

Auswertung zur Untersuchung von organischen Spurenverunreinigungen  
in Belebt- und Klärschlämmen sowie in Abläufen kommunaler und  
industrieller Kläranlagen in Hessen in den Jahren 2010/2011

Dr. André Leisewitz  
Öko-Recherche GmbH, Frankfurt/M.

Im Auftrag des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie, Wiesbaden

Frankfurt/M./Wiesbaden, November 2012

# Inhalt

<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>4</b>
1. DIE UNTERSUCHTEN KLÄRANLAGEN UND PARAMETER.....	4
2. DIE WICHTIGSTEN ERGEBNISSE .....	5
2.1 Belastungsrückgang bei Klärschlämmen vorherrschend .....	5
2.2 Kläranlagen mit hoher Klärschlammbelastung bei mehreren Parametern.....	6
2.3 Die 2010 zusätzlich beprobten kommunalen Kläranlagen meist mit geringerer Belastung .....	7
2.4 Klärschlamm stärker belastet als Belebtschlamm .....	8
2.5 Kaum Überschreitung von Zielvorgaben und Norm-Vorschlägen bei Klärschlämmen .....	8
2.6 Belastung der Kläranlagen-Abläufe (Wasser).....	9
2.6 Überprüfung der KKA Bad Homburg und Eppertshausen als Punktquellen der Gewässerbelastung mit einigen organischen Spurenstoffen.....	9
<b>VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN .....</b>	<b>11</b>
<b>KAP. 01 AOX/TOC.....</b>	<b>13</b>
1. DIE AOX- UND TOC-ANALYSEN 2002/2003 UND 2010.....	13
2. DIE ERGEBNISSE FÜR 2002/2003 .....	13
2.1 AOX .....	13
2.2 TOC .....	13
3. DIE ERGEBNISSE FÜR 2010 .....	14
3.1 AOX-Belastungshöhe im Belebt- und Klärschlamm kommunaler Kläranlagen 2010 .....	14
3.2 AOX-Belastungshöhe im Belebt- und Klärschlamm industrieller Kläranlagen 2010 .....	15
3.3 AOX: Vergleich Klärschlamm/Belebtschlamm 2010.....	15
3.4 TOC-Belastungshöhe im Belebt- und Klärschlamm kommunaler Kläranlagen 2010 .....	16
3.5 TOC-Belastungshöhe im Belebt- und Klärschlamm industrieller Kläranlagen 2010 .....	17
3.6 TOC: Vergleich Klärschlamm/Belebtschlamm 2010.....	17
4. BEWERTUNG UND TREND.....	18
4.1 AOX .....	18
4.2 TOC .....	18
<b>KAP. 02 POLYCHLORIERTE BIPHENYLE (PCB) .....</b>	<b>19</b>
1. DIE 2002 UND 2010/2011 UNTERSUCHTEN PCB.....	19
2. DIE ERGEBNISSE FÜR 2002.....	20
3. DIE ERGEBNISSE FÜR 2010 UND 2011 .....	20
3.1 Belastungshöhe im Klär- und Belebtschlamm 2010 .....	20
3.2 Vergleich Klärschlamm/Belebtschlamm 2010.....	21
3.3 KKA Bad Homburg 2011.....	22
4. BEWERTUNG UND TREND.....	22
<b>KAP. 03 AROMATISCHE UND ANDERE CHLORKOHLLENWASSERSTOFFE („CHLORAROMATEN“).....</b>	<b>24</b>
1. DIE 2002/2003 UND 2010 UNTERSUCHTEN AROMATISCHEN UND ANDEREN CKW .....	24
2. DIE ERGEBNISSE FÜR 2002/2003 .....	25
2.1 Chlorbenzole und Chlortoluole 2002/2003 .....	25
2.2 Nichtaromaten .....	26
3. DIE ERGEBNISSE FÜR 2010 .....	26
3.1 Belastungshöhe im Belebt- und Klärschlamm kommunaler Kläranlagen 2010 .....	26
3.2 Belastungshöhe im Belebt- und Klärschlamm industrieller Kläranlagen 2010.....	29
3.3 Vergleich Klärschlamm/Belebtschlamm 2010.....	32
4. BEWERTUNG UND TREND.....	34
<b>KAP. 04 CHLORPHENOLE .....</b>	<b>35</b>
1. DIE 2002/2003 UND 2010 UNTERSUCHTEN CHLORPHENOLE .....	35
2. DIE ERGEBNISSE FÜR 2002/2003 .....	35
3. DIE ERGEBNISSE FÜR 2010.....	36
3.1 Belastungshöhe im Belebt- und Klärschlamm der industriellen Kläranlagen I13 und I21 2010 .....	36
3.2 Vergleich Klärschlamm/Belebtschlamm 2010.....	37

4. BEWERTUNG UND TREND.....	37
<b>KAP. 05 POLYZYKLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE (PAK) .....</b>	<b>38</b>
1. DIE 2002/2003 UND 2010 UNTERSUCHTEN POLYZYKLISCHEN AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFE (PAK) .....	38
2. DIE ERGEBNISSE FÜR 2002/2003.....	39
3. DIE ERGEBNISSE FÜR 2010.....	39
3.1 Belastungshöhe im Belebt- und Klärschlamm kommunaler Kläranlagen 2010.....	39
3.2 Belastungshöhe im Belebt- und Klärschlamm industrieller Kläranlagen 2010.....	41
3.3 Vergleich Klärschlamm/Belebtschlamm 2010.....	42
4. BEWERTUNG UND TREND.....	42
<b>KAP. 06 ZINNORGANIKA.....</b>	<b>44</b>
1. DIE 2002/2003 UND 2010 UNTERSUCHTEN ZINNORGANIKA .....	44
2. DIE ERGEBNISSE FÜR 2002/2003.....	44
3. DIE ERGEBNISSE FÜR 2010.....	45
3.1 Belastungshöhe im Belebt- und Klärschlamm kommunaler Kläranlagen 2010.....	45
3.2 Belastungshöhe im Belebt- und Klärschlamm industrieller Kläranlagen 2010.....	48
3.3 Vergleich Klärschlamm/Belebtschlamm 2010.....	50
4. BEWERTUNG UND TREND.....	50
<b>KAP. 07 ALKYLPHENOLE.....</b>	<b>52</b>
1. DIE 2002/2003 UND 2010 UNTERSUCHTEN ALKYLPHENOLE .....	52
2. DIE ERGEBNISSE FÜR 2002/2003.....	52
3. DIE ERGEBNISSE FÜR 2010.....	53
3.1 Belastungshöhe im Belebt- und Klärschlamm kommunaler Kläranlagen 2010.....	53
3.2 Belastungshöhe im Belebt- und Klärschlamm industrieller Kläranlagen 2010.....	55
3.3 Vergleich Klärschlamm/Belebtschlamm 2010.....	56
4. BEWERTUNG UND TREND.....	57
<b>KAP. 08 POLYBROMIERTE DIPHENYLETHER (PBDE) .....</b>	<b>58</b>
1. DIE 2002/2003 UND 2010 UNTERSUCHTEN PBDE.....	58
2. DIE ERGEBNISSE FÜR 2002/2003.....	59
3. DIE ERGEBNISSE FÜR 2010.....	60
3.1 Belastungshöhe im Belebt- und Klärschlamm kommunaler Kläranlagen 2010.....	60
3.2 Belastungshöhe im Belebt- und Klärschlamm industrieller Kläranlagen 2010.....	62
3.3 Vergleich Klärschlamm/Belebtschlamm 2010.....	64
4. BEWERTUNG UND TREND.....	64
<b>KAP. 09 ORGANISCHE SPURENVERUNREINIGUNGEN IN DEN KLÄRANLAGENABLÄUFEN (WASSER) .....</b>	<b>65</b>
1. DIE 2011 IM ABLAUF (WASSER) DER 15 KOMMUNALEN UND 6 INDUSTRIELLEN KLÄRANLAGEN UNTERSUCHTEN STOFFE.....	65
2. DIE ERGEBNISSE FÜR 2011.....	66
4. BEWERTUNG UND TREND.....	69
4.1 AOX im Kläranlagenablauf.....	69
4.2 Sonstige organische Spurenverunreinigungen im Kläranlagenablauf.....	70
<b>KAP. 10: SCHWEBSTOFFBELASTUNG MIT PCB, PAK UND ZINNORGANIKA IN DEN VORFLUTERN DER KOMMUNALEN KLÄRANLAGEN BAD HOMBURG UND EPPERTSHAUSEN UND DER BEITRAG DER BEIDEN KLÄRANLAGEN .....</b>	<b>71</b>
1. SCHWEBSTOFFBELASTUNG IM VORFLUTER VOR UND NACH KKA-ABLAU.....	71
1.1. Anmerkung zum Vergleich der Schwebstoffbelastung vor und nach KKA-Ablauf.....	71
1.2 Gibt es eine Korrelation zwischen Klärschlamm- und Schwebstoff-Belastung bei PCB, PAK und Zinnorganika? .....	72
2. DIE BELASTUNG IM ESCHBACH UND DER POTENTIELLE BEITRAG DER KKA BAD HOMBURG .....	73
3. DIE BELASTUNG IM HEGWALDBACH UND DER POTENTIELLE BEITRAG DER KKA EPPERTSHAUSEN .....	75

## Zusammenfassung

In Fortführung der „Orientierenden Messungen“<sup>1</sup> aus den Jahren 1991-2003 hat das Hessische Landesamt für Umwelt und Geologie für die Jahre 2010 und 2011 weitere Untersuchungen zur Belastung von Beleb- und Klärschlämmen sowie Abläufen (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen mit organischen Spurenstoffen durchgeführt. Über die Ergebnisse dieser Analysen wird hier berichtet.

### 1. Die untersuchten Kläranlagen und Parameter

Die im folgenden auszuwertenden Belastungsdaten zu 8 Parameter-Gruppen stammen von 9 „alten“ kommunalen Kläranlagen, für die entsprechende Klärschlamm- und Abwasserdaten auch aus den Jahren 2002 und 2003 verfügbar sind, und von weiteren 6 bisher nicht beprobten kommunalen Kläranlagen. Dazu kommen Befunde aus 6 industriellen Kläranlagen, für die die entsprechenden Klärschlamm- und Abwasserdaten aus den Jahren 2002/2003 ebenfalls verfügbar sind. Die Belebtschlämme wurden 2010 erstmals untersucht.

Die Analysedaten zu den Beleb- und Klärschlämmen aus dem Jahr 2010 betreffen folgende 8 Parameter-Gruppen:

- AOX und TOC (15 KKA, 6 IKA)
- Polychlorierte Biphenyle (5 „zusätzliche“ KKA, 1 KKA auch 2011 beprobt; bei IKA nicht untersucht)
- Aromatische und andere Chlorkohlenwasserstoffe (15 KKA, 6 IKA)
- Chlorphenole (bei KKA nicht untersucht, 2 IKA)
- Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (14 KKA, 6 IKA)
- Zinnorganika (15 KKA, 6 IKA)
- Alkylphenole (15 KKA, 6 IKA)
- Polybromierte Diphenylether (15 KKA, 6 IKA).

Da die PCB nur bei ausgewählten KKA und die Chlorphenole nur bei ausgewählten IKA analysiert wurden, geht es bei beiden Kläranlagengruppen um jeweils 7 Parametergruppen. Die Ergebnisse werden in den Kapiteln 01-08 dargestellt.

Darüber hinaus wurden im Jahr 2011 folgende 11 Parameter-Gruppen im Ablaufwasser der 15 kommunalen und 6 industriellen Kläranlagen bestimmt:

- AOX
- Aromatische Kohlenwasserstoffe
- Aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe

---

<sup>1</sup> Vgl. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (Hrg.), Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen. Zusammenfassender Abschlußbericht 1991-2003. Autorenkollektiv: André Leisewitz, Silvia Fengler, Peter Seel [Wiesbaden 2009] (im Folgenden zitiert als HLUg 2009). Siehe: <http://www.hlug.de/start/wasser/fliessgewaesser-chemie/spurenstoffe/weitere-spurenstoffe/orientierende-messungen-gefaehrlicher-stoffe-in-wasser-schwebstoff-abwasser-und-klärschlamm.html>

- Chlorpestizide
- Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
- Phthalate
- Polybromierte Diphenylether
- Chlorphenole
- Aromatische und andere Chlorkohlenwasserstoffe
- Alkylphenole
- Dinitrophenole.

Über die entsprechenden Befunde wird in Kap. 09 berichtet.

Für zwei kommunale Kläranlagen können darüber hinaus Messdaten zur Schwebstoffbelastung in ihren Vorflutern vor und nach KKA-Ablauf ausgewertet werden. Dies betrifft

- PCB,
- PAK und
- Zinnorganika.

Anhand dieser Daten kann der jeweilige Beitrag der Kläranlage zur Vorfluter-Belastung mit den entsprechenden Kontaminanten abgeschätzt werden. Die Ergebnisse finden sich im Kapitel 10.

In den jeweiligen Kapiteln werden neben den Untersuchungsergebnissen zu den Belebt- und Klärschlämmen (2010) und zu den Kläranlagen-Abläufen (2011) auch die Daten zu den Klärschlamm- und Ablauf-Belastungen aus den Jahren 2002/2003 vorgestellt. Dies erlaubt es, Trends bei der Klärschlammbelastung festzustellen. Die Bewertung der Ergebnisse für 2010/2011 erfolgt anhand der gültigen Zielwerte und Norm-Vorschläge, die auch schon bei der Untersuchung der Befunde aus den Jahren 2002/2003 herangezogen wurden.

## **2. Die wichtigsten Ergebnisse**

### ***2.1 Belastungsrückgang bei Klärschlämmen vorherrschend***

Mit einer gewissen Vorsicht können Aussagen zur Entwicklung der Belastung bei den einzelnen Parametern für die kommunalen und die industriellen Kläranlagen (Klärschlämme) gemacht werden. Zu berücksichtigen bleibt, dass die Entwicklung bei den einzelnen Kläranlagen (z.T. sehr) unterschiedlich verläuft und dass die Daten für 2002/2003 und 2010 nicht immer direkt vergleichbar sind (die Untersuchungssamples unterscheiden sich z.T.).

Auf Basis der Mittelwerte für die untersuchten Kläranlagen aus den Jahren 2002/2003 und 2010 ergibt sich folgendes Bild der Klärschlammbelastung (Tab. 1):

Bei den kommunalen Klärschlämmen dominiert eine mehr oder weniger deutliche Belastungsminderung. Dies gilt jedoch nicht für jede Kläranlage und alle Parameter. Bei den industriellen Kläranlagen sind die Klärschlämme 2010 zumeist ebenfalls

deutlich weniger stark belastet, doch treten auch einige Fälle drastischer Belastungszunahme auf. Die Details sind den Kapiteln 01 bis 08 zu entnehmen.

Tab. 1: Belastungsentwicklung des Klärschlammes nach Parametern bei kommunalen und industriellen Kläranlagen (Vergleich 2002/2003 und 2010)		
Parameter	Kommunale Kläranlagen	Industrielle Kläranlagen
01 AOX	k.A. <sup>1</sup>	Verminderung um ca. 2/3
01 TOC	unverändert	unverändert
02 PCB	Verminderung um ca. 50 Prozent <sup>2</sup>	k.A. <sup>3</sup>
03 Chloraromaten	unverändert bzw. leichte Verminderung	unverändert bzw. deutliche Verminderung
04 Chlorphenole	k.A. <sup>3</sup>	deutliche Verminderung <sup>4</sup>
05 PAK (EPA-PAK)	Verminderung um ca. 20 Prozent	leichte bis deutliche Verminderung
06 Zinnorganika	Verminderung um ca. 20 Prozent	unverändert; in einem Fall drastischer Anstieg
07 Alkylphenole	Verminderung um mehr als 50 Prozent	Verminderung; in einem Fall drastischer Anstieg
08 PBDE	Verminderung um ca. 20 Prozent; in einem Fall drastischer Anstieg	deutliche Verminderung

<sup>1</sup> Für 2002/2003 keine Daten verfügbar; <sup>2</sup> Vorbehalt: nur bedingt vergleichbar, da 2010 nur 5 „zusätzliche“ KKA untersucht wurden; <sup>3</sup> 2010 wurden keine KKA untersucht; <sup>4</sup> Daten für zwei IKA.

## 2.2 Kläranlagen mit hoher Klärschlammbelastung bei mehreren Parametern

Bei den kommunalen Kläranlagen fallen vier KKA auf, die eine deutlich über dem Mittelwert aller KKA liegende Klärschlammbelastung bei wenigstens 3 der 7 bei den KKA untersuchten Parametergruppen aufweisen (Belastung >150 Prozent vom MW). Dies sind (in Klammern die betreffenden Parametergruppen):

- KKA Bad Homburg (Chloraromaten, Zinnorganika, Alkylphenole)
- KKA Dietzenbach (Chloraromaten, Alkylphenole, PBDE)
- KKA Fulda/Gläserzell (Chloraromaten, Alkylphenole, PBDE)
- KKA Hanau (AOX, Chloraromaten, PBDE)

Bei den industriellen Kläranlagen zeigen sich – wie auch in den früheren Jahren – deutliche und z.T. extreme Belastungsunterschiede. Zwei Kläranlagen (I11 und I12) weisen bei wenigstens 3 Parametergruppen sehr hohe Belastungen auf:

- I11 (AOX, Chloraromaten, Zinnorganika)
- I12 (AOX, Chloraromaten, PAK)

Sehr hohe Belastungen zeigen sich auch bei I21 (TOC, PBDE), I41 (Zinnorganika, Alkylphenole) und I31 (Zinnorganika, PBDE). Ohne entsprechende „Auffälligkeiten“ ist nur die IKA I13.

### 2.3 Die 2010 zusätzlich beprobten kommunalen Kläranlagen meist mit geringerer Belastung

Die Klärschlammbelastung ist i.d.R. bei den „alten“, d.h. den 2002/2003 und 2010 beprobten kommunalen Kläranlagen höher als bei den „zusätzlichen“, 2010 erstmals untersuchten Kläranlagen. Bezugsgröße ist der jeweilige Mittelwert für alle kommunalen Kläranlagen. Dies gilt für TOC, Chloraromaten, PAK, Zinnorganika und PBDE und trifft nur auf die Belastung mit AOX und mit Alkylphenolen nicht zu, die im Klärschlamm bei den „zusätzlichen“ KKA höher ist als bei den „alten“ KKA. (Vgl. Tab. 2)

Tab. 2: Vergleich der Belastung von „alten“ und „zusätzlichen“ kommunalen Kläranlagen 2010 im Klärschlamm

Parameter	Mittelwert aller KKA (µg/kg TS)	Mittelwert „alte“ KKA (µg/kg TS)	Mittelwert „zusätzliche“ KKA (µg/kg TS)
01 AOX	255.000	210.000	323.000
01 TOC	269.000	281.000	251.000
02 PCB	k.A. <sup>1</sup>	k.A. <sup>1</sup>	81,8
03 Chloraromaten	79,7	87,0	68,7
04 Chlorphenole	k.A. <sup>2</sup>	k.A. <sup>2</sup>	k.A. <sup>2</sup>
05 PAK (EPA-PAK)	4.384	5.291	2.752
06 Zinnorganika	361,5	382,8	329,4
07 Alkylphenole	5.577	5.435	5.764
08 PBDE	1.453	2.255	249,8

<sup>1</sup> 2010 wurden nur 5 „zusätzliche“ KKA beprobt; <sup>2</sup> 2010 nicht erfasst.

Vgl. Tab. 01/1, 01/3, 02/1, 03/2, 05/1, 06/1, 07/2 und 07/3, 08/3; grau unterlegt: höhere Belastung im Vergleich von „alten“ und „zusätzlichen“ KKA.

Beim Belebtschlamm ist die Belastung der „alten“ KKA ebenfalls meist höher als bei den „zusätzlichen“ KKA. Dies gilt für AOX, Chloraromaten, PAK und PBDE. Bei TOC, Zinnorganika und Alkylphenole ist dagegen die Belastung der Belebtschlämme der „zusätzlichen“ KKA größer. (Bezugsgröße auch hier der Mittelwert aller KKA; vgl. Tab. 3)

Tab. 3: Vergleich der Belastung von „alten“ und „zusätzlichen“ kommunalen Kläranlagen 2010 im Belebtschlamm

Parameter	Mittelwert aller KKA (µg/kg TS)	Mittelwert „alte“ KKA (µg/kg TS)	Mittelwert „zusätzliche“ KKA (µg/kg TS)
01 AOX	227.000	288.000	136.000
01 TOC	260.000	250.000	276.000
02 PCB	k.A. <sup>1</sup>	k.A. <sup>1</sup>	50,7
03 Chloraromaten	256	417	14,3
04 Chlorphenole	k.A. <sup>2</sup>	k.A. <sup>2</sup>	k.A. <sup>2</sup>
05 PAK (EPA-PAK)	2.018	2.487	1.172
06 Zinnorganika	311	301	326
07 Alkylphenole	511	494	537
08 PBDE	766	1.178	147

<sup>1</sup> 2010 wurden nur 5 „zusätzliche“ KKA beprobt; <sup>2</sup> 2010 nicht erfasst.

Vgl. Tab. 01/1, 01/3, 02/1, 03/2, 05/1, 06/1, 07/2 und 07/3, 08/3. grau unterlegt: höhere Belastung im Vergleich von „alten“ und „zusätzlichen“ KKA.

## 2.4 Klärschlamm stärker belastet als Belebtschlamm

Für die einzelnen Parametergruppen kann die Belastung im Belebtschlamm und Klärschlamm verglichen werden. Tab. 4 gibt für alle KKA sowie für die „alten“ und die „zusätzlichen“ KKA getrennt das Verhältnis von Klärschlamm- zu Belebtschlamm-Belastung (KS/BS in Prozent) an. Bezugsgröße ist auch hier der MW aller KKA der jeweiligen Gruppe; die z.T. beachtlichen Unterschiede zwischen den einzelnen KKA werden dabei verdeckt. Ist dieses Verhältnis größer 100 Prozent, so ist die Spurenstoff-Konzentration im Klärschlamm größer als im Belebtschlamm, es erfolgt in diesem Fall mithin eine weitere Abreicherung der Kontaminanten im Belebtschlamm.

Tabelle 4 zeigt, dass nur in einem Fall der Klärschlamm eindeutig schwächer belastet ist als der Belebtschlamm (grau unterlegt: AOX bei den „alten“ KKA). Sonst ist der Klärschlamm ähnlich stark (+/-20 Prozent) belastet wie der Belebtschlamm (kursiv, 8 Fälle) oder stärker belastet als der Belebtschlamm (13 Fälle).<sup>2</sup> Es sei jedoch betont, dass es insbesondere bei den Chloraromaten und den Alkylphenolen ausgeprägte Unterschiede im KS/BS-Verhältnis zwischen den einzelnen KKA gibt (vgl. Tab. 03/2, Tab. 07/2 und Tab. 07/3)

Parameter	alle KKA KS/BS (%)	„alte“ KKA KS/BS (%)	„zusätzliche“ KKA KS/BS (%)
01 AOX	112,3	72,9	237,5
01 TOC	103,6	112,7	91,1
02 PCB	k.A. <sup>1</sup>	k.A. <sup>1</sup>	122,8
03 Chloraromaten <sup>3</sup>	115,6	82,1	480,8
04 Chlorphenole	k.A. <sup>2</sup>	k.A. <sup>2</sup>	k.A. <sup>2</sup>
05 PAK (EPA-PAK)	217,3	212,7	234,9
06 Zinnorganika	116,2	127,1	101,0
07 Alkylphenole	1.091,4	1.104,0	1.073,4
08 PBDE	189,7	191,4	169,4

<sup>1</sup> 2010 wurden nur 5 „zusätzliche“ KKA beprobt; <sup>2</sup> 2010 nicht erfasst; <sup>3</sup> ohne KKA Ffm.-Niederrad (extremer „Ausreißer“).

Berechnet nach Tab. 01/1, 01/3, 02/1, 03/2, 05/1, 06/1, 07/2 und 07/3, 08/3

## 2.5 Kaum Überschreitung von Zielvorgaben und Norm-Vorschlägen bei Klärschlämmen

Abgesehen von den Grenzwerten der Klärschlamm-Verordnung (AbfKlärV) für AOX und PCB gibt es keine Grenzwerte für in dieser Studie behandelte Kontaminanten in kommunalem Klärschlamm. Diese Grenzwerte gelten zudem nicht für industrielle Klärschlämme. Zur Bewertung der Belastungshöhe der gefundenen Spurenstoffe werden daher, wie auch in HLUg 2009 praktiziert, zusätzlich verschiedene Norm-Vorschläge für Klärschlammbelastung herangezogen.<sup>3</sup> Diese Vorgaben können zu-

<sup>2</sup> Bei den Chloraromaten wurde die KKA Frankfurt/M.-Niederrad nicht berücksichtigt, da sie auf Grund einer extrem hohen Belebtschlamm-Belastung (Ausreißer) die Relation verzerrt (vgl. Tab. 03/2).

<sup>3</sup> Die Zielvorgaben und Norm-Vorschläge werden in den einzelnen Kapiteln angeführt. Die Frage, ob diese z.T. schon älteren Zielwerte ihrer Höhe nach auch heute angemessen sind, wird hier nicht diskutiert.

mindest hilfsweise auch für die Beurteilung der Belastung der industriellen Klärschlämme dienen. Für eine Reihe von Stoffen gibt es jedoch keine vergleichbaren Zielvorgaben beim Klärschlamm (TOC; Chlorphenole; PBDE).

Es steht in Übereinstimmung mit dem Trend der Belastungsverminderung bei den kommunalen Klärschlämmen (siehe oben, Abschnitt 2.1), dass 2010 Überschreitungen von Zielvorgaben kaum zu konstatieren waren (einmal AOX – KKA Heusenstamm; einmal Benzo(a)pyren – KKA Gießen). Anders bei den industriellen Klärschlämmen. Bei allen Parametergruppen kommen Klärschlammbelastungen bei einzelnen IKA vor, die weit über den genannten Zielvorgaben liegen (AOX: I11, I12; Chloraromaten: I12; PAK: I12; Zinnorganika: I41; Alkylphenole: I41).

## **2.6 Belastung der Kläranlagen-Abläufe (Wasser)**

2011 wurden die Abläufe von 15 KKA und 6 IKA auf organische Kontaminanten überprüft. Die Analyse ergab Folgendes (Kap. 09):

Das 2011 beprobte Ablauf-Wasser der 9 KKA, für die Vergleichswerte aus 2002 vorliegen, zeigte beim AOX-Gehalt gegenüber 2002 durchgehend erhöhte Werte (8 von 9 KKA; vgl. Tab. 09/3). Ein Trendvergleich mit dem Klärschlamm ist wegen fehlender Werte aus 2002/2003 nicht möglich.

Bei den 6 IKA konnte in vier Fällen eine Minderung des AOX-Gehaltes festgestellt werden. In zwei Fällen war der AOX-Gehalt erhöht (einmal um das Sechsfache, IKA 41). Bei den IKA, für die ein solcher Vergleich – anders als bei den KKA – möglich ist, steht dem insgesamt rückläufigen AOX-Gehalt im Klärschlamm eine Zunahme beim AOX-Gehalt im Ablaufwasser (Summe der AOX-Gehalte aller IKA-Abläufe) gegenüber, die durch den hohen Wert bei einer IKA verursacht wurde.

Beim AOX wurden für Oberflächengewässer geltende Zielwerte von LAWA und IKSE bzw. IKSR (50 bzw. 25 µg/L) von allen IKA und, je nach Höhe, von zwei Drittel bzw. allen KKA überschritten.

Sonstige organische Spurenverunreinigungen konnten im Ablaufwasser nur in wenigen Einzelfällen nachgewiesen werden. Für die Kläranlagenabläufe nicht verbindliche Zielvorgaben für Oberflächengewässer wurden im Fall von Octylphenol bei einer KKA und bei zwei IKA geringfügig überschritten; dazu kommen in vier weiteren Fällen Überschreitungen von Zielvorgaben für Oberflächengewässer bei IKA (je einmal bei HCH, Trichlormethan, Fluoranthen und Trichlorbenzolen). Trendaussagen sind hier nicht möglich, da Vergleichsdaten fehlen.

## **2.6 Überprüfung der KKA Bad Homburg und Eppertshausen als Punktquellen der Gewässerbelastung mit einigen organischen Spurenstoffen**

Die Auswertung der Messdaten zur Schwebstoffbelastung vor und nach den KKA Bad Homburg und Eppertshausen (Vorfluter: Eschbach bzw. Hegwaldbach) mit PCB, PAK und Zinnorganika (vgl. Kap. 10) verweist darauf, dass die KKA Bad Homburg bei zinnorganischen Verbindungen deutlich zur Gewässerbelastung beiträgt, während die Einträge von PCB und PAK im Vergleich zur Schwebstoffbelastung im Ge-

wässer vor Kläranlage schwächer sind. Die Schwebstoffdaten für den Hegwaldbach ergeben bei PCB und Zinnorganika eine deutliche Zusatzbelastung durch die KKA Eppertshausen, während die PAK-Belastung des Vorfluters durch den Kläranlagenzulauf offenbar nicht gesteigert wird.

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

AbfklärV	Klärschlamm-Verordnung
Abschn.	Abschnitt
AOX	Gesamtmenge der an Aktivkohle adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen
BDE	Bromierte(r) Diphenylether
BG	Bestimmungsgrenze
BS	Belebtschlamm
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa (zirka)
CKW	Chlorierte Kohlenwasserstoffe
DCB	Dichlorbenzol(e)
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
EG	Europäische Gemeinschaft
EPA	US Environmental Protection Agency, Washington, DC
Ffm	Frankfurt am Main
g	Gramm
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
HCB	Hexachlorbenzol
HCH	Hexachlorcyclohexan
HLUG	Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden
i.d.R.	in der Regel
IKA	Industrielle Kläranlage(n)
IKSE	Internationale Kommission zum Schutz der Elbe
IKSR	Internationale Kommission für den Schutz des Rheins
Kap.	Kapitel
k.A.	keine Angabe
kg	Kilogramm
KKA	Kommunale Kläranlage
KS	Klärschlamm
L	Liter
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LOQ	Limit of quantitation
max.	maximal
mg	Milligramm
MW	Mittelwert(e)
µg	Mikrogramm

n	Anzahl
nn	nicht nachweisbar
n.v.	nicht vorhanden
o.a.	oben angeführt
obh.	oberhalb
OZV	Organozinnverbindung(en)
PAK	Polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen
PBDE	Polybromierte Diphenylether
PCB	Polychlorierte Biphenyle
RoHS	Restriction on Hazardous Substances (Richtlinie 2002/95/EG)
S.	Seite(n)
s.u.	siehe unten
Tab.	Tabelle
TCB	Trichlorbenzol(e)
TEQ	Toxizitäts-Equivalent (Toxizitäts-Äquivalent)
TetraCB	Tetrachlorbenzol
TetraCP	Tetrachlorphenol(e)
TOC	Total Organic Carbon, organisch gebundener Kohlenstoff
TriCB	Trichlorbenzol(e)
TriCP	Trichlorphenol(e)
u.a.	und andere
Übers.	Übersicht
UQN	Umweltqualitätsnorm (Environmental Quality Standard)
vgl.	vergleiche
VO	Verordnung
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie, 2000/60/EG
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil

## Kap. 01 AOX/TOC

### 1. Die AOX- und TOC-Analysen 2002/2003 und 2010

Daten zum AOX (Gesamtmenge der an Aktivkohle adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen) in Klärschlämmen liegen für 2002/2003 nur zu industriellen Kläranlagen (n = 6) vor. Für TOC (Total Organic Carbon, organisch gebundener Kohlenstoff) gibt es sowohl Daten zu kommunalen (n = 9) wie zu industriellen Kläranlagen (2002: 6, 2003: 5) (vgl. HLUg 2009: Kap. 6.01).

Für 2010 wurden AOX und TOC im Klär- und Belebtschlamm bei 15 KKA und 6 IKA bestimmt.

### 2. Die Ergebnisse für 2002/2003

#### 2.1 AOX

- *Klärschlämme KKA:*

Hier liegen für 2002/2003 keine Daten vor. In früheren Jahren (1994/1996) wurden AOX-Werte im Klärschlamm kommunaler Kläranlagen in der Größenordnung von 138 bis 775 mg/kg TS gemessen.

- *Klärschlämme IKA:*

Bei den 2002/2003 beprobten sechs industriellen Kläranlagen (IKA) erreichte der AOX-Gehalt von vier IKA Werte zwischen 151 und 584 mg/kg TS (2002) und zwischen 173 und 231 mg/kg TS im Jahr 2003. Diese Werte lagen in der Größenordnung der in früheren Jahren bei KKA bestimmten Gehalte. Bei den zwei am stärksten belasteten IKA (I11 und I12) waren die Konzentrationen – offenbar eine Folge der Produktionspalette der Betriebe, also produktionsbedingt – deutlich höher. Sie betragen bei I11 in beiden Jahren 1.520 bzw. 966 mg/kg TS und bei I12 3.090 und 3.330 mg/kg TS.

#### 2.2 TOC

- *Klärschlämme KKA:*

Der TOC im Klärschlamm von 9 KKA wurde 2002 mit Werten zwischen 17,5 Prozent (Kassel) und 39,5 Prozent (Frankfurt/M.-Sindlingen) sowie 2003 mit 32,2 Prozent (Limburg) bis 46,7 Prozent (Frankfurt/M.-Sindlingen) bestimmt (Mittelwerte: 26,4 bzw. 36,1 Prozent).

- *Klärschlämme IKA:*

Bei den 6 bzw. 5 IKA lagen die TOC-Konzentrationen 2002 zwischen 5,6 und 29,3 Prozent, 2003 zwischen 9,1 und 30 Prozent. Die Mittelwerte lauteten 17,1 und 19,7 Prozent.

### 3. Die Ergebnisse für 2010

#### 3.1 AOX-Belastungshöhe im Beleb- und Klärschlamm kommunaler Kläranlagen 2010

Tabelle 01/1 gibt die AOX-Werte für die 15 KKA 2010 wieder. Sie lässt erkennen:

- Im Belebtschlamm reicht die Spanne der Werte von 96 mg/kg TS (Bad Homburg) bis zu 685 mg/kg TS (Hanau). Der Streuungsfaktor (größter Wert in Prozent des kleinsten Wertes) beträgt damit 7,1.
- Der Mittelwert über alle KKA liegt bei 227 mg/kg TS. Bei 7 der 13 KKA, für die hier Werte gemessen wurden, ist der Wert größer, bei 6 geringer.
- Mit Ausnahme der KKA Hanau gibt es keine KKA, die aus der Reihe der relativ gleichmäßig ansteigenden Werte herausfällt. Es ist zwischen den KKA also mit Ausnahme der KKA Hanau keine besondere Abstufung zu beobachten.
- Der Mittelwert der 2010 erstmals in das Untersuchungssample aufgenommenen KKA („zusätzliche KKA“) ist mit 136 mg/kg TS deutlich geringer als jener, der für die bei sonstigen Parametern auch 2002/2003 untersuchten KKA („alte KKA,“) bestimmt werden kann (288 mg/kg TS).

<b>Tab. 01/1: AOX-Gehalt im Beleb- und Klärschlamm von 15 KKA 2010</b>			
<b>Kommunale Kläranlage</b>	<b>Konzentration (mg/kg TS)</b>		<b>Belastungs- vergleich KS/BS (%)</b>
	<b>Belebtschlamm</b>	<b>Klärschlamm</b>	
Bad Homburg	96	68	70,8
Oberursel/Weißkirchen	k.A.	150	
Eppertshausen	140	210	150,0
Rodgau/Weiskirchen	260	320	123,1
Heusenstamm	180	960	533,3
Dietzenbach	140	230	164,3
Darmstadt, Zentralkläranlage	210	200	95,2
Frankfurt am Main / Niederrad/Griesheim	350	150	42,9
Frankfurt am Main / Sindlingen, Klärwerk	k.A.	91	
Fulda / Gläserzell, Verbandsklärwerk	150	180	120,0
Gießen, Margaretenhütte, Südl. Lahn	290	290	100,0
Hanau / Nordwest, Gruppenkläranlage*	685	450	65,7
Kassel / Wolfsanger, Klärwerk	240	220	91,7
Limburg a. d. Lahn / Staffel, Klärwerk	280	120	42,9
Wiesbaden / Mitte, Hauptkläranlage	390	190	48,7
Mittelwert alle KKA	227	255	112,3
Mittelwert „zusätzliche“ KKA	136	323	237,5
Mittelwert „alte“ KKA	288	210	72,9

Grau unterlegt: „zusätzliche“ KKA, die nur 2010 beprobt wurden. \* MW einer Doppelmessung

- Beim Klärschlamm beträgt der Mittelwert (MW) aller KKA 255 mg/kg TS.
- Der MW für die „neuen“ KKA ist – anders als beim Belebtschlamm – höher (323 mg/kg TS), der MW für die „alten“ KKA dagegen mit 210 mg/kg TS niedriger.

- Die KKA Heusenstamm weist mit 960 mg/kg TS den Höchstwert der AOX-Belastung auf. Die niedrigste Konzentration wurde wiederum in Bad Homburg gemessen. Der Streuungsfaktor beträgt 14,1, ist also größer als im Belebtschlamm.

### **3.2 AOX-Belastungshöhe im Belebt- und Klärschlamm industrieller Kläranlagen 2010**

Die Höhe des AOX-Gehaltes im Belebt- und Klärschlamm der 6 industriellen Kläranlagen im Jahr 2010 kann der Tabelle 01/2 entnommen werden.

<b>Tab. 01/2: AOX-Gehalt im Belebt- und Klärschlamm von 6 IKA 2010</b>			
	<b>Konzentration (mg/kg TS)</b>		
<b>Industrielle Kläranlage</b>	<b>Belebtschlamm</b>	<b>Klärschlamm</b>	<b>Belastungs- vergleich KS/BS (%)</b>
I21	440	440	100,0
I13	180	59	32,8
I11	290	940	324,1
I31	230	380	165,2
I41*	41	210	512,2
I12	1.100	710	64,5

\* MW einer Doppelmessung

- Im Belebtschlamm weist I41 einen relativ niedrigen AOX-Gehalt (41 mg/kg TS) auf. Der AOX-Gehalt im Belebtschlamm der IKA I21, I13, I11 und I31 liegt in der Größenordnung der KKA (180-440 mg/kg TS), während er bei I12 deutlich darüber liegt.
- Beim Klärschlamm sind die Werte im Vergleich zu den KKA etwas angehoben. Abgesehen von I13 (59 mg/kg TS) liegen sie im Korridor von 210 bis 940 mg/kg TS. Der Höchstwert findet sich bei I11 [mit 940 mg/kg TS].
- Im Vergleich zu 2002/2003 sind die Klärschlammwerte für 2010 um etwa zwei Drittel erniedrigt: Sie lagen 2002/2003 zwischen 151 und 3.330 mg/kg TS. 2010 wurden 59 bis 940 mg/kg TS gemessen.
- 2002/2003 wie 2010 waren I11 und I12 die Spitzenreiter.

### **3.3 AOX: Vergleich Klärschlamm/Belebtschlamm 2010**

Im Schnitt sind die KS-Werte gegenüber den BS-Werten höher. Dies gilt für die KKA ebenso wie für die IKA. Bei den KKA hatten sich aber gegenläufige Tendenzen bei den einzelnen KKA gezeigt, die auch darin ihren Ausdruck fanden, dass bei den „zusätzlichen“ KKA eine Anreicherung im KS, bei den „alten“ KKA dagegen eine Abreicherung zu beobachten ist. Auch bei den IKA ist die Tendenz nicht einheitlich. Bei zwei IKA (I13 und I12) mit sehr unterschiedlichem Belastungsniveau ist der KS-Wert gegenüber dem BS-Wert erniedrigt; bei zwei anderen (I11 und I41) dagegen erhöht. Bei I21 ist die Konzentration gleich groß.

### 3.4 TOC-Belastungshöhe im Beleb- und Klärschlamm kommunaler Kläranlagen 2010

Die TOC-Daten für die 15 KKA sind in Tabelle 01/3 zusammengefasst. Hier ergibt sich:

- Beim Belebtschlamm reicht die Spanne der TOC-Gehalte von 211.754 (Gießen) bis zu 325.160 mg/kg TS (Rodgau/Weiskirchen). Der Streuungsfaktor beträgt 1,5. Die Werte liegen also recht dicht beieinander.
- Als Mittelwert über alle KKA ergibt sich 260.119 mg/kg TS. Bei den erst 2010 ins Untersuchungssample aufgenommenen 6 KKA liegt der Mittelwert etwas höher (275.697 mg/kg TS), bei den „alten“ KKA etwas niedriger (249.734 mg/kg TS).
- Eine signifikante Abstufung der Konzentrationswerte zwischen den KKA gibt es nicht.

<b>Tab. 01/3: TOC-Gehalt im Beleb- und Klärschlamm von 15 KKA 2010</b>			
<b>Kommunale Kläranlage</b>	<b>Konzentration (mg/kg TS)</b>		<b>Belastungs- vergleich KS/BS (%)</b>
	<b>Belebtschlamm</b>	<b>Klärschlamm</b>	
Bad Homburg	268.096	236.267	88,1
Oberursel/Weißkirchen	240.597	248.810	103,4
Eppertshausen	284.208	323.399	113,8
Rodgau/Weiskirchen	325.160	212.241	65,3
Heusenstamm	252.487	242.189	95,9
Dietzenbach	283.633	244.782	86,3
Darmstadt, Zentralkläranlage	281.333	291.920	103,8
Frankfurt am Main / Niederrad/Griesheim	212.406	365.516	172,1
Frankfurt am Main / Sindlingen, Klärwerk	228.023	404.862	177,6
Fulda / Gläserzell, Verbandsklärwerk	304.838	244.350	80,2
Gießen, Margaretenhütte, Südl. Lahn	211.754	251.552	118,8
Hanau / Nordwest, Gruppenkläranlage*	230.744	250.569	108,6
Kassel / Wolfsanger, Klärwerk	278.272	265.128	95,3
Limburg a. d. Lahn / Staffel, Klärwerk	261.152	169.310	64,8
Wiesbaden / Mitte, Hauptkläranlage	239.084	290.044	121,3
Mittelwert alle KKA	260.119	269.396	103,6
Mittelwert „zusätzliche“ KKA	275.697	251.281	91,1
Mittelwert „alte“ KKA	249.734	281.472	112,7

Grau unterlegt: „zusätzliche“ KKA, die nur 2010 beprobt wurden. \* MW einer Doppelmessung

- Beim Klärschlamm ist der Streuungsfaktor mit 2,4 größer als beim Belebtschlamm. Die Spanne reicht von 169.310 (Limburg) bis zu 404.862 mg/kg TS (Frankfurt/M.-Sindlingen).
- Auch hier ist keine besondere Abstufung in der Reihe der TOC-Gehalte festzustellen.
- Die Mittelwerte betragen für alle KKA 269.396 mg/kg TS, für die „zusätzlichen“ KKA 251.281 und für die „alten“ KKA 281.472 mg/kg TS. Auch hier kann man davon sprechen, dass sie recht nahe beieinander liegen.
- Der Vergleich mit den Mittelwerten für 2002/2003 (TOC-Gehalt = 26,4 bzw. 36,1 Gewichtsprozent des Klärschlammes) zeigt in 2010 einen mit 26,9 Prozent gleichen oder etwas erniedrigten TOC-Gehalt. Dies gilt auch für die „alten“, in allen

Jahren beprobten kommunalen Kläranlagen (MW des TOC-Gehalts = 28,1 Prozent).

### **3.5 TOC-Belastungshöhe im Belebt- und Klärschlamm industrieller Kläranlagen 2010**

Aus den in Tabelle 01/4 zusammengestellten Angaben zu den TOC-Gehalten im Belebt- und Klärschlamm der 6 IKA kann folgendes abgeleitet werden:

- Im Belebtschlamm weist (wie beim AOX) I41 einen im Vergleich zu den anderen IKA niedrigen TOC-Gehalt auf (51.642 mg/kg TS).
- Der TOC-Gehalt bei den anderen IKA reicht von 144.803 (I11) bis 268.204 mg/kg TS (I12). Das ist auch die Größenordnung des TOC-Gehalts der KKA.
- Beim Klärschlamm zeigt – auch hier wie beim AOX – I13 einen sehr niedrigen Wert (55.044 mg/kg TS).
- Die Konzentrationswerte der anderen IKA bewegen sich zwischen 178.690 (I11) und 299.522 mg/kg TS (I21).
- Die TOC-Gehalte im Klärschlamm der IKA (MW 178.762 mg/kg TS) sind gegenüber denen der KKA (MW 269.396 mg/kg TS) niedriger.
- Gegenüber 2002/2003 hat sich der TOC-Gehalt im Klärschlamm der IKA nicht verändert. In Prozent des Klärschlammes lag er 2010 bei 5,5 bis 30 Prozent, 2002 bei 5,6 bis 29,3 Prozent und 2003 bei 9,1 bis 30 Prozent.

<b>Tab. 01/4: TOC-Gehalt im Belebt- und Klärschlamm von 6 IKA 2010</b>			
	<b>Konzentration (mg/kg TS)</b>		
<b>Industrielle Kläranlage</b>	<b>Belebtschlamm</b>	<b>Klärschlamm</b>	<b>Belastungs- vergleich KS/BS (%)</b>
I21	254.831	299.522	117,5
I13	229.479	55.044	24,0
I11	144.803	178.690	123,4
I31	240.492	242.880	101,0
I41*	51.642	187.775	363,6
I12	268.204	228.662	85,3

\* MW einer Doppelmessung

### **3.6 TOC: Vergleich Klärschlamm/Belebtschlamm 2010**

Beim Vergleich der Klärschlamm- und Belebtschlamm-Werte kann folgendes festgehalten werden:

Über alle IKA gemessen ist der TOC-Gehalt im Klär- und Belebtschlamm fast identisch. Bei den einzelnen IKA ist das Verhältnis jedoch sehr unterschiedlich:

- In einem Fall (I13) ist der TOC-Gehalt im Klärschlamm sehr viel geringer als im Belebtschlamm.

- Bei I41 ist der KS-Wert wesentlich größer als der BS-Wert (mehr als eine Verdreifachung).
- Bei I21, I11, I31 und I12 bewegt sich der KS-Wert in der Größenordnung des BS-Wertes (leichte Anreicherung oder, wie bei I12, Abreicherung).
- Auch hier Ähnlichkeit zum AOX-Wert, der bei I13 und I12 im KS geringer als im Belebtschlamm ist. Beim AOX findet sich ebenso die stärkste Anreicherung bei I41.

## **4. Bewertung und Trend**

### **4.1 AOX**

Der AOX-Grenzwert der AbfKlärV für kommunalen Klärschlamm beträgt 500 mg/kg TS (vgl. HLUG 2009, Übers. 6.01.2). 2010 wurde dieser Grenzwert von allen beprobten kommunalen Kläranlagen mit Ausnahme der Kläranlage Heusenstamm (960 mg/kg TS) eingehalten. Der Mittelwert aller kommunalen Kläranlagen lag bei 255 mg/kg TS.

Bei den industriellen Kläranlagen, für die dieser Grenzwert keine Gültigkeit hat, lag die Belastung in zwei Fällen (I11 und I12) mit 940 bzw. 710 mg/kg TS in der gleichen Größenordnung wie bei der KKA Heusenstamm, sonst unter dem Wert von 500 mg/kg TS.

Trend: Bei den kommunalen Kläranlagen ist keine Aussage möglich, da Daten für 2002/2003 fehlen. Bei den industriellen Kläranlagen waren die AOX-Gehalte 2010 gegenüber 2002/2003 um etwa zwei Drittel erniedrigt.

### **4.2 TOC**

Für TOC gibt es keine Zielvorgaben.

Trend: Bei den kommunalen und den industriellen Kläranlagen hat sich der TOC-Gehalt im Klärschlamm gegenüber 2002/2003 nicht verändert.

## Kap. 02 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

### 1. Die 2002 und 2010/2011 untersuchten PCB

Im Rahmen der Orientierenden Messungen wurden 2002 bei 10 kommunalen und 5 industriellen Kläranlagen die Konzentrationen von DIN- und WHO-PCB im Beleb- und Klärschlamm bestimmt.

Bei den DIN-PCB handelt es sich um die sechs polychlorierten Biphenyle PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180, bei den WHO-PCB um die 12 coplanaren, dioxin-ähnlichen PCB 77, 81, 105, 106/123, 114, 118, 126, 156, 157, 167, 169 und 189.

Für 2003 liegen keine Daten vor (vgl. HLUG 2009: Kap. 6.02).

Für 2010 liegen aus der Gruppe der 6 kommunalen Kläranlagen, die 2002 noch nicht beprobt worden waren, Daten für 5 KKA (ohne KKA Eppertshausen) zu den DIN- und WHO-PCB im Beleb- und Klärschlamm vor. Die KKA Bad Homburg wurde zusätzlich auch 2011 beprobt.

Daten zu IKA für 2010 sind nicht vorhanden.

<b>Übersicht 02/1: Die 2010 untersuchten polychlorierten Biphenyle</b>	
6 DIN-PCB	PCB-28
	PCB-52
	PCB-101
	PCB-153
	PCB-138
	PCB-180
4 WHO-PCB 1995	PCB-77
	PCB-105
	PCB-126
	PCB-169
8 WHO-PCB 1999	PCB-81
	PCB-123
	PCB-114
	PCB-118
	PCB-156
	PCB-157
	PCB-167
	PCB-189
	WHO-TEQ 1998 (inklusive LOQ)
	WHO-TEQ 1998 (exklusive LOQ)

## 2. Die Ergebnisse für 2002

*Klärschlämme KKA:* Bei den Klärschlamm-Proben aus 10 KKA lagen die DIN-PCB-Gehalte 2002 zwischen 69 und 230 µg/kg TS, die WHO-PCB-Gehalte zwischen 17 und knapp 28 µg/kg TS. Die PCB-Werte streuten zwischen den KA etwa um den Faktor 3. Die PCB-Zusammensetzung nach coplanaren WHO- und DIN-PCB liegt bei 15:100, in einem Fall (Frankfurt/M.-Niederrad) bei 24:100.

*Klärschlämme IKA:* Bei sechs IKA wurden 2002 DIN-PCB-Gehalte zwischen 3 und 348 µg/kg TS gemessen sowie WHO-PCB-Gehalte zwischen 0,4 und 491 µg/kg TS (größere Spannen als bei den KKA). Die Werte streuten also sehr viel stärker als bei den KKA.

Bei den DIN-PCB wiesen drei Anlagen niedrige Werte auf (I13, I11 und I41), drei Anlagen deutlich höhere Belastungen als bei den KKA. Die letztgenannten IKA wiesen auch höhere WHO-PCB-Werte auf. Bei den anderen IKA mit niedrigen WHO-PCB-Werten waren auch die WHO-PCB-Werte niedriger als bei den KKA, jedoch mit einer Ausnahme: In einem Fall (I11) wurde für die WHO-PCB ein extrem hoher Wert gemessen, während die Summe der DIN-PCB auch bei dieser IKA gering war.

Die PCB-Zusammensetzung entsprach in vier Fällen der „Normverteilung“ (WHO-PCB in Prozent der DIN-PCB zwischen 12,0 Prozent und 19,5 Prozent). In einem Fall war der WHO-PCB-Anteil deutlich (56 Prozent), in einem Fall extrem erhöht (1.723 Prozent), was auf einen sehr hohen Eintrag von PCB 77 zurückzuführen war.

## 3. Die Ergebnisse für 2010 und 2011

### 3.1 Belastungshöhe im Klär- und Belebtschlamm 2010

Für 2010 liegen Messdaten zu PCB von fünf der „zusätzlichen“ KKA vor (Tab. 02/1), die 2002 nicht beprobt worden waren (ohne KKA Eppertshausen).

<b>Tab. 02/1: PCB im Klär- und Belebtschlamm von 5 KKA 2010 (µg/kg TS)</b>			
<b>Kommunale Kläranlage</b>			<b>Konzentrations- Vergleich KS/BS (%)</b>
	<b>Belebtschlamm</b>	<b>Klärschlamm</b>	
	<b>Summe DIN PCB</b>		
Bad Homburg	94,4	94,1	99,8
Oberursel/Weißkirchen	44,6	57,0	127,8
Rodgau/Weiskirchen	20,0	46,8	234,2
Heusenstamm	44,5	37,4	84,0
Dietzenbach	49,9	73,8	147,9
Mittelwert der 5 KKA	50,7	61,8	122,0
	<b>Summe WHO PCB</b>		
Bad Homburg	9,7	12,3	126,0
Oberursel/Weißkirchen	6,7	8,1	121,0
Rodgau/Weiskirchen	3,0	5,3	180,0
Heusenstamm	7,2	6,0	83,7
Dietzenbach	10,0	15,2	151,8
Mittelwert der 5 KKA	7,3	9,4	128,0

Grau unterlegt: „zusätzliche“ KKA, die 2010 beprobt wurden.

- *Belebtschlamm KKA:*

Die Konzentrationen der DIN-PCB im Belebtschlamm reichen 2010 bei den 5 KKA von 20 bis zu 94,4 µg/kg TS. Eine signifikante Abstufung ist nicht sichtbar. Der Mittelwert aus allen 5 KKA liegt bei 50,7 µg/kg TS. Der Streuungsfaktor beträgt 4,7.

Bei den WHO-PCBs ist das Bild nicht anders: Die Konzentrationsspanne reicht von 3 bis 10 µg/kg TS mit einem Mittelwert von 7,3 µg/kg TS. Der Streuungsfaktor ist mit 3,3 etwas kleiner als bei den DIN-PCB im Belebtschlamm.

- *Klärschlamm KKA*

Die Konzentration der DIN-PCB im Klärschlamm liegt 2010 zwischen 37 und 94 µg/kg TS, also deutlich unter den Vergleichswerten für 2002 (10 KKA mit Werten zwischen 69 und 230 µg/kg TS). Der Mittelwert aller 5 KKA errechnet sich mit 61,8 µg/kg TS.

Die Spanne zwischen den beprobten KKA beträgt 2010 bei den DIN-PCB etwa 2,5 (Streuungsfaktor) und entspricht damit der des Jahres 2002 (3).

Bei den WHO-PCB reichen die Konzentrationen von 5,3 bis 15,2 µg/kg TS. Sie sind also ebenfalls deutlich niedriger als 2002 (10 KKA, 17 bis ca. 28 µg/kg TS). Die Spanne beträgt 2010 etwa 2,8 (gleiche Größenordnung wie 2002), der Mittelwert 9,4 µg/kg TS.

Aus den zusammengefassten Belastungswerten für die DIN-PCB ist schon ersichtlich, dass der Höchstwert für Einzelkongenere nach Klärschlammverordnung (AbfKlärV) für DIN-PCB (200 µg/kg TS) überall weit unterschritten wird.

### **3.2 Vergleich Klärschlamm/Belebtschlamm 2010**

Die PCB-Belastung des Klärschlammes ist – bei gleicher Größenordnung – im Durchschnitt etwas höher als im Belebtschlamm (+22 Prozent bei den DIN-PCB, +28 Prozent bei den WHO-PCB; vgl. Tab. 02/1). Die KKA Rodgau/Weiskirchen, die eine deutlich stärkere PCB-Belastung im Klärschlamm gegenüber dem Belebtschlamm aufweist (+134 Prozent bei DIN-PCB, +80 Prozent bei WHO-PCB), ist absolut gesehen nur schwach belastet.

Die in Tabelle 02/2 wiedergegebene PCB-Zusammensetzung im Belebt- und Klärschlamm (gemessen als prozentuales Verhältnis der Konzentrationen von WHO- und DIN-PCB) entspricht, wie 2002, den Normalverhältnissen.

- Die Relation (WHO-PCB in Prozent der DIN-PCB) liegt beim Belebtschlamm zwischen 10,3 und 20,1. Der Mittelwert beträgt 14,5 Prozent.
- Beim Klärschlamm bewegt sich das Verhältnis von WHO- zu DIN-PCB zwischen 11,4 und 20,6 mit einem Mittelwert von 15,2. 2002 war eine Spanne von 11,2 Prozent bis 24,4 Prozent beobachtet worden.

**Tab. 02/2: Vergleich WHO zu DIN-PCB im Klär- und Belebtschlamm von 5 KKA 2010 (%)**

Kommunale Kläranlage	WHO-PCB in % der DIN-PCB	
	Klärschlamm	Belebtschlamm
Bad Homburg	13,0	10,3
Oberursel/Weißkirchen	14,2	15,0
Rodgau/Weiskirchen	11,4	14,8
Heusenstamm	16,2	16,2
Dietzenbach	20,6	20,1
Mittelwert der 5 KKA	15,2	14,5

### 3.3 KKA Bad Homburg 2011

Von der KKA Bad Homburg liegen Messdaten auch für 2011 vor. Tabelle 02/3 lässt erkennen:

- Bei den DIN-PCB waren die Konzentrationen 2011 im Belebtschlamm gegenüber 2010 niedriger, im Klärschlamm dagegen erhöht.
- Die WHO-PCB-Konzentrationen wiesen 2011 sowohl im Belebtschlamm als auch im Klärschlamm gegenüber 2010 erhöhte Werte auf.
- Die Klärschlammbelastung (Summe der PCB) war 2011 um etwa 22 Prozent größer als die Belebtschlammbelastung. 2010 war dieses Verhältnis fast ausgeglichen (Anreicherung im KS nur um 2,2 Prozent).
- Der Anteil der WHO-PCB war 2011 etwas höher als 2010 (WHO-PCB in Prozent der DIN-PCB 2011: im KS = 15,3 Prozent; im Belebtschlamm: 15,9 Prozent; Vergleichswerte 2010: im Klärschlamm: 13,0 Prozent; im BS: 10,3 Prozent).

**Tab. 02/3: PCB im Belebtschlamm und Klärschlamm der KKA Bad Homburg 2010/2011 (µg/kg TS)**

Kläranlage	Belebtschlamm		Klärschlamm		Konzentrationsvergleich KS/BS (%)	
	2010	2011	2010	2011	2010	2011
<b>Summe DIN PCB</b>						
Bad Homburg	94,4	80,7	94,1	99,7	99,8	123,5
<b>Summe WHO PCB</b>						
Bad Homburg	9,7	12,9	12,3	15,2	126,0	118,4
<b>Summe PCB</b>						
Bad Homburg	104,1	93,6	106,4	114,90	102,2	122,8

## 4. Bewertung und Trend

Der PCB-Grenzwert der AbfklärV für kommunalen Klärschlamm beträgt für die 6 DIN-PCB jeweils 200 µg/kg TS (vgl. HLOG 2009, Übers. 6.02.2).

Die Summe der DIN-PCB lag 2010 bei den fünf beprobten kommunalen Kläranlagen zwischen 37,4 und 94,1 µg/kg TS. Bei der KKA Bad Homburg betrug sie 2011 99,7

$\mu\text{g}/\text{kg}$  TS. Der Grenzwert für die einzelnen DIN-PCB wurde also überall deutlich unterschritten.

Trend: Gegenüber 2002 hat sich die Belastung der kommunalen Klärschlämme mit PCB etwa halbiert. Diese Aussage steht jedoch unter dem Vorbehalt, dass es sich um keinen direkten Vergleich derselben kommunalen Kläranlagen handelt, da die 2010 beprobten kommunalen Kläranlagen 2002 nicht wieder beprobt worden waren, sondern 5 andere kommunalen Kläranlagen (vgl. Abschn. 1 dieses Kapitels).

## Kap. 03 Aromatische und andere Chlorkohlenwasserstoffe („Chloraromaten“)

### 1. Die 2002/2003 und 2010 untersuchten aromatischen und anderen CKW

Im Rahmen der Orientierenden Messungen wurden 2002/2003 Konzentrationen von aromatischen und anderen Chlorkohlenwasserstoffen (CKW) in Klärschlämmen bestimmt.

Es handelte sich bei den untersuchten Chlorbenzolen und Chlortoluolen um kernchlorierte *Aromaten* – Di-, Tri- und Tetra-Chlorbenzole, Penta- und Hexachlorbenzol sowie 2-, 3- und 4- Chlortoluol und 2,4-Dichlortoluol.

Daneben wurden auch *nichtaromatische* CKW, die als Neben- und Abfallprodukte der chlorchemischen Industrie auftreten, bestimmt, nämlich Hexachlorbutadien, Penta- und Hexachlorethan (vgl. HLUG 2009: Kap. 6.03).

2010 wurden die gleichen Stoffe im Belebt- und Klärschlamm von 15 kommunalen und 6 industriellen Kläranlagen analysiert wie 2002/2003 – mit Ausnahme von Hexachlorethan, das 2002/2003 bis auf einen Nachweis im Klärschlamm einer KKA (2 µg/kg TS) nicht gefunden worden war.

<b>Übersicht 03/1: Die 2010 untersuchten aromatischen und anderen Chlorkohlenwasserstoffe</b>	
Chlorbenzole	1,3-Dichlorbenzol
	1,4-Dichlorbenzol
	1,2-Dichlorbenzol
	1,3,5-Trichlorbenzol
	1,2,4-Trichlorbenzol
	1,2,3-Trichlorbenzol
	1,2,3,5-Tetrachlorbenzol
	1,2,4,5-Tetrachlorbenzol
	1,2,3,4-Tetrachlorbenzol
	Pentachlorbenzol
	Hexachlorbenzol
Chlortoluole	2-Chlortoluol
	3-Chlortoluol
	4-Chlortoluol
	2,4-Dichlortoluol
Nichtaromatische CKW	Hexachlorbutadien
	Hexachlorethan

## 2. Die Ergebnisse für 2002/2003

### 2.1 Chlorbenzole und Chlortoluole 2002/2003

- *Klärschlämme KKA:*

2002/2003 konnten Chlorbenzole und Chlortoluole im Klärschlamm von 9 kommunalen Kläranlagen – die auch 2010 beprobt wurden – i.d.R. nicht nachgewiesen werden (Werte <BG).

Ausnahmen hiervon waren:

- 1,4-DCB (nur 2002 auswertbar) wurde überall gefunden mit Werten zwischen 16 und 78 µg/kg TS.
- 1,2,3-TriCB: bei 4 (2002) bzw. 3 (2003) von 9 KKA mit Werten zwischen 1 und 25 µg/kg TS nachweisbar.
- 1,2,4-TriCB: bei 7 (2002) bzw. 6 (2003) von 9 KKA mit Werten zwischen 1 und 9 µg/kg TS nachweisbar.
- Pentachlorbenzol: nur ein positiver Befund mit 2 µg/kg TS in 2002.
- Hexachlorbenzol: 2002/2003 überall bzw. bei den meisten KKA nachweisbar mit Werten zwischen 2 und 11 µg/kg TS.
- Bei 2- und 3-Chlortoluol ergab sich jeweils nur ein positiver Wert in 2003 (9 bzw. 8 µg/kg TS).

- *Klärschlämme IKA:*

Bei den 6 2002/2003 beprobten IKA (vgl. Tab. 03/1) ergab sich:

- Die Klärschlämme von zwei Werken waren mit allen (I12) bzw. einzelnen Chloraromaten (I11; Daten nur für 2002) hoch belastet.
- Bei den anderen Werken waren die Chloraromaten entweder nicht nachweisbar (<BG, 10 µg/kg TS) oder sie zeigten nur vergleichsweise geringe Konzentrationen (in einigen Fällen bis zu >400 µg/kg TS).

<b>Tab. 03/1: Chloraromaten im Klärschlamm von 6 IKA 2002/2003 (µg/kg TS)</b>		
	<b>Stark belastete IKA</b>	<b>Wenig belastete IKA</b>
Dichlorbenzole	I12: 8550-44500 I11: 233-4760 I13: 118-424	<10-48
Trichlorbenzole	I12: 6810-50200	<1-237
Tetrachlorbenzole	I12: 565-4540	<1-73
Pentachlorbenzol	I12: 488-1400	<1-8
Hexachlorbenzol	I12: 94-365	<1-63
Chlortoluole	I12: 574-46500 I11: 897-1610	<1-15
2,4-Dichlortoluol	I12: 17400-19500	<1-39

## 2.2 Nichtaromaten

- *Klärschlämme KKA:*

Hexachlorbutadien, Penta- und Hexachlorethan waren 2002/2003 mit geringfügigen Ausnahmen nicht nachweisbar. Die Ausnahmen: Hexachlorbutadien (Limburg 2003) und Hexachlorethan (Frankfurt/M.-Niederrad 2002) wurden jeweils einmal mit 2 µg/kg TS gefunden.

- *Klärschlämme IKA:*

In industriellen Klärschlämmen waren Penta- und Hexachlorethan nicht nachweisbar. Hexachlorbutadien trat in vergleichsweise hoher Konzentration nur bei I12 auf (493-736 µg/kg TS). Bei den anderen fünf IKA wurde es nicht (I13 und I41) oder nur in sehr geringer Konzentration (2002: <1 bis 7, einmal 41 µg/kg TS) gefunden.

## 3. Die Ergebnisse für 2010

Betrachtet werden im Folgenden die Summenwerte und Mittelwerte für die untersuchten aromatischen und anderen CKW bei den 15 KKA und 6 IKA sowie die Belastungswerte für die einzelnen Parametergruppen.

### 3.1 Belastungshöhe im Belebt- und Klärschlamm kommunaler Kläranlagen 2010

Tabelle 03/2 gibt einen Überblick zum Gesamtgehalt an Chloraromaten im Belebt- und Klärschlamm der 15 im Jahr 2010 untersuchten KKA.

Sie lässt erkennen:

- Starke Streuung der Gesamtbelastung sowohl beim Belebt-, als auch beim Klärschlamm. Beim Belebtschlamm reicht die Belastungshöhe von 6 bis 460 µg/kg TS (Streuungsfaktor 77), in einem Fall (Frankfurt/M.-Niederrad) sogar bis zu 2.817 µg/kg TS. Beim Klärschlamm ist der niedrigste Wert 18,3 µg/kg TS (Frankfurt/M.-Niederrad), der höchste 207,3 µg/kg TS (Streuungsfaktor 11,3).
- Die „alten“, auch 2002/2003 beprobten KKA weisen beim Belebtschlamm deutlich höhere Mittelwerte in der Gesamtbelastung auf (416 µg/kg TS, einschl. Frankfurt/M.-Niederrad) als die „zusätzlichen“, 2010 erstmals beprobten KKA (14,3 µg/kg TS). Im Klärschlamm sind die „alten“ KKA ebenfalls stärker belastet als die „neuen“, jedoch ist der Unterschied nicht mehr so ausgeprägt.
- Die Mittelwerte, ohne die Extremwerte der KKA Frankfurt/M.-Niederrad, betragen 72,7 µg/kg TS im Belebtschlamm und 84,1 µg/kg TS im Klärschlamm. Der Mittelwert vermindert sich bei den „alten“ KKA nach Abzug von Frankfurt/M.-Niederrad von 416 auf 116 µg/kg TS im Belebtschlamm; beim Klärschlamm steigt der Mittelwert der „alten“ KKA etwas an, da Frankfurt/M.-Niederrad hier einen extrem niedrigen Wert aufweist. Insgesamt liegen die Mittelwerte der „zusätzlichen“ und der „alten“ KKA damit näher beieinander. Die Grundaussage bleibt jedoch: die „zusätzlichen“ KKA weisen im Belebtschlamm eine sehr viel niedrigere und im Klärschlamm eine etwas niedrigere Belastung auf als die „alten“ KKA.

**Tab. 03/2: Chloraromaten Gesamtgehalt im Beleb- und Klärschlamm von 15 KKA 2010**

Kommunale Kläranlage	Konzentration ( $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ )		Belastungs- vergleich KS/BS (%)
	Belebtschlamm	Klärschlamm	
Bad Homburg	6,00	129,81	2.163,5
Oberursel/Weißkirchen	15,34	24,74	161,3
Eppertshausen	19,33	43,42	224,6
Rodgau/Weiskirchen	6,02	42,67	708,8
Heusenstamm	36,05	37,42	103,8
Dietzenbach	2,94	133,85	4.552,7
Darmstadt, Zentralkläranlage	8,94	126,05	1.410,0
Frankfurt am Main / Niederrad/Griesheim	2.817,11	18,25	0,6
Frankfurt am Main / Sindlingen, Klärwerk	7,23	25,71	355,6
Fulda / Gläserzell, Verbandsklärwerk	460,06	181,61	39,5
Gießen, Margaretenhütte, Südl. Lahn	362,56	81,19	22,4
Hanau / Nordwest, Gruppenkläranlage*	21,76	172,00	790,4
Kassel / Wolfsanger, Klärwerk	23,46	31,57	134,6
Limburg a. d. Lahn / Staffel, Klärwerk	37,93	111,40	293,7
Wiesbaden / Mitte, Hauptkläranlage	10,00	35,19	351,9
Mittelwert alle KKA	255,65	79,66	31,2
Mittelwerte alle KKA ohne Ffm.-Niederrad	72,69	84,05	115,6
Mittelwert „zusätzliche“ KKA	14,28	68,65	480,8
Mittelwert „alte“ KKA	416,56	87,00	20,9
Mittelwerte „alte“ KKA ohne Ffm.-Niederrad	116,49	95,59	82,1

Grau unterlegt: „zusätzliche“ KKA, die nur 2010 beprobt wurden. \* Mittelwert einer Doppelmessung

Im Folgenden werden die einzelnen Chloraromaten betrachtet.

**Tab. 03/3: Chloraromaten in Beleb- und Klärschlamm von 15 KKA 2010**

	Belebtschlamm			Klärschlamm		
	Nachweis (Anzahl KKA)	Konzentration ( $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ )	Maximum	Nachweis (Anzahl KKA)	Konzentration ( $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ )	Maximum
1,2-Dichlorbenzol	11	2-2400	Niederrad	15	5-119,1	Fulda
1,3-Dichlorbenzol	6	1-109,2	Niederrad	12	2,2-19,2	Fulda
1,4-Dichlorbenzol	14	3-70	Niederrad	15	6-33,0	Hanau*
1,2,3-Trichlorbenzol	3	15-33	Fulda	nn	-	
1,2,4-Trichlorbenzol	3	6-73	Fulda	3	5-8	Dietzenb.
1,3,5-Trichlorbenzol	3	3-20	Fulda	nn	-	
1,2,3,4-Tetrachlorb.	3	13-33	Fulda	11	1-4	Dietzenb.
1,2,3,5-Tetrachlorb.	1	2	Fulda	nn	-	
1,2,4,5-Tetrachlorb.	1	3-6	Fulda	nn	-	
Pentachlorbenzol	1	2	Niederrad	1	2,5	Hanau*
Hexachlorbenzol	15	2-11,5	Hanau*	15	1-13	Dietzenb.
2-Chlortoluol	nn	-		nn	-	
3-Chlortoluol	nn	-		nn	-	
4-Chlortoluol	nn	-		nn	-	
2,4-Dichlortoluol	4	8-144	Niederrad	8	6-15,5	Hanau*

Hexachlorbutadien	nn	-		nn	-	
Hexachlorethan	nn	-		nn	-	

\* Hanau: Mittelwert einer Doppelmessung

- *Klärschlämme KKA:*

Anders als 2002/2003 traten *Dichlorbenzole* 2010 in den Klärschlämmen der meisten KKA auf (Tab. 03/3): 1,2- und 1,4-DCB bei allen KKA, 1,3-DCB bei 11 von 15 KKA. Die Konzentrationen bewegten sich zwischen 2,2 und 119 µg/kg TS.

Die Bestimmungsgrenze (BG) für diese Chlorbenzole lag 2002/2003 bei 10 µg/kg TS. 2010 war sie mit 2 µg/kg TS niedriger. Dies kann bei den beiden 2002/2003 nicht gefundenen Verbindungen 1,2- und 1,3-DCB den Unterschied zu 2010 jedoch höchstens zum Teil erklären, da 2010 die Befunde häufig über 10 µg/kg TS lagen (1,2-DCB: 11 von 15 KKA; 1,3-DCB: 4 von 15 KKA).

1,4-DCB wurde 2002 und 2010 in allen kommunalen Klärschlämmen nachgewiesen mit Konzentrationen von 16 bis 78 µg/kg TS (2002) bzw. 6-33 µg/kg TS (2010).

Bei den *Trichlorbenzolen* war 2010 nur 1,2,4-TriCB im Klärschlamm von 3 der 15 KKA vorfindbar. Die Häufigkeit der Funde ist gegenüber 2002/2003 (6 bis 7 KKA von 9) geringer, die Konzentrationen gleichen sich (2002/2003: 1 bis 9 µg/kg TS, 2010: 5-8 µg/kg TS).

*Tetrachlorbenzole* waren 2002/2003 nicht nachweisbar; 2010 fand sich 1,2,3,4-TetraCB bei 11 von 15 KKA mit sehr geringer Konzentration (1 bis 4 µg/kg TS).

Bei *Penta- und Hexachlorbenzol* zeigt sich 2002/2003 und 2010 im Wesentlichen das gleiche Bild:

- Pentachlorbenzol wurde 2002 und 2010 je einmal mit ca. 2 µg/kg TS im Klärschlamm von zwei verschiedenen KKA nachgewiesen.
- Hexachlorbenzol fand sich 2002/2003 und 2010 (fast) überall. Die Konzentrationen lagen in der gleichen Größenordnung (2 bis 11 bzw. 1 bis 13 µg/kg TS).

Die *Chlortoluole* waren in 2002/2003 so gut wie nicht und 2010 überhaupt nicht nachzuweisen. Einzige Ausnahme: 2,4-DCT, das 2010 in 7 von 15 kommunalen Klärschlämmen registriert wurde (Konz. 6 bis 15,5 µg/kg TS). Die BG lag jeweils bei 10 µg/kg TS.

Die *Nicht-Aromaten* Hexachlorbutadien und Hexachlorethan fanden sich 2010 im kommunalen Klärschlamm nicht. (2002/2003 nur geringfügige Nachweise: 2 µg/kg TS in zwei Fällen).

- *Belebtschlämme KKA:*

Hier gibt es keine Vergleichsdaten aus früheren Jahren, daher nur Vergleich mit dem Klärschlamm von 2010.

*Dichlorbenzole* traten 2010 im Belebtschlamm von KKA im Vergleich zum Klärschlamm etwas seltener auf (je nach Typ 6 bis 14 KKA beim Belebtschlamm und 12

bis 15 KKA beim Klärschlamm; vgl. Tab. 03/3), dafür aber mit höheren Konzentrationen (das 2 bis 20-Fache).

*Trichlorbenzole*: Vergleichsweise seltener (3 von 15 KKA), aber häufiger (alle drei TCB statt nur 1,2,4-TriCB) Nachweis im Belebtschlamm als im Klärschlamm; bis zum 10-Fachen der Konzentration wie im Klärschlamm.

Bei den *Tetrachlorbenzolen* das gleiche Bild: Die drei Verbindungen werden 2010 nur bei einer bzw. bei drei (1,2,3,4-TetraCB) KKA gefunden. Im Klärschlamm war nur 1,2,3,4-TetraCB in geringerer Konzentration (1-4 µg/kg TS) nachweisbar, aber bei 11 der 15 KKA.

*Chlortoluole*: 2010 war wie beim Klärschlamm nur 2,4-Dichlortoluol nachweisbar. Es trat bei 4 Belebtschlammproben auf (gegen 8 Klärschlammproben), also seltener, aber mit höheren Konzentrationen (8 bis 144 gegen 6 bis 15,5 µg/kg TS).

*Nicht-Aromaten*: Im Belebtschlamm wie im Klärschlamm nicht nachweisbar.

### 3.2 Belastungshöhe im Belebtschlamm und Klärschlamm industrieller Kläranlagen 2010

Tabelle 06/4 enthält die Daten zum Gesamtgehalt an Chloraromaten und anderen CKW im Belebtschlamm und Klärschlamm für 2010, der bei den sechs industriellen Kläranlagen gemessen wurde. Sie lässt Folgendes erkennen:

- Drei IKA (I21, I31 und I41) sind insgesamt vergleichsweise schwach belastet. Der Chloraromaten-Gehalt bewegt sich im Belebtschlamm bei ihnen zwischen 4 und 138 µg/kg TS, im Klärschlamm zwischen 58 und 683 µg/kg TS.
- I13 und I11 sind deutlich stärker belastet. Bei ihnen liegen die Werte zwischen 0,9 und 1,0 mg/kg TS im Belebtschlamm und 1,55 bzw. 3,47 mg/kg TS im Klärschlamm.
- Sehr stark belastet ist I12 mit Konzentrationen von Chloraromaten in der Größenordnung von 102 mg/kg TS im Belebtschlamm und 191 mg/kg TS im Klärschlamm.

<b>Tab. 03/4: Chloraromaten-Gesamtgehalt im Belebtschlamm und Klärschlamm von 6 IKA 2010</b>			
Industrielle Kläranlage	Konzentration (µg/kg TS)		Belastungsvergleich KS/BS (%)
	Belebtschlamm	Klärschlamm	
I21	138	683	494,9
I13	1.009	1.553	153,9
I11	900	3.470	385,6
I31	8	58	725,0
I41*	4	123	3.075,0
I12	101.526	190.653	187,8

\* Mittelwerte einer Doppelmessung

Tabelle 03/5 enthält Angaben zu den einzelnen Parametern: Nachweishäufigkeit im Beleb- und Klärschlamm der 6 IKA, Konzentrationsspannen und Angabe der höchstbelasteten IKA.

<b>Tab. 03/5: Chloraromaten in Beleb- und Klärschlamm von 6 IKA 2010</b>						
	<b>Belebtschlamm</b>			<b>Klärschlamm</b>		
	Nachweis (Anzahl IKA)	Konzentration (µg/kg TS)	Maximum/ hoch belastet	Nachweis (Anzahl IKA)	Konzentration (µg/kg TS)	Maximum/hoch belastet
1,2-Dichlorbenzol	5	2-15.400	I12	6	11-37.800	I12, I11
1,3-Dichlorbenzol	4	9-30.200	I12	6	6-52.800	I12
1,4-Dichlorbenzol	4	57-22.400	I12	6	9-35.200	I12
1,2,3-Trichlorbenzol	5	5-1.750	I12	5	4,5-3.040	I12
1,2,4-Trichlorbenzol	4	26-7.550	I12	5	13-12.900	I12
1,3,5-Trichlorbenzol	4	5-1.620	I12	4	3-2.600	I12
1,2,3,4-Tetrachlorb.	3	8-5.680	I12	6	3-8.170	I12
1,2,3,5-Tetrachlorb.	2	4-329	I12	3	3-336	I12
1,2,4,5-Tetrachlorb.	2	8-883	I12	5	1-1.450	I12
Pentachlorbenzol	4	1-163	I12	4	2-119	I12
Hexachlorbenzol	6	1-22	I12	6	2-55	I41*
2-Chlortoluol	1	1.810	I12	3	47-21.200	I12
3-Chlortoluol	1	132	I12	2	11-176	I12
4-Chlortoluol	1	8.170	I12	3	4-2.780	I12
2,4-Dichlortoluol	2	49-5.390	I12	4	7-12.000	I12
Hexachlorbutadien	2	28-70	I11	2	11-60	I12
Hexachlorethan	nn	-	-	nn	-	-

\* Mittelwert einer Doppelmessung

- *Klärschlämme IKA:*

Auch 2010 ist bei den IKA eine Spaltung in hochbelastete und deutlich schwächer belastete Klärschlämme zu registrieren.

Der Klärschlamm von I12 (Tab. 03/6) ist 2010 – wie 2002/2003 – durchgängig hoch (>1.000 µg/kg TS) mit Di-, Tri- und Tetrachlorbenzolen sowie mit 2- und 4-Chlortoluol und 2,4-Dichlortoluol belastet. Bei einer zweiten IKA (I11) ist dies nur bei 1,2-DCB der Fall (vgl. Tab. 03/5). Die Höchstbelastungen können Tabelle 03/3 entnommen werden. Das Maximum liegt bei 52,8 mg 1,3-DCB pro kg TS (I12).

<b>Tab. 03/6: Chloraromaten im Klärschlamm von I12 (2010 und 2002/2003), Höchstwerte</b>		
	<b>2002/2003 (mg/kg TS)</b>	<b>2010 (mg/kg TS)</b>
Dichlorbenzole	44,5	52,8
Trichlorbenzole	50,2	12,9
Tetrachlorbenzole	4,5	8,2
Pentachlorbenzol	1,4	0,1
Hexachlorbenzol	0,4	0,02
Chlortoluole	46,5	21,2

Im Vergleich zu 2002/03 sind die 2010 gemessenen Höchstwerte bei I12 nur z.T. vermindert (Tab. 03/6).

Bei I11 hat sich die Höchstbelastung bei Dichlorbenzolen von 4,8 (2002/2003) auf 1,7 mg/kg TS 2010 reduziert.

Bei den anderen der 6 IKA sind diese Chloraromaten nicht oder nur in vergleichsweise geringen Konzentrationen nachweisbar. Tabelle 03/7 gibt einen Vergleich der Konzentrationsspannen bei den 5 schwächer belasteten IKA (ohne I12) in 2010 mit den Höchstwerten, die 2002/2003 gemessen wurden. Auch hier zeigt sich, dass die Belastungen nur z.T. abgenommen haben. Bei Di- und Tetrachlorbenzolen wurden 2010 z.T. höhere Werte als 2002/2003 gefunden. Bei den Chlortoluolen zeigt sich eine z.T. deutliche Verminderung der Höchstbelastungen.

**Tab. 03/7: Chloraromaten im Klärschlamm von 5 IKA (ohne I12) 2002/2003 und 2010**

Parameter	2002/2003	2010	
	Höchstkonzentration (µg/kg TS)	Konzentrationsspanne (µg/kg TS)	Zahl der IKA
Dichlorbenzole	424	6-589	5
Trichlorbenzole	237	3-123	3-4
Tetrachlorbenzole	73	1-511	3-5
2-Chlortoluol	897	47-130	2
3-Chlortoluol	1.610	11-176	2
4-Chlortoluol	1.280	54-55	2
2,4-Dichlortoluol	19.500	7-90	3
Pentachlorbenzol	8	2-12	3
Hexachlorbenzol	63	2-55	5

*Pentachlorbenzol* war in 4 der 6 industriellen Klärschlämme mit 1 bis 119 µg/kg TS und *Hexachlorbenzol* bei allen IKA mit 2 bis 55 µg/kg TS nachweisbar.

Von den beiden *Nicht-Aromaten* wurde 2010 nur Hexachlorbutadien bei 2 IKA in vergleichsweise niedriger Anreicherung (11 bis 60 µg/kg TS) nachgewiesen. 2002/2003 trat Hexachlorbutadien noch in höheren Konzentrationen auf (I12: max. 736 µg/kg TS; andere: max. 41 µg/kg TS).

- *Belebtschlämme IKA:*

Beim Belebtschlamm zeigt sich, auf niedrigerem Konzentrationsniveau, weitgehend das gleiche Bild wie beim Klärschlamm: I12 ist stark belastet, die anderen IKA zeigen deutlich niedrigere Werte.

Dichlorbenzole: I12 zeigt hohe Belastungen zwischen 15,4 (1,2-DCB) und 30,2 (1,3-DCB) mg/kg TS. Bei I11 und I13 liegen die Konzentrationen zwischen 63 und 405 µg/kg TS, wobei der letztgenannte Wert (I11, 1,2-DCB) im Vergleich zu den anderen Werten schon aus dem Rahmen fällt. Bei I21, I31 und I41 wurden Konzentrationen zwischen nn und 57,4 µg/kg TS gemessen.

Gleiche Struktur bei den *Trichlorbenzolen*: Bei I12 liegen die Konzentrationen zwischen 1620 für 1,3,5-TriCB und 7550 µg/kg TS für 1,2,4-TriCB; bei I11 und I13 bei 10-498 µg/kg TS und bei den drei übrigen IKA zwischen nn und 26 µg/kg TS.

Bei den *Tetrachlorbenzolen* weist I12 Konzentrationen zwischen 329 (1,2,3,5-TetraCB) und 5.680 (1,2,3,4-TetraCB) µg/kg TS auf. Bei den anderen Belebtschlämmen bewegen sich die Werte zwischen nn und 12 µg/kg TS.

Auch bei *Pentachlorbenzol* wird bei I12 eine vergleichsweise hohe Konzentration gemessen (163 µg/kg TS), während die anderen IKA nur max. 8 µg/kg TS aufweisen. Bei *Hexachlorbenzol* liegen die Werte dagegen nicht weit auseinander (I12 mit dem Maximum von 22 µg/kg TS, die anderen zwischen 1 und 8 µg/kg TS).

*Chlortoluole*: Bis auf I12 war in keinem der Belebtschlämme 2-, 3- oder 4-Chlortoluol nachweisbar. Bei I12 lagen die Konzentrationen zwischen 132 (2-Chlortoluol) und 8.170 µg/kg TS. 2,4-Dichlortoluol trat bei I12 (5.390 µg/kg TS) sowie mit niedriger Konzentration bei I11 auf (49 µg/kg TS) und war sonst ebenfalls nicht nachweisbar.

*Nicht-Aromaten*: Hexachlorbutadien war in geringer Konzentration nur bei I12 (28 µg/kg TS) und bei I11 nachweisbar (70 µg/kg TS). Hexachlorethan konnte nicht nachgewiesen werden.

### **3.3 Vergleich Klärschlamm/Belebtschlamm 2010**

Für den Vergleich der Stoffkonzentrationen in Klär- und Belebtschlämmen werden die Tabellen 03/2 und 03/3 (KKA) bzw. 03/4 und 03/5 (IKA) sowie die Summenwerte für die einzelnen Stoffgruppen herangezogen. Tabelle 03/8 gibt eine Übersicht zum Konzentrationsvergleich in KKA und IKA nach Stoffgruppen.

*Dichlorbenzole*: Bei den KKA werden die DCB im Klärschlamm häufiger als im Belebtschlamm und meist mit höheren Konzentrationen nachgewiesen. Die Belastungen im KS machen, wo sie größer sind, das 1,4- bis 6,6-Fache (7 KKA), in extremeren Fällen (4 KKA) das 11,4- bis 33,7-Fache der BS-Belastung aus. Die Gesamtbelastung bewegt sich im Klärschlamm zwischen 14,4 und 174,1 µg/kg TS, im Belebtschlamm i.d.R. zwischen 3 und 33 µg/kg TS. Bei drei KKA (Frankfurt/M.-Niederrad, Fulda, Gießen) sind die Werte dagegen deutlich höher (181,8 bis 2578,7 µg/kg TS). Die höchsten Konzentrationen finden sich somit im Belebtschlamm (vgl. Tab. 03/2)

Bei den IKA ist die Belastung des Klärschlammes stets größer. Sie beträgt das 1,9- bis 9,3-Fache der BS-Belastung.

*Trichlorbenzole*: Die drei TCB werden nur bei 3 KKA im Belebtschlamm oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen. Im Klärschlamm findet sich nur 1,2,4-TriCB bei drei KKA (Tab. 03/2). Die Gesamtbelastung (Summe der „rechenbaren Messwerte“) liegt im KS der einzelnen KKA zwischen 4 und 10,7 µg/kg TS, im Belebtschlamm i.d.R. darunter (4 bis 6 µg/kg TS), bei 3 KKA (Frankfurt/M.-Niederrad, Fulda, Gießen) jedoch deutlich darüber: 72,1 bis 123 µg/kg TS.

Bei den IKA ist die Klärschlamm-Belastung fast überall größer als im Belebtschlamm (das 1,1- bis 3-Fache) und nirgendwo kleiner.

*Tetrachlorbenzole:* Nachweis oberhalb der Bestimmungsgrenze im Belebtschlamm in 3 KKA (1,2,3,4-TetraCB), sonst nur in einer. Im Klärschlamm nur 1,2,3,4-TetraCB bei 11 KKA. Die Konzentration im Klärschlamm ist i.d.R. größer als im Belebtschlamm (1,3- bis 3,4-Faches), bei 3 KKA (Frankfurt/M.-Niederrad, Fulda, Gießen) jedoch kleiner.

Bei den IKA ist die KS-Belastung stets größer als im Belebtschlamm. Sie beträgt i.d.R. das 1,4- bis 3,7-Fache, in einem Fall das 31-Fache (I41).

*Penta- und Hexachlorbenzol:* Bei Pentachlorbenzol ist wegen der geringen Nachweisbarkeit ein Vergleich kaum möglich (vgl. Tab. 03/3). Bei Hexachlorbenzol (in allen KKA in sehr niedriger Konzentration nachgewiesen) ist die Belastung im Klärschlamm i.d.R. größer (1,3- bis 4,3-Faches), bei 3 KKA (Oberursel, Rodgau, Frankfurt/M.-Sindlingen) dagegen geringfügig größer im Belebtschlamm.

IKA: Hexachlorbenzol weist i.d.R. im KS höhere Befunde auf (1,8- bis 2,4-Faches, einmal etwa das 15-Fache; I41). Bei Pentachlorbenzol ist auch bei den IKA wegen der sehr geringen Werte kaum eine Aussage möglich.

<b>Tab. 03/8: Chloraromaten – Belastungsvergleich Klärschlamm - Belebtschlamm 2010</b>						
	<b>Kommunale Kläranlagen</b>			<b>Industrielle Kläranlagen</b>		
	KS>BS	KS=BS	KS<BS	KS>BS	KS=BS	KS<BS
Dichlorbenzole	11	1	3	6	-	-
Trichlorbenzole	6	6	3	5	1	-
Tetrachlorbenzole	8	4	3	6	-	-
Pentachlorbenzol	-	-	-	2	2	2
Hexachlorbenzol	10	2	3	4	1	1
Chlortoluole	-	-	-	2	4	-
2,4-Dichlortoluol	5	7	3	4	2	-
Hexachlorethan	-	-	-	-	-	-
Hexachlorbutadien	-	-	-	1	4	1

*Chlortoluole:* Bei den KKA sind 2-, 3- und 4-Chlortoluol nicht nachweisbar; sie wurden bei den IKA im Belebtschlamm nur bei einer IKA gefunden, im Klärschlamm dagegen bei 2 bzw. 3 IKA. Die Konzentrationen sind im Klär- und Belebtschlamm entweder gleich gering oder – bei 2 IKA – im Klärschlamm größer als im Belebtschlamm (das 2,4- bis 13-Fache). 2,4-Dichlortoluol wurde dagegen bei einer Reihe von KKA (Tab. 02/3) und bei zwei (BS) bzw. 4 (KS) der IKA nachgewiesen. Bei den KKA sind die Konzentrationen in den meisten Fällen im Klärschlamm gleich groß oder größer als im Belebtschlamm, bei drei KKA (Frankfurt/M.-Niederrad, Fulda, Gießen) dagegen geringer. Bei den IKA sind die Klärschlamm-Konzentrationen in drei Fällen um das 1,8- bis 2,8-Fache größer, in einem Fall (I21) um das 23-Fache.

*Nicht-Aromaten:* Allein Hexachlorbutadien war in zwei Fällen (IKA) oberhalb der Bestimmungsgrenze mit Werten zwischen 11 und 70 µg/kg TS nachweisbar. Einmal überwog die Konzentration im Klärschlamm, einmal im Belebtschlamm.

Zusammengefasst zeigt sich:

- Die KKA zeigen bei den einzelnen Parametern und bei den zusammengefassten Summenwerten (Tab. 03/2) i.d.R. höhere Belastungen mit Chloraromaten im Klärschlamm als im Belebtschlamm (Faktor 1,2 bis 6,6; in extremen Fällen 11,4 bis 33,7). Bei 3 KKA (Frankfurt/M.-Niederrad, Fulda, Gießen) ist dieses Verhältnis regelmäßig umgekehrt (KS < BS).
- Bei den IKA wurden bei den einzelnen Parametern fast durchgehend und bei den zusammengefassten Summenwerten immer (Tab. 03/4) höhere Belastungen der Klärschlämme im Vergleich zu den Belebtschlämmen um zumeist das Andert-halb- bis Dreifache festgestellt, gelegentlich aber auch um das 15- bis 31-Fache (I41, Summenwert).

#### 4. Bewertung und Trend

Für Chloraromaten im Klärschlamm können zur Bewertung die Normvorschläge von Schnaak (1995) herangezogen werden, Sie betragen bezogen auf kommunale Klärschlämme für 1,2-Dichlorbenzol 5 mg/kg TS, für 1,3-Dichlorbenzol 1,1 mg/kg TS, für 1,2,3-Trichlorbenzol 1,9 mg/kg TS und für 1,2,4-Trichlorbenzol 3,4 mg/kg TS (HLUG 2009, Übers. 6.03.3). Für Hexachlorbenzol beträgt der von Schnaak vorgeschlagene Wert 1 mg/kg TS; das LUFA Hameln schlägt hier 0,05 mg/kg TS vor (ebd., Übers. 6.03.4). Für sonstige Chloraromaten und für die Nicht-Aromaten im Klärschlamm gibt es keine Zielwerte oder Normvorschläge.

2010 lagen die Dichlorbenzol-Gehalte im kommunalen Klärschlamm weit unter den Normvorschlägen (vgl. Tab. 03/3). Gleiches gilt für die Trichlorbenzol-Gehalte (vgl. ebd.). Auch die Hexachlorbenzol-Gehalte waren deutlich niedriger als die Normvorschläge von 1 bzw. 0,05 mg/kg TS (vgl. ebd.).

Bei den industriellen Kläranlagen, für deren Klärschlämme die Normvorschläge nicht gedacht sind, werden bei den Di- und Trichlorbenzolen sowie bei Hexachlorbenzol die entsprechenden Werte ebenfalls durchgängig unterschritten (vgl. Tab. 03/7). Eine Ausnahme macht die IKA I12, wo die Werte für die Di- und Trichlorbenzole über den jeweiligen Normvorschlägen liegen (vgl. Tab. 03/5 und 03/6).

Trend: Der Vergleich mit den Daten für 2002/2003 zeigt bei den kommunalen Klärschlämmen gleiche oder verminderte Konzentrationswerte (vgl. oben, Interpretation zu Tab. 03/3). Bei den industriellen Kläranlagen wurden bei Di- und Tetrachlorbenzolen z.T. höhere, sonst aber gleiche oder verminderte Belastungswerte gefunden (vgl. oben, Interpretation zu Tab. 03/6 und 03/7).

## Kap. 04 Chlorphenole

### 1. Die 2002/2003 und 2010 untersuchten Chlorphenole

Im Rahmen der Orientierenden Messungen wurden 2002/2003 Konzentrationen von Chlorphenolen (Tri-, Tetra- und Pentachlorphenol) in Klärschlämmen kommunaler (2002/2003: 9) und industrieller Kläranlagen (2002: n = 6; 2003: n = 2) bestimmt (vgl. HLUG 2009: Kap. 6.04).

Für 2010 liegen Daten zur Klär- und Belebtschlamm-Belastung der beiden industriellen Kläranlagen vor, die sowohl 2002 wie 2003 beprobt worden waren (I13 und I21).

<b>Übersicht 04/1: Die 2010 untersuchten Chlorphenole</b>	
Trichlorphenole	2,4,6-Trichlorphenol
	2,3,6-Trichlorphenol
	2,3,5-Trichlorphenol
	2,4,5-Trichlorphenol
	2,3,4-Trichlorphenol
	3,4,5-Trichlorphenol
Tetrachlorphenole	2,3,5,6-Tetrachlorphenol
	2,3,4,6-Tetrachlorphenol
	2,3,4,5-Tetrachlorphenol
	Pentachlorphenol

### 2. Die Ergebnisse für 2002/2003

- *Klärschlämme KKA:*

Im Klärschlamm von 9 kommunalen Kläranlagen konnten 2002/2003 Tri- und Tetrachlorphenole (TriCP, TetraCP) mit geringfügigen Ausnahmen nicht nachgewiesen werden (BG: 20-25 µg/kg TS). Dies galt bei zwei Drittel der KKA auch für Pentachlorphenol (BG 20-27 µg/kg TS). Bei 4 KKA wurden Werte zwischen 24 und 58 µg/kg TS festgestellt.

- *Klärschlämme IKA:*

Bei den industriellen Klärschlämmen (2002: n = 6, 2003: n = 2) wurden insgesamt alle Chlorphenole gefunden, jedoch nicht überall. Bei zwei Betrieben waren sie nicht nachweisbar. Bei den anderen IKA traten nur 2,4,6- und Pentachlorphenol regelmäßig mit Spitzenwerten von 77 bzw. 122 µg/kg TS auf.

Die TriCP-Gehalte bewegten sich bei den einzelnen Verbindungen zwischen 20 und >1.000 µg/kg TS, die TetraCP-Gehalte zwischen 25 und 800 µg/kg TS. Die Höchstwerte für 2,3,5-TriCP (145 µg/kg TS) und 2,3,5,6-TetraCP (805 µg/kg TS) fanden sich im Klärschlamm von I13 (2010 ebenfalls untersucht).

### 3. Die Ergebnisse für 2010

#### 3.1 Belastungshöhe im Beleb- und Klärschlamm der industriellen Kläranlagen I13 und I21 2010

Bei beiden untersuchten IKA sind (bei einer gegenüber 2002/2003 auf 5 µg/kg TS reduzierten BG) Tri- und Tetrachlorphenole im Belebtschlamm nachweisbar. Bei I13 sind dies alle TriCP (13-119 µg/kg TS, pro Substanz) sowie 2,3,5,6-TetraCP (86 µg/kg TS). Bei I21 wurden nur drei TriCP in geringerer Konzentration gefunden (zwischen 14 und 58 µg/kg TS).

Im Klärschlamm sehen die Verhältnisse etwas anders aus. Bei I13 tritt nur noch 2,3,5,6-TetraCP in geringer Konzentration auf (34 µg/kg TS); es wurden keine TriCP mehr gefunden. Bei I21 konnte dagegen neben den drei auch im Belebtschlamm nachgewiesenen TriCP mit etwas höherer Konzentration (8-88 µg/kg TS) auch 2,3,5,6-TetraCP bestimmt werden (16 µg/kg TS).

<b>Tab. 04/1: Chlorphenole 2010 im Beleb- und Klärschlamm von I13 und I21</b>			
<b>I13</b>		<b>I21</b>	
<b>Parameter</b>	<b>Konzentration (µg/kg TS)</b>	<b>Parameter</b>	<b>Konzentration (µg/kg TS)</b>
<b>Belebtschlamm</b>			
2,4,6-Trichlorphenol	13-119	2,4,6-Trichlorphenol	14-58
2,3,6-Trichlorphenol		2,3,6-Trichlorphenol	
2,3,5-Trichlorphenol		2,4,5-Trichlorphenol	
2,4,5-Trichlorphenol			
2,3,4-Trichlorphenol			
3,4,5-Trichlorphenol			
2,3,5,6-Tetrachlorphenol	86		
<b>Klärschlamm</b>			
		2,4,6-Trichlorphenol	8-88
		2,3,6-Trichlorphenol	
		2,4,5-Trichlorphenol	
2,3,5,6-Tetrachlorphenol	34	2,3,5,6-Tetrachlorphenol	16

Gegenüber 2002/2003 zeigt sich bei I13 eine drastische Verminderung der Chlorphenol-Belastung im Klärschlamm. Dies geht insbesondere auf die Eintragsminderung bei 2,3,5,6-Tetrachlorphenol zurück, das bei I13 2002 noch mit 805 und 2003 mit 532 µg/kg TS bestimmt wurde, 2010 im Klärschlamm aber nur noch mit 34 µg/kg TS auftrat.

Bei I21 liegt die Chlorphenol-Gesamtbelastung 2010 über dem für 2003 bestimmten Wert, aber deutlich unter dem Wert für 2002 (Tab. 04/2).

<b>Tab. 04/2: Chlorphenol-Gesamtbelastung im Klärschlamm von I13 und I21 in den Jahren 2002, 2003 und 2010 (µg/kg TS)</b>					
<b>I13</b>			<b>I21</b>		
2002	2003	2010	2002	2003	2010
974	749	34	333	79	137

### **3.2 Vergleich Klärschlamm/Belebtschlamm 2010**

Auch hinsichtlich des Verhältnisses von Klärschlamm- zu Belebtschlamm-Belastung unterscheiden sich beide IKA: Die Belastung durch nachweisbare Chlorphenole im Klärschlamm beträgt bei I13 2010 etwa 10 Prozent der Belastung des Belebtschlammes. Bei I21 ist sie im Klärschlamm mit dem 1,6-Fachen dagegen deutlich höher als im Belebtschlamm.

## **4. Bewertung und Trend**

Für die Chlorphenole liegen keine Zielwerte oder Normvorschläge vor.

Trend: Bei den beiden 2010 untersuchten industriellen Kläranlagen hat sich die Gesamtbelastung des Klärschlammes mit Chlorphenolen gegenüber 2002/2003 im Fall von I13 drastisch (um das 20- bis 30-Fache) vermindert. Bei I21 wird gegenüber 2002 eine deutliche Reduktion des Chlorphenol-Gehalts beobachtet, gegenüber dem schon sehr niedrigen Wert für 2003 eine geringfügige Erhöhung (vgl. Tab. 04/2).

## Kap. 05 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

### 1. Die 2002/2003 und 2010 untersuchten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK)

Im Rahmen der Orientierenden Messungen wurden 2002/2003 bei 8 bzw. 9 KKA und bei 6 IKA die Konzentrationen der 16 polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Klärschlamm bestimmt, die als EPA-PAK bezeichnet werden (vgl. HLUG 2009: Kap. 6.07).

Für 2010 liegen Messdaten zu den 16 EPA-PAK im Beleb- und Klärschlamm von 14 KKA (ohne die KKA Eppertshausen) und 6 IKA vor.

<b>Übersicht 05/1: Die 2010 untersuchten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe</b>	
6 PAK der Trinkwasserverordnung von 1990 (TVO-PAK)	Fluoranthren
	Benzo(b/j)fluoranthren
	Benzo(k)fluoranthren
	Benzo(a)pyren
	Benzo(g,h,i)perylen
	Indeno(1,2,3-cd)pyren
10 weitere PAK, zusammen mit TVO-PAK = WHO-PAK	Anthracen
	Phenanthren
	Pyren
	Chrysen
	Benz(a)anthracen
	Naphthalin
	Acenaphthylen
	Dibenz(a,h)anthracen
	Acenaphthen
	Fluoren
	Summe nach EPA exkl. BG
	Summe nach EPA inkl. BG

Bei den Angaben für 2002/32003 und für 2010 ist ein geringfügiger analytischer Unterschied zu beachten: Während für 2002/2003 Benzo(b)fluoranthren allein ausgewiesen wurde, wird für 2010 das bei konventioneller GC/MS-Analytik mit Benzo(b)fluoranthren koeluiierende Benzo(j)fluoranthren<sup>4</sup> zusätzlich erfasst. Die Angaben für 2010 beziehen sich also auf Benzo(b/j)fluoranthren.

<sup>4</sup> Robert Freeman, Resolving the Benzo(j)fluoranthene Challenge, [http://www.restek.com/Technical-Resources/Technical-Library/Environmental/env\\_A019](http://www.restek.com/Technical-Resources/Technical-Library/Environmental/env_A019)

## 2. Die Ergebnisse für 2002/2003

Betrachtet werden im Folgenden die Summenwerte für die 16 EPA-PAK und bei den KKA die Mittelwerte für die Leitparameter Fluoranthen, Benzo(a)pyren und Benzo(b)fluoranthen.

- *Klärschlämme KKA:*

Bei den kommunalen Kläranlagen streuten die EPA-PAK-Gehalte im Klärschlamm 2002/2003 zwischen 3.220 und 8.530 µg/kg TS, d.h. um den Faktor 2,6. Die Mittelwerte aller KKA betragen 5.664 (2002) bzw. 5.246 µg/kg TS (2003).

Höher belastete KKA waren Gießen, Limburg und Darmstadt, 2002 auch Hanau.

Die Mittelwerte für die Leitparameter Fluoranthen und Benzo(a)pyren lagen in beiden Jahren bei 1 mg/kg TS (Fluoranthen) bzw. 0,45 mg/kg TS (Benzo[a]pyren), für Benzo(b)fluoranthen um 0,6 mg/kg TS.

- *Klärschlämme IKA:*

Bei den IKA zeigte sich eine sehr unterschiedliche Belastungssituation:

- I41 wies 2002/2003 sehr geringe EPA-PAK-Werte auf (49 bzw. 59 µg/kg TS).
- Bei vier Klärschlämmen (I11, I13, I21 und I31) lagen die Summenwerte zwischen 1.810 und 4.390 in 2002 und zwischen 263 und 2.482 in 2003 (mittlere Belastung).
- Als sehr stark belastet erwies sich der Klärschlamm von I12 (1.680 bzw. 209 mg/kg TS in 2002/2003).

## 3. Die Ergebnisse für 2010

### **3.1 Belastungshöhe im Beleb- und Klärschlamm kommunaler Kläranlagen 2010**

Tab. 05/1 enthält die Summenwerte der EPA-PAK für die 14 im Jahr 2010 beprobten KKA im Beleb- und Klärschlamm.

Tabelle 05/1 lässt erkennen:

- Deutliche Streuung der Belastungswerte sowohl beim Beleb-, als auch beim Klärschlamm. Die KKA Gießen zeigt in beiden Fällen mit 10,6 bzw. 19,6 mg/kg TS stark erhöhte, abweichende Werte.
- Die Mittelwerte betragen für alle KKA (einschließlich Gießen) im Belebtschlamm 2 mg/kg TS, im Klärschlamm 4,4 mg/kg TS. Ohne die Extremwerte der KKA Gießen sind sie mit 1,4 und 3,2 mg/kg TS deutlich geringer.
- Die Mittelwerte der „zusätzlichen“ KKA liegen bei 1,2 und 2,8 mg/kg TS, also noch etwas unterhalb des Durchschnitts ohne die KKA Gießen.
- Die Mittelwerte der „alten“ KKA, ohne Gießen, betragen 1,5 und 3,5 mg/kg TS, sind also etwas höher als die der „zusätzlichen“ KKA.

- Insgesamt sind die Belastungswerte der „zusätzlichen“ KKA, wenn die Extremwerte der KKA Gießen unberücksichtigt bleiben, niedriger als die der „alten“ KKA.

<b>Tab. 05/1: EPA-PAK-Gehalte im Beleb- und Klärschlamm von 14 KKA 2010</b>			
<b>Kommunale Kläranlage</b>	<b>Konzentration (µg/kg TS)</b>		<b>Belastungs- vergleich KS/BS (%)</b>
	<b>Belebtschlamm Summe nach EPA</b>	<b>Klärschlamm Summe nach EPA</b>	
Bad Homburg	1.154	2.660	230,5
Oberursel/Weißkirchen	1.305	3.362	257,6
Rodgau/Weiskirchen	1.335	3.897	291,9
Heusenstamm	1.377	2.329	169,1
Dietzenbach	687	1.510	219,8
Darmstadt, Zentralkläranlage	2.338	5.661	242,1
Frankfurt am Main / Niederrad/Griesheim	1.510	2.448	162,1
Frankfurt am Main / Sindlingen, Klärwerk	565	1.623	287,3
Fulda / Gläserzell, Verbandsklärwerk	1.686	3.921	232,6
Gießen, Margaretenhütte, Südl. Lahn	10.582	19.613	185,3
Hanau / Nordwest, Gruppenkläranlage*	1.071	4.370	408,0
Kassel / Wolfsanger, Klärwerk	1.096	3.397	309,9
Limburg A. D. Lahn / Staffel, Klärwerk	2.290	3.451	150,7
Wiesbaden / Mitte, Hauptkläranlage	1.249	3.132	250,8
Mittelwert alle KKA	2.018	4.384	217,3
Mittelwert alle KKA ohne Gießen	1.359	3.212	236,4
Mittelwert „zusätzliche“ KKA	1.172	2.752	234,9
Mittelwert „alte“ KKA	2.487	5.291	212,7
Mittelwert „alte“ KKA ohne Gießen	1.476	3.500	237,2

Grau unterlegt: „zusätzliche“ KKA, die 2010 beprobt wurden. \* Mittelwert einer Doppelmessung.

- *Belebtschlämme KKA:*

Nach Tabelle 05/1 liegt die Summe des Gehalts an EPA-PAK im Belebtschlamm der KKA bei den meisten Kläranlagen in der Größenordnung von 1.096 bis 2.338 µg/kg TS (Spanne: 2,1). Eine Ausnahme hiervon stellt einerseits die KKA Gießen mit einem sehr viel höheren Wert von 10.582 µg/kg TS dar. Andererseits weichen zwei KKA (Dietzenbach, Frankfurt/M.-Sindlingen) nach unten ab (565 bzw. 687 µg/kg TS). Der Mittelwert über alle KKA beträgt 2,0 mg/kg TS, der Mittelwert ohne die KKA Gießen 1,36 mg/kg TS.

- *Klärschlämme KKA:*

Bei den Klärschlämmen zeigt sich, auf erhöhtem Konzentrationsniveau, das gleiche Bild. Die beiden KKA mit den geringsten Werten im Belebtschlamm haben auch hier die niedrigsten PAK-Konzentrationen: Dietzenbach (1.510 µg/kg TS) und Frankfurt/M.-Sindlingen (1.623 µg/kg TS). Mit Ausnahme der KKA Gießen rangieren die PAK-Belastungen bei allen anderen KKA in der Größenordnung von 2.329 bis 5.661 µg/kg TS (Spanne: 2,4). Ausreißer nach oben ist Gießen mit 19.613 µg/kg TS. Der Mittelwert über alle KKA beträgt 4,4 mg/kg TS.

**Tab. 05/2: Mittelwerte der EPA-PAK-Belastungen im Klärschlamm der KKA in den Jahren 2002, 2003 und 2010 ( $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ )**

Jahr	2002	2003	2010
Mittelwert EPA-PAK gesamt	5.664	5.246	4.384
In Prozent von 2002	100	93	77,5

Verglichen mit 2002/2003 hat sich insofern nicht allzu viel verändert. Der Mittelwert der Klärschlamm-Belastungen hat sich von 5,7 bzw. 5,2 mg/kg TS in 2002/2003 auf 4,4 mg/kg TS nur leicht vermindert (Reduktion um 22 Prozent gegenüber 2002; Tab. 05/2).

Bei den drei Leitparametern Fluoranthen, Benzo(a)pyren und Benzo(b/j)fluoranthen ist die Reduktion, gemessen an den Mittelwerten für die beprobten KKA, in 2010 gegenüber 2002 etwas ausgeprägter (Tab. 05/3): Die Belastung geht hier von 2,2 mg/kg TS (2002) auf 1,5 mg/kg TS oder um 33 Prozent zurück.

**Tab. 05/3: Mittelwerte der drei Leitparameter Fluoranthen, Benzo(a)pyren und Benzo(b/j)fluoranthen im Klärschlamm der KKA 2002, 2003 und 2010 ( $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ )**

PAK	2002	2003	2010
Fluoranthen	1.065	920	647
Benzo(a)pyren	478	393	297
Benzo(b/j)fluoranthen	677	555	542
Summe	2.220	1.868	1.486
In Prozent von 2002	100	84	67

Als höher belastete KKA (Summenbelastung im KS > Mittelwert für alle KKA; vgl. Tab. 05/1) muss 2010 in erster Linie Gießen genannt werden, ferner Darmstadt und Hanau. Diese drei gehörten, wie oben erwähnt, auch 2002/2003 zu den höher belasteten KKA.

### **3.2 Belastungshöhe im Beleb- und Klärschlamm industrieller Kläranlagen 2010**

Die Summenwerte für die die IKA in 2010 sind in Tabelle 05/4 zusammengefasst.

**Tab. 05/4: EPA-PAK-Gehalte im Beleb- und Klärschlamm von 6 IKA 2010**

Industrielle Kläranlage	Konzentration ( $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ )		Belastungsvergleich KS/BS (%)
	Belebtschlamm Summe nach EPA	Klärschlamm Summe nach EPA	
I21	2.256	3.116	138,1
I13	232	1.906	821,6
I11	257	650	252,9
I31	1.332	1.736	130,3
I41*	212	318	150,0
I12	29.586	126.223	426,6

\* Mittelwert einer Doppelmessung.

- *Belebtschlämme IKA:*

Beim Belebtschlamm weisen 3 IKA vergleichsweise niedrige Werte aus. Diese Werte liegen noch unter den niedrigsten PAK-Gehalten der kommunalen Belebtschlämme. Es handelt sich um I11, I13 und I41 mit Konzentrationen von 212-257 µg/kg TS (Spanne 1,2). 2 IKA weisen mittlere Belastungen auf (I21 und I31) mit Werten von 1.4332 bis 2.256 µg/kg TS. Stark erhöht ist der PAK-Gehalt bei I12 mit 29.586 µg/kg TS; das ist fast das 140-Fache der PAK-Konzentration im Belebtschlamm der am geringsten belasteten IKA (I41).

- *Klärschlämme IKA:*

Im Klärschlamm (Tab. 05/4) zeigt sich die gleiche Struktur mit nur geringfügigen Abweichungen:

- I11, I13 und I41 haben niedrige Belastungen deutlich unter den Klärschlammgehalten der KKA (318 bis 1.906 µg/kg TS). Die Spanne (6,0) ist dabei weit größer als beim Belebtschlamm.
- I31 und I21 zeigen mittlere Belastungswerte (1.736 bis 3.116), die dem Niveau der KKA entsprechen.
- Bei I12 wurden 126,2 mg/kg TS EPA-PAK gefunden (78 Prozent hiervon entfallen auf Phenanthren, Fluoranthren und Pyren; im Belebtschlamm machten die drei PAK bei I12 50 Prozent aus).
- Vergleich zu 2002/2003: Bei den gering und mittelstark belasteten IKA veränderten sich die PAK-Gehalte kaum (die Spanne lag hier 2002/2003 bei 49 bis 4.390 µg/kg TS im Vergleich zu 318 bis 3.11.6 µg/kg TS im Jahr 2010). Bei der hochbelasteten IKA I12 reduzierten sie sich dagegen von 1.680 mg/kg TS in 2002 und 209 mg/kg TS in 2003 auf 126 mg/kg TS in 2010.

Mittelwertbildung macht bei den IKA wegen der großen Spreizung keinen Sinn.

### **3.3 Vergleich Klärschlamm/Belebtschlamm 2010**

Bei den KKA übersteigen die EPA-PAK-Gehalte im Klärschlamm die Konzentrationen im Belebtschlamm im Durchschnitt um das 2,2-Fache (Tab. 05/1). Die Spanne im Verhältnis der KS- zur BS-Belastung reicht von 151 Prozent (Limburg) bis 408 Prozent (Hanau).

Bei den IKA ist die Spanne größer. Bei vier IKA macht der PAK-Gehalt im Klärschlamm zwischen 130 und 253 Prozent aus, bei den restlichen beiden (I12 und I13) 427 bzw. 822 Prozent.

## **4. Bewertung und Trend**

Für den PAK-Gehalt im Klärschlamm gibt es eine Reihe von Norm-Vorschlägen (HLUG 2009: Übers. 6.07.2).

Der Norm-Vorschlag von Schnaak für die Summe der EPA-PAK (20 mg/kg TS) wurde 2010 von allen kommunalen Kläranlagen eingehalten. Der Mittelwert aller Kläranlagen lag bei 4,4 mg/kg TS. Der Extremwert betrug 19,6 mg/kg TS (KKA Gießen/Margaretenhütte; vgl. Tab. 05/1).

Die Norm-Vorschläge der LUFA Hameln für die 2010 analysierten Leitparameter Fluoranthen (3 mg/kg TS), Benzo(b)fluoranthen (1,5 mg/kg TS) und Benzo(a)pyren (1 mg/kg TS) wurden durchgehend unterschritten. Dies gilt bei den 14 kommunalen Kläranlagen für alle Einzelwerte wie für die Mittelwerte (zu letzteren vgl. Tab. 05/3). Auch bei der kommunalen Kläranlage mit den höchsten PAK-Gehalten im Klärschlamm, der KKA Gießen/Margaretenhütte, wurden die Norm-Vorschläge für Fluoranthen und Benzo(b)fluoranthen eingehalten. Bei Benzo(a)pyren wurde der Normvorschlag von 1 mg/kg TS dagegen mit 2,3 mg/kg TS deutlich überschritten.

Bei den industriellen Kläranlagen, für die die genannten Norm-Vorschläge nicht entwickelt wurden, ergaben sich mit Ausnahme der stark belasteten IKA I12 Konzentrationen der 6 EPA-PAK unterhalb der o.a. Norm-Vorschläge (vgl. Tab. 05/4). Bei I12 war der Summenwert für die EPA-PAK dagegen sechs Mal größer.

Trend: Bei den kommunalen Klärschlämmen verminderte sich die EPA-PAK-Belastung in 2010 gegenüber 2002/2003 um ca. 20 Prozent (Tab. 05/2), bei den drei Leitparametern Fluoranthen, Benzo(a)pyren und Benzo(b/j)fluoranthen um annähernd ein Drittel.

Die PAK-Belastung im Klärschlamm der industriellen Kläranlagen veränderte sich bei den gering und mittelstark belasteten IKA kaum, bei der hochbelasteten IKA I12 dagegen deutlich (vgl. die Interpretation zu Tab. 05/4, oben).

## Kap. 06 Zinnorganika

### 1. Die 2002/2003 und 2010 untersuchten Zinnorganika

Im Rahmen der Orientierenden Messungen wurden 2002/2003 8 verschiedene Zinnorganika (OZV, Organozinnverbindungen) im Klärschlamm bei 9 KKA und 6 bzw. 5 IKA bestimmt (vgl. HLUG 2009: Kap. 6.08).

Für 2010 liegen Messdaten zu sechs dieser Zinnorganika im Belebt- und Klärschlamm von 15 KKA und 6 IKA vor. Im Gegensatz zu 2002/2003 nicht analysiert wurden die Kationen von Monoethylzinn und Tricyclohexylzinn.

#### Übersicht 06/1: Die 2010 untersuchten Zinnorganika

Monobutylzinn-Kation  
 Dibutylzinn-Kation  
 Tributylzinn-Kation  
 Tetrabutylzinn-Kation  
 Dioctylzinn-Kation  
 Triphenylzinn-Kation

### 2. Die Ergebnisse für 2002/2003

- *Klärschlämme KKA:*

Bei den 9 in den Jahren 2002 und 2003 beprobten KKA ergab sich eine Gesamtbelastung mit OZV (8 Verbindungen) zwischen 266 und 1.166 µg/kg TS. Der Mittelwert betrug 478 (2002) bzw. 504 µg/kg TS (2003).

Die Belastung der einzelnen KKA variierte nicht sehr stark. Die Spanne bei den OZV-Gesamtwerten lag 2002/2003 bei 1:3 bzw. 1:4.

Von den einzelnen OZV dominierten Monobutylzinn und Dibutylzinn mit einem Anteil an der Gesamtbelastung von ca. 30 Prozent bzw. 47 Prozent. Tributylzinn hatte einen Anteil von ca. 5 Prozent, Monoethylzinn von 8 Prozent, Dioctylzinn von etwas über 10 Prozent. Tetrabutylzinn und Triphenylzinn waren oberhalb der Bestimmungsgrenze kaum nachweisbar.

Die toxischeren triorganischen Verbindungen hatten in der Vergangenheit als Biozide und Antifouling-Farben Verwendung gefunden. Ihr Anteil an der als Referenzwert herangezogenen Summe von fünf OZV (Mono-, Di- und Tributylzinn, Triphenylzinn und Dioctylzinn) machte 2002/2003 zwischen 6,8 Prozent und 4,7 Prozent aus.

- *Klärschlämme IKA:*

Die IKA (2002: 6 IKA, 2003: 5, ohne I11) ließen sich in solche mit leicht-, mittel- und hochbelastetem Klärschlamm eingruppiert.

- Bei den geringfügig belasteten Klärschlämmen der Betriebe I13, I12 und I21 bewegte sich die Gesamt-OZV-Belastung zwischen 19 und 61 µg/kg TS.
- Bei den schwach belasteten Betrieben (I11, I31) lagen die Konzentrationen in der Größenordnung von 300 bis 2.300 µg/kg TS.
- Als hochbelastet erwies sich der Klärschlamm eines OZV-Herstellers (I41) mit 52 bzw. 78 mg/kg TS Gesamtbelastung.

Die Zusammensetzung der OZV-Belastung variierte zwischen den Betrieben: Mono- und Dibutylzinn machten zwar überall den Löwenanteil aus. Ihr Anteil war bei den nur leicht oder mittelbelasteten Klärschlämmen jedoch deutlich größer als im hochbelasteten Klärschlamm von I41 (OZV-Hersteller). Bei I41 entfielen herstellungsbedingt auf die quantitativ sonst nur sekundären Verbindungen Monoöctylzinn und Dioctylzinn große Anteile (um die 25 Prozent bzw. 16 Prozent der Gesamtbelastung). Der Anteil der triorganischen OZV war bei allen IKA sehr gering, auch bei I41 (Herstellung von Stabilisatoren, nicht von Bioziden).

### 3. Die Ergebnisse für 2010

Im Folgenden wird die Belastung der KKA und IKA mit den sechs analysierten Organozinn-Verbindungen nach Gesamtbelastung sowie Spannen und Mittelwerten der einzelnen Parameter im Beleb- und Klärschlamm im Jahr 2010 vorgestellt.

Zu beachten ist der bereits erwähnte Umstand, dass 2010 Monoöctylzinn und Tricyclohexylzinn nicht analysiert wurden. Während Tricyclohexylzinn 2002/2003 meist nicht nachgewiesen werden konnte, machte Monoöctylzinn beim Klärschlamm der kommunalen Kläranlagen 2002 und 2003 rund 8,1 Prozent der OZV-Belastung (8 Verbindungen) aus (HLUG 2009, S. 08/21, Tab. 6.08.11).

#### ***3.1 Belastungshöhe im Beleb- und Klärschlamm kommunaler Kläranlagen 2010***

Tabelle 06/1 enthält die Summenwerte der untersuchten sechs Organozinn-Verbindungen im Beleb- und im Klärschlamm für die 15 im Jahr 2010 beprobten KKA. Die Tabelle lässt erkennen:

- Die Organozinn-Belastung ist bei den einzelnen KKA im Wesentlichen recht ähnlich (Details zu Extrema und Streuungsfaktoren s.u.).
- Die Mittelwerte der „zusätzlichen“ KKA liegen mit 326 µg/kg TS im Belebtschlamm und 329 µg/kg TS im Klärschlamm deutlich unter jenen für die „alten“ KKA (452 respektive 551 µg/kg TS). Die „zusätzlichen“ KKA weisen also im Durchschnitt eine geringere Belastung auf.

<b>Tab. 06/1: Organozinn-Gehalt im Belebt- und Klärschlamm von 15 KKA 2010</b>			
<b>Kommunale Kläranlage</b>	<b>Konzentration (Summe der 6 OZV) (µg/kg TS)</b>		<b>Belastungs- vergleich KS/BS (%)</b>
	<b>Belebtschlamm</b>	<b>Klärschlamm</b>	
Bad Homburg	311,3	573,9	184,4
Oberursel/Weißkirchen	331,5	263,4	79,5
Eppertshausen	490,5	425,0	86,6
Rodgau/Weiskirchen	203,8	298,7	146,6
Heusenstamm	354,6	254,5	71,8
Dietzenbach	264,7	160,8	60,7
Darmstadt, Zentralkläranlage	278,8	387,0	138,8
Frankfurt am Main / Niederrad/Griesheim	238,5	270,7	113,5
Frankfurt am Main / Sindlingen, Klärwerk	124,8	362,5	290,5
Fulda / Gläserzell, Verbandsklärwerk	509,9	449,8	88,2
Gießen, Margaretenhütte, Südl. Lahn	373,8	422,0	112,9
Hanau / Nordwest, Gruppenkläranlage*	321,7	420,7	130,8
Kassel / Wolfsanger, Klärwerk	344,9	366,4	106,2
Limburg a. d. Lahn / Staffel, Klärwerk	267,8	227,6	85,0
Wiesbaden / Mitte, Hauptkläranlage	250,9	538,9	214,8
Mittelwert alle KKA	311,2	361,5	116,2
Mittelwert „zusätzliche“ KKA	326,1	329,4	101,0
Mittelwert „alte“ KKA	301,2	382,8	127,1

Grau unterlegt: „zusätzliche“ KKA, die nur 2010 beprobt wurden. \* Mittelwert einer Doppelmessung

- *Belebtschlämme KKA:*

Der Mittelwert der Gesamtbelastung mit den 6 OZV beträgt beim Belebtschlamm 311 µg/kg TS. Die Belastungswerte der einzelnen KKA streuen i.d.R. nicht sehr stark. Der Streuungsfaktor zwischen der am niedrigsten und der am höchsten belasteten KKA beträgt 4,1. Zwei KKA (Eppertshausen und Fulda-Gläserzell) fallen durch erhöhte Belastung auf. Frankfurt/M.-Sindlingen zeigt einen vergleichsweise niedrigen Wert. Bei den übrigen KKA liegen die Belastungswerte zwischen 203,8 und 373,8 µg/kg TS (Faktor 1,8).

<b>Tab. 06/2: Organozinn-Verbindungen im Belebtschlamm von 15 KKA 2010 (µg/kg TS)</b>			
<b>Parameter</b>	<b>Spanne 2010</b>	<b>Mittelwert 2010</b>	<b>KKA mit erhöhter Belastung (&gt;MW + 20%)</b>
Monobutylzinn	82,2-227	153,8	Oberursel, <u>Eppertshausen</u> , Hanau, Kassel
Dibutylzinn	25,8-198	100,9	<u>Eppertshausen</u> , Heusenstamm, Gießen, Limburg
Tributylzinn	5,9-17,5	9,5	<u>Fulda</u> , Gießen, Kassel
Tetrabutylzinn	nn	-	
Triphenylzinn	nn	-	
Diocetylzinn	10,9-56	33,6	<u>Eppertshausen</u> , Fulda, Kassel, Limburg
Gesamtbelastung der KKA mit OZV	124,8-498,5	297,8	<u>Eppertshausen</u> , Heusenstamm, Gießen, Kassel

\* Unterstrichen: KKA mit Höchstwert

Bei den einzelnen Parametern ist die Belastungsspanne über alle KKA in erster Linie abhängig von der Höhe der jeweiligen Gesamtbelastung. Daneben spielen auch unterschiedliche Anteile der einzelnen OZV eine Rolle (der Monobutylzinn-Anteil beträgt bei Eppertshausen z.B. 46,3 Prozent, bei Frankfurt/M.-Sindlingen 65,9 Prozent). Gemessen an den Mittelwerten dominieren Mono- und Dibutylzinn mit einem jeweiligen Anteil von 51,6 bzw. 33,9 Prozent (Tab. 06/2).

Als KKA mit erhöhter Belastung werden hier solche genannt, bei denen der OZV-Gehalt im Belebtschlamm um 20 Prozent über dem Mittelwert lag (2002/2003 wurden jene KKA hervorgehoben, deren OZV-Gehalte in beiden Jahren >MW waren).

- *Klärschlämme KKA:*

Der Mittelwert der Gesamtbelastung mit den 6 OZV beträgt im Klärschlamm 361,5 µg/kg TS. (Tab. 06/1). Die Gesamtbelastung streut bei den KKA von 160,8 µg/kg TS (Dietzenbach) bis 573,9 µg/kg TS (Bad Homburg). Der Streuungsfaktor (3,6) ist etwas niedriger als beim Belebtschlamm (4,1). Deutliche Abweichungen nach oben zeigen die KKA Bad Homburg und Wiesbaden. Niedrige Werte ergaben sich für Dietzenbach und Limburg. Für die restlichen KKA beträgt der Streuungsfaktor 1,8. Dies entspricht auch den o.a. Verhältnissen beim Belebtschlamm.

2002/2003 hatte sich als Gesamtbelastung mit OZV im Klärschlamm für die KKA ein Mittelwert von 478 (2002) bzw. 504 µg/kg TS (2003) ergeben. 8,1 Prozent hiervon entfielen auf Monoöctylzinn. Die um dessen Anteil verminderten Vergleichswerte betragen daher 439 bzw. 463 µg/kg TS. Hieran gemessen ist die OZV-Gesamtbelastung im Klärschlamm 2010 (352,1 µg/kg TS im Durchschnitt) um ca. 22 Prozent gegenüber 2002/2003 zurückgegangen.

<b>Tab. 06/3: Organozinn-Verbindungen im Klärschlamm von 15 KKA 2010 (µg/kg TS)</b>			
<b>Parameter</b>	<b>Spanne 2010</b>	<b>Mittelwert 2010</b>	<b>KKA mit erhöhter Belastung (&gt;MW + 20%)*</b>
Monobutylzinn	85-272	125,5	<u>Bad Homburg</u> , Rodgau, Wiesbaden
Dibutylzinn	36,5-331	167,6	Bad Homburg, Eppertshausen, Fulda, Gießen, Hanau, <u>Wiesbaden</u>
Tributylzinn	3,2-23,6	10,9	Darmstadt, Frankfurt/M.-Sindlingen, Fulda, <u>Gießen</u> , Kassel
Tetrabutylzinn	nn	-	-
Triphenylzinn	nn	-	-
Diöctylzinn	14,8-77,5	48,1	Eppertshausen, <u>Darmstadt</u> , Fulda, Kassel
Gesamtbelastung der KKA mit OZV	160,8-573,9	352,1	<u>Bad Homburg</u> , Eppertshausen, Fulda, Wiesbaden

\* Unterstrichen: KKA mit Höchstwert

KKA mit erhöhter Belastung sind auch hier solche, bei denen der OZV-Gehalt im Klärschlamm um 20 Prozent über dem Mittelwert lag (2002/2003: KKA, deren OZV-Gehalte in beiden Jahren >MW waren). Die Spitzenreiter bei den einzelnen Parame-

tern wechseln (Bad Homburg, Wiesbaden, Gießen, Darmstadt). Beim Belebtschlamm ist dies fast immer Eppertshausen.

Die Anteile der einzelnen OZV an der Gesamtbelastung (hier gemessen an den Mittelwerten) betragen für Monobutylzinn 35,6 Prozent, für Dibutylzinn 47,6 Prozent, für Dioctylzinn 13,7 Prozent sowie für Tributylzinn 3,1 Prozent. Diese Werte sind etwas höher als die für 2002/2003 bestimmten Anteile der einzelnen Parameter, was sich durch den Wegfall von Monoctylzinn erklärt, das 2002/2003 einen Anteil von 8,1 Prozent an der Gesamtbelastung hatte, im Jahr 2010 aber nicht analysiert wurde. Ansonsten stimmt die OZV-Zusammensetzung bei den KKA mit jener von 2002/2003 gut überein.

Der Anteil der inzwischen nicht mehr zur Verwendung zugelassenen triorganischen Verbindungen (Biozide, Antifouling-Farben) an der Summe der 5 OZV (Mono-, Di- und Tributylzinn, Triphenylzinn und Dioctylzinn) ist 2010 im Vergleich zu 2002/2003 (6,8 bzw. 4,7 Prozent) mit 3,1 Prozent vermindert (berechnet nach Tab. 06/3).

### **3.2 Belastungshöhe im Beleb- und Klärschlamm industrieller Kläranlagen 2010**

Die für 2010 erhobenen Summenwerte der 6 OZV im Beleb- und im Klärschlamm der IKA sind in Tabelle 06/4 zusammengefasst. Auch hier ist auf die Nichtberücksichtigung von Monoctyl- und Tricyclohexylzinn in 2010 zu verweisen, wenn mit den Jahren 2002/2003 verglichen wird. Die Tabelle lässt die extrem unterschiedlich starke Belastung der einzelnen IKA mit OZV gut erkennen. Wie 2002/2003 muss auch hier nach schwach, mittel- und hochbelasteten Beleb- und Klärschlämmen unterschiedenen werden. Eine Mittelwertbildung über alle Kläranlagen, wie bei den KKA, ist hier wegen der extrem unterschiedlichen Belastung nicht aussagekräftig.

<b>Tab. 06/4: Organozinn-Gehalt im Beleb- und Klärschlamm von 6 IKA 2010</b>			
<b>Industrielle Kläranlage</b>	<b>Konzentration (Summe der 6 OZV) (µg/kg TS)</b>		<b>Belastungs- vergleich KS/BS (%)</b>
	<b>Belebtschlamm</b>	<b>Klärschlamm</b>	
I21	56,0	86,5	154,5
I13	9,2	10,9	118,5
I11	82,6	1.095,9	1.326,8
I31	2.701,1	1.867,0	69,1
I41	19.184,0	1.215.646,0	6.336,7
I12	139,4	153,8	110,3

- **Belebtschlämme IKA:**

Mit allen OZV im Belebtschlamm gering belastet sind die IKA I21, I13, I11 und I12. Dies sind die IKA, deren OZV-Gesamtbelastung zwischen 9,2 und 139,4 µg/kg TS liegt (Tab. 06/4). Die starke Streuung (Faktor 15,2) zwischen den IKA zeigt sich auch auf der Ebene der einzelnen Parameter (Tab. 06/5).

Demgegenüber deutlich stärker belastet ist I31: Die Gesamtbelastung beträgt hier 2,7 mg/kg TS. Der Herstellerbetrieb von OZV, I41, weist im Vergleich zu I31 um den Faktor 7 höhere Werte auf (19,2 mg/kg TS).

<b>Tab. 06/5: Organozinn-Verbindungen im Belebtschlamm von 6 IKA 2010 (µg/kg TS)</b>			
<b>Parameter</b>	<b>Geringe Belastung</b>	<b>Mittlere Belastung</b>	<b>Hohe Belastung</b>
Monobutylzinn	5,4-83 (I21, I13, I11, I12)	1.110 (I31)	9.855 (I41)
Dibutylzinn	3,8-44 (I21, I13, I11, I12)	1.350 (I31)	6.365 (I41)
Tributylzinn	<BG-36,9 (I21, I13, I11, I31, I12)	389 (I41)	-
Tetrabutylzinn	-	-	-
Triphenylzinn	-	-	-
Diocetylzinn	<BG-18,2 (I21, I13, I11, I12)	227 (I31)	2.875 (I41)

- *Klärschlämme IKA:*

Im Klärschlamm ist die Spreizung der OZV-Gehalte zwischen den verschiedenen IKA noch ausgeprägter als im Belebtschlamm (Tab. 06/4):

- Drei Betriebe haben eine niedrige OZV-Gesamtbelastung: I21, I13 und I12 (Belastungshöhe zwischen 10,9 und 153,8 µg/kg TS). 2002/2003 wurden hier zwischen 19 und 61 µg/kg TS gemessen (8 OZV). Die absoluten Belastungen sind hier wesentlich niedriger als bei den KKA. Dies entspricht auch den Verhältnissen 2002/2003.
- I11 und I31 weisen Konzentrationswerte im Bereich von 1,1 bis 1,9 mg/kg TS auf (2002/2003: 0,3-2,3 mg/kg TS). Die Belastungen sind insofern um das 3- bis annähernd 6-Fache größer als bei den KKA (vgl. Tab. 06/1).
- Bei I41 (Hersteller) beträgt die OZV-Konzentration im Klärschlamm 1,2 g/kg TS. 2002/2003 war die Konzentration mit 52 bzw. 78 mg/kg TS wesentlich niedriger.

<b>Tab. 06/6: Organozinn-Verbindungen im Klärschlamm von 6 IKA 2010 (µg/kg TS)</b>			
<b>Parameter</b>	<b>Geringe Belastung</b>	<b>Mittlere Belastung</b>	<b>Hohe Belastung</b>
Monobutylzinn	5,3-97,7 (I21, I13, I12)	105-766 (I11, I31)	265.000 (I41)
Dibutylzinn	5,6-39,4 (I21, I13, I12)	534-877 (I11, I31)	499.500 (I41)
Tributylzinn	<BG-11,7 (I21, I13, I31, I12)	323 (I11)	24.350 (I41)
Tetrabutylzinn	<BG – 3,0 (I21, I13, I11, I12, I31)	296 (I41)	-
Triphenylzinn	-	-	-
Diocetylzinn	<BG-10 (I21, I13, I12)	132-215 (I11, I31)	426.500 (I41)

Der Vergleich zu 2002/2003 zeigt mit Ausnahme von I41 gleiche Größenordnungen, wobei das Niveau 2010 z.T. etwas höher liegt. Für I41 ergibt sich jedoch eine Steigerung um das 15- bis 20-Fache. Die starke Anreicherung im Klärschlamm zeigt sich auch an dem hohen Anreicherungsfaktor im Vergleich von Klärschlamm zu Belebtschlamm bei I41 (aber auch bei I11) (vgl. Tab. 06/4).

Die Belastungsanteile der einzelnen OZV (vgl. Tab.06/6) variieren auch 2010 bei den einzelnen IKA.

- Wie in den früheren Jahren stellen Mono- und Dibutylzinn zusammen die Masse der im Klärschlamm gefundenen OZV. Ihr Anteil beträgt bei der niedrig belasteten I21 an der Gesamtbelastung fast 87 Prozent, bei I11 ca. 58 Prozent und beim Hersteller I41 knapp 63 Prozent.
- Das Verhältnis von Mono- zu Dibutylzinn ist allerdings unterschiedlich: Bei I21 beträgt es etwa 1:1, bei I11 1:5 und bei I41 1:2.
- Der Dioctylzinn-Anteil macht bei I21 und I11 zwischen 10 und 12 Prozent aus, bei I41 ist er mit 35 Prozent wesentlich höher.
- Der Anteil der triorganischen Verbindungen, der 2002/2003 bei den IKA sehr gering war, erreicht 2010 bei schwach (I21) wie extrem belasteten Klärschlämmen (I41) einen Wert von 2 Prozent; er ist bei I11 mit 29,5 Prozent überraschend hoch, anders als 2002 (2003 nicht beprobt).

### **3.3 Vergleich Klärschlamm/Belebtschlamm 2010**

Bei den KKA zeigt sich nur eine schwache Anreicherung im Klärschlamm gegenüber dem Belebtschlamm (Tab. 06/1). Der OZV-Gehalt im Klärschlamm ist im Mittel um 18 Prozent größer als im Belebtschlamm. Die Tendenz ist jedoch uneinheitlich. Bei 8 von 15 KKA ist er im Klärschlamm größer als im Belebtschlamm, bei 7 dagegen kleiner. Die Konzentration im Klärschlamm macht bei der KKA Dietzenbach nur etwa 61 Prozent von der des Belebtschlamm aus, bei der KKA Frankfurt/M.-Sindlingen dagegen knapp 291 Prozent.

Bei den IKA (Tab. 06/4) ist das Bild noch extremer: Bei I31 ist die KS-Konzentration deutlich kleiner als die BS-Konzentration (KS in Prozent von BS: 69 Prozent); bei I21, I13 und I12 bewegt sich der OZV-Gehalt im Klärschlamm in der Größenordnung von 110 bis 155 Prozent der Konzentration im Belebtschlamm. Bei I11 und besonders I41 ist sie wesentlich höher, und zwar um das 13,3- bzw. 63,4-Fache.

## **4. Bewertung und Trend**

Für Zinnorganika im Klärschlamm gibt es als Bewertungsgrundlage nur den Norm-Vorschlag von Schnaak für Tributylzinnoxid in Höhe von 10 mg/kg TS (vgl. HLUG 2009: Übers. 6.08.3). Dieser Wert wurde 2010 (wie 2002/2003) bei allen kommunalen Kläranlagen mit großem Abstand eingehalten (die TBT-Gehalte bewegten sich zwischen 3,2 und 23,6 µg/kg TS; vgl. Tab. 06/3).

Im Falle der industriellen Kläranlagen (für deren Klärschlämme der Norm-Vorschlag nicht entwickelt wurde), lag die TBT-Belastung von 5 der 6 IKA deutlich unter dem

o.a. Wert (<BG bis 323 µg/kg TS; vgl. Tab. 06/6), im Fall der hoch belasteten IKA I41 dagegen bei 24,4 mg/kg TS, also deutlich über dem Wert von 10 mg/kg TS.

Trend: Bei den kommunalen Kläranlagen ist für 2010 im Vergleich zu 2002/2003 ein Rückgang der OZV-Gesamtbelastung um etwa ein Fünftel zu konstatieren. Anders bei den industriellen Kläranlagen, bei deren Klärschlämmen der OZV-Gehalt zumeist auf dem gleichen Niveau blieb, im Fall von I41 im Jahr 2010 gegenüber 2002/2003 jedoch drastisch angestiegen ist (von 52 bzw. 78 mg/kg TS auf 1,2 g/kg TS).

## Kap. 07 Alkylphenole

### 1. Die 2002/2003 und 2010 untersuchten Alkylphenole

Im Rahmen der Orientierenden Messungen wurden 2002/2003 Alkylphenole (Nonylphenol und Octylphenol sowie weitere Abbauprodukte von Nonyl- bzw. Octylphenoethoxylaten) in Klärschlämmen von neun kommunalen und sechs industriellen Kläranlagen bestimmt (vgl. HLUG 2009: Kap. 6.09).

Für 2010 liegen für Nonyl- und Octylphenol Daten zur Beleb- und Klärschlammbelastung von 15 KKA und 6 IKA vor.

Übersicht 07/1: Die 2010 untersuchten Alkylphenole
p-tert-Octylphenol
p-Nonylphenole

### 2. Die Ergebnisse für 2002/2003

- *Klärschlämme KKA:*

Nonylphenol wurde 2002/2003 im kommunalen Klärschlamm (9 KKA) mit Werten zwischen 2,2 und 44,3 mg/kg TS nachgewiesen. Der Streuungsfaktor war in beiden Jahren relativ groß (2002: 17, 2003: 21). Die Mittelwerte der Klärschlammbelastung lagen bei 14,2 bzw. 14,0 mg/kg TS (ohne die stark belastete KKA Fulda bei 13,3 bzw. 10,2 mg/kg TS).

Octylphenol trat mit niedrigeren Werten zwischen 0,1 und 4,32 mg/kg TS auf, wobei die Streuungsfaktoren in beiden Jahren größer als bei Nonylphenol waren (33 bzw. 24). Als Mittelwerte ergaben sich 0,83 und 0,99 mg/kg TS (ohne Fulda: 0,52 und 0,58 mg/kg TS).

Das Verhältnis von Octyl- zu Nonyphenol im kommunalen Klärschlamm betrug etwa 1:15.

- *Klärschlämme IKA:*

In den industriellen Klärschlämmen wurden 2002 (n = 6) und 2003 (n = 5) deutlich niedrigere Alkylphenol-Werte gemessen. Die Nonylphenol-Werte machten etwa ein Drittel, die Octylphenol-Werte annähernd ein Zehntel der Belastungen aus, die bei den KKA gemessen wurden. Die Relation Octylphenol/Nonylphenol war damit auch niedriger als im kommunalen Klärschlamm (1:20 bis 1:30).

Die Nonylphenol-Werte bewegten sich zwischen 0,43 und 14,9 mg/kg TS, wobei die IKA I41 die mit Abstand höchsten Werte erbrachte. Octylphenol wurde mit 0,00 bis 0,522 mg/kg TS nachgewiesen. Die Streuungsfaktoren waren bei beiden Verbindun-

gen noch etwas größer als bei den KKA (Nonylphenol: 25 und 24; Octylphenol: >47 und >30).

### 3. Die Ergebnisse für 2010

#### 3.1 Belastungshöhe im Beleb- und Klärschlamm kommunaler Kläranlagen 2010

Tabelle 07/1 gibt die Summe der Alkylphenole im Beleb- bzw. im Klärschlamm aller 15 KKA wieder. Das Verhältnis von Nonyl- zu Octylphenol liegt bei knapp 1:16 im Beleb- und bei ca. 1:14 im Klärschlamm. Dies entspricht etwa den Verhältnissen, wie sie für 2002/2003 im Klärschlamm berichtet wurden (1:15).

**Tab. 07/1: Gesamtbelastung Alkylphenole im Beleb- und Klärschlamm von 15 KKA 2010 (mg/kg TS)**

Parameter	Belebtschlamm	Klärschlamm	Belastungs- vergleich KS/BS (%)
Summe Nonylphenol	7,206	78,142	1.084,4
Summe Octylphenol	0,459	5,525	1.225,1
Summe Alkylphenole	7,665	83,667	1.091,5
Verhältnis Octyl- zu Nonylphenol	1:15,7	1:14,1	

Tabelle 07/2 enthält die Nonylphenol-Gehalte im Beleb- und Klärschlamm der 15 KKA.

**Tab. 07/2: Nonylphenol-Gehalt im Beleb- und Klärschlamm von 15 KKA 2010**

Kommunale Kläranlage	Konzentration (mg/kg TS)		Belastungs- vergleich KS/BS (%)
	Belebtschlamm	Klärschlamm	
Bad Homburg	1,064	10,115	950,7
Oberursel/Weißkirchen	0,556	3,931	707,0
Eppertshausen	0,450	0,537	119,3
Rodgau/Weiskirchen	0,285	1,820	638,6
Heusenstamm	0,429	8,234	1.919,3
Dietzenbach	0,295	8,336	2.825,8
Darmstadt, Zentralkläranlage	0,139	4,473	3.218,0
Frankfurt am Main / Niederrad/Griesheim	0,344	1,415	411,3
Frankfurt am Main / Sindlingen, Klärwerk	0,376	1,402	372,9
Fulda / Gläserzell, Verbandsklärwerk	0,793	9,673	1.219,8
Gießen, Margaretenhütte, Südl. Lahn	0,347	5,214	1.502,6
Hanau / Nordwest, Gruppenkläranlage*	0,347	6,116	1.762,5
Kassel / Wolfsanger, Klärwerk	0,902	5,930	657,4
Limburg a. d. Lahn / Staffel, Klärwerk	0,236	3,883	1.645,3
Wiesbaden / Mitte, Hauptkläranlage	0,643	7,063	1.098,4
Mittelwert aller KKA	0,480	5,209	1.084,4
Mittelwert „zusätzliche“ KKA	0,513	5,496	1.070,9
Mittelwert „alte“ KKA	0,459	5,019	1.094,5

Grau unterlegt: „zusätzliche“ KKA, die nur 2010 beprobt wurden.

Die Gehalte schwanken im Belebtschlamm zwischen 0,139 und 0,902 mg/kg TS (Streuungsfaktor 6,5). Im Klärschlamm ist die Spannweite ungleich größer. Sie reicht von 0,537 mg/kg TS (Eppertshausen) bis zu 10,115 mg/kg TS (Bad Homburg). Der Streuungsfaktor beträgt damit 18,8. Ohne die beiden Extrema liegt er bei 6,9 (Vergleich Frankfurt/M.-Sindlingen mit Fulda-Gläserzell).

Die Mittelwerte der „alten“ KKA betragen 0,459 mg/kg TS im Belebtschlamm und rund 5 mg/kg TS im Klärschlamm. Für die „zusätzlichen“ KKA ergeben sich 0,513 (Belebtschlamm) und ca. 5,5 mg/kg TS. Die Werte liegen insofern nicht allzu weit auseinander (zusammengefasste Mittelwerte aller KKA: 0,48 bzw. 5,2 mg/kg TS).

Octylphenol (Tab. 07/3): Hier reicht die Spanne im Belebtschlamm von <BG (BG = 0,005 mg/kg TS; Limburg/L.) bis 0,171 mg/kg TS (Fulda), und im Klärschlamm von 0,055 mg/kg TS (Eppertshausen) bis 1,97 mg/kg TS (Fulda). Die Streuungsfaktoren betragen mithin 34 (Belebtschlamm) bzw. 36 (Klärschlamm). Sie sind also wesentlich größer als beim Nonylphenol.

Die Mittelwerte der „zusätzlichen“ KKA (0,024 mg/kg TS im Belebtschlamm, 0,268 mg/kg TS im Klärschlamm) sind etwa um ein Drittel geringer als die der „alten“ KKA (0,035 bzw. 0,435 mg/kg TS).

Kommunale Kläranlage	Konzentration (mg/kg TS)		Belastungs- vergleich KS/BS (%)
	Belebtschlamm	Klärschlamm	
Bad Homburg	0,077	0,485	629,9
Oberursel/Weißkirchen	0,017	0,237	1.394,1
Eppertshausen	0,013	0,055	423,1
Rodgau/Weiskirchen	0,008	0,068	850,0
Heusenstamm	0,020	0,222	1.110,0
Dietzenbach	0,011	0,542	4.927,3
Darmstadt, Zentralkläranlage	0,006	0,276	4.600,0
Frankfurt am Main / Niederrad/Griesheim	0,009	0,065	722,2
Frankfurt am Main / Sindlingen, Klärwerk	0,010	0,059	590,0
Fulda / Gläserzell, Verbandsklärwerk	0,171	1,970	1.152,0
Gießen, Margaretenhütte, Südl. Lahn	0,020	0,381	1.905,0
Hanau / Nordwest, Gruppenkläranlage*	0,009	0,411	4.566,7
Kassel / Wolfsanger, Klärwerk	0,054	0,251	464,8
Limburg a. d. Lahn / Staffel, Klärwerk	nn	0,113	-
Wiesbaden / Mitte, Hauptkläranlage	0,026	0,390	1.500,0
Mittelwert alle KKA	0,031	0,368	1.225,1
Mittelwert „zusätzliche“ KKA	0,024	0,268	1.102,1
Mittelwert „alte“ KKA	0,035	0,435	1.251,1

Grau unterlegt: „zusätzliche“ KKA, die nur 2010 beprobt wurden.

Im Vergleich zu 2002/2003 ergibt sich eine deutliche Verminderung der Klärschlammbelastung bei den KKA:

- Nonylphenol: 2002/2003 lag die Spanne bei 2,2 bis 44,3 mg/kg TS, 2010 bei 0,54 bis 10,12 mg/kg TS. Die Mittelwerte betragen 2002/2003 ca. 14, 2010 ca. 5 mg/kg TS. Dies ist eine Reduktion um ca. zwei Drittel.
- Octylphenol: Die Spanne reicht 2002/2003 von 0,1 bis 4,32 mg/kg TS, 2010 von 0,06 bis 1,97 mg/kg TS. Als Mittelwerte ergeben sich für 2002/2003 0,9 mg/kg TS, für 2010 dagegen 0,4 mg/kg TS. Hier beträgt die Reduktion ca. 50 Prozent.

### 3.2 Belastungshöhe im Beleb- und Klärschlamm industrieller Kläranlagen 2010

Wie aus Tabelle 07/4 ersichtlich, übersteigt auch bei den IKA der Nonylphenol-Gehalt den Octylphenol-Gehalt, und zwar um das 5- (Belebtschlamm) bzw. 10-Fache (Klärschlamm). Dies ist weniger als bei den KKA (vgl. Tab. 07/1) und entspricht den für 2002/2003 berichteten Verhältnissen.

Parameter	Belebtschlamm	Klärschlamm	Belastungs- vergleich KS/BS (%)
Summe Nonylphenol	6,392	522,193	8.169,5
Summe Octylphenol	1,446	57,339	3.965,4
Summe Alkylphenole	7,838	579,532	7.393,9
Verhältnis Octyl- zu Nonylphenol	1:5,4	1:10	

Die Nonylphenol-Belastungen (Tab. 07/5) im Belebtschlamm liegen bei den 4 IKA I21, I13, I11 und I12 relativ nahe beieinander (Spanne 0,122 bis 0,244 mg/kg TS). I31 weist eine etwas höhere Belastung auf. Der Streuungsfaktor für die 5 IKA beträgt 4,4. Ihnen gegenüber ist der Wert für I41 mit 5,2 mg/kg TS wesentlich höher. Er beträgt das 42-Fache der bei der am geringsten belastete IKA I13 gemessenen Konzentration.

Im Klärschlamm ist die Werte-Spanne für die fünf Betriebe I21, I13, I11, I31 und I12 mit 0,102 bis 1,282 mg/kg TS (Faktor 12,6) deutlich größer als im Belebtschlamm (dort Faktor 4,4). Und auch die Belastung von I41 ist im Verhältnis zum niedrigsten Messwert (I13: 0,102 mg/kg TS) mit 519 mg/kg TS exorbitant höher (Faktor 5089).

Industrielle Kläranlage	Konzentration (mg/kg TS)		Belastungs- vergleich KS/BS (%)
	Belebtschlamm	Klärschlamm	
I21	0,150	0,492	328,0
I13	0,122	0,102	83,6
I11	0,244	1,282	525,4
I31	0,534	1,034	193,6
I41*	5,159	519,100	10.062,0
I12	0,183	0,183	100,0

\*Doppelmessung

Das gleiche Bild zeigt sich bei Octylphenol (Tab. 07/6): Im Belebtschlamm war es bei zwei IKA nicht nachweisbar (I13, I11) und bei zwei weiteren nur geringfügig vertreten (I31 und I12). Den zehnfachen Wert zeigte I21. Bei I41 steigt die Konzentration auf 1,1 mg/kg TS. Streuungsfaktor insgesamt: 48 (ohne die beiden IKA <BG).

<b>Tab. 07/6: Octylphenol-Gehalt im Belebt- und Klärschlamm von 6 IKA 2010</b>			
Industrielle Kläranlage	Konzentration (mg/kg TS)		Belastungs- vergleich KS/BS (%)
	Belebtschlamm	Klärschlamm	
I21	0,278	1,222	439,6
I13	nn	0,012	-
I11	nn	0,141	-
I31	0,023	0,079	343,5
I41*	1,113	55,850	5.018,0
I12	0,032	0,035	109,4

\*Doppelmessung

Beim Klärschlamm weicht I41 gleichfalls extrem vom sonstigen Belastungsbild ab: Der Wert ist hier mit 55,9 mg ca. 4.654-mal größer als für I13, die IKA mit der geringsten Belastung (12 µg/kg TS).

Der Vergleich zu 2002/2003 wird durch die 2010 exorbitant hohen Werte von I41 verzerrt.

Eine Verminderung der Nonylphenol-Belastung ist, wenn I41 unberücksichtigt bleibt, eindeutig. Dies ist auch bei Nichtberücksichtigung von I41 bei Octylphenol nicht der Fall:

- 2002/2003 lag die Spanne für Nonylphenol im Klärschlamm bei 0,43 bis 14,9 mg/kg TS (ohne den Höchstwert von I41: 0,43 bis 7,12 mg/kg TS). 2010 beträgt sie 0,1 bis 519 mg/kg TS, ohne I41 aber 0,1 bis 1,3 mg/kg TS. Dies bedeutet ohne I41 eine starke Verminderung auf annähernd ein Viertel. Bei I41 ergibt sich aber eine drastische Steigerung gegenüber 2002/2003 um das 34-Fache.
- Beim Octylphenol wurden 2002/2003 Werte zwischen <BG und 0,5 mg/kg TS gemessen, 2010 waren es 0,01 bis 55,9 mg/kg TS (Höchstwert: I41). Ohne I41 beträgt die Spanne 0,01 bis 1,22. Letzteres wäre etwa eine Verdoppelung. Bei I41 ist sogar eine Verhundertfachung der Klärschlammbelastung zu konstatieren.

### **3.3 Vergleich Klärschlamm/Belebtschlamm 2010**

Nonyl- und Octylphenol werden im Klärschlamm gegenüber dem Belebtschlamm bei allen KKA – wenn auch in unterschiedlichem Maße – angereichert (vgl. Tab. 07/2 und 07/3):

Bei Nonylphenol beträgt der Anreicherungsfaktor im Schnitt (alle KKA) das 10- bis 11-Fache (Tab. 07/2). Zwischen „alten“ und „zusätzlichen“ KKA gibt es de facto keinen Unterschied. Bei Octylphenol ist der Anreicherungsfaktor mit 11 („zusätzliche“ KKA) bis 12,5 („alte“ KKA) noch etwas höher (Tab. 07/3).

Bei den IKA (vgl. Tab. 07/5 und 07/6) ist die Anreicherung vom Belebtschlamm zum Klärschlamm i.d.R. sehr viel geringer als bei den KKA, in einigen Fällen sind die Konzentrationen auch gleich (I12) oder (ein Fall, I 13, Nonylphenol) im Klärschlamm sogar geringer als im Belebtschlamm (vgl. Tab. 07/5). Sonst beträgt sie etwa das 2 bis 5-Fache. Ausnahme ist auch hier I41 mit einer Steigerung auf das 50- (Octylphenol) bzw. 100-Fache (Nonylphenol).

#### **4. Bewertung und Trend**

Für Nonylphenol im Klärschlamm liegt ein Norm-Vorschlag von Schnaak vor in Höhe von 60 mg/kg TS (vgl. HLUG 2009: Übers. 6.09.2).

Wie Tab. 07/2 entnommen werden kann, wurde dieser Wert 2010 regelmäßig unterschritten (Mittelwert aller kommunalen Kläranlagen: 5,5 mg/kg TS; Maximum: 10,1 mg/kg TS). Die Belastung mit Octylphenol war etwa um den Faktor 10 geringer.

Bei den industriellen Kläranlagen ist die Nonylphenol-Belastung i.d.R. niedriger als bei den kommunalen Kläranlagen (0,1-1,3 mg/kg TS), im Fall von I41 jedoch wesentlich größer (519 mg/kg TS). Die Werte für Octylphenol sind auch hier um fast eine Zehnerpotenz geringer.

Trend: Gegenüber 2002/2003 hat sich die Belastung der kommunalen Klärschlämme bei Nonylphenol um etwa zwei Drittel, bei Octylphenol etwa um die Hälfte vermindert. Bei den industriellen Kläranlagen ohne die hochbelastete I41 gehen die Nonylphenol-Gehalte auf etwa ein Viertel zurück, während die Octylphenol-Gehalte bei niedrigem Niveau zugenommen haben (Verdoppelung). Anders bei I41 (Steigerung der Belastung mit Nonylphenol um das 34-Fache, bei Octylphenol um das Hundertfache).

## Kap. 08 Polybromierte Diphenylether (PBDE)

### 1. Die 2002/2003 und 2010 untersuchten PBDE

Im Rahmen der Orientierenden Messungen wurden 2002/2003 Polybromierte Diphenylether (PBDE) im Klärschlamm bei 9 bzw. 8 KKA und 6 bzw. 5 IKA bestimmt (vgl. HLUG 2009: Kap. 6.18).

Für 2010 liegen Messdaten zu PBDE im Beleb- und Klärschlamm von 15 KKA und 6 IKA vor.

Bei den untersuchten PBDE handelte es sich um Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-Octa-, Nona- und Deca-BDE.

<b>Übersicht 08/1: Die 2010 untersuchten polybromierten Diphenylether</b>	
Tri-BDE	BDE-17
	BDE-28
Tetra-BDE	BDE-47
	BDE-49
	BDE-66
Penta-BDE	BDE-85
	BDE-99
	BDE-100
	BDE-119
Hexa-BDE	BDE-138
	BDE-139
	BDE-153
	BDE-154
Hepta-BDE	BDE-171
	BDE-180
	BDE-183
Octa-BDE	BDE-196
	BDE-197
	BDE-201
	BDE-203
Nona-BDE	BDE-206
	BDE-207
	BDE-208
Deca-BDE	BDE-209

<b>Tab. 08/1: 2002/2003 und 2010 analysierte PBDE: Abweichungen im Sample</b>		
<b>Parameter</b>	<b>2002/2003</b>	<b>2010</b>
Tri-BDE	BDE 28, 37	BDE 17, 28
Tetra-BDE	BDE 47, 66, 71, 75, 77	BDE 47, 49, 66
Hexa-BDE	BDE 153, 154	BDE 138, 139, 153, 154
Hepta-BDE	BDE 183, 190	BDE 171, 180, 183
Octa-BDE	Summe BDE*	BDE 196, 197, 201, 203

\* Octa-BDE = BDE 194-205

Die Auswahl der einzelnen Kongenere in den Jahren 2002/2003 und 2010 ist nicht völlig identisch. Während die analysierten Kongenere bei Penta-, Nona- und Deca-BDE identisch waren, traten bei den anderen PBDE-Gruppen 2010 gegenüber 2002/2003 kleine Abweichungen entsprechend Tabelle 08/1 auf.

## 2. Die Ergebnisse für 2002/2003

- *Klärschlämme KKA:*

2002/2003 beträgt die Summe der im kommunalen Klärschlamm von 9 bzw. 8 KKA (2003 ohne Hanau) untersuchten PBDE 653,6 bzw. 591,2 µg/kg TS. Tabelle 08/2 gibt die Spannen und Mittelwerte für die einzelnen PBDE-Gruppen an, sowie deren Anteile am PBDE-Gesamtgehalt.

<b>Tab. 08/2: PBDE im Klärschlamm von 9 bzw. 8 KKA 2002/2003 – Konzentrationsspannen und Mittelwerte (µg/kg TS)</b>			
<b>Parameter</b>	<b>Konzentrationsspanne</b>	<b>Mittelwerte</b>	<b>Anteile am PBDE-Gesamtgehalt</b>
Tri-BDE	<BG-1,3	-/0,7	-
Tetra-BDE	5,6-127,0	65,5/49,4	10,0/8,4
Penta-BDE	10,5-190,0	97,0/81,4	14,8/13,8
Hexa-BDE	2,6-19,4	9,9/8,6	1,4/1,5
Hepta-BDE	<BG-5,9	3,4/3,5	0,5/0,6
Octa-BDE	<BG-18,8	-/9,6	-/1,6
Nona-BDE	<BG-158,2	35,7/67,0	5,5/11,3
Deca-BDE	100,0-1.660,0	442,0/371,7	67,6/62,9
Summe PBDE		653,6/591,2	

Die Belastung stieg von der niedrigst- zur höchstbelasteten KKA ohne besondere Stufung an. Als besonders belastet erwiesen sich die KKA Hanau und Wiesbaden.

Von den PBDE-Gruppen dominierte Deca-BDE mit ca. 65 Prozent am Gesamtgehalt sowie Penta-BDE mit rund 14 Prozent, gefolgt von Nona-BDE mit ca. 8 Prozent. Auf diese drei PBDE entfielen damit 87 Prozent der PBDE.

- *Klärschlämme IKA:*

Verglichen mit den KKA war die PBDE-Belastung im Klärschlamm der 6 bzw. 5 IKA 2002/2003 deutlich niedriger. Einige PBDE konnten nicht oder nur in geringer Konzentration nachgewiesen werden (so Tri-, Hexa-, Hepta-BDE mit maximal 0,8-2 µg/kg TS, 2003; 2002 alle <BG). Bei Tetra-, Penta- und Deca-BDE reichten die Werte von <BG bis zu Spitzenwerten, die um den Faktor 10-12 (Tetra-, Penta-BDE) bzw. 5 (Deca-BDE) unter jenen der KKA lagen. Dabei war der PBDE-Gehalt zwischen den IKA deutlich abgestuft: 2003 war Deca-BDE als Leitparameter bei einer von 5 IKA nicht nachweisbar (I13, <BG [= 13,1 µg/kg TS]), bei zwei Betrieben (I12, I41) wurden nur geringe Belastungen festgestellt (17-24 µg/kg TS) und bei zwei weiteren Werte zwischen 113 und 350 µg/kg TS. Spitzenreiter waren I21 und I31.

Soweit auswertbar (2 Betriebe in 2003), dominierte Deca-BDE (ca. 73 Prozent am PBDE-Gesamtgehalt. Der Anteil von Penta-BDE lag bei gut 5 Prozent und der von Nona-BDE bei 13,6 Prozent (alle drei zusammen gut 90 Prozent).

### 3. Die Ergebnisse für 2010

Im Folgenden wird die Belastung der KKA und IKA mit PBDE nach Gesamtbelastung sowie Spannen und Mittelwerten der einzelnen Parameter-Gruppen im Belebt- und Klärschlamm im Jahr 2010 vorgestellt.

#### 3.1 Belastungshöhe im Belebt- und Klärschlamm kommunaler Kläranlagen 2010

Tab. 08/3 enthält die Summenwerte der untersuchten PBDE (Basis: Messwerte) im Belebt- und im Klärschlamm für die 15 im Jahr 2010 beprobten KKA.

<b>Tab. 08/3: PBDE-Gehalt im Belebt- und Klärschlamm von 15 KKA 2010</b>			
<b>Kommunale Kläranlage</b>	<b>Konzentration (Summe der PBDE) (µg/kg TS)</b>		<b>Belastungs- vergleich KS/BS (%)</b>
	<b>Belebtschlamm</b>	<b>Klärschlamm</b>	
Bad Homburg	121,42	189,62	156,2
Oberursel/Weißkirchen	136,30	181,91	133,5
Eppertshausen	187,34	163,94	87,5
Rodgau/Weiskirchen	85,60	228,69	267,2
Heusenstamm	103,92	140,84	135,5
Dietzenbach	250,05	593,70	237,4
Darmstadt, Zentralkläranlage	162,51	232,87	143,3
Frankfurt am Main / Niederrad/Griesheim	198,08	203,91	102,9
Frankfurt am Main / Sindlingen, Klärwerk	127,00	194,37	153,0
Fulda / Gläserzell, Verbandsklärwerk	5.855,66	14.816,38	253,0
Gießen, Margaretenhütte, Südl. Lahn	177,75	203,32	114,4
Hanau / Nordwest, Gruppenkläranlage*	3.494,25	4.058,56	116,1
Kassel / Wolfsanger, Klärwerk	178,20	187,55	105,2
Limburg a. d. Lahn / Staffel, Klärwerk	218,54	231,84	106,1
Wiesbaden / Mitte, Hauptkläranlage	191,87	170,62	88,9
Mittelwert alle KKA	765,90	1.453,21	189,7
Mittelwert alle KKA ohne Fulda	402,34	498,70	123,9
Mittelwert alle KKA ohne Fulda und Hanau	164,51	224,86	136,7
Mittelwert „zusätzliche“ KKA	147,44	249,79	169,4
Mittelwert „alte“ KKA	1.178,21	2.255,49	191,4
Mittelwert „alte“ KKA ohne Fulda und Hanau	179,13	203,50	113,6

Grau unterlegt: „zusätzliche“ KKA, die nur 2010 beprobt wurden. \*Doppelmessung

Die Tabelle lässt erkennen:

- Die PBDE-Belastung ist bei den einzelnen KKA im Wesentlichen recht ähnlich. Die ansteigenden Belastungen nehmen ohne besondere Abstufung zu. Ausnahme: Zwei KKA fallen mit sehr hohen Werten aus dem Rahmen. Dies sind die KKA

Fulda und Hanau mit Belastungswerten von annähernd 5,86 bzw. 3,49 mg/kg TS im Belebtschlamm sowie 14,82 bzw. 4,06 mg/kg TS im Klärschlamm. Hanau war 2002/2003 ebenfalls stark belastet.

- Die Werte der anderen KKA ohne Fulda und Hanau bewegen sich zwischen 85,6 (Rodgau) und 250,1 µg/kg TS (Dietzenbach) im Belebtschlamm sowie zwischen 140,8 und 593,7 µg/kg TS (Dietzenbach) im Klärschlamm. Die Mittelwerte aller KKA ohne Fulda und Hanau betragen für den Belebtschlamm 164,5 µg/kg TS und für den Klärschlamm 224,9 µg/kg TS.
- Die Mittelwerte der „zusätzlichen“ KKA liegen mit 147,4 µg/kg TS im Belebtschlamm und 249,8 µg/kg TS im Klärschlamm in der Größenordnung jener für die „alten“ KKA ohne die stark belasteten KKA Fulda und Hanau (179,1 respektive 203,5 µg/kg TS).
- Die Mittelwerte für die PBDE-Gesamtbelastung des Klärschlammes betragen 2002/2003 654 bzw. 591 µg/kg TS. Dieser Mittelwert ist 2010 mit 1.453 µg/kg TS deutlich höher. Bei Nichtberücksichtigung der 2010 extrem belasteten Schlämme der KKA Fulda liegt der MW dagegen bei knapp 499 µg/kg TS, also unter jenen für 2002 und für 2003.

Tabelle 08/4 fasst die Summenwerte für PBDE-Gruppen im Beleb- und Klärschlamm 2010 und deren jeweiligen Anteil an der PBDE-Gesamtbelastung zusammen.

<b>Tab. 08/4: PBDE im Beleb- und Klärschlamm von 15 KKA 2010 (µg/kg TS), Anteil der PBDE-Gruppen am Gesamtgehalt</b>				
<b>Parameter</b>	<b>Summe 2010 (µg/kg TS)</b>		<b>Anteil am Gesamtgehalt (%)</b>	
	<b>Belebtschlamm</b>	<b>Klärschlamm</b>	<b>Belebtschlamm</b>	<b>Klärschlamm</b>
Tri-BDE	10,49	11,19	0,1	0,1
Tetra-BDE	213,72	249,37	1,9	1,1
Penta-BDE	258,15	299,70	2,2	1,4
Hexa-BDE	44,60	63,25	0,4	0,3
Hepta-BDE	25,31	42,97	0,2	0,2
Octa-BDE	74,06	159,54	0,6	0,7
Nona-BDE	1.238,93	1.987,60	10,8	9,1
Deca-BDE	9.623,65	18.963,00	83,8	87,1
<b>PBDE Gesamt</b>	<b>11.488,91</b>	<b>21.776,62</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>

Der Anteil von Deca-BDE ist 2010 mit 84 Prozent (BS) bzw. 87 Prozent (KS) Anteil wesentlich höher als 2002/2003 (vgl. Tab. 08/1), der Penta-Anteil dagegen mit etwa 2 Prozent wesentlich geringer (2002/2003: ca. 14 Prozent). Der Nona-Anteil ist dagegen etwa gleich geblieben (2010 knapp 10 Prozent, 2002/2003 ca. 8 Prozent). Penta- und Octa-BDE wurden 2003 verboten (2003/11 EG). Das auch Deca-BDE ab 2006 betreffende Verwendungsverbot für den bedeutenden Einsatzbereich der Elektro- und Elektronik-Geräte durch die RoHS-Richtlinie (2002) wurde zeitweilig aufgehoben und ist erst seit 2008 wieder in Kraft.

Der vorstehende Vergleich der Mittelwerte sowie der Anteils-Vergleich für 2010 zu 2002/2003 deutet auf einen verbotsbedingten Rückgang der Emissionen von Penta-BDE und zugleich auf einen in den zurückliegenden Jahren noch weitgehend ungebrochenen Trend beim Einsatz des mengenmäßig dominierenden Deca-BDE hin.

- *Belebtschlämme KKA:*

Parameter	Spanne 2010	Mittelwert 2010	KKA mit Höchstbelastung
Tri-BDE	0,38-1,25	0,700	Darmstadt
Tetra-BDE	6,57-25,58	14,25	Limburg
Penta-BDE	9,31-32,95	17,21	Limburg
Hexa-BDE	1,27-5,31	2,97	Limburg
Hepta-BDE	0,57-3,10	1,69	Darmstadt
Octa-BDE	0,00-29,53	4,94	Hanau
Nona-BDE	8,19-645-22	82,60	Fulda
Deca-BDE	58,02-5170,00	641,58	Fulda
PBDE gesamt	85,60-5855,66	765,90	Fulda

Der Mittelwert der PBDE-Gesamtbelastung im Belebtschlamm der 15 KKA (Tab. 08/5) beträgt für 2010 766  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ . Es war schon darauf hingewiesen worden, dass bei Nichtberücksichtigung der stark belasteten KKA Fulda dieser Mittelwert auf 402  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$  sinkt, bei zusätzlicher Berücksichtigung der ebenfalls hochbelasteten KKA Hanau auf 179  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$  (vgl. Tab. 08/3).

- *Klärschlämme KKA:*

Parameter	Spanne 2010	Mittelwert 2010	KKA mit Höchstbelastung
Tri-BDE	0,21-1,34	0,75	Darmstadt
Tetra-BDE	8,01-21,66	16,62	Wiesbaden
Penta-BDE	10,48-35,58	19,98	Dietzenbach
Hexa-BDE	1,81-7,69	4,22	Darmstadt
Hepta-BDE	0,86-5,96	2,86	Limburg
Octa-BDE	1,01-38,77	10,64	Hanau
Nona-BDE	9,26-1137,51	132,51	Fulda
Deca-BDE	91,6-13600,00	1.264,00	Fulda
PBDE gesamt	140,84-14.816,38	1.453,21	Fulda

Im Klärschlamm zeigt sich das gleiche Bild (Tab. 08/6). Es dominiert die Belastung mit Deca-BDE, Fulda ist die am stärksten belastete KKA. Der für die KKA Fulda gemessene Wert ist im Vergleich zu 2002/2003 – wie dargelegt – sehr hoch. Ohne die KKA Fulda beträgt der MW aller Kläranlagen 498,70  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ , inklusive Fulda dagegen das Dreifache.

### **3.2 Belastungshöhe im Belebt- und Klärschlamm industrieller Kläranlagen 2010**

Die IKA weisen im Vergleich zu den KKA wesentlich niedrigere Belastungswerte auf (Tab. 08/7). Gemessen am Mittelwert für alle KKA erreichen sie im Maximum 15 Prozent der Belastung der KKA. Dies entspricht in etwa den Verhältnissen 2002/2003 (s.o.). Die Tabelle lässt auch erkennen, dass die Belastung der einzelnen IKA durchaus unterschiedlich ist. Der Streuungsfaktor ist jedoch geringer als bei den KKA (Streuungsfaktor im Klärschlamm: IKA 21, KKA 105). Gering belastet sind I11 und I41 im Belebtschlamm I11, I13 und I12 im Klärschlamm. Die höchsten PBDE-Belastungen im Klärschlamm weisen I21 und I31 auf. Auch dies entspricht den Wer-

ten, wie sie für 2002/2003 bestimmt wurden. Jedoch waren 2002/2003 die Gesamtbelastungen wesentlich größer als 2010.

Industrielle Kläranlage	Konzentration (Summe der PBDE) (µg/kg TS)		Belastungs- vergleich KS/BS (%)
	Belebtschlamm	Klärschlamm	
I21	80,60	98,58	122,3
I13	38,98	4,74	12,2
I11	3,25	12,48	384,0
I31	42,03	86,33	205,4
I41	0,00	52,51	-
I12	12,98	23,45	180,6

- *Belebtschlämme IKA:*

Im Belebtschlamm der IKA (Tab. 08/8) sind die PBDE entweder nicht nachweisbar oder treten nur in niedriger Konzentration (<1 µg/kg TS) auf. Höhere Belastungen (bis 8 µg/kg TS) betreffen die IKA I21, I31 und I12 und I13, beim quantitativ dominierenden Deca-BDE auch I11 und I13.

Parameter	Geringe Belastung	Mittlere Belastung	Hohe Belastung
Tri-BDE	nn-0,06 (I21, I13, I11, <u>I31</u> , I41, I12)	-	-
Tetra-BDE	nn-0,86 (I13, I11, I41, I12)	1,85-1,89 (I21, I31)	-
Penta-BDE	nn-0,42 (I13, I11, I41)	1,12-2,94 (I21, <u>I31</u> , I12)	-
Hexa-BDE	nn-0,93 (I21, I13, I11, <u>I31</u> , I41, I12)	-	-
Hepta-BDE	nn-0,72 (I21, I13, I11, <u>I31</u> , I41, I12)	-	-
Octa-BDE	nn-0,24 (I21, I13, I11, I41, I12)	1,49 (I31)	-
Nona-BDE	nn (I11, I41, I12)	3,16-7,94 ( <u>I21</u> , I13, I31)	-
Deca-BDE	nn (I41)	3,25 (I11)	10,5-68,1 ( <u>I21</u> , I13, I31, I12)

Unterstrichen: IKA mit Höchstwert

- *Klärschlämme IKA:*

Der Klärschlamm bietet bei etwas höherem Niveau der Belastung grundsätzlich das gleiche Bild (vgl. Tab. 08/9). Höhere Belastungen zeigen insbesondere bei Deca-BDE: I21 und I31, bei Hexa- und Hepta-BDE auch I41.

<b>Tab. 8/9: PBDE im Klärschlamm von 6 IKA 2010 (µg/kg TS)</b>			
<b>Parameter</b>	<b>Geringe Belastung</b>	<b>Mittlere Belastung</b>	<b>Hohe Belastung</b>
Tri-BDE	nn-0,09 (I21, I13, I11, I31, I41, I12)	-	-
Tetra-BDE	nn-0,62 (I13, I11, I41, I12)	3,01-3,57 (I21, I31)	-
Penta-BDE	nn-0,78 (I13, I11, I41, I12)	2,49-6,13 (I21, I31)	-
Hexa-BDE	nn-0,46 (I21, I13, I11, I12)	1,40-2,16 (I31, I41)	-
Hepta-BDE	nn-0,13 (I13, I11, I12)	1,02-2,38 (I21, I31, I41)	-
Octa-BDE	nn-0,34 (I21, I13, I11, I41, I12)	2,74 (I31)	-
Nona-BDE	nn-0,58 (I13, I11, I12)	8,12-11,32 (I21, I31, I41)	-
Deca-BDE	-	4,7-11,7 (I13, I11)	21,5-83,1 (I21, I31, I41, I12)

Unterstrichen: IKA mit Höchstwert

### **3.3 Vergleich Klärschlamm/Belebtschlamm 2010**

Die Tabellen 08/3 (KKA) und 08/7 (IKA) geben die Daten für einen Vergleich der Belastungen im Belebtschlamm und im Klärschlamm.

Bei den KKA findet – mit Ausnahme von Eppertshausen und Wiesbaden – stets eine Anreicherung im Klärschlamm statt, im Mittel auf 190 Prozent des Belebtschlammwertes. Die Faktoren sind bei den einzelnen KKA jedoch durchaus unterschiedlich groß und reichen bis zu über 250 Prozent im Falle der KKA Fulda. Bei den erstmals 2010 beprobten KKA ist die Anreicherung etwas schwächer (auf 170 Prozent im Schnitt) als bei den „alten“ KKA (MW 191 Prozent).

Bei den IKA findet ebenfalls eine deutliche Anreicherung statt (Ausnahme: I13), die von +22 Prozent bis +284 Prozent reicht.

## **4. Bewertung und Trend**

Für PBDE im Klärschlamm liegen keine zur Bewertung heranziehbaren Zielvorgaben vor.

Trend: Gemessen am Mittelwert der Klärschlammbelastung aller kommunalen Kläranlagen mit PBDE hat sich die PBDE-Belastung im Jahr 2010 gegenüber 2002/2003 mehr als verdoppelt. Wie gezeigt, geht dies jedoch auf die in 2010 mit 14,8 mg/kg TS extrem hohe Belastung der KKA Fulda/Gläserzell zurück. Für alle anderen kommunalen Kläranlagen ergibt sich ein Mittelwert, der 2010 um ca. ein Fünftel niedriger ist als 2002/2003. Bei den industriellen Kläranlagen sind die Belastungswerte ebenfalls deutlich zurückgegangen.

## Kap. 09 Organische Spurenverunreinigungen in den Kläranlagenabläufen (Wasser)

### 1. Die 2011 im Ablauf (Wasser) der 15 kommunalen und 6 industriellen Kläranlagen untersuchten Stoffe

Vom 24. bis 27. Mai 2011 wurden die Abläufe der 15 kommunalen<sup>5</sup> und 6 industriellen Kläranlagen, deren Beleb- und Klärschlämme 2010 untersucht worden waren, auf eine Reihe von im Wasser gelösten organischen Kontaminanten überprüft (Tab. 09/1).

<b>Tab. 09/1: Die 2011 im Ablauf (Wasser) von 15 KKA und 6 IKA analysierten Parameter</b>		
<b>Stoffgruppe</b>	<b>Parameter</b>	<b>Davon 2010 im Beleb- und Klärschlamm beprobt</b>
AOX		AOX
Aromatische Kohlenwasserstoffe	Benzol	-
Aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe	Vinylchlorid, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1,1,2-Trichlorethan, 1,1,2-Trichlortrifluorethan, 1,1-Dichlorethan, 1,1-Dichlorethen, 1,2-Dichlorethan, Dichlormethan, Hexachlorethan, Tetrachlorethen, Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff), Trichlorethen, Trichlormethan (Chloroform), cis-1,2-Dichlorethen, trans-1,2-Dichlorethen	-
Chlorpestizide	alpha-Endosulfan, beta-Endosulfan, alpha-HCH, beta-HCH, gamma-HCH (Lindan), delta-HCH, epsilon-HCH	-
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	Anthracen, Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(g,h,i)perylen, Benzo(k)fluoranthren, Fluoranthren, Indeno(1,2,3-cd)pyren, Naphthalin	Anthracen, Benzo(a)pyren, Benzo(b/j)fluoranthren, Benzo(g,h,i)perylen, Benzo(k)fluoranthren, Fluoranthren, Indeno(1,2,3-cd)pyren, Naphthalin
Phthalate	Di-(2-ethylhexyl)phthalat	-
Polybromierte Diphenylether	PentaBDE-100, HexaBDE-138, HexaBDE-153, HexaBDE-154, HeptaBDE-183, DecaBDE-209, TriBDE-28, TetraBDE-47, TetraBDE-66, PentaBDE-85, PentaBDE-99	PentaBDE-100, HexaBDE-138, HexaBDE-153, HexaBDE-154, HeptaBDE-183, DecaBDE-209, TriBDE-28, TetraBDE-47, TetraBDE-66, PentaBDE-85, PentaBDE-99
Chlorphenole	Pentachlorphenol	Pentachlorphenol
Aromatische u.a. Chlorkohlenwasserstoffe (CKW)	1,2,3-Trichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, 1,3,5-Trichlorbenzol, Hexachlorbenzol (HCB), Hexachlorbutadien, Pentachlorbenzol	1,2,3-Trichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, 1,3,5-Trichlorbenzol, Hexachlorbenzol (HCB), Hexachlorbutadien, Pentachlorbenzol
Alkylphenole	4-iso-Nonylphenol, 4-tert.-Oktylphenol, iso-Nonylphenoldiethoxylat, iso-Nonylphenolmonoethoxylat	p-Nonylphenole, p-tert-Octylphenol

<sup>5</sup> Die Kläranlage Bad Homburg/Oberes Erlenbachtal wird hier nicht berücksichtigt, da sie im Sample der Beleb- und Klärschlamm-Untersuchungen 2010 nicht enthalten war.

Dinitrophenole	Dinoterb, Dinoseb	-
----------------	-------------------	---

Es handelte sich dabei um Parameter, die zumeist auf der Liste der 33 prioritären Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie stehen. Daten zur Belastung des im Wasser enthaltenen Feststoffs (Schwebstoff) liegen nicht vor.

Tabelle 09/1 führt zugleich die Parameter an, die 2010 auch im Beleb- bzw. Klärschlamm der kommunalen und industriellen Kläranlagen analysiert worden waren.

Für die Wasserphase liegen bei fast allen Stoffgruppen (Ausnahmen: Aliphatische HKW, Dinitrophenole) Vergleichsdaten aus den Jahren 2002/2003 vor, die im Folgenden herangezogen werden. Dabei sind Veränderungen der Bestimmungsgrenzen zu beachten.

## 2. Die Ergebnisse für 2011

Nur wenige Parameter waren oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze nachweisbar. Die Bestimmungsgrenzen für die einzelnen Stoffgruppen und Parameter sind in Tabelle 09/2 zusammengestellt.

<b>Tab. 09/2: Bestimmungsgrenzen für die 2011 im Ablauf (Wasser) von 15 KKA und 6 IKA analysierten Parameter</b>	
<b>Stoffgruppe</b>	<b>BG (µg/L)</b>
AOX	
Aromatische Kohlenwasserstoffe	0,1
Aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe	Generell 0,1; Ausnahmen: – Vinylchlorid: 0,05; – 1,2 Dichlorethan, Trichlormethan: 0,3; – 1,1-Dichlorethen: 1 – 1,1-Dichlorethan, cis-1,2-Dichlorethen, trans-1,2-Dichlorethen: 5 – Dichlormethan: 10
Chlorpestizide	0,025
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	0,025
Phthalate	0,5
Polybromierte Diphenylether	0,05
Chlorphenole	0,2
Aromatische u.a. CKW	0,05
Alkylphenole	Generell 0,13; Ausnahme: – 4-tert-Octylphenol: 0,025
Dinitrophenole	0,5

Die Befunde für die oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesenen Parameter und die Kläranlagen, in deren Ablauf sie nachgewiesen wurden, sind in Tabelle 09/3, 09/4 und 09/5 aufgeführt.

Als einziger Parameter konnte AOX in allen Abläufen der beprobten Kläranlagen nachgewiesen werden.

- Bei den kommunalen Kläranlagen (Tab. 09/3) wurden AOX-Werte zwischen 30 (Bad Homburg) und 130 µg/L (Darmstadt) gemessen. Der Mittelwerte aller KKA lag 2011 bei 66,5 µg/L. Die gegenüber 2002/2003 im Jahr 2011 zusätzliche beprobten 6 KKA zeigten im Schnitt eine etwas geringere Belastung (MW 56,5 µg/L), die 9 „alten“ KKA einen etwas höheren Mittelwert (73,2 µg/L).
- Im Vergleich zur Stichprobe 2002 war die AOX-Belastung im Kläranlagenablauf 2011 deutlich höher; dies gilt für alle KKA mit Ausnahme von Frankfurt/M.-Sindlingen. Der Mittelwert der „alten“ KKA lag 2002 bei 43,4 µg/L, 2011 bei 73,2 µg/L.

Kommunale Kläranlage	2002	2011
Bad Homburg	-	30
Oberursel/Weißkirchen	-	63
Eppertshausen	-	67
Rodgau/Weiskirchen	-	77
Heusenstamm	-	56
Dietzenbach	-	46
Darmstadt, Zentralkläranlage	48	130
Frankfurt am Main / Niederrad/Griesheim	35	57
Frankfurt am Main / Sindlingen, Klärwerk	65	52
Fulda / Gläserzell, Verbandsklärwerk	37	49
Gießen, Margaretenhütte, Südl. Lahn	26	49
Hanau / Nordwest, Gruppenkläranlage*	53	110
Kassel / Wolfsanger, Klärwerk	32	49
Limburg a. d. Lahn / Staffel, Klärwerk	58	83
Wiesbaden / Mitte, Hauptkläranlage	37	80
Mittelwert alle KKA	-	66,5
Mittelwert „zusätzliche“ KKA	-	56,5
Mittelwert „alte“ KKA	43,4	73,2

Grau unterlegt: „zusätzliche“ KKA, die 2010 erstmals im Beleb- und Klärschlamm beprobt wurden.

\* Mittelwert einer Doppelmessung

- Bei den 6 IKA (Tab. 09/4) lagen die Konzentrationen 2011 im Vergleich zu den KKA insgesamt deutlich höher. Sie bewegten sich zwischen 56 (I31) und 1.910 µg/L (I41; Mittelwert einer Doppelmessung). Eine IKA (I31) war nur gering belastet mit einer AOX-Konzentration (56 µg/L) in der Größenordnung der KKA. Drei weitere wiesen mittlere Belastungen auf (140 bis 270 µg/L; I12 sowie I13 und I21). Bei den industriellen Kläranlagen I11 und I41 wurden höhere Wasserwerte gefunden: 640 µg/L (I11) bzw. 1.910 µg/L (I41).

Industrielle Kläranlage	2002	2011	2011/2002 (%)
I21	150	270	180,0
I13	470	270	57,4
I11	910	640	70,3
I31	67	56	83,6
I41*	285	1.910	670,2
I12	230	140	60,9

\* Mittelwert einer Doppelmessung

- Bei den industriellen Kläranlagen sind die Belastungen 2011 in vier von sechs Fällen niedriger als 2002 (I11, I12, I13, I31). Bei I21 ist dagegen eine leichte, bei I41 eine starke Erhöhung im AOX-Gehalt festzustellen. I31 erweist sich bei beiden Stichproben als am geringsten belastet. Dass die AOX-Belastungen der IKA i.d.R. höher sind als die der kommunalen Kläranlagen, galt – in noch etwas ausgeprägterem Maße – auch 2002.

Andere Parameter fanden sich bei den kommunalen Kläranlagen nur in wenigen ausgewählten Fällen (Tab. 09/5):

- Benzol bei den KKA Bad Homburg (0,1 mg/L) und Hanau (Doppelmessung, <BG/0,3 µg/L).
- Octylphenol bei 5 KKA mit Werten zwischen 0,027 (Limburg) und 0,17 µg/L Fulda).

**Tab. 09/5: Belastung kommunaler Kläranlagenabläufe 2011 mit organischen Spurenverunreinigungen (ohne AOX) (µg/L)**

Parameter	Kläranlage und Belastung (mg/L)					
	Bad Homburg	Fulda	Gießen	Hanau	Kassel	Limburg
Benzol	0,10	-	-	0,3/<0,1	-	-
4-tert-Octylphenol	0,051	0,17	0,03	-	0,032	0,027

- 2002/2003 war Benzol bei den 9 KKA im Ablaufwasser bei einer gegenüber 2011 höheren BG von 0,5 µg/L nicht nachweisbar. 4-tert-Oktylphenol konnte bei den KKA 2002 oberhalb der damaligen BG von 0,08 µg/L ebenfalls nicht nachgewiesen werden; die 2011 gefundenen Octylphenol-Werte liegen jedoch nur in einem Fall (Fulda) über der damaligen BG. (Daten nach HLUG 2009, S. 10/5 und 09/15)

Im Ablauf (Wasser) der industriellen Kläranlagen finden sich bei 5 der 6 IKA verschiedene organische Kontaminanten (vgl. Tab 20/6). Bei I12 waren dagegen keine Spurenverunreinigungen oberhalb der jeweiligen BG nachweisbar.

Bei I11 waren 5 Parameter nachweisbar, darunter Benzol und Trichlormethan mit Werten von annähernd einem halben bzw. einem µg/L. Bei I13 (3 organische Spurenstoffe nachweisbar) war 1,2,4-Trichlorbenzol mit einem erhöhten Wert (0,58 µg/L) vertreten. Bei I41 konnte nur 4-tert-Octylphenol nachgewiesen werden, jedoch mit einer Konzentration von annähernd 5 µg/L. Daneben fand sich auch das sonst im Rahmen der Orientierenden Messungen nicht analysierte Pestizid Dinoterb (44,5 µg/L).

**Tab. 09/6: Belastung der Kläranlagenabläufe der IKA I11, I13, I21, I31 und I41 2011 mit organischen Spurenverunreinigungen (ohne AOX)**

Parameter	Kläranlage und Belastung (µg/L)				
	I11	I13	I21	I31	I41
Benzol	0,45	-	-	-	-
Trichlormethan	1,0	0,4	-	-	-
delta-HCH	-	-	0,044	-	-
Fluoranthen	0,05	-	-	-	-
1,2,3-Trichlorbenzol	-	0,05	-	-	-
1,2,4-Trichlorbenzol	0,08	0,58	-	-	-

4-tert-Octylphenol	0,10	-	0,054	0,027	4,95
Dinoterb	-	-	-	-	44,5

Zum Vergleich können die Belastungsdaten aus den Jahren 2002/2003 (Abläufe industrieller Kläranlagen, Wasser) herangezogen werden:

- Benzol trat 2002/2003 ebenfalls nur bei I11 mit Werten von 0,4 bzw. 1,3 µg/L auf. (Vgl. HLUG 2009, S. 10/5)
- Für Trichlormethan liegen aus den Jahren 2002/2003 keine Vergleichsdaten vor.
- Bei I11 (Altlastenstandort) wurden 2003 im Ablauf der Kläranlage sämtliche HCH-Isomeren nachgewiesen; der delta-HCH-Wert belief sich auf 0,12 µg/L. Ansonsten konnten HCH-Isomere nicht nachgewiesen werden. (Vgl. HLUG 2009, S. 05/13)
- Die IKA I11 war 2002/2003 im Ablauf (Wasser) ebenfalls noch stärker mit PAK belastet. Fluoranthen trat 2002 und 2003 oberhalb der BG (0,02 bzw. 0,01 µg/L) auf, 2003 mit 0,25 µg/L. Bei den anderen IKA waren PAK nicht nachweisbar. (Vgl. HLUG 2009, S. 07/13)
- 1,2,3-Trichlorbenzol konnten bei den IKA 2002/2003 nicht nachgewiesen werden; die BG lag mit 0,1-0,5 µg/L allerdings deutlich über der für 2011 (0,05 µg/L). 1,2,4-Trichlorbenzol konnte 2002 bei I12 und I21 mit jeweils 1 µg/L bestimmt werden. (Vgl. HLUG 2009, S. 03/13f.)
- Bei den Alkylphenolen wurden im Wasser der industriellen Kläranlagen 2002/2003 zwar die polaren Abbauprodukte NP1EC und NP2EC gefunden, jedoch keine anderen Verbindungen. Für 4-tert-Oktylphenol lag die BG bei 0,08 µg/L. Die 2011 nachgewiesenen Werte für 4-tert-Oktylphenol bei I41 (4,95 µg/L) und I11 (0,1 µg/L) liegen über dieser alten BG; die 2011 nachgewiesenen Konzentrationen bei I21 und I31 sind mit ca. 0,03 bis 0,05 µg/L dagegen geringer. (Vgl. HLUG 2009, S. 09/14)

## 4. Bewertung und Trend

### 4.1 AOX im Kläranlagenablauf

Zur Bewertung können hilfsweise die Zielwerte für Oberflächengewässer von LAWA und IKSE bzw. IKSR in Höhe von 25 bzw. 50 µg/L herangezogen werden (vgl. HLUG 2009: Übers. 6.01.2). Bei den kommunalen Kläranlagen wurden 2011 AOX-Gehalte zwischen 30 und 130 µg/L gemessen. Die Zielvorgabe von 50 µg/L 2011 wurde bei 10 von 15 KKA überschritten, die Zielvorgabe von 25 µg/L dagegen von allen Kläranlagen (vgl. Tab. 09/3). Bei den industriellen Kläranlagen wurden beide Zielwerte stets überschritten (Spanne: 56 bis 1.910 µg/L, vgl. Tab. 09/4).

Trend: Im Vergleich zu 2002 war der AOX-Gehalt in 8 von 9 kommunalen Kläranlagenabläufen 2011 größer als 2002, nur in einem Fall geringer. Der Mittelwert für diese 2002 und 2011 beprobten KKA-Abläufe stieg von 43,4 µg/L auf 73,2 µg/L (vgl. Tab. 09/3). Bei den 2011 erstmals beprobten KKA-Abläufen wurde mit im Durchschnitt 56,5 µg/L AOX eine etwas schwächere AOX-Belastung festgestellt.

Bei den industriellen Kläranlagen nahm die AOX-Konzentration in 4 Fällen ab. Sie stieg in 2 Fällen (darunter bei I41 um mehr als das Sechsfache; vgl. Tab. 09/4).

## **4.2 Sonstige organische Spurenverunreinigungen im Kläranlagenablauf**

Sonstige organische Spurenverunreinigungen konnten 2011 wie dargestellt nur in Einzelfällen nachgewiesen werden (Tab. 09/5 und Tab. 09/6).

Die für Benzol vorliegenden Zielwerte für Oberflächengewässer betragen 10 bzw. 2 µg/L (UQN prioritäre Stoffe WRRL 2008 bzw. IKSR; vgl. HLUG 2009: Übers. 6.10.2). Nur bei zwei kommunalen Kläranlagen wurde Benzol gefunden, jedoch in deutlich niedrigerer Konzentration (max. 0,3 µg/L). Eine Tendaussage ist für die kommunalen Kläranlagen nicht möglich (2002/2003 war Benzol bei höherer BG nicht nachweisbar). Bei den industriellen Kläranlagen liegt der für 2011 einzige Nachweis von Benzol im Ablauf von I11 ebenfalls unter den o.a. Zielwerten. Die Größenordnung entspricht der von 2002/2003.

Die Zielvorgabe für Octylphenol in Oberflächengewässern von 0,1 µg/L (HLUG 2009: Übers. 6.09.2) wurde mit 0,17 µg/L nur bei einer der 5 von 15 kommunalen Kläranlage, bei denen Octylphenol gefunden wurde, überschritten (vgl. Tab. 09/5). Bei 2 der 6 industriellen Kläranlagen fand sich Octylphenol: einmal in Höhe und einmal oberhalb der Zielvorgabe (knapp 5 µg/L; Tab. 09/6). Eine Tendaussage ist bei den Alkylphenolen nicht möglich, da sie 2002/2003 wg. höherer BG in den kommunalen und industriellen Kläranlagenabläufen nicht gefunden wurden.

Alle anderen Einzelfunde betreffen nur industrielle Kläranlagen (vgl. Tab. 09/6). Überschreitungen von Zielvorgaben für Oberflächengewässer, die hilfsweise zur Bewertung angeführt werden können, gab es nur in wenigen Fällen:

- einmal bei Hexachlorcyklohexan (geringfügige Überschreitung der Zielvorgabe von 0,02 µg/L; UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008 – vgl. HLUG 2009: Übers. 6.05.2);
- einmal bei Trichlormethan (Überschreitung der Zielvorgaben von LAWA und IKSE in Höhe von 0,8 µg/L bzw. von IKSR in Höhe von 0,6 µg/L – vgl. HLUG 2009: Übers. 6.15.2);
- einmal bei Fluoranthen (Überschreitung der Zielvorgabe von 0,025 µg/L (VO-WRRL, vgl. HLUG 2009: Übers. 6.07.2);
- einmal bei den Trichlorbenzolen (geringfügige Überschreitung des Zielwerts von 0,4 µg/L für die Summe aller drei Trichlorbenzole; UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008 – vgl. HLUG 2009: Übers. 6.03.3).

Trenddaten: Soweit PAK und HCH nachgewiesen werden konnten, waren die Konzentrationen 2011 niedriger als 2002/2003. In anderen Fällen sind keine Tendaussagen möglich, weil Vergleichsdaten fehlen (höhere BG in 2002/2003).

## **Kap. 10: Schwebstoffbelastung mit PCB, PAK und Zinnorganika in den Vorflutern der kommunalen Kläranlagen Bad Homburg und Eppertshausen und der Beitrag der beiden Kläranlagen**

Zur näheren Klärung potentieller Quellen der Gewässerbelastung mit organischen Spurenverunreinigungen (PCB, PAK und Zinnorganika) in den beiden Bächen Eschbach und Hegwaldbach wurden beide Gewässer vor und nach den anliegenden KKA Bad Homburg (Eschbach) und Eppertshausen (Hegwaldbach) auf Belastung des Schwebstoffs mit den genannten Spurenstoffen untersucht. In den Jahren 2009, 2010 und 2011 wurden an den Messstellen 694 und 198 (vor/nach KKA Bad Homburg) und 236 und 695 (vor und nach KKA Eppertshausen) entsprechende Proben genommen.

### **1. Schwebstoffbelastung im Vorfluter vor und nach KKA-Ablau**

Die Tabellen 10/1 bis 10/6 geben die jeweiligen Schwebstoff-Belastungen mit PCB (Tab. 10/1; Tab. 10/4), PAK (Tab. 10/2, Tab. 10/5) und Zinnorganika (Tab. 10/3 und Tab. 10/6) wieder. Verglichen wird jeweils der Belastungsgrad des Schwebstoffs mit dem jeweiligen Spurenstoff an der Messstelle vor und nach der entsprechenden KKA. Die Schwebstoffbelastung nach KKA wird in Prozent der Schwebstoffbelastung im Gewässer vor der KKA angegeben (jeweils letzte Spalte der genannten Tabellen).

#### ***1.1. Anmerkung zum Vergleich der Schwebstoffbelastung vor und nach KKA-Ablauf***

Die Höhe der Schwebstoffbelastung pro kg TS wird vor Kläranlage und nach dem KKA-Ablauf bestimmt. Der Schwebstoff im Gewässer nach KKA-Ablauf besteht aus zwei „Fraktionen“: dem bereits im Gewässer vor dem KKA-Ablauf vorhandenen Schwebstoff („alte“ Fraktion) und dem zusätzlich durch den KKA-Ablauf eingetragenen Schwebstoff („neue“ Fraktion). Beide „Fraktionen“ sollten eine mehr oder weniger unterschiedliche Schadstoffbelastung haben. Aus der Mischung der beiden Fraktionen resultiert die Höhe der nach KKA-Ablauf gemessenen Schwebstoffbelastung.

Die Belastung des Schwebstoffs vor KKA-Ablauf ergibt sich aus den unterschiedlichen, oberhalb der Messstelle vor KKA liegenden Eintragsquellen. Zu diesem bereits im Vorfluter befindlichen Schwebstoff kommt der mit dem jeweiligen KKA-Ablauf eingetragene Schwebstoff hinzu, dessen spezifische Belastungshöhe sich aus der Differenz von Kläranlageneintrag und Schadstoffelimination in der Kläranlage ergibt.

Wird nach KKA eine Schadstoffbelastung pro kg TS festgestellt, die von jener abweicht, die oberhalb der KKA gemessen wurde, so sollte hierfür – unter Absehung von allen anderen möglichen Eintragsquellen wie Regenüberlaufbecken, Abfluss von Straßen oder Uferböschungen, Zulauf aus Kleingewässern etc., die sich zwischen den Messstellen oberhalb und unterhalb der KKA befinden können – der Schwebstoffeintrag aus der KKA verantwortlich sein. Die Höhe der Schwebstoffbelastung im Ablauf der beiden KKA Bad Homburg und Eppertshausen ist jedoch nicht bekannt.

Die Veränderung des Belastungswertes durch den KKA-Ablauf ergibt sich aus der Menge an eingetragenen Schwebstoff und dessen Belastungshöhe. Von der Menge des eingetragenen Schwebstoffes hängt die quantitative Zusammensetzung der Schwebstoffprobe nach KKA aus Schwebstoff der „alten“ und der „neuen“ Fraktion ab. Je stärker oder schwächer der aus dem KKA-Ablauf stammende Schwebstoff belastet ist, desto mehr trägt er zur Erhöhung oder Minderung der Schwebstoffbelastung nach KKA bei.

## **1.2 Gibt es eine Korrelation zwischen Klärschlamm- und Schwebstoff-Belastung bei PCB, PAK und Zinnorganika?**

Für die Interpretation der Schwebstoff-Daten vor und nach KKA-Ablauf wäre eine Kenntnis der Höhe der Schwebstoffbelastung im Ablauf der KKA äußerst nützlich. Hierzu liegen jedoch keine Messdaten vor. Daher ist zu fragen, ob zumindest ein allgemeiner Rückschluss von der Höhe der Klärschlammbelastung, wie sie für PCB, PAK und Zinnorganika in den vorstehenden Kapiteln bei den jeweiligen KKA festgestellt wurde, auf die Belastungshöhe im Schwebstoff des jeweiligen KKA-Ablaufs möglich ist.

In HLUG 2009 wurden für die Jahre 2002 und 2003 Klärschlammbelastungen und die Belastungen im Schwebstoff für dieselben KKA überprüft. Hatten die KKA mit einer überdurchschnittlich hohen Belastung im Klärschlamm (>MW aller KKA) auch eine überdurchschnittlich hohe Belastung beim Schwebstoff?

- Bei PCB ergab sich keine eindeutige, nur eine eher schwache Korrelation zwischen einer überdurchschnittlich hohen Belastung im Klärschlamm und einer überdurchschnittlich hohen Belastung im Schwebstoff. Von drei KKA mit PCB-Gehalten im Klärschlamm >MW aller KKA hatten zwei auch eine Schwebstoffbelastung, die größer als im Durchschnitt war, eine dagegen eine kleinere. Von vier KKA mit einer überdurchschnittlich hohen Belastung im Schwebstoff wiesen zwei eine unterdurchschnittliche Belastung und zwei eine überdurchschnittliche Belastung im Klärschlamm auf. (HLUG 2009, S. 02/14 f., Vergleich der Tabellen 6.02.7 und 6.02.9)
- Bei den PAK stellt die Studie dagegen fest, dass „die KA mit niedrigen Schwebstoffwerten i.d.R. auch niedrige Klärschlammwerte auf[weisen], während die im Schwebstoff stärker belasteten KA dies auch beim Schlamm sind.“ (HLUG 2009, S. 07/15)
- Bei den Zinnorganika ist der Zusammenhang wiederum nicht eindeutig. Während beim Schwebstoff 2002/2003 in beiden Jahren die Kläranlagen in Darmstadt, Gießen und Limburg Belastungen >MW aller KKA zeigten, waren dies beim Klärschlamm andere Kläranlagen, nämlich Frankfurt/M.-Niederrad, Kassel und Limburg sowie Fulda (HLUG 2009, S. 08/18 und 08/22 und Tab. 6.08.9 und 6.08.12).

Fazit: Aus der Höhe der Klärschlammbelastung kann also nicht zwingend auf eine gleichgerichtete Tendenz beim Schwebstoff geschlossen werden. Dies war nur bei PAK eindeutig, bei PCB und Zinnorganika galt dies nur zum Teil.

## 2. Die Belastung im Eschbach und der potentielle Beitrag der KKA Bad Homburg

In den nachstehenden Tabellen 10/1 bis 10/3 wird die Schwebstoffbelastung an den beiden Messstellen 694 und 198 vor und nach Ablauf der KKA Bad Homburg wiedergegeben.

Die Tabellen ergeben im Einzelnen:

Bei *PCB* (Tab. 10/1) ist die Schwebstoffbelastung im Gewässer nach KKA regelmäßig geringer als an der Messstelle vor KKA-Ablauf. Die Belastungshöhe nach Ablauf bewegt sich zwischen 33 und 90 Prozent der Belastung vor Ablauf. Der Mittelwert beträgt etwas über 51 Prozent.

Hier ist anzunehmen, dass der von der KKA Bad Homburg eingetragene Schwebstoff eine geringere Belastung mit *PCB* hat als der bereits im Vorfluter befindliche Schwebstoff.

Die KKA Bad Homburg weist im Beleb- und Klärschlamm zwar die höchste *PCB*-Belastung der im Jahr 2010 „neu“ beprobten KKA aus, für die *PCB*-Daten vorliegen (vgl. Tab. 02/1). Insgesamt ist dies mit 94,1 µg/kg TS (*DIN-PCB*) und 12,3 µg/kg TS (*WHO-PCB*) jedoch eine eher schwache Belastung, wie der Vergleich mit den Daten für 10 KKA aus dem Jahre 2002 zeigt, bei denen die *DIN-PCB*-Werte zwischen 69 und 230 µg/kg TS lagen (vgl. Kap. 2, Abschnitt 3.1).

**Tab. 10/1: Summe *PCB* im Schwebstoff (Eschbach) vor und nach der KKA Bad Homburg**

Messstelle 694 (vor Bad H.)		Messstelle 198 (nach Bad H.)		Konzentrationsverhältnis Messst. 198/ Messst. 694 (%)
Beprobungs-Datum	Konzentration (µg/kg TS)	Beprobungs-Datum	Konzentration (µg/kg TS)	
24.11.2009	k.A.	24.11.2009	k.A.	
01.03.2010	41,72	01.03.2010	37,66	90,3
06.05.2010	189,87	20.09.2010	63,20	33,3
04.04.2011	101,92	21.03.2011	43,97	43,1
07.06.2011	102,27	06.06.2011	47,65	46,6
25.08.2011	89,75	30.08.2011	77,90	86,8
MW	105,106		54,076	51,4

Bei den *EPA-PAK* (Tab. 10/2) zeigt sich eine ähnliche Tendenz wie bei *PCB*. Bei der Mehrzahl der Messbefunde ist die Schwebstoffbelastung nach KKA-Ablauf geringer als vorher. Im Mittel erreicht sie nach KKA-Ablauf nur 80 Prozent der Belastung vor KKA-Ablauf. Hier ist gleichermaßen anzunehmen, dass die Hauptbelastungsquellen mit *PAK* oberhalb der Kläranlagen Bad Homburg liegen.

Im Beleb- und Klärschlamm weist die KKA Bad Homburg eine unterdurchschnittliche Belastung auf. Der *PAK*-Gehalt liegt hier unter dem Mittelwert für alle KKA, unter

dem Mittelwert für alle KKA ohne die hoch belastete KKA Gießen und unter dem Mittelwert der insgesamt schwächer belasteten „zusätzlichen“ KKA (vgl. Tab. 05/1).

<b>Tab. 10/2: Summe EPA-PAK im Schwebstoff (Eschbach) vor und nach der KKA Bad Homburg</b>				
<b>Messstelle 694 (vor Bad H.)</b>		<b>Messstelle 198 (nach Bad H.)</b>		<b>Konzentrationsverhältnis Messst. 198/Messst. 694 (%)</b>
<b>Beprobungs- Datum</b>	<b>Konzentration (µg/kg TS)</b>	<b>Beprobungs- Datum</b>	<b>Konzentration (µg/kg TS)</b>	
24.11.2009	14680,11	05.10.2009	5613,82	38,2
01.03.2010	6089,33	01.03.2010	5894,86	96,8
06.05.2010	9544,92	06.05.2010	11491,84	120,4
<i>n.v.</i>		18.08.2010	(7329,75)	
<i>n.v.</i>		20.09.2010	(7460,51)	
04.04.2011	7417,90	21.03.2011	4386,73	59,1
07.06.2011	10415,40	06.06.2011	5450,35	52,3
25.08.2011	11674,22	30.08.2011	14518,53	124,4
MW	9970,31		7892,69	79,2

Bei den *Zinnorganika* ist die Schwebstoffbelastung nach dem Zulauf der KKA Bad Homburg dagegen fast immer größer als an der Messstelle vor dem KKA-Ablauf (Tab. 10/3). Der Mittelwert der Belastung nach Zulauf beträgt hier knapp 150 Prozent der Belastung vor der KKA. Insofern ist anzunehmen, dass der im Ablauf der Kläranlage befindliche Schwebstoff mehr oder weniger stärker belastet ist als der bereits im Vorfluter befindliche, aus vorgelagerten Quellen stammende Schwebstoff.

Hierzu passt der Befund, dass Bad Homburg 2010 von allen KKA im Klärschlamm die höchste Belastung mit Zinnorganika aufweist (Tab. 06/1): Der Belastungswert beträgt für die KKA Bad Homburg 574 µg/kg TS. Der Mittelwert für alle KKA liegt bei 362 µg/kg TS.

<b>Tab. 10/3: Summe Zinnorganika im Schwebstoff (Eschbach) vor und nach der KKA Bad Homburg</b>				
<b>Messstelle 694 (vor Bad H.)</b>		<b>Messstelle 198 (nach Bad H.)</b>		<b>Konzentrationsverhältnis Messst. 198/Messst. 694 (%)</b>
<b>Beprobungs- Datum</b>	<b>Konzentration (µg/kg TS)</b>	<b>Beprobungs- Datum</b>	<b>Konzentration (µg/kg TS)</b>	
24.11.2009	53,9	05.10.2009	120,8	224,2
01.03.2010	29,8	01.03.2010	50,8	170,6
06.05.2010	71,9	06.05.2010	55,4	77,0
04.04.2011	68,5	21.03.2011	139,3	203,4
07.06.2011	114,5	06.06.2011	169,7	148,2
25.08.2011	139,2	30.08.2011	173,5	124,6
MW	79,6		118,2	148,5

### 3. Die Belastung im Hegwaldbach und der potentielle Beitrag der KKA Eppertshausen

In den nachstehenden Tabellen 10/4 bis 10/6 wird die Schwebstoffbelastung an den beiden Messstellen 695 und 236 vor und nach Ablauf der KKA Eppertshausen wiedergegeben.

Bei *PCB* zeigt sich eine starke Erhöhung der Schwebstoffbelastung nach dem Ablauf der KKA Eppertshausen (Tab. 10/4). Dies gilt für alle Messproben. Die Belastung steigt auf 192 bis über 310 Prozent des Ausgangswertes. Der Mittelwert liegt bei 230 Prozent, was mehr als eine Verdoppelung der Belastung bedeutet. Es ist insofern eine deutliche Zusatzbelastung durch die Kläranlage anzunehmen.

Für Eppertshausen liegen keine Daten zur Klärschlammbelastung mit *PCB* vor.

**Tab. 10/4: Summe PCB im Schwebstoff (Hegwaldbach) vor und nach der KKA Eppertshausen**

Messstelle 695 (vor Eppertshausen)		Messstelle 236 (nach Eppertshausen)		Konzentrationsverhältnis Messst. 198/Messst. 694 (%)
Beprobungs-Datum	Konzentration (µg/kg TS)	Beprobungs-Datum	Konzentration (µg/kg TS)	
29.04.2009	k.A.	29.04.2009	k.A.	
24.03.2010	16,55	18.03.2010	35,64	215,3
27.05.2010	31,96	23.06.2010	61,59	192,7
09.02.2011	21,98	09.02.2011	68,69	312,5
11.05.2011	29,00	10.05.2011	65,76	226,8
05.09.2011	39,39	n.v.	n.v.	
MW	24,87		57,92	232,9

n.v. nicht vorhanden (es fand keine Beprobung statt)

**Tab. 10/5: Summe EPA-PAK im Schwebstoff (Hegwaldbach) vor und nach der KKA Eppertshausen**

Messstelle 695 (vor Eppertshausen)		Messstelle 236 (nach Eppertshausen)		Konzentrationsverhältnis Messst. 236/Messst. 695 (%)
Beprobungs-Datum	Konzentration (µg/kg TS)	Beprobungs-Datum	Konzentration (µg/kg TS)	
29.04.2009	1.960,35	20.04.2009	2.035,86	103,9
24.03.2010	2.173,01	18.03.2010	1.479,46	68,1
27.05.2010	1.784,35	23.06.2010	2.104,18	117,9
09.02.2011	1.910,62	09.02.2011	2.297,15	120,2
11.05.2011	1.248,06	10.05.2011	1.967,05	157,6
05.09.2011	3.423,43	05.09.2011	1.631,48	47,7
MW	2.083,30		1.919,20	92,1

Bei den *EPA-PAK* (Tab. 10/5) ist die Schwebstoffbelastung nach Kläranlage dagegen im Schnitt geringfügig niedriger als vor der Kläranlage. Der aus der Kläranlage

im Ablauf freigesetzte Schwebstoff weist also vermutlich eine geringere PAK-Belastung auf als der sich schon im Gewässer vor der Kläranlage befindliche Schwebstoff. Allerdings zeigt sich bei vier der sechs hier zu vergleichenden Messprobenpaare eine höhere PAK-Konzentration im Schwebstoff nach KA-Ablauf. Im Mittel wird dies durch die deutlich niedrigeren Werte bei den beiden anderen Proben mehr als ausgeglichen.

Auch für PAK liegen keine Klärschlammdaten von der KKA Eppertshausen vor.

Bei den *Zinnorganika* ist dagegen wieder ein starker Anstieg der Schwebstoffbelastung nach Kläranlagenablauf zu beobachten. Dies gilt für alle Stichproben. Die Höhe der Schwebstoffbelastung nach KA-Ablauf liegt bei 162 bis 547 Prozent der Schwebstoffbelastung im Gewässer vor Kläranlage. Der Mittelwert beträgt 284 Prozent.

Der Klärschlamm weist in Eppertshausen eine hohe Belastung mit Zinnorganika auf (425 µg/kg TS bei einem Mittelwert aller KKA von 362 µg/kg TS; Tab. 06/1). Es ist insofern anzunehmen, dass die Kläranlage eine deutliche Punktquelle der Belastung mit Zinnorganika für den Hegwaldbach darstellt.

**Tab. 10/6: Summe Zinnorganika im Schwebstoff (Hegwaldbach) vor und nach der KKA Eppertshausen**

Messstelle 695 (vor Eppertshausen)		Messstelle 236 (nach Eppertshausen)		Konzentrationsverhältnis Messst. 236/Messst. 695 (%)
Beprobungs-Datum	Konzentration (µg/kg TS)	Beprobungs-Datum	Konzentration (µg/kg TS)	
29.04.2009	71,5	29.04.2009	366,2	512,1
24.03.2010	48,2	18.03.2010	164,4	340,8
27.05.2010	181,0	29.04.2010	293,0	161,9
09.02.2011	61,0	09.02.2011	333,7	547,0
11.05.2011	118,3	10.05.2011	274,9	232,4
05.09.2011	108,0	05.09.2011	239,0	221,3
MW	98,0		278,5	284,2