

Handlungsempfehlung zur Beprobung und Analyse von prioritären Stoffen in urbanen Entwässerungssystemen

gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung
Umwelt und die Länder

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 Dimitrova
Gotthard-Franz-Str. 3
76131 Karlsruhe
Telefon: 0721 608-46199

Entwurf

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	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Probenahmeprotokoll	Fehler! Textmarke nicht definiert.
4. Probenaufbereitung und Analytik	9
5. Schlussfolgerungen	12
6. Anhang	14
I. Equipment für die Probenahme	14
II. Equipment für die Probenlagerung	14
III. Equipment für Probenvorbereitung und Analysengeräte.....	14
IV. Analytische Methoden	15
1) Bestimmung von Cadmium, Quecksilber, Nickel und Blei.....	15
2) Bestimmung von Atrazin, Diuron und Isoproturon.....	16
3) Bestimmung von polybromierten Diphenylethern (BDE)	17
4) Bestimmung von Diethylhexylphthalat (DEHP)	18
5) Bestimmung von tert-Oktylphenol, iso-Nonylphenol (Isomeregemisch) und Pentachlorphenol	19
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(123cd)pyren, Dibenz(ah)anthracen, Benzo(ghi)perylen, alpha- und beta- Endosulfan, Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien, sowie alpha-, beta-, gamma- und delta- Hexachlorcyclohexan	22
7) Bestimmung von Trichlormethan (Chloroform)	24
8) Bestimmung von Tributylzinn	26

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Durchführung der Probenahme 7

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Analytische Verfahren und erreichte Bestimmungsgrenzen (BG) im Kläranlagenablauf . 11

Tabelle 2: Aufschlussbedingungen 15

Tabelle 3: Messparameter Cadmium, Nickel und Blei..... 16

Tabelle 4: Messparameter Quecksilber 16

Tabelle 5: Extraktionsbedingungen 16

Tabelle 6: HPLC/MS-MS-Parameter..... 17

Tabelle 7: Precursor- und Produkt-Ionen 17

Tabelle 8: Extraktionsbedingungen 18

Tabelle 9: Clean-up Extrakt flüssig-flüssig-Extraktion PBDE 18

Tabelle 10: GC/MS-Parameter 18

Tabelle 11: Extraktionsbedingungen..... 19

Tabelle 12: GC/MS-Parameter 19

Tabelle 13: Anreicherungsbedingungen 21

Tabelle 14: GC/MS-MS-Parameter..... 21

Tabelle 15: Charakteristische Fragmente m/z 21

Tabelle 16: Anreicherungsbedingungen 23

Tabelle 17: GC/MS-MS-Parameter..... 23

Tabelle 18: Charakteristische Fragmente m/z 24

Tabelle 19: Parameter für die Bestimmung von Chloroform 26

1. Einführung und Ziele

Die Umsetzung verschiedener gesetzlicher Anforderungen, wie nationale und internationale Berichtspflichten, erfordern 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 Analyseverfahren 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 Eintragungssituation 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 Bilanzierungsinstrumentes 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 darüber hinaus erheblich zu verbessern sind, 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 kommunale Abwasserbehandlungsanlage steht hier stellvertretend für Bereiche, in denen Bilanzierungen zur Abschätzung der Stoffeinträge erfolgen.

Die 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. zu Sondermessprogrammen im kommunalen Abwassersystem geschaffen werden kann. Darüber hinaus wird durch dieses Vorgehen die Grundlage einer deutlichen Verbesserung der Stoffeintragsmodellierung auf Flussgebietsebene (mit Blick auf kommunale Abwasserbehandlungsanlagen und urbane Systeme) und damit zur Erfüllung der Ziele der Wasserrahmenrichtlinie nebst Tochterrichtlinien 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 Eigenkontrollverordnung (EKVO), Abwasserabgabegesetz (AbwAG) und zusätzliche Befragung des Kläranlagenpersonals 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 Auswertungen dienen der Validierung der aus den Planungsunterlagen abgeleiteten Kenngrößen und helfen bei 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 Standort. 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 einer Region einzuordnen.

3. Probenahme, Probenlagerung und Probentransport

1.1 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. Längere Mischprobenzeiträume sind möglich (z.B. 14 Tage), wenn die Analyten dies zulassen. 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 ist es darüber hinaus sinnvoll 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.

Der zeitliche Rahmen für die Beprobung von Abwasserbehandlungsanlagen sollte grundsätzlich mindestens ein Jahr betragen, 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. in der Probe integriert.

Das dieser Handlungsempfehlung zugrundeliegende Monitoring wurde aus organisatorischen Gründen nur 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 können. 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 müssen nicht beachtet werden, Sie werden, wie bereits angesprochen, über Wochenmischprobe ausgeschlossen bzw. integriert, wie im Vorhaben am Beispiel von Atrazin gezeigt werden konnte. Weiterhin wurde in dem 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 im 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 zuflussabhängige Konzentrationen konventioneller Abwasserparameter, wie Abfiltrierbare Stoffe (AFS), Glühverlust (GV), Chemischer Sauerstoffbedarf

(CSB), Ammoniumstickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$), Nitratstickstoff ($\text{NO}_3\text{-N}$) und Gesamtphosphor (P_{ges}) ebenfalls zu erfassen, zu dokumentieren und in Beziehung zu den langfristig vorliegenden Überwachungsdaten der Anlage zu setzen.

1.2 Durchführung

Im Verlauf der Probenahme wird für die organische Analytik empfohlen, zunächst Tagesmischproben zu erzeugen, die dann sofort eingefroren und der Gesamtmischprobe zugeführt werden. 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 und die Entnahme von Teilproben muss bei laufendem Ultraturrax (Homogenisierstab) erfolgen. 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, ebenfalls 10 L fassende Edelstahlgefäße, die in einer Gefriertruhe (-18 °C) stehen, genutzt. Sieben aufeinander folgende Tagesmischproben werden in diesen Gefäßen zu einer Wochenmischproben vereint. Nachdem sieben Tagesmischproben ($7 \times 1\text{ L}$) 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 Proben transport 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.

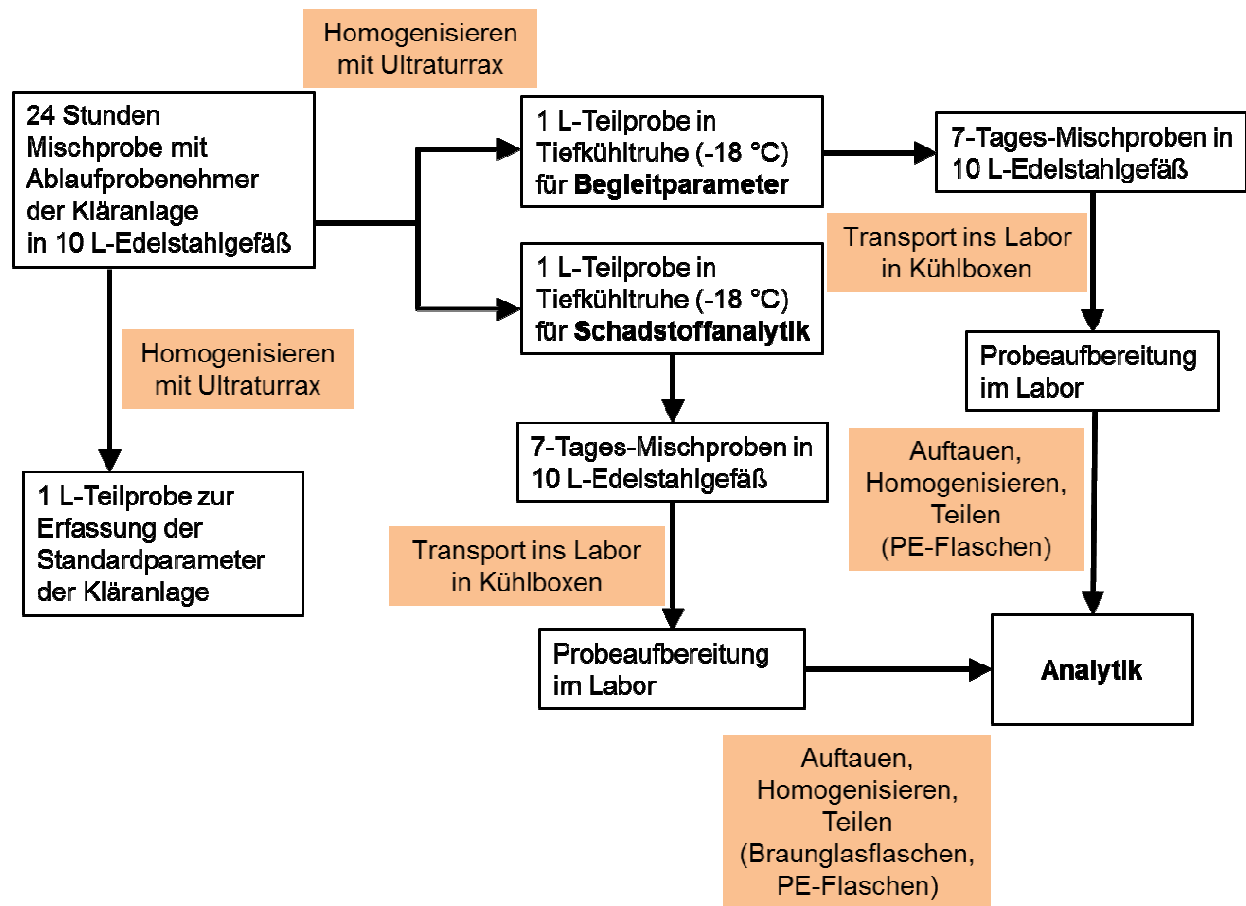


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Durchführung der Probenahme

Die beschriebene Probenahmemethode ist grundsätzlich gut geeignet, um Schwankungen der erzeugten Analyseergebnisse erheblich zu reduzieren. Für Stoffe, die flüchtig sind (z.B. 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).

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, ist die Entnahme von Stichproben in Kunststoffgefäßen und die unverzügliche Stabilisierung durch Zugabe von Säure vorzuziehen.

1.3 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 Probenversand
 - 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 dem Ultraturrax. 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 7 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 stark partikelhaltigen Proben wie Kläranlagenzu- 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 WRRL, i. d. R. bezogen auf den Jahresmittelwert (JD-UQN). Falls kein UQN-Wert für das Jahresmittel festgelegt wurde, ist die Umweltqualitätsnorm für den Maximalwert (ZHK-UQN) angegeben. Für einige Stoffe ist es mit Blick auf die Bilanzierung von Frachten im Kläranlagenablauf wichtig, niedrigere Bestimmungsgrenzen als nach WRRL erforderlich zu erreichen. Dies konnte analytisch für die Schwermetalle und die PAK umgesetzt werden. So können in vielen Fällen als Voraussetzung für eine sinnvolle Eintragsbilanzierung positive Befunde im Kläranlagenablaufferreicht werden. Die in Tabelle 1 angegebenen Bestimmungsgrenzen sind die in dem Projekt erreichten Werte. Für einzelne Stoffe können auch Analysenverfahren mit höheren

Entwurf

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 (JD-UQN) nach WRRL (µg/L)	Erreichte BG im Vorhaben (µg/L)
Cadmium	ICP-MS	0,08	0,002
Quecksilber	ICP-MS	0,07*	0,002/0,001
Nickel	ICP-MS	4	1
Blei	ICP-MS	1,2	0,1
DEHP	GC/MS	1,3	0,1
Hexachlorbutadien	GC/MS-MS	0,6*	0,005
Hexachlorbenzol	GC/MS-MS	0,05*	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	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
Fluoranthen	GC/MS-MS	0,0063	0,001
Pyren	GC/MS-MS	-	0,001
Benz(a)anthracen	GC/MS-MS	-	0,001
Chrysen	GC/MS-MS	-	0,001
Benzo(b)fluoranthen	GC/MS-MS	-	0,001
Benzo(k)fluoranthen	GC/MS-MS	-	0,001
Benzo(a)pyren	GC/MS-MS	0,00017	0,001
Indeno(123cd)pyren	GC/MS-MS	-	0,0005
Dibenz(ah)anthracen	GC/MS-MS	-	0,001
Benzo(ghi)perylen	GC/MS-MS	-	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
iso-Nonylphenol	GC/MS n. Derivatisierung	0,3	0,050
Trichlormethan	HS trap-GC/MS	2,5	0,1
Tributylzinn		0,0002	0,00005

* : ZHK-UQN

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, beispielsweise weitere PAK oder weitere chlorierte Insektizide, bestimmen. 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 haben sich hinsichtlich der Zielstellung – Ableitung mittlerer Ablaufkonzentrationen zur Berechnung von Frachten im Ablauf kommunaler Abwasserbehandlungsanlagen – für die aufgeführten Stoffe bewährt. Es konnte gezeigt werden, dass durch ein koordiniertes, auf die nachfolgende Analytik prioritärer Stoffe ausgerichteteres Monitoring valide Daten zu ihrer Konzentration im Ablauf kommunaler Kläranlagen erzeugt werden können. Die im Vergleich zu Literaturdaten deutlich reduzierte Variabilität der Einzelmessungen kann hierfür als eindeutiger Beleg herangezogen werden.

Es wurde weiterhin deutlich, dass das Kläranlagenpersonal 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. Es sollten grundsätzlich die auf der Kläranlage etablierten Arbeitsabläufe erfragt und wenn möglich in das Monitoringprogramm eingebaut werden.

Die Analytik ist sehr aufwendig, da sie sehr geringe BG, 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 beauftragtem 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.

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 6 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/Kühlschränke (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 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** und Tabelle 4 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** 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 Diethylhexylphthalat (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-Oktylphenol, iso-Nonylphenol (Isomergemisch) und Pentachlorphenol

Die Bestimmung der drei phenolischen Verbindungen erfolgte mittels GC/MS-MS nach Festphasenanreicherung und Derivatisierung mit N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoacetamid (MSTFA). Durch die Derivatisierung werden die Phenole in ihre Trimethylsilylether überführt, was ihre Erfassung mittels Gaschromatographie wesentlich verbessert. Im Falle des 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

Entwurf

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, Oktylphenol-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 eingedunstet. Der Rückstand wurde dann mit 25 µL Pyridin und 25 µL Derivatisierungsreagenz (MSTFA + 10 % Trimethylchlorosilan) 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 eingedunstet. 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
iso-Nonylphenol	221	179	163
tert-Oktylphenol	207	179	151
Pentachlorphenol	323	215	-

- 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(123cd)pyren, Dibenz(ah)anthracen, Benzo(ghi)perylene, alpha- und beta-Endosulfan, Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien, sowie alpha-, beta-, gamma- und delta-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, Fluoranthren-d10, Pyren-d10, Benz(a)anthracen-d12, Chrysen-d12, Benzo(b)fluoranthren-d12, Benzo(k)fluoranthren-d12, Benzo(a)pyren-d12, Indeno(123cd)pyren-d12, Dibenz(ah)anthracen-d14, Benzo(ghi)perylene-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 µL
Trennsäule:	Rxi-5Sil MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (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	236,9	-
	240,9	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(123cd)pyren	276,1	274,1	248,1
Dibenz(ah)anthracen	278,1	276,1	252,1
Benzo(ghi)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

Entwurf

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)
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: <u>83</u> , 85

8) Bestimmung von Tributylzinn

Aus der Gruppe der Organozinn-Verbindungen wurde Tributylzinn als Ethylderivat analysiert. Die Bestimmung erfolgte mittels GC/MS-MS nach Derivatisierung der Gesamtwasserprobe bzw. eines Aliquots der Feststoffprobe durch Umsetzung mit Natriumtetraethylborat bei pH 4,5 und nachfolgender Extraktion mit n-Hexan. Die wichtigsten Randbedingungen der Probenvorbereitung für Abwasserproben und Feststoffe sind in Tabelle 20 und 21 und für das Clean-up in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** 22 zusammengestellt. Die Parameter für die GC/MS-MS-Analyse sind in Tabelle 23 und 24 aufgeführt.

Tabelle 20: Derivatisierung und Extraktion in der Wasserphase

Wasservolumen:	1000 mL
pH-Wert:	pH=4,5 (mittels Acetat-Pufferlösung)
Interner Standard:	Tripropylzinn (TPT)
Derivatisierung:	Natriumtetraethylboratlösung (20%ig in Tetrahydrofuran)
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
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 2022: Clean-up Feststoffextrakt TBT

Festphasenmaterial:	500 mg Strata SI-1 Silica (Phenomenex)
Probe:	1,0 mL Feststoffextrakt
Elutionsmittel:	n-Hexan
Elutionsvolumen:	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 (Agilent Technologies)		
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		
Temperatur Transfer-Line:	230 °C		
Ionenquelle Temperatur:	280 °C		
Temperatur 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 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, Agilent Technologies)		
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		
Temperatur Transfer-Line:	280 °C		
Ionenquelle Temperatur:	280 °C		
Temperatur 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

Anhang 2: Auswertung der Begleitparameter

Kohlenstoffabbau

Die Reihung der Primärschlamm-Glühverluste wird durch die CSB_{ges}-Zulaufgehalte bestätigt (Tabelle 22). Auch die gelösten CSB-Zulaufgehalte entsprechen dieser Reihung (Worms > Heilbronn > Meckesheim, Tabelle 22). Die bei gelöstem und partikulärem CSB ermittelte Gehaltsabnahme des Kläranlagenzulaufes (Worms > Heilbronn > Meckesheim) 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 (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

Tabelle 21: Prozentuale Veränderung der CSB-Belastung der Kläranlagen bei Regenwetterzufluss

	Abnahme auf (in %)		
	CSB _{gel}	CSB _{part}	CSB _{ges}
Meckesheim	62	75	71
Worms	54	108	91
Heilbronn	45	71	61

Bei Worms konnte keine Absenkung des partikulären CSB bei Regenwetter festgestellt werden. Die verdünnende Wirkung bei Regenwetter ist für den partikulären CSB nur bei Meckesheim und Heilbronn vorhanden. Trotz der höheren CSB-Zulaufkonzentrationen bei der Kläranlage Worms (Tabelle 22) 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 22: CSB-Konzentration, Mittelwert Juni – September 2013

	Trockenwetter			Regenwetter		
	Zulauf	Ablauf	Differenz	Zulauf	Ablauf	Differenz
CSB _{gel} in mg/L						
Meckesheim	74,7	14,7	60,0	46,1	14,7	31,4
Worms	214	20,8	193	116	17,3	98,7
Heilbronn	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						
Meckesheim	330	19,5	310	236	22,3	214
Worms	711	29,9	681	651	33,0	618
Heilbronn	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, Worms > Heilbronn > Meckesheim). Im Vergleich zum CSB_{ges} ist der Konzentrationsabfall des NH₄-N bei Regenwetter jedoch größer (Tabelle 23).

Tabelle 23: Prozentuale Abnahme des NH₄-N Zuflusses bei Regenwetter

	Abnahme auf (in %)
Meckesheim	48
Worms	49
Heilbronn	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 Worms mit den höchsten NH₄-N-Zulaufkonzentrationen bei Trocken- und Regenwetter keinen relevanten Wirkungsgradabfall bei Regenwetter aufweist (TW: 98,8 %, RW: 98,5 %)

Tabelle 24: NH₄-N und NO₃-N-Konzentration, Ø Juni – September 2013

	Trockenwetter			Regenwetter		
	Zulauf	Ablauf	Differenz	Zulauf	Ablauf	Differenz
NH ₄ -N in mg/L						
Meckesheim	25,1	2,34	22,8	12,0	1,57	10,4
Worms	40,5	0,48	40,0	19,8	0,27	19,5
Heilbronn	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
NO ₃ -N in mg/L						
Meckesheim	1,55	8,31	6,76	2,04	4,84	2,80
Worms	0,15	7,94	7,79	0,30	6,80	6,50
Heilbronn	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 NH_4 -N genutzt werden, um den Regenwettereinfluss auf Kläranlagen zu beschreiben. Es ist zu erwarten, dass sie bei Regenwetterzufluss messbar sinkt. In Meckesheim und Worms sinkt der $K_{S4,3}$ bei Regen um 54 % und Heilbronn 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 ($\bar{\Delta}$ 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 NH_4 -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 26).

Tabelle 25: $K_{S4,3}$ -Werte in mmol/l, $\bar{\Delta}$ Juni – September 2013

	Trockenwetter			Regenwetter		
	Zulauf	Ablauf	Differenz	Zulauf	Ablauf	Differenz
Meckesheim	7,88	4,55	3,33	4,26	2,97	1,29
Worms	9,41	3,49	5,92	5,13	3,08	2,05
Heilbronn	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

Tabelle 26: NH_4 -N-Elimination und $K_{S4,3}$ -Verbrauch, $\bar{\Delta}$ Juni – September 2013

	Trockenwetter			Regenwetter		
	$\Delta K_{S4,3}$ in mmol/l	ΔNH_{4-n} in mg/L	$\Delta K_{S4,3}/$ ΔNH_4-N	$\Delta K_{S4,3}$ in mmol/l	ΔNH_{4-n} in mg/L	$\Delta K_{S4,3}/$ ΔNH_4-N
Meckesheim	3,33	22,8	0,15	4,26	10,4	0,41
Worms	5,92	40,0	0,15	5,13	19,5	0,26
Heilbronn	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

$\Delta K_{S4,3}$ = Zulauf - Ablauf
 ΔNH_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 28).

Tabelle 27: Phosphorkonzentrationen, Ø Juni – September 2013

	Trockenwetter			Regenwetter		
	Zulauf	Ablauf	Differenz	Zulauf	Ablauf	Differenz
$PO_4\text{-P}$ in mg/L						
Meckesheim	1,97	0,52	1,45	1,27	0,49	0,78
Worms	4,42	0,27	4,15	2,67	0,34	2,33
Heilbronn	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						
Meckesheim	7,85	0,83	7,02	4,56	0,70	3,86
Worms	10,0	0,53	9,47	5,46	0,74	4,72
Heilbronn	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

Tabelle 28: P_{ges} -Gehalte der Klärschlämme in g/kg, Ø Juni – September 2013

	PS_{TW}	PS_{RW}	FS
Meckesheim	15,2	13,0	18,9
Worms	9,46	8,02	30,7
Heilbronn	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 $NH_4\text{-N}$ angeführt, ist auch bei Zink die Zulaufkonzentration bei der Kläranlage Worms am höchsten ($Zn_{ges} = 468 \mu\text{g/L}$, Tabelle 29). Die Phasenverteilung von Zink ist bei allen 3 Kläranlagenzuläufen stark partikeldominiert und schwank zwischen 92 % in meckesheim und Worms und 80 % in Heilbronn. .

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 µg/L beim Kläranlagenzulauf Meckesheim (Tabelle 29). Die gelösten Zinkgehalte der Kläranlagenzuflüsse sinken bei Regenwetter nicht ab (Tabelle 29).

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 %, \emptyset RW: 59 %) hingegen bei der partikulären Phase erwartungsgemäß sehr hoch (TW: 91 %, \emptyset RW: 92 %).

Tabelle 29: Zink-Konzentration, \emptyset Juni – September 2013

	Trockenwetter			Regenwetter		
	Zulauf	Ablauf	Differenz	Zulauf	Ablauf	Differenz
Zn_{gel} in µg/L						
Meckesheim	17	13	4	17	13	4
Worms	40	17	23	70	17	53
Heilbronn	48	27	21	44	25	19
Mittelwert	35	19	16	44	18	26
Zn_{ges} in µg/L						
Meckesheim	220	48	172	233	28	205
Worms	468	35	433	385	43	342
Heilbronn	230	43	187	239	43	196
Mittelwert	306	42	264	286	38	248

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 % (\emptyset 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 (\emptyset TW: 96,9 %, \emptyset RW: 93,6 %). Der geringe Wirkungsgradabfall im Regenwetterfall hat bei den 3 Anlagen unterschiedliche Ursachen. Bei Meckesheim ist diese Abnahme auf die geringere Zulaufkonzentration und bei Worms und Heilbronn 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 30: Fe_{ges} -Wirkungsgrade, \emptyset Juni – September 2013

	Trockenwetter	Regenwetter
--	---------------	-------------

Entwurf

	Trockenwetter			Regenwetter		
	Zulauf in mg/L	Ablauf in mg/L	η in %	Zulauf in mg/L	Ablauf in mg/L	η in %
Meckesheim	3,35	0,07	97,9	2,57	0,08	96,9
Worms	2,89	0,07	97,6	2,57	0,20	92,2
Heilbronn	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