

Entwicklung eines Bilanzierungs- instruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung
Umwelt und die Länder

Oktober 2014

BIOPLAN Landeskulturgesellschaft
Benedikt Lambert
Pfohlhofstraße 20
74889 Sinsheim
Telefon: 07261 5995
Fax: 07261 61406
E-Mail: bioplan-lambert@t-online.de
Internet: www.bioplan.de

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser
Abteilung Analytik und Wasserbeschaffenheit
Dr. Frank Sacher
Astrid Thoma
Karlsruher Straße 84
76139 Karlsruhe
Telefon: 0721 9678-156
Fax: 0721 9678-104
E-Mail: frank.sacher@tzw.de
Internet: www.tzw.de/

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Wasser und
Gewässerentwicklung (IWG)
Dr. Stephan Fuchs
Snezhina Toshovski
Gotthard-Franz-Str. 3
76131 Karlsruhe
Telefon: 0721 608-46199
E-Mail: stephan.fuchs@kit.edu
Internet: isww.iwg.kit.edu

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis	i
Tabellenverzeichnis.....	ii
Abkürzungsverzeichnis	vi
Vorwort.....	viii
1 Einleitung.....	1
1.1 Veranlassung und Problemstellung.....	1
1.2 Zielsetzung und Rahmenbedingungen.....	3
2 Sichtung verfügbarer Daten	6
3 Untersuchungsansatz	9
3.1 Stoffübersicht	9
3.2 Begleitparameter	9
3.3 Kläranlagencharakterisierung.....	10
3.4 Planung und Durchführung eines Monitoringprogramms.....	11
3.4.1 Probenahme - Planung und Methodenetablierung	11
3.4.2 Analytik - Methodenetablierung	19
3.4.3 Durchführung der Probenahme	23
3.4.4 Durchführung der Analytik	26
4 Untersuchungsergebnisse	47
4.1 Untersuchungsergebnisse für die Begleitparameter	47
4.1.1 Zuflussverhältnisse.....	47
4.1.2 Zulaufkonzentration und Wirkungsgrad	48
4.1.3 Fazit aus den Untersuchungen der Begleitparameter	49
4.2 Untersuchungsergebnisse für die Schadstoffe.....	50
4.2.1 Schwermetalle.....	52
4.2.2 PAK.....	55
4.2.3 Pflanzenschutzmittel.....	66
4.2.4 Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	72
4.2.5 Phenole	74
4.2.6 Tributylzinn.....	76

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

4.2.7	Weitere Stoffe	77
4.3	Vergleichende Betrachtung der drei Kläranlagen	78
5	Weitere Möglichkeiten der Datenauswertung	80
5.1	Korrelationsanalyse zwischen Zu- und Ablaufbelastung der Kläranlagen	80
5.2	Korrelationsanalyse zum gekoppelten Vorkommen von prioritären Stoffen im Zulauf der Kläranlagen	83
5.3	Korrelationsanalyse zwischen Begleitparametern und prioritären Stoffen im Zu- und Ablauf der Kläranlagen	87
5.4	Fazit.....	88
6	Bilanzierung der Stoffeinträge aus kommunalen Kläranlagen	90
6.1	Ableitung repräsentativer, mittlerer Kläranlagenablaufkonzentrationen	90
6.1.1	Auswahl der Datenbasis	91
6.1.2	Auswertung der verfügbaren Datenbasis	92
7	Ergebnisse.....	100
7.1	Ableitung von Emissionsfaktoren.....	101
7.1.1	Frachtberechnung.....	102
7.1.2	Aktivitätsraten	103
7.1.3	Emissionsfaktoren	103
7.2	Handlungsempfehlung	105
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	106
8.1	Zusammenfassung	106
8.2	Ausblick.....	108
9	Literaturverzeichnis	110
10	Anhang.....	114
	Anhang 1: Liste der untersuchten Parameter mit CAS-Nummern.....	114
	Anhang 2: Begleitparameter	115
	Anhang 3: Probenahmeprotokolle.....	118
	Anhang 4: Liste der verwendeten Bestimmungsgrenzen.....	131
	Anhang 5: Auswertung der Begleitparameter	133
	Anhang 6: Tageszuflüsse der Kläranlagen	139
	Anhang 7: Messergebnisse für Kläranlage M	141
	Anhang 8: Messergebnisse für Kläranlage W	145

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Anhang 9: Messergebnisse für Kläranlage H	149
Anhang 10: Korrelationsmatrizen	154
Anhang 11: Handlungsempfehlung.....	159

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Fließschema einer kommunalen Kläranlage mit Probenahmestellen.....	11
Abbildung 2:	Schematische Darstellung der Durchführung der Probenahme	25
Abbildung 3:	Spezifische Fracht für die Schwermetalle Cd, Pb, Hg und Ni für die angeschlossenen Einwohnerwerte in $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$	54
Abbildung 4:	Spezifische Fracht für EPA – PAK ₁₆ – Vertreter für die angeschlossenen Einwohnerwerte in $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$	65
Abbildung 5:	Spezifische Fracht für die Pflanzenschutzmittel Diuron, Isoproturon, Atrazin und γ -Hexachlorcyclohexan für die angeschlossenen Einwohnerwerte in $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$	71
Abbildung 6:	Spezifische Fracht für DEHP für die angeschlossenen Einwohnerwerte in $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$	73
Abbildung 7:	Spezifische Fracht für 4-iso-Nonyl- und tert-Octylphenol für die angeschlossenen Einwohnerwerte in $\text{mg}/(\text{EW}\cdot\text{d})$	75
Abbildung 8:	Korrelation zwischen Zu- und Ablaufwerten der Kläranlagen für Diuron und DEHP	82
Abbildung 9:	Korrelation der Frachten der Schwermetalle Blei, Cadmium, Nickel und Quecksilber im Kläranlagenzulauf.....	84
Abbildung 10:	Korrelation zwischen Zulauffrachten einzelner PAK-Vertreter	86
Abbildung 11:	Box-Plot-Diagramme für die Stoffkonzentrationen im Kläranlagenablauf in Abhängigkeit von der Kläranlagengrößenklasse.....	98

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Kennwerte der untersuchten Abwasserbehandlungsanlagen im Monitoringprogramm...	11
Tabelle 2:	Phasenverteilung der untersuchten Parameter im Zulauf der Kläranlage M.....	13
Tabelle 3:	AFS-Gehalte in mg/L, Ø Juni – September 2013	15
Tabelle 4:	Unplausible Glühverluste der Kläranlagenabläufe durch Flockungsvorgänge	15
Tabelle 5:	Vergleich der Glühverluste in % der Primärschlämme (PS) und der Zulauf-AFS, Mittelwert Juni – September 2013	16
Tabelle 6:	Mittlere Phasenverteilung von Zink in Zu- und Ablauf der untersuchten Kläranlagen	16
Tabelle 7:	Ergebnisse des Vorversuchs zu Lagerungsbedingungen der 7-Tagesmischproben der Kläranlage M	17
Tabelle 8:	Angewendete Verfahren und erreichte Bestimmungsgrenzen im Kläranlagenablauf	20
Tabelle 9:	Standversuche zur Untersuchung von Blindwerten und Adsorptionsverluste der Untersuchungsparameter	22
Tabelle 10:	Anzahl der Tage für die Mischproben im Trocken- (TW) und Regenwetter(RW)	23
Tabelle 11:	Aufschlussbedingungen Schwermetalle	28
Tabelle 12:	Messparameter Cadmium, Nickel und Blei	28
Tabelle 13:	Messparameter Quecksilber	28
Tabelle 14:	Anreicherungsbedingungen Pflanzenschutzmittelwirkstoffe.....	29
Tabelle 15:	Extraktionsbedingungen Feststoff Pflanzenschutzmittelwirkstoffe.....	29
Tabelle 16:	HPLC/MS-MS-Parameter Pflanzenschutzmittelwirkstoffe	29
Tabelle 17:	Precursor- und Produkt-Ionen Pflanzenschutzmittelwirkstoffe.....	30
Tabelle 18:	Flüssig-flüssig-Extraktion Wasserphase PBDE	30
Tabelle 19:	Clean-up Extrakt flüssig-flüssig-Extraktion PBDE.....	30
Tabelle 20:	Extraktionsbedingungen Feststoff PBDE	31
Tabelle 21:	Clean-up Feststoffextrakt PBDE	31
Tabelle 22:	GC/MS-Parameter PBDE	31
Tabelle 23:	Flüssig-flüssig-Extraktion Wasserphase DEHP	32
Tabelle 24:	Extraktionsbedingungen Feststoff DEHP	32
Tabelle 25:	Clean-up Feststoffextrakt DEHP	32
Tabelle 26:	GC/MS-Parameter DEHP	32
Tabelle 27:	Anreicherungsbedingungen Wasserphase phenolische Verbindungen	33
Tabelle 28:	Extraktionsbedingungen Feststoff phenolische Verbindungen.....	33
Tabelle 29:	Clean-up Feststoffextrakt phenolische Verbindungen	34
Tabelle 30:	GC/MS-MS-Parameter phenolische Verbindungen	34
Tabelle 31:	Charakteristische Fragmente m/z phenolische Verbindungen	34

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle 32:	Anreicherungsbedingungen Wasserphase für PAK und chlorierte Verbindungen	35
Tabelle 33:	Extraktionsbedingungen Feststoff für PAK und chlorierte Verbindungen	35
Tabelle 34:	Clean-up Feststoffextrakt PAK und chlorierte Verbindungen	35
Tabelle 35:	GC/MS-MS-Parameter PAK und chlorierte Verbindungen	36
Tabelle 36:	Charakteristische Fragmente m/z PAK und chlorierte Verbindungen	36
Tabelle 37:	Parameter für die Bestimmung von Chloroform	37
Tabelle 38:	Derivatisierung und Extraktion in der Wasserphase	38
Tabelle 39:	Extraktionsbedingungen Feststoff TBT	38
Tabelle 40:	Clean-up Feststoffextrakt TBT	38
Tabelle 41:	GC/MS/MS-Parameter TBT Wasser	38
Tabelle 42:	GC/MS/MS-Parameter TBT Feststoffe	39
Tabelle 43:	Übersicht über die Teilnehmer der Vergleichsuntersuchungen	40
Tabelle 44:	Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung für die zweite Messkampagne für den Trockenwetter-Ablauf der Kläranlage M (alle Konzentrationen in µg/L)	40
Tabelle 45:	Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung für die zweite Messkampagne für den Trockenwetter-Ablauf der Kläranlage W (alle Konzentrationen in µg/L)	41
Tabelle 46:	Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung für die zweite Messkampagne für den Trockenwetter-Ablauf der Kläranlage H (alle Konzentrationen in µg/L)	42
Tabelle 47:	Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung für die dritte Messkampagne für den Trockenwetter-Ablauf der Kläranlage M (alle Konzentrationen in µg/L)	43
Tabelle 48:	Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung für die dritte Messkampagne für den Trockenwetter-Ablauf der Kläranlage W (alle Konzentrationen in µg/L)	44
Tabelle 49:	Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung für die dritte Messkampagne für den Trockenwetter-Ablauf der Kläranlage H (alle Konzentrationen in µg/L)	45
Tabelle 50:	Verlauf der durchschnittlichen täglichen Trockenwetterzuflüsse während der vier Monatskampagnen	47
Tabelle 51:	Fremdwasserzuflüsse und rechnerische NH ₄ -N Zulaufkonzentrationen	47
Tabelle 52:	Spezifischer TW-Zufluss in l/(E·d) und Fremdwasserzuschlag (FZ) in %	47
Tabelle 53:	Durchschnittliche Tageszuflüsse (Trockenwetter (TW) und Regenwetter (RW)) in m ³ /d, Mittelwert Juni – September 2013	48
Tabelle 54:	Glühverluste der Klärschlämme in %, Ø Juni – September 2013	48
Tabelle 55:	Wirkungsgrad der Kläranlagen in %, Ø Juni – September 2013	49
Tabelle 56:	Zulaufkonzentration und Wirkungsgrad, Ø Juni – September 2013	49
Tabelle 57:	Statistische Kennwerte der gemessenen Schwermetallkonzentrationen in µg/L im Zu- und Ablauf der untersuchten Kläranlagen	52

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle 58:	Statistische Kenngrößen der Schwermetallkonzentrationen im Primär (PS)- und Faulschlamm (FS) der untersuchten Kläranlagen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockenmasse	53
Tabelle 59:	Mittlere tägliche Schwermetall-Fracht für Regenwetter (RW)- und Trockenwettersituation (TW)	55
Tabelle 60:	Statistische Kennwerte der PAK-Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{L}$ im Zu- und Ablauf der untersuchten Kläranlagen	57
Tabelle 61:	Statistische Kenngrößen der PAK-Konzentrationen im Primär (PS) - und Faulschlamm (FS) der untersuchten Kläranlagen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockensubstanz	59
Tabelle 62:	Mittlere tägliche PAK-Fracht in $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ für Regen (RW)- und Trockenwettersituation (TW)	66
Tabelle 63:	Statistische Kennwerte der Pflanzenschutzmittel-Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{L}$ im Zu- und Ablauf der untersuchten Kläranlagen.....	68
Tabelle 64:	Statistische Kenngrößen der Pflanzenschutzmittel-Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockensubstanz im Primär (PS)- und Faulschlamm (FS) der untersuchten Kläranlagen ...	69
Tabelle 65:	Mittlere tägliche Fracht ausgewählter Pflanzenschutzmittel für Regenwetter (RW)- und Trockenwettersituation (TW)	71
Tabelle 66:	Statistische Kenngrößen der DEHP-Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{L}$ im Zu- und Ablauf der untersuchten Kläranlagen	72
Tabelle 67:	Statistische Kenngrößen der DEHP-Gehalte im Primär (PS)- und Faulschlamm (FS) der untersuchten Kläranlagen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockensubstanz.....	72
Tabelle 68:	Mittlere tägliche DEHP-Fracht für Regen (RW)- und Trockenwettersituation (TW)	74
Tabelle 69:	Statistische Kenngrößen für 4-iso-Nonyl- und tert-Octylphenol-Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{L}$ im Zu- und Ablauf der untersuchten Kläranlagen	74
Tabelle 70:	Statistische Kenngrößen der 4-iso-Nonyl- und tert-Octylphenolgehalte im Primär (PS)- und Faulschlamm (FS) der untersuchten Kläranlagen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockensubstanz.....	75
Tabelle 71:	Mittlere tägliche 4-iso-Nonyl- und tert-Octylphenol-Fracht für Regen (RW)- und Trockenwettersituation (TW)	76
Tabelle 72:	Statistische Kenngrößen der Tributylzinnkonzentrationen im Ablauf und Faulschlamm der untersuchten Kläranlagen	77
Tabelle 73:	Ergebnisse der Spearman-Rangkorrelationsanalyse zwischen der Zu- und Ablaufbelastung der Kläranlagen	82
Tabelle 74:	Gegenüberstellung der Ergebnisse des Monitoringvorhabens zu mittleren Stoffkonzentration des verfügbaren Datenkollektivs (ohne Ausreißertest).....	94
Tabelle 75:	Mittlere Stoffkonzentrationen im Ablauf der Kläranlagen in Abhängigkeit von ihrer Größenklasse.....	99

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle 76:	Mittlere Konzentration im Kläranlagenablauf (undifferenziert) zur Bilanzierung der Stoff- einträge.....	101
Tabelle 77:	Ableitung der mittleren Aktivitätsraten und Jahresabwassermengen.....	103
Tabelle 78:	Emissionsfaktoren für den Ablauf kommunaler Kläranlagen für prioritäre Stoffe	104

Abkürzungsverzeichnis

AbwV	Abwasserverordnung
AbwAG	Abwasserabgabegesetz
AFS	Abfiltrierbare Stoffe
AG	Arbeitsgruppe
BG	Bestimmungsgrenze
BIOPLAN	Gesellschaft für Landschaftsökologie und Umweltplanung
CAS	Chemical Abstracts Service
Cd	Cadmium
COHIBA	Control of Hazardous Substances in the Baltic Sea Region
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DBU	Deutsche Bundesstiftung Umwelt
DEHP	Di(2-ethylhexyl)phthalat
EGW	Einwohnergleichwert
EI	Elektronenstoß-Ionisation
EKVO	Eigenkontrollverordnung
EW	Einwohnerwert
F	Feststoff
Fe	Eisen
FS	Faulschlamm
GK	Größenklasse
GV	Glühverlust
Hg	Quecksilber
HU	Institut für Hydrologie und Umwelt, Hamburg
JD-UQN	Jahresdurchschnitt-Umweltqualitätsnorm
KA	Kläranlage
KIT-IWG	Karlsruher Institut für Technologie; Institut für Wasser und Gewässerentwicklung, Bereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
Lf	Leitfähigkeit
MONERIS	Modelling of Nutrient Emissions into River Systems
MoRE	Modelling of regionalized Emissions
MRM	Multiple Reaction Monitoring
N	Stickstoff
NCI	Negative Chemische Ionisation
Ni	Nickel
NLWKN	Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz
OGewV	Oberflächengewässerverordnung
OPUR	Observatory of urban Pollutants
P	Phosphor
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PE	Polyethylen
Pb	Blei
PBDE	Polybromierte Diphenylether
PS	Primärschlamm

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

RPA	Regionalisierte Pfadanalyse
RL	Richtlinie
RW	Regenwetter
ScorePP	Source Control Options for Reducing Emissions of Priority Pollutants
SIM	Selected Ion Monitoring
SMUL	Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft
SRM	Selected Reaction Monitoring
TBT	Tributylzinn
TLUG	Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie
TPT	Tripropylzinn
TS	Trockenmasse
TW	Trockenwetter
TZW	Technologiezentrum Wasser
UBA	Umweltbundesamt
ÜW	Überstandswasser
UQN	Umweltqualitätsnorm
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie
ZHK-UQN	zulässige Höchstkonzentration-Umweltqualitätsnorm
Zn	Zink

Vorwort

Die Autoren bedanken sich bei der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) und den Bundesländern für die finanzielle Förderung des Projekts „Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer“. Dank gilt den Landeslaboren der Länder Sachsen, Hamburg und Niedersachsen für die Beteiligung an der Qualitätssicherung der Analysenergebnisse und dem Umweltbundesamt (UBA) für die administrative Begleitung. Den Leitern und Mitarbeitern der 3 beteiligten Kläranlagen sei für das besonders hohe Engagement und die große Sorgfalt bei den sehr aufwändigen Probenahmen herzlichst gedankt. Die Autoren danken den Mitgliedern der Bund/Länder ad-hoc Arbeitsgruppe und im Besonderen der Kleingruppe der ad-hoc Arbeitsgruppe für die fachliche Begleitung und Unterstützung bei der Projektbearbeitung.

1 Einleitung

1.1 Veranlassung und Problemstellung

Am 13. Januar 2009 trat die Richtlinie (RL) 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates im Bereich der Wasserpolitik in Kraft (European Parliament and the Council of the European Union 2008). In dieser Richtlinie über Umweltqualitätsnormen (UQN) wird das Umweltziel guter chemischer Zustand des Artikels 4 der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) spezifiziert und in Einklang mit Artikel 16 der WRRL werden UQN für prioritäre Stoffe und bestimmte andere Schadstoffe festgelegt. Die Umsetzung der WRRL in Deutschland erfolgte mit der Oberflächengewässerverordnung (OGewV), die am 20. Juli 2011 in Kraft getreten ist. Zur Überprüfung, ob die in Artikel 4 Absatz 1 Buchstabe a der WRRL genannten Ziele eingehalten werden (Beendigung oder schrittweise Einstellung bzw. Reduzierung der Stoffeinträge), fordert die RL 2008/105/EG von den Mitgliedstaaten eine Bestandsaufnahme der Emissionen, Einleitungen und Verluste der prioritären Stoffe und bestimmter anderer Stoffe zu erstellen (s. Stoffe nach Anhang I, Teil A 2008/105/EG bzw. Anlage 7 OGewV). Diese nationalen Inventare bilden die Grundlage für die Formulierung von gezielten Maßnahmen zur Minderung der Gewässerbelastungen. Für die Erstellung eines solchen Inventars ist es notwendig, die Stoffeinträge aus industriellen und kommunalen Punktquellen sowie aus diffusen Quellen zu bilanzieren.

In Deutschland wurden über eine bundesweite Auswertung der Immissionsdaten für einige der betreffenden Stoffe Überschreitungen der UQN an den deutschen Messstellen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) für das Bezugsjahr 2008 identifiziert:

- vereinzelte Überschreitungen der JD-UQN (Jahresdurchschnitt) für 4,4-DDT, Summe DDT, Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), Diuron, Summe HCHs,
- häufige Überschreitungen der JD-UQN für Summe Benzo[g,h,i]perylen, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Summe der PBDEs, Cadmium, HCB (Biota), Tributylzinn,
- vereinzelte Überschreitungen der ZHK-UQN (zulässige Höchstkonzentration) für Cadmium, Chloropyrifos, Diuron, Endosulfan, Summe HCHs und
- häufige Überschreitungen der ZHK-UQN bei Tributylzinn.

Weiterhin zeigte die Auswertung, dass für einige Stoffe die Überprüfung der UQN auf Grund der Verwendung zu unsensibler analytischer Methoden bzw. wegen bisher fehlender Untersuchungen nur bedingt möglich ist. Die wichtigsten Stoffe sind in diesem Zusammenhang:

- Tributylzinn

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

- Hexachlorbutadien (Biota)
- Hexachlorbenzol (Biota)
- Endosulfan
- PBDEs
- Cadmium
- Benzo[g,h,i]perylen und Indeno[1,2,3-cd]pyren

Eine Voraussetzung für eine sachgerechte Maßnahmenplanung und -priorisierung ist, dass die Stoffeinträge über alle Eintragspfade zuverlässig bestimmt werden können. Eine Voraussetzung für die realitätsnahe und plausible Abschätzung der Stoffeinträge ist, dass valide Eingangsdatensätze vorliegen. Die Berechnung von Stoffeinträgen auf Basis von für diese Fragestellung nicht geeigneten Daten führt zu eklatanten Fehleinschätzungen der Eintragungssituation, der Emissionsanteile verschiedener Verursacher und damit zu einer falschen Prioritätensetzung bei der Planung und Umsetzung von umweltentlastenden Maßnahmen. Eine Methode zur eintragspfadübergreifenden Emissionsquantifizierung stellt die Regionalisierte Pfadanalyse (RPA)¹ dar. Mit dem Modellierungswerkzeug MoRE² (Modeling of Regionalized Emissions) wurde hierzu, basierend auf dem Modell-Konzept MONERIS (Modelling Nutrient Emissions into River Systems) (Behrendt et al. 1999), ein frei verfügbares und bewährtes Instrument zur Durchführung der RPA bereitgestellt. Eine verlässliche Eintragsquantifizierung erfordert neben einer Vielzahl von nicht stoffspezifischen Größen, die bereits in dem Modell integriert sind, realitätsnahe mittlere Stoffkonzentrationen an den relevanten Übergangsstellen in die Umwelt.

Aufgrund der Hauptanwendungs- und/oder Freisetzungsbereiche vieler dieser Stoffe ist das kommunale Abwassersystem ein wichtiger Eintragspfad in die Gewässer. Maßnahmen zur Eintragsminderung können sowohl auf Grund der Relevanz des Eintragspfades als auch wegen der verfahrenstechnischen Möglichkeiten, die dort gegeben sind, an den kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen ansetzen.

Eine im Rahmen der ersten Bestandsaufnahme durchgeführte erste Zusammenstellung und Überprüfung der europaweit vorliegenden Daten zu Konzentrationen prioritärer Stoffe in Kläranlagenabläufen zeigte allerdings, dass die verfügbaren Daten nicht ausreichen und zum Teil nicht geeignet sind, um zu einer realitätsnahen Einschätzung der über das kommunale Entwässerungssystem emittierten Schadstofffrachten zu kommen. Ein Grund hierfür ist, dass in den verschiedenen Programmen die Probenahme und die Probenaufbereitung nicht an das Ziel der Schaffung einer für Bilanzierungszwecke geeigneten Datengrundlage angepasst und mit diesem harmonisiert waren. Unter anderem aus diesem Grund schwanken

¹ Die Regionalisierte Pfadanalyse (RPA) ist ein komplexer Modellansatz, welcher räumlich differenzierte Aussagen zu Stoffeinträgen in Oberflächengewässer über unterschiedliche Eintragspfade liefert (Einträge aus Punktquellen und unterschiedlichen diffusen Eintragspfaden).

² <http://isww.iwg.kit.edu/MoRE.php>

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

die Bestimmungsgrenzen (BG) der verwendeten Analyseverfahren teilweise um mehrere Zehnerpotenzen und liegen häufig deutlich über den beobachteten Umweltkonzentrationen.

Da die verfügbaren Informationen nicht auf die Beantwortung der spezifischen Fragen ausgerichtet sind und bei Anwendung für emissionsseitige Frachtberechnungen auf Flussgebietsebene zu eklatanten Fehlinformationen führen, hat die Verbesserung der bestehenden Datenbasis höchste Priorität. Der größte Erkenntnisgewinn im Einklang mit notwendiger Kosteneffizienz lässt sich aus einem koordiniert durchgeführten Monitoringprogramm ziehen, dessen Ergebnisse Eingangsdaten für die Eintragsabschätzung bspw. mit einer RPA sind. Vor diesem Hintergrund wurde von der DBU (Deutsche Bundesstiftung Umwelt) und den Bundesländern das Vorhaben „Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer“ gefördert.

1.2 Zielsetzung und Rahmenbedingungen

Die Zielsetzung des Gesamtvorhabens leitet sich unmittelbar von der oben beschriebenen Umweltrelevanz vieler Stoffe und den bestehenden Kenntnislücken ab. Für prioritäre Stoffe liegen nur sehr begrenzt Daten vor, die eine ausreichend sichere Quantifizierung der Stoffeinträge in Oberflächengewässer erlauben. Das betrifft insbesondere den Eintragspfad kommunale Abwasserbehandlungsanlage. Eine realitätsnahe Abschätzung der Stoffeinträge ist in dem beschriebenen Kontext allerdings zwingend erforderlich. Wichtige Eingangsgrößen für die Bilanzierung sind Parameter, die das langjährige mittlere Verhalten des darzustellenden Systems beschreiben. Das bedeutet, die verwendeten Parameter müssen repräsentativ und robust sein und sollten nach Möglichkeit alle zufälligen zeitlichen und räumlichen Systemunterschiede ausgleichen. Mit Blick auf die Bilanzierung der Stoffeinträge aus kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen ist es daher notwendig, repräsentative mittlere Ablaufkonzentrationen abzuleiten. Diese Zielvorgabe stellt besondere Anforderungen sowohl an die Probenahme, die Probenaufbereitung als auch an die Sensitivität der Analytik. Eine hierfür standardisierte Vorgehensweise in Bezug auf Probenahme und Analytik ist bislang noch nicht entwickelt worden. Bestehende Überwachungsprogramme sind im Wesentlichen auf andere Fragestellungen ausgerichtet. Daher kommen nicht zwangsläufig die für eine Bilanzierung notwendig sensitiven Analyseverfahren für die jeweiligen Stoffe zur Anwendung. Grundsätzlich ist festzuhalten:

- je weniger stoffspezifische Informationen vorliegen (z. B. Anzahl valider Monitoringdaten) und
- je geringer die erforderlichen analytischen Bestimmungsgrenzen und damit
- je aufwändiger die Analytik ist,

desto wichtiger ist die Auswahl einer geeigneten Probenahmestrategie zur Erzeugung verwertbarer Ergebnisse.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Ziel dieses Projektes war es vor diesem Hintergrund, hinsichtlich Probenahmestrategie, Probenaufbereitung und Analytik eine geeignete Vorgehensweise zu entwickeln, um repräsentative Eingangsdaten, d. h. robuste langjährige mittlere Ablaufkonzentrationen für prioritäre Stoffe, als Grundlage für die Bilanzierung von Stoffeinträgen aus kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen zu erzeugen. Dieses Ziel soll durch ein zeitlich begrenztes und koordiniertes Monitoringprogramm erreicht werden. Maßgabe war es, eine dem Rahmen der finanziell und analytisch umsetzbaren Möglichkeiten der Bundesländer angepasste Vorgehensweise zu entwickeln, um eine Vergleichbarkeit von Ergebnissen zu gewährleisten. Ausgangspunkt hierfür ist eine einheitliche Probenahmestrategie, die grundsätzlich vor dem Hintergrund der Zielsetzung des Monitoringvorhabens zu entwickeln ist. Im Rahmen des Projekts wurden drei kommunale Abwasserbehandlungsanlagen auf insgesamt 42 Stoffe für die Kompartimente Zu- und Ablauf und Primär- und Faulschlamm untersucht. Die Erprobung und Etablierung der Probenahmestrategie erfolgte an einer ausgewählten Abwasserbehandlungsanlage und wurde dann auf zwei weitere Anlagen ausgeweitet.

Eine Grundanforderung an die Analytik war, dass Bestimmungsgrenzen mindestens in der Höhe von 30 % der UQN (2008/105/EG, OGewV 2011) zu erreichen sind, so dass die Anforderungen der Richtlinie zu Umweltqualitätsnormen erreicht werden (Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz (BMJV) 2011). Im Laufe der Projektarbeit hat sich allerdings gezeigt, dass die analytischen Methoden für ausgewählte Stoffe darüber hinaus erheblich zu verbessern sind, um für eine realitätsnahe Frachtberechnung nutzbare Eingangsdaten, d. h. Messwerte über der Bestimmungsgrenze, zu produzieren.

Mit der zu entwickelnden methodischen Vorgehensweise soll gewährleistet werden, dass eine konsistente Datenbasis für relevante prioritäre Stoffe mit Blick auf Bilanzierungsanforderungen bspw. zu Sondermessprogrammen im kommunalen Abwassersystem geschaffen werden kann. Durch dieses Vorgehen wird die Grundlage für eine deutliche Verbesserung der Stoffeintragsmodellierung auf Flussgebietsebene (mit Blick auf kommunale Abwasserbehandlungsanlagen und urbane Systeme) und damit für die Maßnahmenplanung und entsprechend u. a. zur Erfüllung der Ziele der Wasserrahmenrichtlinie nebst Tochterrichtlinien geschaffen

Die Umsetzung der Projektziele erfordert die folgenden Arbeitsschritte:

- Untersuchungen zum Verhalten der untersuchten Stoffe in kommunalen Kläranlagen, um auch für die urbanen Pfade Mischwasserentlastung und Regenwassereinleitung Hinweise zu realitätsnahen Emissionsfaktoren ableiten zu können. Dies wurde im Projekt über eine getrennte Probenahme bei Regen- und Trockenwetter realisiert.
- Analyse und Evaluierung der national und international verfügbaren Datensätze und Ableitung von ersten Emissionsfaktoren für prioritäre Stoffe für den Eintragspfad „Kommunale Kläranlagen“.
- Planung und Durchführung eines Monitoringprogramms zur Validierung der entwickelten methodischen Ansätze und zur Erweiterung der bestehenden Datenbasis.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

- Entwicklung einer Handlungsempfehlung zur Planung und Durchführung (Probenahmestrategie, Probenaufbereitung und Analyseverfahren) von Monitoringprogrammen für prioritäre Stoffe in Abwassersystemen in Bezug auf die Umsetzung kampagnenbezogener Projekte. Die entwickelten Methoden sind die Grundlage für eine weitere Verbesserung der Datenlage.
- Bereitstellung eines ersten Datensatzes (Messdaten und Emissionsfaktoren), bestehend aus eigenen Messungen sowie Daten aus Sonderuntersuchungsprogrammen, die national und international durchgeführt werden.

Dieses Vorhaben wurde in Kooperation zwischen der Firma BIOPLAN-Landeskulturgesellschaft, dem TZW (DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe) und dem KIT-IWG (Karlsruher Institut für Technologie; Institut für Wasser und Gewässerentwicklung, Bereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft) durchgeführt. Die Firma BIOPLAN war zuständig für die Probenahme und einen Teil der Probenaufbereitung. Im Verantwortungsbereich des TZW lagen die Durchführung der Analytik und die entsprechende vorgeschaltete Probenaufbereitung im Labor. Für die Analytik von Tributylzinn und zur Gewährleistung einer Qualitätssicherung bestanden darüber hinaus Kooperationen zu den Labors der Bundesländer Thüringen, Sachsen, Niedersachsen und Hamburg. Das KIT-IWG hat koordinierende Arbeiten und in Zusammenarbeit mit allen Projektpartnern die Datenauswertung durchgeführt. Zusätzlich wurde das Projekt sowohl fachlich intensiv von einer Projektbegleitgruppe, bestehend aus den Projektpartnern und Vertretern der Bund/Länder ad hoc-Arbeitsgruppe aus Thüringen, Niedersachsen und dem UBA, als auch fachlich übergreifend von der gesamten Bund/Länder ad-hoc Arbeitsgruppe begleitet.

2 Sichtung verfügbarer Daten

Nach Anhang 1 der Abwasserverordnung (AbwV) (Bundesregierung mit Zustimmung des Bundesrates 1997) ist auf kommunale Kläranlagen eine gezielte Eliminierung prioritärer Stoffe nicht erforderlich. Daher werden prioritäre Stoffe in der Regel nicht standardmäßig in Routinemessprogrammen bspw. der behördlichen Überwachung gemessen. Soweit Untersuchungen vorliegen, wurden diese häufig unter verschiedenen Randbedingungen und mit unterschiedlichen analytischen Bestimmungsgrenzen mit dem Effekt durchgeführt, dass die gemeinsame Verarbeitung der erzeugten Messwerte problematisch ist.

Bundesweit führten bislang nur einzelne Länder (bspw. Nordrhein-Westfalen, Sachsen) gezielte Untersuchungen zum Rückhalt prioritärer Stoffe in Kläranlagen durch (Fahlenkamp et al. 2006; Frischmuth et al. 2012; Grünebaum 2011; Herbst und Hilbig 2012; LfULG 2010; MUNLV NRW 2003; Nöthe et al. 2005; Pinnekamp et al. 2008). Zudem beprobten die Länder Brandenburg, Bremen, Hamburg, Mecklenburg-Vorpommern, Saarland, Sachsen, Baden-Württemberg, Schleswig Holstein, Nordrhein-Westfalen, Hessen und Rheinland-Pfalz in Sondermessprogrammen die Abläufe von Kläranlagen bezüglich prioritärer Stoffe (Ad hoc AG Prioritäre Stoffe 2011; Bachor et al. 2011; Glas und Leineweber 2007). Tribskorn (2012) und der Erftverband (2013) veröffentlichten ebenfalls umfangreiche Daten zum Vorkommen von Mikroverunreinigungen in Kläranlagenabläufen.

In Ergänzung hierzu liegen umfangreiche Untersuchungsergebnisse bezüglich des Vorkommens prioritärer Stoffe bzw. Stoffgruppen in deutschen Kläranlagen vor, die sich allerdings nur auf bestimmte Stoffgruppen fokussieren (Blarr et al. 2009; Braun et al. 2001; Kuch et al. 2001). Europaweit sind die Arbeiten aus der Schweiz von Hutter (2009), Götz et al. (2010), Bertolini und Rezzonico (2010) und dem BAFU (2013) bekannt, aus Österreich Clara et al. (2005); Clara et al. (2009), Clara et al. (2012), aus Frankreich Ruel et al. (2008), Choubert et al. (2011), Ruel et al. (2010b), Ruel et al. (2011), Ruel et al. (2010a), Gasperi et al. (2008), Gasperi, J.; Moilleron, R. (2010) und als europaweite Studie ist Loos et al. (2012) zu erwähnen.

Drei internationale Projekte haben sich in den letzten Jahren ebenfalls intensiv mit der Problematik der prioritären Stoffen beschäftigt: COHIBA³ (Control of Hazardous Substances in the Baltic Sea Region), ScorePP (Source Control Options for Reducing Emissions of Priority Pollutants)(Mikkelsen et al. 2008) und OPUR⁴ (Observatory of urban Pollutants).

³ http://www.cohiba-project.net/home/en_GB/home/

⁴ <http://Leesu.univ-paris-est.fr/opur/?lang=fr>

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Die national und international verfügbaren Daten zu Konzentrationen prioritärer Stoffe im Zu- und Ablauf kommunaler Abwasserbehandlungsanlagen wurden im Rahmen dieses Projektes stoffspezifisch in einer Datenbank zusammengeführt und geprüft. Dabei wurden die Daten als Einzelmessungen zusammen mit dokumentierenden Metainformationen, falls diese verfügbar waren, abgelegt. Die Metainformationen, d. h. die Dokumentation der Messdaten, ist notwendig und wichtig, um die Interpretierbarkeit und die Vergleichbarkeit von Messergebnissen zu gewährleisten. Sie bildet die Grundlage für sowohl eine mögliche Übertragbarkeit der Daten auf andere Untersuchungsräume als auch eine mögliche regional differenzierte Betrachtung.

Vor Übernahme in die Datenbank wurden die Daten geprüft und Lücken oder unplausible oder negative Werte aussortiert. Die resultierende Datenbasis ist Grundlage für die Ableitung von stoffspezifischen Emissionsfaktoren. Beispielhaft konnten für die vier prioritären Schwermetalle über 30.000, für die Pflanzenschutzmittel Diuron und Isoproturon zusammen ca. 2.000, für tert-Octyl- und 4-iso-Nonylphenol zusammen ca. 700 und für den Weichmacher DEHP ca. 300 Einzelmessungen zusammengeführt werden.

Bei der Analyse der vorliegenden Datenbasis hat sich allerdings gezeigt, dass diese in vielen Punkten, insbesondere Probenahme, Analytik und Dokumentation sehr inkonsistent ist. So liegt für die verschiedenen Messprogramme keine einheitliche Vorgehensweise bei den Probenahmen und der Analytik, insbesondere hinsichtlich der angegebenen Bestimmungsgrenzen, vor. Häufig wird bei Abwasserprobenahmen mit einer 24h-Mischprobe gearbeitet. In einigen Fällen wurde entsprechend der spezifischen Fragestellungen auf Stichproben oder kampagnenbezogene Einzelproben zurückgegriffen. Der Zufluss von Abwasserbehandlungsanlagen schwankt bekanntermaßen im Tagesverlauf in Menge und Qualität. Er schwankt jedoch auch im Wochenverlauf und kann signifikant von singulären Ereignissen abhängen. So unterliegen einige prioritäre Stoffe (v. a. Pflanzenschutzmitteln) stoßartigen Einträgen, teilweise in engen Zeitfenstern. In solchen Fällen spiegelt die Stichprobe oder die 24h-Mischprobe die langfristige Eintragungssituation nicht wider. Sie kann zu einer Über- oder Unterschätzung des mittleren Gewässereintrags führen je nachdem, ob ein Ereignis erfasst wird oder nicht. Darüber hinaus unterliegt der Zufluss von Abwasserbehandlungsanlagen stofflich wie hydraulisch auch saisonalen Schwankungen. Zur Erfassung dieser Einflüsse sollten Messkampagnen daher einen Zeitraum von einem Jahr abdecken. Die vorliegenden Messprogramme, die i. d. R. nicht mit der Zielsetzung der Abschätzung der Einträge durchgeführt wurden, können saisonale Unterschiede nicht abbilden.

Ein besonders großes Problem bei der Nutzung der unterschiedlichen Datenbestände ergibt sich aus der Tatsache, dass sich die Bestimmungsgrenzen (BG) der verwendeten analytischen Verfahren bis um den Faktor 67 (Bsp. Nickel) unterscheiden. Dies bedeutet, dass die Daten in der Regel für ihren spezifischen Verwendungszweck nutzbar, allerdings nicht geeignet sind, um eine mittlere Belastung im Kläranlagenablauf abzuleiten.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Die Dokumentationen über den Zusammenhang zwischen der Gebiets- und Kläranlagencharakteristik einerseits und den Ablaufkonzentrationen von prioritären Stoffen andererseits fehlen im vorliegenden Datenbestand grundsätzlich. Sehr oft fehlen in diversen Veröffentlichungen Angaben zu wichtigen Punkten, wie Charakteristik der untersuchten Kläranlagen, Probenahmesituation, Probenahmeart oder sogar Bestimmungsgrenzen, gänzlich. Die Prüfung bestehender Zusammenhänge einerseits und die Einordnung der Messwerte andererseits sind jedoch essentiell, um für größere Gebietseinheiten zu einer zuverlässigen Abschätzung der Kläranlagenemissionen zu kommen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass trotz einer quantitativ durchaus ausreichenden Messdatenbasis weiterer Forschungsbedarf besteht, um eine realitätsnahe Bilanzierung des Eintrags prioritärer Stoffe aus kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen zu ermöglichen. Im Sinne von Innovationen ist in diesem Zusammenhang sowohl die konzeptionelle als auch methodische Herangehensweise der zu untersuchenden Stoffgruppe anzupassen. Konventionelle Abwasserparameter werden in bewährter Weise quasi kontinuierlich und flächendeckend in Standarduntersuchungsprogrammen erfasst. Diese Vorgehensweise ist für die prioritären Schadstoffe aufgrund der sehr geringen Umweltkonzentrationen und der gleichzeitig hohen Analysekosten nicht geeignet. In diesem Projekt sollten daher auf Basis eines reduzierten Datensatzes valide Konzentrationsdaten für Kläranlagen erzeugt werden, indem ein Konzept für ein kampagnenbezogenes Monitoring entwickelt wurde.

3 Untersuchungsansatz

3.1 Stoffübersicht

Die Auswahl der zu untersuchenden Stoffe in diesem Projekt richtete sich grundsätzlich nach den Anforderungen der UQN-Richtlinie bzw. der OGWV. Darüber hinaus wurden die Stoffe in enger Abstimmung mit der Bund/Länder ad-hoc Arbeitsgruppe nach ihrer Umweltrelevanz und mit Blick auf die Bedeutung des Abwassersystems als relevanten Eintragungspfad ausgewählt. Die Parameterliste umfasst folgende prioritäre Stoffe:

- Schwermetalle (Cadmium, Quecksilber, Blei, Nickel),
- Pflanzenschutzmittelwirkstoffe (Atrazin, Diuron, Isoproturon),
- Alkylphenole (tert-Octylphenol, 4-iso-Nonylphenol),
- polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Benz[a]anthracen, Chrysen, Benzo[b]- und Benzo[k]fluoranthren, Benzo[a]pyren, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Dibenz[a,h]anthracen, Benzo[g,h,i]perylen),
- polybromierte Diphenylether (BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153),
- chlorierte Verbindungen (Hexachlorbutadien, Hexachlorbenzol, Endosulfan Summe, α -, β -, γ - und δ -Hexachlorcyclohexan),
- Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP),
- Tributylzinn,
- Trichlormethan und Pentachlorphenol.

Eine Auflistung der untersuchten Stoffe mit CAS-Nummern ist im Anhang 1 zu entnehmen.

Grundsätzlich wurde im Rahmen des Vorhabens die Parameterliste während der gesamten Probenahme-phase in Rückkopplung mit den Ergebnissen der Analytik diskutiert und ggf. angepasst. Für Einzelheiten s. Kapitel 4.2.

3.2 Begleitparameter

Zusätzlich zu den prioritären Stoffen wurden konventionelle Abwasserbegleitparameter im Zu- und Ablauf (Lf, AFS, GV_{AFS} , Ks 4,3, CSB_{ges} , CSB_{gel} , NH_4-N , NO_3-N , N_{ges} , P_{ges} , PO_4-P , Fe_{ges} , Zn_{ges} und Zn_{gel}) und im Klärschlamm (TS, GV, P_{ges})(Anhang 2) analysiert und Kenndaten wie die Tageszuflüsse der Kläranlagen (Anhang 6) dokumentiert. Die Analytik der Begleitparameter erfolgte durch die Firma BIOPLAN.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Die Begleitparameter wurden untersucht, um die Kläranlagen und die klärtechnischen Bedingungen der Untersuchung charakterisieren zu können. Sie erlauben für jede Kläranlage eine zuverlässige Einschätzung des Betriebszustandes und können als Plausibilisierungsgröße und Interpretationshilfe für die Schadstoffanalytik genutzt werden. Da für die prioritären Stoffe in der Regel keine Information zur Entwicklung von Ablaufkonzentrationen bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen vorliegen, ist es für die Interpretation der Analyseergebnisse essentiell auf den Erfahrungshintergrund zu den konventionellen Abwasserparametern zurückgreifen zu können. Neben anlageninternen Prozessen, können so auch Einflüsse aus dem Einzugsgebiet sicher erkannt werden, z. B.:

- Auswirkung von Regenwetterwasserzufluss (Lf, CSB, $\text{NH}_4\text{-N}$)
- Außengebietseinflüsse (AFS, GV)
- Fremdwasserzuflüsse (CSB, $\text{NH}_4\text{-N}$)

3.3 Kläranlagencharakterisierung

Im Rahmen des Projektes wurde ein Katalog mit den notwendigen Informationen erarbeitet. Diese Informationen können aus den Daten gemäß Eigenkontrollverordnung (EKVO), Abwasserabgabegesetz (AbwAG) und durch Befragung des Kläranlagenpersonals zusammengestellt werden. Die Erfassung und Dokumentation der Charakteristik der untersuchten Abwasserbehandlungsanlage schafft die Grundlage für die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Monitoringstandorte. Zudem helfen die Kenngrößen der Kläranlagen bei der Interpretation der Ergebnisse der Spurenstoffanalytik.

Wesentlich ist darüber hinaus eine differenzierte Quantifizierung der Zuflusskomponenten Trockenwetterzufluss Q_T , Fremdwasserzufluss Q_F und Mischwasserzufluss Q_M . Diese Daten helfen insbesondere beim Vergleich der Analysedaten verschiedener Standorte. So können beispielsweise Verdünnungseffekte oder unterschiedliche Herkunftsbereiche erkannt und berücksichtigt werden. Kläranlagenkennwerte wie Ausbaugröße, Nominalbelastung u. a., dienen dazu, die untersuchte Anlage in das größere Datenkollektiv einer Region einzuordnen.

In diesem Monitoringvorhaben wurden drei kommunalen Kläranlagen unterschiedlicher Größenklassen und Gebietsnutzungen ausgewählt (s. Tabelle 1). Die Kläranlagen werden im Bericht anonymisiert. Darüber hinaus waren für die Auswahl pragmatische Kriterien, wie die Erreichbarkeit der Anlagen, das Vorhandensein von Zu- und Ablaufprobenehmern und vor allem die Bereitschaft des Kläranlagenpersonals zur Mitwirkung wichtig. Der letztgenannte Aspekt ist aus Kostengründen und vor allen wegen der großen Ergebnisrelevanz der Probenahme essentiell.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle 1: Kennwerte der untersuchten Abwasserbehandlungsanlagen im Monitoringprogramm

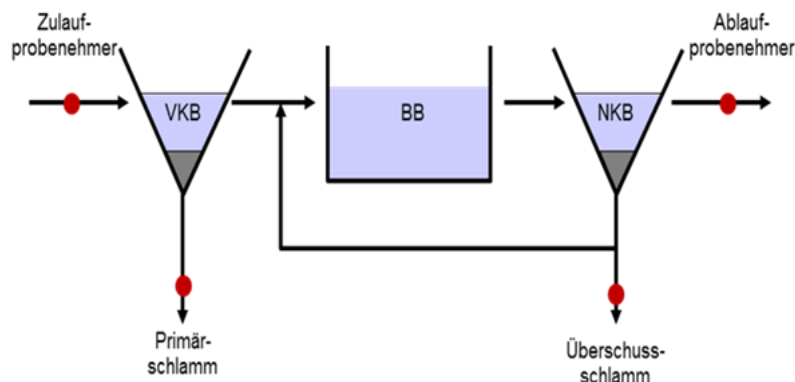
	Einheit	Kläranlage M	Kläranlage W	Kläranlage H
Ausbaugröße	[EW]	44.000	180.000	500.000
Nominalbelastung	[EW]	30.000	147.000	314.000
angeschlossene Einwohner	[E]	23.000	117.000	189.000
angeschlossene Einwohnerequivalente	[EGW]	7.000	30.000	125.000

Die Verfahrenstechnik ist weitgehend gleich. Sie besteht aus Belebungsbecken mit Denitrifikation und P-Fällung, einem Nachklärbecken und einer Schlammfällung.

3.4 Planung und Durchführung eines Monitoringprogramms

3.4.1 Probenahme - Planung und Methodenetablierung

Einige grundsätzliche Bedingungen hinsichtlich der Probenahmestrategie wurden im Vorfeld auf Basis der Kenntnisse und langjährigen Erfahrungen der Projektbearbeiter und in Rücksprache mit dem Kläranlagenpersonal festgelegt. Die Feinjustierung der Probenahmestrategie wurde in einer Etablierungsphase erprobt. Grundsätzlich war eine Beprobung des Zu- und Ablaufs der Kläranlagen sowie des Primär- und Überschussschlammes vorgesehen. Die Probenahmestellen sind im stark vereinfachten Ablaufschema in Abbildung 1 skizziert.



VKB: Vorklärbecken; BB: Belebungsbecken; NKB: Nachklärbecken

Abbildung 1: Fließschema einer kommunalen Kläranlage mit Probenahmestellen

Für die Durchführung der Probenahme wurden die bestehenden automatischen Zu- und Ablaufprobennehmer der Kläranlagen verwendet. Diese Vorgehensweise wurde bewusst gewählt und hat zwei entscheidende Vorteile:

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

- In Kläranlagen wird eine Standardprozedur der Probenahme genutzt. Daher sind alle Arbeitsschritte und zeitlichen Abläufe perfekt abgestimmt und eingeübt und das Risiko von Fehlern ist minimiert.
- Die automatischen Probenehmer sind in der Regel bereits längere Zeit in Betrieb, so dass davon ausgegangen werden kann, dass für einige der untersuchten Stoffe ein Verteilungsgleichgewicht zwischen Abwasserprobe und Probenahmegerät vorhanden ist. Der Ansaugschlauch des Probenehmers war bei Projektbeginn länger als einen Monat im Betrieb und nicht mit Reinigungsmitteln behandelt worden.

Die jeweilige Probenahmestrategie ist grundsätzlich vor dem Hintergrund der Zielsetzung jedes Monitoringvorhabens zu entwickeln. Mit Blick auf die Zielvorgabe der Gewinnung robuster mittlerer Konzentrationen zur Beschreibung des mittleren Systemverhaltens für Bilanzierungsaufgaben ist zu berücksichtigen, dass der Zufluss von Abwasserbehandlungsanlagen in Menge und Qualität, sowohl im Tagesverlauf, im Wochenverlauf und auch saisonal schwankt, als auch signifikant von singulären Ereignissen geprägt sein kann. Daher wurde hier die Langzeit-Mischprobenahme, speziell die 7-Tages-Mischprobe, als Probenahmeart gewählt. So können zufällige Schwankungen im Messergebnis soweit wie möglich reduziert werden.

Die direkte Erprobung und Etablierung der Probenahmestrategie erfolgte durch separate Probenahmen im Zeitraum April/Mai auf der Kläranlage M. In dieser Etablierungsphase wurden neben der Erprobung des allgemeinen Ablaufs der Probenahme ein Versuch zur Beurteilung der Phasenverteilung der prioritären Stoffe im Kläranlagenzulauf und ein Vergleichsversuch zur Probenlagerung (gekühlt/gefroren) durchgeführt. Der Versuch zur Verteilung der prioritären Stoffe zwischen Wasserphase und partikulären Inhaltsstoffen wurde durchgeführt, um für die Festlegung der Probenahmestrategie zu entscheiden, ob ein Filtrationsschritt durchgeführt werden kann oder ob die Gesamtprobe untersucht werden muss. Die Ergebnisse dieser Versuche wurden sowohl bei der Entwicklung der Probenahmestrategie als auch bei der Festlegung der Randbedingungen für die Probenvorbereitung berücksichtigt.

Das in Süddeutschland dominierende Entwässerungssystem ist das Mischsystem. In Baden-Württemberg waren 2007 ca. 82 % (Brombach 2013) der Bevölkerung an die Mischwasserkanalisation angeschlossen. Keine der im Projekt untersuchten Kläranlagen wird durch Zuflüsse aus einem Trennsystem gespeist. Um den Einfluss von Trennsystemzuflüssen auf die Ablaufkonzentration der Kläranlagen in einer ersten Bewertung grob abschätzen zu können, wurden Trocken- und Regenwetterabfluss getrennt erfasst. Die für den Trockenwetterabfluss gewonnenen Daten können als charakteristisch für die Schmutzwasserbelastung in Trennsystemen angesehen werden.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

3.4.1.1 Phasenverteilung im Kläranlagenzulauf

Um beurteilen zu können, welche der untersuchten Stoffe vorwiegend in der Wasserphase zu finden sind und welche eher an Feststoffpartikel sorbieren, wurden Proben aus dem Zulauf der Kläranlage M entnommen. Die Proben wurden fünf Tage gekühlt gelagert. Nach dieser Standzeit lagen zwei getrennte Phasen – das Überstandswasser und die abgesetzten Feststoffe – vor. Das Überstandswasser wurde abgenommen und Wasserphase und Feststoffphase wurden separat analysiert.

Tabelle 2 enthält die Messergebnisse für das Überstandswasser (ÜW) und den Feststoff (F) in drei Stichproben im Zulauf der Kläranlage M. Messwerte zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze sind in Klammern angegeben. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Mehrzahl der betrachteten Stoffe zur Sorption an Partikel neigt. Eine Bilanzierung ist schwierig, da nur bei einzelnen Parametern Befunde in beiden Phasen vorliegen. Für das Messprogramm wurde aufgrund dieser Ergebnisse auf einen Filtrationsschritt verzichtet und immer die Gesamtwasserprobe analysiert.

Tabelle 2: Phasenverteilung der untersuchten Parameter im Zulauf der Kläranlage M

Stoff	Stoffkonzentration im Überstandswasser (ÜW) in µg/L			Stoffkonzentration im Feststoff (F) in µg/kg Trockensubstanz		
	ÜW1	ÜW2	ÜW3	F1	F2	F3
	07.03.13	12.03.13	16.03.13	07.03.13	12.03.13	16.03.13
Cadmium	< 0,01	< 0,01	< 0,01	400	700	500
Quecksilber	< 0,01	< 0,01	< 0,01	2290	1370	1360
Nickel	2,62	1,28	1,87	9800	13600	12300
Blei	(0,31)	(0,21)	(0,11)	13000	26700	20900
BDE-47	< 0,00002	< 0,00002	< 0,00002	(4,3)	6,2	5,0
BDE-99	< 0,00002	< 0,00002	< 0,00002	5,2	8,4	7,0
BDE-100	< 0,00002	< 0,00002	< 0,00002	(1,3)	(1,8)	(1,6)
BDE-153	< 0,00002	< 0,00002	< 0,00002	< 1	(1,3)	(1,1)
DEHP	0,40	0,35	0,45	31000	31000	28000
Endosulfan Summe	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 50	< 50	< 50
Hexachlorbenzol	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 50	< 50	< 50
Hexachlorbutadien	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 50	< 50	< 50
Hexachlorcyclohexan (α-δ)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 50	< 50	< 50
Benzo[a]pyren	< 0,005	< 0,005	< 0,005	62	47	45
Benzo[b]fluoranthren	< 0,005	< 0,005	< 0,005	125	88	83
Benzo[k]fluoranthren	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 50	< 50	< 50
Anthracen	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 50	< 50	< 50
Fluoranthren	0,006	0,005	(0,004)	160	189	133
Benzo[g,h,i]perylene	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	58	48	45
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	71	58	57
Atrazin	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 20	< 20	< 20

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Stoff	Stoffkonzentration im Überstandswasser (ÜW) in µg/L			Stoffkonzentration im Feststoff (F) in µg/kg Trockensubstanz		
	ÜW1 07.03.13	ÜW2 12.03.13	ÜW3 16.03.13	F1 07.03.13	F2 12.03.13	F3 16.03.13
Diuron	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 20	< 20	< 20
Isoproturon	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 20	< 20	< 20
tert-Octylphenol	(0,023)	< 0,025	< 0,025	(31)	(29)	(28)
4-iso-Nonylphenol	0,16	0,078	0,078	530	450	460
Pentachlorphenol	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 10	< 10	< 10
Trichlormethan	(0,026)	(0,025)	(0,012)	< BG	< BG	< BG

3.4.1.2 Vergleich Probenlagerung gefroren/gekühlt

Um die optimalen Lagerungsbedingungen für die Proben zu ermitteln, wurden 7-Tagesmischproben an der Kläranlage M einmal gekühlt bei 4°C und einmal in gefrorenem Zustand gelagert. Nach sieben Tagen erfolgte die Analyse.

Die Ergebnisse der Vorversuche zur Probenlagerung sind in Tabelle 7 dargestellt. Messwerte zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze sind in Klammern angegeben. Auch wenn für die Stoffgruppe der PAK die Befunde bei gekühlter Lagerung im Mittel geringfügig höher sind als in den gefrorenen Proben, ist festzuhalten, dass die gemessenen Konzentrationsunterschiede im Schwankungsbereich der angewendeten Analyseverfahren liegen. Für Schadstoffparameter ist kein klarer Effekt der unterschiedlichen Probenkonservierung feststellbar. Geringere CSB-Befunde in den gekühlten Zulauf-Proben zeigen jedoch, dass der mikrobielle Abbau durch Kühlung nicht vollständig unterbunden werden kann. Für das Monitoringprogramm wurden daher alle Proben in gefrorenem Zustand gelagert.

Nach dem Auftauen der gefrorenen Proben konnte eine starke, vor dem Gefrieren nicht vorhandene Flockenbildung der Feinpartikel beobachtet werden. Diese starke Flockenbildung trat in den gekühlten Proben nicht auf.

Für die Herstellung von Teilproben musste eine Dispergierung der Flocken vorgenommen werden. Das Gefrieren muss zur Aggregation von Feinstpartikel geführt haben, die ohne diese das Analysenfilter passiert hätten. Die hohen AFS-Gehalte der Kläranlagenabläufe (Tabelle 3) können nicht durch originäre abwasserbürtige Feinpartikel entstanden sein. Im Mittel der drei Kläranlagenbetriebe wurden 80 mg AFS/L bei Trockenwetter und 30 mg AFS/L bei Regenwetter ermittelt (Tabelle 3).

Die im Vergleich zum Regenwetter um den Faktor 2,7 höheren AFS-Gehalte des Trockenwetterkläranlagenablaufes weisen darauf hin, dass der Salzgehalt die Flockung fördert. Bei originären AFS-Gehalten

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

müsste der Kläranlagenablauf bei Regenwetter die höheren Gehalte besitzen (höherer Nachklärbecken-
durchfluss).

Tabelle 3: AFS-Gehalte in mg/L, Ø Juni – September 2013

	Trockenwetter		Regenwetter	
	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf
Kläranlage M	267	56	266	22
Kläranlage W	445	87	282	33
Kläranlage H	238	97	163	34
Mittelwert	317	80	237	30

Bei originären Feinpartikeln kann bei AFS-Gehalten von 20 – 100 mg/L meist ein repräsentativer Glühverlust von 50 - 60 % ermittelt werden. Bei den Kläranlagenabläufen dieser Untersuchung konnte trotz Ultraturrxhomogenisierung keine repräsentative GV-Bestimmung vorgenommen werden (Tabelle 4).

Tabelle 4: Unplausible Glühverluste der Kläranlagenabläufe durch Flockungsvorgänge

Kampagne	1	2	3	4
Trockenwetter, GV in %				
Kläranlage M	9	10	6	85
Kläranlage W	11	5	8	62
Kläranlage H	6	4	67	52
Regenwetter, GV in %				
Kläranlage M	8	20	10	97
Kläranlage W	18	--	0	91
Kläranlage H	0	7	74	85

Bei den Kläranlagenzuläufen haben die Flockungsvorgänge vermutlich ebenfalls stattgefunden; sie sind aufgrund des höheren Gehaltsniveaus aber nicht unmittelbar erkennbar. Der Vergleich des Glühverlustes zwischen den Primärschlämmen und der Zulauf-AFS (Tabelle 5) lässt aber vermuten, dass organische Stoffe geflockt wurden. Die Glühverluste der Zulauf-AFS liegt einheitlich höher als die der Primärschlämme (Tabelle 5).

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle 5: Vergleich der Glühverluste in % der Primärschlämme (PS) und der Zulauf-AFS, Mittelwert Juni – September 2013

	Trockenwetter		Regenwetter	
	PS	AFS	PS	AFS
Kläranlage M	54,3	62	53,9	57
Kläranlage W	74,6	74	69,8	71
Kläranlage H	57,5	69	63,5	74

PS. Primärschlamm

Die nicht näher beschreibbaren durch das Gefrieren verursachten Flockungsvorgänge führten zu keinen erkennbaren Inhomogenitätsproblemen bei den eigentlichen Analyten. Ob eine Verschiebung der Phasenverteilung durch das Gefrieren von gelöst nach fest stattgefunden hat, kann abschließend nicht beantwortet werden. Für Zink wurden im Mittel der drei Kläranlagen folgende Verteilungsverhältnisse ermittelt (Tabelle 6).

Tabelle 6: Mittlere Phasenverteilung von Zink in Zu- und Ablauf der untersuchten Kläranlagen

	gelöst	partikulär
Trockenwetter-Zulauf	0,12	0,88
Regenwetter-Zulauf	0,15	0,85
Trockenwetter-Ablauf	0,45	0,55
Regenwetter-Ablauf	0,47	0,53

Es ist vorstellbar, dass insbesondere die hohe Partikelgebundenheit des Zinkes im Kläranlagenzulauf auf Flockungseffekte zurückzuführen ist.

Bei zukünftiger Gefrierkonservierung von Proben der Kläranlagenabläufe muss eine intensive Dispergierung und Homogenisierung der Feinpartikel vorgenommen werden. Auf die Parameter AFS und GV_{AFS} sollte verzichtet werden. Es ist bisher nicht ausgeschlossen, dass durch das Gefrieren die Phasenverteilung gelöst/fest beeinflusst wird. Sollte die Phasenverteilung im Kläranlagenablauf ermittelt werden, müsste durch Vergleichsuntersuchungen geklärt werden, ob sie bei Gefrierkonservierung dem originären Zustand entspricht.

Die angeführten Ergebnisse zeigen, dass die Gesamtgehaltsbestimmung der Analyten bei Gefrierkonservierung die sicherste Vorgehensweise ist.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstrumentes für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle 7: Ergebnisse des Vorversuchs zu Lagerungsbedingungen der 7-Tagesmischproben der Kläranlage M

Stoff in µg/L	22.04.-28.04.2013				29.04.-05.05.2013				06.05.-12.05.2013			
	Zulauf gekühlt	Zulauf gefroren	Ablauf gekühlt	Ablauf gefroren	Zulauf gekühlt	Zulauf gefroren	Ablauf gekühlt	Ablauf gefroren	Zulauf gekühlt	Zulauf gefroren	Ablauf gekühlt	Ablauf gefroren
Cadmium	0,065	0,126	(0,002)	0,011	0,169	0,174	(0,004)	0,008	0,192	0,185	(0,005)	(0,007)
Quecksilber	0,013	0,034	(0,002)	(0,009)	0,044	0,042	(0,006)	(0,004)	0,041	0,042	(0,011)	(0,005)
Nickel	2,94	6,67	1,87	1,72	11,63	6,12	2,70	2,75	7,71	8,35	2,76	2,05
Blei	2,53	6,01	(0,17)	(0,49)	8,68	9,57	(0,24)	(0,18)	9,73	10,09	(0,19)	(0,13)
BDE-47	< 0,00002	< 0,00002	< 0,00002	< 0,00002	0,00082	0,00080	0,00022	0,00021	< 0,00002	< 0,00002	< 0,00002	< 0,00002
BDE-99	0,00048	0,00036	< 0,00002	< 0,00002	0,00093	0,00086	0,00027	0,00025	0,00023	(0,00014)	< 0,00002	< 0,00002
DEHP	5,8	3,4	0,48	0,60	3,6	4,0	0,42	0,40	5,7	4,5	0,50	0,52
Endosulfan Summe	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Hexachlorbenzol	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Hexachlorbutadien	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
δ-Hexachlorcyclohexan	< 0,005	< 0,005	0,0036	0,0035	< 0,005	< 0,005	0,0033	0,0034	< 0,005	< 0,005	0,0033	0,0034
Benzo[a]pyren	0,013	0,0087	< 0,001	< 0,001	0,013	0,0087	< 0,001	< 0,001	0,020	0,011	< 0,001	< 0,001
Benzo[b]fluoranthren	0,023	0,013	< 0,001	0,0015	0,019	0,018	0,001	< 0,001	0,028	0,016	0,001	< 0,001
Anthracen	0,0050	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,0057	0,0061	< 0,005	< 0,005	0,0056	0,0052	< 0,005	< 0,005
Fluoranthren	0,046	0,033	0,0025	0,0048	0,048	0,033	0,0031	0,0030	0,060	0,038	0,0040	0,0034
Benzo[g,h,i]perylen	0,011	0,0068	< 0,001	< 0,001	0,0080	0,0069	< 0,001	< 0,001	0,010	0,0092	< 0,001	< 0,001
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,013	< 0,005	< 0,001	< 0,001	0,015	0,0095	< 0,001	< 0,001	0,021	0,011	< 0,001	< 0,001
Atrazin	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
Diuron	0,064	0,073	0,064	0,064	0,031	0,030	0,032	0,033	0,047	0,049	0,046	0,047
Isoproturon	0,081	0,066	0,064	0,064	0,031	0,031	0,032	0,034	0,035	0,036	0,031	0,032
tert-Octylphenol	(0,017)	(0,024)	(0,009)	(0,012)	(0,016)	(0,029)	< 0,025	< 0,025	(0,017)	0,027	< 0,025	< 0,025
4-iso-Nonylphenol	0,31	0,22	0,089	0,090	0,20	0,23	0,072	0,089	0,15	0,31	0,088	0,077

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Stoff in µg/L	22.04.-28.04.2013				29.04.-05.05.2013				06.05.-12.05.2013			
	Zulauf gekühlt	Zulauf gefroren	Ablauf gekühlt	Ablauf gefroren	Zulauf gekühlt	Zulauf gefroren	Ablauf gekühlt	Ablauf gefroren	Zulauf gekühlt	Zulauf gefroren	Ablauf gekühlt	Ablauf gefroren
Pentachlorphenol	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Trichlormethan	(0,016)	(0,036)	(0,011)	(0,034)	(0,015)	(0,028)	(0,013)	(0,016)	(0,015)	(0,027)	(0,008)	(0,010)

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

3.4.1.3 Probenahmeprotokoll

Bei jeder Probenahme und für jede Mischprobe wurde ein Probenahmeprotokoll erstellt, in dem die Entstehung der Mischprobe bis hin zum Probentransport dokumentiert wurde. Die Erstellung von Probenahmeprotokollen ist von großer Relevanz für die räumliche und zeitliche Zuordnung der Probe, für die Angaben zur Probenahmeart und zu den Zuflussverhältnissen. Solche Angaben spielen eine bedeutende Rolle bei einer späteren Auswertung der Messdaten und können wertvolle Hinweise auf die Eintragsdynamik der Stoffe geben. Wichtige Informationen, die dokumentiert wurden, sind:

- verantwortliche Probenahmeperson
- Ort und Zeitdauer der Probenahme
- Art der Probenahme (Probenehmer Kläranlagenablauf, zeitproportionale Probenahme)
- Probenahmegefäße (10 L-Edelstahlsammelgefäße)
- Anzahl der Tagesmischproben
- Dauer der Gefrierkonservierung
- Probenteilung
- Transport ins Labor
- Datum des Probenversand
- Beauftragter Paketdienst
- Dokumentation des Kläranlagenzuflusses auf Zeitbasis der Tagesmischproben (Q_{zu} in m^3/d)
- Dokumentation des Fremdwasseranteiles des Kläranlagenzuflusses
- besondere Betriebsbedingungen auf der Kläranlage

Die Protokolle zu dem Monitoringprogramm sind im Anhang 3 zu finden

3.4.2 Analytik - Methodenetablierung

Die Mehrzahl der eingesetzten Analyseverfahren basiert auf nationalen oder internationalen Normen. Zur Überwachung der UQN im Oberflächengewässer müssen die Bestimmungsgrenzen der verwendeten Analyseverfahren mindestens 30 % vom jeweiligen UQN-Wert betragen. Um die Emissionen (Konzentrationen im Kläranlagenablauf) mit den Konzentrationen im Immissionsbereich (Oberflächengewässer) vergleichen zu können, wurde diese Maßgabe im vorliegenden Projekt auch auf die Abwasserproben übertragen. Im Rahmen der Methodenentwicklung wurden im ersten Schritt die bestehenden Verfahren an die Analyse von Gesamtabwasserproben angepasst. Nachfolgend wurden Optimierungen zur Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit vorgenommen, um die erforderlichen Bestimmungsgrenzen im Kläranlagenablauf zu erreichen.

Es standen für alle Parameter geeignete Analyseverfahren zur Verfügung. In Kombination mit modernsten, hochempfindlichen Analysengeräten konnten für alle Parameter die geforderten sehr niedrigen

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Bestimmungsgrenzen im Kläranlagenablauf erreicht werden. Trotzdem war für einige Stoffe mit den erzielten Bestimmungsgrenzen keine Bilanzierung möglich, da die Konzentrationen im Kläranlagenablauf unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Durch weitere Optimierung der entsprechenden Verfahren (z. B. für Quecksilber) konnten die Bestimmungsgrenzen im Projektverlauf weiter abgesenkt und in den Abläufen kommunaler Kläranlagen positive Befunde erhalten werden, die nun eine sinnvolle Bilanzierung ermöglichten. Die erreichbaren Bestimmungsgrenzen sind in Anhang 4 zusammengestellt.

Mit den analytischen Verfahren lassen sich ohne großen Mehraufwand weitere Stoffe aus denselben Stoffklassen, beispielsweise weitere PAK oder weitere chlorierte Insektizide, bestimmen. Die Anwendbarkeit der Analyseverfahren für die Bestimmung weiterer Stoffe muss aber in jedem Einzelfall geprüft und durch eine entsprechende Methodvalidierung belegt werden.

Nach Überprüfung der GC/MS-MS-Methode für PAK und chlorierte Verbindungen wurden ab der zweiten Messkampagne auch neun weitere nicht prioritäre PAK (in Tabelle 8 kursiv dargestellt) in den Untersuchungsumfang aufgenommen.

Tabelle 8: Angewendete Verfahren und erreichte Bestimmungsgrenzen im Kläranlagenablauf

Parameter	UQN [µg/L]	BG _{soil} [µg/L]	BG _{ist} [µg/L]	Methode
Cadmium	0,08	0,024	0,002	ICP-MS
Quecksilber	0,05	0,015	0,002/0,001	ICP-MS
Nickel	20	6	1	ICP-MS
Blei	7,2	2,1	0,1	ICP-MS
DEHP	1,3	0,39	0,1	GC/MS
PBDE	0,0005	0,00015	0,0001	GC/NCI-MS
Endosulfan Summe	0,005	0,0015	0,001	GC/MS-MS
Hexachlorbutadien	0,1	0,03	0,005	GC/MS-MS
Hexachlorbenzol	0,01	0,003	0,002	GC/MS-MS
α-Hexachlorcyclohexan	0,02	0,006	0,005/0,002	GC/MS-MS
β-Hexachlorcyclohexan	0,02	0,006	0,005/0,002	GC/MS-MS
γ-Hexachlorcyclohexan	0,02	0,006	0,005/0,002	GC/MS-MS
δ-Hexachlorcyclohexan	0,02	0,006	0,005/0,002	GC/MS-MS
<i>Naphthalin</i>	-	-	0,01	GC/MS-MS
<i>Acenaphthylen</i>	-	-	0,001	GC/MS-MS
<i>Acenaphthen</i>	-	-	0,001	GC/MS-MS
<i>Fluoren</i>	-	-	0,001	GC/MS-MS
Phenanthren	-	-	0,001	GC/MS-MS
Anthracen	0,1	0,03	0,001	GC/MS-MS
Fluoranthren	0,1	0,03	0,001	GC/MS-MS
Pyren	-	-	0,001	GC/MS-MS

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Parameter	UQN [µg/L]	BG _{soll} [µg/L]	BG _{ist} [µg/L]	Methode
<i>Benz[a]anthracen</i>	-	-	0,001	GC/MS-MS
<i>Chrysen</i>	-	-	0,001	GC/MS-MS
Benzo[b]fluoranthen	0,03	0,009	0,001	GC/MS-MS
Benzo[k]fluoranthen	0,03	0,009	0,001	GC/MS-MS
Benzo[a]pyren	0,05	0,05	0,001	GC/MS-MS
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,002	0,0006	0,0005	GC/MS-MS
<i>Dibenz-[a,h]-anthracen</i>	-	-	0,001	GC/MS-MS
Benzo[g,h,i]perylen	0,002	0,0006	0,0005	GC/MS-MS
Diuron	0,2	0,06	0,010	HPLC/MS-MS
Isoproturon	0,3	0,09	0,010	HPLC/MS-MS
Atrazin	0,6	0,18	0,010	HPLC/MS-MS
tert-Octylphenol	0,1	0,03	0,025	GC/MS n. D.
4-iso-Nonylphenol	0,3	0,09	0,050	GC/MS n. D.
Pentachlorphenol	0,4	0,12	0,10	GC/MS n. D.
Trichlormethan	2,5	0,75	0,1	HS trap-GC/MS
Tributylzinn	0,0002	0,00006	0,00005	GC/MS-MS n. D.

n.D.: Nach Derivatisierung

Im Rahmen der Etablierung und Optimierung analytischer Verfahren zur Bestimmung der prioritären Stoffe wurden verschiedene Vorversuche durchgeführt.

So wurden in Standversuchen die Adsorption der Verbindungen an die Probenahme- und Transportgefäße bzw. die Freisetzung der Stoffe aus den Behältern überprüft. Hierfür wurden die verwendeten Edelstahlbehälter mit Trinkwasser gefüllt und mit den Parametern dotiert. Für eine sichere Quantifizierung wurden die Zielparameter in einer Konzentration, die etwa der zehnfachen angestrebten Bestimmungsgrenze entspricht, dotiert. Die Proben wurden für zehn Tage gekühlt bei ca. 4 °C gelagert. Die Probenaufbereitung und Analytik der Zielverbindungen erfolgte gemäß den getesteten Verfahren (siehe Kapitel 3.4.4.3). Für die Überprüfung auf Blindwerte wurde undotiertes Trinkwasser in die Behälter gefüllt und nach ebenfalls zehntägiger Standzeit in gleicher Weise analysiert.

In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der Standversuche aufgeführt. Die Daten zeigen geringe Blindwerte für die Parameter DEHP und die zwei polyzyklischen aromatischen Kohlenstoffe Anthracen und Fluoranthen. Eine Freisetzung dieser Verbindungen aus dem Edelstahlmaterial wird jedoch ausgeschlossen. Die Befunde sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Kontaminationen zurückzuführen, die trotz gründlicher Reinigung von nicht entfernten Verunreinigungen herrühren. Die verwendeten Edelstahlgefäße wurden vor den Standversuchen bereits für die Entnahme und Lagerung von Kläranlagenablaufproben verwendet.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle 9: Standversuche zur Untersuchung von Blindwerten und Adsorptionsverluste der Untersuchungsparameter

Parameter Einheit	Blindwert [µg/L]	Wiederfindung [%]	C _{dot} . [µg/L]
Cadmium	< BG	3,5	1
Quecksilber	< BG	46	1
Nickel	< BG	80	10
Blei	< BG	< BG	10
PBDE	< BG	< BG	0,001
DEHP	0,42	67	3
Endosulfan Summe	< BG	64	0,010
Hexachlorbenzol	< BG	34	0,010
Hexachlorbutadien	< BG	56	0,010
α-Hexachlorcyclohexan	< BG	92	0,010
β-Hexachlorcyclohexan	< BG	93	0,010
δ-Hexachlorcyclohexan	< BG	93	0,010
γ-Hexachlorcyclohexan	< BG	100	0,010
Benzo[a]pyren	< BG	< BG	0,006
Benzo[b/k]fluoranthen	< BG	< BG	0,006
Anthracen	(0,0004)	66	0,006
Fluoranthen	0,005	100	0,006
Benzo[g,h,i]perylen	< BG	< BG	0,006
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< BG	< BG	0,006
Atrazin	< BG	98	0,5
Diuron	< BG	96	0,5
Isoproturon	< BG	97	0,5
tert-Octylphenol	< BG	72	0,03
4-iso-Nonylphenol	< BG	93	0,03
Pentachlorphenol	< BG	73	0,03
Trichlormethan	-	-	-

Schwermetalle neigen stark zur Wandadsorption. Um dies zu verhindern, wird für die Schwermetallanalytik ein Ansäuern der Proben mit konzentrierter Salpetersäure unmittelbar nach der Probenahme vorgeschrieben. Die Minderbefunde und sehr schlechten Wiederfindungen der Schwermetalle beim Standversuch bestätigen die Problematik. Aus diesem Grund wurde für die Untersuchung im Rahmen des Monitoringprogramms eine gesonderte Probenahme für die Schwermetalle in Polyethylen-Flaschen (PE-Flaschen) und Ansäuerung mit Salpetersäure diskutiert. Durch die Verwendung eines automatischen Probensammlers für die 24h-Tagesmischprobe ist die Probe jedoch für 24 Stunden unkonserviert, bis die Entnahme der Teilprobe und das Ansäuern mit Salpetersäure erfolgen kann. Vor- und Nachteile, Aufwand

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

und Realisierbarkeit wurden durch die Projektpartner gegeneinander abgewogen. Es wurde schließlich darauf verzichtet, eine zusätzliche Probe für die Schwermetalle zu nehmen. Eine Konservierung von Teilproben mit Salpetersäure erfolgte erst nach Auftauen und Homogenisieren der gefrorenen 7-Tagesmischproben im TZW (siehe Kapitel 3.4.4).

Auffällig sind außerdem die geringen Wiederfindungen für PAK und polybromierte Diphenylether (PBDE). Hier ist nicht von Verlusten durch Wandadsorption auszugehen. Die analytischen Standards für beide Stoffgruppen liegen nur in Cyclohexan vor. Daher ist die schlechte bzw. nicht erfolgte Durchmischung des Cyclohexans mit der Wasserphase bei der Dotierung als Ursache für die schlechte Wiederfindung anzusehen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Versuche die Eignung der Edelstahlgefäße für die Probenahme bestätigt haben. Sie geben keine Stoffe ab und die Mehrzahl der zu untersuchenden Stoffe sorbieren nicht an die Gefäßwandungen. Die gefrorenen Proben wurden nach Eingang am TZW aufgetaut und parallel zu den gekühlten Proben analysiert. Die beiden vorliegenden Phasen - das Überstandswasser und abgesetzte Feststoffe - wurden als separate Proben behandelt und getrennt analysiert. Das Überstandswasser wurde nach Filtration über einen Glasfaserfilter und unfiltriert analysiert. Die Analytik der drei Feststoffproben erfolgte nach Gefrietrocknung und Homogenisierung der Proben gemäß den entwickelten Analyseverfahren (Kapitel 3.4.4.3).

3.4.3 Durchführung der Probenahme

Nach Etablierung der Probenahmestrategie auf der Kläranlage M wurde diese für die weitere Probenahme auf die beiden anderen Kläranlagen W und H übertragen. Vor dem Hintergrund der zeitlichen und finanziellen Begrenzung des Vorhabens erfolgte die Probenahme wie beschrieben in der 7-Tagesmischprobe, getrennt nach Regen- und Trockenwetter in insgesamt vier monatlichen Messkampagnen von Juni bis September 2013. Tabelle 10 enthält die Anzahl der Tagen, die jeweils in die Trockenwetter- bzw. Regenwetter-Mischprobe integriert sind.

Tabelle 10: Anzahl der Tage für die Mischproben im Trocken- (TW) und Regenwetter(RW)

Kampagne	Kläranlage M		Kläranlage W		Kläranlage H	
	TW-Tage	RW-Tage	TW-Tage	RW-Tage	TW-Tage	RW-Tage
Juni	7	5	7	6	7	2
Juli	7	2	7	0	7	3
August	7	5	7	4	7	7
September	7	7	7	5	7	7

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Im Verlauf der Probenahme wurden zunächst Tagesmischproben (Regen- oder Trockenwetterproben) erzeugt, die dann sofort eingefroren und der Gesamtmischprobe zugeführt wurden. Das Sammelgefäß bestand aus Edelstahl und hatte für die Erzeugung einer 24h-Mischprobe ein Volumen von 10 L. Die Entscheidung, ob eine Tagesmischprobe im Trocken- oder Regenwetterpool zuzuordnen ist, wurde anhand des Tageszuflusses zu jeweiligen Anlage entschieden. Zuflüsse größer als $2 Q_{TW}$ wurden als Regenwetterzuflüsse definiert.

Um die Untersuchung der prioritären Stoffe in den Routineablauf der Kläranlage zu integrieren, wurde die Tagesmischprobe in drei Teilproben aufgeteilt. Da Wasser aus den Kläranlagenabläufen sehr stark zur Flockenbildung neigte, wurden die Proben in dem 10 L-Edelstahlbehälter homogenisiert. Die Probenteilung erforderte eine intensive Homogenisierung. Die Entnahme von Teilproben erfolgte daher bei laufendem Ultraturrax (Homogenisierstab). Bei einem Probenvolumen von 7 L war eine homogene Mischung der Probe ohne Überlaufen des Behälters möglich. Das Volumen der 24h-Mischprobe von 7 L war ausreichend für die folgenden Analysen:

- Routineuntersuchungen der Kläranlagen (Betriebsüberwachung aus Tagesmischprobe)
- Bestimmung der konventionellen Abwasserbegleitparameter (aus 7-Tages-Mischprobe)
- Analyse der prioritären Stoffe (aus 7-Tages-Mischprobe)

Das Probenvolumen für die konventionellen Abwasserbegleitparameter und die prioritären Stoffe betrug jeweils 1 L. Die Entnahme aus dem 10 L-Sammelbehälter erfolgte mittels Edelstahlbehälter mit 1 L-Markierung.

Die Teilproben für die Bestimmung der prioritären Stoffe und Begleitparameter aus den Tagesmischproben wurden anschließend zur Erzeugung der Wochenmischprobe tiefgefroren. Hierzu wurden zwei, ebenfalls 10 L fassende Edelstahlgefäße, die in einer Gefriertruhe (-18 °C) standen, genutzt. Sieben aufeinander folgende Tagesmischproben wurden in diesen Gefäßen zu einer Wochenmischprobe vereint. Nachdem sieben Tagesmischproben ($7 \times 1\text{ L}$) gesammelt wurden, wurde die resultierende Mischprobe in gefrorenem Zustand ins Labor transportiert, dort bei Raumtemperatur aufgetaut und weiterverarbeitet. Die Auftauzeit betrug ca. 24 Stunden. Die Teilproben wurden für die Analyse der konventionellen Parameter in 1 L-PE-Flaschen und für die Analyse der prioritären Stoffe in 1 L-Braunglasflaschen gefüllt und bis zur Analyse ohne weitere Stabilisierung kühl bei 4 °C gelagert. Unter diesen Bedingungen war eine Zugabe von Chemikalien zur Probenstabilisierung nicht erforderlich. Für weitere Einzelheiten s. Kapitel 3.4.4.

Abbildung 2 zeigt die schematische Darstellung der Durchführung der Probenahme.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

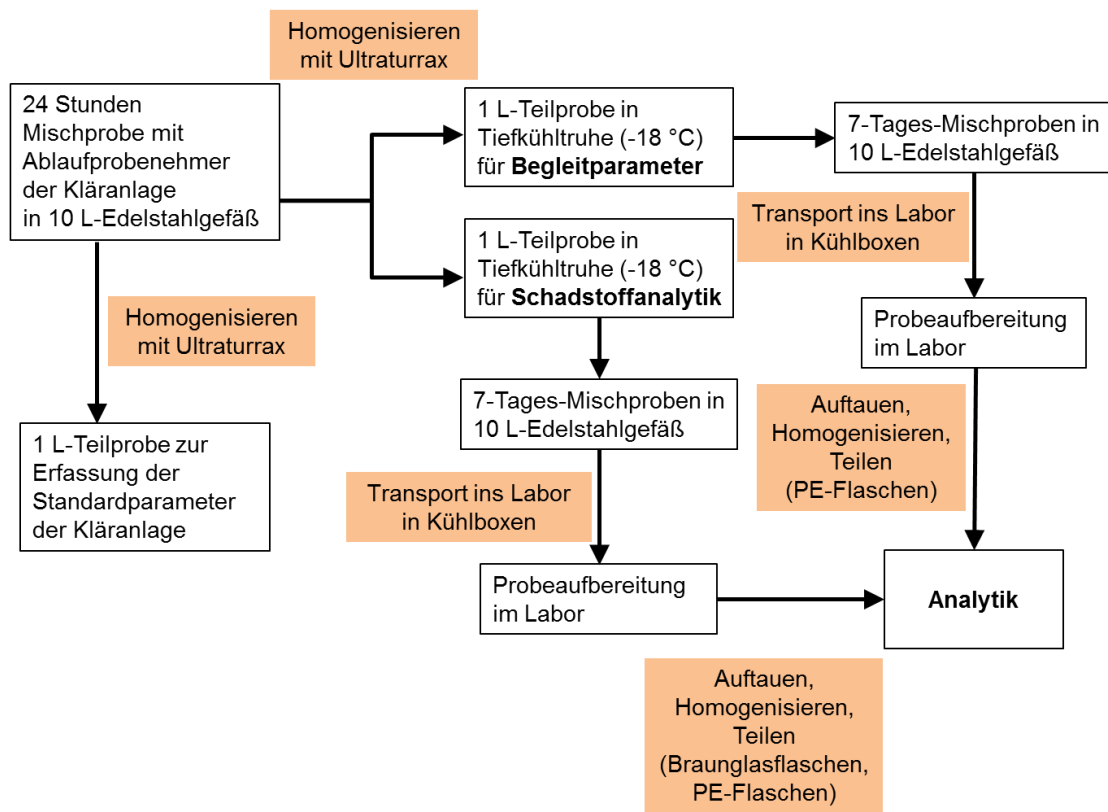


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Durchführung der Probenahme

Da die Mehrzahl der betrachteten Stoffe zur Sorption an Partikel neigt, wurde immer die Gesamtwasserprobe analysiert (s. Kapitel 3.4.1.3).

Die beschriebene Probenahmemethode ist grundsätzlich gut geeignet, um Schwankungen der erzeugten Analyseergebnisse erheblich zu reduzieren. Für Stoffe, die flüchtig sind (z. B. Hg, Cd, leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe, kleine PAK) oder einem schnellen Abbau unterliegen, besteht jedoch die Gefahr von Minderbefunden. Alleine das notwendige intensive Homogenisieren führt zum Ausgasen von Wasserinhaltsstoffen. Darüber hinaus ist eine mögliche Sorption von Schwermetallen oder PAK an die Gefäßwandungen zu beachten oder im Fall von DEHP die Gefahr von Kontaminationen durch die Verwendung von Kunststoffmaterialien (Bauteile automatischer Probenahmegeräte, Schläuche, Becher) zu berücksichtigen.

Die genannten Fehlerquellen bestehen grundsätzlich bei Probenahme und Analytik. Daher sollte das Ausmaß möglicher Verluste oder Blindwerte immer stoffspezifisch durch Vorversuche ermittelt werden.

Für extrem flüchtige Stoffe, wie beispielsweise Chloroform, ist die beschriebene Probenahmestrategie generell nicht geeignet. Für diese Stoffe muss auf eine Stichprobe mit sofortiger Probearbeitung oder -fixierung zurückgegriffen werden. Es ist dann allerdings sicherzustellen, dass eine ausreichend große

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Anzahl von Stichproben genommen wird, um einen validen Wert für die mittlere Konzentration im Ablauf ableiten zu können.

Für die Elemente Hg, Cd, Ni und Pb widerspricht die beschriebene Vorgehensweise der üblicherweise angewendeten Strategie, wonach die Proben in Kunststoffgefäße abgefüllt und bereits bei der Entnahme mit Säure stabilisiert werden. Diese Vorgehensweise ist allerdings nicht mit der Entnahme von 7-Tages-Mischproben und der Verwendung von automatischen Probenehmern vereinbar. Daher ist im Einzelfall zu prüfen, inwieweit die vorgeschlagene Vorgehensweise zu Mehrbefunden durch Kontaminationen aus den Edelstahlgefäßen oder zu Minderbefunden durch Wandadsorption führt. Falls solche Effekte beobachtet werden, sind die Entnahme von Stichproben in Kunststoffgefäßen und die unverzügliche Stabilisierung durch Zugabe von Säure vorzuziehen.

3.4.4 Durchführung der Analytik

Die ausgewählten Stoffe wurden bis auf Tributylzinn am DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe analysiert. Tributylzinn wurde im Labor der Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie (TLUG) analysiert.

Die Klärschlamm- und Abwasserproben für das Projekt wurden in gefrorenem Zustand in Edelstahlgefäßen durch die Fa. BIOPLAN an das TZW in Karlsruhe geliefert. Die Probenvorbereitung für Feststoff- und Abwasserproben wird im Folgenden beschrieben.

3.4.4.1 Aufbereitung der Abwasserproben

Die gefrorenen Abwassermischproben wurden bei Raumtemperatur über Nacht aufgetaut. Nach dem Auftauen wurden die stark ausgeflockten Proben durch Rühren mit einem Edelstahlstab homogenisiert. Anschließend wurden die Proben in Braunglasflaschen umgefüllt und bis zur Analyse ohne weitere Stabilisierung kühl bei 4 °C gelagert. Für die organischen Parameter ist unter diesen Bedingungen eine Zugabe von Chemikalien zur Probenstabilisierung nicht erforderlich. Für die Schwermetall-Analytik wurden nach der Homogenisierung Teilproben in PE-Flaschen entnommen und zur Stabilisierung mit konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Für die externe Analytik auf Tributylzinn (TBT) im Kläranlagenablauf wurden nach der Homogenisierung Rückstellproben in 1 L HDPE-Kunststoffflaschen eingefroren, die bis zum Abschluss der Messkampagnen gelagert und in gefrorenem Zustand gesammelt an die Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie (TLUG) verschickt wurden.

3.4.4.2 Aufbereitung der Klärschlammproben

Die Klärschlammproben wurden ebenfalls in gefrorenem Zustand gelagert. Nach dem Auftauen wurde die Gesamtprobe (ca. 2,5 L) durch Zentrifugieren teilentwässert. Der partikelfreie Überstand wurde verwor-

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

fen und der Klärschlamm gefriergetrocknet. Für die TBT-Analytik wurden gefriergetrocknete Rückstellproben vom Überschussschlamm aufbewahrt und an das TLUG geschickt.

3.4.4.3 Verwendete Analyseverfahren

Die Mehrzahl der angewendeten Analyseverfahren basieren auf nationalen oder internationalen Normen. Für die Anreicherung der organischen Zielverbindungen aus der Wasserphase (Kläranlagenzu- und -ablauf) wurde die Festphasenextraktion oder die flüssig-flüssig-Extraktion verwendet. Da die Mehrzahl der betrachteten Stoffe zur Sorption an Partikel neigt, wurde immer die Gesamtwasserprobe analysiert. Um die für das Projekt erforderliche Nachweisempfindlichkeit erreichen zu können, wurden Optimierungen hinsichtlich der eingesetzten Wasservolumina und der Volumina der finalen Extrakte durchgeführt. Gleichzeitig kamen Analysengeräte der neusten Generation zum Einsatz, die sich im Vergleich zu den Vorgängergeräten i.d.R. durch eine höhere Nachweisempfindlichkeit auszeichnen. Im Bereich der Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion kam i. d. R. die Tandem-Massenspektrometrie zum Einsatz, die ebenfalls eine deutlich verbesserte Nachweisempfindlichkeit im Vergleich mit konventionellen Quadrupol-Massenspektrometern aufweist. Bei einigen Parametern, wie Hg, DEHP oder 4-iso-Nonylphenol, wurden darüber hinaus durch aufwändige Reinigungsmaßnahmen aller verwendeter Gefäße und Geräte die Laborblindwerte deutlich reduziert. In allen Messserien wurden entsprechende Blindproben (i. d. R. undotiertes Trinkwasser) mitgeführt, um sicherzustellen, dass die Blindwerte deutlich unter den Bestimmungsgrenzen der Verfahren liegen. Darüber hinaus wurden als weitere Qualitätssicherungsmaßnahme in jeder Messserie dotierte Proben mitgeführt, deren Ergebnis mit dem Sollwert verglichen wurde. Nur wenn eine befriedigende Übereinstimmung für diese Kontrollproben erhalten wurde, wurden die Ergebnisse der unbekanntenen Proben für die Auswertung berücksichtigt.

Die gefriergetrockneten Klärschlämme wurden vor der Analyse durch Ultraschallbehandlung mit organischen Lösemitteln aufbereitet. Die Schwermetallanalytik erfolgte für beide Phasen nach einem Mikrowellenaufschluss. Die Analyseverfahren werden in den folgenden Unterkapiteln detailliert beschrieben.

3.4.4.3.1 Bestimmung von Cadmium, Quecksilber, Nickel und Blei

Die Bestimmung der Schwermetalle erfolgt nach EN ISO 17294 (Bestimmung von Cadmium, Nickel und Blei mittels ICP-MS) bzw. nach DIN EN 13506 (Bestimmung von Quecksilber mittels Atomfluoreszenzspektrometrie). Alle Abwasser- und Feststoffproben wurden vor der Messung nach EN ISO 15587-2 in der Mikrowelle aufgeschlossen. Die wichtigsten Parameter der Aufschlüsse und der Messung sind in Tabelle 11, Tabelle 12 und Tabelle 13 zusammengestellt.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle 11: Aufschlussbedingungen Schwermetalle

	Wasserphase	Feststoff
Probenvolumen/-menge:	20 mL	500 mg
Säurezugabe:	0,5 mL Salpetersäure (Suprapur) 0,5 mL Wasserstoffperoxid (Suprapur)	1,5 mL Salpetersäure (Suprapur) 4,5 mL Salzsäure (Suprapur)
Mikrowelle:	Multiwave 3000 (Paar)	Multiwave 3000 (Paar)
Aufschlusstemperatur:	180 °C	150 °C
Aufschlussdauer:	50 min	55 min
Endvolumen:	21 mL	50 mL (mit MilliQ aufgefüllt)

Tabelle 12: Messparameter Cadmium, Nickel und Blei

Gerät:	ICP-MS 7500ce (Agilent Technologies)
RF Leistung:	1500 W
Plasmagas:	Argon
Plasmagasfluss:	15 L/min
Carriergasfluss:	0,7 L/min
Make-up-Gasfluss:	0,2 L/min
Zerstäuber:	MicroMist
Messmodus:	No-gas (Cd, Pb), Helium (Ni)
Analysenzeit:	3 min
Quantifizierungsmassen:	111 (Cd), 60 (Ni), 206/207/208 (Pb)
Wiederholmessungen:	3

Tabelle 13: Messparameter Quecksilber

Gerät:	Mercur plus Quecksilber-Fluoreszenzanalysator (Analytik Jena)
Strahlungsquelle:	Hg-Niederdrucklampe
Wellenlänge:	253,7 nm
Integrationszeit:	20 s
Auswertung:	Peakhöhe

3.4.4.3.2 Bestimmung von Atrazin, Diuron und Isoproturon

Die Bestimmung der Pflanzenschutzmittelwirkstoffe erfolgte mittels HPLC/Tandem-MS nach Festphasenanreicherung der Gesamtwasserprobe oder der in Wasser verdünnten Lösemittelphase aus der Feststoffextraktion. Die wichtigsten Parameter der Probenvorbereitung sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle 14: Anreicherungsbedingungen Pflanzenschutzmittelwirkstoffe

Wasservolumen:	20 mL (+ 5 mL Methanol-Extrakt)
pH-Wert:	3
Interner Standard:	Atrazin-d5, Diuron-d6, Isoproturon-d6
Festphasenmaterial:	200 mg Strata-X (Phenomenex)
Elutionsmittel:	Methanol + Aceton
Elutionsvolumen:	8 mL + 2 mL
Endvolumen:	0,2 mL

Tabelle 15 fasst die Extraktionsbedingungen für die Feststoffe (Klärschlämme) zusammen. Die Extraktionsüberstände (2 x 5 mL) wurden zu einem Gesamtextrakt vereinigt, von dem 5 mL zur Aufreinigung mit 20 mL Trinkwasser gemischt wurden. Die weitere Anreicherung erfolgte in gleicher Weise wie für die Wasserphase (siehe Tabelle 14). In Tabelle 16 und Tabelle 17 sind die Parameter der HPLC/Tandem-MS-Analyse dargestellt.

Tabelle 15: Extraktionsbedingungen Feststoff Pflanzenschutzmittelwirkstoffe

Feststoffmenge:	50 mg
Interner Standard:	Atrazin-d5, Diuron-d6, Isoproturon-d6
Extraktionsmittel:	Methanol
Extraktionsvolumen:	2 x 5 mL
Ultraschallbehandlung:	15 min (30 °C)
Zentrifugieren:	3000 rpm 15 min 20 °C
Endvolumen:	10 mL

Tabelle 16: HPLC/MS-MS-Parameter Pflanzenschutzmittelwirkstoffe

HPLC-System:	HPLC 1260 (Agilent Technologies)
MS-MS-System:	API 5000 (AB Sciex)
Interface:	Elektrospray (ESI)
Injektionsvolumen:	20 µL
Trennsäule:	Kinetex PFP, 100 mm x 2,1 mm, 2,6 µm (Phenomenex)
Eluenten:	A: HPLC-Wasser + 5 mM Ammoniumformiat + 0,1% Ameisensäure B: Methanol/Acetonitril (1:2, v:v) + 5 mM Ammoniumformiat + 0,1% Ameisensäure
Eluentenprogramm:	0 min: 70% A 30% B 5 min: 30% A 70% B 5,5 min: 0% A 100% B 9 min: 0% A 100% B 10 min: 70% A 30% B
Fluss:	0,35 mL/min

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Analysenzeit:	10 min
Ionisierungsmodus:	Positiv
Ionisierungsspannung:	+5500 V

Tabelle 17: Precursor- und Produkt-Ionen Pflanzenschutzmittelwirkstoffe

Verbindung	Precursor-Ion m/z	Produkt-Ion I m/z	Produkt-Ion II m/z
Atrazin	216,1	67,9	174,0
Diuron	233,0	71,9	46,2
Isoproturon	207,2	72,1	46,1

3.4.4.3.3 Bestimmung von polybromierten Diphenylethern

Aus der Gruppe der polybromierten Diphenylether wurden die Einzelstoffe BDE-47 (2,2',4,4'-Tetrabromodiphenylether), BDE-66 (2,3',4,4'-Tetrabromodiphenylether), BDE-85 (2,2',3,4,4'-Pentabromodiphenylether), BDE-99 (2,2',4,4',5-Pentabromodiphenylether), BDE-100 (2,2',4,4',6-Pentabromodiphenylether) und BDE-153 (2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenylether) analysiert. Die Bestimmung erfolgte mittels GC-NCI-MS nach flüssig-flüssig-Extraktion der Gesamtwasserprobe oder Feststoffextraktion durch Ultraschallbehandlung. Die wichtigsten Randbedingungen der Probenvorbereitung für Abwasserproben und Feststoffe sind in Tabelle 18 und Tabelle 20 zusammengestellt. Um die niedrige Bestimmungsgrenze für die Einzelstoffe zu erreichen, wurden die Extrakte jeweils in einem Clean-up-Schritt von störender Matrix befreit. Die Vorgehensweise ist in Tabelle 19 und Tabelle 21 beschrieben. Die Parameter der GC/MS-Analyse sind in Tabelle 22 aufgeführt.

Tabelle 18: Flüssig-flüssig-Extraktion Wasserphase PBDE

Wasservolumen:	1000 mL
pH-Wert:	original
Verdünnung:	Kläranlagenzulauf: 1:5 Kläranlagenablauf: 1:2
Interner Standard:	Fluor-BDE-69
Extraktionsmittel:	Cyclohexan
Extraktionsvolumen:	25 mL
Endvolumen:	0,1 mL

Tabelle 19: Clean-up Extrakt flüssig-flüssig-Extraktion PBDE

Festphasenmaterial:	2 g C18 Hydra (Macherey-Nagel)
Probe:	0,1 mL Extrakt flüssig-flüssig-Extraktion
Elutionsmittel:	n-Hexan
Elutionsvolumen:	3 x 2 mL
Endvolumen:	0,1 mL

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle 20: Extraktionsbedingungen Feststoff PBDE

Feststoffmenge:	100 mg
Interner Standard:	Fluor-BDE-69
Extraktionsmittel:	n-Hexan/Dichlormethan (8:2, v:v)
Extraktionsvolumen:	5 mL
Ultraschallbehandlung:	15 min
Zentrifugieren:	2000 rpm 15 min 18 °C
Endvolumen:	0,5 mL

Tabelle 21: Clean-up Feststoffextrakt PBDE

Festphasenmaterial:	2 g C18 Hydra (Macherey-Nagel)
Probe:	0,5 mL Feststoffextrakt
Elutionsmittel:	n-Hexan
Elutionsvolumen:	2 x 5 mL
Endvolumen:	0,2 mL

Tabelle 22: GC/MS-Parameter PBDE

GC/MS-System:	6890/5975 (Agilent Technologies)
Injektor:	Kaltaufgabesystem KAS 4 (Gerstel)
Injektortemperaturprogramm:	85 °C (0,03 min), 12 °C/s auf 320 °C (12 min)
Injektionsvolumen:	60 µL
Trennsäule:	RTX1614, 15 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Restek)
Trägergas:	Helium
Temperaturprogramm:	85 °C (1 min) 50 °C/min auf 190 °C (6 min) 50 °C/min auf 320 °C (8 min)
Analysenzeit:	21 min
Transfer-Line:	280 °C
Detektortemperatur:	150 °C
Detektionsmodus:	Chemische Ionisation (CI)
CI-Gas:	Methan (40%)
Scan-Modus:	NCI-SIM
Quantifizierungsmassen:	<u>79</u> , 81, 159, 161, 163

3.4.4.3.4 Bestimmung von Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)

Die Bestimmung von DEHP erfolgt mittels GC-MS nach flüssig-flüssig-Extraktion (Gesamtwasserprobe) oder Ultraschallbehandlung (Feststoff). Die wichtigsten Parameter der Probenvorbereitung inklusive Clean-up-Schritt des Feststoffextrakts nach Ultraschallbehandlung und der GC/MS-Analyse sind in Tabelle 23 bis Tabelle 26 zusammengestellt.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle 23: Flüssig-flüssig-Extraktion Wasserphase DEHP

Wasservolumen:	1000 mL
pH-Wert:	original
Verdünnung:	Kläranlagenzulauf: 1:5 Kläranlagenablauf: 1:2
Interner Standard:	DEHP-d4
Extraktionsmittel:	Cyclohexan
Extraktionsvolumen:	25 mL
Endvolumen:	0,1 mL

Tabelle 24: Extraktionsbedingungen Feststoff DEHP

Feststoffmenge:	100 mg
Interner Standard:	DEHP-d4
Extraktionsmittel:	n-Hexan/Dichlormethan (8:2, v:v)
Extraktionsvolumen:	5 mL
Ultraschallbehandlung:	15 min
Zentrifugieren:	2000 rpm 15 min 18 °C
Endvolumen:	0,5 mL

Tabelle 25: Clean-up Feststoffextrakt DEHP

Festphasenmaterial:	2 g C18 Hydra (Macherey-Nagel)
Probe:	0,5 mL Feststoffextrakt
Waschschritt:	2 x 5 mL n-Hexan
Elutionsmittel:	n-Hexan/Dichlormethan (8:2, v:v)
Elutionsvolumen:	3 x 5 mL
Endvolumen:	1 mL

Tabelle 26: GC/MS-Parameter DEHP

GC/MS-System:	6890N/5973 (Agilent Technologies)
Injektor:	split/splitlos
Injektortemperatur:	280 °C
Injektionsvolumen:	2 µL
Trennsäule:	ZB 5, 15 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Phenomenex)
Trärgas:	Helium
Temperaturprogramm:	80 °C (2 min) 15 °C/min auf 230 °C (0,5 min) 45 °C/min auf 260 °C (2 min)
Analysenzeit:	20 min
Temperatur Transfer-Line:	280 °C

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Detektortemperatur:	200 °C
Scan-Modus:	SIM
Quantifizierungsmassen:	DEHP: <u>149</u> , 167, 279

3.4.4.3.5 Bestimmung von tert-Octylphenol, 4-iso-Nonylphenol (Isomergemisch) und Pentachlorphenol

Die Bestimmung der drei phenolischen Verbindungen erfolgt mittels GC/MS-MS nach Festphasenanreicherung (Wasserproben) oder Ultraschallbehandlung (Feststoffproben) und Derivatisierung mit N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid (MSTFA). Durch die Derivatisierung werden die Phenole in ihre Trimethylsilylether überführt, was ihre Erfassung mittels Gaschromatographie wesentlich verbessert. Im Falle des 4-iso-Nonylphenol werden die wichtigsten Isomere des technischen Gemischs summarisch erfasst. Die wesentlichen Parameter der Probenvorbereitung sind in Tabelle 27, Tabelle 28 und Tabelle 29 enthalten.

Tabelle 27: Anreicherungsbedingungen Wasserphase phenolische Verbindungen

Wasservolumen:	1000 mL
pH-Wert:	2,5 (mit Salzsäure eingestellt)
Verdünnung:	Kläranlagenzulauf: 1:5 Kläranlagenablauf: 1:2
Interner Standard:	n-Nonylphenol, Octylphenol-d17, Bisphenol A-d16
Festphasenmaterial:	100 mg Strata X (Phenomenex)
Elutionsmittel:	Aceton
Elutionsvolumen:	2 x 2 mL
Endvolumen:	4 mL

Tabelle 28: Extraktionsbedingungen Feststoff phenolische Verbindungen

Feststoffmenge:	200 mg
Interner Standard:	n-Nonylphenol, Octylphenol-d17, Bisphenol A-d16
Extraktionsmittel:	Acetonitril/Aceton (9:1, v:v)
Extraktionsvolumen:	2 x 10 mL
Ultraschallbehandlung:	15 min
Zentrifugieren:	2000 rpm 15 min 18 °C
Endvolumen:	3 mL

Der Feststoff-Extrakt aus der Ultraschallextraktion wird über mit Aminopropyl-Phase (NH₂-Phase) vor der Derivatisierung aufgereinigt, um störende Matrix zu entfernen (siehe Tabelle 29). Für die Derivatisierung werden Aceton- oder Cyclohexan-Extrakt zunächst im Stickstoffstrom oder im Trockenschrank bei 80 °C

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

zur Trocknen eingengt. Der Rückstand wird dann mit 25 µL Pyridin und 25 µL Derivatisierungsreagenz (MSTFA + 10 % Trimethylchlorsilan) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 35 Minuten im Trockenschrank bei 80 °C werden 5 µL n-Dodekan als Keeper zugesetzt und die Reaktionslösung wird im Stickstoffstrom eingengt. Der Rückstand wird mit 100 µL einer Cyclohexan/MSTFA-Mischung (9:1, v:v) aufgenommen und dann wird ein Aliquot mittels GC/MS-MS gemessen. Die Randbedingungen der GC/MS-MS-Analyse sind in Tabelle 30 und Tabelle 31 zusammengestellt.

Tabelle 29: Clean-up Feststoffextrakt phenolische Verbindungen

Festphasenmaterial:	500 mg NH ₂ -Phase (Phenomenex)
Probe:	3 mL Feststoffextrakt
Elution:	2 x 3 mL Acetonitril/Aceton (9:1, v:v)
Lösungsmittelaustausch:	3-stufig mit Dichlormethan/Cyclohexan (1:1, v:v)
Endvolumen:	0,4 mL

Tabelle 30: GC/MS-MS-Parameter phenolische Verbindungen

GC/MS-MS-System:	TraceGC ultra/TSQ QuantumXLS ultra (Thermo)
Injektor:	Kaltaufgabesystem KAS 6 (Gerstel)
Injektortemperaturprogramm:	55 °C (0,03 min), 12 °C/s auf 280 °C (3 min)
Injektionsvolumen:	1 µL
Trennsäule:	Rxi-5Sil MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Restek)
Trärgas:	Helium
Temperaturprogramm:	70 °C (2 min) 20 °C/min auf 150 °C 5 °C/min auf 300 °C (5 min)
Analysenzeit:	44 min
Temperatur Transfer-Line:	290 °C
Detektortemperatur:	250 °C
Scan-Modus:	SRM

Tabelle 31: Charakteristische Fragmente m/z phenolische Verbindungen

Verbindung	Precursor-Ion m/z	Produkt-Ion I m/z	Produkt-Ion II m/z
4-iso-Nonylphenol	221	179	163
tert-Octylphenol	207	179	151
Pentachlorphenol	323	215	-

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

3.4.4.3.6 Bestimmung von Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Benz[a]anthracen, Chrysen, Benzo[b]- und Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Dibenz[a,h]anthracen, Benzo[g,h,i]perylen, α - und β -Endosulfan, Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien, sowie α -, β -, γ - und δ -Hexachlorcyclohexan

Die Bestimmung der polycyclischen Kohlenwasserstoffe (PAK) und chlorierten Verbindungen erfolgt mittels GC/MS-MS nach flüssig-flüssig-Extraktion (Wasserphase) oder Ultraschallextraktion (Feststoff). Die wichtigsten Parameter beider Extraktionsverfahren sind in Tabelle 32 und Tabelle 33 beschrieben. Der Clean-up-Schritt und die wichtigsten Parameter der GC/MS-MS-Analyse sind in Tabelle 34, Tabelle 35 und Tabelle 36 zusammengefasst.

Tabelle 32: Anreicherungsbedingungen Wasserphase für PAK und chlorierte Verbindungen

Wasservolumen:	1000 mL
pH-Wert:	original
Verdünnung:	Kläranlagenzulauf: 1:5 Kläranlagenablauf: 1:2
Interner Standard:	Dibromoktafluorbiphenyl, Naphthalin-d8, Acenaphthylen-d8, Acenaphthen-d10, Fluoren-d10, Phenanthren-d10, Anthracen-d10, Fluoranthen-d10, Pyren-d10, Benz[a]anthracen-d12, Chrysen-d12, Benzo[b]fluoranthen-d12, Benzo[k]fluoranthen-d12, Benzo[a]pyren-d12, Indeno[1,2,3-cd]pyren-d12, Dibenz[a,h]anthracen-d14, Benzo[g,h,i]perylen-d12
Extraktionsmittel:	Cyclohexan
Extraktionsvolumen:	25 mL
Endvolumen:	0,1 mL

Tabelle 33: Extraktionsbedingungen Feststoff für PAK und chlorierte Verbindungen

Feststoffmenge:	200 mg
Interner Standard:	Dibromoktafluorbiphenyl, Naphthalin-d8, Acenaphthylen-d8, Acenaphthen-d10, Fluoren-d10, Phenanthren-d10, Anthracen-d10, Fluoranthen-d10, Pyren-d10, Benz[a]anthracen-d12, Chrysen-d12, Benzo[b]fluoranthen-d12, Benzo[k]fluoranthen-d12, Benzo[a]pyren-d12, Indeno[1,2,3-cd]pyren-d12, Dibenz[a,h]anthracen-d14, Benzo[g,h,i]perylen-d12
Extraktionsmittel:	Acetonitril/Aceton (9:1, v:v)
Extraktionsvolumen:	2 x 10 mL
Ultraschallbehandlung:	15 min
Zentrifugieren:	2000 rpm 15 min 18 °C
Endvolumen:	3 mL

Tabelle 34: Clean-up Feststoffextrakt PAK und chlorierte Verbindungen

Festphasenmaterial:	500 mg NH ₂ -Phase (Phenomenex)
Probe:	3 mL Feststoffextrakt

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Waschen:	2 x 3 mL Acetonitril/Aceton (9:1, v:v)
Lösungsmittelaustausch:	3-stufig mit Dichlormethan/Cyclohexan (1:1, v:v)
Endvolumen:	0,4 mL Cyclohexan

Tabelle 35: GC/MS-MS-Parameter PAK und chlorierte Verbindungen

GC/MS-MS-System:	TraceGC ultra/TSQ QuantumXLS ultra (Thermo)
Injektor:	Kaltaufgabesystem KAS 6 (Gerstel)
Injektortemperaturprogramm:	70 °C (0,02 min), 12 °C/s auf 290 °C (4 min)
Injektionsvolumen:	1 µL
Trennsäule:	Rxi-5Sil MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Restek)
Trärgas:	Helium
Temperaturprogramm:	50 °C (3 min) 5 °C/min auf 90 °C (5 min) 2 °C/min auf 95 °C 10 °C/min auf 300 °C (10 min)
Analysenzeit:	49 min
Temperatur Transfer-Line:	300 °C
Detektortemperatur:	250 °C
Scan-Modus:	SRM

Tabelle 36: Charakteristische Fragmente m/z PAK und chlorierte Verbindungen

Verbindung	Precursor-Ion m/z	Produkt-Ion I m/z	Produkt-Ion II m/z
Hexachlorbutadien	224,8	189,9	154,9
Hexachlorbenzol	283,8	248,8	213,9
α-, β-, δ- und γ-Hexachlor- cyclohexan	218,9 180,9	182,9 144,9	- 109,0
α- und β-Endosulfan	271,9 240,9	236,9 205,9	- 170,0
Naphthalin	128,1	127,1	102,1
Acenaphthylen	152,1	151,1	126,1
Acenaphthen	153,1	151,1	126,1
Fluoren	165,1	163,1	139,1
Phenanthren	178,1	176,1	152,1
Anthracen	178,1	176,1	152,1
Fluoranthen	202,1	200,1	176,1
Pyren	202,1	200,1	176,1
Benz[a]anthracen	228,1	226,1	202,1
Chrysen	228,1	226,1	202,1
Benzo[b]- und Benzo[k]fluoranthen	252,1	250,1	224,1
Benzo[a]pyren	252,1	250,1	224,1
Indeno[1,2,3-cd]pyren	276,1	274,1	248,1
Dibenz[a,h]anthracen	278,1	276,1	252,1

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Verbindung	Precursor-Ion m/z	Produkt-Ion I m/z	Produkt-Ion II m/z
Benzo[g,h,i]perylen	276,1	274,1	248,1

3.4.4.3.7 Bestimmung von Trichlormethan (Chloroform)

Die Bestimmung von Chloroform erfolgte mittels Headspace-trap-GC/MS. Die wichtigsten Analysenparameter sind in Tabelle 37 zusammengestellt.

Tabelle 37: Parameter für die Bestimmung von Chloroform

Wasservolumen:	10 mL
pH-Wert:	original
Interner Standard:	Trichlorbrommethan
GC/MS-System:	Clarus 600/Clarus 600T (Perkin Elmer)
Injektor:	TurboMatrix Headspace Sampler HS 110 trap (Perkin Elmer)
Trap:	Air Monitoring Trap M8T-08 (Perkin Elmer)
Ofentemperatur:	80 °C
Nadeltemperatur:	80 °C
Temperatur Transfer-Line:	120 °C
Trap-Temperatur:	40 °C – 315 °C
Trennsäule:	BPX-VOL, 60 m x 0,25 mm x 1,4 µm (SGE)
Trägergas:	Helium
Temperaturprogramm:	40 °C (5 min) 12 °C/min auf 65 °C 20 °C/min auf 120 °C (3 min) 40 °C/min auf 180 °C (10 min)
Analysenzeit:	24 min
Temperatur Transfer-Line:	220 °C
Detektortemperatur:	220 °C
Scan-Modus:	SIM
Quantifizierungsmassen:	Chloroform: 83, 85

3.4.4.3.8 Bestimmung von Tributylzinn

Aus der Gruppe der Organozinnverbindungen wurde das Tributylzinn als Ethylderivat analysiert. Die Bestimmung erfolgte mittels GC/MS-MS nach Derivatisierung der Gesamtwasserproben bzw. eines Aliquots der Feststoffprobe durch Umsetzung mit Natriumtetraethylborat bei pH=4,5 und nachfolgender Extraktion mit Hexan. Die wichtigsten Randbedingungen der Probenvorbereitung für Abwasserproben und Feststoffe sind in Tabelle 38 und Tabelle 39 und Clean-up in Tabelle 40 zusammengestellt. Die Parameter für die GC/MS-MS-Analyse sind in Tabelle 41 und Tabelle 42 aufgeführt.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle 38: Derivatisierung und Extraktion in der Wasserphase

Wasservolumen:	1000 mL
pH-Wert:	Einstellung auf pH=4,5 mittels Acetat-Pufferlösung
Interner Standard:	Tripropylzinn
Derivatisierung:	Natriumtetraethylboratlösung (20%ig in THF)
Extraktionsmittel:	n-Hexan
Extraktionsvolumen:	20 mL
Extraktion:	Rühren mit 1200 min ⁻¹ für 2 Stunden
Endvolumen:	1,0 mL

Tabelle 39: Extraktionsbedingungen Feststoff TBT

Feststoffmenge:	200 und 400 mg
Interner Standard:	TPT
Derivatisierung:	Aufschlammung der Feststoffprobe mit Aceton/Wasser 1:5 Einstellung pH-Wert auf 4,5 mittels Acetat-Pufferlösung Natriumtetraethylboratlösung (20%ig in THF)
Extraktionsmittel:	n-Hexan
Extraktionsvolumen:	20 mL
Extraktion:	Rühren mit 700 min ⁻¹ für 4 Stunden
Aufarbeitung Extrakt	Hexanphase abheben, bei Bedarf erfolgt Trennung mittels Zentrifugieren bei 4000 rpm für 3 min, Einengung Hexanphase
Endvolumen:	1,0 mL

Tabelle 40: Clean-up Feststoffextrakt TBT

Festphasenmaterial:	Strata SI-1 Silica 500mg/3ml
Probe:	1,0 mL Feststoffextrakt
Elutionsmittel:	n-Hexan
Elutionsvolumen:	1 x 10 mL
Endvolumen:	1,0 mL

Tabelle 41: GC/MS/MS-Parameter TBT Wasser

GC/MS-MS-System:	GC 7890 A und GC/MS-MS-Triplequad 7000 (Agilent Technologies)
Injektor:	Kaltaufgabesystem KAS 4 (Gerstel)
Injektortemperaturprogramm:	50°C (0,21 min), 12 °C/s auf 300 °C (25,5 min)
Injektionsvolumen:	25 µL
Trennsäule:	DB-1 J&W 122-1011 (15m x 250µm x 0,1µm)
Trärgas:	Helium
Temperaturprogramm:	60 °C (1 min) 8°C/min auf 250 °C (0 min) 20 °C/min auf 280 °C (0 min)
Analysenzeit:	22,5 min

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Transfer-Line:	230 °C		
Ionenquelle Temperatur:	280 °C		
Quadrupole MS1 und MS2	106 °C		
Detektionsmodus:	EI		
Scan-Modus:	MRM		
Verbindung	Precursor-Ion m/z	Produkt-Ion I m/z	Produkt-Ion II m/z
TBT	291,0	179,0	123,0
TPT (IS)	249,0	165,0	123,0

Tabelle 42: GC/MS/MS-Parameter TBT Feststoffe

GC/MS-MS-System:	GC 7890 A und GC/MS-MS-Triplequad 7000 (Agilent Technologies)		
Injektor:	split/splitlos		
Injektortemperatur:	260 °C		
Injektionsvolumen:	1,0 µL		
Trennsäule:	DB-1 J&W 122-1011 (15m x 250µm x 0,1µm)		
Trärgas:	Helium		
Temperaturprogramm:	70 °C (1 min) 8°C/min auf 250 °C (0 min) 20 °C/min auf 280 °C (3 min)		
Analysenzeit:	24,3 min		
Transfer-Line:	280 °C		
Ionenquelle Temperatur:	280 °C		
Quadrupole MS1 und MS2	106 °C		
Detektionsmodus:	EI		
Scan-Modus:	MRM		
Verbindung	Precursor-Ion m/z	Produkt-Ion I m/z	Produkt-Ion II m/z
TBT	291,0	179,0	123,0
TPT (IS)	249,0	165,0	123,0

3.4.4.4 Vergleichsmessungen

Im Rahmen des Monitoringvorhabens wurden zur Qualitätssicherung Vergleichsuntersuchungen durchgeführt. Die Vergleichsmessungen erfolgten zu zwei Terminen unter Beteiligung der Landeslabore der Länder Sachsen, Hamburg und Niedersachsen (siehe Tabelle 43). Es wurden die Abläufe bei Trockenwetter und die Überschussschlämme der zweiten (Juli 2013) und dritten (August 2013) Messkampagne durch jeweils zwei Landeslabore untersucht. Das Labor des Niedersächsischen Landesbetriebs für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) beteiligte sich an beiden Terminen.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle 43: Übersicht über die Teilnehmer der Vergleichsuntersuchungen

2. Messkampagne (Juli 2013)	3. Messkampagne (August 2013)
TZW	TZW
NLWKN Hildesheim (Niedersachsen)	NLWKN Hildesheim (Niedersachsen)
HU Hamburg	SMUL Sachsen

Die Ergebnisse der Vergleichsmessungen der Abläufe bei Trockenwetter sind in Tabelle 44 bis Tabelle 49 zusammengefasst. Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse zeigt die Qualität der für das Monitoring eingesetzten Analyseverfahren. In Tabelle 44 bis Tabelle 49 sind die Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen gegenübergestellt. Die Angabe „X“ in den Tabellen bedeutet, dass keine Vergleichsmessung für den entsprechenden Stoff durchgeführt wurde.

Tabelle 44: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung für die zweite Messkampagne für den Trockenwetter-Ablauf der Kläranlage M (alle Konzentrationen in µg/L)

	TZW	NLWKN Hildesheim	HU Hamburg
Acenaphthen	< 0,001	X	0,0025
Acenaphthylen	< 0,001	X	< 0,0020
Anthracen	< 0,001	< 0,002	0,0087
Atrazin	1,8	1,6	1,9
Benz[a]anthracen	< 0,001	X	< 0,0020
Benzo[a]pyren	< 0,001	< 0,002	< 0,0050
Benzo[b]fluoranthen	< 0,001	< 0,002	< 0,0050
Benzo[g,h,i]perylen	< 0,0005	< 0,001	< 0,010
Benzo[k]fluoranthen	< 0,001	< 0,002	< 0,0050
Blei	0,25	X	0,17
Cadmium	0,010	X	0,030
Chrysen	< 0,001	X	0,0042
DEHP	0,27	X	0,45
Dibenz[a,h]anthracen	< 0,001	X	< 0,010
Diuron	0,072	< 0,020	0,086
Endosulfan Summe	< 0,001	< 0,002	< 0,0010
Fluoranthen	0,003	0,003	0,0042
Fluoren	0,002	X	0,0043
Hexachlorbenzol	< 0,002	< 0,00025	< 0,0010
Hexachlorbutadien	< 0,005	< 0,002	< 0,0030
α-Hexachlorcyclohexan	< 0,002	< 0,002	< 0,0010
β-Hexachlorcyclohexan	< 0,002	< 0,002	< 0,0010
γ-Hexachlorcyclohexan	< 0,002	< 0,002	< 0,0010
δ-Hexachlorcyclohexan	0,010	0,016	0,021

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

	TZW	NLWKN Hildesheim	HU Hamburg
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,0005	< 0,001	< 0,010
4-iso-Nonylphenol	0,14	X	X
Isoproturon	0,13	0,11	0,14
Naphthalin	< 0,01	X	0,058
Nickel	1,7	X	1,7
Pentachlorphenol	X	< 0,100	0,0057
Phenanthren	0,005	0,006	0,0071
Pyren	0,004	0,004	0,0069
Quecksilber	< 0,002	X	< 0,0050
TBT	X	X	0,00082
tert-Octylphenol	< 0,025	X	X
Trichlormethan	< 0,1	0,040	< 0,1

Tabelle 45: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung für die zweite Messkampagne für den Trockenwetter-Ablauf der Kläranlage W (alle Konzentrationen in µg/L)

	TZW	NLWKN Hildesheim	HU Hamburg
Acenaphthen	< 0,001	X	0,0023
Acenaphthylen	< 0,001	X	< 0,0020
Anthracen	< 0,001	< 0,002	< 0,0010
Atrazin	< 0,010	< 0,050	< 0,010
Benz[a]anthracen	< 0,001	X	< 0,0020
Benzo[a]pyren	< 0,001	< 0,002	< 0,0050
Benzo[b]fluoranthen	< 0,001	< 0,002	< 0,0050
Benzo[g,h,i]perylen	< 0,0005	< 0,001	< 0,010
Benzo[k]fluoranthen	< 0,001	< 0,002	< 0,0050
Blei	0,26	X	0,16
Cadmium	0,026	X	0,063
Chrysen	< 0,001	X	0,0023
DEHP	< 0,10	X	1,7
Dibenz[a,h]anthracen	< 0,001	X	< 0,010
Diuron	0,057	< 0,020	0,066
Endosulfan Summe	< 0,001	< 0,002	< 0,0010
Fluoranthen	0,002	0,002	0,0025
Fluoren	0,002	X	0,0053
Hexachlorbenzol	< 0,002	< 0,00025	< 0,0010
Hexachlorbutadien	< 0,005	< 0,002	< 0,0030
α-Hexachlorcyclohexan	< 0,002	< 0,002	< 0,0010
β-Hexachlorcyclohexan	< 0,002	< 0,002	< 0,0010
γ-Hexachlorcyclohexan	< 0,002	< 0,002	< 0,0010

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

	TZW	NLWKN Hildesheim	HU Hamburg
δ-Hexachlorcyclohexan	0,003	0,004	0,0057
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,0005	< 0,001	< 0,010
4-iso-Nonylphenol	0,77	X	X
Isoproturon	0,020	< 0,020	0,022
Naphthalin	0,074	X	0,079
Nickel	3,2	X	3,1
Pentachlorphenol	X	< 0,100	0,0094
Phenanthren	0,007	0,008	0,0081
Pyren	0,002	< 0,002	0,0033
Quecksilber	< 0,002	X	< 0,0050
TBT	X	Gd	0,0011
tert-Octylphenol	< 0,025	X	X
Trichlormethan	< 0,1	0,050	< 0,1

Tabelle 46: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung für die zweite Messkampagne für den Trockenwetter-Ablauf der Kläranlage H (alle Konzentrationen in µg/L)

	TZW	NLWKN Hildesheim	HU Hamburg
Acenaphthen	0,001	X	0,0031
Acenaphthylen	< 0,001	X	0,0028
Anthracen	< 0,001	< 0,002	< 0,0010
Atrazin	< 0,010	< 0,050	< 0,010
Benz[a]anthracen	< 0,001	X	< 0,0020
Benzo[a]pyren	< 0,001	< 0,002	< 0,0050
Benzo[b]fluoranthen	< 0,001	< 0,002	< 0,0050
Benzo[g,h,i]perylene	< 0,0005	< 0,001	< 0,010
Benzo[k]fluoranthen	< 0,001	< 0,002	< 0,0050
Blei	0,44	X	0,15
Cadmium	0,026	X	0,17
Chrysen	< 0,001	X	0,0042
DEHP	0,43	X	0,36
Dibenz[a,h]anthracen	< 0,001	X	< 0,010
Diuron	0,073	< 0,020	0,084
Endosulfan Summe	< 0,001	< 0,002	< 0,0010
Fluoranthen	0,002	0,003	0,0034
Fluoren	0,002	X	0,0057
Hexachlorbenzol	< 0,002	< 0,00025	< 0,0010
Hexachlorbutadien	< 0,005	< 0,002	< 0,0030
α-Hexachlorcyclohexan	< 0,002	< 0,002	< 0,0010
β-Hexachlorcyclohexan	< 0,002	< 0,002	< 0,0010

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

	TZW	NLWKN Hildesheim	HU Hamburg
γ-Hexachlorcyclohexan	< 0,002	< 0,002	< 0,0010
δ-Hexachlorcyclohexan	0,005	0,008	0,010
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,0005	< 0,001	< 0,010
4-iso-Nonylphenol	0,26	X	X
Isoproturon	0,057	0,040	0,063
Naphthalin	0,40	X	0,46
Nickel	4,8	X	4,5
Pentachlorphenol	X	< 0,100	0,010
Phenanthren	0,006	0,008	0,0081
Pyren	0,003	0,003	0,0063
Quecksilber	< 0,002	X	< 0,0050
TBT	X	Gd	0,0006
tert-Octylphenol	< 0,025	X	X
Trichlormethan	< 0,1	0,080	< 0,1

Tabelle 47: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung für die dritte Messkampagne für den Trockenwetter-Ablauf der Kläranlage M (alle Konzentrationen in µg/L)

	TZW	NLWKN Hildesheim	SMUL Sachsen
Anthracen	< 0,001	<0,002	< 0,001
Atrazin	< 0,010	<0,05	0,009
Benzo[a]pyren	< 0,001	<0,002	< 0,0005
Benzo[b]fluoranthen	< 0,001	<0,002	< 0,001
Benzo[g,h,i]perylen	< 0,0005	<0,001	< 0,0005
Benzo[k]fluoranthen	< 0,001	<0,002	< 0,0005
Blei	0,20	X	0,4
Cadmium	0,007	X	< 0,03
DEHP	0,24	X	0,10
Diuron	0,13	0,14	0,20
Endosulfan Summe	< 0,001	<0,002	-
Fluoranthen	0,004	0,004	0,004
Hexachlorbenzol	< 0,002	<0,00025	< 0,00005
Hexachlorbutadien	< 0,005	<0,002	< 0,0005
α-Hexachlorcyclohexan	< 0,002	<0,002	< 0,001
β-Hexachlorcyclohexan	< 0,002	<0,002	< 0,001
γ-Hexachlorcyclohexan	< 0,002	0,004	< 0,001
δ-Hexachlorcyclohexan	0,005	<0,002	0,009
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,0006	<0,001	< 0,0005
4-iso-Nonylphenol	0,12	X	0,61
Isoproturon	0,12	0,11	0,13

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

	TZW	NLWKN Hildesheim	SMUL Sachsen
Pentachlorphenol	X	<0,001	< 0,020
Phenanthren	0,010	0,012	X
Pyren	0,005	0,006	X
Quecksilber	0,001	X	< 0,02
TBT	X	<0,001	X
tert-Octylphenol	< 0,025	X	0,014
Trichlormethan	X	X	< 0,1

Tabelle 48: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung für die dritte Messkampagne für den Trockenwetter-Ablauf der Kläranlage W (alle Konzentrationen in µg/L)

	TZW	NLWKN Hildesheim	SMUL Sachsen
Anthracen	< 0,001	<0,002	< 0,0005
Atrazin	< 0,010	<0,05	< 0,007
Benzo[a]pyren	< 0,001	<0,002	< 0,0005
Benzo[b]fluoranthen	< 0,001	<0,002	< 0,0005
Benzo[g,h,i]perylen	< 0,0005	<0,001	< 0,0005
Benzo[k]fluoranthen	< 0,001	<0,002	< 0,0005
Blei	0,28	X	0,4
Cadmium	0,028	X	0,03
DEHP	0,12	X	< 0,10
Diuron	0,072	0,08	0,088
Endosulfan Summe	< 0,001	<0,002	
Fluoranthen	0,003	0,002	0,002
Hexachlorbenzol	< 0,002	<0,00025	< 0,0001
Hexachlorbutadien	< 0,005	<0,002	< 0,0005
α-Hexachlorcyclohexan	< 0,002	<0,002	< 0,001
β-Hexachlorcyclohexan	< 0,002	<0,002	< 0,001
γ-Hexachlorcyclohexan	< 0,002	0,004	< 0,001
δ-Hexachlorcyclohexan	0,004	<0,002	0,008
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,0005	<0,001	< 0,0005
4-iso-Nonylphenol	0,11	X	0,44
Isoproturon	0,16	0,14	0,19
Pentachlorphenol	X	<0,001	< 0,020
Phenanthren	0,009	0,009	X
Pyren	0,002	<0,002	X
Quecksilber	0,002	X	< 0,02
TBT	X	<0,004	X
tert-Octylphenol	< 0,025	X	< 0,004
Trichlormethan	X	X	< 0,1

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle 49: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung für die dritte Messkampagne für den Trockenwetter-Ablauf der Kläranlage H (alle Konzentrationen in µg/L)

	TZW	NLWKN Hildesheim	SMUL Sachsen
Anthracen	< 0,001	<0,002	< 0,0005
Atrazin	< 0,010	<0,05	< 0,007
Benzo[a]pyren	< 0,001	<0,002	< 0,0005
Benzo[b]fluoranthen	< 0,001	<0,002	< 0,0005
Benzo[g,h,i]perylen	< 0,0005	<0,001	< 0,0005
Benzo[k]fluoranthen	< 0,001	<0,002	< 0,0005
Blei	0,28	X	0,4
Cadmium	0,028	X	0,03
DEHP	0,12	X	< 0,10
Diuron	0,072	0,04	0,088
Endosulfan Summe	< 0,001	<0,002	
Fluoranthen	0,003	0,004	0,002
Hexachlorbenzol	< 0,002	<0,00025	< 0,0001
Hexachlorbutadien	< 0,005	<0,002	< 0,0005
α-Hexachlorcyclohexan	< 0,002	<0,002	< 0,001
β-Hexachlorcyclohexan	< 0,002	<0,002	< 0,001
γ-Hexachlorcyclohexan	< 0,002	0,003	< 0,001
δ-Hexachlorcyclohexan	0,004	<0,002	0,008
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,0005	<0,001	< 0,0005
4-iso-Nonylphenol	0,11	X	0,44
Isoproturon	0,16	0,06	0,19
Pentachlorphenol	X	<0,001	< 0,020
Phenanthren	0,009	0,012	X
Pyren	0,002	0,004	X
Quecksilber	0,002	X	< 0,02
TBT	X	<0,004	X
tert-Octylphenol	< 0,025	X	< 0,004
Trichlormethan	X	X	< 0,1

Die Vergleichsmessungen der Landeslabore tragen zur Plausibilisierung der Ergebnisse aus dem Monitoring bei und geben einen Eindruck, ob diese Ergebnisse im Rahmen der normalen Wertestreuung liegen. Die Übereinstimmung der Ergebnisse der einzelnen Labors war grundsätzlich sehr gut. Die Abweichungen liegen i. d. R. unter 50 %. Größere Abweichungen wurden in einer Probe für DEHP und in zwei Proben für 4-iso-Nonylphenol beobachtet. Diese Abweichungen sind vermutlich auf Blindwerte zurückzuführen, was allerdings nicht durch ergänzende Untersuchungen verifiziert wurde. In weiteren Proben wurde eine

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Übereinstimmung der Messwerte von DEHP und 4-iso-Nonylphenol im Rahmen der normalen Messwertunsicherheit gefunden.

4 Untersuchungsergebnisse

4.1 Untersuchungsergebnisse für die Begleitparameter

4.1.1 Zuflussverhältnisse

Der Verlauf der durchschnittlichen Trockenwetterzuflüsse (TW) im Probenahmezeitraum kann als Indikator der Fremdwasserzuflüsse verwendet werden. Der TW-Abfluss sank von Juni bis September 2013 bei Kläranlage M auf 55 %, bei W auf 67 % und bei H auf 80 % (s. Tabelle 50).

Tabelle 50: Verlauf der durchschnittlichen täglichen Trockenwetterzuflüsse während der vier Monatskampagnen

in m ³ /d	Juni	Juli	August	September
Kläranlage M	10.793	7.830	6.944	5.923
Kläranlage W	29.985	17.417	18.754	19.972
Kläranlage H	63.614	57.214	47.257	51.071

Die Abnahme der Zuflussmenge spiegelt sich in der Zunahme der Zulaufkonzentration wieder. Die sich hierdurch rechnerisch ergebende Aufkonzentrierung am Beispiel des NH₄-N ist in Tabelle 51 dargestellt.

Tabelle 51: Fremdwasserzuflüsse und rechnerische NH₄-N Zulaufkonzentrationen

	Juni [mg NH ₄ -N/L]	September [mg NH ₄ -N/L]	Zunahme [%]
Kläranlage M	18,8	28,0	49
Kläranlage W	29,9	46,0	54
Kläranlage H	25,9	30,1	16

Aus den mittleren Tageszuflüssen bei Trockenwetter und den Einwohnern kann ein Fremdwasserzuschlag abgeschätzt werden (Tabelle 52).

Tabelle 52: Spezifischer TW-Zufluss in l/(E·d) und Fremdwasserzuschlag (FZ) in %

	Juni		September	
	TW Zufluss	FZ	TW Zufluss	FZ
Kläranlage M	360	177	197	51
Kläranlage W	204	57	136	5
Kläranlage H	202	55	162	25

FZ: Fremdwasserzuschlag in %, bezogen auf eine spezifische Schmutzwassermenge von 130 l/(E·d)

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Um die rechnerische Verdünnung durch den Niederschlagsanteil bei Mischwasserzufluss zur Kläranlage abschätzen zu können, sind in Tabelle 53 die durchschnittlichen Tageszuflüsse von Trocken- (TW) und Regenwetter (RW) angeführt.

Das Abflussverhältnis RW/TW schwankt bei den drei Abwasserbehandlungsanlagen von 2,11 (Kläranlage W) bis 2,38 (Kläranlage M) (Tabelle 53). Welche Bedeutung dies für die Begleitparameter $\text{NH}_4\text{-N}$ und CSB hat, wird im Folgenden dargestellt.

Tabelle 53: Durchschnittliche Tageszuflüsse (Trockenwetter (TW) und Regenwetter (RW)) in m^3/d , Mittelwert Juni – September 2013

	TW	RW	RW/TW
Kläranlage M	7.800	18.600	2,38
Kläranlage W	22.200	46.800	2,11
Kläranlage H	54.800	128.000	2,33

Der organische Anteil der Feststoffe des Kläranlagenzuflusses kann als Indikator für den Außengebietseinfluss und die verdünnende Wirkung des Regenabflussanteiles verwendet werden. Die Werte der Tabelle 54 zeigen, dass während der Untersuchungszeit kein relevanter Eintrag von erodiertem Boden stattgefunden hat. Die Glühverluste (GV) der Primärschlämme bei Regenwetter sind bei Kläranlage M und W nur geringfügig niedriger als bei Trockenwetter. Eine schadstoffverdünnende Wirkung des Regenabflusses durch schadstoffarmen Erosionsabfluss kann für den Probenahmezeitraum ausgeschlossen werden.

Tabelle 54: Glühverluste der Klärschlämme in %, Ø Juni – September 2013

	PS_{TW}	PS_{RW}	FS
Kläranlage M	54,3	53,9	35,4
Kläranlage W	74,6	69,8	50,0
Kläranlage H	57,5	63,5	48,9

PS_{TW} : Primärschlamm bei Trockenwetter
 PS_{RW} : Primärschlamm bei Regenwetter
 FS: Faulschlamm

Die Reihung der Glühverluste der Primärschlämme ($W > H > M$) gilt sowohl für das Trocken- wie für das Regenwetter. Dies zeigt, dass bei beiden Wetterlagen die schmutzwasserbürtigen Feststoffe die Glühverluste der Primärschlämme bestimmen.

4.1.2 Zulaufkonzentration und Wirkungsgrad

Die insgesamt hohen Wirkungsgrade der drei Kläranlagen zeigen bei allen untersuchten Begleitparametern einen Wirkungsgradabfall bei Regenwetter (Tabelle 55). Diese Wirkungsgradabnahme ist von Einzelfällen abgesehen (Fe_{ges} bei W, H) auf die Abnahme der Zulaufkonzentration zurückzuführen. Beim gelö-

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

ten Zink sind bei Trockenwetter geringe Wirkungsgrade ermittelt worden. Dies ist ebenfalls auf geringe Zulaufkonzentrationen zurückzuführen (Tabelle 56). Bei diesem Analyten ist der Wirkungsgrad mit 59 % bei Regenwetter höher als bei Trockenwetter. Ursache hierfür ist wiederum die höhere Zulaufkonzentration bei Regenwetter (Tabelle 56).

Tabelle 55: Wirkungsgrad der Kläranlagen in %, Ø Juni – September 2013

	Kläranlage M		Kläranlage W		Kläranlage H	
	TW	RW	TW	RW	TW	RW
CSB _{gel}	80,3	68,1	90,2	85,1	88,1	76,8
CSB _{ges}	93,9	90,7	95,8	94,9	93,3	91,4
NH ₄ -N	90,8	86,7	98,8	98,5	99,3	95,9
PO ₄ -P	73,6	61,4	93,9	87,3	97,6	89,6
P _{ges}	89,4	84,6	94,7	86,4	96,4	89,1
Zn _{gel}	23,5	23,5	57,5	75,7	43,7	43,2
Zn _{ges}	78,2	88,0	92,5	88,8	91,3	82,1
Fe _{ges}	97,9	96,9	96,5	92,2	93,1	91,0

Tabelle 56: Zulaufkonzentration und Wirkungsgrad, Ø Juni – September 2013

Parameter	Trockenwetter		Regenwetter	
	Zulauf [mg/L]	η [%]	Zulauf [mg/L]	η [%]
CSB _{gel}	161	88,2	83,3	79,0
CSB _{ges}	511	94,5	396	93,2
NH ₄ -N	31,1	96,8	14,7	94,5
PO ₄ -P	3,10	90,6	1,86	82,2
P _{ges}	8,29	93,5	4,51	86,5
Zn _{gel}	0,035	45,7	0,044	59,1
Zn _{ges}	0,306	86,3	286	86,7
Fe _{ges}	2,56	96,9	2,34	93,6

Weitergehende Auswertungen zu den einzelnen Begleitparametern finden sich in Anhang 5.

4.1.3 Fazit aus den Untersuchungen der Begleitparameter

Die gemessenen Schadstoffkonzentrationen der drei untersuchten Kläranlagen sind nicht bzw. sind nicht relevant durch Außengebietszuflüsse oder Fremdwasser verdünnt.

Die hohe Rückhalteleistung der drei untersuchten Kläranlagen für die Begleitparameter (AFS, CSB, NH₄-N, P_{ges}) indiziert die hohe Rückhalteleistung der untersuchten Schadstoffe.

Die Senkung der Wirkungsgrade der drei untersuchten Kläranlagen für die Begleitparameter bei Regenwetter ist nicht durch Schlammabtrieb oder zu geringe Aufenthaltszeit, sondern durch die Senkung der Zulaufkonzentration bedingt. Gleiches gilt für die untersuchten Schadstoffe. Bei Kläranlagen mit hohem Leistungsniveau bei Trocken- und Regenwetter kann auf eine zuflussdifferenzierte Beprobung verzichtet werden.

Die Langzeitprobenahme mit gefrorenem Probenzwischen depot zeigte durch die typische Erfassung der abflusscharakteristischen Konzentrationsänderungen (Mischwasserabfluss; Abnahme NH₄-N, KS₄.3; Konstanz: Feges, Znges), dass sie im Vergleich zu Stichproben oder Tagesmischproben eine hohe Repräsentativität besitzt.

4.2 Untersuchungsergebnisse für die Schadstoffe

Für den analytischen Bereich war eine Maßgabe, die von der EU für die Überprüfung der Einhaltung der UQN in Oberflächengewässern geforderte BG von 30 % der UQN auch im Kläranlagenablauf zu erreichen. Dies ist für alle Parameter im Rahmen der Etablierungsphase gelungen. Nach Auswertung der Ergebnisse der ersten Messkampagne wurde jedoch deutlich, dass für einige Stoffe die erreichten BG immer noch deutlich über den Schadstoffkonzentrationen vor allem im Kläranlagenablauf liegen und eine Berechnung der Eintragsfracht nicht möglich ist. Das betrifft die Stoffe Cadmium, Quecksilber, Blei, Hexachlorbenzol, die Hexachlorcyclohexan-Isomere, Endosulfan und die PAK-Vertreter Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen und Benzo[a]pyren. Im Projektverlauf wurde daher vor Beginn der zweiten Messkampagne eine weitere Verfahrensoptimierungen durchgeführt, die zu Positivbefunden (Befunde, für die die Konzentrationen der nachgewiesenen Schadstoffe über der analytischen BG liegen) auch bei Stoffen mit extrem geringen Schadstoffkonzentrationen geführt haben. Bei Quecksilber wurde die BG nach der zweiten Messkampagne erneut gesenkt. Die Übersicht mit allen im Monitoringprogramm verwendeten BG ist dem Anhang 4 zu entnehmen. Durch die Verbesserung der Analyseverfahren kam es im Laufe des Vorhabens zu unterschiedlichen BG sowohl im Zu- als auch im Ablauf der Kläranlagen. Bei der Datenauswertung wurden nur die Messwerte mit einheitlicher (niedrigerer) BG berücksichtigt. Die Messwerte unterhalb der BG gehen mit der halben BG in die statistische Auswertung ein. Zusätzlich fließen die Positivbefunde (Werte > BG) der ersten bzw. bei Hg der ersten und der zweiten Messkampagne in die Auswertung ein. Bei der tabellarischen Darstellung werden die Bestimmungsgrenzen und die Anteile der positiven Befunde mit dem „|“-Zeichen getrennt.

Auf Basis der Ergebnisse der ersten Messkampagne wurde auch das Parameterspektrum angepasst. Für die Stoffe Trichlormethan und Pentachlorphenol wurden keine Positivbefunde in Zu- und Abläufen gemessen - weder in der Etablierungsphase noch in der ersten Messkampagne. Auf die weitere Analyse dieser Stoffe wurde daher verzichtet. Obwohl für die PBDE-Kongenere positive Befunde erhalten wurden,

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

wurde auf ihre Analyse aus Kostengründen nach der ersten Messkampagne ebenfalls verzichtet. Hexachlorbenzol und Hexachlorbutadien wurden während des gesamten Monitoringprogramms gemessen, obwohl alle Messwerte unterhalb der BG lagen, da durch den Verzicht auf diese keine Analysenmethoden gespart werden konnte und somit kein finanzieller Vorteil entstand. Zudem wurde vor dem Beginn der zweiten Messkampagne beschlossen, alle 16 Vertreter der EPA-PAK zu berücksichtigen, weil dadurch kein Mehraufwand entstand und bessere Informationen für die Bilanzierung der Summe der EPA-PAK₁₆ gewonnen werden konnten.

Für 42 prioritäre Stoffe wurden die Kompartimente Zu- und Ablauf der Kläranlage und Primär- und Faulschlamm mit einem sehr hohen Anteil an Messwerten oberhalb der Bestimmungsgrenze (BG) untersucht. Es resultieren aus dem gesamten Monitoring-Projekt insgesamt 770 Proben im Zulauf, 789 im Ablauf, 759 Proben im Primärschlamm und 408 Proben im Faulschlamm. Pro Stoff resultierten bei der Mehrheit der Stoffe insgesamt 23 Proben jeweils für den Zu- und Ablauf (vier Messkampagnen, drei Kläranlagen, zwei Probenahmesituationen). Da es auf der Kläranlage W im Juni keinen Regenwetterzufluss erfolgte, reduzierte sich die Anzahl der Proben von ursprünglich vorgesehenen 24 auf 23.

Die Untersuchungsergebnisse werden im Folgenden nach Stoffgruppen zusammengefasst betrachtet (Schwermetalle, PAK, Pflanzenschutzmittel, DEHP, Phenole, Tributylzinn und andere Stoffe), um eine einfache Vergleichbarkeit der Gruppenvertreter untereinander zu ermöglichen.

Die Auswertung der Untersuchungsergebnisse ist hauptsächlich auf das Projektziel, die Ableitung zuverlässiger mittlerer Stoffkonzentrationen, ausgerichtet.

In den folgenden Kapiteln werden die Untersuchungsergebnisse über eine allgemeine statistische Auswertung der Konzentrationswerte im Zu- und Ablauf und für Primär- und Faulschlamm dargestellt. Bei dieser Betrachtung wird nicht zwischen den drei untersuchten Kläranlagen unterschieden und auch eine Differenzierung in Regen- und Trockenwetterproben wird nicht berücksichtigt. Daran schließt sich eine detaillierte Betrachtung an. Diese Auswertung betrachtet die anhand der angeschlossenen Einwohnerwerte (s. Tabelle 1) und der mittleren Abwassermenge an den Tagen der Probenahme (s. Anhang 6) berechneten täglichen einwohnerspezifischen Frachten für den Zu- und Ablauf. Zusätzlich erfolgt eine separate Betrachtung der Regen- und Trockenwetterproben. Der im Weiteren verwendete Begriff „Fracht“ bezieht sich immer auf die berechnete spezifische Stofffracht pro angeschlossenem Einwohnerwert und Tag. Die absoluten Kläranlagenfrachten sind keine geeignete Größe für die Auswertung, da diese von der Abwassermenge direkt abhängig sind. Danach erfolgt eine vergleichende Betrachtung der drei untersuchten kommunalen Kläranlagen.

Die gemessenen Konzentrationen im Zu- und Ablauf und im Primär- und Faulschlamm während der vier Messkampagnen für die drei Kläranlagen sind im Anhang 7 bis Anhang 9 dargestellt.

4.2.1 Schwermetalle

4.2.1.1 Allgemeine statistische Auswertung der Ergebnisse

Die prioritären Schwermetalle Cadmium, Blei und Nickel wurden in allen Zulaufproben nachgewiesen. In die Auswertung für den Ablauf fließen nur ein Teil der Messwerte ein. Für Quecksilber wurden beispielsweise nur 14 aus 23 Ablaufproben für die statistische Auswertung herangezogen, zwei mit der BG von 0,002 µg/L und 12 mit der BG von 0,001 µg/L. In 2 von 14 Proben lag die Quecksilberablaufkonzentration unterhalb der BG von 0,002 µg/L. Tabelle 57 zeigt die Ergebnisse. Die Ablaufkonzentrationen liegen im Mittel deutlich niedriger als die Zulaufkonzentrationen, was auf die gute Rückhalteleistung der Kläranlagen zurückzuführen ist. Die Schwermetalle Cadmium, Blei und Quecksilber werden im Mittel zu mehr als 90 % zurückgehalten, Nickel hingegen zeigt eine geringere mittlere Rückhalteleistung von ca. 63 %. Die Variationskoeffizienten der ermittelten Konzentrationen sind sehr niedrig, wobei die Variationskoeffizienten im Ablauf höher liegen als diejenigen im Zulauf. Dies erklärt sich dadurch, dass die Ablaufkonzentrationen bspw. bei Quecksilber bis zu einem Faktor 60 niedriger liegen als im Zulauf und somit die Schwankungsbreite sensibler auf die statistische Auswertung reagiert.

Tabelle 57: Statistische Kennwerte der gemessenen Schwermetallkonzentrationen in µg/L im Zu- und Ablauf der untersuchten Kläranlagen

Stoff Kompartiment	Cadmium		Blei		Quecksilber		Nickel	
	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf
Min	0,11	0,007	6	0,20	0,029	0,0005	5,4	1,5
Median	0,21	0,012	10	0,26	0,066	0,001	9,2	3,5
Mittelwert	0,21	0,016	11	0,32	0,086	0,001	10	3,7
Max	0,33	0,03	23	0,64	0,4	0,004	19	11
Standardabweichung	0,05	0,009	3,6	0,12	0,078	0,001	3,3	2,0
Variationskoeff.	0,26	0,55	0,32	0,38	0,91	0,65	0,33	0,55
BG	0,02 0,002	0,02 0,002	1 0,1	0,1	0,015 0,002 0,001	0,002 0,001	1	1
Anzahl (N)	6 17	1 17	6 17	17	6 5 12	2 12	23	23
Anzahl > BG	6 17	1 17	6 17	17	6 5 12	2 10	23	23

In Tabelle 58 sind die statistischen Kenngrößen für die gemessenen Schwermetallgehalte im Primär- und Faulschlamm der drei Kläranlagen zusammengefasst. Alle Messungen liegen oberhalb der Bestimmungsgrenze. Auffällig ist, dass der mittlere Schwermetallgehalt im Faulschlamm deutlich höher liegt als derjenige im Primärschlamm. Der Gehalt ist im Faulschlamm im Mittel von ca. 24 % für Blei, ca. 26 % für Nickel, ca. 30 % für Cadmium bis ca. 41 % für Quecksilber höher. Es zeigt sich damit, dass im Belebungsbecken

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

ein weiterer Rückhalt von Schwermetallen durch Adsorption an die Biomasse stattfindet. Die Schwermetallgehalte im Klärschlamm sind durch sehr niedrige Variationskoeffizienten gekennzeichnet, was für ein stabiles zuverlässiges Ergebnis spricht.

Tabelle 58: Statistische Kenngrößen der Schwermetallkonzentrationen im Primär (PS)- und Faulschlamm (FS) der untersuchten Kläranlagen in µg/kg Trockenmasse

Stoff Kompartiment	Cadmium		Blei		Quecksilber		Nickel	
	PS	FS	PS	FS	PS	FS	PS	FS
Min	490	870	31.000	55.000	130	260	12.000	22.000
Median	690	980	50.000	64.000	260	500	22.000	30.000
Mittelwert	705	1.027	48.696	63.833	278	471	21.652	29.333
Max	1.400	1.200	70.000	73.000	420	670	33.000	38.000
Standardabweichung	174	134	10.623	5.441	79	121	5.228	5.399
Variationskoeff.	0,25	0,13	0,22	0,09	0,29	0,26	0,24	0,18
BG	100	100	1.000	1.000	100	100	1.000	1.000
Anzahl (N)	23	12	23	12	23	12	23	12
Anzahl > BG	23	12	23	12	23	12	23	12

4.2.1.2 Spezifische Fracht

Die Gruppe der Schwermetalle ist dadurch gekennzeichnet, dass die spezifischen Frachten im Ablauf deutlich niedriger liegen, als im Zulauf. Abbildung 3 visualisiert die Wertebereiche der berechneten stoffspezifischen Frachten ohne eine Differenzierung hinsichtlich der Probenahmesituation (Trockenwetter, Regenwetter).

Für Cadmium lassen sich Zulauffrachten in der Größenordnung von 28 bis 140 µg/(EW·d) mit einem Median von 56 µg/(EW·d) und einem Mittelwert von 63 µg/(EW·d) berechnen. Für den Ablauf wurden Werte von 1,4 bis 11 µg/(EW·d) und mit Median und Mittelwert von 3,6 bzw. 4,1 µg/(EW·d) berechnet. Clara et al. (2012) ermittelten einen zweifach niedrigen Median von 1,8 µg/(EW·d).

Für Blei berechnet sich im Zulauf eine Fracht von 1.382 bis 8.540 µg/(EW·d) mit einem Median von 3.112 µg/(EW·d) und einem Mittelwert von 3.519 µg/(EW·d). Für den Ablauf wurden Werte von 33 bis 224 µg/(EW·d) und mit einem Median von 80 µg/(EW·d) und einem Mittelwert von 96 µg/(EW·d) berechnet.

Bei Quecksilber resultieren Zulauffrachten von 10 bis 122 µg/(EW·d) mit einem Median von 17 µg/(EW·d) und einem Mittelwert von 24 µg/(EW·d). Für den Ablauf liegen die Frachten im Bereich von 0,1 bis 1,9 µg/(EW·d) und Median und Mittelwert bei 0,4 bzw. 0,5 µg/(EW·d).

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Die Nickel-Fracht im Zulauf der Kläranlagen liegt zwischen 1.073 und 7.930 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ mit einem Median von 2.698 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und Mittelwert von 2.989 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$. Für den Ablauf liegen die Frachten im Bereich von 370 bis 4.030 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und Median und Mittelwert liegen bei 925 bzw. 1.108 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$. Diese Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Clara et al. (2012), die für neun Kläranlagen mit insgesamt 45 Messungen einen Median von 951 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und das 95-Perzentil mit 2.549 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ angeben.

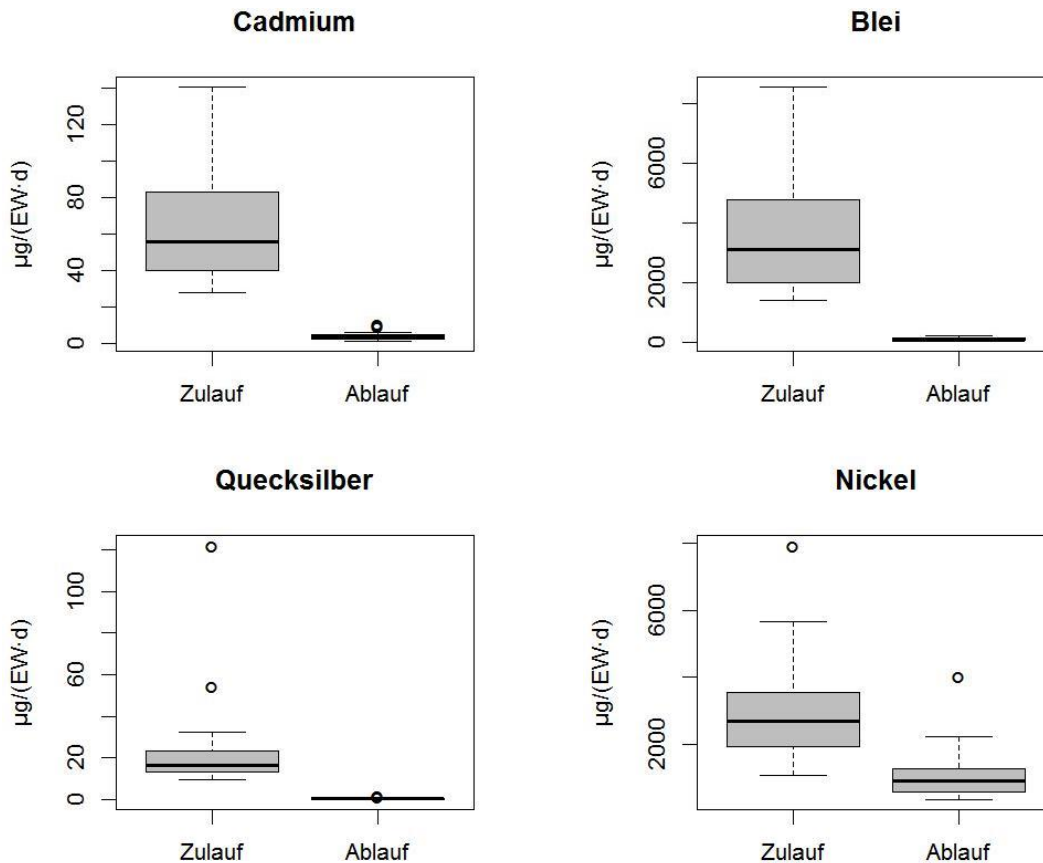


Abbildung 3: Spezifische Fracht für die Schwermetalle Cd, Pb, Hg und Ni für die angeschlossenen Einwohnerwerte in $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$

Bei Betrachtung der Schwermetallkonzentrationen im Zu- und Ablauf konnten keine wesentlichen Unterschiede zwischen Regen- und Trockenwetterfall festgestellt werden. Es werden unsystematische Schwankungen beobachtet, die Unterschiede sind dabei deutlich geringer als die Variabilität der Messwerte. Nachdem aber die Konzentrationen in tägliche Frachten pro Einwohner umgerechnet wurden, konnte eindeutig festgestellt werden, dass die mittleren täglichen Schwermetallfrachten bei Regenwetter höher liegen als die Frachten bei Trockenwetter. Dieser Zusammenhang kann sowohl für den Zu- als auch für den Ablauf bestätigt werden. Einzige Ausnahme ist Quecksilber während der ersten Messkampagne im Zulauf der Kläranlage M. In Tabelle 59 sind die mittleren täglichen Frachten für die Schwermetalle bei

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Regen- und Trockenwetter zusammengefasst. Die Frachten im Zulauf bei Regenwetter sind ca. um den Faktor 2 bis 2,5 höher als die mittleren Frachten bei Trockenwetter.

Tabelle 59: Mittlere tägliche Schwermetall-Fracht für Regenwetter (RW)- und Trockenwettersituation (TW)

Frachten in $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$	Cadmium	Blei	Quecksilber	Nickel
Zulauf RW	86	5.157	33	4.007
Zulauf TW	41	2.017	15	2.055
Ablauf RW	5,7	148	0,74	1.562
Ablauf TW	2,9	50	0,21	691

4.2.2 PAK

4.2.2.1 Allgemeine statistische Auswertung der Ergebnisse

Die PAK-Vertreter wurden in allen Zulaufproben nachgewiesen, nur die niedrig kondensierten Verbindungen Naphthalin und Acenaphthylen liegen in 3 bzw. 11 von 17 Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze, was für ihre höhere Flüchtigkeit im Vergleich zu den hochkondensierten PAK-Vertreter spricht. Im Ablauf wurden nur Fluoren, Phenanthren, Fluoranthren und Pyren in allen Proben in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze gemessen. Bei den anderen PAK geht die Anzahl der positiven Befunde stark zurück. Tabelle 60 gibt eine Übersicht über die statistischen Kennzahlen für die Zu- und Ablaufkonzentrationen der PAK. Auffällig ist, dass die mittleren Ablaufkonzentrationen viel niedriger sind als die Zulaufkonzentrationen, was die gute Reinigungsleistung der Kläranlagen in Bezug auf partikelgebundenen Stoffe wie PAK bestätigt. Der mittlere Rückhalt liegt bei den meisten PAK-Vertretern um ca. 90 % oder höher. Nur Acenaphthylen und Naphthalin werden deutlich weniger zurückgehalten. Die Variationskoeffizienten für die Zulaufkonzentrationen zeigen keine großen Schwankungen. Im Ablauf liegen diese bei einigen der PAK-Vertreter höher als diejenigen im Zulauf, jedoch ist kein eindeutiger Trend festzustellen. Auffällig sind wieder Acenaphthylen und Naphthalin mit den höchsten Variationskoeffizienten sowohl im Zu- als auch im Ablauf. Die insgesamt geringe Schwankung der Konzentrationen bestätigt die Stabilität der erzeugten Messwerte.

In Tabelle 61 sind die statistischen Kenngrößen für die gemessenen PAK-Gehalte im Primär- und Faulschlamm der drei Kläranlagen zusammengefasst. Die niedrig kondensierten PAK-Vertreter fallen wieder besonders auf. Naphthalin wurde weder im Primär- noch im Faulschlamm oberhalb der BG gemessen. Acenaphthen und Acenaphthylen wurden nur jeweils einmal im Primärschlamm detektiert. Alle anderen hochkondensierten PAK wurden mit den Ausnahmen Fluoren, Anthracen, Benzo[k]fluoranthren und Dibenz[a,h]anthracen in allen Klärschlammproben in Konzentrationen oberhalb der BG gemessen. Als Erklärung für das Fehlen der niedrig kondensierten PAK ist ihre Abbaubarkeit zu nennen, die bei den hochkondensierten nicht gegeben ist. Der mittlere PAK-Gehalt im Faulschlamm ist im Schnitt mit ca. 21 %

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

höher als derjenige im Primärschlamm. Die Variationskoeffizienten liegen im Vergleich zu jenen bei den Schwermetallen höher.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle 60: Statistische Kennwerte der PAK-Konzentrationen in µg/L im Zu- und Ablauf der untersuchten Kläranlagen

PAK-Name	Kompartiment	Min	Median	Mittelwert	Max	Standardabweichung	Variationskoeff.	BG	Anzahl (N)	Anzahl > BG
Acenaphthen	Zulauf	0,003	0,015	0,0143	0,033	0,0089	0,6263	0,0025	17	17
	Ablauf	0,0005	0,0005	0,0014	0,006	0,0015	1,0543	0,001	17	8
Acenaphthylen	Zulauf	0,00125	0,00125	0,0026	0,008	0,0020	0,7900	0,0025	17	6
	Ablauf	0,0005	0,0005	0,0012	0,01	0,0023	1,9061	0,001	17	4
Naphthalin	Zulauf	0,0125	0,08	0,07	0,16	0,0462	0,6626	0,025	17	14
	Ablauf	0,005	0,011	0,04	0,4	0,0944	2,3588	0,01	17	11
Fluoren	Zulauf	0,005	0,026	0,03	0,1	0,0237	0,7792	0,0025	17	17
	Ablauf	0,001	0,002	0,003	0,014	0,0030	1,0740	0,001	17	17
Phenanthren	Zulauf	0,022	0,094	0,1	0,21	0,0571	0,5481	0,0125 0,0025	6 17	6 17
	Ablauf	0,0040	0,0060	0,007	0,014	0,0022	0,3105	0,005 0,001	3 17	3 17
Anthracen	Zulauf	0,004	0,016	0,02	0,062	0,0148	0,7523	0,0125 0,0025	2 17	2 17
	Ablauf	< BG	< BG	< BG	0,001	0,0001	0,2291	0,001	17	1
Fluoranthren	Zulauf	0,022	0,076	0,08	0,16	0,0410	0,4992	0,0125 0,0025	6 17	6 17
	Ablauf	0,0020	0,0030	0,003	0,005	0,0010	0,3169	0,001	17	17
Pyren	Zulauf	0,019	0,067	0,076	0,15	0,0401	0,5243	0,0125 0,0025	6 17	6 17
	Ablauf	0,0020	0,0040	0,0038	0,006	0,0013	0,3467	0,001	17	17
Benz[a]anthracen	Zulauf	0,0073	0,021	0,024	0,054	0,0126	0,5278	0,0025	17	17
	Ablauf	< BG	< BG	< BG	0,001	0,0001	0,2291	0,001	17	1
Chrysen	Zulauf	0,01	0,029	0,031	0,062	0,0148	0,4787	0,0025	17	17
	Ablauf	0,0005	0,0005	0,0006	0,002	0,0004	0,6091	0,001	17	2
Ben- zo[b]fluoranthren	Zulauf	0,013	0,034	0,037	0,07	0,0172	0,4678	0,0125 0,0025	5 17	5 17
	Ablauf	0,0005	0,0005	0,0008	0,002	0,0006	0,7403	0,001	17	4

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

PAK-Name	Kompartiment	Min	Median	Mittelwert	Max	Standardabweichung	Variationskoeff.	BG	Anzahl (N)	Anzahl > BG
Benzo[k]fluoranthen	Zulauf	0,0043	0,0105	0,012	0,022	0,0050	0,4168	0,0125 0,0025	1 17	1 17
	Ablauf	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	0,001	17	0
Dibenz[a,h]anthracen	Zulauf	0,00125	0,003	0,003	0,009	0,0021	0,6508	0,0025	17	11
	Ablauf	< BG	< BG	< BG	< BG	0,0000	0	0,001	17	0
Benzo[a]pyren	Zulauf	0,006	0,019	0,022	0,041	0,0100	0,4632	0,0125 0,0025	3 17	3 17
	Ablauf	< BG	< BG	< BG	0,001	0,0001	0,2291	0,001	17	1
Indeno[1,2,3-cd]pyren	Zulauf	0,005	0,015	0,015	0,032	0,0078	0,5095	0,00125	23	23
	Ablauf	0,00025	0,00025	0,0004	0,0009	0,0002	0,5725	0,0005	23	8
Benzo[g,h,]perylen	Zulauf	0,005	0,018	0,019	0,039	0,0099	0,5261	0,00125	23	23
	Ablauf	0,00025	0,00025	0,0003	0,0008	0,0002	0,4962	0,0005	23	5

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle 61: Statistische Kenngrößen der PAK-Konzentrationen im Primär (PS) - und Faulschlamm (FS) der untersuchten Kläranlagen in µg/kg Trockensubstanz

PAK-Name	Kompartiment	Min	Median	Mittelwert	Max	Standardabweichung	Variationskoeff.	BG	Anzahl (N)	Anzahl > BG
Acenaphthen	PS	< BG	< BG	31	130	25	0,82	50	17	1
	FS	25	25	45	90	30	0,67	50	9	3
Acenaphthylen	PS	< BG	< BG	29	98	18	0,60	50	17	1
	FS	25	25	42	83	26	0,62	50	9	3
Naphthalin	PS	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	200	17	0
	FS	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	200	9	0
Fluoren	PS	25	25	48	130	33	0,68	50	17	7
	FS	25	84	101	150	41	0,41	50	9	8
Phenanthren	PS	110	240	422	1.700	402	0,95	50	23	23
	FS	210	470	531	900	235	0,44	50	12	12
Anthracen	PS	25	25	61	250	58	0,94	50	23	9
	FS	25	74	94	210	52	0,55	50	12	11
Fluoranthren	PS	190	410	679	2.300	598	0,88	50	23	23
	FS	340	585	701	1.300	327	0,47	50	12	12
Pyren	PS	160	340	559	1.800	464	0,83	50	23	23
	FS	300	480	588	1.000	262	0,45	50	12	12
Benz[a]anthracen	PS	96	150	248	700	191	0,77	50	17	17
	FS	150	210	297	550	150	0,51	50	9	9
Chrysen	PS	130	230	362	1.100	296	0,82	50	17	17
	FS	220	280	391	730	209	0,53	50	9	9
Benzo[b]fluoranthren	PS	130	330	442	1.200	305	0,69	50	23	23
	FS	330	455	582	1.100	270	0,46	50	12	12
Benzo[k]fluoranthren	PS	25	83	129	380	102	0,79	50	23	21
	FS	72	120	159	320	85	0,54	50	12	12

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

PAK-Name	Kompartiment	Min	Median	Mittelwert	Max	Standardabweichung	Variationskoeff.	BG	Anzahl (N)	Anzahl > BG
Dibenz[a,h]anthracen	PS	25	25	52	150	42	0,82	50	17	6
	FS	25	56	75	160	48	0,64	50	9	7
Benzo[a]pyren	PS	63	170	266	710	199	0,75	50	23	23
	FS	170	250	328	620	168	0,51	50	12	12
Indeno[1,2,3-cd]pyren	PS	72	150	211	540	142	0,67	50	23	23
	FS	150	210	269	500	127	0,47	50	12	12
Benzo[g,h,i]perylen	PS	61	190	248	630	156	0,63	50	23	23
	FS	180	260	345	620	163	0,47	50	12	12

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

4.2.2.2 Spezifische Fracht

In Abbildung 4 sind die spezifischen Frachten der PAK-Vertreter für die angeschlossenen Einwohnerwerte in Zu- und Ablauf der drei Kläranlagen ohne Differenzierung zwischen Regen- und Trockenwetter dargestellt.

Für Acenaphthen lassen sich Zulauffrachten in der Größenordnung von 1,1 bis 10,4 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ mit einem Median von 2,8 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und einem Mittelwert von 3,7 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ berechnen. Für den Ablauf gelten entsprechend Werte bis zu 3,7 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und Median und Mittelwert von 0,3 bzw. 0,5 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$.

Für Acenaphthylen lassen sich Zulauffrachten bis 2,2 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ berechnen. Für den Ablauf wird eine maximale Fracht von 2 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ ermittelt. Sowohl im Zu- als auch im Ablauf liegen mehr als die Hälfte der Werte unterhalb der BG, so dass die berechneten täglichen Frachten sehr wahrscheinlich überschätzt werden.

Für Naphthalin lassen sich Zulauffrachten zwischen 5,7 und 46 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ mit einem Median von 13 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und einem Mittelwert von 17 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ berechnen. Für den Ablauf werden Werte von 0,68 bis 73 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und Median und Mittelwert von 3,5 bzw. 8,6 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ ermittelt.

Bei Fluoren werden Zulauffrachten von 1,9 bis 21 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ ermittelt, mit einem Median von 4,6 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und einem Mittelwert von 8 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$. Für den Ablauf werden Werte von 0,14 bis 8,5 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$, mit Median und Mittelwert von 0,49 bzw. 1,1 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ berechnet.

Für Phenanthren lassen sich Zulauffrachten in der Größenordnung von 10 bis 79 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ mit einem Median von 26 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und einem Mittelwert von 29 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ berechnen. Für den Ablauf werden Werte von 0,82 bis 8,5 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und Median und Mittelwert von 1,8 bzw. 2,3 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ ermittelt.

Für Anthracen lassen sich im Zulauf Frachten zwischen 1 und 10 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ mit einem Median von 4,9 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und einem Mittelwert von 4,9 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ berechnen. Im Ablauf liegt nur ein Messwert oberhalb der BG. Damit ergibt sich eine täglich Ablauffracht von 0,31 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$.

Für Fluoranthren werden im Zulauf Frachten von 8,6 bis 71 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ ermittelt, mit einem Median von 20 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und einem Mittelwert von 24 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$. Für den Ablauf werden Werte von 0,27 bis 2,5 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ mit Median und Mittelwert von 0,93 bzw. 1,07 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ berechnet.

Für Pyren lassen sich Zulauffrachten in der Größenordnung von 7,6 bis 57 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ mit einem Median von 19 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und einem Mittelwert von 22 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ berechnen. Für den Ablauf werden Werte von 0,26 bis 3,7 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ mit Median und Mittelwert von 1 bzw. 1,3 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ ermittelt.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Für Benz[a]anthracen betragen die berechneten Zulaufmengen 1,9 bis 20 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ mit einem Median von 5 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und einem Mittelwert von 6,7 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$. Im Ablauf wurde nur ein Messwert oberhalb der BG gemessen, daraus ergibt sich eine tägliche Fracht von 0,31 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$.

Für Chrysen lassen sich Zulaufmengen in der Größenordnung von 2,6 bis 26 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ mit einem Median von 7,4 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und einem Mittelwert von 9 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ berechnen. Im Ablauf gibt es zwei positive Befunde, es wird eine maximale Ablaufmenge von 0,41 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ ermittelt.

Für Benzo[b]fluoranthren lassen sich Zulaufmengen zwischen 3,4 und 33 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ mit einem Median von 10,3 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und einem Mittelwert von 10,9 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ berechnen. Im Ablauf wurden wenige Werte oberhalb der BG gemessen, so dass die maximale Ablaufmenge 1,23 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ beträgt.

Für Benzo[k]fluoranthren lassen sich Zulaufmengen in der Größenordnung von 1,1 bis 10 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ mit einem Median von 3,5 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und einem Mittelwert von 3,7 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ berechnen. Im Ablauf wurde Benzo[k]fluoranthren in keiner der Proben positiv gemessen.

Für Dibenzo[a,h]anthracen lassen sich Zulaufmengen von 0,2 bis 4,2 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ mit einem Median von 0,6 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und einem Mittelwert von 1 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ berechnen. Im Ablauf wurde Dibenzo[a,h]anthracen in keiner der Proben positiv gemessen (alle Werte < BG).

Für Benzo[a]pyren lassen sich Zulaufmengen von 1,6 bis 19 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ mit einem Median von 6,2 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und einem Mittelwert von 6,4 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ berechnen. Im Ablauf gibt es nur eine positive Messung, es wird eine maximale Ablaufmenge von 0,31 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ errechnet.

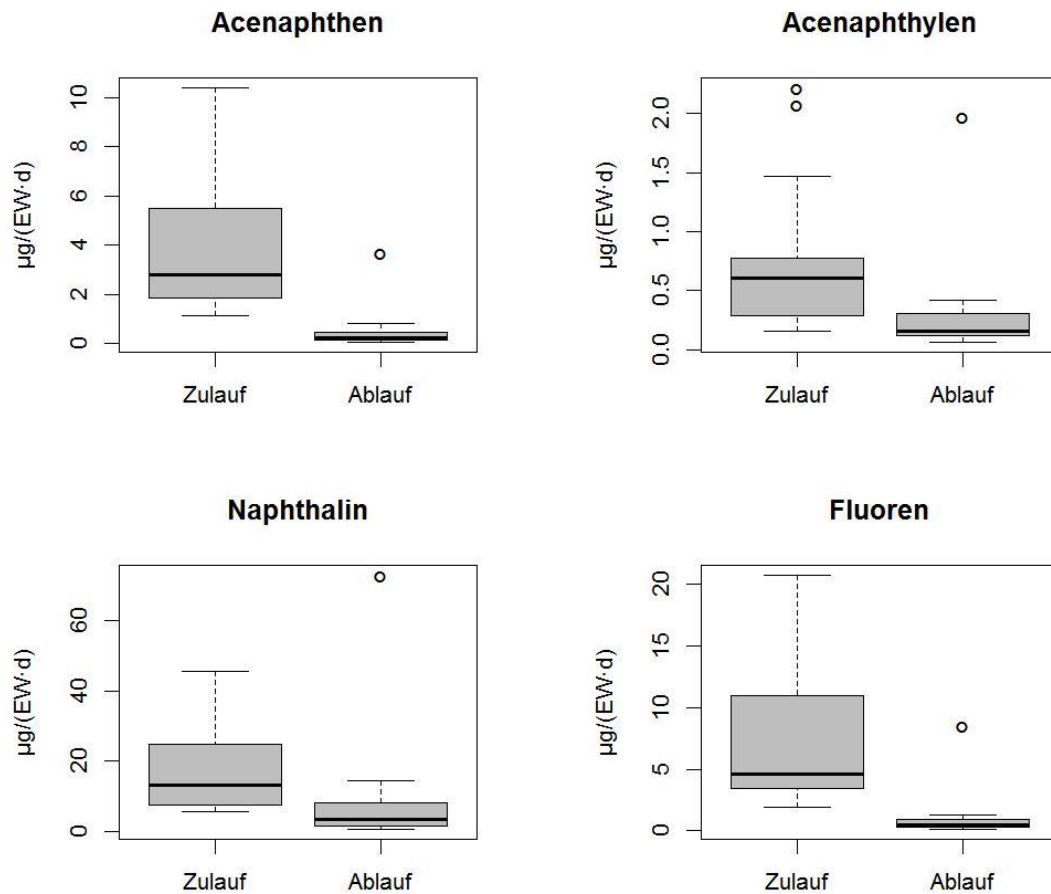
Für Indeno[1,2,3-cd]pyren lassen sich Zulaufmengen in der Größenordnung von 1,4 bis 15 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ mit einem Median von 4,6 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und Mittelwert von 4,7 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ errechnen. Für den Ablauf gelten entsprechend die Werte von 0,03 bis 0,48 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ mit Median und Mittelwert von 0,09 bzw. 0,15 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$.

Für Benzo[g,h,i]perylen lassen sich Zulaufmengen in der Größenordnung von 1,6 bis 16 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ mit einem Median von 5,1 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und Mittelwert von 5,6 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ errechnen. Im Ablauf wurden wenige Werte oberhalb der BG gemessen, so dass die maximale Ablaufmenge 0,38 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ beträgt

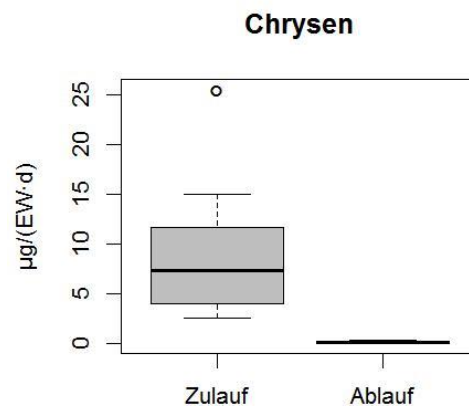
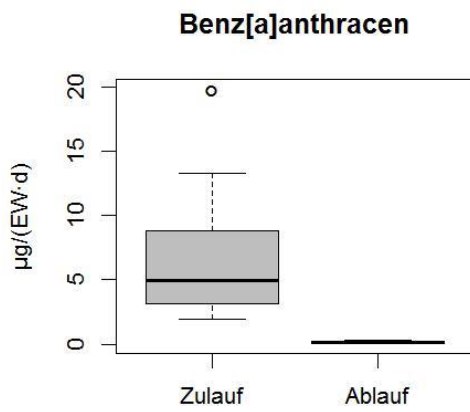
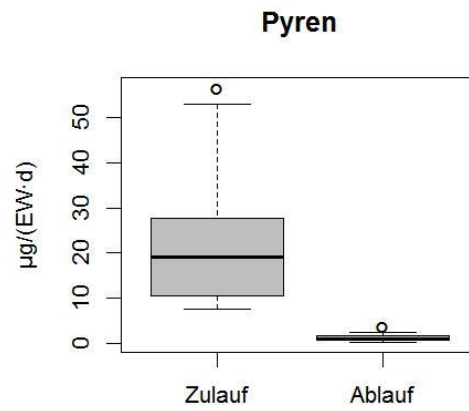
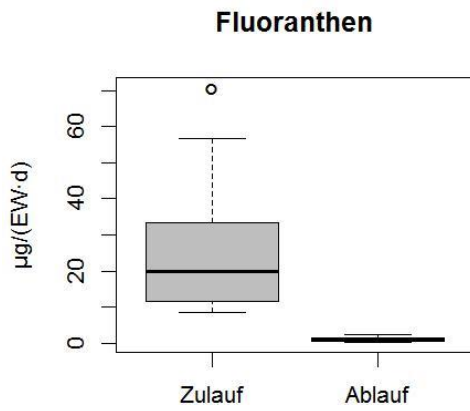
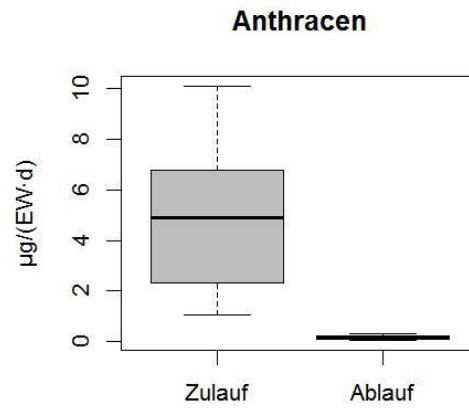
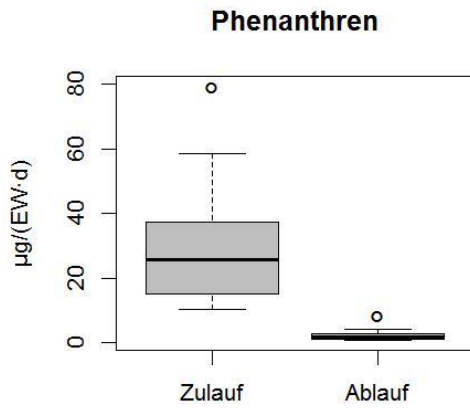
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die mittleren täglichen Frachten oft um mehr als den Faktor 10 schwanken. Bei Dibenzo[a,h]anthracen wird sogar ein Faktor von 25 zwischen minimaler und maximaler Zulaufmenge ermittelt. Im Ablauf liegen die minimalen und maximalen täglichen Frachten noch weiter auseinander. Eine gesonderte Betrachtung des Vorkommens von Maximalfrachten bei den drei Kläranlagen hat ergeben, dass sowohl im Zulauf als auch im Ablauf die Maximalwerte überwiegend im Regenwetterfall resultieren. Es gibt nur vereinzelte maximale Frachten, die aus Trockenwetterproben kommen.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Dabei wurden zwischen den drei Kläranlagen selbst Unterschiede festgestellt. Bei der Betrachtung der kläranlagenspezifischen täglichen Höchstfrachten wurde festgestellt, dass die Kläranlage W sowohl im Zulauf als auch im Ablauf die niedrigsten Höchstfrachten im Vergleich zu den anderen zwei Kläranlagen aufzeigt. Sie ist die zweitgrößte Anlage und weist trotzdem eine geringere PAK-Belastung im Zulauf auf als die anderen Anlagen. Das ist ein Indiz dafür, dass die Größe einer Anlage bzw. die angeschlossenen Einwohnerwerte nicht der einzige Faktor für die Belastung mit Schadstoffen ist. Während aus der Kläranlage H die höchste maximale Fracht für fast alle PAK-Vertreter im Zulauf ermittelt wird, ist die Kläranlage M diejenige, die höchste maximale Abauffracht für die meisten PAK-Vertreter emittiert. Diese Tatsache spricht dafür, dass komplexe Zusammenhänge wie Charakteristik des Einzugsgebiets oder Reinigungsleistung der Kläranlagen die Eintragsituation beeinflussen.



Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer



Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

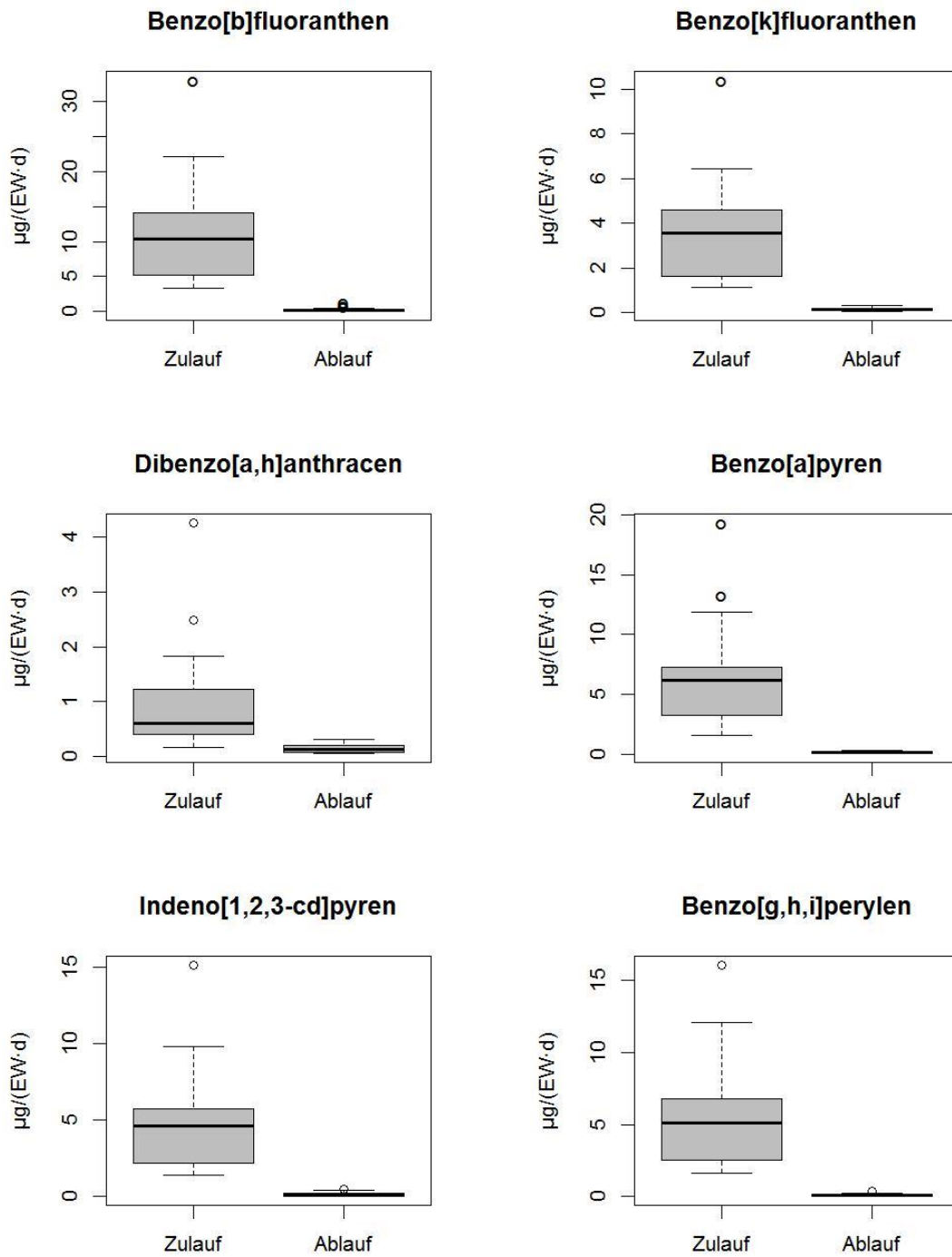


Abbildung 4: Spezifische Fracht für EPA – PAK₁₆ – Vertreter für die angeschlossenen Einwohnerwerte in $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$

Auch bei den PAK zeigen die Konzentrationen im Regen- und Trockenwetterfall keinen erkennbaren Trend. Erst mit Berechnung der täglichen Frachten, konnte bei den PAK eine Differenzierung der Regen- und Trockenwetterfracht vorgenommen werden. Die mittleren täglichen PAK-Frachten im Regenwetterfall liegen höher als die Frachten während der Trockenwetterperioden. Dieser Zusammenhang kann sowohl für den Zu- als auch für den Ablauf bestätigt werden. Tabelle 62 fasst die Ergebnisse zusammen.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Dies ist mit dem vorwiegenden Eintrag von PAK über die atmosphärische Deposition auf versiegelte Flächen, welche im Regenwetterfall mobilisiert wird, gut zu erklären.

Tabelle 62: Mittlere tägliche PAK-Fracht in $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ für Regen (RW)- und Trockenwettersituation (TW)

	Zulauf RW	Zulauf TW	Ablauf RW	Ablauf TW
Acenaphthen	4,85	2,72	0,82	0,23
Acenaphthylen	1,09	0,44	0,25	0,33
Naphthalin	21,06	13,45	5,70	11,22
Fluoren	10,27	6,00	1,79	0,39
Phenanthren	36,85	21,11	3,35	1,26
Anthracen	5,79	4,09	0,23	0,10
Fluoranthren	34,79	14,44	1,67	0,54
Pyren	30,59	14,07	1,93	0,64
Benz[a]anthracen	9,76	4,06	0,23	0,10
Chrysen	13,52	4,95	0,25	0,12
Benzo[b]fluoranthren	16,52	6,14	0,46	0,12
Benzo[k]fluoranthren	5,51	1,83	0,23	0,09
Dibenzo[a,h]anthracen	1,73	0,40	0,23	0,09
Benzo[a]pyren	9,24	3,59	0,23	0,10
Indeno[1,2,3-cd]pyren	6,95	2,60	0,23	0,07
Benzo[g,h,i]perylen	8,05	3,26	0,18	0,06

4.2.3 Pflanzenschutzmittel

4.2.3.1 Allgemeine statistische Auswertung der Ergebnisse

Diuron und Isoproturon werden in fast allen Zu- und Ablaufproben gefunden, Atrazin und Endosulfan dagegen in sehr wenigen (Tabelle 63). Bei den Hexachlorcyclohexan-Isomeren ist auffällig, dass nur bei dem γ -Isomer eine bedeutende Anzahl an positiven Befunden resultierte. Da ausschließlich das γ -Isomer des Hexachlorcyclohexans als Pflanzenschutzmittel eingesetzt wird (Lindan), ist dieses Ergebnis plausibel. Hinzu kommt, dass die Anzahl der positiven Befunde im Ablauf höher ist als im Zulauf. Pflanzenschutzmittel werden in Kläranlagen kaum zurückgehalten und die Ablaufkonzentrationen liegen in der Größenordnung der Zulaufkonzentrationen. Das bedeutet, die BG für γ -Hexachlorcyclohexan im Zulauf, die höher waren als die im Ablauf, waren zu hoch, um die vorliegende Zulaufbelastung zu erfassen.

Die niedrigen Variationskoeffizienten zeigen an, dass sich die Probenahmestrategie auch hier bewährt hat. Insbesondere bei Diuron und Isoproturon, aber auch γ -Hexachlorcyclohexan sind die sehr niedrigen Variationskoeffizienten erfreulich. Atrazin stellt einen Sonderfall dar. Während der Juli-Messkampagne wurden bei einer der Kläranlagen extrem hohe Zu- und Ablaufwerte gemessen. Diese deuten entweder auf eine unsachgemäße Entsorgung von alten Atrazin-Beständen oder auf die Erfassung eines Atrazinein-

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

trags über das Waschwasser hin. Zur Plausibilisierung dieser Werte wurden die Klärschlammuntersuchungen vergleichend herangezogen. Der Primärschlammgehalt von 120 µg/kg TS bestätigt den hohen Trockenwettereintrag von Atrazin, da sonst die Klärschlammgehalte bei allen Kläranlagen immer unterhalb der BG von 4 µg/kg TS lagen.

Tabelle 64 gibt einen Überblick über die Pflanzenschutzmittel-Gehalte im Klärschlamm. Nur bei Diuron und Isoproturon wurden regelmäßig Gehalte oberhalb der BG gemessen. Dies kann auch an der deutlich niedrigeren BG als bei den anderen Pflanzenschutzmitteln liegen. Anders als bei den überwiegend partikelgebundenen Schwermetallen und PAK, sind die Gehalte im Primärschlamm höher als die im Faulschlamm. Eine mögliche Erklärung dafür könnten Prozesse wie Abbau und Rücklösung sein.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle 63: Statistische Kennwerte der Pflanzenschutzmittel-Konzentrationen in µg/L im Zu- und Ablauf der untersuchten Kläranlagen

Stoff	Kompartiment	Min	Median	Mittelwert	Max	Standardabweichung	Variationskoeff.	BG	Anzahl (N)	Anzahl > BG
Diuron	Zulauf	0,034	0,069	0,078	0,25	0,05	0,64	0,01	23	23
	Ablauf	0,03	0,059	0,073	0,3	0,058	0,79	0,01	23	23
Isoproturon	Zulauf	0,005	0,053	0,06	0,14	0,038	0,63	0,01	23	22
	Ablauf	0,005	0,056	0,059	0,16	0,04	0,68	0,01	23	22
Atrazin	Zulauf	0,005	0,005	0,096	2,1	0,437	4,54	0,01	23	2
	Ablauf	0,005	0,005	0,085	1,8	0,374	4,42	0,01	23	3
Endosulfan Summe	Zulauf	< BG	< BG	0,0013	0,0028	0,0003	0,24	0,0025	23	1
	Ablauf	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	0,001	23	0
α-Hexachlorcyclohexan	Zulauf	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	0,005	17	0
	Ablauf	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	0,002	17	0
β-Hexachlorcyclohexan	Zulauf	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	0,005	17	0
	Ablauf	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	0,002	17	0
γ-Hexachlorcyclohexan	Zulauf	0,0025	0,0025	0,0044	0,01	0,003	0,59	0,005	17	7
	Ablauf	0,0023	0,004	0,0043	0,01	0,002	0,45	0,002	17	17
δ-Hexachlorcyclohexan	Zulauf	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	0,005	17	0
	Ablauf	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	0,002	17	0

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle 64: Statistische Kenngrößen der Pflanzenschutzmittel-Konzentrationen in µg/kg Trockensubstanz im Primär (PS)- und Faulschlamm (FS) der untersuchten Kläranlagen

Stoff	Kompartiment	Min	Median	Mittelwert	Max	Standardabweichung	Variationskoeff.	BG	Anzahl (N)	Anzahl > BG
Diuron	PS	2	8,6	11,8	36	10,5	0,89	4	23	17
	FS	7,9	12,5	13,5	22	3,8	0,28	4	12	12
Isoproturon	PS	2	37	72,1	260	72,9	1,01	4	23	21
	FS	2	33	35,4	84	25,5	0,72	4	12	11
Atrazin	PS	< BG	< BG	7,1	120	24,6	3,45	4	23	1
	FS	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	4	12	0
Endosulfan	PS	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	50	23	0
	FS	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	50	12	0
α-Hexachlorcyclohexan	PS	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	50	23	0
	FS	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	50	12	0
β-Hexachlorcyclohexan	PS	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	50	23	0
	FS	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	50	12	0
γ-Hexachlorcyclohexan	PS	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	50	23	0
	FS	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	50	12	0
δ-Hexachlorcyclohexan	PS	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	50	23	0
	FS	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	50	12	0

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

4.2.3.2 Spezifische Fracht

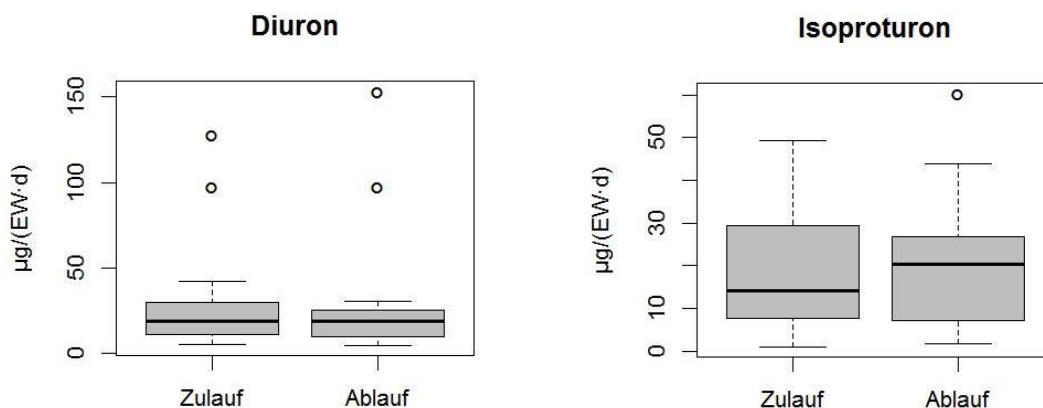
Bei der Gruppe der Pflanzenschutzmittel ist aus Abbildung 5 ersichtlich, dass die spezifischen Frachten im Ablauf in der gleichen Größenordnung liegen wie im Zulauf. Es werden sogar für Diuron und Isoproturon höhere spezifische Ablauffrachten ermittelt als für den Zulauf.

Für Diuron lassen sich Zulauffrachten in der Größenordnung von 4,9 bis 128 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ mit einem Median von 19 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und einem Mittelwert von 27 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ berechnen. Für den Ablauf werden Werte von 4,6 bis 154 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ mit Median und Mittelwert von 19 bzw. 26 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ ermittelt. Clara et al. (2012) geben entsprechend für den Ablauf ein zweifach niedrigen Median von 8,9 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und ein 95-Perzentil von 88 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ an.

Bei Isoproturon werden Zulauffrachten von 1 bis 49 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ mit einem Median von 14 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und einem Mittelwert von 19 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ erfasst. Für den Ablauf liegen die Frachten im Bereich von 1,7 bis 60 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und mit Median und Mittelwert von 20 bzw. 19 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$.

Für Atrazin liegen die gemessenen Konzentrationen sowohl im Zu- als auch im Ablauf überwiegend unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die maximal ermittelten Zu- und Ablauffrachten liegen bei 548 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und 470 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$.

Bei γ -Hexachlorcyclohexan ist auffällig, dass im Ablauf alle Proben positive Befunde haben, während im Zulauf nur weniger als die Hälfte der Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze liegt. Dies liegt daran, dass für die Analytik im Ablauf die Bestimmungsgrenzen niedriger liegen als im Zulauf. Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass die Frachten in Zu- und Ablauf in der gleichen Größenordnung liegen. Für den Ablauf werden Werte im Bereich zwischen 0,4 und 4,3 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ berechnet, der Median liegt bei 1,1 und der Mittelwert bei 1,3 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$.



Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

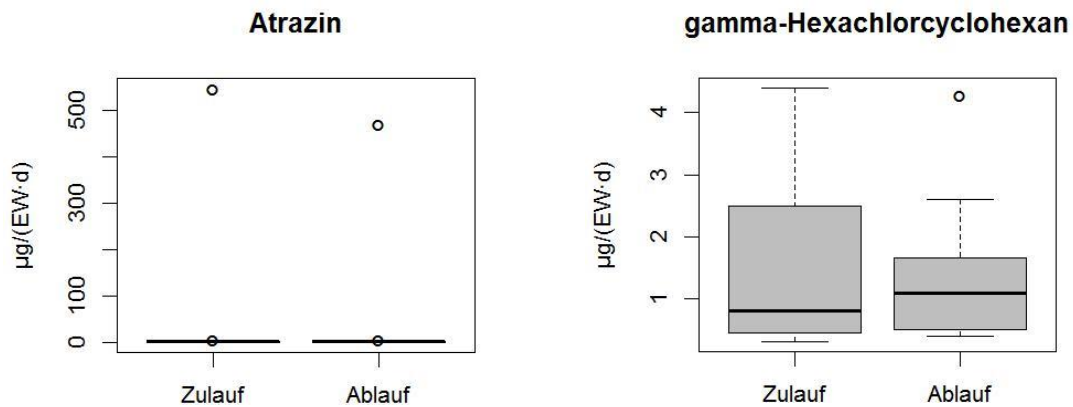


Abbildung 5: Spezifische Fracht für die Pflanzenschutzmittel Diuron, Isoproturon, Atrazin und γ -Hexachlorcyclohexan für die angeschlossenen Einwohnerwerte in $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$

Für Diuron und Isoproturon konnten hinsichtlich der gemessenen Konzentrationen keine eindeutigen Unterschiede zwischen Regen- und Trockenwetterfall identifiziert werden. Allerdings sind die mittleren täglichen Frachten im Regenwetterfall höher als die Frachten während Trockenwetter. Dieser Zusammenhang kann sowohl für den Zu- als auch für den Ablauf bestätigt werden. Einzige Ausnahme ist Isoproturon während der ersten und zweiten Messkampagne im Ablauf der Kläranlage W und während der letzten Messkampagne im Zulauf der Kläranlage M. Die γ -Hexachlorcyclohexan-Fracht im Regenwetterfall war meistens höher als im Trockenwetterfall. Einzige Ausnahme sind die Frachten aus der Kläranlage M im Juli, bei der die Abauffracht bei Regenwetter gleich der Abauffracht bei Trockenwetter war. In Tabelle 59 sind die mittleren täglichen Frachten für die Pflanzenschutzmittel während Regen- und Trockenwetter gelistet. Die Diuron-Frachten im Zulauf während Regenwetter sind ca. vier Mal höher als die mittleren Frachten im Trockenwetterfall, bei Isoproturon ca. zwei Mal höher und bei γ -Hexachlorcyclohexan zwei bis drei Mal höher.

Tabelle 65: Mittlere tägliche Fracht ausgewählter Pflanzenschutzmittel für Regenwetter (RW)- und Trockenwettersituation (TW)

Frachten in $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$	Diuron	Isoproturon	γ -Hexachlorcyclohexan
Zulauf RW	44	24	2,44
Zulauf TW	12	15	0,7
Ablauf RW	42	24	1,91
Ablauf TW	12	14	0,84

4.2.4 Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)

4.2.4.1 Allgemeine statistische Auswertung der Ergebnisse

DEHP wurde in allen Zulaufproben und in 18 von 23 Ablaufproben nachgewiesen. Tabelle 66 stellt die Ergebnisse dar. Die Ablaufkonzentrationen liegen im Mittel deutlich niedriger als die Zulaufkonzentrationen, was auf eine sehr gute Rückhalteleistung der Kläranlagen hindeutet. Auf Basis der vorliegenden Werte kann ein mittlerer Wirkungsgrad der Kläranlagen von 96 % angegeben werden. Der Variationskoeffizient der ermittelten Ablaufkonzentrationen liegt aufgrund einer hohen Einzelmessung von 2,3 µg/L (letzte Messkampagne auf der Kläranlage W) sehr hoch. Andererseits deuten weder die Zulaufmessung noch die Klärschlammproben auf eine erhöhte DEHP-Zufuhr hin. Das lässt den Schluss zu, dass die Ablaufprobe kontaminiert wurde.

Tabelle 66: Statistische Kenngrößen der DEHP-Konzentrationen in µg/L im Zu- und Ablauf der untersuchten Kläranlagen

	Zulauf	Ablauf
Min	1,6	0,05
Median	5,7	0,24
Mittelwert	7,9	0,32
Max	21	2,3
Standardabweichung	6,2	0,46
Variationskoeff.	0,8	1,4
BG	0,1	0,1
Anzahl (N)	23	23
Anzahl > BG	23	18

In Tabelle 67 sind die statistischen Kenngrößen für die gemessenen DEHP-Gehalte im Primär- und Faulschlamm der drei Kläranlagen zusammengefasst. Alle Messungen liegen oberhalb der Bestimmungsgrenze. Der mittlere DEHP-Gehalt liegt im Faulschlamm niedriger als im Primärschlamm. Die DEHP-Klärschlammgehalte sind durch sehr niedrige Variationskoeffizienten gekennzeichnet, was für die Stabilität und Zuverlässigkeit der Ergebnisse spricht.

Tabelle 67: Statistische Kenngrößen der DEHP-Gehalte im Primär (PS)- und Faulschlamm (FS) der untersuchten Kläranlagen in µg/kg Trockensubstanz

	Primärschlamm	Faulschlamm
Min	7.800	13.000
Median	19.000	17.500
Mittelwert	19.470	19.000
Max	28.000	26.000
Standardabweichung	4.624	5.222

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Variationskoeff.	0,24	0,27
BG	50	50
Anzahl (N)	23	12
Anzahl > BG	23	12

4.2.4.2 Spezifische Fracht

Für DEHP berechnet sich im Zulauf eine Fracht in der Größenordnung von 600 bis 3.098 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ mit einem Median bei 1.806 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und einem Mittelwert von 1.777 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$. Für den Ablauf wurden Werte von 6,9 bis 313 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und Median und Mittelwert von 78 bzw. 94 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ ermittelt (Abbildung 6). Die maximale Ablauffracht liegt um den Faktor 10 niedriger als die maximale Zulauffracht. In anderen Untersuchungen wurde ein Median von 40 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ für den Ablauf, ein 75-Perzentil von 69 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und ein 95-Perzentil von 11.119 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ errechnet (Clara et al. 2012).

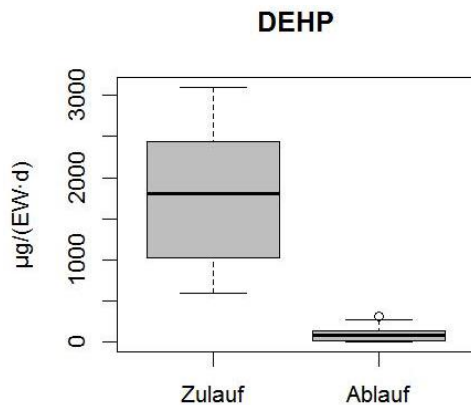


Abbildung 6: Spezifische Fracht für DEHP für die angeschlossenen Einwohnerwerte in $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$

Bei DEHP führt eine Betrachtung der Konzentrationen im Regen- und Trockenwetterfall zu keinem eindeutigen Muster. Zwar kann für die mittleren täglichen Frachten grundsätzlich ein Muster erkannt werden, eine allgemeingültige Aussage kann trotzdem nicht getroffen werden. Im Zulauf der Kläranlage H kommt es zu einer Verdünnung der Zulauffrachten im Regenwetterfall, d. h. zu niedrigeren Zulauffrachten während Regenwetter. Auch bei der Kläranlage M war dies in der ersten Messkampagne der Fall. Bei den übrigen Messungen sind allerdings die Frachten im Trockenwetterfall niedriger. Der Grund ist vermutlich, dass die Kläranlagen durch die erhöhte Abwassermenge überlastet waren und die Nachklärung schlechter funktionierte. Eine Ausnahme stellt das Ergebnis aus der Kläranlage W dar, bei der in der letzten Messkampagne die Trockenwetterfracht zehnfach höher war als die Regenwetterablauffracht. Tabelle 68 enthält die gemittelten Frachten für Regen- und Trockenwettersituationen. Auf Grundlage dieser Ergebnisse ist eine eindeutige Aussage zu Trends hinsichtlich des Eintrags in Abhängigkeit von der Probenahmesituation nicht möglich. Allerdings liegen die berechneten mittleren Frachten für Regen- und Trockenwetter nah beieinander.

Tabelle 68: Mittlere tägliche DEHP-Fracht für Regen (RW)- und Trockenwettersituation (TW)

Frachten in $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$	DEHP
Zulauf RW	1.666
Zulauf TW	1.880
Ablauf RW	117
Ablauf TW	72

4.2.5 Phenole

4.2.5.1 Allgemeine statistische Auswertung der Ergebnisse

Die statistischen Kenngrößen der Gruppe der Phenole (4-iso-Nonyl- und tert-Octylphenol) für den Zu- und Ablauf sind in Tabelle 69 zusammengefasst. Die 4-iso-Nonylphenol-Konzentrationen im Zu- und Ablauf sind um ca. den Faktor 10 größer als bei tert-Octylphenol. Für 4-iso-Nonylphenol liegt folglich auch eine größere Anzahl von Messwerten größer der BG vor. Auf Basis der vorliegenden Daten zeigen die untersuchten Kläranlagen eine Rückhalteleistung für die zwei Phenole von im Durchschnitt über 70 %. Die Variationskoeffizienten bewegen sich in einem akzeptablen Bereich.

Tabelle 69: Statistische Kenngrößen für 4-iso-Nonyl- und tert-Octylphenol-Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{L}$ im Zu- und Ablauf der untersuchten Kläranlagen

Stoff Kompartiment	4-iso-Nonylphenol		tert-Octylphenol	
	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf
Min	0,21	0,025	0,0125	0,0125
Median	0,61	0,14	0,057	0,0125
Mittelwert	0,72	0,19	0,07	0,02
Max	1,64	0,77	0,25	0,07
Standardabweichung	0,42	0,16	0,06	0,01
Variationskoeff.	0,58	0,82	0,92	0,76
BG	0,05	0,05	0,025	0,025
Anzahl (N)	23	23	23	23
Anzahl > BG	23	21	17	4

Die Phenol-Gehalte im Klärschlamm sind in Tabelle 70 angegeben. 4-iso-Nonylphenol wird durchgehend in allen Klärschlammproben gefunden, während die Gehalte an tert-Octylphenol bei knapp der Hälfte der Primärschlamm-Proben unterhalb der BG liegen. Die Gehalte im Faulschlamm sind auf Grund der Partikelbindung der Phenole bis zu 60 % höher als im Primärschlamm. Die niedrigen Variationskoeffizienten sprechen für eine geringe Streuung der Messwerte.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle 70: Statistische Kenngrößen der 4-iso-Nonyl- und tert-Octylphenolgehalte im Primär (PS)- und Faulschlamm (FS) der untersuchten Kläranlagen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockensubstanz

Stoff Kompartiment	4-iso-Nonylphenol		tert-Octylphenol	
	PS	FS	PS	FS
Min	770	2.800	25	130
Median	1.500	3.850	89	220
Mittelwert	1.866	4.425	102	321
Max	4.300	8.700	280	790
Standardabweichung	970	1.859	86	208
Variationskoeff.	0,52	0,42	0,85	0,65
BG	100	100	50	50
Anzahl (N)	23	12	23	12
Anzahl > BG	23	12	12	12

4.2.5.2 Spezifische Fracht

Die berechnete stoffspezifische 4-iso-Nonylphenol-Fracht beträgt im Kläranlagenzulauf zwischen 48,8 und 425,7 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$, Median und Mittelwert liegen bei 188 und 200 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$. Im Ablauf liegen die Werte zwischen 9 und 146 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$, mit einem Median von 43 und einem Mittelwert von 53 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ (Abbildung 7). In der Veröffentlichung von Clara et al. (2012) werden 4-iso-Nonylphenol-spezifische Ablauffrachten in der gleichen Größenordnung ermittelt. Der ermittelte Median liegt bei 27 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und das 95-Perzentil bei 190 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$.

Für tert-Octylphenol berechnet sich eine minimale und maximale Zulauffracht von 1,7 bzw. 93 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ mit einem Median von 13 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ und einem Mittelwert von 20 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$. Für den Ablauf werden Werte von 1,6 bis 14 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ mit Median und Mittelwert von 4,5 bzw. 5,1 $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$ ermittelt.

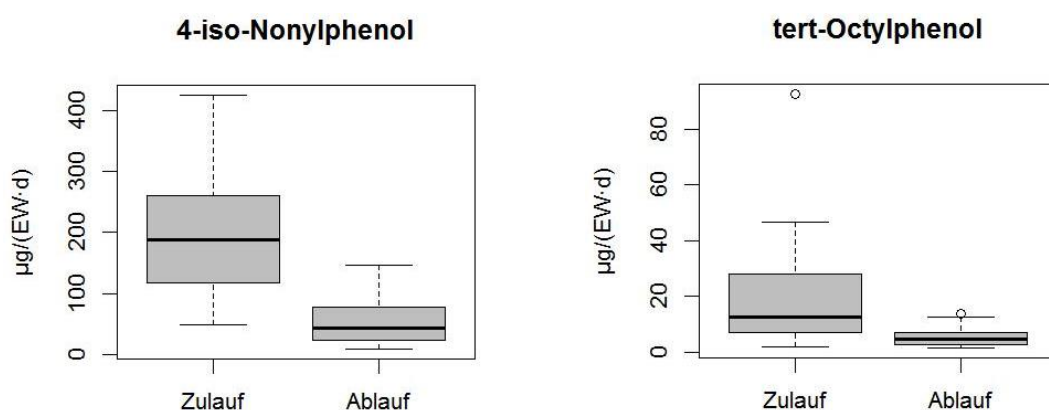


Abbildung 7: Spezifische Fracht für 4-iso-Nonyl- und tert-Octylphenol für die angeschlossenen Einwohnerwerte in $\text{mg}/(\text{EW}\cdot\text{d})$

Weder für die Konzentrationswerte noch für die berechneten mittleren täglichen Frachten für 4-iso-Nonyl- und tert-Octylphenol ergeben sich eindeutige Muster hinsichtlich Unterschieden zwischen Regen-

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

wetter- und Trockenwetterproben. Bei der Mehrzahl der Kläranlagen sind in den Messkampagnen die mittleren Frachten im Regenwetterfall höher als im Trockenwetterfall. Aber es gibt folgende Ausnahmen: Die 4-iso-Nonylphenol-Zulauffrachten der Kläranlagen H und M waren während der ersten und auf der Kläranlage W während der letzten Messkampagne im Trockenwetterfall höher. Die 4-iso-Nonylphenol-Ablauffracht war dagegen in allen Trockenwettersituationen niedriger als bei Regenwetter. Für tert-Octylphenol war die Trockenwetterfracht im Zulauf der Kläranlagen H (1. Messkampagne), M (2. Messkampagne) und W (4. Messkampagne) höher als die Regenwetterfracht. Im Ablauf ist dies nur der Fall bei den Kläranlagen H (1. Messkampagne) und M (4. Messkampagne). Die mittleren Frachten sind in Tabelle 71 zusammengefasst. Zwischen den Frachten im Regen- und Trockenwetterfall liegt ca. der Faktor 2 zugunsten der Regenwetterfracht.

Tabelle 71: Mittlere tägliche 4-iso-Nonyl- und tert-Octylphenol-Fracht für Regen (RW)- und Trockenwittersituation (TW)

Frachten in $\mu\text{g}/(\text{EW}\cdot\text{d})$	4-iso- Nonylphenol	tert-Octylphenol
Zulauf RW	253	27
Zulauf TW	151	14
Ablauf RW	69	6
Ablauf TW	39	4

4.2.6 Tributylzinn

4.2.6.1 Allgemeine statistische Auswertung der Ergebnisse

Die Analyse von Tributylzinn (TBT) erfolgte im Labor der TLUG. Aufgrund einer Aufwand- und Kostenminimierung wurde der Parameter lediglich in einem Teil der Ablaufproben analysiert. Es fehlen Messungen von der Kläranlage H aus der Juni-Messkampagne (Regenwetter), von der Kläranlage M im August (sowohl Regen- als auch Trockenwetter) und von der Kläranlage W ebenfalls im August (Regenwetter). Daher umfasst die Anzahl der Messwerte insgesamt nur 19 Ablaufproben, von denen nur vier oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,05 ng/L lagen (Tabelle 72). Aus diesem Grund ist eine weitergehende Betrachtung der Unterschiede zwischen Trocken- und Regenwetterproben nicht möglich. Ebenfalls aus Aufwand- und Kostengründen wurde TBT während der vier Messkampagnen nur im Faulschlamm der Kläranlagen gemessen, so dass insgesamt 12 Klärschlammproben untersucht wurden. Die Faulschlammkonzentrationen sind bei allen 12 Proben oberhalb der erreichten Bestimmungsgrenze von 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS. Dies deutet auf die Adsorptionsneigung von TBT an Feststoffe hin. Der mittlere Faulschlammgehalt liegt bei 12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS (Tabelle 72).

Tabelle 72: Statistische Kenngrößen der Tributylzinnkonzentrationen im Ablauf und Faulschlamm der untersuchten Kläranlagen

Tributylzinn (TBT)	Ablauf [µg/L]	Faulschlamm [µg/kg TS]
Min	< BG	5
Median	< BG	11
Mittelwert	0,00004	12,1
Max	0,00014	22,2
Standardabweichung	0,00003	5,13
Variationskoeff.	0,79	0,42
BG	0,00005	1
Anzahl (N)	19	12
Anzahl > BG	4	12

4.2.6.2 Spezifische Fracht

Die spezifischen mittleren täglichen Frachten für den Ablauf liegen zwischen 3,2 bis maximal 29 ng/(EW·d). Der Median liegt bei 9 ng/(EW·d) und das dritte Quantil bei 13 ng/(EW·d). Im Vergleich ermittelte Clara et al. (2012) einen doppelt so hohen Median von 16 ng/(EW·d) und ein 75-Perzentil von 45 ng/(EW·d). Hier ist anzumerken, dass die Anzahl der Proben mehr als doppelt so hoch war und Messwerte aus neun Kläranlagen in der Berechnung berücksichtigt wurden.

4.2.7 Weitere Stoffe

Die chlorierten Verbindungen Hexachlorbenzol und Hexachlorbutadien wurden während aller vier Messkampagnen untersucht. Sie sind weder in den Zu- und Ablaufproben noch im Feststoff nachgewiesen worden. Alle Konzentrationen liegen folglich unterhalb der analytischen BG.

Pentachlorphenol wurde nur während der ersten Messkampagne im Juni gemessen. Die Analyseergebnisse für die Wasserphase (Zu- und Ablauf) liegen alle unterhalb der BG. Der Stoff wurde auch im Primär- und Faulschlamm analysiert, aber ebenfalls ohne Befunde oberhalb der BG.

Trichlormethan wurde nur in der Wasserphase während der ersten zwei Messkampagnen analysiert. Bei zwei der Kläranlagen wurden im Zulauf Konzentrationen über der BG gefunden. Im Ablauf der drei Kläranlagen konnte der Stoff nicht in Konzentrationen über der BG detektiert werden. Die gewählte Probenahmestrategie ist für Trichlormethan ungeeignet, da es leicht flüchtig ist und ausgast. Die ermittelten Ergebnisse sind dementsprechend fragwürdig. Infolgedessen wurde bei der weiteren Untersuchung der Kläranlagen auf die Analyse dieses Stoffs verzichtet.

Die BDE-Kongenere 28, 47, 99, 100, 153 und 154 wurden nur während der ersten Messkampagne in der Wasser- und Festphase untersucht. Nur BDE 28 wurde in keinem der untersuchten Kompartimente (Zu-, Ablauf, Primär- und Faulschlamm) in Konzentrationen oberhalb der BG gefunden.

4.3 Vergleichende Betrachtung der drei Kläranlagen

Die Anzahl der untersuchten Abwasserbehandlungsanlagen ist weit nicht ausreichend, um eine signifikante statistische Auswertung mit dem Ziel der Unterscheidung von Zu- und Ablaufwerten der drei Anlagen durchführen zu können. Pro Anlage und Stoff resultieren für die gesamte Messkampagne höchstens 8 Konzentrationsmessungen (4 Monate und 2 Probenahmesituationen (Regen- und Trockenwetter)).

Im Zulauf der drei Kläranlagen wurden insgesamt 41 Stoffe untersucht. Von der gesamten Stoffpalette wurden in der Kläranlage M 29 Stoffe oberhalb der BG gemessen, in der Kläranlage W und H jeweils 31. Im Ablauf wurden 42 Stoffe (zusätzlich Tributylzinn) untersucht, 26 davon wurde in der Kläranlage M oberhalb der BG detektiert, 16 in der Kläranlage W und 22 in der Kläranlage H.

Bei dem Vergleich von dem mittleren Wirkungsgrad der drei Kläranlagen konnten keine bedeutenden Unterschiede festgestellt werden. Die Kläranlage M hat im Schnitt eine etwas schlechtere Eliminationsleistung bezüglich der PAK-Vertreter als die anderen zwei, wobei die Unterschiede etwas größer (in der Größenordnung von ca. 20 %) nur bei den Stoffen Acenaphthen und Fluoren sind. Die Kläranlage H zeigt eine deutlich bessere Rückhalteleistung für tert-Octylphenol als die anderen zwei, die Unterschiede liegen bei 20 bis 30 %.

Bei den höchsten Zu- und Ablaufrachten (Vergleich zwischen den drei Kläranlagen) konnten gewisse Unterschiede festgestellt werden. Wie schon im Kapitel 4.2.2.2 angedeutet, wurden die höchsten täglichen PAK-Frachten auf der Kläranlage H ermittelt. Ausnahme machen hier die PAK-Vertreter Fluoren und Phenanthren. Eine Erklärung dafür konnte die insgesamt größere Fläche des Kläranlageneinzugsgebiets sein. Über Quellen wie die atmosphärische Deposition oder Autoabgas, verteilt auf eine größere Fläche, ist der erhöhte Eintrag erklärbar.

Die Kläranlage W zeigt im Allgemeinen die niedrigsten maximalen PAK-Frachten im Zu- und Ablauf, obwohl sie die zweitgrößte ist. Im Ablauf werden bei der Kläranlage M die höchsten PAK-Frachten gemessen, was durch die schlechtere mittlere Eliminationsleistung der Anlage für PAK bestätigt wird.

Für die Gruppe der Schwermetalle sieht es anders aus. Die maximale Zulaufkraft für Cadmium, Blei und Nickel wurde auf der Kläranlage M ermittelt, für Quecksilber ist die Kläranlage W. Im Ablauf weist dagegen die Anlage H die Maximalwerte auf. Bezogen auf die Wirksamkeit der einzelnen Anlagen bezüglich Schwermetalle sind die Unterschiede nur bei Nickel nennenswert. Die mittlere Rückhalteleistung der

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Kläranlage H für Nickel beträgt ca. 50 % während die Kläranlage M dagegen im Mittel bis zu mehr als 70 % das Schwermetall zurückhält.

Daraus lässt sich rückschließen, dass mehrere Faktoren die Eintragungssituation einer Abwasserbehandlungsanlage beeinflussen. Nicht nur die Größe des Einzugsgebiets ist ausschlaggebend, sondern auch andere charakteristische Merkmale wie z.B. Flächennutzung und die Prozesse, die die Leistungsfähigkeit der Kläranlage bestimmen. Anhand der drei untersuchten Kläranlagen konnte nur ansatzweise gezeigt werden, dass Unterschiede bei den einzelnen Anlagen gegeben sind aber keine Systematik zu erkennen ist. Um festzustellen, welche Zusammenhänge bestehen und welche Faktoren eine wesentliche Rolle spielen, wird eine größere Anzahl an Anlagen mit unterschiedlicher Charakteristik und Reinigungsverfahren benötigt. Nutzungsschwerpunkte des Einzugsgebiets wie ländlich (Ackerbau-, Veredelungsregionen) oder städtisch, Grad der Industrialisierung (angeschlossene Indirekteinleiter) und vor allem die Art der Abwasserreinigung (Zweitbehandlung, Nährstoffelimination, weitergehende Behandlungsstufen) sind von großer Bedeutung für eine richtige Differenzierung und sollten ebenfalls als Einflussgrößen herangezogen werden. Zudem sollten diese Anlagen über einen längeren Zeitraum untersucht werden, damit die jährliche Eintragungsdynamik erfasst werden kann. Daraus leitet sich einen weiteren Untersuchungsbedarf ab.

5 Weitere Möglichkeiten der Datenauswertung

Im folgenden Kapitel werden am Beispiel der in diesem Vorhaben gewonnenen Kläranlagendaten statistische Methoden vorgestellt, die bei einem größeren Datensatz geeignet sind, um eine Qualitätskontrolle durchzuführen und gleichzeitig die analysierten Stoffe weiter zu charakterisieren.

Ziele dieser Untersuchungen sind Aussagen treffen zu können:

- ob sich die gemessenen Ablaufwerte der Kläranlagen in Abhängigkeit einer variierenden Zulaufmengen stabil verhalten oder ebenfalls variieren. Das lässt Rückschlüsse auf das Umweltverhalten der verschiedenen Stoffe bzw. Stoffgruppen zu und gibt Hinweise auf Transformations- bzw. Akkumulationsprozesse in der Kläranlage.
- ob bestimmte Stoffe bzw. Stoffgruppen in Abhängigkeit voneinander im Kläranlagenzulauf vorkommen. Das lässt Rückschlüsse auf gemeinsame Quelle bzw. gemeinsame Herkunftsbereiche zu.
- ob Korrelationen zwischen den im Zu- und Ablauf gemessenen Begleitparametern und den prioritären Stoffen festzustellen sind. So können erste Hinweise auf mögliche Indikatorparameter für das Vorkommen bestimmter prioritären Stoffe im Kläranlagenzu- und ablauf abgeleitet werden.

Für die drei Fragestellungen wird die stoffspezifische Einwohnerfracht als Vergleichsgröße verwendet. Als methodischer Ansatz wird die Rang-Korrelation nach Spearman verwendet. Dieser Ansatz setzt keinen linearen Zusammenhang bei den Variablen voraus und ist robust gegenüber Ausreißern. Der hierbei berechnete Spearman-Rangkorrelationskoeffizient ρ (rho) zeigt an, wie stark zwei Variablen miteinander korrelieren. Dieser Koeffizient kann Werte zwischen -1 und 1 annehmen. Je näher der ρ -Wert an seinem Maximum bzw. Minimum liegt, desto größer ist die positive bzw. negative Korrelation zwischen den Variablen. Als Ergebnis dieser Analyse wird zusätzlich der p-Wert ausgegeben. Der p-Wert gibt an, wie signifikant das Ergebnis des statistischen Tests ist. Die p-Werte liegen zwischen 0 und 1. Je kleiner der p-Wert ist, umso höher ist das Signifikanzniveau und umso niedriger die Irrtumswahrscheinlichkeit. Bei $p \leq 0,05$ ist das Ergebnis der Korrelationsanalyse signifikant und die Irrtumswahrscheinlichkeit ist kleiner als 5 %.

5.1 Korrelationsanalyse zwischen Zu- und Ablaufbelastung der Kläranlagen

Um zu überprüfen, für welche prioritären Stoffe die Kläranlage unabhängig von variierenden Zulaufsituationen ein gutes Puffersystem darstellt, d. h. stabile Ablaufwerte produziert, wird die Korrelationsanalyse nach Spearman für die Zu- und Ablaufproben der Kläranlagen durchgeführt. Die Erkenntnisse können bei

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

der Planung weiterer Untersuchungsprogramme verwendet werden und geben Hinweise darüber, bei welchen Stoffen die Zulauffrachten in Abhängigkeit von den Ablauffrachten vorhersagbar oder abschätzbar sind und für welche nicht.

Für diese Auswertung wurde die Gesamtmenge der verfügbaren Messwerte herangezogen. Für eine differenzierte Auswertung bspw. der einzelnen Kläranlagen oder der Regen- und Trockenwetterproben ist die Anzahl der Messwerte nicht ausreichend. Es wurden nur die Datenreihen berücksichtigt, bei denen mehr als 75 % positive Befunde sowohl im Zu- als auch im Ablauf vorliegen, um Fehlerquellen und Ergebnisverfälschung zu minimieren. Die Werte kleiner BG werden in der Analyse mit halber BG berücksichtigt. Berücksichtigt werden alle verfügbaren Messkampagnen je Stoff. Durch dieses Selektionsverfahren scheidet die meisten Stoffe aus dieser Betrachtung aus, es bleiben nur die Schwermetalle Cadmium und Nickel, die PAK Fluoren und Phenanthren, DEHP, 4-iso-Nonylphenol und die Pflanzenschutzmittel Diuron und Isoproturon.

Für Stoffe mit hoher Feststoffaffinität (bspw. PAK und DEHP) sowie für Stoffe, die überwiegend gelöst vorkommen (bspw. die Pflanzenschutzmittel) ergibt die Auswertung typische Muster.

Für Cadmium, Fluoren und Phenanthren ergeben sich keine signifikanten Korrelationen.

Für Isoproturon und Diuron ist eine sehr gute und hoch signifikante Korrelation zwischen den Zu- und Ablaufwerten mit Korrelationskoeffizienten ρ von 0,99 bzw. 0,82 festzustellen. Die stark positive Korrelation ist ein Zeichen für das schlechte Rückhaltevermögen der Kläranlagen für diese Stoffe. Die Ablaufwerte sind bei den Pflanzenschutzmitteln in der Größenordnung der Zulaufwerte.

Das Schwermetall Nickel hat ebenfalls einen hohen löslichen Anteil, geht allerdings auch Partikelbindung ein. Nickel nimmt daher eine Zwischenstellung ein. Der p -Wert liegt bei 0,68 was auf eine mäßige Korrelation bedeutet. Nickel wird entsprechend mäßig gut in den Kläranlagen eliminiert (63 %, s. Kapitel 4.2.1).

Für 4-iso-Nonylphenol wird keine gute Korrelation zwischen Zulauf- und Ablaufwerten festgestellt. Die untersuchten Kläranlagen schaffen es also, weitgehend unabhängig von der Belastung im Zulauf, die Stoffe stabil zurückzuhalten.

Für die Auswertung für DEHP wurde ein extrem hoher DEHP-Ablaufwert, der auf Kontamination der Probe zurückzuführen ist, nicht berücksichtigt. Für DEHP ergibt sich eine deutlich negative Korrelation ($\rho = -0,52$, $p = 0,01$). Ein mittlerer Wirkungsgrad der Kläranlagen wurde mit 96 % berechnet (s. Kapitel 4.1). Unabhängig von der ankommenden DEHP-Belastung im Zulauf, liegen die Ablaufwerte immer in der gleichen Größenordnung.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Die Ergebnisse der Analyse für die einzelnen Stoffe ist in Tabelle 73 zusammengefasst. Exemplarisch sind die Gegenüberstellungen der Zu- und Ablauffrachten für Diuron und DEHP in Abbildung 8 dargestellt.

Tabelle 73: Ergebnisse der Spearman-Rangkorrelationsanalyse zwischen der Zu- und Ablaufbelastung der Kläranlagen

Stoff	ρ Wert	p-Wert
Cadmium	0,36	0,14
Nickel	0,68	0,001
Fluoren	0,32	0,22
Phenanthren	0,25	0,28
Diuron	0,82	<0,001
Isoproturon	0,99	<0,001
DEHP	-0,52	0,01
4-iso-Nonylphenol	0,44	0,04

Aus der Analyse wird deutlich, dass je weniger ein Stoff in der Kläranlage zurückgehalten wird, desto stärker ist die Korrelation, und umgekehrt gilt, je höher der Wirkungsgrad der Kläranlage ist und je stabiler die Ablaufkonzentrationen bzw. Frachten sind, umso kleiner wird der ρ -Wert. Im ersten Fall können die Kläranlagenablaufwerte stark variabel sein und unterliegen einer hohen Schwankungsbreite in Abhängigkeit von der Höhe der Belastung im Zulauf. Bei hohem Wirkungsgrad der Kläranlage ist die Stabilität der Ablaufwerte gegeben, die Kläranlage hat ein hohes Puffervermögen und kann stoßartige Belastungen im Zulauf abfangen.

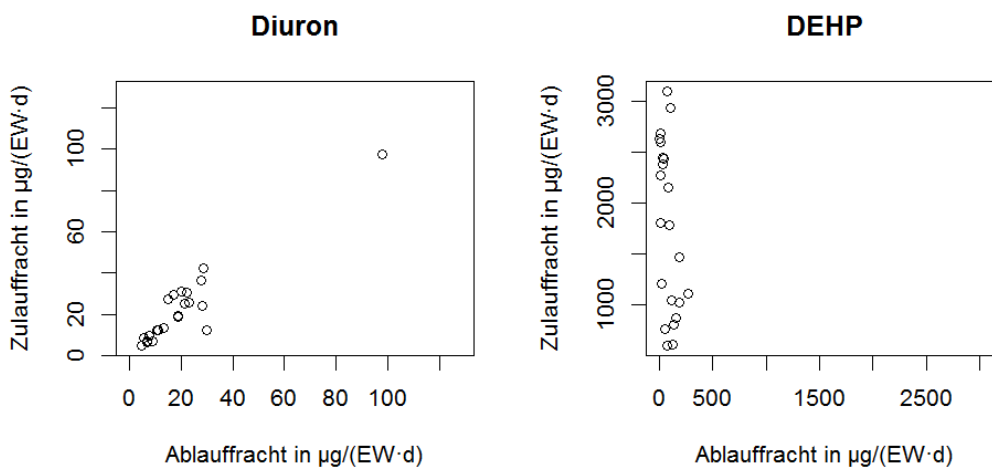


Abbildung 8: Korrelation zwischen Zu- und Ablaufwerten der Kläranlagen für Diuron und DEHP

5.2 Korrelationsanalyse zum gekoppelten Vorkommen von prioritären Stoffen im Zulauf der Kläranlagen

Mit dieser Analyse wird bei den untersuchten Stoffgruppen (Schwermetalle, Pflanzenschutzmittel, PAK, Phenole) geprüft, ob Korrelationen zwischen dem Vorkommen einzelner Stoffe im Kläranlagenzulauf gegeben sind. Dies könnte ein Hinweis auf gemeinsame Quellen sein. Bedingt durch die Datenauswertung wird in dieser Analyse das gesamte Datenkollektiv ab der zweiten Messkampagne berücksichtigt und daraus nur die Datenreihen, bei denen mehr als 75 % positive Befunde im Zulauf vorliegen. Werte unter der BG werden in dieser Analyse mit halber BG berücksichtigt. Als Korrelationstest wird wieder die Rang-Korrelation nach Spearman verwendet. Der Grund für diese Vorgehensweise ist die Voraussetzung, dass für die Korrelationsanalyse die zu korrelierenden Variablen gleiche Länge haben müssen. Im Laufe des Projektes kam es zur Optimierung der Bestimmungsgrenzen und es wurden neue Stoffe im Messprogramm ab der zweiten Messkampagne aufgenommen, so dass die Berücksichtigung der ersten Messkampagne in diesem Sinn aus Sicht der Statistik problematisch ist (vgl. Kapitel 4.2). Einerseits gab es in der ersten Messkampagne viele Werte unterhalb der BG, was zu einer unsicheren Frachtberechnung führt, andererseits können bestimmte Stoffe nicht untereinander korreliert werden wegen der unterschiedlichen Länge der Messreihen.

Alle vier prioritären Schwermetalle sind in allen Zulaufproben positiv korreliert. Alle Korrelationen sind hoch signifikant bis auf die Korrelation zwischen Quecksilber und Nickel. Bei den anderen Korrelationspaaren liegen die p -Werte zwischen 0,58 und 0,97. Die beste Korrelation ergibt sich zwischen Blei und Cadmium und zwischen Nickel und Cadmium ($\rho = 0,97$ bzw. 0,86), gefolgt von Nickel und Blei (ρ -Wert = 0,79). Die Ergebnisse für die Korrelationspaare sind im Anhang 10, Korrelationsmatrix A-10.1 zusammengefasst. Eine Gegenüberstellung der Zulauffrachten der unterschiedlichen Korrelationspaare für die Messkampagnen Juli bis September ist in Abbildung 9 dargestellt.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

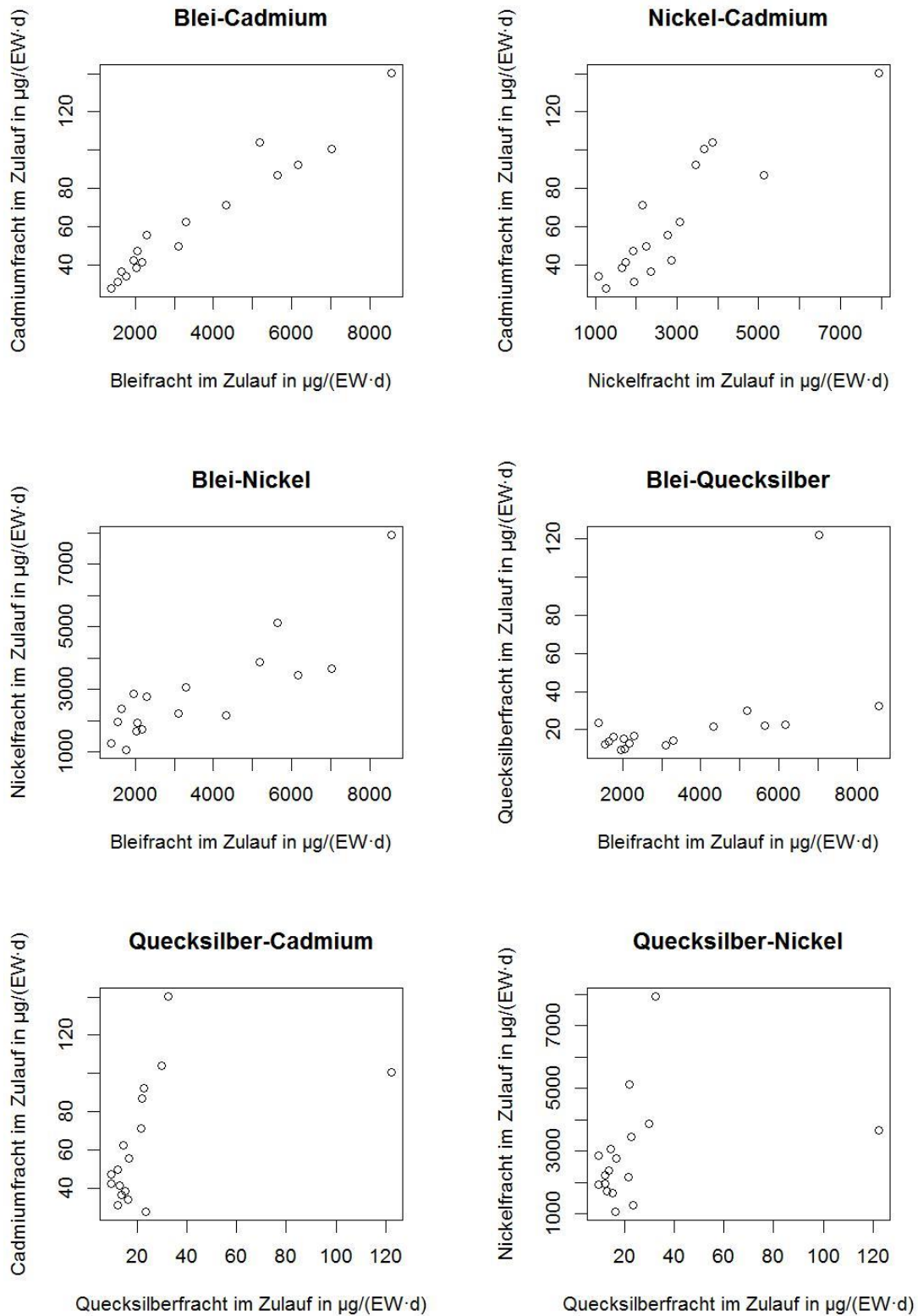
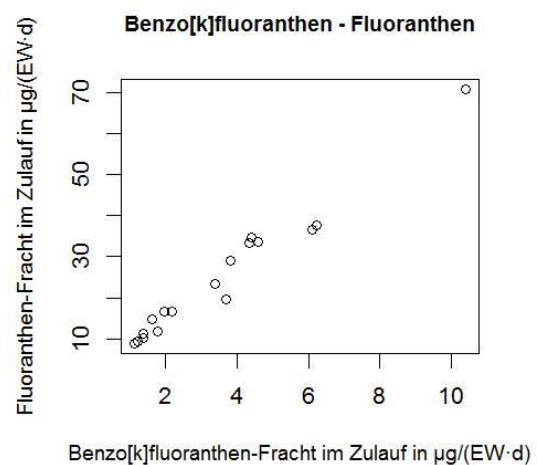
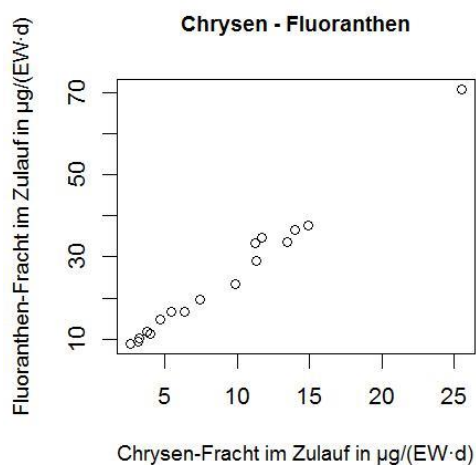


Abbildung 9: Korrelation der Frachten der Schwermetalle Blei, Cadmium, Nickel und Quecksilber im Kläranlagenzu-
lauf

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Ein Teil der in diesem Monitoringvorhaben untersuchten PAK-Vertreter wurde erst ab der zweiten Messkampagne untersucht (vgl. Kapitel 4.2). Damit eine Analyse für alle möglichen Stoffpaare gegeben ist, wurden die Ergebnisse der ersten Messkampagne nicht berücksichtigt. Somit ist auch die Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet. Acenaphthylen und Dibenzo[a,h]anthracen konnten nicht berücksichtigt werden, da für diese Stoffe nur 35 % bzw. 65 % positive Befunde im Zulauf gemessen wurden. Letztendlich ergeben sich für die PAK-Einzelpare 91 Korrelationspaare (Anhang 10, Korrelationsmatrix A-10.1). Dabei fällt auf, dass Naphthalin grundsätzlich nicht bis nur schwach mit den anderen PAK-Vertretern korreliert. Die Stoffe, für die eine schwach positive Korrelation festgestellt wurde, sind alle, wie Naphthalin selbst, niedrig kondensiert (Anthracen, Fluoren, Phenanthren und Anthracen). Bei der Korrelation von Naphthalin mit hoch kondensierten PAK-Vertretern ergeben sich nicht signifikante Ergebnisse ($p > 0,05$).

Die höchsten Korrelationskoeffizienten ($\rho > 0,95$) ergeben sich bei den PAK zwischen den hoch kondensierten PAK-Vertretern Fluoranthen, Pyren, Chrysen, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren, Indeno[1.2.3-cd]pyren und Benzo[g,h,i]perylen. Das könnte z.T. daran liegen, dass sie im Vergleich zu den niedrig kondensierten PAK schwer löslich und schlecht bis nicht abbaubar sind. Die sehr gute positive Korrelation ist ein Hinweis auf eine gemeinsame Quelle. Anthracen korreliert mäßig gut mit den hoch kondensierten PAK (ρ zwischen 0,63 und 0,71) und gut mit den niedrig kondensierten Phenanthren, Fluoren und Anthracen (ρ zwischen 0,86 und 0,92). Die beste positive Korrelation wird für die Paare Chrysen und Fluoranthen; Benzo[k]fluoranthen und Fluoranthen, Benzo[g,h,i]perylen und Chrysen und Benzo[a]anthracen und Benzo[g,h,i]perylen (Abbildung 10) ermittelt. Die Korrelationsmatrix mit den ρ - und p -Werten für alle PAK-Korrelationspaare ist im Anhang 10, Korrelationsmatrix A-10.1 dargestellt.



Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

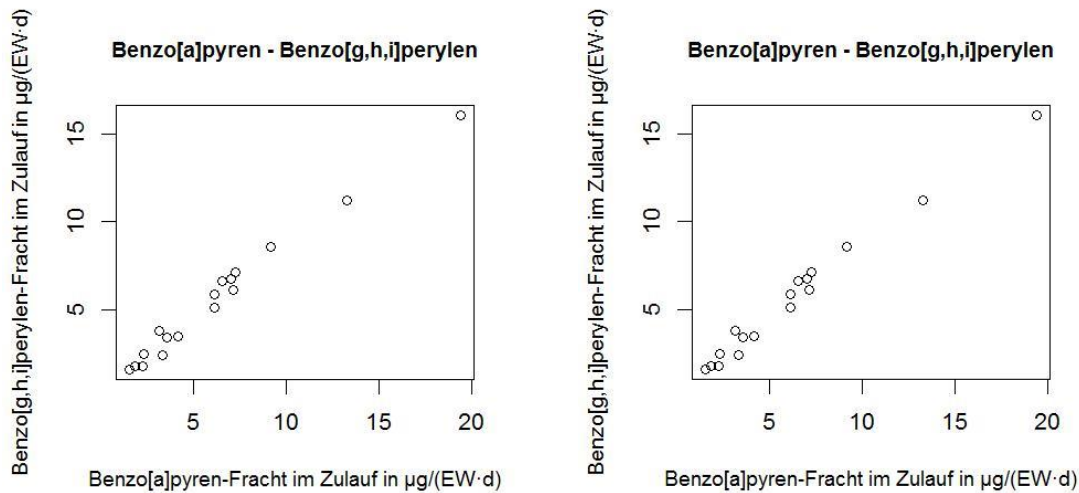


Abbildung 10: Korrelation zwischen Zulauffrachten einzelner PAK-Vertreter

Für das Vorkommen von Diuron und Isoproturon im Kläranlagenzulauf wird eine schwache positive Korrelation ermittelt ($\rho = 0,54$). Da Isoproturon eher im landwirtschaftlichen Bereich und Diuron eher im urbanen Bereich verwendet wird, ist auch keine gute Korrelation zu erwarten.

Da es bei Diuron und Isoproturon keine Änderungen bezüglich der BG während der gesamten Untersuchungszeit gab, werden hier die Zulauffrachten der aller vier Messkampagnen korreliert, um zu überprüfen, ob wesentliche Unterschiede im Ergebnis resultieren. Dabei ergibt sich eine nicht signifikante Korrelation. Dies spricht für die Sensibilität der Ergebnisse. Eigentlich wär zu erwarten, dass mit einer größeren Anzahl an Messwerten die Signifikanz des Ergebnisses steigt und nicht umgekehrt. Dies ist eindeutiger Hinweis darauf, dass mehrere Untersuchungen notwendig sind, um stabile und abgesicherte Ergebnisse zu bekommen.

In der Gruppe der Phenole werden 4-iso-Nonyl- und tert-Octylphenol verglichen. Bei der Korrelation der Messergebnisse aus der zweiten, dritten und vierten Messkampagne ergibt sich eine signifikante positive Korrelation für die Zulauffrachten ($\rho = 0,78$). Dies könnte ein Hinweis auf gemeinsame Quellen sein.

Da es bei 4-iso-Nonyl- und tert-Octylphenol auch keine Änderungen der BG während der gesamten Untersuchungszeit gab, wurde auch hier exemplarisch untersucht, wie das Ergebnis unter Berücksichtigung aller vier Messkampagnen aussieht. Es wird ein Korrelationskoeffizient von 0,46 mit einem p-Wert von 0,03 ermittelt. Die Korrelation ist schwach aber signifikant. Auch hier, wie bei den Pflanzenschutzmitteln, sinkt die Signifikanz des Ergebnisses mit zunehmender Anzahl an Messwerten, die für die Auswertung berücksichtigt werden. Daher wird noch einmal betont, dass weitere Untersuchungen benötigt werden, um sichere Aussagen treffen zu können.

Aus den Daten in Anhang 10, Korrelationsmatrix A-10.1 können die stoffgruppenübergreifenden Korrelationen abgelesen werden. Es fällt auf, dass tert-Octylphenol mit keinem der anderen Stoffe signifikant

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

korreliert. Cadmium, Blei, Nickel, Diuron und 4-iso-Nonylphenol korrelieren mäßig bis gut mit den hoch kondensierten PAK-Vertretern.

Zusammenfassend gibt die Korrelationsanalyse erste Hinweise für einen möglichen Zusammenhang zwischen den Zulauffrachten von Schadstoff-Vertretern bestimmter Stoffgruppen. Anhand dieser Ergebnisse können Rückschlüsse auf ein gemeinsames Auftreten bestimmter Stoffe gezogen werden. Wird bspw. ein hoch kondensiertes PAK im Abwasser detektiert, werden mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit auch andere hoch kondensierte PAK-Vertreter vorkommen. Bei den Schwermetallen kann bspw. Cadmium als Indikator für das Vorkommen von Blei und Nickel gesehen werden. Andererseits ist das Vorkommen eines der untersuchten Pflanzenschutzmittel oder eines Phenols kein Indikator für das Vorkommen des anderen Stoffes aus dieser Stoffgruppe.

Um die Ergebnisse der Korrelationsanalysen zu validieren und die stoffgruppenübergreifenden Korrelationen zu verstehen, sollte eine detaillierte quellenbezogene Analyse durchgeführt und darüber hinaus Ergebnisse weiterer Untersuchungen herangezogen werden, da aufgrund der geringeren Anzahl an Messwerten die Analyse sensibel reagiert und unterschiedlich signifikante Ergebnisse in Abhängigkeit von der Anzahl der berücksichtigten Messkampagnen generiert werden.

5.3 Korrelationsanalyse zwischen Begleitparametern und prioritären Stoffen im Zu- und Ablauf der Kläranlagen

Im Rahmen dieser Analyse wird geprüft, ob es Zusammenhänge zwischen den im Zu- und Ablauf gemessenen Begleitparametern (AFS, CSB_{gel} , CSB_{ges} , Fe_{ges} , N_{ges} , Ammonium, Nitrat, P_{ges} , Phosphat, Zn_{gel} , Zn_{ges}) und den Konzentrationen an prioritären Stoffen gibt. So können erste Hinweise auf mögliche Indikatorparameter für das Vorkommen bestimmter prioritärer Stoffe im Kläranlagenzu- und -ablauf abgeleitet werden. Die Begleitparameter sind zudem in der Regel kostengünstiger zu analysieren als die prioritären Stoffe. Die Korrelationsanalyse wurde für 11 Begleitparameter ohne Differenzierung in der Probenahmesituation für den Zu- und Ablauf durchgeführt. Aus den gleichen Gründen, die im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurden, wurden auch hier für die Auswertung nur die Ergebnisse ab der zweiten Messkampagne verwendet. Als Grenzkriterium für die Durchführung der Analyse bei den prioritären Stoffen wurde wiederum der Schwellenwert von 75 % notwendigen positiven Befunden in Zu- und Ablauf festgelegt. Für die Auswertung bezogen auf den Zulauf bleiben die Stoffe Cadmium, Blei, Quecksilber, Nickel, Acenaphthen, Naphthalin, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Benz[a]anthracen, Chrysen, Benzo[b]fluoranthren, Benzo[k]fluoranthren, Benzo[a]pyren, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Benzo[g,h,i]perylen, Diuron, Isoproturon, Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), 4-iso-Nonylphenol

und tert-Octylphenol. Für den Ablauf sind es die Stoffe Cadmium, Blei, Nickel, Fluoranthren, Fluoren, Phenanthren, Pyren, Diuron, Isoproturon, γ -Hexachlorcyclohexan und 4-iso-Nonylphenol.

Insgesamt resultiert eine sehr umfangreiche Korrelationsmatrix. Deswegen werden hier nur die wesentlichen Ergebnisse und Erkenntnisse und allgemeine Tendenzen beschrieben. Einzelheiten sind dem Anhang 10, Korrelationsmatrix A-10.2 bis Korrelationsmatrix A-10.4 für den Zu- und Ablauf zu entnehmen. Die Korrelationsanalyse wird auf Basis der berechneten mittleren täglichen Frachten ebenfalls nach der Rang-Korrelation nach Spearman durchgeführt.

Die Auswertung für den Zulauf zeigt, dass für AFS eine gute und positive Korrelation mit den Schwermetallen Blei und Quecksilber ermittelt wird und eine weniger gute mit den täglichen Frachten von Cadmium und Nickel (die p -Wert betragen entsprechend 0,74 und 0,79 bzw. 0,71 und 0,51). Da Nickel zu einem hohen Anteil gelöst vorliegt, erscheint der niedrige p -Wert von 0,51 sinnvoll. Die Korrelationen zwischen den Schwermetall- und AFS-Frachten sind alle hoch signifikant. Bei Betrachtung von AFS und Diuron, Isoproturon und 4-iso-Nonylphenol wurde ebenfalls eine mäßige positive Korrelation berechnet.

Nennenswerte signifikante und positive Korrelationen sind die zwischen Blei und Zn_{ges} , Blei und Fe_{ges} und Cadmium und Zn_{ges} (p -Wert entsprechend 0,87, 0,83 und 0,81). Dort ist eindeutig erkennbar, dass mit steigender Schwermetall-Fracht auch die Zn_{ges} - bzw. Fe_{ges} -Fracht im Zulauf zunimmt. So könnten steigende Zn_{ges} - und Fe_{ges} -Frachten als Indikator für steigende Blei- und Cadmium-Frachten verwendet werden.

Für den Ablauf kann zusammengefasst werden, dass die Cadmium- und 4-iso-Nonylphenol- Frachten insgesamt mit sehr wenigen Begleitparametern signifikant korrelieren. Für Cadmium ergibt sich nur eine schwache positive Korrelation mit Zn_{gel} , 4-iso-Nonylphenol korreliert nur schwach mit CSB_{gel} , N_{ges} und Ammonium. N_{ges} korreliert sehr gut mit den PAK-Vertretern. Im Ablauf korreliert von allen Begleitparametern nur AFS mit keinem der prioritären Stoffe. Es konnte kein Begleitparameter identifiziert werden, der mit allen Stoffen gut korreliert.

5.4 Fazit

Die durchgeführten Analysen geben erste Hinweise darauf, dass sich die gemessenen Ablaufwerte der Kläranlagen in Abhängigkeit von einer variierenden Zulauffracht je nach Stoff sowohl stabil als auch variabel verhalten können. Zudem wurde festgestellt, dass bestimmte Stoffe einer Stoffgruppe sowie stoffgruppenübergreifend in Abhängigkeit voneinander im Kläranlagenzulauf vorkommen. Das lässt Rückschlüsse auf gemeinsame Quelle ziehen. Um die Ergebnisse zu validieren, sollten eine detaillierte quellenbezogene Analyse durchgeführt und Ergebnisse weiterer Untersuchungen herangezogen werden, da aufgrund der geringeren Anzahl an Messwerten die Analyse sensibel reagiert und unterschiedlich signifikante Ergebnisse in Abhängigkeit von der Anzahl der berücksichtigten Messkampagnen generiert

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

werden. Die weitere Datenauswertung hat ergeben, dass positive Korrelationen zwischen den im Zu- und Ablauf gemessenen Begleitparametern und den prioritären Stoffen festzustellen sind. So konnten erste Hinweise auf mögliche Indikatorparameter für das Vorkommen bestimmter prioritärer Stoffe im Kläranlagenzu- und -ablauf abgeleitet werden.

Eine weitere Erkenntnis dieser Datenauswertung ist, dass eine einheitliche Datenbearbeitung mit einem inhomogenen Datensatz (verschiedene BG und verschiedene Anzahl an Messwerte je Stoff) zu Schwierigkeiten führen kann. Angestrebt wurde eine einheitliche Vorgehensweise bei allen Stoffen, damit die Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet wird. Aus diesem Grund blieb bei einigen Auswertungen die erste Messkampagne unberücksichtigt. Dadurch gehen jedoch auch für einige Stoffe wichtige Informationen aus der ersten Messkampagne verloren. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass sich die Ergebnisse in Abhängigkeit von der Anzahl der berücksichtigten Messkampagnen ändern können. Um solche Unsicherheiten zu minimieren, ist eine größere Anzahl an Proben wünschenswert.

6 Bilanzierung der Stoffeinträge aus kommunalen Kläranlagen

Mit den im Rahmen des Monitoringvorhabens gewonnenen Ergebnissen und Erkenntnissen wurde eine plausible, qualitätsgesicherte und gut dokumentierte Datenbasis für das Vorkommen prioritärer Stoffe in kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen geschaffen. Für eine großräumige Bilanzierung der Stoffeinträge aus kommunalen Kläranlagen reicht diese Datenbasis allein allerdings nicht aus. Mit Blick auf dieses übergeordnete Ziel sollten die Monitoringdaten in das darüber hinaus verfügbare Datenkollektiv eingeordnet werden.

Zur Eintragsbilanzierung sollen zwei grundlegende methodische Herangehensweisen beschreiben werden:

- Ableitung und Verwendung von Emissionsfaktoren für den Ablauf kommunaler Kläranlagen
- Bilanzierung der Stoffeinträge mit dem Bilanzierungsinstrument MoRE

Für beide Ansätze ist die Ableitung repräsentativer mittlerer Ablaufkonzentrationen Grundlage für das weitere Vorgehen. Dabei ist das gesamte Datenkollektiv dahingehend zu prüfen, ob eine Differenzierung der mittleren Ablaufkonzentrationen bspw. größenklassenspezifisch möglich ist. Hierfür ist es notwendig statistisch signifikante Unterschiede bezogen auf ein spezifisches Differenzierungsmerkmal nachweisen zu können. Eine Differenzierung in Regen- und Trockenwettersituation (Misch- und Trennsystem) war auf Grundlage der vorliegenden Datenbasis nicht möglich. Dagegen konnte eine Prüfung dahingehend erfolgen, ob die Ableitung größenklassenspezifischer mittlerer Ablaufkonzentrationen möglich ist.

6.1 Ableitung repräsentativer, mittlerer Kläranlagenablaufkonzentrationen

Zur Ableitung stoffspezifisch repräsentativer mittlerer Kläranlagenablaufkonzentrationen für die Eintragsbilanzierung unter Verwendung aller verfügbaren Daten wurden folgende grundsätzlichen Anforderungen an die Eingangsdaten formuliert:

- es sind aktuelle Informationen zu verwenden,
- das Datenkollektiv soll möglichst groß sein und
- die Werte sollten nicht zu stark schwanken.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Zur Abschätzung der mittleren Ablaufkonzentrationen für die Bilanzierung der Stoffeinträge wurden neben den Monitoringdaten aus diesem Projekt Literaturwerte und Ergebnisse aus unterschiedlichen Sondermessprogrammen in Deutschland und teilweise in Europa herangezogen. Zu den Studien und Untersuchungsprogrammen, die sich als geeignet für die Ermittlung mittlerer Konzentrationen prioritärer Stoffe im kommunalen Ablauf erwiesen haben, zählen die in Kapitel 2 beschriebenen Daten. Wesentliche Eingangsdaten zur Ableitung der mittleren Ablaufkonzentrationen sind die Monitoringergebnisse dieses Vorhabens.

6.1.1 Auswahl der Datenbasis

Bei der weiteren Auswahl der zu verwendenden Messkampagnen (Datenkollektive) wurden zwei grundlegende und zwei datenspezifische Kriterien angewendet:

- die Aktualität der Messergebnisse muss gegeben sein (es wurden nur Daten berücksichtigt, die ab dem Jahr 2006 erhoben wurden),
- es soll ein möglichst großes Datenkollektiv vorhanden sein,
- die analytische Bestimmungsgrenze (BG) muss unterhalb der Umweltqualitätsnorm (UQN) liegen (Europäisches Parlament und der Rat der Europäischen Union 2008), (Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz (BMJV) 2011) und
- mindestens 10 % der Messwerte einer Messkampagne müssen oberhalb der BG liegen.

Das gesamte Datenkollektiv wurde in R (R Development Core Team 2011) ausgewertet. Die Auswertung in R bietet die Möglichkeit, beim Vorhandensein von neuen Untersuchungsergebnissen den ganzen Ablauf nochmals ohne großen Aufwand durchzuführen. Somit werden auch die Fehlerquellen minimiert. Die oben genannten spezifischen Auswahlkriterien für die Monitoringdaten wurden in der folgenden Reihenfolge angewendet:

- 1) Ist die analytische Bestimmungsgrenze des Untersuchungsprogramms kleiner als die UQN?
 - a. JA: mit dem Datensatz wird weiter gearbeitet.
 - b. NEIN: der Datensatz wird nicht in der Auswertung berücksichtigt, da das Analyseverfahren als ungeeignet bewertet wird.
- 2) Sind mindestens 10 % der Messwerte des Untersuchungsprogramms $>$ BG?
 - a. JA: mit dem Datensatz wird weiter gearbeitet.
 - b. NEIN: der Datensatz wird nicht in der Auswertung berücksichtigt, da der Datensatz hinsichtlich der Anforderungen der Aufgabenstellung als ungeeignet bewertet wird.

6.1.2 Auswertung der verfügbaren Datenbasis

Im Anschluss an die Auswahl der zu verwendenden Datenkollektive erfolgte die weitere Auswertung der Messergebnisse. In einem ersten Schritt erfolgte eine Ausreißerbetrachtung, d. h. eine Eliminierung von Ausreißern für alle verbleibenden Messwerte. Dabei wurde stoffspezifisch ein entsprechender Ausreißer-Grenzwert (GW) festgesetzt (siehe Formel 1). Zur Ableitung des Grenzwertes wurden nur die Messwerte > BG verwendet.

$$\text{Grenzwert} = 3. \text{Quartil} + 1,5 \times \text{Quartilsabstand}$$

Formel 1: Eliminierung von Ausreißern

6.1.2.1 Einordnung der Projektergebnisse im Datenkollektiv

In einem Zwischenschritt zur Einordnung der Ergebnisse dieses Monitoringprogramms wurden diese dem übrigen Datenkollektiv gegenübergestellt. Hierfür wurden die ermittelten mittleren Konzentrationen des Messprogramms mit den ermittelten Konzentrationen aus dem übrigen Datenkollektiv verglichen. Bei diesem Vergleich wird die gleiche Vorgehensweise zur Auswahl der Datenbasis wie im Kapitel 6.1.1 gewählt. Zudem wird auf einen Ausreißer-Test verzichtet, damit die zwei Datensätze unverändert miteinander verglichen werden können. Dieser Vergleich kann eine Vorstellung davon vermitteln, wie stark die Ableitung mittlerer Ablaufkonzentrationen (s. Kapitel 7) von den Ergebnissen der vier Messkampagnen dieses Monitorings beeinflusst wird.

In Tabelle 74 sind die Ergebnisse aus diesem Monitoring zusammengefasst und den abgeleiteten mittleren Konzentrationen für den Kläranlagenablauf aus dem übrigen Datenbestand gegenübergestellt. Die Variationskoeffizienten des übrigen Datenbestandes liegen deutlich höher. Das bedeutet, dass die Streubreite der Konzentrationen viel größer ist als diejenige aus diesen Untersuchungen.

Eine Ausnahme macht Naphthalin. Hier spielt die maximale Konzentration eine große Rolle. Im übrigen Datenkollektiv wird eine maximale Konzentration von 0,05 µg/L ermittelt. In diesem Messprogramm wurde eine maximale Konzentration von 0,4 µg/L (Kläranlage H) gemessen, die fast zehnfach höher liegt. Eine Erklärung für die extrem hohe Einzelmessung wurde nicht gefunden.

Besonders auffällig bei dem Vergleich sind die Stoffe tert-Octylphenol und TBT. Für diese Stoffe liefert dieses Messprogramm einen sehr großen Beitrag an Werten für die Ableitung von mittleren Konzentrationen: bei tert-Octylphenol wird klar, dass die 23 Messungen aus den vier Messkampagnen essentiell für die Ableitung der mittleren Konzentrationen sind. Von insgesamt 35 Messwerten, die für die Ableitung repräsentativer Konzentrationen verwendet werden können (s. Tabelle 76), sind 23 aus diesem Messprogramm. Ähnlich ist die Lage bei TBT. In die Ableitung der mittleren Konzentrationen fließen insgesamt 23 Werte ein (s. Tabelle 76). Davon sind 19 aus dieser Untersuchung. Trotz allem ist die Datenlage bei tert-

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Octylphenol und TBT vergleichsweise schlecht und die abgeleiteten Ergebnisse mit einer hohen Unsicherheit belegt.

Für viele der PAK-Vertreter liegen außer den Messergebnissen aus diesem Monitoringprogramm keine zuverlässigen Konzentrationsmessungen vor. Dazu zählen die prioritäre Stoffe Benz[a]anthracen, Benzo[g,h,i]perylen und Indeno[1,2,3-cd]pyren. Das heißt, es sind keine weiteren geeigneten Messkampagnen verfügbar. Für eine weitere Gruppe von PAK-Vertretern, die nicht zu den prioritären Stoffen zählen, stehen ebenfalls keine weiteren Daten zur Verfügung als die Ergebnisse aus diesem Untersuchungsprogramm. Dazu zählen Acenaphthen, Acenaphthylen, Chrysen, Dibenzo[a,h]anthracen, Fluoren, Phenanthren und Pyren.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich die verwendete Probenahmestrategie bewährt hat. Die Schwankungen der Messdaten zwischen den vier Beprobungskampagnen konnten deutlich reduziert werden. Die Minima und Maxima der berücksichtigten prioritären Stoffe weichen um einen Faktor 2 bis 3 voneinander ab. Eine hohe Varianz der Messwerte (Variationskoeffizient >1) wird beobachtet, wenn die Standardabweichung größer als der Mittelwert ist. Variationskoeffizienten größer 1 werden nur bei einigen PAK-Vertretern, Atrazin und DEHP ermittelt. Alle resultieren aus extrem hohen Einzelbefunden, die sich entweder aus Probenkontaminationen ergeben, oder stoßartige Einträge darstellen. Sie sind nicht auf systematische Schwankung zurückzuführen. Die Spannweite der Messwerte aus dem übrigen Datenkollektiv, die auf der Grundlage von 24h-Mischproben oder Stichproben erzeugt wurden, beträgt für einige Parameter dagegen mehrere Zehnerpotenzen. Als Grund kann hier zum einen die Probenahmestrategie aber auch die Bandbreite unterschiedlicher Untersuchungsorte gesehen werden.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle 74: Gegenüberstellung der Ergebnisse des Monitoringvorhabens zu mittleren Stoffkonzentration des verfügbaren Datenkollektivs (ohne Ausreißertest).

Parameter	Auswertung DBU-Vorhaben					Auswertung übriges Datenkollektivs			
	mittlere Konz. [µg/L]	Variations- koeff.	BG [µg/L]	Anzahl	Anzahl > BG	mittlere Konz. [µg/L]	Variations- koeff.	Anzahl	Anzahl > BG
Cadmium	0,016	0,55	0,02 0,002	1 17	1 17	0,17	6,74	739	402
Blei	0,32	0,38	0,1	17	17	0,35	1,57	660	302
Quecksilber	0,001	0,65	0,002 0,001	2 12	2 10	0,02	5,03	475	287
Nickel	3,7	0,55	1	23	23	4,42	1,36	699	661
Acenaphthen	0,00143	1,05	0,001	17	8	-	-	-	-
Acenaphthylen	0,0012	1,91	0,001	17	4	-	-	-	-
Naphthalin	0,04	2,36	0,01	17	11	0,0042	1,68	116	96
Fluoren	0,003	1,07	0,001	17	17	-	-	-	-
Phenanthren	0,007	0,31	0,005 0,001	3 17	3 17	-	-	-	-
Anthracen	< BG	0,23	0,001	17	1	0,0008	1,01	155	53
Fluoranthren	0,0035	0,32	0,001	17	17	0,005	1,39	167	154
Pyren	0,0038	0,35	0,001	17	17	-	-	-	-
Benz[a]anthracen	< BG	0,23	0,001	17	1	-	-	-	-
Chrysen	0,00062	0,61	0,001	17	2	-	-	-	-
Benzo[b]fluoranthren	0,0008	0,74	0,001	17	4	0,0012	1,18	155	57
Benzo[k]fluoranthren	< BG	0	0,001	17	0	0,0008	1,12	155	28
Dibenz[a,h]anthracen	< BG	0	0,001	17	0	-	-	-	-
Benzo[a]pyren	< BG	0,23	0,001	17	1	0,0008	1,19	155	24
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,0004	0,57	0,0005	23	8	-	-	-	-
Benzo-[g,h,i]-perylen	0,0003	0,5	0,0005	23	5	-	-	-	-
Diuron	0,073	0,79	0,01	23	23	0,58	6,69	1003	747
Isoproturon	0,059	0,68	0,01	23	22	0,13	5,87	932	617

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Parameter	Auswertung DBU-Vorhaben					Auswertung übriges Datenkollektivs			
	mittlere Konz. [µg/L]	Variations- koeff.	BG [µg/L]	Anzahl	Anzahl > BG	mittlere Konz. [µg/L]	Variations- koeff.	Anzahl	Anzahl > BG
Atrazin	0,085	4,42	0,01	23	3	0,074	8,56	388	236
Endosulfan	< BG	0	0,001	23	0	-	-	-	-
α-Hexachlorcyclohexan	< BG	0	0,002	17	0	-	-	-	-
β-Hexachlorcyclohexan	< BG	0	0,002	17	0	-	-	-	-
γ-Hexachlorcyclohexan	0,0043	0,45	0,002	17	17	0,012	0,92	157	149
δ-Hexachlorcyclohexan	< BG	0	0,002	17	0	-	-	-	-
DEHP	0,32	1,42	0,1	23	18	0,70	1,51	247	208
4-iso-Nonylphenol	0,19	0,82	0,05	23	21	0,22	1,03	106	72
tert-Octylphenol	0,02	0,76	0,025	23	4	0,022	1,10	12	5
Tributylzinn	0,00004	0,79	0,00005	19	4	0,002	2,14	5	2
Hexachlorbenzol	< BG	0	0,002	23	0	-	-	-	-
Hexachlorbutadien	< BG	0	0,005	23	0	-	-	-	-

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

6.1.2.2 Differenzierung der Ablaufkonzentrationen in Abhängigkeit von den Kläranlagengrößenklassen

In diesem Kapitel wird überprüft, ob sich die Stoffkonzentrationen im Kläranlagenablauf in Abhängigkeit von der Kläranlagengrößenklasse signifikant unterscheiden. In die Analyse fließen sowohl die Daten des Monitoringprogramms, als auch die Daten aus anderen Studien ein. Für die Auswertung wurde der Wilcoxon-Mann-Whitney-Test verwendet. Beim Wilcoxon-Mann-Whitney-Test handelt es sich um einen Rangsummentest bzw. Rangtest. Die Berechnung der Teststatistik basiert also auf dem Vergleich von mehr als zwei Rangreihen. Dahinter steht die Überlegung, dass sich die Daten in einer gemeinsamen Rangreihe gleichmäßig verteilen, wenn sich die zentralen Tendenzen der Rangreihen nicht unterscheiden. Für diesen Test ist eine Normalverteilung keine Voraussetzung. Am häufigsten wird der Test jedoch angewendet, um Mittelwertunterschiede zu untersuchen. Die Ergebnisse dieses Tests lassen Rückschlüsse zu, ob größenklassenspezifische Aussagen zur Eintragsituation abgeleitet werden können. Zudem werden aus dem gesamten Datensatz die Wertebereiche der Ablaufkonzentrationen je nach Größenklasse betrachtet und in Box-Plot-Diagrammen veranschaulicht.

Die Auswertung konnte nur für diejenigen Stoffe durchgeführt werden, für die eine ausreichend große Datenbasis vorliegt. Dazu zählen die vier prioritären Schwermetalle Cadmium, Blei, Quecksilber und Nickel, weiterhin Diuron, Isoproturon und DEHP. Zur Auswahl der für die Analyse verwendeten Datenreihen gelten die Kriterien aus Kapitel 6.1.1. Ein Ausreißertest wurde durchgeführt. Zudem muss darauf hingewiesen werden, dass nicht zu allen Ablaufwerten die Angabe über die Größenklasse (GK) der Kläranlage verfügbar war, so dass nur diejenigen Messwerte für die Auswertung verwendet werden konnten, für die diese Angabe verfügbar war.

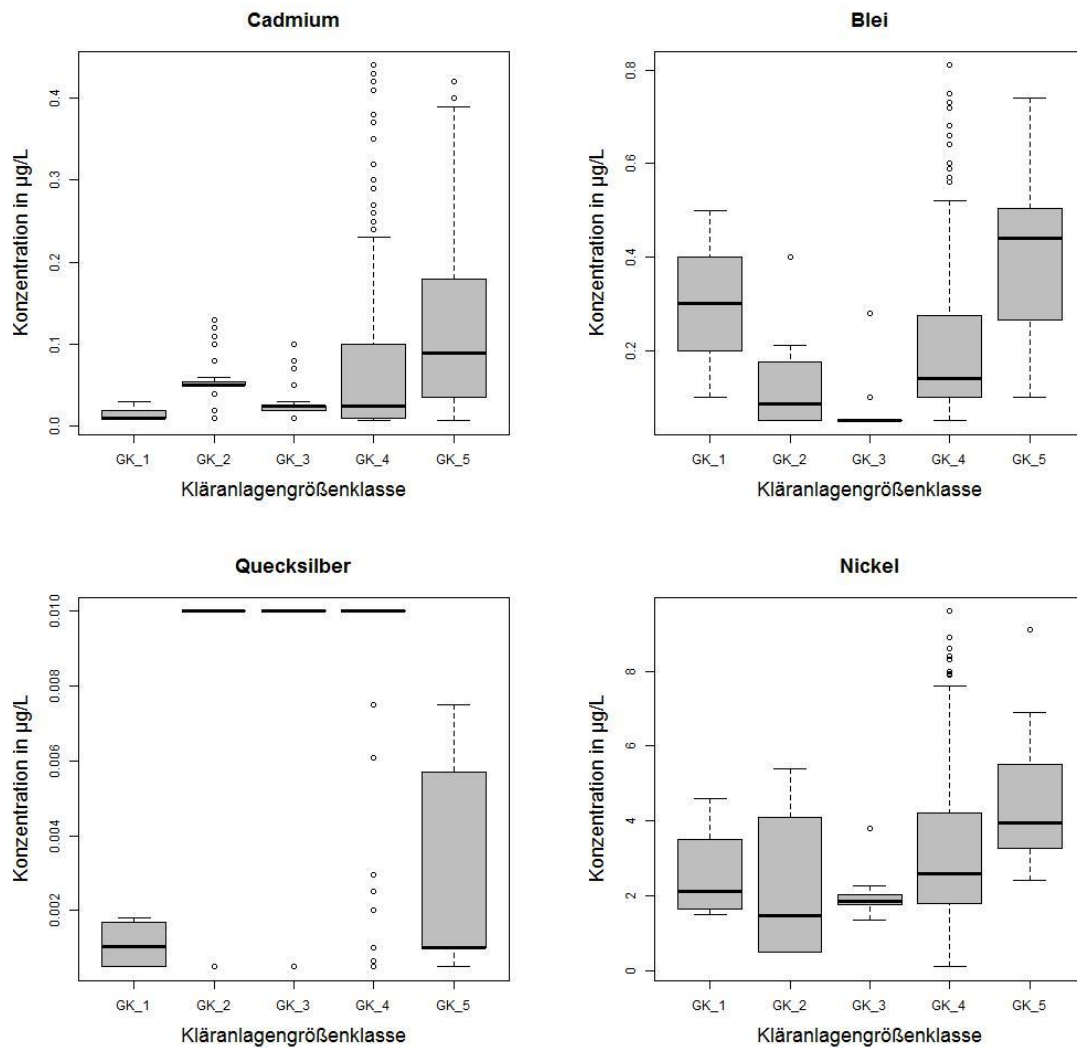
Für die GK1 liegen insgesamt sehr wenige Daten vor, bei den Schwermetallen sind es je nach Stoff vereinzelte Messungen. Nur bei den Pflanzenschutzmitteln Diuron und Isoproturon ist die Datenbasis dichter (34 bzw. 31 Messungen). Die Kläranlagen der GK 1 und 2 behandeln insgesamt einen sehr kleinen Anteil der insgesamt in Deutschland behandelten Jahresabwassermenge (ca. 6,5 %) (StaBu 2013). Auf Grund der wenigen Messwerte und der vergleichsweise geringen Bedeutung der Kläranlagen in Bezug auf die gesamte behandelte Jahresabwassermenge, wird der Rangsummentest nur für kommunale Kläranlagen der GK3 bis GK5 durchgeführt.

Bei allen prioritären Schwermetallen wurden Unterschiede in den Konzentrationen in Abhängigkeit von der Größenklasse ermittelt. Nur bei Quecksilber ergibt sich kein Unterschied zwischen GK3 und GK4. Bei den Pflanzenschutzmitteln Diuron und Isoproturon ergibt die Analyse, dass sich die Konzentrationen der GK3, GK4 und GK5, mit Ausnahme von Isoproturon im Vergleich GK3 und GK5, ebenfalls voneinander unterscheiden. Bei DEHP ergibt der Wilcoxon-Mann-Whitney-Test, dass keine signifikanten Unterschiede zwischen den Konzentrationen in den verschiedenen Kläranlagengrößenklassen gefunden werden kön-

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

nen. Das kann ein Hinweis darauf sein, dass unabhängig von der Größenklasse bzw. von der Ausrüstung der Kläranlagen, DEHP in gleichem Maß zurückgehalten wird.

Obwohl der Test nicht für alle GK durchgeführt wurde, werden Box-Plot-Diagramme für die resultierenden Wertebereiche der Konzentrationen für alle GK generiert, um die Verteilung der Werte zu veranschaulichen (Abbildung 11).



Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

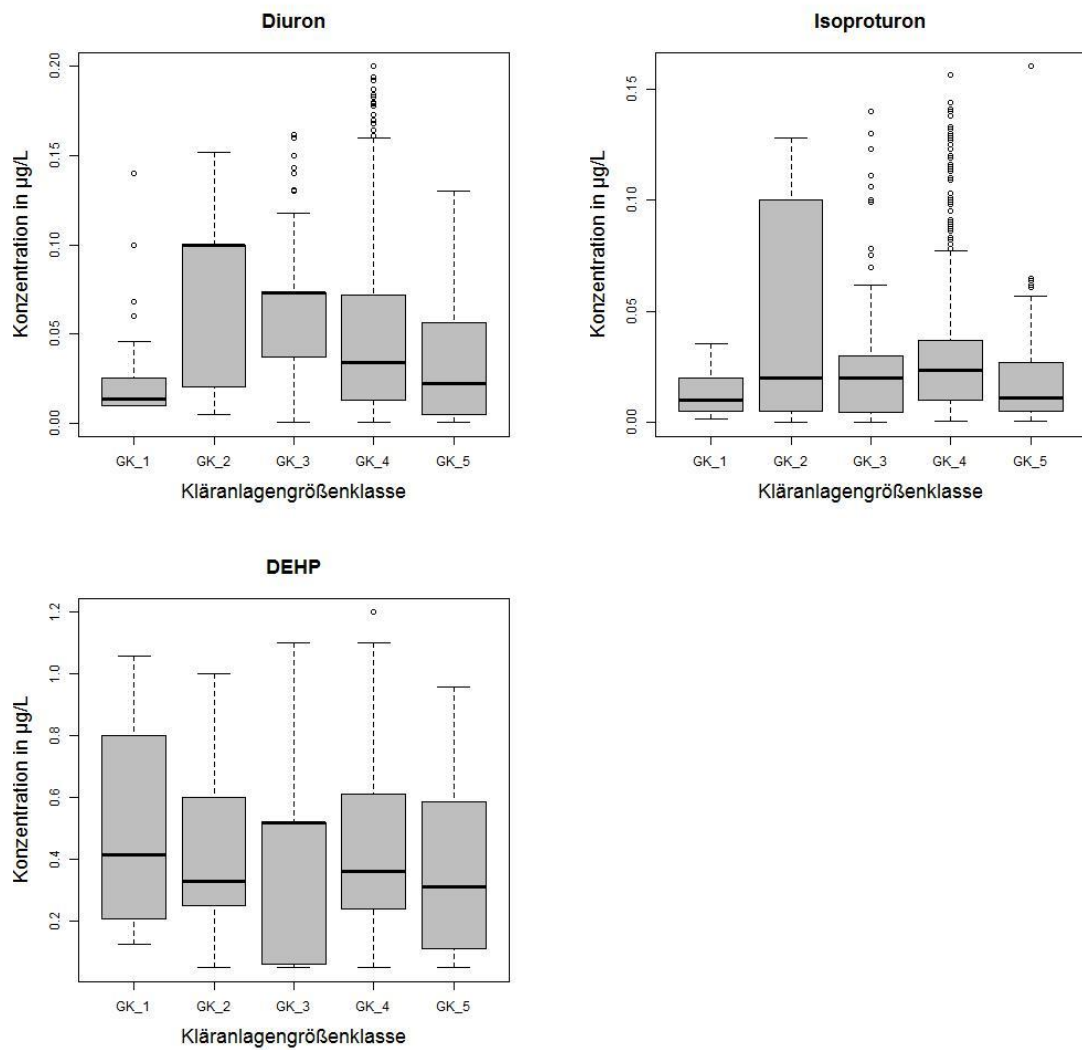


Abbildung 11: Box-Plot-Diagramme für die Stoffkonzentrationen im Kläranlagenablauf in Abhängigkeit von der Kläranlagengrößeklasse

Tabelle 75 fasst die abgeleiteten mittleren Konzentrationen in Abhängigkeit von der Kläranlagengrößeklasse zusammen. In Klammern gefasst ist die Anzahl der Messwerte, die für die Mittelwertbildung berücksichtigt wurden. Durch „|“-Zeichen getrennt sind die Angaben zur Anzahl der Werte oberhalb der BG.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle 75: Mittlere Stoffkonzentrationen im Ablauf der Kläranlagen in Abhängigkeit von ihrer Größenklasse

in µg/L	GK1	GK2	GK3	GK4	GK5
Cadmium	0,015 (4 1)	0,06 (32 31)	0,03 (50 18)	0,07 (452 231)	0,11 (211 126)
Blei	0,3 (3 2)	0,12 (16 15)	0,07 (15 14)	0,21 (207 163)	0,41 (24 17)
Quecksilber	0,0011 (4 2)	0,009 (16 14)	0,009 (15 14)	0,009 (89 84)	0,003 (18 8)
Nickel	2,6 (4 4)	2,2 (16 16)	2,0 (15 15)	3,1 (194 194)	4,4 (24 24)
Diuron	0,03 (34 15)	0,07 (55 45)	0,06 (149 130)	0,05 (554 401)	0,034 (103 68)
Isoproturon	0,013 (32 19)	0,048 (47 42)	0,027 (130 106)	0,031 (530 324)	0,02 (103 63)
DEHP	0,5 (4 3)	0,43 (17 14)	0,37 (88 62)	0,44 (105 98)	0,36 (32 25)

Die statistischen Untersuchungen auf Basis der Konzentrationsdaten sind allerdings kritisch zu betrachten, weil einerseits die Auswertung mit Messwerten durchgeführt wurde, die auf unterschiedlichen BG basieren, und andererseits weil die Vergleichsgröße stoffspezifische Fracht pro angeschlossenen Einwohnerwert für solche Betrachtungen wesentlich besser geeignet ist und die aktuelle Belastungssituation der Kläranlagen besser wiedergibt. Allerdings liegt für keinen der verfügbaren Konzentrationswerte aus dem beschriebenen Datenkollektiv, die im Rahmen der Projektarbeiten gesammelt und ausgewertet wurden (vgl. Kapitel 2), die für die Frachtberechnung notwendige Abwassermenge oder die behandelten Einwohnerwerte vor. Wegen der Datenunsicherheit wird für die Ableitung von mittleren Kläranlagenablaufkonzentrationen auf eine Differenzierung in Abhängigkeit von der Kläranlagengrößenklasse verzichtet. Aus dieser Einschränkung leitet sich ebenfalls weiterer Forschungsbedarf ab.

7 Ergebnisse

Nach der Auswertung der verfügbaren Datengrundlage, basierend auf dem beschriebenen Auswahlverfahren sowie Plausibilisierung und Prüfung der Differenzierungsmöglichkeiten konnten die für die Bilanzierung der Stoffeinträge weiter zu verwendenden mittleren Ablaufkonzentrationen abgeleitet werden. Dabei wurde eine Gruppe von Stoffen identifiziert, für die die Ableitung von mittleren Ablaufkonzentrationen aktuell nicht sicher ist. Gründe hierfür sind:

- es liegen keine belastbaren Untersuchungen vor, d. h. durch die ungenügende Datenbasis ist eine Vergleichbarkeit mit anderen Studien nicht gegeben und damit die Validität der Ergebnisse in Frage gestellt oder
- es liegen ausschließlich Messwerte unterhalb der jeweils verwendeten BG vor.

Zu der ersten Gruppe gehören aus dem Monitoringvorhaben die Stoffe Acenaphthen, Acenaphthylen, Benzo[g,h,i]perylen, Chrysen, Fluoren, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Phenanthren und Pyren. Für diese Stoffe liegen verwertbare Daten nur aus diesem Monitoringprogramm vor. Ausschließlich Messwerte aus Sondermessprogrammen der Länder liegen für die Stoffe Anthracen, Benzo[a]pyren, Benzo[k]fluoranthren, Endosulfan, Hexachlorbenzol, Pentachlorphenol und Trichlormethan vor.

Zu der zweiten Gruppe (alle Messwerte < BG) gehören aus dem Monitoringvorhaben die Stoffe α -, β - und δ -Hexachlorcyclohexan, die PBDE-Kongenerere ohne BDE-47, Benz[a]anthracen, Dibenzo-[a,h]anthracen und Hexachlorbutadien.

Auch für die Gruppe von Stoffen, deren vorliegende Datengrundlage eine Basis zur Abschätzung der mittleren Ablaufkonzentrationen bieten, können die Angaben mit einigen Unsicherheiten verbunden sein, da entweder eine geringe Anzahl an unabhängigen Quellen vorliegt oder die verschiedenen Quellen stark voneinander abweichende Ergebnisse angeben (großer Schwankungsbereich der Messwerte). Gleichwohl werden für diese Stoffe mittlere Ablaufkonzentrationen abgeleitet mit dem Hinweis auf eine gewisse Unsicherheit. Zu dieser Gruppe gehören: Atrazin, tert-Octylphenol und Tributylzinn.

Die folgenden Stoffen verfügen dagegen über eine gesicherte Datenbasis zur Ableitung von mittleren Stoffkonzentrationen: Schwermetalle, Benzo[b]fluoranthren, Naphthalin, Fluoranthren, Diuron, Isoproturon, γ -Hexachlorcyclohexan und Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), 4-iso-Nonylphenol und BDE-47. Für diese Stoffe liegt eine breite Basis an Messwerten oberhalb der BG vor, die zudem in einen engen Wertebereich fallen. Daraus kann geschlossen werden, dass die mittleren Ablaufkonzentrationen und die daraus abgeleiteten Emissionsfaktoren dieser prioritären Stoffe mit größerer Sicherheit als jene der anderen organischen prioritären Stoffe abgeleitet werden können.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

In der grundsätzlichen methodischen Vorgehensweise wurde hinsichtlich der Konzentrationswerte die Mittelwertbildung gewählt. Hintergrund ist, dass dieser Ansatz für alle Stoffe bzw. Stoffgruppen angewendet werden kann. Auf eine Analyse der Mediane wurde in dieser Auswertung verzichtet, da die Häufigkeit der Befunde unterhalb der BG die Verteilung der Messwerte stark beeinflusst. Tabelle 76 gibt eine Übersicht über die ermittelten mittleren Konzentrationen und die Anzahl der Messwerte pro Stoff, die in die Auswertung einfließen

Tabelle 76: Mittlere Konzentration im Kläranlagenablauf (undifferenziert) zur Bilanzierung der Stoffeinträge

Stoff	Mittelwert [µg/L]	Min [µg/L]	Max [µg/L]	Anzahl Werte	Anzahl Werte > BG	GW* [µg/L]
Cadmium	0,08	0,007	0,44	749	407	0,44
Blei	0,28	0,05	1	661	297	1,04
Quecksilber	0,004	0,0005	0,02	464	265	0,02
Nickel	3,15	0,075	9,6	667	629	9,64
Naphthalin	0,003	0,001	0,009	113	88	0,01
Fluoranthen	0,004	0,001	0,012	183	164	0,012
Benzo[b]fluoranthen	0,001	0,001	0,005	176	59	0,006
Diuron	0,05	0,0003	0,2	945	689	0,21
Isoproturon	0,03	0,0001	0,16	891	575	0,16
Atrazin	0,02	0,0002	0,22	402	230	0,2
γ-Hexachlorcyclohexan	0,009	0,001	0,03	170	156	0,03
DEHP	0,4	0,05	1,2	246	202	1,3
4-iso-Nonylphenol	0,16	0,025	0,28	111	75	0,28
tert-Octylphenol	0,02	0,003	0,07	35	9	0,1
Tributylzinn (TBT)	0,00005	0,00003	0,0002	23	5	0,0004
BDE 47	0,0002	0,00003	0,001	222	39	0,0013

* GW = Grenzwert für Ausreißer

7.1 Ableitung von Emissionsfaktoren

Ein Emissionsfaktor wird stoffspezifisch für einen räumlichen und zeitlichen Gültigkeitsbereich abgeleitet und spiegelt dabei mittlere Verhältnisse wider (in diesem Fall das mittlere Eintragsgeschehen über kommunale Kläranlagen). In diesem Projekt wurden stoffspezifische und undifferenzierte Emissionsfaktoren für kommunale Kläranlagen in Deutschland abgeleitet. Eine stärkere Differenzierung der Emissionsfaktoren (bspw. hinsichtlich der Größe kommunaler Kläranlagen) erweist sich auf Basis der aktuellen Datenlage als unsicher (s. Kapitel 6.1.2.2). Zur Ableitung der Emissionsfaktoren ist es nicht möglich und sinnvoll ein einzelnes Bezugsjahr anzugeben. Ziel der Ableitung eines Emissionsfaktors ist es, diesen über einen

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

längeren Zeitraum nutzen zu können, sofern sich die Eintragungssituation nicht grundlegend und drastisch verändert.

Grundsätzlich werden zur Ableitung der Emissionsfaktoren Stoffeinträge ermittelt, die in Bezug gesetzt werden zu einer sinnvollen Aktivitätsrate (Bezugsgröße) (s. Formel 2). Wird ein repräsentativer Emissionsfaktor abgeleitet, müssen für zukünftige Betrachtungen und zur Eintragungsermittlung (soweit die zeitliche Gültigkeit des Faktors gegeben ist) lediglich die Aktivitätsraten aktualisiert werden.

$$\text{Emissionsfaktor} \left[\frac{\text{kg}}{\text{a} \cdot \text{x}} \right] = \frac{\text{Stoffeintrag} \left[\frac{\text{kg}}{\text{a}} \right]}{\text{Aktivitätsrate} [\text{x}]}$$

Formel 2: Emissionsfaktor

Der Stoffeintrag berechnet sich dabei aus mittleren, für den jeweiligen Gültigkeitsbereich des Faktors repräsentativen Kläranlagenablaufkonzentrationen und Jahresabwassermengen.

7.1.1 Frachtberechnung

Da sich der stoffspezifisch abgeleitete Emissionsfaktor auf Gesamtdeutschland bezieht, werden alle weiteren Abschätzungen/Berechnungen auf Basis deutschlandweiter Datengrundlagen (Datenkollektiv) durchgeführt. Bei den zu berechnenden Stoffeintragsfrachten (E) handelt es sich entsprechend um mittlere Stoffeinträge aus kommunalen Kläranlagen für Deutschland. Diese berechnen sich als Produkt aus der mittleren Kläranlagenablaufkonzentration (C) und der entsprechend eingeleiteten Abwassermenge (Q) (s. Formel 3).

$$E = C \cdot Q$$

E = Fracht in kg/a; C = Konzentration in µg/L; Q = Abwassermenge in m³

Formel 3: Stoffeintrag

Für die Schadstoffe wurden mittlere, repräsentative Kläranlagenablaufkonzentrationen verwendet (deutschlandweiter Wert) (s. Tabelle 76). Für diese Stoffe wurden mittlere Frachten über die mittlere Jahresabwassermenge für die Stichjahre 2007 und 2010 berechnet (Tabelle 77).

Um die jährlichen Schwankungen des Niederschlagsgeschehens zu glätten und mittlere Verhältnisse abzubilden, wurden die Emissionsfaktoren einheitlich mit einem 3-jährigen Mittelwert der Jahresabwassermenge berechnet.

7.1.2 Aktivitätsraten

Für die Ableitung von Emissionsfaktoren sind in Abhängigkeit von räumlich differenzierten Eingangsdaten wesentliche Aktivitätsraten (Bezugsgrößen) abzuleiten, die in einer Relation zu den modellierten Stoffeinträgen stehen. Eine Aktivitätsrate ist so zu wählen, dass sie einfach, nach Möglichkeit mindestens jährlich, aktualisiert werden kann (bspw. statistische Daten).

Mögliche Aktivitätsraten sind in diesem Fall:

- an kommunale Kläranlagen angeschlossene Einwohnerwerte (EW),
- Anzahl der Einwohner, die an Kläranlagen angeschlossen sind,
- in kommunalen Kläranlagen (Deutschland) behandelte Einwohnergleichwerte (EGW).

Durch die Division der berechneten Stoffeinträge durch die Aktivitätsraten werden die stoffspezifischen Emissionsfaktoren für Einträge aus kommunalen Kläranlagen berechnet.

Die Aktivitätsraten „die angeschlossenen Einwohnerwerte“, „die Anzahl der Einwohner, die an Kläranlagen angeschlossen sind“ und „die Einwohnergleichwerte (EGW B 60)“ werden aus Daten des StaBu (2013) genommen. Tabelle 77 fasst die berechneten Zahlenwerte zusammen.

Tabelle 77: Ableitung der mittleren Aktivitätsraten und Jahresabwassermengen

Jahr	angeschlossene Einwohnerwerte [EW]	angeschlossene Einwohner [E]	Einwohnergleichwerte [EWG]	Jahresabwasser- menge [1000 m ³]
2007	124.509.902	78.112.002	46.397.900	10.070.784
2010	119.683.566	78.128.419	41.908.228	9.988.057
Mittel	122.096.734	78.120.211	44.153.064	10.029.421

7.1.3 Emissionsfaktoren

Auf Basis der in Kapitel 7.1.1 bis 7.1.2 beschriebenen Datengrundlagen und Vorgehensweisen werden nun stoffspezifisch Emissionsfaktoren abgeleitet, sofern eine ausreichende Datenbasis zur Ableitung mittlerer repräsentativer Kläranlagenablaufkonzentrationen verfügbar ist. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass diese Emissionsfaktoren mittlere Verhältnisse im Hinblick auf ihren Gültigkeitsbereich widerspiegeln.

Angewendet auf einzelne Kläranlagen können die Einträge sowohl deutlich über- als auch unterschätzt werden. In der Gesamtbetrachtung des räumlichen Gültigkeitsbereiches wird allerdings davon ausgegangen, dass eine Annäherung an die reale Eintragungssituation abgebildet wird.

Tabelle 78 listet die abgeleiteten Emissionsfaktoren für den Ablauf kommunaler Kläranlagen auf.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle 78: Emissionsfaktoren für den Ablauf kommunaler Kläranlagen für prioritäre Stoffe

Stoff	Emissionsfaktor Einwohnerwert [mg/(EW·a)]	Emissionsfaktor angeschl. Einwohner [mg/(E·a)]	Emissionsfaktor Einwohnergleichwerte [mg/(EGW·a)]
Cadmium	6,6	10	18
Blei	23	36	64
Quecksilber	0,33	0,51	0,91
Nickel	259	404	716
Naphthalin	0,25	0,39	0,68
Fluoranthen	0,33	0,51	0,91
Benzo[b]fluoranthen	0,08	0,13	0,23
Diuron	4,1	6,4	11,4
Isoproturon	2,5	3,9	6,8
Atrazin	1,6	2,6	4,5
γ-Hexachlorcyclohexan	0,7	1,2	2,0
DEHP	33	51	91
4-iso-Nonylphenol	13	21	36
tert-Octylphenol	1,6	2,6	4,5
Tributylzinn (TBT)	0,004	0,006	0,011
BDE 47	0,02	0,03	0,05

Anhand der abgeleiteten Emissionsfaktoren, sobald die räumliche und zeitliche Gültigkeit gegeben ist, können die Stoffeinträge über Kläranlagen anhand des Produktes vom stoffspezifischen Emissionsfaktor und der Aktivitätsrate für Einzeljahre oder für Bilanzzeiträume zurückgerechnet werden. Würde diese Methode auf einzelne Anlagen angewendet, könnten die Frachten überschätzt oder unterschätzt werden. Unter der Betrachtung von einer großen Flussgebietseinheit oder sogar vom Bundesgebiet sollten aber die resultierenden Frachten realitätsnah die mittleren Verhältnisse abbilden.

7.2 Handlungsempfehlung

Die Erfahrung und Erkenntnisse aus diesem Vorhaben hinsichtlich der Entwicklung einer adäquaten Probenahmestrategie (Probenahme, Probenaufbereitung, Analytik) für kommunale Abwasserbehandlungsanlagen mit dem Ziel der Stoffeintragsbilanzierung wurden in einer Handlungsempfehlung kompakt zusammengefasst. Diese Empfehlungen richten sich u. a. an die Vollzugsbehörden der Länder, um zu gewährleisten, dass eine konsistente Datenbasis für relevante prioritäre Stoffe mit Blick auf Bilanzierungsanforderungen bspw. in Sondermessprogrammen im kommunalen Abwassersystem geschaffen werden kann. Darüber hinaus wird durch Anwendung des beschriebenen Vorgehens die Grundlage für eine deutliche Verbesserung der Stoffeintragsmodellierung auf Flussgebietsebene (mit Blick auf kommunale Abwasserbehandlungsanlagen und urbane Systeme) geschaffen.

Die Handlungsempfehlung wurde als unabhängiges Dokument entwickelt und ist in Anhang 11 zu finden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung

Im Jahr 2013 musste Deutschland erstmals ein Inventar der Einleitungen, Emissionen und Verluste prioritärer Stoffe erstellen (Art. 5 der EU Richtlinie (RL) 2008/105/EG). Für viele der in der RL geforderten Stoffe ist das kommunale Abwassersystem ein bedeutender Eintragspfad und eine Abschätzung der Stoffeinträge über diesen Eintragspfad notwendig. Hierfür wurden die verfügbaren national und international verfügbaren Daten zu Konzentrationen prioritärer Stoffe im Ablauf kommunaler Abwasserbehandlungsanlagen zusammengestellt und geprüft.

Bei der Auswertung des Datenbestands wurde deutlich, dass die verwendeten Bestimmungsgrenzen größtenteils höher liegen als die auftretenden Konzentrationen. Die mit zu unempfindlichen analytischen Verfahren erzeugten Messwerte erlauben allerdings keine verlässliche Aussage zur Höhe der Emissionsfrachten. Darüber hinaus wurden im Wesentlichen mittels (qualifizierter) Stichproben oder 24h-Mischproben beprobt. Hieraus resultieren starke Schwankungen der Einzelwerte. Für die Frachtermittlung sind jedoch repräsentative mittlere Konzentrationen erforderlich. Eine begrenzte Anzahl von Messwerten bei gleichzeitig hohen Schwankungen der Einzelwerte erzeugt eine große Unsicherheit. Es wurde daher ein Monitoringvorhaben initiiert, das die Grundlagen für die Ableitung valider mittlerer Konzentrationen im Kläranlagenablauf erarbeitet. Ziel war es in einem koordinierten und harmonisierten Vorhaben eine Vorgehensweise zu entwickeln und zu etablieren, die geeignet ist, um für die Eintragsbilanzierung verwendbare valide Messergebnisse zu erzeugen.

In diesem Monitoringprogramm wurde die 7-Tages-Mischprobe als Probenahmestrategie gewählt, da so Erkenntnisse über mittlere Verhalten des Systems gewonnen werden können und zufällige zeitliche und räumliche Schwankungen ausgeglichen werden. Als Anforderung an die Analytik wurde die Maßgabe formuliert, die von der EU im Bereich Oberflächengewässer geforderten BG in Höhe von 30 % der Umweltqualitätsnorm zu erreichen. Dies gelang für alle Parameter. Für einige Stoffe musste diese Bestimmungsgrenze allerdings durch weitere Verfahrensoptimierungen weiter abgesenkt werden, um Messwerte oberhalb Bestimmungsgrenze (Positivbefunde) zu erzeugen und eine Eintragsbilanzierung zu ermöglichen. Da die Analytik sehr aufwändig ist und die niedrigen Bestimmungsgrenzen moderne Geräte und eine sorgfältige Durchführung der Methoden erfordern, ist eine enge Zusammenarbeit und Abstimmung zwischen Auftragnehmern, Probenehmern und dem für die Analytik zuständigen Labor unabdingbar. Weitere aus analytischer Sicht wesentliche Aspekte sind, dass:

- grundsätzlich die homogenisierte Gesamtprobe zu analysieren ist (keine fest/flüssig-Trennung),

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

- Gefäße aus Edelstahl bestens für die Lagerung und das Handling der Proben geeignet sind,
- zusätzlich die Untersuchung des Klärschlammes erheblich zur Qualitätssicherung und Plausibilisierung der Daten beiträgt.

Die entwickelte Probenahmestrategie und die enge Kooperation mit den Partnern im analytischen Bereich haben sich in diesem Vorhaben bewährt. Die Schwankungen der Messdaten zwischen den vier Beprobungskampagnen konnten stark reduziert werden. Die Minima und Maxima der Konzentrationen der berücksichtigten prioritären Stoffe unterscheiden sich lediglich um den Faktor 2 bis 3. Die Spannweite der Messwerte, die auf der Grundlage von 24h-Mischproben oder Stichproben erzeugt wurden, beträgt für einige Parameter mehrere Zehnerpotenzen.

Ebenfalls bewährt hat sich die Analyse von Begleitparametern. In den gleichen Proben analysiert erlauben sie eine sichere Beschreibung des Betriebszustandes und Wirkungsgrades der Kläranlagen.

Durch die getrennte Abflussbeprobung konnten die Eigenschaften des Trocken- und Regenwetterabflusses sicher und repräsentativ erfasst werden und am Beispiel der konventionellen Abwasserparameter konnten signifikante Unterschiede nachgewiesen werden. Für die Konzentrationen der Schadstoffparameter lässt sich kein systematischer Unterschied zwischen Trocken- und Regenwetterproben feststellen. Aufgrund der weitgehend gleichen Schadstoffkonzentrationen zwischen den beiden Zuflussarten ist eine getrennte Beprobung zukünftig nicht notwendig. Die Probenahme kann somit unabhängig von der Witterung in einer geschlossenen Beprobungskampagne von z.B. sieben Tagen erfolgen.

Die kläranlagenspezifische Auswertung der Schadstoffparameter zeigte keine systematischen Unterschiede. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Anlagen im Untersuchungsprogramm eine Nominalbelastung von 30.000 bis 300.000 EW aufweisen, über eine vergleichbare Verfahrenstechnische Ausstattung verfügen und einen ähnlichen Gewerbeanteil behandeln.

Im Ablauf des Monitoringprogramms wurde deutlich, dass das Kläranlagenpersonal wichtiges Glied für die erfolgreiche Durchführung der Probenahme ist. Es ist daher wichtig, die Verantwortlichen auf der Kläranlage eindeutig zu benennen und eng in die Planung und Durchführung von Monitoringprogrammen einzubinden. Die Kläranlagenbetreiber sollten hinsichtlich der Projektziele und der daraus resultierenden Anforderungen an die Probenahme informiert sein.

Durch dieses koordinierte Monitoring wurden valide Daten zu Konzentrationen im Zu- und Ablauf kommunaler Kläranlagen erzeugt. Über Vergleichsmessungen durch andere Labore wurde ein Teil der Analysedaten validiert. Die Erfahrungen und Erkenntnisse aus diesem Monitoringvorhaben hinsichtlich Probenahme, Probenaufbereitung und Analytik mit dem Ziel der Stoffeintragsbilanzierung wurden in einer

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Handlungsempfehlung zusammengefasst. Das entwickelte Vorgehen ist auf anderer Stoffe und Stoffgruppen übertragbar.

Zur Plausibilisierung der Ergebnisse wurden weiterführende statistische Analysen durchgeführt, die die getroffenen Annahmen zu Phasenverteilung der Stoffe und zum stoffspezifischen Wirkungsgrad der Kläranlagen bestätigt haben. Die vorgestellten statistischen Methoden werden daher zur Auswertung größerer Datensätze empfohlen.

Auf Basis der gewonnenen Analysedaten in Verbindung mit weiteren nach Qualitätskriterien ausgewählten Literaturdaten konnten erste stoffspezifische Emissionsfaktoren für ausgewählte Stoffe zur Abschätzung der Einträge in die Oberflächengewässer abgeleitet werden.

Dieses Projekt hat wesentlich zur Verdichtung der bestehenden Datenbasis der für kommunale Abwasserbehandlungsanlagen relevanten prioritären Stoffe beigetragen. Allerdings wurden im Laufe des Projektes bestehende Lücken und Beschränkungen, verbunden mit einer weiterhin ungenügenden Datenbasis zur Beantwortung bestimmter Fragestellungen (z.B. Zusammenhang zwischen Ablaufkonzentrationen und Größenklasse der Kläranlagen oder Einzugsgebietscharakteristik), deutlich.

Eine Differenzierung der Emissionsfaktoren nach Anlagentypen sowie die Erweiterung der Stoffliste ist wünschenswert, um die Einträge aus kommunalen Kläranlagen stärker regionalisiert darstellen zu können. Auf der Basis der aktuellen Datenlage ist dies nicht möglich. Es konnte in diesem Vorhaben gezeigt werden, dass durch ein koordiniertes Monitoring valide Messdaten für eine große Gruppe von Schadstoffparametern erzeugt werden. Ein weiterführendes Monitoring, das die benötigten Daten für eine differenzierte Ableitung von Emissionsfaktoren ermöglicht, wird daher empfohlen.

8.2 Ausblick

Auf Basis der gewonnenen Erkenntnis aus diesem Monitoringvorhaben wurde klar, dass die verfügbare Datenbasis nicht für eine differenzierte Abbildung der Eintragungssituation für prioritäre Stoffe ausreicht. Für viele Stoffe ist auch die Ableitung mittlerer, repräsentativer Konzentrationen noch unsicher. Eine Differenzierung der mittleren Ablaufkonzentrationen, die sich aus der unterschiedlichen Charakteristik der Anlagen ergibt, ist zukünftig angestrebt. Eine stärkere Differenzierung der Emissionsfaktoren z.B. hinsichtlich der Größe von kommunalen Kläranlagen war im Rahmen dieses Vorhabens und auf Basis der aktuellen Datenlage nicht möglich. Daher wird ein weiterführendes Monitoring angestrebt, das die bestehenden Datenlücken schließt. Hierzu wird eine ausreichende Anzahl an Kläranlagen unterschiedlicher Differenzierungsmerkmale benötigt und ein ausreichend langer Untersuchungszeitraum (zwölf Monate). Des Weiteren ist es von großer Relevanz, dass ein einheitlicher Datensatz gewonnen wird, der eine systematische statistische Auswertung erlaubt. Die in diesem Monitoringvorhaben entwickelten Strategien zur

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Probenahme und Analytik, die sich als geeignet für die meisten prioritären Stoffen erwiesen haben, sollten für ein solches Programm Anwendung finden.

Die neue UQN-Richtlinie (Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union 2013), in der einerseits die UQN für einige prioritäre Stoffe verschärft wurden und andererseits UQN für neue Stoffe definiert wurden, unterstreicht die Notwendigkeit weiterer Untersuchungen.

9 Literaturverzeichnis

Ad hoc AG Prioritäre Stoffe (2011): Datensätze der Bundesländer zu Konzentrationen von Kläranlagenzu- und abläufen sowie Schlammgehalte von prioritären Stoffen aus der amtlichen Überwachung sowie aus Sondermessprogrammen. Ad hoc B/L-Arbeitsgruppe "Bestandsaufnahme der Emissionen, Einleitungen und Verluste zur Richtlinie 2008/105/EG (Prioritäre Stoffe)". Unter Mitarbeit von Antje Ullrich. Dessau.

Bachor, A.; Schumann, A.; Röpke, A.; Scharf, E.-M.; Dethloff, M.; Nakari, T. et al. (2011): COHIBA WP3, National Report. German Results. Güstrow, 2011. Online verfügbar unter <http://www.cohiba-project.net/publications>, zuletzt geprüft am 30.07.2014.

Bertolini, T.; Rezzonico, S. (2010): Mikroverunreinigungen im gereinigten Abwasser von kommunalen ARA. Kurzbericht zur Messkampagne vom Mai 2010. St. Gallen, 2010.

Blarr, A.; Eyring, J.; Bach, M.; Frede, H.-G. (2009): Identifizierung und Vermeidung der hot spots von Pflanzenschutzmitteln in Oberflächengewässer – Erkennung und Quantifizierung punktueller Einträge. Abschlussbericht, 2009. Online verfügbar unter <http://download.ble.de/05HS022.pdf>, zuletzt geprüft am 30.10.2012.

Braun, G.; Brüll, U.; Alberti, J.; Furtmann, K. (2001): Untersuchungen zu Phthalaten in Abwassereinleitungen und Gewässern. Berlin, 2001.

Brombach, H. (2013): Im Spiel des Statistik: Abwasserkanalisation und Regenwasserbehandlung in Deutschland. In: *KA - Korrespondenz Abwasser, Abfall* 12 (60), S. 1044.

Bundesamt für Umwelt (BAFU) (2013): Datensätze der Schweiz zu Konzentrationen von Kläranlagenläufen. Auszug aus Datenbank. Unter Mitarbeit von Nicole Munz,

Bundesregierung mit Zustimmung des Bundesrates (1997): Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung). AbwV, vom 17.06.2004. Fundstelle: BGBl. I S. 1108, 2625.

Choubert, J.-M.; Pomies, M.; Martin Ruel, S.; Coquery, M. (2011): Influent concentrations and removal performances of metals through municipal wastewater treatment processes. In: *Water Science & Technology* 63 (9), S. 1967.

Clara, M.; Denner, M.; Gans, O.; Scharf, S.; Windhofer, G.; Zessner, M. (2009): Emissionen organischer und anorganischer Stoffe aus kommunalen Kläranlagen. Wien: Umweltbundesamt GmbH (Report / Umweltbundesamt, REP-0247).

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Clara, M.; Strenn, B.; Gans, O.; Martinez, E.; Kreuzinger, N.; Kroiss, H. (2005): Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. In: *Water Research* 39 (19), S. 4797–4807.

Clara, M.; Windhofer, G.; Weilgony, P.; Gans, O.; Denner, M.; Chovanec, A.; Zessner, M. (2012): Identification of relevant micropollutants in Austrian municipal wastewater and their behaviour during wastewater treatment. In: *Chemosphere* 87 (11), S. 1265–1272.

Erftverband (2013): Datensatz zur Stoffkonzentrationen im Zulauf von einem Retentionsbodenfilter und einem Regenrückhaltebecken sowie Zu- und Ablaufkonzentrationen von vier Kläranlagen im Einzugsgebiet der Swist. Unter Mitarbeit von Andrea Brunsch,

Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union: Richtlinie 2008/56/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 17. Juni 2008 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Meeresumwelt (Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie). In: *Amtsblatt der Europäischen Union* L164 (51), S. 19–40.

Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union (2013): Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik. In: *Amtsblatt der Europäischen Union* (L226).

European Parliament and the Council of the European Union (2008): Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council. Directive on EQS in the field of water policy.

Fahlenkamp, H.; Nöthe, T.; Hannich, C. B.; Sonntag, C. von; Golloch, A.; Sein, M. (2006): Einsatz und Wirkungsweise oxidativer Verfahren zur Nachbehandlung von Abwasser aus kommunalen Kläranlagen Teil 2b und 3. Abschlussbericht, 2006.

Frischmuth, J.; Hennig, S.; Karbaum, C.; Steinert, A. (2012): Untersuchungen zur Elimination bestimmter gefährlicher Stoffe in kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen. Dresden, 2012. Online verfügbar unter http://www.umwelt.sachsen.de/umwelt/wasser/download/120830_Schlussbericht_lfulg_spurenstoffe__endfassung.pdf, zuletzt geprüft am 18.01.2013.

Gasperi, J.; Garnaud, S.; Rocher, V.; Moilleron, R. (2008): Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. In: *Science of The Total Environment* 407 (1), S. 263–272.

Gasperi, J.; Moilleron, R. (2010): Data on stormwater and wastewater pollution, 2010. per Email an Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Wasser und Gewässerentwicklung, Bereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft, z.Hd. Snezhina Dimitrova. Excel-Sheet.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Glas, M.; Leineweber, U. (2007): Darstellung von Maßnahmen zur Verminderung von Stoffeinträgen aus Abwasseranlagen – EU-WRRL -. Stuttgart, 2007.

Götz, C.; Hollender, J.; Kase, R. (2010): Mikroverunreinigungen. Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. Studie im Auftrag des BAFU. Dübendorf, 2010. Online verfügbar unter http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/doc/Bericht_Beurteilungskonzept.pdf.

Grünebaum, T. (2011): Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen. Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren. Schlussbericht Phase 1. Düsseldorf: Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.

Herbst, H.; Hilbig, R. (2012): Einbindung einer Anlage zur Spurenstoffelimination mittels Aktivkohle in die Abwasserfiltration der Kläranlage Neuss Ost. Machbarkeitsstudie. Köln, 2012. Online verfügbar unter http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/Abschlussbericht_Machbarkeit.pdf, zuletzt geprüft am 18.01.2013.

Hutter, U. (2009): Metallbestimmung im gereinigten Kläranlagenabwasser. St. Gallen, 2009.

Kuch, B.; Körner, W.; Hagemaijer, H. (2001): Monitoring von bromierten Flammenschutzmitteln in Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen in Baden-Württemberg. Abschlussbericht FZKA-BWPLUS, 2001. Online verfügbar unter <http://www.fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/40087/BWB99011SBer.pdf?command=downloadContent&filename=BWB99011SBer.pdf&>.

Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie, Sachsen (LfULG) (2010): Gefährliche Stoffe in Kläranlagen. Untersuchungen zu Vorkommen, Quellen und Eliminationsmöglichkeiten bestimmter gefährlicher Stoffe in kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen in Sachsen, 2010.

Loos, R.; Carvalho, R.; Comero, S.; António, D. C.; Ghiani, M.; Lettieri, T. et al. (2012): EU Wide Monitoring Survey on Waste Water Treatment Plant Effluents, 2012. Online verfügbar unter <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/11111111/26927/1/lb-na-25563-en.pdf.pdf>, zuletzt geprüft am 16.12.2013.

Mikkelsen, P. S.; Lützhøft, H.-C. H.; Eriksson, E.; Ledin, A.; Donner, E.; Scholes, L. et al. (2008): Source Control Options for Reducing Emission of Priority Pollutants from Urban Areas. 11th International Conference on Urban Drainage. Edinburgh, Scotland, UK. Online verfügbar unter <https://eprints.mdx.ac.uk/6014/1/215.pdf>.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

MUNLV NRW (2003): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen Teil 1. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, 2003.

Nöthe, T.; Fahlenkamp, H.; Sonntag, C. von; Golloch, A.; Ries, T.; Hannich, C. B. (2005): Einsatz und Wirkungsweise oxidativer Verfahren zur Nachbehandlung von Abwasser aus kommunalen Kläranlagen, Teil 2a. Versuche zur Elimination relevanter Spurenschadstoffe. Abschlussbericht, 2005.

Pinnekamp, J.; Merkel, W.; Tacke, D.; Herbst, H.; Köster, S.; Beier, S. et al. (2008): Senkung des Anteils organischer Spurenstoffe in der Ruhr durch zusätzliche Behandlungsstufen auf kommunalen Kläranlagen - Güte- und Kostenbetrachtungen. Abschlussbericht. Aachen und Mülheim an der Ruhr, 2008.

Ruel, M.; Esperanza, M.; Choubert, J.-M.; Valor, I.; Budzinski, H.; Coquery, M. (2010a): On-site evaluation of the efficiency of conventional and advanced secondary processes for the removal of 60 organic micropollutants. In: *Water Science & Technology* 62 (12), S. 2970. Online verfügbar unter <http://www.iwaponline.com/wst/06212/wst062122970.htm>.

Ruel, M.; Choubert, J.-M.; Esperanza, M.; Miège, C.; Madrigal, P.; Budzinski, H. et al. (2011): On-site evaluation of the removal of 100 micro-pollutants through advanced wastewater treatment processes for reuse applications. In: *Water Science & Technology* 63 (11), S. 2486. Online verfügbar unter <http://www.iwaponline.com/wst/06311/wst063112486.htm>.

Ruel, S. M.; Esperanza, M.; Choubert, J.-M.; Valor, I.; Budzinski, H.; Coquery, M. (2010b): On-site evaluation of the efficiency of conventional and advanced secondary processes for the removal of 60 organic micropollutants. In: *Water Science & Technology* 62 (12), S. 2970.

Ruel, S.; Ginestet, P.; Choubert, J.-M.; Coquery, M. (2008): Semi-quantitative analysis of a specific database on priority and emerging substances in wastewater and sludge. In: *Water Science & Technology* 57 (12), S. 1935. Online verfügbar unter <http://www.iwaponline.com/wst/05712/wst057121935.htm>.

Statistisches Bundesamt (StaBu) (2013): Öffentliche Wasserversorgung und öffentliche Abwasserentsorgung. Öffentliche Abwasserbehandlung und -entsorgung. Fachserie 19. Wiesbaden, 2013. Online verfügbar unter

https://www.destatis.de/DE/Publikationen/Thematisch/UmweltstatistischeErhebungen/Wasserwirtschaft/AbwasserOeffentlich2190212109004.pdf?__blob=publicationFile, zuletzt geprüft am 24.07.2014.

Triebskorn, R. (2012): Modellstudie zur Effizienz der Reduktion der Gehalte an anthropogenen Spurenstoffen durch Aktivkohle in Kläranlagen: Monitoring vor Inbetriebnahme der Adsorptionsstufe auf der Kläranlage Langweise. "SchussenAktiv", 2012. Online verfügbar unter

<http://schussenaktivplus.de/sites/default/files/SchussenAktivAbschlu%C3%9Fbericht%2016.12.pdf>, zuletzt geprüft am 26.09.2013.

10 Anhang

Anhang 1: Liste der untersuchten Parameter mit CAS-Nummern

Parameter	CAS-Nummer	Parameter	CAS-Nummer
Cadmium	7440-43-9	Fluoren	86-73-7
Quecksilber	7439-97-6	Phenanthren	85-01-8
Nickel	7440-02-0	Anthracen	120-12-7
Blei	7439-92-1	Fluoranthren	206-44-0
BDE-28	41318-75-6	Pyren	129-00-0
BDE-47	5436-43-1	Benzo[a]anthracen	56-55-3
BDE-99	60348-60-9	Chrysen	218-01-9
BDE-100	189084-64-8	Benzo[b]fluoranthren	207-08-2
BDE-153	68631-49-2	Benzo[k]fluoranthren	207-08-9
BDE-154	207122-15-4	Benzo[a]pyren	205-99-2
DEHP	117-81-7	Indeno[1,2,3-cd]pyren	193-39-5
Hexachlorbutadien	87-68-3	Dibenz[a,h]anthracen	53-70-3
Hexachlorbenzol	118-74-1	Benzo[g,h,i]perylen	191-24-2
α -Hexachlorcyclohexan	319-84-6	Atrazin	1912-24-9
β -Hexachlorcyclohexan	319-85-7	Diuron	330-54-1
γ -Hexachlorcyclohexan	58-89-9	Isoproturon	34123-59-6
δ -Hexachlorcyclohexan	319-86-8	tert-Octylphenol	140-66-9
Endosulfan Summe	115-29-7	4-iso-Nonylphenol	84852-15-3
Naphthalin	91-20-3	Pentachlorphenol	87-96-5
Acenaphthylen	208-96-8	Trichlormethan	67-66-3
Acenaphthen	83-32-9	Tributylzinn	688-73-3

Entwicklung eines Bilanzierungsinstrumentes für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Anhang 2: Begleitparameter

Tabelle A-2.1: Gemessene Begleitparameter im Zu- und Ablauf der Kläranlage H

Kampagne	Trockenwetter Zulauf				Trockenwetter Ablauf				Regenwetter Zulauf				Regenwetter Ablauf				
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	
Lf	[$\mu\text{S}/\text{cm}$]	1360	1460	1385	1473	1133	1210	1054	1270	860	678	728	682	970	902	850	714
AFS	[mg/L]	262	246	190	254	91	148	55	96	232	183	134	105	25	57	35	19
GV _{AFS}	[%]	55	64	70	87	6	4	67	52	62	52	89	92	0	7	74	85
Ks 4,3	[mmol/L]	7,40	7,52	7,70	7,70	3,18	3,04	3,18	3,22	4,72	3,44	3,78	3,68	3,96	2,74	2,86	2,70
CSB _{ges}	[mg/L]	456	419	559	538	31,4	23,8	48,1	29,44	342	254	438	197,2	22,2	27,4	30	23,0
CSB _{gel}	[mg/L]	206,8	182	203,6	185,6	23,1	20,3	19,5	27,9	96,8	78,8	99,6	76,0	16,9	25,6	20,4	18,7
NH4-N	[mg/L]	25,9	29,4	25,6	30,1	0,27	0,15	0,21	0,17	14,2	12,0	11,7	11,4	0,21	0,64	0,34	0,67
NO3-N	[mg/L]	0,50	0,13	0,24	0,26	6,12	6,91	6,50	8,66	1,17	0,59	1,20	1,10	5,75	5,23	4,67	4,87
N _{ges}	[mg/L]	37,7	35,6	32,8	44,2	<0,3	<0,2	<0,2	<0,2	8,46	17,1	5,16	15,8	<0,3	<0,2	<0,2	<0,2
P _{ges}	[mg/L]	6,15	7,18	5,78	8,99	0,35	0,12	0,22	0,31	3,96	3,28	3,56	3,22	0,44	0,32	0,33	0,43
PO4-P	[mg/L]	3,24	2,32	3,32	2,81	0,11	0,02	0,07	0,07	2,17	1,29	1,74	1,38	0,26	0,12	0,18	0,13
Fe _{ges}	[mg/L]	1,37	1,41	1,32	1,72	0,14	0,06	0,09	0,11	1,76	2,50	2,01	1,31	0,24	0,11	0,14	0,18
Zn _{ges}	[mg/L]	0,205	0,256	0,204	0,255	0,043	0,038	0,040	0,051	0,271	0,269	0,238	0,179	0,031	0,053	0,036	0,054
Zn _{gel}	[mg/L]	0,047	0,039	0,041	0,066	0,028	0,026	0,024	0,030	0,035	0,033	0,039	0,069	0,022	0,026	0,022	0,032

Tabelle A-2.2: Gemessene Begleitparameter im Zu- und Ablauf der Kläranlage M

Kampagne	Trockenwetter Zulauf				Trockenwetter Ablauf				Regenwetter Zulauf				Regenwetter Ablauf				
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	
Lf	[$\mu\text{S}/\text{cm}$]	905	964	1064	1044	820	802	781	917	681	572	539	497	671	508	533	379

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Kampagne		Trockenwetter				Trockenwetter				Regenwetter				Regenwetter			
		Zulauf				Ablauf				Zulauf				Ablauf			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
AFS	[mg/L]	236	265	290	277	65	89	44	25	151	456	236	222	55	13	15	4
GV _{AFS}	[%]	56	56	58	81	9	10	6	85	46	49	50	83	8	20	10	97
Ks 4,3	[mmol/L]	7,46	7,82	8,42	7,82	4,70	4,22	4,04	5,24	5,30	4,16	3,98	3,60	3,98	2,82	2,88	2,20
CSB _{ges}	[mg/L]	278	216	524	302	14,7	16,2	17,4	29,88	118	347	264	214	12,7	26	29,4	21,16
CSB _{gel}	[mg/L]	61,6	60,8	100,4	76,0	12,1	12,3	15,5	18,9	32,6	62,4	50	39,4	9,81	21,5	14,6	12,9
NH4-N	[mg/L]	18,8	22,7	30,9	28,0	2,25	1,06	0,70	5,37	7,84	16,0	12,6	11,7	1,57	0,97	1,91	1,85
NO3-N	[mg/L]	2,61	1,34	0,84	1,41	8,50	7,95	9,65	7,13	4,47	0,74	1,19	1,78	6,23	5,19	4,97	2,96
N _{ges}	[mg/L]	<0,3	26,3	46,8	37,5	<0,3	<0,2	<0,2	<0,2	<0,3	14,6	28,0	11,2	<0,3	<0,2	<0,2	<0,2
P _{ges}	[mg/L]	6,06	6,34	10,6	8,42	0,97	0,86	0,49	1,02	2,85	5,64	4,20	5,56	0,73	0,84	0,59	0,63
PO4-P	[mg/L]	2,11	1,88	2,67	1,21	0,57	0,54	0,36	0,61	0,97	1,57	1,49	1,07	0,41	0,64	0,51	0,42
Fe _{ges}	[mg/L]	2,06	1,74	2,59	7,01	0,09	0,04	0,08	0,09	1,54	3,04	2,65	3,07	0,10	0,10	0,07	0,06
Zn _{ges}	[mg/L]	0,194	0,151	0,262	0,274	0,032	0,045	0,044	0,071	0,126	0,303	0,250	0,254	0,029	0,021	0,034	0,030
Zn _{gel}	[mg/L]	0,014	0,011	0,015	0,028	0,009	0,013	0,014	0,017	0,011	0,016	0,015	0,028	0,008	0,010	0,015	0,019

Tabelle A-2.3: Gemessene Begleitparameter im Zu- und Ablauf der Kläranlage W

Kampagne		Trockenwetter				Trockenwetter				Regenwetter				Regenwetter			
		Zulauf				Ablauf				Zulauf				Ablauf			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Lf	[μS/cm]	1372	1571	1607	1618	1127	1236	1196	1283	962	-	860	831	1070	-	864	685
AFS	[mg/L]	481	454	417	429	61	136	76	75	303	-	288	255	38	-	38	22
GV _{AFS}	[%]	64	71	74	89	11	5	8	62	62	-	60	91	18	-	0	91
Ks 4,3	[mmol/L]	7,84	9,32	10,2	10,3	3,54	3,14	3,46	3,84	5,68	-	4,98	4,72	4,04	-	2,82	2,38
CSB _{ges}	[mg/L]	500	650	852	844	22,4	23,6	45,6	28,2	434	-	1148	370	21,7	-	52,6	24,84
CSB _{gel}	[mg/L]	178	210	232	237	17,6	21,2	20,8	23,6	119,6	-	130	100	16,6	-	20	15,4

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

	Kampagne	Trockenwetter Zulauf				Trockenwetter Ablauf				Regenwetter Zulauf				Regenwetter Ablauf			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
NH ₄ -N	[mg/L]	29,9	42,0	44,0	46,0	0,21	1,14	0,19	0,37	18,4	-	20,0	20,9	0,23	-	0,26	0,33
NO ₃ -N	[mg/L]	0,20	0,15	0,10	0,17	8,50	7,29	7,84	8,12	0,29	-	0,33	0,29	7,37	-	6,77	6,25
N _{ges}	[mg/L]	42,9	45,2	55,8	64,1	<0,3	<0,2	<0,2	<0,2	20,4	-	24,6	24,5	<0,3	-	<0,2	<0,2
P _{ges}	[mg/L]	8,75	9,67	10,1	11,7	0,57	0,42	0,54	0,58	5,43	-	5,70	5,25	0,76	-	0,74	0,73
PO ₄ -P	[mg/L]	4,27	2,80	6,02	4,60	0,31	0,21	0,32	0,26	2,81	-	3,13	2,06	0,41	-	0,34	0,28
Fe _{ges}	[mg/L]	1,90	1,64	2,80	5,24	0,09	0,03	0,09	0,07	2,24	-	3,44	2,04	0,19	-	0,14	0,28
Zn _{ges}	[mg/L]	0,310	0,375	0,363	0,357	0,036	0,030	0,032	0,043	0,382	-	0,436	0,337	0,040	-	0,032	0,056
Zn _{gel}	[mg/L]	0,031	0,024	0,039	0,067	0,015	0,015	0,016	0,022	0,052	-	0,055	0,103	0,017	-	0,012	0,023

Tabelle A-2.4: Gemessene Begleitparameter im Primär- und Faulschlamm der Kläranlagen H, M und W

	Kampagne	Trockenwetter-Primärschlamm				Regenwetter-Primärschlamm				Faulschlamm			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Kläranlage H													
TS	[%]	3,65	3,65	2,99	3,77	4,82	5,21	2,99	1,80	2,87	3,77	2,69	2,31
GV	[%]	60,74	70,13	68,75	70,58	59,90	61,66	66,19	66,43	48,09	48,25	49,16	50,29
P _{ges}	[mg/g]	7,72	10,39	12,89	11,83	7,66	5,67	12,19	8,08	31,34	28,41	32,82	32,65
Kläranlage M													
TS	[%]	5,66	6,01	7,16	3,59	4,67	7,34	6,82	7,09	3,52	9,37	3,43	2,92
GV	[%]	50,66	56,43	45,78	64,16	49,44	61,30	52,99	51,95	33,99	33,68	39,18	34,93
P _{ges}	[mg/g]	15,95	16,10	13,36	15,36	13,95	11,27	14,33	12,67	17,92	16,11	21,40	20,13
Kläranlage W													
TS	[%]	2,62	3,00	3,57	2,66	3,75	-	4,40	2,67	2,67	4,08	2,40	2,18
GV	[%]	74,03	81,62	66,90	76,07	65,45	-	71,80	72,31	48,01	50,60	50,80	50,53
P _{ges}	[mg/g]	10,06	9,09	9,17	9,52	7,53	-	7,19	9,34	28,08	28,24	35,29	31,04

Anhang 3: Probenahmeprotokolle

DBU-Vorhaben Organische Schadstoffe in Kläranlage

①

Herstellung der 7-Tagesmischproben

Kampagne 1, Juni 2013

Kläranlage M

Trockenwetter $\leq \emptyset$ TW-Zufluss: < 12000 m ³ /Tag		
Teilprobe	Datum *	Zuflussmenge in m ³ /Tag
1	18.06.2013	12074
2	19.06.2013	11030
3	20.06.2013	10777
4	21.06.2013	11433
5	24.06.2013	10396
6	27.06.2013	10555
7	29.06.2013	9286

Regenwetter $\geq 2 \times \emptyset$ TW-Zufluss: > 17000 m ³ /Tag		
Teilprobe	Datum *	Zuflussmenge in m ³ /Tag
1	03.06.2013	21448
2	04.06.2013	21924
3	08.06.2013	17625
4	26.06.2013	16773
5	30.06.2013	18023
6		
7		

Bioplan-Landeskulturgesellschaft
 Pfohlhofstr.20
 74889 Sinsheim-Steinsfurt
 Tel: +49 7261 5995
 Fax: +49 7261 61406
 e-mail: bioplan-lambert@t-online.de

* Entnahmedaten aus
 Probebuch

DBU-Vorhaben Organische Schadstoffe in Kläranlage

2

Herstellung der 7-Tagesmischproben

Kampagne 2. Juli 2013

Kläranlage *le*

Trockenwetter $\leq \emptyset$ TW-Zufluss: < 12000 m ³ /Tag		
Teilprobe	Datum *	Zuflussmenge in m ³ /Tag
1	05.07.2013	9350
2	07.07.2013	8317
3	09.07.2013	7871
4	10.07.2013	7833
5	12.07.2013	7373
6	16.07.2013	7015
7	17.07.2013	7053

Regenwetter $\geq 2 \times \emptyset$ TW-Zufluss: > 17000 m ³ /Tag		
Teilprobe	Datum *	Zuflussmenge in m ³ /Tag
1	28.07.2013	17477
2	29.07.2013	19228
3		
4		
5		
6		
7		

Bioplan-Landeskulturgesellschaft
 Pfohlhofstr.20
 74889 Sinsheim-Steinsfurt
 Tel: +49 7261 5995
 Fax: +49 7261 61406
 e-mail: bioplan-lambert@t-online.de

* Entnahmedaten aus
 Probennehmer

DBU-Vorhaben Organische Schadstoffe in Kläranlage

3

Herstellung der 7-Tagesmischproben

Kampagne 3, August 2013

Kläranlage M

Trockenwetter $\leq \emptyset$ TW-Zufluss: < 12000 m ³ /Tag		
Teilprobe	Datum *	Zuflussmenge in m ³ /Tag
1	31.07.2013	8317
2	01.08.2013	6379
3	02.08.2013	5771
4	03.08.2013	5794
5	05.08.2013	5480
6	08.08.2013	11341
7	11.08.2013	5530

Regenwetter $\geq 2 \times \emptyset$ TW-Zufluss: > 17000 m ³ /Tag		
Teilprobe	Datum *	Zuflussmenge in m ³ /Tag
1	06.08.2013	19900
2	07.08.2013	17084
3	13.08.2013	17510
4	14.08.2013	19500
5	25.08.2013	17500
6		
7		

Bioplan-Landeskulturgesellschaft
 Pfohlhofstr.20
 74889 Sinsheim-Steinsfurt
 Tel: +49 7261 5995
 Fax: +49 7261 61406
 e-mail: bioplan-lambert@t-online.de

* Entnahmedatum aus
 Probennehmer

DBU-Vorhaben Organische Schadstoffe in Kläranlage

④

Herstellung der 7-Tagesmischproben

Kampagne 4, September 2013

Kläranlage *lc*

Trockenwetter $\leq \emptyset$ TW-Zufluss: $< 12\ 000$ m ³ /Tag		
Teilprobe	Datum*	Zuflussmenge in m ³ /Tag
1	03.09.2013	5045
2	04.09.2013	4939
3	05.09.2013	5119
4	06.09.2013	5052
5	24.09.2013	7578
6	26.09.2013	6972
7	28.09.2013	6754

Regenwetter $\geq 2 \times \emptyset$ TW-Zufluss: > 15000 m ³ /Tag		
Teilprobe	Datum*	Zuflussmenge in m ³ /Tag
1	08.09.2013	18000
2	09.09.2013	19366
3	10.09.2013	17087
4	11.09.2013	12564
5	12.09.2013	17905
6	13.09.2013	22247
7	15.09.2013	22314

Bioplan-Landeskulturgesellschaft
 Pfohlhofstr.20
 74889 Sinsheim-Steinsfurt
 Tel: +49 7261 5995
 Fax: +49 7261 61406
 e-mail: bioplan-lambert@t-online.de

* Entnahmedatum aus
 Probebuch

DBU-Vorhaben Organische Schadstoffe in Kläranlage

5

Herstellung der 7-Tagesmischproben

Kampagne 1. Juni 2013

Kläranlage W

Trockenwetter $\leq \emptyset$ TW-Zufluss: < 25000 m ³ /Tag		
Teilprobe	Datum *	Zuflussmenge in m ³ /Tag
1	12.06.2013	35196
2	13.06.2013	29569
3	18.06.2013	28501
4	19.06.2013	28606
5	20.06.2013	27441
6	25.06.2013	37378
7	27.06.2013	23206

Regenwetter $\geq 2 \times \emptyset$ TW-Zufluss: > 35000 m ³ /Tag		
Teilprobe	Datum *	Zuflussmenge in m ³ /Tag
1	11.06.2013	55670
2	14.06.2013	51611
3	21.06.2013	51590
4	26.06.2013	40180
5	28.06.2013	43794
6	04.07.2013	58351
7		

Bioplan-Landeskulturgesellschaft
 Pfohlhofstr.20
 74889 Sinsheim-Steinsfurt
 Tel: +49 7261 5995
 Fax: +49 7261 61406
 e-mail: bioplan-lambert@t-online.de

* Entnommen dem
 Probennehmer

DBU-Vorhaben Organische Schadstoffe in Kläranlage

⑥

Herstellung der 7-Tagesmischproben

Kampagne 2, Juli 2013

Kläranlage W

Trockenwetter $\leq \emptyset$ TW-Zufluss: < 25000 m ³ /Tag		
Teilprobe	Datum*	Zuflussmenge in m ³ /Tag
1	09.07.2013	21247
2	10.07.2013	20934
3	12.07.2013	20113
4	16.07.2013	20328
5	17.07.2013	19898
6	18.07.2013	19403
7		

Regenwetter $\geq 2 \times \emptyset$ TW-Zufluss: > 35000 m ³ /Tag		
Teilprobe	Datum*	Zuflussmenge in m ³ /Tag
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		

Bioplan-Landeskulturgesellschaft
 Pfohlhofstr.20
 74889 Sinsheim-Steinsfurt
 Tel: +49 7261 5995
 Fax: +49 7261 61406
 e-mail: bioplan-lambert@t-online.de

* Entfuch med. d. t. u. m. a. u. s.
 Probenehmer

DBU-Vorhaben Organische Schadstoffe in Kläranlage

(7)

Herstellung der 7-Tagesmischproben

Kampagne 3, August 2013

Kläranlage W

Trockenwetter $\leq \emptyset$ TW-Zufluss: ≤ 25000 m ³ /Tag		
Teilprobe	Datum *	Zuflussmenge in m ³ /Tag
1	31.07.2013	18115
2	01.08.2013	18371
3	02.08.2013	19844
4	06.08.2013	18907
5	09.08.2013	19891
6	14.08.2013	18463
7	15.08.2013	17693

Regenwetter $\geq 2 \times \emptyset$ TW-Zufluss: > 35000 m ³ /Tag		
Teilprobe	Datum *	Zuflussmenge in m ³ /Tag
1	07.08.2013	44660
2	08.08.2013	50417
3	20.08.2013	36174
4	27.08.2013	48264
5		
6		
7		

Bioplan-Landeskulturgesellschaft
 Pfohlhofstr.20
 74889 Sinsheim-Steinsfurt
 Tel: +49 7261 5995
 Fax: +49 7261 61406
 e-mail: bioplan-lambert@t-online.de

* Entnahme der Proben
 Probe nehmen

DBU-Vorhaben Organische Schadstoffe in Kläranlage

8

Herstellung der 7-Tagesmischproben

Kampagne 4, September 2013

Kläranlage W

Trockenwetter $\leq \emptyset$ TW-Zufluss: < 25000 m ³ /Tag		
Teilprobe	Datum *	Zuflussmenge in m ³ /Tag
1	03.09.2013	18000
2	04.09.2013	18722
3	05.09.2013	17637
4	06.09.2013	18458
5	24.09.2013	21714
6	25.09.2013	21110
7	26.09.2013	24169

Regenwetter $\geq 2 \times \emptyset$ TW-Zufluss: > 35000 m ³ /Tag		
Teilprobe	Datum *	Zuflussmenge in m ³ /Tag
1	10.09.2013	37210
2	13.09.2013	41166
3	17.09.2013	50552
4	18.09.2013	37384
5	19.09.2013	60482
6		
7		

Bioplan-Landeskulturgesellschaft
 Pfohlhofstr.20
 74889 Sinsheim-Steinsfurt
 Tel: +49 7261 5995
 Fax: +49 7261 61406
 e-mail: bioplan-lambert@t-online.de

* Entnahmedatum aus
 Probennehmer

DBU-Vorhaben Organische Schadstoffe in Kläranlage

9

Herstellung der 7-Tagesmischproben

Kampagne 1, Juni 2013

Kläranlage H

Trockenwetter $\leq \emptyset$ TW-Zufluss: < 72000 m ³ /Tag		
Teilprobe	Datum *	Zuflussmenge in m ³ /Tag
1	05.06.2013	71700
2	06.06.2013	70500
3	11.06.2013	69600
4	12.06.2013	62000
5	17.06.2013	59500
6	18.06.2013	60900
7	20.06.2013	51100

Regenwetter $\geq 2 \times \emptyset$ TW-Zufluss: > 90000 m ³ /Tag		
Teilprobe	Datum *	Zuflussmenge in m ³ /Tag
1	10.06.2013	118300
2	29.06.2013	118900
3		
4		
5		
6		
7		

Bioplan-Landeskulturgesellschaft
 Pfohlhofstr.20
 74889 Sinsheim-Steinsfurt
 Tel: +49 7261 5995
 Fax: +49 7261 61406
 e-mail: bioplan-lambert@t-online.de

* Entnahmedaten aus
 Probe nehmen

DBU-Vorhaben Organische Schadstoffe in Kläranlage

10

Herstellung der 7-Tagesmischproben

Kampagne 2. Juli 2013

Kläranlage 4

Trockenwetter $\leq \emptyset$ TW-Zufluss: 272000 m ³ /Tag		
Teilprobe	Datum *	Zuflussmenge in m ³ /Tag
1	08.07.2013	61900
2	09.07.2013	62500
3	10.07.2013	62300
4	11.07.2013	60200
5	15.07.2013	50200
6	17.07.2013	52700
7	18.07.2013	50700

Regenwetter $\geq 2 \times \emptyset$ TW-Zufluss: > 90000 m ³ /Tag		
Teilprobe	Datum *	Zuflussmenge in m ³ /Tag
1	03.07.2013	107700
2	28.07.2013	130200
3	29.07.2013	206900
4		
5		
6		
7		

Bioplan-Landeskulturgesellschaft
 Pfohlhofstr.20
 74889 Sinsheim-Steinsfurt
 Tel: +49 7261 5995
 Fax: +49 7261 61406
 e-mail: bioplan-lambert@t-online.de

* Entnahmedatum aus
 Probenehmer

DBU-Vorhaben Organische Schadstoffe in Kläranlage

(11)

Herstellung der 7-Tagesmischproben

Kampagne 3, August 2013

Kläranlage H

Trockenwetter $\leq \emptyset$ TW-Zufluss: < 72000 m ³ /Tag		
Teilprobe	Datum *	Zuflussmenge in m ³ /Tag
1	01.08.2013	54800
2	12.08.2013	46300
3	14.08.2013	47700
4	15.08.2013	44100
5	18.08.2013	42500
6	20.08.2013	51000
7	21.08.2013	44400

Regenwetter $\geq 2 \times \emptyset$ TW-Zufluss: > 90000 m ³ /Tag		
Teilprobe	Datum *	Zuflussmenge in m ³ /Tag
1	06.08.2013	90000
2	07.08.2013	102500
3	08.08.2013	128000
4	13.08.2013	116500
5	19.08.2013	92100
6	25.08.2013	147800
7	26.08.2013	127900

Bioplan-Landeskulturgesellschaft
 Pfohlhofstr.20
 74889 Sinsheim-Steinsfurt
 Tel: +49 7261 5995
 Fax: +49 7261 61406
 e-mail: bioplan-lambert@t-online.de

* Entnahmedatum auf
 Probennehmer

DBU-Vorhaben Organische Schadstoffe in Kläranlage

12

Herstellung der 7-Tagesmischproben

Kampagne 4, September 2013

Kläranlage H

Trockenwetter $\leq \varnothing$ TW-Zufluss: < 72000 m ³ /Tag		
Teilprobe	Datum*	Zuflussmenge in m ³ /Tag
1	02.09.2013	41 300
2	03.09.2013	50 000
3	04.09.2013	51 200
4	05.09.2013	47 600
5	08.09.2013	66 300
6	23.09.2013	51 200
7	24.09.2013	49 900

Regenwetter $\geq 2 \times \varnothing$ TW-Zufluss: > 90000 m ³ /Tag		
Teilprobe	Datum*	Zuflussmenge in m ³ /Tag
1	09.09.2013	139 900
2	10.09.2013	80 400
3	12.09.2013	202 000
4	14.09.2013	94 300
5	15.09.2013	109 300
6	17.09.2013	120 000
7	18.09.2013	166 100

Bioplan-Landeskulturgesellschaft
 Pfohlhofstr.20
 74889 Sinsheim-Steinsfurt
 Tel: +49 7261 5995
 Fax: +49 7261 61406
 e-mail: bioplan-lambert@t-online.de

* Entnahmedatum
 Probennehmer

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Anhang 4: Liste der verwendeten Bestimmungsgrenzen

Probenart Kampagne	Zulauf				Ablauf				Klärschlamm			
	1 [µg/L]	2 [µg/L]	3 [µg/L]	4 [µg/L]	1 [µg/L]	2 [µg/L]	3 [µg/L]	4 [µg/L]	1 [µg/kg TS]	2 [µg/kg TS]	3 [µg/kg TS]	4 [µg/kg TS]
Cadmium	0,02	0,002	0,002	0,002	0,02	0,002	0,002	0,002	100	100	100	100
Quecksilber	0,015	0,002	0,001	0,001	0,015	0,002	0,001	0,001	100	100	100	100
Nickel	1	1	1	1	1	1	1	1	1000	1000	1000	1000
Blei	1	0,10	0,10	0,10	1	0,10	0,10	0,10	1000	1000	1000	1000
BDE-28	0,00013	-	-	-	0,00005	-	-	-	2,5	-	-	-
BDE-47	0,00013	-	-	-	0,00005	-	-	-	2,5	-	-	-
BDE-99	0,00013	-	-	-	0,00005	-	-	-	2,5	-	-	-
BDE-100	0,00013	-	-	-	0,00005	-	-	-	2,5	-	-	-
BDE-153	0,00013	-	-	-	0,00005	-	-	-	2,5	-	-	-
BDE-154	0,00013	-	-	-	0,00005	-	-	-	2,5	-	-	-
DEHP	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	50	50	50	50
Hexachlorbutadien	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125	0,005	0,005	0,005	0,005	50	50	50	50
Hexachlorbenzol	0,005	0,005	0,005	0,005	0,002	0,002	0,002	0,002	50	50	50	50
α-Hexachlorcyclohexan	0,0125	0,005	0,005	0,005	0,005	0,002	0,002	0,002	50	50	50	50
β-Hexachlorcyclohexan	0,0125	0,005	0,005	0,005	0,005	0,002	0,002	0,002	50	50	50	50
γ-Hexachlorcyclohexan	0,0125	0,005	0,005	0,005	0,005	0,002	0,002	0,002	50	50	50	50
δ-Hexachlorcyclohexan	0,0125	0,005	0,005	0,005	0,005	0,002	0,002	0,002	50	50	50	50
Endosulfan Summe	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,001	0,001	0,001	0,001	50	50	50	50
Naphthalin	-	0,025	0,025	0,025	-	0,01	0,01	0,01	-	200	200	200
Acenaphthylen	-	0,0025	0,0025	0,0025	-	0,001	0,001	0,001	-	50	50	50
Acenaphthen	-	0,0025	0,0025	0,0025	-	0,001	0,001	0,001	-	50	50	50
Fluoren	-	0,0025	0,0025	0,0025	-	0,001	0,001	0,001	-	50	50	50

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Probenart Kampagne	Zulauf				Ablauf				Klärschlamm			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]
Phenanthren	0,0125	0,0025	0,0025	0,0025	0,005	0,001	0,001	0,001	50	50	50	50
Anthracen	0,0125	0,0025	0,0025	0,0025	0,005	0,001	0,001	0,001	50	50	50	50
Fluoranthren	0,0125	0,0025	0,0025	0,0025	0,005	0,001	0,001	0,001	50	50	50	50
Pyren	0,0125	0,0025	0,0025	0,0025	0,005	0,001	0,001	0,001	50	50	50	50
Benz[a]anthracen	-	0,0025	0,0025	0,0025	-	0,001	0,001	0,001	-	50	50	50
Chrysen	-	0,0025	0,0025	0,0025	-	0,001	0,001	0,001	-	50	50	50
Benzo[b]fluoranthren	0,0125	0,0025	0,0025	0,0025	0,005	0,001	0,001	0,001	50	50	50	50
Benzo[k]fluoranthren	0,0125	0,0025	0,0025	0,0025	0,005	0,001	0,001	0,001	50	50	50	50
Benzo[a]pyren	0,0125	0,0025	0,0025	0,0025	0,005	0,001	0,001	0,001	50	50	50	50
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,00125	0,00125	0,00125	0,00125	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	50	50	50	50
Dibenz[a,h]anthracen	-	0,0025	0,0025	0,0025	-	0,001	0,001	0,001	-	50	50	50
Benzo[g,h,i]perylen	0,00125	0,00125	0,00125	0,00125	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	50	50	50	50
Atrazin	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	4	4	4	4
Diuron	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	4	4	4	4
Isoproturon	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	4	4	4	4
tert-Octylphenol	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	50	50	50	50
4-iso-Nonylphenol	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	100	100	100	100
Pentachlorphenol	0,10	-	-	-	0,10	-	-	-	100	-	-	-
Trichlormethan	0,1	0,1	-	-	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-
Tributylzinn	-	-	-	-	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	1	1	1	1

Anhang 5: Auswertung der Begleitparameter

Kohlenstoffabbau

Die Reihung der Primärschlamm-Glühverluste wird durch die CSB_{ges} -Zulaufgehalte bestätigt (Tabelle A-5.2). Auch die gelösten CSB-Zulaufgehalte entsprechen dieser Reihung ($W > H > M$, Tabelle A-5.2). Die bei gelöstem und partikulärem CSB ermittelte Gehaltsabnahme des Kläranlagenzulaufes ($W > H > M$) gilt für Trocken- und Regenwetter. Die CSB-Messungen bestätigen die GV-Messungen der Primärschlämme, sowohl bei Trocken- wie bei Regenwetter wird die organische Belastung aller 3 Kläranlagen durch das Schmutzwasser des Trockenwetterabflusses bestimmt. Die CSB-Gehaltsabsenkung im Kläranlagenzulauf bei Regenwetter findet insbesondere bei der gelösten Fraktion statt (Tabelle A-5.1).

Tabelle A-5.1: Prozentuale Veränderung der CSB-Belastung der Kläranlagen bei Regenwetterzufluss

	Abnahme auf (in %)		
	CSB_{gel}	CSB_{part}	CSB_{ges}
Kläranlage M	62	75	71
Kläranlage W	54	108	91
Kläranlage H	45	71	61

Bei der Kläranlage W konnte keine Absenkung des partikulären CSB bei Regenwetter festgestellt werden. Die verdünnende Wirkung bei Regenwetter ist für den partikulären CSB nur bei Kläranlage M und H vorhanden. Trotz der höheren CSB-Zulaufkonzentrationen bei der Kläranlage W (Tabelle A-5.2) liegen die Ablaufgehalte auf dem vergleichenden Niveau der anderen beiden Kläranlagen. Der Kohlenstoffabbau ist bei allen 3 Kläranlagen hoch. Bei Regenwetter gibt es nur geringe Wirkungsgradeinbußen. Diese sind nicht durch Biomasseaustrag bedingt, sondern primär durch die geringe Zulaufkonzentration bedingt.

Tabelle A-5.2: CSB-Konzentration, Mittelwert Juni – September 2013

	Trockenwetter			Regenwetter		
	Zulauf	Ablauf	Differenz	Zulauf	Ablauf	Differenz
CSB_{gel} in mg/L						
Kläranlage M	74,7	14,7	60,0	46,1	14,7	31,4
Kläranlage W	214	20,8	193	116	17,3	98,7
Kläranlage H	194	22,7	171	87,8	20,4	67,7
Mittelwert	161	19,4	142	83,3	17,5	65,8
CSB_{ges} in mg/L						
Kläranlage M	330	19,5	310	236	22,3	214
Kläranlage W	711	29,9	681	651	33,0	618
Kläranlage H	493	33,2	460	301	25,6	275
Mittelwert	511	27,5	483	396	27,0	369

NH₄-Elimination

Die Reihung der NH₄-N-Zulaufkonzentrationen entspricht der des Glühverlustes der Primärschlämme bzw. der des CSB (Abschnitt 3.3.4, W > H > M). Im Vergleich zum CSB_{ges} ist der Konzentrationsabfall des NH₄-N bei Regenwetter jedoch größer (Tabelle A-5.3).

Tabelle A-5.3: Prozentuale Abnahme des NH₄-N Zuflusses bei Regenwetter

	Abnahme auf (in %)
Kläranlage M	48
Kläranlage W	49
Kläranlage H	44

Diese weitgehend einheitliche Abnahme bei den 3 Kläranlagen (auf 44 – 49 %) entspricht fast dem rechnerischen Verdünnungsverhältnis. Verwendet man den Mittelwert der 3 Kläranlagen, ergibt sich eine NH₄-N-Gehaltssenkung bei Regenwetter auf 47 %. Unterstellt man, im Regenabfluss wäre kein NH₄-N enthalten, müsste bei einem RW/TW-Verhältnis von 2,27 eine NH₄-N-Abnahme bei Regenwetter auf 44 % auftreten.

Die Abschätzung bestätigt die in der Regel geringe NH₄-N-Konzentration des Regenabflusses. Bei einer durchschnittlichen Zulaufkonzentration bei Trockenwetter von 31,1 mg NH₄-N/L und einem rechnerischen Regenabflussanteil von 3 % (47-44 = 3) lässt sich eine NH₄-N-Konzentration des Regenabflusses von 0,93 mg NH₄-N/L ermitteln. Dies entspricht den mittleren NH₄-N-Konzentrationen, wie sie bei mehreren Untersuchungen von städtischen Regenabflüssen ermittelt wurden. Im Mittel der 3 Kläranlagen kann davon ausgegangen werden, dass bei Regenwetter keine relevante Mobilisierung von NH₄-N aus Kanalsedimenten stattgefunden hat.

Die NH₄-N-Elimination ist bei allen 3 Kläranlagen hoch. Auffällig ist, dass die Kläranlage W mit den höchsten NH₄-N-Zulaufkonzentrationen bei Trocken- und Regenwetter keinen relevanten Wirkungsgradabfall bei Regenwetter aufweist (TW: 98,8 %, RW: 98,5 %) (Tabelle A-5.4).

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle A-5.4: NH₄-N und NO₃-N-Konzentration, Ø Juni – September 2013

	Trockenwetter			Regenwetter		
	Zulauf	Ablauf	Differenz	Zulauf	Ablauf	Differenz
NH₄-N in mg/L						
Kläranlage M	25,1	2,34	22,8	12,0	1,57	10,4
Kläranlage W	40,5	0,48	40,0	19,8	0,27	19,5
Kläranlage H	27,7	0,20	27,5	12,3	0,46	11,8
Mittelwert	31,1	1,01	30,1	14,7	0,77	13,9
NO₃-N in mg/L						
Kläranlage M	1,55	8,31	6,76	2,04	4,84	2,80
Kläranlage W	0,15	7,94	7,79	0,30	6,80	6,50
Kläranlage H	0,28	7,05	6,77	1,01	5,13	4,12
Mittelwert	0,66	7,77	7,11	1,12	5,59	4,47

Die Säurekapazität (K_{S4,3}-Werte) kann, wie NH₄-N genutzt werden, um den Regenwettereinfluss auf Kläranlagen zu beschreiben. Es ist zu erwarten, dass sie bei Regenwetterzufluss messbar sinkt. Bei der Kläranlage M und W sinkt der K_{S4,3} bei Regen um 54 % und bei H um 51 %.

Im Mittel der 3 Kläranlagen wäre bei reiner Verdünnung durch den Regenabfluss (RW / TW-Verhältnis = 2,27) eine Konzentrationsabnahme auf 44 % zu erwarten. Gemessen wurde eine K_{S4,3}-Abnahme (Ø 3 Kläranlagen) auf 53 %. Die Differenz zwischen dem mittleren Analysenwert und der hydraulischen Verdünnung beträgt 9,5 % (53 - 44 = 9). Diese 9 % entsprechen einer rechnerischen K_{S4,3} Konzentration im Regenwasser von 0,75 mmol K_{S4,3}/L., der, wie beim NH₄-N schon angeführt, vollumfänglich den Erfahrungswerten entspricht.

Trotz der Abnahme der K_{S4,3}-Werte bei Regenwetter kam es aufgrund der hohen Trockenwetterausgangsgelalte (im Mittel 8,29 mmol K_{S4,3}/L) zu keiner Hemmung der Nitrifikation, obwohl der spezifische Basenverbrauch bei Regenwetter deutlich höher lag (Tabelle A-5.5).

Tabelle A-5.5: K_{S4,3}-Werte in mmol/L, Ø Juni – September 2013

	Trockenwetter			Regenwetter		
	Zulauf	Ablauf	Differenz	Zulauf	Ablauf	Differenz
Kläranlage M	7,88	4,55	3,33	4,26	2,97	1,29
Kläranlage W	9,41	3,49	5,92	5,13	3,08	2,05
Kläranlage H	7,58	3,15	4,43	3,90	3,06	0,84
Mittelwert	8,29	3,73	4,56	4,43	3,04	1,39

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle A-5.6: NH₄-N-Elimination und K_{S4,3}-Verbrauch, Ø Juni – September 2013

	Trockenwetter			Regenwetter		
	Δ K _{S4,3} [mmol/L]	Δ NH _{4-n} [mg/L]	Δ K _{S4,3} / Δ NH _{4-N}	Δ K _{S4,3} [mmol/L]	Δ NH _{4-n} [mg/L]	Δ K _{S4,3} / Δ NH _{4-N}
Kläranlage M	3,33	22,8	0,15	4,26	10,4	0,41
Kläranlage W	5,92	40,0	0,15	5,13	19,5	0,26
Kläranlage H	4,43	27,5	0,16	3,90	11,8	0,33
Mittelwert	4,56	30,1	0,15	4,43	13,9	0,33

Δ K_{S4,3}= Zulauf - Ablauf

Δ NH_{4-N}= Zulauf - Ablauf

P-Elimination

Die P-Elimination erfolgt neben der biologischen Inkorporierung in den Klärschlamm durch Fällung. Auch bei Regenwetter ist die P-Elimination hoch. Im Vergleich zum CSB_{ges} kann im Mittel der 3 Kläranlagen ein stärkerer Wirkungsgradabfall bei Regenwetter festgestellt werden. Während die CSB-Elimination nur um 2 % abnimmt, geht die P-Elimination bei Mischwasserzufluss um nahezu 7 % zurück.

Diese starke Abnahme beim P_{ges} bei Regenwetter ist nicht primär auf die höhere Nachklärbeckendurchströmung, sondern auf die unterschiedliche Abnahme der Zulaufkonzentration bei Regenwetter zurückzuführen. Die CSB_{ges}-Zulaufkonzentration fällt bei Regenwetter auf nur 74 % ab, hingegen beim P_{ges} auf 54 %.

Die starke P-Abnahme (auf 54 %) im Kläranlagenzulauf bei Regenwetter zeigt sich in geringerem Umfang auch bei den Primärschlämmen (auf 83 %, Tabelle A-5.7).

Tabelle A-5.7: Phosphorkonzentrationen, Ø Juni – September 2013

	Trockenwetter			Regenwetter		
	Zulauf	Ablauf	Differenz	Zulauf	Ablauf	Differenz
PO₄-P in mg/L						
Kläranlage M	1,97	0,52	1,45	1,27	0,49	0,78
Kläranlage W	4,42	0,27	4,15	2,67	0,34	2,33
Kläranlage H	2,92	0,07	2,85	1,64	0,17	1,47
Mittelwert	3,10	0,29	2,81	1,86	0,33	1,53
P_{ges} in mg/L						
Kläranlage M	7,85	0,83	7,02	4,56	0,70	3,86
Kläranlage W	10,0	0,53	9,47	5,46	0,74	4,72
Kläranlage H	7,02	0,25	6,77	3,50	0,38	3,12
Mittelwert	8,29	0,54	7,75	4,51	0,61	3,90

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle A-5.8: P_{ges} -Gehalte der Klärschlämme in g/kg, Ø Juni – September 2013

	PS_{TW}	PS_{RW}	FS
Kläranlage M	15,2	13,0	18,9
Kläranlage W	9,46	8,02	30,7
Kläranlage H	10,7	8,40	31,3
Mittelwert	11,8	9,81	27,0

PS_{TW} : Primärschlamm bei Trockenwetter

PS_{RW} : Primärschlamm bei Regenwetter

FS: Faulschlamm

Zink- und Eisen-Elimination

Wie schon bei den Parametern CSB und NH_4-N angeführt, ist auch bei Zink die Zulaufkonzentration bei der Kläranlage W am höchsten ($Zn_{ges} = 468 \mu\text{g/L}$, Tabelle A-5.9). Die Phasenverteilung von Zink ist bei allen 3 Kläranlagenzulaufen stark partikeldominiert und schwank zwischen 92 % in M und W und 80 % in H.

Ob diese hohe Partikeldominanz durch die Gefrierkonservierung beeinflusst ist, kann nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden (Kapitel 3.4.5). Auffällig ist der besonders geringe gelöste Zinkgehalt von $17 \mu\text{g/L}$ beim Kläranlagenzulauf M (Tabelle A-5.9). Die gelösten Zinkgehalte der Kläranlagenzuflüsse sinken bei Regenwetter nicht ab (Tabelle A-5.9).

Beim Zn_{ges} findet in allen 3 Kläranlagen eine geringe Abnahme bei Regenwetter auf 93 % statt. Dieser Befund zeigt, dass, der Regenabfluss Unterschied im zum NH_4-N , eine bedeutende Zink-Quelle ist. Die Zink-Elimination ist für die gelöste Phase gering (TW: 46 %, Ø RW: 59 %) hingegen bei der partikulären Phase erwartungsgemäß sehr hoch (TW: 91 %, Ø RW: 92 %).

Tabelle A-5.9: Zink-Konzentration, Ø Juni – September 2013

	Trockenwetter			Regenwetter		
	Zulauf	Ablauf	Differenz	Zulauf	Ablauf	Differenz ²⁾
Zn_{gel} in $\mu\text{g/L}$						
Kläranlage M	17	13	4	17	13	4
Kläranlage W	40	17	23	70	17	53
Kläranlage H	48	27	21	44	25	19
Mittelwert	35	19	16	44	18	26
Zn_{ges} in $\mu\text{g/L}$						
Kläranlage M	220	48	172	233	28	205
Kläranlage W	468	35	433	385	43	342
Kläranlage H	230	43	187	239	43	196
Mittelwert	306	42	264	286	38	248

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Da die Kläranlagenabläufe strikt aerob sind, kann das Eisen als sensibler Indikator für den Abscheidegrad von organischen, abwasserbürtigen Feinpartikeln verwendet werden.

Die Abnahme der Kläranlagenzulaufkonzentration bei Regenwetter auf 91 % ($\bar{\varnothing}$ 3 Kläranlagen) ist ähnlich gering wie bei Zink (auf 93 %). Diese geringe Abnahme zeigt wie beim Zink, dass der Regenabfluss der Siedlungsflächen eine bedeutende Eisenquelle ist.

Die Eisen-Elimination der Kläranlagen ist sehr hoch ($\bar{\varnothing}$ TW: 96,9 %, $\bar{\varnothing}$ RW: 93,6 %). Der geringe Wirkungsgradabfall im Regenwetterfall hat bei den 3 Anlagen unterschiedliche Ursachen. Bei M ist diese Abnahme auf die geringere Zulaufkonzentration und bei W und H vermutlich auf eine geringfügig geringe Feinpartikelabtrennung des Nachklärbeckens zurückzuführen.

Anhand der Eisengehalte ist zu ersehen, dass die untersuchten Kläranlagen eine sehr hohe Feinpartikelabscheidung während des 4-monatigen Untersuchungszeitraumes aufgewiesen haben.

Tabelle A-5.10: Fe_{ges}-Wirkungsgrade, $\bar{\varnothing}$ Juni – September 2013

	Trockenwetter			Regenwetter		
	Zulauf [mg/L]	Ablauf [mg/L]	η [%]	Zulauf [mg/L]	Ablauf [mg/L]	η [%]
Kläranlage M	3,35	0,07	97,9	2,57	0,08	96,9
Kläranlage W	2,89	0,07	97,6	2,57	0,20	92,2
Kläranlage H	1,45	0,10	93,1	1,89	0,17	91,0
Mittelwert	2,56	0,08	96,9	2,34	0,15	93,6

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Anhang 6: Tageszuflüsse der Kläranlagen

Kläranlage M				Kläranlage W				Kläranlage H			
TW < 12000 m³/d		RW > 17.000 m³/d		TW < 25.000 m³/d		RW > 35.000 m³/d		TW		RW	
Datum	Q _{zu} m³/d	Datum	Q _{zu} m³/d	Datum	Q _{zu} m³/d	Datum	Q _{zu} m³/d	Datum	Q _{zu} m³/d	Datum	Q _{zu} m³/d
Juni											
18.06.2013	12.074	03.06.2013	21.448	11.-12.06.2013	35.196	10.-11.06.2013	55.670	05.06.2013	71.700	10.06.2013	118.300
19.06.2013	11.030	04.06.2013	21.994	12.-13.06.2013	29.569	13.-14.06.2013	51.611	06.06.2013	70.500	29.06.2013	118.900
20.06.2013	10.777	08.06.2013	17.625	17.-18.06.2013	28.501	20.-21.06.2013	51.590	11.06.2013	69.600		
21.06.2013	11.433	25.06.2013	16.773	18.-19.06.2013	28.606	25.-26.06.2013	40.180	12.06.2013	62.000	-	-
23.-24.06.2013	10.396	29.-30.06.13	18.023	19.-20.06.2013	27.441	27.-28.06.2013	43.794	17.06.2013	59.500	-	-
27-28..06.2013	10.555	-	-	24.-25.06.2013	37.378	03.-04.07.2013	58.351	18.06.2013	60.900	-	-
28.06.2013	9.286	-	-	26.-27.06.2013	23.206	-	-	20.06.2013	51.100	-	-
Juli											
05.07.2013	9.350	28.07.2013	11.477	08.-09.07.2013	21.247	-	-	08.07.2013	61.900	03.07.2013	107.700
07.07.2013	8.317	29.-30.07.2013	19.228	09.-10.07.2013	20.934	-	-	09.07.2013	62.500	28.07.2013	130.200
09.07.2013	7.871	-	-	11.-12.07.2013	20.113	-	-	10.07.2013	62.300	29.07.2013	206.900
10.07.2013	7.833	-	-	15.-16.07.2013	20.328	-	-	11.07.2013	60.200	-	-
12.07.2013	7.373	-	-	16.-17.07.2013	19.898	-	-	15.07.2013	50.200	-	-
16.07.2013	7.015	-	-	17.-18.07.2013	19.403	-	-	17.07.2013	52.700	-	-
17.07.2013	7.053	-	-	-	-	-	-	18.07.2013	50.700	-	-
August											
31.07.2013	8.317	06.08.2013	19.900	30.-31.07.2013	18.115	06.-07.08.2013	44.660	01.08.2013	54.800	06.08.2013	90.000
01.08.2013	6.379	07.08.2013	17.084	31.07-01.08.2013	18.371	07.-08.08.2013	50.417	12.08.2013	46.300	07.08.2013	102.500
02.08.2013	5.771	13.08.2013	17.520	01.-02.08.2013	19.844	19.-20.08.2013	36.174	14.08.2013	47.700	08.08.2013	128.000
03.08.2013	5.794	14.08.2013	19.500	05.06.08.2013	18.907	26.-27.08.2013	48.264	15.08.2013	44.100	13.08.2013	116.500
05.08.2013	5.480	25.08.2013	17.500	08.-09.08.2013	19.891	-	-	18.08.2013	42.500	19.08.2013	92.100
08.08.2013	11.341	-	-	13.-14.08.2013	18.463	-	-	20.08.2013	51.000	25.08.2013	147.800
11.08.2013	5.530	-	-	14.-15.08.2013	17.693	-	-	21.08.2013	44.400	26.08.2013	127.900
September											

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Klieranlage M				Klieranlage W				Klieranlage H			
TW < 12000 m ³ /d		RW > 17.000 m ³ /d		TW < 25.000 m ³ /d		RW > 35.000 m ³ /d		TW		RW	
Datum	Q _{zu} m ³ /d	Datum	Q _{zu} m ³ /d	Datum	Q _{zu} m ³ /d	Datum	Q _{zu} m ³ /d	Datum	Q _{zu} m ³ /d	Datum	Q _{zu} m ³ /d
02.-03.09.2013	5.045	08.09.2013	18.000	02.-03.09.2013	18.000	09.-10.09.2013	37.210	02.09.2013	41.300	09.09.2013	139.900
03.-04.09.2013	4.939	09.09.2013	19.366	03.-04.09.2013	18.722	12.-13.09.2013	41.166	03.09.2013	50.000	10.09.2013	80.400
04.-05.09.2013	5.119	10.09.2013	17.087	04.-05.09.2013	17.637	16.-17.09.2013	50.552	04.09.2013	51.200	12.09.2013	202.000
05.-06.09.2013	5.052	11.09.2013	12.564	05.-06.09.2013	18.458	17.-18.09.2013	37.384	05.09.2013	47.600	14.09.2013	94.300
24.-25.09.2013	7.578	12.09.2013	17.905	23.-24.09.2013	21.714	18.-19.09.2013	60.482	08.09.2013	66.300	15.09.2013	109.300
25.-26.09.2013	6.972	13.09.2013	22.247	24.-25.09.2013	21.110	-	-	23.08.2013	51.200	17.09.2013	120.000
27.-28.09.2013	6.754	15.09.2013	22.314	25.-26.09.2013	24.169	-	-	24.09.2013	49.900	18.09.2013	166.100

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Anhang 7: Messergebnisse für Kläranlage M

Tabelle A-7.1: Zu- und Ablaufkonzentrationen aus der Kläranlage M in µg/L

Kampagne	Trockenwetter Zulauf				Trockenwetter Ablauf				Regenwetter Zulauf				Regenwetter Ablauf			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Cadmium	0,17	0,18	0,24	0,21	< BG	0,010	0,007	0,009	0,11	0,17	0,23	0,15	< BG	0,007	0,007	0,007
Quecksilber	0,070	0,037	0,072	0,066	< BG	< BG	0,001	0,002	0,030	0,043	0,053	0,037	< BG	0,003	0,001	0,001
Nickel	7,5	7,4	12	8,8	2,7	1,7	2,1	2,0	6,1	10	13	5,6	3,5	1,6	1,9	1,5
Blei	9,4	7,9	9,9	11	< BG	0,25	0,20	0,26	6,0	11	14	10	< BG	0,25	0,25	0,21
BDE-28	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
BDE-47	0,00082	-	-	-	< BG	-	-	-	0,00041	-	-	-	< BG	-	-	-
BDE-99	0,00094	-	-	-	< BG	-	-	-	0,00044	-	-	-	< BG	-	-	-
BDE-100	0,00013	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
BDE-153	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
BDE-154	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
DEHP	2,9	2,3	3,3	3,1	0,31	0,27	0,24	0,66	1,6	1,7	2,4	1,8	0,29	0,31	0,30	0,44
Hexachlorbutadien	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Hexachlorbenzol	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
α-Hexachlorcyclohexan	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
β-Hexachlorcyclohexan	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
γ-Hexachlorcyclohexan	< BG	0,010	< BG	< BG	< BG	0,010	0,005	0,003	< BG	0,007	0,006	< BG	< BG	0,005	0,007	0,003
δ-Hexachlorcyclohexan	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Endosulfan Summe	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Naphthalin	-	0,029	0,025	0,029	-	< BG	0,011	0,020	-	< BG	0,033	< BG	-	< BG	0,015	< BG
Acenaphthylen	-	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	0,010	-	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Kampagne	Trockenwetter Zulauf				Trockenwetter Ablauf				Regenwetter Zulauf				Regenwetter Ablauf			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
	Acenaphthen	-	0,004	0,006	0,007	-	< BG	< BG	0,004	-	0,003	0,009	0,003	-	< BG	0,006
Fluoren	-	0,007	0,014	0,014	-	0,002	0,002	0,003	-	0,005	0,034	0,007	-	0,002	0,014	0,002
Phenanthren	0,033	0,039	0,058	0,069	< BG	0,005	0,010	0,009	0,022	0,038	0,13	0,034	0,006	0,007	0,014	0,007
Anthracen	< BG	0,004	0,006	0,011	< BG	< BG	< BG	0,001	< BG	0,004	0,009	0,004	< BG	< BG	< BG	< BG
Fluoranthren	0,032	0,034	0,044	0,059	< BG	0,003	0,004	0,005	0,022	0,065	0,060	0,032	< BG	0,004	0,004	0,004
Pyren	0,028	0,029	0,040	0,048	< BG	0,004	0,005	0,005	0,019	0,054	0,057	0,027	< BG	0,004	0,006	0,004
Benz[a]anthracen	-	0,007	0,010	0,016	-	< BG	< BG	0,001	-	0,016	0,015	0,008	-	< BG	< BG	< BG
Chrysen	-	0,010	0,014	0,019	-	< BG	< BG	0,002	-	0,022	0,023	0,012	-	< BG	< BG	< BG
Benzo[b]fluoranthren	0,015	0,013	0,018	0,026	< BG	< BG	< BG	0,002	< BG	0,028	0,027	0,016	< BG	< BG	0,001	0,002
Benzo[k]fluoranthren	< BG	0,004	0,006	0,009	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,009	0,010	0,006	< BG	< BG	< BG	< BG
Benzo[a]pyren	< BG	0,006	0,008	0,017	< BG	< BG	< BG	0,001	< BG	0,014	0,015	0,010	< BG	< BG	< BG	< BG
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,0062	0,0055	0,0061	0,011	< BG	< BG	0,0006	0,0009	0,0051	0,011	0,012	0,0077	0,0007	< BG	0,0006	0,0007
Dibenz[a,h]anthracen	-	< BG	< BG	0,003	-	< BG	< BG	< BG	-	< BG	0,003	< BG	-	< BG	< BG	< BG
Benzo[g,h,i]perylen	0,0071	0,0061	0,0075	0,012	< BG	< BG	< BG	0,0008	0,0054	0,012	0,014	0,0083	0,0006	< BG	< BG	0,0006
Atrazin	< BG	2,1	< BG	< BG	< BG	1,8	< BG	0,035	< BG	0,010	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Diuron	0,035	0,073	0,052	0,034	0,030	0,072	0,13	0,035	0,040	0,25	0,16	0,039	0,036	0,30	0,16	0,046
Isoproturon	0,067	0,12	0,14	0,14	0,058	0,13	0,12	0,11	0,075	0,066	0,081	0,041	0,069	0,068	0,099	0,042
tert-Octylphenol	< BG	0,03	0,04	0,06	< BG	< BG	< BG	0,07	< BG	< BG	0,05	0,15	< BG	< BG	< BG	< BG
4-iso-Nonylphenol	0,58	0,39	0,35	0,26	< BG	0,14	0,12	0,12	0,21	0,30	0,58	0,64	< 0,05	0,20	0,07	0,12
Pentachlorphenol	< 0,10	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
Trichlormethan	< BG	< BG	-	-	< BG	< BG	-	-	< BG	< BG	-	-	< BG	< BG	-	-
Tributylzinn	-	-	-	-	< BG	< BG	-	0,000141	-	-	-	-	< BG	< BG	-	< BG

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle A-7.2: Konzentrationen im Schlamm aus der Kläranlage M in µg/kg TS

Kampagne	Primärschlamm-Trockenwetter				Primärschlamm-Regenwetter				Faulschlamm			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Cadmium	490	690	720	680	540	650	740	740	870	880	930	960
Quecksilber	300	210	200	180	410	260	230	130	670	500	380	330
Nickel	14000	17000	25000	19000	19000	24000	28000	26000	25000	29000	28000	31000
Blei	33000	31000	57000	40000	50000	50000	69000	60000	60000	55000	63000	68000
BDE-28	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
BDE-47	3,6	-	-	-	4,0	-	-	-	8,2	-	-	-
BDE-99	4,9	-	-	-	5,2	-	-	-	12	-	-	-
BDE-100	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	2,4	-	-	-
BDE-153	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
BDE-154	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
DEHP	23000	23000	17000	20000	21000	19000	16000	14000	23000	13000	14000	13000
Hexachlorbutadien	< BG	< BG	< BG	< BG	< 50	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Hexachlorbenzol	< BG	< BG	< BG	< BG	< 50	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
α-Hexachlorcyclohexan	< BG	< BG	< BG	< BG	< 50	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
β-Hexachlorcyclohexan	< BG	< BG	< BG	< BG	< 50	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
γ-Hexachlorcyclohexan	< BG	< BG	< BG	< BG	< 50	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
δ-Hexachlorcyclohexan	< BG	< BG	< BG	< BG	< 50	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Endosulfan Summe	< BG	< BG	< BG	< BG	< 50	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Naphthalin	-	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG
Acenaphthylen	-	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG
Acenaphthen	-	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG
Fluoren	-	< BG	88	< BG	-	< BG	58	< BG	-	< BG	130	77
Phenanthren	110	150	470	160	220	170	330	160	480	260	480	340
Anthracen	< BG	< BG	60	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	74	56	68	55

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Kampagne	Primärschlamm-Trockenwetter				Primärschlamm-Regenwetter				Faulschlamm			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Fluoranthen	190	290	460	250	550	230	380	360	610	460	430	380
Pyren	160	250	460	220	400	200	340	320	490	360	380	340
Benz[a]anthracen	-	130	200	100	-	96	150	180	-	210	180	150
Chrysen	-	160	310	160	-	130	230	240	-	280	250	220
Benzo[b]fluoranthen	130	260	440	230	360	190	330	360	510	440	370	330
Benzo[k]fluoranthen	< BG	74	120	68	78	54	96	110	91	120	100	91
Benzo[a]pyren	63	140	220	120	220	110	170	210	260	240	200	170
Indeno[1,2,3-cd]pyren	72	130	190	110	150	90	150	180	250	210	160	150
Dibenz[a,h]anthracen	-	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG	-	56	< BG	< BG
Benzo[g,h,i]perylen	61	150	250	140	160	110	210	220	230	270	230	220
Atrazin	< BG	120	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Diuron	< BG	8,6	22	9,6	32	17	11	< 4	18	10	15	11
Isoproturon	< BG	260	53	160	< BG	200	170	76	< BG	71	84	52
tert-Octylphenol	180	180	< BG	< BG	130	190	< BG	< BG	390	280	130	180
4-iso-Nonylphenol	4100	960	790	1500	4300	1300	770	1100	7400	2800	3000	3400
Pentachlorphenol	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
Tributylzinn	-	-	-	-	-	-	-	-	5	6	11,2	9

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Anhang 8: Messergebnisse für Kläranlage W

Tabelle A-8.1 Zu- und Ablaufkonzentrationen aus der Kläranlage W in µg/L

Kampagne	Trockenwetter Zulauf				Trockenwetter Ablauf				Regenwetter Zulauf				Regenwetter Ablauf			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Cadmium	0,17	0,20	0,30	0,25	0,024	0,026	0,028	0,023	0,26	-	0,33	0,23	< 0,02	-	0,019	0,030
Quecksilber	0,087	0,17	0,12	0,12	< 0,015	< 0,002	0,002	0,001	0,16	-	0,40	0,070	< 0,015	-	0,001	0,002
Nickel	9,3	9,2	13	7,9	6,0	3,2	2,9	2,9	8,8	-	12	7,0	4,0	-	3,6	2,4
Blei	9,8	10	16	13	< 1	0,26	0,28	0,24	16	-	23	14	< 1	-	0,36	0,64
BDE-28	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
BDE-47	0,0021	-	-	-	0,00008	-	-	-	0,0015	-	-	-	0,00009	-	-	-
BDE-99	0,0026	-	-	-	< BG	-	-	-	0,0044	-	-	-	< BG	-	-	-
BDE-100	0,00039	-	-	-	< BG	-	-	-	0,00028	-	-	-	< BG	-	-	-
BDE-153	0,00022	-	-	-	< BG	-	-	-	0,00019	-	-	-	< BG	-	-	-
BDE-154	0,00014	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
DEHP	12	19	21	16	0,14	< BG	0,12	2,3	8,6	-	8,5	7,7	0,31	-	< 0,10	0,10
Hexachlorbutadien	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG
Hexachlorbenzol	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG
α-Hexachlorcyclohexan	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG
β-Hexachlorcyclohexan	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG
γ-Hexachlorcyclohexan	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,003	0,004	0,003	< BG	-	< BG	0,007	< BG	-	0,004	0,005
δ-Hexachlorcyclohexan	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG
Endosulfan Summe	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG
Naphthalin	-	0,095	0,078	0,084	-	0,074	0,011	< BG	-	-	0,093	0,080	-	-	< BG	< BG
Acenaphthylen	-	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG	-	-	< BG	< BG	-	-	< BG	< BG

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Kampagne	Trockenwetter Zulauf				Trockenwetter Ablauf				Regenwetter Zulauf				Regenwetter Ablauf			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Acenaphthen	-	0,015	0,017	0,017	-	< BG	< BG	< BG	-	-	0,014	0,009	-	-	< BG	< BG
Fluoren	-	0,026	0,031	0,025	-	0,002	0,002	0,001	-	-	0,023	0,015	-	-	0,001	0,001
Phenanthren	0,078	0,11	0,15	0,11	< BG	0,007	0,009	0,006	0,091	-	0,12	0,087	< BG	-	0,006	0,006
Anthracen	< BG	0,014	0,025	0,018	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	-	0,016	0,013	< BG	-	< BG	< BG
Fluoranthren	0,042	0,082	0,13	0,069	< BG	0,002	0,003	0,002	0,064	-	0,11	0,076	< BG	-	0,002	0,004
Pyren	0,039	0,078	0,11	0,067	< BG	0,002	0,002	0,002	0,056	-	0,090	0,065	< BG	-	0,002	0,003
Benz[a]anthracen	-	0,023	0,039	0,020	-	< BG	< BG	< BG	-	-	0,029	0,020	-	-	< BG	< BG
Chrysen	-	0,029	0,050	0,023	-	< BG	< BG	< BG	-	-	0,044	0,032	-	-	< BG	< BG
Benzo[b]fluoranthren	0,021	0,036	0,054	0,027	< BG	< BG	< BG	< BG	0,034	-	0,046	0,035	< BG	-	< BG	< BG
Benzo[k]fluoranthren	< BG	0,010	0,017	0,009	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	-	0,015	0,011	< BG	-	< BG	< BG
Benzo[a]pyren	< BG	0,017	0,033	0,017	< BG	< BG	< BG	< BG	0,016	-	0,023	0,020	< BG	-	< BG	< BG
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,010	0,015	0,019	0,012	< BG	< BG	< BG	< BG	0,017	-	0,018	0,015	< BG	-	< BG	< BG
Dibenz[a,h]anthracen	-	< BG	0,004	0,003	-	< BG	< BG	< BG	-	-	0,005	0,004	-	-	< BG	< BG
Benzo[g,h,i]perylen	0,011	0,018	0,027	0,013	< BG	< BG	< BG	< BG	0,020	-	0,022	0,019	< BG	-	< BG	< BG
Atrazin	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG	-	< BG	0,011
Diuron	0,060	0,070	0,056	0,036	0,055	0,057	0,072	0,034	0,089	-	0,12	0,10	0,065	-	0,091	0,065
Isoproturon	< BG	0,030	0,11	0,034	0,012	0,020	0,16	0,030	0,011	-	0,041	0,018	< BG	-	0,041	0,016
tert-Octylphenol	< BG	< BG	0,10	0,25	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	-	0,07	0,10	< BG	-	< BG	< BG
4-iso-Nonylphenol	0,94	0,88	1,2	1,6	0,41	0,77	0,11	0,23	1,2	-	0,78	0,61	0,30	-	0,11	0,22
Pentachlorphenol	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
Trichlormethan	< BG	0,098	-	-	< BG	< BG	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
Tributylzinn	-	-	-	-	< BG	< BG	< BG	< BG	-	-	-	-	< BG	-	-	< BG

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Tabelle A-8.2: Konzentrationen im Schlamm aus der Kläranlage W in µg/kg TS

Kampagne	Primärschlamm-Trockenwetter				Primärschlamm-Regenwetter				Faulschlamm			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Cadmium	760	580	670	600	700	-	710	600	920	960	1000	1000
Quecksilber	220	300	390	240	180	-	420	300	260	590	540	500
Nickel	22000	12000	18000	14000	23000	-	21000	15000	31000	24000	22000	22000
Blei	42000	31000	50000	43000	47000	-	70000	48000	58000	63000	58000	65000
BDE-28	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
BDE-47	7,1	-	-	-	5,1	-	-	-	8,3	-	-	-
BDE-99	10	-	-	-	6,7	-	-	-	12	-	-	-
BDE-100	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
BDE-153	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
BDE-154	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
DEHP	27000	25000	23000	20000	20000	-	7800	18000	14000	17000	16000	18000
Hexachlorbutadien	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Hexachlorbenzol	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
α-Hexachlorcyclohexan	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
β-Hexachlorcyclohexan	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
γ-Hexachlorcyclohexan	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
δ-Hexachlorcyclohexan	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Endosulfan Summe	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Naphthalin	-	< BG	< BG	< BG	-	-	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG
Acenaphthylen	-	< BG	< BG	< BG	-	-	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG
Acenaphthen	-	< BG	< BG	< BG	-	-	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG
Fluoren	-	< BG	< BG	< BG	-	-	< BG	< BG	-	79	84	82
Phenanthren	140	210	190	220	140	-	260	240	210	450	390	460
Anthracen	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG	74	66	87

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Kampagne	Primärschlamm-Trockenwetter				Primärschlamm-Regenwetter				Faulschlamm			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Fluoranthen	230	320	330	350	240	-	450	410	340	670	530	560
Pyren	190	290	270	320	210	-	370	340	300	550	470	460
Benzo[a]anthracen	-	130	120	120	-	-	150	140	-	250	210	210
Chrysen	-	150	160	160	-	-	210	160	-	320	220	240
Benzo[b]fluoranthen	230	220	210	220	240	-	300	230	390	470	390	370
Benzo[k]fluoranthen	56	56	61	65	< 50	-	83	69	72	130	120	110
Benzo[a]pyren	140	110	120	120	140	-	160	140	190	260	220	210
Indeno[1,2,3-cd]pyren	130	91	91	110	140	-	130	120	180	210	170	170
Dibenz[a,h]anthracen	-	< BG	< BG	< BG	-	-	< 50	< 50	-	63	55	53
Benzo[g,h,i]perylen	130	110	120	140	140	-	190	150	180	300	250	230
Atrazin	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Diuron	< BG	< BG	29	6,2	< BG	-	11	6,3	7,9	12	12	12
Isoproturon	130	37	100	6,3	160	-	5,0	32	52	9,1	8,0	17
tert-Octylphenol	90	230	< BG	130	89	-	< BG	< BG	180	410	180	210
4-iso-Nonylphenol	3200	1600	1700	1400	3000	-	1300	1300	5500	3700	4200	4000
Pentachlorphenol	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
Tributylzinn	-	-	-	-	-	-	-	-	10,8	14,2	22,2	20,7

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Anhang 9: Messergebnisse für Kläranlage H

Tabelle A-9.1: Zu- und Ablaufkonzentrationen aus der Kläranlage H in µg/L

Kampagne	Trockenwetter				Trockenwetter				Regenwetter				Regenwetter			
	Zulauf				Ablauf				Zulauf				Ablauf			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Cadmium	0,23	0,20	0,28	0,19	< BG	0,026	0,009	0,012	0,21	0,22	0,17	0,12	< BG	0,023	0,007	0,011
Quecksilber	0,061	0,075	0,063	0,076	< BG	< BG	< BG	0,001	0,043	0,063	0,039	0,029	< BG	0,004	< BG	0,001
Nickel	12	13	19	12	5,6	4,8	4,5	5,4	15	8,2	8,4	5,4	11	3,7	4,3	3,6
Blei	9,7	9,0	13	9,5	< BG	0,44	0,27	0,37	11	11	9,0	7,5	< BG	0,32	0,24	0,54
BDE-28	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
BDE-47	0,0031	-	-	-	< BG	-	-	-	0,0011	-	-	-	< BG	-	-	-
BDE-99	0,0053	-	-	-	< BG	-	-	-	0,0013	-	-	-	< BG	-	-	-
BDE-100	0,0006 2	-	-	-	< BG	-	-	-	0,0001 8	-	-	-	< BG	-	-	-
BDE-153	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
BDE-154	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
DEHP	12	17	12	14	0,20	0,43	< BG	< BG	5,7	1,7	3,3	4,3	0,22	0,29	< BG	0,24
Hexachlorbutadien	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Hexachlorbenzol	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
α- Hexachlorcyclohexan	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
β- Hexachlorcyclohexan	< BG	0,005	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
γ- Hexachlorcyclo-	< BG	< BG	< BG	0,005	< BG	0,005	0,003	0,003	< BG	0,009	< BG	0,006	< BG	0,002	0,003	0,004

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Kampagne	Trockenwetter				Trockenwetter				Regenwetter				Regenwetter			
	Zulauf				Ablauf				Zulauf				Ablauf			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
hexan																
δ- Hexachlorcyclo- hexan	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Endosulfan Summe	0,0028	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Naphthalin	-	0,12	0,13	0,16	-	0,40	0,023	0,028	-	< BG	0,081	0,11	-	0,011	0,022	0,035
Acenaphthylen	-	0,004	0,004	0,008	-	< BG	0,001	0,002	-	0,005	0,004	0,005	-	< BG	< BG	0,001
Acenaphthen	-	0,031	0,020	0,033	-	0,001	0,002	0,002	-	0,022	0,016	0,016	-	0,001	0,002	0,002
Fluoren	-	0,060	0,053	0,10	-	0,002	0,003	0,003	-	0,034	0,028	0,040	-	0,002	0,002	0,003
Phenanthren	0,21	0,21	0,17	0,20	0,006	0,006	0,007	0,006	0,16	0,094	0,089	0,10	0,008	0,006	0,004	0,006
Anthracen	0,026	0,042	0,038	0,062	< BG	< BG	< BG	< BG	0,022	0,021	0,016	0,022	< BG	< BG	< BG	< BG
Fluoranthen	0,12	0,16	0,11	0,090	< BG	0,002	0,002	0,003	0,15	0,15	0,095	0,091	< BG	0,003	0,003	0,005
Pyren	0,14	0,15	0,13	0,098	< BG	0,003	0,004	0,004	0,14	0,12	0,084	0,093	< BG	0,004	0,004	0,006
Benz[a]anthracen	-	0,054	0,029	0,025	-	< BG	< BG	< BG	-	0,042	0,021	0,032	-	< BG	< BG	< BG
Chrysen	-	0,062	0,036	0,029	-	< BG	< BG	< BG	-	0,054	0,032	0,036	-	< BG	< BG	0,001
Ben- zo[b]fluoranthen	0,059	0,070	0,039	0,034	< BG	< BG	< BG	< BG	0,059	0,070	0,034	0,049	< BG	< BG	< BG	0,002
Ben- zo[k]fluoranthen	< BG	0,021	0,013	0,010	< BG	< BG	< BG	< BG	0,017	0,022	0,012	0,015	< BG	< BG	< BG	< BG
Benzo[a]pyren	0,031	0,040	0,021	0,022	< BG	< BG	< BG	< BG	0,032	0,041	0,018	0,032	< BG	< BG	< BG	< BG
Indeno[1,2,3- cd]pyren	0,025	0,032	0,017	0,015	< BG	< BG	< BG	< BG	0,026	0,032	0,015	0,022	0,0006	< BG	< BG	0,0009
Dibenz[a,h]antra- cen	-	< BG	0,004	0,003	-	< BG	< BG	< BG	-	0,009	0,003	0,006	-	< BG	< BG	< BG
Ben- zo[g,h,i]perylen	0,033	0,039	0,025	0,021	< BG	< BG	< BG	< BG	0,032	0,034	0,018	0,027	0,0006	< BG	< BG	0,0006

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Kampagne	Trockenwetter				Trockenwetter				Regenwetter				Regenwetter			
	Zulauf				Ablauf				Zulauf				Ablauf			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Atrazin	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Diuron	0,14	0,074	0,043	0,054	0,075	0,073	0,046	0,035	0,077	0,089	0,069	0,045	0,045	0,061	0,059	0,045
Isoproturon	0,049	0,060	0,053	0,046	0,033	0,057	0,057	0,046	0,024	0,066	0,058	0,047	0,025	0,061	0,056	0,049
tert-Octylphenol	0,23	0,11	0,07	0,04	0,04	< BG	< BG	0,03	0,07	0,06	0,05	0,07	< BG	< BG	< BG	0,03
4-iso-Nonylphenol	1,6	1,1	0,68	0,30	0,28	0,26	0,07	0,13	0,83	0,60	0,31	0,45	0,20	0,31	0,06	0,19
Pentachlorphenol	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
Trichlormethan	0,23	0,15	-	-	< BG	< BG	-	-	< BG	< BG	-	-	< BG	< BG	-	-
Tributylzinn	-	-	-	-	< BG	0,0000 56	< BG	0,0000 78	-	-	-	-	-	< BG	< BG	0,0000 69

Tabelle A-9.2: Konzentrationen im Schlamm aus der Kläranlage H in µg/kg TS

Kampagne	Primärschlamm-Trockenwetter				Primärschlamm-Regenwetter				Faulschlamm			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Cadmium	1400	650	710	620	650	920	700	700	1200	1200	1200	1200
Quecksilber	330	310	330	240	400	330	240	250	570	520	440	350
Nickel	24000	21000	26000	19000	25000	33000	27000	26000	31000	34000	38000	37000
Blei	48000	41000	52000	41000	50000	64000	50000	53000	66000	66000	71000	73000
BDE-28	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
BDE-47	4,6	-	-	-	4,1	-	-	-	7,6	-	-	-
BDE-99	6,4	-	-	-	5,7	-	-	-	12	-	-	-
BDE-100	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Kampagne	Primärschlamm-Trockenwetter				Primärschlamm-Regenwetter				Faulschlamm			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
BDE-153	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
BDE-154	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
DEHP	17000	16000	25000	19000	28000	16000	18000	15000	26000	24000	26000	24000
Hexachlorbutadien	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Hexachlorbenzol	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
α-Hexachlorcyclohexan	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
β-Hexachlorcyclohexan	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
γ-Hexachlorcyclohexan	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
δ-Hexachlorcyclohexan	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Endosulfan Summe	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Naphthalin	-	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG	-	< BG	< BG	< BG
Acenaphthylen	-	< BG	< BG	< BG	-	98	< BG	< BG	-	82	61	83
Acenaphthen	-	< BG	< BG	130	-	< BG	< BG	< BG	-	78	90	85
Fluoren	-	55	77	130	-	100	< BG	66	-	140	140	150
Phenanthren	520	620	1300	1700	580	960	390	460	770	900	850	780
Anthracen	120	79	120	150	93	250	78	110	120	150	140	210
Fluoranthren	840	830	2000	2300	1500	1600	730	780	930	1200	1300	1000
Pyren	660	720	1600	1800	1100	1300	610	730	820	990	1000	890
Benz[a]anthracen	-	300	460	700	-	680	280	280	-	550	510	400
Chrysen	-	470	850	1100	-	850	340	470	-	730	600	660

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Kampagne	Primärschlamm-Trockenwetter				Primärschlamm-Regenwetter				Faulschlamm			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Benzo[b]fluoranthen	510	560	960	1100	850	1200	490	540	930	1100	930	750
Benzo[k]fluoranthen	140	160	320	380	250	350	150	180	230	320	290	230
Benzo[a]pyren	420	310	520	710	650	700	280	340	560	620	560	450
Indeno[1,2,3-cd]pyren	280	240	410	500	480	540	200	310	450	500	410	370
Dibenz[a,h]anthracen	-	79	93	140	-	150	65	80	-	160	140	100
Benzo[g,h,i]perylen	320	300	480	520	490	630	300	390	520	620	610	480
Atrazin	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Diuron	36	21	< BG	4,5	22	13	4,4	5,7	13	22	15	14
Isoproturon	29	39	13	72	27	29	31	25	36	35	28	31
tert-Octylphenol	210	280	< BG	< BG	130	230	< BG	< BG	790	660	220	220
4-iso-Nonylphenol	2800	1800	1800	1400	2200	1500	1600	1500	8700	4000	3000	3400
Pentachlorphenol	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-	< BG	-	-	-
Tributylzinn	-	-	-	-	-	-	-	-	9,7	13,1	10,7	12,7

Anhang 10: Korrelationsmatrizen

Im Folgenden werden die Korrelationsmatrizes des Datensatzes dargestellt.

Oberhalb der Diagonalen sind die Korrelationskoeffizienten nach Spearman (ρ) angegeben, soweit diese größer 0,5 sind. Die Markierung mit einem Stern bedeutet, die Korrelation ist auf dem 5 %-Niveau signifikant, zwei Sterne bedeuten, dass die Korrelation auch auf dem 1 %-Niveau signifikant ist.

Unterhalb der Diagonalen sind die zugehörigen p-Werte des Tests der Korrelationen auf Signifikanz angegeben, sofern diese mindestens auf dem 5 %-Niveau signifikant ist.

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Korrelationsmatrix A-10.1: Korrelationsmatrix für die Zulauffrachten der Stoffe ab der zweiten Messkampagne

Cd	0.97**	0.56*	0.86**						0.66**	0.62**	0.52*	0.63**	0.65**	0.7**	0.57*	0.58*	0.58*	0.84**	0.64**		0.55*		
3.1e-06	Pb	0.58*	0.79**						0.63**	0.57*		0.6*	0.63**	0.69**	0.56*	0.55*	0.53*	0.81**	0.63**		0.55*		
2e-02	1.6e-02	Hg																0.6*			0.66**		
0e+00	2.7e-04		Ni					0.6*	0.71**	0.74**	0.62**	0.7**	0.73**	0.75**	0.64**	0.7**	0.67**	0.78**	0.6*				
			Acena- phten	0.67**	0.91**	0.92**	0.91**	0.76**	0.79**	0.78**	0.79**	0.71**	0.71**	0.74**	0.75**	0.81**							
			4.2e-03	Naph- thalin	0.67**	0.62*	0.61*													0.6*			
			0e+00	4.1e-03	Fluoren	0.91**	0.92**	0.7**	0.72**	0.7**	0.73**	0.65**	0.65**	0.68**	0.71**	0.75**							
			0e+00	1e-02	0e+00	Anthra- cen	0.86**	0.67**	0.69**	0.69**	0.68**	0.63**	0.63**	0.67**	0.7**	0.71**							
			1.3e-02	0e+00	1.1e-02	0e+00	0e+00	Phenan- thren	0.89**	0.9**	0.9**	0.92**	0.87**	0.86**	0.89**	0.91**	0.94**	0.51*			0.54*		
5.2e-03	7.8e-03		1.8e-03	5.7e-04		2.6e-03	4.2e-03	0e+00	Fluor- anthen	0.98**	0.96**	0.99**	0.98**	0.99**	0.97**	0.96**	0.98**	0.69**			0.55*		
9.4e-03	1.8e-02		1.1e-03	2.7e-04		1.6e-03	2.7e-03	0e+00	7.5e-06	Pyren	0.95**	0.98**	0.97**	0.96**	0.94**	0.96**	0.97**	0.68**					
3.4e-02			9.4e-03	3e-04		2.3e-03	2.8e-03	0e+00	4.6e-07	0e+00	Benz[a] anth.	0.98**	0.98**	0.95**	0.98**	0.97**	0.99**	0.62**			0.6*		
7.8e-03	1.2e-02		2.6e-03	2.7e-04		1.4e-03	3.4e-03	0e+00	9.8e-06	5.4e-06	5.4e-06	Chrysen	0.98**	0.98**	0.97**	0.96**	0.99**	0.68**			0.59*		
5.9e-03	8.4e-03		1.4e-03	2.1e-03		5.9e-03	8.4e-03	0e+00	7.5e-06	3.9e-06	5.4e-06	6.8e-06	Benzo[b]- fluora.	0.98**	0.98**	0.98**	0.98**	0.7**			0.58*		
2.2e-03	3.1e-03		8.4e-04	1.9e-03		5.4e-03	8.7e-03	0e+00	9.2e-06	4.6e-07	0e+00	7.5e-06	6.8e-06	Benzo[k]- fluora.	0.96**	0.95**	0.96**	0.69**			0.58*		
1.9e-02	2.2e-02		6.4e-03	1.1e-03		3.7e-03	4.4e-03	0e+00	2.2e-06	0e+00	6.8e-06	2.2e-06	7.5e-06	0e+00	Benzo[a] pyren	0.98**	0.97**	0.66**			0.59*		
1.6e-02	2.5e-02		2.2e-03	7e-04		2.1e-03	2.6e-03	0e+00	0e+00	4.6e-07	3.9e-06	4.6e-07	5.4e-06	0e+00	6.1e-06	I[1,2,3- cd]py.	0.98**	0.65**			0.59*		
1.7e-02	2.9e-02		3.9e-03	1e-04		8.4e-04	1.8e-03	0e+00	5.4e-06	3.9e-06	8.7e-06	8.7e-06	5.4e-06	1.4e-06	4.7e-06	7.5e-06	B[g,h,i] perylene	0.63**			0.62**		
1e-05	1.2e-04	1.3e-02	3.2e-04					3.8e-02	3e-03	3.6e-03	1e-02	3.6e-03	2.2e-03	3.1e-03	4.8e-03	5.7e-03	7.5e-03	Diuron	0.54*				
6.7e-03	8.7e-03		1.2e-02															2.8e-02	Isopro- turon	-0.75**			
						1.3e-02												7.4e-04	DEHP				
2.4e-02	2.3e-02	5.2e-03						2.6e-02	2.4e-02			1.2e-02	1.4e-02	1.7e-02	1.7e-02	1.5e-02	1.4e-02	9.7e-03			Nonyl- phenol	0.78**	
																						3e-04	Octyl- phenol

Entwicklung eines Bilanzierungsinstrumentes für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Korrelationsmatrix A-10.2: Korrelationsmatrix für die Zulauffrachten der prioritären Stoffe und der Begleitparameter ab der zweiten Messkampagne

Cd	0.97**	0.56*	0.86**	0.84**	0.64**		0.55*		0.71**	0.55*	0.81**	0.75**	0.67**	0.69**	0.52*			0.73**	
3.1e-06	Pb	0.58*	0.79**	0.81**	0.63**		0.55*		0.74**	0.63**	0.87**	0.83**	0.7**	0.75**	0.56*			0.53*	0.75**
2e-02	1.6e-02	Hg		0.6*			0.66**		0.79**	0.54*	0.76**	0.57*	0.78**	0.58*			0.54*	0.68**	
0e+00	2.7e-04		Ni	0.78**	0.6*				0.51*		0.69**	0.56*	0.66**	0.57*					0.65**
1e-05	1.2e-04	1.3e-02	3.2e-04	Diuron	0.54*				0.73**		0.78**	0.59*	0.61*	0.58*					0.64**
6.7e-03	8.7e-03		1.2e-02	2.8e-02	Isopro- turon	-0.75**			0.51*	0.55*		0.61*							0.73**
				7.4e-04	DEHP					-0.5*		-0.51*							-0.67**
2.4e-02	2.3e-02	5.2e-03					Nonyl- phenol	0.78**	0.53*		0.62*			0.56*	0.56*				
							3e-04	Octyl- phenol							0.7**				
1.9e-03	1.1e-03	2.3e-04	4e-02	1.3e-03	3.7e-02		3e-02	AFS	0.83**	0.77**	0.74**	0.65**	0.6*				0.59*	0.9**	
2.4e-02	8.4e-03	2.8e-02		2.3e-02	4.2e-02			2.2e-05	Pges	0.67**	0.76**						0.63**	0.86**	0.54*
1.3e-04	0e+00	6.5e-04	3.1e-03	3.2e-04			1e-02	4.7e-04	4.4e-03	Znges	0.85**	0.77**	0.64**	0.6*				0.62*	0.65**
8.9e-04	2.2e-05	2e-02	2.2e-02	1.4e-02	1.1e-02	3.9e-02		9.5e-04	6.5e-04	0e+00	Feges	0.63**	0.57*				0.53*	0.6*	0.71**
4.2e-03	2.3e-03	3.5e-04	5.2e-03	1e-02				5.7e-03		5e-04	8.4e-03	CSBges	0.85**					0.58*	
2.8e-03	7.4e-04	1.6e-02	2e-02	1.7e-02			2e-02	1.3e-02		6.7e-03	1.8e-02	0e+00	PO4-P					0.55*	
3.3e-02	2.2e-02						2.2e-02	2.3e-03			1.3e-02				Zngel	0.56*			
															2.2e-02	CSBgel			
		2.6e-02						1.5e-02	7.5e-03		2.9e-02						Nges	0.69**	
	3e-02	3.4e-03						0e+00	0e+00	1e-02	1.2e-02	1.7e-02	2.5e-02				2.8e-03	NH4-N	
1.4e-03	8.4e-04		5.9e-03	6.7e-03	1.3e-03	4.1e-03			2.7e-02	5.4e-03	2.1e-03								NO3-N

Entwicklung eines Bilanzierungsinstrumentes für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Korrelationsmatrix A-10.3: Korrelationsmatrix für die Zulauffrachten der PAK-Vertreter und der Begleitparameter ab der zweiten Messkampagne

Acena- phten	0.67**	0.91**	0.92**	0.91**	0.76**	0.79**	0.78**	0.79**	0.71**	0.71**	0.74**	0.75**	0.81**					0.6*	0.75**					
4.2e-03	Naph- thalin	0.67**	0.62*	0.61*														0.54*	0.51*					
0e+00	4.1e-03	Fluoren	0.91**	0.92**	0.7**	0.72**	0.7**	0.73**	0.65**	0.65**	0.68**	0.71**	0.75**					0.59*						
0e+00	1e-02	0e+00	Anthra- cen	0.86**	0.67**	0.69**	0.69**	0.68**	0.63**	0.63**	0.67**	0.7**	0.71**					0.61*	0.59*		-0.56*			
0e+00	1.1e-02	0e+00	0e+00	Phenan- thren	0.89**	0.9**	0.9**	0.92**	0.87**	0.86**	0.89**	0.91**	0.94**					0.68**	0.67**					
5.7e-04		2.6e-03	4.2e-03	0e+00	Fluor- anthen	0.98**	0.96**	0.99**	0.98**	0.99**	0.97**	0.96**	0.98**			0.62*		0.68**	0.66**					
2.7e-04		1.6e-03	2.7e-03	0e+00	7.5e-06	Pyren	0.95**	0.98**	0.97**	0.96**	0.94**	0.96**	0.97**			0.57*		0.66**	0.68**					
3e-04		2.3e-03	2.8e-03	0e+00	4.6e-07	0e+00	Benz[a] anth.	0.98**	0.98**	0.95**	0.98**	0.97**	0.99**			0.5*		0.62**	0.71**					
2.7e-04		1.4e-03	3.4e-03	0e+00	9.8e-06	5.4e-06	5.4e-06	Chrysen	0.98**	0.98**	0.97**	0.96**	0.99**			0.59*		0.68**	0.68**					
2.1e-03		5.9e-03	8.4e-03	0e+00	7.5e-06	3.9e-06	5.4e-06	6.8e-06	Benzo[b]- fluora	0.98**	0.98**	0.98**	0.98**			0.63**		0.65**	0.65**					
1.9e-03		5.4e-03	8.7e-03	0e+00	9.2e-06	4.6e-07	0e+00	7.5e-06	6.8e-06	Benzo[k]- fluora	0.96**	0.95**	0.96**			0.65**		0.67**	0.63**		0.51*			
1.1e-03		3.7e-03	4.4e-03	0e+00	2.2e-06	0e+00	6.8e-06	2.2e-06	7.5e-06	0e+00	Benzo[a]- pyren	0.98**	0.97**			0.59*		0.66**	0.64**					
7e-04		2.1e-03	2.6e-03	0e+00	0e+00	4.6e-07	3.9e-06	4.6e-07	5.4e-06	0e+00	6.1e-06	I[1.2.3 cd]py.	0.98**		0.55*		0.66**	0.66**						
1e-04		8.4e-04	1.8e-03	0e+00	5.4e-06	3.9e-06	8.7e-06	8.7e-06	5.4e-06	1.4e-06	4.7e-06	7.5e-06	B.[g,h,i] perylene			0.54*		0.67**	0.71**					
														AFS	0.83**	0.77**	0.74**	0.65**	0.6*		0.59*	0.9**		
														2.2e-05	Pges	0.67**	0.76**				0.63**	0.86**	0.54*	
					1e-02	1.9e-02	4.1e-02	1.4e-02	8.7e-03	5.7e-03	1.4e-02	2.3e-02	2.7e-02	4.7e-04	4.4e-03	Znges	0.85**	0.77**	0.64**	0.6*		0.62**	0.65**	
														9.5e-04	6.5e-04	0e+00	Feges	0.63**	0.57*		0.53*	0.6*	0.71**	
														5.7e-03	5e-04	8.4e-03	CSBges	0.85**				0.58*		
														1.3e-02	6.7e-03	1.8e-02	0e+00	PO4-P				0.55*		
1.2e-02	2.7e-02	1.5e-02	1.1e-02	3.4e-03	3.3e-03	4.8e-03	9.4e-03	3.6e-03	5.7e-03	4.1e-03	5.2e-03	5e-03	4.2e-03		1.3e-02						Zngel	0.56*		
8.9e-04	4e-02		1.5e-02	3.9e-03	4.6e-03	3.3e-03	1.9e-03	3.3e-03	6.1e-03	7.5e-03	6.4e-03	4.8e-03	2.1e-03								2.2e-02	CSBgel		
														1.5e-02	7.5e-03		2.9e-02					Nges	0.69**	
			2.1e-02											0e+00	0e+00	1e-02	1.2e-02	1.7e-02	2.5e-02			2.8e-03	NH4-N	
										3.7e-02						2.7e-02	5.4e-03	2.1e-03						NO3-N

Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen
aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer

Korrelationsmatrix A-10.4: Korrelationsmatrix für die Ablauffrachten der prioritären Stoffe, der PAK-Vertreter und der Begleitparameter ab der zweiten Messkampagne

Cd	0.66**									0.74**						0.51*					
5e-03	Pb	0.78**	0.84**	0.7**	0.78**	0.77**	0.63**		0.76**	0.57*		0.64**	0.86**	0.84**	0.74**		0.91**	0.86**	0.88**	0.53*	0.69**
	3e-04	Ni	0.62**	0.65**	0.56*	0.67**	0.53*						0.67**	0.73**	0.7**		0.9**	0.82**	0.74**		0.54*
	9.7e-07	9.7e-03	Fluor-anthen	0.87**	0.94**	0.93**	0.72**	0.68**	0.81**			0.78**	0.9**	0.76**	0.74**	0.73**	0.8**	0.85**	0.94**	0.78**	0.73**
	2.6e-03	5.4e-03	0e+00	Fluoren	0.76**	0.95**	0.56*	0.72**	0.68**			0.54*	0.82**	0.55*	0.62**	0.55*	0.78**	0.79**	0.84**	0.78**	0.64**
	3e-04	2.2e-02	0e+00	5.4e-04	Phenan-thren	0.87**	0.86**	0.75**	0.82**			0.8**	0.81**	0.73**	0.77**	0.76**	0.68**	0.81**	0.91**	0.77**	0.8**
	4e-04	4.1e-03	0e+00	0e+00	0e+00	Pyren	0.71**	0.73**	0.79**			0.68**	0.88**	0.67**	0.64**	0.67**	0.79**	0.83**	0.92**	0.83**	0.79**
	8.4e-03	2.9e-02	1.5e-03	2.2e-02	0e+00	2e-03	Diuron	0.74**	0.79**			0.67**	0.56**	0.6**	0.64**	0.69**	0.51**	0.69**	0.81**	0.58**	0.84**
			3.3e-03	1.6e-03	7.4e-04	1.3e-03	1.1e-03	Isopro-turon	0.73**			0.6**	0.57**		0.5**	0.74**		0.55**	0.66**	0.69**	0.74**
	6.1e-04		1e-04	3.4e-03	5.1e-05	2.5e-04	2.7e-04	1.3e-03	gamma-HCH	0.73**		0.82**	0.69**	0.53**	0.62**	0.81**	0.58**	0.64**	0.84**	0.64**	0.82**
1.1e-03	1.9e-02								Nonyl phenol									0.52**	0.54**	0.52**	
										AFS		-0.52*									
	6.9e-03		3.5e-04	2.6e-02	1.9e-04	3.6e-03	3.9e-03	1.2e-02	8e-05		3.5e-02	Pges	0.64**	0.54**	0.69**	0.95**		0.67**	0.79**	0.75**	0.72**
	0e+00	3.9e-03	0e+00	6e-05	1.2e-04	0e+00	2.2e-02	2e-02	3.1e-03			6.4e-03	Znges	0.74**	0.62**	0.58**	0.83**	0.82**	0.87**	0.76**	0.7**
	9.7e-07	1.3e-03	6.5e-04	2.5e-02	1.4e-03	4.4e-03	1.3e-02		3.2e-02			2.7e-02	1.1e-03	Feges	0.74**		0.8**	0.82**	0.75**		0.61**
	1e-03	2.3e-03	1e-03	9.4e-03	5e-04	6.4e-03	6.4e-03	4.1e-02	1e-02			2.7e-03	9.7e-03	1e-03	CSBges	0.58**	0.72**	0.82**	0.79**		0.55**
			1.2e-03	2.4e-02	5.4e-04	4.4e-03	3e-03	1.1e-03	1.2e-04			0e+00	1.7e-02		1.6e-02	PO4-P		0.56**	0.72**	0.78**	0.73**
4e-02	0e+00	0e+00	1.9e-04	3.2e-04	3.4e-03	2.3e-04	4e-02		1.7e-02				2.2e-05	1.6e-04	1.6e-03		Zngel	0.88**	0.85**		0.55**
	0e+00	5.1e-05	0e+00	2.7e-04	9.1e-05	2.2e-05	3e-03	2.4e-02	6.4e-03	3.5e-02		4.1e-03	5.1e-05	5.1e-05	8e-05	2e-02	0e+00	CSBgel	0.92**	0.64**	0.75**
	0e+00	9.5e-04	0e+00	1e-05	0e+00	0e+00	1.2e-04	4.8e-03	1e-05	2.6e-02		2.1e-04	0e+00	7.9e-04	2.3e-04	1.5e-03	0e+00	0e+00	Nges	0.77**	0.8**
	3.2e-02		3e-04	3e-04	5e-04	2.8e-05	1.7e-02	3e-03	7.2e-03	3.3e-02		8.4e-04	6.1e-04		3.7e-04			6.7e-03	5e-04	NH4-N	0.66**
	3e-03	2.8e-02	1.2e-03	6.9e-03	1.4e-04	2.7e-04	5.5e-06	9.5e-04	6e-05			1.5e-03	2.3e-03	1.2e-02	2.4e-02	1.3e-03	2.4e-02	7e-04	1.8e-04	4.8e-03	NO3-N

Anhang 11: Handlungsempfehlung

Handlungsempfehlung zur Beprobung und Analyse von prioritären Stoffen in urbanen Entwässerungssystemen

gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung
Umwelt und die Länder

Oktober 2014

BIOPLAN Landeskulturgesellschaft
Benedikt Lambert
Pfohlhofstraße 20
74889 Sinsheim
Telefon: 07261 5995
Fax: 07261 61406
E-Mail: bioplan-lambert@t-online.de
Internet: www.bioplan.de

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser
Abteilung Analytik und Wasserbeschaffenheit
Dr. Frank Sacher
Astrid Thoma
Karlsruher Straße 84
76139 Karlsruhe
Telefon: 0721 9678-156
Fax: 0721 9678-104
E-Mail: frank.sacher@tzw.de
Internet: www.tzw.de/

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Wasser und
Gewässerentwicklung (IWG)
Dr. Stephan Fuchs
Snezhina Toshovski
Gotthard-Franz-Str. 3
76131 Karlsruhe
Telefon: 0721 608-46199
E-Mail: stephan.fuchs@kit.edu
Internet: isww.iwg.kit.edu

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung und Ziele	1
2. Kläranlagencharakteristik	2
3. Probenahme, Probenlagerung und Probentransport	4
Planung	4
Durchführung.....	6
Probenahmeprotokoll	8
4. Probenaufbereitung und Analytik	9
5. Schlussfolgerungen	11
6. Anhang.....	13
I. Equipment für die Probenahme.....	13
II. Equipment für die Probenlagerung	13
III. Equipment für Probenvorbereitung und Analysengeräte	13
IV. Analytische Methoden.....	14
1) Bestimmung von Cadmium, Quecksilber, Nickel und Blei	14
2) Bestimmung von Atrazin, Diuron und Isoproturon	15
3) Bestimmung von polybromierten Diphenylethern (BDE)	16
4) Bestimmung von Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	17
5) Bestimmung von tert-Octylphenol, 4-iso-Nonylphenol (Isomerengemisch) und Pentachlorphenol	18
6) Bestimmung von Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Benz[a]anthracen, Chrysen, Benzo[b]- und Benzo[k]fluoranthren, Benzo[a]pyren, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Dibenz[a,h]anthracen, Benzo[g,h,i]perylen, α - und β -Endosulfan, Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien, sowie α -, β -, γ - und δ -Hexachlorcyclohexan	20
7) Bestimmung von Trichlormethan (Chloroform)	21
8) Bestimmung von Tributylzinn	22

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematische Darstellung der Durchführung der Probenahme	7
--------------	--	---

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Analytische Verfahren und erreichte Bestimmungsgrenzen (BG) im Kläranlagenablauf	10
Tabelle 2:	Aufschlussbedingungen.....	14
Tabelle 3:	Messparameter Cadmium, Nickel und Blei	15
Tabelle 4:	Messparameter Quecksilber	15
Tabelle 5:	Extraktionsbedingungen.....	15
Tabelle 6:	HPLC/MS-MS-Parameter	16
Tabelle 7:	Precursor- und Produkt-Ionen	16
Tabelle 8:	Extraktionsbedingungen.....	17
Tabelle 9:	Clean-up Extrakt flüssig-flüssig-Extraktion PBDE	17
Tabelle 10:	GC/MS-Parameter	17
Tabelle 11:	Extraktionsbedingungen	18
Tabelle 12:	GC/MS-Parameter	18
Tabelle 13:	Anreicherungsbedingungen	19
Tabelle 14:	GC/MS-MS-Parameter	19
Tabelle 15:	Charakteristische Fragmente m/z	19
Tabelle 16:	Anreicherungsbedingungen	20
Tabelle 17:	GC/MS-MS-Parameter	20
Tabelle 18:	Charakteristische Fragmente m/z	20
Tabelle 19:	Parameter für die Bestimmung von Chloroform	21
Tabelle 20:	Derivatisierung und Extraktion in der Wasserphase	22
Tabelle 21:	Extraktionsbedingungen Feststoff TBT	22
Tabelle 22:	Clean-up Feststoffextrakt TBT	22
Tabelle 23:	GC/MS/MS-Parameter TBT Wasser	23
Tabelle 24:	GC/MS/MS-Parameter TBT Feststoffe	23

1. Einführung und Ziele

Die Umsetzung verschiedener gesetzlicher Anforderungen erfordert u. a. Informationen über stoffspezifische Emissionen und Einträge in die Oberflächengewässer. Eine realitätsnahe Abschätzung der Stoffeinträge ist in diesem Kontext zwingend erforderlich und erfolgt häufig unter Verwendung von Bilanzierungsansätzen. Wichtige Eingangsgrößen für die Bilanzierung sind Parameter, die das langjährige mittlere Verhalten des darzustellenden Systems beschreiben. Das bedeutet, die verwendeten Parameter müssen repräsentativ und robust sein und sollten nach Möglichkeit alle zufälligen zeitlichen und räumlichen Systemunterschiede ausgleichen.

Für viele Stoffe ist das kommunale Abwassersystem und speziell die kommunale Abwasserbehandlungsanlage ein bedeutender Eintragspfad. Die Bilanzierung der Stoffeinträge über diesen Eintragspfad kann über stoffspezifische mittlere Ablaufkonzentrationen und behandelte Abwassermengen erfolgen. Diese können Grundlage für die Ableitung spezifischer Emissionsfaktoren sein.

Auswertungen bundesweit erhobener sowie international vorliegender Monitoringdaten zu prioritären Stoffen im Ablauf kommunaler Abwasserbehandlungsanlagen haben gezeigt, dass eine Bilanzierung der Einträge auf Basis der vorliegenden Daten nur eingeschränkt möglich ist. Ursächlich dafür ist, dass die Ableitung repräsentativer mittlerer Ablaufkonzentrationen besondere Anforderungen sowohl an die Probenahme, die Probenaufbereitung als auch die Sensitivität der Analytik stellt. Eine hierfür standardisierte Vorgehensweise in Bezug auf Probenahme und Analytik ist bislang noch nicht entwickelt worden. Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass bestehende Überwachungsprogramme im Wesentlichen auf andere Fragestellungen ausgerichtet sind und daher nicht zwangsläufig die empfindlichsten Analysenverfahren für die jeweiligen Stoffe zur Anwendung kommen. Die Berechnung von Stoffeinträgen auf Basis von für diese Fragestellung nicht geeigneten Daten führt zu eklatanten Fehleinschätzungen der Eintragsituation und damit zu einer falschen Prioritätensetzung bei der Planung und Umsetzung von eintragsreduzierenden Maßnahmen. Grundsätzlich ist festzuhalten:

- je weniger stoffspezifische Informationen (z. B. Anzahl valider Monitoringdaten) vorliegen und
- je geringer die erforderlichen analytischen Bestimmungsgrenzen und damit je aufwendiger die Analytik ist,

desto wichtiger ist die Auswahl einer geeigneten Probenahmestrategie zur Erzeugung verwertbarer Ergebnisse.

Im Rahmen der erstmaligen Erstellung eines Inventars der Einleitungen, Emissionen und Verluste prioritärer Stoffe (nach Art. 5 der Richtlinie (RL) 2008/105/EG, umgesetzt durch § 4 Abs. 2 Oberflächengewässerverordnung (OGewV)) wurde 2013 von den Bundesländern ein gemeinsam mit der DBU (Deutsche Bundesstiftung Umwelt) finanziertes Vorhaben zur „Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer“ initiiert. Ziel war es u. a., hinsichtlich Probenahmestrategie, Probenaufbereitung und Analytik eine geeignete Vorgehensweise zu entwickeln, um repräsentative Eingangsdaten, d. h. robuste langjährige mittlere Ablaufkonzentrationen für prioritäre Stoffe, als Grundlage für die Bilanzierung plausibler Stoffeinträge aus kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen zu erzeugen.

Maßgabe war es, eine im Rahmen der finanziell und analytisch umsetzbaren Möglichkeiten der Bundesländer harmonisierte Vorgehensweise zu entwickeln, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Ausgangspunkt hierfür ist eine einheitliche Probenahmestrategie, die grundsätzlich vor dem Hintergrund der Zielsetzung jedes Monitoringvorhabens zu entwickeln ist. Eine Grundanforderung an die Analytik war, dass Bestimmungsgrenzen mindestens in der Höhe von 30% der Umweltqualitätsnormen (UQN) (2008/105/EG, OGewV 2011) zu erreichen sind. Im Laufe der Projektarbeit hat sich allerdings gezeigt, dass die analytischen Methoden für ausgewählte Stoffe nicht ausreichen, um für eine realitätsnahe Frachtberechnung nutzbare Eingangsdaten, d. h. Messwerte über der Bestimmungsgrenze, zu produzieren.

Die Ergebnisse des Vorhabens hinsichtlich der Probenahmestrategie und der Analytik werden in der folgenden Handlungsempfehlung dargestellt.

Die Empfehlungen gewährleisten, dass eine konsistente Datenbasis für relevante prioritäre Stoffe mit Blick auf Bilanzierungsanforderungen, bspw. zu Sondermessprogrammen im kommunalen Abwassersystem, geschaffen werden kann. Darüber hinaus wird durch dieses Vorgehen die Grundlage für eine deutliche Verbesserung der Stoffeintragsmodellierung auf Flussgebietsebene (mit Blick auf kommunale Abwasserbehandlungsanlagen) und damit zur Erfüllung der Ziele der UQN-Richtlinie (2008/105/EG) geschaffen.

2. Kläranlagencharakteristik

Das Monitoring prioritärer Stoffe und anderer Schadstoffe wird aus Kostengründen immer nur für eine begrenzte Anzahl von Standorten und Proben möglich sein. Dies erfordert neben einer angepassten Probenahme und Probenaufbereitung eine leistungsfähige Analytik und insbesondere eine klare Beschreibung der Randbedingungen, unter denen die Proben gewonnen wurden. Die Erfassung und Dokumentation der Charakteristik der untersuchten Standorte bspw. der Abwasserbehandlungsanlage ist der erste Schritt dazu. Dies schafft die Grundlage für die Vergleichbarkeit unterschiedlicher

Monitoringstandorte und damit auch für die Verdichtung der verfügbaren Datenbasis. Darüber hinaus ist sowohl eine Übertragbarkeit der mittleren Werte auf andere Untersuchungsräume als auch eine regional differenzierte Betrachtung nur möglich, wenn ein klarer Bezug zwischen Messwert und Standortcharakteristik herstellbar ist.

Für alle zu untersuchenden Abwasserbehandlungsanlagen sollten daher folgende Informationen zusammengetragen und durch Auswertung der Daten gemäß behördlicher Überwachung, Eigenüberwachung und zusätzliche Befragung des Kläranlagenpersonals (Kläranlagentagebücher) ergänzt werden:

- Ausbaugröße der Kläranlage
- Reale Belastung der Kläranlage (behandelte Abwassermenge in Einwohnerwerten)
 - angeschlossene Einwohner
 - angeschlossene Einwohnergleichwerte (Gewerbe/Indirekteinleiteranteil)
- Art des Entwässerungssystems vor der Kläranlage
 - Anteil Mischsystem
 - Anteil Trennsystem
- Nutzungsverteilung und Nutzungsschwerpunkte im Einzugsgebiet
 - Landwirtschaft
 - dörflich/städtisch
- Realisierte Verfahrensstufen insbesondere in Bezug auf TS-Gehalt und Schlammalter
- Besondere Reinigungsstufen (ggf. im Teilstrom)
- Fremdwasserbelastung
 - Menge
 - zeitliche Variabilität
- Besondere stoffliche Belastungen im Zulauf

Die Daten dienen der Validierung und der Interpretation der Ergebnisse der Spurenstoffanalytik. Wesentlich ist eine differenzierte Quantifizierung der Zuflusskomponenten Q_T (Trockenwetterzufluss), Q_F (Fremdwasserzufluss) und Q_M (Mischwasserzufluss). Diese Daten helfen insbesondere beim Vergleich der Analysedaten verschiedener Standorte. So können beispielsweise Verdünnungseffekte oder auch unterschiedliche Herkunftsbereiche erkannt und berücksichtigt werden. Grunddaten der Kläranlage wie Ausbaugröße, Nominalbelastung u. a. dienen dazu, die untersuchte Anlage in das größere Datenkollektiv bspw. einer Anlagengrößenklasse einzuordnen.

3. Probenahme, Probenlagerung und Probentransport

Planung

Die Art der Probenahme wie auch das gesamte Probenhandling hängen unmittelbar von der Zielsetzung des Monitorings und selbstverständlich von den zu untersuchenden Parametern ab. Da Analysenergebnisse nicht in unbegrenzter Zahl produziert werden können, muss die Probenahme zielorientiert sein. Der Zufluss von Abwasserbehandlungsanlagen schwankt bekanntermaßen im Tagesverlauf in Menge und Qualität. Er schwankt jedoch auch im Wochenverlauf und kann signifikant geprägt sein von singulären Ereignissen. Ist es das Ziel, robuste mittlere Konzentrationen zur Beschreibung des mittleren Systemverhaltens für Bilanzierungsaufgaben zu erfassen, wird empfohlen Langzeit-Mischproben herzustellen und diese zu analysieren. So können zufällige Schwankungen im Messergebnis soweit wie möglich reduziert werden. Im zugrundeliegenden Untersuchungsvorhaben hat sich die 7-Tages-Mischprobe für die organische Analytik als sehr gut geeignet erwiesen. Eine 14-Tages-Mischprobe sollte aber auch zu aussagekräftigen Ergebnissen führen. Zur weiteren Differenzierung des Zuflussgeschehens ist es möglich, im Rahmen einer Probenahmekampagne unterschiedliche Betriebssituationen der Kläranlage durch eine getrennt durchgeführte, zeitlich ausgedehnte Mischprobenentnahme zu erfassen. Im Vorhaben wurde dies für den Regenwetter- und Trockenwetterzulauf durchgeführt.

Für die Erzeugung stofflicher Eingangsdaten zur Quantifizierung der Stoffeinträge aus kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen in Oberflächengewässer steht die Beprobung des Kläranlagenablaufes im Vordergrund. Zur Bilanzierung der Massenströme in der Abwasserbehandlungsanlage kann es darüber hinaus sinnvoll sein, zusätzlich Zulauf- und Schlammproben zu entnehmen. Über diese Untersuchungen kann der Kenntnisstand zum Verhalten der Stoffe in Kläranlagen erheblich verbessert werden. Zumindest für eine begrenzte Anzahl von Anlagen einer Monitoringkampagne wird daher empfohlen die Input- und Outputströme vollständig zu erfassen.

Als zeitlicher Rahmen für die Beprobung von Abwasserbehandlungsanlagen wird grundsätzlich mindestens ein Jahr empfohlen, um die Einflüsse der saisonal unterschiedlichen Zuflusssituationen (stofflich wie hydraulisch) erfassen zu können. Wesentliche saisonale Einflüsse können sein:

- erhöhter Fremdwasserzufluss von November bis April
- Salzanwendung und erhöhter PAK- Eintrag in den Wintermonaten
- Pestizideinträge während der Vegetationszeit

Kurzzeiteffekte werden über die beschriebene Wochenmischprobe ausgeschlossen bzw. durch die Probe berücksichtigt.

Das dieser Handlungsempfehlung zugrundeliegende Monitoring wurde aus organisatorischen Gründen im Zeitraum von April bis September durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass in diesem Zeitraum mit Pestizideinträgen zu rechnen ist, die über eine Wochenmischprobe sicher erfasst werden. Bei der Entnahme von Stichproben ist dagegen die Wahrscheinlichkeit ein solches Ereignis nicht zu erfassen sehr hoch. Der Pestizideintrag kann als singuläres Ereignis über das Waschwasser von Spritzgeräten und Vorratsbehälter erfolgen oder auch über den länger anhaltenden Außengebietsabfluss während Regenwetterbedingungen (Erosion und Oberflächenabflüsse).

Im Gegensatz zum saisonalen Eintrag von Pflanzenschutzmitteln konnten aufgrund des Beprobungszeitraumes keine Erfahrungen zum Einfluss der Winterdienstsalzung und dem im Winterhalbjahr erhöhten Fremdwasserzufluss gewonnen werden. Der Einfluss saisonal hoher Fremdwasserzuflüsse ist aber als Verdünnungseffekt für die klassischen Abwasserparameter (z. B. CSB) mehrfach nachgewiesen. Es kann davon ausgegangen werden, dass für Schadstoffe der gleiche Effekt auftritt, falls keine nennenswerte Belastung im Fremdwasser vorliegt. Kurzzeiteffekte außerhalb der erwähnten saisonalen Schwankungen werden über Wochenmischproben ausgeschlossen bzw. integriert, wie im Vorhaben am Beispiel von Atrazin gezeigt werden konnte. Weiterhin wurde im Monitoring festgestellt, dass eine Differenzierung der Trocken- und Regenwetterzuflüsse für die prioritären Stoffe im Gegensatz zu den konventionellen Abwasserparametern (z.B. CSB, $\text{NH}_4\text{-N}$) nicht notwendig ist. Der verdünnende Effekt durch die Regenwasserzuflüsse wird durch das hohe Verschmutzungspotenzial der Siedlungs- und Verkehrsflächenabflüsse kompensiert.

Für die Durchführung der Probenahme wird empfohlen, die bestehenden automatischen Zu- und Ablaufprobenehmer der Kläranlagen zu verwenden. Diese Vorgehensweise hat zwei Vorteile:

- Auf Kläranlagen wird eine Standardprozedur der Probenahme genutzt. Daher sind alle Arbeitsschritte und zeitlichen Abläufe perfekt abgestimmt und eingeübt und das Risiko von Fehlern ist minimiert.
- Die automatischen Probenehmer sind in der Regel bereits längere Zeit in Betrieb, so dass davon ausgegangen werden kann, dass ein Verteilungsgleichgewicht der untersuchten Stoffe zwischen Abwasserprobe und Probenahmegerät vorhanden ist. Der Ansaugschlauch des Probenehmers sollte bei Probenahmebeginn länger als einen Monat in Betrieb und nicht mit Reinigungsmitteln behandelt worden sein.

Zur Interpretation von Monitoringergebnissen sind Kenntnisse über das längerfristige Betriebsverhalten der untersuchten Abwasserbehandlungsanlagen hilfreich. Aus diesem Grund wird empfohlen, während der Monitoringkampagnen zusätzliche zuflussabhängige Konzentrationen sowohl konventionelle Abwasserparameter, wie abfiltrierbare Stoffe (AFS), chemischer Sauerstoffbedarf (CSB), Ammoniumstickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$), Nitratstickstoff ($\text{NO}_3\text{-N}$) und Gesamtphosphor (P_{ges}), als auch den

Glühverlust (GV) für Aussagen zum organischen Anteil im Schlamm zu erfassen, zu dokumentieren und in Beziehung zu den langfristig vorliegenden Überwachungsdaten der Anlage zu setzen.

Durchführung

Im Verlauf der Probenahme wird für die organische Analytik empfohlen, zunächst Tagesmischproben zu erzeugen, diese wie nachfolgend beschrieben zu teilen, der Gesamtmischprobe zuzuführen und dann sofort einzufrieren. Das Sammelgefäß sollte aus Edelstahl bestehen und für die Erzeugung einer 24-Stunden-Mischprobe ein Volumen von 10 L haben. Edelstahlgefäße haben sich sowohl in der Handhabung (Reinigung, Stabilität) als auch hinsichtlich einer Beeinflussung der Proben bewährt. Ein Tagesmischprobenvolumen von 7 L ist ausreichend für die folgenden Analysen:

- Routineuntersuchungen der Kläranlagen (Betriebsüberwachung aus Tagesmischprobe)
- Bestimmung der konventionellen Abwasserbegleitparameter (aus 7-Tages-Mischprobe)
- Analyse der prioritären Stoffe (aus 7-Tages-Mischprobe)

Um die Untersuchung der prioritären Stoffe in den Routineablauf der Kläranlage zu integrieren, ist es erforderlich die Tagesmischprobe in drei Teilproben aufzuteilen. Die Probenteilung erfolgt in dem 10 L-Edelstahlbehälter des Probenehmers. Da Wasser aus den Kläranlagenabläufen sehr stark zur Flockenbildung neigt, ist die Homogenisierung der Probe essentiell. Während der Entnahme von Teilproben muss daher ein Homogenisierstab eingesetzt werden. Bei einem Probenvolumen von 7 L ist eine homogene Mischung der Probe ohne Überlaufen des Behälters möglich. Das Probenvolumen für die konventionellen Abwasserbegleitparameter und die prioritären Stoffe beträgt jeweils 1 L. Die Entnahme aus dem 10 L-Sammelbehälter erfolgt mittels Edelstahlbehälter mit 1 L-Markierung.

Die Teilproben für die Bestimmung der prioritären Stoffe und Begleitparameter aus den Tagesmischproben werden anschließend zur Erzeugung der Wochenmischprobe tiefgefroren. Hierzu werden zwei 10 L fassende Edelstahlgefäße, die in einer Gefriertruhe (-18 °C) stehen, genutzt. Sieben aufeinander folgende Tagesmischproben werden in diesen Gefäßen zu einer Wochenmischprobe vereint. Hierzu werden die flüssigen Teilproben auf die bereits gefrorenen Tagesmischproben gegossen und ebenfalls eingefroren. Nachdem sieben Tagesmischproben (7 x 1 L) gesammelt sind, wird die resultierende Mischprobe in gefrorenem Zustand ins Labor transportiert. Findet die Untersuchung von konventionellen Parametern und prioritären Stoffen in mehreren Labors statt, müssen die Proben vor dem Einfrieren auf mehrere Behälter verteilt oder nach dem Auftauen geteilt werden. Dies erfolgt analog der Tagesmischprobenherstellung, nachdem die Probe im Kühlschrank bei 4 °C aufgetaut wurde. Die Auftauzeit beträgt ca. 24 Stunden. Die Probenteilung erfordert eine intensive Homogenisierung. Die Teilproben werden für die Analyse der konventionellen Parameter in 1 L-PE-Flaschen und für die Analyse der prioritären Stoffe in 1 L-Braunglasflaschen gefüllt.

Für den Probentransport zum Labor kann für größere Entfernungen ein Transportdienst beauftragt werden. Werden die Flaschen in vorkonfektionierten Kühlboxen transportiert, ist eine zusätzliche Probenkonservierung nicht erforderlich.

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Durchführung der Probenahme zeigt zusammenfassend eine schematische Darstellung der Durchführung der Probenahme. Eine vollständige Liste der benötigten Edelstahl-, Glas- und Kunststoffbehältnisse sowie der Geräte zur Homogenisierung befindet sich im Anhang.

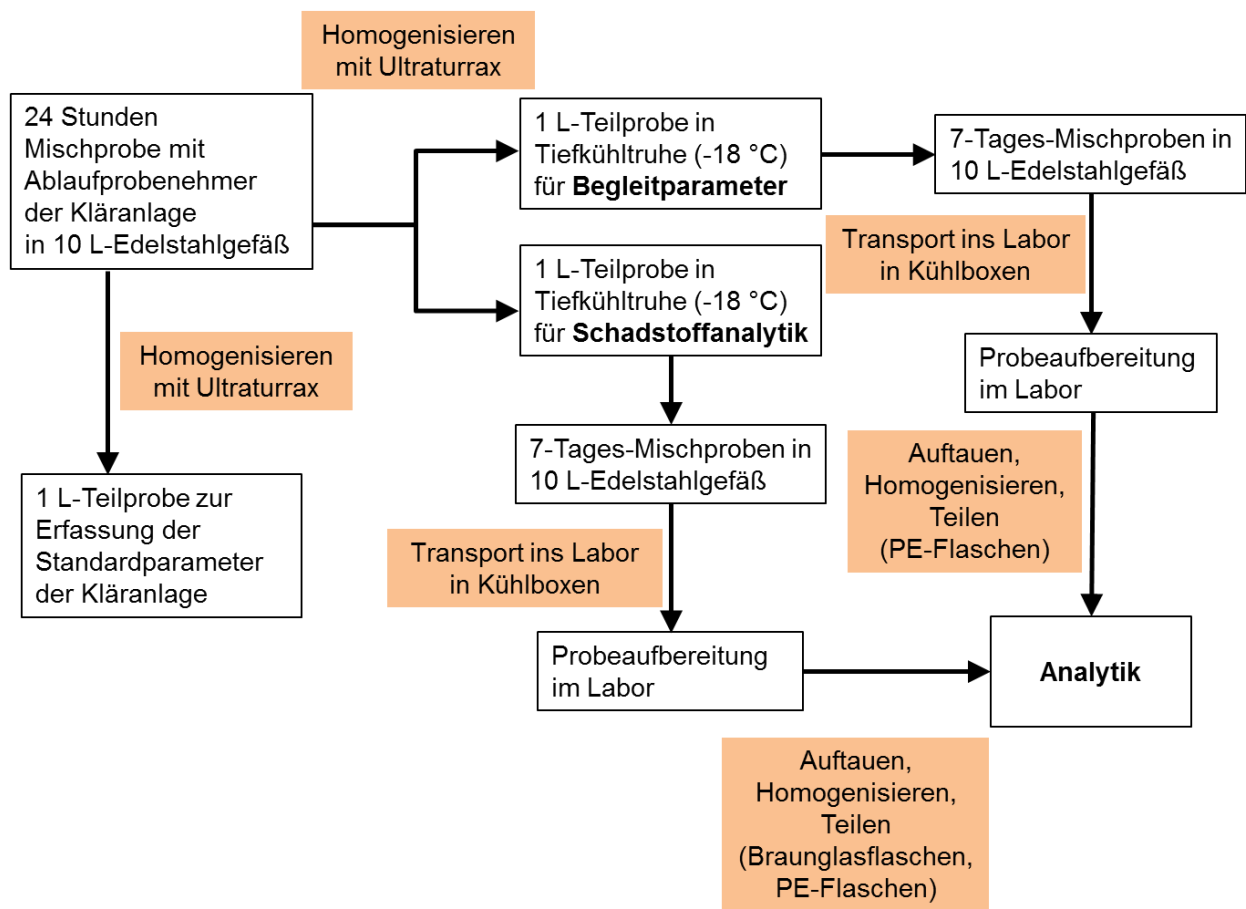


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Durchführung der Probenahme

Die beschriebene Probenahmemethode ist grundsätzlich gut geeignet, um Schwankungen der erzeugten Analyseergebnisse erheblich zu reduzieren. Für Stoffe, die flüchtig sind (z. B. leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe, kleine PAK) oder einem schnellen Abbau unterliegen, besteht jedoch die Gefahr von Minderbefunden. Alleine das notwendige intensive Homogenisieren führt zum Ausgasen von Wasserinhaltsstoffen. Darüber hinaus ist eine mögliche Sorption von Schwermetallen oder PAK an die Gefäßwandungen zu beachten oder im Fall von DEHP die Gefahr von Kontaminationen durch die Verwendung von Kunststoffmaterialien (Bauteile automatischer Probenahmegeräte, Schläuche, Becher).

Die genannten Fehlerquellen bestehen grundsätzlich bei Probenahme und Analytik. Daher sollte das Ausmaß möglicher Verluste oder Blindwerten immer stoffspezifisch durch Vorversuche ermittelt werden.

Für extrem flüchtige Stoffe, wie beispielsweise Chloroform, ist die beschriebene Probenahmestrategie generell nicht geeignet. Für diese Stoffe muss auf eine Stichprobe mit sofortiger Probenaufbereitung oder -fixierung zurückgegriffen werden. Es ist dann allerdings sicherzustellen, dass eine ausreichend große Anzahl von Stichproben genommen wird, um einen validen Wert für die mittlere Konzentration im Ablauf ableiten zu können.

Für die Elemente Hg, Cd, Ni und Pb widerspricht die beschriebene Vorgehensweise der üblicherweise angewendeten Strategie, wonach die Proben in Kunststoffgefäße abgefüllt und bereits bei der Entnahme mit Säure stabilisiert werden. Diese Vorgehensweise ist allerdings nicht mit der Entnahme von 7-Tages-Mischproben und der Verwendung von automatischen Probenehmern vereinbar. Daher ist im Einzelfall zu prüfen, inwieweit die vorgeschlagene Vorgehensweise zu Mehrbefunden durch Kontaminationen aus den Edelstahlgefäßen oder zu Minderbefunden durch Wandadsorption führt. Falls solche Effekte beobachtet werden, sind die Entnahme von Stichproben in Kunststoffgefäßen und die unverzügliche Stabilisierung durch Zugabe von Säure vorzuziehen.

Probenahmeprotokoll

Bei jeder Probenahme und für jede Mischprobe ist ein Probenahmeprotokoll zu erstellen, in dem die Entstehung der Mischprobe bis hin zum Probentransport dokumentiert ist. Wichtige zu dokumentierende Informationen sind:

- verantwortliche Probenahmeperson
- Ort und Zeitdauer der Probenahme
- Art der Probenahme (Probenehmer Kläranlagenablauf, zeitproportionale Probenahme)
- 10 L-Edelstahlsammelgefäß
 - Anzahl der Tagesmischproben
 - Dauer der Gefrierkonservierung
 - Probenteilung
- Transport ins Labor
 - Datum des Probenversands
 - Beauftragter Paketdienst
- Dokumentation des Kläranlagenzuflusses auf Zeitbasis der Tagesmischproben (Q_{zu} in m^3/d)
- Dokumentation des Fremdwasseranteiles des Kläranlagenzuflusses
- ggf. besondere Betriebsbedingungen auf der Kläranlage

4. Probenaufbereitung und Analytik

Nach Eintreffen der Proben im Labor werden die Proben bei Raumtemperatur oder im Kühlschrank aufgetaut. Nach dem Auftauen erfolgte eine Homogenisierung durch Rühren mit einem Edelstahlstab oder bei starker Flockenbildung mit einem Homogenisierstab. Anschließend werden die Proben für die Bestimmung der organischen Parameter in Braunglasflaschen umgefüllt und bis zur Analyse ohne weitere Stabilisierung bei 4 °C kühl gelagert.

Nach dem Auftauen sollte die Analytik der organischen Parameter so schnell wie möglich, in jedem Fall aber innerhalb von sieben Tagen erfolgen. Nach der Anreicherung können die organischen Extrakte bis zur Messung bis zu drei Wochen gelagert werden. Die Lagerung der Extrakte sollte im Kühlschrank bei 4 °C oder im gefrorenen Zustand erfolgen.

Schwermetalle sollten sofort analysiert werden. Falls dies nicht möglich ist, wird ein Teil des Probevolumens in PE-Flaschen abgefüllt und durch Zugabe von Salpetersäure stabilisiert. Auch die Proben für die Schwermetallbestimmung werden bis zur Analyse kühl gelagert.

Bei der Analytik von partikelhaltigen Proben wie Kläranlagenu- und -abläufen ist die Entnahme einer repräsentativen Teilprobe wichtig aber auch aufgrund der Inhomogenität sehr schwierig. In jedem Fall müssen die Proben vor der Entnahme von Teilproben intensiv homogenisiert werden. Da die Mehrzahl der betrachteten Stoffe zur Sorption an Partikel neigt, wird immer die Gesamtwasserprobe analysiert.

Für die Anreicherung der Zielverbindungen wird eine Festphasenextraktion oder eine flüssig-flüssig-Extraktion verwendet. Mit den angewendeten Extraktionsverfahren in Kombination mit modernsten Analysegeräten lassen sich für die betrachteten Stoffe die nach WRRL erforderlichen Bestimmungsgrenzen (30 % der UQN) sicher erreichen. Die im Rahmen des Projekts angewendeten analytischen Bestimmungsverfahren und die erreichbaren Bestimmungsgrenzen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Tabelle enthält auch die aktuellen Umweltqualitätsnormen für Binnenoberflächengewässer nach OGewV. Für einige Stoffe ist es mit Blick auf die Bilanzierung von Frachten im Kläranlagenablauf wichtig, niedrigere Bestimmungsgrenzen als nach WRRL erforderlich zu erreichen. So konnten in vielen Fällen als Voraussetzung für eine realitätsnahe Eintragsbilanzierung positive Befunde im Kläranlagenablauf erreicht werden. Die in Tabelle 1 angegebenen Bestimmungsgrenzen sind die in dem Projekt erreichten Werte. Für einzelne Stoffe können auch Analysenverfahren mit höheren Bestimmungsgrenzen aussagekräftige Ergebnisse liefern. Dies ist im Einzelfall zu prüfen. Details zu den angewendeten Verfahren finden sich im Anhang.

Tabelle 1: Analytische Verfahren und erreichte Bestimmungsgrenzen (BG) im Kläranlagenablauf

Parameter	Analysemethode	Umweltqualitätsnorm (UQN) nach OGWV Oberirdische Gewässer ohne Übergangsgewässer [µg/L]	Erreichte BG im Vorhaben [µg/L]
Cadmium	ICP-MS	0,08	0,002
Quecksilber	ICP-MS	0,05	0,002/0,001
Nickel	ICP-MS	20	1
Blei	ICP-MS	7,2	0,1
DEHP	GC/MS	1,3	0,1
Hexachlorbutadien	GC/MS-MS	0,1	0,005
Hexachlorbenzol	GC/MS-MS	0,01	0,002
α-Hexachlorcyclohexan	GC/MS-MS	0,02	0,002
β-Hexachlorcyclohexan	GC/MS-MS	0,02	0,002
γ-Hexachlorcyclohexan	GC/MS-MS	0,02	0,002
δ-Hexachlorcyclohexan	GC/MS-MS	0,02	0,002
Naphthalin	GC/MS-MS	2,4	0,01
Acenaphthylen	GC/MS-MS	-	0,001
Acenaphthen	GC/MS-MS	-	0,001
Fluoren	GC/MS-MS	-	0,001
Phenanthren	GC/MS-MS	-	0,001
Anthracen	GC/MS-MS	0,1	0,001
Fluoranthren	GC/MS-MS	0,1	0,001
Pyren	GC/MS-MS	-	0,001
Benz[a]anthracen	GC/MS-MS	-	0,001
Chrysen	GC/MS-MS	-	0,001
Benzo[b]fluoranthren	GC/MS-MS	0,03	0,001
Benzo[k]fluoranthren	GC/MS-MS	0,03	0,001
Benzo[a]pyren	GC/MS-MS	0,05	0,001
Indeno[1,2,3-cd]pyren	GC/MS-MS	0,002	0,0005
Dibenz[a,h]anthracen	GC/MS-MS	-	0,001
Benzo[g,h,i]perylene	GC/MS-MS	0,002	0,0005
Diuron	HPLC/MS-MS	0,2	0,010
Isoproturon	HPLC/MS-MS	0,3	0,010
Atrazin	HPLC/MS-MS	0,6	0,010
tert-Octylphenol	GC/MS n. Derivatisierung	0,1	0,025
4-iso-Nonylphenol	GC/MS n. Derivatisierung	0,3	0,050
Trichlormethan	HS trap-GC/MS	2,5	0,1
Tributylzinn	GC/MS-MS n. Derivatisierung	0,0002	0,00005

Die Mehrzahl der Analyseverfahren basieren auf nationalen oder internationalen Normen. Allerdings sind oft weitere Methodenoptimierungen notwendig, um die erforderlichen Bestimmungsgrenzen (30% der UQN) zu erreichen. Beispiele für Optimierungen, die im Rahmen des Projektes umgesetzt wurden, sind die Verwendung größerer Probenvolumina oder der Einsatz der Tandem-MS-Technologie

anstelle des üblichen einfachen Quadrupolmassenspektrometers. Bei den Schwermetallen trägt insbesondere die Vermeidung und Reduzierung von Methodenblindwerten durch mehrfache Reinigung der verwendeten Geräte zu einer Empfindlichkeitssteigerung bei. Mit den verwendeten analytischen Verfahren lassen sich ohne großen Mehraufwand weitere Stoffe aus denselben Stoffklassen bestimmen, beispielsweise weitere PAK oder weitere chlorierte Insektizide. Die Anwendbarkeit der Analyseverfahren für die Bestimmung weiterer Stoffe muss aber in jedem Fall geprüft und durch eine entsprechende Methodvalidierung belegt werden. Empfehlungen für die stoffspezifische Verwendung bestimmter Analysemethoden werden an dieser Stelle nicht gegeben. Es wird empfohlen, dass die mit der Analytik beauftragten Labore die bei ihnen etablierten Methoden nutzen, wenn die in Tabelle 1 genannten Bestimmungsgrenzen sicher erreicht werden können. Im Anhang werden darüber hinaus methodische Empfehlungen bereitgestellt.

5. Schlussfolgerungen

Die beschriebene Probenahmestrategie und die verwendeten analytischen Methoden führten im Vergleich zu Literaturdaten zu einer deutlich reduzierten Variabilität der Einzelmessungen und haben sich hinsichtlich der Zielstellung – Ableitung mittlerer Ablaufkonzentrationen zur Berechnung von Frachten im Ablauf kommunaler Abwasserbehandlungsanlagen – für die aufgeführten Stoffe als geeignet erwiesen. Es konnte gezeigt werden, dass durch ein koordiniertes, auf die nachfolgende Analytik prioritärer Stoffe ausgerichtetes Monitoring valide Daten zu ihrer Konzentration im Ablauf kommunaler Kläranlagen erzeugt werden können.

Es wurde weiterhin deutlich, dass das Kläranlagenpersonal ein wichtiges Glied für die erfolgreiche Durchführung der Probenahme ist. Es ist daher wichtig und eine dringende Empfehlung, die Verantwortlichen auf der Kläranlage eindeutig zu benennen und eng in die Planung und Durchführung von Monitoringprogrammen einzubinden. Die auf der Kläranlage etablierten Arbeitsabläufe sollten grundsätzlich erfragt und wenn möglich in das Monitoringprogramm eingebaut werden.

Die Analytik ist sehr aufwendig, da sie sehr geringe Bestimmungsgrenzen, moderne Geräte und eine sorgfältige Durchführung der Methoden erfordert. Hieraus ergeben sich drei entscheidende Schlussfolgerungen:

- Probenahme und Probentransport müssen so sorgfältig geplant werden, dass Fehlproben weitgehend ausgeschlossen werden können.
- Die Prüfung und ggf. Durchführung und Auswertung stoffspezifischer Vorversuche zu Fehlerquellen, Blindwerten, Verlusten etc. ist erforderlich.

- Eine enge Zusammenarbeit und Abstimmung zwischen dem mit der Probenahme beauftragten Personal, der koordinierenden Stelle und dem Labor muss zwingend sichergestellt sein.

Zusammenfassende Empfehlungen für die Ausgestaltung von Monitoringaktivitäten (Probenahmestrategie und Analytik) mit dem Ziel der Erzeugung valider mittlerer Ablaufkonzentrationen als Eingangsdaten für die Quantifizierung der über Abwasserbehandlungsanlagen in Gewässer eingetragenen Stofffrachten sind:

- Auswahl des Parameterspektrums und Erstellung einer kurzen Beschreibung des Umweltverhaltens der ausgewählten Parameter
- Sorgfältige Planung der Probenahme und der Analytik mit Blick auf das Ziel und zur Vermeidung von Fehlerquellen – ggf. Initiierung stoffspezifischer Vorversuche
- Verwendung von Langzeitmischproben (hier 7-Tages-Mischprobe) zur Abbildung des mittleren Systemverhaltens
- Nutzung der auf den Anlagen vorhandenen Probenahmetechnik und Erfahrungen
- Erfassung von Begleitparametern als Kenngrößen zur Beschreibung des Betriebszustandes der Anlagen
- Vorgelagerte Dokumentation von Kenngrößen zur Beschreibung der Anlagencharakteristik für die Gewährleistung der Vergleichbarkeit, Übertragbarkeit und Regionalisierung der Ergebnisse
- Auswertung der Kläranlagentagebücher
- Dokumentation von Probenahme, Probenaufbereitung, ggf. Probentransport und Analytik
- Bereitstellung einer detaillierten Handlungsanleitung und aller Probenahmematerialien
- Probenkonservierung durch Tiefrieren und Verzicht auf weitere Konservierung
- Analyse der Gesamtprobe nach sorgfältigem Homogenisieren
- Anwendung zuverlässiger und validierter Analyseverfahren, die die notwendige Nachweisempfindlichkeit sicher stellen
- Enge Abstimmung zwischen allen Beteiligten des Mess- und Analyseprogrammes
- Dokumentation der QS-Maßnahmen
- Durchführung von Vergleichsuntersuchungen für ausgewählte Stoffgruppen in Abwasserproben zwischen den Laboren, die diese Handlungsempfehlung in der Praxis umsetzen.

6. Anhang

I. Equipment für die Probenahme

Für ein ausgedehntes Monitoring zur Verdichtung der Datenbasis zu Kläranlagenablaufkonzentrationen wird davon ausgegangen, dass im Regelfall nur der Kläranlagenablauf beprobt wird. Hierzu ist die folgende Ausrüstung erforderlich:

- Automatischer Probenehmer im Ablauf der Kläranlage
- 1 Edelstahlbehälter mit einem Volumen von je 10 L bzw. 20 L als Ersatz des Sammelgefäßes im Probenehmer
- 1 Messbecher (Edelstahl) 1 L zur Herstellung der Wochenmischprobe (7 L Gesamtvolumen)
- 6 verschließbare Transportbehälter aus Edelstahl zum Versand der Wochenmischprobe
- 1 Tiefkühltruhe / Kläranlage
- ausreichende Anzahl von Versandboxen (Isolierboxen)

Bei zusätzlicher Beprobung des Zulaufs würden sich die Anzahl der Gefäße und Transportboxen entsprechend erhöhen. Für die Schlammproben wären zusätzlich sechs verschließbare Transportbehälter aus Edelstahl mit einem Volumen von je 1 Liter erforderlich.

II. Equipment für die Probenlagerung

Lagerung/Homogenisierung

- 1 Edelstahlstab
- 1 Glastrichter
- 1 Kühlkammer/Kühlschrank (4 °C)
- Braunglasflaschen mit Glasstopfen (z. B. 2 L)
- 1 Pyrolyseofen (bis 450 °C)
- PE-Flaschen (für Schwermetall-Teilproben)

III. Equipment für Probenvorbereitung und Analysengeräte

- 1 Zentrifuge
- 1 Edelstahl-Zentrifugenbehälter
- 1 Gefriertrocknungsapparatur
- Aluschälchen
- 1 Kugelmühle oder Mörser
- Vakuumanreicherungsapparatur (z. B. von Separtis)

- Trockenschrank
- Mikrowellenaufschlusssystem (z. B. Multiwave 3000 von Anton Paar)
- Quecksilber-Fluoreszenzanalysator (z. B. Mercur von Analytik Jena)
- ICP-MS (z. B. 7500 ce von Agilent Technologies)
- HPLC-MS/MS (z. B. HPLC 1260 von Agilent Technologies mit API 5000 Tandem-MS von AB Sciex)
- GC-MS (z. B. GC 6890 mit Massenspektrometer MSD 5975 von Agilent Technologies und Kaltaufgabesystem KAS 4 von Gerstel)
- GC-MS (z. B. GC 6890N mit Massenspektrometer MSD 5973 von Agilent Technologies)
- GC-MS/MS (z. B. Gaschromatograph TraceGC ultra mit Tandem-MS TSQ QuantumXLS ultra von Thermo Fisher Scientific und Kaltaufgabesystem z. B. KAS 4 oder KAS 6 von Gerstel)
- Headspace-trap mit GC-MS (z. B. Air Monitoring Trap M8T-08 mit Clarus 600 Gaschromatograph und Clarus 600T Massenspektrometer von Perkin Elmer)

IV. Analytische Methoden

1) Bestimmung von Cadmium, Quecksilber, Nickel und Blei

Die Bestimmung der Schwermetalle erfolgte nach EN ISO 17294 (Bestimmung von Cadmium, Nickel und Blei mittels ICP-MS) bzw. nach DIN EN 13506 (Bestimmung von Quecksilber mittels Atomfluoreszenzspektrometrie). Alle Abwasserproben wurden vor der Messung nach EN ISO 15587-2 in der Mikrowelle aufgeschlossen. Die wichtigsten Parameter des Aufschlusses und der Messung sind in Tabelle 2, Tabelle 3 und Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 2: Aufschlussbedingungen

Wasservolumen:	20 mL
Säurezugabe:	0,5 mL Salpetersäure (Suprapur) 0,5 mL Wasserstoffperoxid (Suprapur)
Mikrowelle:	Multiwave 3000 (Paar)
Aufschlusstemperatur:	180 °C
Aufschlussdauer:	50 min
Endvolumen:	21 mL

Tabelle 3: Messparameter Cadmium, Nickel und Blei

Gerät:	ICP-MS 7500ce (Agilent Technologies)
RF Leistung:	1500 W
Plasmagas:	Argon
Plasmagasfluss:	15 L/min
Carriergasfluss:	0,7 L/min
Make-up-Gasfluss:	0,2 L/min
Zerstäuber:	MicroMist
Messmodus:	No-gas (Cd, Pb), Helium (Ni)
Analysenzeit:	3 min
Quantifizierungsmassen:	111 (Cd), 60 (Ni), 207/208 (Pb)
Wiederholmessungen:	3

Tabelle 4: Messparameter Quecksilber

Gerät:	Mercur plus Quecksilber-Fluoreszenzanalysator (Analytik Jena)
Strahlungsquelle:	Hg-Niederdrucklampe
Wellenlänge:	253,7 nm
Integrationszeit:	20 s
Auswertung:	Peakhöhe

2) Bestimmung von Atrazin, Diuron und Isoproturon

Die Bestimmung der genannten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe erfolgte aus der Gesamtwasserprobe mittels HPLC/Tandem-MS nach Festphasenanreicherung. Die wichtigsten Parameter der Probenvorbereitung und der HPLC/Tandem-MS-Analyse sind in Tabelle 5, Tabelle 6 und Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 5: Extraktionsbedingungen

Wasservolumen:	20 mL (+ 5 mL Methanol)
pH-Wert:	3
Interner Standard:	Atrazin-d5, Diuron-d6, Isoproturon-d6
Festphasenmaterial:	200 mg Strata-X (Phenomenex)
Elutionsmittel:	Methanol + Aceton
Elutionsvolumen:	8 mL + 2 mL
Endvolumen:	0,2 mL

Tabelle 6: HPLC/MS-MS-Parameter

HPLC-System:	HPLC 1260 (Agilent Technologies)
MS-MS-System:	API 5000 (AB Sciex)
Interface:	Elektrospray (ESI)
Injektionsvolumen:	20 µL
Trennsäule:	Kinetex PFP, 100 mm x 2,1 mm, 2,6 µm (Phenomenex)
Eluenten:	A: HPLC-Wasser + 5 mM Ammoniumformiat + 0,1 % Ameisensäure B: Methanol/Acetonitril (1:2, v:v) + 5 mM Ammoniumformiat + 0,1 % Ameisensäure
Eluentenprogramm:	0 min: 70 % A 30 % B 5 min: 30 % A 70 % B 5,5 min: 0 % A 100% B 9 min: 0 % A 100 % B 10 min: 70 % A 30% B
Fluss:	0,35 mL/min
Analysenzeit:	10 min
Ionisierungsmodus:	Positiv
Ionisierungsspannung:	+5500 V

Tabelle 7: Precursor- und Produkt-Ionen

Verbindung	Precursor-Ion m/z	Produkt-Ion I m/z	Produkt-Ion II m/z
Atrazin	216,1	67,9	174,0
Diuron	233,0	71,9	46,2
Isoproturon	207,2	72,1	46,1

3) Bestimmung von polybromierten Diphenylethern (BDE)

Aus der Gruppe der polybromierten Diphenylether wurden die Einzelstoffe BDE-47 (2,2',4,4'-Tetrabromodiphenylether), BDE-66 (2,3',4,4'-Tetrabromodiphenylether), BDE-85 (2,2',3,4,4'-Pentabromodiphenylether), BDE-99 (2,2',4,4',5-Pentabromodiphenylether), BDE-100 (2,2',4,4',6-Pentabromodiphenylether) und BDE-153 (2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenylether) analysiert. Die Bestimmung erfolgte mittels GC-NCI-MS nach flüssig-flüssig-Extraktion. Die wichtigsten Parameter der Probenvorbereitung und der GC/MS-Analyse sind in Tabelle 8 und Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 8: Extraktionsbedingungen

Wasservolumen:	1000 mL
pH-Wert:	original
Verdünnung:	Kläranlagenzulauf: 1:5 Kläranlagenablauf: 1:2
Interner Standard:	Fluor-BDE-69
Extraktionsmittel:	Cyclohexan
Extraktionsvolumen:	25 mL
Endvolumen:	0,1 mL

Tabelle 9: Clean-up Extrakt flüssig-flüssig-Extraktion PBDE

Festphasenmaterial:	2 g C18 Hydra (Macherey und Nagel)
Probe:	0,1 mL Extrakt flüssig-flüssig-Extraktion
Elutionsmittel:	n-Hexan
Elutionsvolumen:	3 x 2 mL
Endvolumen:	0,1 mL

Tabelle 10: GC/MS-Parameter

GC/MS-System:	6890/5975 (Agilent Technologies)
Injektor:	Kaltaufgabesystem KAS 4 (Gerstel)
Injektortemperaturprogramm:	85 °C (0,03 min), 12 °C/s auf 320 °C (12 min)
Injektionsvolumen:	60 µL
Trennsäule:	RTX1614, 15 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Restek)
Trägergas:	Helium
Temperaturprogramm:	85 °C (1 min) 50 °C/min auf 190 °C (6 min) 50 °C/min auf 320 °C (8 min)
Analysenzeit:	21 min
Temperatur Transfer-Line:	280 °C
Detektortemperatur:	150 °C
Detektionsmodus:	Chemische Ionisation (CI)
CI-Gas:	Methan (40 %)
Scan-Modus:	NCI-SIM
Quantifizierungsmassen:	<u>79</u> , 81, 159, 161, 163

4) Bestimmung von Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)

Die Bestimmung von DEHP erfolgte mittels GC-MS nach flüssig-flüssig-Extraktion. Die wichtigsten Parameter der Probenvorbereitung und der GC/MS-Analyse sind in Tabelle 11 und Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 11: Extraktionsbedingungen

Wasservolumen:	1000 mL
pH-Wert:	original
Verdünnung:	Kläranlagenzulauf: 1:5 Kläranlagenablauf: 1:2
Interner Standard:	DEHP-d4
Extraktionsmittel:	Cyclohexan
Extraktionsvolumen:	25 mL
Endvolumen:	0,1 mL

Tabelle 12: GC/MS-Parameter

GC/MS-System:	6890N/5973 (Agilent Technologies)
Injektor:	split/splitlos
Injektortemperatur:	280 °C
Injektionsvolumen:	2 µL
Trennsäule:	ZB 5, 15 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Phenomenex)
Trägergas:	Helium
Temperaturprogramm:	80 °C (2 min) 15 °C/min auf 230 °C (0,5 min) 45 °C/min auf 260 °C (2 min)
Analysenzeit:	20 min
Temperatur Transfer-Line:	280 °C
Detektortemperatur:	200 °C
Scan-Modus:	SIM
Quantifizierungsmassen:	DEHP: <u>149</u> , 167, 279

5) Bestimmung von tert-Octylphenol, 4-iso-Nonylphenol (Isomeregemisch) und Pentachlorphenol

Die Bestimmung der drei phenolischen Verbindungen erfolgte mittels GC/MS-MS nach Festphasenanreicherung und Derivatisierung mit N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid (MSTFA). Durch die Derivatisierung werden die Phenole in ihre Trimethylsilylether überführt, was ihre Erfassung mittels Gaschromatographie wesentlich verbessert. Im Falle des 4-iso-Nonylphenols wurden die wichtigsten Isomere des technischen Gemischs summarisch erfasst. Die wichtigsten Parameter der Probenvorbereitung und der nachfolgenden GC/MS-MS-Analyse sind in Tabelle 13, Tabelle 14 und Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 13: Anreicherungsbedingungen

Wasservolumen:	1000 mL
pH-Wert:	2,5 (mit Salzsäure eingestellt)
Verdünnung:	Kläranlagenzulauf: 1:5 Kläranlagenablauf: 1:2
Interner Standard:	n-Nonylphenol, Octylphenol-d17, Bisphenol A-d16
Festphasenmaterial:	100 mg Strata X (Phenomenex)
Elutionsmittel:	Aceton
Elutionsvolumen:	2 x 2 mL
Endvolumen:	4 mL

Der Aceton-Extrakt wurde zunächst im Stickstoffstrom und dann im Trockenschrank bei 80 °C zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde dann mit 25 µL Pyridin und 25 µL Derivatisierungsreagenz (MSTFA + 10 % Trimethylchlorsilan) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 35 Minuten im Trockenschrank bei 80 °C wurden 5 µL n-Dodekan als Keeper zugesetzt und die Reaktionslösung im Stickstoffstrom eingengt. Der Rückstand wurde mit 100 µL einer Cyclohexan/MSTFA-Mischung (9:1, v:v) aufgenommen und ein Aliquot mittels GC/MS-MS gemessen.

Tabelle 14: GC/MS-MS-Parameter

GC/MS-MS-System:	TraceGC ultra/TSQ QuantumXLS ultra (Thermo)
Injektor:	Kaltaufgabesystem KAS 6 (Gerstel)
Injektortemperaturprogramm:	55 °C (0,03 min), 12 °C/s auf 280 °C (3 min)
Injektionsvolumen:	1 µL
Trennsäule:	Rxi-5Sil MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Restek)
Trägergas:	Helium
Temperaturprogramm:	70 °C (2 min) 20 °C/min auf 150 °C 5 °C/min auf 300 °C (5 min)
Analysenzeit:	44 min
Temperatur Transfer-Line:	290 °C
Detektortemperatur:	250 °C
Scan-Modus:	SRM

Tabelle 15: Charakteristische Fragmente m/z

Verbindung	Precursor-Ion m/z	Produkt-Ion I m/z	Produkt-Ion II m/z
4-iso-Nonylphenol	221	179	163
tert-Octylphenol	207	179	151
Pentachlorphenol	323	215	-

- 6) Bestimmung von Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Benz[a]anthracen, Chrysen, Benzo[b]- und Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Dibenz[a,h]anthracen, Benzo[g,h,i]perylen, α - und β -Endosulfan, Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien, sowie α -, β -, γ - und δ -Hexachlorcyclohexan

Die Bestimmung der polycyclischen Kohlenwasserstoffe (PAK) und chlorierten Verbindungen erfolgte mittels GC/MS-MS nach flüssig-flüssig-Extraktion. Die wichtigsten Parameter der Anreicherung und der GC/MS-MS-Analyse sind in Tabelle 16, Tabelle 17 und Tabelle 18 zusammengestellt.

Tabelle 16: Anreicherungsbedingungen

Wasservolumen:	1000 mL
pH-Wert:	original
Verdünnung:	Kläranlagenzulauf: 1:5 Kläranlagenablauf: 1:2
Interner Standard:	Dibromooktafluorbiphenyl, Naphthalin-d8, Acenaphthylen-d8, Acenaphthen-d10, Fluoren-d10, Phenanthren-d10, Anthracen-d10, Fluoranthen-d10, Pyren-d10, Benz(a)anthracen-d12, Chrysen-d12, Benzo[b]fluoranthen-d12, Benzo[k]fluoranthen-d12, Benzo[a]pyren-d12, Indeno[1,2,3-cd]pyren-d12, Dibenz[a,h]anthracen-d14, Benzo[g,h,i]perylen-d12
Extraktionsmittel:	Cyclohexan
Extraktionsvolumen:	25 mL
Endvolumen:	0,1 mL

Tabelle 17: GC/MS-MS-Parameter

GC/MS-MS-System:	TraceGC ultra/TSQ QuantumXLS ultra (Thermo)
Injektor:	Kaltaufgabesystem KAS 6 (Gerstel)
Injektortemperaturprogramm:	70 °C (0,02 min), 12 °C/s auf 290 °C (4 min)
Injektionsvolumen:	1 μ L
Trennsäule:	Rxi-5Sil MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m (Restek)
Trägergas:	Helium
Temperaturprogramm:	50 °C (3 min) 5 °C/min auf 90 °C (5 min) 2 °C/min auf 95 °C 10 °C/min auf 300 °C (10 min)
Analysenzeit:	49 min
Temperatur Transfer-Line:	300 °C
Detektortemperatur:	250 °C
Scan-Modus:	SRM

Tabelle 18: Charakteristische Fragmente m/z

Verbindung	Precursor-Ion m/z	Produkt-Ion I m/z	Produkt-Ion II m/z
Hexachlorbutadien	224,8	189,9	154,9
Hexachlorbenzol	283,8	248,8	213,9
α -, β -, δ -, γ -Hexachlorcyclohexan	218,9	182,9	-
	180,9	144,9	109,0

α- und β-Endosulfan	271,9 240,9	236,9 205,9	- 170,0
Naphthalin	128,1	127,1	102,1
Acenaphthylen	152,1	151,1	126,1
Acenaphthen	153,1	151,1	126,1
Fluoren	165,1	163,1	139,1
Phenanthren	178,1	176,1	152,1
Anthracen	178,1	176,1	152,1
Fluoranthen	202,1	200,1	176,1
Pyren	202,1	200,1	176,1
Benz[a]anthracen	228,1	226,1	202,1
Chrysen	228,1	226,1	202,1
Benzo[b]- und Benzo[k]fluoranthen	252,1	250,1	224,1
Benzo[a]pyren	252,1	250,1	224,1
Indeno[1,2,3-cd]pyren	276,1	274,1	248,1
Dibenz[a,h]anthracen	278,1	276,1	252,1
Benzo[g,h,i]perylen	276,1	274,1	248,1

7) Bestimmung von Trichlormethan (Chloroform)

Die Bestimmung von Chloroform erfolgte mittels Headspace-trap-GC/MS. Die wichtigsten Analysenparameter sind in Tabelle 19 zusammengestellt.

Tabelle 19: Parameter für die Bestimmung von Chloroform

Wasservolumen:	10 mL
pH-Wert:	original
Interner Standard:	Trichlorbrommethan
GC/MS-System:	Clarus 600/Clarus 600T (Perkin Elmer)
Injektor:	TurboMatrix Headspace Sampler HS110trap (Perkin Elmer)
Trap:	Air Monitoring Trap M8T-08 (Perkin Elmer)
Ofentemperatur:	80 °C
Nadeltemperatur:	80 °C
Temperatur Transfer-Line:	120 °C
Trap-Temperatur:	40 °C – 315 °C
Trennsäule:	BPX-VOL, 60 m x 0,25 mm x 1,4 µm (SGE)
Trärgas:	Helium
Temperaturprogramm:	40 °C (5 min) 12 °C/min auf 65 °C 20 °C/min auf 120 °C (3 min) 40 °C/min auf 180 °C (10 min)
Analysenzeit:	24 min
Temperatur Transfer-Line:	220 °C
Detektortemperatur:	220 °C
Scan-Modus:	SIM

Quantifizierungsmassen:

Chloroform: 83, 85

8) Bestimmung von Tributylzinn

Aus der Gruppe der Organozinnverbindungen wurde das Tributylzinn als Ethylderivat analysiert. Die Bestimmung erfolgte mittels GC/MS-MS nach Derivatisierung der Gesamtwasserproben bzw. eines Aliquots der Feststoffprobe durch Umsetzung mit Natriumtetraethylborat bei pH=4,5 und nachfolgender Extraktion mit Hexan. Die wichtigsten Randbedingungen der Probenvorbereitung für Abwasserproben und Feststoffe sind in Tabelle 20 und Tabelle 21 und Clean-up in Tabelle 22 zusammengestellt. Die Parameter für die GC/MS-MS-Analyse sind in Tabelle 23 und Tabelle 24 aufgeführt.

Tabelle 20: Derivatisierung und Extraktion in der Wasserphase

Wasservolumen:	1000 mL
pH-Wert:	Einstellung auf pH=4,5 mittels Acetat-Pufferlösung
Interner Standard:	Tripropylzinn
Derivatisierung:	Natriumtetraethylboratlösung (20%ig in THF)
Extraktionsmittel:	n-Hexan
Extraktionsvolumen:	20 mL
Extraktion:	Rühren mit 1200 min ⁻¹ für 2 Stunden
Endvolumen:	1,0 mL

Tabelle 21: Extraktionsbedingungen Feststoff TBT

Feststoffmenge:	200 und 400 mg
Interner Standard:	TPT
	Aufschlammung der Feststoffprobe mit Aceton/Wasser 1:5
Derivatisierung:	Einstellung pH-Wert auf 4,5 mittels Acetat-Pufferlösung Natriumtetraethylboratlösung (20%ig in THF)
Extraktionsmittel:	n-Hexan
Extraktionsvolumen:	20 mL
Extraktion:	Rühren mit 700 min ⁻¹ für 4 Stunden
Aufarbeitung Extrakt	Hexanphase abheben, bei Bedarf erfolgt Trennung mittels Zentrifugieren bei 4000 rpm für 3 min, Einengung Hexanphase
Endvolumen:	1,0 mL

Tabelle 22: Clean-up Feststoffextrakt TBT

Festphasenmaterial:	Strata SI-1 Silica 500mg/3ml
Probe:	1,0 mL Feststoffextrakt
Elutionsmittel:	n-Hexan
Elutionsvolumen:	1 x 10 mL
Endvolumen:	1,0 mL

Tabelle 23: GC/MS/MS-Parameter TBT Wasser

GC/MS-MS-System:	GC 7890 A und GC/MS-MS-Triplequad 7000 (Agilent Technologies)		
Injektor:	Kaltaufgabesystem KAS 4 (Gerstel)		
Injektortemperaturprogramm:	50 °C (0,21 min), 12 °C/s auf 300 °C (25,5 min)		
Injektionsvolumen:	25 µL		
Trennsäule:	DB-1 J&W 122-1011 (15m x 250µm x 0,1µm)		
Trägergas:	Helium		
	60 °C (1 min)		
Temperaturprogramm:	8 °C/min auf 250 °C (0 min)		
	20 °C/min auf 280 °C (0 min)		
Analysenzeit:	22,5 min		
Transfer-Line:	230 °C		
Ionenquelle Temperatur:	280 °C		
Quadrupole MS1 und MS2	106 °C		
Detektionsmodus:	EI		
Scan-Modus:	MRM		
Verbindung	Precursor-Ion	Produkt-Ion I	Produkt-Ion II
	m/z	m/z	m/z
TBT	291,0	179,0	123,0
TPT (IS)	249,0	165,0	123,0

Tabelle 24: GC/MS/MS-Parameter TBT Feststoffe

GC/MS-MS-System:	GC 7890 A und GC/MS-MS-Triplequad 7000 (Agilent Technologies)		
Injektor:	split/splitlos		
Injektortemperatur:	260 °C		
Injektionsvolumen:	1,0 µL		
Trennsäule:	DB-1 J&W 122-1011 (15m x 250µm x 0,1µm)		
Trägergas:	Helium		
	70 °C (1 min)		
Temperaturprogramm:	8 °C/min auf 250 °C (0 min)		
	20 °C/min auf 280 °C (3 min)		
Analysenzeit:	24,3 min		
Transfer-Line:	280 °C		
Ionenquelle Temperatur:	280 °C		
Quadrupole MS1 und MS2	106 °C		
Detektionsmodus:	EI		
Scan-Modus:	MRM		

Handlungsempfehlung zur Beprobung und Analyse von prioritären Stoffen in urbanen Entwässerungssystemen

Verbindung	Precursor-Ion m/z	Produkt-Ion I m/z	Produkt-Ion II m/z
TBT	291,0	179,0	123,0
TPT (IS)	249,0	165,0	123,0
