



**Organische Halogenverbindungen im Klärschlamm:
Optimierung der NMR-Methode zur PVC-Bestimmung
und Vergleich des PVC-Gehaltes mit den
Summenparametern AOX und EOX**

Klärschlammuntersuchungen in NRW auf PVC, AOX und EOX

ABSCHLUSSBERICHT

AZ 14264

Gefördert durch die

**Deutsche
Bundesstiftung
Umwelt**

Postfach 17 05 · 49007 Osnabrück



Köln, 01. Juni 1999

INHALTSVERZEICHNIS

1 DARSTELLUNG DES UMWELTPROBLEMS	3
2 ZIELSETZUNG DES VORHABENS	4
3 GESETZLICHE SITUATION	4
4 PVC UND DIE SUMMENPARAMETER AOX UND EOX.....	5
4.1 Allgemeine Methodenbeschreibung.....	5
4.2 Vergleich der Parameter PVC, AOX und EOX.....	6
4.3 Vergleich AOX und PVC und Emissionsquellen von PVC.....	7
5 ÄNDERUNGEN IM VERGLEICH ZUM ZWISCHENBERICHT	8
6 NMR-METHODE ZUR PVC-BESTIMMUNG	8
7 VALIDIERUNG DER NMR-METHODE ZUR PVC-BESTIMMUNG.....	10
7.1 Eichreihe.....	10
7.2 Blindproben	11
7.3 Umfällung	12
7.4 Wiederfindung	12
7.5 Zusammenfassung der Validierung	14
8 KLÄRSCHLAMMUNTERSUCHUNGEN IN NRW AUF PVC, AOX UND EOX	14
8.1 Auswahl der Klärschlämme und Probenahme	14
8.2 Klärschlamm Trocknung und Analysenverfahren	15
8.3 Ergebnisse.....	16
8.3.1 Ergebnisse der PVC-Messungen	16
8.3.2 Ergebnisse der AOX-Messungen	17
8.3.3 Ergebnisse der EOX-Messungen	17
8.3.4 Vergleich der PVC-, AOX- und EOX-Werte	18
8.3.5 Zusammenfassung der PVC-, AOX- und EOX-Messungen.....	20
9 FACHTAGUNG PVC/AOX	21
10 ABBILDUNGSVERZEICHNIS	22
11 TABELLENVERZEICHNIS	22
12 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	23
13 LITERATURVERZEICHNIS	23

ZUSAMMENFASSUNG

Innerhalb des Projektes wurde die NMR-Methode (^1H -NMR-Spektroskopie) zur PVC-Bestimmung validiert und 85 Klärschlämme aus NRW sind vergleichend auf die Parameter PVC, AOX und EOX untersucht worden. Ziel war es, mögliche Korrelationen der drei Parameter sowie den Einfluß von PVC auf die AOX-Belastung zu untersuchen.

Nur bei einem Klärschlamm war ein signifikant hoher PVC-Gehalt vorhanden. In geringen Mengen ($< 200 \text{ mg/kg}$) ist PVC dagegen in 66% der untersuchten Schlämme enthalten. Nur in drei Klärschlämmen lag der AOX-Wert oberhalb des Grenzwertes der Klärschlammverordnung, die EOX-Werte waren im Vergleich zu früheren Untersuchungen sehr niedrig (durchschnittlich ca. 10 mg/kg). Hohe AOX-Werte können, müssen aber nicht zwangsläufig hohe PVC- oder EOX-Werte aufweisen. Bei hohen AOX-Werten ist eine NMR-Untersuchung auf PVC zu empfehlen, die bei positivem Befund zur Identifizierung des PVC-Einleiters angewandt werden kann.

Die Ergebnisse der Projektes wurden auf einer Fachtagung am 04.05.1999 in Köln vorgestellt und mit Referenten aus Behörden, Wissenschaft und Industrie diskutiert.

1 DARSTELLUNG DES UMWELTPROBLEMS

Ausgangspunkt für dieses Forschungsvorhaben waren zum einen vorangegangene, eigene Untersuchungen der Firma Spectral Service zum Einfluß von PVC auf den AOX im Klärschlamm und zum anderen das durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt geförderte PVC/AOX-Projekt Herrieden (AZ10960), bei dem die NMR-Methode zur PVC-Bestimmung zur Verursacherermittlung bei PVC-Emissionen angewandt wurde. Die Untersuchungen zeigten, daß PVC und PVC-Copolymere, die ins Abwasser gelangen, häufig die Ursache für hohe AOX-Werte im Klärschlamm sind.

Die AOX-Messung verfolgt vornehmlich das Ziel, problematische, d.h. häufig giftige organische Halogenverbindungen zu bestimmen, wobei der AOX als Summenmeßwert keine Aussagen über die ihn verursachenden Einzelstoffe liefert. Bedingt durch die Bestimmungsmethode für den AOX können auch halogenhaltige, inerte Kunststoffe erfaßt werden, die den AOX stark erhöhen. Im Sinne des vorsorgenden Bodenschutzes darf Klärschlamm nach den Vorgaben der Klärschlammverordnung nicht landwirtschaftlich genutzt werden, wenn der AOX-Wert größer als 500 mg/kg Trockensubstanz ist.

Mit der NMR-Methode können PVC und PVC-Copolymere eindeutig als Komponente aus dem Summenparameter AOX identifiziert und quantifiziert werden. Es ist damit möglich, den genauen Anteil von PVC am AOX zu ermitteln und durch weitere Analysen einem PVC-Einleiter zuzuordnen. Resultierend daraus kann der Einleiter zu emissionsverhindernden Maßnahmen herangezogen werden.

Neben PVC stören auch andere polare Verbindungen, wie z.B. Salze, den Aussagewert des AOX. In diesem Zusammenhang gibt es Ansätze, den AOX durch den EOX zu ergänzen, da mit dem EOX nur die anthropogenen, unpolaren und mittelpolaren Verbindungen erfaßt werden, die lipophil und bioakkumulierbar sind und damit für den Bodenschutz besondere Bedeutung haben. Bei der EOX-Bestimmung ist zudem eine Identifizierung einzelner Verbindungen aus dem Hexan-Extrakt möglich, d.h. im Gegensatz zur AOX-Bestimmung kann Ursachenforschung betrieben werden.

2 ZIELSETZUNG DES VORHABENS

Im Rahmen dieses Vorhabens sollte einerseits die NMR-Methode zur PVC-Bestimmung validiert werden. Andererseits sollten Klärschlämme aus Nordrhein-Westfalen vergleichend auf die Parameter AOX, EOX und PVC untersucht werden, um mögliche Korrelationen sowie Informationen über den Aussagewert der drei Parameter ableiten zu können. Ziel dabei ist es, Klärschlämme hinsichtlich der Belastung mit organischen Schadstoffen sinnvoll zu bewerten, so daß einerseits dem vorsorgenden Bodenschutz Rechnung getragen wird und im Falle unbedenklicher Belastungen eine vermehrte Nutzung von Klärschlamm möglich ist.

Ein weiteres Ziel des Projektes besteht darin, für die PVC-Bestimmung mit der NMR-Methode eine behördliche Anerkennung als Ergänzung zu den Summenparametern AOX und EOX zu erhalten. Beim Vorliegen hoher AOX-Werte im Klärschlamm sollte die Untersuchung auf PVC zur Ursachenforschung bzw. Verursacherermittlung und Emissionsminimierung empfohlen werden.

3 GESETZLICHE SITUATION

Die AbfKlärV in der Fassung von 1992 enthält neben Grenzwerten für Schwermetalle im Boden und Klärschlamm auch Grenzwerte für die organischen Schadstoff-Gruppen Dioxine/Furane, polychlorierte Biphenyle (PCB) und einen Summenmeßwert für adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX). Klärschlamm muß alle 6 Monate auf AOX untersucht werden.

Die Grenzwerte für organische Schadstoffe wurden festgelegt, um einer Anreicherung der im Boden nur schwer abbaubaren Verbindungen entgegenzuwirken. Bei den Werten handelt es sich um Vorsorgewerte, die keine toxikologisch begründeten Schadstoffquellen darstellen [1].

Der Grenzwert für AOX im Klärschlamm beträgt 500 mg/kg bezogen auf die Trockensubstanz (TS). Bei einer Überschreitung darf der Schlamm nicht landwirtschaftlich verwertet werden, sondern muß i.d.R. verbrannt werden.

4 PVC UND DIE SUMMENPARAMETER AOX UND EOX

Für die Parameter AOX und EOX liegen DIN-Vorschriften vor, die PVC-Bestimmung ist eine von Spectral Service entwickelte und erprobte Methode. Die einzelnen Verfahren sind nachfolgend kurz erläutert.

4.1 Allgemeine Methodenbeschreibung

PVC-Bestimmung mit der NMR-Methode [2]

Mit der Methode können PVC und PVC-Copolymere in verschiedenen Medien wie Klärschlamm, Sielhaut, Kompost oder Abwasserfiltrat bestimmt werden.

Dazu wird die getrocknete und pulverisierte Probensubstanz im Soxhlet zur Vorreinigung mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln extrahiert. Bei Abwasseruntersuchungen wird der beladene Papierfilter eingesetzt. Bei einer anschließenden mehrstündigen Soxhletextraktion mit Tetrahydrofuran (THF) wird selektiv PVC bzw. PVC-Copolymer herausgelöst. Der getrocknete Rückstand des THF-Extraktes und ein zugesetzter interner Standard werden in deuteriertem THF gelöst und zur Aufnahme des ¹H-NMR-Spektrums eingesetzt. Die qualitative Auswertung erfolgt durch einen Vergleich der Integralfächen bestimmter Signale von PVC und internem Standard. Die Nachweisgrenze beträgt ca. 30 ppm.

AOX-Bestimmung nach DIN 38 414 S18

Das Verfahren ist zur Bestimmung von adsorbierten und eingeschlossenen organisch gebundenen Halogenen in Schlamm und Sedimenten geeignet, sofern deren Massenanteile größer als 1 mg/kg Trockenmasse sind. Enthält der Schlamm nur geringe Anteile leichtflüchtiger Halogenverbindungen (bestimmbar als POX), so entspricht der als AOX ermittelte Wert annähernd dem Gesamtgehalt an organischen Halogenverbindungen.

Der AOX-Wert wird bestimmt, indem durch Elution mit einer halogenidfreien, salpetersauren Lösung zunächst die anorganischen Halogenverbindungen aus dem Schlamm verdrängt werden. Anschließend wird der eluierte Schlamm zusammen mit Aktivkohle im Sauerstoffstrom verbrannt, wobei die organisch gebundenen Halogene zu Halogenwasserstoff umgesetzt und deren Massenanteil, berechnet als Chlor, bestimmt wird.

EOX-Bestimmung nach DIN 38 414 S17

Bei der EOX-Bestimmung werden die mit Hexan aus der Schlamm Trockenmasse extrahierbaren organischen Halogenverbindungen erfaßt, sofern deren Massenanteil größer als 1 mg/kg Trockenmasse ist. Der Hexanextrakt wird in einer Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme verbrannt, wobei die anfallenden Mineralisierungsprodukte, berechnet als Chlor, beispielsweise ionenchromatographisch bestimmt werden.

4.2 Vergleich der Parameter PVC, AOX und EOX

Aus Untersuchungen, bei denen Klärschlämme vergleichend auf AOX und EOX untersucht wurden, geht hervor, daß sowohl der AOX als auch der EOX geeignet sind, Klärschlämme im Hinblick auf eine landwirtschaftliche Verwertbarkeit zu charakterisieren [3]. In Tab. 1 ist ein Vergleich beider Parameter dargestellt:

Tab. 1 Vergleich der Parameter AOX, EOX und PVC

	AOX	EOX	PVC
erfaßte Substanzen	annähernd die Gesamtmenge der org. Halogenverbindungen (auch polare Verbindungen)	nur ein Teil der org. gebundenen Halogene, d.h. vorwiegend monomere, unpolare bis schwach polare Verbindungen	PVC, PVC-Copolymer (z.B. PVDC, CPE, VC/VAC/E)
Störstoffe	anorganische Halogenverbindungen (Salze) können miterfaßt werden PVC und PVC-Copolymere werden erfaßt	anorganische Halogene werden nicht erfaßt PVC und PVC-Copolymere werden nicht erfaßt	keine
Einzelsubstanzen	keine Aussagen über Einzelsubstanzen möglich, die den AOX bedingen	aus dem Extrakt kann z.B. mittels GC/MS eine Einzelsubstanzbestimmung bzw. Ursachenforschung erfolgen	einzelne Polymere können identifiziert und quantifiziert werden
Analysenverfahren	Verdrängung der anorg. Halogenverbindungen mit einer salpetersauren Lösung; anschl. Verbrennung des eluierten Schlamms zusammen mit Aktivkohle. Bestimmung der zu Halogenwasserstoff umgesetzten Halogene	20 Stunden Soxhletextraktion mit Hexan; anschl. Verbrennung der org. Lösung und Halogenidbestimmung im Verbrennungskondensat	zweistufige Soxhletextraktion (3,5 h) mit verschiedenen org. Lösungsmitteln, Umfällung mit Methanol, Aufnahme eines ¹ H-NMR-Spektrums in deuteriertem THF/Benzol, Quantifizierung über internen Standard
Aufwand	hoher Grad an Automatisierung, relativ geringer Aufwand	hoher Aufwand für Probenvorbereitung (lange Extraktionszeit)	relativ aufwendige Probenvorbereitung (aber deutlich weniger als bei EOX), kurze Meßzeit

Aus den AOX- und EOX-Untersuchungen von Leschber [3], bei denen landwirtschaftlich verwertbare Klärschlämme von Kläranlagen unterschiedlicher Größe untersucht wurden, ergaben sich folgende Zusammenhänge:

- Die niedrigsten EOX-Werte werden nicht bei kleinen Kläranlagen gefunden.
- Die durchschnittliche EOX-Belastung bei kleinen bis mittelgroßen Kläranlagen liegt im Bereich 10 bis 30 mg/kg TS, der Durchschnittswert für AOX liegt bei 200 bis 400 mg/kg.
- In den o.g. Bereichen scheint eine wenig ausgeprägte, gleichartige Tendenz für AOX und EOX vorzuliegen.

- Sehr hohe AOX und EOX korrespondieren nur in wenigen Fällen miteinander, wobei die höchsten EOX-Werte auch den höchsten AOX-Werten zugeordnet werden konnten, jedoch nicht umgekehrt. D.h. AOX- und EOX-Belastungen können von unterschiedlichen Verursachern bzw. Quellen zu stammen.

4.3 Vergleich AOX und PVC und Emissionsquellen von PVC

Im Rahmen des von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten PVC/AOX-Projektes Herrieden sind u.a. einige Klärschlammproben vergleichend auf PVC und AOX untersucht worden (Tab. 2). Der untersuchte Klärschlamm war dort durch einen PVC-Fensterhersteller (Indirekteinleiter) mit PVC-Pulver belastet.

Um die Parameter PVC und AOX vergleichen zu können, werden die PVC-Gehalte entsprechend dem Chloranteil von 57% in PVC in einen theoretischen AOX-Wert umgerechnet. Die Ergebnisse in Tab. 2 zeigen, daß im Klärschlamm, der im Gebiet des PVC-Indirekteinleiters anfällt, 53 - 97% des AOX-Wertes durch PVC verursacht waren. Dieser Zusammenhang gilt nur für den untersuchten Klärschlamm in Herrieden, jedoch sind ähnliche Werte grundsätzlich zu erwarten, wenn PVC oder PVC-Copolymere mit dem Abwasser in den Klärschlamm gelangen.

Ein Vergleich zwischen den Parametern EOX und PVC ist bisher nicht angestellt worden und wird erstmals innerhalb dieses Projektes betrachtet.

Tab. 2 Klärschlammuntersuchungen vergleichend auf AOX und PVC [4]

Probe	PVC [mg/kg]	theor. AOX durch PVC [mg/kg] (57% des PVC-Gehaltes)	AOX [mg/kg] (nach DIN38414 S18)	Anteil von PVC am AOX nach DIN
Nr. 1	1.130	640	780	83 %
Nr. 2	1.380	790	1.070	74 %
Nr. 3	1.180	670	690	97 %
Nr. 4	450	260	490	53 %

Als Emissionsquelle für PVC kommen vor allem PVC-Verarbeiter und Speditionsunternehmen in Betracht. Bei den Speditionen kann das pulverförmige Roh-PVC mit dem Waschwasser der Silofahrzeuge ins Abwasser gelangen. PVC-verarbeitende Betriebe verursachen Emissionen z.B. durch verschüttetes PVC auf dem Betriebsgelände. Das PVC-Pulver kann dort bei Regen mit dem Oberflächenwasser in den Kanal gespült werden.

In welchem Ausmaß allgemein ein Zusammenhang zwischen dem AOX und PVC im Klärschlamm besteht, soll innerhalb dieses Projektes untersucht werden. Ergebnisse von Siedhautuntersuchungen des PVC/AOX-Projektes Herrieden deuten darauf hin, daß es möglicherweise auch unabhängig von PVC-Verarbeitern diffuse und bisher nicht bekannte Emissionsquellen von PVC ins Abwasser gibt und daß PVC im Klärschlamm einen Beitrag zur Grundbelastung mit AOX liefert [4].

5 ÄNDERUNGEN IM VERGLEICH ZUM ZWISCHENBERICHT

Im Verlauf des Projektes ergaben sich bei der Methodenevalidierung neue Ergebnisse, die eine Anpassung bzw. Korrektur einiger Ergebnisse des Zwischenberichtes erforderten:

Eine neue Bestimmung der Eichkurve führte zu einer Erhöhung der berechneten Werte um 7%. Die Änderung ist bedingt durch Effekte bei der Verwendung anderer Lösungsmittel (anderer Lieferant) sowie durch geringfügig veränderte Meßparameter.

Desweiteren stellte sich heraus, daß die Methanol-Umfällung des THF-Extraktes entgegen den Ergebnissen mit einer Stammlösung bei Klärschlammproben nicht reproduzierbar ist und nur zum halbquantitativen Nachweis in bestimmten Fällen anzuwenden ist.

6 NMR-METHODE ZUR PVC-BESTIMMUNG

Etwa 4 - 5 g getrockneter Klärschlamm werden in eine Soxhlethülse eingewogen und mit einem Gemisch aus Chloroform/Methanol für 1 Stunde vorextrahiert. Anschließend tauscht man das Lösungsmittelgemisch aus gegen Tetrahydrofuran (THF) und extrahiert nochmals 2,5 Stunden. Der THF-Extrakt wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingedampft und mit 10 - 15 mg Thymol als internem Standard versetzt. Rückstand und interner Standard werden in 0,5 ml deuteriertem THF und 0,2 ml deuteriertem Benzol gelöst und zur Aufnahme des ¹H-NMR-Spektrums eingesetzt.

Zur Quantifizierung des PVC werden die Integralflächen der PVC-Methinsignale zwischen 4,1 und 4,6 ppm mit den Signalen des internen Standards zwischen 6,3 und 6,5 ppm verglichen (siehe Abb. 1) und über eine Eichgerade in einer Tabellenkalkulation ausgewertet (Tab. 3). Der so ermittelte PVC-Gehalt wird entsprechend dem Chlorgehalt von 57 Gew-% in PVC in einen theoretischen AOX umgerechnet. Auf diese Weise kann bestimmt werden, welchen Anteil PVC am AOX nach der DIN-Methode hat.

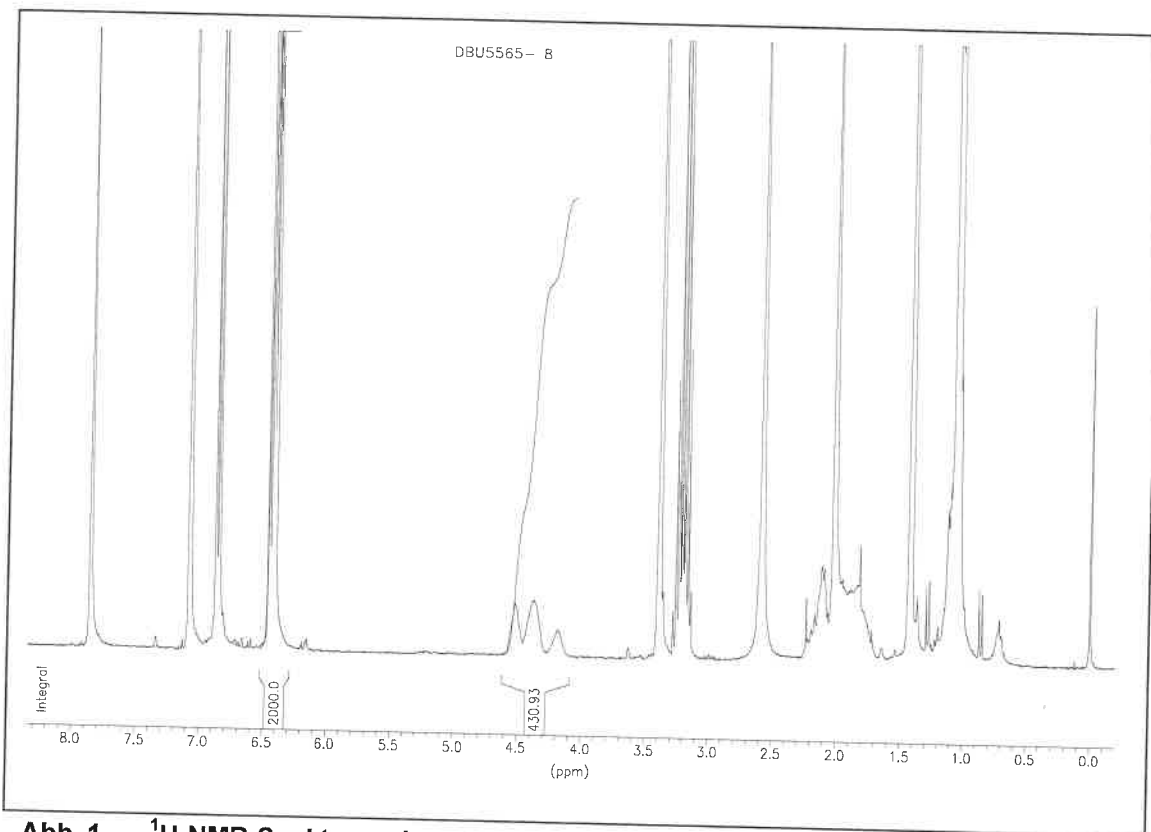


Abb. 1 ^1H -NMR-Spektrum einer Klärschlammprobe mit Integralflächen

Tab. 3 Beispiel für eine Tabellenkalkulation zur PVC-Bestimmung

Versuch-Nr.	Einwaage [g]	Integral PVC	Standard [mg]	Integral PVC/ 10mg Standard	PVC [mg/kg]	theor. AOX [mg/kg]
5769-12a	4,1369	36	11,98	43	44	25
5769-12b	3,7189	54	11,48	62	70	40
5769-12c	3,3681	29	13,75	40	50	28

Sind in einer Probe PVC-Copolymere enthalten, so werden diese innerhalb derselben Messung wie PVC identifiziert. PVC-Copolymere können einzeln aber auch neben PVC vorliegen. In Abb. 2 ist das ^1H -NMR-Spektrum einer Klärschlammprobe mit einem VA/VC-Ethylen-Copolymer dargestellt.

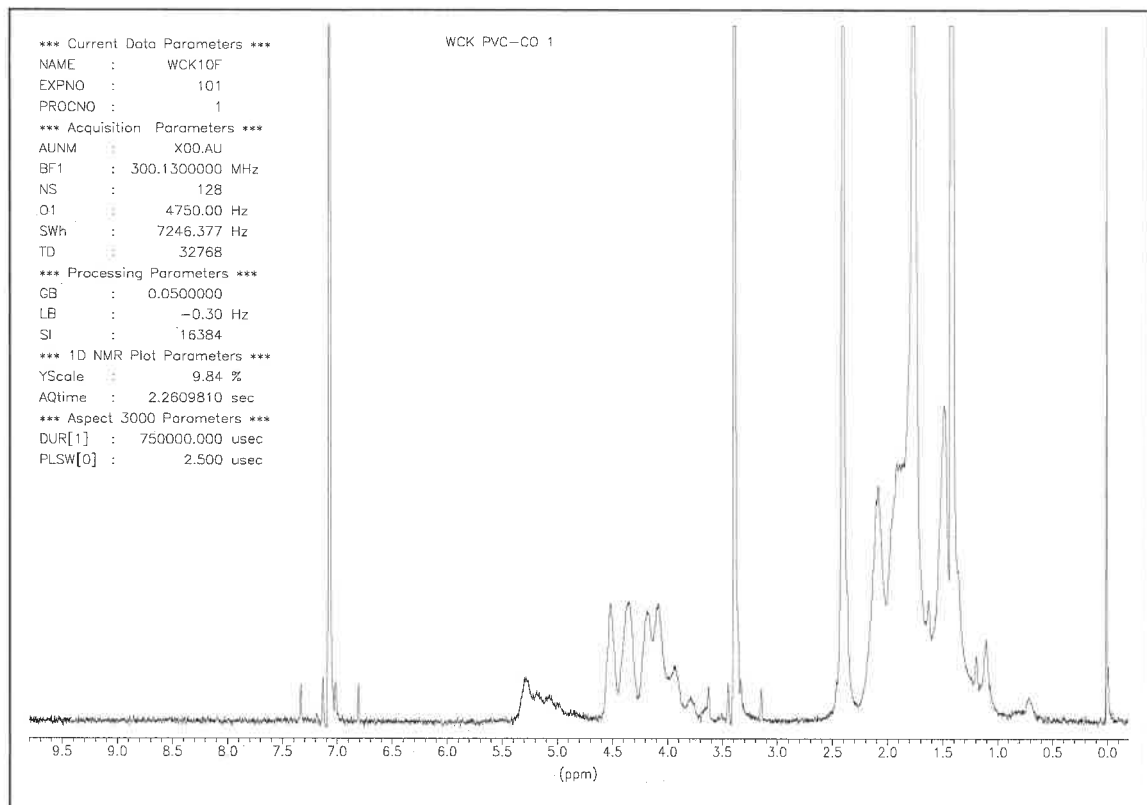


Abb. 2 ¹H-NMR-Spektrum einer Klärschlammprobe mit VA/VCl/E-Copolymer

7 VALIDIERUNG DER NMR-METHODE ZUR PVC-BESTIMMUNG

7.1 Eichreihe

Grundlage für die Berechnung des PVC-Gehaltes ist eine Eichreihe, bei der PVC gegen die Standardsubstanz Thymol gemessen wurde. Dazu sind jeweils PVC-Pulver und Thymol zusammen in deuteriertem THF und Benzol gelöst und gemessen worden. Die PVC-Eichkurve ist in Abb. 3 dargestellt.

Abgeleitet aus der Geradengleichung der Eichgeraden berechnet sich der PVC-Gehalt nach folgender Formel:

$$\text{PVC [mg]} = \text{Integral}_{\text{PVC-Methinprotonen}} / 238,4.$$

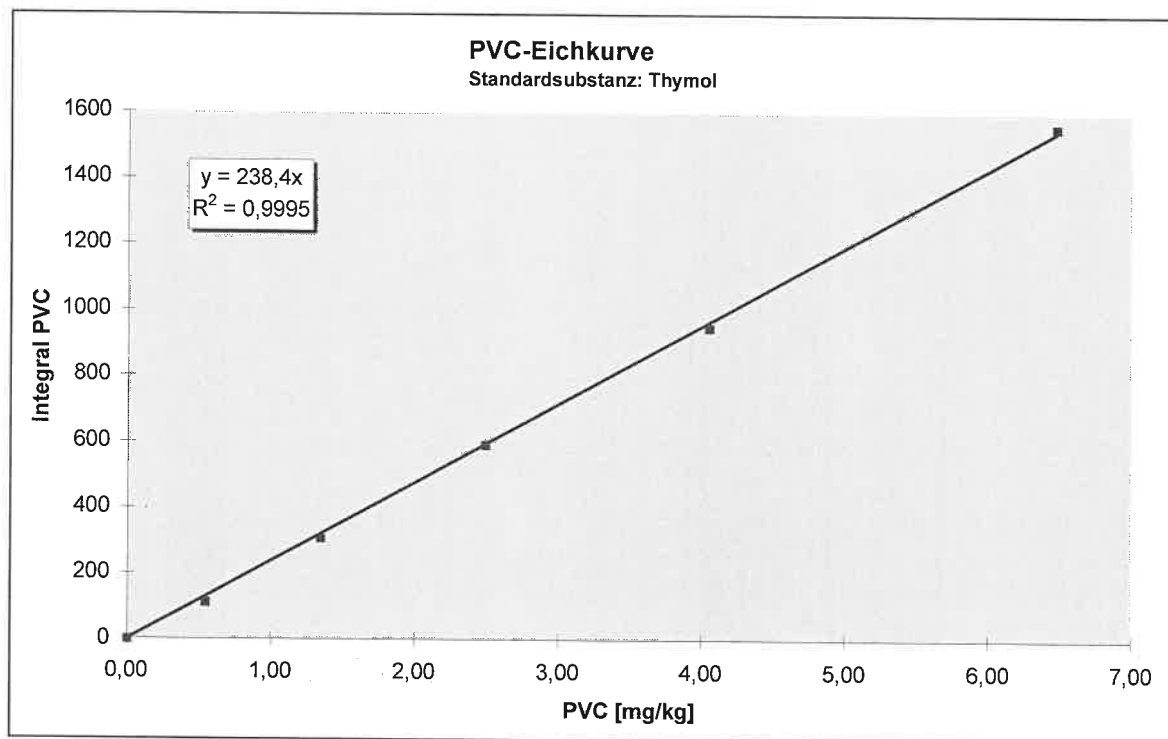


Abb. 3 PVC-Eichkurve bezogen auf 10 mg Thymol

7.2 Blindproben

Zur Überprüfung der NMR-Methode in bezug auf mögliche Kontaminationen mit PVC bei der Probenvorbereitung und der verwendeten Materialien sind 4 Blindproben durchgeführt worden. Zur Prüfung der Lösungsmittelreinheit ist bei Blindprobe 1 das Lösungsmittel THF ohne vorherige Soxhlet-Extraktion am Rotationsverdampfer verdampft worden. Der Rückstand wurde analog Kap. 6 aufbereitet und zur $^1\text{H-NMR}$ -Messung eingesetzt. Bei drei weiteren Versuchen ist die gesamte Probenaufbereitung aus Kap. 6 jeweils mit einer leeren Soxhlehöhle durchgeführt worden. Bei keinem der vier Blindversuche ist PVC identifiziert worden. Aus diesen Ergebnissen wird abgeleitet, daß das Analysensystem bzw. die Probenvorbereitung frei von PVC-Kontaminationen sind. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer Blindprobe nach einer kompletten Probenaufbereitung (jedoch ohne internen Standard) ist in Abb. 4 dargestellt. Im dem für die Signale der PVC-Methinprotonen typischen Bereich zwischen 4,1 und 4,6 ppm sind keine Signale zu erkennen.

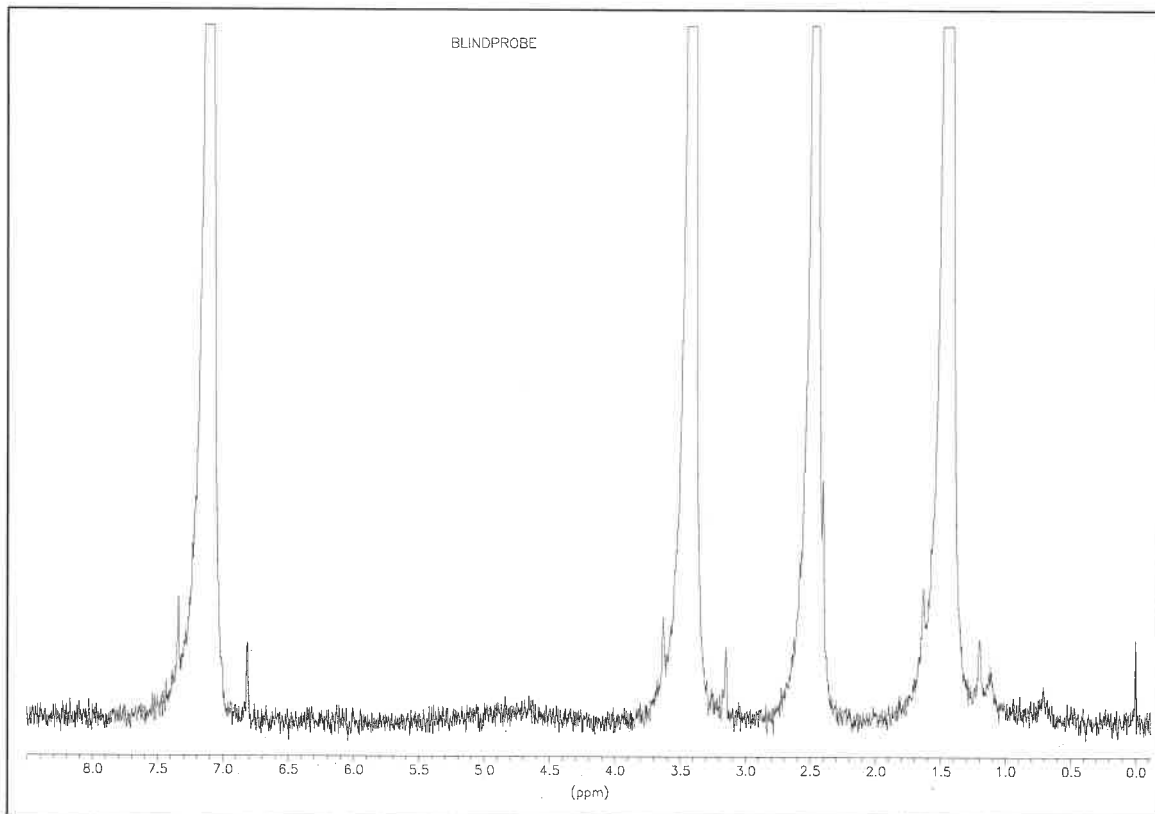


Abb. 4 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer Blindprobe

7.3 Umfällung

Ein weiterer Versuchsansatz war die Umfällung der Proben mit dem Ziel einer besseren Aufreinigung. Dabei wurde der THF-Extrakt zur Ausfällung des PVC mit Methanol versetzt, geschüttelt, zentrifugiert und der Überstand verworfen. Der Rückstand wurde getrocknet und nach Zugabe von internem Standard zur $^1\text{H-NMR}$ -Messung eingesetzt.

Durch die Umfällung werden eine deutliche Aufreinigung der Proben und die Herabsetzung der Nachweisgrenze von ca. 100 ppm auf ca. 30 ppm erreicht. Dabei treten jedoch hohe und unregelmäßige Verluste an PVC auf, die durch Effekte der Klärschlammatrix hervorgerufen werden. Eine Quantifizierung nach einer Probenaufarbeitung mit Umfällung liefert daher nur Näherungswerte. Für den qualitativen Nachweis kleiner PVC-Mengen (<100 ppm) und von PVC-Copolymeren ist die Umfällung aber hervorragend geeignet.

7.4 Wiederfindung

An einem PVC-freien Klärschlamm sind Versuche zur Wiederfindung nach einer Aufstockung mit PVC-Pulver durchgeführt worden. Dazu wurden jeweils ca. 4-5 g Klärschlamm mit PVC-Pulver vermischt und entsprechend Kap. 6 aufgearbeitet und gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 5 graphisch dargestellt.

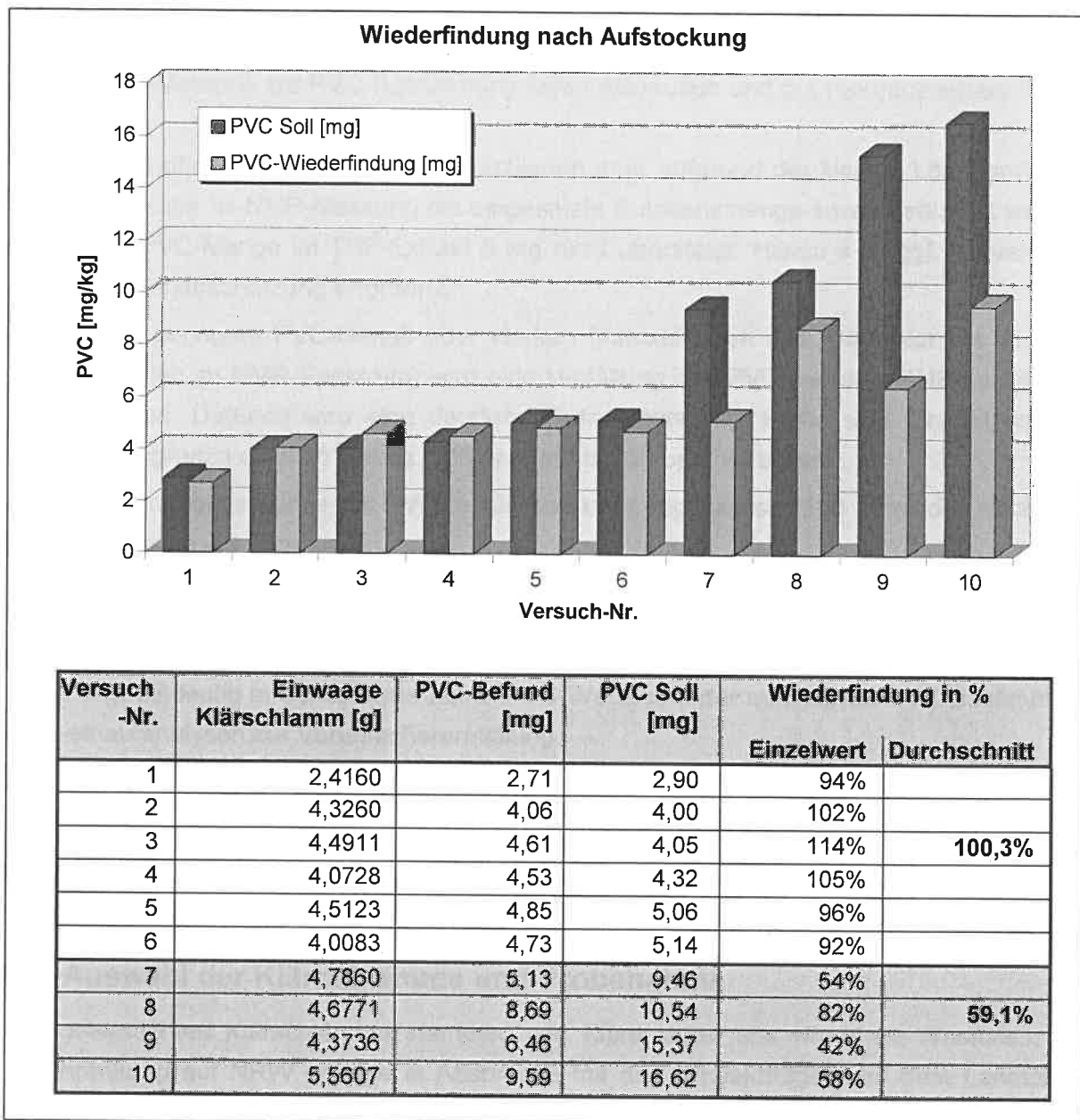


Abb. 5 Ergebnisse der Aufstockungsversuche von Klärschlamm mit PVC-Pulver

Die Versuche Nr. 1-6 zeigen eine sehr gute Wiederfindung, die bei durchschnittlich 100% liegt. Die Standardabweichung beträgt 8,2%.

Aufstockungen mit größeren Mengen PVC (Versuchs-Nr. 7-10) zeigten dagegen eine nicht reproduzierbare Wiederfindung mit einem Minderbefund von bis zu 60%. Grund dafür ist die begrenzte Löslichkeit von PVC in den verwendeten kleinen Volumina an deuterierten Lösungsmitteln (0,7 ml). Für die praktische Anwendung leitet sich hieraus die Vorgabe ab, bei hohen PVC-Gehalten die Substanzmenge für die Soxhletextraktion soweit zu reduzieren, daß im THF-Extrakt die PVC-Menge nicht größer als 5 mg ist.

7.5 Zusammenfassung der Validierung

- Die NMR-Methode zur PVC-Bestimmung liefert eindeutige und gut reproduzierbare Ergebnisse.
- Bei sehr hohen PVC-Mengen im Klärschlamm muß aufgrund der kleinen Lösungsmittelvolumina für die ¹H-NMR-Messung die eingesetzte Substanzmenge soweit reduziert werden, daß die PVC-Menge im THF-Extrakt 5 mg nicht übersteigt. Hierzu sind ggf. Vorversuche zur Mengenabschätzung erforderlich.
- Bei sehr geringem PVC-Gehalt oder starken Matrixeffekten des Klärschlammes (d.h. bei Störsignalen im NMR-Spektrum) wird eine Umfällung des PVC aus dem THF-Extrakt vorgenommen. Dadurch wird eine deutliche Aufreinigung der Probe erreicht und die Nachweisgrenze deutlich von ca. 100 ppm auf ca. 30 ppm verbessert.
- Die Bestimmungsgrenze für PVC in Klärschlamm liegt bei ca. 100 ppm, die Nachweisgrenze bei ca. 30 ppm.

An dieser Stelle sei jedoch angemerkt, daß in der Praxis ein PVC-Gehalt an der Nachweisgrenze ohnehin nur von geringem Interesse ist. Der wichtigste Anwendungsbereich der Methode liegt eindeutig in der Analyse hoher PVC-Werte und der qualitativen PVC-Bestimmung bei Sichelhautanalysen zur Verursacherermittlung.

8 KLÄRSCHLAMMUNTERSUCHUNGEN IN NRW AUF PVC, AOX UND EOX

8.1 Auswahl der Klärschlämme und Probenahme

Alle untersuchten Klärschlämme stammen von Kläranlagen aus Nordrhein-Westfalen. Die Beschränkung auf NRW erfolgte in Absprache mit dem Projektträger und dem Landesumweltamt aus praktischen Gründen, um den Aufwand und die Kosten für den Probentransport gering zu halten. Nach Aussagen des LUA NRW gelten die Klärschlämme als repräsentativ für die Bundesrepublik Deutschland. Für die Beschaffung der Schlämme wurden in Absprache mit dem LUA NRW folgende Punkte vereinbart:

- es sollten möglichst Schlämme untersucht werden, deren AOX-Werte bei 300 mg/kg und mehr liegen, um von vornherein die problematischen Schlämme zu erfassen;
- es sollte möglichst entwässerter Schlamm eingesetzt werden, um den Aufwand bei der Trocknung gering zu halten;
- es wird keine Auswahl nach Kläranlagengröße vorgenommen, d.h. es werden sowohl Schlämme aus großen Städten als auch aus ausgesprochen ländlichen Gebieten untersucht.

Das LUA wandte sich mit einem Anschreiben an verschiedene Abwasserverbände und einzelne Kläranlagen und bat um die Probenahme. Als Probe wurde je Kläranlage 1 Liter ausge-

faulter und entwässerter Klärschlamm (Gehalt an Trockensubstanz ca. 20%) genommen werden, sofern die Kläranlage über eine Entwässerungseinrichtung verfügte. Andernfalls sind 2 Liter nicht entwässerter Schlamm genommen worden. Als Probenbehältnisse waren 1- bzw. 2-Liter Weithalsflaschen aus Braunglas mit Schliffstopfen vorgeschrieben und die Proben bis zur Weiterverarbeitung dunkel und kühl (ca. 4°C) zu lagern.

Es stellte sich heraus, daß bei den angefragten Kläranlagen nur wenige Schlämme mit AOX-Werten von >300 mg/kg vorliegen. Daraufhin wurde die Beschränkung zurückgenommen und alle Schlämme untersucht, die von den angefragten Kläranlagen zur Verfügung gestellt wurden.

Insgesamt sind 85 verschiedene Klärschlammproben eingegangen und untersucht worden. Die EOX-Bestimmung ist aus Kostengründen nur an 50 Klärschlämmen durchgeführt worden.

8.2 Klärschlamm Trocknung und Analysenverfahren

Auf Anraten des LUA wurden für dieses Projekt alle Schlämme gefriergetrocknet, (anstatt der sonst üblichen 105°C-Trocknung), um insbesondere für die AOX und EOX-Untersuchungen möglichst schonend behandelte Proben zu erhalten. Für die PVC-Bestimmung ist die Trocknungsart unerheblich, und bei Routineuntersuchungen auf PVC wird aus praktischen Gründen die 105°C-Trocknung durchgeführt.

Zur Vorbereitung für die Gefriertrocknung wurden alle nicht entwässerten Klärschlämme zunächst mit einer Laborzentrifuge soweit wie möglich entwässert. Nach Abtrennung des Wassers wurde der aufkonzentrierte Schlamm tiefgefroren (-18°C), gefriergetrocknet und anschließend gemahlen. Bereits entwässerter Schlamm wurde ohne Zentrifugieren direkt tiefgefroren, gefriergetrocknet und gemahlen. Das so aufbereitete Probenmaterial wurde in braune Glasflaschen mit Teflonverschluß gefüllt und bis zur weiteren Verwendung bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Die PVC-Bestimmung wurde nach der NMR-Methode durchgeführt. Alle Proben wurden aufgrund geringer PVC-Gehalte mit Methanol umgefällt. Ein Klärschlamm, der einen auffällig hohen PVC-Wert aufwies, ist zusätzlich noch ohne Umfällung gemessen worden.

Die AOX- und EOX-Bestimmung erfolgten entsprechend DIN 38 414 S18 bzw. S17. In Abweichung von der Norm wurden die Proben jedoch gefriergetrocknet (s.o.) und bei der EOX-Bestimmung wurde für die Mineralisierung der Hexanextrakt nicht in der Knallgasflamme bei 1400°C sondern mit Sauerstoff bei 1000°C in einem AOX-Gerät mit speziellem EOX-Injektor verbrannt. Die Halogenidbestimmung erfolgte bei der AOX-Bestimmung ionenchromatographisch, bei der EOX-Bestimmung photometrisch nach Reichert et al./Freier [2].

8.3 Ergebnisse

8.3.1 Ergebnisse der PVC-Messungen

In Abb. 6 ist die Häufigkeitsverteilung der PVC-Werte dargestellt.

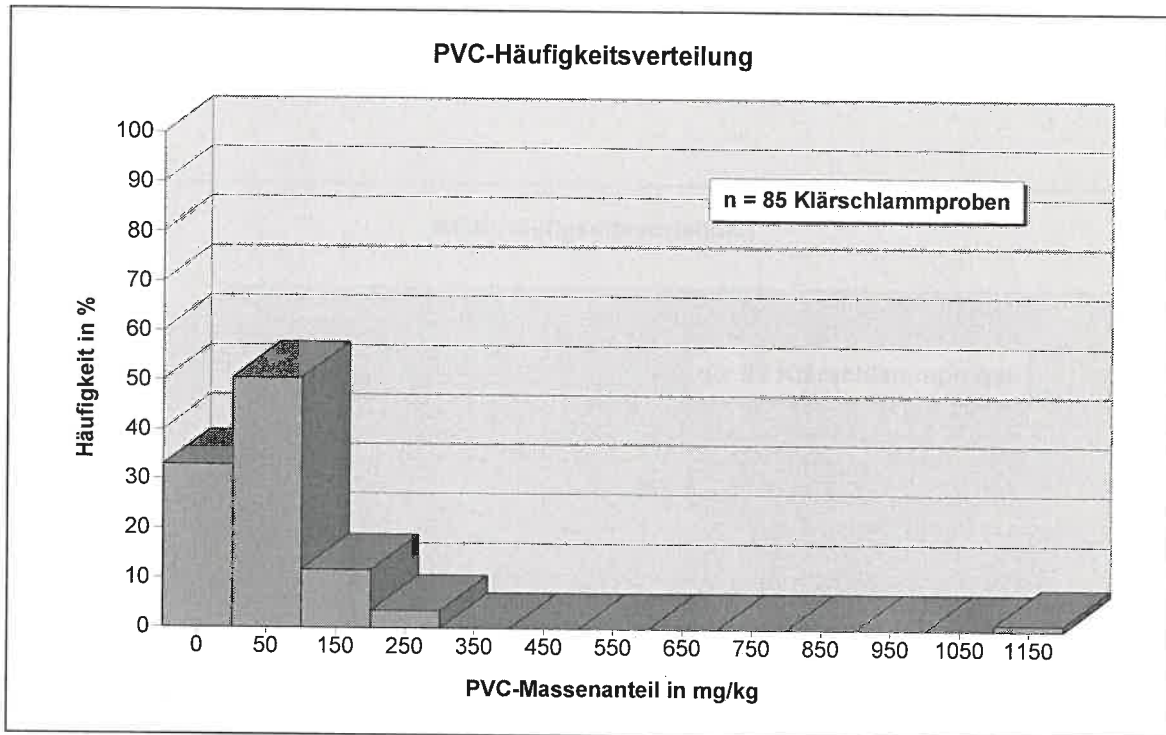


Abb. 6 Häufigkeitsverteilung der PVC-Werte in den untersuchten Klärschlämmen

Demnach weist der überwiegende Teil der untersuchten Klärschlämme (96%) PVC-Gehalte von 0-200 mg/kg TS auf. In 33% der Schlämme wurde kein PVC nachgewiesen, 51% der Schlämme liegen im Bereich von 30 - 100 mg/kg TS, 12% im Bereich von 101 bis 200 mg/kg TS und 4% der Schlämme enthalten PVC-Werte zwischen 201 und 300 mg/kg TS. Nur 1 Klärschlamm weist einen deutlich höheren PVC-Wert von 1120 mg/kg TS auf.

Der höchste PVC-Meßwert von 1120 mg/kg TS konnte entgegen den ersten Vermutungen nicht einem Indirekteinleiter zugeordnet werden. Von der betroffenen Kommune sind (leider) keine Anstrengungen zur Identifizierung des PVC-Einleiters unternommen worden, weil der Klärschlamm ohnehin nicht landwirtschaftlich verwertet wird.

Die Herkunft der geringen Mengen an PVC in den übrigen Proben ist bisher ungeklärt und war nicht Gegenstand dieses Projektes. Mittlere PVC-Werte im Bereich von 300 - 600 mg/kg TS PVC fehlen bei den hier untersuchten Schlämmen. Im Rahmen von routinemäßig durchgeführten PVC-Bestimmungen bei Spectral Service sind PVC-Werte in diesem Bereich aber regelmäßig vertreten und können i.d.R. einem PVC-Einleiter zugeordnet werden.

8.3.2 Ergebnisse der AOX-Messungen

Die überwiegende Anzahl der AOX-Meßwerte liegt im Bereich von Massenanteilen <400 mg/kg TS, wobei eine Häufung im Bereich 100-300 mg/kg TS zu verzeichnen ist. Dieses Ergebnis stimmt gut mit Untersuchungen von Leschber [1] überein. Abweichend zu Leschber weisen bei unseren Untersuchungen nur 2 Klärschlämme einen AOX-Wert ≤ 100 mg/kg TS auf und es überschreiten nur drei Schlämme mit 500, 570 bzw. 790 mg/kg TS den AOX-Grenzwert der Klärschlammverordnung (500 mg/kg TS).

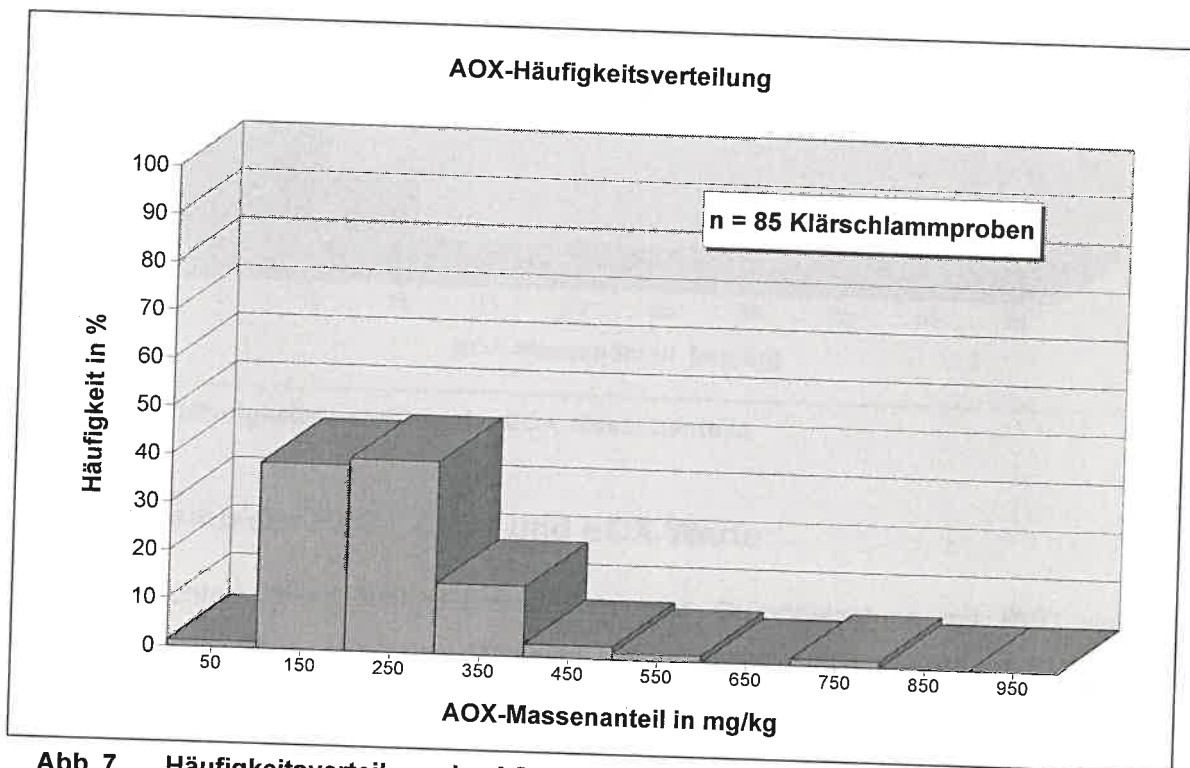


Abb. 7 Häufigkeitsverteilung der AOX-Werte in den untersuchten Klärschlämmen

Der ursprüngliche Ansatz des Projektes, möglichst nur die problematischen Schlämme mit AOX-Werten von >300 mg/kg TS zu untersuchen, konnte somit nicht eingehalten werden. Die Belastung mit organischen Verbindungen scheint in NRW allgemein gering zu sein.

8.3.3 Ergebnisse der EOX-Messungen

Die in den Klärschlämmen ermittelten EOX-Werte liegen zu 82% im Bereich von 3 - 10 mg/kg TS und zu 14% im Bereich von 10 - 20 mg/kg TS. Nur zwei Proben wiesen signifikant höhere EOX-Werte von 98 bzw. 70 mg/kg TS auf. Im Vergleich zu Untersuchungen von Leschber [3] sind die innerhalb dieses Projektes bestimmten EOX-Werte niedrig, zudem ist Häufigkeitsverteilung weniger differenziert (EOX-Werte bei Leschber: 22% 0-10 mg/kg TS, 50% 10-30 mg/kg TS, 23% 30-70 mg/kg TS und 5% 70-120 mg/kg TS).

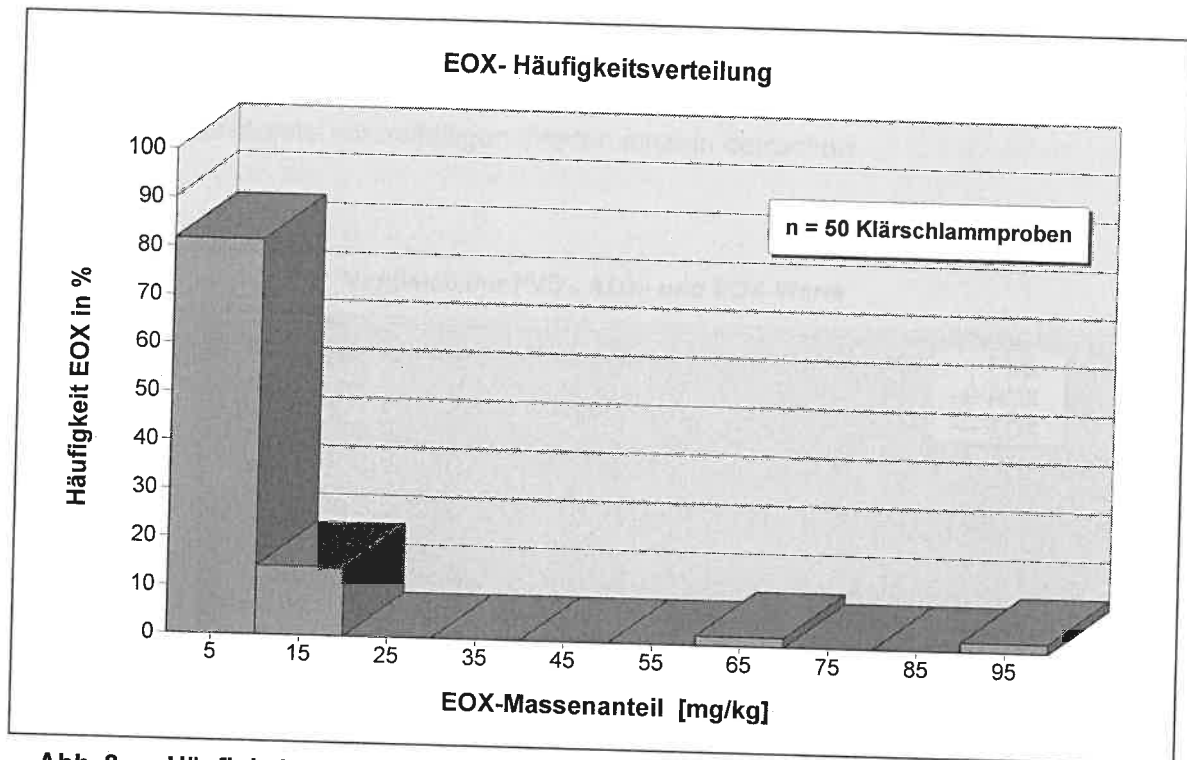


Abb. 8 Häufigkeitsverteilung der EOX-Massenanteile

8.3.4 Vergleich der PVC-, AOX- und EOX-Werte

In 63% der untersuchten Klärschlämme liegt eine Grundbelastung mit PVC von etwa 30-200 mg/kg vor, deren Ursache unbekannt ist. In diesen Schlämmen trägt PVC entsprechend ca. 20-110 mg/kg Chlor zum AOX bei. Der durchschnittliche Anteil von PVC am AOX liegt bei 20%. In Einzelfällen kann dieser Anteil auch deutlich höher sein, wie 2 Beispiele der untersuchten Klärschlämme zeigen (Tab. 4).

Tab. 4 Anteil von PVC am AOX

SSL-Code	PVC [mg/kg]	theor. AOX [mg/kg]	AOX [mg/kg]	EOX [mg/kg]	Anteil von PVC am AOX
5565-8	1120	638	790	14	81%
5600-6	210	120	170	4,8	71%
5600-8	230	131	220	5,4	60%

In dem Schlamm mit dem auffallend hohen PVC-Wert (1120 mg/kg) hat PVC einen noch höheren Anteil am AOX von 81% und weist PVC damit eindeutig als Ursache des AOX (790 mg/kg) aus.

Vergleicht man diese Werte mit der von Leschber [3] genannten AOX-Grundlast von 60-70 mg/kg TS, so bestätigen die vorliegenden PVC-Ergebnisse den bereits früher geäußerten Verdacht [1], daß PVC einen merklichen Anteil zur AOX-Grundlast liefert. Für die Bewertung

der AOX-Grundbelastung im Hinblick auf die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung sollte dies künftig berücksichtigt werden.

In Abb. 9 sind die EOX-Werte den jeweiligen PVC- und AOX-Werten gegenübergestellt. Zudem sind 5 Schlämme mit auffälligen Werten einzeln betrachtet.

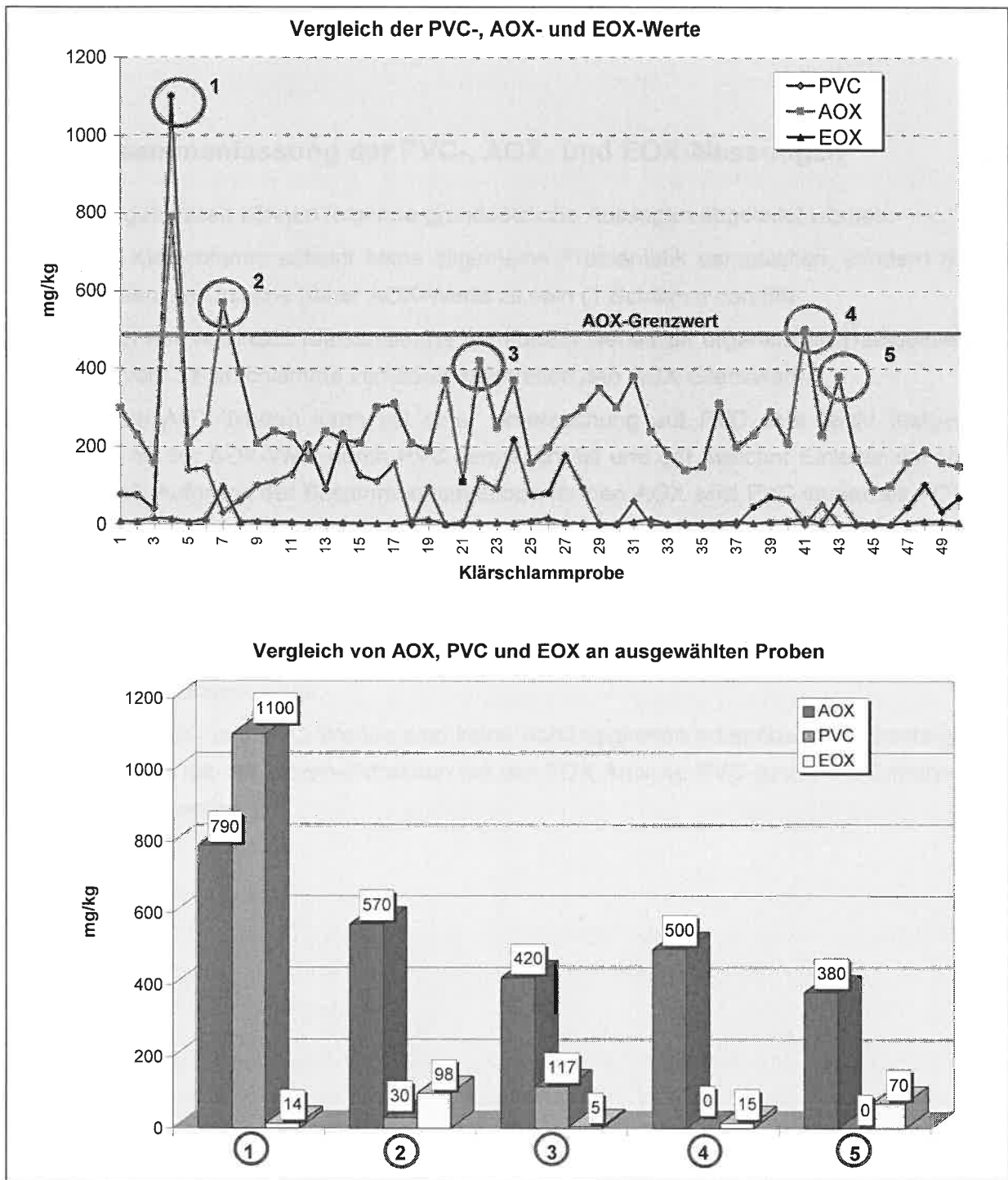


Abb. 9 Vergleich der PVC-, AOX- und EOX-Werte und ausgewählte Proben

Der größte Teil der EOX-Werte liegt auf niedrigem Niveau und zeigt keine erkennbaren Abhängigkeiten zu den AOX und PVC-Werten. Nur zwei Klärschlämme zeigen auffällige EOX-Werte von 98 bzw. 70 mg/kg TS. Der Schlamm mit dem höchsten EOX-Wert (98 mg/kg TS) weist auch einen hohen AOX-Gehalt von 570 mg/kg TS auf, der PVC-Gehalt ist dabei sehr gering mit <50 mg/kg TS.

Dagegen zeigt der Schlamm mit dem höchsten AOX- und PVC-Gehalt (790 bzw. 1120 mg/kg TS) nur einen geringen EOX-Wert (<10 mg/kg TS).

8.3.5 Zusammenfassung der PVC-, AOX- und EOX-Messungen

Aus den Ergebnissen können folgende grundsätzliche Aussagen abgeleitet werden:

- PVC im Klärschlamm scheint keine allgemeine Problematik darzustellen, sondern nur in Einzelfällen die Ursache hoher AOX-Werte zu sein (1 Schlamm von 85).
- Es liegen nur vereinzelt Klärschlämme mit hohem Gehalt an organischen Halogenverbindungen vor (3 Klärschlämme von 85 überschreiten den AOX-Grenzwert).
- Bei hohen AOX-Werten kann mit einer Untersuchung auf PVC sehr leicht festgestellt werden, ob der AOX-Wert durch PVC verursacht ist und ggf. welcher Einleiter der Verursacher ist. Aufgrund der Bestimmungsmethode für den AOX wird PVC immer als AOX erfaßt.
- Der AOX ist nicht zwangsläufig ein Indikator für einen hohen EOX-Gehalt.
- Die EOX-Werte sind im Vergleich zu früheren Untersuchungen [3] bis auf 2 Ausnahmen sehr niedrig (80% aller Proben < 10 mg/kg TS) und zeigen bis auf die 2 Ausnahmen keine signifikanten Unterschiede.
- Zwischen EOX- und PVC-Werten sind keine Abhängigkeiten erkennbar. Dies bestätigt die Theorie, daß mit der Hexan-Extraktion bei der EOX-Analyse PVC (und PVC-Copolymere) nicht erfaßt werden.

9 FACHTAGUNG PVC/AOX

Die Ergebnisse des Projektes wurden im Rahmen der Tagung

„Bedeutung des AOX für die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung und der Einfluß von PVC auf die AOX-Bestimmung - Konsequenzen für die Praxis“

am 04.05.1999 in Köln vorgestellt und sind dort zusammen mit Fachleuten aus Behörden, Wissenschaft und Industrie diskutiert worden.

Die Beiträge der Referenten sind dem zugehörigen Tagungsband zu entnehmen.

Nachfolgend sind einige wesentliche Ergebnisse der Tagungsdiskussionen aufgeführt:

- Mit der NMR-Methode steht ein sicheres und effektives Analysenverfahren zur Verfügung, mit dem PVC und PVC-Copolymere eindeutig als Ursache eines hohen AOX identifiziert bzw. ausgeschlossen werden können. Ebenso kann ggf. der PVC-Einleiter bestimmt werden.
- Vertreter der PVC-Industrie betonten, daß PVC kein gefährlicher Stoff sei und forderten von den Behörden die Herausnahme von PVC aus dem Summenparameter AOX.
- Die Behördenvertreter wiesen dies zurück und betonten die gute Indikatorfunktion des AOX für eine Belastung mit organischen Stoffen. Hierbei gelte auch für PVC das Minimierungsgebot bzw. die Vorgabe zur Verhinderung von PVC-Einträgen in das Abwasser durch geeignete Maßnahmen.
- Möglichkeiten zur Vermeidung/Verhinderung von PVC-Emissionen könnten häufig durch organisatorische Maßnahmen der PVC-verarbeitenden Betriebe erreicht werden (z.B. geschlossene Stoffkreisläufe, Sicherheitskonzepte, Lieferanten-Kontrollen, Sauberkeit, Mitarbeiterschulung etc.). Ein Beispiel für die Wirksamkeit derartiger Änderungen ist die Stadt Herrieden, wo bei dem für die PVC-Emissionen verantwortlichen Betrieb ausschließlich durch Maßnahmen in der Betriebsorganisation und im Mitarbeiterverhalten ein Rückgang der AOX-Werte unterhalb des Grenzwertes erreicht wurde und der Klärschlamm wieder landwirtschaftlich genutzt wird [4].
- Technische Maßnahmen zur Verhinderung von PVC-Emissionen, z.B. Mikrofiltrationsanlagen, sind Stand der Technik können zusätzlich zur wirksamen Emissionsverhinderung auch erhebliche Mengen an Wasser einsparen und somit einen Beitrag zum produktionsintegrierten Umweltschutz leisten.
- Im Zusammenhang um den Sinn und Zweck von Summenparametern zur Erfassung der anthropogenen Belastungen wurde darüber diskutiert, daß der EOX im Gegensatz zum AOX besser geeignet sei, da mit dem EOX die lipophilen, unpolaren, persistenten und bioakkumulierbaren Organohalogenverbindungen erfaßt werden. Der AOX erfaßt dagegen das Gesamtspektrum der Organohalogenverbindungen, d.h. auch die polaren, die meist besser abbaubar sind als die unpolaren, sowie anorganische Halogenverbindungen (z.B. Salze) und PVC.

- Bei der Altpapierverarbeitung können durch PVC und PVDC hohe AOX-Werte in verschiedenen Reststoffen (z.B. Spuckstoffe, Faserschlämme) auftreten, so daß beispielsweise eine Verwertung in Kompostieranlagen nicht mehr zugelassen ist. PVC kann z.B. durch Klebebänder auf Kartonagen und Wellpappen ins Altpapier gelangen; PVDC stammt aus aromadichten Verpackungen. Ebenso sind „Fehlwürfe“ bei der Altpapiersammlung mögliche Eintragswege.
- Der Zusammenhang von Altpapier und PVC wurde auch von Spectral Service angesprochen. In Untersuchungen von Recycling-Toilettenpapier und Wellpappe mit der NMR-Methode wurde jeweils eindeutig PVC in geringen Mengen nachgewiesen. Recycling-Toilettenpapier wird deshalb von Spectral Service als mögliche Quelle für die im Klärschlamm enthaltenen geringen PVC-Befunde genannt, die bisher keinen anderen Emissionsquellen zugeordnet werden können. Hierzu sind weitere Untersuchungen geplant.

10 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 1 ¹ H-NMR-Spektrum einer Klärschlammprobe mit Integralflächen.....	9
Abb. 2 ¹ H-NMR-Spektrum einer Klärschlammprobe mit VA/VC/E-Copolymer.....	10
Abb. 3 PVC-Eichkurve bezogen auf 10 mg Thymol	11
Abb. 4 ¹ H-NMR-Spektrum einer Blindprobe	12
Abb. 5 Ergebnisse der Aufstockungsversuche von Klärschlamm mit PVC-Pulver.....	13
Abb. 6 Häufigkeitsverteilung der PVC-Werte in den untersuchten Klärschlämmen	16
Abb. 7 Häufigkeitsverteilung der AOX-Werte in den untersuchten Klärschlämmen.....	17
Abb. 8 Häufigkeitsverteilung der EOX-Massenanteile	18
Abb. 9 Vergleich der PVC-, AOX- und EOX-Werte und ausgewählte Proben	19

11 TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 1 Vergleich der Parameter AOX, EOX und PVC	6
Tab. 2 Klärschlammuntersuchungen vergleichend auf AOX und PVC [4]	7
Tab. 3 Beispiel für eine Tabellenkalkulation zur PVC-Bestimmung	9
Tab. 4 Anteil von PVC am AOX	18

12 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AOX	adsorbierte organische Halogenverbindungen
CPE	Chloriertes Polyethylen
EOX	extrahierbare organische Halogenverbindungen
POX	ausblasbare organische Halogenverbindungen
LUA NRW	Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen
NMR	Nuclear Magnetic Resonance; Kernresonanzspektroskopie
PVC	Polyvinylchlorid
PVDC	Polyvinylidenchlorid
VC/VAC/E	Vinylchlorid-Vinylacetat-Ethylen-Copolymer
THF	Tetrahydrofuran
TS	Trockensubstanz

13 LITERATURVERZEICHNIS

-
- [1] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Referat WA II 5 (L) Bericht gemäß Artikel 17 der EG-Richtlinie 86/278/EWG über die Klärschlammverwertung in der Bundesrepublik Deutschland, 1996
 - [2] Mertens M.: Methodenentwicklung zur Identifizierung und Quantifizierung von PVC in Klärschlamm mittels ¹H-NMR-Spektroskopie. Diplomarbeit FH Aachen, Abt. Jülich, 1995
 - [3] Leschber R.: Organische Schadstoffe in Klärschlämmen - Bewertung von Untersuchungsergebnissen. Recycling von Klärschlamm 2, EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH, Berlin, 1989
 - [4] Diehl B. et al.: Hohe AOX durch PVC: Eine Methode zur Verursacherermittlung, Korrespondenz Abwasser 6, 1132-1138, 1998


Danksagung

Wir danken der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die Förderung des Projektes. Ebenso gilt unser Dank der Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt und dem Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen für Ihre Unterstützung.

Spectral Service

Laboratorium für Auftragsanalytik GmbH

Vogelsanger Straße 250 Postfach 30 11 86
D-50825 Köln D-50781 Köln

 0221/ 54 14 71
FAX 0221/ 54 19 21

<http://www.spectralservice.de>
eMail Info@spectralservice.de

