche nacheinander abgelaufen sind.

6.1.4.5 Probennahme und Konservierung

Die Probennahmeterminale waren zunächst täglich und später alle 2 - 3 Tage. Die Sickerwasserproben wurden unmittelbar nach der Probennahme gewogen und die Br^- -Konzentration gemessen. Danach wurden sie mit den zuvor genommenen Proben nach Säulen getrennt in 2,5 L Glasflaschen vereinigt, die ständig bei -5°C tiefgekühlt gelagert wurden, um biologische Aktivität zu minimieren. Die Sammelproben wurden jeweils nach einer Saison („Winter“, „Frühling“, „Sommer“) dem wave-Umweltlabor zur Untersuchung der MKW und OT zur Verfügung gestellt.

Analytik

6.1.5.1 Charakterisierung der Bodenlösung

Jeweils nach einer Saison („Winter“, „Frühling“, „Sommer“) wurde den Sammelproben je Säule eine Mischprobe von 100 mL entzogen und zur Charakterisierung der Bodenlösung benutzt. Dabei wurden die Parameter gesamtorganischer Kohlenstoff (TOC), Leitfähigkeit und pH-Wert gemessen. TOC wurde unter Austreibung des anorganischen Kohlenstoffs an einem TOC/TC-Analysator der Firma DIMA gemessen. Die Leitfähigkeit und der pH-Wert wurden mit Elektroden der Firma WTW bestimmt.

6.1.5.2 Bromidmessung

Bromid (Br^-) wurde mit einer ionenselektiven Br^- -Elektrode von WTW gegen eine Platinreferenzelektrode gemessen. Die bei der Matrix der Säulenversuche erreichte Bestimmungsgrenze lag bei 0,1 mmol/L. Die Nachweisgrenze lag bei ca. 0,05 mmol/L. Wöchentlich wurde der Innenelektrolyt der Referenzelektrode gewechselt und die Kalibrierreihe erneut aufgenommen. Die gemessenen Werte wurden immer der vorhergehenden Kalibrierreihe zugeordnet und mit ihr quantifiziert.

6.1 Ergebnisse

6.2.1 Transporteigenschaften der Böden

In diesem Abschnitt wird das allgemeine Fließverhalten des Wassers in den Säulenversuchen beschrieben. Es gibt Anhaltspunkte über Besonderheiten einzelner Säulen, generelle Unterschiede zwischen verschiedenen „Jahreszeiten“ und allgemeine Gütekriterien in Bezug auf die Messgenauigkeit.

Zunächst zeigt Tabelle 48 die Wasserleitfähigkeit der Bodensäulen nahe der Sättigung. Die Leitfähigkeiten variieren um 4 Größenordnungen. Säule 4 stellt mit ihrer sehr geringen Leitfähigkeit eine Besonderheit dar. Die Variation ist in den Oberböden größer als in den Unter-

böden. Andere Regelmäßigkeiten sind nicht zu erkennen. Interessant ist, dass der sandige Boden keine höhere Leitfähigkeit aufweist als der lehmige Boden. Wie aus Abbildung 31 und Abbildung 32 ersichtlich, hat auf dem Standort Oberndorf die Sekundärstruktur einen wesentlichen Anteil am Stofftransport.

Tabelle 48: Wasserleitfähigkeit der Bodensäulen bei Feldkapazität mit Überstau

Nr.	Standort	Tiefe [cm]	Behandlung	Leitfähigkeit [mm/h]
1	Oberndorf	0 - 30	Mit KS	12
4	Oberndorf	0 - 30	Mit KS	<1
5	Oberndorf	0 - 30	Ohne KS	446
3	Oberndorf	30 - 60	Oberbodenlösung	54
9	Oberndorf	30 - 60	Oberbodenlösung	318
11	Oberndorf	30 - 60	Oberbodenlösung	393
8	Forchheim	0 - 30	Mit KS	338
12	Forchheim	0 - 30	Mit KS	71
2	Forchheim	0 - 30	Ohne KS	15
7	Forchheim	30 - 60	Mit KS	130
6	Forchheim	30 - 60	Oberbodenlösung	259
10	Forchheim	30 - 60	Oberbodenlösung	157

In den Abbildung 33) – 35(I) sind die Wiederfindungen des zugegebenen Br⁻-Tracers im Sickerwasser dargestellt. Sie zeigen, dass das Br⁻ mit Ausnahme einer Oberbodensäule vollständig ausgewaschen wurde. Der Standardfehler liegt zwischen 2 und max. 14% bei einem Gesamtmittelwert (ohne die Säule 4 mit 46%) von 101%. Damit kann von einer sehr guten Genauigkeit der Br⁻-Messungen und Sickerwasserprobennahmen ausgegangen werden, weil sowohl Br⁻-Konzentration als auch Sickerwassermenge in die Berechnung einfließen.

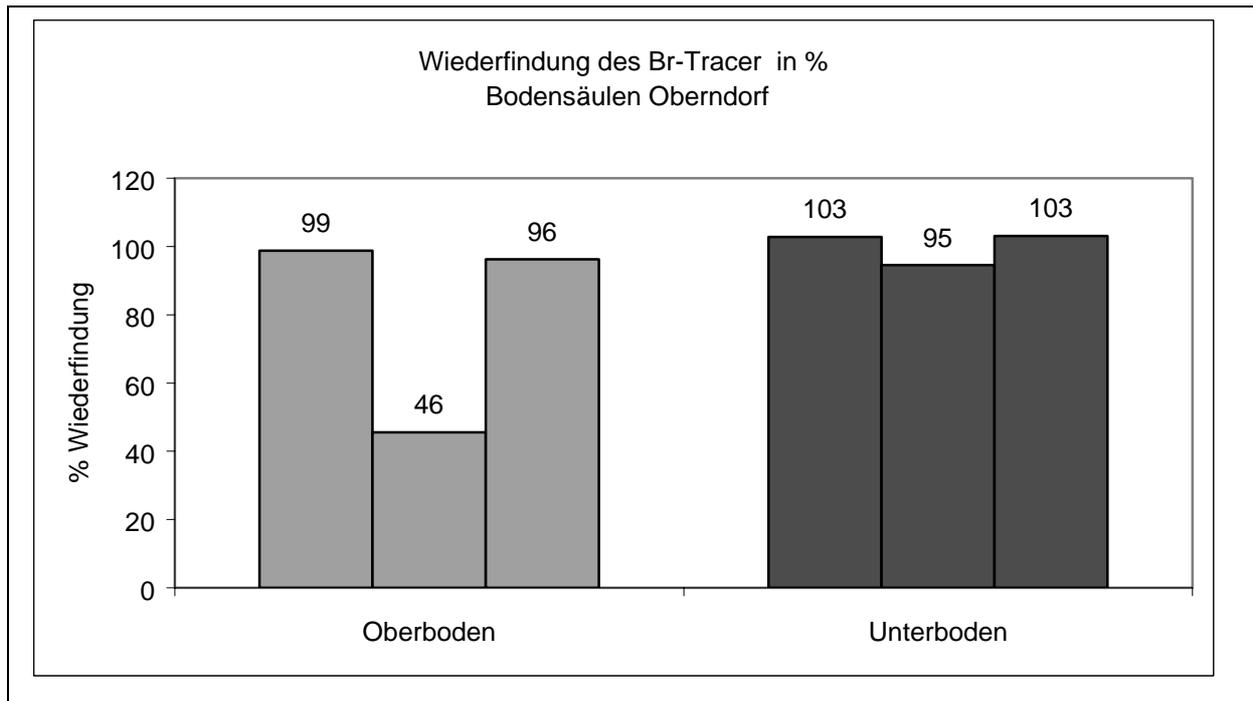


Abbildung 33: Wiederfindung des Br⁻-Tracers in den Bodensäulen des Standorts Oberndorf

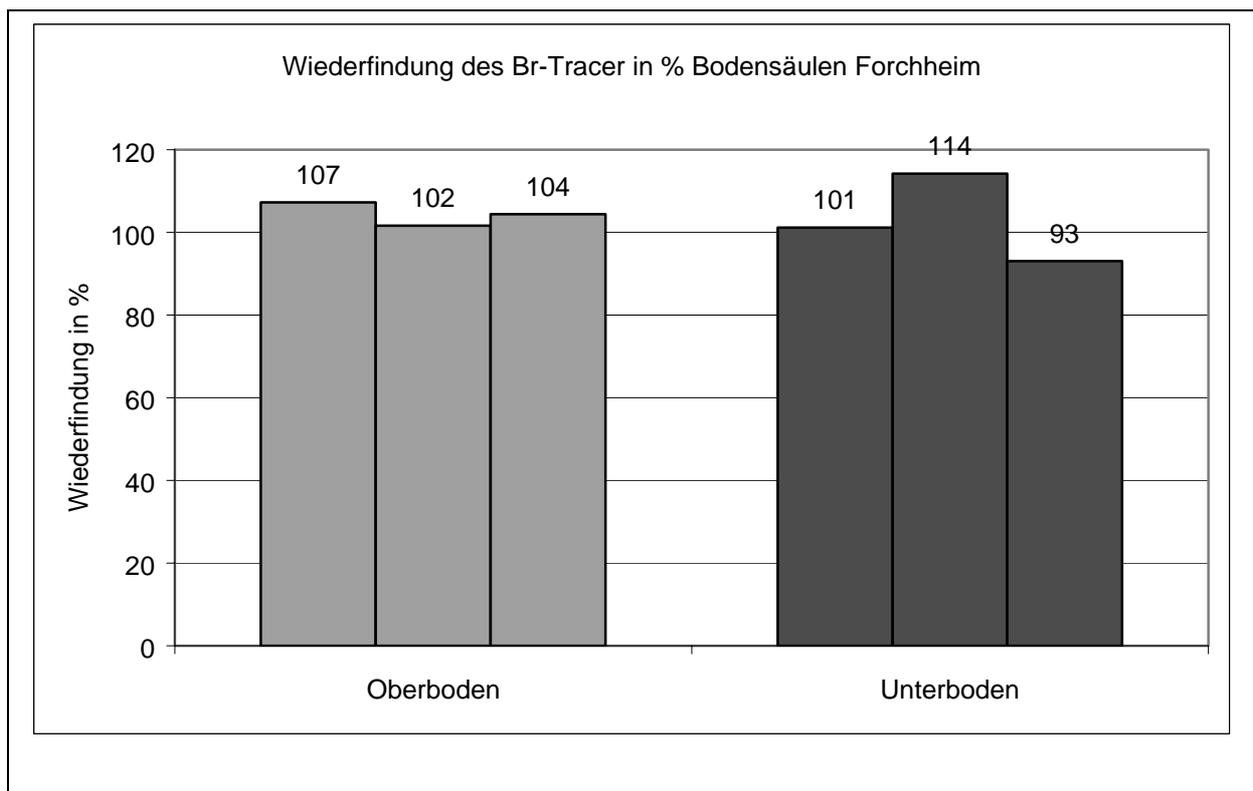
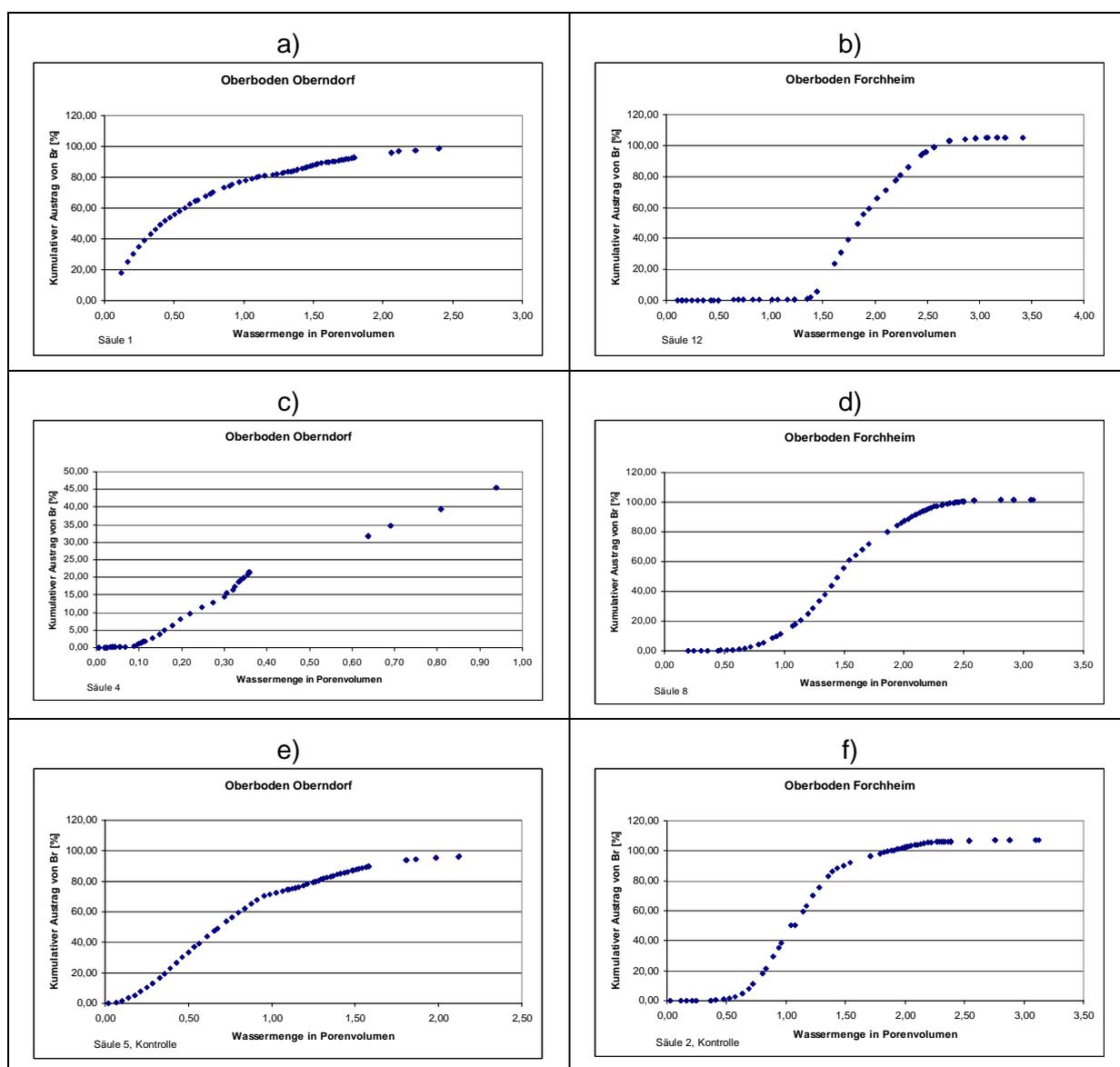


Abbildung 34: Wiederfindung des Br⁻-Tracers in den Bodensäulen des Standorts Forchheim

Die Abbildung 35 a)-l) zeigen den kumulativen zeitlichen Verlauf der Br⁻- und Sickerwassermengen getrennt für die Ober- und Unterbodensäulen der beiden Standorte. Abbildung 35 c)

zeigt den Grund für die schlechte Tracerbilanz in einer Säule. Dieser Oberboden hat unabhängig von der Saugspannung eine sehr geringe Wasserleitfähigkeit, die deutlich unter der Beregnungsrate lag. Daher wurde diese Bodensäule *nicht* mit der normalen Rate beregnet, sondern bis zum Ende des „Frühjahrs“ im Überstau gehalten. Sie erhielt insgesamt nur ca. 4 L (~ 130 mm) statt der vorgesehenen 9,4 L (~ 300 mm). Aus der geringen Leitfähigkeit kann auf einen hohen Anteil von Totporen und Kleinstporen geschlossen werden, in denen auch ein Teil der Br⁻-Tracermenge verblieb und offensichtlich nicht mehr ausgewaschen wurde. Die geringe Wiederfindung beruht also auf einer unvollständigen Auswaschung. Unter Feldbedingungen würden Niederschläge sich auf dieser Fläche aufstauen und bei genügendem Überstau auf benachbarte Stücke abfließen, die besser leiten.



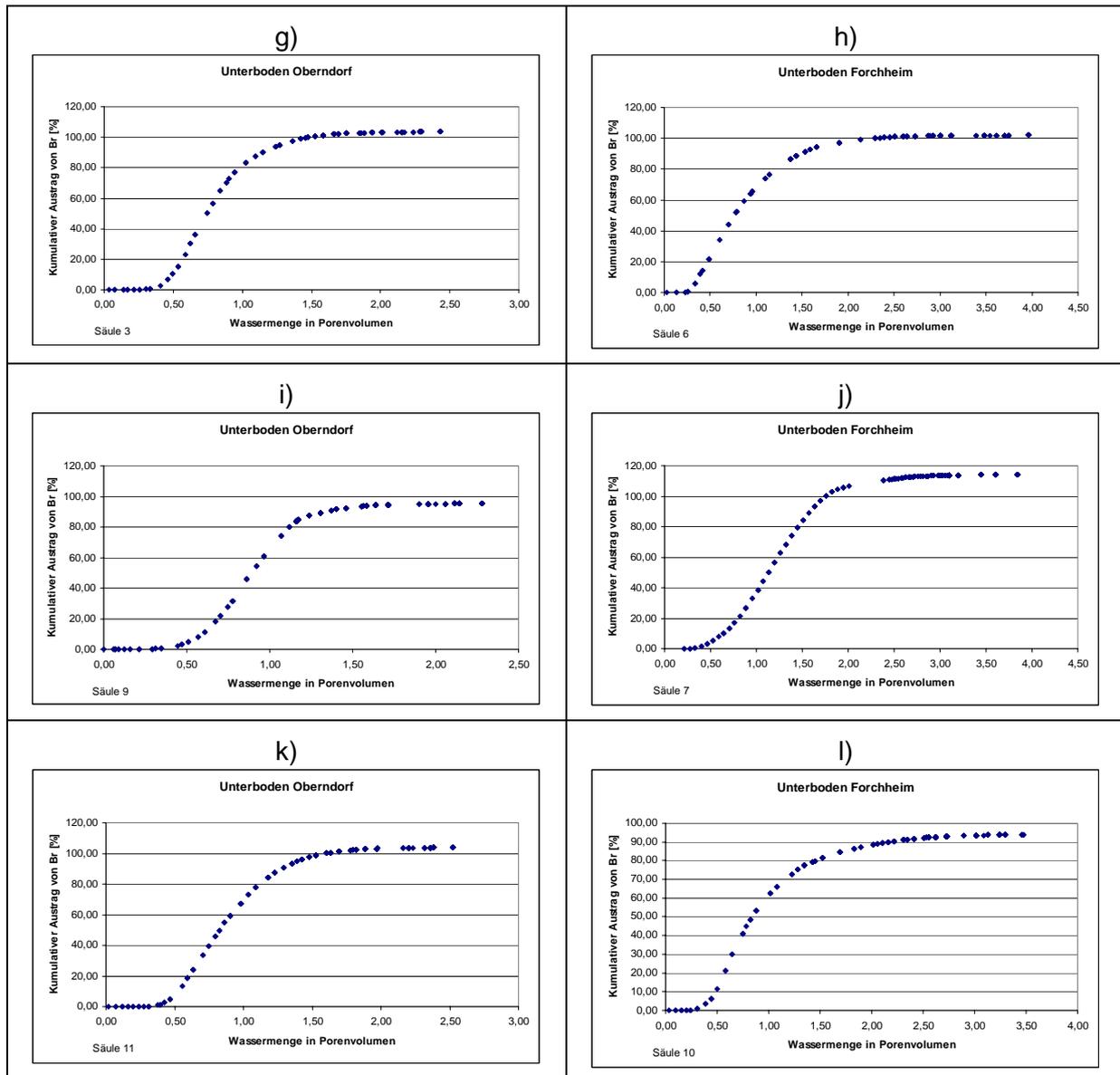


Abbildung 35 a-l): Zeitlicher Verlauf der Sickerwassermenge und des Br⁻-Traceraustrags (kumulativ)

Anhand des Tracerdurchbruchs können auch die Oberböden der beiden Standorte bezüglich ihrer Transportgeschwindigkeit beurteilt werden.

Die beiden besser leitenden Oberbodensäulen aus Oberndorf (Abbildung 35 a), e)) haben einen höheren Anteil an schnell leitenden Poren bei Feldkapazität (FK). Nach einem Tag und 320 mL Nettosickerung (0,08 Porenvolumen (PV) bei FK) waren bereits 17% des gesamten Tracers in der beschlammten Säule durchgebrochen. Der Nassschlamm entsprach einer Wassergabe von etwa 600 mL, in denen der Tracer gelöst war. Es lässt sich berechnen, dass 32% des binnen eines Tages versickerten Wassers direkt von der Klärschlammgabe rühren. In der unbeschlammten Oberndorfer Bodensäule (Abbildung 35 e) sind bei 0,5 PV,

also dem Austausch des halben Wasservorrats in der Säule, bereits 27% des Tracers von der Oberfläche an den unteren Rand der Säule gelangt.

Die am schlechtesten leitende Säule 4 (Abbildung 35 c)) hatte ebenfalls schon nach 24 h in der ersten aufgefangenen Bodenlösung Br⁻-Tracer, der allerdings nur 0,016% der Gesamttracermenge entsprach.

Demgegenüber wurden in den 3 Forchheimer Oberbodensäulen (Abbildung 35 b),d),f)) erst 0,2 – 1,8% des Tracers bei 0,5 PV Austausch ausgewaschen. Selbst bei Austausch des ganzen Porenwassers (1 PV) kommen bei den beschlammten Säulen nur 0,5 bzw. 13,8% des Tracers an, bei der unbeschlammten immerhin 39%.

Bei den Unterbodensäulen (Abbildung 35 g) – l)) unterscheiden sich die beiden Standorte nicht deutlich. Bei einem PV sind in allen Säulen zwischen 60 - 80% des Tracers durchgebrochen, bei 0,5 PV sind es zwischen 5 und 15% und bei 0,1 PV 0%.

6.2.2 Bodenlösung

Die Leitparameter Total Organic Carbon (TOC); Leitfähigkeit (LF) und pH-Wert der Sickerwasserproben wurden jeweils zum Ende der Beregnungsregime Winter, Frühjahr, Sommer genommen (Tabelle 49).

Tabelle 49: Leitparameter der Sickerwasserproben (TOC, pH, LF) nach jeder „Jahreszeit“

Nr.	Standort	Tiefe [cm]	Behandlung	pH [0,01 M CaCl ₂]			Leitfähigkeit [mS/cm ³]			TOC (Total Organic Carbon) [mg/L]		
				Winter	Frühling	Sommer	Winter	Frühling	Sommer	Winter	Frühling	Sommer
1	Oberndorf	0 - 30	Klärschlamm	7,1	7,0	7,2	3,2	2,0	2,8	17,1	22,2	14,0
4	Oberndorf	0 - 30	Klärschlamm	7,8	7,2	7,7	2,0	2,2	3,4		24,0	32,0
5	Oberndorf	0 - 30	Kontrolle	7,1	7,3	7,6	3,1	1,8	3,0	29,0	18,6	14,2
8	Forchheim	0 - 30	Klärschlamm	6,8	6,8	6,9	3,0	2,3	3,9	29,4	13,1	15,7
12	Forchheim	0 - 30	Klärschlamm	6,3	5,7	6,1	4,4	1,4	3,3	25,3	9,3	8,7
2	Forchheim	0 - 30	Kontrolle	6,3	7,1	6,6	3,4	1,9	3,2	22,8	16,3	15,8
3	Oberndorf	30 - 60	Oberbodenlsg.	6,5	6,5	6,9	3,8	1,6	1,5	30,0	28,1	24,5
9	Oberndorf	30 - 60	Oberbodenlsg.	6,7	6,5	6,7	3,8	1,5	1,4	10,4	6,7	27,2
11	Oberndorf	30 - 60	Oberbodenlsg.	6,6	6,7	6,7	3,7	1,6	1,5	13,2	8,5	35,4
6	Forchheim	30 - 60	Oberbodenlsg.	6,5	5,9	6,3	3,7	1,5	1,2	13,2	25,0	45,4
7	Forchheim	30 - 60	Klärschlamm	6,6	6,9	7,1	3,2	2,8	3,2	11,0	8,6	6,8
10	Forchheim	30 - 60	Oberbodenlsg.	6,4	5,8	6,1	3,8	1,5	1,2	33,5	33,2	71,8

Das Sickerwasser der Oberndorfer Oberböden hatte pH-Werte ≥ 7 . Alle anderen Sickerwässer hatten ein pH zwischen 6 und 7. Die Leitfähigkeit sank durch die Beregnung mit elektrolytärmerem Wasser vom Winter zum Frühjahr zunächst von 3 - 4 mS auf 1,5 - 2,5 mS ab. Sie stagnierte im Sommer gegenüber dem Frühjahr in den Unterböden. In den Oberböden stieg sie nach der Trockenperiode noch einmal auf 3 - 4 mS an, was auf die Freisetzung von Elektrolyten aus abgestorbenen Bodenmikroorganismen schließen lässt.

Die TOC Werte lagen zunächst unabhängig von der Beschlämmung in den Oberböden zwischen 17 und 30 mg/L in den Unterböden zwischen 10 und 30 mg/L. In den Unterböden stieg die TOC-Konzentration mit 2 Ausnahmen bis Ende Sommer im Sickerwasser auf Werte von 25 - 71 mg/L an.

Allgemein konnten keine deutlichen Tendenzen erkannt werden, die die Standorte im Verlauf des Versuchs differenziert hätten. Genauso wenig unterschieden sich die beschlammten Böden von den unbeschlammten. Demgegenüber unterschieden sich Ober- und Unterböden im Verlauf der Leitfähigkeit und des TOC-Gehalts.

6.2.3 Zinnorganika und Mineralölkohlenwasserstoffe

Die Zinnorganika (OT) und Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) wurden nach den jeweiligen Jahreszeiten im Sickerwasser sowie am Ende der Versuche in den in drei Schichten à 10 cm zerlegten Böden aus den Bodensäulen gemessen.

Tabelle 50 gibt alle Fälle wieder, in denen MKW oder OT nachgewiesen werden konnten. Dabei zeigt sich, dass die nachgewiesenen Mengen immer nur knapp über der Bestimmungsgrenze liegen. Nur in 2 Unterböden wurde je ein OT nachgewiesen. Einer dieser Unterböden war versuchsweise direkt mit Klärschlamm beaufschlagt. In keinem Unterboden fand ein Durchbruch von MKW oder OT statt.

In keinem Forchheimer Oberboden konnten MKW oder OT nachgewiesen werden. Dennoch fand in 2 Forchheimer Oberbodensäulen ein Durchbruch mit dem Sickerwasser statt. Davon ist allerdings eine Säule eine Kontrolle. Bei der beschlammten Säule findet der einzige Durchbruch außerhalb des „Winters“ statt.

Bei den Oberndorfer Oberböden findet Durchbruch nur in Säule 4 statt, die im Zusammenhang mit ihrer sehr geringen Leitfähigkeit und dem unvollständigen Durchbruch des Br⁻-Tracers schon in Kapitel 6.2.1 hervorgehoben wurde. Gehalte von Einzelsubstanzen lassen sich in beiden beschlammten Säulen nachweisen.

TeBT konnte in keiner einzigen Probe nachgewiesen werden. In den mittleren Bodenschichten wurden nie MKW oder OT gefunden.

Tabelle 50: Nachgewiesene MKW oder OT in Proben der Säulenversuche (Boden und Sickerwasser)

Nr.	Standort	Tiefe [cm]	Behandlung	Probe	Stoff	Menge [µg/L]
2	Forchheim	0 - 30	Kontrolle	Winter	TBT	0,013
4	Oberndorf	0 - 30	Klärschlamm	Winter	TBT	0,062
4	Oberndorf	0 - 30	Klärschlamm	Winter	DBT	0,019
4	Oberndorf	0 - 30	Klärschlamm	Winter	MBT	0,010
4	Oberndorf	0 - 30	Klärschlamm	Winter	MOT	0,019
8	Forchheim	0 - 30	Klärschlamm	Winter	TBT	0,018
8	Forchheim	0 - 30	Klärschlamm	Frühjahr	MBT	0,012
						[mg/kg] (Boden)
1	Oberndorf	0 - 10	Klärschlamm	Boden	MKW	66
						[µg/kg] (Boden)
1	Oberndorf	20 - 30	Klärschlamm	Boden	MOT	1,5
4	Oberndorf	0 - 10	Klärschlamm	Boden	MBT	1,2
7	Forchheim	50 - 60	Klärschlamm	Boden	MBT	1,0
10	Forchheim	30 - 40	Oberbodenlsg.	Boden	TBT	1,3

Bestimmungsgrenzen: OT: 0,01 µg/L (Lösung); 1 µg/kg (Boden); MKW: 50 mg/kg (Boden)

Für TeBT, MKW und MOT können keine Aussagen über Restgehalte im Boden gemacht werden, weil die Empfindlichkeit des analytischen Nachweisverfahrens bei diesen sehr geringen Eintragsmengen zu gering war.

6.3 Diskussion und Bewertung

Die Säulenversuche ermöglichen es, den Stofftransport sorbierender und nicht sorbierender Substanzen unter gut bekannten Randbedingungen zu verfolgen. Dabei kann die Durchbruchkurve nicht-sorbierender, konservativer Tracer (Br^-) nach Roth & Jury (1993) direkt als Maß für das Fließfeld des Wassers genommen werden. Abweichungen der Durchbruchkurve von OT und MKW im Sickerwasser können dann direkt Sorption und Abbau zugerechnet werden.

Es wurden zwei von Chemismus, Struktur und Textur sehr unterschiedliche Böden für das Experiment gewählt. Um Unterschiede noch schärfer herauszuarbeiten, wurde nach humosem Ober- und mineralischem Unterboden getrennt. Unterschiede im Transport-, Abbau- und Sorptionsverhalten, wie sie sich aus den Unterschieden im Humusgehalt, der Mineralogie und des Porensystems zwischen Ober- und Unterböden ergeben, fanden z. B. Bunte et al. (1991) und Nordmeyer & Pestemer (1995).

In den Oberbodensäulen erfolgte ein Durchbruch von OT mit dem Sickerwasser in 3 von 6 Säulen. Dabei wurde in einem Fall in einer Kontrollsäule TBT knapp über der Nachweisgrenze gefunden. Die Ergebnisse der beschlammten Säulen sind in Abbildung 36 in Prozent von der gesamten Applikationsmenge dargestellt.

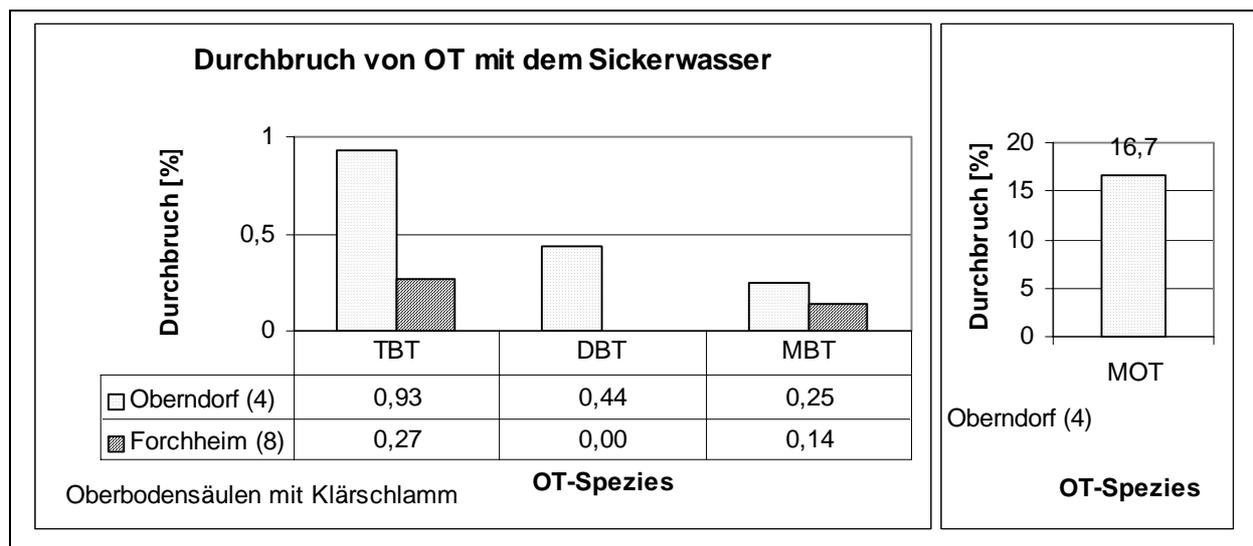


Abbildung 36: Anteil der mit dem Sickerwasser im Säulenversuch ausgewaschenen OT

Die in Kapitel 2 dargestellten Stoffeigenschaften legen nahe, dass MBT am stärksten auswaschungsgefährdet ist, weil der Austauschkoeffizient (K_d , siehe Tabelle 6) zwischen Festphase und Wasser in Anwesenheit von organischer Substanz kleiner als der von TBT und DBT ist. Für MOT liegen keine vergleichbaren Stoffdaten vor. Aus der Struktur kann jedoch aufgrund der längeren Alkylkette auf eine höhere Hydrophobizität als bei MBT und eine höhere Ladungszahl des dissoziierten Moleküls als bei DBT und MBT geschlossen werden. Daraus kann mit Vorsicht geschlossen werden, dass es durch hydrophobe Sorption, Komplexbildung und / oder Ionenaustausch eher besser an der Bodenfestphase oder Kolloiden gebunden wird als MBT, DBT und TBT.

Die hohe prozentuale Auswaschung von MOT sowie die geringe Auswaschung von MBT lassen daher auf Folgendes schließen: Entweder spielt kolloidaler Kotransport eine Rolle. Dabei werden keine im Wasser gelösten, sondern auf kleinsten Teilchen sorbierte OT im Boden transportiert oder die chemischen Eigenschaften der Stoffe spielen gar keine wesentliche Rolle, sondern die zufällige, inhomogene Anfangsverteilung und die Nähe zu bevorzugten Transportwegen ist entscheidend. Da die TOC-Werte aus Tabelle 49 keinen eindeutigen Hinweis auf Unterschiede zwischen den Säulen in Bezug auf den Kotransport liefern, werden im weiteren die Transporteigenschaften der Böden und ihr Beitrag zum Stofftransport diskutiert.

Die Ergebnisse der Versuche zu den Transporteigenschaften belegen, dass auch eng beieinander entnommene Bodensäulen nicht als Wiederholungen des als standortskundlich „gleichen“ Bodens angesehen werden können, sondern als Individuen in Hinblick auf die Transporteigenschaften gesehen werden müssen. Sowohl die höchste als auch die geringste Wasserleitfähigkeit (LF) findet sich bei den Oberböden des Standorts Oberndorf (Tabelle 48). Auch bei den anderen Bodensäulengruppen variiert die Wasserleitfähigkeit um den Faktor 2 bis 20. Offensichtlich ist die Sekundärstruktur der Böden (Risse, Bioporen, Aggregation) viel wesentlicher für den Stofftransport als die Primärstruktur, die noch relativ gut direkt aus der Textur abgeleitet werden kann.

Fließfeldvariationen auf engstem Raum sind gut bekannt (z.B. Elabd et al. 1986). Die Autoren finden im Gegensatz zu den meisten anderen Studien auch einen guten Zusammenhang zwischen den *mittleren* Sorptionskoeffizienten (K_d) aus Säulen- und Batchversuchen. Jedoch gab es keinen Zusammenhang zwischen den einzelnen gepaarten K_D -Werten der Säulen- und Batchproben, die direkt benachbart genommen wurden, sowie zwischen den C_{org} -Gehalten und den K_D -Werten.

Dieser Befund wird durch den Blick auf die Br^- -Durchbruchskurven (Abbildung 35 a)-l)) unterstützt. In Abbildung 35 a), in Säule 1, erfolgt der Tracerdurchbruch am schnellsten, obwohl sie laut Tabelle 49 die geringste LF nach Säule 4 hat. Die LF reicht aber aus, um das Beregnungswasser vollständig zu infiltrieren. Vergewenwärtigt man sich die LF als durchflossenen Flächenanteil einer Bodensäule, wird klar, dass geringe LF einhergeht mit einem geringen aktiven Flächenanteil der Säule. Je größer der „passive“ Anteil der Säule, um so größer ist auch die Chance, dass neu zugegebenes Wasser (hier mit Tracer versetzt) schnell den aktiv am Transport beteiligten Teil passiert und schneller durch die Gesamtsäule durchbricht. Es handelt sich also um einen Konzentrationseffekt. Je geringer die LF der Gesamtfläche, umso größer ist der Zustrom zu den besser leitenden Flächenanteilen (Transportaktives Porensystem).

Auf die Spitze getrieben bedeutet dies, dass gemessen am Gesamtwasservorrat Boden + Beregnung, der Boden die stärkste Neigung zu schnellem Durchbruch hat, der die wenigsten leitenden Poren hat. Im Versuch ist dies Säule 4 mit der mit Abstand geringsten LF, in der aber schon bei der ersten Messung Br^- nachgewiesen werden konnte. Genau diese Säule zeigte auch den Durchbruch der meisten Einzelsubstanzen. Es wird also vermutet, dass in diesem Fall einige wenige schnell leitende Poren entscheidend für den gesamten Stofftransport verantwortlich sind, und in diesen entweder die Sorptionskapazität begrenzt oder die Kontaktzeit mit der Festphase kurz ist für eine effektive Filterung der Schadstoffe.

Einschränkend ist zu sagen, dass auch andere Faktoren den Durchbruch in dieser Säule begünstigt haben könnten. Der ständige Überstau hat sicherlich zeitweise oder länger zu anaeroben Bedingungen im Boden geführt, die einen biologischen Abbau der MKW und OT stark verlangsamen. Auch könnten sich die Sorptionseigenschaften des Bodens durch Reduktion eines Teils der Fe-Verbindungen oder Freisetzung organischen Kohlenstoffs als Kotransporter verändert haben.

Des weiteren ist anzumerken, dass auch in Böden mit hoher Leitfähigkeit dann Tracer und sorbierende Stoffe schnell durchbrechen können, wenn die hohe LF durch wenige, große Poren erreicht wird.

Lennartz (1999) untersuchte die Durchbruchskurven von Bromid und den PSM Isoproturon (K_{ow} 320) und Terbutylazin (K_{ow} 1.000) an 99 kleinen ($r = 3$ cm, $l = 10$ cm), ungestört im Feld genommenen Bodensäulen. Dabei stellte er in knapp 10% eindeutig bevorzugte Fließwege fest. Im Rest der Säulen kann der PSM-Durchbruch gut mit einem klassischen Konvektions-Dispersions-Modell beschrieben werden. Die Haupteinflussgröße bei diesen klassisch zu

beschreibenden Säulen ist die Textur, während C_{org} eine untergeordnete Rolle spielt. Daraus wird gefolgert, dass noch vor den Sorptionseigenschaften das effektive Fließfeld für den Transport von Bedeutung ist.

In einem anderen Experiment mit je 24 Säulen von 2 Standorten mit unterschiedlicher Textur und C-Gehalt zeigten Kamra et al. (2001), dass eine bzw. 4 Säulen für 11 bzw. 58% des Pestiziddurchbruchs (Isoproturon, Atrazin, beide $K_{ow} \sim 320$) verantwortlich waren und 80% der Standardabweichung verursachten. Aufgrund der Modellierung wird von den Autoren angenommen, dass bei den Säulen mit präferentiell Fluss 25 bis 50 (72)% des Wassers immobil waren, während in den Säulen ohne präferentiellen Fluss nur max. 12% nicht am Transport beteiligt waren.

Andere in dieser Studie untersuchte Faktoren wie Chemismus der Bodenlösung, Anlegen von Saugspannung, Austrocknung und Wiederbefeuchtung führten in dieser Untersuchung nicht zu einer (erneuten) Auswaschung von MKW oder OT.

Diese Faktoren wurden in den Versuch mit aufgenommen, weil sie in Studien an PSM mit sehr unterschiedlichen physiko-chemischen Eigenschaften wesentliche Einflussgrößen waren (Übersicht bei Flury, 1996).

So zeigten z.B. Williams et al. (2000) mit Durchbruchversuchen mit dem PSM Napropamid ($K_{ow} 2.500$) an homogenisierten, gepackten Bodensäulen, dass der Kotransport von diesem PSM an DOC > 500 Dalton zwischen 17 und 56% betrug. Dazu wurde zeitlich aufgelöst das Sickerwasser aufgefangen und in Dialyseschläuche überführt. Ein weiteres Ergebnis war, dass die ersten 2 mm Sickerwasser die höchsten DOC- und PSM-Konzentrationen enthielt. Daher kann DOC ein wesentlicher Kofaktor des schnellen Nicht-GGW-Transports hydrophober Substanzen sein.

Die gleiche Gruppe (Nelson et al., 2000b) fand in anderen Säulenversuchen, dass nur <6% des PSM kotransportiert wurden. In dieser Studie konnte jedoch belegt werden, dass die PSM-DOC-Komplexe sich quasi wie inerte Stoffe verhielten und eine Verdoppelung der Säulenlänge nur zu einem um 20% verminderten PSM-Durchbruch führte. Auch Addition von Klärschlamm vor Versuchsbeginn ergab keinen wesentlichen Unterschied der PSM-Auswaschung. Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse (Nelson et al., 2000a), dass mit Trocknung und Wiederbefeuchtung mehr DOC und PSM aus den Säulen ausgewaschen werden als unter ständig feuchten Verhältnissen.

Die Ergebnisse von Kaiser et al. (2001) bestätigen, dass aus getrockneten Böden mehr DOC freigesetzt wird als aus feuchten, feldfrischen Böden. Dabei verändert sich die Steigung der Sorptionsisotherme nicht, was als Hinweis auf gleiche „Qualität“ des DOC gewertet werden kann.

In den Unterböden war ein eventuell vorhandener Durchbruch nur schwer nachweisbar, weil selbst die „worst case“ Bodenlösung aus den Ergebnissen der Oberbodensickerwässer nur knapp über der analytischen Nachweisgrenze lag, und deshalb erhebliche Mengen (>5 - 80%) der noch in der Lösung enthaltenen Stoffe hätten durchbrechen müssen. Andererseits hatten sich die Oberböden insgesamt schon als sehr effektive Filter gezeigt und mehr als 99% der ursprünglichen Belastung zurückgehalten. In den Säulen 4 (Oberndorf) und 8 (Forchheim) brachen zwischen 0,14 und 0,93% der mit Klärschlamm applizierten Menge an TBT, MBT und DBT durch. Nur MOT zeigte mit 16,7% in Säule 8 einen deutlich höheren Durchbruchanteil, jedoch bei einer um Faktor 50 geringeren Ausgangsmenge. Da die Filterfunktion des Bodenkörpers als Ganzes untersucht werden sollte, wurde von dem ursprünglichen Konzept nicht abgewichen.

Die Messung der Böden nach Ende der Säulenversuche ergab ebenfalls eine >99%ige Reduktion der Ausgangsbelastung für die OT mit den höchsten Ausgangsbelastungswerten (MBT, DBT, TBT, Tabelle 50). Ob die hier nicht untersuchten Abbauprodukte weniger bedenklich sind als die Ausgangssubstanzen bleibt offen. Ein Versuch, gebundene Rückstände durch Austrocknung und Wiederbefeuchtung („Sommer“) zu aktivieren, brachte keinen Erfolg.

Offen muss die Frage bleiben, ob unter anderen Anfangs- und Randbedingungen größere Stoffmengen durchgebrochen wären. Interessant wäre z.B. die direkte Applikation von Klärschlamm auf zuvor ausgetrockneten Boden. Diese Konstellation ist praxisrelevant, weil nicht nur im Frühjahr, sondern auch im Herbst Klärschlamm in der Landwirtschaft eingesetzt wird.

Die Auswaschung von gesichert nachweisbaren OT im vorliegenden Versuch betrug 0,14 – 0,93 %. Die gemessenen Konzentrationen von <0,01 - 0,06 µg/L betragen 10 – 60 % des für PSM-Einzelsubstanzen zulässigen Grenzwertes im Trinkwasser, die als in etwa ähnlich gesundheitsbedenklich eingestuft werden können wie die OT. Eine MKW-Auswaschung konnte nicht nachgewiesen werden. Auch die im Boden verbleibenden Residuen lagen unter den Versuchsbedingungen nur knapp über der Bestimmungsgrenze. Entscheidender Faktor für den Stofftransport scheint zu sein, dass nur ein geringer Teil des Porensystems den größten Teil des Wasserflusses ableitet. Dies konnte für Bromid als konservativen Tracer gezeigt werden und lässt sich anhand des OT-Durchbruchs in einer Säule mit sehr geringer LF erklären.

7 Feldversuche

In einem Review zum Verhalten von PSM (Flury, 1996) werden die grundsätzlichen Probleme bei der Messung, Modellierung und Bewertung des Transports organischer Stoffe dargestellt. Danach gibt es einen schlechten Zusammenhang zwischen Feld- und Laborexperimenten. Auch Modellierungen seien ungeeignet zur Evaluation des Transports von PSM im Feld. Vollständige Massenbilanzen selbst konservativer Tracer wurden unter Feldbedingungen nicht erreicht. Die Textur oder andere Bodeneigenschaften, auch in Kombination, waren nur im Einzelfall gute Indikatoren für das Verhalten von PSM. Wegen der mannigfachen Interaktionen können reale Risiken für sorbierende und abbaubare Stoffe daher zur Zeit nur beobachtet und nicht vorhergesagt werden.

In den Feldversuchen sollte der Verbleib von MKW und OT unter Praxisbedingungen untersucht werden. Dabei war die Verteilung zwischen Aufnahme in die Pflanze, Verbleib im Boden und Transport mit dem Wasser zu erfassen.

Dazu wurden auf einer sandigen Braunerde bei Forchheim und einer schluffig-lehmigen Parabraunerde bei Oberndorf Versuchspartellen angelegt, auf deren eine Hälfte Klärschlamm (5 t/ha TS) ausgebracht wurde, während die andere als Kontrolle diente. Auf dem gesamten Versuchsfeld wurden Karotten gesät und bis zur Ernte kultiviert.

Die Auswaschung wurde mit SIA (Selektiv und Integrativ Akkumulierenden)-Systemen gemessen. Der Verbleib im Boden wurde durch 4 Probennahmen im Verlauf des Versuchs verfolgt. Die Pflanzenaufnahme wurde nach der Ernte einmalig an je einer Stichprobe der Karotten getrennt nach Kraut und Mohrrübe untersucht.

7.1 Material und Methoden

7.1.1 Stoffe

Aus den in den Klärschlämmen untersuchten Substanzklassen wurden nur die OT und MKW in den Feldversuchen gemessen. Ihre Eigenschaften und ihr Verhalten im Boden werden in Kapitel 2 eingehend beschrieben.

Es wurde der gleiche stark mit OT und mittelstark mit MKW belasteter Klärschlamm wie für die Säulenversuche verwendet. Dieser wurde mit der maximal erlaubten Menge von 5 t/ha Trockensubstanz auf den Versuchspartellen der Standorte Forchheim und Rottenburg mit einem Druckfass mit Prallteller möglichst gleichmäßig ausgebracht und nach einem Tag mit dem Grubber (Oberndorf) bzw. mit der Kreiselegge (Forchheim) eingearbeitet. Die Stoffe wurden wie bei den Säulenversuchen nicht künstlich zugesetzt oder aufgestockt.

7.1.2 Standorte

Die Versuchspartelle im Rottenburger Stadtteil Oberndorf, Kreis Tübingen, liegt in 440 m ü. NN auf der Verflachung eines gestreckten, NO-exponierten Hanges und hat eine Neigung von $<1^\circ$. Es handelt sich um eine seit langem ackerbaulich (Getreide, Raps, Kartoffel) genutzte Fläche. Die Jahresmitteltemperatur liegt bei 8°C und der Niederschlag bei ca. 750 mm. Geologisch handelt es sich um eine Lösslehmüberdeckung $>1\text{m}$ über mittlerem Keuper.

Die Versuchspartelle bei Forchheim nahe Karlsruhe liegt in 116 m ü. NN auf einer flachen Rheintalerrasse. Der Standort wird seit langem von der Landesversuchsanstalt für Schweinezucht zum Futterbau (v.a. Mais) genutzt. Die Jahresmitteltemperatur liegt bei $9,5^\circ\text{C}$ und der Niederschlag bei ca. 650 mm. Geologisch handelt es sich um ein mächtiges quartäres Alluvium aus vorwiegend sandigen und kiesigen Wechsellagen.

7.1.3 Böden

An beiden Standorten wurden den Böden horizontweise Misch- und Stechzylinderproben entnommen. Die Bodenproben wurden getrocknet, kleiner 2 mm gesiebt und auf bodenkundliche Standardparameter untersucht (Tabelle 51, Tabelle 52). Dabei wurde nach den Hausvorschriften des Instituts für Bodenkunde der Universität Hohenheim und den Vorschriften aus Schlichting et al. (1995) vorgegangen.

Tabelle 51: Bodenkenndaten Parabraunerde; Standort Oberndorf

Oberndorf Horizonte [cm]	Dichte [g/cm³]	PV [%]	nFK [%]	C [%]	N [%]	C/N
Ap 0 - 30	1,38	47	21	1,80	0,166	11
Bt 30 - 55	1,44	45	19	0,73	0,068	11
Cv 55 - 100+	1,46	44	19	0,68	0,050	14
	Fed [mg/g]	Feo [mg/g]	Feo/Fed	Sand [%]	Schluff [%]	Ton [%]
Ap 0 - 30	11,74	1,97	0,17	4	65	31
Bt 30 - 55	11,18	1,75	0,16	4	80	18
Cv 55 - 100+	9,89	1,07	0,11	5	77	16
	KAK [mmolc/kg]	K [g/kg]	Ca [g/kg]	Mg [g/kg]	Carbonat [%]	PH (CaCl₂ 0,01M)
Ap 0 - 30	243	0,47	6,10	0,25	10	7,3
Bt 30 - 55	196	0,10	7,20	0,23	9	7,1
Cv 55 - 100+	189	0,08	7,38	0,25	19	7,2

Tabelle 52: **Bodenkenndaten Braunerde, Standort Forchheim**

Forchheim Horizonte [cm]	Dichte [g/cm³]	PV [%]	nFK [%]	C [%]	N [%]	C/N
Ap 0 - 33	1,47	43	23	0,79	0,061	13
Bv 33 - 46	1,66	36	16	0,09	0,006	15
LC 46 - 100+	1,56	40	20	0,04	0,003	12
	Fed [mg/g]	Feo [mg/g]	Feo/Fed	Sand [%]	Schluff [%]	Ton [%]
Ap 0 - 33	3,39	1,28	0,38	68	25	7
Bv 33 - 46	2,93	0,67	0,23	79	16	5
IC 46 - 100+	3,66	0,68	0,19	88	6	6
	KAK [mmolc/kg]	K [g/kg]	Ca [g/kg]	Mg [g/kg]	Carbonat [%]	PH (CaCl₂ 0,01M)
Ap 0 - 33	48	0,21	1,97	0,04	0,0	5,1
Bv 33 - 46	14	0,18	1,75	0,03	0,0	5,5
IC 46 - 100+	22	0,24	1,75	0,05	0,0	5,4

Abkürzungen der Horizonte in Tab. 51 und 52 laut Bodenkundliche Kartieranleitung (1994).

KAK: Kationenaustauschkapazität

PV: Porenvolumen

nFK: nutzbare Feldkapazität

Fed: Dithionit-lösliches (kristallines) Eisen

Feo: Oxalat-lösliches (amorphes) Eisen

7.1.4 Pflanzen

Es wurden Karottensamen (*Daucus carota* ssp. *sativus*) der Sorte Nantaise von der Saatgut-firma Hild bestellt. Dabei handelt es sich um eine schnellwüchsige, robuste Sorte mit einer Kulturzeit von ca. 3 Monaten.

Die Ausbringung von Klärschlamm im Anbau von Gemüse, zu dem auch die Karotte zählt, ist wegen des möglichen direkten Kontaktes vom essbaren Teil der Pflanze mit Schadstoffen /Pathogenen verboten. Dennoch wurde für diese Risikostudie als „worst case“ eine Wurzel-frucht gewählt, bei der eine hohe Transferwahrscheinlichkeit für das System Boden-Pflanze angenommen wurde.

Die Karotten von den beschlammten Flächen sind nicht in den Verzehr gelangt, sondern nach der letzten Probennahme untergepflügt worden.

7.1.5 Anlage Feldversuch

In Oberndorf wurde eine Versuchsfläche mit einer Länge von 35 m und einer Breite von 15 m angelegt (Abbildung 37), auf der im Herbst zuvor gepflügt worden war. Die Länge wurde in 3 Abschnitte geteilt: 15 m ohne Klärschlamm, 5 m Pufferzone, 15 m mit Klärschlamm. Die Breite wurde in 2 Abschnitte geteilt: 5 m Gewende mit vermuteten Verdichtungen, 10 m eigentliche Variante, so dass die Versuchspartellen je 150 m² Fläche hatten.

Die Anlage in Forchheim erfolgte analog, die Länge der Versuchsfläche betrug jedoch nur 25 m und die Versuchspartellen waren je 10 m lang und hatten eine Fläche von 100 m².

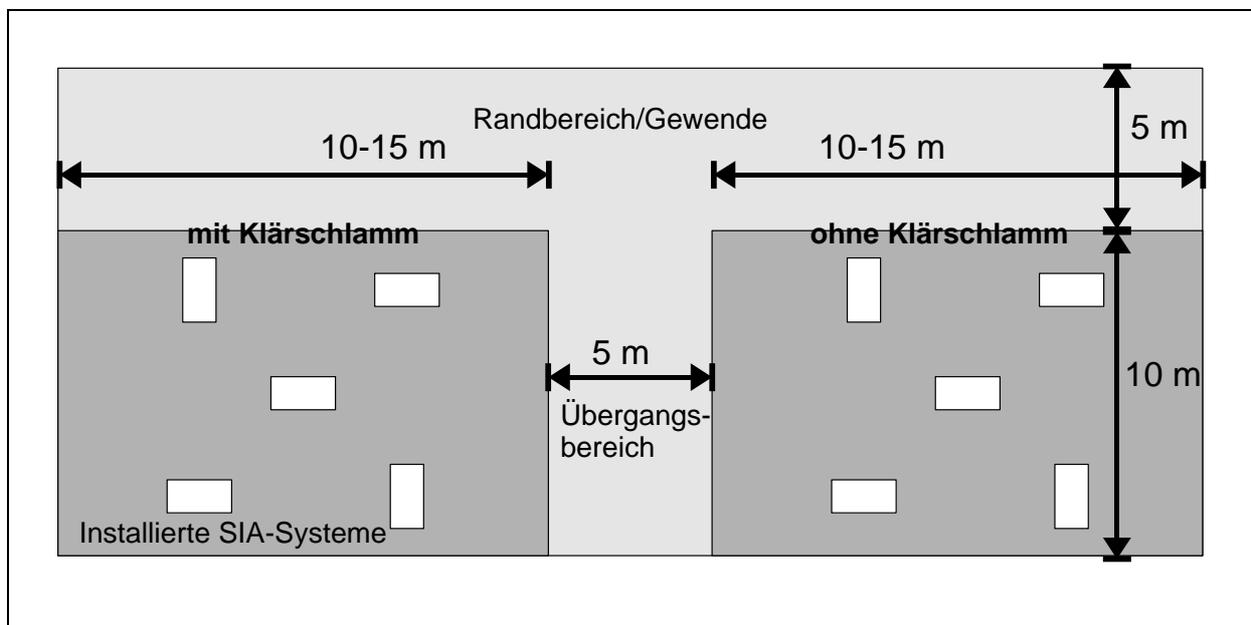


Abbildung 37: Anlage der Versuchsfelder

Nach dieser Aufteilung wurden in den Kernpartellen zunächst die zur Auswaschungsmessung nötigen SIA-Systeme in je 5 kleinen Gruben in 0,80 m Tiefe installiert. Die Gruben wurden anschließend wieder verfüllt.

Danach wurde praxisüblich mit einem Druckfass mit Prallblech eine 5 t/ha Trockensubstanz entsprechende Menge von 2.500 L/Ar Nassschlamm auf die Klärschlammversuchspartellen aufgebracht.

Der Nassschlamm wurde nach einem Tag auf dem schwereren Boden in Oberndorf eingegrubbelt, was wegen der immer noch hohen Feuchte zu größeren Klumpen führte. In Forchheim wurde er mit der Kreiselegge eingearbeitet.

Die gesamte Versuchsfläche wurde abschließend mit einem Handsäugerät mit einer Saatedichte von 2 cm und einem Reihenabstand von 10 cm besät. Zur Unkrautbekämpfung wurde nach der Saat das Feld mit einem Totalherbizid abgespritzt.

In etwa 14-tägigem Abstand wurden die Standorte kontrolliert und zu Anfang, wenn nötig, das Unkraut mit der Hacke reguliert. Auf dem Standort Forchheim wurde während einer Trockenperiode einmal bewässert.

Tabelle 53: Zeitplan

Datum	Ereignis
13./14.04.00	Versuchsfläche abstecken; Nullproben Boden ziehen (Tiefen s. 2. Beprobung) ; SIA-Systeme einbauen
17./18.04.00	Klärschlammausbringung; Saatbeetbereitung
25./26.04.00	Einsaat Karotten; Voraufbauherbizid
10.05.00	2. Bodenbeprobung 0 - 5, 5 - 30, 30 – 80 cm Tiefe
20.06.00	3. Bodenbeprobung
31.07.00	Ende Feldversuch: Ausbau SIA-Systeme; 4. Bodenbeprobung; Entnahme der Pflanzenproben
Jede 2. Woche	Kontrolle der Felder, anfangs Unkrautregulierung

7.1.6 Probennahme Boden und Pflanze

Für die Bodenbeprobungen wurden je 10 Bohrstockeinstiche zu einer Mischprobe vereinigt. Um Verschleppungen von der beschlammten auf die unbeschlammte Fläche zu vermeiden, wurden mit den gereinigten Werkzeugen zuerst die Kontroll- und dann die Klärschlammflächen beprobt.

Für die Pflanzenbeprobungen am Ende des Versuchs wurden je Parzelle 3 x 1 m² vollständig beerntet, erfasst und gemischt. Aus dieser Mischprobe wurden zufällig 5 Karotten ausgewählt, gewaschen und nach Rübe und Kraut getrennt tiefgefroren.

7.1.7 Probennahme Sickerwasser

Flächeneinheiten, die im allgemeinen als homogen angesprochen werden, weisen meist eine ausgesprochene Heterogenität in Bezug auf den Stofftransport auf. Stagnitti et al. (1995) weisen in einem Übersichtsartikel zum Transport von Wasser und Stoffen in der ungesättigten Zone darauf hin, dass preferential flow nicht nur für die Modellierung von Stoffverlagerungen ein fundamentales Problem darstellt, sondern auch das Monitoring und die Erfassung von Stoffflüssen erschwert.

Zu deren Erfassung dienen zur Zeit einerseits Lysimeter, die mit hohem finanziellem Aufwand eine exakte, aber punktförmige Messung zulassen. Andererseits stehen Saugkerzen zur Verfügung, die eine kontinuierliche Probennahme erfordern, bei denen jedoch kein preferential flow erfasst wird. Grundlegende methodische Fehler bei der Anwendung von Saugkerzen zur Erfassung von Stoffflüssen bei preferential flow werden von Brandiandi-Dohrn et al. (1996) und Marques et al. (1996) beschrieben. Die Autoren folgern, dass Saugkerzen zur Erfassung von Stoffausträgern nicht geeignet sind, wenn präferentieller Fluss einen wesentlichen Beitrag zum Stoffaustag liefert, weil dieser nicht erfasst wird.

Eine Alternative sind die SIA-Systeme (Selektiv und Integrativ Akkumulierende Systeme) (Bischoff et al. 1999 und 2001). Da die Methode noch nicht allgemein eingeführt ist, soll sie im folgenden kurz vorgestellt werden. Ein SIA-System ist ein mit einem Adsorber- Substratgemisch gefüllter, oben und unten wasserdurchlässiger Zylinder. Beim Durchtritt des Bodenwassers durch den Zylinder werden die gesuchten Stoffe adsorbiert. Durch eine hohe Sorptionskapazität kann das SIA-System über längere Zeiträume (Monate) eine bestimmte Zielsubstanz sammeln, wodurch eine kontinuierliche Probennahme entfällt. Eine zeitliche Auflösung des Eintrags ist dabei nicht möglich.

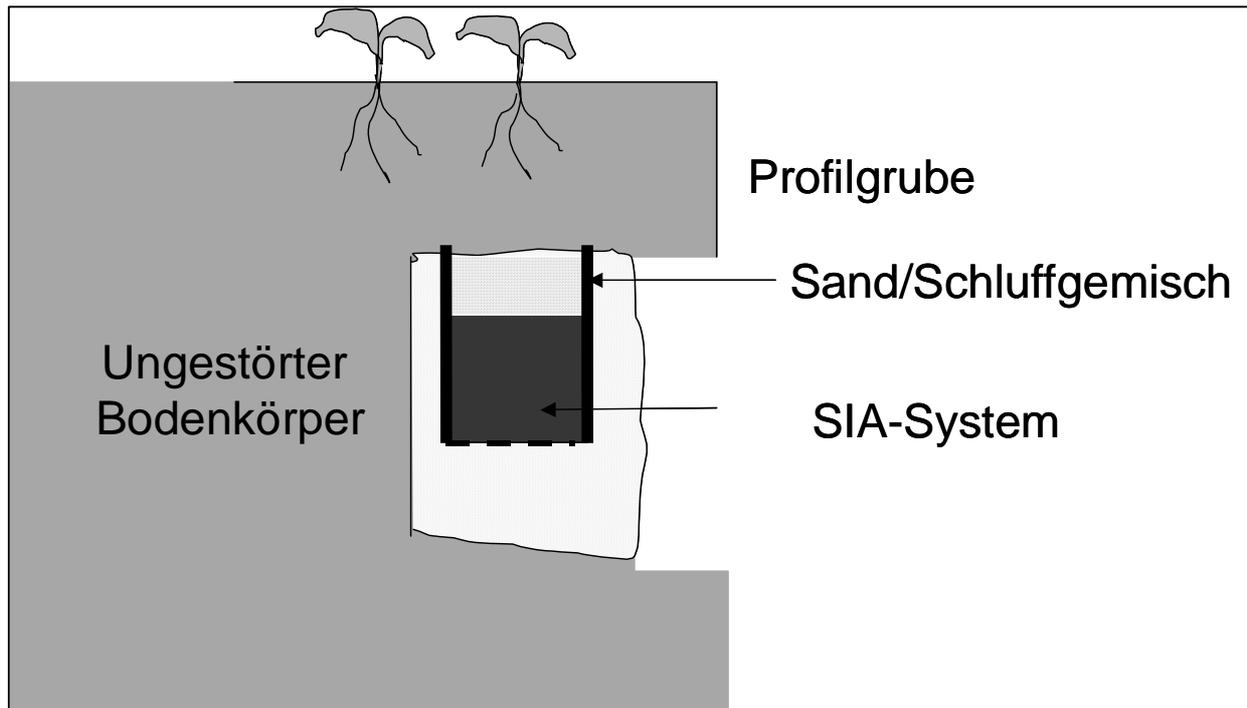


Abbildung 38: Schematische Zeichnung zum Einbau von SIA-Systemen

Das System wird unter den ungestörten Boden eingebaut, um die für den Transport wichtige Sekundärstruktur des Bodens zu erhalten und beproben zu können. Dazu wird eine Grube angelegt, von der aus die Systeme seitlich mit großer Sorgfalt in Messschächten installiert werden. Der Boden oberhalb des Messsystems kann ohne Behinderung bearbeitet werden, weil die Grube wieder verfüllt wird und keine Teile herausragen.

Nach Ablauf des Messzeitraums werden die SIA-Systeme ausgegraben und die Füllung entnommen. Die sorbierten Zielsubstanzen werden anschließend extrahiert und die ausgewaschene Menge als Fluss/(Fläche x Zeit) dargestellt.

Die Vorteile dieser Methode sind:

Durch das Sammeln der Stoffe aus der Bodenlösung bekommt man mit einer einzigen Messung den gesamten akkumulierten Flächenausstrag über einen längeren Zeitraum. Die Wasserbilanz muss nicht parallel gemessen oder berechnet werden. Der Betreuungsaufwand besteht nur in Ein- und Ausbau. Dadurch können hohe Wiederholungszahlen realisiert werden. Nachdem die Installationslöcher wieder verfüllt sind, kann der Boden oberhalb der Messsysteme ohne jede Behinderung praxisüblich weiter bearbeitet werden.

Durch die akkumulative Art der Messung ist eine zeitliche Auflösung nur in großen Abständen (Monate, Saison) sinnvoll.

Die vorgestellte Messtechnik weist jedoch eine Reihe möglicher Fehlerquellen auf, die bei erfolversprechendem Einsatz berücksichtigt werden müssen. Zunächst muss davon ausgegangen werden, dass, wie bei den anderen Unterdruckverfahren auch, die hydraulischen Eigenschaften des gefüllten Systems sich von denen des ungestörten Bodens unterscheiden. Diesem Unterschied wird Rechnung getragen, indem die Leitfähigkeit im System höher als die des umliegenden Bodens ist. Um eine Überschätzung durch die erhöhte Leitfähigkeit zu vermeiden, wird beim Einbau eine Art Drainage mit installiert, die das zu viel zufließende Wasser zum großen Teil außen am SIA-System vorbei leitet. Ein weiteres Problem kann die hydraulische Isolierung durch mangelhaften Einbau sein.

Da perkolierende Stoffe quantitativ im Messsystem sorbiert werden, ist deren Lösungskonzentration in der Box sehr niedrig, wodurch eine Diffusion von den Seiten induziert werden könnte. Deshalb fließt das Bodenwasser zunächst, ohne mit Adsorber in Kontakt zu kommen, in das System. Damit wird die Diffusionsstrecke verlängert und der Effekt minimiert.

Die Methode wurde in mehreren Versuchen über 6 Monate und 12 Monate mit konservativen Tracern im Feld validiert (Bischoff et al. 1999). Sie erzielte Wiederfindungen zwischen 80 und >100%. Sie liegen damit über der Sammeleffizienz von frei drainenden Lysimetern in anderen Studien (z.B. Jemison & Fox 1992: 50% Wiederfindung). Es wurden bereits zahlreiche Versuche mit unterschiedlichen Stoffgruppen (Nährstoffe, Schwermetalle, Pestizide) erfolgreich durchgeführt. Die meiste Erfahrung gibt es mit Auswaschungsmessungen von Nitrat auf Flächen mit landwirtschaftlicher Nutzung, wo die Methode in Zusammenarbeit mit landwirtschaftlicher Beratung oder Wasserwerken auch als Kontrollinstrument eingesetzt wird.

Aufstockungsversuche mit Nitrat (unveröffentl.) und Pflanzenschutzmitteln (Bischoff & Kaupenjohann 1998) zeigen, dass sorbierte Verbindungen mikrobiellen Transformationen entzogen sind.

In einem Vorversuch wurden die eingesetzten Adsorber getestet, ob sie in der Lage sind, OT und MKW quantitativ zu sorbieren. Dazu wurde eine Kalibrierlösung von 50 mg/L TBT und MKW-Mischstandard angesetzt. Diese Lösung wurde äquivalent einer Beregnung von je 100

mm innerhalb von 4 h auf 3 SIA-Systeme gegeben. Danach wurde mit noch einmal 100 mm einer 0,01 M CaCl_2 – Lösung je SIA-System innerhalb von 2 h nachgespült. Die hier an einem Tag applizierte Gesamtberechnungsmenge entspricht einer *Jahressickerung* auf den Versuchsstandorten. Das Wasser, das aus den SIA-Systemen austrat, wurde gesammelt, vereinigt und unmittelbar an das wave-Umweltlabor zur Untersuchung weitergeleitet. Es konnten weder MKW noch OT nachgewiesen werden. Die Sorption in den SIA-Systemen war also vollständig.

Offen war die Frage, ob nicht nur unpolare Substanzen wie Pestizide an den Adsorbern vor Abbau geschützt sind, sondern auch OT und MKW. Dazu wurden in einem Zusatzversuch 10 SIA-Systeme je Standort mit je 5 μg TBT und 5 mg MKW-Mischung Gesamtmenge aufgestockt und in der Nähe der nicht aufgestockten Systeme in der Klärschlamm-parzelle eingebaut. Die aufgestockten SIA-Systeme wurden nach Ende des Versuchs je Standort zu großen Mischproben vereinigt, aus denen je 5 Aliquote gemessen wurden. Die geringen Aufstockungsmengen wurden gewählt, um im erwarteten Messbereich der transportierten Stoffe zu liegen.

Es wurden Blindwerte der Adsorber und des Füllmaterials der SIA-Systeme gemessen.

Im Versuch kamen je Versuchsparzelle 10 SIA-Systeme zur gleichzeitigen Messung von OT und MKW zum Einsatz. In weiteren 10 Systemen pro Parzelle wurde Nitrat gemessen. Pro Grube wurden demnach je 2 SIA-Systeme für Nitrat und Organika installiert.

Lennartz (1999) untersuchte die Durchbruchskurven von Bromid und den PSM Isoproturon (K_{ow} 320) und Terbutylazin (K_{ow} 1.000) an 99 kleinen ($r = 3$ cm, $l = 10$ cm), ungestört im Feld genommenen Bodensäulen. Dabei stellte er in knapp 10% eindeutig bevorzugte Fließwege fest.

Mit Geostatistik (Oliver et al. 1999) konnte gezeigt werden, dass sowohl Transport- als auch Sorptionsparameter für hydrophobe Substanzen im Feld auf 2 Skalen (<1m; 100er Meter) variieren. Daher muss sowohl die klein- als auch die großräumige Varianz bei der Beprobung/ Installation des Messfeldes berücksichtigt werden.

Diese Ergebnisse, die zur Zeit der Versuchsplanung noch nicht veröffentlicht waren, bestätigen das Versuchsdesign (siehe Abbildung 37). Es wurden pro Versuchsparzelle 10 Wieder-

holungen eingesetzt, um die Flächenheterogenität abzudecken, wobei je 2 Wiederholungen in relativ enger Nachbarschaft (Abstand ca. 50 cm) „nesterweise“ eingebaut wurden.

7.2 Ergebnisse

7.2.1 Böden

In keiner einzigen der Bodenproben, die zu insgesamt 4 Zeitpunkten genommen wurden, ließen sich MKW oder OT eindeutig nachweisen.

Die Böden der Standorte unterscheiden sich in wesentlichen Punkten, die normalerweise mit Transport und Sorption von organischen Stoffen in Verbindung gebracht werden. Der C-Gehalt liegt in Oberndorf im Oberboden um 1% höher, der Grobporenanteil um 6 Volumenprozent niedriger. Die KAK ist in Oberndorf 5 – 10-mal höher als in Forchheim (Tabelle 51, Tabelle 52)

Nach diesen Kriterien, die auch zur Abschätzung von Auswaschungsrisiken herangezogen werden, haben wir es mit einem stark sorptiven Boden in Oberndorf und einem stark auswaschungsgefährdeten in Forchheim zu tun (Keijzer & Loch 1995, Weidenhaupt et al. 1997).

7.2.2 Pflanzen

Der Aufwuchs der Pflanzen war am Standort Forchheim sehr zufriedenstellend, während der Standort Oberndorf einen lückigen Aufwuchs hatte (Abbildung 39, Abbildung 40).



Abbildung 39: Ansicht des Standorts Forchheim zum Ende des Versuchs



Abbildung 40: Ansicht des Standorts Oberndorf zum Ende des Versuchs

Karotten werden normalerweise auf leichten (sandigen oder stark humosen) Standorten angebaut, damit die Wurzel nicht in ihrem Dickenwachstum behindert wird. Der Standort Oberndorf mit seinem schweren, lehmigen Boden wird und würde deshalb nicht zum Karottenanbau verwendet. Daher ist es nicht verwunderlich, dass auf diesem Standort schlechtere Ergebnisse als auf dem sandigen Standort Forchheim erzielt wurden.



Das Problem der Karotten am Standort Oberndorf ist in Abbildung 41 zu erkennen. Der Hakenwuchs bei einem Teil der Pflanzen zeigt die Wachstumsprobleme.

Abbildung 41: Hakenwuchs der Karotten bei schwerem Boden (Standort Oberndorf)

In den Karotten selber ließen sich keine OT und MKW nachweisen. Demgegenüber enthielt das Kraut sowohl von der unbeschlammten als auch von der beschlammten Fläche geringe Mengen an OT und MKW (Tabelle 54).

Da die Aussaat der Karotten erst nach der Ausbringung und Einarbeitung des Klärschlammes geschah, ist der Eintrag von MKW und OT durch Abdrift bei der Klärschlammausbringung unwahrscheinlich, zumal an windstillen Tagen gearbeitet wurde. Nicht ganz auszuschließen ist jedoch eine trockene Deposition durch Auswehung während des Versuchszeitraums. Dagegen spricht, dass schon nach 2 Wochen in den obersten 5 cm aller Parzellen keine OT und MKW mehr nachweisbar waren. Außerdem würde man einen deutlichen Unterschied durch den Verdünnungseffekt zwischen den beschlammten und den unbeschlammten Flächen erwarten. Eingeschränkt wird die Aussagekraft und Interpretierbarkeit durch die geringe Probenzahl, die in diesem Projekt nur realisierbar war.

Tabelle 54: Gehalte von MKW und OT in Karotten und Karottenkraut vom Standort Oberndorf

	Labor- nummer	TeBT [µg/kg]	TBT [µg/kg]	DBT [µg/kg]	MBT [µg/kg]	DOT [µg/kg]	MOT [µg/kg]	KW [mg /kg]
Karotten un- beschlamm	33196/01	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<50
Karotten beschlamm	30609/01	<1	<1	<1	<1	1,3	<1	<50
Kraut unbeschlamm	33196/02	<1	1,9	1,8	2,1	6,5	<1	220
Kraut beschlamm	30609/02	<1	3,7	1,2	<1	6,6	<1	270

Zur Überprüfung der überraschend hohen MKW-Gehalte in den Krautproben wurde mit den gleichen Probenextrakten ein GC/MS-Screening durchgeführt. Die massenspektroskopische Analyse erlaubt im Unterschied zur FID-Detektion die Identifizierung der im Chromatogramm gefundenen Peaks. In Tabelle 55 sind die gefundenen Substanzen zusammengestellt.

**Tabelle 55: Massenspektroskopische Analyse des Karottenkrauts vom Standort Oberndorf
Identifizierte Substanzen**

Stoffklasse	Kraut unbeschlammt	Kraut beschlammt
Labornummer	33196/02	33609/02
n-Alkan $C_{11}H_{24}$	Undekan	Undekan
n-Alkan $C_{13}H_{28}$		Tridekan
Tricyclisches Alkan		Alpha-Longipinen
Tricyclisches Alkan	Alpha-Copaen	Alpha-Copaen
Tricyclisches Alkan	Junipen	Junipen
Bicyclisches Alkan	Beta-Caryophyllen	Beta-Caryophyllen
Bicyclisches Alkan	Alpha-Bergamoten	Alpha-Bergamoten
Bicyclisches Alkan		trans-Caryophyllen
Tricyclisches Alkan		Delta-Cadinen
Tricyclisches Alkan	Neophytadien	Neophytadien
Alkohol $C_{18}H_{36}O$		9-Octadecen-1-ol
Alken $C_{22}H_{44}$		1-Docosen
n-Alkan $C_{20}H_{42}$	Eicosan	Eicosan
n-Alkan $C_{21}H_{44}$		Heneicosan
n-Alkan $C_{23}H_{48}$	Tricosan	
n-Alkan $C_{24}H_{50}$		Tetracosan
n-Alkan $C_{25}H_{52}$	Pentacosan	Pentacosan
n-Alkan $C_{26}H_{54}$	Hexacosan	Hexacosan
n-Alkan $C_{27}H_{56}$	Heptacosan	Heptacosan
n-Alkan $C_{29}H_{60}$	Nonacosan	
n-Alkan $C_{30}H_{62}$		Triacontan
n-Alkan $C_{36}H_{74}$		Hexatriacontan

Die cyclischen Alkane sowie die n-Alkane mit ungerader Kohlenstoffzahl sind typische natürlich vorkommende Kohlenwasserstoffe, die auch als Pflanzeninhaltsstoffe bekannt sind (Heß 1999). Die Stoffverteilung sowie der annähernd gleich hohe Gehalt auf den beschlammten und unbeschlammten Proben zeigen, dass der hohe MKW-Gehalt in dem Karottenkraut nicht eindeutig auf die Anwendung von Klärschlamm zurückzuführen ist.

Ein weiteres Ergebnis der Feldversuche ist, dass im verwendeten Nassklärschlamm noch gut keimfähiger Samen vorhanden war. Auf beiden Standorten wuchsen auf den beschlammten Flächen beispielsweise Tomaten (Abbildung 42).



Abbildung 42: Tomatenpflanze, die aus einem nicht abgetöteten Samen nach Ausbringung des Klärschlammes gekeimt ist (Standort Forchheim)

7.2.3 Sickerwasser

MKW konnten in keinem der insgesamt 40 SIA-Systeme nachgewiesen werden. OT wurden in insgesamt 9 von 40 SIA-Systemen gefunden. Davon waren 6 auf beschlammten Parzellen und 3 auf unbeschlammten. Die Flächenmittelwerte sind in Tabelle 56 aufgeführt. TBT wurde aus beiden Klärschlammparzellen ausgewaschen. MBT wurde auf einer beschlammten und einer unbeschlammten Parzelle ausgetragen. MOT wurde nur in einem einzigen SIA-System nachgewiesen, alle anderen Substanzen gar nicht.

Tabelle 56: Mittelwerte des Austrags von MKW und OT mit dem Sickerwasser (80 cm Tiefe) (Angaben in mg/ha)

Mittelwerte	TeBT	TBT	DBT	MBT	DOT	MOT	MKW
Parzelle							
Oberndorf mit KS	0	550	0	0	0	0	0
Forchheim mit KS	0	130	0	650	0	0	0
Oberndorf ohne KS	0	0	0	150	0	0	0
Forchheim ohne KS	0	0	0	0	0	760	0

7.3 Diskussion und Bewertung

Im Aufstockungsversuch der SIA-Systeme konnte im Rahmen der analytischen Genauigkeit gezeigt werden, dass die zugesetzten Stoffe vermutlich nicht mikrobiell abgebaut wurden. Die Wiederfindung lag im Mittel für MKW bei 110% und für TBT bei 170% bei Standardfehlern von 150% bzw. 180%. Diese hohen Standardfehler könnten mit dem Analyseverfahren zusammenhängen, wahrscheinlicher resultieren sie jedoch aus einer schlechten Homogenisierung der Mischproben, weil bei den aufgestockten SIA-Systemen alle 10 Wiederholungen eines Standortes vereinigt wurden und aus diesem großen Probenvolumen aliquotiert wurde.

Der Aufwuchs von Tomaten (Abbildung 42) auf den beschlammten Flächen beider Standorte lässt auf eine mangelnde Hygienisierung / Reifung des Klärschlammes schließen, die nicht nur im Hinblick auf Unkraut, sondern auch im Hinblick auf pathogene Keime beachtet werden sollte.

Da schon nach 2 Wochen in sämtlichen Bodenproben keine OT oder MKW mehr nachweisbar waren, kann von einem guten Abbau oder einer baldigen, irreversiblen (?) Festlegung der Substanzen im Boden ausgegangen werden.

Dennoch zeigen die Ergebnisse der Pflanzen- und Sickerwasserproben, dass zumindest kurzzeitig OT mobil(isierbar) sind. Während bei den Pflanzen zu bedenken ist, dass auch pflanzeneigene OT und MKW, die nicht aus dem Klärschlamm stammen, gemessen worden sein könnten, ist dies bei den Ergebnissen der SIA-Systeme ausgeschlossen, weil in ihnen nur mit Wasser transportierte Stoffe erfasst werden.

Tabelle 57 zeigt den prozentualen Durchbruch der OT bezogen auf die im Klärschlamm enthaltene applizierte Menge. Für die Flächen, die tatsächlich beschlammte waren, ergeben sich Auswaschungen zwischen 0,5 und 4,3%, was in der Größenordnung anderer Untersuchungen mit stark sorbierenden Substanzen liegt (Übersicht bei Flury, 1996).

Tabelle 57: Prozentualer Austrag von MKW und OT mit dem Sickerwasser (80 cm Tiefe) bezogen auf die mit Klärschlamm (KS) applizierte Menge

%	TeBT	TBT	DBT	MBT	DOT	MOT	MKW
Oberndorf mit KS	0,0	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Forchheim mit KS	0,0	0,5	0,0	4,3	0,0	0,0	0,0
Oberndorf ohne KS	0,0	0,0	0,0	9,9	0,0	0,0	0,0
Forchheim ohne KS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	168	0,0
Bestimmungsgrenze	1.590%	5,0%	7,7%	42,5%		1.415%	544%
Best.-grenze [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	1	1	1	5	1	5	50.000

Die in der letzten Zeile angegebene Bestimmungsgrenze zeigt, wieviel Prozent der auf der Fläche verteilten Menge eines Stoffes ein SIA-System erreichen muss, um analytisch nachweisbar zu sein. So müssten z.B. alle MKW von einer Fläche, die 5,44-mal größer als das darunter liegende SIA-System ist, zusammenfließen und dann gemeinsam bis zum Messsystem transportiert werden, um erfasst werden zu können. Deshalb können für die Stoffe mit Bestimmungsgrenze >100% keine Aussagen über tatsächliche Auswaschungen gemacht werden, weil die Empfindlichkeit des analytischen Nachweisverfahrens bei diesen Eintragungsmengen zu gering war.

Für MBT kann nur eine begrenzte Aussage getroffen werden, weil zu vermuten ist, dass noch mehr SIA-Systeme MBT unterhalb der 42,5% sorbiert haben. Für DBT und TBT dürfte nur noch eine leichte oder gar keine Unterschätzung der Auswaschung vorliegen. Erfahrungen im Boden mit anderen Stoffen zeigen, dass im Sommer meist ein geringer Flächenanteil aktiv am Stofftransport nach z.B. Gewitterregen beteiligt ist und somit die meisten SIA-Systeme gar keine Auswaschung, einige wenige aber relativ hohe Austräge erfassen.

Aufgrund dieser Bestimmungsgrenze wird der Nachweis von MOT extrem unwahrscheinlich und sollte überprüft werden. Sie zeigt jedoch auch, warum es besonders wahrscheinlich war, TBT zu finden. 5 der 9 SIA-Systeme mit OT enthalten TBT. Das Vorkommen von MBT auch auf den unbeschlammten Flächen bestätigt die im Kapitel 2 vermutete natürliche Herkunft.

Es zeigt sich auch bei den Feldversuchen, dass eine Diskrepanz zwischen den Residualgehalten der Stoffe im Boden und dem Transfer in andere Umweltkompartimente besteht. Der Nachweis des Verschwindens eines Schadstoffs im Tiefenprofil des Bodens auch nach

kurzer Zeit ist nicht ausreichend als Nachweis, dass keine Gefährdung für den Transfer in Pflanze oder Grundwasser vorliegt. Der Feldversuch belegt zumindest für TBT eindeutig den Transport ohne Spuren.

Nicht besonders überraschend ist, dass am Standort Oberndorf mit seinen bindigen Böden, aber auch einer höheren Dichte an Regenwürmern und einem besser aggregierten Boden TBT stärker ausgewaschen wurde als in Forchheim.

Tabelle 58: Mittelwerte bei 50 mm Nettoversickerung

BEI 50 MM NETTOSICKERUNG							
Mittelwerte	TeBT	TBT	DBT	MBT	DOT	MOT	MKW
Parzelle	[µg/L]						
Oberndorf mit KS	0	1,1	0	0	0	0	0
Forchheim mit KS	0	0,26	0	1,3	0	0	0
Oberndorf ohne KS	0	0	0	0,3	0	0	0
Forchheim mit KS	0	0	0	0	0	1,52	0

Tabelle 59: Mittelwerte bei 20 mm Nettoversickerung

BEI 20 MM NETTOSICKERUNG							
Mittelwerte	TeBT	TBT	DBT	MBT	DOT	MOT	MKW
Parzelle	[µg/L]						
Oberndorf mit KS	0	2,75	0	0	0	0	0
Forchheim mit KS	0	0,65	0	3,25	0	0	0
Oberndorf ohne KS	0	0	0	0,75	0	0	0
Forchheim mit KS	0	0	0	0	0	3,8	0

Die Tabellen 58 und 59 stellen den Versuch dar, die gemessenen Flächenausträge unter den herrschenden Standortverhältnissen in Sickerwasserkonzentrationen umzurechnen. Unabhängig von den Szenarien, die den unteren und oberen Wert der möglichen Sickerwassermenge im Zeitraum Mitte April bis Ende Juni angeben, sind die Konzentrationen als sehr

hoch anzusehen. Ein Vergleich mit dem Grenzwert für PSM-Einzelsubstanzen von 0,1 µg/L (laut Trinkwasserverordnung und EG-Richtlinie 80/778) ergibt eine Überschreitung um das 2,6 – 28-fache für TBT. Für Triphenylzin, ein OT, das als PSM eingesetzt wird, wäre bei gleicher Konzentration nach Brandenburgischer Liste der Eingreifwert von ebenfalls 0,1 µg/L zur Sanierung kontaminierter Standort überschritten.

Bei der Risikoabschätzung dürfen jedoch Besonderheiten des Versuchs nicht übersehen werden:

- Es wurden 5 t Trockensubstanz/ha Klärschlamm in einer Gabe auf die Versuchsfelder ausgebracht. Normalerweise wird diese Menge gesplittet.
- Die TBT-Belastung des Klärschlammes lag um das 30-fache über dem Median und war die höchste der gesamten Untersuchung.
- Die Sickerwasserkonzentrationen entsprechen wegen der Verdünnungseffekte nicht den im Grundwasser zu erwartenden Konzentrationen.

Insgesamt kann dennoch festgestellt werden, dass auch die stark sorbierende Gruppe der OT zu einem geringen Prozentanteil auswaschungsgefährdet ist. Auch ein Transfer in die Pflanze kann nicht ausgeschlossen werden.

7.4 Zusammenfassung Bodenuntersuchungen

In Säulenversuchen sollten Faktoren bestimmt werden, die eine Auswaschung von OT und MKW beeinflussen.

In Feldversuchen sollte unter Praxisbedingungen die tatsächliche Umweltbelastung der Kompartimente Boden, Wasser, Pflanze exemplarisch quantifiziert werden.

Sowohl in den Säulen- als auch in den Feldversuchen konnte ein Durchbruch von OT, nicht aber von MKW festgestellt werden. Durch die messtechnisch bedingte hohe Nachweisgrenze des MKW-Summenverfahrens mit 50 mg/kg (Normentwurf 100 mg/kg) konnten die geringen Konzentrationen, die zur Ermittlung des Durchbruchverhaltens zu messen waren, nicht nachgewiesen werden. Dies lag zumindest im Feldversuch an der methodisch bedingten hohen Nachweisgrenze der MKW. Zukünftig scheint es für die genannten Fragestellungen

sinnvoller zu sein, statt des kompletten MKW-Spektrums, das in Form eines Summenparameters ermittelt wird, einzelne ausgewählte Leitsubstanzen in einem niedrigeren Konzentrationsbereich gezielt zu analysieren. Für das am besten nachweisbare TBT lag der Durchbruch im Feld zwischen 0,5 und 2,2% der applizierten Menge. In den Säulen mit Durchbruch wurden 0,2 - 1,0% ausgetragen.

In beiden Versuchsteilen waren im Boden keine oder nur noch Spuren von OT und MKW nachweisbar.

Ein Transfer in den essbaren Teil der Karotte konnte nicht festgestellt werden. Das Grün enthielt jedoch sowohl auf den beschlammten wie auf den unbeschlammten Parzellen OT und MKW. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass diese Substanzen nicht aus dem Klärschlamm stammen, sondern natürlichen Ursprungs sind. Für OT gibt es keine Vergleichsdaten, während es für MKW Hinweise auf pflanzeigene, von der Methode mit erfasste Stoffe gibt.

Die Erkenntnisse aus den Säulenversuchen legen nahe, dass weder die chemischen Sorptionseigenschaften noch die Textur des Bodens noch die Bodenlösungszusammensetzung einen Einfluss auf den OT-Transport haben, sondern nur der Anteil des transportaktiven Porensystems an der Gesamtfläche. Der Grund ist vermutlich eine Konzentration des Abflusses auf die wenigen leitenden Stellen eines dichteren Bodens (Abbildung 43). Auf einem besser leitenden Boden verteilt sich auch der Abfluss besser. Diese Größe verknüpft mit der Transportgeschwindigkeit und mit der Kontaktmöglichkeit zwischen Schadstoff und Bodenfestphase ergibt einen realistischen Ansatz zur Abschätzung der Auswaschungsgefahr eines Standortes.

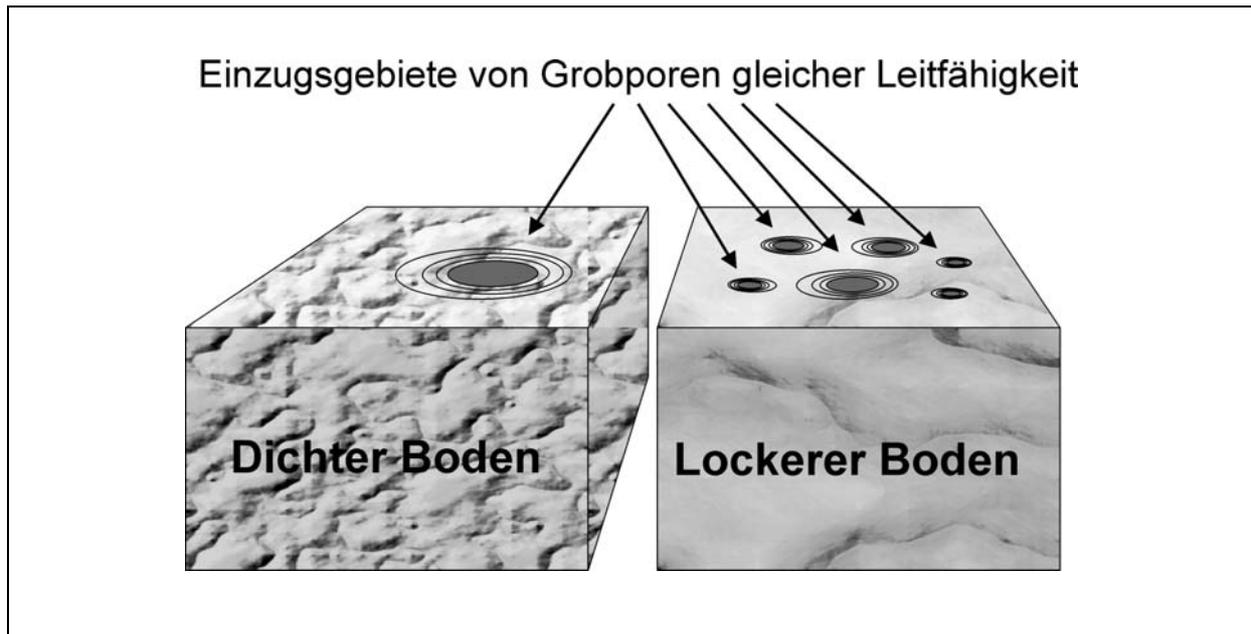


Abbildung 43: Schematische Vorstellung von bevorzugtem Transport auf Standorten mit geringerer Leitfähigkeit gegenüber solchen mit hoher Leitfähigkeit (Konzentrations-effekt)

Die Feldbefunde stützen diese Hypothese. Der eindeutigste Nachweis für einen OT-Austrag wurde mit TBT am Standort Oberndorf erbracht. Dieser Standort hat bessere Sorptionseigenschaften und ein geringeres Grobporenvolumen und zeigt dennoch deutlicher eine Auswaschung, die sich widerspruchsfrei aus dem Vorhandensein eines kleinen, transportaktiven Porensystems erklären lässt.

Das transportaktive Porensystem hängt nicht nur von der Sekundärstruktur des Bodens (Vorhandensein von Zonen höherer Leitfähigkeit), sondern auch von der Vorbefeuchtung und anderen nichtkonstanten Größen ab. Eine Messmethode zu dieser Größe liegt zur Zeit nicht vor.

Lokal konnten bei der Risikoabschätzung im Feldversuch hohe Konzentrationen von OT auftreten, die den PSM-Grenzwert um ein Vielfaches überstiegen, jedoch zum Teil aus der Versuchsanlage als worst-case-Studie zu erklären sind.

7.5 Ausblick

Durch die hohe Nachweisgrenze des MKW-Summenverfahrens mit 50 mg/kg (Normentwurf 100 mg/kg) konnten die geringen Konzentrationen, die zur Ermittlung des Durchbruchverhal-

tens zu messen waren, nicht nachgewiesen werden. Zukünftig scheint es für die genannten Fragestellungen sinnvoller zu sein, statt des kompletten MKW-Spektrums, das in Form eines Summenparameters ermittelt wird, einzelne ausgewählte Leitsubstanzen in einem niedrigeren Konzentrationsbereich gezielt zu analysieren.

Als Randaspekt dieser Studie ist bei der Nutzung von Klärschlamm auf eine ausreichende Hygienisierung durch entsprechende Prozesssteuerung im Klärwerk zu achten.

Transport findet in dieser Studie auch ohne Nachweis der Substanzen im Tiefenprofil des Bodens statt. Weitere Untersuchungen auch anderer organischer Schadstoffe sollten sich daher nicht auf die Untersuchung der Bodentiefenprofile allein verlassen, um die Gefährdung des Grundwassers abzuschätzen, sondern immer auch eine direkte Quantifizierung des Massenflusses einer Fläche unternehmen. Ansonsten ist eine Auswaschung, die keine Spuren hinterlässt, nicht auszuschließen.

Die SIA-Systeme haben sich als effiziente und kostengünstige Methode zur Risikoabschätzung im Freiland erwiesen und können für einige Fragestellungen eine Alternative zu Lysimeterversuchen darstellen.

Es wird eine standardisierte Methode zur Quantifizierung des transportaktiven Flächenanteils benötigt, wenn über Auswaschungsprognosen nachgedacht wird, weil diese in der vorliegenden Studie eine höhere Aussagekraft als klassische bodenkundliche Parameter, die sonst in Modellen eingesetzt werden, besitzt. Ein Ansatz könnten Farbtracerversuche unter definierten Bodenfeuchtebedingungen sein.

Da vermutet wird, dass die Vorgeschichte des Standorts, insbesondere die Verteilung der Bodenfeuchten, eine Rolle spielt, sollten weitere systematische Versuche zum Transport stark sorbierender Stoffe bei unterschiedlichen Anfangsfeuchten und Niederschlagsintensitäten durchgeführt werden.

8 Zusammenfassung (deutsche Version)

Die Entsorgung des in Deutschland anfallenden Klärschlammes ist mit immer wiederkehrender Regelmäßigkeit Bestandteil einer intensiven öffentlichen Diskussion. Klärschlamm enthält wertvolle Nährstoffe und kann durch die Verwertung in der Landwirtschaft knappe Ressourcen schonen, da einerseits weniger Mineraldünger benötigt wird, andererseits Deponieraum eingespart werden kann. Klärschlamm stellt aber auch eine Schadstoffsенke für einen großen Teil der über das Abwasser transportierten persistenten Schadstoffe dar und kann somit bei der Ausbringung in die Landwirtschaft für eine großflächige Ausbreitung dieser Schadstoffe sorgen.

Im Rahmen des vorliegenden Forschungsvorhabens wurden die Auswirkungen der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung unter besonderer Berücksichtigung der Gehalte an ausgewählten organischen Schadstoffen überprüft. In einer ersten Phase wurden Klärschlämme aus ganz Deutschland auf vorgegebene organische Stoffe und Stoffgruppen untersucht. Für diese Untersuchungen wurden vom Umweltbundesamt die Stoffgruppen der organischen Zinnverbindungen, der Mineralölkohlenwasserstoffe, der Tenside Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) und Nonylphenol sowie der Chlorparaffine ausgewählt. Ausgehend von den hierbei gewonnenen Ergebnissen wurden dann in Absprache mit dem Umweltbundesamt zwei Kläranlagen für die Durchführung von Sielhaut- und Bodenuntersuchungen ausgewählt. Die Sielhautuntersuchungen sollten weitere Informationen über die Herkunft der zinnorganischen Verbindungen im Klärschlamm liefern. Weiterhin war das aus der landwirtschaftlichen Verwertung des Klärschlammes stammende Gefährdungspotenzial für Boden und Grundwasser, ausgehend von den organischen Stoffgruppen der Organozinnverbindungen und Mineralölkohlenwasserstoffe, zu ermitteln. Hierzu wurden sowohl in Feldversuchen als auch mit Säulenversuchen im Labormaßstab die Verlagerung der Stoffe aus dem Klärschlamm in tiefere Bodenschichten bis zu einer Tiefe von 90 cm überprüft.

Stoffdaten

Als Einstieg in das Forschungsvorhaben wurden für die ausgewählten Stoffklassen der Organozinnverbindungen, Mineralölkohlenwasserstoffe, Tensid(metabolite) (LAS, Nonylphenol) und Chlorparaffine die wichtigsten Daten zu Produktion, Verwendung, Umweltverhalten und toxikologischen Eigenschaften in Kurzform zusammengefasst bzw. aktualisiert.

Die Produktion und Anwendung von TBT ist deutlich rückläufig. Im Schiffsbau, in dem als einzigem Anwendungsbereich noch größere Mengen eingesetzt werden, sind Alternativprodukte in der Entwicklung, die die Diskussion um ein generelles EU-weites TBT-Verbot verstärken. Andere Organozinnverbindungen wie DBT, MBT, DOT, MOT werden vor allem als Additive in Kunststoffen (PVC) weiterhin verwendet und zeigen keine Tendenzen zu rückläufigen Einsatzmengen. In den Butylzinnverbindungen DBT und MBT ist TBT als produktionsbedingte Verunreinigung enthalten und trägt vermutlich über diesen Pfad zur Klärschlammbelastung mit TBT bei.

Über das Verhalten der Organozinnverbindungen im Boden gibt es kaum gesicherte Erkenntnisse. Die bisherigen veröffentlichten Untersuchungsergebnisse beziehen sich auf die hauptsächlich in der Landwirtschaft eingesetzten Triphenylzinnverbindungen. In den meisten Veröffentlichungen werden Organozinnverbindungen als gemäßigt bis hoch persistent bezeichnet. Die angegebenen Halbwertszeiten betragen für TBT 6 - 10 Monate. Der bisher bekannte Abbaumechanismus geht über eine Dealkylierung zu anorganischen Zinnverbindungen.

Mineralölkohlenwasserstoffe sind ein Sammelbegriff für flüssige und feste Destillationsprodukte aus mineralischen Rohstoffen (Mineralöl, Kohle). Sie werden in riesigen Mengen (Mineralölbilanz Deutschland 1999: ca. 150 Mio T) als Kraftstoffe, Schmieröle und Rohstoffe für die chemische Industrie verwendet. Gravierende Änderungen der Produktionsmengen und Einsatzgebiete sind kurzfristig nicht zu erwarten. Aufgrund der großen Spannweite der Verbindungen besitzen die MKW sehr unterschiedliche Eigenschaften und demzufolge ein sehr unterschiedliches Verhalten in der Umwelt. Durch die Relevanz dieser Stoffgruppe im Altlastenbereich gibt es eine Vielzahl von Daten über Umweltverhalten und Toxikologie.

Die gesamte Tensidproduktion und Anwendung ist in Deutschland in den letzten 10 Jahren angestiegen. Allerdings sind die Anwendungsmengen der in diesem Vorhaben behandelten Tenside LAS und Nonylphenoethoxylate rückläufig. Durch verschiedene freiwillige Verzichtserklärungen der Industrie werden Nonylphenoethoxylate im Waschmittelbereich nicht mehr und im Bereich der industriellen Reinigung nur noch eingeschränkt eingesetzt. LAS werden hauptsächlich in Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet. Durch den zunehmenden Einsatz von besser abbaubaren Tensiden und grenzflächenaktiven Stoffen aus nachwachsenden Rohstoffen ist der Verbrauch an LAS ebenfalls rückläufig. Grund für diese Tendenz sind die bedenklichen ökotoxikologischen Eigenschaften dieser Stoffgruppen. So werden LAS unter anaeroben Bedingungen nicht mehr und die Nonylphenoethoxylate nur

bis zum Nonylphenol abgebaut. Nonylphenol ist seit einigen Jahren als östrogen wirkende Substanz in der Diskussion.

Als Chlorparaffine werden Stoffgemische aus chlorierten n-Alkanen mit Kettenlängen von C₁₀ bis C₃₀ bezeichnet. Chlorparaffine werden anhand ihrer Kettenlänge und ihres Chlorgehaltes charakterisiert. Sie finden Verwendung als Flammschutzmittel in PVC-Produkten wie Elektrokabel und Bodenbeläge, Dichtungsmassen, Farben sowie in Kühlschmiermitteln zur Metallbearbeitung. Aufgrund der bedenklichen toxikologischen Eigenschaften (MAK-Liste: Einstufung in III B) und ihrer Persistenz, die zur Anreicherung in der Umwelt führen kann, ist der Einsatz der Chlorparaffine rückläufig. In der EU ist ein Anwendungsverbot von kurz-kettigen Chlorparaffinen für die Bereiche Metallverarbeitung und Lederzurichtung geplant. Weitere Anwendungsbereiche sollen innerhalb von 3 Jahren nach Verabschiedung dieser Richtlinie überprüft werden.

Klärschlammuntersuchungen

Zwischen Mai 1999 und Februar 2000 wurden in insgesamt 51 Kläranlagen aus dem ganzen Bundesgebiet Klärschlammproben entnommen und auf die Parameter Organozinnverbindungen, Mineralölkohlenwasserstoffe, Tenside LAS und Nonylphenol sowie Chlorparaffine untersucht. Die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften sowie die stark differierenden Konzentrationsbereiche der einzelnen Stoffgruppen erfordern den Einsatz von unterschiedlichen Analyseverfahren für jede Substanzgruppe. Zur Bestimmung der Organozinnverbindungen wurden die in den DIN-Entwürfen 38407-13 beschriebenen Verfahren, die zur Derivatisierung Pentylmagnesiumbromid oder Natriumtetraethylborat einsetzen, bei den beschriebenen Untersuchungen angewandt. Die Analyse der Mineralölkohlenwasserstoffe erfolgte gemäß dem neuen DIN-Verfahren (ISO/DIS 16703) mittels Gaschromatografie und FID-Detektion, das zukünftig die bisherige Methode mittels IR-Spektroskopie ersetzen soll. Zur Einzelstoffbestimmung der Tenside wurde ausgehend von Literaturverfahren das in einem früheren Forschungsvorhaben der vedewa (Kollotzek D.) ausgearbeitete Verfahren mittels HPLC angewandt. Aufgrund der Vielzahl an Einzelverbindungen ist die quantitative Bestimmung von Chlorparaffinen in Klärschlämmen als sehr schwierig anzusehen. In der Literatur wurden bisher nur vereinzelt Analyseverfahren beschrieben und Werte in Umweltmatrices veröffentlicht. Ausgehend von in der Literatur beschriebenen Methoden wurde im Rahmen einer Diplomarbeit ein Verfahren entwickelt, das nach einem aufwendigen

Clean-Up die summarische Bestimmung der kurz- und mittelkettigen Chlorparaffine mittels GC/MS bis zu einer Nachweisgrenze von 1 mg/kg erlaubt.

Vergleicht man die gemessenen Gehalte der Organozinnverbindungen mit früheren Messungen und Literaturangaben, ist ein Rückgang der Analysenwerte festzustellen. Nach den vorliegenden Untersuchungen haben die vielfältigen Maßnahmen zur Reduktion des TBT-Eintrages in die Umwelt (Verbote, Produktionsumstellungen etc.) in einem typischen Zielmedium wie Klärschlamm ebenfalls zu einem Rückgang geführt. Die Diskussion über TBT führt auch zu einem verminderten Eintrag der anderen Organozinnverbindungen in die Umwelt.

Der Rückgang der mittleren LAS-Gehalte gegenüber der Untersuchungskampagne von 1998 ist mit Anwendungsbeschränkungen oder einem adäquaten Produktionsrückgang in diesem Zeitraum nicht zu begründen. Aussagen über eine zukünftige Tendenz zu den LAS-Gehalten in kommunalen Klärschlämmen sind deshalb aus diesen Daten nicht abzuleiten.

Ein direkter Vergleich der Mineralölkohlenwasserstoffwerte mit früheren Messungen ist aufgrund des neuen Analysenverfahrens nicht sinnvoll. Aussagen über die Entwicklung der Klärschlammgehalte sind deshalb nur eingeschränkt machbar. Ebenso existieren für die Chlorparaffine aufgrund fehlender Untersuchungen in der Vergangenheit keine Vergleichswerte.

Bei den meisten untersuchten Stoffen ergibt sich ein Zusammenhang der Gehalte mit der Auslastung der Kläranlagen und der Höhe des gewerblichen Abwasseranteils. Bei TBT, den MKW und den LAS ist mit zunehmender Auslastung der Kläranlage ein signifikanter Anstieg der jeweiligen Stoffgehalte zu erkennen. Keine derartige Tendenz zeigt die Betrachtung der Summe aller untersuchten Organozinnverbindungen. Ein zunehmender Anteil an gewerblichen Abwässern führt bei den MKW zu deutlich höheren Klärschlammgehalten, bei TBT und den LAS ist eine Tendenz zu höheren Klärschlammwerten zu erkennen. Kein Zusammenhang ergibt sich bei der Summe der Zinnorganika.

Aus der Gegenüberstellung der höchsten Stoffgehalte und der zugehörigen gewerblichen Einleiter lassen sich mit Ausnahme des MKW-Gehaltes von Kläranlage 51 keine Rückschlüsse auf bestimmte Industriebranchen ziehen.

Ein Einfluß der Abwasser- bzw. Klärschlammbehandlung ist bei den untersuchten Stoffen ebenfalls nicht zu erkennen. In einem früheren Vorhaben wurden bei aerob-thermophiler Klärschlammbehandlung geringere Gehalte als bei anaeroben Behandlungstechniken ge-

funden. Da im vorliegenden Vorhaben nur 4 Kläranlagen dieses Verfahren praktizieren, ist eine statistische Aussage nicht möglich.

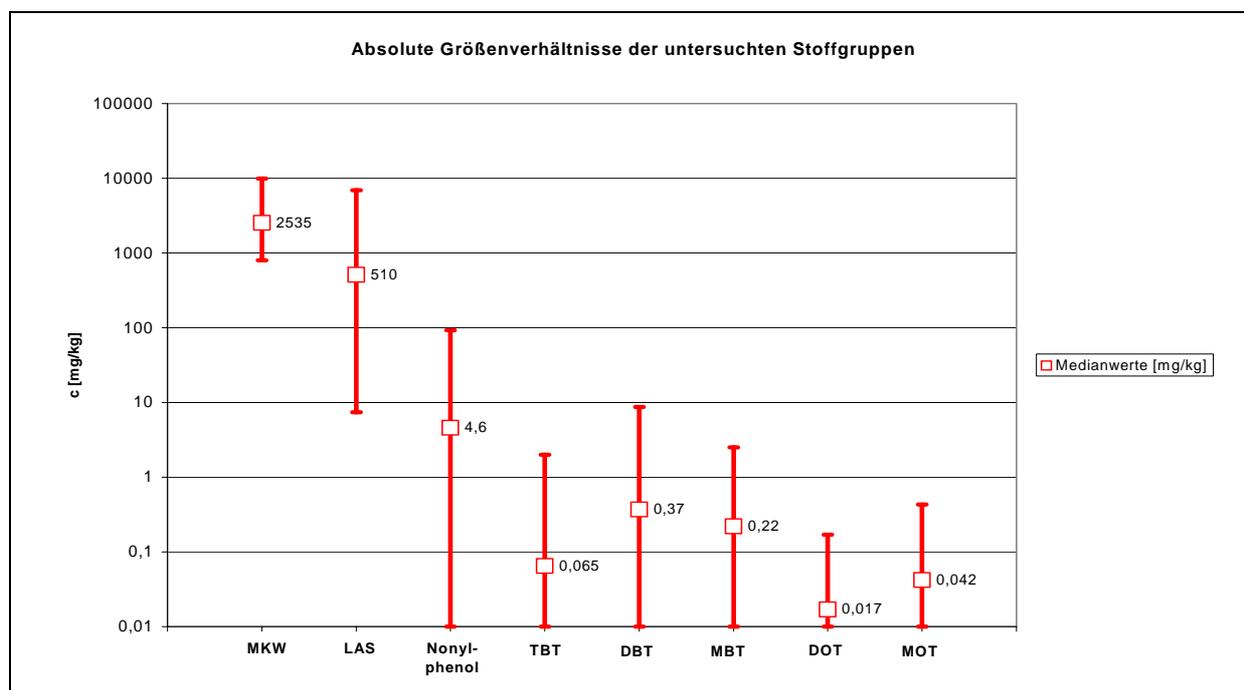


Abbildung 44: Absolute Größenverhältnisse der untersuchten Stoffgruppen

Das Verhältnis der absoluten Gehalte ist in Abbildung 44 mit Min-Max-Bereich und Medianwerten dargestellt. Um die niederen Konzentrationen zu verdeutlichen wurde für die Größenachse eine logarithmische Darstellung gewählt. Werte kleiner Nachweisgrenze wurden aus Gründen der Darstellbarkeit gleich 0,01 gesetzt. Die Mineralölkohlenwasserstoffe zeigen mit Werten über 1.000 mg/kg die höchsten Gehalte. In der gleichen Größenordnung liegen die LAS, während die absoluten Gehalte der Organozinnverbindungen um den Faktor 1.000 bis 10.000 unter den Werten der LAS und MKW liegen.

Sielhautuntersuchungen

Die Herkunft des weitverbreiteten Vorkommens von organischen Zinnverbindungen insbesondere der besonders toxischen Tributylzinnverbindungen in Klärschlämmen konnte bisher nicht eindeutig erklärt werden. Um mögliche Eintragspfade zu ermitteln, wurden im vorliegenden Vorhaben in den Kanalnetzen von zwei ausgewählten Kläranlagen Sielhautuntersuchungen an ausgewählten Probennahmestellen im Abwasserkanalnetz durchgeführt.

Bisher wurde die Effizienz von Sielhautuntersuchungen zum Aufspüren von Einleitern vor allem bei Schwermetallen aber auch bei organischen Stoffen wie PCDD/PCDF und PCB

nachgewiesen. Aufgrund der physikalisch-chemischen Eigenschaften der organischen Zinnverbindungen wie hohe Persistenz, hohes Adsorptionsvermögen sowie geringe Wasserlöslichkeit ist zu erwarten, dass diese Stoffe ebenfalls in der Sichelhaut aufgenommen werden. Wie vorliegende Untersuchungen zeigen, werden organische Zinnverbindungen in dem aus Biomasse bestehenden Film in den Abwasserrohren analog zu den oben genannten Verbindungen angereichert.

Die Sichelhautgehalte aus den Kanalnetzen der beiden ausgewählten Kläranlagen lassen gleiche Tendenzen erkennen. Diese Aussagen können unabhängig von den verwendeten Probennahmeverfahren mit Sichelhautaufwuchsflächen (SAF-Körper) und der Kratzproben trotz teilweise deutlich unterschiedlicher Analyseergebnisse bestätigt werden:

- Unter Berücksichtigung der bei Sichelhautuntersuchungen notwendigen qualitativen Betrachtung ist in allen Untersuchungen ein gleichmäßiger Eintrag aus häuslichen Abwässern zu erkennen.
- Die Sichelhautgehalte der Dibutylzinnverbindungen und eingeschränkt auch der Tributylzinnverbindungen in vorwiegend gewerblich oder industriell beeinflussten Probenahmestellen sind signifikant höher als in Abwasserkanälen mit rein häuslichen Abwässern.
- Sichelhautuntersuchungen von Organozinnverbindungen erlauben wie bei anderen bisher untersuchten Parametern ausschließlich qualitative Aussagen über mögliche Eintragspfade. Hochrechnungen, mit denen aus Sichelhautgehalten genaue Eintragsmengen oder Klärschlammgehalte berechnet werden, sind nicht sinnvoll durchführbar.

Um die erhaltenen Analyseergebnisse bestimmten Anwendungen zuordnen zu können, wurden die aus Literaturangaben (Kollotzek D. (1998), Fent K. (1996), Kaiser T. (1998), Umweltbundesamt (2000)) bekannten Anwendungsbereiche der hier untersuchten organischen Zinnverbindungen zusammengestellt und daraus Eintragspfade in den Klärschlamm abgeleitet:

- Ein Eintrag aus Antifoulingfarben ist nur in lokal eng begrenzten Gebieten mit Schiffsbaubetrieben möglich.

- In Deutschland werden nach Herstellerangaben Tributylzinnverbindungen seit 1990 nicht mehr in Holzschutzmitteln verwendet. Allerdings kann ein Eintrag dieser Verbindungen aus früher behandelten Hölzern erfolgen, wo TBT-Formulierungen zur Imprägnierung im Außenbereich eingesetzt wurden. Weitere, aktuelle Einträge sind aus importierten Hölzern zu erwarten, da in Holland, Großbritannien, Frankreich und Spanien TBT ohne Einschränkung in Holzschutzmitteln (Fensterrahmen) Verwendung findet (Länge 1998).
- Kleine, aber stetige Einträge sind aus der früheren Verwendung in Silikondichtmassen und in Dachbahnen zur Abdichtung von Flachdächern (PIB-Bahnen) zu erwarten.
- Der Einsatz von Tributylzinnverbindungen in Textilien wird von den Industrieverbänden offiziell nicht mehr unterstützt. Allerdings zeigen Untersuchungsergebnisse, dass sie in Ausnahmefällen in diesem Bereich doch noch verwendet werden. Zudem führt der frühere Einsatz in Schwertextilien (Zelt- und Abdeckplanen, Textilien im Außenbereich) zu geringen aber andauernden Einträgen aus diesen Materialien.
- In Deutschland werden ca. 5.300 t/a Mono-/Dialkylzinnverbindungen als Stabilisatoren in PVC-Produkten eingesetzt. Davon sind 35% (= 1855 t) den Butylzinnverbindungen zuzuordnen, die als technische Verunreinigung ca. 1% Tributylzinnverbindungen enthalten. Dies entspricht einer Gesamtmenge von ca. 19 t Tributylzinn pro Jahr. Nach Untersuchungen von Quevauviller et al. (1991) werden aus PVC-Rohren signifikante Mengen an organischen Zinnverbindungen insbesondere DBT und MBT abgegeben. Durch die Verwitterung und Auslaugung dieser Produkte kann TBT somit als produktionsbedingte Verunreinigung von MBT und DBT in den Abwasserpfad eingetragen werden und zur Grundbelastung des Klärschlammes beitragen.

Wie aktuelle Beispiele zeigen, können durch die zahlreichen Anwendungsgebiete, die Wettbewerbssituation zwischen den Intermediatherstellern und der Vielzahl der im Wettbewerb stehenden Weiterverarbeitern die Pfade der weiteren Verwendung der organischen Zinnverbindungen nicht immer nachvollzogen werden. Diese können dann wie im Fall der TBT-belasteten Sportbekleidung auch über nicht vorgesehene und vorhersehbare Wege wieder in unsere Umwelt gelangen.

Feld- und Säulenversuche Boden

In Feldversuchen sollten unter Praxisbedingungen die von der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung ausgehende Belastung der Kompartimente Boden, Wasser, Pflanze hinsichtlich der Substanzklassen Organozinnverbindungen (**OT**) und Mineralölkohlenwasserstoffe (**MKW**) exemplarisch quantifiziert werden.

Dazu wurden an einem sandigen und einem lehmigen Standort Versuchsfelder angelegt. Auf einer 100 m² großen Parzelle je Standort wurde Klärschlamm mit einer Dosis von 5 t/ha Trockensubstanz praxisüblich ausgebracht, die 2. Parzelle gleicher Größe diente als Kontrolle. Auf allen 4 Versuchspartzen wurden Karotten gesät und bis zur Ernte nach 4 Monaten kultiviert, aus denen dann die Pflanzenproben entnommen wurden. Vor Versuchsbeginn, zweimal während des Versuchs und nach Versuchsende wurden Bodenproben gezogen. Während des gesamten Versuchs wurden mit dem flächenrepräsentativen SIA-System-Verfahren kontinuierlich OT und MKW aus dem Sickerwasser entfernt und bis zur Analyse konserviert.

In Säulenversuchen sollten Faktoren bestimmt werden, die die Auswaschung von Zinnorganika (**OT**) und Mineralölkohlenwasserstoffen (**MKW**) beeinflussen.

Dazu wurden an den beiden Standorten des Feldversuchs große, ungestörte Ober- und Unterbodensäulen (dreifache Wiederholung) entnommen und in eine Säulenanlage mit Unterdruck- und Beregnungsregelung eingebaut. Eine dem Feldversuch entsprechende Menge Klärschlamm, der mit einem Bromidtracer aufgestockt war, wurde auf die Oberbodensäulen aufgegeben. Es wurden die Faktoren Beregnungsmenge und -verteilung und Saugspannung nach typischen Feldsituationen („Winter“, „Frühjahr“ „Sommer“) variiert. Die Sickerwassermenge und Tracerkonzentration wurde zunächst täglich, später 2-3 täglich erfasst. Die vermuteten Einflussgrößen C_{org} , pH, Leitfähigkeit sowie MKW und OT wurden jeweils zum Ende der drei „Jahreszeiten“ gemessen. Nach Ende der Messung an den Oberböden wurde eine Durchbruchlösung mit geringen Mengen an OT und MKW auf die Unterböden gegeben, die ansonsten wie die Oberböden behandelt wurden.

Sowohl in den Säulen- als auch in den Feldversuchen konnte ein schwacher Durchbruch von OT, nicht aber von MKW festgestellt werden. Dies lag zumindest im Feldversuch an der me-

thodisch bedingten hohen Nachweisgrenze der MKW. Daher sollten bei weiteren Studien zu MKW im Spurenbereich besser einzelne Leitsubstanzen analysiert werden.

Bei den OT lag der Durchbruch mit dem Sickerwasser im Feld für das am besten nachweisbare Tributylzinn (TBT) zwischen 0,5 und 2,2% der applizierten Menge. Eine Abschätzung der im Versuchszeitraum anfallenden Sickerwassermenge von 20 – 50 mm ergab, dass zu erwartende Konzentrationen von 0,3 – 2,8 µg/L TBT auftreten können, was bezogen auf den Grenzwert für Pflanzenschutzmittel von 0,1 µg/L eine sehr hohe Konzentration wäre. Dabei ist zu bedenken, dass Applikationsmengen und TBT-Belastung im Rahmen der worst-case-Studie sehr hoch gewählt waren.

Bei den Säulenversuchen wurden in einer Säule 0,2 – 1,0% der OT ausgetragen. Aufgrund der größeren angefallenen Sickerwassermenge lagen die Konzentrationen hier deutlich unter 0,1 µg/L.

In beiden Versuchsteilen waren im Boden keine oder nur noch Spuren von OT und MKW nachweisbar. Da trotzdem Transport stattgefunden hat, sollte auch in weiteren Studien nicht von Tiefenprofilen auf Transport geschlossen, sondern dieser direkt erfasst werden.

Ein Transfer in den essbaren Teil der Karotte konnte nicht festgestellt werden. Das Grün enthielt jedoch sowohl auf den beschlammten wie auf den unbeschlammten Parzellen OT und MKW. Für die MKW konnte gezeigt werden, dass diese aus der Pflanze selber stammen. Daher kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch die OT nicht aus dem Klärschlamm stammen.

Die Erkenntnisse aus den Säulenversuchen legen nahe, dass weder die chemischen Sorptionseigenschaften noch die Textur des Bodens noch die Bodenlösungszusammensetzung einen Einfluss auf den OT-Transport haben, sondern nur der Anteil des transportaktiven Porensystems an der Gesamtfläche. Der Grund ist vermutlich eine Konzentration des Abflusses auf die wenigen leitenden Stellen eines dichteren Bodens. Diese Größe ist verknüpft mit der Transportgeschwindigkeit und mit der Kontaktmöglichkeit zwischen Schadstoff und Bodenfestphase.

Die Feldbefunde stützen diese Hypothese. Der eindeutigste Nachweis für einen OT-Austrag wurde mit TBT am Standort Oberndorf erbracht. Dieser Standort hat bessere Sorptionseigenschaften und ein geringeres Grobporenvolumen und zeigt dennoch deutlicher eine Aus-

waschung, die sich widerspruchsfrei aus dem Vorhandensein eines kleinen statt eines großen transportaktiven Porensystems erklären lässt.

Das transportaktive Porensystem hängt nicht nur von der Sekundärstruktur des Bodens (Vorhandensein von Zonen höherer Leitfähigkeit), sondern auch von der Vorbefeuchtung und anderen nichtkonstanten Größen, also der neueren Geschichte des Standortes, ab. Für die Erfassung des transportaktiven Porensystems als Parameter besteht zur Zeit noch keine geeignete Methode. Außerdem sollten Studien durchgeführt werden, die den Einfluss der Vorgeschichte eines Standorts auf den Stofftransport systematisch erfassen.

Das Keimen von Tomaten auf den beschlammten Flächen zeigt, dass die Hygienisierung der Klärschlämme, sowohl im Hinblick auf Unkraut als auch auf mögliche Pathogene, nicht gewährleistet war.

8 Summary (english version)

The issue of the disposal of sewage sludge accruing in Germany is a part of public discussion with recurrent regularity. Sewage sludge contains valuable nutrients and, through utilization in agriculture, can be used to save scarce resources because it not only accounts for a lower demand for mineral fertilizers but also saves dump space. However, sewage sludge also represents an environmental pollutant plume for a large amount of persistent pollutants which are transported with waste water, and can therefore, through utilization in agriculture, account for a wide distribution in the environment.

In this research project the effects of agricultural sewage sludge utilization were tested with a special focus on concentrations of selected organic pollutants. In the first phase, sewage sludge from waste water treatment plants all over Germany was analysed for preset organic substances. The material groups of organo tin compounds, mineral oil hydrocarbons, the tenside linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and the tensidmetabolit nonylphenol (NP) as well as chlorinated paraffins were selected for these tests by the German Federal Office for Environmental Protection (Umweltbundesamt). After a careful consideration of the test results and in agreement with the Federal Office for Environmental Protection, two waste water treatment plants were selected for the execution of sewer film and soil investigations. The sewer film investigations aimed at gaining information on the origin of tin organic compounds

in sewage sludge. The investigations also aimed at determining the potential threat for the soil and ground water resulting from the utilisation of sewage sludge in agriculture. The organic substance groups of mineral oil hydrocarbons and organo tin compounds were used for the examinations. The shift of sewage sludge substances into soil, leachate and plants was tested in field trials as well as in column experiments according to a laboratory scale.

Characteristics of Substances

In the introduction to this research project the most important points on production, usage, environmental behaviour, and toxicological characteristics were summarised and updated for the selected substance classes of organo tin compounds, mineral oil hydrocarbons, tensides (LAS, Nonylphenol) and chlorinated paraffins.

The production and usage of TBT is clearly in retrograde. In ship building, the only industry which still uses it in larger quantities, alternative products are in development. These products intensify the call for a discussion of a EU-wide prohibition of TBT. Other organo tin compounds such as DBT, MBT, DOT, MOT are still mostly used as additives in plastics (PVC) and tendencies show no clear sign for declining usage. The butyl tin compounds DBT and MBT contain TBT through production caused pollution and it is probably through this manner that they take part in polluting sewage sludge with TBT.

There is virtually no scientific knowledge on the behaviour of organo tin compounds in soil. The research results published until now refer mostly to triphenyl tin compounds that are mainly used in agriculture. In most scientific publications organo tin compounds are described as moderately to highly persistent. The stated half-life of TBT in soil is 6 to 10 months. The known reduction mechanism is the dealkylation to inorganic tin.

Mineral oil hydrocarbon is a collective term referring to all fluid and fixed distillation products from oil containing materials (mineral oil, coal). Enormous amounts (Mineral Oil Statistic Germany 1999: approximately 150 million tons) of it are used as fuels, lubricating oils and as resources for the chemical industry. A dramatic shift in production quantities and areas of use cannot be expected. Because of the wide span of possible substances, mineral oil hydrocarbons have different characteristics and therefore show very different environmental behaviours. Because of the relevancy of this substance group in the area of improper dis-

posal of harmful waste, a large number of data concerning its environmental behaviour and toxicology is available.

Tenside production and usage in Germany has increased over the past ten years. However, the usage amounts of tensides discussed in this project, LAS and nonylphenol-ethoxylates, are declining. Because of several voluntary waivers from the industry, nonylphenol-ethoxylates are no longer used in the detergent sector and there is only limited usage in industrial cleaning. As a result of the increased use of more easily reducible tensides and surface active agents from re-growing raw materials, the use of LAS is also declining. The reason for this tendency is the worrying ecotoxicological characteristics of these substance groups. Under anaerobic conditions LAS is no longer reduced and nonylphenol-ethoxylates are only reduced to nonylphenol. Nonylphenol has long been in discussion as a substance with oestrogen effects.

Substance mixes of chlorinated n-alkanes with chain lengths from C10 to C30 are referred to as chlorinated paraffins. Chlorinated paraffins are characterized according to their chain length and their chlorine content. They are used as flame protection means in PVC-products like electric cables, floor coverings, sealing compounds, paint, and in cool lubricants used for metal-working. The use of chlorinated paraffins is declining because of its critical toxicological characteristics (MAK-List: class III B) and its persistency, which can lead to a concentration in the environment. The EU is currently planning a prohibition for the use of short chained chlorinated paraffins.

Sewage Sludge Investigations

Between May 1999 and February 2000 sewage sludge samples were taken in 51 waste water treatment plants throughout Germany and they were tested for organo tin compounds, mineral oil hydrocarbon, the tensides LAS and Nonylphenol as well as chlorinated paraffins. The different chemical characteristics as well as the very different concentration ranges of individual substance groups require the implementation of a different method of analysis for each substance group. For a definition of organo tin compounds the proceedings of the DIN-drafts 38407-13, using pentylmagnesiumbromide or sodiumtetraethylborate for derivatisation, were used for the above described examinations. The analysis of mineral oil hydrocarbons followed the DIN-proceedings (ISO/DIS 16703) using Gaschromatography and FID-detection, a method which is supposed to replace IR-Spektroskopie. For a determination of

LAS and NP the proceedings based on literature of the former VEDEWA research project (Kollotzek D. 1998) using HPLC was employed. A quantitative determination of chlorinated paraffins in sewage sludge is very difficult because of the multitude of single compounds. In scientific literature only few analysis procedures are described and hardly any values from investigations are published in an environmental matrix. A process, based on methods described in scientific literature, was developed in a dissertation. After a large cleanup this process allows the definition of short and middle chained chlorinated paraffins with the help of GC/MS up to a detection limit of 1 mg/kg.

Comparing the measured values of organo tin compounds with earlier measurements and references in literature, a decline in pollution can be detected. This proves that the different measures taken to reduce the impact of TBT in the environment (prohibitions, production rearrangements, etc.) with a typical target medium like sewage sludge was a complete success. The discussion about organo tin compounds also accounts for a declining impact of other organo tin compounds in the environment.

The reduction of LAS-values cannot be explained by productions rearrangements and prohibitions in usage. A comparison of the nonylphenol-values is not taken into account because only few positive values were taken.

Since the implementation of new analysis procedures, a direct comparison of mineral oil hydrocarbons with earlier test results is no longer necessary. Statements on the development of sewage sludge values can only be made to a limited extent. In addition, there are no comparative values for chlorinated paraffins since there were no similar tests conducted in the past.

Most of the tested substance's values show a direct connection between the sewage treatment plant's degree of usage to full capacity and the amount of industrial effluents. With the increasing use of the sewage treatment plant to full capacity, TBT, the mineral oil hydrocarbons and the LAS show a significant rise of the respective substance values. An observation of the sum of all tested organo tin compounds shows no such tendency. For mineral oil hydrocarbons an increasing proportion of industrial sewage leads to substantially higher sewage sludge contents. A tendency to higher sewage sludge contents can be recognized for TBT and LAS. No such relation can be established for the sum of tin organics.

Comparing the highest substance values with the corresponding industrial discharger, with the exception of a definition of the mineral oil hydrocarbon contents of waste water plant 2, no conclusions on specific industrial branches can be made.

An influence of sewage sludge treatment on the tested substances cannot be recognized. In a previous project, lower contents were found at aerobe-thermophile sewage sludge treatments than at anaerobic treatment techniques. Since in the present case only four sewage treatment plants used this procedure, a statistic statement is not possible.

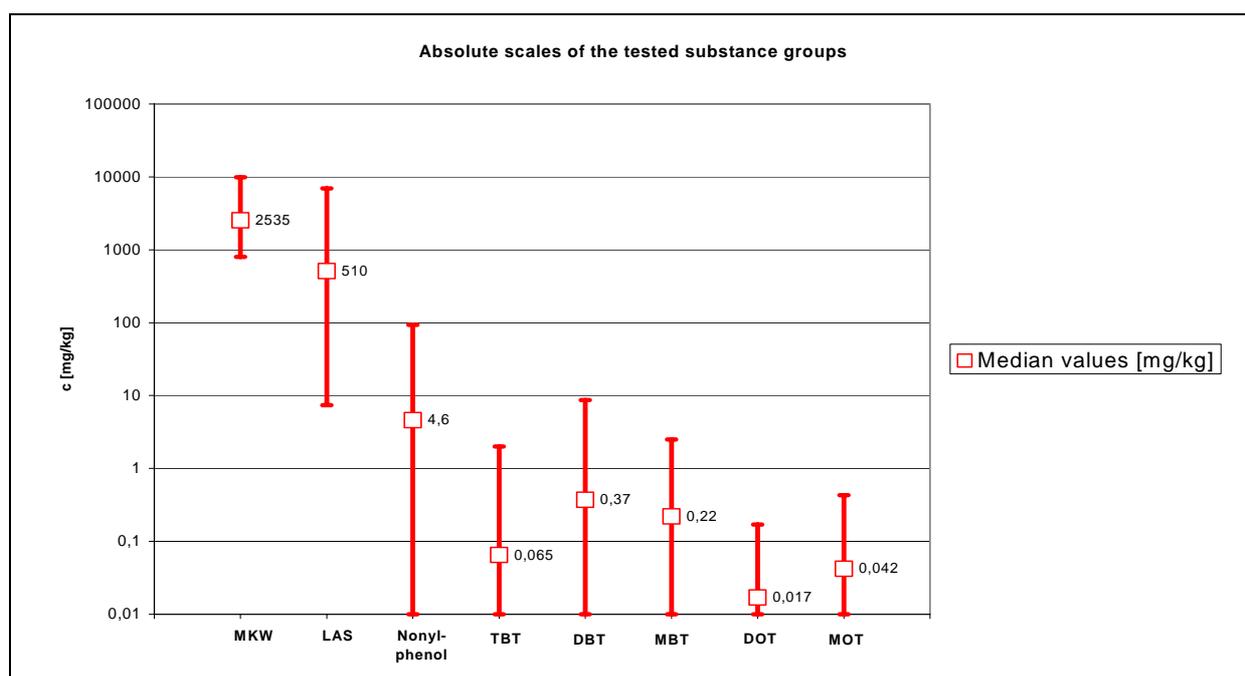


Diagram 45: Absolute scales of the tested substance groups

The relation of the absolute contents is presented in diagram 45 with the minimum-maximum range and the medians. To further clarify the low concentrations, a logarithmic representation was selected for the y-axis. Values with a small detection limit were equated with 0,01 for representational reasons. The mineral oil hydrocarbons show the highest values with 1.000 mg/kg. The LAS are on the same scale, whereas the absolute values of organo tin compounds are lower than the values of LAS and mineral oil hydrocarbons by the factor 1.000 to 10.000.

Investigation of Sewer Slime

The origin of the widely spread occurrence of organic tin compounds and especially of the particularly toxic tributyl tin compound in sewage sludges could not yet be clearly resolved. In the course of this project investigations of sewer slime were made in the canal systems of two selected waste water treatment plants at selected testing spots to find out possible ways of emission.

Up till now the efficiency of the investigations of sewer slime to detect dischargers was proven to work above all with heavy metals as well as with organic substances like PCDD/PCDF and PCB. Because of the physical-chemical characteristics of organic tin compounds such as high persistency, high adsorption capability, and low water solubility it can be expected that these substances are absorbed in the sewer film as well. The present investigations show that organic tin compounds are added in the biomass film in the waste water tube analogue to the above mentioned compounds.

The sewage film values from the canal systems of both selected waste water treatment plants show similar tendencies. These statements can be verified regardless from the employed testing methods, the so called „Sielhautaufwuchsflächen (SAF-Körper)“ and the scratching tests, and regardless of the varied test results:

- Considering the qualitative examination necessary for the sewer slime investigations, there is a regular impact from domestic waste water in all examinations.
- The sewage slime values of dibutyl tin compounds and to some degree of the tributyl tin compounds are significantly higher in predominantly commercial or industrial influenced testing spots than in sewage systems with solely domestic waste water.
- Sewer slime investigations of organo tin compounds, like other examined parameters exclusively allow qualitative statements concerning possible ways of emission. Projections calculating the exact emission quantities from sewer slime contents cannot conceivably be executed.

To be able to attribute the received analysis results to specific applications, references in scientific literature (Kollotzek D. (1998), Fent K. (1996), Kaiser T. (1998), Federal Office for

Environmental Protection (2000)) were compiled with the known areas of use of the examined organo tin compounds. The following ways of emission into sewage sludge were derived from there:

- An impact with antifouling coats is only possible in local and narrowly limited areas within ship-building companies.
- According to manufacturer`s statements, tributyl tin compounds in wood preventatives are no longer used in Germany since 1990. However, impacts of these compounds can take place through earlier processed woods, where TBT-formulations were used for impregnation in outdoor areas. Moreover, current impacts can be expected from imported woods because TBT is used in wood preventatives (window frames) without restrictions in the Netherlands, Great Britain, France, and Spain (Länge 1998).
- Small but steady impacts can be expected from the previous use of silicon sealing compounds and in roof tracks insulating flat roofs (PIB-tracks).
- The use of tributyl tin compounds in textiles is officially no longer supported from industry associations. However, test results show that they are still used in exceptional cases. Moreover, the previous use of it in heavy textiles (tents and tarpaulins, textiles in outside areas) leads to small but steady impacts from these materials.
- In Germany approximately 5.300 t/a mono-/dialkyl tin compounds are used as stabilizers in PVC-products. 35% (= 1.855 t) can be assigned to butyl tin compounds which contain about 1% tributyl tin compounds as technological pollution. This comprises an overall amount of 19 t tributyl tin per year. According to the examinations of Quevauviller et al. (1991) there are significant amounts of organo tin compounds, especially DBT and MBT, emitted from PVC-tubes. Because of the weathering and wearing out of these products, TBT can be emitted in the waste water path as a production-caused pollution of MBT and DBT and thus leads to a basic pollution of the sewage sludge.

As recent examples show, the paths of further usage of organic tin compounds cannot always be reconstructed because of the numerous areas of use, the competitive situation between the intermediate manufacturers, and the multitude of competitive industrial processors. The compounds, as in the case of TBT-polluted sport clothing, can also reach our environment through unplanned and unpredictable ways.

Field Trials and Soil Column Experiments

In the field trials the distribution of organic tin compounds (OT) and mineral oil chain hydrocarbons (MKW; C-atoms > 9, branched and straight chain alkanes) between the environmental compartments soil, water and plants were quantified.

Therefore we performed field trials close to practical conditions to quantify the distribution of tin organics (**OT**) and mineral oil alkanes (**MA**) in soil, leachate and plants at two sites.

We installed experimental field plots on a loamy and a sandy soil site. Each plot had an area of at least 100 m². One plot at each site received an application of 5 t/ha sewage sludge calculated on a dry mass basis. The other was a control plot. We sowed carrots in all plots and maintained the fields for 4 months until the carrots could be harvested. At the beginning of the experiment, at two times during the growth period and at the end of the trial, soil cores were taken at different depth. OT and MA were collected and conserved from the leachate continuously by the SIA system method, with which the flux per area can be measured directly.

Soil column experiments were used to determine the factors affecting the leaching of OT and MA.

For this we sampled large, undisturbed soil columns from the field sites (3 replicates). We distinguished between humus rich top soil and mineral subsoil. The columns were then installed on a suction plate and under an irrigation head, which could be set at will. Sewage sludge was applied on the top soil columns at the same amount as in the fields, but was spiked with a bromide tracer. We varied precipitation amount and distribution as well as soil suction according to typical field conditions ('winter', 'spring', 'summer'). Leachate amount and tracer concentration were measured daily at first and within 2-3 days later on. We also measured total organic carbon (TOC), pH, electrical conductivity, which are widely regarded as important transport parameters, OT and MA in the leachate at the end of each 'season'. For the mineral sub soil column experiments a solution with low OT and MA concentrations, which were found in the previous top soil column experiments, was used to irrigate the subsoils. The subsoils were treated like the top soils in any other way.

OT breakthrough could be discovered in field and column experiments. In contrast, MA could be detected in neither. This was due to the insensitivity of the analytical method at least for the field trials. It is suggested to analyze for specific single compounds in further studies to lower the detection limit.

For the OT, the leachate in the field contained 0,5 to 2,2% of the total amount applied. Based on an estimate of the net drainage (20-50 mm) during the experimental period, concentrations of 0,3 – 2,8 µg/L TBT can be calculated. Compared to European legislative limits for pesticides in groundwater of 0,1 µg/L, these would be rather high concentrations. However, it should be considered that this was a worst case study with a rather high application rate of TBT and sewage sludge.

In the soil columns experiments, 0,2 – 1,0% of the OT broke through in one of the columns. Due to the higher water amounts leached, the concentrations were far below 0,1 µg/L.

No trace of OT and MA could be found in the soil samples of the field and column experiments. It is therefore concluded that soil depth profiles are not generally reliable observations for the transport of chemicals in soils, because we found transport without traces. It is therefore recommended to measure transport directly.

We did not find a transfer to the edible part of the carrot. The leaves contained as well OT as MA on both sludge amended and control plots. MA could be shown to come from the plant itself, which also must be considered for the OT.

The results of the soil column experiments suggest that neither chemical sorption parameters nor soil texture nor composition of the leachate have a recognisable impact on the transport of OT. The main factor seems to be the portion of the transportative area. The smaller the portion the more likely a leaching can occur. The reason probably is a concentration effect at the few sites which transport at all. This factor is linked to transport velocity and to the chance that xenobiotics get in contact with sorption places on the soil solid phase.

The findings of the field trials support this hypothesis. The clearest evidence for OT breakthrough was found at the loamy site. This site has better sorption properties and less macro and medium size pores. The enhanced breakthrough at this site could well be explained by a small rather than a big share of the transportative area, where flow is even more concentrated.

The transportative area may not be a function of the secondary structure (existence of regions with higher water conductivity) of soils only. It may probably also depend on the short time history of the site like prewetting and other non constant factors. There is as yet no suitable method to measure the transportative area of a certain site. In addition the influence of short term field history on the breakthrough of solutes should be investigated more systematically.

The germination and development of tomato plants on the sludge addition plots show that hygienising the sewage sludge with respect to weed seeds and possibly pathogens was not successful. The sewage sludge hygiene should be carefully considered in the deliberation of the application on agricultural fields.

Literaturverzeichnis

Kapitel 1: Einleitung

AbfAbIV Abfallablagerungsverordnung

Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen und über biologische Abfallbehandlungsanlagen vom 20.02.2001

BGBl I, 305-324 (2001)

AbfKlärV, Klärschlammverordnung vom 15. April 1992

BGBl I, 912-934 (1992) zuletzt geändert durch erste Verordnung zur Änderung der Klärschlammverordnung vom 6. März 1997 BGBl I, 446 (1997)

Agrarminister- und Umweltministerkonferenz 13.06.2001 Potsdam

Eckpunkte für eine zukunftsfähige Agrar- und Verbraucherpolitik

ATV Abwassertechnische Vereinigung e.V.

ATV-Information: Landwirtschaftliche Klärschlammverwertung

ATV Abwassertechnische Vereinigung e.V., Hennef, (1996)

ATV Abwassertechnische Vereinigung e.V.

2. Arbeitsbericht der ATV/VKS-Arbeitsgruppe 3.2.2 „Entseuchung von Klärschlamm“

Korrespondenz Abwasser **12**, 71-74 (1998)

ATV Abwassertechnische Vereinigung e.V., Melsa A.K.

Klärschlamm und Landwirtschaft - Von der gewachsenen sinnvollen Symbiose zum politisch verordneten Antagonismus

KA – Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall, **Nr. 5**, 585 (2001)

Bannick C. et al

Grundsätze und Maßnahmen für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landbaulich genutzten Böden

Umweltbundesamt UBA-Texte 59/01 (2001)

BMU Bundesumweltministerium

Organische Schadstoffe bei der Klärschlammverwertung - Bericht des Bundesumweltministeriums über die Notwendigkeit der Festlegung zusätzlicher Regelungen - Umwelt **Nr. 2**, 75-78 (1999)

ChemVerbotsV Chemikalien-Verbotsverordnung

Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (Chemikalien-Verbotsverordnung ChemVerbotsV)

BGBl I, 1151-1160 (1996) zuletzt geändert BGBl I, 3956 (1998)

Düngemittelgesetz vom 15.11.1997

geändert durch Gesetz vom 12.07.1989, BGBl I, 1435 (1989) und mit Wirkung vom 06.10.1996 durch Art. 4 KrW-/AbfG vom 27.09.1994, BGBl I, 2705 (1994)

Düngemittelverordnung 1999, In: Bekanntmachung der Düngemittelverordnung vom 4. August 1999

BGBl I, 1758 (1999)

Düngeverordnung 1996: Verordnung über die Grundsätze der guten fachlichen Praxis beim Düngen vom 26. Januar 1996
BGBl I, 118 (1996), geändert durch zweite Verordnung zur Änderung düngemittelrechtlicher Vorschriften vom 16. Juni 1997, BGBl I, 1835 (1997)

Fehrenbach H., Giegrich J., Knappe F.
Ökologische Bilanzen in der Abfallwirtschaft
UBA-Forschungsvorhaben 103 10 606, IFEU-Institut Heidelberg (1999)

GefStoffV Gefahrstoffverordnung
Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen
BGBl I, 2235-2281 (1999)

Geiler N.
EU-Kommission legt Entwurf für die Neufassung der EG-Klärschlamm-Richtlinie vor
WLB Wasser, Luft und Boden **9**, 29-34 (2000)

Globus, Quelle Statistisches Bundesamt
So nutzen wir unseren Boden
Korrespondenz Abwasser, **45 Nr. 12**, 2175 (1998)

Haberl R., Fürhacker M., Poschinger V.
Klärschlammrelevante organische Stoffe und Stoffgruppen mit potenziellem Schadstoffcharakter
IWGF, Institut für Wasserversorgung, Gewässerökologie und Abfallwirtschaft,
Universität für Bodenkultur Wien (1994)

Hessischer Bauernverband e.V.
„Klärschlamm ist kein BSE-Thema“
Re, **Nr. 20**, 6, v. 15.05.2001

Kaiser T., Schwarz W., Frost M., Pestemer W.
Evaluierung des Gefährdungspotentials bisher wenig beachteter Stoffeinträge in Böden
Umweltbundesamt UBA-Texte 60/98 (1998)

KlärEV 1998: Verordnung über den Klärschlamm-Entschädigungsfonds (Klärschlamm-Entschädigungsfondverordnung vom 20. Mai 1998
BGBl I, 1048 (1998)

Knappe F., Friedrich H., Fehrenbach H.
Schadenspotential auf dem Prüfstand. Die Problematik der Entsorgung kommunaler Klärschlämme gestaltet sich vielschichtig
Müllmagazin **1**, 45-52 (2002)

Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz
Gesetz zur Vermeidung, Verwertung und Beseitigung von Abfällen, Art.1 Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz KrW-/AbfG)
BGBl I, 2705 (1994)

Litz N., Boje-Haderer R., Jung S., Merkel D., Offenbacher O., Schnaak W.
Konzept zur Ermittlung und Bewertung der Relevanz schädlicher organischer Inhaltsstoffe im Klärschlamm
Korrespondenz Abwasser **45 Nr. 3**, 492-498 (1998)

Loll U.

Recycling von Klärschlamm 3 – Klärschlammaufbereitung und –behandlung
EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH Berlin (1992)

Loll U.

Neuer Entwurf der EU zur Regelung der Klärschlammbewirtschaftung
WAP Wasser-Abwasser-Praxis **2**, 34-40 (2000)

Ministerium für ländlichen Raum, Landwirtschaft, Ernährung und Forsten Baden-
Württemberg

Merkblätter für eine umweltgerechte Landbewirtschaftung – Klärschlamm, Reststoffe
Nr. 12 (1997)

Poletschny H.

Nährstoffe und organische Substanz.

In: Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (Hrsg) Bodennutzung und
Bodenfruchtbarkeit Bd 6, Recycling kommunaler und industrieller Abfälle in der Landwirt-
schaft

Landwirtschaftsverlag Münster-Hiltrup 83 – 91 (1994)

Schultheiß U., Klages-Haberkern S., Döhler H.

Auswirkungen rechtlicher Regelungen auf die landbauliche Verwertung von Sekundärroh-
stoffdüngern, insbesondere Klärschlamm

Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBI), Darmstadt (2000)

Statistische Bundesamt

Öffentliche Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung

Fachserie 19, Umwelt, Reihe 2.1, 40 – 41 (1998)

TA Siedlungsabfall

Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Siedlungsabfall) vom
14.05.1993

Bundesanzeiger vom 29.05.1993

Thome-Kozmiensky K.J.

Verantwortungsbewusste Klärschlammverwertung

TK-Verlag Karl Thome-Kozmiensky Neuruppin (2001)

Trittin J.

Bedeutender Schritt für eine verbraucherfreundliche Agrarpolitik

Pressemitteilung BMU Potsadm 13.06.2001

Umweltbundesamt

Daten zur Umwelt 2000 - Der Zustand der Umwelt in Deutschland 2000

Erich Schmidt Verlag Berlin (2001)

Vorholz F.

Frisch und giftig auf den Tisch – Die nächste Agrarkrise bahnt sich an: Hoch belasteter
Klärschlamm dient vielen Landwirten als Dünger – trotz unkalkulierbarer Gefahren

Die Zeit, www.zeit.de **06** (2001)

Kapitel 2: Beschreibung der untersuchten Stoffklassen

Alef K.

Biologische Bodensanierung
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1994)

Amouroux D., S. Tessier und O.F.X. Donard
Volatilization of Organotin Compounds from Estuarine and Coastal Environments.
Environmental Science and Technology **34**, 988-995 (2000)

Angehrn D., Schlupe M., Galli R. und Zeyer J
Movement and fate of residual mineral oil contaminants in bioremediated soil
Environmental Toxicology and Chemistry **18(19)**, 2225-2231 (1999)

Angehrn D., Gälli R. und Zeyer J.
Physicochemical characterization of residual mineral oil contaminants in bioremediated soil
Environmental Toxicology and Chemistry **17 (11)**, 2168-217 (1998)

Arbeitsgruppe der Umweltministerkonferenz der Länder
Ursachen der Klärschlammbelastung mit gefährlichen Stoffen, Maßnahmenplan
Abschlußbericht Bundesumweltministerium (1999)

Arnold C.G., A. Ciani, S.R. Müller, A. Amirbahman und R.P. Schwarzenbach
Association of Triorganotin Compounds with Dissolved Humic Acids.
Environmental Science and Technology **32**, 2976-2983 (1998)

Arnold C.G., A. Weidenhaupt, M.M. David, S.R. Müller, S.B. Haderlein und R.P. Schwarzenbach
Aqueous Speciation and 1-Octanol-Water Partitioning of Tributyl- and Triphenyltin: Effect of pH and Ion Composition.
Environmental Science and Technology **31(9)**, 2596-2602 (1997)

ATV Arbeitsbericht der ATV-Arbeitsgruppe 7.03
„Gefährliche Stoffe in kommunalen Kläranlagen - Synthetische Tenside
Korrespondenz Abwasser **8**, 1168 (1992)

Avery S.V., G.A. Codd und G.M. Gadd
Biosorption of tributyltin and other organotin compounds by cyanobacteria and microalgae.
Applied Microbiological Biotechnology **39**, 812-817 (1993)

Avery S.V., M.E. Miller, G.M. Gadd, G.A. Codd and J.J. Cooney
Toxicity of organotins towards cyanobacterial photosynthesis and nitrogen fixation.
FEMS Microbiological Letters **84**, 205-210 (1991)

Barnes R., A.T. Bull und R.C. Poller
Studies on the persistence of the organotin fungicide fentin acetat (triphenyltin acetate) in the soil and on surfaces exposed to light.
Pesticide Science **4 (3)**, 305-317 (1973)

Barug D.
Microbial degradation of bis(tributyltin)oxide.
Chemosphere **10**, 1145-1154 (1981)

- Barug D. und J.W. Vonk
Studies on the degradation of bis(tributyltin)oxide in soil.
Pesticide Science **11**, 77-82 (1980)
- Beaudin N., Caron R.F., Legros R., Ramsay J., Lawlor L. und Ramsay B.
Cocomposting of weathered Hydrocarbon-contaminated soil
Compost Science and Utilization **4 (2)**, 37-45 (1996)
- Berna L.J., Moreno A., Ferrer J.
The behavior of LAS in the environment
J. Chem. Tech. Biotechnol **50**, 387-398 (1990)
- Beyer H.
Lehrbuch der organischen Chemie.
Hirzel Verlag, Leipzig (1966)
- Bhadauria S.
An ecological survey of hydrocarbon oxidizing micro-organisms in agricultural soil irrigated
with petroleum refinery effluents
Journal of environmental Biology **20(4)**, 329-333 (1999)
- Blair W.R., G.J. Olsen, F.E. Brinckman und W.P. Iverson
Accumulation and fate of tri-n-butyltin cation in estuarine bacteria.
Microbiological Ecology **8**, 241-251 (1982)
- Blume H.P.
Handbuch des Bodenschutzes
Ecomed-Verlag, Landsberg/Lech (1992).
- Blunden S.J., L.A. Hobbs und P.J. Smith
The environmental chemistry of organotin compounds,
In: Bowen, H.J.M. (ed.) Environmental chemistry, London: Royal Society of chemistry. 51-77.
(1984)
- Blunden S.J.
The ultraviolet degradation of the methyltin compounds in carbon tetrachloride and water.
Journal Organometallic Chemistry **248**, 149-160 (1983)
- BUA: Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe, Hg.
Stoffbericht „Chlorparaffine, Paraffinwaxse und Kohlenwasserstoffe, chloriert“
VCH-Verlag Weinheim (1992)
- BUA: Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe, Hg.
Stoffbericht „Nonylphenol“
VCH-Verlag Weinheim (1988)
- Cavalli L., Cassani, G. & Lazzarin, M.
Biodegradation of linear alkylbenzene sulphonate (LAS) and alcohol ethoxylate (AE)
Tenside Surf. Det. **33**, 2, 158-169 (1996)
- Ceulemans M., S. Slaets und F. Adams
Speciation of organotin in environmental sediment samples.
Talanta **46**, 395-405 (1998)

- Chaineau C.H., Morel J.L. und Oudot J.
Microbial degradation in soil microcosms of fuel oil hydrocarbons from drilling cuttings
Environmental Science and Technology **29**, 1616-1621 (1995)
- Chau Y.K., S. Zhang und R.J. Maguire
Occurance of butyltin species in sewage sludge in Canada.
The Science of the Total Environment **121**, 217-261 (1992)
- Chou S.F.J. und R.A. Griffin
Solubility and soil mobility of polychlorinated biphenyls.
In: Waid (Ed.), *PCBs in the Environment*, Vol. 1. pp. 101-120. Lewis Publishers. (1988)
- Clark E.A., R.M. Sheritt und J.N. Lester
The fate of tributyltin in the aquatic environment.
Environmental Science and Technology **22**, 60-604 (1988)
- Cooney J.J.
Organotin compounds and aquatic bacteria: a review.
Helgolander Meeresuntersuchungen **49**, 663-677 (1995)
- Cooney J.J.
Microbial transformations of tin and tin compounds.
Journal of Ind. Microbiology **3**, 195-204, (1988)
- Cooney J.J. und S.Wuertz
Toxic effects of tin compounds on microorganisms.
Journal of Ind. Microbiology **4**, 375-402 (1989)
- Dorn P.B. und Salanitro J.
Temporal ecological assessment of oil contaminated soils before and after bioremediation
Chemosphere **40**, 419-426 (2000)
- Drescher-Kaden U., Matthies M., Brueggemann R.
Organische Schadstoffe in Klärschlämmen (Organic Pollutants in Sewage Sludge)
GWf (Das Gas- und Wasserfach) *Wasser – Abwasser* **130 (12)**, 613-620 (1989)
- Duarte-Davidson R., S.C. Wilson und K.C. Jones
Identification of priority organic contaminants in sewage sludge.
Report Commissioned by UK Water Research Ltd. and UK Department of the Environment.
(1995)
- Ekundayo E.O. und Obuekwe O.
Effects of an oil spil on soil physico-chemical propeties of a typic Udipsamment of the Niger
Delta Basin of Nigeria
Environmental Monitoring and Assessment **60**, 235-249 (2000)
- Ekundayo E.O. und Obuekwe O.
Hydrocarbon utilization in yeast isolates found to grow in association with petroleum in a pol-
luted ultisol of midwestern Nigeria
Environmental Monitoring and Assessment **63**, 381-387 (2000b)

EU-Kommission

Richtlinie des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (kurzkettige Chlorparaffine)
Europäisches Amtsblatt Nr. **L 292** vom 13.11.1999 (1999)

Fent K. und M.D. Müller

Occurrence of organotins in municipal wastewater and sewage sludge and behavior in a treatment-plant.
Environmental Science and Technology **25** (N3), 489-493 (1991)

Fent K.

Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences.
The Science of the Total Environment **185**, 151-159 (1996b)

Fent K., Fassbind R., Siegrist H.

Organotin in municipal Wastewater Treatment Plant
In : Proceedings of the 1. European Conference of Ecotoxicology Copenhagen (1998)

Fent K.

„Endokrin wirksame Stoffe in der Umwelt: Erkenntnisstand und Probleme“ Umweltchemikalien mit endokriner Wirkung (Fachgespräch im Umweltbundesamt)
Umweltbundesamt Berlin 09.03.-10.03 (1995)

Fent K., Ackermann G., Brombacher E.

Cell line based in vitro systems for detection of estrogenic compounds in fish
Vortrag gehalten auf der internationalen Konferenz „Environmental Endocrine Disrupting Chemicals“, 07.-12.03.1999, Ascona, Monte Verità (1999)

Gadd G.M.

Microbial interactions with tributyltin compounds: detoxification, accumulation, and environmental fate.
The Science of the Total Environment **258**, 119-127 (2000)

Gadd G.M., D.J. Gray und P.J. Newsby

Role of melanin in fungal biosorption of tributyltin chloride.
Applications of Microbiological Biotechnology **34**, 116-169 (1990)

Garcia-Herruzo F, Rodriguez-Maroto J.M., Garcia-Delgado R.A., Gomez-Lahos C. und Vereda-Alonso C.

Column study of the influence of air humidity on the retention of hydrocarbons on soil.
Chemosphere **41**, 1167-1172 (2000)

Giger W., Brunner P.H., Schaffner C.

Four(4)-Nonylphenol in sewage sludge: accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants
Science **225**, 623-625 (UBA ZZ SC 01) (1984)

Goss K.-U.

Conceptual model for the adsorption of organic compounds from the gas phase to liquid and solid surfaces
Environmental Science and Technology **31**, 3600-3605 (1997)

Gough M.A. und Rowland S.J.

Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum
Nature **344**, 648-650 (1990)

Gray A., A.J. Dutton und Ch.V. Eadsforth

Fenbutatin Oxide, Fate in Soil after Extensive Commercial Use in Italy and Spain.
Pesticide Science **43**, 295-302 (1995)

Guerin T.F.

Long-term performance of a land treatment facility for the bioremediation of non-volatile oily wastes

Resources, Conservation and Recycling **28**, 105-120 (2000)

Gustafson D.I.

Groundwater Ubiquity Score: A simple method for assessing pesticide leachability.
Environmental Toxicology and Chemistry, **8**, 339-357 (1989)

Guzek G.,

Vorsorgeprinzip angemahnt, Expertenhearing „Schadstoffe mit hormoneller Wirkung“,
Zeitung für Umweltmedizin **Nr. 18**, Heft 3/97 (1997)

Hallas L.E. und J.J. Cooney

Effects of stannic chloride and organotin compounds on estuarine microorganisms.
Devision of Ind. Microbiology **22**, 529-535 (1991b)

Harries J.E., Jobling S., Matthiesen P., Sheahan D.A., Sumpter J.P.

Effects of trace organics on fish - phase 2

Report for the Department of the Environment, London UK. (1995)

Hay R.K.M.

Chemie für Ökologen

Enke Verlag, Stuttgart (1983)

Henschel K.P., Kujawa M.

Zinnorganische Verbindungen in Klärschlämmen

Fraunhoferinstitut für Umweltchemie und Ökotoxikologie , Tätigkeitsbericht (1993)

Hessen

Mitteilung der Hessischen Landesanstalt für Umwelt vom 05.09.1996

Hofer R., Zsigmond J. und Bucher F.

Chronic effects of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) and ammonia on rainbow trout
(*Oncorhynchus mykiss*) fry at water criteria limits

Water. Res. Vol. 29, **No. 12**, 2725-2729 (1995)

Hollies J. I., Pinnington D. F., Handley A. J.

The determination of chlorinated long-chain paraffins in water, sediment, and biological samples

Analytica Chimica Acta **111**, 201-213 (1979)

Horinouchi M., Nishio Y., Shimpo E., Rugsaseel S., Juntongjin K., Thaniyavarn S., Nojiri N., Yamane H. und Omori T.

Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from oil-contaminated Kuwaiti soil.
Biotechnology Letters **22**, 687-691 (2000)

Huesemann M.H.

Predictive model for estimating the extent of petroleum hydrocarbon biodegradation in contaminated soils

Environmental Science and Technology **29**, 7-18 (1995)

Hughes M.N. und R.K. Poole

Metals and microorganisms.

Chapman & Hall, London. (1989)

IFEU: Detzel A., Patyk D. A., Fehrenbach H., Franke B., Giegrich J., Lell M., Vogt R.

Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland

Endbericht zum Forschungsvorhaben Nr. 104 02 365, IFEU-Institut Heidelberg (1998)

Jacobson A.H. und G.L. Willingham

Sea-nine antifoulant: an environmentally acceptable alternative to organotin antifoulants.

The Science of the Total Environment **258**, 103-110 (2000)

Jobst H.

Chlorphenole und Nonylphenole in Klärschlämmen Teil I: Vorkommen in Klärschlämmen westdeutscher Kläranlagen aus den Jahren 1987 bis 1989

Acta hydrochimica et hydrobiologica **23(1)**, 20-25 (1995)

Jobst H.

Pentachlorphenol und Nonylphenole in Klärschlämmen: Ist die Belastung zurückgegangen?

Speyer, Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt (1996)

Jury W.A., W.J. Farmer und W.F. Spencer

Behavior assessment model for trace organics in soil II. Chemical classification and parameter sensitivity.

Journal of the Environmental Quality **13**, 567-572 (1984a)

Jury W.A., W.J. Farmer und W.F. Spencer

Behavior assessment model for trace organics in soil III. Application of screening model.

Journal of the Environmental Quality **13**, 573-579 (1984b)

Jury W.A., W.J. Farmer und W.F. Spencer

Behavior assessment model for trace organics in soil IV. Review of experimental evidence.

Journal of the Environmental Quality **13**, 579-586 (1984c)

Jury W.A., W.F. Spencer und W.J. Farmer

Behavior assessment model for trace organics in soil. I. Model description.

Journal of Environmental Quality **12**, 558-564 (1983)

Kaiser T., Schwarz W., Frost M., Pestemer W.

Evaluierung des Gefährdungspotentials bisher wenig beachteter Stoffeinträge in Böden

Umweltbundesamt UBA-Texte 60/98 (1998)

Kalbfuß W., Stadler E.

Abschätzung des Eintrages und der Verteilung von organischen Substanzen in Oberflächen-
gewässer, Sedimenten, Klärschlämmen und Böden
Forschungsbericht Nr. 106 04 064, Umweltbundesamt (1989)

Kampe W.

Organische Stoffe in Böden und Pflanzen nach langjährigen intensiven Klärschlamman-
wendungen
KA – Korrespondenz Abwasser **24 (8)**, 820-827 (1987)

Kaltofen R., Opitz R., Schumann K. und Ziemann J.

Tabellenbuch Chemie
VEB-Verlag, Leipzig (1968)

Keijzer T.J.S. und J.P.G. Loch

Accumulation of HNO₃-extractable tin in agricultural and non-agricultural soils by the use of
triphenyltin acetate.
Water, Air and Soil Pollution **84**, 287-301 (1995)

Kim J.-S. und Lee K.

Influence of surfactant structure on surfactant sorption and diesel removal from kaolin soil.
Journal of Environmental Science and Health **A35(6)**, 915-928 (2000)

Kollotzek D., Hartmann E., Lemmert-Schmid E., Beck A.,

Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der
Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen
Forschungsbericht 103 50 125 Umweltbundesamt Texte **35/98** (1998)

Krämer W., Ballschmiter K.

Detection of a new class of organochlorine compounds in the marine environment: the
chlorinated paraffins
Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie **327**, S. 47-48 (1987)

Kuch H., Ballschmiter, K.

Hormonell wirksame Verbindungen in der Umwelt Baden-Württembergs
Arbeitsbericht, Nr. 151, Akademie für Technikfolgenabschätzung in Baden-Württemberg,
November 1999, 118 S., ISBN 3-932013-93-X (1999)

Küchler T., Schnaak W., Kujawa M.

Abbau und Dynamik von Tensiden im Boden sowie Wechselwirkungen mit anderen Schad-
stoffen
Tätigkeitsbericht Fraunhofergesellschaft (1994)

Lahl U.

Klärschlamm Entsorgung – die Spielregeln ändern. Klärschlamm – woher? – wohin? – was
tun?
Ulm Universitätsverlag **5**, 13-34 (1990)

Lahlou M., Harms H., Springael D. und Urtega-Calvo J.J.

Influence of soil components on the transport of PAH-degrading bacteria through saturated
porous media
Environmental Science and Technology **34**, 3649-3656 (2000)

- Laskowski D.A., C.A.F. Goring, P.J. McCall und R.L. Swann
Terrestrial Environment.
In: R.A. Conway, (Ed.), Environmental Risk Analysis for Chemicals. Van Nostrand Reinhold, NY. pp198-240 (1982)
- Laughlin R.B., H.E. Guard und W.M.Coleman
Tributyltin in Seawater: Speciation and Octanol-Water Partition Coefficient.
Environmental Science and Technology **20(2)**, 201-204 (1986)
- Leisewitz A., Schwarz W.
Stoffströme wichtiger endokrin wirksamer Industriechemikalien (Bisphenol A, Dibutylphthalat, Benzylphthalat, Nonylphenol/Alkylphenoethoxylate)
Ökorecherche - Büro für Umweltforschung und -beratung GmbH,
Forschungsbericht Umweltbundesamt 106 01 706 (1997)
- Leschber R.
Bedeutung organischer Schadstoffe bei der Klärschlammverwertung
VDI-Tagung München 5/1994 (1994)
- Lewis M.A.
Chronic and sublethal toxicities of surfactants to aquatic animals: a review and risk Assessment.
Wat. Res. **25**, 101-113 (1991)
- Lienert D., Gebefugi I., Lörinci G., Kowalczyk T., Kreß K.
Einflüsse der Formulierungshilfsstoffe von Pflanzenbehandlungsmitteln auf Böden
Umweltbundesamt Berlin, UBA-Texte 28, 110 Seiten (1994)
- Loch J.P.G., P.A. Greve und S. van den Berg
Accumulation and leaching of the pesticide fentin acetate and intermediates in sandy soils.
Water, Air and Soil Pollution **53**, 119-129 (1990)
- Loganathan B.G., K. Kannan, K. Senthilkumar, J. Sickel, und D.A. Owen
Occurrence of butyltin residues in sediment and mussel tissues from the lowermost Tennessee River and Kentucky Lake, USA.
Chemosphere **39(14)**, 2401-2408 (1999)
- Maguire R.J. und R.J. Tkacz
Degradation of the tri-n-butyltin species in water and sediment from Toronto Harbour.
Journal of Agricultural Food Chemistry **33**, 947-953 (1985)
- Maguire R.J., R.J. Tkacz, Y.K. Chau, G.A. Bengert und P.T.S. Wong
Occurrence of organotin compounds, in water and sediment in Canada.
Chemosphere **15**, 253-274 (1986)
- Malcolm H.M., Howe P.D. und Dobson S.
Toxicity of LAS to aquatic organisms
Toxicology & Ecotoxicology News, Vol 2, **No. 1**, 20-24 (1995)
- Marcomini A., Capel P.D., Lichtensteiner Th., Brunner P.H., Giger W.
Behavior of Aromatic Surfactants and PCBs in Sludge Amended Soils and Landfills
Workshop Cost 641/681 Brüssel 26.-27.10 1988 (1988)

- Marcomini A., Capel P.D., Lichtensteiner Th., Brunner P.H., Giger W.
Fate of organic pollutants in sludge amended soil and sludge-only landfills: linear alkylbenzenesulfonates, nonylphenols and polychlorinated biphenyls
Organic contaminants in waste water, sludge and sediment occurrence, fate and disposal
105-123 (1989)
- Mc Avoy D.C., Eckhoff W.S., Rapaport R.A.
Fate of linear alkylbenzene sulfonate in the environment
Environmental Toxicology and Chemistry, **Vol. 12**, 977-987. (1993)
- Mc Call P.C., R.L. Swann, D.A. Laskowski, S.M. Unger, S.A. Vrona und H.J. Dishburger
Estimation of chemical mobility in soil from liquid chromatographic retentatives.
Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, **24**, 190-195 (1980)
- Megharaj M., Singleton I., McCure N.C. und Naidu R.
Influence of petroleum hydrocarbon contamination on microalgae and microbial activities in a long-term contaminated soil
Environmental Contamination and Toxicology **38**, 439-445 (2000)
- Mercier A., E. Pelletier und J.F. Hamel
Metabolismus and subtile toxic effects of butyltin compounds in starfish.
Aquatic Toxicology **28(3-4)**, 259-273 (1994)
- Merkel D., Matter Y.
Ergebnisse von Multielementanalysen, CKW- und PAK-Bestimmungen in Klärschlämmen und eine Vorschlag zu ihrer Bewertung
VDLUFA Schriftenreihe **35**, Kongressband 1992, 311-314 (1992)
- Merkel D., Malter Y., Appuhn H.
Klärschlammuntersuchungen aus Niedersachsen III: Multielementanalysen und Untersuchungen auf PAK und Mineralöl 1990 - 1991
Korrespondenz Abwasser **41**, 264-267 (1994)
- Merkel D., Appuhn H.
Medianwertkonzept zur Beurteilung organischer Schadstoffe in Klärschlämmen
VDLUFA Schriftenreihe **44**, Kongressband 1996, 285-288 (1996)
- Merkel D
Persönliche Mitteilung (2001)
- Mineralölwirtschaftsverband e.V.,
Herausgeber: Mineralölzahlen 1999, Steindamm 55, 20099 Hamburg
- Mohn W.W. und Stewart G.R.
Limiting factors for hydrocarbon biodegradation at low temperature in Arctic soils
Soil Biology and Biochemistry **32**, 1161-1172 (2000)
- Mueller M.D.
Comprehensive trace levels determination of organotin compounds in environmental samples using high-resolution gas chromatography with flame photometric detection
Anal. Chem. **59**, 617-623 (1987)

- Nimrod A.C., Benso W.H.
Environmental estrogenic effects of alkylphenol ethoxylates
Crit.Rev.Toxicol. **26**, 335 (1996)
- Nocentini M., Pinelli D und Fava F.
Bioremediation of a soil contaminated by hydrocarbon mixtures: the residual concentration problem
Chemosphere **41**, 1115-1123 (2000)
- Novak J.M., Smeck N.E.
Comparisons of humic substances extracted from contiguous alfisols and mollisols of south-western Ohio.
Journal of the Soil Science Society of America **55**, 96-102 (1991)
- Nwachukwu S.C.U.
The use of land or field evaluations of the impact of crude oil on the biotic and abiotic factors in developing bioremediation strategies for agricultural land upon pollution with crude petroleum or petroleum products
Journal of Environmental Biology **21(4)**, 359-366 (2000)
- Odeyemi O. und E. Ajubo
Stability of Brestan in tropical waters.
Water Science and Technology **14**, 133-142 (1982)
- Okx J.P. und Stein A.
An expert support model for in situ soil remediation
Water, Air and Soil Pollution **118**, 357-375 (2000)
- O'Loughlin E.J., S.J. Traina und Y.Chin
Association of organotin compounds with aquatic and terrestrial humic substances.
Environmental Toxicology and Chemistry **19 (8)**, 2015-2021 (2000)
- Poerschmann J., F.-D. Kopinke und J. Pawliszyn
Solid phase microextraction to study the sorption of organotin compounds onto particulate and dissolved humic organic matter.
Environmental Science and Technology **31(12)**, 3629-3636 (1997)
- Ren L., Lewis S.K., Lech J.J.
Effects of estrogen and nonylphenol on the post-transcriptional regulation of vitellogenin gene expression
Chem.Biol.Interact. **100**, 67 (1996)
- Richnow H.H., Eschenbach A., Mahro B., Kästner M., Annweiler E., Seifert R. und Michaelis W.
Formation of nonextractable soil residues: a stable Isotope Approach
Environmental Science and Technology **33**, 3761-3767 (1999)
- Riis V., Brandt M., Miethe D. und Babel B.
Influence of special surfactants on the microbial degradation of mineral oils
Chemosphere **41**, 1001-1006 (2000)

Rotard W., Mailahn W., Kühn S., Hermeneit A., Hillebrecht S., Kemmlein S., Mentzel
Analyse von Chlorparaffinen in Sediment, Muscheln und Krabben aus der Umgebung einer
Produktionsanlage
Umed-Info Z, Landesgesundheitsamt Vaden-Württemberg, 19-22 (1998)

Rowland A.P., Lindley D.K., Hall G.H., Rossall M.J., Wilson D.R., Benham D.G., Harrison
A.F. und Daniels R.E.
Effects of beach sand properties, temperature and rainfall on the degradation rates of oil in
buried oil/beach sand mixtures
Environmental Pollution **109**, 109-118 (1998)

Ruiz J., Bilbao R. und Murillo M.B.
Adsorption of different VOC onto soil minerals from gas phase: influence of mineral, type of
VOC and air humidity
Environmental Science and Technology **32**, 1079-1084 (1998)

Sadiki A.I., D.T. Williams, R. Carrier und B. Thomas
Pilot study on the contamination of drinking water by organotin compounds from PVC
materials
Chemosphere **32(12)**, 2389-2398 (1996)

Scheunert I.
Verhalten von Pestiziden in Pflanzen und Boden.
Labor 2000 32.41 (1993)

Schnaak W., John Th.
Untersuchungen zum Vorkommen von ausgewählten organischen Schadstoffen im Klär-
schlamm und deren ökologische Bewertung bei der Aufbringung von Klärschlamm auf Boden
Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben A8-11/93 Landesumweltamt Brandenburg (1995)

Schöberl P.
Nonylphenolabbau im Boden
Marl, Hüls AG **86/04** (1986)

Schöberl P., Klotz H., Spilker R., Nitsche L.
Alkylbenzolsulfonat (LAS) - Monitoring. Teil I: Pilotstudie an der Kläranlage München II sowie
an der Isar zwischen Dietersheim und Grüneck
Tenside Surf. Det. **31**, 4, 243-252 (1994)

Schöberl P.
Alkylbenzolsulfonat (LAS) - Monitoring. Teil II: Hauptstudie an der Chemnitz, am Teltow-
Kanal, an der Isar, Wupper und Leine
Tenside Surf. Det. **32**, 1, 25-35 (1995)

Schönberger H.
Klärschlamm – Kontamination auf Raten
Berlin IföR Institut für ökologisches Recycling S. 217 (1990)

Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M. und Imboden D.M.
Environmental organic chemistry
John Wiley & Sons, New York (1993)

- Sharpe R.M., Fisher J.S., Millar M.M., Jobling S., Sumpter J.P.
Gestational and lactational exposure of rats to xenoestrogens results in reduced testicular size and sperm production
Environ. Health Perspect. **103**, 1136 (1995)
- Shim W.J., J.R. Oh, S.H. Kahng, J.H. Shim und S.H. Lee
Horizontal distribution of butyltins in surface sediments from an enclosed bay system, Korea.
Environmental Pollution **106**, 351-357 (1999)
- Song H.G., Petersen T.A. und Bartha R.
Hydrocarbon mineralization in soil: relative bacterial und fungal contribution
Soil Biology and Biochemistry **18**, 109-111 (1986)
- Soto A.M., Justicia H., Wray J.W., Sonnenschein, C.
p-Nonyl-phenol: an estrogenic xenobiotic released from "modified" polystyrene
Environ. Health. Perspect. **92**, 167 (1991)
- Stapleton R.D., Sayler G.S., Boggs J.M., Libelo E.L., Stauffer T. und Macintyre W.G.
Changes in subsurface catabolic gene frequencies during natural attenuation of petroleum hydrocarbons
Environmental Science and Technology **34**, 1991-1999 (2000)
- Sun H., G. Huang und S. Dai
Adsorption behavior and QSPR studies of organotin compounds on estuarine sediment.
Chemosphere **33(5)**, 831-838 (1996)
- Suzuki T., K. Kondo, M. Uchiyama and M. Murayama
Chemical Species of Organotin Compounds in Sediment at a Marina. *Journal of Agricultural Food Chemistry* **47**, 3886-3894 (1999)
- Swedmark M. und Gramno A.
in: Malcolm H.M., Howe P. D. & Dobson S. (1995): Toxicity of LAS to aquatic organisms.
Toxicology & Ecotoxicology News, Vol 2, **No 1**, 20-24 (1981)
- TEGEWA (Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschröhstoff-Industrie e.V.)
Jahresbericht 1999/2000
- Theme: Nonylphenol Ethoxylates
Water Quality Research Journal of Canada, Vol. **34(1)**, 1-182 (1999)
- Thibodeaux L.J.
Environmental Chemodynamics. John Wiley & Sons, New York. (1996)
- Tomy G.T. et al.
Interlaboratory Study on Quantitation Methodes of Analysis of C₁₀-C₁₃ Polychlor-n-alkanes
Anal. Chem **71**, 446-451 (1999)
- UBA Umweltbundesamt:
Produktion und Verwendung zinnorganischer Verbindungen in Deutschland
Bericht des Umweltbundesamtes und des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, Berlin Juni (2000)

UBA Umweltbundesamt
 Evaluierung des Gefährdungspotentials bisher wenig beachteter Stoffeinträge in Böden.
 Forschungsbericht 296 72 036 UBA-FB 98-053. (1998)

UBA Umweltbundesamt
 Daten zur Umwelt 1992/1993
 Erich Schmidt Verlag Berlin (1993)

Umweltbundesamt, Österreich
 Jahresbericht (1996)

Unger M.A., W.G. MacIntyre und R.J. Huggett.
 Journal of Environmental Toxicology and Chemistry **7**, 907-915 (1988)

Ünlü K. und Demirekler E.
 Modelling water quality impacts of petroleum contaminated soils in a reservoir catchment.
 Water, Air and Soil Pollution **120**, 169-193 (2000)

Van Wensem J., G.A.J.M. Jagers op Akkerhuis und N.M.van Straalen
 Effects of the Fungicide Triphenyltin Hydroxide on Soil Fauna Mediated Litter Decomposition.
 Pesticide Science **32**, 307-316 (1991)

Vella A.J., B. Mintoff und V. Axiak
 Analytical aspects of the gas chromatographic determination of butyltin and metabolites in
 environmental samples.
 The Science of the Total Environment **258**, 81-88 (2000)

Verwaltungsvorschrift zum Vollzug der Klärschlammverordnung (AbfKIVO) des Ministeriums
 für Umwelt, Naturschutz und Raumordnung für das Land Brandenburg
 Amtsblatt für Brandenburg **Nr. 23**, 23.05.1996 (1996)

Vorschlag für eine RICHTLINIE DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES
 zur 20. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und
 Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und
 der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (kurzkettige Chlorparaffine)
 vom 20.06.2000

Waters J. und Feijtel T.C.J.
 AIS+/CESIO+ environmental surfactant monitoring programme: outcome of five national pilot
 studies on linear alkylbenzene sulphonate (LAS)
 Chemosphere, Vol. 39, **No. 10**, 1939-1956 (1995)

Weidenhaupt A., C. Arnold, S.R. Müller, S.B. Haderlein und R.P.Schwarzenbach
 Sorption of Organotin Biocides to Mineral Surfaces.
 Environmental Science and Technology **31 (9)**, 2603-2609 (1997)

White J.S., J.M.Tobin und J.J. Cooney
 Organotin compounds and their interactions with microorganisms.
 Canadian Journal of Microbiology **45**, 541-554 (1999)

White R., Jobling S., Hoare S.A., Sumpter J.P., Parker M.G.
 Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic
 Endocrinology, **135**, 175 (1994)

Wilson S.C., R. Duarte-Daidson und K.C. Jones

Screening the environmental fate of organic contaminants in sewage sludges applied to agricultural soils: 1. The potential for downward movement to groundwaters.

The Science of the Total Environment **185**, 45-57 (1996)

Wong D.C.L., Chai E.Y., Chu K.K and Dorn P.B.

Prediction of ecotoxicity of hydrocarbon-contaminated soils using physicochemical parameters

Environmental Toxicology and Chemistry **18 (11)**, 2611-2621 (1999)

Wuertz S., C.E. Miller, R.M. Pfister und J.J. Cooney

Tributyltin-resistant bacteria from estuarine and freshwater sediments.

Applications of Environmental Microbiology **57**, 2783-2789, (1991)

Yoshimura K.

Biodegradation and fish toxicity of nonionic surfactants

Journal of the American Oil Chemists Society USA **63(12)**, 1590-1596 (1986)

Kapitel 3: Analytische Verfahren

Alder A.

Verfahrensvorschrift zur Bestimmung von LAS in Klärschlamm
EAWAG Zürich (1994)

Altlastenforum Baden-Württemberg

2. Workshop des Arbeitskreises „Analytik – Untersuchungsmethoden – Bewertung“ des
Altlastenforums Baden-Württemberg e.V.
Kursunterlagen Workshop 8/2000 (2000)

Appel K.E., Böhme C., Platzek T., Schmidt E., Stinchcombe S.

Organozinnverbindungen in verbrauchernahen Produkten und Lebensmitteln
Umweltmedizin in Forschung und Praxis **5(2)**, 67-77 (2000)

ATV Abwassertechnische Vereinigung (1998)

Kläranlagen- und Kanalnachbarschaften (1998)

BAM Bundesanstalt für Materialprüfung

5. BAM-Ringversuch „Altlasten“ – Pentachlorphenol, AOX, polzyklische aromatische
Kohlenwasserstoffe (PAK) und Cyanide im Boden; Mineralölkohlenwasserstoffe im Baustoff
Bundesanstalt für Materialprüfung (2000)

Bergström U., Jansson B.

Gas Chromatographic Method for the Analysis of Chlorinated Paraffins (C₁₂ and C₁₆) in
biological Samples

In: Organohalogen Compounds **35**, 403-406 (1998)

Chau Y.K., Wong P.T.S.

Recent developments in speciation and determination of organometallic compounds in envi-
ronment samples

Fresenius J. Anal Chem **339**, 640-645 (1991)

Coelhan M.

Determination of Short-Chain Polychlorinated Paraffins in Fish Samples by Short-Column
GC/ECNI-MS

Anal. Chem. **71**, 4498-4505 (1999)

DIN 38407-13 Entwurf

Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)

Teil 13: Verfahren zur Bestimmung ausgewählter Organozinnverbindungen mittels

Gaschromatographie – Grignardverfahren- (F13)

DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Entwurf (1998)

DIN 38407-13 Entwurf

Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)

Teil 13: Verfahren zur Bestimmung ausgewählter Organozinnverbindungen mittels

Gaschromatographie – Borat-Verfahren- (F13)

DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Entwurf (1999-10)

DIN EN ISO 9377-2 Entwurf

Wasserbeschaffenheit: Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index Teil 2: Verfahren nach Lösungsmittelextraktion und Gaschromatographie

DIN EN ISO 9377-2 Deutsches Institut für Normung e.V. Entwurf (2000)

EDANA European Disposables and Nonwoven Association

Determination of Organotin species in Absorbent Hygiene Products and Materials

Recommended Test Method: Absorbent Hygiene products – Organotin

Persönliche Mitteilung (2000)

Giger W., Marcomini A.

Simultaneous Determination of Alkylbenzolsulfonates, Alkylpolyethoxylates and Nonylphenol by HPLC

Anal. Chem. **59**, 1709-1715 (1987)

Gjos N., Gustavsen K.O.

Determination of Chlorinated Paraffins by Negative Ion Chemical Ionization Mass Spectrometry

Analytical Chemistry **54 II**, 1316-1318 (1982)

Gunser N.

Untersuchung der Tensidbelastung in Klärschlämmen durch Bestimmung der linearen Alkylbenzolsulfonate sowie Nonylphenolmono- bzw. Diethoxylat und Nonylphenol mittels HPLC-DAAD

Diplomarbeit Fachhochschule Aalen Fachbereich Chemie (1995)

ISO/DIS 16703 Entwurf

Soil quality – determination of mineral oil content by gas chromatography

Technical committee ISO/TC 190, Soil quality (2001)

Josef H.

Bestimmung von zinnorganischen Verbindungen in Klärschlamm

Diplomarbeit Fachhochschule Aalen Fachbereich Chemie (1995)

Junk S.A., Meisch H.-U.

Determination of chlorinated paraffins by GC-MS

Fresenius Journal of analytical Chemistry **347**, 361-364 (1993)

Klöss B.

Optimierung und Validierung eines Verfahrens zur Bestimmung von Organozinnverbindungen

Diplomarbeit Fachhochschule Reutlingen Fachbereich Chemie (1998)

Kohl A.

Bestimmung von LAS in Klärschlämmen und Wässern anhand der HPLC

Diplomarbeit Universität Essen Fachbereich Chemie (1994)

Kollotzek D., Hartmann E., Lemmert-Schmid E., Beck A.,

Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen

Forschungsbericht 103 50 125 Umweltbundesamt Texte **35/98** (1998)

Kuballa J.

Speziesanalytik von zinnorganischen Verbindungen zur Aufklärung ihrer Biopfade in der aquatischen Umwelt

Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg (1996)

Parlar H. et al.

Chloralkanes as standards

In: Organohalogen compounds **35**, 395-398 (1998)

Rieger R., Ballschmiter K.

Semivolatile organic compounds – polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF), biphenyls (PCB), hexachlorbenzene (HCB), 4,4'-DDE and chlorinated paraffins – as markers in sewage films

Fresenius Journal of Analytical Chemistry, **352**, 715-724 (1995)

Rotard W. et al.

Analyse von Chlorparaffinen in Sediment, Muscheln und Krabben in der Umgebung einer Produktionsanlage

Umweltbundesamt, Institut für Wasser- Boden- und Lufthygiene Berlin

Umweltmedizinischer Informationsdienst LGA Baden-Württemberg (1998)

Rüdel H., Lepper P., Sohn H., Steinhanses J.

Verfolgung der Umweltbelastungen durch Alkylphenole, Bisphenol A und organische Zinnverbindungen in repräsentativen Umweltproben

Umweltbundesamt Forschungsbericht F&E-Vorhaben Nr. 297 63 155 (1999)

Schmid P., Müller M.D.

Trace Level Detection of Chlorinated Paraffins in Biological and Environmental Samples, Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry with Negative-Ion Chemical Ionization

J. Assoc. Off Anal. Chem. **68**, 427-430 (1985)

Schnaak W., John Th.

Untersuchungen zum Vorkommen von ausgewählten organischen Schadstoffen im Klärschlamm und deren ökologische Bewertung bei der Aufbringung von Klärschlamm auf Boden
Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben A8-11/93 Landesumweltamt Brandenburg (1995)

Schraitle T.

Methodenentwicklung zur spurenanalytischen Bestimmung von Chlorparaffinen in Klärschlämmen mittels GC/MS/EI

Diplomarbeit Fachhochschule Reutlingen (1999)

Sistovaris N., Donges U.

Gas-chromatographic determination of total polychlorinated aromates and chloro-paraffins following catalytic reduction in injektion port

Fresenius Z. Anal. Chem. **326**, 751-753 (1987)

Tolosa I., Bayona J.M., Albaiges J., Alencastro L.F., Tarradellas J.

Organotin speciation in aquatic matrices by CGC/FPD, ECD and MS and LC/MS

Fresenius J. Anal. Chem. **339**, 646-653 (1991)

Tomy G.T., Stern G., Koczanski K., Halldorson T.

Polychloro-n-alkanes in Beluga Whales from the Arctic and St. Laurence River Estuary

In: Organohalogen Compounds **35**, 399-401 (1998)

Tomy G.T. et al.

Interlaboratory Study on Quantitation Methodes of Analysis of C₁₀-C₁₃ Polychlor-n-alkanes
Anal. Chem **71**, 446-451 (1999)

Tomy G.T. et al.

Quantifying C₁₀-C₁₃ Polychloroalkanes in Environmental Samples by High-Resolution Gas
Chromatography/Electron Capture Negative Ion High-Resolution Mass Spectrometry
Anal Chem. **69**, 2762-2771 (1997)

Tomy G.T., Stern G.A.

Analysis of C₁₄-C₁₇ Polychloro-n-alkanes in Environmental Matrixes by Accelerated Solvent
Extraction-High-Resolution Gas Chromatography/Electron Capture Negative Ion High-
Resolution Mass Spectrometry
Anal Chem. **71**, 4860-4865 (1999)

UBA Umweltbundesamt

Analyse von Chlorparaffinen in Sediment, Muscheln und Krabben aus der Umgebung einer
Produktionsanlage

<http://www.umweltbundesamt.de/jahresbericht/00000034.htm>

Jahresbericht Umweltbundesamt (1999)

Wilken R.D., Jantzen E.

Zinnorganische Verbindungen in Hafensedimenten
Vom Wasser **76**, 1-11 (1991)

Kapitel 4: Klärschlammuntersuchungen

ATV Kläranlagen- und Kanalnachbarschaften
ATV Abwassertechnische Vereinigung (1998)

ATV-DVWK Kläranlagen- und Kanalnachbarschaften Baden-Württemberg
Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall i.G. Landesverband
Baden-Württemberg (2000)

Drescher-Kaden U., Matthies M., Brueggemann R.
Organische Schadstoffe in Klärschlämmen (Organic Pollutants in Sewage Sludge)
GWf (Das Gas- und Wasserfach) Wasser – Abwasser **130 (12)**, 613-620 (1989)

EU-Klärschlammrichtlinie
Richtlinie über die Verwendung von Klärschlamm in der Landwirtschaft
86/278 EWG

Fent K. und M.D. Müller
Occurrence of organotins in municipal wastewater and sewage sludge behavior in a treatment-plant.
Environmental Science and Technology **25** (N3). 489-493. (1991)

Fent K.
Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: Contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences
The science of the total Environment **185**, 151-159 (1996)

Geiler N.
EU-Kommission legt Entwurf für die Neufassung der EG-Klärschlamm-Richtlinie vor
WLB Wasser, Luft und Boden **9**, 29-34 (2000)

Giger W., Brunner P.H., Schaffner C.
Four(4)-Nonylphenol in sewage sludge: accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants
Science **225**, 623-625 (UBA ZZ SC 01) (1984)

Henschel K.P., Kujawa M.
Zinnorganische Verbindungen in Klärschlämmen
Fraunhoferinstitut für Umweltchemie und Ökotoxikologie , Tätigkeitsbericht (1993)

Hessen
Mitteilung der Hessischen Landesanstalt für Umwelt vom 05.09.1996

HLFU
Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe – Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverbindungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen
Umweltplanung, Arbeits- und Umweltmedizin, Heft **233**,
Hessische Landesanstalt für Umweltschutz (1997)

Jobst H.
Chlorphenole und Nonylphenole in Klärschlämmen Teil I: Vorkommen in Klärschlämmen westdeutscher Kläranlagen aus den Jahren 1987 bis 1989
Acta hydrochimica et hydrobiologica **23(1)**, 20-25 (1995)

Jobst H.

Pentachlorphenol und Nonylphenole in Klärschlämmen: Ist die Belastung zurückgegangen?
Speyer, Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt (1996)

Kaiser T., Schwarz W., Frost M., Pestemer W.

Evaluierung des Gefährdungspotentials bisher wenig beachteter Stoffeinträge in Böden
Umweltbundesamt UBA-Texte 60/98 (1998)

Kalbfuß W., Stadler E.

Abschätzung des Eintrages und der Verteilung von organischen Substanzen in Oberflächen-
gewässer, Sedimenten, Klärschlämmen und Böden
Forschungsbericht Nr. 106 04 064, Umweltbundesamt (1989)

Kollotzek D., Hartmann E., Lemmert-Schmid E., Beck A.,

Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der
Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen
Forschungsbericht 103 50 125 Umweltbundesamt Texte **35/98** (1998)

Lahl U.

Klärschlammuntersorgung – die Spielregeln ändern. Klärschlamm – woher? – wohin? – was
tun?

Ulm Universitätsverlag **5**, 13-34 (1990)

Loll U.

Neuer Entwurf der EU zur Regelung der Klärschlammbewirtschaftung
WAP Wasser-Abwasser-Praxis **2**, 34-40 (2000)

Merkel D., Malter Y., Appuhn H.

Klärschlammuntersuchungen aus Niedersachsen III: Multielementanalysen und Unter-
suchungen auf PAK und Mineralöl 1990 - 1991
Korrespondenz Abwasser **41**, 264-267 (1994)

Merkel D.

Persönliche Mitteilung (2001)

Mueller M.D.

Comprehensive trace levels determination of organotin compounds in environmental
samples using high-resolution gas chromatography with flame photometric detection
Anal. Chem. **59**, 617-623 (1987)

Schnaak W., John Th.

Untersuchungen zum Vorkommen von ausgewählten organischen Schadstoffen im Klär-
schlamm und deren ökologische Bewertung bei der Aufbringung von Klärschlamm auf Boden
Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben A8-11/93 Landesumweltamt Brandenburg (1995)

Schönberger H.

Klärschlamm – Kontamination auf Raten

Berlin IföR Institut für ökologisches Recycling S. 217 (1990)

Kapitel 5: Sielhautuntersuchungen

Appel K.E., Böhme C., Platzek T., Schmidt E., Stinchcombe S.
 Organozinnverbindungen in verbrauchernahen Produkten und Lebensmitteln
 Umweltmedizin in Forschung und Praxis **5(2)**, 67-77 (2000)

ATV Baden Württemberg
 Kläranlagen- und Kanalnachbarschaften Baden-Württemberg 2000
 ATV Abwassertechnische Vereinigung e.V. Landesgruppe Baden-Württemberg (2000)

Boes M., Caspari H.
 Sielhautuntersuchungen – Eine erfolgsversprechende Methode zum Auffinden von Schwermetallelementen im Kanalnetz
 Korrespondenz Abwasser **2**, 123 (1987)

Brain M.
 Sondermüll im Haus
 Öko-Test-Magazin **5**, 74-78 (2000)

ChemVerbotsV.
 Verordnung über die Neuordnung und Ergänzung der Verbote und Beschränkungen des Herstellens, Inverkehrbringens und Verwendens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach § 17 des Chemikaliengesetzes
 BGBl I, 1720-1733 (1993) zuletzt geändert BGBl I, 3956 (1998)

Fent K.
 Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: Contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences
 The science of the total Environment **185**, 151-159 (1996)

GefStoffV Gefahrstoffverordnung
 Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen
 BGBl I, 2235-2281 (1999)

Gidakos E., Klöppfer W., Schneider-Fresenius W., Tjahjadi B., Schachtebeck G.
 Untersuchung der Möglichkeiten zur Reduzierung der Belastung von Klärschlämmen mit organischen Schadstoffen durch Maßnahmen bei privaten Haushaltungen und im gewerblichen Bereich
 Abschlußbericht zum BMU/UBA-FE-Vorhaben Nr 103 50 106 (1993)

Greenpeace Presseerklärung
 Greenpeace findet Hormongift TBT in Babywindeln
<http://www.greenpeace.de/> 12.05.2000

Gutekunst B.
 Schwermetalle in der Sielhaut
 Umwelt 20 (1990)

Gutekunst B.
 Wechselwirkungen zwischen Schwermetallen und Sielhaut
 Wasser-Abwasser, gwf, **9** (1989)

Gutekunst B.

Praktische Erfahrungen und Ergebnisse aus Sichelhautuntersuchungen zur Ermittlung schwermetallhaltiger Einleitungen
Korrespondenz Abwasser **36**, 1367 (1989)

Hartmann E., Scherer B.

Aufspüren von Dioxineinträgen ins Abwasser durch Sichelhautuntersuchungen
Korrespondenz Abwasser, **5** (1997)

Hengstmann R.

Untersuchungen zur Auffindung von Kontaminationspfaden von polychlorierten Dibenzop-dioxinen (PCDD) und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) in einer Industriekleinstadt
Dissertation Gesamthochschule Paderborn (1991)

Hessen

Mitteilung der hessischen Landesanstalt für Umwelt (1996)

Kalbfuß W., Stadler E.

Abschätzung des Eintrags und der Verteilung von organischen Substanzen in Oberflächen-gewässern, Sedimenten, Klärschlämmen und Böden
Forschungsbericht Nr. 106 04 064 Umweltbundesamt (1989)

Kaiser T., Schwarz W., Frost M., Pestemer W.

Evaluierung des Gefährdungspotentials bisher wenig beachteter Stoffeinträge in Böden
Umweltbundesamt UBA-Texte 60/98 (1998)

Kollotzek D., Hartmann E., Lemmert-Schmid E., Beck A.,

Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen
Forschungsbericht 103 50 125 Umweltbundesamt Texte **35/98** (1998)

Länge R.

Stoffkreisläufe mit möglichem Gefährdungspotential hinsichtlich ihres Eintrages in Böden –
Fachgespräch zum Bericht.“ Biologische Bundesanstalt, Berlin Mitteilung im Rahmen des
Fachgespräches 23./24.03. (1998)

Laschka D., Trumpp M.

Sichelhautuntersuchungen zur Lokalisierung von AOX-Emittenten im Kanalnetz
Korrespondenz Abwasser **38**, 495-496 (1991)

Quevauviller P., Bruchet A., Donard O.P.X.

Leaching of organotin compounds from polyvinylchloride (PVC) material
Applied organometallic Chemistry **5**, 125-129 (1991)

Sauer J., Antusch E., Ripp C.

Monitoring lipophiler organischer Schadstoffe im Kanalnetz mittels Sichelhautuntersuchungen
Vom Wasser **88**, 49-69 (1997)

Schnaak W., John Th.

Untersuchungen zum Vorkommen von ausgewählten organischen Schadstoffen im Klär-schlamm und deren ökologische Bewertung bei der Aufbringung von Klärschlamm auf Boden
Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben A8-11/93 Landesumweltamt Brandenburg (1995)

Umweltbundesamt

Produktion und Verwendung zinnorganischer Verbindungen in Deutschland

Bericht des Umweltbundesamtes und des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, Berlin Juni (2000)

Weber H., Kettrup A., Hengstmann R., Haman R., Weißling E.

Erfassung von Emissionen polychlorierter Dibenzofurane und Dibenzo-p-Dioxine durch die Analyse von Sielhäuten

Korrespondenz Abwasser, **38**, 1642-1651 (1991)

Kapitel 6-8:

AG Bodenkunde

Bodenkundliche Kartieranleitung, 4. Auflage, Hannover (1994)

Bischoff W.-A., J. Siemens, M. Kaupenjohann

Stoffeintrag ins Grundwasser – Feldmethodenvergleich unter Berücksichtigung von preferential flow

Wasser & Boden **51 (12)**, 37-42 (1999)

Bischoff, W.-A., S. Köhler, M. Kaupenjohann

Variabilität flächenhafter Austräge von Nitrat unter landwirtschaftlicher Nutzung
Mitteil. Dtsch. Bodenkundl. Gesellschaft (im Druck) (2001)

Bischoff, W.-A., M. Kaupenjohann

Passivsammler als neue Methode zur in-situ Bestimmung von Pestizidversickerung
Z. Pflanzenkrank. Pflanzenschutz (**XVI**), 779-786

Brandi-Dohrn F. M., R. P. Dick, M. Hess, J.S. Selker,

Suction cup sampler bias in leaching characterization of an undisturbed field soil.

Water Res. Research (**32**), 1173-1182 (1996)

Bunte D., S. Pekrun, J. Utermann, H. Nordmeyer, W. Pestemer

Modellversuche zur Simulation des Einwaschungsverhaltens von Herbiziden in ungestörten Labor-Säulen und im Freiland.

Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. **43** 17-23 (1991)

Elabd H, W.A. Jury, M.M. Cliath

Spatial variability of pesticide adsorption parameters.

Environ. Sci. Technol. **20**, 256-260 (1986)

Flury M.

Experimental Evidence of Transport of Pesticides through Field Soils

A Review. J. Environ. Qual. (**25**) 25-45 (1996)

Heß D.

Pflanzenphysiologie, Kap. Terpenoide

Verlag Eugen Ulmer, 10. Auflage Stuttgart (1999)

Jemison J.M., R.J. Fox

Estimation of zero-tension pan lysimeter collection efficiency.

Soil Science **105(2)**, 85-94 (1992)

Jene

Transport of Bromide and Benazolin in lysimeters and a field plot with grid suction bases in a sandy soil

Dissertation Ulrich Grauer Verlag Stuttgart (1996)

Kaiser K., M. Kaupenjohann, W. Zech

Sorption of dissolved organic carbon in soils: effects of soil sample storage, soil-to-solution ratio, and temperature.

Geoderma. **99(3-4)**, 317-328 (2001)

- Kalbitz K., S. Solinger, J.H. Park, B. Michalzik, E. Matzner
Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils:
A review. *Soil Sci.* **165(4)**, 277-304 (2000)
- Kamra S.K., B. Lennartz, M.T. Van Genuchten, P. Widmoser
Evaluating non-equilibrium solute transport in small soil columns.
J. Contam. Hydrol. **48(3-4)**, 189-212 (2001)
- Keijzer T.J.S., J.P.G. Loch
Accumulation of HNO₃-extractable tin in agricultural and non-agricultural soils by the use of triphenyltin acetate.
Water, Air and Soil Pollution **84**, 287-301 (1995)
- Kim C.G., W.P. Clarke, D. Lockington
Determination of retardation coefficients of sulfolane and thiolane on soils by K_{ow}-K_{oc} and solubility parameter, batch and column experiments.
Environ. Geol. **39(7)**, 741-749 (2000)
- Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen
Lysimeterversuche zum Verhalten persistenter Schadstoffe im System Boden – Pflanze ;
Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten
Band 13 Essen (1996)
- Lennartz B
Variation of herbicide transport parameters within a single field and its relation to water flux and soil properties.
Geoderma. **91**, 327-345 (1999)
- Maraqa A., X. Zhao, R.B. Wallace, T.C. Voice
Retardation coefficients of nonionic organic compounds determined by batch and column techniques.
Soil Sci. Am. J. **62**, 142-152 (1998)
- Marques R.J., D. Ranger, B. Gelhaye et al.
Comparison of chemical composition of soil solutions collected by zero tension plate lysimeters with those from ceramic cup lysimeters in a forest soil.
European J. of Soil Sci. **47**, 407-417 (1996)
- McBride M.B., B.K. Richards, T. Steenhuis, G. Spiers
Long-term leaching of trace elements in a heavily sludge-amended silty clay loam soil.
Soil Sci. **164**, 613-623 (1999)
- Nelson S.D., J. Letey, W.J. Farmer, C.F. Williams, Ben-Hur, M.
Herbicide application method effects on napropamide complexation with dissolved organic matter.
J. Environ. Qual. **29(3)**, 987-994 (2000a)
- Nelson S.D., W.J. Farmer, J. Letey, C.F. Williams
Stability and mobility of napropamide complexed with dissolved organic matter in soil columns.
J. Environ. Qual. **29(6)**, 1856-1862 (2000b)

Nordmeyer H., W. Pestemer

Laborabbau und –sorptionenversuche mit Pflanzenschutzmitteln im Bodenprofil.

Z. f. Kulturtechnik und Landentwicklung **36**, 6-10 (1994)

Oliver M.A., L.P. Simmonds, M. Wood

Use of geostatistics to determine spatial variation in pesticide leaching - Preliminary findings.

HUMAN AND ENVIRONMENTAL EXPOSURE TO XENOBIOTICS, 551-559 LA

GOLIARDICA PAVESE, Pavia (1999)

Roth K., W.A. Jury

Linear transport models for adsorbing solutes.

Water Resour. Res. **29(4)**, 1195-1203 (1993)

Schlichting A., H.-P. Blume, K. Stahr

Bodenkundliches Praktikum

Paul Parey Verlag, Stuttgart (1983)

Spurlock F.C., J.W. Biggar

Effect of naturally occurring soluble organic matter on the adsorption and movement of simazine in Hanford sandy loam.

Environ. Sci. Technol. **24**, 736-741 (1990)

Stagnitti F, J.-Y. Parlange, T.S. Steenhuis

Transport of moisture and solutes in the unsaturated zone by preferential flow.

Environmental Hydrology: 193-224 (1995)

Weidenhaupt A., C. Arnold, S.R. Müller, S.B. Haderlein, R.P. Schwarzenbach

Sorption of Organotin Biocides to Mineral Surfaces.

Environmental Science and Technology **31 (9)**, 2603-2609 (1997)

Williams C.F., M. Agassi, J. Letey, W.J. Farmer, S.D. Nelson, M. Ben-Hur

Facilitated transport of napropamide by dissolved organic matter through soil columns.

Soil Sci. Soc. Am. J. **64**, 590-594 (2000)

Anlage 1: Anschreiben an die beteiligten Kläranlagen und Fragebogen



vedewa Haußmannstraße 103 B 70188 Stuttgart

Kommunale Vereinigung für Wasser-,
Abfall- und Energiewirtschaft r.V.

Bereich Umweltchemie und Analytik
Gruppe Labor Stuttgart



Zeichen und Datum Ihres Schreibens
dr.hm

Unsere Auftrags-Nr./Zeichen
Fax

Durchwahl: Tel. (07 11) 9 25 56-11
(07 11) 9 25 56-15

Datum
25.05.1999

Forschungsvorhaben: Organische Schadstoffe im Klärschlamm Probenahme: Kläranlage Musterstadt

Sehr geehrter Herr Mustermann,

nochmals vielen Dank für Ihre Bereitschaft, uns bei der Probenahme im Rahmen des UBA-Forschungsvorhabens Nr. 298 33 757 „Untersuchung von Klärschlamm auf ausgewählte Schadstoffe und ihr Verhalten bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung“ zu unterstützen.

Mit dem Schreiben erhalten Sie, wie telefonisch am 25.05.99 abgesprochen, die im Labor vorbehalten und beschrifteten Probengefäße, ein Infoblatt bezüglich der Durchführung der Probenahme sowie einen Fragebogen mit Angaben, die für die Auswertung des Forschungsvorhabens von Bedeutung sind. Beim Ausfüllen des Fragebogens bitte ich Sie um besondere Genauigkeit bei den Punkten „Angaben zur Einleiterstruktur“ und „Angaben zur Probenahme“.

Bitte senden Sie den ausgefüllten Fragebogen zusammen mit den Probenahmegefäßen an uns zurück. Sollte dies nicht möglich sein, so möchte ich Sie bitten dies bei der Zusendung der Probenahmegefäße zu vermerken und uns den Fragebogen zu einem späteren Zeitpunkt zuzusenden.

Bei der Durchführung der Probenahme wünsche ich Ihnen viel Erfolg.

Mit freundlichen Grüßen

i. V.

Dr. Edmund Hartmann

1

**vedewa****Rückantwort**

Kläranlage
Betreiber
Straße
Ort
Ansprechpartner
Telefon

vedewa r. V.
 Bereich Umweltchemie und Analytik
 Herrn Dr. Hartmann
 Haußmannstr. 103 b

70188 Stuttgart

Fragebogen zum Forschungsvorhaben: Organische Schadstoffe in Klärschlämmen

1.) Allgemeine Angaben zur Kläranlage

Ausbau EW
Auslastung (organisch/hydraulisch)%

2.) Angaben zur Einleiterstruktur

kommunale Einleiter%	des gesamten Abwasservolumens
gewerbliche Einleiter%	des gesamten Abwasservolumens
Fremdwasseranteil%	des gesamten Abwasservolumens

Charakterisierung der gewerblichen Einleiter

Massentierhaltung	0
Nahrungsmittelindustrie	0
Produktion von chemischen Stoffen	0
Farben- und Lackherstellung	0
Herstellung von Pflanzenschutzmitteln	0
Mineralölverarbeitung (Raffinerien)	0

PVC-Produktion/Verarbeitung	0
PVC- (Kunststoff)-Recyclingbetriebe	0
Kunststoffverarbeitung allgemein (ohne PVC)	0
Waschmittelherstellung	0
Holzverarbeitung (Sägewerke, Möbelherstellung)	0
Textil/Leder-Industrie	0
Papier/Pappe-Erzeugung	0
Druckindustrie	0
Metallerzeugung und -bearbeitung	0
Deponien (ohne/mit Sickerwasserbehandlung)	0
Verbrennungsanlagen (Müll, Heizkraftwerke etc.)	0
Sonstige Abfallentsorgungsanlagen	0
Energieversorgung (Kraftwerke, Gaswerke etc.)	0
Tankstellen und Autoreinigungen	0
Wäschereien, Chemische Reinigungen	0
Schiffswerften	0
Elektronikindustrie	0
Kosmetik	0
Sonstige	0

3.) Angaben zum Reinigungsverfahren

mechanische (Vor)klärung	M	0
Belebung	B	0
Belebung mit aerober Schlammstabilisierung	Bs	0
Tauchkörper	Tk	0
Tropfkörper	T	0
zweistufige Anlagen	B + B	0
Sonstige Anlagen		0

Weitergehende Reinigung (Wichtig: Angabe über Art und Menge der eingesetzten Zusatzstoffe)

Nitrifikation	N	0
Denitrifikation	D	0
Phosphorelimination (Fällungsmittel)	P	0
Filtration	Fi	0

4.) Angaben zur Klärschlammbehandlung

aerob-thermophile Stabilisierung	At	0
getrennte aerobe Stabilisierung	As	0
anaerobe mesophile Stabilisierung		0

3

Faulbehälter, beheizt	Fb	0
Faulbehälter, unbeheizt	Fu	0
Sonstige Verfahren	SV	0

Entwässerung:

Presse (Bandfilter, Kammerfilter)	Bf/K	0
Zentrifuge	Z	0
Trocknung	Tr	0
Sonstige Entwässerung	Se	0

Konditionierung:

thermisch	0
Flockungsmittel (Produktname)	0
Hilfsstoffe (Produktname)	0

5.) Angaben zur Klärschlammverwertung/Entsorgung

Menge des anfallenden Schlammes	t/Jahr Trockensubstanz
Jahresmittelwert	m ³ /Jahr, TS-Gehalt

landwirtschaftliche Verwertung	L	% des anfallenden Schlammes
Kompostierung	Kom	% des anfallenden Schlammes
Deponierung	Dp	% des anfallenden Schlammes
Verbrennung	V	% des anfallenden Schlammes
sonstige Verwertung	S	% des anfallenden Schlammes

6.) Angaben zur Probenahme

Datum
Art des beprobten Schlammes
Trockensubstanz

Probenahme:	Mischprobe nach Anhang 1.1 AbfKlärV	0
	Einzel-/Stichprobe	0
	Sonstiges	0
	

Anlage 2: Analysenergebnisse Klärschlammuntersuchungen



Analysenergebnisse Klärschlammuntersuchungen

Nr.	Labor- nummer	TeBT mg/kg	TBT mg/kg	DBT mg/kg	MBT mg/kg	DOT mg/kg	MOT mg/kg
1	28496/02	<0,010	<0,010	0,37	0,18	<0,010	0,024
2	26092/15	0,022	0,014	0,41	0,14	<0,010	0,068
3	28496/01	<0,010	<0,010	0,34	0,34	<0,010	0,120
4	26092/18	<0,010	0,046	0,11	0,17	0,011	0,041
5	26661/01	0,025	0,054	0,80	0,25	<0,010	<0,010
6	28472/01	<0,010	0,045	0,60	0,19	<0,010	0,035
7	26661/14	<0,010	0,11	8,7	0,62	<0,010	0,071
8	26661/12	<0,010	0,17	0,20	0,18	0,030	0,19
9	26661/06	0,047	0,26	0,83	0,54	<0,010	0,065
10	28289/01	<0,010	0,010	0,10	0,042	<0,010	<0,010
11	28472/02	<0,010	0,021	0,062	0,078	<0,010	0,010
12	26661/07	<0,010	0,20	1,2	0,43	0,025	0,20
13	26661/15	<0,010	0,094	0,38	0,33	0,018	0,029
14	28531/01	<0,010	0,067	1,7	0,27	<0,010	0,024
15	26092/13	<0,010	0,094	0,55	0,12	0,012	0,068
16	26661/08	<0,010	0,029	0,63	0,20	<0,010	0,032
17	28523/01	<0,010	<0,010	0,055	<0,010	0,024	0,012
18	26092/12	<0,010	0,26	0,33	0,22	<0,010	0,11
19	26092/07	0,016	2,0	1,3	1,2	<0,010	0,034
20	28289/06	<0,010	0,066	0,23	0,14	<0,010	0,031
21	26661/03	<0,010	0,034	0,67	0,23	<0,010	0,042
22	28572/02	<0,010	0,016	0,10	0,073	<0,010	0,018
23	28572/01	<0,010	0,047	0,17	0,17	0,010	0,052
24	28289/03	<0,010	0,058	0,50	0,29	0,016	0,074
25	26661/10	<0,010	0,087	0,087	0,072	<0,010	0,019
26	26092/11	<0,010	0,69	0,93	1,1	0,030	0,14
27	26092/17	<0,010	0,22	0,51	0,44	<0,010	0,066
28	26092/01	<0,010	0,10	6,3	2,5	0,010	0,022
29	26661/09	<0,010	0,031	0,083	0,17	<0,010	<0,010
30	28289/05	<0,010	0,21	0,94	0,28	0,017	0,054
31	26092/04	<0,010	<0,010	0,16	0,11	0,17	0,089
32	28289/04	<0,010	0,063	0,33	0,15	<0,010	0,034
33	26092/09	<0,010	0,11	0,28	0,77	0,012	0,029
34	26092/16	<0,010	0,036	0,96	0,28	<0,010	0,014
35	28962/01	<0,010	0,18	0,95	0,52	0,067	0,096
36	26661/13	<0,010	0,021	0,035	0,055	<0,010	0,038
37	26092/03	<0,010	0,12	<0,010	0,17	0,025	0,064
38	26092/10	<0,010	0,053	0,052	0,27	<0,010	0,40
39	26661/16	<0,010	0,16	0,77	0,32	<0,010	0,065
40	28713/02	<0,010	0,10	0,19	0,11	<0,010	0,017
41	26092/08	<0,010	1,3	0,43	0,40	<0,010	0,046
42	26092/06	<0,010	0,057	0,14	0,25	<0,010	0,046
43	26661/04	<0,010	0,043	0,21	0,38	<0,010	0,43
44	26092/14	<0,010	0,059	0,24	0,20	0,011	0,15
45	26661/11	<0,010	0,24	0,74	0,27	0,013	0,073
46	26092/05	<0,010	0,025	0,33	0,15	0,012	0,015
47	26092/02	<0,010	0,028	0,57	0,16	0,023	0,014
48	26661/02	<0,010	0,25	1,1	0,34	<0,010	0,020
49	26661/05	<0,010	0,050	0,26	0,14	<0,010	0,019
50	28289/02	0,014	0,045	0,26	0,069	<0,010	0,019
	Mittelwert	0,025	0,17	0,76	0,33	0,028	0,071
	Maximalwert	0,047	2,0	8,7	2,5	0,17	0,43
	Minimalwert	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
	Median	0,022	0,065	0,37	0,22	0,017	0,042
	90%-Perzenti	0,038	0,26	1,1	0,56	0,037	0,14
	95%-Perzenti	0,043	0,58	1,5	0,97	0,077	0,20

Analysenergebnisse Klärschlammuntersuchungen

Nr.	Labor- nummer	TCHT mg/kg	Summe OT mg/kg	LAS mg/kg	NP mg/kg	KW mg/kg	Chlorparaffine mg/kg
1	28496/02	<0,010	0,57	260	<1	3900	<1
2	26092/15	<0,010	0,65	1480	<1	3640	<1
3	28496/01	<0,010	0,80	43	<1	900	<1
4	26092/18	<0,010	0,38	510	<1	2600	<1
5	26661/01	<0,010	1,1	370	4,6	2690	<1
6	28472/01	<0,010	0,87	1600	2,1	6000	<1
7	26661/14	<0,010	9,5	2260	16	4790	<1
8	26661/12	<0,010	0,77	710	<1	2820	<1
9	26661/06	<0,010	1,7	160	<1	2940	<1
10	28289/01	<0,010	0,15	3250	<1	2400	<1
11	28472/02	<0,010	0,17	45	3,1	6900	<1
12	26661/07	<0,010	2,1	1230	93	9880	<1
13	26661/15	<0,010	0,85	740	<1	2540	<1
14	28531/01	<0,010	2,1	3050	3,4	5700	<1
15	26092/13	<0,010	0,84	560	3,9	8290	<1
16	26661/08	<0,010	0,89	1020	8,0	3890	<1
17	28523/01	<0,010	0,091	380	<1	6200	<1
18	26092/12	<0,010	0,92	640	1,3	2920	<1
19	26092/07	<0,010	4,6	67	<1	2340	<1
20	28289/06	<0,010	0,47	61	<1	1400	<1
21	26661/03	<0,010	0,98	620	<1	2530	<1
22	28572/02	<0,010	0,21	22	<1	1200	<1
23	28572/01	<0,010	0,45	67	<1	1200	<1
24	28289/03	<0,010	0,94	330	<1	2300	<1
25	26661/10	<0,010	0,27	60	<1	830	<1
26	26092/11	<0,010	2,9	120	<1	2210	<1
27	26092/17	<0,010	1,2	6950	6,8	4510	<1
28	26092/01	<0,010	8,9	200	<1	2540	<1
29	26661/09	<0,010	0,28	240	<1	800	<1
30	28289/05	<0,010	1,5	2670	1,3	2900	<1
31	26092/04	<0,010	0,53	790	<1	1900	<1
32	28289/04	<0,010	0,58	420	<1	2060	<1
33	26092/09	<0,010	1,2	1010	<1	3720	<1
34	26092/16	<0,010	1,3	1170	<1	1290	<1
35	28962/01	<0,010	1,8	1230	<1	5300	<1
36	26661/13	<0,010	0,15	430	23	2470	<1
37	26092/03	<0,010	0,38	440	<1	2060	<1
38	26092/10	<0,010	0,78	400	<1	1440	<1
39	26661/16	<0,010	1,3	2970	1,0	2440	<1
40	28713/02	<0,010	0,42	16	<1	2700	<1
41	26092/08	<0,010	2,2	7,4	<1	2010	<1
42	26092/06	<0,010	0,49	55	4,2	5670	<1
43	26661/04	0,041	1,1	940	<1	1840	<1
44	26092/14	<0,010	0,66	890	8,9	6900	<1
45	26661/11	<0,010	1,3	2530	<1	1020	<1
46	26092/05	0,019	0,53	160	<1	2050	<1
47	26092/02	<0,010	0,80	1020	<1	1530	<1
48	26661/02	<0,010	1,7	2260	<1	1800	<1
49	26661/05	<0,010	0,47	310	<1	2080	<1
50	28289/02	<0,010	0,41	1730	19	3280	<1
Mittelwert		0,030	1,3	970	12	3146	
Maximalwert		0,041	9,5	6950	93	9880	
Minimalwert		<0,010	0,091	7,4	<1	800	
Median		0,030	0,82	535	4,4	2535	
90%-Perzentil		0,039	2,1	2544	21	6020	
95%-Perzentil		0,040	3,8	3014	41	6900	