
Name der Forschungsstelle(n)

AiF-Vorhaben-Nr. / GAG

Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum : _____

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWA über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

Normalverfahren

Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema :

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

ist beigefügt

liegt bereits vor

wird fristgerecht nachgereicht

Ort, Datum

Unterschrift der/des Projektleiter(s)

Inhaltsverzeichnis

1	Forschungsthema	3
2	Zusammenfassung	3
3	Wissenschaftliche Problemstellung	8
3.1	Ausgangssituation	8
3.2	Stand der Technik und Forschung	9
3.2.1	<i>Bestimmung der Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration – Analyseverfahren</i>	9
3.2.2	<i>Biogene Kohlenwasserstoffe</i>	11
3.2.3	<i>Mineralölkohlenwasserstoffe</i>	11
4	Forschungsziel	12
5	Methodenentwicklung (IUTA/K-UTEK)	12
5.1	Bestimmung der Leitparameter (IUTA).....	12
5.1.1	<i>Entwicklung eines Verfahrens zur Differenzierung zwischen biogenen und mineralölkohlenwasserstoffen mittels IR- Spektroskopie</i>	13
5.1.2	<i>Entwicklung eines Verfahrens zur Differenzierung zwischen biogenen und mineralölkohlenwasserstoffen mittels GC- FID</i>	20
5.2	Optimierung der Methoden (IUTA/K-UTEK)	26
5.2.1	<i>K-UTEK-Methode, Superkritische-Fluid-Extraktion (SFE)</i>	28
5.2.2	<i>IUTA-Methode</i>	32
5.2.3	<i>Kalibration</i>	36
6	Ergebnisse (K-UTEK/IUTA)	37
6.1	Klärschlammproben (K-UTEK/IUTA).....	38
6.1.1	<i>Validierung der Methoden (K-UTEK/IUTA)</i>	38
6.1.2	<i>Zusätzliche Klärschlammproben (K-UTEK/IUTA)</i>	40
6.2	Kompostproben (K-UTEK)	41
7	Anhang	44
7.1	Ergebnistabellen.....	44
7.1.1	<i>Klärschlammproben - Validierung der Methoden (IUTA/K-UTEK)</i>	44
7.1.2	<i>Zusätzliche Klärschlammproben (IUTA/K-UTEK)</i>	45
7.1.3	<i>Kompostproben (K-UTEK)</i>	46
7.2	Methodenbeschreibung.....	47
7.2.1	<i>K-UTEK-Methode</i>	47
7.2.2	<i>IUTA-Methode</i>	48
8	Literatur	49

1 Forschungsthema

Untersuchungen zur Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Klärschlamm und Kompost

2 Zusammenfassung

Eine landwirtschaftliche bzw. landschaftsbauliche Verwertung von Klärschlämmen und Kompost ist immer dann in Frage gestellt, wenn als Grenzwert ein Höchstwert für die Kohlenwasserstoffkonzentration beachtet werden muss. So gelten regional abhängig Grenzwerte im Bereich von 100 bis 500 mg/kg. Die nach den derzeitigen vorgegebenen Analysemethoden erfassbare Kohlenwasserstoffbelastung in Klärschlämmen liegt jedoch häufig bei 5.000 mg/kg und mehr, so dass eine stoffliche Verwertung, z. B. im Landschaftsbau, im Prinzip ausscheidet.

Diese Kohlenwasserstoffbelastung von Klärschlämmen setzt sich allerdings aus Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) **und** biogenen Kohlenwasserstoffen zusammen. Neben den aus technisch genutzten Mineralölen stammenden Kohlenwasserstoffen können in der belebten Natur eine Vielzahl von sehr ähnlichen Verbindungen und Gemischen in vergleichbarer aber auch höherer Konzentration auftreten, die biogenen Ursprungs sind. Die MKW sind im Vergleich zu den biogenen Kohlenwasserstoffen als Schadstoffe einzustufen.

Es ist erstrebenswert, bei der Bestimmung des Summenparameters Kohlenwasserstoffe die extrahierbaren Komponenten in MKW und biogene Kohlenwasserstoffe unterscheiden zu können, um so genaue Aussagen bezüglich der Toxizität der analytisch quali- und quantifizierbaren Komponenten liefern zu können. Eine Einordnung des Klärschlammes zur Verwertung könnte sich dann ausschließlich auf den MKW-Gehalt statt wie bisher auf den Gesamtkohlenwasserstoffgehalt beziehen.

Ziel des Vorhabens war die Erarbeitung einer Analysemethode zur quantitativen Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) in Klärschlamm und Kompost unter Verwendung neuer Leitparameter (Marker) zur Unterscheidung der MKW von einer die bisherige Analytik störenden Matrix aus biogenen Kohlenwasserstoffen. Der Bericht beschreibt den gefundenen Lösungsweg.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden verschiedene Leitparameter mittels Infrarotspektrometrie und Gaschromatographie bestimmt, mit deren Hilfe der Anteil der Mineralölkontamination am Gesamtkohlenwasserstoffgehalt von Klärschlämmen und Kompost ermittelt werden kann.

Die **Infrarotspektrometrie (IR-Spektrometrie)** bietet die Möglichkeit, den Grad der Mineralölkontamination über das Verhältnis der Absorptionen der CH_3 - und CH_2 -Schwingungen im IR-Spektrum zu bestimmen. Ein entscheidendes Kriterium zur Abschätzung der Mineralölbelastung ist der Verzweigungsgrad der Kohlenwasserstoffe in den Proben. Ein hoher Anteil an CH_2 -Schwingungen im IR-Spektrum ist charakteristisch für lange n-Alkanketten, die wiederum Kennzeichen für biogene Substanzen sind. Bei Mineralölen dagegen überwiegt der CH_3 -Anteil, da die Alkanfraktion von Mineralölen stark verzweigt ist und die Aromatenfraktion einen hohen Substitutionsgrad aufweist. Das Ausmaß der Mineralölkontamination kann somit über den **Verzweigungsgrad der Kohlenwasserstoffe** in den Proben bestimmt werden. Ein hoher Quotient der Absorptionen der CH_3 - und CH_2 -Schwingungen deutet auf eine starke Mineralölbelastung, während ein geringes Verhältnis Kennzeichen für einen hohen Anteil an biogenen Kohlenwasserstoffen ist. Im Bereich der Deformationsschwingungen der IR-Spektren können charakteristische Quotienten für eindeutig MKW bis biogen bestimmt werden. Über diese Quotienten ist eine Berechnung der Mineralölkontamination jeder beliebigen Probe möglich.

Zur Bestätigung der Ergebnisse aus der IR-Methode wurde ein weiteres Verfahren mittels **Gaschromatographie** entwickelt, das ebenfalls eine Unterscheidung zwischen biogenen und Mineralölkohlenwasserstoffen zulässt. Die Gaschromatographie bietet außerdem die Möglichkeit, neben der Bestätigung der Werte der IR-Spektroskopie, differenzierte Aussagen über die Art der Mineralölkontamination (wie z. B. über Siedebereich oder chemische Zusammensetzung) zu ermitteln.

Zur Bestimmung des Grades der Mineralölkontamination mittels Gaschromatographie wurden der Verzweigungsgrad der Alkane (kurz- und langkettig; iso- und cyclo-Alkane im Vergleich zu n-Alkanen), die Alternierung (Verhältnis der geraden zu den ungeraden n-Alkanen) und der Anteil von Phytan als Mineralöl-Marker am Gesamtkohlenwasserstoffgehalt ($n\text{-C}_{12}$ bis $n\text{-C}_{33}$) als Kriterien untersucht.

Das auffälligste Merkmal aller Chromatogramme der biogenen Proben war die Dominanz der ungeraden n-Alkane im Bereich zwischen $n\text{-C}_{28}$ und $n\text{-C}_{31}$. Diese Alternierung ist bei den Mineralölen nicht zu erkennen. Die geraden und ungeraden n-Alkane liegen in gleichen Mengenverhältnissen vor.

Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die **Mineralölkontamination über das Verhältnis C (gerade)/C (ungerade)** zu bestimmen. Da die Alternierung im Bereich von $n\text{-C}_{28}$ bis $n\text{-C}_{31}$ am stärksten ausgeprägt ist, wurde das Verhältnis C (gerade)/C (ungerade) der n-Alkane von $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$ bis $\text{C}_{31}\text{H}_{64}$ gebildet. Bei biogenen Proben wurde aufgrund der Dominanz der ungeraden n-Alkane ein sehr geringer Quotient C (gerade)/C (ungerade) ermittelt. Ein Verhältnis ≥ 1 ist Kennzeichen für eine starke

Mineralölkontamination, da die geraden und ungeraden n-Alkane in etwa gleichen Mengen vorhanden sind.

Aufgrund der Entwicklungen im Bereich der genormten Kohlenwasserstoffanalytik, die IR-Spektrometrie (DIN 38409 H18, LAGA KW 85) wird in absehbarer Zeit durch die GC-Methoden (DIN 38409 H 53, ISO TC 190/3/6) ersetzt, wurde aus den beiden entwickelten Verfahren zur Bestimmung des Anteils an MKW für die Optimierung und Validierung die gaschromatographische Methode ausgewählt, weil diese im Gegensatz zur IR-Spektroskopie eine noch detailliertere Betrachtung der verschiedenen Merkmale der Proben erlaubt. Diese Methode wurde auf die Gegebenheiten beider Forschungsstellen angepasst und optimiert.

Beide Forschungsstellen verfügen nach Abschluss des Forschungsvorhabens über voneinander unabhängige Methoden, die sich bzgl. der Extraktion und des clean-up unterscheiden. Die Bestimmung des MKW-Anteils erfolgt bei beiden Methoden aus der Alternierung der geraden und ungeraden n-Alkane im Bereich von C₂₈ bis C₃₁ der jeweiligen Chromatogramme. Die Methoden werden mit K-UTEC- bzw. IUTA-Methode bezeichnet und sind im Kapitel 5 und im Anhang in Form einer kurzen Arbeitsanweisung dargestellt. Gravierender Unterschied zwischen beiden Methoden ist der Einsatz der SFE (Superkritische Fluid Extraktion) bei der K-UTEC-Methode. Dadurch ist diese Methode wesentlich schneller als die IUTA-Methode, bedingt aber den Einsatz der SFE, die nicht in jedem kommerziell tätigen Labor vorhanden ist. Die Anschaffungskosten der SFE liegen bei ca. 100.000,- DM.

Die IUTA-Methode bedient sich der Soxhletextraktion und clean-up-Schritten, wie sie in jedem Labor vorhanden und bekannt sein sollten. Zusätzliche Investitionen sind nicht notwendig.

Mit Hilfe beider Analysenmethoden (**K-UTEC- und IUTA-Methode**) kann der prozentuale Anteil der Mineralölkontamination von Proben, hier Klärschlämme und Kompost, ermittelt werden. Bei bekanntem Gesamtkohlenwasserstoffgehalt ist dann die Berechnung des MKW-Gehaltes [mg/kg] möglich.

Diese Vorgehensweise wurde von beiden Forschungsstellen auf verschiedene Klärschlamm- und Kompostproben angewandt.

Die Ergebnisse der parallel untersuchten Klärschlammproben passen sehr gut zusammen, so dass der **Einsatz beider Methoden zulässig ist und zu vergleichbaren Ergebnissen** führt. Die Auswahl und der Einsatz der jeweiligen Methode hängt von der vorhandenen Laborausstattung ab (SFE oder Soxhletextraktion).

Die MKW-Anteile der untersuchten Proben schwanken zwischen ca. 10 und 60% bei den Klärschlämmen und zwischen ca. 2 und 60% bei den Kompostproben, in Abhängigkeit von der Herkunft und Zusammensetzung der Proben.

Die MKW-Gehalte der Klärschlämme, berechnet aus den MKW-Anteilen und den Gesamtkohlenwasserstoffgehalten gemäß LAGA, liegen im Bereich von 30 bis 4800 mg/kg, d. h. nur ein Teil der untersuchten Klärschlammproben unterschreitet den o. a. MKW-Grenzwert von 500 mg/kg und kann damit für landwirtschaftliche und landschaftsbauliche Maßnahmen eingesetzt werden. Bei den Kompostproben ist bei allen außer einer Probe der MKW-Gehalt kleiner als 500 mg/kg, so dass das untersuchte Material in der Landwirtschaft bzw. beim Landschaftsbau eingesetzt werden kann.

Problematisch ist der MKW-Gehalt der untersuchten Klärschlämme und Kompostproben dann, wenn zur Berechnung neben dem MKW-Anteil der Gesamtkohlenwasserstoffgehalt gemäß ISO/TC 190/3/6 (Tabellen im Anhang) herangezogen wird. Zur Bewertung dieses MKW-Gehaltes existiert bisher noch kein Grenzwert (der Grenzwert 500 mg/kg basiert auf der Untersuchungsmethode der LAGA). Grenzwerte, die auf dem Einsatz der ISO/TC 190/3/6 als Analysenmethode basieren, sind zur Zeit noch nicht verfügbar.

Die Ergebnisse dieses Forschungsvorhabens sollen auch Vertretern der zuständigen Behörden im Rahmen eines Fachgespräches zur Verfügung gestellt werden, um die Notwendigkeit einer Überarbeitung der Grenzwerte zu initiieren.

Neben der Bestimmung des MKW-Anteils und damit des MKW-Gehalts in den verschiedenen Proben ist auch die Mobilität und damit die Pflanzenverfügbarkeit von Kohlenwasserstoffen, insbesondere bei landwirtschaftlicher Nutzung, von besonderem Interesse. Im Gegensatz zu Mineralölprodukten wie Heizöl oder Benzin, bei denen der überwiegende Anteil der Einzelsubstanzen als Wasserschadstoff anzusehen ist, können biogene Kohlenwasserstoffe in der Mehrzahl nicht den Wasserschadstoffen zugeordnet werden. Kennzeichnend für biogene Strukturen sind, wie bereits beschrieben, vor allem geradkettige (n)-Paraffine mit einer C-Verteilung von etwa C₂₀ bis C₃₃ und einer auffallenden Dominanz ungerader n-Alkane (Alternierung).

Die Mobilität der Kohlenwasserstoffe kann durch die Untersuchung von Eluaten abgeschätzt werden. In ersten Versuchen wurden bei 4 Proben (3 Klärschlämme, ein Kompost) die Eluate (hergestellt gemäß DIN 38414 S4) auf ihren Gesamtkohlenwasserstoffgehalt untersucht. Die Werte (ermittelt gemäß DIN 38409 H18-IR-Spektrometrie) liegen zwischen 0,1 und 0,4 mg/l. Damit überschreiten die Werte den Grenzwert gemäß Trinkwasserverordnung (0,01 mg/l), liegen aber im Bereich der Geringfügigkeitsschwelle im Rahmen einer Risikobewertung für Grundwasserverunreinigungen (0,1 mg/l)¹. Eine genaue Bewertung der Daten gehört aber neben

einer systematischen Untersuchungsreihe zur Mobilität und Pflanzenverfügbarkeit der Kohlenwasserstoffe in ein Anschlussvorhaben.

Mit den vorgestellten Untersuchungen und den erzielten Ergebnissen ist die Aufgabenstellung des Vorhabens erfüllt. Die wirksame Umsetzung in die Praxis setzt voraus, dass die zuständigen Behörden die erzielten neuen Ergebnisse und Erkenntnisse übernehmen. Beide Forschungsstellen werden diesbezüglich Fachgespräche mit den zuständigen Behörden anstreben.

Die beiden entwickelten Analysenmethoden sollen auf weitere Bereiche ausgedehnt werden. Sehr interessant ist dabei der Ansatz, die Wirksamkeit und Effektivität einer Bodenreinigung schon während der Sanierung zu begleiten und zu überprüfen. Zu diesem Aspekt ist ein Anschlussvorhaben in Vorbereitung.

3 Wissenschaftliche Problemstellung

3.1 Ausgangssituation

Klärschlamm gehört zu den Abfallströmen, deren Vermeidung als überwiegend organische Biomasse, die aus der biologischen Abwasserbehandlung resultiert, stark begrenzt ist. Im Jahr 2000 wird ein Anstieg des Klärschlammaufkommens auf ca. 4 Mio. t/a für das gesamte Bundesgebiet erwartet. Diese Menge Klärschlamm muß entsprechend ökologischer und ökonomischer Strategien entsorgt werden. Dazu bieten sich verschiedene Wege der Verwertung (stofflich bzw. thermisch) sowie die Beseitigung an. Vor allem die stoffliche Verwertung von Klärschlämmen, d.h. die Verwertung im Bereich der Landwirtschaft, ist ökonomisch besonders günstig. Die ökologische Frage dieser stofflichen Verwertung wird durch die Klärschlammverordnung (AbfKlärV) geregelt. Unter Einhaltung der in der AbfKlärV vorgegebenen Grenzwerte für Schwermetalle, Nährstoffparameter und verschiedene organische Schadstoffe dürfen Schlämme landwirtschaftlich und insbesondere beim Landschaftsbau genutzt werden.

Eine landwirtschaftliche bzw. landschaftsbauliche Verwertung ist allerdings dann in Frage gestellt, wenn als weiterer Grenzwert ein Höchstwert für die Kohlenwasserstoffkonzentration beachtet werden muß. So gilt z. B. für die Verwertung von mineralischen Reststoffen und Abfällen ein Grenzwert für die Kohlenwasserstoffkonzentration von 500 mg/kg (LAGA-Zuordnung Z 1.2)², für Bodenmaterial und anderes Material zur Abdeckung und Rekultivierung von Kalihalden ebenfalls 500 mg/kg nach der Thüringer Liste) Kali-Haldenrichtlinie³ und nach der Hessischen Liste⁴ von 100 mg/kg für Nutz- und Kulturböden.

Die nach den derzeit vorgegebenen Analysenmethoden erfassbare Kohlenwasserstoffbelastung in Klärschlämmen liegt jedoch häufig bei 5.000 mg/kg und mehr, so daß eine stoffliche Verwertung, z. B. im Landschaftsbau, im Prinzip ausscheidet.

Diese Kohlenwasserstoffbelastung von Klärschlämmen setzt sich allerdings aus Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) **und** biogenen Kohlenwasserstoffen zusammen. Die anthropogene Herkunft von MKW erklärt sich aus der allgegenwärtigen Anwendung von Mineralölprodukten, wie Benzin, Heizöl, Dieselkraftstoff, Schmieröl und anderen Erzeugnissen der Mineralölindustrie, durch den Menschen. Der Eintrag dieser Produkte erfolgt beim Klärschlamm hauptsächlich über das zu reinigende Abwasser, beim Kompost über verunreinigte Mischungsbestandteile.

Neben den aus technisch genutzten Mineralölen stammenden Kohlenwasserstoffen können in der belebten Natur eine Vielzahl von sehr ähnlichen Verbindungen und Gemischen in vergleichbarer aber auch höherer Konzentration auftreten, die biogenen Ursprungs sind. Unter biogener Herkunft können nach Erdmann⁵ alle Kohlenwasserstoffe zusammengefasst werden, die durch rezente Biosynthese oder durch

Verbrennungsprozesse entstanden sind und fossile Kohlenwasserstoffe darstellen. Während die MKW aus geogenen und anthropogenen Quellen, insbesondere wegen ihres Gehaltes an alkylsubstituierten Aromaten und unsubstituierten polycyclischen Kohlenwasserstoffen als Schadstoffe anzusehen sind, sind die Kohlenwasserstoffe aus rezenter Biosynthese aufgrund ihrer Struktur oft in die Verbindungsklasse der Terpene und Isoprenoide sowie ihrer Vorprodukte einzuordnen. Es ergibt sich ein grundsätzlich anderes Bild der Einordnung dieser Verbindungen bezüglich ihrer Toxikologie. Die Kohlenwasserstoffe mikrobiellen Ursprungs sind systemimmanente Bestandteile der Mikroorganismen, die im Falle des Klärschlammes die Reinigung des Abwassers und im Falle der Kompostierung die Umsetzung der Abfälle zu Humus vorgenommen haben. Weiterhin gibt es Terpene, die u. a. auch von internationalen Gremien als Lebensmittelzusatzstoffe⁶ zugelassen sind, was die niedrige Toxizität dieser Verbindungsklasse verdeutlicht.

Aufgrund dieser Zusammenhänge ist es erstrebenswert, bei der Bestimmung des Summenparameters Kohlenwasserstoffe die extrahierbaren Komponenten in MKW und biogene Kohlenwasserstoffe unterscheiden zu können, um so genaue Aussagen bezüglich der Toxizität der analytisch quali- und quantifizierbaren Komponenten liefern zu können. Eine Einordnung des Klärschlammes zur Verwertung sollte sich dann ausschließlich auf den MKW-Gehalt statt wie bisher auf den Gesamtkohlenwasserstoffgehalt beziehen.

Mit den derzeit für die KW-Analytik validierten Methoden ist eine Differenzierung des Parameters Kohlenwasserstoffe in MKW und biogene KW nicht möglich, so daß im Rahmen dieses Forschungsvorhabens verschiedene Methoden entwickelt, validiert und für die Eignung im Routinebetrieb getestet werden sollen.

3.2 Stand der Technik und Forschung

3.2.1 *Bestimmung der Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration – Analyseverfahren*

Die quantitative Bestimmung von Ölen und Fetten, darunter der Mineralölkohlenwasserstoffe kann ohne Differenzierung nach der DIN 38409 H17⁷ als gesamter lipophiler Extrakt durchgeführt werden. Dazu werden die zu untersuchenden Proben mit Freon 113 (1,1,2-Trichlortrifluorethan) als Lösemittel extrahiert, das Lösemittel eingedampft und der verbleibende Anteil gravimetrisch bewertet. Diese Methode gestattet nur eine summarische Erfassung aller mit Freon 113 extrahierbaren Stoffe, wie Öle, Fette, Emulgatoren, Wachse, aber auch elementarer Schwefel. Die DIN 38409 H56⁸ unterscheidet sich u. a. bzgl. des anzuwendenden Lösemittels (Petroleumbenzin) von der DIN 38409 H17. Auch bei der Anwendung dieses Verfahrens können schwerflüchtige, lipophile Stoffe nur summarisch erfasst werden.

In fast allen Fällen wird aber eine präzisierte Aussage zum unpolaren Anteil, den Kohlenwasserstoffen im lipophilen Gesamtextrakt, benötigt, die im Fall von gering belasteten und belasteten Flüssigkeiten nach DIN 38409 H18⁹ erhalten werden kann. Für die Analyse von Kohlenwasserstoffen in mit Mineralöl verunreinigten Abfällen, wie Ölabscheiderinhalte, Abfallemlusionen, Destillationsrückstände aber auch ölkontaminierte Böden, Klärschlamm und Kompost kann die Vorschrift der LAGA KW/85¹⁰ benutzt werden, die die DIN 38409 H18 um an Feststoffe angepasste Extraktions- und Reinigungsschritte erweitert. Bei diesen Analysemethoden werden die Proben auch mit Freon 113 extrahiert, zur Abtrennung von störenden Begleitstoffen über Aluminiumoxid gereinigt und anschließend im Infrarotspektrometer vermessen. Dabei werden die Extinktionen des Wellenlängenbereichs von 3100 bis 2800 cm^{-1} , die charakteristisch für die CH_2 - und CH_3 -Valenzschwingungen sind, erfaßt. Aromatische Kohlenwasserstoffe werden aufgrund der geringeren Extinktionskoeffizienten der CH -Valenzschwingung sowie der Unterbewertung quarternärer C-Atome und aromatischer Ringe unempfindlicher angezeigt und nach der DIN 38409 H18 nur optional berechnet. Darüber hinaus werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe fast quantitativ bei der Reinigung der Extrakte aus der Freon 113-Extraktion am Aluminiumoxid zurückgehalten¹¹.

Die DIN 38409 H18 bzw. die LAGA KW/85 haben sich zwar als Screeningmethoden in der Routineanalytik etabliert, erlauben aber nur die Ermittlung der Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration. Eine Differenzierung in MKW und biogene Komponenten ist bei einer Bewertung der für alle Kohlenwasserstoffe typischen CH_2 - und CH_3 -Valenzschwingungen nicht möglich. Außerdem wird eine wesentliche Schadstoffgruppe, die aromatischen Kohlenwasserstoffstrukturen, nahezu vernachlässigt.

Problematisch ist auch der Einsatz eines Fluorchlorkohlenwasserstoffs (Freon 113) als Extraktionsmittel, da Freon 113, das in die Atmosphäre gelangt, sowohl die Ozonschicht angreift (katalytischer Abbau) als auch zur Gruppe der Treibhausgase gehört.

Aus diesem Grund wurden gaschromatographische Methoden (GC) zur Bestimmung einer Kohlenwasserstoffbelastung entwickelt, bei denen bewußt auf die Extraktion mit Freon 113 verzichtet wird¹². Das Freon 113 wird durch Cyclohexan, n-Heptan bzw. n-Heptan/Aceton als Extraktionsmittel ersetzt. Die so erhaltenen Extrakte werden vor der GC-Analyse über Florisil von Störkomponenten befreit. Die quantitative Bestimmung der Kohlenwasserstoffe erfolgt über die integrierte Fläche der Chromatogramme im Bereich von C_9 – C_{40} (bzw. C_{10} oder C_{39}). Die verschiedenen Stoffgruppen (Mineralöl oder Diesel) leisten einen deutlich unterschiedlichen Beitrag zur Gesamtfläche der Chromatogramme, deren Einfluß durch eine Kalibration ausgeglichen wird. Vorteil dieser Methode gegenüber der Infrarotspektrometrie ist

eindeutig der Ersatz des ozonzerstörenden Extraktionsmittels Freon. Die quantitative Erfassung der Kohlenwasserstoffe über die Integration der Gesamtfläche der Chromatogramme erlaubt aber auch nur die Bestimmung der Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration.

3.2.2 *Biogene Kohlenwasserstoffe*

Es ist in der Literatur unbestritten, daß Pflanzen Kohlenwasserstoffe produzieren. Bei Gras wurde z. B. die Bildung von vor allem geradkettigen n-Paraffinen mit 20 bis ca. 33 Kohlenstoffatomen beobachtet¹⁰. Im Gegensatz zu typischen Mineralölen überwiegen hier die ungeradzahigen Paraffine. Die Bildung von Kohlenwasserstoffen ist nicht nur für Grünpflanzen charakteristisch, sondern tritt auch beim Phytoplankton in Gewässern aber auch im Rahmen von biochemischen Prozessen in Faulschlämmen auf. Die Verteilung der biogenen Kohlenwasserstoffe ist in aquatischen Systemen, aber auch in Schlämmen und Sedimenten eine andere als in Grünpflanzen. Sie hängt von bestimmten Produktionsphasen, Lichtverhältnissen (im Wasser) und vielen anderen Parametern ab, ist daher auch nicht einheitlich. Dennoch können bestimmte Strukturen als typisch für die biogene Produktion von Kohlenwasserstoffen bezeichnet werden. Dazu gehören Verbindungen wie Pristan, Squalan und verschiedene hopanoide Strukturen.

Diese und andere Verbindungen gehen bei den jetzt üblichen Analysemethoden in das Ergebnis einer Gesamtkohlenwasserstoffbestimmung ein. Ihre Polarität unterscheidet sich kaum von der langkettiger Mineralölkohlenwasserstoffe, so daß eine Abtrennung durch die Adsorption an Aluminiumoxid bzw. Florisil, wie sie für die Entfernung von Störstoffen vor der Anwendung des analytischen Verfahrens üblich ist, nicht möglich ist.

3.2.3 *Mineralölkohlenwasserstoffe*

Für die Unterscheidung von biogenen und Mineralölkohlenwasserstoffen scheint dagegen auch die Charakterisierung der Mineralöle anhand von Markern oder Leitsubstanzen erfolgversprechend. Neben den biogenen Kohlenwasserstoffen, wie zuvor beschrieben, sind die Siedelage und das Auftreten homologer Reihen von alkylierten Aromaten sowie das Vorkommen organisch gebundener Spurenelemente, wie Vanadium, für Mineralöle besonders typisch^{13, 14}. Außerdem enthalten Mineralöle bestimmte Zusätze als Qualitätsverbesserer, wie Additive, Zündverbesserer, Fließverbesserer, Farbstoffe, Schmierfähigkeits- und Stockpunktverbesserer, Oxidationsinhibitoren, Entschäumer, Korrosionsinhibitoren und je nach Verwendungszweck auch noch weitere Stoffe. Da diese im Einzelfall im Laufe der Zeit durch

andere, bessere ersetzt wurden, sind unter Umständen sogar Herkunftsnachweise oder Altersdatierungen möglich.

4 Forschungsziel

Ziel des Vorhabens war die Erarbeitung einer Analysenmethode zur quantitativen Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) in Klärschlamm und Kompost unter Verwendung neuer Leitparameter (Marker) zur Unterscheidung der MKW von einer die bisherige Analytik störenden Matrix aus biogenen Kohlenwasserstoffen. Der zur Entsorgung von Klärschlämmen und auch Kompost zu bestimmende Parameter Kohlenwasserstoffe könnte damit in den toxisch relevanten Anteil MKW und den toxikologisch unbedenklichen Anteil, biogene Kohlenwasserstoffe, aufgetrennt werden.

Dazu sollten Varianten der Extraktion und Reinigung der Extrakte sowie der chromatographischen und spektrometrischen Endbestimmung durch GC/MS, HPLC, FTIR-, UV- und Fluoreszenzspektrometrie erprobt werden.

5 Methodenentwicklung (IUTA/K-UTEC)

Vor Beginn der Arbeiten wurden von beiden Forschungspartnern Klärschlamm- und Kompostproben ausgewählt, gefrier- bzw. luftgetrocknet, homogenisiert und zwischen beiden Forschungsstellen aufgeteilt.

Des weiteren wurden Proben mit ausschließlich biogenen Kohlenwasserstoffen bzw. MKW ausgewählt. Als rein biogen wurden Torf, Blumenerde, Gartenboden, Grünpflanzen und Rindenmulch definiert. Proben mit ausschließlich MKW sind Diesel, Heizöl und verschiedene Mineralöle.

5.1 Bestimmung der Leitparameter (IUTA)

Dieser Teil des Forschungsvorhabens wurde u. a. im Rahmen einer Diplomarbeit¹⁵ am IUTA bearbeitet. Im folgenden werden einzelne Abschnitte, Abbildungen und Tabellen aus dieser Diplomarbeit dargestellt.

Als Ausgangspunkt für die Bestimmung der Leitparameter wurde der Gesamtkohlenwasserstoffgehalt von vier ausgewählten Klärschlammproben, einer mineralölkontaminierten Bodenprobe und einigen Proben rein biogener Natur gemäß LAGA KW/85 ermittelt.

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Bestimmungen des Kohlenwasserstoffgehaltes der untersuchten Proben nach LAGA KW/85.

Tabelle 1: Gesamtkohlenwasserstoffgehalte der Klärschlamm-, Boden- und biogenen Proben

Probe	Kohlenwasserstoffe [mg/kg]
Klärschlamm 1	14300
Klärschlamm 2	7900
Klärschlamm 3	11350
Klärschlamm 4	6550
Boden	7300
Torf	950
Blumenerde	455
Gartenerde	155
Rindenmulch	735

Die Kohlenwasserstoffgehalte fast aller Proben (incl. einiger Proben, die eindeutig nicht mineralölkontaminiert sind) übersteigen den Grenzwert von 500 mg/kg. Die Verwertung dieser Proben z. B. im Landschaftsbau wäre, unter Berücksichtigung der Technischen Regeln der LAGA, nicht erlaubt.

Bei den Messwerten der Klärschlamm- und Bodenproben bleibt ungeklärt, wie groß der Anteil der Mineralölkontamination am Gesamtkohlenwasserstoffgehalt ist.

Diese Ergebnisse bestätigen die Notwendigkeit, ein Verfahren zu entwickeln, das die Möglichkeit bietet, den durch Mineralölkontamination hervorgerufenen Anteil an Kohlenwasserstoffen sowie den biogenen Grundgehalt an Kohlenwasserstoffen der Proben separat zu charakterisieren.

5.1.1 *Entwicklung eines Verfahrens zur Differenzierung zwischen biogenen und mineralöartigen Kohlenwasserstoffen mittels IR- Spektroskopie*

Die IR-Spektroskopie bietet die Möglichkeit, den Grad der Mineralölkontamination über das Verhältnis der Absorptionen der CH₃- und CH₂-Schwingungen im IR-Spektrum zu bestimmen. Entscheidendes Kriterium zur Abschätzung der Mineralölbilastung ist der Verzweigungsgrad der Kohlenwasserstoffe in den Proben. Ein hoher Anteil an CH₂-Schwingungen ist charakteristisch für lange n-Alkanketten, die wiederum Kennzeichen für biogene Substanzen sind. Bei Mineralölen dagegen überwiegt der CH₃-Anteil, da die Alkanfraktion von Mineralölen stark verzweigt ist

und die Aromatenfraktion einen hohen Substitutionsgrad aufweist. Das Ausmaß der Mineralölkontamination kann somit über den Verzweigungsgrad der Kohlenwasserstoffe in den Proben bestimmt werden. Ein hoher Quotient der Absorptionen der CH_3 - und CH_2 -Schwingungen deutet auf eine starke Mineralölbelastung, während ein geringes Verhältnis Kennzeichen für einen hohen Anteil an biogenen Kohlenwasserstoffen ist.

In der Kohlenwasserstoffanalytik sind sowohl die Valenzschwingungen als auch die Deformationsschwingungen der C-H-Bindungen von Bedeutung.

In der Abbildung 1 sind die verschiedenen Schwingungsbereiche der C-H-Bindungen dargestellt.

Im Bereich von $3100\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ liegen die Valenzschwingungen der Kohlenwasserstoffe, die mit der insgesamt größten Intensität angeregt werden und daher auch zur quantitativen Kohlenwasserstoff-Bestimmung dienen (vgl. DIN 38409 H 18 und LAGA KW 85).

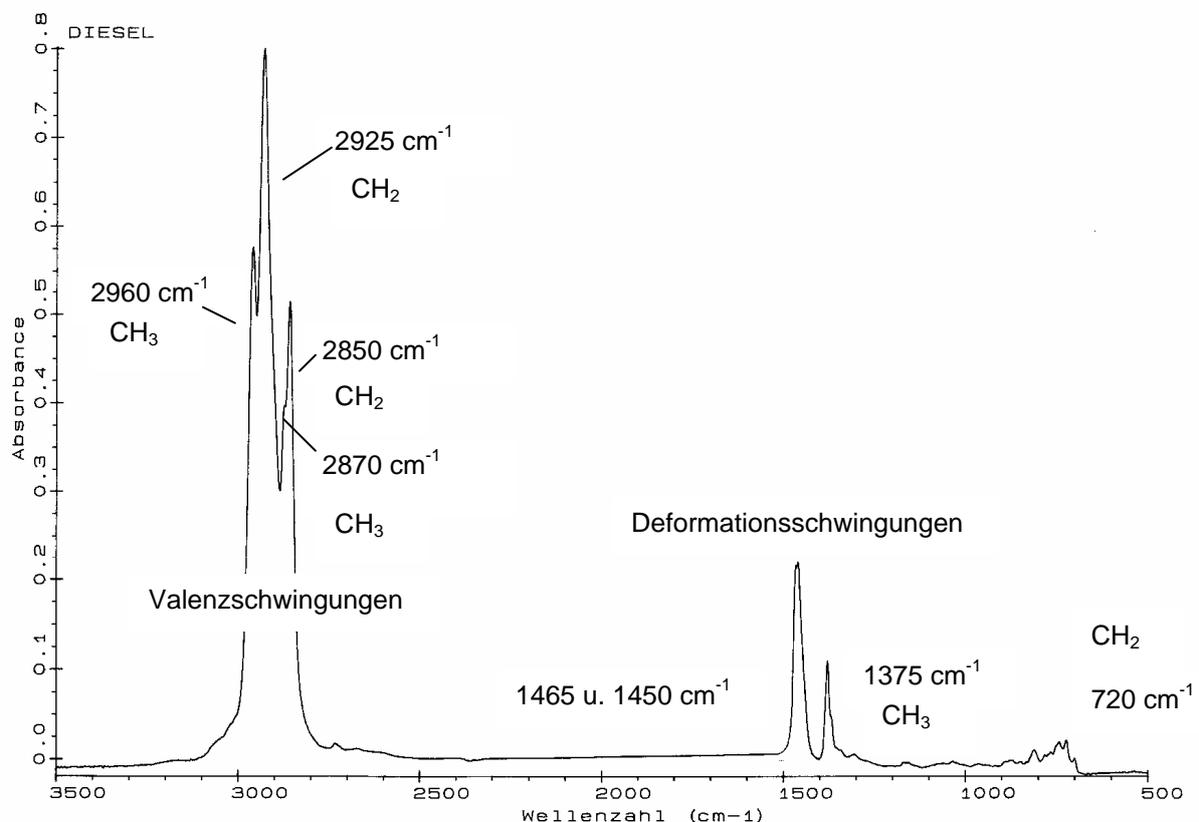


Abbildung 1: IR-Übersichtsspektrum im Bereich $3500\text{--}500\text{ cm}^{-1}$

Die Bereiche von $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ und $600\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ (Deformationsschwingungen) sind für die quantitative Bestimmung nicht von Bedeutung, in der Mineralölanalytik

aber von diagnostischer Wichtigkeit zur Identifizierung bzw. Charakterisierung von Mineralölen.

Zur Überprüfung der Abhängigkeit des Verhältnisses der Absorptionen der CH_3 - und CH_2 -Schwingungen von der Mineralölkontamination wurden mehrere Vertreter der beiden Extrema, biogen (Torf, Blumenerde, Gartenboden, Grünpflanzen) und mineralölartig (Dieselkraftstoff, Heizöl, 2-Takt-Motoröl), untersucht und die Absorptionen der CH_3 - und CH_2 -Schwingungsbanden sowohl der Valenzschwingungen als auch der Deformationsschwingungen miteinander verglichen.

Mineralöle waren direkt zur Messung einsetzbar. Alle anderen Feststoffproben mussten vorher mit n-Hexan im Soxhlet extrahiert werden. Für die Messungen wurden KBr-Preßlinge eingesetzt. Die Mineralöle sowie die aufkonzentrierten Extrakte wurden auf die Preßlinge gestrichen und erst nach dem vollständigen Abdampfen des Lösemittels vermessen.

Die folgenden Abbildungen zeigen Spektren je eines typischen Vertreters der Mineralölprodukte und der biogenen Proben (Diesel und Torf).

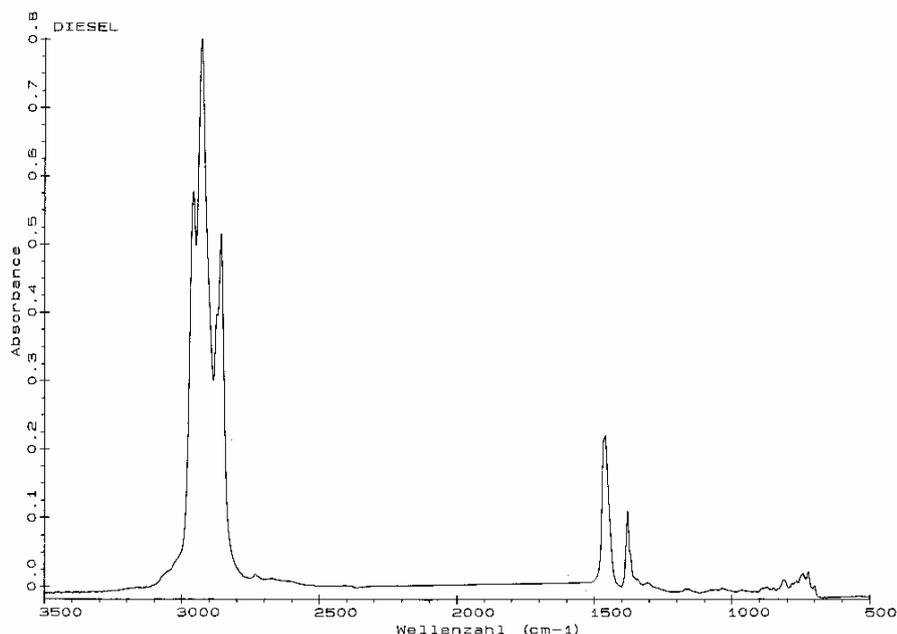


Abbildung 2: IR- Übersichtsspektrum von Dieselkraftstoff im Bereich 3500-500 cm^{-1}

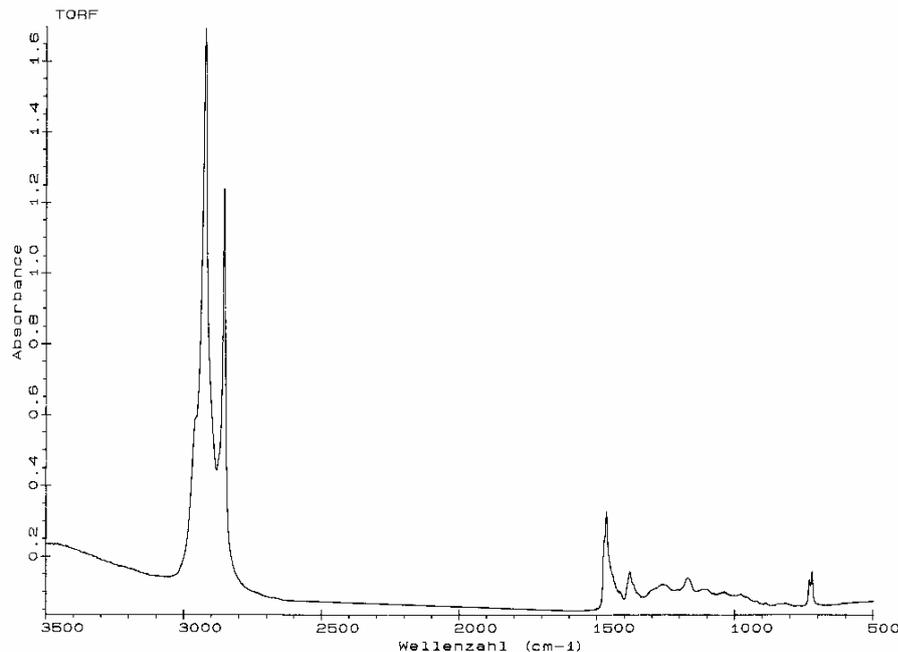


Abbildung 3: IR- Übersichtsspektrum von Torf im Bereich 3500-500 cm^{-1}

Valenzschwingungen

Bei Dieselkraftstoff sind die CH_3 -Banden relativ stark ausgeprägt, eine Differenzierung zwischen den einzelnen Schwingungen und damit eine Verhältnisbildung der Absorptionen der CH_3 - zu den CH_2 -Schwingungen wäre möglich. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Verhältnis der Absorptionen der CH_3 - zur CH_2 - Gruppe im Vergleich zu den biogenen Proben zugenommen hat.

Bei den biogenen Kohlenwasserstoffen von Torf überwiegen die Schwingungen der CH_2 -Gruppe. Die CH_3 -Schwingungen sind so schwach, dass keine Auflösung in Einzelabsorptionen möglich ist. Nachteil bei einer Auswertung über die Valenzschwingungen ist die Überlagerung der CH_3 - und CH_2 -Schwingungen. Eine Quotientenbildung der verschiedenen Absorptionen wird dadurch erschwert.

Deformationsschwingungen

Im Bereich der Deformationsschwingungen existieren die charakteristischen Banden bei 1375 cm^{-1} (CH_3 -Schwingung) und 720 cm^{-1} (CH_2 -Schwingung). Um die Verhältnisse der Absorptionen von 1375 zu 720 cm^{-1} besser abschätzen zu können, wurden Spektren ausgewählter Kohlenwasserstoffe (n-Paraffine) im Bereich von C_8 bis C_{17} betrachtet (vgl. Abbildung 4).

Die Intensität der Absorptionen der CH_3 -Gruppe bei 1375 cm^{-1} nimmt aufgrund der zunehmenden Kettenlänge der Paraffine ab. Die Intensitäten der CH_2 -Schwingungen bei 720 cm^{-1} nehmen im Vergleich dazu geringfügig zu. Eine wachsende Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe, vergleichbar mit einem zunehmenden Anteil

biogener KW (vgl. Abbildung 3 Spektrum von Torf), sollten eine Abnahme eines Quotienten der Absorptionen bei 1375 und 720 cm^{-1} bewirken.

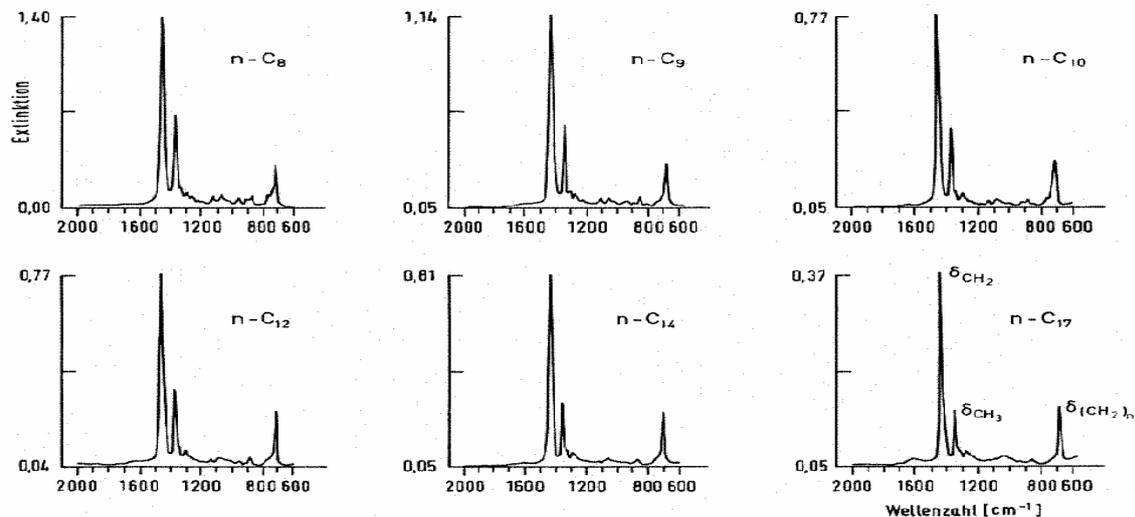


Abbildung 4: Relative Intensität der Deformationsschwingungen der CH_3 - und der CH_2 -Gruppen in homologer Reihe der Alkane¹⁰

Die Absorptionen im Bereich der Deformationsschwingungen lassen sich bei allen untersuchten Proben sehr gut auswerten, so dass das Verhältnis der Absorptionen 1375 zu 720 cm^{-1} ein aussagekräftiger Faktor zur Unterscheidung zwischen biogenen und mineralölbürtigen Kohlenwasserstoffen ist. Die Tabelle 2 enthält dazu die Ergebnisse.

Tabelle 2: Absorptionen der Schwingungsbanden bei 1375 und 720 cm⁻¹ sowie der Quotient dieser Absorptionen

Probenart	Absorption bei 1375 cm ⁻¹	Absorption bei 720 cm ⁻¹	Quotient 1375/720
Mineralöle			
Diesel	0,1041	0,0128	8,133
Heizöl	0,0928	0,0181	5,127
2-Takt-Motoröl	0,2960	0,0784	3,776
Biogene Proben			
Torf	0,3668	0,3418	1,073
Blumenerde	0,2464	0,2584	0,954
Gartenboden	0,0458	0,0469	0,977
Pflanzen	0,2674	0,2836	0,943
Reale Proben			
Klärschlamm 1	0,1524	0,0645	2,363
Klärschlamm 2	0,1905	0,1211	1,573
Klärschlamm 3	0,3348	0,0924	3,623
Klärschlamm 4	0,4096	0,1386	2,955
Boden	0,1021	0,0197	5,183

Die Daten aus Tabelle 2 bestätigen die zuvor formulierten Annahmen. Bei rein biogenen Proben ist der Quotient 1375/720 relativ klein im Vergleich zu den Mineralölproben. Klärschlämme und Boden sind, wie erwartet, zwischen beiden Extrema (rein biogen und MKW) einzuordnen.

Aus den ermittelten Quotienten für biogene Kohlenwasserstoffe und MKW kann ein Mittelwert berechnet werden. Der Mittelwert der Quotienten der biogenen Proben liegt bei $F_{\text{biogen}} = 0,990$, der Mineralölproben bei $F_{\text{MKW}} = 5,679$.

Mit der Festlegung von definierten Werten für biogen und mineralölartig ist es möglich, die prozentuale Zusammensetzung jeder beliebigen Probe mit unbekannter Mineralölkontamination zu bestimmen, wobei die folgende Gleichung (1) den dabei zugrundeliegenden mathematischen Zusammenhang beschreibt:

$$Q_{IR} = F_{biogen} \cdot x + F_{MKW} \cdot y \quad \text{Gleichung (1)}$$

Q_{IR}	Quotient der Absorptionen bei 1375 cm^{-1} und 720 cm^{-1} der zu analysierenden Probe
F_{biogen}	Mittelwert der Quotienten der Absorptionen bei 1375 cm^{-1} und 720 cm^{-1} der biogenen Proben, wie oben ermittelt zu (0,990)
F_{MKW}	Mittelwert der Quotienten der Absorptionen bei 1375 cm^{-1} und 720 cm^{-1} der Mineralöle, wie oben ermittelt zu (5,679)
x	Anteil an biogener Matrix
y	Anteil an Mineralölkontamination

Durch Umformen der o. a. Gleichung ergibt sich der Anteil der MKW zu:

$$y = \frac{Q_{IR} - F_{biogen}}{F_{MKW} - F_{biogen}} \quad \text{Gleichung (2)}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung ist es möglich, den Grad der Mineralölkontamination anzugeben.

Für die untersuchten Klärschlämme sowie für die Bodenprobe ergeben sich damit die folgenden prozentualen Anteile der Mineralölkontamination am Gesamtkohlenwasserstoffgehalt.

Tabelle 3: Anteile der Mineralölkontamination

Probe	Mineralölkontamination [%]
Klärschlamm 1	29
Klärschlamm 2	12
Klärschlamm 3	56
Klärschlamm 4	42
Boden	89

Die Klärschlämme sind relativ gering mit Mineralölen kontaminiert. Der Boden stammt aus einem Bereich nach einem Mineralölschaden, so dass die erzielten Ergebnisse plausibel sind.

5.1.2 *Entwicklung eines Verfahrens zur Differenzierung zwischen biogenen und mineralöartigen Kohlenwasserstoffen mittels GC- FID*

Zur Bestätigung der Ergebnisse aus der IR- Methode wird ein weiteres Verfahren benötigt, das eine Unterscheidung zwischen biogenen und Mineralöl-Kohlenwasserstoffen zulässt. Geeignet erschien dafür die Gaschromatographie. Ausschlaggebend für den Einsatz der Gaschromatographie sind die Entwicklungen in der Kohlenwasserstoffanalytik. Die DIN 38409 H18 ist bereits durch die DIN 3840 H 53 (gaschromatographische Methode) ersetzt worden. Entscheidendes Kriterium ist dabei der Ersatz des umweltproblematischen Lösungsmittels 1,1,2-Trichlortrifluorethan durch andere Lösungsmittel.

Die Gaschromatographie bietet außerdem die Möglichkeit, neben der Bestätigung der Werte der IR-Spektroskopie, differenzierte Aussagen über die Art der Mineralölkontamination (wie z. B. über Siedebereich oder chemische Zusammensetzung) zu ermitteln.

Vor der analytischen Charakterisierung von Kohlenwasserstoffgemischen mittels Gaschromatographie sind mehrere Schritte der Probenvorbereitung notwendig. Nach der Extraktion der Proben (Soxhlet, n-Hexan) ist eine Auftrennung der Extrakte in Gruppen ähnlicher Struktur (z.B. Alkane, Aromaten etc.) sinnvoll.

In Anlehnung an eine Methode von Bundt¹⁶ können die Probenextrakte über aktiviertes Kieselgel (Silicagel) mit n-Hexan und Dichlormethan als Elutionsmittel in die Alkanfraktion und verschiedene Aromatenfraktionen aufgetrennt werden (Festphasenextraktion). Die Alkanfraktion enthält wesentliche charakteristische Merkmale für biogene bzw. mineralöartige Kohlenwasserstoffe (Siedebereich und Verteilung der n-Alkane), so dass im Rahmen dieses Forschungsvorhabens aus den Probenextrakten nur die Alkanfraktion mittels Festphasenextraktion abgetrennt werden muss. Der Einsatz der Festphasenextraktion bewirkt nicht nur eine Auftrennung der Extrakte in die Alkan- und verschiedene Aromatenfraktionen, es wird gleichzeitig ein großer Anteil an Störkomponenten abgetrennt. Vor allem bei Klärschlammproben ist dieser Effekt, aufgrund der hohen Matrixbelastung der Extrakte sinnvoll.

Um einen direkten Vergleich mit den Ergebnissen der IR-Spektroskopie zu gewährleisten, wurden dieselben biogenen Proben, Mineralöle und Klärschlämme zur Extraktion mit n- Hexan ausgewählt. Durch Anwendung der Festphasenextraktion in Anlehnung an Bundt wurde die Alkanfraktion aus den Extrakten abgetrennt. Die Mineralöle wurden ebenfalls auf diese Art fraktioniert.

Der Vergleich der Chromatogramme von Diesel für MKW (vgl. Abbildung 5) und Blumenerde für biogene Proben (vgl. Abbildung 6) bestätigt einige der aus der Literatur bekannten Unterscheidungsmerkmale zwischen biogenen und mineralölbürtigen Kohlenwasserstoffen.

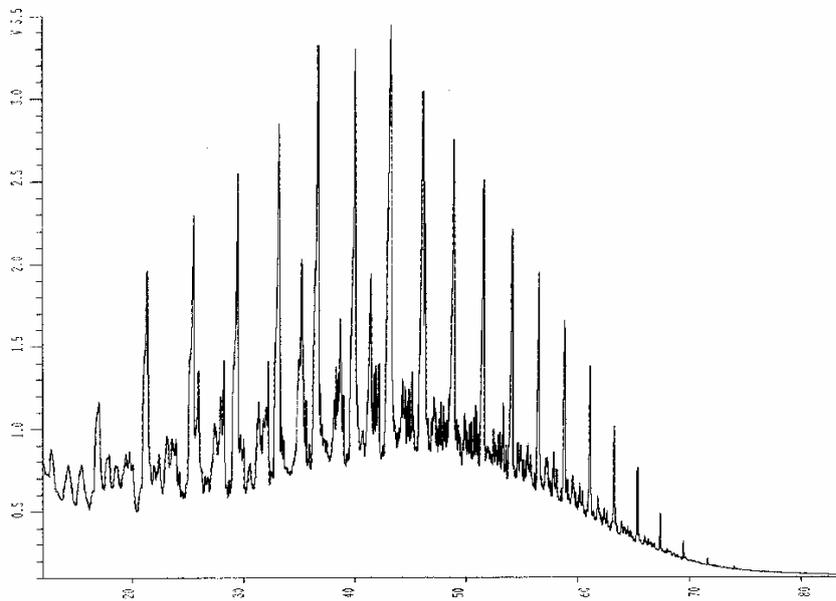


Abbildung 5: Chromatogramm der Alkanfraktion von Diesel

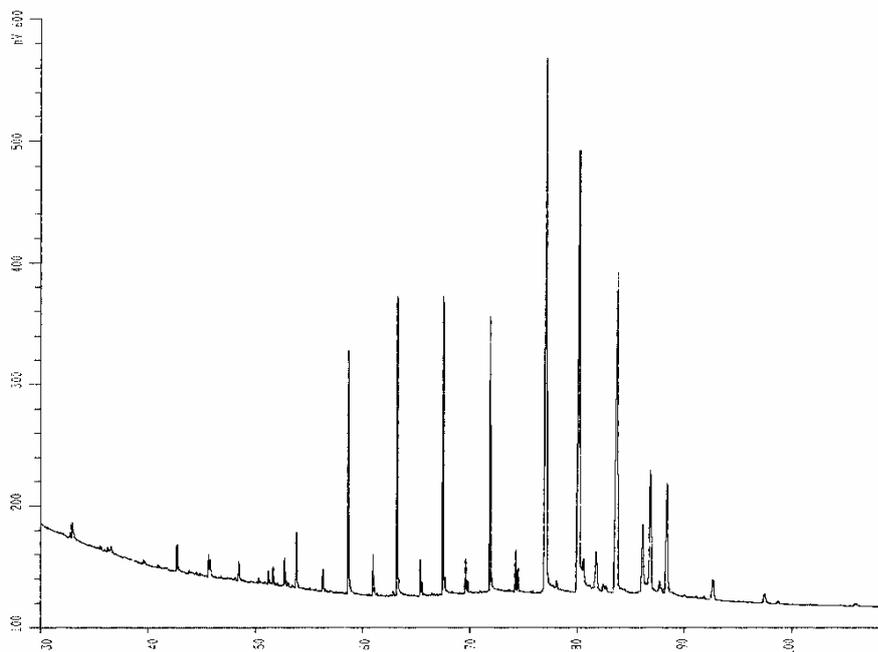


Abbildung 6: Chromatogramm der Alkanfraktion des Extraktes der Blumenerde Siedebereich

Der Siedebereich der Dieselprobe erstreckt sich von n-C₉ bis n-C₃₃ (t_R= 12,8-83,4 min). Das Maximum der n-Alkanserie liegt in diesem Fall bei n-C₁₇ (t_R= 43,3 min).

Der Siedebereich der ausgewählten biogenen Probe Blumenerde erstreckt sich von n-C₁₂ bis n-C₃₇, ($t_R = 25,2-106,1$ min) mit einem Maximum bei n-C₃₁ ($t_R = 77,2$ min).

Alternierung

Im Chromatogramm des Diesels treten die geradzahligen und ungeradzahligen n-Alkane in gleichen Mengen auf. Auffällig ist die Verteilung in Glockenform zum Maximum bei n-C₁₇ ($t_R = 43,3$ min).

Im Chromatogramm der Blumenerde dagegen ist die Dominanz der ungeradzahligen n-Alkane im Bereich von n-C₂₃ bis n-C₃₁ ($t_R = 58,7-77,2$ min) deutlich zu erkennen.

Nicht aufgelöstes komplexes Gemisch (NKG)

Im Chromatogramm des Diesels liegt offensichtlich ein nicht aufgelöster Untergrund vor. Im Chromatogramm der biogenen Probe fällt das NKG aufgrund der hohen Amplituden der n-Alkane nicht ins Gewicht. Ein NKG ist augenscheinlich nicht erkennbar.

Iso- Alkane

Das Chromatogramm des Diesels zeigt, dass neben den deutlich hervortretenden n-Alkanen zusätzlich ein hoher Anteil an iso- und cyclo-Alkanen vorliegt. Hierbei handelt es sich um die nicht identifizierten Peaks zwischen den n-Alkanen.

Dagegen überwiegt im Chromatogramm der biogenen Probe unverkennbar der Anteil an n-Alkanen.

Im Vergleich dazu wurde das Chromatogramm der Alkanfraktion einer Klärschlammprobe (Abbildung 7) aufgenommen und mit den Chromatogrammen der biogenen und der Mineralölprobe verglichen.

Auffällig im Chromatogramm der Alkanfraktion des Klärschlammextraktes ist der große Siedebereich von n-C₁₃ ($t_R = 29,6$ min) bis über n-C₃₇ ($t_R = 106,6$ min) hinaus. Weiteres Merkmal der Klärschlammprobe ist der nicht aufgelöste Untergrund zwischen n-C₁₃ und n-C₁₇ ($t_R = 29,6-42,7$ min) sowie zwischen n-C₁₉ und n-C₃₇ ($t_R = 48,5-106,6$ min). Die in biogenen Proben deutlich hervortretende Alternierung der geraden und ungeraden n-Alkane ist auch in diesem Chromatogramm im Bereich von n-C₂₅ bis n-C₃₁ ($t_R = 63,4-77,2$ min) zu erkennen.

Der nicht aufgelöste Untergrund, vor allem im hinteren Bereich des Chromatogrammes, wird vermutlich durch Mineralökontaminationen hervorgerufen. Ein weiteres Kriterium zur Abschätzung des Grades der Mineralökontamination könnte der Anteil an iso-Alkanen sein, der jedoch im Chromatogramm der Klärschlammprobe nicht auffällig erscheint.

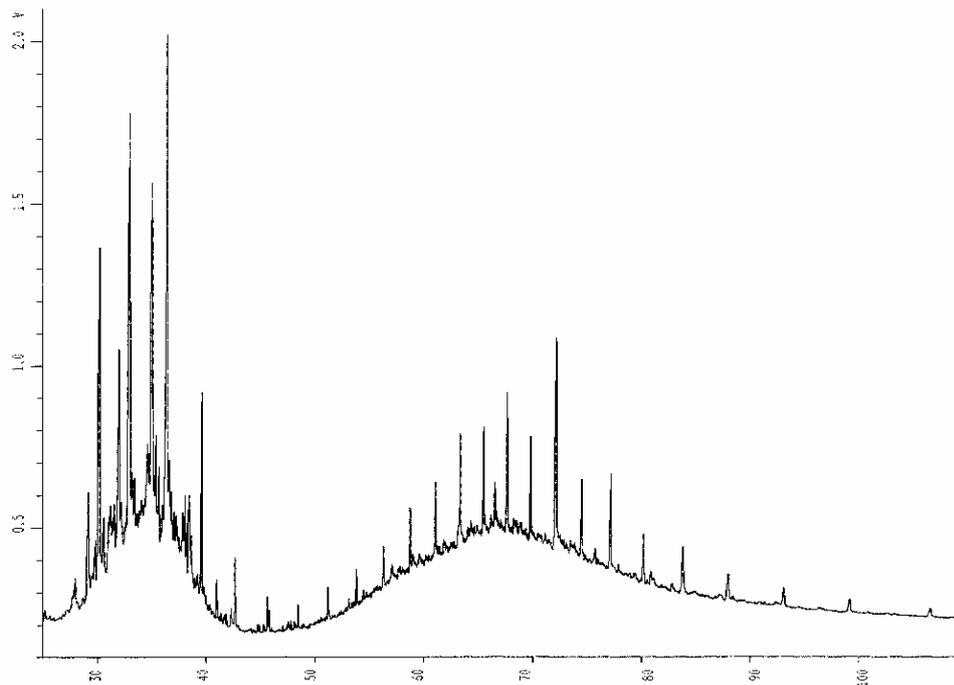


Abbildung 7: Chromatogramm der Alkanfraktion eines Klärschlammes

Dagegen ist die Alternierung im Bereich von n-C₂₅ bis n-C₃₁ kennzeichnend für den biogenen Charakter der Klärschlammprobe. Die Alternierung wird zwar von der Mineralölkontamination zum Teil überdeckt, tritt aber vor allem im Bereich von n-C₂₉ (t_R= 72,2 Min.) bis n-C₃₁ (t_R= 77,3 Min.) deutlich hervor.

Das Ziel der gaschromatographischen Untersuchungen ist es, eine Möglichkeit zu finden, durch Verhältnisbildung signifikanter Messwerte Aussagen über den Grad der Mineralölkontamination zu treffen. Die Bildung von Verhältnissen innerhalb eines Chromatogrammes bietet den entscheidenden Vorteil, dass unabhängig von Probeneinwaagen und absoluten Konzentrationen Anteile an biogenen und Mineralöl-Kohlenwasserstoffen abgeschätzt werden können.

Zur Bestimmung des Grades der Mineralölkontamination mittels Gaschromatographie wurden der Verzweigungsgrad der Alkane (kurz- und langkettig; iso- und cyclo-Alkane im Vergleich zu n-Alkanen), die Alternierung (Verhältnis der geraden zu den ungeraden n-Alkanen) und der Anteil von Phytan als Mineralöl-Marker am Gesamtkohlenwasserstoffgehalt (n-C₁₂ bis n-C₃₃) als Kriterien untersucht.

Dazu erfolgte die Identifizierung der n-Alkane in den Proben im Bereich von n-C₁₂ bis n-C₃₃ über den Vergleich der Retentionszeiten mit einem externen Standardgemisch.

Die Quantifizierung war über Peakhöhen und Peakflächen möglich. Die Auswertung erfolgte in diesem Fall jedoch nur über die Peakhöhen. Die Berücksichtigung der Peakflächen war bei dieser Methode ungünstig, da in vielen Bereichen aufgrund der Komplexität der Proben die einzelnen Komponenten nur angetrennt wurden und somit eine genaue Differenzierung nicht möglich war. Der unaufgelöste Untergrund vor allem in den kontaminierten Proben spricht ebenfalls für die Auswertung über die Peakhöhen. Der Untergrund wurde in allen Fällen durch Anpassung der Basislinie an den Verlauf der Peakminima („valley to valley“) abgezogen.

Das auffälligste Merkmal aller Chromatogramme der biogenen Proben ist die Dominanz der ungeraden n-Alkane im Bereich zwischen n-C₂₈ und n-C₃₁. Diese Alternierung ist bei den Mineralölen nicht zu erkennen. Die geraden und ungeraden n-Alkane liegen in gleichen Mengenverhältnissen vor.

Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die **Mineralölkontamination über das Verhältnis C (gerade)/C (ungerade)** zu bestimmen. Da die Alternierung im Bereich von n-C₂₈ bis n-C₃₁ am stärksten ausgeprägt ist, werden verschiedene Verhältnisse C (gerade)/C (ungerade) der n-Alkane von C₂₈H₅₈ bis C₃₁H₆₄ gebildet.

Bei biogenen Proben wird aufgrund der Dominanz der ungeraden n-Alkane ein sehr geringer Quotient C (gerade)/C (ungerade) ermittelt. Dagegen steht ein Verhältnis ≥ 1 für starke Mineralölkontamination, da die geraden und ungeraden n-Alkane in etwa gleichen Mengen vorhanden sind.

In Tabelle 4 sind die Peakhöhen der verwendeten n-Alkane von C₂₈H₅₈ bis C₃₁H₆₈ dargestellt.

Tabelle 4: Vergleich der Peakhöhen der n-Alkane von n-C₂₈ bis n-C₃₁ der verschiedenen Proben

	C ₂₈ H ₅₈ Height [mV]	C ₂₉ H ₆₀ Height [mV]	C ₃₀ H ₆₂ Height [mV]	C ₃₁ H ₆₄ Height [mV]
Diesel	115	43,9	16,5	6,81
Heizöl	169	84,6	40,1	18,8
2-Takt-Motoröl	113	96,5	65,9	62,1
Torf	37,4	322	56,3	612
Blumenerde	28,3	227	34,6	440
Gartenboden	58,0	211	45,1	200
Pflanzen	34,6	791	128	1030
Klärschlamm 1	329	718	243	316
Klärschlamm 2	320	655	239	295
Boden	68,2	36,9	15,0	9,19

Aus den Tabellenwerten wurden verschiedene Quotienten $C_{\text{gerade}}/C_{\text{ungerade}}$ gebildet. Eine sehr gute Korrelation zu den Daten der IR-Spektroskopie ist mit einem Quotienten möglich, bei dem die Peaks (C₂₈ bis C₃₁) in die Rechnung einbezogen werden, da in diesem Bereich die Alternierung der geraden und ungeraden n-Alkane am stärksten ausgeprägt ist. Die Quotienten sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Berechneter Quotient $C_{\text{gerade}}/C_{\text{ungerade}}$

	$\frac{(C_{28}+C_{30})}{(C_{29}+C_{31})}$
Diesekraftstoff	2,597
Heizöl	2,022
2-Takt-Motoröl	1,131
Torf	0,100
Blumenerde	0,094
Gartenboden	0,251
Pflanzen	0,090
Klärschlamm 1	0,553
Klärschlamm 2	0,589
Boden	1,804

Analog zur IR-Methode wurden die Mittelwerte der Quotienten für biogen ($F_{\text{biogen}} = 0,134$) und MKW ($F_{\text{MKW}} = 1,927$) bestimmt und damit die Anteile der Mineralölkontamination für den Boden und die Klärschlämme berechnet (vgl. Tabelle 6).

Tabelle 6: Anteile der Mineralölkontamination am Gesamtkohlenwasserstoffgehalt der untersuchten Proben

	$\frac{C_{28}+C_{30}}{C_{29}+C_{31}}$
	Mineralölkontamination [%]
Klärschlamm 1	24
Klärschlamm 2	26
Boden	94

Die Daten korrelieren relativ gut mit den Ergebnissen der IR-Methode. Mit beiden Methoden ist es möglich, den Anteil der Mineralölkontamination am Gesamtkohlenwasserstoffgehalt zu berechnen. Tabelle 7 enthält die berechneten MKW-Gehalte der realen Proben.

Tabelle 7: MKW-Gehalte der untersuchten Proben

Probe	Kohlenwasserstoffe [mg/kg] LAGA KW 85	MKW [mg/kg] IR-Methode	MKW [mg/kg] GC-Methode
Klärschlamm 1	14300	4150	3400
Klärschlamm 2	7900	950	2000
Klärschlamm 3	11350	6360	-
Klärschlamm 4	6550	2750	-
Boden	7300	6500	6900

5.2 Optimierung der Methoden (IUTA/K-UTEC)

Als Analysenverfahren zur Bestimmung des Anteils der mineralölbürtigen Kohlenwasserstoffe bieten sich, wie bereits dargestellt, die IR-Spektroskopie und die Gaschromatographie an.

Die neuen nationalen und europäischen Analysenvorschriften zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in Flüssigkeiten (DIN 38409 H 53)¹¹ und Feststoffen (ISO TC

190/3/6 und CEN/TC 292/WG 5 N 128 E)¹¹ basieren ausschließlich auf dem Einsatz der Gaschromatographie. Es ist absehbar, dass die DIN 38409 H18⁸ und LAGA KW 85⁹ (IR-Spektrometrie) zur Bestimmung des Gesamtkohlenwasserstoffgehaltes völlig durch eine GC-Norm sowohl für Wasser als auch für Feststoffe ersetzt werden. Aus diesem Grund wurde aus den beiden entwickelten Verfahren zur Bestimmung des Anteils an MKW für die weiteren Arbeiten beider Forschungsstellen die gaschromatographische Methode ausgewählt. Diese erlaubt im Gegensatz zur IR-Spektroskopie eine detailliertere Betrachtung der verschiedenen Merkmale der Proben.

Zielstellung der weiteren Arbeiten war die Anpassung der bisher erarbeiteten GC-Methode an die Vorgaben der europäischen Normvorschläge. Dabei sind verschiedene Änderungen zu berücksichtigen, die

- die Durchführung des Extraktionsverfahrens,
- die dazu notwendigen Lösemittel,
- die Probenaufbereitung,
- die gaschromatographische Analyse (GC-FID) und
- die Auswertung

betreffen.

Die Vorgaben beider Methoden (GC-Methode zur Bestimmung des MKW-Anteils und ISO TC 190/3/6) sind in der Tabelle 8 kurz gegenübergestellt.

Tabelle 8: Vorgaben beider GC-Verfahren

	GC-Methode zur Bestimmung des MKW-Anteils (IUTA)	ISO TC 190/3/6 ¹¹
Extraktionsverfahren	Soxhletextraktion	Schütteln, Ultraschallbad, ASE
Lösemittel	n-Hexan	n-Heptan-Aceton
Clean-up	Silicagel	Florisil
Analysenverfahren und Auswertung	GC-FID, Auswertung bzgl. der Alternierung der geraden und ungeraden n-Alkane im Bereich von C ₂₈ bis C ₃₁ , Berechnung des Anteils der MKW-Kontamination	GC-FID, Integration des Bereiches von n-C ₉ bis n-C ₄₀ und Berechnung des Gesamtkohlenwasserstoffgehaltes über eine externe Kalibration

5.2.1 K-UTEC-Methode, Superkritische-Fluid-Extraktion (SFE)

Gemäß der Analysenvorschrift ISO/TC190/3/6¹¹ wird n-Heptan/Aceton als Extraktionsmittel, als Extraktionsart Ultraschall, Schütteln oder ASE (Beschleunigte Lösungsmittel-extraktion) und als Detektionsmethode GC-FID vorgegeben. Alternativ zur ASE kann die SFE eingesetzt werden. Wesentlicher Unterschied ist die Verwendung von überkritischem Kohlendioxid als Extraktionsmittel bei der SFE gegenüber herkömmlichen Lösungsmitteln bei der ASE. Der Vorteil der SFE im Vergleich zur ASE besteht im Einsatz nur eines Lösemittels, des überkritischen CO₂. Durch den Einfluß der Parameter Temperatur und Druck im Zusammenspiel mit einem Modifier, wie z. B. Wasser oder Methanol, kann das überkritische CO₂ in den verschiedenen Polaritätsstufen vorliegen. Bei der ASE sind Polaritätssprünge nur über die Verwendung eines anderen Lösungsmittels realisierbar. Campell und Lee¹⁷ zeigten dazu an unterschiedlichen polyaromatischen Ringstrukturen und Mineralöldestillaten, dass eine Fraktionierung des Extraktes nach Substanzstrukturen möglich ist.

Die Grundkonzeption eines SFE-Systems ist in Abbildung 8 dargestellt.

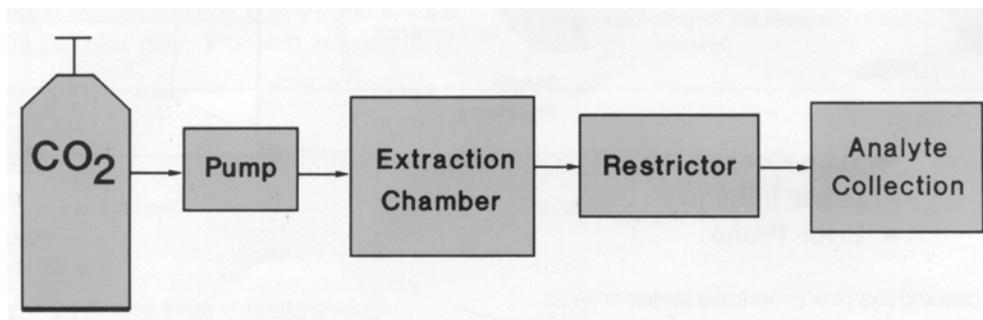


Abbildung 8: Grundkomponenten einer SFE¹⁸

Als Extraktionsmittel wird flüssiges CO₂ mit einem Reinheitsgrad von 6.0 verwendet. Für die Hochdruckpumpe, den Restriktor und die Probenfalle (Analyte Collection) wird weiteres flüssiges CO₂ geringer Qualität zur cryogenen Kühlung benötigt. Mit der Pumpe kann das flüssige CO₂ bei einer Arbeitstemperatur von 5°C und einem Fluß von 0,5 bis 4 mL/min bis auf 383 bar verdichtet und als Extraktionsmittel in die Extraktionskammer gefördert werden. Ein wesentlicher Teil der SFE ist die Probenfalle, die unterschiedliche Adsorptionsmittel enthalten kann. In die Probenfalle wird das Extraktionsmittel CO₂ zusammen mit dem Extrakt aus der Probe entspannt. Der Extrakt wird adsorbiert und das CO₂ entweicht. Für die gaschromatographische Untersuchung wird der Analyt dann mit einem geeigneten Lösungsmittel (n-Hexan) vom Adsorptionsmittel desorbiert und für die weiteren Untersuchungen bereitgestellt.

Damit bietet dieses System die Kombination von Extraktion und clean-up in einem rechnergestützten Gerät.

Geräteparameter, die bei der SFE das Extraktionsergebnis wesentlich beeinflussen, sind die Temperatur und der Druck in der Extraktionshülse (Extraction Chamber, vgl. Abbildung 8) und damit die Dichte des überkritischen CO₂, mit dem die Probe extrahiert wird. Eine weitere wichtige Einflußgröße ist die Art der Gewinnung des Extraktes nach der Entspannung des überkritischen Lösungsmittels CO₂ über den Restrictor in die Probenfalle (Analyte Collection). Dazu wurden im Verlauf der Untersuchungen gekühlte und mit den Adsorptionsmitteln Silicagel (ODS), Magnesiumsilikat (Florisil) und modifiziertes Florisil gefüllte Röhrchen verwendet, in denen der Analyt gesammelt wird, während das CO₂ abdampft. Danach wurden die Röhrchen mit einer bekannten Menge n-Hexan eluiert und der analysenfertige Extrakt gewonnen.

Beim Einsatz von Silicagel als Material für die Probenfalle (Analyte Collection) wurden neben den Kohlenwasserstoffen auch eine große Anzahl von polaren mikrobiellen Stoffwechselprodukten, wie Fettsäuren, Squalen und Sterolen herunterlöst, die eine Auswertung der Chromatogramme bzgl. des MKW-Gehaltes, d.h. eine Auswertung der Alternierung der geraden und ungeraden n- Alkane im Bereich von C₂₈ bis C₃₁, verhinderten (vgl. Abbildung 9).

Durch den Einsatz von Florisil als Adsorptionsmittels erhöhte sich die Reinheit der Extrakte deutlich.

Nach Untersuchungen von Ecknig¹⁹ können Gruppentrennungen von Paraffinen, Olefinen und Aromaten an Silbernitrat-modifizierten Trägermaterialien in der SFC durchgeführt werden. Daher wurde Silbernitrat-modifiziertes Florisil als Adsorbens eingesetzt. Erst diese Modifikation des Adsorbens führte zu Chromatogrammen, die eine eindeutige Zuordnung der einzelnen n-Alkane, wie bereits in der GC-Methode (Auswertung bzgl. der Alternierung der gerad- und ungeradzahlgigen KW's) beschrieben, ermöglichten (vgl. Abbildung 10).

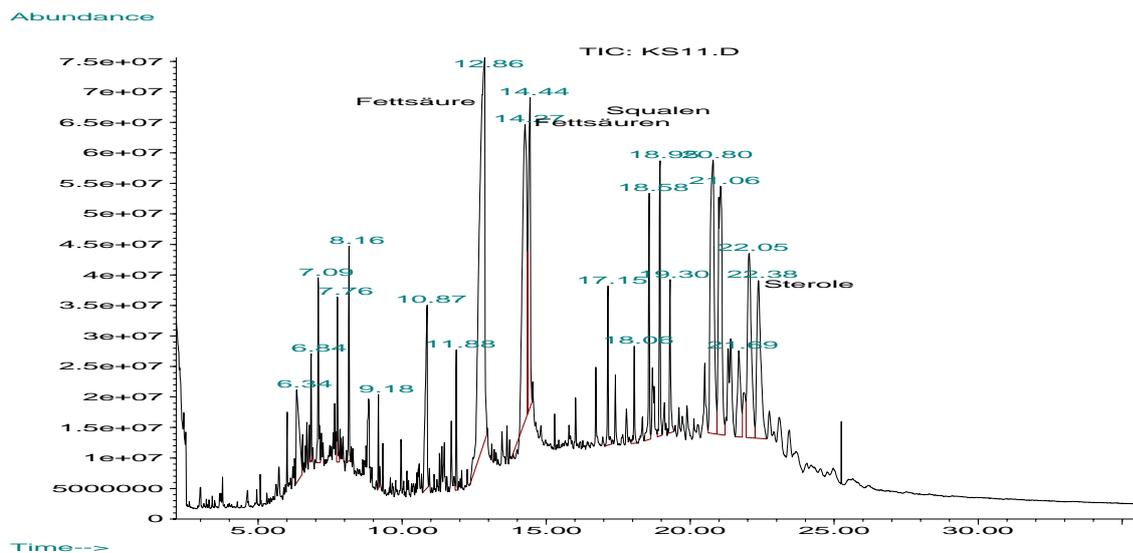


Abbildung 9: Chromatogramm eines Klärschlammextraktes nach Reinigung mit Silicagel

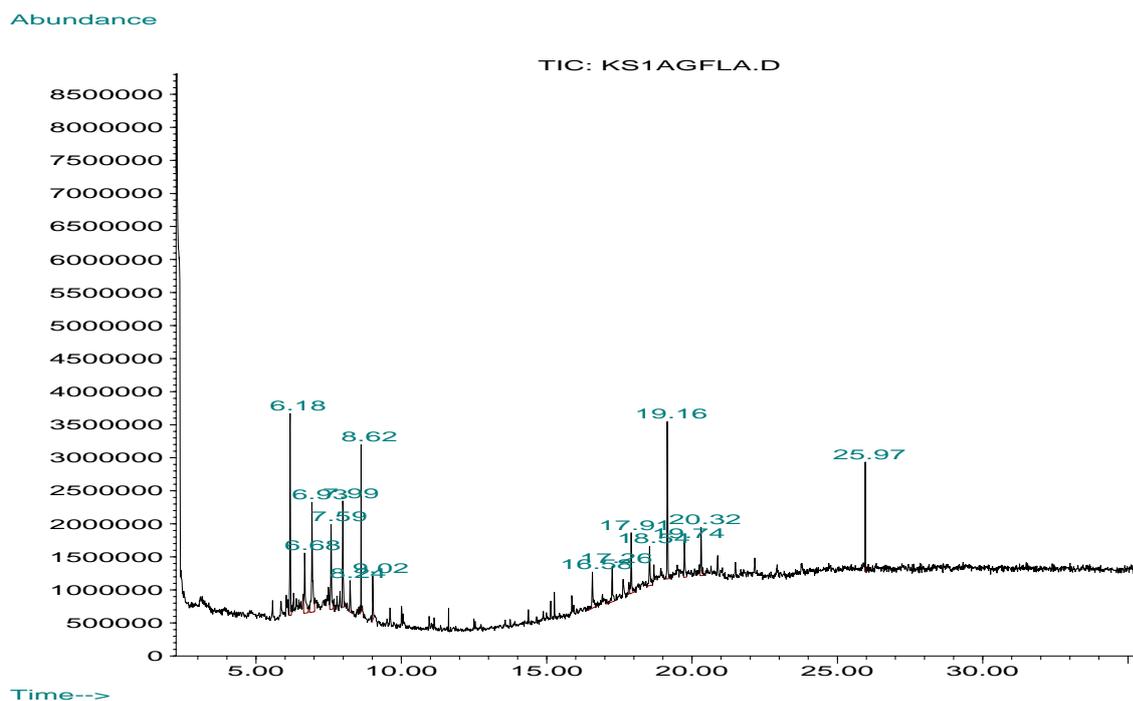


Abbildung 10: Chromatogramm eines Klärschlammextraktes nach Reinigung mit silbermodifiziertem Florisil

Im folgenden sind neben den optimalen Extraktionsbedingungen und Einstellungen der SFE auch die Bedingungen der GC-Analyse aufgeführt.

K-UTEC-Methode*Probeneinwaage*

0,1 - 1 g (gefrier- bzw. luftgetrocknet und homogenisiert)

*Extraktion/Clean-up**SFE*

Flussrate 2,0 mL/min

CO₂-Dichte 0,79 g/mL

Druck 351 bar

Temperatur 80°C

Extraktionszeit 30 min

Falltemperatur 5°C

(dynamische Extraktion der Proben)

Falltemperatur 40 °C

(Extraktgewinnung)

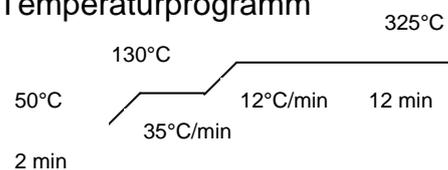
Adsorbens silbermodifiziertes Florisil*Extraktionsmittel* n-Hexan (1,5 mL)

Reinigung des Adsorbens mit Methanol

*GC-Analysen**MS (zur Methodenoptimierung)*GC HP 5890 Serie II mit MSD HP 5971A und Kalt-
aufgabesystem der Fa. Gerstel

Säule HP 5 MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)

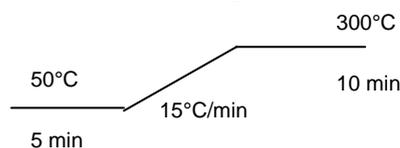
Temperaturprogramm

*FID (zur quantitativen Untersuchung der Proben)*

GC HP 6890, split/splitless-Injektor

Säule HP 1 (15 m x 0,53 mm x 0,88µm)

Temperaturprogramm

*Auswertung*Alternierung der geraden und ungeraden n-Alkane im Bereich von C₂₈ bis C₃₃, Bestimmung des Anteils der Mineralölkontamination

5.2.2 IUTA-Methode

IUTA untersuchte den Einfluss verschiedener Extraktionsverfahren (Ultraschallbad, Schüttelapparatur und Soxhletextraktor), die z.T. im neuen europäischen Methodenvorschlag ISO TC 190/3/6¹¹ vorgegeben sind, auf die Bestimmung des Gesamtkohlenwasserstoffgehaltes (des Kohlenwasserstoffindex). Dabei wurden die Proben mit dem in der Vorschrift ISO TC 190/3/6¹¹ vorgegebenem Gemisch n-Heptan/Aceton extrahiert, über Florisil als Adsorbens gereinigt und im GC-FID untersucht. Die Ergebnisse (vgl. Abbildung 11) liegen bei allen Extraktionsverfahren ungefähr in der gleichen Größenordnung, d. h. zur Bestimmung des Kohlenwasserstoffindex kann auf die zeitaufwendige Soxhletextraktion verzichtet werden. IUTA hat sich für den Einsatz einer Schüttelapparatur zur Extraktion entschieden. Die Ergebnisse dieser Voruntersuchung stellte IUTA dem europäischen Normungsgremium zur Verfügung. Die Daten werden im Anhang der o. g. Norm¹¹ zitiert.

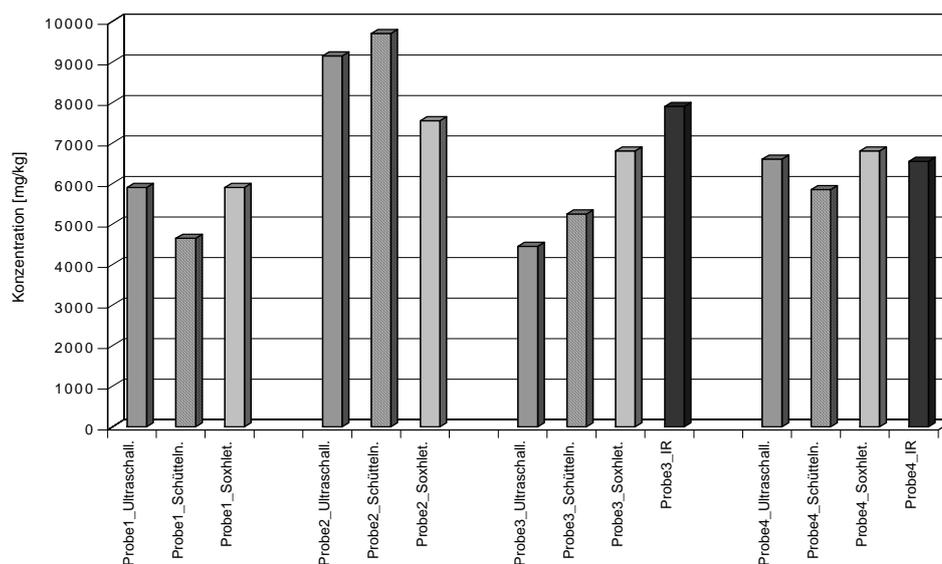


Abbildung 11: Vergleich des Einflusses der verschiedenen Extraktionsarten auf die Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehaltes in Klärschlämmen

Ziel der Methodenentwicklung von IUTA war es, anhand der Chromatogramme der gemäß ISO/TC 190/3/6 erhaltenen Extrakte (Schüttelapparatur, n-Heptan/Aceton und Aufreinigung über Florisil), Aussagen über den MKW-Gehalt der Proben zu machen. Daher wurde mit Hilfe externer Standards versucht, die einzelnen n-Alkane zu identifizieren, um eine eventuelle Alternierung der geraden und ungeraden n-Alkane im Bereich von C₂₈-C₃₁ erkennen zu können.

Abbildung 12 zeigt das Chromatogramm eines Klärschlammextraktes nach ISO/TC 190/3/6. Die Peaks der n-Alkane von C₂₈ bis C₂₉ können noch zugeordnet werden, im Bereich ab C₃₀ ist die Auswertung einzelner Peaks nicht mehr möglich.

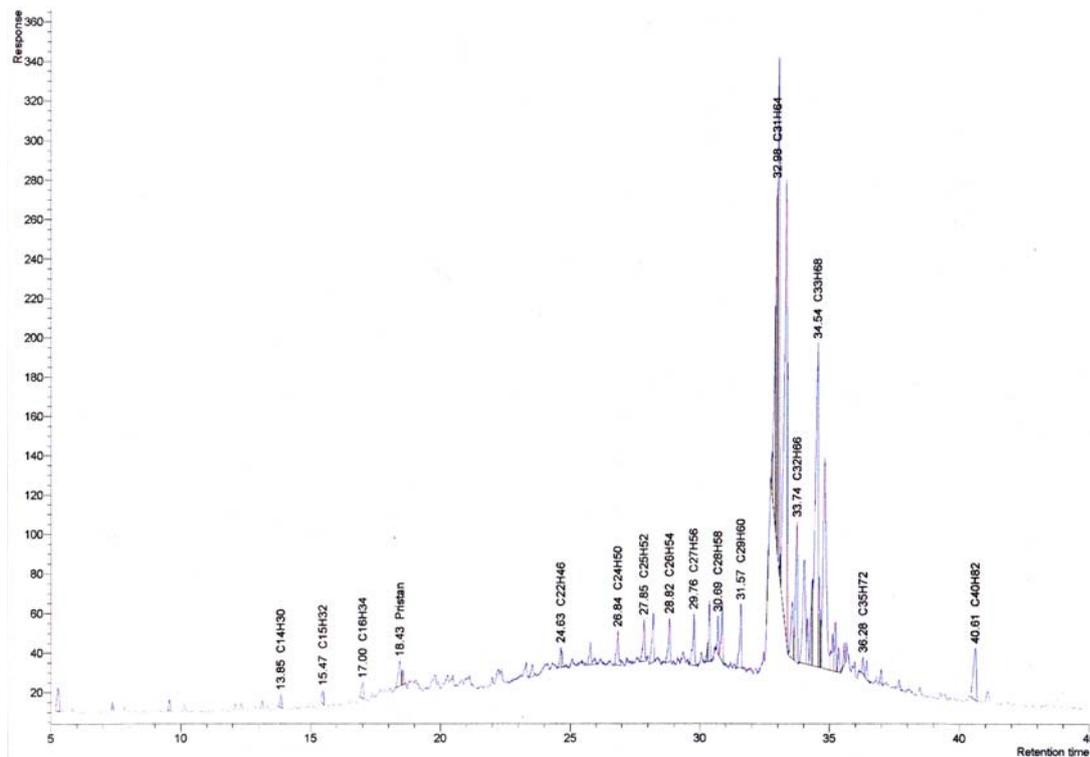


Abbildung 12: Chromatogramm eines Klärschlammes (Extraktion mit n-Heptan/Aceton in einer Schüttelapparatur, Zugabe der Standards C₉ und C₄₀, Reinigung über Florisil)

Auch der Wechsel des Adsorbens von Florisil zu Silicagel bei Beibehaltung des Extraktionsverfahrens (Schütteln) und des Lösemittelgemisches (n-Heptan/Aceton) zeigte keine wesentlich bessere Auftrennung der einzelnen Komponenten.

Erst der Einsatz eines anderen Extraktionsverfahrens, der Soxhletextraktion, mit n-Hexan als Lösemittel und anschließender Auftrennung und Reinigung der Extrakte über Silicagel, in Anlehnung an die Methode von Bundt¹⁵ führte zu Chromatogrammen, die eine Zuordnung der einzelnen n-Alkane erlaubten (vgl. Abbildung 13).

Allerdings waren im interessanten Bereich des Chromatogramms (C₂₈-C₃₁) noch Verunreinigungen vorhanden, so dass weitere Adsorbentien getestet wurden.

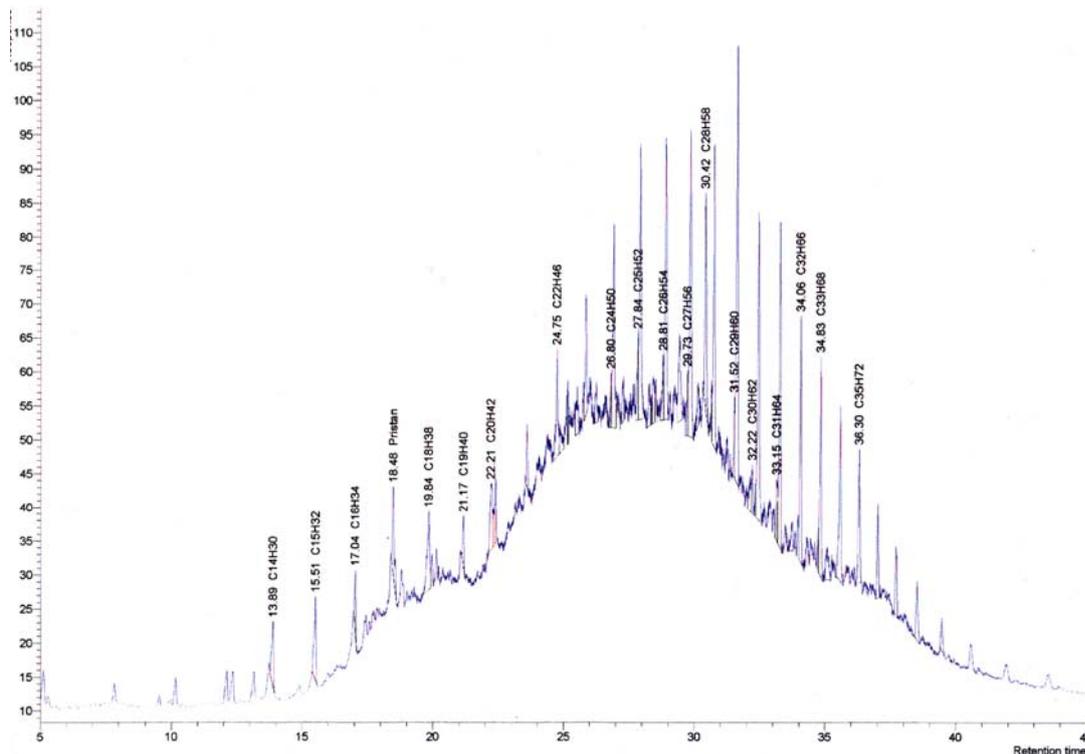


Abbildung 13: Chromatogramm eines Klärschlammes (Soxhletextraktion mit n-Hexan, Reinigung des Extraktes über Silicagel)

Die Aufreinigung der Extrakte über silbermodifizierte Adsorbentien (hier Silicagel) führte zu so reinen Extrakten, so dass eine relativ einfache und auch sichere Zuordnung der einzelnen n-Alkane zur Auswertung möglich war (vgl. Abbildung 14).

Die Methodenentwicklung im IUTA zeigte, dass die Bestimmung des Gesamtkohlenwasserstoffgehaltes (Kohlenwasserstoffindex) und die Ermittlung des dazugehörigen mineralölbürtigen Anteils nicht aus einem Extrakt möglich ist. Es sind zwei verschiedene Extrakte herzustellen, die auch über unterschiedliche Adsorbentien aufgereinigt werden müssen. Der Einsatz von silbermodifizierten Adsorbentien im clean-up zeigt eine sehr gute Auftrennung im Bereich der n-Alkane, so dass eine einfache Zuordnung der einzelnen Komponenten relativ einfach und sicher möglich ist.

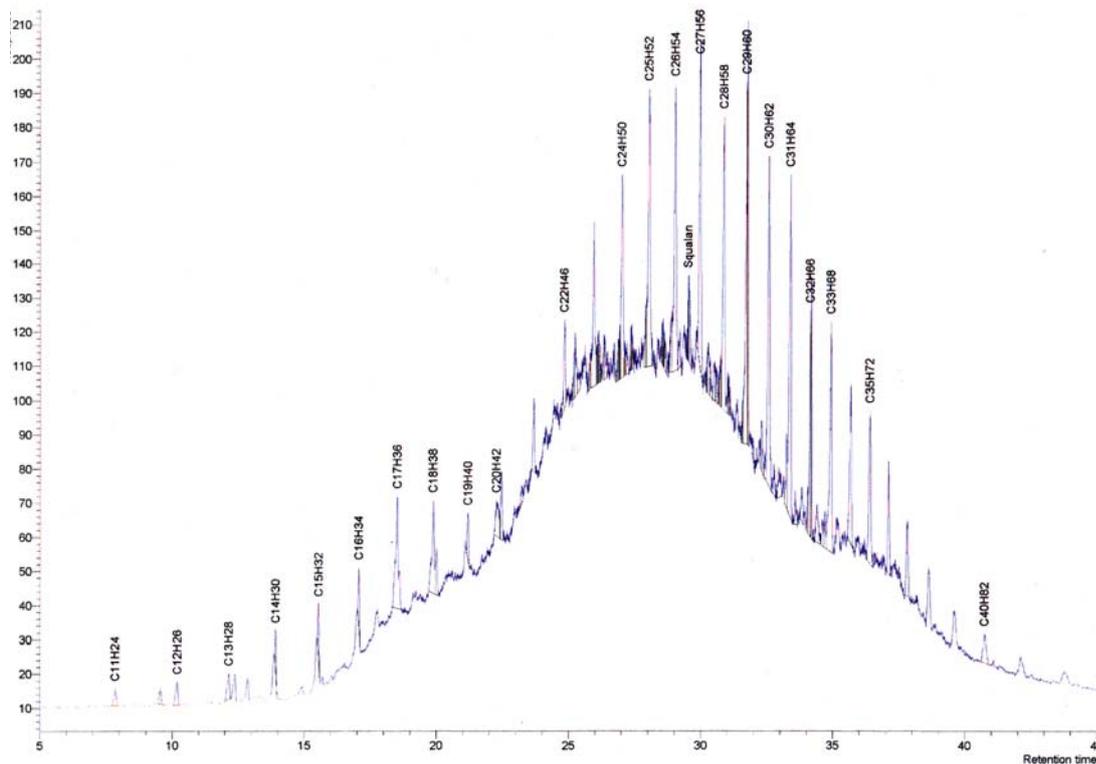


Abbildung 14: Chromatogramm eines Klärschlammes (Soxhletextraktion mit n-Hexan, Reinigung des Extraktes über silbermodifiziertes Silicagel)

IUTA-Methode

Probeneinwaage

5,0 g (gefriergetrocknet und homogenisiert)

Extraktion

Soxhletextraktion mit n-Hexan (200 mL)

Clean-up

Säulenaufarbeitung

Adsorbens

silbermodifiziertes Silicagel

GC-Analyse

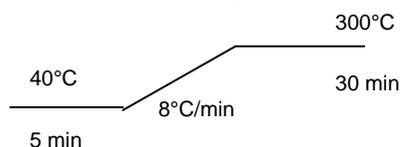
GC-FID

Carlo Erba HRGC 5160 MEGA Series, split/splitless

Injektor

Säule DB5 (30 m x 0,32 mm x 0,25µm)

Temperaturprogramm



Auswertung

Alternierung der geraden und ungeraden n-Alkane im Bereich von C₂₈ bis C₃₁, Bestimmung des Anteils der Mineralölkontamination

5.2.3 Kalibration

Aufgrund der Abweichungen der optimierten Analysenverfahren, K-UTEC- und IUTA-Methode, von der im Kapitel 5.1.1 beschriebenen GC-Methode war es notwendig, die Quotienten $(C_{28}+C_{30})/(C_{29}+C_{31})$ und damit die Faktoren für biogen und MKW zu überprüfen.

Dazu wurden von beiden Forschungsstellen Diesel und Heizöl als mineralölbürtig und Blumenerde, Gartenerde, Waldboden sowie Torf als rein biogen entsprechend der K-UTEC- bzw. der IUTA-Methode untersucht.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 9: Faktoren zur Bestimmung des MKW-Anteils entsprechend IUTA- und K-UTEC-Methode

	Probe	$\frac{C_{28}+C_{30}}{C_{29}+C_{31}}$	
K-UTEC-Methode	Diesel	2,000	$F_{MKW} = 1,86$
	Heizöl	1,714	
	Blumenerde	0,076	$F_{biogen} = 0,080$
	Nullerde	0,083	
IUTA-Methode	Diesel	2,186	$F_{MKW} = 1,97$
	Heizöl	1,755	
	Blumenerde	0,079	$F_{biogen} = 0,109$
	Torf	0,142	
	Gartenerde	0,100	
	Waldboden	0,115	

Die Faktoren beider Methoden passen sehr gut zusammen und liegen auch in der gleichen Größenordnung wie die in Kapitel 5.1.1 im Rahmen der Bestimmung der Leitparameter ermittelten Faktoren.

Mit diesen Faktoren kann, wie in den Gleichungen 1a und 2a beschrieben, der Anteil der Mineralölkontamination über die Alternierung der geraden und ungeraden n-Alkane im Bereich von C_{28} bis C_{31} von jeder Probe berechnet werden.

$$Q_{MKW} = F_{biogen} \cdot x + F_{MKW} \cdot y \quad \text{Gleichung (1a)}$$

Q_{MKW} Quotient der Peakhöhen $(C_{28}+C_{30})/(C_{29}+C_{31})$ der zu analysierenden Probe

F_{biogen} Mittelwert der Quotienten $(C_{28}+C_{30})/(C_{29}+C_{31})$ der biogenen Proben

F_{MKW} Mittelwert der Quotienten $(C_{28}+C_{30})/(C_{29}+C_{31})$ der Mineralöle

- x Anteil an biogener Matrix
y Anteil an Mineralölkontamination

Durch Umformen der o. a. Gleichung ergibt sich der Anteil der MKW zu:

$$y = \frac{Q_{MKW} - F_{biogen}}{F_{MKW} - F_{biogen}} \quad \text{Gleichung (2a)}$$

6 Ergebnisse (K-UTEC/IUTA)

Zur Validierung der beiden Methoden (IUTA- und K-UTEC-Methode) wurden von beiden Forschungseinrichtungen Klärschlammproben parallel untersucht. Diese Proben wurden vor Beginn der Untersuchungen gefriergetrocknet, homogenisiert und zwischen beiden Forschungsstellen aufgeteilt. Außerdem wurden verschiedene weitere Klärschlamm- aber auch Kompostproben untersucht. Klärschlamm wurde generell gefriergetrocknet und homogenisiert, Kompost dagegen nur luftgetrocknet. Die Kompostproben wurden ausschließlich von K-UTEC untersucht.

Zur Bestimmung des Anteils der Mineralölkontamination einer Probe muß der Gesamtkohlenwasserstoffgehalt (Gesamt-KW) ermittelt werden.

Im Bereich der Kohlenwasserstoffanalytik werden zukünftig die Methoden der IR-Spektrometrie durch gaschromatographische Verfahren ersetzt. Dieser Prozeß ist, wie bereits beschrieben, bei der Normung der Analysenvorschriften weit vorangeschritten. Problematisch bleibt aber die sogenannte Grenzwertsituation. Alle behördlichen vorgegeben Grenz- und Prüfwerte beziehen sich ausschließlich auf mit der IR-Spektrometrie ermittelte Daten. Ein Austausch gegen gaschromatographisch bestimmte Werte ist dringend erforderlich, aber bisher noch nicht erfolgt.

In dieser für ein Labor schwierigen Situation haben sich beide Forschungsstellen entschieden, den Gesamt-KW sowohl gemäß LAGA KW 85⁹ (IR) als auch nach ISO/TC 190/3/6¹¹ (GC) zu ermitteln. Die Berechnung des Anteils der Mineralölkontamination erfolgte aus dem Gesamt-KW gemäß LAGA (IR), um einen Vergleich zu bestehenden Grenzwerten zu ermöglichen. Die Gesamtkohlenwasserstoffgehalte gemäß ISO/TC 190/3/6 sind jeweils im Anhang aufgeführt (vgl. Tabellen A1-A5).

6.1 Klärschlammproben (K-UTEK/IUTA)

6.1.1 Validierung der Methoden (K-UTEK/IUTA)

Für die Bestimmung der Mineralölkontamination wird, wie bereits erwähnt, der Gesamtkohlenwasserstoffgehalt benötigt. Dieser wurde gemäß LAGA KW 85⁹ (IR) ermittelt. Die Ergebnisse beider Forschungsstellen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 10: Gesamtkohlenwasserstoffgehalte ermittelt nach LAGA⁹ (K-UTEK/IUTA)

Probe	Gesamt-KW [mg/kg] K-UTEK LAGA KW 85	Gesamt-KW [mg/kg] IUTA LAGA KW 85
M 960913/17	12900	14300
M 970722/06	9700	11350
M 980923/16	5450	6550
M 990205/01	3350	3200
M 990205/02	4150	4600
M 990205/03	3400	4600
M 990205/04	3800	4900
M 990205/06	5150	3500
M 990205/07	4500	5300
M 990205/08	3900	5000

Die Gesamt-KW liegen bei beiden Forschungsstellen in der gleichen Größenordnung. Die Werte schwanken um ca. 20%. Diese Schwankungsbreite zwischen zwei Untersuchungsstellen liegt im zulässigen Rahmen.

Aus den selben Proben ermittelten beide Forschungsstellen gemäß K-UTEK- bzw. IUTA-Methode (GC-Methoden, Überprüfung der Alternierung der geraden und ungeraden n-Alkane) den prozentualen Anteil der Mineralölkontamination am Gesamt-KW (vgl. Tabelle 11).

Tabelle 11: Anteil der Mineralölkontamination der untersuchten Proben

Probe	Anteil der MKW [%] K-UTEC-Methode	Anteil der MKW [%] IUTA-Methode
M 960913/17	31	24
M 970722/06	38	36
M 980923/16	20	19
M 990205/01	25	22
M 990205/02	15	21
M 990205/03	28	19
M 990205/04	22	21
M 990205/06	28	21
M 990205/07	35	22
M 990205/08	23	19

Die Daten beider Forschungsstellen stimmen trotz verschiedener Extraktionsverfahren und Clean-up-Schritte relativ gut zusammen. Beide Methoden führen dementsprechend zu vergleichbaren Ergebnissen. Die Bestimmung des MKW-Anteils über die Alternierung der geraden und ungeraden n-Alkane kann sowohl mit der K-UTEC- als auch der IUTA-Methode durchgeführt werden. In Tabelle 12 sind die MKW-Gehalte beider Methoden, berechnet aus den prozentualen Anteilen und dem jeweiligen Gesamt-KW gemäß LAGA, gegenübergestellt.

Tabelle 12: MKW-Gehalt der untersuchten Proben

Probe	MKW-Gehalt [mg/kg] K-UTEC-Methode	MKW-Gehalt [mg/kg] IUTA-Methode
M 960913/17	4800	3400
M 970722/06	3000	1600
M 980923/16	820	1200
M 990205/01	610	700
M 990205/02	580	970
M 990205/03	880	880
M 990205/04	770	1000
M 990205/06	1200	720
M 990205/07	1300	1200
M 990205/08	880	960

Im Mittel enthalten die gemeinsam untersuchten Klärschlämme einen MKW-Anteil von ca. 20%. Der daraus resultierende MKW-Gehalt ist relativ hoch. Der bereits diskutierte Grenzwert von 500 mg/kg wird von keiner Probe unterschritten, so dass von den untersuchten Klärschlammproben kein Material für landwirtschaftliche bzw. landschaftsbauliche Maßnahmen bei Berücksichtigung des o. g. Grenzwertes eingesetzt werden dürfte. Aus diesem Grund wurden weitere Klärschlämme untersucht.

6.1.2 Zusätzliche Klärschlammproben (K-UTEC/IUTA)

Auch bei diesen Proben wurden, wie im Rahmen der Validierung, der Gesamt-KW gemäß LAGA und der Anteil der MKW gemäß IUTA- oder K-UTEC-Methode ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.

Tabelle 13: Gesamt-KW, MKW-Anteil und MKW-Gehalt weiterer Klärschlammproben

Probe	Gesamt-KW [mg/kg] LAGA KW 85	Anteil der MKW [%] (IUTA- bzw. K-UTEC- Methode)	MKW-Gehalt [mg/kg] (IUTA- bzw. K-UTEC- Methode)
M 980422/01	7900	20	1600
M 990216/04	2000	16	320
M 990216/05	2250	20	460
M 991006/23	1850	37	690
M 991006/24	2400	25	600
M 991006/25	2500	40	990
M 991006/26	700	57	400
M 991006/27	800	53	430
KS 24	1500	17	260
KS 25	390	17	70
KS 26	230	14	30
KS 27	4700	22	1000
KS 28	1700	12	200
KS 29	1600	38	600
KS 30	230	21	50
KS 31	1700	20	340
KS 33	750	16	120

Probe	Gesamt-KW [mg/kg] LAGA KW 85	Anteil der MKW [%] (IUTA- bzw. K-UTEC- Methode)	MKW-Gehalt [mg/kg] (IUTA- bzw. K-UTEC- Methode)
KS 34	1800	20	360
KS 35	1000	18	180

Der MKW-Anteil von Klärschlämmen schwankt im Bereich von ca. 10 bis ca. 60%, in Abhängigkeit von der Herkunft und Zusammensetzung des Klärschlammes.

Bei einem großen Teil der Klärschlämme liegt der MKW-Anteil bei ca. 20%.

Eine Vielzahl der Proben der Tabelle 13 wäre bei einem MKW-Grenzwert von 500 mg/kg für landwirtschaftliche bzw. landschaftsbauliche Maßnahmen einsetzbar.

6.2 Kompostproben (K-UTEC)

Die Anwendung der erarbeiteten Analysemethoden auf Kompostproben wurde durch das K-UTEC überprüft. Neben dem Gesamt-KW gemäß LAGA wurde auch hier der Anteil der MKW ermittelt und damit der MKW-Gehalt berechnet.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der ermittelten Ergebnisse.

Tabelle 14: Gesamt-KW, MKW-Anteil und MKW-Gehalt von Kompostproben

Probe	Gesamt-KW [mg/kg] LAGA KW 85	Anteil der MKW [%] (K-UTEC-Methode)	MKW-Gehalt [mg/kg] (K-UTEC-Methode)
K 2	270	37	100
K 6	810	26	210
K 7	1700	56	950
K 8	210	9	19
K 9	1400	15	210
K 15	290	40	120
K 17	160	15	24
K 18	250	17	43
K 19	120	8	10
K 21	97	2	2
K 22	320	13	42
K 23	1300	29	380
K 24	220	27	60

Probe	Gesamt-KW [mg/kg] LAGA KW 85	Anteil der MKW [%] (K-UTEC-Methode)	MKW-Gehalt [mg/kg] (K-UTEC-Methode)
K 25	350	11	35
K 26	540	10	54
K 27	1200	17	200
K 29	130	17	22

Der Gesamt-KW der Kompostproben ist wesentlich geringer als der der Klärschlammproben. Die meisten Kompostproben könnten bereits ohne zusätzliche Bestimmung des MKW-Gehaltes im Landschaftsbau eingesetzt werden. Mit zusätzlicher Bestimmung des MKW-Anteils erfüllen mit Ausnahme einer Probe alle Kompostproben die geforderten Bedingungen.

Zu allen untersuchten Klärschlamm- und Kompostproben sind die Gesamtkohlenwasserstoffgehalte gemäß ISO/TC 190/3/6 und die dazu berechneten MKW-Gehalte tabellarisch zusammengestellt (Tabellen A1 bis A5).

Die Gesamtkohlenwasserstoffgehalte gemäß ISO/TC 190/3/6¹¹ (GC) liegen bei vielen Proben über den Werten gemäß LAGA KW 85⁹ (IR). Als Beispiel sind in der folgenden Tabelle die Daten einiger Klärschlammproben zusammengestellt.

Tabelle 15: Gesamt-KW gemäß LAGA KW 85 und ISO/TC 190/3/6

Probe	Gesamt-KW [mg/kg] K-UTEC LAGA KW 85	Gesamt-KW [mg/kg] K-UTEC ISO/TC 190/3/6	Gesamt-KW [mg/kg] IUTA LAGA KW 85	Gesamt-KW [mg/kg] IUTA ISO/TC 190/3/6
M 960913/17	12900	16000	14300	20000
M 970722/06	9700	7800	11350	12000
M 980923/16	5450	4200	6550	8700
M 990205/01	3350	2400	3200	5400
M 990205/02	4150	3800	4600	5800
M 990205/03	3400	3100	4600	4600
M 990205/04	3800	3400	4900	6000
M 990205/06	5150	4200	3500	10200
M 990205/07	4500	3700	5300	8000
M 990205/08	3900	3900	5000	6200

Beide Methoden (LAGA und ISO /TC) unterscheiden sich hinsichtlich der Extraktionsmethode, des Extraktionsmittels, der Clean-up-Schritte, der Messmethode

sowie der Kalibration und Auswertung gravierend, so dass größere Schwankungen zwischen den Werten plausibel sind.

Ähnliche Daten wurden bereits im Rahmen des 4. und 5. Ringversuches „Altlasten“ der BAM festgestellt²⁰. Die Gesamtkohlenwasserstoffgehalte schwankten bei diesen Ringversuchen zwischen ca. 1600 mg/kg (LAGA – IR-Spektrometrie) und 8750 mg/kg (ISO/TC 190/3/6).

Der Unterschied zwischen den Werten gemäß ISO/TC beider Forschungsstellen ist allerdings relativ groß und liegt nicht mehr im Rahmen der normalen Schwankungsbreite zwischen zwei Untersuchungsstellen. Die Ursache dafür liegt in der etwas anderen Arbeitsweise beider Laboratorien, die in der folgenden Tabelle gegenübergestellt sind.

Tabelle 16: Arbeitsweise beider Untersuchungsstellen gemäß ISO TC 190/3/6¹¹

	ISO TC 190/3/6 ¹¹ IUTA	ISO TC 190/3/6 ¹¹ K-UTEC
Extraktionsverfahren	Schütteln	SFE
Lösemittel	n-Heptan/Aceton incl. n-C ₉ und n-C ₄₀	CO ₂ , n-Hexan
Clean-up	Florisil	Florisil
Analysenverfahren und Auswertung	GC-FID, Integration des Bereiches von n-C ₉ bis n-C ₄₀ und Berechnung des Gesamtkohlenwasserstoffgehaltes über eine extreme Kalibration	GC-FID, Integration des Bereiches von n-C ₉ bis n-C ₄₀ und Berechnung des Gesamtkohlenwasserstoffgehaltes über eine extreme Kalibration, Keine Zugabe von n-C ₉ und n-C ₄₀ als Marker im Chromatogramm, Auswertung über den Retentionszeitvergleich

Beide Forschungsstellen bewegen sich mit ihrer Arbeitsweise im Rahmen der Vorgaben der ISO/TC 190/3/6. Eine genaue Spezifikation der Analysenvorschrift sowie weitere Untersuchungen sind notwendig. Diesbezüglich wird IUTA zu Vertretern der entsprechenden Behörden Kontakte herstellen und die Ergebnisse für weitere Diskussionen zur Verfügung stellen. Auch die Durchführung eines Fachgespräches zur Kohlenwasserstoffanalytik ist bereits angedacht.

7 Anhang

7.1 Ergebnistabellen

7.1.1 Klärschlammproben - Validierung der Methoden (IUTA/K-UTEC)

Tabelle A1: Gesamtkohlenwasserstoffgehalte der Klärschlämme im Rahmen der Methodvalidierung ermittelt nach ISO/TC 190/3/6¹¹

(K-UTEC/IUTA)

Probe	Gesamt-KW [mg/kg] K-UTEC ISO/TC 190/3/6	Gesamt-KW [mg/kg] IUTA ISO/TC 190/3/6
M 960913/17	16000	20000
M 970722/06	7800	12000
M 980923/16	4200	8700
M 990205/01	2400	5400
M 990205/02	3800	5800
M 990205/03	3100	4600
M 990205/04	3400	6000
M 990205/06	4200	10200
M 990205/07	3700	8000
M 990205/08	3900	6200

Tabelle A2: Anteil der Mineralölkontamination der untersuchten Proben

(Tabelle 11 aus dem Kapitel 6)

Probe	Anteil der MKW [%] K-UTEC-Methode	Anteil der MKW [%] IUTA-Methode
M 960913/17	31	24
M 970722/06	38	36
M 980923/16	20	19
M 990205/01	25	22
M 990205/02	15	21
M 990205/03	28	19
M 990205/04	22	21
M 990205/06	28	21
M 990205/07	35	22
M 990205/08	23	19

Tabelle A3: MKW-Gehalt der untersuchten Proben

Probe	MKW-Gehalt [mg/kg] K-UTEC-Methode	MKW-Gehalt [mg/kg] IUTA-Methode
M 960913/17	3100	4800
M 970722/06	2600	4100
M 980923/16	700	1700
M 990205/01	510	1200
M 990205/02	430	1200
M 990205/03	790	880
M 990205/04	680	1300
M 990205/06	1100	2100
M 990205/07	1200	1700
M 990205/08	810	1200

7.1.2 Zusätzliche Klärschlammproben (IUTA/K-UTEC)

Tabelle A4: Gesamt-KW, MKW-Anteil und MKW-Gehalt weiterer Klärschlammproben (Gesamt-KW gemäß ISO/TC 190/3/6)

Probe	Gesamt-KW [mg/kg] ISO/TC 190/3/6	Anteil der MKW [%] (IUTA- bzw. K-UTEC- Methode)	MKW-Gehalt [mg/kg] (IUTA- bzw. K-UTEC- Methode)
M 980422/01	7400	20	1500
M 990216/04	5600	16	900
M 990216/05	7000	20	1400
M 991006/23	8000	37	2900
M 991006/24	10200	25	2600
M 991006/25	8000	40	3200
M 991006/26	12000	57	6800
M 991006/27	12000	53	6400
KS 24	1100	17	190
KS 25	540	17	92
KS 26	3100	14	430
KS 27	4000	22	880
KS 28	2800	12	340
KS 29	4200	38	1600
KS 30	3500	21	740

Probe	Gesamt-KW [mg/kg] ISO/TC 190/3/6	Anteil der MKW [%] (IUTA- bzw. K-UTEC- Methode)	MKW-Gehalt [mg/kg] (IUTA- bzw. K-UTEC- Methode)
KS 31	5500	20	1100
KS 33	2400	16	380
KS 34	3100	20	620
KS 35	1800	18	320

7.1.3 Kompostproben (K-UTEC)

Tabelle A5: Gesamt-KW, MKW-Anteil und MKW-Gehalt von Kompostproben

Probe	Gesamt-KW [mg/kg] ISO/TC 190/3/6	Anteil der MKW [%] (K-UTEC-Methode)	MKW-Gehalt [mg/kg] (K-UTEC-Methode)
K 2	260	37	96
K 6	1200	26	310
K 7	1400	56	780
K 8	250	9	23
K 9	1500	15	230
K 15	410	40	160
K 17	85	15	13
K 18	220	17	38
K 19	110	8	9
K 21	140	2	3
K 22	300	13	40
K 23	1100	29	320
K 24	260	27	70
K 25	360	11	40
K 26	760	10	80
K 27	1700	17	290
K 29	170	17	30

7.2 Methodenbeschreibung

7.2.1 K-UTEC-Methode

Probeneinwaage 0,1 - 1 g
(Klärschlamm - gefriergetrocknet und homogenisiert,
Kompost - luftgetrocknet und homogenisiert)

Extraktion/Clean-up

SFE

Flussrate 2,0 mL/min

CO₂-Dichte 0,79 g/mL

Druck 351 bar

Temperatur 80°C

Extraktionszeit 30 min

Falltemperatur 5°C

(dynamische Extraktion der Proben)

Falltemperatur 40 °C

(Extraktgewinnung)

Adsorbens silbermodifiziertes Florisil

Extraktionsmittel n-Hexan (1,5 mL)

(Reinigung des Adsorbens mit Methanol)

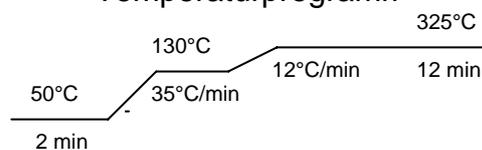
GC-Analysen

MS (zur Methodenoptimierung)

GC HP 5890 Serie II mit MSD HP 5971A und Kalt-
aufgabesystem der Fa. Gerstel

Säule HP 5 MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)

Temperaturprogramm

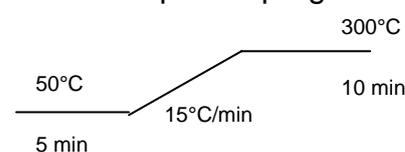


FID (zur quantitativen Untersuchung der Proben)

GC HP 6890, split/splitless-Injektor

Säule HP 1 (15 m x 0,53 mm x 0,88µm)

Temperaturprogramm



Auswertung Alternierung der geraden und ungeraden n-Alkane im Bereich von C₂₈ bis C₃₃, Bestimmung des Anteils der Mineralölkontamination

7.2.2 IUTA-Methode

Probeneinwaage 5,0 g (gefriergetrocknet und homogenisiert)

Extraktion Soxhletextraktion mit n-Hexan (200 mL)

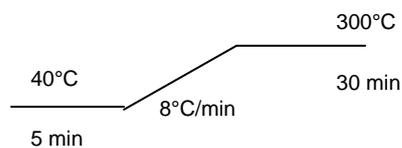
Clean-up Säulenaufarbeitung

Adsorbens silbermodifiziertes Silicagel

GC-Analyse GC-FID
Carlo Erba HRGC 5160 MEGA Series, split/splitless
Injektor

Säule DB5 (30 m x 0,32 mm x 0,25µm)

Temperaturprogramm



Auswertung Alternierung der geraden und ungeraden n-Alkane im Bereich von C₂₈ bis C₃₃, Bestimmung des Anteils der Mineralölkontamination

8 Literatur

- ¹ Röder, R.; et. al. ; Ableitungskriterien für Geringfügigkeitsschwellen zur Beurteilung von Grundwasserverunreinigungen; UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 11 (1999) 4, 212-218
- ² Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall –LAGA 20- Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen
Technische Regeln, 05.09.1995
- ³ Richtlinie für die Abdeckung und Begrünung von Kalihalden im Freistaat Thüringen – Kali-Haldenrichtlinie - vom 23 November 1995, Thüringer Staatsanzeiger Nr. 51 / 1995 Seiten 2126 ff
- ⁴ Verwaltungsvorschrift für die Entsorgung von unbelastetem Erdaushub und belastetem Bauschutt
Staatsanzeiger für das Land Hessen, 44/1990
- ⁵ Leitfaden zur Unterscheidung von biogenen und mineralölbürtigen Kohlenwasserstoffen
E. Erdmann, W. Giger, H. Hellmann, W. Kölle, W. Niemitz, E. Segeberg, C. Schaffner, L. Stieglitz und B. Wenzlow; Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie e.V.; DGMK-Projekt 150, Hamburg 19
- ⁶ E. L. J. Opdyke (Ed): Monographs on Fragrance Raw Materials; Pergamon Press, Oxford, 1979
- ⁷ DIN 38409 H17, Bestimmung von schwerflüchtigen lipophilen Stoffen, 1981
- ⁸ DIN 38409 H56, Bestimmung von schwerflüchtigen lipophilen Stoffen, Vorschlag für ein DIN-Verfahren, 2000
- ⁹ DIN 38409 H18, Bestimmung von Kohlenwasserstoffen (H18), 1981
- ¹⁰ LAGA KW/85 - Bestimmung des Gehaltes an Kohlenwasserstoffen in Abfällen (Stand: 13.03.1993), herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA), Arbeitsgruppe Analysenmethoden
- ¹¹ H. Hellmann, Umweltanalytik von Kohlenwasserstoffen, VCH-Verlag Weinheim (1995)
- ¹² DIN 38409 H53, Bestimmung von Kohlenwasserstoffen (H18), Vorschlag für ein DIN-Verfahren, 2000
ISO TR 11046, Soil quality – Determination of mineral oil content – Method by infrared spectrometry and gas chromatographic method, 1994
ISO/TC190/3/6, Soil quality – Determination of mineral oil content by gas chromatography, 1999
- ¹² H. Hellmann, I. Berthold; Analytik, Struktur und Vorkommen biogener Kohlenwasserstoffe, Teil I Allgemeiner Teil und Analytik der Paraffine, Teil II Aromatische Kohlenwasserstoffe, Vorträge der 24. Haupttagung der DGMK in Hamburg, Compendium Erdöl und Kohle 931-951, Leinfelden (1975)
- ¹⁴ G. Morel u.a., Evaluation of chromatographic and spectroscopic methods for the analysis of petroleum-derived compounds in the environment, Fresenius J Anal Chem 339 (1991), 699-715
- ¹⁵ K. Morick, Entwicklung eines Analysenverfahrens zur Unterscheidung biogener und anthropogener Ölbelastungen in Klärschlämmen und Böden, Diplomarbeit FH Krefeld 1998/1999
- ¹⁶ Bundt, J.; Bestimmung von Mineralölinhaltstoffen und deren Abbauprodukten im Boden unter besonderer Berücksichtigung aromatischer Verbindungen, Dissertation Universität Aachen, 1991
- ¹⁷ Campell, R. M.; Lee, M. L.; Supercritical Fluid Fractionation of Petroleum- and Coal-Derived Mixtures, Anal. Chem. 58 (1986) S. 2247-2251

- ¹⁸ Pipkin, W.; Practical considerations for supercritical fluid extraction, Reprint from American Laboratory, Nov. 1990
- ¹⁹ Ecking, W., et.al.; Paraffin-olefine-aromatics group separation on silver-modified X-Type molecular sieves by pressure supercritical fluid chromatography; Fresenius Z. Anal. Chem. 327 (1987) 39-401
- ²⁰ Bruch, A.; MKW-Analytik nach ISO/TR 11406 im Vergleich zur DEV H18; Umweltanalytiktag NRW, Mülheim, 2000