

Forschungsbericht FZKA-BWPLUS

**Untersuchungen von Komposten und Gärsubstraten auf organische Schadstoffe in
Baden-Württemberg**

B. Kuch¹, S. Rupp¹, K. Fischer², M. Kranert², J.W. Metzger¹

¹)Abteilung Hydrochemie, ²)Abteilung Siedlungsabfall, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte-
und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart

Förderkennzeichen BWR 24026

Februar 2007

Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung
werden mit Mitteln des Landes Baden-Württemberg gefördert

Untersuchungen von Komposten und Gärsubstraten auf organische Schadstoffe in Baden-Württemberg

B. Kuch¹, S. Rupp¹, K. Fischer², M. Kranert², J.W. Metzger¹

¹)Abteilung Hydrochemie, ²)Abteilung Siedlungsabfall, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart

Zusammenfassung

Die Belastung von Klärschlamm aus kommunalen Kläranlagen mit verschiedenen organischen Schadstoffen wurde in einer Vielzahl von Untersuchungen belegt. Aus diesem Grund wird die landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm kontrovers diskutiert. Bei Komposten und Gärsubstraten liegen für eine abschließende Beurteilung möglicher Gefahren bei einer landwirtschaftlichen Verwertung zu wenige Erkenntnisse vor.

Im Rahmen der vorliegenden Monitoringstudie wurde das Output-Material aus insgesamt 16 Kompostierungsanlagen in Baden-Württemberg auf verschiedene organische Schadstoffe wie polychlorierte Biphenyle, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, polybromierte Flammschutzmittel und estrogenaktive Nonylphenole untersucht. Die Konzentrationen der PAK lagen in einem Bereich von 1200 - 3500 µg/kg TS, die der PCB zwischen 20 und 35 µg/kg TS. Bei beiden Substanzklassen konnten tendenziell niedrigere Konzentrationen in den Grüngutkomposten festgestellt werden. Bei den PAK, den Nonylphenolen und beim DDT-Abbauprodukt DDE ließen sich saisonale Abhängigkeiten beobachten. In den meisten Fällen wurden sowohl die in Klärschlämmen vorliegenden Konzentrationen als auch für einige Substanzen in Komposte vorliegende Grenzwerte erheblich unterschritten.

Determination of organic contaminants in composts and digestates in the state of Baden-Wuerttemberg, South-West-Germany

B. Kuch, S. Rupp, K. Fischer, M. Kranert, J.W. Metzger

Institute for Sanitary Engineering, Water Quality and Solid Waste Management, Universität Stuttgart

Summary

Numerous investigations prove the occurrence of organic pollutants in sewage sludge. Therefore the agricultural use of sewage sludge is controversially discussed. For the final assessment of possible risks connected to the agricultural use of compost and digestate the current knowledge is not sufficient.

In this monitoring study the output material of 16 composting plants in Baden-Wuerttemberg was analysed for various organic trace pollutants such as polychlorinated biphenyls (PCB), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), polybrominated flame retardants and nonylphenols, which are a class of endocrine disrupting compounds. The concentrations of PAH were in the range of 1200 - 3500 µg/kg d.w., PCB were found in concentrations between 20 and 35 µg/kg d.w.. For both classes of substances as a tendency lower concentrations were found in green compost. Seasonal variations were observed for PAH, nonylphenols and DDE, a stable degradation product of DDT.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Material und Methoden	2
2.1	Substanzauswahl	2
2.2	Probennahmestandorte und Probennahme	3
2.3	Probenaufarbeitung.....	5
2.3.1	Probenvorbereitung	5
2.3.2	Aufarbeitung für PCB, PBDE und Halogenbenzole	6
2.3.3	Aufarbeitung für PAK.....	6
2.3.4	Aufarbeitung für phenolische Verbindungen und pharmazeutische Wirkstoffe	6
2.4	Instrumentelle Analytik	12
2.4.1	Quantifizierung	12
2.4.2	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen.....	18
2.4.3	Wiederfindungsraten	21
2.4.4	Methodenüberprüfung	21
2.4.5	Blindwerte.....	23
3	Ergebnisse.....	27
3.1	Polychlorierte Biphenyle (PCB).....	27
3.1.1	Polychlorierte Biphenyle (PCB) – Eigenschaften und Verwendung.....	27
3.1.2	PCB in Kompost – Kenntnisstand	28
3.1.3	PCB in Kompost - Untersuchungsergebnisse.....	29
3.2	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK).....	32
3.2.1	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe - Eigenschaften	32
3.2.2	PAK in Kompost – Kenntnisstand aus der Literatur	32
3.2.3	PAK in Kompost – Untersuchungsergebnisse	34
3.3	Polybromierte Diphenylether in Komposten.....	37
3.3.1	Polybromierte Diphenylether – Eigenschaften und Verwendung.....	37
3.3.2	Polybromierte Diphenylether in Kompost - Kenntnisstand.....	40
3.3.3	PBDE in Kompost - Untersuchungsergebnisse	40
3.4	Bromierte Phenoether	46
3.5	Tetrabrombisphenol A.....	48
3.5.1	Tetrabrombisphenol A – Eigenschaften und Verwendung.....	48
3.5.2	Tetrabrombisphenol A in Kompost – Kenntnisstand.....	48
3.5.3	Tetrabrombisphenol A in Kompost - Ergebnisse.....	48
3.6	Phthalatweichmacher in Komposten.....	49
3.6.1	DEHP – Eigenschaften und Verwendung	49
3.6.2	DEHP in Kompost - Kenntnisstand	50
3.6.3	DEHP in Kompost - Ergebnisse	50
3.7	4-Nonylphenole und 4-tert-Octylphenol	52
3.7.1	4-Nonylphenole und 4-tert-Octylphenol – Eigenschaften und Verwendung	52
3.7.2	4-Nonylphenole und 4-tert-Octylphenol in Kompost - Kenntnisstand	53
3.7.3	4-Nonylphenole und 4-tert-Octylphenol in Kompost - Ergebnisse	53
3.8	Triclosan in Kompost.....	58
3.8.1	Triclosan – Eigenschaften und Verwendung.....	58
3.8.2	Triclosan in Kompost - Kenntnisstand.....	58
3.8.3	Triclosan in Kompost - Ergebnisse.....	58
3.9	DDT und Abbauprodukte	59
3.9.1	DDT und seine Abbauprodukte – Eigenschaften und Verwendung.....	59
3.9.2	DDT und seine Abbauprodukte in Kompost - Kenntnistand.....	59
3.9.3	DDT und seine Abbauprodukte in Kompost - Ergebnisse.....	60

3.10	Halogenbenzole	61
3.10.1	Halogenbenzole – Eigenschaften und Verwendung	61
3.10.2	Halogenbenzole in Kompost - Kenntnisstand	62
3.10.3	Halogenbenzole in Kompost - Ergebnisse	62
3.11	Sonstige Verbindungen.....	66
4	Zusammenfassung	70
5	Anhang.....	74
6	Literatur.....	89

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Aufarbeitungsschema für Kompostproben.....	5
Abbildung 2:	Aufarbeitungsschema Kompostproben – PBDE, PCB, Halogenbenzole.....	8
Abbildung 3:	Aufarbeitungsschema Kompost - PAK.....	9
Abbildung 4:	Aufarbeitungsschema Kompost - Phenolische Verbindungen und pharmazeutische Wirkstoffe	10
Abbildung 5:	Aufarbeitungsschema Kompost - Phthalate.....	11
Abbildung 6:	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen bei PBDE	19
Abbildung 7:	Fluoranthren und Pyren in einer Kompostprobe – Absolutmengen als Funktion der eingesetzten Probenmenge.....	22
Abbildung 8:	Fluoranthren und Pyren in einer Kompostprobe - Linearitätsüberprüfung.....	22
Abbildung 9:	PBDE in einer Kompostprobe - Linearitätsüberprüfung.....	23
Abbildung 10:	PCB ₆ in Bioabfallkompost (BioK) und Grüngutkompost (GgK).....	31
Abbildung 11:	PCB ₆ in Bioabfallkompost (Sommer- und Winterbeprobung)	31
Abbildung 12:	PAK-Verteilung in Bioabfallkompost	35
Abbildung 13:	PAK in Kompost – Gegenüberstellung der PAK ₆ und der PAK ₁₆	36
Abbildung 14:	PAK ₆ in Bioabfallkompost (Sommer- und Winterbeprobung).....	37
Abbildung 15:	Struktur und Nummerierung von polybromierten Diphenylethern (PBDE).....	37
Abbildung 16:	Polybromierte Diphenylether (PBDE) in Biokompost, Grüngutkompost und Gärrückständen	41
Abbildung 17:	PBDE in Bioabfallkompost und Grüngutkompost.....	44
Abbildung 18:	Verteilungen ausgewählter PBDE-Kongenere in Kompost.....	45
Abbildung 19:	Struktur von bromierten Phenoether-Flammschutzmitteln	46
Abbildung 20:	Bromierte Phenoether in Kompost	47
Abbildung 21:	Tetrabrombisphenol A (TBBPA) in Kompost.....	49
Abbildung 22:	DEHP in Kompost	51
Abbildung 23:	DEHP in Bioabfallkompost (Sommer- und Winterbeprobung).....	51
Abbildung 24:	4-Nonylphenole und 4- <i>tert</i> -Octylphenol in Kompost	56
Abbildung 25:	4-Nonylphenole und 4- <i>tert</i> -Octylphenol in Bioabfallkompost (Sommer- und Winterbeprobung)	57
Abbildung 26:	DDE in Bioabfallkompost (Sommer- und Winterbeprobung)	60
Abbildung 27:	Chlorbenzole in Kompost	64
Abbildung 28:	1,2,4-Trichlorbenzol und 1,3,5-Trichlorbenzol in Kompost	64
Abbildung 29:	Brombenzole in Kompost	66
Abbildung 30:	AHTN in Kompost.....	67
Abbildung 31:	Tris-(chlorpropyl)-phosphat (TCPP) in Kompost.....	68
Abbildung 32:	Phenanthren, Anthracen und methylierte Homologe in einer Biokompostprobe	69
Abbildung 33:	Benzonaphtofurane und Benzo[<i>kl</i>]xanthen, Benzonaphtothiophene in einer Biokompostprobe	69

Abbildung 34: Konzentrationen ausgewählter Mikroverunreinigungen in Kompost.....	71
Abbildung 35: Mögliche Abbauwege der PBDE-Kongenere	74
Abbildung 36: Vergleich der PBDE-Kongenerenverteilungen aus verschiedenen Untersuchungen von Kompost.....	75

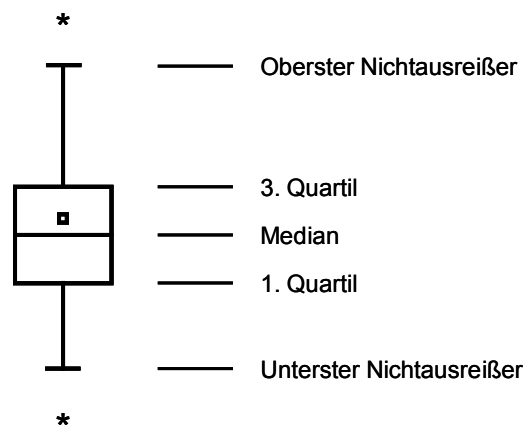
Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kenndaten zu den Probennahmestandorten.....	4
Tabelle 2: Geräteparameter für die Bestimmung von PCB und PBDE (GC/MS).....	13
Tabelle 3: Geräteparameter für die Bestimmung von PAK, Halogenbenzolen, phenolischen Verbindungen, pharmazeutischen Wirkstoffen, DEHP, AHTN und TCPP (GC/MS).....	14
Tabelle 4: Quantifizierungs- und Qualifizierungsionen (m/z) für die Bestimmung der PCB und PBDE (GC/MS).....	15
Tabelle 5: Quantifizierungs- und Qualifizierungsionen (m/z) für die Bestimmung von Halogenbenzolen, DDE und den Flammenschutzmitteln 2,4,6-Tribromphenyl-allylether und –(2,3-dibrompropyl)-ether (GC/MS).....	16
Tabelle 6: Quantifizierungs- und Qualifizierungsionen (m/z) für die Bestimmung von PAK (GC/MS)..	16
Tabelle 7: Quantifizierungs- und Qualifizierungsionen (m/z) für die Bestimmung phenolischer Verbindungen (GC/MS)	17
Tabelle 8: Bestimmungsgrenzen für die Zielanalyten	20
Tabelle 9: PBDE-Blindwerte über das Gesamtverfahren	25
Tabelle 10: Konzentrationen von PBDE-Kongeneren in Lösungsmitteln für die Rückstandanalyse	26
Tabelle 11: PCB ₆ in Komposten	30
Tabelle 12: PAK ₆ und PAK ₁₆ in verschiedenen Komposten.....	34
Tabelle 13: Zusammensetzung von technischen PBDE-Mischungen	38
Tabelle 14: PBDE in Biokompost, Grüngutkompost und Gärrückständen.....	41
Tabelle 15: Prozentualer Kongenerenanteil PBDE	43
Tabelle 16: DEHP in Kompost.....	50
Tabelle 17: 4-Nonylphenole und 4-tert-Octylphenol in Komposten.....	54
Tabelle 18: Chlorbenzole in Biokompost, Grüngutkompost und Vergärungsrückständen	63
Tabelle 19: Brombenzole in Kompost	65
Tabelle 20: AHTN und TCPP in Kompost	67
Tabelle 21: PCB ₆ in Biokomposten	76
Tabelle 22: PCB ₆ in Grüngutkomposten.....	77
Tabelle 23: PCB ₆ in Vergärungsrückständen	77
Tabelle 24: PCB ₆ in Stichproben von Biokompost und häuslichem Kompost.....	78
Tabelle 25: PBDE in Biokomposten	79
Tabelle 26: PBDE in Grüngutkompost	80
Tabelle 27: PBDE in Vergärungsrückständen.....	80
Tabelle 28: PAK in Biokomposten.....	81
Tabelle 29: PAK in Grüngutkomposten	82
Tabelle 30: PAK in Vergärungsrückständen	82
Tabelle 31: Phenolische Verbindungen in Biokomposten.....	83
Tabelle 32: Phenolische Verbindungen in Grüngutkomposten	84
Tabelle 33: Phenolische Verbindungen in Vergärungsrückständen	84
Tabelle 34: Halogenbenzole in Biokompost.....	85
Tabelle 35: Halogenbenzole in Grüngutkompost	86
Tabelle 36: Halogenbenzole in Vergärungsrückständen	86
Tabelle 37: Sonstige Verbindungen in Biokompost	87
Tabelle 38: Sonstige Verbindungen in Grüngutkompost.....	88
Tabelle 39: Sonstige Verbindungen in Vergärungsrückständen	88

Abkürzungsverzeichnis

AHTN:	7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetralin (synthetischer Duftstoff)
BCF:	Biokonzentrationsfaktor
BrxBZ:	Brombenzole mit Bromierungsgrad $x = 1 - 6$
BrxDE:	Bromierte Diphenylether mit Bromierungsgrad $x = 1 - 10$
ClxBZ:	Chlorbenzole mit Bromierungsgrad $x = 1 - 6$
ClxBP:	Chlorierte Biphenyle mit Chlorierungsgrad $x = 1 - 10$
DeBDE:	Technische Decabromdiphenylethermischung
Kow:	Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
OcBDE:	Technische Octabromdiphenylethermischung
PAK:	Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PAK ₆ :	Summe der Einzelkonzentrationen Fluoranthen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren, Benzo[ghi]perylen, Indeno[1,2,3-cd]pyren nach Trinkwasserverordnung
PAK ₁₆ :	Summe der Einzelkonzentrationen von Naphthalin, Acenaphthen, Acenaphthylen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Benz[a]anthracen, Chrysen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Benzo[ghi]perylen, Dibenz[ah]anthracen
PBDE:	Polybromierte Diphenylether
PBDE ₁₁ :	Summe der Einzelkonzentrationen der PBDE-Kongenere BDE-17, -28, -47, -49, -66, -85, -99, -100, -153, -154, -183
PCB:	Polychlorierte Biphenyle
PCB ₆ :	Summe der Einzelkonzentrationen der PCB-Kongenere PCB-28, -52, -101, -138, -153 und -180.
PCB ₇ :	Summe der Einzelkonzentrationen der PCB-Kongenere PCB-28, -52, -101, -118, -138, -153 und -180.
PeBDE:	Technische Pentabromdiphenylethermischung
PN:	Probennahmedatum
SIM:	Single Ion Monitoring
T CPP:	Tris-(chlorpropyl)-phosphat
TBBPA:	Tetrabrombisphenol A
TS:	Trockensubstanzanteil
TS _{lyo} :	Trockensubstanzanteil der gefriergetrockneten (lyophilisierten) Probe

Definition der Boxplot-Darstellungen:
Mittelwert: offenes Quadrat



1 Einleitung

Kompost und Gärprodukte werden wie auch Klärschlamm und Gülle unter dem Begriff Sekundärrohstoffdünger zusammengefasst, da sie überwiegend aus sekundären Rohstoffen wie z.B. organischen Abfällen hergestellt werden. Das Ausbringen von Komposten und Gärsubstraten als Dünger und Bodenverbesserer ermöglicht die Rückführung organischer Substanzen und Nährstoffe auf den Boden und verbessert die Bodenstruktur. Allein in Baden-Württemberg wurden im Jahr 2004 287000 t Kompost erzeugt und davon rund 48 % an die Land- und Forstwirtschaft abgegeben. Von einer jährlichen Gesamtmenge von 295000 t Klärschlamm aus kommunalen Kläranlagen wurden ca. 20 % direkt landwirtschaftlich verwertet und weitere 20 % der Kompostierung zugeführt. Die landwirtschaftliche Ausbringung von Klärschlamm und kompostiertem Bioabfall wird durch die Klärschlamm- (AbfKlärV)¹ bzw. die Bioabfallverordnung (BioAbfV)² geregelt, wobei in beiden Verordnungen Grenzwerte für den Schwermetallgehalt vorgegeben sind. Bei Klärschlamm sind auch Grenzwerte für den Summenparameter AOX (Absorbierbare halogenorganische Verbindungen), für polychlorierte Biphenyle (PCB) und polychlorierte Dibenzodioxine/-furane (PCDD/F) festgelegt. Eine Kontrolle der Gehalte an diesen und anderen organischen Schadstoffen in Kompost ist in der Bioabfallverordnung nicht festgelegt.

Im Rahmen der vorliegenden Monitoringstudie wurden reife Komposte und Gärsubstrate aus ausgewählten baden-württembergischen Kompostierungs- und Vergärungsanlagen mit dem einen Ziel untersucht, die Belastungssituation in Hinblick auf verschiedene organische Schadstoffe aufzuzeigen. Des Weiteren sollte die bestehende Datenlage erweitert werden, um auf dieser Basis den ökologischen und ökonomischen Nutzens der Klärschlamm- oder Kompostausbringung vergleichend beurteilen zu können. Bei der Substanzauswahl wurden klassische Umweltkontaminanten wie PCB und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), aber auch in jüngerer Zeit in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses gerückte Substanzgruppen wie polybromierte Flammschutzmittel und endokrin wirksame Verbindungen wie z.B. Nonylphenole berücksichtigt. Mit Beprobungen im Sommer und im Winter sollten potenzielle saisonale Abhängigkeiten erfasst werden.

2 Material und Methoden

2.1 Substanzauswahl

Die Bundesgütegemeinschaft Kompost (BGK) sieht im Rahmen der RAL-Gütesicherung die Analyse verschiedener Parameter vor³:

- Physikalische Parameter (Wassergehalt, max. Korngröße, Rohdichte, Rottegrad, Fremdstoff- und Steingehalt)
- Biologische Parameter (Pflanzenverträglichkeit, Bestimmung des Gehaltes an keimfähigen Samen und austriebsfähigen Pflanzenteilen, Prozess- und Produktprüfung zur Hygiene)
- Anorganisch-chemische Parameter (pH-Wert, Salzgehalt, lösliche Pflanzennährstoffe, Schwermetalle, basisch wirksame Stoffe, Glühverlust, Gesamtgehalt an Pflanzennährstoffen).

Die Untersuchung organischer Spurenstoffe ist derzeit nicht Bestandteil der Gütesicherung von Fertigkomposten. Gleichwohl sind Methoden zur Bestimmung organischer Schadstoffe im Methodenbuch der Bundesgütegemeinschaft enthalten sind³.

Für die Auswahl der organischen Mikroverunreinigungen wurden folgende, teilweise sich überschneidende, Auswahlkriterien berücksichtigt:

- Vergleichbarkeit mit anderen Studien und vorliegenden Literaturbefunden
- Vorkommen in Klärschlämmen
- Bestätigte oder vermutete (öko)-toxikologische Relevanz
- große Produktionsmengen
- Verwendungszweck und Einsatzbereich
- Vorhandene gesetzliche Regulationen für Kompost und/oder andere Matrices

Aus diesen Gründen wurden klassische Umweltkontaminanten wie die polychlorierten Biphenyle (PCB) und die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) ausgewählt. Beide Substanzklassen wurden europaweit seit Ende der 1980er Jahre in Komposten bestimmt und ihre (öko)-toxikologische Relevanz ist unumstritten. Zudem wurden zumindest in einigen europäischen Ländern Grenz- und Richtwerte für ihr Vorkommen in Kompost aufgestellt. So sieht z.B. der (nicht mehr gültige) Kompostierungserlass von Baden-Württemberg (1994) ebenso wie die österreichische Düngemittelverordnung von 1994 für die PCB₆ (Summe der 6 Indikator-PCB) einen Richtwert von 200 µg/kg TS vor, der luxemburgische Richtwert liegt bei 100 µg/kg TS^{4,15,16}.

Aus der Liste der prioritären Stoffe der EU-Wasserrahmenrichtlinie wurden Halogenbenzole, der Phthalatweichmacher Di-(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP), 4-*tert*-Octylphenol, die 4-Nonylphenole und die als Flammschutzmittel eingesetzten polybromierten Diphenylether (PBDE) ausgewählt. Das Reaktivflammschutzmittel Tetrabrombisphenol A (TBBPA) wurde wie DEHP wegen großer Produktionsmengen und seiner (vermuteten) hormonellen Wirksamkeit ebenfalls in das Untersuchungsprogramm aufgenommen. Bei Triclosan handelt es sich um ein weitverbreitet eingesetztes Desinfektionsmittel, das in (gereinigtem) Abwasser, Oberflächengewässern und Klärschlämmen nachweisbar ist.

Im Rahmen der Untersuchungen wurde bei allen Proben ein Screening nach auffälligen Substanzen und Substanzklassen durchgeführt. Basierend auf den Ergebnissen dieser Messungen wurde das Programm um weitere Substanzen wie das z.B. das DDT-Abbauprodukt p,p'-DDE, der synthetische Duftstoff AHTN (7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetralin), das Phosphorflammschutzmittel TCPP (Tris-(chlorpropyl)-phosphat) und die Flammschutzmittel 2,4,6-Tribromphenyl-allylether und -(2,3-dibrompropyl)-ether erweitert. Detaillierte Informationen zu Eigenschaften und Verwendung, Vorkommen in Kompost und toxikologischen Aspekten sind im Ergebnisteil für die einzelnen Substanzen zusammengefasst. Als Zusammenstellung von Literaturdaten und Regulationen für organische Spurenstoffe in Kompost seien hier verschiedene Berichte und Literaturstudien zur Thematik angeführt ^{4,16,116}.

2.2 Probennahmestandorte und Probennahme

Insgesamt wurden 16 Anlagen in Baden-Württemberg beprobt. In Zusammenarbeit mit der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (jetzt „Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg“), dem Ministerium für Umwelt Baden-Württemberg sowie der Bundesgütegemeinschaft Kompost wurden 10 Bioabfallkompostierungsanlagen, drei Vergärungsanlagen sowie drei Anlagen, die ausschließlich Grünabfälle verarbeiten, ausgewählt. Diese Anlagen decken alle Regierungspräsidien Baden-Württembergs ab, zudem wurden alle gängigen verfahrenstechnischen Varianten sowie städtische und ländliche Einzugsgebiete berücksichtigt. In Tabelle 1 sind die anonymisierten Standorte, einige Kenndaten zu den Anlagen und im Rahmen dieses Berichtes verwendete Abkürzungen aufgelistet.

Zur Erfassung jahreszeitlicher Einflüsse auf die Bio- und Grünabfallzusammensetzung und die enthaltenen Mikroverunreinigungen sollten im vorliegenden Forschungsvorhaben Sommer- und Winterproben der Reifkomposte sowie der Gärreste beprobt werden.

Die Probennahme für die Sommerproben erfolgte im Oktober 2005. Entsprechend den Verweilzeiten von 8 bis 12 Wochen in den Kompostanlagen und von ca. 4 Wochen in den Vergärungsanlagen handelte es sich hier um Material, das in den Sommermonaten als Inputmaterial in den Anlagen angeliefert wurde. Die Probennahme der Winterproben erfolgte dementsprechend im Frühjahr 2006. Die Proben wurden als Mischproben (2 mal ca. 1 Liter je Anlage, davon je 1 Liter als Rückstellprobe) aus den jeweiligen Kompostlagerplätzen für Fertigkompost entnommen.

Die Standorte wurden auf ausdrücklichen Wunsch der Anlagenbetreiber anonymisiert.

Tabelle 1: Kenndaten zu den Probennahmestandorten

LUFA: Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt

BGK: Bundesgütegemeinschaft Kompost

Anlagentyp	Standort	ISWA- Nummer	Kapazität [t/a]	Überwachung	Zusammensetzung des Input- Materials (Jahresmittel 2005 und 2006) Bioabfall/Grüngut [%]	Proben- nahmedatum
Bioabfall- kompostierung	TD	1	2500	-	k.A.	08.11.2005 14.03.2006
	KH	2	60000	BGK	90/10	08.11.2005 09.05.2006
	HH	3	23000	LUFA/BGK	100/0 (2005) ca. 50/50 (2006)	09.11.2005 09.05.2006
	BB	4	22000	LUFA/BGK	30/70	09.11.2005 04.05.2006
	NB	5	16000	BGK	88/12	09.11.2005 09.05.2006
	HS	6	35000	BGK	85/15	10.11.2005 03.05.2006
	SI	7	83600	LUFA/BGK	100/0	15.11.2005
	PF	8	6500		100/0	15.11.2005 09.05.2006
	BR	9	10000	BGK	80/20	14.11.2005 02.05.2006
	HW	10	35000		85/15	14.11.2005 27.03.2006
Grüngut- kompostierung	WW	11	3000	LUFA/BGK	5/95	15.11.2005 04.05.2006
	UE	12	2500	BGK	0/100	15.11.2005 04.05.2006
	KR	13	2800	LUFA/BGK	0/100	14.11.2005
Bioabfall- vergärung	KDO	14	8000	LUFA/BGK	100/0	09.11.2005
	FR	15	36000	BGK	95/5	15.11.2005 04.05.2006
	LE	16	30000	-	k.A.	16.11.2005 03.05.2006

2.3 Probenaufarbeitung

2.3.1 Probenvorbereitung

Die Kompostproben (Volumen ca. 1 Liter) werden bis zur Gewichtskonstanz gefriergetrocknet, in einer Schwingscheibenmühle bis zu einer Korngröße < 250 µm gemahlen und anschließend einer Soxhlet-Extraktion unterworfen (ca. 10-20 g Probe, 12 h, Extraktionsmittel: Methanol, Diethylether, wässrig konzentrierte Salzsäure 100:10:0,01 v/v/v). Aus den erhaltenen Extrakten werden für die weitere Aufarbeitung Aliquote entnommen und mit den internen Standardverbindungen versetzt (Aufarbeitungsschema siehe Abbildung 1). Diese Vorgehensweise wurde für notwendig erachtet, um die benötigten Mengen an teuren isotoopenmarkierten Standards gering zu halten. Eine Überprüfung der Wiederfindungsraten einschließlich der Soxhletextraktion zeigte auch, dass die Verluste im Vergleich zum Gesamtverfahren gering sind. Als weitere Begründung ist anzuführen, dass für die Bestimmung der einzelnen Substanzklassen zwar eine gemeinsame Probenextraktion durchaus möglich ist, aber für die einzelnen Klassen unterschiedliche Probenmengen notwendig sind. So wurden z.B. für die Analytik der PBDE und PCB mindestens 10 g Probe entsprechende Extraktmengen eingesetzt, für die Bestimmung der PAK reicht ca. 1 g Probe. Alle während der Probenaufarbeitung verwendeten Glasgeräte werden mit Lösemitteln zur Rückstandsanalyse gereinigt und bis zur Verwendung im Trockenschrank bei 110 °C aufbewahrt.

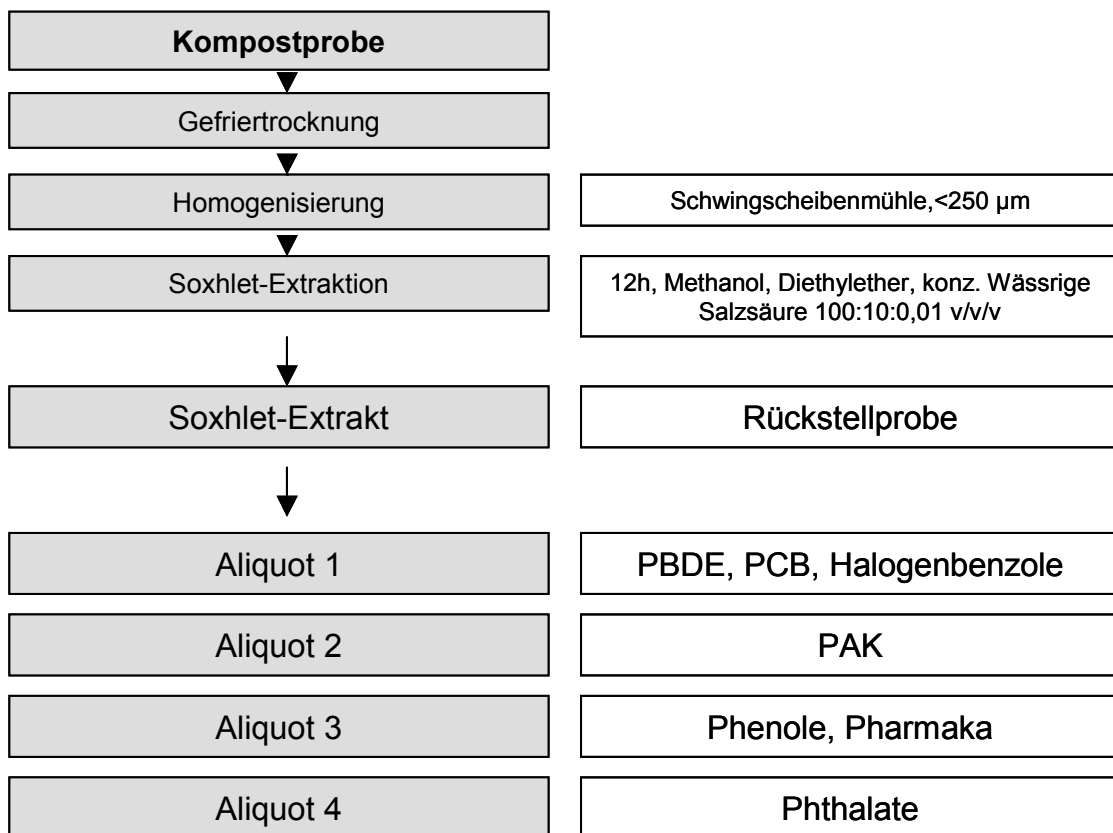


Abbildung 1: Aufarbeitungsschema für Kompostproben

2.3.2 Aufarbeitung für PCB, PBDE und Halogenbenzole

Ein Aliquot des Soxhlet-Extraktes, das ca. 10 g der gefriergetrockneten Probe entspricht, wird mit den internen Standardverbindungen versetzt. Eingesetzt werden die ¹³C-markierten Kongenere BDE-28, BDE-47, BDE 99, BDE-153, BDE-183, PCB-28, PCB -52, PCB -77, PCB-101, PCB-153, PCB-180, PCB-194, PCB-209 in Toluol gelöst (c: jeweils 600 pg/μl, Gesamtzugabe 60 ng pro Kongener). Nach einem am Rotationsverdampfer durchgeführten Lösemittelwechsel zu n-Hexan wird die auf ca. 5 ml eingeeengte Probe quantitativ in Zentrifugengläschen mit Schraubdeckel (20 ml, teflonisierte Dichtung) transferiert, mit Schwefelsäure versetzt (5 ml, 96 %) und mehrfach geschüttelt. Nach erfolgter Phasentrennung wird die klare, organische Phase abgetrennt, auf ca. 200 μl eingeeengt (Stickstoffstrom, 40 °C) und einer säulenchromatographischen Aufreinigung an basischem Aluminiumoxid unterworfen (Mini-Aluminiumoxidsäule mit 1 g Aluminiumoxid, überschichtet mit 0,5 g Kieselgel-Schwefelsäure 56:44, Vorelution mit n-Hexan). Als Eluenten werden n-Hexan (5 ml), n-Hexan/Dichlormethan 90:10 (5 ml, v/v) und n-Hexan/Dichlormethan 1:1 (10 ml, v/v) eingesetzt. Halogenbenzole und nicht koplanare PCB werden mit der 90:10-Mischung eluiert, PBDE und koplanare PCB befinden sich in der 1:1-Fraktion. Die beiden letzten Fraktionen werden am Stickstoffstrom bei 40 °C vorsichtig bis zur feuchten Trockene eingeeengt, in einer Lösung von unmarkiertem PCB-209 (100 ml in Toluol, 350 pg/μl) aufgenommen und der GC/MS-Analytik zugeführt (Aufarbeitungsschema siehe Abbildung 2). In der 1:1-Fraktion sind auch DDT, DDD und DDE und die beiden Flammschutzmittel 2,4,6-Tribromphenyl-allylether und 2,4,6-Tribromphenyl-(2,3-dibrompropyl)-ether enthalten.

2.3.3 Aufarbeitung für PAK

Für die Analytik der PAK wird dem Soxhlet-Extrakt ein ca. 0,5 g Probe entsprechendes Aliquot entnommen und mit den internen Standardverbindungen und dem Wiederfindungsstandard PCB-209* versetzt (Aufarbeitungsschema siehe Abbildung 3). Verwendet werden die perdeuterierten Verbindungen d⁸-Naphthalin, d⁸-Acenaphthen, d¹⁰-Acenaphthylen, d¹⁰-Fluoren, d¹⁰-Anthracen, d¹⁰-Phenanthren, d¹⁰-Fluoranthen, d¹⁰-Pyren, d¹²-Benz[a]anthracen, d¹²-Chrysen, d¹²-Benzo[b]fluoranthen, d¹²-Benzo[k]fluoranthen, d¹²-Benzo[a]pyren, d¹²-Benzo[ghi]perylen, d¹²-Indeno[1.2.3-cd]pyren und d¹⁴-Dibenzo[ah]-anthracen (Lösung in Cyclohexan; Konzentration 1 ng/μl, Gesamtzugabe 100 ng pro Einzelverbindung). Der Extrakt wird am Rotationsverdampfer vorsichtig bis zur feuchten Trockene eingeeengt, mit n-Hexan quantitativ in ein 5 ml-Schraubdeckelgläschen (Deckeldichtung teflonisiert) transferiert, am Stickstoffstrom bei 40 °C bis auf etwa 200 μl eingeeengt und einer säulenchromatographischen Aufreinigung an Kieselgel (1 g Kieselgel, überschichtet mit 0,5 g wasserfreiem Natriumsulfat, granuliert, Vorelution mit n-Hexan) unterworfen. Der erste Eluent (n-Hexan, 5 ml) dient der Vorreinigung, im zweiten Eluenten (n-Hexan/Dichlormethan 1:1, v/v, 5 ml) sind die PAK enthalten. Die 1:1-Fraktion wird am Stickstoffstrom bei Raumtemperatur zur Vermeidung von Verlusten der leichtflüchtigen PAK bis nahezu zur Trockene eingeeengt, in Spritzenstandard (100 μl PCB-209 in Toluol, 350 pg/μl) aufgenommen und mittels GC/MS analysiert.

2.3.4 Aufarbeitung für phenolische Verbindungen und pharmazeutische Wirkstoffe

Für die Analytik phenolischer Verbindungen und pharmazeutischer Wirkstoffe wird dem Soxhletextrakt ein ca. 1 g Probe entsprechendes Aliquot entnommen und mit den internen Standardverbindungen versetzt. Eingesetzt werden ¹³C-Tetrabrombisphenol A, ¹³C-Pentachlorphenol, ¹³C-2,4,6-Trichlorphenol, ¹³C-3,4,5-Tribromphenol, d¹⁶-Bisphenol A, n-

Octylphenol, n-Nonylphenol, 2,3-Dichlorphenoxyessigsäure, 4-Bromphenylessigsäure (Lösungen in Methanol 1 ng/µl; Gesamtzugabe 100 ng pro Einzelsubstanz). Das Aliquot wird entsprechend der Vorgehensweise für die Bestimmung der PAK behandelt und ebenfalls einer säulenchromatographischen Aufreinigung an Kieselgel unterworfen (Aufarbeitungsschema siehe Abbildung 4). Der erste Eluent (n-Hexan, 5 ml) dient der Vorreinigung, der zweite Eluent (n-Hexan/Dichlormethan 1:1, v/v, 5 ml) kann ebenfalls auf PAK untersucht werden. Im dritten Eluenten (Aceton, 5 ml) sind phenolische Verbindungen und einige pharmazeutische Wirkstoffe enthalten. Anschließend werden mit Methanol (5 ml) weitere pharmazeutische Wirkstoffe wie z.B. Diclofenac und Naproxen, aber auch Phenoxyessigsäure-Herbizide wie Mecoprop eluiert. Die beiden letzten Fraktionen werden am Stickstoffstrom bei 40 °C bis zur Trockene eingeeengt und in 200 µl Derivatisierungsreagenz (Toluol/Trimethylsulfoniumhydroxidlösung in Methanol (0,25 M), 1:1, v/v) aufgenommen und der GC/MS-Analytik zugeführt.

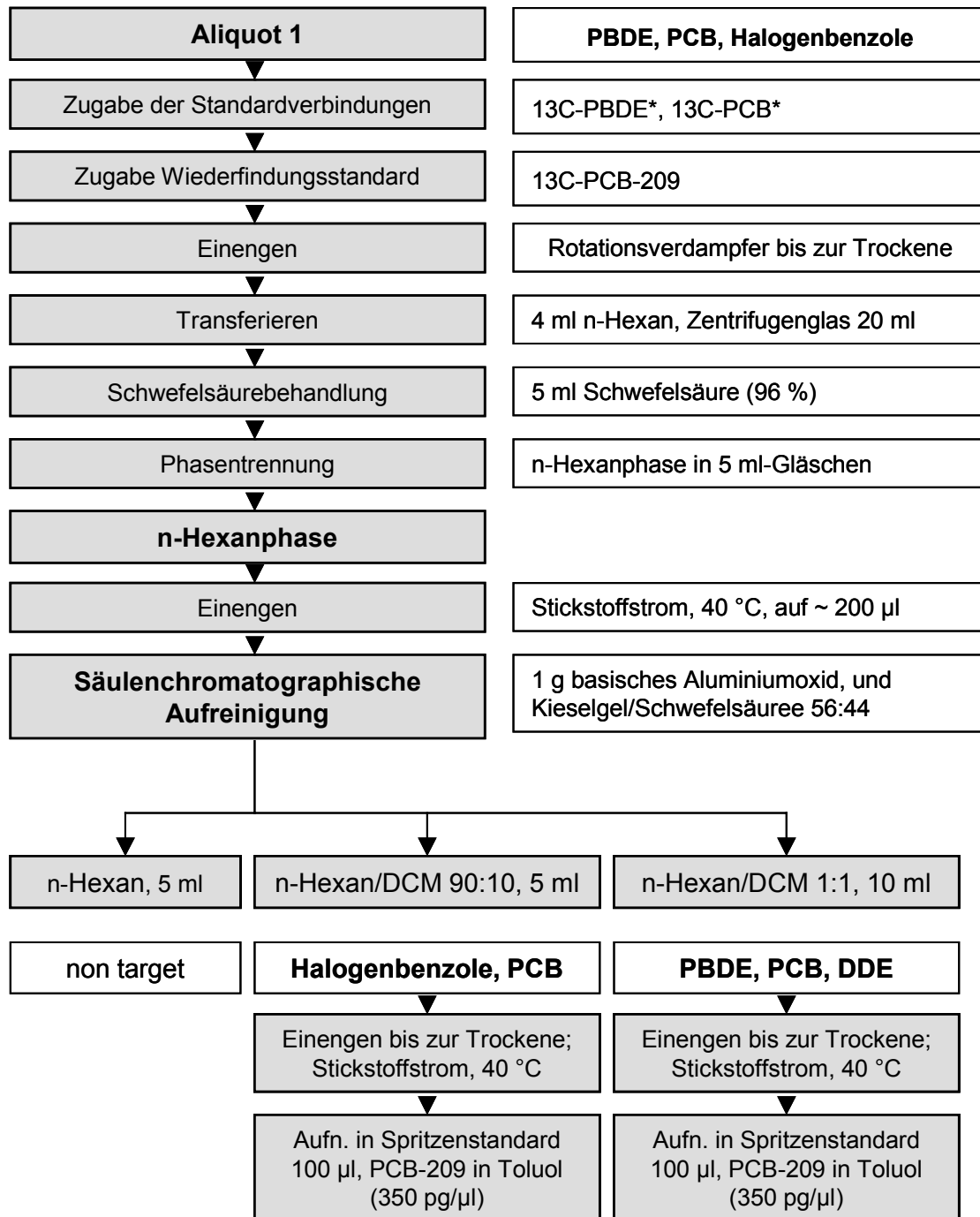


Abbildung 2: Aufarbeitungsschema Kompostproben – PBDE, PCB, Halogenbenzole

* ¹³C-Standardverbindungen: BDE-28, BDE-47, BDE 99, BDE-153, BDE-183, PCB-28, PCB -52, PCB -77, PCB-101, PCB-153, PCB-180, PCB-194, PCB-209. Lösungen in Toluol; jeweils 600 pg/µl. Gesamtzugabe 60 ng pro Kongener. DCM: Dichlormethan

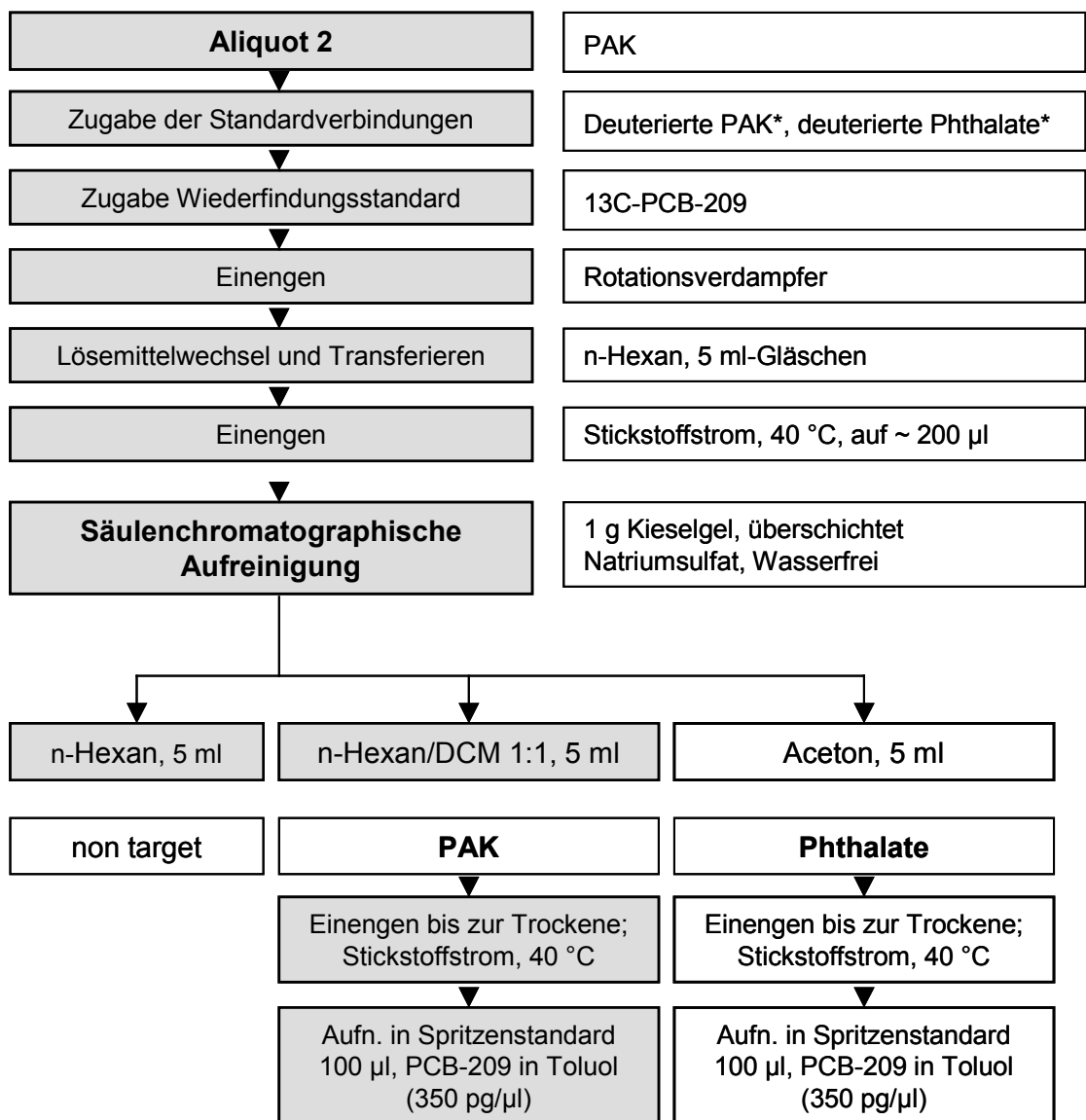


Abbildung 3: Aufarbeitungsschema Kompost - PAK

Deuterierte PAK: d⁸-Naphthalin, d⁸-Acenaphthen, d¹⁰-Acenaphthylen, d¹⁰-Fluoren, d¹⁰-Anthracen, d¹⁰-Phenanthren, d¹⁰-Fluoranthren, d¹⁰-Pyren, d¹⁰-Benz[a]anthracen, d¹⁰-Chrysen, d¹²-Benzo[b]fluoranthren, d¹²-Benzo[k]fluoranthren, d¹²-Benzo[a]pyren, d¹²-Benzo[ghi]perylen, d¹²-Indeno[1.2.3-cd]pyren, d¹⁴-Dibenzo[ah]anthracen. Lösung in Cyclohexan; Konzentration 1 ng/µl. Gesamtzugabe 100 ng pro Einzelverbindung. DCM: Dichlormethan

Deuterierte Phthalate: d⁴-Dibutylphthalat (DBP), d⁴-Benzylbutyl-phthalat (BBP), d⁴-Di-(2-ethyl-hexyl)-phthalat (DEHP). Lösung in Methanol. Konzentration 2 ng/µl. Gesamtzugabe 200 ng pro Einzelverbindung.

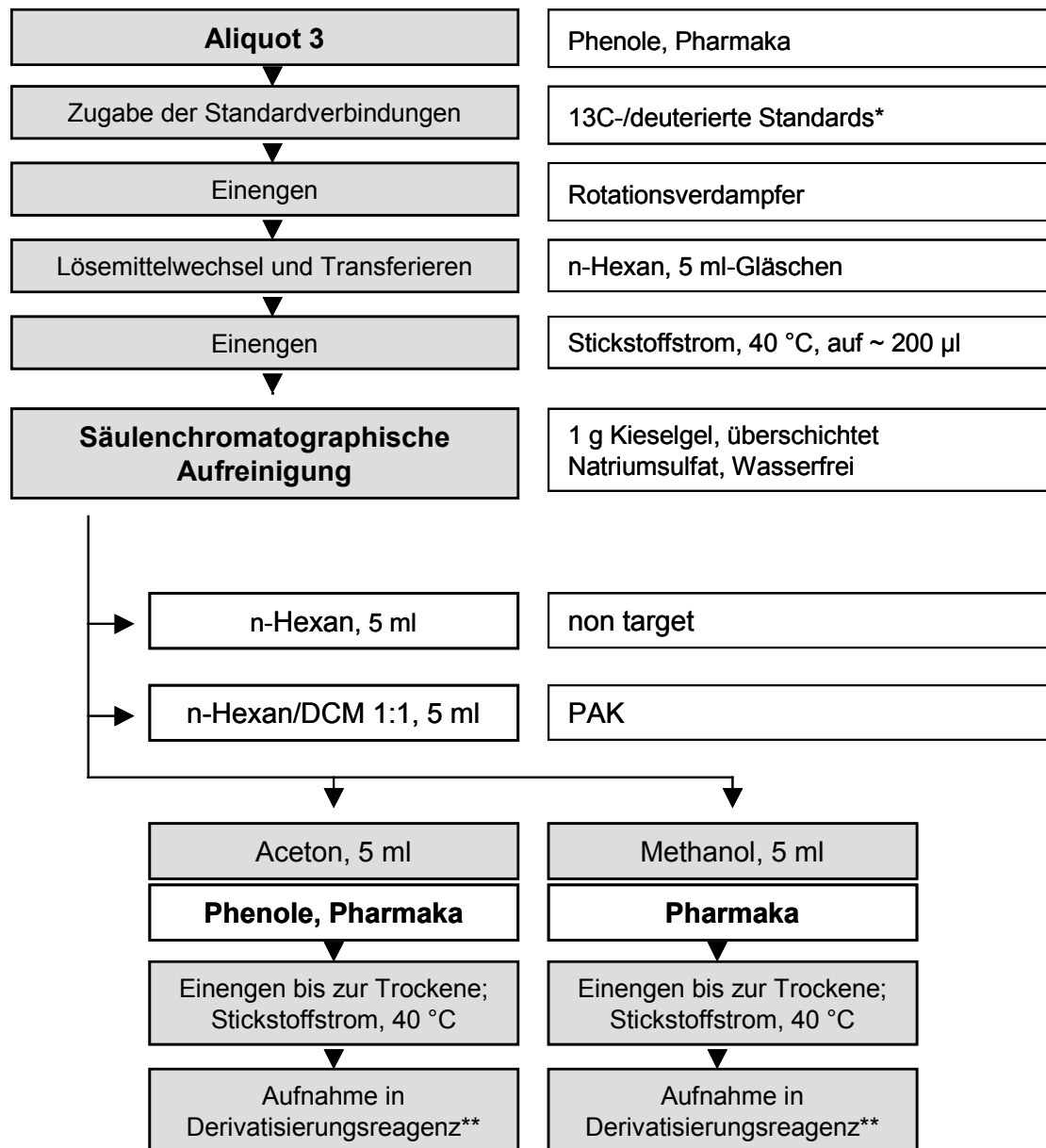


Abbildung 4: Aufarbeitungsschema Kompost - Phenolische Verbindungen und pharmazeutische Wirkstoffe

* Interne Standardverbindungen: ¹³C-Tetrabrombisphenol A, ¹³C-Pentachlorphenol, ¹³C-2,4,6-Trichlorphenol, ¹³C-3,4,5-Tribromphenol, d¹⁶-Bisphenol A, n-Octylphenol, n-Nonylphenol, 2,3-Dichlorphenoxyessigsäure, 4-Bromphenylessigsäure. Lösungen in Methanol 1 ng/µl. Gesamtzugabe 100 ng pro Einzelsubstanz. DCM: Dichlormethan

**200 µl 1:1-Mischung Toluol/Trimethylsulfoniumhydroxidlösung in Methanol (0,25 M).

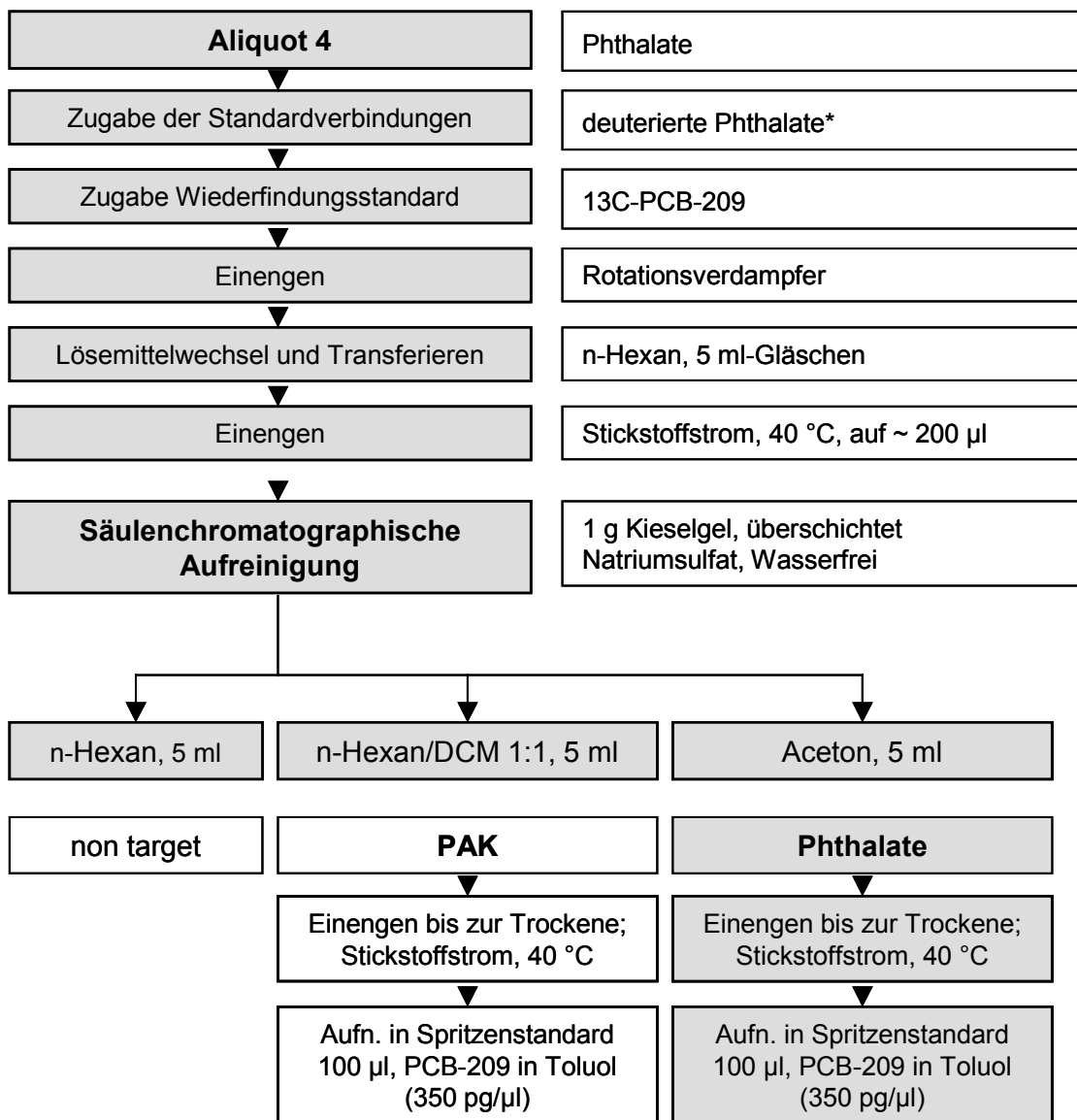


Abbildung 5: Aufarbeitungsschema Kompost - Phthalate

Deuterierte Phthalate: d⁴-Dibutylphthalat (DBP), d⁴-Benzylbutyl-phthalat (BBP), d⁴-Di-(2-ethyl-hexyl)-phthalat (DEHP). Lösung in Methanol. Konzentration 2 ng/µl. Gesamtzugabe 200 ng pro Einzelverbindung.

2.4 Instrumentelle Analytik

Die Analyse der Proben erfolgte über hochauflösende Gaschromatographie mit einem direkt gekoppelten, niederauflösenden massenselektiven Detektor (HRGC/LRMS agilent GC 6890, MSD 5973 bzw. MSD 5975). Jede Einzelprobe wurde im SIM-Modus und im SCAN-Modus gemessen. Die Geräteeinstellungen für die jeweiligen Messprogramme sind in den Tabellen 2 und 3 gelistet.

2.4.1 Quantifizierung

Für die Quantifizierung der PBDE, PCB, PAK, des Weichmachers DEHP und des Flammschutzmittels Tetrabrombisphenol A wurde die Isotopenverdünnungsmethode eingesetzt. Bei den PBDE und PCB wurden ¹³C-markierte Kongenere eingesetzt (BDE-28, -47, -99, -153, -183, PCB-28, -52, -77, -101, -153, -180, -194, -209), für die Quantifizierung der PAK wurden die die perdeuterierten 16 PAK nach EPA eingesetzt. Die Auswertung erfolgte über die Flächenverhältnisse:

$$C_{\text{Analyt}} = (\text{Fläche}_{\text{Analyt}} / \text{Fläche}_{\text{Standard}}) \times C_{\text{Standard}}$$

Sowohl bei den Analyten als auch bei den isotoopenmarkierten Verbindungen wurden für die Konzentrationsberechnung jeweils die Mittelwerte der Flächen zweier charakteristischer, meist dem Molekülionencluster zugehörenden, Ionen m/z eingesetzt (siehe Tabelle 4). Mit dem Vergleich der Einzelflächen zueinander wurden die für die jeweilige Homologengruppe geltenden Isotopenverhältnisse überprüft. Die ¹³C-markierten PCB- und PBDE-Kongenere wurden in Absolutmengen von jeweils 60 ng ca. 10 g Probe zugesetzt, um ein ausreichendes Flächenverhältnis von Analyt zu Standard im Bereich von 0,01 bis 1 zu erreichen. Die Quantifizierung von nicht durch ¹³C-markierten PBDE repräsentierten PBDE-Kongeneren wie z.B. den tetrabromierten Diphenylethern BDE-49 und BDE-66 erfolgte über ¹³C-markiertes BDE-47, dass der gleichen Homologengruppe angehört. Bei der PAK-Analytik wurden bei Probenmengen von ca. 0,5 g bis 1 g absolut jeweils 100 ng der perdeuterierten Standardverbindungen eingesetzt. Wiederfindungsraten wurden nicht in die Konzentrationsangaben eingerechnet. Halogenbenzole, DDE und die Flammschutzmittel 2,4,6-Tribromphenylallylether und – (2,3-dibrompropyl)-ether wurden über externe Kalibrierungen mit zur Verfügung stehenden Referenzsubstanzen quantifiziert; als Bezugsstandardverbindungen wurden die ¹³C-markierten BDE-Kongenere 28 und 47 verwendet.

Die Quantifizierung des Weichmachers DEHP und des phenolischen Flammschutzmittels Tetrabrombisphenol A erfolgte ebenfalls über die Isotopenverdünnungsmethode. Als Standardverbindungen wurden ¹³C₁₂-Tetrabrombisphenol A und d⁴-DEHP eingesetzt (zusätzlich d⁴-Benzylbutyl-phthalat und d⁴-Di-n-butyl-phthalat). Bei allen weiteren Verbindungen wurden externe Kalibrierungen für die Quantifizierung verwendet.

Tabelle 2: Geräteparameter für die Bestimmung von PCB und PBDE (GC/MS)

Gerät	Modus/Parameter	Einstellung	
Gaschromatograph	Injektionsmodus	Splitlose Injektion Injektor HP PTV	
	Injektortemperatur	270 °C	
	Purge flow	46,8 ml/min	
	Purgetime	1 min	
	Trärgas	Helium 5.0	
	Druckmodus	konstanter Fluss 1 ml/min	
	Injektionsart	Automatischer Probengeber HP 7683B	
	Injektionsvolumen	2 µl	
	Chromatographische Säule	Varian VF-Xms, Länge 30 m, Innendurchmesser 0,25 mm, Schichtdicke 0,25 µm	
	Temperaturprogramm	Initialisierungstemperatur: 130 °C Initialisierungszeit: 1,00 min Rampen: 20 °C/min > 210 °C, 1 min, 10 °C/min > 270 °C, 5 min, 20,00 °C/min > 300 °C, 3,00 min, 20,00 °C/min 320 °C, 17,50 min	
	Transferlinie	280 °C	
	Massenselektiver Detektor	Typ	Agilent MSD 5975
		Modus	SIM: siehe Tabelle 4 SCAN: Massenbereich m/z 70 bis 800 (1000)
		MS Quadrupol	150 °C
MS Quelle		230 °C	
Solvent delay		5,00 min	
Ionisierungsart		EI	
Auflösung		Niedrig	
Tune		Standard spectra autotune	
EM Offset		500	
Dwelltime		PBDE: für jedes Ion m/z 100 ms PCB: für jedes Ion m/z 50 ms	

Tabelle 3: Geräteparameter für die Bestimmung von PAK, Halogenbenzolen, phenolischen Verbindungen, pharmazeutischen Wirkstoffen, DEHP, AHTN und TCPP (GC/MS)

Gerät	Modus/Parameter	Einstellung	
Gaschromatograph	Injektionsmodus	Splitlose Injektion Split/Splitlos-Injektor	
	Injektortemperatur	270 °C (PAK) 250 °C (übrige Verbindungen)	
	Purge flow	46,8 ml/min	
	Purgetime	1 min	
	Trärgas	Helium 5.0	
	Druckmodus	konstanter Fluss 1 ml/min	
	Injektionsart	Automatischer Probengeber HP 7673	
	Injektionsvolumen	2 µl	
	Chromatographische Säule	Varian VF-Xms, Länge 30 m, Innendurchmesser 0,25 mm, Schichtdicke 0,25 µm	
	Temperaturprogramm	Initialisierungstemperatur: 80 °C Initialisierungszeit: 1,00 min Rampen: 7 °C/min > 180 °C, 1 min, 12 °C/min > 270 °C, 5 min, 20,00 °C/min > 300 °C, 12,00 min.	
	Transferlinie	280 °C	
	Massenselektiver Detektor	Typ	Agilent MSD 5973N
		Modus	SIM: siehe Tabellen 5, 6, 7 SCAN: Massenbereich m/z 70 bis 800
		MS Quadrupol	150 °C
MS Quelle		230 °C	
Solvent delay		5,00 min	
Ionisierungsart		EI	
Auflösung		Niedrig	
Tune		Standard spectra autotune	
EM Offset		500	
Dwelltime		Für jedes Ion m/z 50 ms	

Tabelle 4: Quantifizierungs- und Qualifizierungsionen (m/z) für die Bestimmung der PCB und PBDE (GC/MS)

Bei den mit * markierten Kongeneren handelt es sich um isopenmarkierte Verbindungen

Substanzgruppe	Homologengruppe	Kongener	Quantifizierungs- Ionen (m/z)		Qualifizierungs- Ionen (m/z)	
PCB	Cl3BP	PCB-28	256,0	258,0	-	-
		PCB-28*	268,0	270,0	-	-
	Cl4BP	PCB-52, 77	290,0	292,0	-	-
		BDE-52*, 77*	302,0	304,0	-	-
	Cl5BP	PCB-101	324,0	326,0	-	-
		PCB-101*	336,0	338,0	-	-
	Cl6BP	PCB-138, 153	358,0	360,0	290,0	292,0
		PCB-153*	370,0	372,0	302,0	304,0
	Cl7BP	PCB-180	392,0	394,0	324,0	326,0
		PCB-180*	404,0	406,0	-	-
	Cl8BP	PCB-194	428,0	430,0	358,0	360,0
		PCB-194*	440,0	442,0	-	-
	Wiederfindungsstandard	PCB-209	498,0	500,0	-	-
		PCB-209*	510,0	512,0	-	-
PBDE	Br1DE	Nativ	248,0	250,0	-	-
	Br2DE	Nativ	326,0	328,0	-	-
	Br3DE	Nativ	405,8	407,8	248,0	250,0
		BDE-28*	417,8	419,8	270,0	272,0
	Br4DE	Nativ	483,7	485,7	326,0	328,0
		BDE-47*	495,7	497,7	338,0	340,0
	Br5DE	Nativ	563,6	565,6	405,8	407,8
		BDE-99*	575,6	577,6	417,8	419,8
	Br6DE	Nativ	641,5	643,5	483,7	485,7
		BDE-153*	563,5	655,5	495,7	497,7
	Br7DE	Nativ	721,5	723,5	561,6	563,6
		BDE-183*	731,5	733,5	573,6	575,6
	Br8DE	Nativ	641,5	643,5	799,5	801,5
	Br9DE	Nativ	721,5	723,5	879,5	881,5
	Br10DE	Nativ	799,5	801,5	957,6	959,6

Tabelle 5: Quantifizierungs- und Qualifizierungsionen (m/z) für die Bestimmung von Halogenbenzolen, DDE und den Flammenschutzmitteln 2,4,6-Tribromphenyl-allylether und -(2,3-dibrompropyl)-ether (GC/MS)

Substanzgruppe	Homologengruppe	Quantifizierungsionen (m/z)		Qualifizierungsionen (m/z)	
Chlorbenzole	Cl3BZ	180,0	182,0	-	-
	Cl4BZ	214,0	216,0	-	-
	Cl5BZ	248,0	250,0	-	-
	Cl6BZ	282	284,0	286,0	-
Brombenzole	Br2BZ	236,0	-	234,0	238,0
	Br3BZ	314,0	316,0	-	-
	Br4BZ	392,0	394,0	-	-
	Br5BZ	471,7	473,7	-	-
	Br6BZ	549,5	551,5	471,7	473,7
Pestizide	DDE	246,0	248,0	318,0	320,0
	DDD, DDT	235,0	-	237,0	-
Sonstige Flammenschutzmittel	TBP AE*	330,0	332,0	450,0	452,0
	TBP DBPE**	330,0	332,0	-	-

*: 2,4,6-Tribromphenyl-allylether ** 2,4,6-Tribromphenyl-(2,3-dibrompropyl)-ether

Tabelle 6: Quantifizierungs- und Qualifizierungsionen (m/z) für die Bestimmung von PAK (GC/MS)

Substanz	Quantifizierungsion (m/z)	Qualifizierungsion (m/z)
Naphthalin	128,0	-
Naphthalin-d ⁸	136,0	-
Acenaphthen	152,0	-
Acenaphthen-d ⁸	160,0	-
Acenaphthylen	154,0	153,0
Acenaphthylen-d ¹⁰	164,0	163,0
Fluoren	166,0	165,0
Fluoren-d ¹⁰	176,0	174,0
Phenanthren/Anthracen	178,0	152,0
Phenanthren/Anthracen-d ¹⁰	188,0	-
Fluoranthren/Pyren	202,0	-
Fluoranthren/Pyren-d ¹⁰	212,0	-
Benz[a]anthracen/Chrysen	228,0	-

Fortsetzung Tabelle 6: Quantifizierungs- und Qualifizierungsionen (m/z) für die Bestimmung von PAK (GC/MS)

Substanz	Quantifizierungsion (m/z)	Qualifizierungsion (m/z)
Benz[a]anthracen/Chrysen-d ¹²	240,0	-
Benzo[b]-/Benzo[k]fluoranthren/Benzo[a]pyren	252,0	-
Benzo[b]-/Benzo[k]fluoranthren/Benzo[a]pyren-d ¹²	264,0	-
Benzo[ghi]perylen/Indeno[1,2,3-cd]pyren	276,0	-
Benzo[ghi]perylen/Indeno[1,2,3-cd]pyren-d ¹²	288,0	-
Dibenzo[ah]anthracen	278,0	-
Dibenzo[ah]anthracen-d ¹⁴	292,0	-

Tabelle 7: Quantifizierungs- und Qualifizierungsionen (m/z) für die Bestimmung phenolischer Verbindungen (GC/MS)

Angegeben sind die Ionen m/z der methylierten Verbindungen

Substanzgruppe	Substanz	Quantifizierungsion (m/z)	Qualifizierungsionen (m/z)
Phenolische Verbindungen	4- <i>tert</i> -Octylphenol	149,0	220,0 -
	4-Nonylphenole	149,0	135,0 121,0, 234,0
	Bisphenol A	241,0	256,0 -
	Tetrabrombisphenol A	557,0	555,0 559,0
	Triclosan	302,0	304,0 306,0, 252,0
Pharmaka	Ibuprofen	161,0	177,0 220,0
	Clofibrinsäure	128,8	130,0 228,0
	Diclofenac	214,0	242,0 309,0
	Naproxen	185,0	170,0 244,0
Standardverbindungen	¹³ C-Tetrabrombisphenol A	569,0	567,0 571,0
	¹³ C-2,4,6-Trichlorphenol	201,0	203,0 -
	4-Bromphenylelessigsäure	169,0	171,0 -
	2,3-Dichlorphenoxyessigsäure	199,0	201,0 -
	¹³ C-3,4,5-Tribromphenol	350,0	352,0 -
	n-Octylphenol	121,0	220,0 -
	n-Nonylphenol	121,0	234,0
	Bisphenol A-d ¹⁶	252,0	270,0
¹³ C-Pentachlorphenol	280,0	278,0 282,0	

2.4.2 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden bei den Zielanalyten in den einzelnen Proben über das Signal-/Rausch-Verhältnis bei den zur Quantifizierung verwendeten Ionen m/z ermittelt. Als Nachweisgrenze wurde der 3-fache Wert, als Bestimmungsgrenze der 6-fache Wert des Grundrauschen festgelegt. In Abbildung 6 sind als Beispiel die graphisch ermittelten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die PBDE in einer Biokompostprobe dargestellt. Die Grenzen können bei den verschiedenen Proben unterschiedlich sein. Aus diesem Grund sind die in Tabelle 8 angegebenen Größen als Orientierungswerte anzusehen.

Die Lage der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen richtet sich nach der eingesetzten Probenmenge und dem während der Probenaufarbeitung erzielten Anreicherungsfaktor. Bei einer Probenmenge von mindestens 10 g für die Bestimmung von PCB, PBDE und Halogenbenzolen erfolgte eine Anreicherung auf 100 μl Probenextrakt (Injektionsvolumen von 2 μl). In Einzelfällen wurden die Extrakte zur Erhöhung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen stärker aufkonzentriert (Automatische Injektion aus 50 μl oder manuelle Injektion aus 20 μl). Die Bereiche für die Bestimmungsgrenzen sind für die Zielanalyten in Tabelle 8 aufgelistet. Werden im Ergebnisteil Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze angegeben, wird dies zusätzlich vermerkt (Angabe bei chromatographisch guter Trennung und eindeutiger Zuordnung im Bereich zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze).

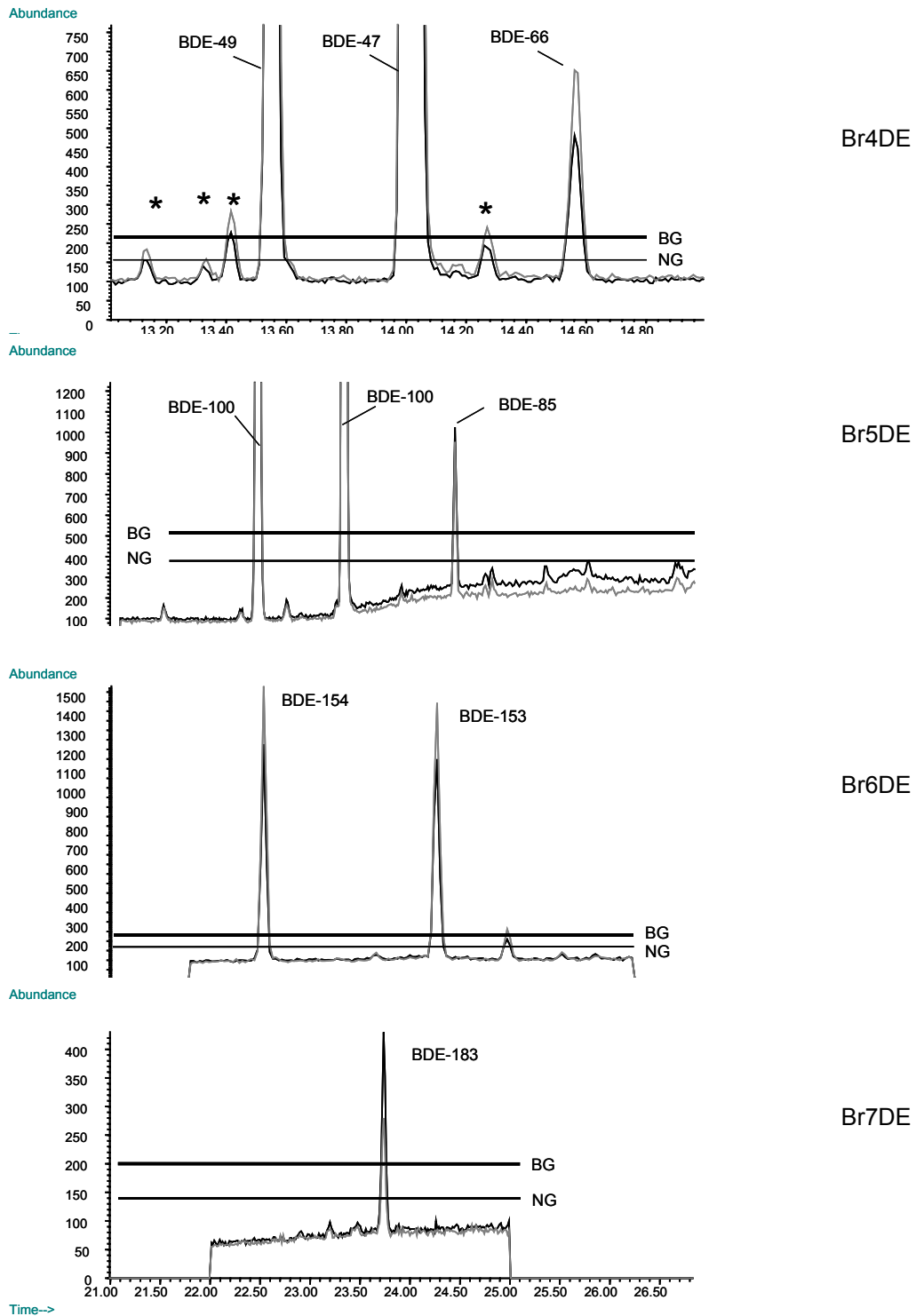


Abbildung 6: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen bei PBDE

Überlagerte Massenfragmentogramme der charakteristischen Ionenspuren m/z für Br4DE, Br5DE, Br6DE und Br7DE aus der Biokompostprobe BB vom 04.05.2006. Konzentrationen der quantifizierten Kongenere: BDE-49 0,49 $\mu\text{g}/\text{kg}$, BDE-47 4,52 $\mu\text{g}/\text{kg}$, BDE-66 0,07 $\mu\text{g}/\text{kg}$, BDE-85 0,16 $\mu\text{g}/\text{kg}$, BDE-99 4,58 $\mu\text{g}/\text{kg}$, BDE-100 1,32 $\mu\text{g}/\text{kg}$, BDE-153 0,56 $\mu\text{g}/\text{kg}$, BDE-154 0,62 $\mu\text{g}/\text{kg}$, BDE-183 0,19 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Alle Angaben auf Trockensubstanz (TS_{lyo}) bezogen. Mit * gekennzeichnet: Weitere, nicht quantifizierte tetrabromierte Diphenylether.

Tabelle 8: Bestimmungsgrenzen für die Zielanalyten

Kursiv: externe Kalibrierung

Die Bestimmungsgrenzen richten sich nach der eingesetzten Probenmenge

Substanz	Bestimmungsgrenze [ng/g]	Substanz	Bestimmungsgrenze [ng/g]
BDE-17	0,02	Naphthalin	0,5
BDE-28	0,02	Acenaphthen	0,5
BDE-47	0,04*	Acenaphthylen	0,5
BDE-49	0,02	Fluoren	0,5
BDE-66	0,02	Phenanthren	0,4
BDE-85	0,05	Anthracen	0,4
BDE-99	0,05	Fluoranthen	0,3
BDE-100	0,05	Pyren	0,3
BDE-153	0,05	Benz[a]anthracen	0,3
BDE-154	0,05	Chrysen	0,3
BDE-183	0,07	Benzo[b]fluoranthen	0,4
BDE-209	5,0	Benzo[k]fluoranthen	0,5
		Benzo[a]pyren	0,6
PCB-28	0,05	Indeno[1,2,3-cd]pyren	1,6
PCB-52	0,05	Benzo[ghi]perylen	1,8
PCB-101	0,05	Dibenzo[ah]anthracen	2,0
PCB-138	0,08**		
PCB-153	0,05	<i>Nonylphenole</i>	50
PCB-180	0,05	<i>Octylphenol</i>	10
PCB-194	0,05	<i>Triclosan</i>	1,0
PCB-209	0,05	Tetrabrombisphenol A	0,5
<i>Chlorbenzole</i>	<i>0,01 – 0,02</i>	DEHP	100***
<i>Brombenzole</i>	<i>0,01 – 0,03</i>		
<i>DDE</i>	<i>0,2</i>		

* Bei BDE-47 liegt der Blindwert über das Gesamtverfahren umgerechnet auf eine Probenmenge von 10 g bei ca. 0,02 ng/g (siehe auch 2.4.5). Dieser Wert entspricht auch der graphisch ermittelten Bestimmungsgrenze.

** Bei PCB-138 kann eine nicht komplett basisliniengetrennte Überlagerung mit PCB-163 auftreten.

*** Bei DEHP tritt ein Blindwert von 100 µg/kg über das Gesamtverfahren auf.

2.4.3 Wiederfindungsraten

Eine Kontrolle der Wiederfindungsraten erfolgte bei der Bestimmung der ohne Derivatisierung messbaren Analyten (PCB, PAK, PBDE, Halogenbenzole usw.) bei jeder Einzelprobe durch den Flächenvergleich der vor der Aufarbeitung zugegebenen Standardverbindung ^{13}C -PCB-209 (Zugabe 60 ng absolut) mit dem als Spritzenstandard verwendeten PCB-209 (Lösung in Toluol, 350 pg/ μl). Der erhaltene Wert kann als Anhaltswert für die Wiederfindungsrate über das Gesamtverfahren herangezogen werden. Bei den im Rahmen der Projektierung durchgeführten Messungen lagen die auf diese Weise bestimmten Wiederfindungsraten bei mindestens 85 %. Die mittleren Wiederfindungsraten lagen bei den 19 untersuchten Biokomposten bei 96,6 % mit einer prozentualen Standardabweichung von 6,9 %, bei den fünf untersuchten Grüngutkomposten bei 86,5 % und bei den fünf Vergärungsrückständen bei 92,4 %. Bei den Standardverbindungen in den Probenextrakten erfolgte ebenfalls eine Überprüfung der einzelnen Wiederfindungsraten durch Vergleich mit Messungen der Standardverbindungen ohne Aufarbeitung. Bei der Bestimmung der ohne Derivatisierung messbaren Analyten wurde hier zur Normierung ebenfalls der Spritzenstandard PCB-209 eingesetzt. Bei den PBDE und den PCB können Verluste durch die Aufarbeitung vor allem bei den leichter flüchtigen Verbindungen BDE-28 und bei PCB-28 beim Einengen der Probenextrakte im Stickstoffstrom auftreten. Dies gilt auch für die PAK Naphthalin, Acenaphthen und Acenaphthylen. In der Regel lagen die Wiederfindungsraten bei ca. 90 % und darüber. Verluste von bis zu maximal 30 % bei Naphthalin wurden als akzeptabel angesehen, da davon auszugehen ist, dass die Verluste der nativen und der isotopenmarkierten Verbindungen vergleichbar sind.

Die Wiederfindungsraten wurden nicht in die Konzentrationsangaben eingerechnet.

2.4.4 Methodenüberprüfung

Für die Methodenüberprüfung, die Erfassung der Blindwertproblematik und die Festlegung der für die Substanzbestimmung notwendigen Probenmengen wurden mit Kompostproben Mehrfachbestimmungen der Analyten aus verschiedenen Probenmengen vorgenommen. Im Folgenden werden die Ergebnisse am Beispiel der PAK und der PBDE erläutert.

Für die Methodenüberprüfung der PAK-Analytik wurde eine Mehrfachbestimmung einer Probe mit fünf verschiedenen Einwaageniveaus zwischen 0,05 g und 0,75 g der gefriergetrockneten und homogenisierten Probe durchgeführt. Jedes Probeneinwaageniveau wurde parallel dreifach bestimmt. In Abbildung 7 sind die aus diesen Untersuchungen ermittelten Absolutmengen von Fluoranthren und Pyren als Funktion der Probeneinwaage dargestellt. Die beiden PAK wurden ausgewählt, da sie bei der Ermittlung der Blindwerte über das Gesamtverfahren die höchsten Werte aufwiesen (Fluoranthren absolut 5,4 ng, Pyren absolut 3,1 ng; Mittelwerte aus Dreifachbestimmung). Bei der Darstellung der absolut bestimmten PAK-Mengen als Funktion der Probenmenge zeigt sich eine gute Linearität der Ergebnisse. Bei der Auftragung der aus den Einzelmessungen berechneten PAK-Konzentrationen gegen die eingesetzte Probenmenge wird aber ersichtlich, dass bei Probenmengen unter 0,5 g stärkere Schwankungen der Messwerte auftreten und der Einfluss der Blindwerte erheblich wird (siehe Abbildung 8).

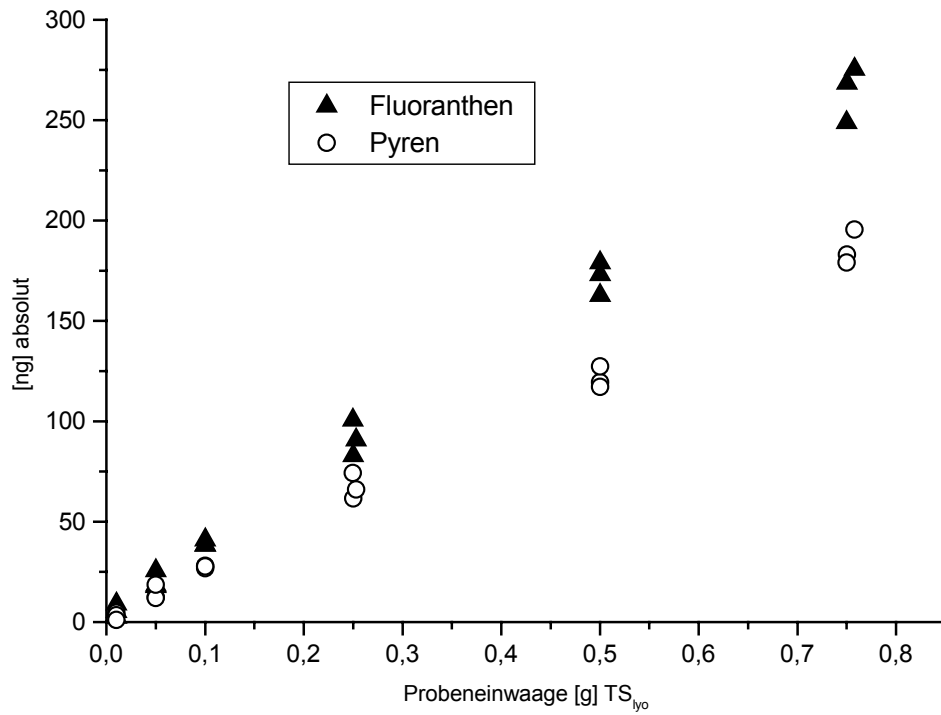


Abbildung 7: Fluoranthen und Pyren in einer Kompostprobe – Absolutmengen als Funktion der eingesetzten Probenmenge

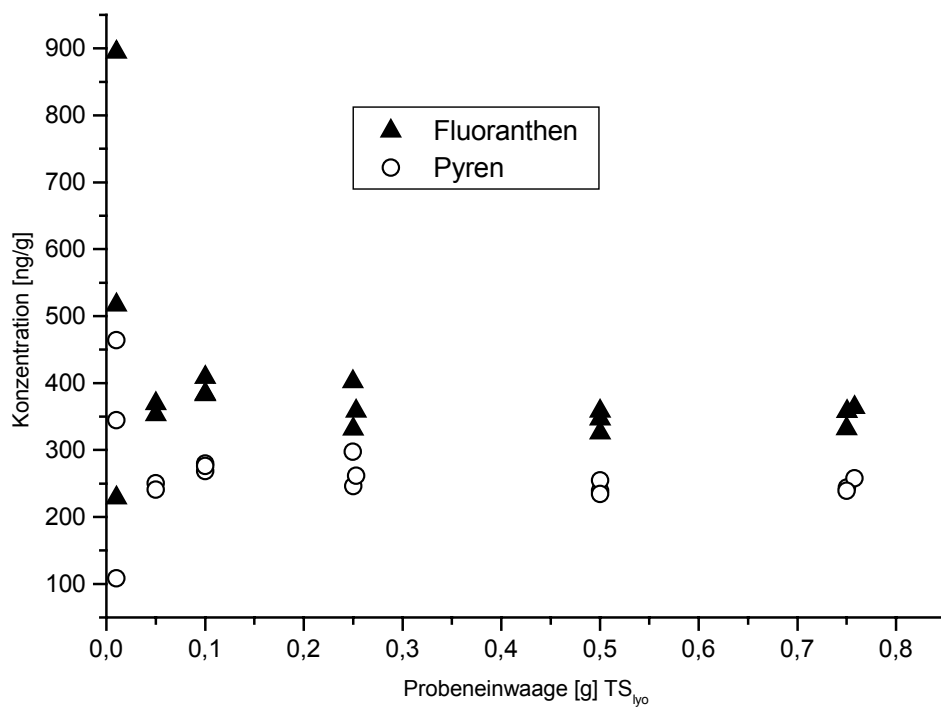


Abbildung 8: Fluoranthen und Pyren in einer Kompostprobe - Linearitätsüberprüfung

Als ein weiteres Beispiel seien hier die Ergebnisse für polybromierte Diphenylether bei einer Mehrfachbestimmung mit sechs verschiedenen Einwaageniveaus zwischen 0,5 g und 5 g aufgeführt. Jedes Einwaageniveau wurde wie bei den PAK dreifach aufgearbeitet. Die Linearitätsüberprüfung, die in Abbildung 9 am Beispiel der Kongenere BDE-47, -99, -100 und -153 dargestellt ist, zeigt, dass bei Probeneinwaagen von über 2 g Trockensubstanz die Analytik der Substanzen als stabil zu bezeichnen ist. Von der Probenmenge abhängige Veränderungen der Wiederfindungsraten treten ebenfalls nicht auf. Im Bereich von unterhalb 2 g Probeneinwaage macht sich insbesondere bei den Kongeneren BDE-47 und BDE-99 ein Trend zur Überbestimmung bemerkbar und die Verhältnisse der Kongenere zueinander werden instabil. Ursache dafür ist der bei Einwaagen unter 1 g Probenmenge größer werdende Einfluss der Blindwerte.

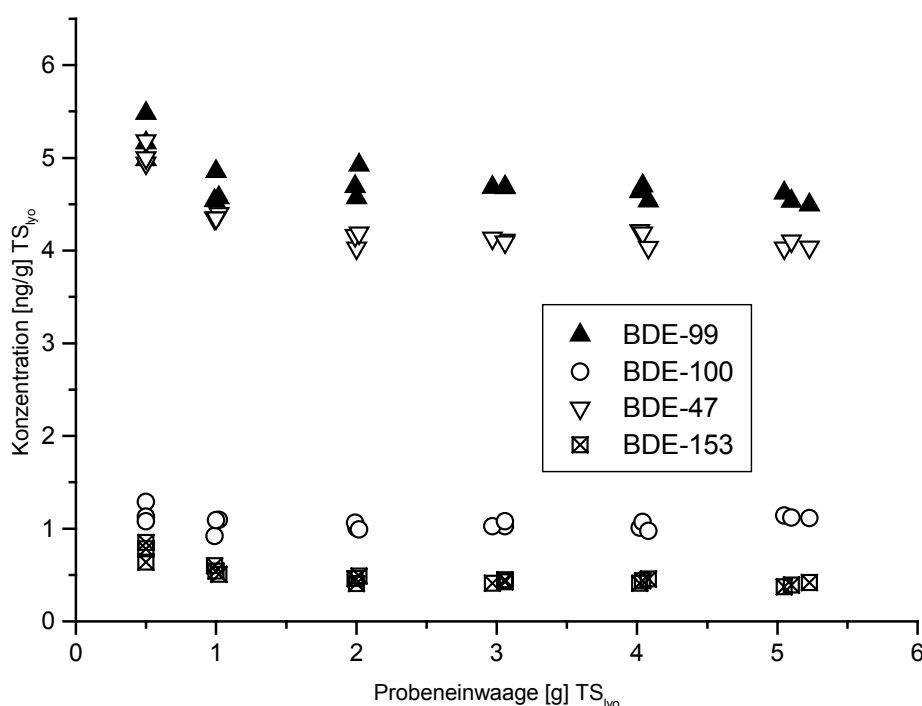


Abbildung 9: PBDE in einer Kompostprobe - Linearitätsüberprüfung

2.4.5 Blindwerte

In der vorliegenden Projektierung konnte der Eintrag verschiedener Substanzen, die während des Kompostierungsprozesses in die Komposte eingetragen werden nicht erfasst werden, da nur die Endprodukte untersucht wurden. Erfolgt ein Eintrag von Verbindungen erst während der Kompostierung durch Sekundär- und Querkontaminationen, sind Belastungen des Endprodukts mit diesen Verbindungen im eigentlichen Sinne nicht als Blindwerte zu betrachten. Sie können aber zu erheblichen Verfälschungen der Bewertung hinsichtlich der Quellencharakterisierung beitragen. Als hypothetisches Beispiel sei hier der Eintrag von PAK über dieselbetriebene Bagger u.ä., die bei Umschichtungen eingesetzt werden könnten, und der Eintrag von Kunststoffadditiven durch die Verwendung von Folien usw. gewählt. Aus diesem Grund kann die Blindwertbetrachtung nur den Bereich der Probenbehandlung bis zur instrumentellen Analytik erfassen.

Laborbedingte Blindwerte können bei den PBDE und vor allem bei den Phthalatweichmachern zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen. Zur Erfassung der Blindwertproblematik wurden Mehrfachbestimmungen über das analytische Gesamtverfahren durchgeführt. Dies sei im Folgenden am Beispiel der PBDE aufgeführt.

Bestimmt wurden hier die PBDE-Konzentrationen in den Einzelschritten der Probenaufarbeitung (Soxhlet-Extraktion, Schwefelsäure-Aufreinigung, Aluminiumoxidsäule). Die verwendeten Lösemittel (alle zur Rückstandsanalyse) wurden gesondert vermessen (siehe Tabelle 10). Die Soxhletextraktion wird mit 100 ml Methanol/Diethylether/HCl (10:1:0,01 v/v/v) durchgeführt. 90 ml Methanol (verwendet wurde das Produkt des Herstellers F, siehe Tabelle 10) enthalten ca. 0,16 ng BDE-47. Bei einer Substanzeinwaage von 10 g Probe ergibt sich somit ein durch das Lösemittel verursachter Blindwert von ca. 16 pg/g TS. Für BDE-28 ist der Lösemittelblindwert < 10 pg/g Probe, höherbromierte Kongenere (BDE-99, -100, -153, -154) konnten in den untersuchten Lösungsmitteln nur in Einzelfällen nachgewiesen werden. Bei der Untersuchung der Komposte wurden über 10 g Probe extrahiert und diesem Extrakt Aliquote zur weiteren Aufarbeitung entnommen.

Die Volumina der für die säulenchromatographische Aufreinigung verwendeten Lösungsmittel liegen unter 20 ml (n-Heptan, Dichlormethan). Toluol des Vertreibers P wird zur Herstellung der Lösungen der internen Standardverbindungen verwendet. Die in Tabelle 9 aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass die Blindwerte bei der Komplettaufarbeitung im Wesentlichen durch das Extraktionslösemittel verursacht werden. Die etwas geringeren Blindwerte nach der Komplettaufarbeitung werden durch den Analytenverlust bei der säulenchromatographischen Aufreinigung und der Schwefelsäurebehandlung verursacht. Bei den Blindwertuntersuchungen konnten keine höherbromierten Kongenere als BDE-47 nachgewiesen werden. Bei den durchgeführten Untersuchungen liegt damit für BDE-47 die aus dem Signal-Rausch-Verhältnis bei einer realen Probe ermittelte Bestimmungsgrenze von ca. 20 pg/g Probe schon in der Größenordnung des Blindwertes. Bei BDE-28 und den höherbromierten PBDE ist dies nicht gegeben.

Als sehr problematisch sind die Blindwerte bei der Bestimmung von Phthalatweichmachern anzusehen. Da vor allem bei den ebenfalls ubiquitär vorkommenden Substanzen Di-isobutylphthalat (DIBP) und Di-n-butylphthalat starke, umgebungsbedingte Schwankungen der Blindwerte beobachtet wurden, wurden die beiden Verbindungen in den Kompostproben nicht quantifiziert (bei Mehrfachbestimmungen wurden hier Schwankungen von bis zu 100 % ermittelt). Der Blindwert von DEHP betrug bei der angewendeten Methode ca. 100 ng/g Probe und damit im 10-%-Bereich der ermittelten Konzentrationen (siehe Ergebnisteil 3.6.3). Bei den Ergebnisse für DEHP muss deshalb grundsätzlich ein geschätzter Fehler von mindestens 10 % berücksichtigt werden.

Tabelle 9: PBDE-Blindwerte über das Gesamtverfahren

(Verwendung von mit Aceton soxhletextrahierten Glasgeräten und Soxhlethülsen); die Angaben sind in ng absolut und müssen durch die jeweilige Probeneinwaage dividiert werden. Bestimmung über Isotopenverdünnungsmethode; Manuelle Injektion (2 µl aus 20 µl Probenextrakt)

Blindwertbestimmung	BDE-28	BDE-47
	ng	ng
Soxhletapparatur komplett ohne Hülse 1, komplettes Lösemittelgemisch	0,08	0,17
Soxhletapparatur komplett ohne Hülse 2, komplettes Lösemittelgemisch	0,07	0,16
Soxhletapparatur komplett ohne Hülse 3, komplettes Lösemittelgemisch	0,08	0,18
Soxhletapparatur komplett ohne Hülse 4, Lösemittelgemisch ohne HCl	0,06	0,19
Soxhletapparatur komplett ohne Hülse 5, Lösemittelgemisch ohne HCl	0,05	0,21
Soxhletapparatur komplett ohne Hülse 6, Lösemittelgemisch ohne HCl	0,05	0,18
Soxhletapparatur komplett mit Hülse 7, komplettes Lösemittelgemisch	0,03	0,16
Soxhletapparatur komplett mit Hülse 8, komplettes Lösemittelgemisch	0,06	0,19
Soxhletapparatur komplett mit Hülse 9, komplettes Lösemittelgemisch	0,07	0,19
Komplettverfahren einschließlich Säulenchromatographie und Schwefelsäurebehandlung 10	0,05	0,17
Komplettverfahren einschließlich Säulenchromatographie und Schwefelsäurebehandlung 11	0,04	0,15
Komplettverfahren einschließlich Säulenchromatographie und Schwefelsäurebehandlung 12	0,05	0,16
Komplettverfahren einschließlich Säulenchromatographie und Schwefelsäurebehandlung 13	0,04	0,16
Komplettverfahren einschließlich Säulenchromatographie und Schwefelsäurebehandlung 14	0,06	0,15

Tabelle 10: Konzentrationen von PBDE-Kongeneren in Lösungsmitteln für die Rückstandanalyse

Eignungsüberprüfung von Lösemitteln verschiedener Hersteller bzw. Vertreiber für die Spurenanalytik. Angaben in ng/kg Lösungsmittel; Hersteller bzw. Vertreiber der Lösungsmittel anonymisiert.

Lösungsmittel	Hersteller/Vertreiber	BDE-28 [ng/kg]	BDE-47 [ng/kg]	BDE-99 [ng/kg]	BDE-100 [ng/kg]	BDE-153 [ng/kg]	BDE-154 [ng/kg]
n-Hexan	R	n.n.	2,8	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
n-Hexan	F	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
n-Hexan	S	0,6	5,5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
n-Heptan	R	n.n.	30,3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
n-Heptan	P	n.n.	2,5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Toluol	R	29,0	86,0	34,0	n.n.	n.n.	n.n.
Toluol	F	8,0	7,5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Toluol	P	0,3	2,7	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Diethylether	R	0,2	2,9	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Diethylether	P	n.n.	30,0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Methanol	R	0,8	5,1	3,8	n.n.	n.n.	n.n.
Methanol	F	0,4	2,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dichlormethan	F	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Aceton	B	n.n.	1,9	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

3 Ergebnisse

Die Strukturierung in diesem Berichtsteil erfolgt nach den einzelnen, analysierten Substanzen bzw. Substanzgruppen unter Angabe allgemeiner Eigenschaften der Analyten einschließlich toxikologischer Aspekte und des jeweiligen Kenntnisstands zum Vorkommen der Substanzen in Kompost.

3.1 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

3.1.1 Polychlorierte Biphenyle (PCB) – Eigenschaften und Verwendung

PCB wurden technisch erstmals 1929 hergestellt und aufgrund ihrer für den technischen Einsatz günstigen chemisch-physikalischen Eigenschaften (schwer entflammbar, hochsiedend, Isolator) seit den 1950er Jahren vielseitig eingesetzt. Als bekannte PCB-Gemische sind die „Clophene“ (Hersteller Bayer AG) und die „Arochlore“ (Monsanto Co.) zu nennen. Die Zusammensetzung der kommerziellen Mischungen, bestehend aus Kongeneren mit unterschiedlichen Chlorierungsgraden, war für bestimmte Einsatzbereiche entscheidend und wurde bei der genaueren Spezifikation der jeweiligen Mischung im Namen angegeben (z.B. Clophen A60 oder Arochlor 1221). Die PCB wurden als Schmierstoffe, Zusatzstoffe, Flammschutzmittel oder Weichmacher für Lacke, Farben, Kunststoffe und Wachse, Druckfarben, Schalöle, Kopier- und Durchschreibepapier, Kitt, Klebstoffe, Asphalt und Silikon für Dehnfugen, Bewegungsfugen zwischen Betonfertigteilen, als Schneid- und Bohröl für die Metallverarbeitung, feuerhemmendes Imprägniermittel in der Elektroindustrie, Zusatz in Textilien, als Träger für Pestizide und Insektizide in der Landwirtschaft und vielen anderen Anwendungsbereichen eingesetzt⁵.

Die PCB weisen eine niedrige akute Toxizität im g/kg Körpergewicht-Bereich auf⁶. Der bei Ratten ermittelte NOAEL-Wert (Lowest Observed Adverse Effect Level) bei chronischer Gabe liegt für einige toxische Symptome zwischen 0,05 mg/kg Tag und 10 mg/kg Tag und bei Rhesusaffen zwischen 0,1 mg/kg Tag und 0,2 mg/kg Tag. Die Angaben beziehen sich auf die technischen PCB-Gemische⁶. Die PCB sind neurotoxisch^{7,8,9,10}, hepatotoxisch, immunotoxisch¹¹ und reproduktionstoxisch^{12,13}. Nicht-ortho-substituierte Kongenere sind toxischer gegenüber Lymphocyten als mono- und di-ortho-substituierte PCB¹¹, wechselwirken mit dem Ah-Rezeptor, induzieren hepatische Enzyme und wirken teratogen¹⁴. Die Veränderungen von neuronalen Funktionen lassen sich dagegen vor allem bei di-ortho-substituierten PCB beobachten.

Die PCB sind sehr lipophil und neigen zur Bioakkumulation. Sie stellen eine ubiquitäre Umweltkontaminante dar. Bis zur Einstellung der Produktion 1983 wurden weltweit mehr als eine Million Tonnen PCB hergestellt. 1978 wurde der Einsatz der PCB in offenen Systemen (z.B. in Fugendichtmassen) in Deutschland verboten (in der Schweiz 1972), 1989 wurde die Verwendung von PCB untersagt. Die Substanzen gehören zum „dirty dozen“ der Stockholmer Konvention, Anhang A (die Substanzen sind mit Produktionsstopp und Import/Export-Verbot belegt)¹⁴. In der Liste der prioritären Stoffe der EU-Wasserrahmenrichtlinie sind die PCB nicht enthalten. Nach der Klärschlammverordnung von 1992 dürfen die Einzelkonzentrationen der 6 Indikator-PCB einen Wert von 200 µg/kg TS nicht überschreiten¹.

Für die PCB existieren in einigen Ländern Grenz- und Richtwerte für das Vorkommen von PCB in Komposten. So sieht der (nicht mehr gültige) Kompostierungserlass von Baden-Württemberg (1994) ebenso wie die österreichische Düngemittelverordnung von 1994¹⁵ für die PCB₆ einen Richtwert von 200 µg/kg TS vor, der luxemburgische Richtwert liegt bei 100 µg/kg TS¹⁶.

3.1.2 PCB in Kompost – Kenntnisstand

Beim Vergleich von Literaturdaten zu PCB in Komposten ist – wie auch in anderen Matrices – immer zu berücksichtigen, dass bei angegebenen Summenkonzentrationen unterschiedliche, oftmals aus den Veröffentlichungen nicht ersichtliche, Parameter zugrunde gelegt werden. Häufig wird die Summe der 6 Indikator-PCB PCB-28, -52, -101, 138, -153 und -180 angegeben, die im Folgenden als PCB₆ abgekürzt wird. In einigen Fällen wird auch die um das Kongener 118 erweiterte Summe der PCB₇ oder die PCB-Gesamtsumme angegeben. Insbesondere bei der PCB-Gesamtsumme ist in den meisten Fällen nicht nachvollziehbar, ob und welche Einzelkongenere tatsächlich gemessen wurden oder ob die Summe der PCB durch Multiplikation der PCB₆ mit dem Faktor 5 überschlagen wurde (bei dieser Berechnung muss vorausgesetzt werden, dass kein Abbau in der Probe stattgefunden hat).

Insgesamt ist die Datenlage zum Vorkommen von PCB in Kompost als gut zu bezeichnen. Seit den 1990er Jahren wurden eine Vielzahl von Untersuchungen durchgeführt. Im Folgenden sind einige Beispiele aufgeführt. Bei der Untersuchung von Biokomposten aus Bayern¹⁷ wurden 1993 PCB-Gehalte von 73 µg/kg TS bis 244 µg/kg TS ermittelt (PCB₆ oder PCB_{gesamt}?), 1997 67 µg/kg TS bis 132 µg/kg TS¹⁸ und 2003 in Bioabfallkompost 33 µg/kg TS (PCB₆) und in Grüngutkompost 42 µg/kg TS (PCB₆), wobei bei der letzten Untersuchungskampagne von starken Streuungen der Einzelwerte berichtet wird (N = 22, Konzentrationsbereich 18 µg/kg TS bis 79 µg/kg TS)^{19,20}. 1992 lagen die Konzentrationen der PCB in baden-württembergischen Biokompostproben zwischen 21 µg/kg TS und 540 µg/kg TS²¹ und bei der Untersuchung von 23 Biokompostproben aus dem Landkreis Göppingen wurden 1993 im Mittel 44,1 µg/kg TS (PCB₆) gefunden²², in Proben aus anderen Bundesländern zwischen 6 µg/kg TS und 44 µg/kg TS^{23,24}. Ähnliche Konzentrationsbereiche wurden auch in Schweden (Hauskompost, N = 3, 8,3 - 92,1 µg/kg TS PCB₆)²⁵ und in Norwegen gefunden^{26,27} gefunden. In zwei Schweizer Komposten waren 1995 im Mittel 28,3 µg/kg TS PCB enthalten²⁸ (umgerechnet auf PCB₆), 2003 lagen die Konzentrationen der PCB₇ in Komposten aus der Schweiz im Konzentrationsbereich von 8,1 µg/kg TS bis 102 µg/kg TS (N = 68, Mediankonzentration 26 µg/kg TS)⁶³. In diesen Untersuchungen wurden signifikant höhere Konzentrationen in Komposten aus städtischen Bereichen und Gärsubstraten gegenüber Proben aus ländlicher Umgebung festgestellt.

In österreichischem Komposten wurde eine Mediankonzentration von 11,6 µg/kg TS bestimmt, wobei bei diesen Untersuchungen die Bestimmungsgrenzen für die Einzelkongenere bei 0,8 µg/kg TS und bei verschiedenen Messungen einzelne PCB wie z.B. PCB-101 nicht erfasst wurden¹¹⁰. Bei den davor genannten Untersuchungen aus der Schweiz war bei den angegebenen Proben PCB-28 nicht detektierbar.

Eine Zusammenfassung zur Belastung von Komposten wurde in einer Schweizer Literaturstudie erstellt²⁹, in der auch die Mehrzahl der obengenannten Literaturstellen eingegangen sind. Hier ergab sich für die PCB₆ eine Mediankonzentration von 38 µg/kg TS, wobei hier kein signifikanter Konzentrationsunterschied zwischen Bioabfallkompost (Median

39,8 µg/kg TS, N = 124) und Grüngutkompost (Median PCB₆ 30,6 µg/kg TS, N = 55) festgestellt wurde (Ausnahme PCB-52). Es scheinen jedoch regionale oder probenspezifische Unterschiede aufzutreten. Zudem liegen u.U. den statistischen Auswertungen unterschiedliche Datensätze zugrunde, da bei der Einzelbetrachtung von Untersuchungsreihen in einigen Fällen Bioabfallkompost stärker mit PCB belastet ist als Grüngutkompost⁴. Aus der Schweizer Literaturstudie ergeben sich für Bioabfall bei im Frühjahr und Sommer durchgeführten Beprobungen etwas höhere PCB₆-Belastungen als bei den Herbst- und Winterproben. In Kompostproben (aus Grüngut- und Bioabfall) wurden die höchsten Konzentrationen im Sommer und Herbst gemessen, die niedrigsten im Winter. Von den Autoren wird angeführt, dass dieser Konzentrationsgradient mit dem Vorkommen der PCB in anderen Umweltkompartimenten übereinstimmt und auf eine temperaturbedingt verstärkte Volatilisierung der PCB im Sommer und Herbst zurückzuführen sei. Möglicherweise können die Schwankungen auch auf saisonalen Änderungen der Abbaueffizienz beruhen²⁹. Generell im Vergleich zu den bearbeiteten Literaturdaten bei den obengenannten Schweizer Untersuchungen 2003 ermittelte niedrigere PCB-Konzentrationen^{29,63} werden in Zusammenhang mit abnehmenden PCB-Konzentrationen in der Atmosphäre gebracht³⁰ und als Indiz dafür gewertet, dass die atmosphärische Deposition auf die Ausgangsmaterialien den wichtigsten Eintragspfad für die PCB in den Kompost darstellen. Bei der Betrachtung und bewertenden Erstellung zeitlicher Trends können aber durchaus auch regionale Gegebenheiten oder Unterschiede bei den Ausgangsmaterialien eine Rolle spielen. So wurde z.B. im Zeitraum zwischen 1995 und 2003 in Baden-Württemberg im Gegensatz zu den Belastungen mit polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen kein Rückgang der PCB-Konzentrationen in Kompost festgestellt³¹.

3.1.3 PCB in Kompost - Untersuchungsergebnisse

Bei der Untersuchung der PCB in der vorliegenden Studie wurden die Indikatorkongenere PCB-28, -52, -101, -138, -153 und -180 berücksichtigt. Zusätzlich wurde PCB-194 bestimmt. Im Folgenden wird die Summe der Konzentrationen der 6 Indikator-PCB wie schon oben erwähnt als PCB₆ angegeben.

Bei den 19 baden-württembergischen Biokomposten von 2005/2006 konnte für die PCB₆ mit einer geringen Streuung ein Mittelwert von 35 µg/kg TS_{lyo} (Median 33,4 µg/kg TS_{lyo}) ermittelt werden. Für eine statistische Bewertung ist die Probenanzahl der untersuchten Grüngutkomposte an sich zu gering. Es ist dennoch ersichtlich, dass der Gehalt an PCB₆ in den untersuchten Grüngutkomposten den Konzentrationsbereich der Kompostproben aus Bioabfall unterschreitet (siehe Tabelle 11 und Abbildung 10). Hier wurden als Summe der sechs Indikator-PCB im Mittel 22,3 µg/kg TS_{lyo} (Median 20,8 µg/kg TS_{lyo}) gefunden. Bei den fünf Kompostproben aus Biovergärungsanlagen traten bei einer Probe erhöhte PCB₆-Konzentrationen (170 µg/kg TS_{lyo}) auf, der Medianwert liegt in der Größenordnung der Gehalte in den konventionellen Biokomposten.

Bei einer stichprobenartigen Untersuchung von Proben häuslicher Komposte (Kompost aus Bio- und Gartenabfällen bzw. reinem Grünschnittabfall), die nicht in die in Tabelle 11 aufgeführten Mittelwertberechnungen aufgenommen wurden, konnten für die PCB₆ vergleichbare Werte ermittelt werden. In drei häuslichen Mischkomposten aus Bio- und Gartenabfällen (Probennahmen 2006) betragen die PCB₆-Konzentrationen zwischen 7,7 µg/kg TS_{lyo} und 26,4 µg/kg TS_{lyo}, in einer Probe aus reinem Grünschnittkompost 13,4 µg/kg TS_{lyo}. Ebenfalls zur Verfügung standen mehrere Biokompostproben, die 2003 an zwei baden-württembergischen Kompostierungsanlagen genommen wurden. Die Ergebnisse

dieser Beprobung gehen wegen teilweise unsachgemäßer Probenlagerung, die sich vor allem bei anderen Substanzgruppen als problematisch erweist, ebenfalls nicht in die statistische Auswertung im Rahmen des vorliegenden Projektes ein, können aber bei den PCB dennoch zum Vergleich herangezogen werden. Die PCB₆ lagen hier im Konzentrationsbereich von 27 µg/kg TS_{lyo} bis 109 µg/kg TS_{lyo} (N = 7, Mediankonzentration 27,7 µg/kg TS_{lyo}). Die Einzelwerte für diese Proben sind im Anhang, Tabelle 24, aufgeführt.

Die im Rahmen der Projektierung erhaltenen Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen verschiedener anderer, obengenannter Untersuchungen. Bei den verschiedenen, untersuchten Kompostarten konnte kein signifikanter Unterschied bei den Homologenprofilen der PCB₆ festgestellt werden. Beim Vergleich mit einigen Literaturstellen, die die Konzentrationen einzelner Kongenere angeben, wird aber ersichtlich, dass insbesondere bei dem Verhältnis der hexachlorierten Kongenere PCB-138 und PCB-153 Unterschiede zwischen einzelnen Untersuchungen festzustellen sind. In einigen Fällen scheinen hier aufgrund einer chromatographisch unzureichenden Auftrennung der Kongenere PCB-163 und -138 Überbestimmungen von PCB-138 aufzutreten.

Tabelle 11: PCB₆ in Komposten

Konzentrationsangaben in µg/kg TS_{lyo}. MW: Mittelwert, STABW: Standardabweichung, STABW %: prozentuale Standardabweichung, MED: Median, MIN: Minimalkonzentration, MAX: Maximalkonzentration

Probenart	MW	STABW	STABW %	MED	MIN	MAX
Biokomposte (N = 19)	35,3	9,0	25,5	33,4	19,7	57,3
Grüngutkomposte (N = 5)	22,3	7,0	31,5	20,8	14,5	29,9
Vergärungsrückstände (N = 5)	59,2	62,1	105,0	31,9	29,9	170,3

Bei den eigenen Untersuchungen der PCB₆ in Biokompost konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Proben der Winter- und der Sommerbeprobung festgestellt werden (siehe Abbildung 11). Der Mittelwert der PCB₆ lag bei der Sommerbeprobung bei 36,2 µg/kg TS_{lyo} (Median 25,3 µg/kg TS_{lyo}), im Winter bei 34,4 µg/kg TS_{lyo} (Median 26,8 µg/kg TS_{lyo}). Bei den untersuchten Grüngutkomposten und Gärsubstraten ist wegen der geringen Probenanzahl keine Aussage möglich. Auf saisonale Abhängigkeiten zurückzuführende Verschiebungen in den Homologenprofilen der PCB₆ waren ebenfalls nicht zu beobachten.

Die gleichmäßige Belastung der Biokomposte mit PCB₆ zeigt auch, dass bei den untersuchten Proben keine Abhängigkeiten von der Ausbaugröße der Kompostierungsanlagen und vom Anlagenstandort auftreten. Unterschiede zwischen den einzelnen Probenarten sind mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Art und Belastung der Ausgangsmaterialien zurückzuführen.

Korrelationen der PCB-Konzentrationen mit den Konzentrationen anderer Zielanalyten konnten nicht festgestellt werden.

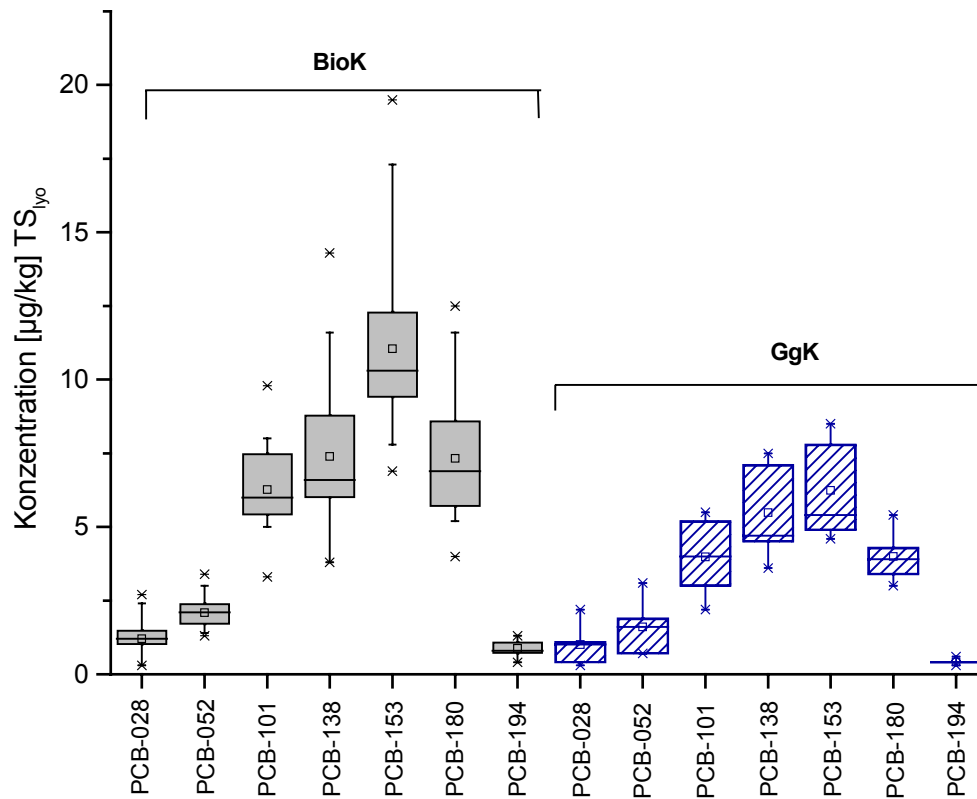


Abbildung 10: PCB₆ in Bioabfallkompost (BioK) und Grüngutkompost (GgK)

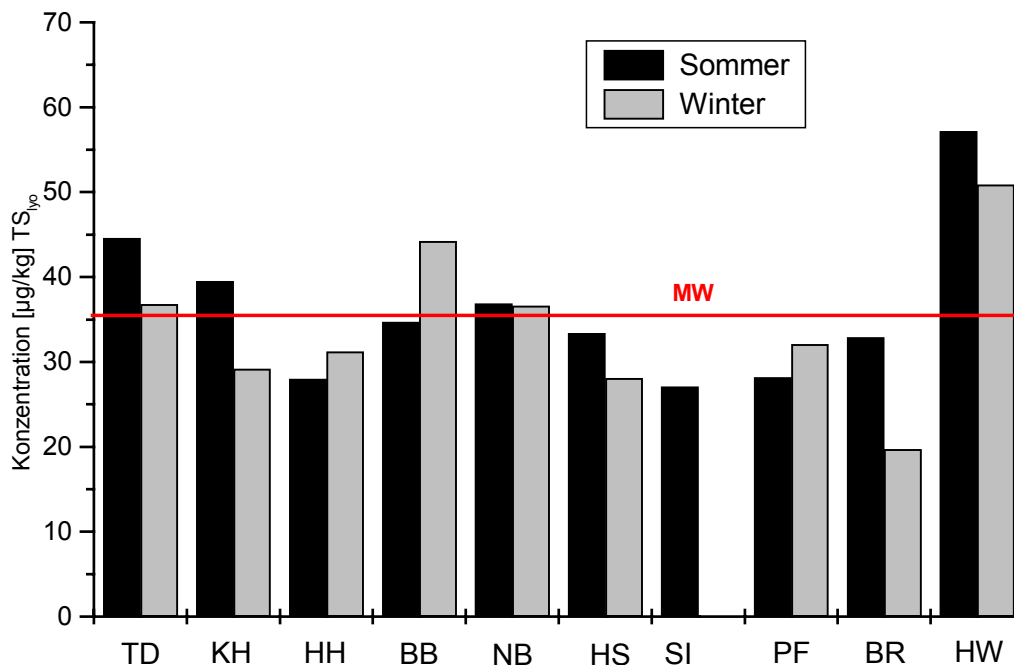


Abbildung 11: PCB₆ in Bioabfallkompost (Sommer- und Winterbeprobung)

Anlagen anonymisiert

3.2 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

3.2.1 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe - Eigenschaften

Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) werden bei der unvollständigen Verbrennung fossiler Brennstoffe und organischer Materialien gebildet und stellen ubiquitäre Umweltkontaminanten dar. Als eine der Haupteintrags- und Verteilungspfade in die Umwelt ist der atmosphärische Transport in partikelgebundener Form zu nennen.

PAK werden seit mehreren Jahrzehnten in den verschiedensten Umweltkompartimenten gemessen. Speziell in älteren Studien wurde Benzo[a]pyren als Indikator für das Vorkommen von PAK herangezogen. Bei der Auswahl der sechs PAK, die auch in der Trinkwasserverordnung verankert sind, wurde früher neben dem Vorkommen in der Umwelt vor allem die leichte chromatographische Erfassbarkeit, z.B. über dünnschicht-chromatographische Verfahren, berücksichtigt. Mit den 16 PAK, die von der amerikanischen Umweltbehörde festgelegt wurden, werden neben den PAK der Trinkwasserverordnung auch leichtflüchtige Vertreter bestimmt und damit eine Quellenzuordnung teilweise erleichtert. Phenanthren, Fluoranthen, Pyren und Chrysen wurden als Hauptkomponenten von Hausbränden identifiziert, während Naphthalin und Acenaphthen zusammen mit Fluoranthen und Pyren vor allem in Dieselabgasen vorkommen³².

Die Flüchtigkeit und die Wasserlöslichkeit der PAK nimmt mit steigendem Annelierungsgrad ab, die Neigung zur Sorption zu. Die PAK sind sowohl unter anaeroben Bedingungen als auch unter aeroben Bedingungen bedingt abbaubar³².

Naphthalin, Benzo[b]- und Benzo[k]fluoranthen und Indeno[1,2,3-cd]pyren sind nach IARC (International Agency for Research on Cancer) als mögliche und wahrscheinliche Humankarzinogene, Benz[a]anthracen, Benzo[a]pyren und Dibenz[ah]anthracen als stärkste Humankarzinogene aufgelistet³³. Allgemein können die PAK teratogen wirken, einige Einzelsubstanzen wirken hormonartig und gentoxisch³⁴ und akkumulieren in Fettgewebe, Leber und Gehirn von Fischen und Säugetieren, wobei hohe Bikonzentrationsfaktoren innerhalb der Nahrungskette durch die relativ schnelle Metabolisierung nicht auftreten⁸².

3.2.2 PAK in Kompost – Kenntnisstand aus der Literatur

Bei einer Vielzahl von Untersuchungen wurden PAK in Kompost bestimmt. Aus der Zusammenstellung der verfügbaren und validen Literaturdaten in einer Schweizer Studie wurde für die PAK₁₆ eine mittlere Konzentration von 1956 µg/kg TS in einem Konzentrationsbereich von nicht nachweisbar bis 19258 µg/kg TS errechnet¹¹⁶ (N=100). Bei Bioabfall wurden höhere Konzentrationen der PAK₁₆ ermittelt: die Belastung liegt hier im Mittel bei 4229 µg/kg TS (Konzentrationsbereich nicht nachweisbar bis 181427 µg/kg TS, N=200). Signifikante Konzentrationsunterschiede zwischen Bioabfall und Kompost konnten vor allem bei Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Chrysen und Indeno[1,2,3-c.d]pyren festgestellt werden. Interessanterweise sind die Konzentrationen des leichtflüchtigen Naphthalin im Kompost höher als in den Ausgangsmaterialien.

Die Aufschlüsselung nach Kompostarten ergab für die PAK₁₆ in Biokompost eine mittlere Konzentration von 2448 µg/kg TS (Konzentrationsbereich nicht nachweisbar bis 31345 µg/kg TS), wobei hier der Kompost höhere Konzentrationen als das Ausgangsmaterial aufweist (Mittlere Konzentration 1782 µg/kg TS). Signifikant höhere Konzentrationen wurden für Naphthalin, Pyren und Benzo[ghi]perylen ermittelt. Grüngutkompost (Mittlere Konzentration

der PAK¹⁶ 2148 µg/kg TS) erwies sich als weniger belastet als das Grüngut (Mittlere Konzentration der PAK₁₆ 5874 µg/kg TS), wobei in diesem Fall die Konzentrationen von Naphthalin und Pyren im Kompost signifikant höher als im Ausgangsmaterial waren¹¹⁶. Laut der Literaturstudie ist auch der Trend erkennbar, dass die PAK₁₆ in Komposten aus städtischen Bereichen in höheren Konzentrationen vorliegen als in jenen aus ländlichen Regionen. Bei einer detaillierten Betrachtung der einzelnen in die Literaturlauswertung eingegangenen Untersuchungen treten aber durchaus regionale und temporale Unterschiede auf, die zum einen auf saisonale Variationen in der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und zum anderen auf verschiedene Einzugsbereiche und individuelle Kontaminationen (z.B. mit Asche) zurückgeführt werden können⁴.

Wegen höherer Emissionen aus Heizungen und Verbrennungsprozessen sind im allgemeinen die Umweltkonzentrationen der PAK₁₆ im Winter höher als im Sommer. Für Komposte aus Grüngutabfall und häuslichem Bioabfall wurden (allerdings bei geringer Probenanzahl) höhere PAK₁₆-Konzentrationen in Sommer und Herbst gefunden²⁹.

Dies steht auch im Einklang mit den Befunden in häuslichem Bioabfall: hier wurden im Frühling und im Sommer höhere PAK-Konzentrationen als im Herbst und Winter gefunden. Dahingegen wurden in Grüngutabfall (allerdings bei geringer Probenanzahl) in Übereinstimmung mit den obengenannten Umweltbefunden im Winter und im Frühjahr höhere PAK-Konzentrationen bestimmt. Selbst unter Berücksichtigung der langen und teilweise auch unterschiedlichen Aufenthaltszeiten der Ausgangsmaterialien im Kompostierungsprozess sind diese Befunde nicht ohne weiteres erklärbar. Als Erklärungsversuche werden saisonal unterschiedliche Massenverluste während der Kompostierung, saisonale Unterschiede in der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials (leicht abbaubar im Sommer, schwerer abbaubar im Winter) herangezogen. Der Einfluss höherer Temperaturen im Sommer, die sich auf die Kinetik der Kompostierung und des PAK-Abbaus auswirken könnten, wird als vernachlässigbar angesehen²⁹.

Zum Vergleich sind im Folgenden Literaturergebnisse zu PAK-Befunden in Böden angegeben. In der Schweizer Literaturstudie zitiert werden aus einem dort zitierten Übersichtsartikel für die PAK₁₆ in bewirtschafteten Böden 216 µg/kg TS, für Grassland 194 µg/kg TS und für städtische Böden Mediankonzentrationen von 1103 µg/kg TS angegeben²⁹. Aus dem Vergleich mit den in die Studie eingegangenen Befunden in Kompost wird hier die Kompostbelastung um eine Größenordnung höher als die Belastung der Böden eingestuft.

Zu einem anderen Ergebnis kommt ein vorliegender EU-Bericht. Hier werden zum Vergleich für ländliche Böden Mediankonzentrationen von 820 µg/kg TS und für städtische Böden 2670 µg/kg TS zitiert⁴. Die Konzentrationen der PAK in Kompost werden mit diesen Hintergrundwerten gleichgesetzt. Aus diesem Grund werden sowohl die Bestimmung der PAK in Komposten als auch die Erstellung von Grenz- und Richtwerten zur sicheren Handhabung von Kompost als nicht notwendig erachtet⁴. Als Grenzwert unter Berücksichtigung der Kontaminationspfade Boden-Pflanze und Boden-Tier werden für die PAK₁₆ Konzentrationen von 10000 µg/kg TS angesetzt. In der 4. baden-württembergischen Verwaltungsvorschrift zum Bodenschutzgesetz von 1995 wird als Hintergrundwert in Böden für die PAK₁₆ eine Konzentration von 1.000 µg/kg TS und für die Einzelsubstanz Benzo[a]pyren ein Wert von 100 µg/kg TS angegeben. Für Benzo[a]pyren werden dann bei Böden folgende Prüfwerte angegeben: bei Kinderspielplätzen 500 µg/kg TS, bei Siedlungsflächen 2500 µg/kg und bei Gewerbeflächen 10000 µg/kg. Als Prüfwert für die PAK₁₆ sind die jeweiligen Benzo[a]pyren-Konzentrationen mit dem Faktor 10 zu

multiplizieren. In einigen europäischen Ländern existieren auch Grenz- und Richtwerte für die PAK₁₆ in Kompost. In Österreich gilt ein Richtwert von 6000 µg/kg TS, in Dänemark werden 3000 µg/kg TS, in Luxemburg 10000 µg/kg TS und in der Schweiz 4000 µg/kg angesetzt^{29,116}.

3.2.3 PAK in Kompost – Untersuchungsergebnisse

Im Rahmen der Untersuchungen wurden die PAK₁₆ (nach US-EPA) analysiert. In den Biokomposten konnten die PAK₁₆ in einer Mediankonzentration von 2659 µg/kg TS bestimmt werden und in den Grüngutkomposten lag die Mediankonzentration bei 2026 µg/kg TS (siehe Tabelle 12). Leicht erhöhte Werte konnten bei den Vergärungsrückständen festgestellt werden (Mediankonzentration 3498 µg/kg TS), wobei zu beachten ist, dass für eine vergleichende Bewertung der Grüngutkomposte und Gärrückstände die Probenanzahl an sich zu gering ist.

Tabelle 12: PAK₆ und PAK₁₆ in verschiedenen Komposten

PAK₁₆: Naphthalin, Acenaphthen, Acenaphthylen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Benz[a]anthracen, Chrysen, Benzo[b]fluoranthren, Benzo[k]fluoranthren, Benzo[a]pyren, Benzo[ghi]perylen, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Dibenzo[ah]anthracen.

PAK₆: Fluoranthren, Benzo[b]fluoranthren, Benzo[k]fluoranthren, Benzo[a]pyren, Benzo[ghi]perylen, Indeno[1,2,3-cd]pyren nach Trinkwasserverordnung.

Konzentrationen in µg/kg TS_{lyo}; Einzelsubstanzauflistung siehe Anhang, Tabelle 28 und ff.

Probenart	Parameter	MW	STABW	STABW %	MED	MIN	MAX
Biokompost (N = 19)	PAK ₆	1240	348	28	1312	587	1674
	PAK ₁₆	2407	718	30	2659	1132	3230
Grüngutkompost (N = 5)	PAK ₆	1236	669	54	1216	625	2245
	PAK ₁₆	2171	1176	54	2026	1111	4046
Vergärungsrückstand (N = 5)	PAK ₆	1360	221	16	1459	1030	1570
	PAK ₁₆	3180	856	30	3498	1903	3985

Die „Verteilungsmuster“ der PAK₁₆ zeigen bei den untersuchten Biokomposten keine großen Unterschiede. Den größten prozentualen Anteil haben in allen Fällen Fluoranthren und Pyren (siehe auch Abbildung 12). Der prozentuale Anteil des sehr toxischen Benzo[a]pyrens an den PAK₁₆ liegt in den untersuchten Biokomposten bei 3,4 % (Mediankonzentration 75 µg/kg TS_{lyo}), im Grüngutkompost bei 5,8 % und in den Gärrückständen bei 2,5 % (Mediankonzentrationen 139 µg/kg TS_{lyo} bzw. 75 µg/kg TS_{lyo}).

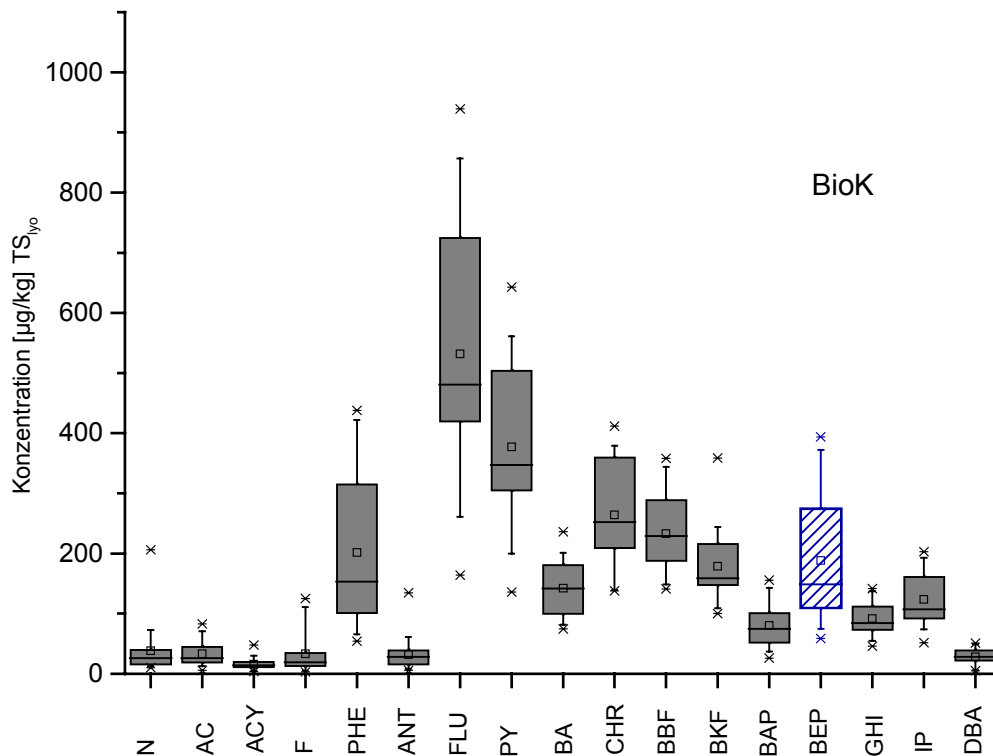


Abbildung 12: PAK-Verteilung in Bioabfallkompost

N: Naphthalin, AC: Acenaphthen, ACY: Acenaphthylen, F: Fluoren, PHE: Phenanthren, ANT: Anthracen, FLU: Fluoranthren, PY: Pyren, BA: Benz[a]anthracen, CHR: Chrysen, BBF: Benzo[b]fluoranthren, BKF: Benzo[k]fluoranthren, BAP: Benzo[a]pyren, BEP: Benzo[e]pyren (nicht in den PAK₁₆ enthalten), GHI: Benzo[ghi]perylen, IP: Indeno[1,2,3-cd]pyren; DBA: Dibenzo[ah]anthracen.

Bei der Bestimmung der PAK₁₆ sind insbesondere die leichtflüchtigen Komponenten wie Naphthalin, Acenaphthen und Acenaphthylen als problematisch anzusehen, da bei der Probenaufarbeitung (Trocknung) u.U. mit großen Verlusten zu rechnen ist, während dies bei den höheren PAK nicht der Fall ist. Ein Vergleich der PAK₁₆ mit den PAK₆ der Trinkwasserverordnung zeigt, dass bei den untersuchten Proben eine ausreichende Korrelation zwischen den beiden „Summenparametern“ auftritt (siehe Abbildung 13). Dies weist darauf hin, dass es unter Berücksichtigung der bei der Bestimmung der leichtflüchtigen PAK auftretenden Probleme nicht unbedingt notwendig ist, die 16 EPA-PAK zu bestimmen. Auffällig ist auch das gleichbleibende Verhältnis PAK₁₆/PAK₆ bei den verschiedenen Kompostausgangsmaterialien Bioabfall, Grüngut und Klärschlamm. Lediglich bei den fünf Vergärungsrückständen zeichnet sich ein anderer Zusammenhang ab: hier ist im Vergleich zu den anderen Probenarten das Verhältnis in Richtung der PAK₁₆ verschoben. Trotz der geringen Probenanzahl kann der Befund so interpretiert werden, dass aufgrund der spezifischen Betriebsweise der Verlust der in den PAK₁₆ enthaltenen flüchtigen PAK z.B. durch Volatilisierung geringer als in den anderen Kompostarten ist.

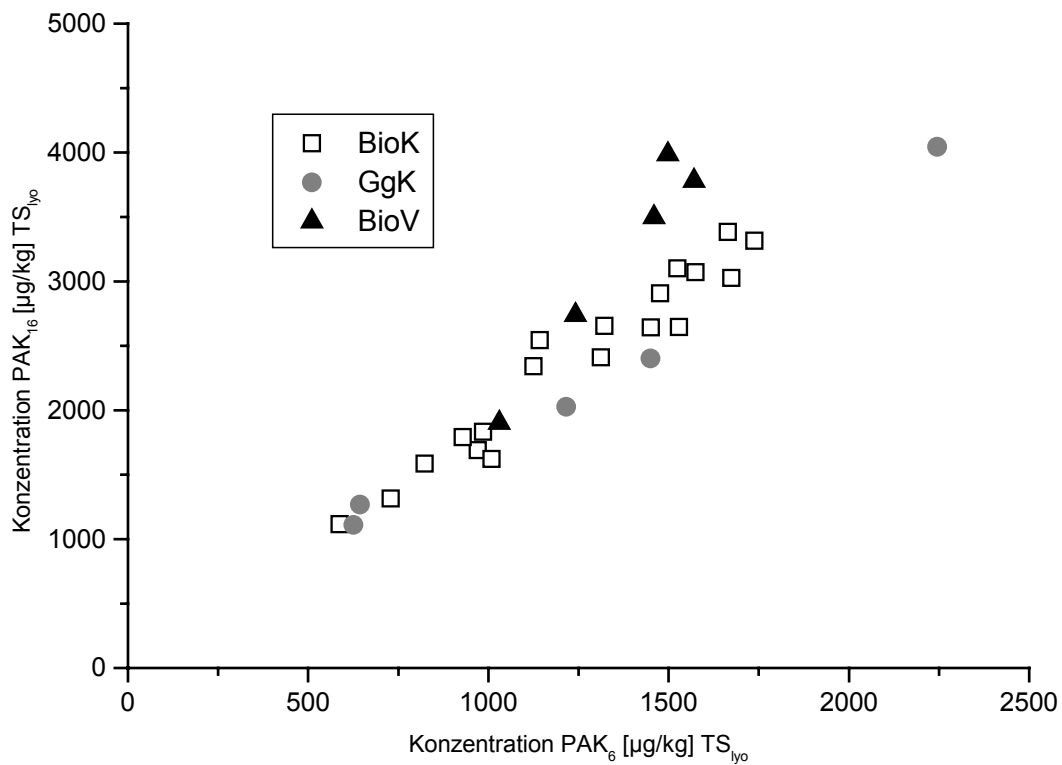


Abbildung 13: PAK in Kompost – Gegenüberstellung der PAK₆ und der PAK₁₆

BioK: Biokompost, GgK: Grüngutkompost, BioV: Vergärungsrückstand

In den untersuchten Biokomposten konnte bei 6 von 9 Probenpaaren eine erhöhte Konzentration der PAK₆ bei den Winterproben (Probennahme Frühjahr) festgestellt werden (siehe Abbildung 14). Dieser Trend, der über mehrere Probennahmen in kürzeren Zeitabständen verifiziert werden sollte, steht im Widerspruch zu den in der Schweizer Literaturstudie (siehe oben) dargestellten saisonalen Abhängigkeiten. Hier wurden bei Biokomposten in den Sommerproben erhöhte PAK-Konzentrationen festgestellt, bei Grüngutkomposten in den Winterproben²⁹.

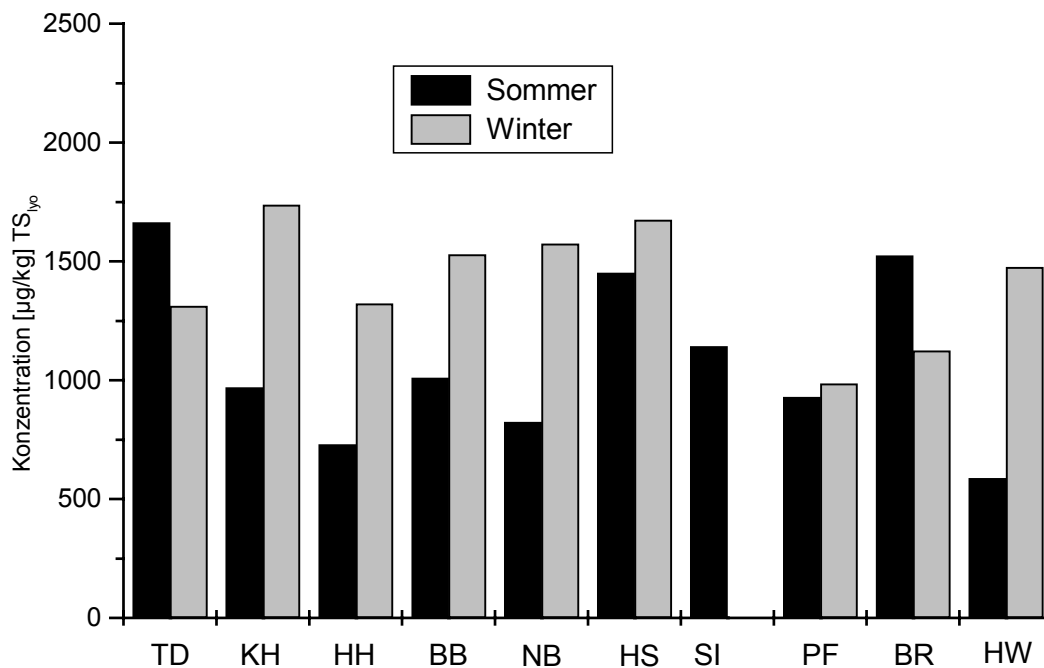


Abbildung 14: PAK₆ in Bioabfallkompost (Sommer- und Winterbeprobung)

Anlagen anonymisiert

3.3 Polybromierte Diphenylether in Komposten

3.3.1 Polybromierte Diphenylether – Eigenschaften und Verwendung

Polybromierte Diphenylether (PBDE) werden als flammhemmender Zusatz in einer Vielzahl von Produkten wie Fernsehern, Computern, elektronischen Bauteilen, Kabeln, Möbeln, Textilien usw. eingesetzt^{35,36,37,38}. Die weltweite Produktion von PBDE für den Einsatz in technischen Produkten belief sich 1990 auf ungefähr 40000 Tonnen pro Jahr³⁹. 1999 wurden allein in der Europäischen Union 7500 Tonnen PBDE (verschiedene technische Mischungen) hergestellt^{37,40}.

Die PBDE sind strukturverwandt mit den PCB, die beiden Phenylringe sind bei den PBDE aber durch eine Sauerstoffbrücke getrennt. Zwischen den beiden Phenylringen ist ein Raumwinkel von etwa 120 ° aufgespannt, dessen tatsächliche Größe von der Anzahl und der Stellung der Bromsubstituenten bestimmt wird. Bei den PBDE tritt im Gegensatz zu den PCB das Phänomen der Atropisomerie nicht auf. Wie bei den PCB gibt es auch bei den PBDE 209 mögliche Kongenere mit der allgemeinen Summenformel C₁₂H_{10-n}OBr_n (n = 1-10).

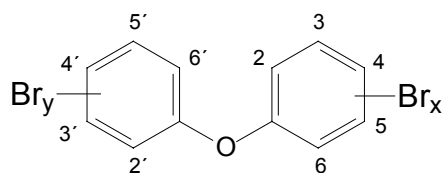


Abbildung 15: Struktur und Nummerierung von polybromierten Diphenylethern (PBDE)

Bei der Nomenklatur der PBDE hat sich die bei den PCB geläufige Ballschmied-Zell-Nummerierung ebenfalls durchgesetzt⁴¹. Wie im Falle der PCB werden die technischen PBDE-Flammschutzmittelmischungen für bestimmte Anwendungen mit verschiedenen Halogenierungsgraden angeboten. Im Wesentlichen wurden und werden drei PBDE-Mischungen mit unterschiedlichen Bromgehalten produziert, die aber im Gegensatz zu den kommerziellen PCB-Mischungen nur wenige Kongenere enthalten. Die technische Pentabromdiphenylethermischung (PeBDE) setzt sich hauptsächlich aus den Pentabromdiphenylethern BDE-99 und BDE-100, dem Tetrabromdiphenylether BDE-47 und zu unter 10 % aus Hexabromdiphenylethern zusammen. Als eine der bekanntesten PeBDE-Mischungen ist das ehemals in Deutschland produzierte Bromkal 70-5DE zu nennen, das neben BDE-47, BDE-99 und BDE-100 auch in geringeren Konzentrationen zwei tribromierte, drei hexabromierte Kongenere, ein zuzügliches tetrabromiertes, ein weiteres pentabromiertes sowie ein heptabromiertes PBDE-Kongener enthält^{42,43}. Die Octabromdiphenylethermischung (OcBDE) besteht hauptsächlich aus Heptabrom- und Octabromdiphenylethern und geringen Beimischungen an hexa- und nonabromierten Kongeneren, die technische Decabromdiphenylethermischung (DeBDE) besteht zu über 97 % aus dem perbromierten BDE-209.

Tabelle 13: Zusammensetzung von technischen PBDE-Mischungen⁴⁴

Alle Angaben in Prozent; Pe-, Oc- DeBDE: technische Pentabrom- Octabrom- und Decabromdiphenylethermischung.

Technisches Produkt	Br4DE	Br5DE	Br6DE	Br7DE	Br8DE	Br9DE	Br10DE
PeBDE	24-38	50-60	4-8				
OcBDE			10-12	44	31-35	10-11	< 1
DeBDE						< 3	97-98

Die Herstellung der beiden niederbromierten PBDE-Mischungen ist stark rückläufig und von Seiten des Verbandes der chemischen Industrie (VCI) und des Verbandes der Kunststoffherstellenden Industrie (VKE) gilt seit 1986 in Deutschland eine freiwillige Erklärung, keine PBDE mehr zu produzieren und zu verwenden⁴⁵. PeBDE wird seit 1997 nicht mehr innerhalb der EU produziert. Innerhalb der EU wurde auch die Produktion von DeBDE eingestellt, das bis 1999 in geringen Mengen hergestellt wurde⁴⁶. OctaBDE wird innerhalb der EU ebenfalls nicht mehr produziert (Produktionseinstellung 1998)⁴⁷.

Trotz der Produktionseinstellung in Europa werden die Substanzen weiter verwendet, entweder als chemisches Produkt oder in importierten Produkten⁴⁸. Als wesentliche Emissionspfade der PBDE werden diffuse Ausdunstungen und Auslaugungen über die gesamte Lebensdauer von flammgeschützten Materialien angesehen, da die Verbindungen ähnlich wie PCB nur additiv zugesetzt werden, d.h. keine chemische Bindung mit den flammzuschützenden Materialien eingehen können. Nicht zu vernachlässigen ist auch der Emissionsbeitrag entsorgter oder deponierter Produkte; das Belastungsszenario kann daher Hunderte von Jahren betreffen⁴⁹.

Die PBDE haben sehr ähnliche physikalisch-chemische Eigenschaften wie die PCB, besitzen dementsprechend einen niedrigen Dampfdruck und sind sehr lipophil. Die Werte für den

log K_{ow} reichen für tetrabromierte Kongener von 5,9 bis 6,2, für PeBDE von 6,5 – 7,0, für OcBDE von 8,4 – 8,9 und für DeBDE wird ein Wert von 10 angegeben⁵⁰. Die stärkste Bioakkumulation weisen die niederbromierten PBDE (z. B. PeBDE: BCF ~5000 - 35000)⁴⁶ auf. Die Substanzen sind nur wenig abbaubar. Obwohl der Einsatz der niederbromierten PBDE-Mischungen stark rückläufig war, stiegen die Konzentrationen der niederbromierten PBDE bis in jüngere Zeit in der Umwelt an. Von Interesse ist, dass das in Umweltproben detektierte „PBDE-Muster“ dem der technischen PeBDE-Mischung sehr ähnlich ist, aber möglicherweise durch den Abbau des nach wie vor eingesetzten Decabromdiphenylethers verursacht und zusätzlich durch kongenerenspezifische Abhängigkeiten des Transport- und Akkumulationsverhaltens beeinflusst wird.

Die PBDE nehmen eine strukturelle Mittelstellung zwischen den PCB und polychlorierten Dibenzodioxinen und –furanen ein. Dementsprechend sind prinzipiell ähnliche, aber schwächere toxikologische Effekte zu erwarten. Die akute Toxizität ist mit einer letalen Dosis (LD50) von über 5 g/kg als sehr gering anzusehen⁴⁴. Es zeigt sich aber bei den strukturverwandten PCB, dass chronische Toxizitäten bei niedrigeren Konzentrationen einen größeren Einfluss haben. Bei Ratten liegen die LOAEL-Werte (Lowest Observed Adverse Effect Level) für die PCB zwischen 1,25 und 10 mg/kg⁵¹. Bei den PBDE wurde angenommen, dass sie ähnlich wie die PCB an den cytosolischen Ah-Rezeptor binden. Die PBDE-Kongener 85, 99 und 115 wiesen hier sowohl agonistische als auch antagonistische Effekte auf⁵². Wechselwirkungen der PBDE-Kongener mit dem Ah-Rezeptor wurden auch von anderen Autoren festgestellt^{53,54}, wobei diese Ergebnisse in jüngerer Zeit relativiert werden und auf die sowohl in den technischen PBDE-Mischungen als auch in den untersuchten PBDE-Einzelkongeneren als Verunreinigungen enthaltenen polybromierten Dibenzofurane/Dibenzodioxine zurückgeführt werden⁵⁵.

Mäuse, denen eine einmalige Dosis von Tetrabromdiphenylether verabreicht wird, zeigen im Verlauf ihrer Entwicklung Lernschwierigkeiten und Verhaltensauffälligkeiten. Br4DE wird bei weiblichen Ratten über den Magen-Darm-Trakt aufgenommen und kann aufgrund der Überwindung der Blut-Hirn-Schranke bis in Gehirn transportiert werden⁵⁶. Auch das perbromierte BDE-209 scheint während einer definierten Periode die neonatale Gehirnentwicklung bei Mäusen zu beeinflussen⁵⁷.

Ein wesentlicher toxikologischer Aspekt folgt aus der Strukturanalogie der PBDE mit dem Schilddrüsenhormon 3,3',5,5'-Tetraiod-L-thyronin. Hier zeigen die PBDE eine geringe Wechselwirkung mit thyroxingesteuerten Hormonregelkreisen, wobei die Potenz der PBDE in der Größenordnung von einigen mono-ortho-substituierten PCB-Kongeneren liegt. Die technische PentaBDE-Mischung bindet aber stark an das Schilddrüsen-Transportmolekül Transthyretin. Bei verschiedenen Untersuchungen technischer PentaBDE-Mischungen wurden bei T4 und in einigen Fällen auch bei T3 Erniedrigungen im Serum von Ratten festgestellt^{58,59}. Hydroxy-Metabolite der PBDE (PBDE-OH), wie sie z.B. in der Leber von Ratten gebildet werden können, weisen stärkere Wechselwirkungen mit dem Thyroxintransportmolekül Transthyretin als die unmetabolisierten PBDE auf⁶⁰.

Aufgrund hoher Sedimentkonzentrationen wurden die PBDE (eigentlich nur das Kongener BDE-99) im Rahmen des COMMPS-Verfahrens in die Liste der prioritären Stoffe der EU-Wasserrahmenrichtlinie aufgenommen⁶¹.

3.3.2 Polybromierte Diphenylether in Kompost - Kenntnisstand

Das Vorkommen von PBDE in Komposten wurden unserer Kenntnis nach nur in geringem Umfang untersucht. Zu nennen sind die Untersuchungen von bayerischen Komposten von 2003 ($n = 12$)⁶², in norwegischen bzw. schwedischen Komposten ($N = 5$)²⁶ und Schweizer Komposten ($N = 18$)⁶³. Die Mediankonzentration in den bayerischen Komposten betrug $12 \mu\text{g/kg TS}$ (ohne BDE-209), in den schwedischen Komposten wurde ein Konzentrationsbereich von 2 bis $21,6 \mu\text{g/kg TS}$ ²⁶ ermittelt und in den schweizerischen Kompostproben wurde eine Mediankonzentration von $10 \mu\text{g/kg TS}$ (einschließlich BDE-209) in einem Bereich von $0,74 \mu\text{g/kg}$ bis $35 \mu\text{g/kg TS}$ gemessen. Zu beachten ist aber, dass bei diesen drei Untersuchungen verschiedene PBDE-Kongenere entweder aus analytischen Gründen nicht bestimmbar waren oder nicht gemessen wurden.

Polybromierte Diphenylether wurden bis jetzt, wie schon erwähnt, nur bei sehr wenigen Studien in Kompost bestimmt. Im Gegensatz zu den PCB ist die Bestimmung dieser Substanzgruppe auch noch nicht vereinheitlicht, indem z.B. die Summe definierter Kongenere angegeben wird. Beim Vergleich von Literaturangaben ist immer zu beachten, dass verschiedene Kongenere bestimmt worden sein können und Summenangaben u.U. nicht direkt miteinander vergleichbar sind. Zusätzlich sind die angewendeten Aufreinigungs- und Analysenmethoden und damit die Wiederfindungsraten, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen unterschiedlich (dies ist nach wie vor auch beim Vergleich von PCB-Konzentrationen zu berücksichtigen).

3.3.3 PBDE in Kompost - Untersuchungsergebnisse

Bei den vorgenommenen Untersuchungen wurden in den Kompostproben die Tribromdiphenylether BDE-17 und -28, die Tetrabromdiphenylether BDE-47, -49 und -66, die Pentabromdiphenylether BDE-85, -99 und -100, die Hexabromdiphenylether BDE-153, -154, der Heptabromdiphenylether BDE-183 und Dekabromdiphenylether (BDE-209) bestimmt. Oktabromdiphenylether konnten in 8 von 19 Biokomposten, in einem Grüngutkompost und einem Gärrückstand unterhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. BDE-209 konnte mit einer Bestimmungsgrenze von ca. $5 \mu\text{g/kg TS}_{\text{lyo}}$ in den untersuchten Proben nicht nachgewiesen werden. Im folgenden werden die Konzentrationen der PBDE als Summe der obengenannten 11 Kongenere (PBDE_{11}) angegeben.

Die Mediankonzentration der PBDE_{11} betrug in den untersuchten Biokomposten $13,0 \mu\text{g/kg TS}$ und in den 5 untersuchten Grüngutkomposten $5,4 \mu\text{g/kg TS}_{\text{lyo}}$. Bei den Gärrückständen trat bei einer Mediankonzentration von $13,7 \mu\text{g/kg TS}_{\text{lyo}}$ eine Konzentrationsspitze von über $90 \mu\text{g/kg TS}$ auf. Abbildung 16 zeigt, dass die Belastung der Kompostproben als gleichmäßig zu bezeichnen ist und dass auch trotz der geringen Probenanzahl beim Grüngutkompost die Tendenz zu im Vergleich niedrigeren Konzentrationen zu erkennen ist. Die gefundenen Konzentrationen liegen in der Größenordnung, die in verschiedenen Studien angegeben wird: in den bayerischen Komposten betrug die Mediankonzentration $12 \mu\text{g/kg TS}$ (ohne BDE-209)⁶², in schwedischen Komposten wurde ein Konzentrationsbereich von 2 bis $21,6 \mu\text{g/kg TS}$ ermittelt²⁶ und in den schweizerischen Kompostproben wurde eine Mediankonzentration von $10 \mu\text{g/kg TS}$ (einschließlich BDE-209) in einem Bereich von $0,74 \mu\text{g/kg}$ bis $35 \mu\text{g/kg TS}$ gemessen⁶³.

Tabelle 14: PBDE in Biokompost, Grüngutkompost und Gärrückständen

Konzentrationsangaben in $\mu\text{g}/\text{kg TS}_{\text{lyo}}$. MW: Mittelwert, STABW: Standardabweichung, STABW %: prozentuale Standardabweichung, MED: Mediankonzentration, MIN: Minimalkonzentration, MAX: Maximalkonzentration

Probenart	MW	STABW	STABW %	MED	MIN	MAX
Biokompost (N = 19)	13,6	3,2	23,8	13,0	9,9	22,1
Grüngutkompost (N = 5)	7,4	3,8	51,5	5,4	4,9	13,9
Vergärungsrückstand (N = 5)	29,3	35,9	122,7	13,7	9,8	93,3

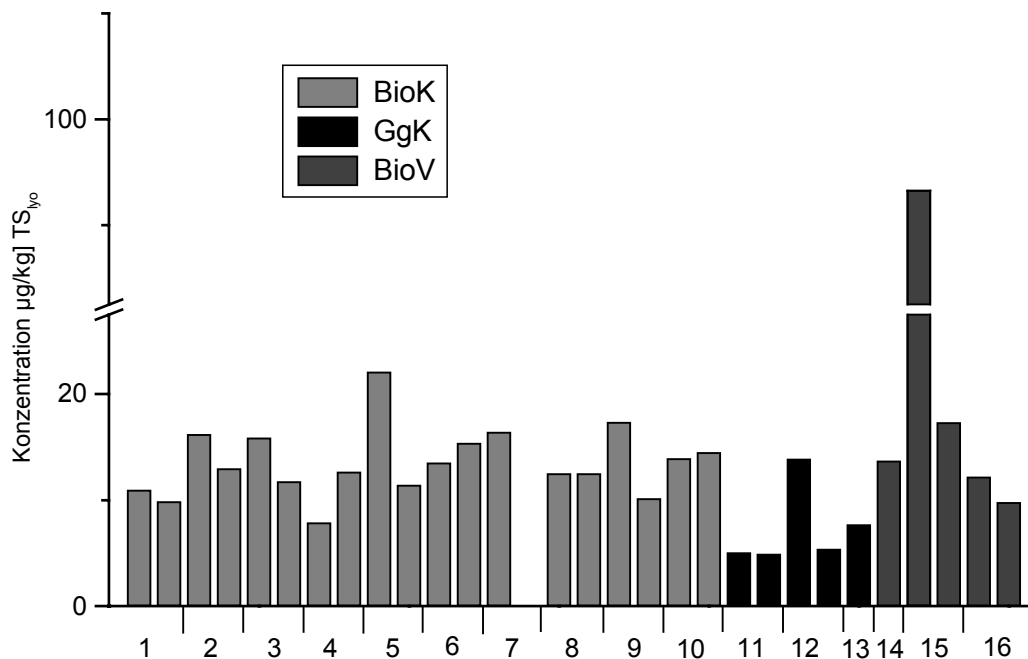


Abbildung 16: Polybromierte Diphenylether (PBDE) in Biokompost, Grüngutkompost und Gärrückständen

Angegeben ist die Summenkonzentration aus 11 Einzelkongeneren (PBDE_{11}) in $\mu\text{g}/\text{kg TS}_{\text{lyo}}$. 1-10: Bioabfallkompost (BioK), 11-13: Grüngutkompost (GgK), 14-16: Vergärungsrückstand (BioV)

Die Kongenerenverteilung ist in den einzelnen Probenarten ebenfalls als sehr gleichmäßig zu bezeichnen (siehe Abbildung 17). Als dominierende Kongenere mit grundsätzlich über 50 % Anteil der PBDE_{11} -Gesamtkonzentration treten immer BDE-47, BDE-99 und BDE-100 auf. Die Zusammensetzung entspricht damit auf den ersten Blick im wesentlichen der ehemals kommerziell eingesetzten technischen Pentabromdiphenylethermischung. Diese besteht im Mittel aus unter einem Prozent Tribromdiphenylethern, 24 bis 38 % Tetrabromdiphenylethern (überwiegend BDE-47), 50 % bis 62 % Pentabromdiphenylethern

(hauptsächlich BDE-99 und BDE-100 in einem Verhältnis von etwa 100:13 bis 100:20) und 4 bis 8 % Hexabromdiphenylethern.

Die Kongenerenverteilung weist bei den untersuchten Proben Unterschiede zwischen den Probenarten auf, wobei hier nochmals auf die geringe Probenanzahl bei den Grüngutkomposten und den Gärrückständen (N = 5) hingewiesen sei. In den 19 untersuchten Biokompostproben beträgt der prozentuale Anteil der Pentabromdiphenylether (bezogen auf PBDE₁₁) im Mittel 45,5 % mit einer Standardabweichung von ca. 10 %. Den höchsten Anteil an pentabromierten BDE weisen die Gärrückstände auf, während bei den Grüngutkomposten nur 36,8 % ermittelt werden konnten (siehe Tabelle 15). Der Anteil der Tetrabromdiphenylether sinkt in der Reihenfolge Grüngutkompost > Biokompost > Vergärungsrückstand. Abweichungen von der Kongenerenverteilung der technischen Pentabromdiphenylether sind schon bei einer Vielzahl von Proben beschrieben worden und äußern sich in erster Linie in einer starken Verschiebung des Homologenprofils hin zu niederbromierten Kongeneren. Insbesondere bei Untersuchungen von Biota wurde häufig auf die Dominanz von BDE-47, dass bis zu über 80 % Anteil an den detektierten PBDE innehaben kann, hingewiesen^{64,65,66}. Diese Verschiebung kann entweder auf eine kongenerenspezifische Aufnahme oder auf einen kongenerenspezifischen Abbau zurückgeführt werden, wobei beide Fälle bei aquatischen Organismen beobachtet wurden. Bei der Betrachtung der PBDE-Verteilungen von Kompost sind wie bei den PCB und PAK Transportphänomene zu berücksichtigen, die durch das Wechselspiel von sorptiven und desorptiven Prozessen zusätzlich zu Verschiebungen der Kongenerenverhältnisse führen können. Grundsätzlich sind auch Abbauprozesse während der Kompostierung nicht auszuschließen. Die in Tabelle 15 aufgelisteten prozentualen Verteilungen können folgendermaßen interpretiert werden: bei den Biokomposten und insbesondere bei den Biovergärungsproben besteht die größte Ähnlichkeit mit der technischen Pentabromdiphenylether-Mischung. Die aufgefundenen PBDE-Verteilungen könnten daher aus dem Eintrag durch primär mit PBDE kontaminierten Ausgangsmaterialien verursacht werden. Die Verschiebung der Kongenerenverteilung zu den niederbromierten PBDE, die bei den Grüngutkomposten zu beobachten ist, könnte auf ein „Transportmuster“ und damit auf einen überwiegend atmosphärisch erfolgenden Eintrag hindeuten.

Weitere Unterschiede zwischen den einzelnen Probenarten konnten bei einzelnen Kongenerenverhältnissen beobachtet werden. Das Verhältnis der Kongenere BDE-47 und BDE-99 drückt sich schon in den obengenannten Auffälligkeiten beim Vergleich der Bromierungsgrade 4 und 5 aus. Betrachtet man die prozentualen Anteile der Kongenere BDE-99 und BDE-100 an den PBDE₁₁, zeigt sich, dass der Anteil von BDE-100 in den untersuchten Probenarten bei gleichbleibend ca. 10 % bleibt, während der Anteil von BDE-99 in den Biokompostproben im Mittel bei 35,3 %, in den Grüngutkomposten bei 26,2 % und in den Gärrückständen bei 40,2 % liegt. Formal liegt also in den Grüngutkomposten eine Anreicherung von BDE-100 gegenüber BDE-99 vor, die auch in den Biokomposten in geringerem Ausmaß auftritt (bei Untersuchungen von Klärschlamm wurde ein gleichbleibendes BDE-99/BDE-100-Verhältnis von etwa 100:16 bis 100:20 festgestellt; eine Abhängigkeit von der Anlagenart konnte nicht festgestellt werden⁷¹). Diese Verschiebung der Kongenerenverhältnisse wurde auch schon in Biota festgestellt. Als Erklärung wurde hier der in Versuchen an verschiedenen aquatischen Organismen bestätigte Abbau von BDE-99 zu BDE-47 herangezogen. Ein Indiz für einen möglichen Abbau von BDE-99 können auch die etwas erhöhten Gehalte an BDE-49 in den Grüngutkomposten sein, da dieses tetrabromierte

Kongener unter Voraussetzung eines hydrodehalogenierenden Abbaus ausschließlich aus BDE-99 gebildet werden kann (schematische Darstellung der möglichen Hydrodebromierungswege: siehe Anhang, Abbildung 35). Saisonale Unterschiede bei den PBDE-Konzentrationen und –Kongenerenverteilungen konnten bei den Untersuchungen nicht festgestellt werden. Ein allgemeiner Vergleich der Kongenerenverteilungen wurde mit den zur Verfügung stehenden Daten aus der Literatur angestellt. Die Diagramme zu den Verhältnissen der Kongenere BDE-47 und –99 bzw. BDE-99 zu BDE-100 sind im Anhang beigefügt (siehe Abbildung 36). Aus den Darstellungen werden die Übereinstimmungen der bei den einzelnen Untersuchungen ermittelten Kongenerenverteilungen, aber auch die signifikant niedrigeren Konzentrationsbereiche aus den Schweizer Untersuchungen deutlich.

Tabelle 15: Prozentualer Kongenerenanteil der PBDE in Komposten

. MW: Mittelwert, STABW: Standardabweichung, STABW %: prozentuale Standardabweichung, MED: Medianwert, MIN: Minimalwert, MAX: Maximalwert

PBDE-Homologengruppe	Probenart	MW	STABW	STABW%	MED	MIN	MAX
Tribromdiphenylether (BDE-17, -28)	BioK	2,4	1,2	50	2,1	1,1	5,0
	GgK	1,9	0,8	40	2,1	0,6	2,8
	BioV	0,9	0,4	48	1,0	0,7	1,3
Tetrabromdiphenylether (BDE-47, -49, -66)	BioK	42,5	4,0	9	42,1	38,1	49,1
	GgK	53,9	7,9	15	55,7	41,0	60,5
	BioV	33,9	31,9	40	37,6	32,0	40,7
Pentabromdiphenylether (BDE-85, -99, - 100)	BioK	45,5	4,4	10	46,9	36,6	50,9
	GgK	36,8	8,3	23	34,3	29,5	49,8
	BioV	50,9	3,5	7	50,6	47,6	56,5
Hexabromdiphenylether (BDE-153, -154)	BioK	7,4	1,6	22	7,4	4,5	9,3
	GgK	6,2	1,4	23	5,8	4,5	8,2
	BioV	9,7	1,0	11	10,0	8,3	10,8
Heptabromdiphenylether (BDE-183)	BioK	2,2	1,1	50	1,7	0,9	5,1
	GgK	1,1	0,7	59	1,0	0,7	2,1
	BioV	1,7	1,9	113	1,4	0,5	4,8

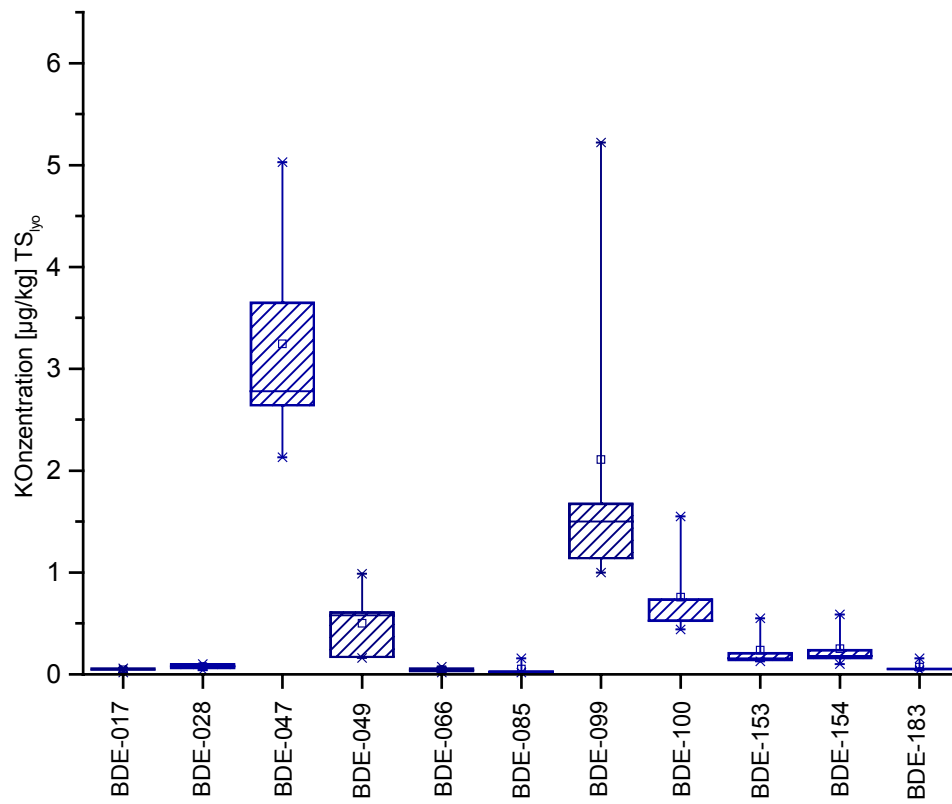
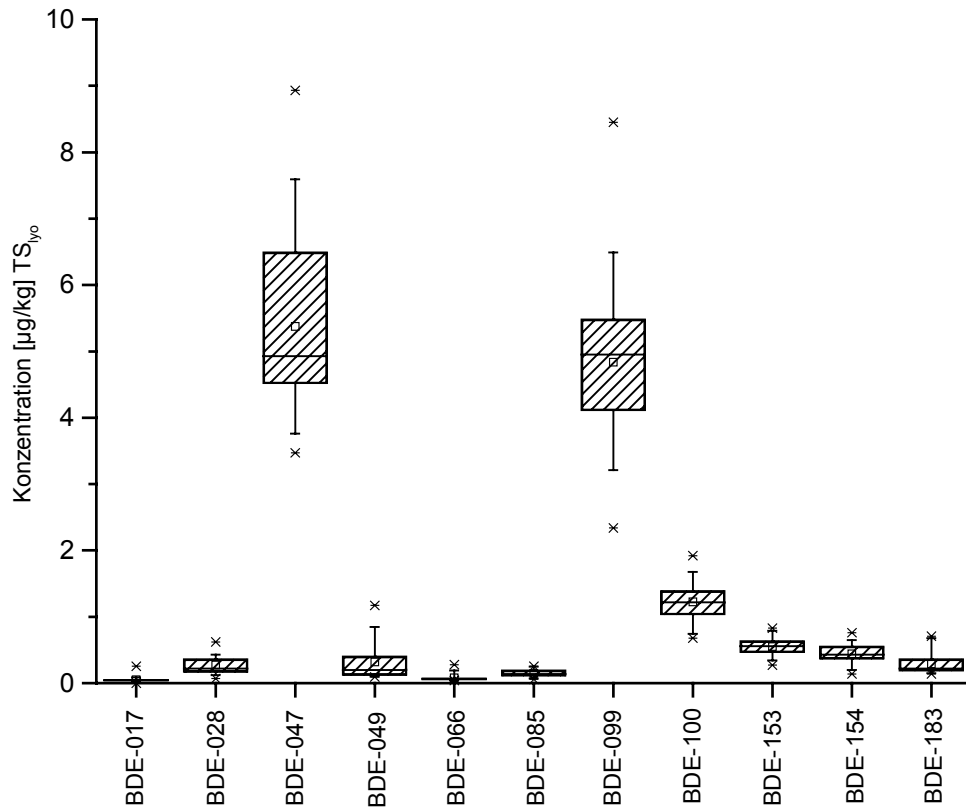


Abbildung 17: PBDE in Bioabfallkompost und Grüngutkompost

Verteilung der untersuchten Kongenere: oben Bioabfallkompost, unten Grüngutkompost

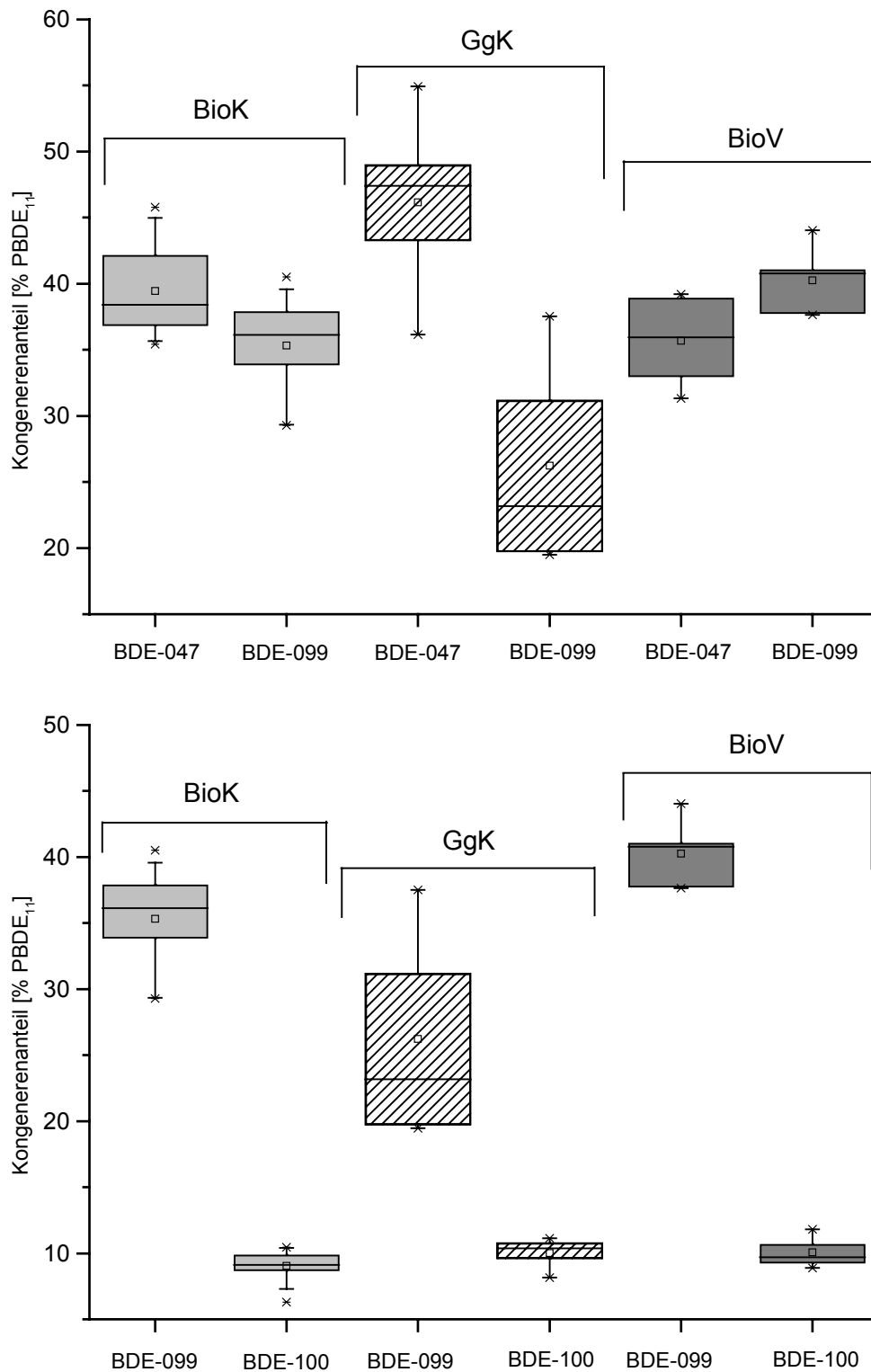


Abbildung 18: Verteilungen ausgewählter PBDE-Kongenerere in Kompost

Oben: BDE-47 und BDE-99; unten: BDE-99 und BDE-100; dargestellt sind die prozentualen Kongenerenanteile an der Summe der PBDE (PBDE₁₁). BioK: Bioabfallkompost, GgK: Grüngutkompost, BioV: Biovergärungsrückstand.

3.4 Bromierte Phenoether

Als weitere Gruppe der bromierten Flammschutzmittel konnten in der Mehrzahl der untersuchten Proben 2,4,6-Tribromphenyl-allylether und 2,4,6-Tribromphenyl-(2,3-dibrompropyl)-ether nachgewiesen werden. Beide Substanzen werden ähnlich wie PBDE als reaktive (Allylether) und additive Flammschutzmittel eingesetzt⁶⁷ und können ihrer Anwendungsart entsprechend durch diffuse Auslaugung oder Ausdunstung in die Umwelt gelangen.

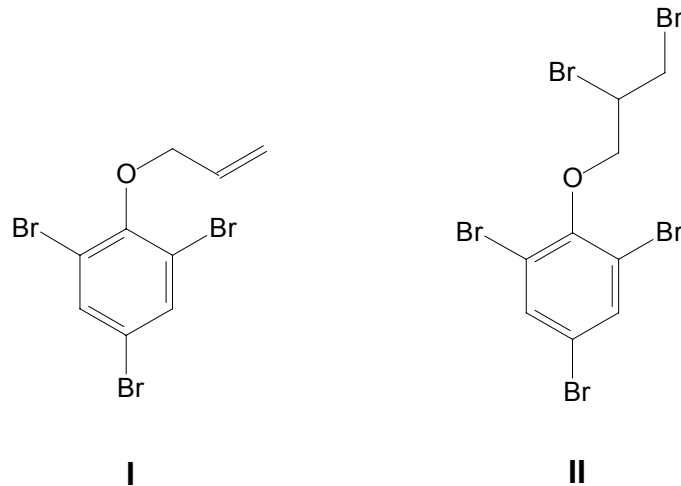


Abbildung 19: Struktur von bromierten Phenoether-Flammschutzmitteln

2,4,6-Tribromphenyl-allyl-ether (I), 2,4,6-Tribromphenyl-(2,3-dibrompropyl)-ether (II)

Die Datenlage zum Auftreten der beiden Verbindungen in der Umwelt ist als gering einzuschätzen. Beide Substanzen wurden z.B. in Sielhäuten nachgewiesen⁶⁸. Nach unserem Kenntnisstand wurde ihr Vorkommen in Komposten bis jetzt noch nicht untersucht.

Als Mediankonzentration konnten für 2,4,6-Tribromphenyl-allylether in den Biokomposten $7 \mu\text{g}/\text{kg TS}_{\text{lyo}}$ und für 2,4,6-Tribromphenyl-(2,3-dibrompropyl)ether $1,5 \mu\text{g}/\text{kg TS}_{\text{lyo}}$ ermittelt werden. In den 5 Komposten aus Grüngut waren die Konzentrationen des Allylethers niedriger als in den Biokomposten, die Konzentrationen des Dibrompropylethers lagen aber in der gleichen Größenordnung (siehe Abbildung 20). In den Biovergärungsproben lagen die Konzentrationen beider Flammschutzmittel unterhalb der Bestimmungsgrenze von ca. $1 \mu\text{g}/\text{kg TS}_{\text{lyo}}$.

Bei sieben von 9 Biokompostierungsanlagen waren die Konzentrationen des Tribromphenyl-allylethers in den Sommerproben (Probennahme November) höher als in den Winterproben (Probennahme März und Mai). Dieser Trend konnte beim Tribromphenyl-dibrompropylether nicht beobachtet werden.

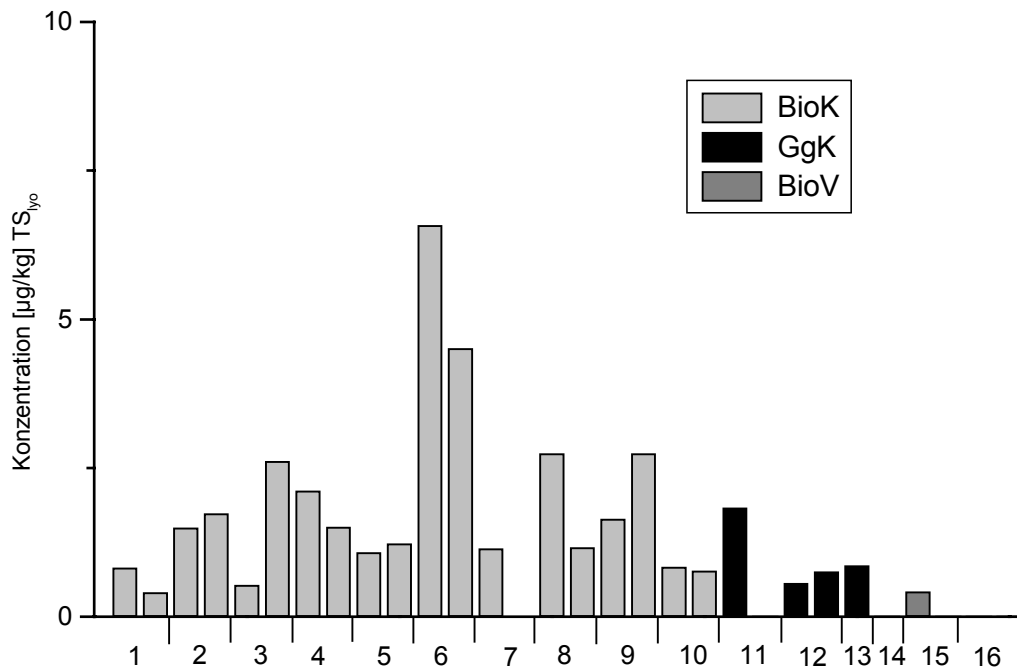
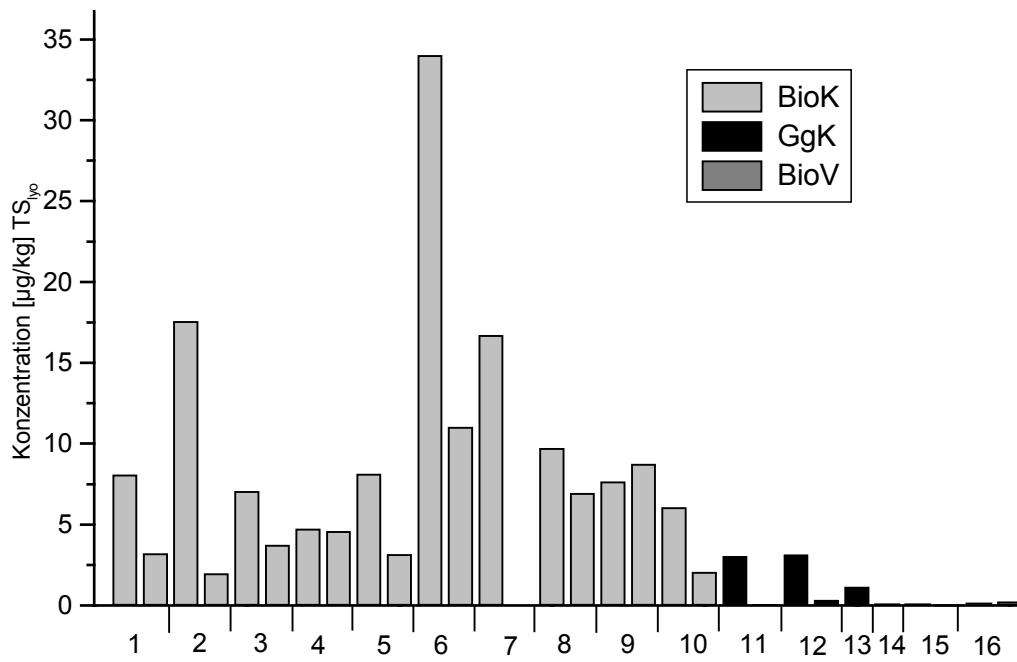


Abbildung 20: Bromierte Phenolechter in Kompost

Oben: 2,4,6-Tribromphenyl-allylether; unten: 2,4,6-Tribromphenyl-(2,3-dibrompropyl)-ether.
 Konzentrationen in µg/kg TS_{lyo}. 1-10: Bioabfallkompost (BioK), 11-13: Grüngutkompost (GgK), 14-16: Vergärungsrückstand (BioV)

3.5 Tetrabrombisphenol A

3.5.1 Tetrabrombisphenol A – Eigenschaften und Verwendung

Tetrabrombisphenol A (TBBPA) wird als Flammschutzmittel in vielen Kunststoffmaterialien eingesetzt. TBBPA ist im Gegensatz zu den polybromierten Diphenylethern ein reaktives Flammschutzmittel, d.h.. die Substanz geht eine chemische Bindung mit den Polymeren ein bzw. stellt selber eine Polymerkomponente dar. 1999 wurden allein in West-Europa 13800 t TBBPA produziert⁶⁹. TBBPA ist in seiner freien Form mobilisierbar, aufgrund des hohen Schmelzpunktes und des niedrigen Dampfdrucks aber schwerflüchtig. Die Wasserlöslichkeit ist bei niedrigen pH-Werten in der undissoziierten Form sehr gering, mit steigendem pH-Wert liegt TBBPA zunehmend in ionischer Form vor und die Wasserlöslichkeit steigt. Ebenso verändert sich der bei niedrigem pH-Wert sehr hohe Wert des Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten zu hohen pH-Werten hin deutlich ($\log K_{ow}$ 7,29 bei pH = 4, $\log K_{ow}$ 4,64 bei pH = 8)⁷⁰.

TBBPA weist eine hohe Toxizität gegenüber aquatischen Organismen auf und hat sich bei verschiedenen in vitro-Untersuchungen als sehr potenter kompetitiver Hemmer des Schilddrüsenhormons Thyroxin erwiesen. Tetrabrombisphenol A zeigte dabei eine gegenüber Thyroxin zehnfach stärkere Bindung an das Transportmolekül Transthyretin. Ein mögliches Interferieren mit dem Metabolismus und Transport von Thyroxin und eine mögliche Beeinflussung von thyroxingesteuerten Mechanismen ist daher nicht auszuschließen.

3.5.2 Tetrabrombisphenol A in Kompost – Kenntnisstand

Zum Vorkommen von Tetrabrombisphenol A in Kompost wurden bisher nur in geringem Umfang Untersuchungen vorgenommen. Zum Vergleich stehen lediglich die Werte aus schwedischen²⁶ und schweizerischen⁶³ Untersuchungen zur Verfügung. So wurde in schwedischem Kompost (N = 5) TBBPA in einem Konzentrationsbereich von < 15 µg/kg bis 18,5 µg/kg TS gefunden, die Mediankonzentration in 18 Komposten aus der Schweiz beträgt 0,51 µg/kg TS. In baden-württembergischen Klärschlamm lag TBBPA in einer Mediankonzentration von 6,7 µg/kg TS_{lyo} vor (N = 32, 32 positive Proben, Konzentrationsbereich 5,6 - 35,6 µg/kg TS_{lyo})⁷¹.

3.5.3 Tetrabrombisphenol A in Kompost - Ergebnisse

Das Flammschutzmittel Tetrabrombisphenol A (TBBPA) konnte in 14 von 19 untersuchten Biokompostproben mit einer mittleren Konzentration von 1,3 µg/kg TS_{lyo} bestimmt werden (in die Mittelwertberechnung gehen nur die positiven Befunde ein). Die Einzelkonzentrationen sind im Anhang, Tabelle 31 ff. aufgelistet.

In zwei von fünf Grüngutkomposten konnte ebenfalls TBBPA bestimmt werden, in den Gärprodukten war die Substanz ebenso wie die obengenannten Tribromphenylether nicht nachweisbar. Als Erklärungsversuch können hier ebenfalls aufgrund der spezifischen Kompostierungsart mögliche debromierende Prozesse oder eine andere Belastungssituation bei den Ausgangsmaterialien herangezogen werden. Eine saisonale Abhängigkeit der TBBPA-Konzentrationen konnte nicht festgestellt werden.

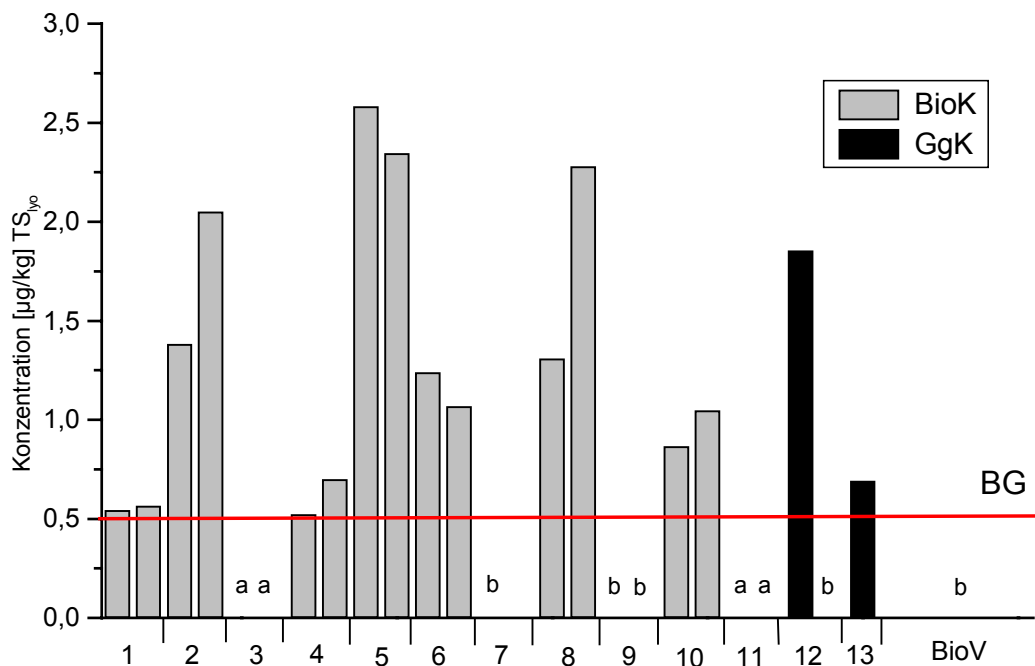


Abbildung 21: Tetrabrombisphenol A (TBBPA) in Kompost

Konzentrationen in µg/kg TS_{lyo}. 1-10: Bioabfallkompost (BioK), 11-13: Grüngutkompost (GgK), Vergärungsrückstand (BioV). a: < BG, b: nicht nachweisbar.

3.6 Phthalatweichmacher in Komposten

Aus der Gruppe der Phthalatweichmacher wird im Folgenden lediglich Di-(2-ethylhexyl)phthalat behandelt, da bei anderen Vertretern starke Schwankungen der laborbedingten Blindwerte festgestellt wurden (siehe auch 2.4.5).

3.6.1 DEHP – Eigenschaften und Verwendung

Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) ist einer der am häufigsten verwendeten Weichmacher aus der Klasse der Phthalsäureester. Eine der Hauptanwendungen von DEHP ist der Einsatz in Weich-PVC, hier können Massenanteile von bis zu 50 % erreicht werden. Allein 1997 wurden in West-Europa ca. 595000 t DEHP produziert und 476000 t verbraucht. Die Phthalsäureester gehen keine chemischen Verbindungen mit den Kunststoffmaterialien ein und können über die gesamte Lebensdauer des Produktes in die Umwelt gelangen. Dementsprechend wird die Verteilung über die Atmosphäre als einer der Haupteintragspfade der ubiquitären Verbindungen in die Umwelt angesehen^{61,72}. Sowohl zu den chemisch-physikalischen Eigenschaften als auch zum Abbauverhalten von DEHP sind widersprüchliche Literaturangaben zu finden. Zusammenfassend zeigt DEHP ein hohes Sorptionsvermögen und ein hohes Potential zur Bioakkumulation^{61,72}. Bei den Phthalaten besteht der Verdacht auf hormonelle Wirksamkeit und reproduktionstoxische Effekte, wobei teilweise widersprüchliche Befunde auftraten^{73,74,75}.

Wegen der hohen Gehalte in Klärschlämmen wurde DEHP von der Arbeitsgruppe der Umweltministerkonferenz 2000 (UMK-AG) als Stoff von vorrangiger Relevanz eingestuft⁹⁶. Im Entwurf zur Novellierung der EU-Klärschlammrichtlinie wird für DEHP ein Grenzwert von 100 mg/kg Klärschlamm vorgeschlagen, in Dänemark existiert seit 2000 eine Grenzwert für DEHP in Klärschlamm von 50 mg/kg TS¹⁶. DEHP ist in der EU-Wasserrahmenrichtlinie als zur Überprüfung als prioritär gefährlicher Stoff aufgelistet und seit 1999 gelten in der EU

Übergangsregelungen zum Verbot von DEHP in Spielzeug- und Babyartikeln⁶¹, die im Januar 2007 durch eine permanente gesetzliche Regelung abgelöst werden (2005/84/EG).

3.6.2 DEHP in Kompost - Kenntnisstand

Die Datenlage zum Vorkommen von DEHP in Kompost wird als gering eingeschätzt⁴. In einer Schweizer Literaturstudie, in der zur Verfügung stehende Datensätze verarbeitet wurden, wurde eine mittlere DEHP-Konzentration von 9609 µg/kg TS berechnet, wobei in Kompost aus Bioabfall signifikant höhere Werte als in Komposten aus Grüngut festgestellt wurden¹⁶. Als Mediankonzentration bei 79 Proben wurden in einer weiteren Veröffentlichung zur obengenannten Literaturstudie für DEHP 300 µg/kg TS angegeben²⁹. Das bei der Beurteilung der Ergebnisse offenbar auch örtliche Besonderheiten und die Art der Probenahme und der analytischen Vorgehensweise berücksichtigt werden sollten, wird auch bei den folgenden Angaben deutlich: In norwegischen Komposten wurde eine Mediankonzentration von 1400 µg/kg TS (n = 9) und in dänischen Komposten eine Mediankonzentration von 18000 µg/kg TS (n = 9) bestimmt²⁶. Bei den norwegischen Untersuchungen wurden z.B. 9 verschiedene Anlagen beprobt, bei der dänischen Untersuchung wurden vier Anlagen 9 mal beprobt. Bei der Untersuchung von Böden wurden DEHP-Konzentrationen zwischen 300 µg/kg und 700 µg/kg TS gefunden; bei dieser Studie zeigte sich, dass die Konzentrationen in Grassböden höher als in Ackerböden waren. Dies wurde ebenfalls als Indiz für den überwiegend atmosphärisch erfolgenden Eintrag von DEHP gewertet⁷⁶. Die DEHP-Gehalte sind in Dänemark für Kompost reguliert; hier wird ein Grenzwert von 50 mg/kg TS¹⁶ festgelegt.

3.6.3 DEHP in Kompost - Ergebnisse

DEHP konnte in allen untersuchten Kompostproben nachgewiesen werden. Die Mediankonzentrationen in Biokompost und in Grüngutkompost lagen mit 1,4 mg/kg TS_{lyo} bzw. 1,5 mg/kg TS_{lyo} in der gleichen Größenordnung (siehe auch Abbildung 22). Höhere Konzentrationen konnten bei den fünf untersuchten Vergärungsrückständen festgestellt werden (Mediankonzentration 3,5 mg/kg TS_{lyo}). Die ermittelten Konzentrationen liegen ca. eine Größenordnung unter den in Klärschlämmen bestimmten Werten und unterschreiten den in Dänemark festgelegten Grenzwert von 50 mg/kg TS¹⁶.

Tabelle 16: DEHP in Kompost

Konzentrationsangaben in mg/kg TS_{lyo}. MW: Mittelwert, STABW: Standardabweichung, STABW %: prozentuale Standardabweichung, MED: Median, MIN: Minimalkonzentration, MAX: Maximalkonzentration

Probenart	MW	STABW	STABW %	MED	MIN	MAX
Biokompost (N = 19)	1,4	0,3	23,6	1,4	0,9	2,1
Grüngutkompost (N = 5)	1,5	0,1	9,8	1,5	1,4	1,7
Vergärungsrückstand (N = 5)	3,4	0,4	13,1	3,5	2,7	3,9

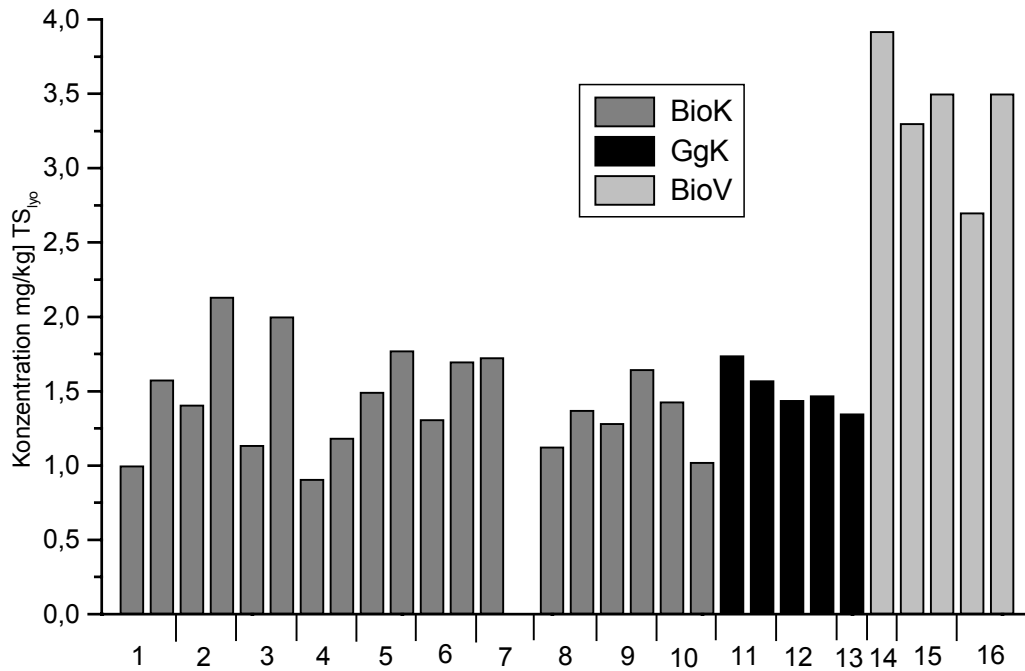


Abbildung 22: DEHP in Kompost

Konzentrationen in mg/kg TS_{lyo}. 1-10: Bioabfallkompost (BioK), 11-13: Grüngutkompost (GgK), 14-16: Vergärungsrückstand (BioV).

Bei den untersuchten Biokompostproben konnte ein saisonaler Trend festgestellt werden. Bei 8 von 9 Probenahmen, bei denen Winter- und Sommerproben zur Verfügung standen, waren die DEHP-Konzentrationen in den Winterproben leicht erhöht (siehe Abbildung 23).

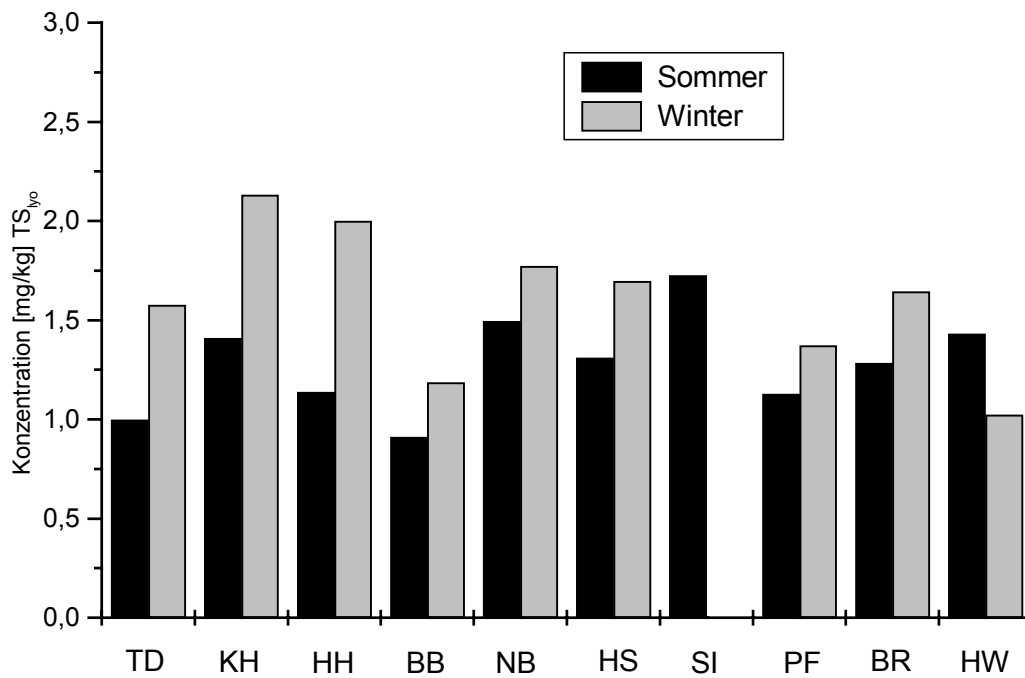


Abbildung 23: DEHP in Bioabfallkompost (Sommer- und Winterbeprobung)

Anlagen anonymisiert

3.7 4-Nonylphenole und 4-*tert*-Octylphenol

3.7.1 4-Nonylphenole und 4-*tert*-Octylphenol – Eigenschaften und Verwendung

Technisches Nonylphenol ist eine Mischung verschiedener Isomere und Homologen mit unterschiedlich verzweigten Nonylketten in 4- (para-) und 2-(ortho-)-Position. Das para/ortho-Verhältnis liegt in der technischen Mischung bei etwa 9:1, die para-substituierten Nonylphenole stellen somit den Hauptbestandteil dar⁷⁷.

Ein Teil der Produktion wird zur Herstellung von Alkylphenolharzen verwendet, die bei der Herstellung von Klebstoffen, Lacken, Epoxidharzen und in der Gummi- und Kautschukindustrie verwendet werden. Der größte Teil der Nonylphenole wird zu Alkylphenoethoxylaten verarbeitet, die als nichtionische Tenside vielfältigst einsetzbar sind (u.a. in Kunststoffen, Baumaterialien, Druckfarbenbindemitteln, Papierhilfsmitteln, Flockungs- und Fällungshilfsmitteln usw). Für den Lebensmittelkontakt zugelassen ist der kommerziell und technisch wichtige PVC-Co-Stabilisator Tris(nonylphenyl)phosphit (TNPP). Von besonderer Bedeutung ist auch die Anwendung von Alkylphenoethoxylaten im Agrarbereich. Hier werden die Substanzen zur Herstellung von selbstemulgierenden Konzentraten für Spritzmittel verwendet.

Die Nonylphenole sind wenig flüchtig und wasserlöslich, besitzen aber einen hohen Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten und damit eine starke Tendenz zur Anreicherung in organischem Material. Die Biokonzentrationsfaktoren werden für unterschiedliche Organismen zwischen 0,9 und 10000 angegeben⁷⁷. Als Hauptverbreitungspfad in der Umwelt ist die wässrige Phase anzusehen⁶¹.

Die Nonylphenole sind in der EU-Wasserrahmenrichtlinie als „prioritär gefährliche Stoffe“, Octylphenol als zur „Überprüfung als prioritär gefährlich“ eingestuft, wobei bei der Auswahl nicht zuletzt das hohe Expositionspotential ausschlaggebend war⁶¹. Bei der Bewertung zur Klärschlammrelevanz wurden die Nonylphenole ebenfalls in die Gruppe mit vorrangiger Relevanz aufgenommen (UMK-AG, 2000)⁹⁶.

Die Nonylphenole und Octylphenol weisen eine hohe aquatische Toxizität auf, hemmen das Wachstum von Bodenbakterien und wirken estrogenartig^{73,77}. Freie Nonylphenole werden unter aeroben Bedingungen in Wasser und Boden mit einer Halbwertszeit von 10 bis 15 Stunden mineralisiert, unter anaeroben Bedingungen findet kein mikrobieller Abbau statt. Auch unter aeroben Kompostierungsbedingungen wurde bei den Nonylphenolen ein Abbau von bis zu 60 % beobachtet^{78,79}. Die Ethoxylate werden unter anaeroben Bedingungen schrittweise zu kurzkettigen Ethoxylaten deethoxyliert⁸⁰ und z.B. auch in kommunalen Kläranlagen bis zu den freien Nonylphenolen abgebaut^{81,82}. Die Unter aeroben Bedingungen wurde ebenfalls die Deethoxylierung beobachtet, aber zusätzlich tritt auch der oxidative Abbau unter Bildung von Mono- und Diethoxycarbonsäurederivaten der Alkylphenole^{80,83,84} auf. Die Bildung der Nonylphenole aus ihren Ethoxylaten unter aeroben und anaeroben Bedingungen wird durch weitere Untersuchungen bestätigt^{85,86,87}. 2001 wurde auch berichtet, dass beim aeroben biologischen Abbau parallel außer den Ethoxylaten auch die Nonylketten zu Carbonsäuren oxidiert werden⁸⁸.

3.7.2 4-Nonylphenole und 4-tert-Octylphenol in Kompost - Kenntnisstand

Die Datensituation über das Vorkommen von Nonylphenolen in Kompost ist als gering einzustufen. In einer schwedischen Studie wurden sowohl in Biokompost als auch in Bioabfall zweier Kommunen übereinstimmende Konzentrationsbereiche von etwa 200 µg/kg TS gefunden. Dies wird von den Autoren als Hinweis auf ein geringes Abbaupotential während der Kompostierung genommen⁸⁹. In dänischen Studien wurden bei einer Untersuchung 780 µg/kg TS bestimmt⁹⁰, bei einer zweiten Untersuchung im Mittel 3200 µg/kg TS (Mediankonzentration 2500 µg/kg)⁹¹. In norwegischem Kompost⁹² und bei deutschen Untersuchungen konnten weder die Nonylphenole noch Ethoxylate nachgewiesen werden, wobei in der letztgenannten Studie für die Nonylphenole Nachweisgrenzen von unter 30 µg/kg TS angegeben wurden⁹³. Bei in der Schweiz durchgeführten Kompostuntersuchungen konnten Nonylphenole bei einer Nachweisgrenze von 1000 µg/kg TS nicht gefunden werden²⁹.

Nonylphenole, Octylphenol und die Alkylphenolethoxylate wurden in einer Vielzahl von Untersuchungen in Oberflächengewässern und gereinigten Abwässern kommunaler Kläranlagen, aber auch in Sedimenten und Klärschlämmen bestimmt. In Klärschlämmen aus verschiedenen deutschen Bundesländern wurden 4-Nonylphenole in einem Konzentrationsbereich von 90 µg/kg TS bis 53000 µg/kg TS bestimmt^{94,95,96,97}, wobei bei retrospektiven Messungen aufgrund der abnehmenden Verwendung der 4-Nonylphenole und ihrer Derivate eine erhebliche Reduktion der Belastung festgestellt werden konnte⁹⁷. In baden-württembergischen Klärschlämmen lag die Belastung mit 4-Nonylphenolen im Jahr 2001 in einem Bereich von 2300 µg/kg TS_{lyo} bis 49500 µg/kg TS_{lyo} (N = 32, mittlere Konzentration 14000 µg/kg TS_{lyo}, Mediankonzentration 14000 µg/kg TS_{lyo})⁷¹.

3.7.3 4-Nonylphenole und 4-tert-Octylphenol in Kompost - Ergebnisse

4-Nonylphenole und 4-tert-Octylphenol konnten in allen der untersuchten Proben nachgewiesen werden. Bei den 4-Nonylphenolen entsprach das aufgefundene Isomerenmuster in allen Fällen der technischen 4-Nonylphenolmischung. In den Komposten aus Bioabfall betrug die mittlere Konzentration der 4-Nonylphenole bei einer großen Schwankungsbreite 822 µg/kg TS_{lyo} (Mediankonzentration 560 µg/kg TS_{lyo}), in den Komposten aus Grüngut wurden erheblich niedrigere, mittlere Konzentrationen von 132 µg/kg TS_{lyo} bestimmt. Die höchsten 4-Nonylphenol-Konzentrationen wiesen die fünf biovergorenen Proben auf. Für 4-tert-Octylphenol konnte in einem insgesamt niedrigeren Konzentrationsbereich eine ähnliche Verteilung beobachtet werden. Auch bei dieser Substanz waren die höchsten Konzentrationen in den Vergärungsrückständen bestimmbar, gefolgt von den Biokompostproben und den reinen Grüngutkomposten (Die bei diesen Proben ermittelten Konzentrationen für 4-t-Octylphenol liegen z.T. im Bereich der Bestimmungsgrenze von ca. 10 µg/kg TS_{lyo}, werden aber zum Vergleich mit angegeben).

Tabelle 17: 4-Nonylphenole und 4-tert-Octylphenol in Komposten

Konzentrationsangaben in $\mu\text{g}/\text{kg TS}_{\text{lyo}}$. MW: Mittelwert, STABW: Standardabweichung, STABW %: prozentuale Standardabweichung, MED: Median, MIN: Minimalkonzentration, MAX: Maximalkonzentration; NP: 4-Nonylphenole, OP: 4-tert-Octylphenol

Probenart	Parameter	MW	STABW	STABW %	MED	MIN	MAX
Biokomposte (N = 19)	NP	822	570	69	560	106	1926
	OP	70	101	144	15	3	286
Grüngutkomposte (N = 5)	NP	132	24	18	129	113	173
	OP	6	3	54	4	4	11
Vergärungsrückstände (N = 5)	NP	3850	2119	55	3743	1250	6102
	OP	96	47	49	115	30	146

Die für die 4-Nonylphenole in den Biokompostproben ermittelten Konzentrationen liegen in den Größenordnungen, die auch bei anderen Untersuchungen gefunden wurden. So wurde in schwedischen Studien für Komposte ein Bereich von $200 \mu\text{g}/\text{kg TS}$ angegeben⁸⁹, für dänische Komposte Konzentrationen zwischen 780 und $3200 \mu\text{g}/\text{kg TS}$ ^{90,91}. In schwedischen Untersuchungen⁹² wurden 4-Nonylphenole in Kompost nicht nachgewiesen, in bayerischen Studien konnten sie bei einer Nachweisgrenze von $30 \mu\text{g}/\text{kg TS}$ nicht bestimmt werden⁹³ und für Komposte aus der Schweiz wurden 4-Nonylphenole in Kompost als unterhalb der Nachweisgrenze von $1000 \mu\text{g}/\text{kg TS}$ liegend angegeben²⁹.

Die in den fünf Vergärungsrückständen ermittelten Konzentrationen liegen in der Größenordnung, die in verschiedenen Studien für Klärschlämme (siehe oben) und Klärschlammkomposte beschrieben wird. So wurden in einer Untersuchung aus Voralberg in Klärschlammkompost zwischen 5700 und $33500 \mu\text{g}/\text{kg TS}$ 4-Nonylphenole bestimmt⁹⁸.

Bei den Vergärungsrückständen zeigen die 4-Nonylphenole und 4-tert-Octylphenol einen übereinstimmenden Verlauf, bei den Biokompostproben treten bei 4-tert-Octylphenol ausgeprägte Konzentrationsspitzen auf (siehe Abbildung 24), die nicht mit dem Konzentrationsverlauf der 4-Nonylphenole übereinstimmen. Die Spitzen deuten auf eine spezifische Anwendung von 4-tert-Octylphenol oder ein Derivat der Verbindung hin.

Bei den Grünschnittkomposten sind die gefundenen Werte nicht ohne Weiteres erklärbar. Hier kann der Eintrag von 4-Nonylphenolen und 4-tert-Octylphenol im Wesentlichen nur atmosphärisch oder durch den Einsatz alkylphenolhaltiger Verbindungen verursacht werden. Der atmosphärische Eintrag ist wegen der geringen Flüchtigkeit als gering einzuschätzen. Zur Erklärung der 4-Nonylphenolbelastung kann allenfalls die Verwendung von Pflanzenschutzmitteln, die Alkylphenoethoxylate enthalten (siehe oben) oder ein Eintrag der Verbindungen über eine unbekannte Anwendung während des Kompostierungsprozesses herangezogen werden.

Bei den Biokomposten und Biovergärungsproben ist der Eintrag der 4-Nonylphenole und von 4-tert-Octylphenol grundsätzlich durch belastete Ausgangsmaterialien erklärbar. Die Alkylphenole werden in Form ihrer Verbindungen in vielfältiger Weise eingesetzt, können über Kunststoffmaterialien, über Papier bzw. Altpapier aber auch direkt über Lebensmittelreste eingetragen werden. So sind 4-Nonylphenole z.B. in Lebensmitteln aus

dem bundesdeutschen Raum ubiquitär; die Konzentrationen können hier bis zu 20 µg/kg Frischgewicht betragen⁹⁹. Als Quelle werden hier ebenfalls die Ethoxylate angegeben, die zu den 4-Nonylphenolen abgebaut werden. Bezieht man die obengenannten Werte in einer groben Abschätzung auf die Trockensubstanz, können schon die in Lebensmittelresten vorliegenden Konzentrationen an freien 4-Nonylphenolen zur Erklärung der Befunde in den untersuchten Biokomposten herangezogen werden. Als weitere Quelle ist der Abbau von Alkylphenolethoxylaten während des Kompostierungsprozesses zu nennen. Der Abbau der Ethoxylate findet sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen statt^{80,83,84,88,78,79}. Die in den Biovergärungsproben im Vergleich zu den Biokomposten erhöhten Konzentrationen könnten zum einem darauf zurückgeführt werden, dass unter den Bedingungen der Vergärung der Abbau der freien Nonylphenole möglicherweise gehemmt ist. Zum anderen kann eine höhere Belastung der Ausgangsmaterialien für diese spezielle Abfallbehandlung vorliegen.

Bei den Biokomposten konnte sowohl bei den 4-Nonylphenolen als auch bei 4-*tert*-Octylphenol ein stark ausgeprägter saisonaler Unterschied bei den Biokomposten festgestellt werden (siehe Abbildung 25). Die im Spätherbst/Winter genommenen Proben (Sommerproben) enthielten im Mittel 1219 µg/kg TS_{lyo} 4-Nonylphenole, die im Frühjahr genommenen (Winterproben) wiesen eine signifikant niedrigere mittlere Konzentration von 381 µg/kg TS_{lyo} auf. Bei 4-*tert*-Octylphenol war der gleiche Effekt zu beobachten; die mittlere Konzentration betrug in den im Spätherbst genommenen Proben 125 µg/kg TS_{lyo} und in den Proben aus dem Frühjahr ca. 9 µg TS_{lyo} (Bestimmungsgrenze ca. 10 TS_{lyo}). Der Effekt lässt sich auch bei den Vergärungsrückständen beobachten. Es ist aber zu beachten, dass hier und bei den Grüngutkomposten insgesamt zu wenig Proben und jeweils nur zwei Probenpaare mit Sommer- und Winterbeprobungen vorliegen.

Die beobachteten saisonalen Schwankungen der Konzentrationen könnten durch einen jahreszeitenspezifischen Eintrag alkylphenolhaltiger Materialien (z.B. Spritzmittel) verursacht werden. Dies wurde auch bei einer österreichischen Studie zum Verhalten von Tensiden bei der Klärschlammasubstratbringung und -kompostierung vermutet¹⁰¹. In diesem Zusammenhang wurde auch auf die Problematik hingewiesen, dass zwar die Wirkstoffe bei Pestizidformulierungen kennzeichnungspflichtig sind, aber weitere Informationen zu enthaltenen Hilfsstoffen wie den Alkylphenolderivaten nicht aufgeführt werden müssen. Ein weiterer Erklärungsansatz wäre die Hemmung des Abbaus von Alkylphenolderivaten zu den 4-Nonylphenolen und 4-*tert*-Octylphenol in der kalten Jahreszeit. Die Belastung verschiedener Testpflanzen mit 4-Nonylphenolen wurde auch als Hinweis für einen atmosphärisch erfolgenden Eintrag der Substanzen gewertet^{100,101}. Belegt wurde die Vermutung durch den Nachweis der an sich schwerflüchtigen 4-Nonylphenole in Schwebestaub¹⁰¹.

Zur Klärung der Befunde aus der vorliegenden Projektierung sollten aber sowohl die freien Phenole als auch Alkylphenolderivate wie z.B. die Ethoxylate in den Ausgangsmaterialien und den Endprodukten und in kürzeren Probennahmeabständen untersucht werden.

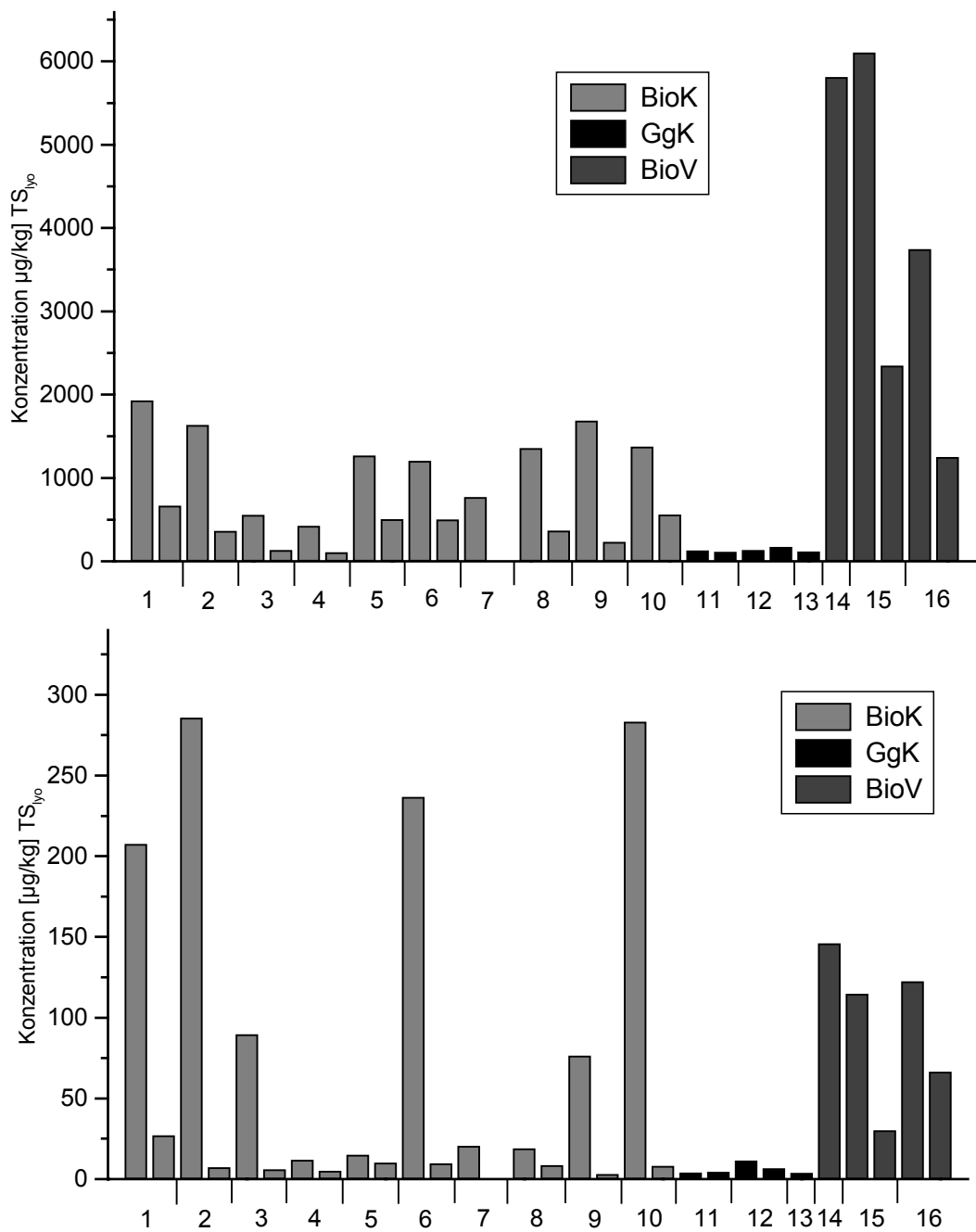


Abbildung 24: 4-Nonylphenole und 4-tert-Octylphenol in Kompost

Konzentrationen in µg/kg TS_{lyo}. 1-10: Bioabfallkompost (BioK), 11-13: Grüngutkompost (GgK), 14-16: Vergärungsrückstand (BioV)

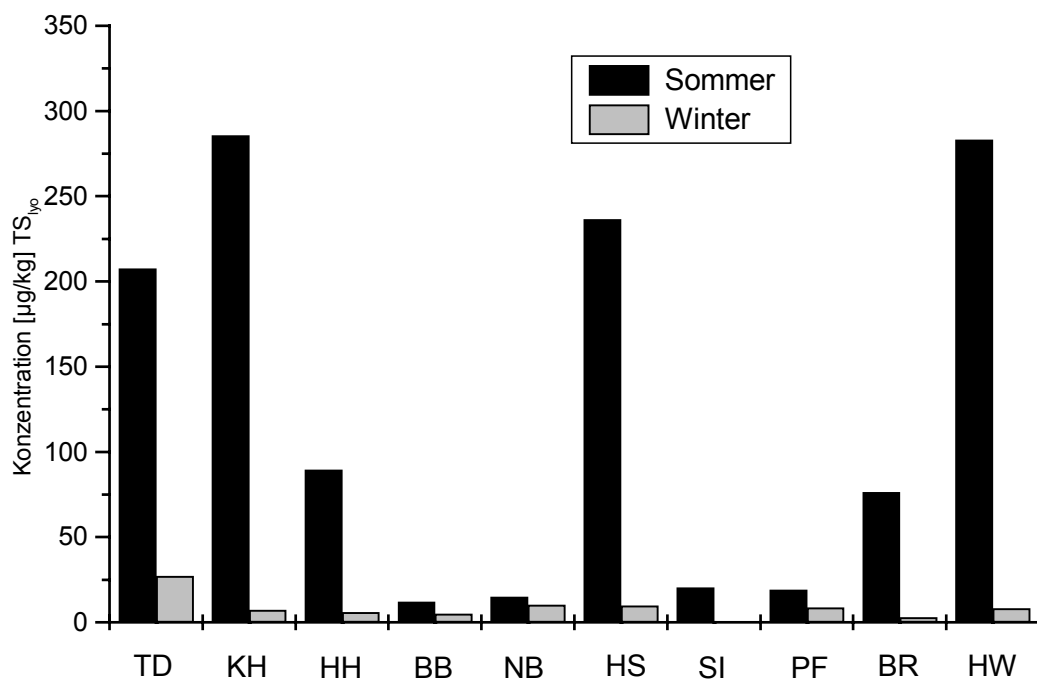
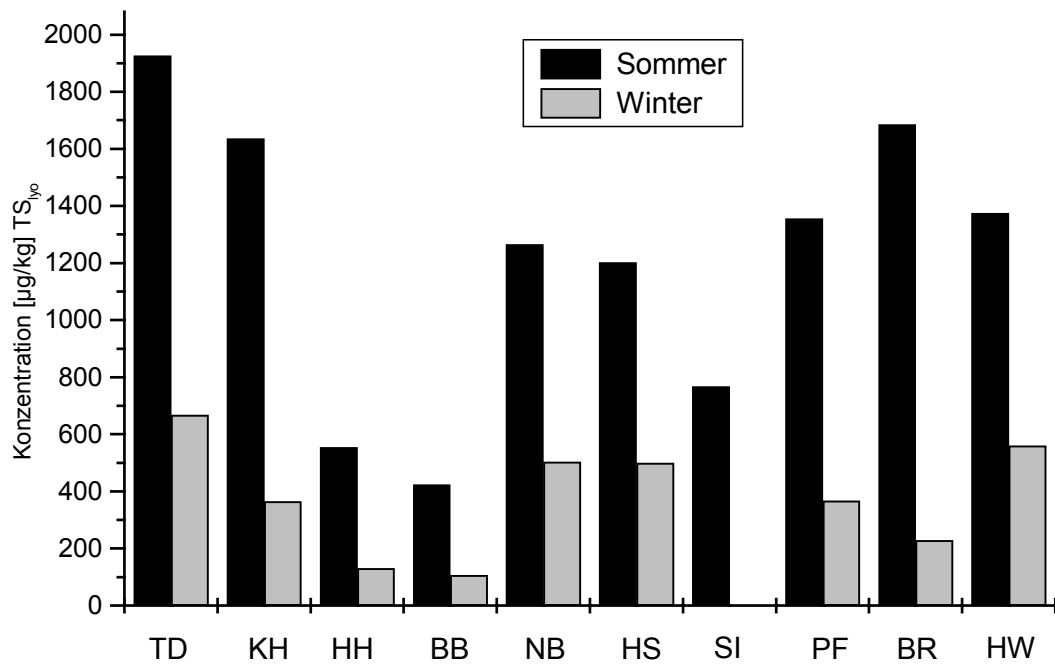


Abbildung 25: 4-Nonylphenole und 4-*tert*-Octylphenol in Bioabfallkompost (Sommer- und Winterbeprobung)

Oben: 4-Nonylphenole, unten: 4-*tert*-Octylphenol, Anlagen anonymisiert

3.8 Triclosan in Kompost

3.8.1 Triclosan – Eigenschaften und Verwendung

Triclosan (5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol) ist ein Desinfektionsmittel, das ein breites antimikrobielles Wirkungsspektrum aufweist. Es wirkt antiseptisch und remanent desodorierend und wird deshalb in steigendem Umfang von der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie eingesetzt. Triclosan wird als desodorierender Zusatz in Seifen, in Deosprays und Deodorants, als Konservierungsmittel in kosmetischen Präparaten, als Zusatz in pharmazeutischen Formulierungen, in Zahnpasten und in jüngerer Zeit auch vermehrt in Textilien, Haushaltsreinigern, Haushaltstüchern und als antiseptisches Additiv für Polymere verwendet. Die Substanz ist bioakkumulierend und wirkt auf aquatische Organismen toxisch. Die akute Toxizität ist mit der von Nonylphenolen vergleichbar. Das Risiko zur Ausbildung von Resistenzen ist wegen der Anwendungsbreite der Verbindung nicht zu unterschätzen¹⁰².

Die große Anwendungsbreite macht Triclosan zu einer Markersubstanz für kommunales Abwasser und Klärschlamm. Bei der Untersuchung von baden-württembergischen Klärschlämmen konnte Triclosan in einer mittleren Konzentration von 742 µg/kg TS_{Iyo} bestimmt werden (N = 32, Minimum 43 µg/kg TS_{Iyo}, Maximum 5070 µg/kg TS_{Iyo})¹⁰³. In kanadischen Klärschlämmen wurde für Triclosan eine mittlere Konzentration von 12500 µg/kg TS bestimmt¹⁰⁴ und in schwedischen Schlämmen wurde Triclosan in einem Konzentrationsbereich von 2700 µg/kg bis 12000 µg/kg TS gefunden¹⁰⁵.

3.8.2 Triclosan in Kompost - Kenntnisstand

Untersuchungen zum Vorkommen von Triclosan in Komposten wurden bisher nur in geringem Umfang unternommen. Bei einer norwegischen Studie von 2005 konnte Triclosan bei einer Bestimmungsgrenze von 100 µg/kg TS nicht nachgewiesen werden, Berechnungen zur Hintergrundbelastung von Komposten bzw. Bioabfällen mit Triclosan ergaben aber einen Konzentrationsbereich von 10 µg/kg TS²⁶.

Stichprobenartige Untersuchungen von verschiedenen Materialien, die auch in Kompost gelangen können, weisen darauf hin, dass das Vorkommen der Substanz in Kompost prinzipiell möglich sein kann. So konnten in verschiedenen Zelluloseartikeln (Toilettenpapier, Tampons, Druckerpapier, Tageszeitung, Kartonagen, Wischtüchern) Triclosan nachgewiesen werden, wobei teilweise höhere Konzentrationen in recycelten Produkten gefunden wurden¹⁰³ (Bei den genannten Artikeln muss nicht davon ausgegangen werden, dass sie per se mit Desinfektionsmitteln ausgestattet wurden, vielmehr ist von einer unbeabsichtigten Quer- oder Sekundärkontamination auszugehen).

3.8.3 Triclosan in Kompost - Ergebnisse

Triclosan konnte bei zwei Biokompostierungsanlagen sowohl in den Sommer- als auch in den Winterproben in Konzentrationen zwischen 1,5 und 11,6 µg/kg TS_{Iyo} bestimmt werden. In den Grüngutkomposten war Triclosan nicht nachweisbar. In einem Vergärungsrückstand wurde Triclosan mit einer Konzentration von 10,3 µg/kg TS_{Iyo} gefunden. Die Einzelwerte sind im Anhang, Tabelle 31 ff. eingefügt.

3.9 DDT und Abbauprodukte

3.9.1 DDT und seine Abbauprodukte – Eigenschaften und Verwendung

DDT (1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(4-chlorphenyl)ethan) wurde seit den 1940er Jahren als Kontakt- und Fraßgift eingesetzt. Wegen seiner hohen Lipophilie und Persistenz wurde die Substanz in den meisten westlichen Industrieländern in den 1970er Jahren verboten. Die Abbauprodukte DDD und DDE sind noch persistenter als die Ausgangsverbindung und dementsprechend in vielen Umweltmatrices nachweisbar. DDT und seine primären Abbauprodukte werden in der Natur sehr langsam abgebaut, sind bioakkumulierend und weisen eine hohe Toxizität auf (Langzeitwirkungen, hormonelle Aktivität). Die akute Toxizität für Säugetiere ist gering^{106,107}. Die Herstellung und Verwendung von DDT ist mit Inkrafttreten der Stockholmer Konvention seit 2004 nur noch zur Malariabekämpfung zulässig¹⁰⁸.

3.9.2 DDT und seine Abbauprodukte in Kompost - Kenntnistand

DDT und seine Abbauprodukte sind trotz des seit mehreren Jahrzehnten eingehaltenen Anwendungsverbotes aufgrund ihrer Persistenz nach wie vor in verschiedenen Umweltmatrices, aber auch in Klärschlämmen und Komposten nachweisbar. Als Quelle für die Befunde können neben der Persistenz, die aufgrund der vielseitigen Verwendung von DDT zu einer diffusen Hintergrundbelastung in der Umwelt führte, insbesondere bei Klärschlamm und Kompost mögliche Neubelastungen durch belastete, importierte Lebensmittel in Betracht gezogen werden. 1993 wurden für DDX (Summe der DDT-Isomere und seiner Abbauprodukte; p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDD, o,p'-DDD, p,p'-DDE und o,p'-DDE) in Komposten aus Deutschland Konzentrationen von 29,06 µg/kg TS angegeben¹⁰⁹, 2001 in österreichischen Komposten Konzentrationen bis zu 21,2 µg/kg TS¹¹⁰. In den verschiedenen Teilberichten einer schon des öfteren zitierten Schweizer Literaturstudie zum Vorkommen von organischen Spurenstoffen in Kompost werden verschiedene Werte angegeben. So werden in einem Teilbericht als Mediankonzentrationen für p,p'-DDE 8,11 µg/kg TS, für p,p'-DDD 1,39 µg/kg TS und für p,p'-DDT 5,1 µg/kg TS angegeben¹¹⁶, in einer späteren Veröffentlichung für die DDX eine Mediankonzentration von 8,1 µg/kg TS²⁸. Die Diskrepanzen beruhen mit großer Wahrscheinlichkeit auf den jeweils zu den Veröffentlichungszeitpunkten zur Verfügung gestandenen Datensätzen. Dennoch wird deutlich, dass DDT und seine Abbauprodukte nach wie vor in der Größenordnung einzelner relevanter PCB-Kongenere nachzuweisen sind.

Als Indiz für die Hintergrundbelastung seien hier zum Vergleich DDX-Konzentrationen in Böden angegeben: In österreichischen Böden konnte unter Grasland eine mittlere DDX-Konzentration von 0,6 µg/kg TS und unter Ackerböden eine mittlere Konzentration von 1,0 µg/kg TS bestimmt werden und in der Humusschicht von Wäldern eine Mediankonzentration von 7,79 µg/kg TS¹¹⁰. DDT und seine Abbauprodukte sind nicht in der Liste der prioritären Stoffe der EU-Wasserrahmenrichtlinie enthalten. In der österreichischen Düngemittelverordnung (BGBl 1007/1994) wird für die „Summe aller Organochlor-Pestizide“ (Aldrin, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Summe HCH, DDT, DDE, Chlordan und Hexachlorbenzol) ein Grenzwert von 1000 µg/kg TS angegeben. Aufgrund verschiedener Befunde werden wegen Unterschreitungen dieses Grenzwertes Untersuchungen von Komposten auf diese Substanzen nicht für notwendig erachtet¹¹⁰.

3.9.3 DDT und seine Abbauprodukte in Kompost - Ergebnisse

DDT, DDD und DDE sind bei der Substanzauswahl für die Untersuchungen nicht berücksichtigt worden. Beim Screening, das an den aufgereinigten Probenextrakten durchgeführt wurde, konnte aber DDE, ein Abbauprodukt von DDT, in allen vorliegenden Kompostproben, DDD und DDT in der Mehrzahl der Proben nachgewiesen werden. Es ist zu bemerken, dass die Probenaufarbeitung nicht auf die zusätzliche Bestimmung von Pestiziden angepasst wurde und mit Verlusten der Verbindungen während der Schwefelsäurebehandlung der Extrakte zu rechnen ist. Insbesondere DDT kann teilweise zu DDD abgebaut werden (die DDT-Verluste, die zu DDD führen, betragen bei der obengenannten Aufarbeitung ca. 30 %). Im Folgenden werden deshalb nur DDE-Konzentrationen angegeben, die wegen der nicht angepassten Probenaufarbeitung als Orientierungswerte anzusehen sind. Die ermittelten Einzelkonzentrationen sind im Anhang, Tabelle 37 und ff. aufgeführt.

In den Biokomposten betrug die Mediankonzentration von DDE 5,0 µg/kg TS_{lyo} in einem Bereich von 0,4 bis 36,6 µg/kg TS_{lyo} und in den fünf untersuchten Grünschnittkomposten konnte DDE in einem Bereich von 0,7 – 5,8 µg/kg TS_{lyo} (Median 1,9 µg/kg TS_{lyo}) bestimmt werden. Bei den fünf Gärrückständen trat bei einer Mediankonzentration von 7,5 µg/kg TS_{lyo} in einer Probe eine ausgeprägte Konzentrationsspitze von 363 µg/kg TS_{lyo} auf. Dies ist als Indiz dafür zu werten, dass zusätzlich zur Hintergrundbelastung mit DDX nach wie vor weitere Quellen für diese Substanzen existieren.

Bei den Biokompostproben konnte bei DDE eine saisonale Abhängigkeit festgestellt werden: in allen Sommerproben (Probennahme November 2005) waren die Konzentrationen höher als in den Winterproben (Probennahme Frühjahr 2006).

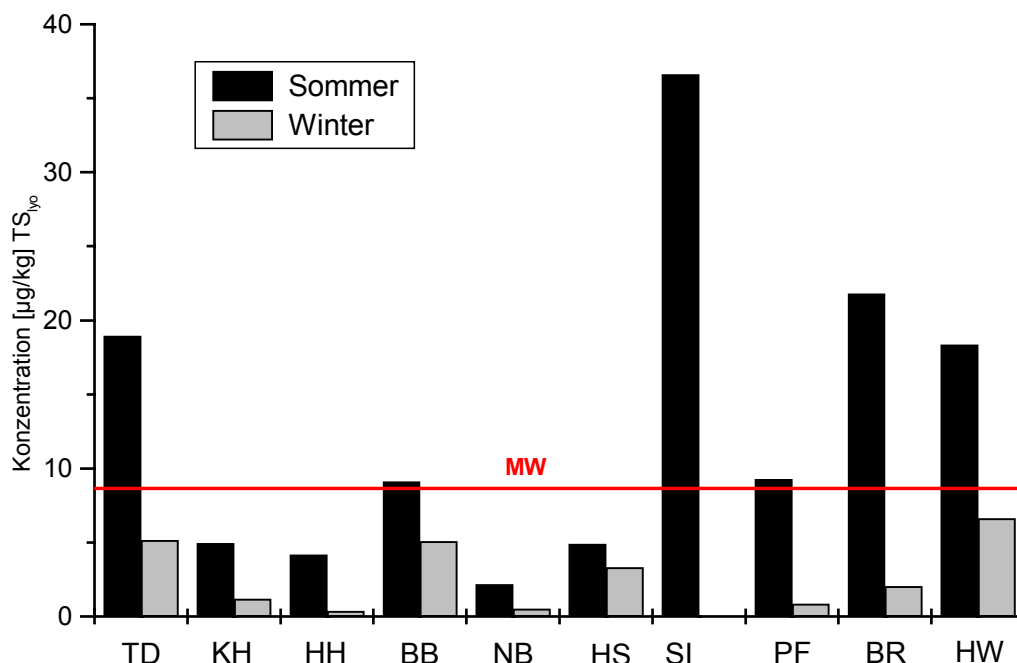


Abbildung 26: DDE in Bioabfallkompost (Sommer- und Winterbeprobung)

Anlagen anonymisiert

3.10 Halogenbenzole

3.10.1 Halogenbenzole – Eigenschaften und Verwendung

Chlorbenzole sind wichtige Zwischenprodukte der chemischen Industrie und werden als Additive, bei der Pestizidproduktion, als Lösemittel und bei der Textilherstellung und –veredelung verwendet. Hochchlorierte Benzole wie Hexachlorbenzol werden nicht mehr produziert, sie können aber nach wie vor als Verunreinigungen in technischen Produkten enthalten sein oder bei der Herstellung technischer Produkte gebildet werden. So hat Hexachlorbenzol eine Zulassung als Nebenprodukt in Pflanzenschutzmitteln mit einer Höchstgrenze von 100 mg/kg. Chlorbenzole können z.B. bei der Herstellung von chlorryffiniertem Aluminium gebildet werden und sie können auch bei der (unkontrollierten) Verbrennung in Gegenwart von Chlorquellen entstehen. Hexachlorbenzol wurde bis in die 1970er Jahre intensiv als Fungizid in der Saatbeize eingesetzt und auch zusammen mit niederchlorierten Homologen als Weichmacher und Flammschutzmittel in Kunststoffen verwendet^{111,112}. Die gezielte Produktion von Hexachlorbenzol wurde in Deutschland 1993 eingestellt.

Hexachlorbenzol hat einen hohen Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten von 5,31, weist eine signifikante Biomagnifikation auf und ist persistent. Wegen seiner chemisch-physikalischen Eigenschaften ist es dennoch relativ mobil und deshalb als ubiquitäre Mikroverunreinigung zu betrachten. Der luftgetragene Transport über weite Strecken wird für Hexachlorbenzol als einer der Haupteintragspfade in die Umwelt erachtet. Dies ist auch für niederchlorierten Benzole zu erwarten.

Die niederchlorierten Benzole (Chlorierungsgrad 1 bis 5) weisen eine geringe akute Toxizität auf. Die Toxizität gegenüber aquatischen Organismen scheint aber mit zunehmenden Chlorierungsgrad ebenfalls anzusteigen. Bei hohen Dosierungen treten bei Ratten Leberschäden und Veränderungen des Blutbilds auf, die auf eine Beeinflussung des Knochenmarks hindeuten¹¹². Pentachlorbenzol ist ebenfalls leber- und nierentoxisch; als LOAEL wird eine tägliche Dosis von 8,3 mg/kg Körpergewicht angegeben (IRIS, Integrated risk information system, US EPA). Hexachlorbenzol weist ebenfalls eine niedrige akute Toxizität auf. Allgemein scheint HCB blutbildende Prozesse zu beeinflussen und wie die PCB an den Ah-Rezeptor zu binden. Hexachlorbenzol erweist sich im Tierversuch als carcinogen^{111,113}.

Hexachlorbenzol gehört wie die PCB zu den POP (persistent organic pollutants) der Stockholmer Konvention Anhang A (die Substanz ist mit Produktionsstopp und Import/Export-Verbot belegt)¹¹⁴ und ist in der Liste der prioritären Stoffe der EU-Wasserrahmenrichtlinie als prioritär gefährlicher Stoff aufgenommen (dies gilt auch für Pentachlorbenzol). Die drei isomeren Trichlorbenzole gelten als zu überprüfende prioritäre Stoffe.

Das Vorkommen von Brombenzolen in der Umwelt ist bis jetzt wenig untersucht worden. Sie dienen wie die Chlorbenzole als Ausgangssubstanzen für chemische Synthesen. Hexabrombenzol wurde bis in die 1970er Jahre als Flammschutzmittel eingesetzt. Nach inoffiziellen Mitteilungen aus industriellen Bereichen wird die Substanz teilweise immer noch als flammhemmender Zusatz verwendet. Dafür spricht, dass die Substanz in verschiedenen Kunststoffvliesen, aber auch in Zelluloseartikeln, nachgewiesen werden konnte. Dies gilt auch für 1,2,4,5-Tetrabrombenzol; bei dieser Substanz sind aber keine gezielten Anwendungen bekannt.

3.10.2 Halogenbenzole in Kompost - Kenntnisstand

Bei einer 2004 veröffentlichten Schweizer Literaturstudie ergab sich für Hexachlorbenzol bei insgesamt 147 berücksichtigten Kompostproben eine mittlere Konzentration von 3,93 µg/kg TS in einem Bereich von nicht nachweisbar bis 156 µg/kg TS. In der gleichen Studie wurde für Tetrachlorbenzole bei einer Probenanzahl von 36 eine Mediankonzentration von 0,97 µg/kg TS mit einem Bereich von nicht nachweisbar – 12 µg/kg TS berechnet, für Pentachlorbenzol 1,16 µg/kg TS¹¹⁶. In einer späteren Publikation der gleichen Autoren werden für die Mediankonzentration von Hexachlorbenzol in 142 Kompostproben 1,2 µg/kg TS angegeben, für Tetrachlorbenzole 0,74 µg/kg TS (n=74) und für Pentachlorbenzol 0,44 µg/kg TS (n=73)²⁹. Trichlorbenzole wurden nach unserem Kenntnisstand in Kompost bisher nicht bestimmt. Für die Summe der tetra-, penta- und hexachlorierten Benzole wurde bei acht untersuchten Kompostproben ein Bereich zwischen 4 und 49 µg/kg TS angegeben¹¹⁵.

Zum Vergleich können hier einige Angaben zur Belastung von Klärschlämmen mit Chlorbenzolen angegeben werden. In der Schweiz wurden 1999 in Klärschlamm zwischen 1,3 und 13,1 µg/kg TS Hexachlorbenzol gefunden¹¹⁶, in baden-württembergischen Klärschlämmen betragen die Mediankonzentrationen 2001 (N = 32) für Hexachlorbenzol 7,9 µg/kg TS_{lyo} (Konzentrationsbereich von nicht nachweisbar – 38,6 µg/kg TS_{lyo}), für Pentachlorbenzol 0,8 µg/kg TS_{lyo} (Konzentrationsbereich von „nicht nachweisbar“ bis– 5,1 µg/kg TS_{lyo})⁷¹. In einem Übersichtsartikel zum Vorkommen von Chlorbenzolen in Klärschlämmen, in dem auch außereuropäische Proben berücksichtigt sind, werden für Hexachlorbenzol Konzentrationen im Bereich von nicht nachweisbar bis 65000 µg/kg TS, für Pentachlorbenzol von <5 bis >10 µg/kg TS, für Tetrachlorbenzole von < 1 - 220 µg/kg TS und für Trichlorbenzole von nicht nachweisbar bis 184000 µg/kg TS angegeben¹¹⁷.

3.10.3 Halogenbenzole in Kompost - Ergebnisse

Hexachlorbenzol konnte in allen untersuchten Biokomposten mit einer Mediankonzentration von 2,9 µg/kg TS_{lyo} bestimmt werden. In Grüngutkompost und Vergärungsrückstand lagen die Konzentrationsbereiche von Hexachlorbenzol zwischen 0,47 und 2,95 µg/kg TS_{lyo} bzw. 1,59 und 13,22 µg/kg TS_{lyo}. Pentachlorbenzol und Tetrachlorbenzole konnten ebenfalls in allen untersuchten Proben nachgewiesen werden, Trichlorbenzole in 13 von 19 Biokomposten, in zwei von fünf Grüngutkomposten und in allen fünf untersuchten Gärrückständen. Bei den Grüngutkomposten scheint die Belastung mit Chlorbenzolen niedriger zu sein; in diesem Zusammenhang sei aber nochmals darauf hingewiesen, dass bei diesen Aussagen immer die niedrige Probenanzahl zu berücksichtigen ist.

Bei den Homologenprofilen der Chlorbenzole ist auffallend, dass bei der Mehrzahl der Biokompostproben beim Vergleich der Chlorierungsgrade 4, 5 und 6 Hexachlorbenzol dominiert und ein ähnliches Verhältnis zwischen diesen Chlorierungsgraden zu beobachten ist (siehe Abbildung 27). Dies steht in Einklang damit, dass Hexachlorbenzol überwiegend als Fungizid bei der Saatbeize eingesetzt wurde und mit Verunreinigungen der damals eingesetzten Formulierungen durch Pentachlorbenzol und Tetrachlorbenzolen zu rechnen ist.

Bei einigen der Biokomposte, bei zwei Grüngutkomposten und bei allen untersuchten Gärrückständen ließen sich aber auch Trichlorbenzole nachweisen. Deren Auftreten ist nicht auf eine Verunreinigung von technischem Hexachlorbenzol zurückzuführen, sondern lässt

entweder eine andere Eintragsquelle für die Trichlorbenzole oder deren Neubildung aus höherchlorierten Benzolen während des Kompostierungsprozesses vermuten. Als weitere mögliche Quelle wäre die Bildung der Trichlorbenzole bei der Elimination von Hexachlorcyclohexanen (HCH-Isomere) zu nennen.

In den untersuchten Kompostproben konnten nur die Isomere 1,2,4- und 1,3,5-Trichlorbenzol nachgewiesen werden. Zwar wurde 1,2,3-Trichlorbenzol auch als Ausgangsverbindung für verschiedene Pestizidsynthesen eingesetzt, aber im Wesentlichen wird 1,2,4-Trichlorbenzol in verschiedenen Bereichen verwendet. Bei den Gärrückständen konnte ein gleichbleibendes Verhältnis von 1,3,5- zu 1,2,4-Trichlorbenzol von ca. 1:0,6 beobachtet werden (siehe Abbildung 28). Dies deutet entweder auf einen isomerenspezifischen Abbau, auf Anreicherung wegen unterschiedlicher Sorptionsneigung oder auf einen spezifischen Eintrag der Trichlorbenzole in dieser Zusammensetzung hin. Bei den Biokomposten dominiert das 1,2,4-Isomere, was im Wesentlichen der zu erwartenden Quellencharakteristik entspricht.

In den untersuchten Biokomposten konnten keine saisonalen Abhängigkeiten der Chlorbenzol-Konzentrationen festgestellt werden.

Tabelle 18: Chlorbenzole in Biokompost, Grüngutkompost und Vergärungsrückständen

Konzentrationsangaben in $\mu\text{g}/\text{kg TS}_{\text{lyo}}$. MW: Mittelwert, STABW: Standardabweichung, STABW %: prozentuale Standardabweichung, MED: Median, MIN: Minimalkonzentration, MAX: Maximalkonzentration

Probenart	Homologen	Positive Proben	Mittelwert	STABW	STABW %	Median	Minimum	Maximum
BioK	Cl3BZ	13/19	0,86	1,66	193	0,14	n.n.	5,94
	Cl4BZ	19/19	0,14	0,14	106	0,07	< 0,01	0,39
	Cl5BZ	19/19	0,35	0,15	41	0,38	0,14	0,66
	Cl6BZ	19/19	3,56	1,51	42	2,90	1,71	6,36
GgK	Cl3BZ	2/5	-	-	-	-	n.n.	1,35
	Cl4BZ	5/5	0,06	0,06	99	0,04	< 0,01	0,13
	Cl5BZ	5/5	0,28	0,10	38	0,25	0,17	0,44
	Cl6BZ	5/5	1,22	1,02	84	0,83	0,47	2,95
BioV	Cl3BZ	5/5	3,10	1,07	35	2,89	2,06	4,65
	Cl4BZ	5/5	0,56	0,38	68	0,43	0,13	1,09
	Cl5BZ	5/5	1,64	1,20	73	1,19	0,54	2,47
	Cl6BZ	5/5	5,28	4,78	91	3,80	1,59	13,22

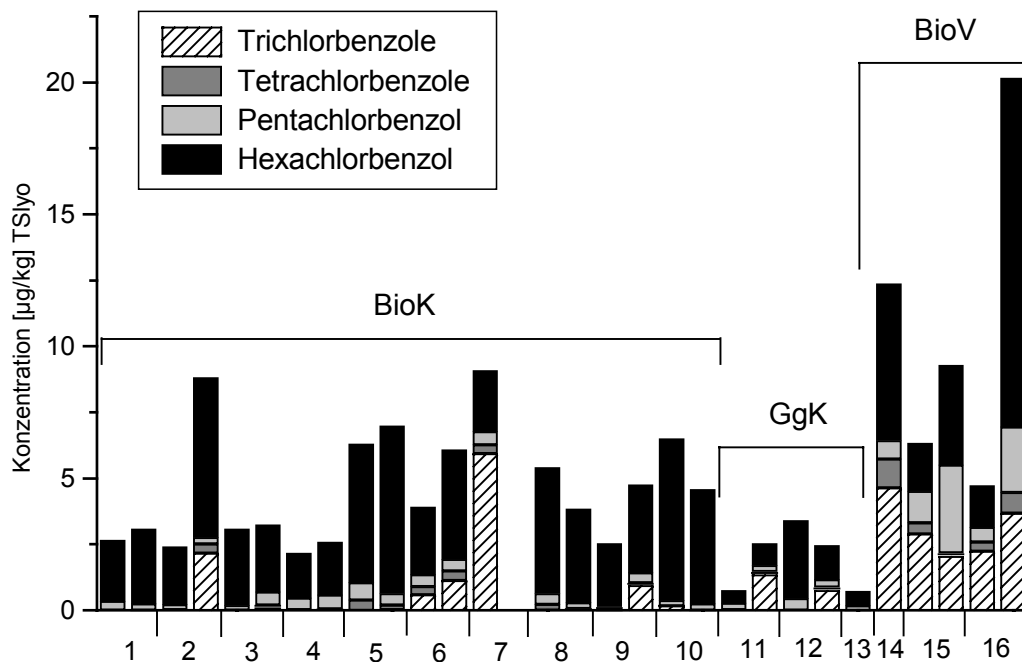


Abbildung 27: Chlorbenzole in Kompost

Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{kg TS}_{\text{lyo}}$. 1-10: Bioabfallkompost (BioK), 11-13: Grüngutkompost (GgK), 14-16: Vergärungsrückstand (BioV)

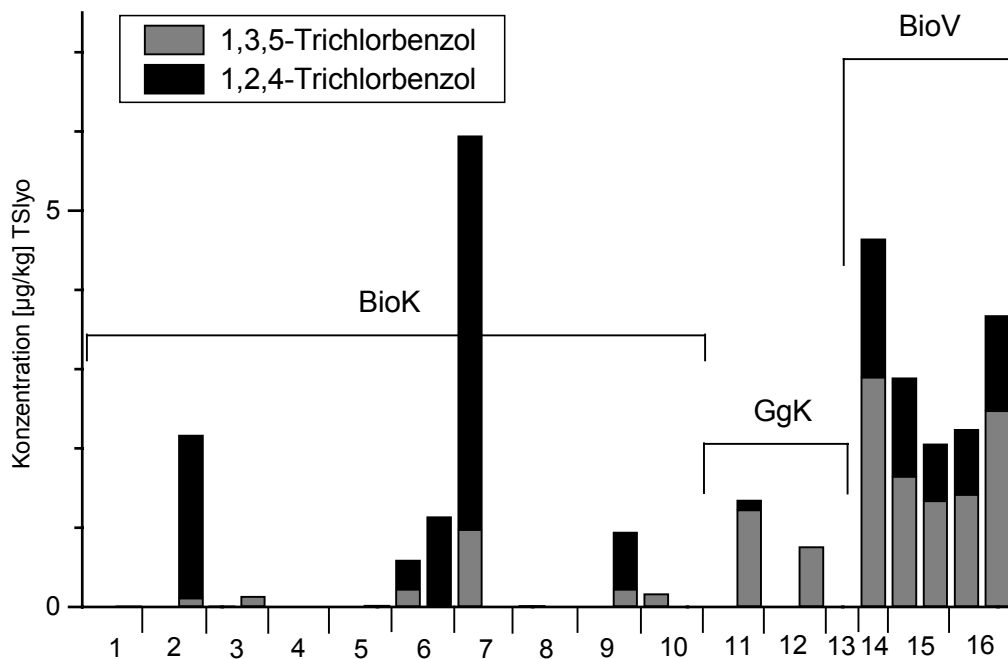


Abbildung 28: 1,2,4-Trichlorbenzol und 1,3,5-Trichlorbenzol in Kompost

Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{kg TS}_{\text{lyo}}$. 1-10: Bioabfallkompost (BioK), 11-13: Grüngutkompost (GgK), 14-16: Vergärungsrückstand (BioV)

Brombenzole konnten ebenfalls in allen untersuchten Kompostproben, aber in geringeren Konzentrationsbereichen als die Chlorbenzole, nachgewiesen werden. Als Summe der Brombenzolhomologen mit den Bromierungsgraden 2,3,4,5 und 6 konnten im Biokompost Mediankonzentrationen von $0,34 \mu\text{g}/\text{kg TS}_{\text{lyo}}$, in den Grüngutkomposten $0,19 \mu\text{g}/\text{kg TS}_{\text{lyo}}$ und in den Gärrückständen $0,41 \mu\text{g}/\text{kg TS}_{\text{lyo}}$ ermittelt werden. Bei den Dibrombenzolen liegt im

Großteil der untersuchten Proben ein gleichbleibendes Isomerenverhältnis vor: die Konzentrationen nehmen in der Reihenfolge 1,4-Dibrombenzol, 1,3-Dibrombenzol und 1,2-Dibrombenzol ab. Bei den Tribrombenzolen konnten wie bei den obengenannten Trichlorbenzolen im Wesentlichen nur die 1,3,5- und 1,2,4-substituierten Isomeren nachgewiesen werden. Bei den Tetrabrombenzolen dominierte 1,2,4,5-Tetrabrombenzol.

Nach unserem Kenntnisstand wurden Brombenzole bisher in Kompost nicht bestimmt. Aus eigenen Untersuchungen liegen Vergleichswerte für Klärschlämme vor: hier konnten Tetrabrombenzole in Mediankonzentrationen von 2,6 µg/kg TS_{lyo}, Pentabrom- und Hexabrombenzol in Mediankonzentrationen von 46 bzw. 55 µg/kg TS_{lyo} bestimmt werden (N = 32), wobei zu bemerken ist, dass bei einzelnen Anlagen ausgeprägte Konzentrationsspitzen auftraten (Pentabrombenzol bis zu 339 µg/kg, Hexabrombenzol bis zu 2500 µg/kg TS_{lyo}), die auf eine gezielte Anwendung der Verbindungen hinweisen⁷¹. Allgemein ist das Auftreten der Brombenzole in den untersuchten Klärschlammproben als eine gleichmäßige, diffuse Hintergrundbelastung in einem schmalen Konzentrationsbereich zu beschreiben, die von einzelnen Konzentrationsspitzen überlagert wird.

Ein Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der Brom- und Chlorbenzole und der Halogenbenzole mit den PCB und PBDE konnte in den Proben nicht festgestellt werden.

Tabelle 19: Brombenzole in Kompost

Konzentrationsangaben in µg/kg TS_{lyo}. MW: Mittelwert, STABW: Standardabweichung, STABW %: prozentuale Standardabweichung, MED: Median, MIN: Minimalkonzentration, MAX: Maximalkonzentration

Probenart	Parameter	Positive Proben	Mittelwert	STABW	STABW %	Median	Minimum	Maximum
BioK	Br2BZ	15/19	0,13	0,18	140	0,07	n.n.	0,72
	Br3BZ	19/18	0,03	0,02	74	0,03	< 0,01	0,10
	Br 4BZ	19/19	0,09	0,15	154	0,06	< 0,01	0,67
	Br 5BZ	18/19	0,04	0,03	81	0,04	n.n.	0,16
	Br 6BZ	19/19	0,35	0,77	217	0,13	0,04	3,48
GgK	Br2BZ	19/19	0,08	0,07	85	0,06	< 0,01	0,16
	Br3BZ	19/19	0,03	0,01	46	0,03	0,01	0,04
	Br 4BZ	19/19	0,03	0,01	28	0,04	0,02	0,04
	Br 5BZ	19/19	0,02	0,01	46	0,02	< 0,01	0,03
	Br 6BZ	19/19	0,05	0,02	36	0,04	0,03	0,07
BioV	Br2BZ	19/19	0,41	0,52	127	0,22	0,04	1,30
	Br3BZ	19/19	0,34	0,63	186	0,07	0,2	1,47
	Br 4BZ	19/19	0,09	0,03	27	0,11	0,06	0,11
	Br 5BZ	19/19	0,04	0,01	26	0,04	0,03	0,04
	Br 6BZ	19/19	0,04	0,03	76	0,04	0,01	0,08

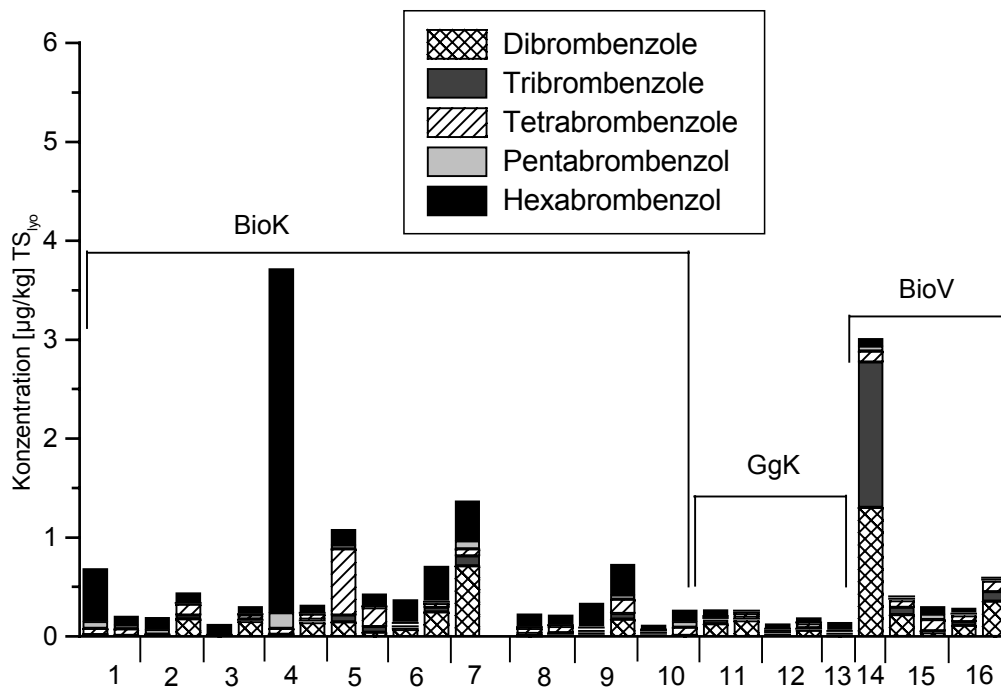


Abbildung 29: Brombenzole in Kompost

Konzentrationen in µg/kg TS_{lyo}. 1-10: Bioabfallkompost (BioK), 11-13: Grüngutkompost (GgK), 14-16: Vergärungsrückstand (BioV)

3.11 Sonstige Verbindungen

Bei den orientierenden Untersuchungen der Proben wurden in der Mehrzahl der Proben der synthetische Duftstoff AHTN (7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetralin) und das Phosphorflammschutzmittel Tris-(chlorpropyl)-phosphat (TCPP) detektiert. In den Biokompostproben wurde für AHTN eine Mediankonzentration von 6 µg/kg TS_{lyo} bestimmt, wobei lediglich in sechs Proben Konzentrationen von über 10 µg/kg TS_{lyo} auftraten. Ausgeprägte Konzentrationsspitzen von bis zu über 2000 µg/kg TS_{lyo} wurden bei TCPP in den Biokomposten beobachtet (Mediankonzentration 16 µg/kg TS_{lyo}). In den Komposten aus Grüngut konnte AHTN nicht nachgewiesen und TCPP bis zu maximal 14 µg/kg TS_{lyo}. Im Vergleich höhere Mediankonzentrationen lagen für beide Substanzen in den Vergärungsrückständen vor (siehe Tabelle 20). Die Befunde in den Grüngutkomposten weisen darauf hin, dass beide Substanzen nur in sehr geringem Umfang über die Atmosphäre in die Ausgangsmaterialien gelangen und diese auch während der Kompostierung keine Probenkontamination verursachen. Von Interesse ist aber der ähnliche Konzentrationsverlauf der beiden Substanzen in den untersuchten Biokomposten (siehe Abbildungen 30 und 31). Hier scheint ein gemeinsamer Eintrag zu erfolgen, der aber aufgrund der nicht untersuchten Ausgangsmaterialien nicht näher eingrenzt werden kann. Aus diesem Grund ist auch eine Kontamination der Proben während der Probennahme nicht auszuschließen (die Laborblindwerte der beiden Substanzen sind vernachlässigbar). Die ermittelten Einzelkonzentrationen sind im Anhang, Tabelle 37 und folgende beigefügt.

Tabelle 20: AHTN und TCPP in Kompost

Konzentrationsangaben in $\mu\text{g}/\text{kg TS}_{\text{lyo}}$. MW: Mittelwert, STABW: Standardabweichung, STABW %: prozentuale Standardabweichung, MED: Median, MIN: Minimalkonzentration, MAX: Maximalkonzentration

Probenart	Parameter	MW	STABW	STABW %	MED	MIN	MAX
Biokomposte (N = 19)	AHTN	23	33	140	6	0,5	119
	TCPP	326	602	185	16	4	2054
Grüngutkomposte (N = 5)	AHTN	n.n.	-	-	-	-	-
	TCPP	6	4	68	5	3	14
Vergärungsrückstände (N = 5)	AHTN	98	77	79	68	25	226
	TCPP	156	112	72	177	29	268

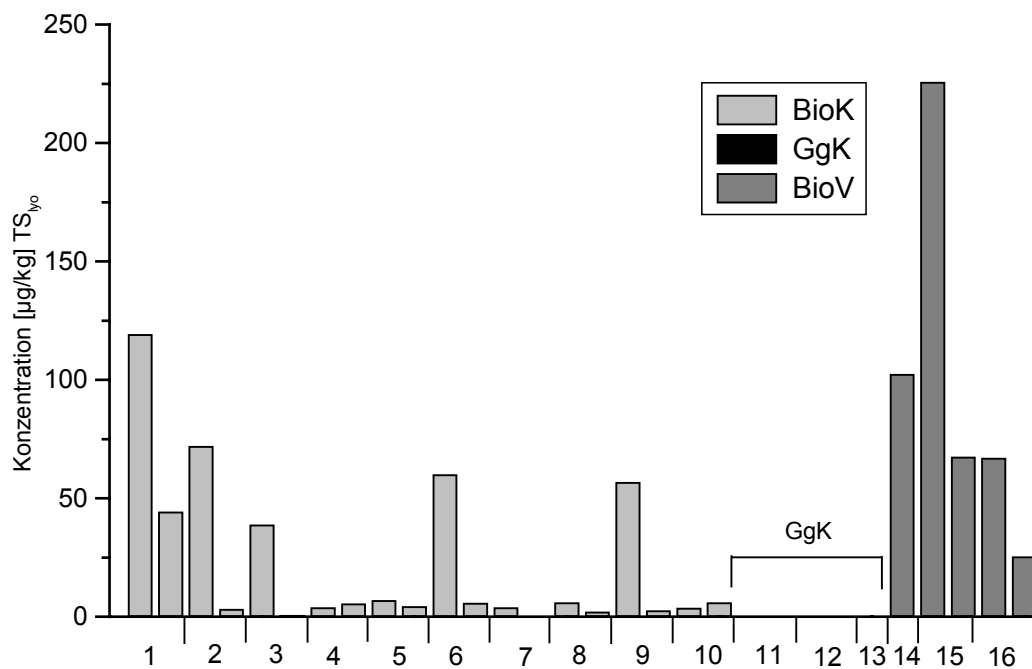


Abbildung 30: AHTN in Kompost

Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{kg TS}_{\text{lyo}}$. 1-10: Bioabfallkompost (BioK), 11-13: Grüngutkompost (GgK), 14-16: Vergärungsrückstand (BioV); AHTN im Grüngutkompost nicht nachweisbar.

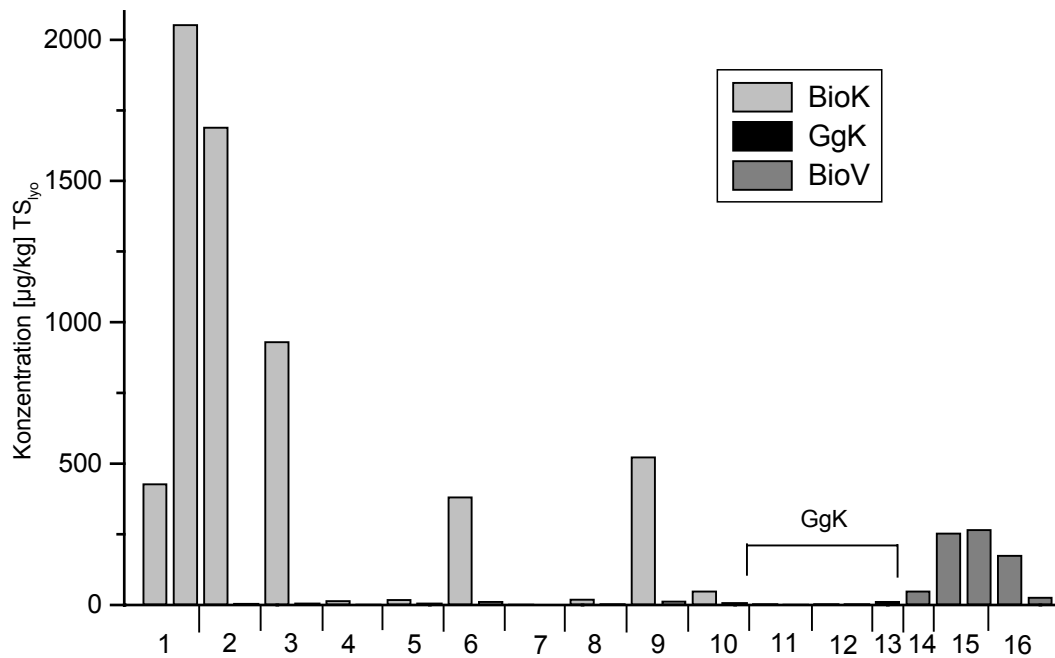


Abbildung 31: Tris-(chlorpropyl)-phosphat (TCPP) in Kompost

Konzentrationen in µg/kg TS_{lyo}. 1-10: Bioabfallkompost (BioK), 11-13: Grüngutkompost (GgK), 14-16: Vergärungsrückstand (BioV)

Pharmazeutische Wirkstoffe wie Diclofenac, Ibuprofen, Naproxen usw., die typische Mikroverunreinigungen kommunaler Klärschlämme darstellen, konnten in den untersuchten Proben nicht nachgewiesen werden (in zwei Biokompostproben wurde Ibuprofen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 5 µg/kg TS_{lyo} detektiert). Ein Eintrag dieser Substanzen wäre bei den untersuchten Proben nur durch eine unsachgemäße Entsorgung von Medikamenten möglich.

Als auffällige Substanzen wurden in den Kompostproben verschiedene substituierte PAK wie z.B. methylierte Komponenten, Hetero-PAK und potentielle PAK-Precursoren (partiell hydrierte PAK, Phenanthrendervate wie Reten, Abietinsäure usw.) identifiziert, die mit der konventionellen PAK-Analytik nicht erfasst werden. In den Abbildung 32 und Abbildung 33 sind exemplarisch Massenfragmentogramme einiger Vertreter dargestellt. Einige der Verbindungen können prinzipiell unter den Bedingungen der Kompostierung in PAK umgewandelt werden. Bei der überwiegenden Mehrheit der Substanzen, deren Konzentrationen teilweise die verschiedener „klassischer“ PAK überschreiten, ist eine toxikologische Bewertung unserer Kenntnis nach nur in geringem Umfang erfolgt. Mit einer quantitativen Bestimmung dieser Substanzen, die im Rahmen dieser Studie nicht durchgeführt werden konnte, wären erweiterte Aussagen zur Charakterisierung von Quellen und des Abbauverhaltens insbesondere bei der Substanzgruppe der PAK möglich.

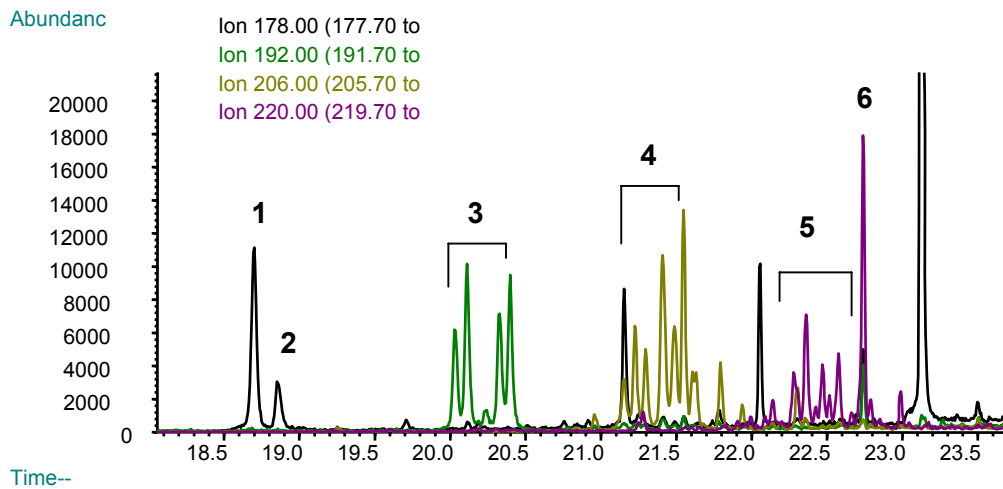


Abbildung 32: Phenanthren, Anthracen und methylierte Homologe in einer Biokompostprobe

1: Phenanthren, 2: Anthracen, 3: Monomethyl, 4: Dimethyl, 5: Trimethyl, 6: Überlagerung durch Reten
Überlagerte Massenfragmentogramme der Molekülionen m/z 178, 192, 206, 220.

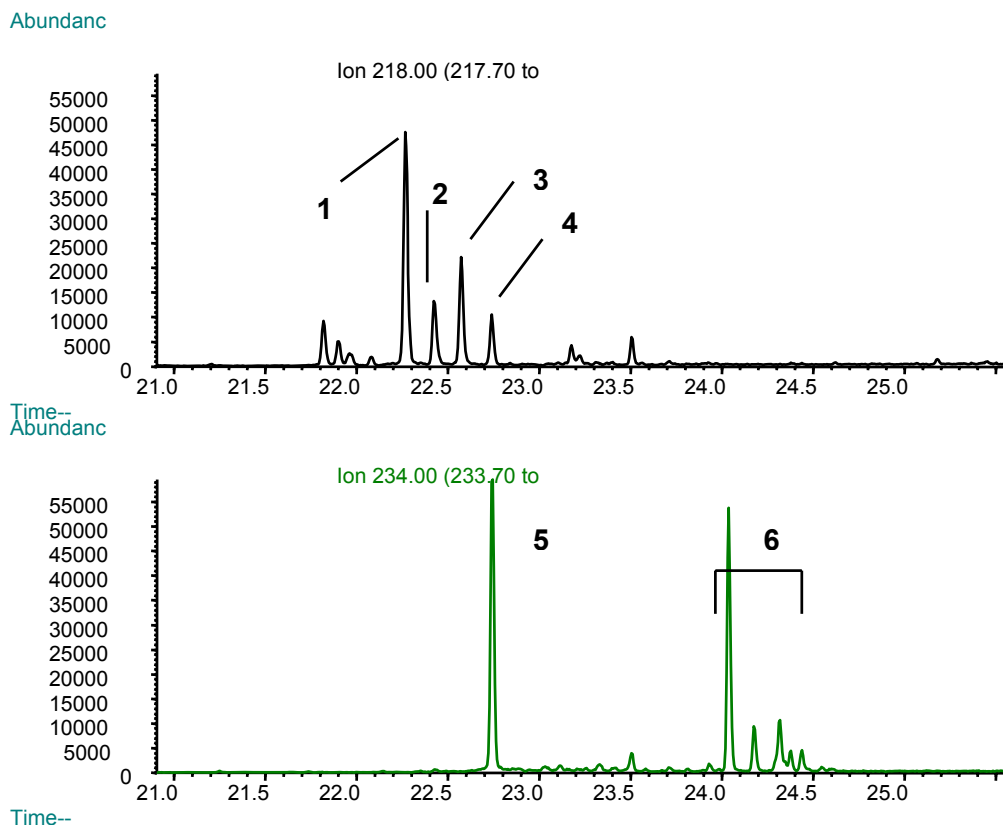


Abbildung 33: Benzonaphtofurane und Benzo[k]xanthen, Benzonaphtothiophene in einer Biokompostprobe

1 Naphtho[2,1-d]benzo[b]furan 2: Naphtho[1,2-d]benzo[b]furan 3: Naphtho[2,3-d]benzo[b]furan 4: Benzo[k]xanthen 5: Reten, 6: Naphtho-benzothiophene und Benzo[k]thioxanthen.
Massenfragmentogramme der Molekülionen m/z 218 und m/z 234.

4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Monitoringstudie wurden Biokomposte, Grüngutkomposte und Gärrückstände, die als Sekundärrohstoffdünger eingesetzt werden, auf das Vorkommen verschiedener organischer Mikroverunreinigungen untersucht. Eine Zielstellung der Projektierung war die Erfassung der aktuellen Belastungssituation in Komposten aus Baden-Württemberg. Eine weitere Zielvorgabe beinhaltete die Erweiterung der Datenlage, die für eine vergleichende Beurteilung des ökologischen und ökonomischen Nutzens der Kompostausbringung und der Klärschlammasbringung notwendig ist. Saisonale Effekte sollten durch Probennahme typischer Winter- und Sommerproben erfasst werden. Zur Berücksichtigung unterschiedlicher Ausgangsmaterialien und Behandlungsarten wurden im Rahmen der Projektierung Proben von 10 Bioabfallkompostierungsanlagen, fünf grüngutverwertenden Anlagen und fünf Bioabfallvergärungsanlagen untersucht. Das untersuchte Substanzspektrum umfasste polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), polychlorierte Biphenyle (PCB), polybromierte Diphenylether (PBDE), Halogenbenzole, 4-Nonylphenole und 4-*tert*-Octylphenol, die Flammenschutzmittel Tetrabrombisphenol A und Tris-(chlorpropyl)-phosphat (TCPP), den Phthalatweichmacher Di-(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP), das DDT-Abbauprodukt *p,p'*-DDE, den synthetischen Duftstoff 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetralin (AHTN) und das Desinfektionsmittel Triclosan.

Die Konzentrationen der untersuchten Analyten werden im Folgenden zur Übersicht in verschiedene Bereiche eingeteilt, wobei in die Ergebnisse die Werte von 19 Biokomposten, fünf Grüngutkomposten und fünf Vergärungsrückständen eingehen. Im Konzentrationsbereich zwischen 500 µg/kg TS_{lyo} und 5000 µg/kg TS_{lyo} lagen die ökotoxikologisch relevanten polycyclischen Kohlenwasserstoffe (PAK₁₆ nach US EPA), DEHP und die estrogenwirksamen 4-Nonylphenole vor (siehe Abbildung 34).

Polychlorierte Biphenyle (PCB₆) und polybromierte Diphenylether (PBDE₁₁) konnten in allen untersuchten Proben in einem Konzentrationsbereich von 5 µg/kg TS_{lyo} bis 50 µg/kg TS_{lyo} bestimmt werden. Bei den PCB ist allerdings zu beachten, dass die Gesamtkonzentration etwa in der Größenordnung von 150 µg/kg bis 200 µg/kg liegt (PCB_{gesamt} = PCB₆ × 5). Die Konzentrationen des DDT-Abbauprodukts DDE und der Halogenbenzole (Chlorbenzole Chlorierungsgrad 3 bis 6, Brombenzole Bromierungsgrad 2 bis 6) lagen überwiegend im Konzentrationsbereich von < 10 µg/kg TS_{lyo}. Die bei den obengenannten Analyten ermittelten Konzentrationen liegen in den aus der aktuellen Literatur bekannten Größenordnungen.

Das Desinfektionsmittel Triclosan, das aufgrund seiner weitverbreiteten Anwendung als Marker für eine anthropogene Belastung in Oberflächengewässern einsetzbar wäre, konnte in vier Biokompostproben und einem Vergärungsrückstand in Konzentrationen von maximal 12 µg/kg TS_{lyo} nachgewiesen werden, das phenolische Flammenschutzmittel Tetrabrombisphenol A in der Mehrzahl der untersuchten Biokomposte mit einer mittleren Konzentration von 1,3 µg/kg TS_{lyo}. Der synthetische Duftstoff AHTN und das Phosphorflammenschutzmittel TCPP konnten in den Biokomposten und den Vergärungsrückständen detektiert werden. Mit Ausnahme der beiden letztgenannten Substanzen waren keine Zusammenhänge zwischen den Konzentrationen einzelner Substanzen/Substanzgruppen aufstellbar. Abhängigkeiten der Konzentrationen von der Kapazität der untersuchten Anlagen konnten ebenfalls nicht

festgestellt werden. Im Vergleich zu kommunalen Klärschlämmen waren die Konzentrationen der meisten Zielanalyten in den Komposten und Vergärungsrückständen erheblich niedriger. Lediglich in den Vergärungsrückständen wurden bei den 4-Nonylphenolen die in Klärschlamm vorliegenden Größenordnungen erreicht. Grenzwerte für Kompost, die nur für wenige Substanzen in einigen EU-Ländern existieren, werden in den meisten Fällen erheblich unterschritten. Lediglich die PAK₁₆ überschreiten in einigen Fällen den strengen dänischen Richtwert für Bioabfallkomposte von 3000 µg/kg TS¹⁶.

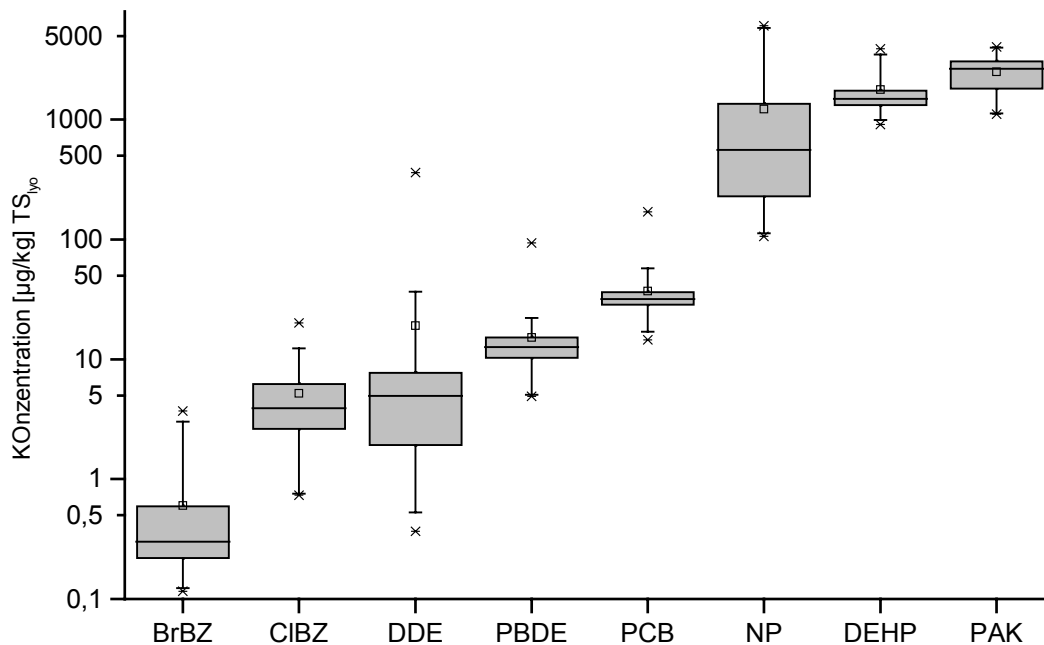


Abbildung 34: Konzentrationen ausgewählter Mikroverunreinigungen in Kompost

N = 29 (19 Biokompostproben, 5 Grüngutkomposte und 5 Vergärungsrückstände);
 BrBZ: Brombenzole (Σ Br₂-Br₆), CIBZ: Chlorbenzole (Σ Cl₃-Cl₆), DDE: Dichlordiphenyldichlorethylen,
 PBDE: Polybromierte Diphenylether (Σ Br₂-Br₇ = PBDE₁₁), PCB: Polychlorierte Biphenyle (Σ Indikator-
 PCB = PCB₆), NP: 4-Nonylphenole, DEHP: Di-(2-ethylhexyl)-phthalat, PAK: Polycyclische aromatische
 Kohlenwasserstoffe (PAK₁₆)

Unterschiede zwischen den Kompostarten:

Wie schon oben angeführt, liegen für eine statistisch abgesicherte Bewertung zu wenig Werte vor; dies gilt vor allem für die Grüngutkomposte und Vergärungsrückstände. Bei nahezu allen untersuchten Analyten konnte als Trend festgestellt werden, dass die Grüngutkomposte weniger belastet waren. Lediglich beim Weichmacher DEHP lagen die bei den Grüngutkomposten ermittelten Konzentrationen im gleichen Bereich wie bei den untersuchten Biokomposten.

Eine vergleichbare Belastung der Biokomposte und der Vergärungsrückstände konnte bei den PCB, den PBDE und den Halogenbenzolen beobachtet werden. Erhöhte Konzentrationen in den Vergärungsrückständen wurden bei den PAK, 4-*tert*-Octylphenol, den 4-*n*-Nonylphenolen, bei den Chlorbenzolen, beim Weichmacher DEHP, dem DDT-Abbauprodukt DDE, dem synthetischen Duftstoff AHTN und dem Phosphorflammschutzmittel Tris-(chlorpropyl)-phosphat (TCPP) festgestellt. Auffallend war, dass die Flammschutzmittel Tetrabrombisphenol A, 2,4,6-Tribromphenyl-allylether und -(2,3-dibrompropyl)-ether in den Vergärungsrückständen nur in sehr geringen Konzentrationen oder nicht nachgewiesen werden konnten. Zu vermuten ist, dass die spezifischen Bedingungen während der Fermentierung zu einem geänderten Abbau- und Volatilisierungsverhalten

führen. Detailliertere Aussagen zum Einfluss der Kompostierungs- bzw. Fermentierungsmethode sind nicht möglich, da im Rahmen der vorliegenden Projektierung keine Analyse der Ausgangsmaterialien durchgeführt wurde. Dies gilt auch im Wesentlichen für die Charakterisierung der Eintragsarten bei den untersuchten Komposten: ohne Kenntnis der Belastung der Ausgangsmaterialien können nur Vermutungen angestellt werden.

Saisonale Effekte:

Eine der Zielstellungen der Projektierung war die Erfassung von saisonalen Effekten. Jahreszeitenabhängige Belastungen können prinzipiell durch unterschiedlichen Eintrag oder durch unterschiedliches Verhalten der Substanzen im Behandlungsprozess verursacht werden. Bei den untersuchten Anlagen wurden Sommerproben (Probennahme Herbst) und Winterproben (Probennahme Frühjahr) entnommen. Lediglich bei den Biokompost standen annähernd ausreichend Einzelproben für die Erfassung saisonaler Effekte zur Verfügung.

Bei den PCB, PBDE und den Halogenbenzolen konnten keine saisonalen Effekte festgestellt werden. Bei den PAK und auch beim Weichmacher DEHP lag ein Trend zur höheren Belastung der Winterproben vor. Stark ausgeprägte saisonale Konzentrationsunterschiede konnten bei 4-*tert*-Octylphenol, den 4-Nonylphenolen, dem DDT-Abbauprodukt DDE und dem Flammschutzmittel 2,4,6-Tribromphenyl-allylether ermittelt werden: hier waren die Konzentrationen in den Sommerproben gegenüber den Winterproben erhöht.

Zur Deutung der Befunde können verschiedene Erklärungsversuche herangezogen werden. Die in den Winterproben erhöhten Konzentrationen der PAK können mit höheren Emissionen während der kalten Jahreszeiten zusammenhängen, wobei die in diesem Projekt gefundene saisonale Abhängigkeit interessanterweise im Widerspruch zu Literaturbefunden steht. Die signifikant in den Sommerproben erhöhten Konzentrationen der Alkylphenole und von DDE lassen auf einen spezifischen Eintrag während der Sommermonate (z.B. über Schädlingsbekämpfungsmittel, behandelte Lebensmittel usw., aber auch Eintrag während des Kompostierungs- bzw. Fermentierungsprozesses) rückschließen. Die beobachteten saisonalen Schwankungen könnten aber ebenso durch ein verändertes Abbau- bzw. Volatilisationsverhalten der Substanzen oder durch unterschiedliche Einflüsse während der Behandlung der Ausgangsmaterialien und Endprodukte verursacht werden. Als hypothetisches Beispiel sei hier der Einsatz von dieselbetriebenen Fahrzeugen genannt. In den Wintermonaten könnte hier temperaturbedingt bei der Kompostbehandlung eine stärkere Sorption der Abgasinhaltsstoffe auftreten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die untersuchten Komposte im Wesentlichen geringer mit den untersuchten Substanzen bzw. Substanzgruppen belastet sind als kommunale Klärschlämme.

Es ist davon auszugehen, dass bei einigen der untersuchten Verbindungen wie z.B. den PAK ein großer Teil der Belastungen des Komposts und seiner Ausgangsmaterialien über die Atmosphäre erfolgt. Dies lässt sich aufgrund der im Vergleich zu den untersuchten Bioabfallkomposten und Vergärungsrückständen niedrigeren Belastung der fünf untersuchten Grüngutkomposte vermuten. Eine zusätzliche Belastung erfolgt bei den erstgenannten Probenarten aus dem Eintrag kontaminierter Ausgangsmaterialien. Im Fall der PCB und der PBDE lassen sich die Befunde annähernd als eine diffuse, „zirkulierende“ Hintergrundbelastung beschreiben. Die saisonalen Effekte, die z.B. beim DDT-Abbauprodukt DDE und den 4-Nonylphenolen auftreten, lassen zum einen auf einen jahreszeitenabhängigen Eintrag – z.B. durch importierte Früchte – rückschließen. Zum anderen kann ein

atmosphärisch erfolgender Eintrag auch bei diesen Substanzen nicht ausgeschlossen werden.

Eine Bewertung von ermittelten Belastungen erfolgt oftmals aus dem Vergleich mit den in „unbelasteten“ Böden ermittelten Werten, die als Hintergrundbelastung definiert werden. Bei schon vorgenommenen Bewertungen zu einigen Substanzen bzw. Substanzgruppen fällt auf, dass verschiedene Studien die Relevanz von vorliegenden Belastungen unterschiedlich beurteilen. Dies mag darauf zurückzuführen sein, dass andere Datensätze als Bewertungsgrundlage verwendet wurden. Hier scheint eine vergleichende Bewertung der Datengrundlagen notwendig zu sein. Bei zukünftigen Untersuchungen sollten auch Vergleichsmessungen an Böden durchgeführt werden. Gezielte Quellenuntersuchungen könnten dazu beitragen, den Eintrag organischer Mikroverunreinigungen in Kompost auf bestimmte, belastete Ausgangsmaterialien zurückführen zu können. Hierdurch kann durch gezielte Maßnahmen an der Quelle der Eintrag von Schadstoffen vermieden werden. Detaillierte Untersuchungen der unterschiedlichen Kompostierungs- und Fermentierungsprozesse einschließlich der Ausgangsmaterialien könnten eine Bewertung der Methoden erlauben. Mit Untersuchungen, die über einen längeren Zeitraum an ausgewählten Anlagen durchgeführt werden, könnten saisonale Effekte und Schwankungsbreiten besser erfasst werden.

5 Anhang

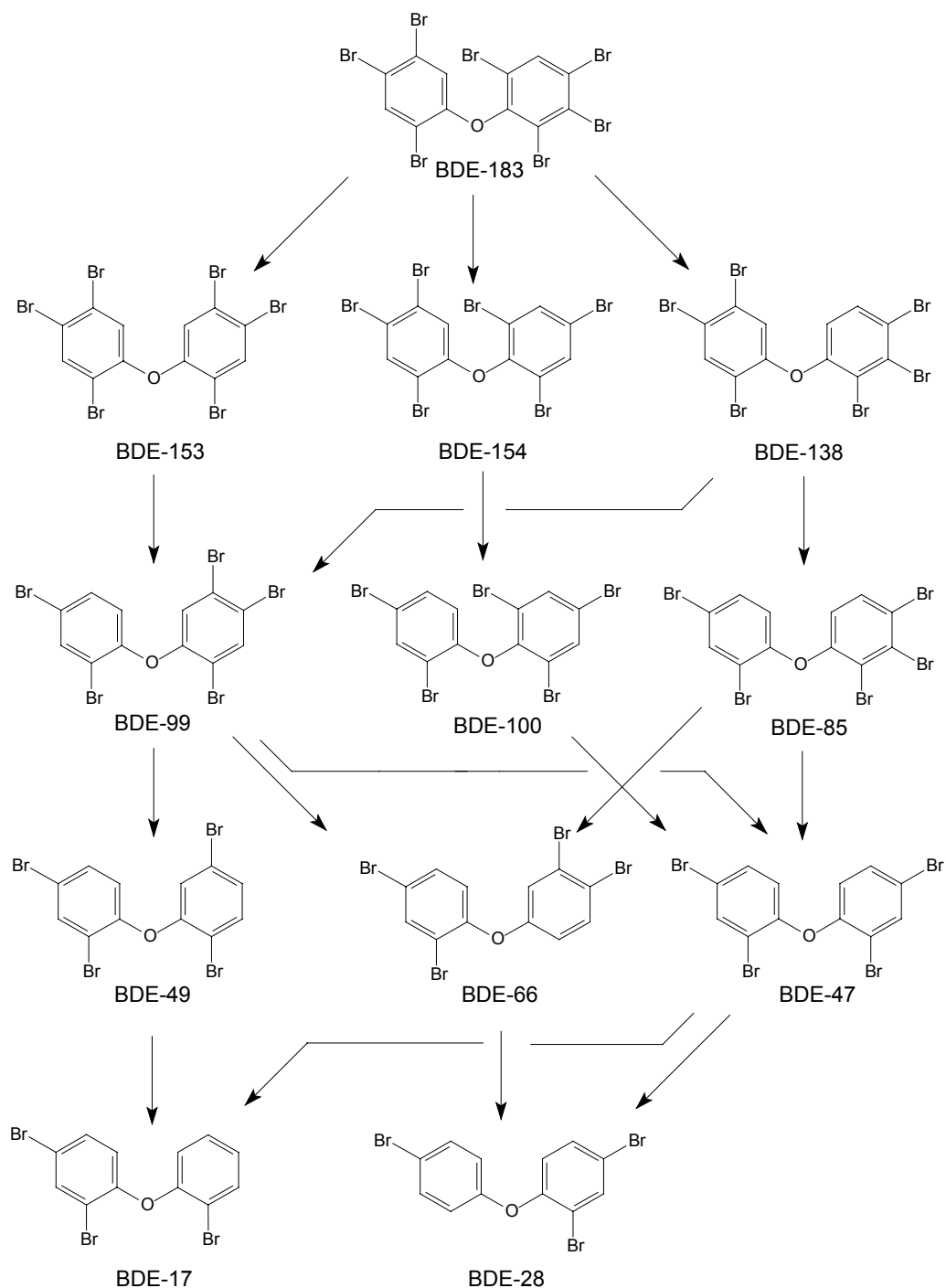


Abbildung 35: Mögliche Abbauewege der PBDE-Kongeneren

Annahme eines hydro-debromierenden Abbaus ohne Isomerisierungsreaktionen (Beschreibung siehe 3.3.3).

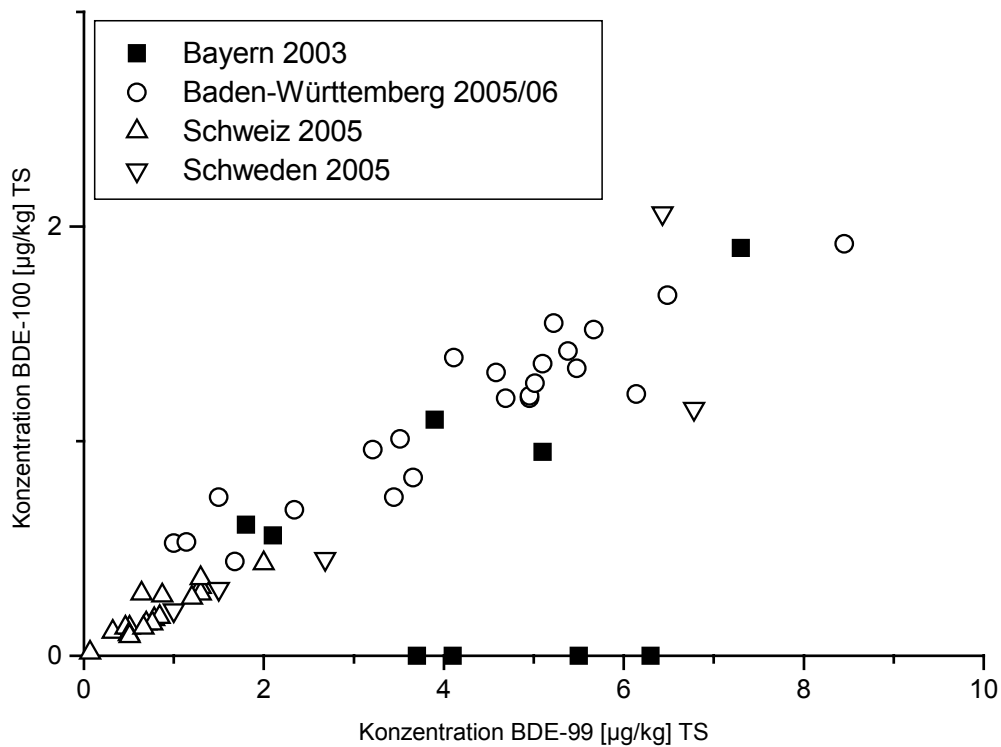
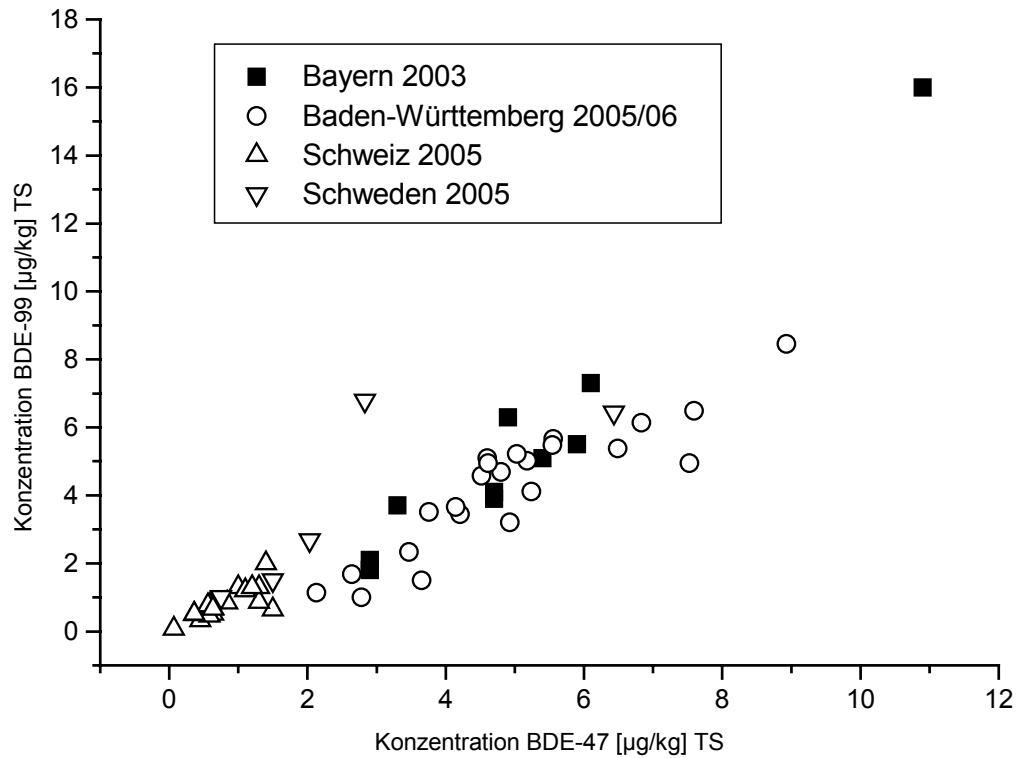


Abbildung 36: Vergleich der PBDE-Kongenerenverteilungen aus verschiedenen Untersuchungen von Kompost

Oben: Abhängigkeiten der Kongenere BDE-99 und BDE-47 in verschiedenen Studien; unten: Abhängigkeiten von BDE-100 und BDE-99 (siehe 3.3.2). Bei der bayerischen Untersuchung sind bei Einzelproben nur die Konzentrationen von BDE-99 angegeben.

Tabelle 21: PCB₆ in Biokomposten

N = 19, Konzentration in µg/kg TS_{lyo}, PCB₆: Summe der Einzelkonzentrationen PCB-28, -52, -101, -138, -153, -180.

Probenbezeichnung	PN	PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-138	PCB-153	PCB-180	PCB-194	PCB ₆
TD	08.11.2005	0,5	2,4	9,8	9,4	13,9	8,6	1,0	44,6
TD	14.03.2006	1,0	2,2	7,3	8,2	11,2	6,9	0,8	36,8
KH	08.11.2005	1,2	1,5	6,6	8,6	12,3	9,3	0,9	39,5
KH	09.05.2006	1,5	2,2	6,0	6,0	7,8	5,7	0,8	29,2
HH	09.11.2005	0,3	1,7	5,4	6,1	8,8	5,7	0,7	28,0
HH	09.05.2006	0,3	1,4	5,0	7,4	10,0	7,1	0,7	31,2
BB	09.11.2005	1,2	2,3	7,5	8,8	9,6	5,2	0,7	34,6
BB	04.05.2006	1,4	2,6	7,7	11,0	12,9	8,6	1,0	44,2
NB	09.11.2005	2,4	3,0	6	6,5	11,5	7,4	1,1	36,8
NB	09.05.2006	2,7	2,8	5,5	8,5	10,3	6,8	0,8	36,6
HS	10.11.2005	1,5	2,1	5,8	6,6	10,5	6,9	1,1	33,4
HS	03.05.2006	1,7	1,9	5,6	3,8	9,0	6,2	0,8	28,2
SI	15.11.2005	1,5	2,1	5,2	4,1	8,7	5,4	0,4	27,0
PF	15.11.2005	1,0	1,7	5,0	4,4	9,4	6,8	1,0	28,3
PF	09.05.2006	1,3	3,4	6,4	6,0	9,4	5,6	0,6	32,1
BR	14.11.2005	0,8	1,4	5,4	5,3	10,9	9,0	1,2	32,8
BR	02.05.2006	0,4	1,3	3,3	3,8	6,9	4,0	0,4	19,7
HW	14.11.2005	1,1	1,9	8,0	14,3	19,5	12,5	1,3	57,3
HW	27.03.2006	1,0	1,7	7,7	11,6	17,3	11,6	1,3	50,9
Mittelwert		1,2	2,1	6,27	7,4	11,1	7,3	0,9	35,3
STABW		0,6	0,6	1,5	2,8	3,1	2,2	0,3	9,0
STABW %		53,1	27,5	23,3	38,9	28,3	29,6	30,2	25,5
Median		1,2	2,1	6,0	6,6	10,3	6,9	0,8	33,4

Tabelle 22: PCB₆ in GrüngutkompostenN = 5, Konzentration in µg/kg TS_{lyo}, PCB₆: Summe der Einzelkonzentrationen PCB-28, -52, -101, -138, -153, -180.

Probenbezeichnung	PN	PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-138	PCB-153	PCB-180	PCB-194	PCB ₆
GgK-W	15.11.2005	2,2	3,1	5,5	7,1	7,8	4,3	0,4	29,9
GgK-W	04.05.2006	1,1	1,9	4,0	4,5	5,4	3,9	0,4	20,8
GgK-U	15.11.2005	0,4	0,7	3,0	4,7	4,9	3,4	0,6	17,0
GgK-U	04.05.2006	0,3	0,7	2,2	3,6	4,6	3,0	0,3	14,5
GgK-K	14.11.2005	1,0	1,6	5,2	7,5	8,5	5,4	0,4	29,3
Mittelwert		1,0	1,6	4,0	5,5	6,2	4,0	0,4	22,3
STABW		0,8	1,0	1,4	1,7	1,8	0,9	0,1	7,0
STABW %		75,8	62,2	35,4	31,5	28,6	23,1	26,1	31,5
Median		1,0	1,6	4,0	4,7	5,4	3,9	0,4	20,8

Tabelle 23: PCB₆ in VergärungsrückständenN = 5, Konzentration in µg/kg TS_{lyo}, PCB₆: Summe der Einzelkonzentrationen PCB-28, -52, -101, -138, -153, -180.

Probenbezeichnung	PN	PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-138	PCB-153	PCB-180	PCB-194	PCB ₆
BIOV-KDO	09.11.2005	1,4	2,0	4,4	9,3	10,2	5,6	0,9	32,9
BIOV-FR	15.11.2005	4,1	2,7	4,9	6,3	8,5	5,5	0,9	31,9
BIOV-FR	04.05.2006	1,0	2,4	5,1	5,4	7,9	8,1	0,6	29,9
BIOV-LE	16.11.2005	1,3	1,4	3,8	7,5	10,1	6,7	0,9	30,8
BIOV-LE	03.05.2006	1,7	5,1	33,7	40,8	48,0	41,1	4,9	170,3
Mittelwert		1,9	2,7	10,4	13,9	16,9	13,4	1,6	59,2
STABW		1,3	1,4	13,0	15,1	17,4	15,5	1,8	62,1
STABW %		66,1	52,1	125,7	109,2	102,7	115,8	111,4	105,0
Median		1,4	2,4	4,9	7,5	10,1	6,7	0,9	31,9

Tabelle 24: PCB₆ in Stichproben von Biokompost und häuslichem Kompost

Konzentration in µg/kg TS_{lyo}, PCB₆: Summe der Einzelkonzentrationen PCB-28, -52, -101, -138, -153, -180.

Proben Z16-Z22: Proben von 2 baden-württembergischen Kompostierungsanlagen; GgK: Grüngutkompost, BioK: Biokompost

Probenbezeichnung	PN	PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-138	PCB-153	PCB-180	PCB-194	PCB ₆
Biokompost Z16	2003	1,1	1,4	6,4	7,3	11,2	5,5	0,5	32,8
Biokompost Z17	2003	1,9	1,8	5,1	6,1	9,1	5,3	0,7	29,2
Biokompost Z18	2003	2,3	3,1	4,1	3,3	5,4	2,5	0,3	20,8
Biokompost Z19	2003	2,6	1,9	2,6	2,4	4,3	2,0	0,4	15,8
Biokompost Z20	2003	1,6	4,0	14,7	22,3	35,7	30,4	4,1	108,7
Biokompost Z21	2003	1,7	2,4	5,5	6,0	8,1	4,0	0,4	27,7
Biokompost Z22	2003	2,3	3,9	4,3	4,7	7,9	4,0	0,7	27,0
Mittelwert		1,9	2,6	6,1	7,4	11,7	7,7	1,0	37,4
STABW		0,5	1,0	4,0	6,8	10,8	10,1	1,4	31,9
STABW %		26	39	65	91	93	132	135	85
Median		1,9	2,4	5,1	6,0	8,1	4,0	0,5	27,7
Hauskompost (GgK+BioK) Z97	2006	1,9	1,4	3,7	4,7	8,0	4,6	0,5	24,2
Hauskompost (GgK+BioK) Z112	2006	1,1	1,5	6,5	6,2	7,9	3,3	0,2	26,4
Hauskompost (GgK) Z113	2006	0,7	0,5	2	3,8	4,4	2,0	0,2	13,4
Hauskompost (GgK+BioK) Z116	2006	0,6	0,5	1,9	1,8	2,1	0,8	0,1	7,7

Tabelle 25: PBDE in Biokomposten

N = 19, Konzentration in µg/kg TS_{lyo.}

Probenbezeichnung	PN	Br3DE		Br4DE			Br5DE		Br6DE		Br7DE	Br8DE	PBDE ₁₁	
		BDE-17	BDE-28	BDE-47	BDE-49	BDE-66	BDE-85	BDE-99	BDE-100	BDE-153	BDE-154	BDE-183		
TD	08.11.2005	0,05	0,43	4,93	0,32	0,04	0,08	3,21	0,96	0,34	0,31	0,29	n.n.	10,95
TD	14.03.2006	0,04	0,16	3,76	0,2	0,05	0,12	3,51	1,01	0,44	0,38	0,22	n.n.	9,87
KH	08.11.2005	0,05	0,34	6,83	0,14	0,06	0,08	6,14	1,22	0,64	0,39	0,31	n.n.	16,03
KH	09.05.2006	0,02	0,14	4,60	0,12	0,08	0,15	5,10	1,36	0,55	0,65	0,22	< BG	12,99
HH	09.11.2005	n.n.	0,36	6,49	0,80	0,28	0,25	5,38	1,42	0,58	0,14	0,19	< BG	15,87
HH	09.05.2006	0,26	0,33	4,21	1,17	0,19	0,11	3,45	0,74	0,79	0,37	0,14	n.n.	11,75
BB	09.11.2005	0,04	0,20	3,47	0,36	0,05	0,06	2,34	0,68	0,27	0,2	0,24	n.n.	7,91
BB	04.05.2006	0,04	0,13	4,52	0,49	0,07	0,16	4,58	1,32	0,56	0,62	0,19	< BG	12,69
NB	09.11.2005	0,05	0,42	8,93	0,40	0,04	0,07	8,45	1,92	0,83	0,63	0,37	n.n.	22,10
NB	09.05.2005	0,07	0,07	4,21	0,20	0,05	0,14	4,64	1,04	0,47	0,38	0,18	< BG	11,45
HS	10.11.2005	0,08	0,31	5,24	0,85	0,08	0,26	4,11	1,39	0,46	0,49	0,28	n.n.	13,54
HS	03.05.2006	0,04	0,34	5,55	0,22	0,08	0,21	5,67	1,52	0,64	0,76	0,36	< BG	15,38
SI	15.11.2005	0,09	0,62	7,53	0,13	0,10	0,08	4,95	1,20	0,63	0,43	0,68	n.n.	16,43
PF	15.11.2005	0,04	0,19	4,80	0,12	0,06	0,12	4,69	1,20	0,54	0,55	0,2	n.n.	12,50
PF	09.05.2006	0,02	0,12	4,61	0,11	0,05	0,14	4,95	1,21	0,57	0,55	0,18	< BG	12,51
BR	14.11.2005	0,04	0,22	7,59	0,13	0,08	0,19	6,49	1,68	0,55	0,24	0,16	n.n.	17,37
BR	02.05.2006	0,04	0,41	4,15	0,09	0,05	0,13	3,66	0,83	0,37	0,31	0,15	n.n.	10,18
HW	14.11.2005	0,04	0,17	5,18	0,15	0,06	0,19	5,01	1,27	0,63	0,51	0,71	< BG	13,91
HW	27.03.2006	0,03	0,19	5,55	0,10	0,07	0,20	5,48	1,34	0,62	0,45	0,48	< BG	14,50
Mittelwert		0,05	0,27	5,38	0,32	0,08	0,14	4,83	1,23	0,55	0,44	0,29	-	13,59
STABW		0,05	0,14	1,46	0,30	0,06	0,06	1,37	0,31	0,14	0,16	0,17	-	3,23
STABW %		99,5	54,5	27,2	94,8	73,0	42,3	28,3	25,2	25,4	37,3	57,1	-	23,8
Median		0,04	0,22	4,93	0,20	0,06	0,14	4,95	1,22	0,56	0,43	0,22	-	12,99

Tabelle 26: PBDE in Grüngutkompost

N = 5, Konzentration in µg/kg TS_{IVo.}

Probenbezeichnung	PN	Br3DE		Br4DE			Br5DE			Br6DE		Br7DE	Br8DE	PBDE ₁₁
		BDE-17	BDE-28	BDE-47	BDE-49	BDE-66	BDE-85	BDE-99	BDE-100	BDE-153	BDE-154	BDE-183		
WW	15.11.2005	0,06	0,08	2,78	0,16	0,08	0,03	1,00	0,53	0,13	0,16	0,06	n.n.	5,06
WW	04.05.2006	0,06	0,04	2,13	0,58	0,03	0,02	1,14	0,53	0,16	0,18	0,05	n.n.	4,92
UE	15.11.2005	0,03	0,06	5,03	0,61	0,06	0,16	5,22	1,55	0,55	0,59	0,05	n.n.	13,91
UE	04.05.2006	0,02	0,10	2,64	0,17	0,04	0,02	1,68	0,44	0,14	0,10	0,04	< BG	5,39
KR	14.11.2005	0,06	0,10	3,65	0,99	0,02	0,03	1,5	0,74	0,21	0,24	0,16	n.n.	7,70
Mittelwert		0,05	0,08	3,25	0,50	0,05	0,05	2,11	0,76	0,24	0,25	0,07	-	7,40
STABW		0,05	0,03	1,14	0,35	0,02	0,06	1,76	0,46	0,18	0,19	0,05	-	3,81
STABW %		42,4	34,3	35,0	69,0	50,2	119,4	83,5	60,4	74,7	76,6	67,8	-	51,5
Median		0,06	0,08	2,78	0,58	0,04	0,03	1,5	0,53	0,16	0,18	0,05	-	5,39

Tabelle 27: PBDE in Vergärungsrückständen

N = 5, Konzentration in µg/kg TS_{IVo.}

Probenbezeichnung	PN	Br3DE		Br4DE			Br5DE			Br6DE		Br7DE	Br8DE	PBDE ₁₁
		BDE-17	BDE-28	BDE-47	BDE-49	BDE-66	BDE-85	BDE-99	BDE-100	BDE-153	BDE-154	BDE-183		
KDO	09.11.2005	0,02	0,07	4,52	0,09	0,04	0,13	5,59	1,22	0,79	0,58	0,66	< BG	13,71
FR	15.11.2005	0,05	0,21	29,3	0,53	0,04	0,65	41,2	11,04	4,68	5,38	0,45	n.n.	93,5
FR	04.05.2006	0,07	0,15	6,74	0,19	n.n.	n.n.	6,52	1,85	0,84	0,96	n.n.	n.n.	17,32
LE	16.11.2005	0,03	0,13	4,78	0,15	0,03	0,07	4,6	1,13	0,62	0,48	0,17	n.n.	12,19
LE	03.05.2006	0,02	0,08	3,52	0,12	0,04	0,07	4,02	0,95	0,4	0,41	0,16	n.n.	9,79
Mittelwert		0,04	0,13	9,77	0,22	0,03	0,18	12,39	3,24	1,47	1,56	0,29	-	29,31
STABW		0,02	0,06	10,99	0,18	0,05	0,26	16,14	4,37	1,80	2,14	0,26	-	36,01
STABW %		57,1	44,3	112,4	83,1	57,7	143,8	130,3	135,1	123,1	137,3	91,5	-	122,9
Median		0,03	0,13	4,78	0,15	0,04	0,07	5,59	1,22	0,79	0,58	0,17	-	13,71

Tabelle 28: PAK in Biokomposten

N = 19, Konzentration in µg/kg TS₁₀₀. N: Naphthalin, AC: Acenaphthen, ACY: Acenaphthylen, F: Fluoren, PHE: Phenanthren, ANT: Anthracen, FLU: Fluoranthren, PY: Pyren, BA: Benz[a]anthracen, CHR: Chrysen, BBF: Benzo[b]fluoranthren, BKF: Benzo[k]fluoranthren, BAP: Benzo[a]pyren, BEP: Benzo[e]pyren, GHI: Benzo[ghi]perylen, IP: Indeno[1,2,3-cd]pyren; DBA: Dibenzo[ah]anthracen

Probenbezeichnung	PN	N	AC	ACY	F	PHE	ANT	FLU	PY	BA	CHR	BBF	BKF	BAP	BEP	GHI	IP	DBA	PAK ₆	PAK ₁₆
TD	08.11.2005	38	83	21	111	422	49	595	413	195	379	232	359	133	394	142	203	46	1664	3230
TD	14.03.2006	15	22	13	35	100	135	476	315	158	273	229	244	88	132	113	162	49	1312	2342
KH	08.11.2005	10	28	11	12	69	6	442	304	94	183	164	142	76	109	72	74	12	970	1638
KH	09.05.2006	53	43	25	21	185	31	939	643	185	412	299	208	51	275	102	139	33	1738	3248
HH	09.11.2005	15	21	16	17	99	8	261	200	75	139	151	100	75	102	60	82	10	729	1329
HH	09.05.2006	26	46	48	41	233	24	757	510	142	261	187	148	64	169	72	94	29	1322	2682
BB	09.11.2005	12	6	5	5	54	9	324	219	103	197	206	159	113	147	100	107	16	1009	1635
BB	04.05.2006	13	18	16	9	88	33	481	338	201	363	358	217	143	347	137	193	51	1526	2659
NB	09.11.2005	26	15	10	10	116	9	411	331	99	169	141	109	41	75	46	75	5	823	1613
NB	09.05.2005	38	26	14	23	273	31	731	561	169	365	326	201	50	295	109	157	36	1574	3110
HS	10.11.2005	25	17	8	3	153	28	483	347	236	361	290	232	156	221	115	175	40	1451	2669
HS	03.05.2006	41	33	12	15	194	26	726	505	182	343	344	221	60	372	136	187	44	1674	3069
SI	15.11.2005	206	71	22	98	438	31	514	394	135	208	243	132	93	143	70	90	6	1142	2751
PF	15.11.2005	12	16	4	7	150	61	419	290	99	214	149	152	42	105	76	91	21	929	1803
PF	09.05.2006	28	25	8	19	137	8	390	282	96	245	217	157	37	163	80	104	28	985	1861
BR	14.11.2005	52	29	18	125	410	40	857	531	143	252	259	147	75	106	84	102	28	1524	3152
BR	02.05.2006	41	54	30	26	316	17	479	391	135	222	190	161	100	149	79	116	26	1125	2383
HW	14.11.2005	17	13	6	14	66	49	164	136	82	138	171	119	26	59	55	52	24	587	1132
HW	27.03.2006	34	62	15	36	334	15	657	463	175	297	276	185	102	210	104	152	34	1476	2941
Mittelwert		38	33	16	33	202	32	532	378	142	264	233	179	80	188	92	124	28	1240	2407
STABW		44	21	10	37	128	29	202	133	46	85	68	61	37	102	28	46	14	348	718
STABW %		115	64	66	111	63	92	38	35	33	32	29	34	46	54	31	38	50	28	30
Median		26	26	14	19	153	28	481	347	142	252	229	159	75	129	84	107	28	1312	2659

Tabelle 29: PAK in Grüngutkomposten

N = 5, Konzentration in µg/kg TS_{lyo.}, N: Naphthalin, AC: Acenaphthen, ACY: Acenaphthylen, F: Fluoren, PHE: Phenanthren, ANT: Anthracen, FLU: Fluoranthen, PY: Pyren, BA: Benz[a]anthracen, CHR: Chrysen, BBF: Benzo[b]fluoranthen, BKF: Benzo[k]fluoranthen, BAP: Benzo[a]pyren, BEP: Benzo[e]pyren, GHI: Benzo[ghi]perylen, IP: Indeno[1,2,3-cd]pyren; DBA: Dibenzo[ah]anthracen

Probenbezeichnung	PN	N	AC	ACY	F	PHE	ANT	FLU	PY	BA	CHR	BBF	BKF	BAP	BEP	GHI	IP	DBA	PAK ₆	PAK ₁₆
GgK-WW	15.11.2005	12	44	38	35	354	70	777	511	284	406	396	296	235	332	219	322	47	2245	4046
GgK-WW	04.05.2006	5	16	5	24	73	5	207	110	71	151	131	89	63	158	55	80	26	625	1111
GgK-UE	15.11.2005	3	22	17	10	45	16	283	187	243	353	343	286	167	297	161	210	57	1450	2403
GgK-UE	04.05.2006	6	15	12	40	151	13	252	167	76	128	128	79	65	131	47	73	17	644	1269
GgK-KR	14.11.2005	5	6	5	12	71	23	345	225	148	273	254	179	139	316	124	175	42	1216	2026
Mittelwert		6	21	15	24	139	25	373	240	164	262	250	186	134	247	121	172	38	1236	2171
STABW		3	14	14	13	127	26	231	157	97	122	121	104	73	95	73	103	16	669	1176
STABW %		55	69	88	55	91	101	62	65	59	47	49	56	54	38	60	60	43	54	54
Median		5	16	12	24	73	16	283	187	148	273	254	179	139	297	124	175	42	1216	2026

Tabelle 30: PAK in Vergärungsrückständen

N = 5, Konzentration in µg/kg TS_{lyo.}, N: Naphthalin, AC: Acenaphthen, ACY: Acenaphthylen, F: Fluoren, PHE: Phenanthren, ANT: Anthracen, FLU: Fluoranthen, PY: Pyren, BA: Benz[a]anthracen, CHR: Chrysen, BBF: Benzo[b]fluoranthen, BKF: Benzo[k]fluoranthen, BAP: Benzo[a]pyren, BEP: Benzo[e]pyren, GHI: Benzo[ghi]perylen, IP: Indeno[1,2,3-cd]pyren; DBA: Dibenzo[ah]anthracen

Probenbezeichnung	PN	N	AC	ACY	F	PHE	ANT	FLU	PY	BA	CHR	BBF	BKF	BAP	BEP	GHI	IP	DBA	PAK ₆	PAK ₁₆
KDO	09.11.2005	64	9	63	67	443	51	498	369	139	259	257	160	70	329	103	153	33	1241	2738
FR	15.11.2005	87	31	57	113	771	55	781	531	211	318	236	205	99	236	102	147	35	1570	3779
FR	04.05.2006	210	208	148	148	688	49	720	520	175	309	264	185	75	262	102	152	32	1498	3985
LE	16.11.2005	36	19	10	32	169	11	385	206	98	262	231	161	33	204	96	124	30	1030	1903
LE	03.05.2006	45	171	43	106	581	62	678	515	180	306	296	153	89	242	90	153	30	1459	3498
Mittelwert		88	88	64	93	530	46	612	428	161	291	257	173	73	255	99	146	32	1360	3180
STABW		71	94	51	45	236	20	165	141	43	28	26	22	25	47	6	12	2	221	856
STABW %		80	108	80	106	45	44	27	33	27	10	10	13	34	18	6	9	7	16	30
Median		64	31	57	48	581	51	678	515	175	306	251	161	75	242	102	152	32	1459	3498

Tabelle 31: Phenolische Verbindungen in BiokompostenN = 19, Konzentration in µg/kg TS_{lyo.} * in MW gehen nur positive Proben ein

Probenbezeichnung	PN	4-tert-Octylphenol	4-Nonylphenole	Triclosan	Tetrabrombisphenol A*
TD	08.11.2005	208	1926	n.n.	0,5
TD	14.03.2006	27	667	n.n.	0,6
KH	08.11.2005	286	1636	1,5	1,4
KH	09.05.2006	7	365	4,2	2,1
HH	09.11.2005	90	555	n.n.	n.n.
HH	09.05.2006	6	131	n.n.	n.n.
BB	09.11.2005	12	424	n.n.	0,5
BB	04.05.2006	5	106	n.n.	0,7
NB	09.11.2005	15	1266	4,0	2,6
NB	09.05.2005	10	504	11,6	2,4
HS	10.11.2005	237	1203	n.n.	1,2
HS	03.05.2006	10	499	n.n.	1,1
SI	15.11.2005	20	767	n.n.	n.n.
PF	15.11.2005	19	1356	n.n.	1,3
PF	09.05.2006	9	368	n.n.	2,3
BR	14.11.2005	76	1685	n.n.	n.n.
BR	02.05.2006	3	288	n.n.	n.n.
HW	14.11.2005	283	1374	n.n.	0,9
HW	27.03.2006	8	560	n.n.	1,1
Mittelwert		70	822	-	1,3
STABW		101	570	-	-
STABW %		144	69	-	-
Median		15	560	-	1,2

Tabelle 32: Phenolische Verbindungen in GrüngutkompostenN = 5, Konzentration in µg/kg TS_{lyo}.

Probenbezeichnung	PN	4- <i>tert</i> -Octylphenol	4-Nonylphenole	Triclosan	Tetrabrombisphenol A*
GgK-WW	15.11.2005	4	129	n.n.	n.n.
GgK-WW	04.05.2006	4	113	n.n.	n.n.
GgK-UE	15.11.2005	12	133	n.n.	1,9
GgK-UE	04.05.2006	7	173	n.n.	n.n.
GgK-KR	14.11.2005	4	113	n.n.	0,7
Mittelwert		6	132	-	-
STABW		3	24	-	-
STABW %		54	18	-	-
Median		4	129	-	-

Tabelle 33: Phenolische Verbindungen in VergärungsrückständenN = 5, Konzentration in µg/kg TS_{lyo}.

Probenbezeichnung	PN	4- <i>tert</i> -Octylphenol	4-Nonylphenole	Triclosan	Tetrabrombisphenol A
BIOV_KDO	09.11.2005	146	5812	10,3	n.n.
FR	15.11.2005	115	6102	n.n.	n.n.
FR	04.05.2006	30	2344	n.n.	n.n.
LE	16.11.2005	122	3743	n.n.	n.n.
LE	03.05.2006	67	1251	n.n.	n.n.
Mittelwert		96	3850	-	-
STABW		47	2119	-	-
STABW %		49	55	-	-
Median		115	3743	-	-

Tabelle 34: Halogenbenzole in Biokompost

N = 19, Konzentration in µg/kg TS_{lyo.}

Probenbezeichnung	PN	ΣCl3BZ	ΣCl4BZ	Cl5BZ	Cl6BZ	ΣBr2BZ	ΣBr3BZ	ΣBr4BZ	Br5BZ	Br6BZ
TD	08.11.2005	n.n.	0,02	0,33	2,32	n.n.	0,02	0,06	0,07	0,69
TD	14.03.2006	< 0,01	0,01	0,24	2,84	n.n.	0,01	0,07	0,04	0,20
KH	08.11.2005	n.n.	0,03	0,20	2,20	n.n.	0,01	< 0,02	0,05	0,20
KH	09.05.2006	2,20	0,35	0,25	6,06	0,18	0,04	0,11	0,02	0,44
HH	09.11.2005	< 0,01	< 0,02	0,17	2,90	< 0,01	< 0,01	< 0,02	n.n.	0,12
HH	09.05.2006	0,14	0,07	0,50	2,54	0,15	0,03	0,04	0,02	0,30
BB	09.11.2005	n.n.	0,02	0,44	1,71	< 0,01	0,02	0,06	0,16	3,72
BB	04.05.2006	n.n.	0,06	0,52	2,01	0,14	0,04	0,05	0,02	0,32
NB	09.11.2005	n.n.	0,39	0,67	5,25	0,15	0,07	0,67	0,04	1,08
NB	09.05.2005	0,02	0,19	0,43	6,36	0,04	0,06	0,19	0,02	0,43
HS	10.11.2005	0,59	0,31	0,46	2,56	0,07	0,02	0,03	0,04	0,37
HS	03.05.2006	1,14	0,35	0,44	4,15	0,25	0,05	0,04	0,03	0,71
SI	15.11.2005	5,95	0,33	0,49	2,32	0,72	0,10	0,07	0,08	1,37
PF	15.11.2005	0,01	0,22	0,41	4,78	< 0,01	0,03	0,05	0,02	0,23
PF	09.05.2006	n.n.	0,07	0,23	3,55	0,02	0,02	0,06	0,02	0,22
BR	14.11.2005	< 0,01	0,01	0,14	2,38	0,02	0,01	0,04	0,04	0,34
BR	02.05.2006	0,95	0,10	0,38	3,32	0,18	0,06	0,14	0,05	0,73
HW	14.11.2005	0,17	< 0,02	0,21	6,13	0,02	0,03	0,02	< 0,01	0,11
HW	27.03.2006	< 0,01	< 0,02	0,24	4,34	n.n.	0,01	0,08	0,06	0,27
Mittelwert		0,86	0,13	0,35	3,56	0,13	0,03	0,09	0,04	0,63
STABW		1,66	0,14	0,15	1,51	0,18	0,02	0,15	0,04	0,82
STABW %		193	106	41	42	140	74	154	81	131
Median		0,14	0,07	0,38	2,90	0,07	0,03	0,06	0,04	0,34

Tabelle 35: Halogenbenzole in Grüngutkompost

N = 5, Konzentration in µg/kg TS_{lyo.}

Probenbezeichnung	PN	ΣC13BZ	ΣC14BZ	C15BZ	C16BZ	ΣBr2BZ	ΣBr3BZ	ΣBr4BZ	Br5BZ	Br6BZ
GgK-WW	15.11.2005	n.n.	0,04	0,25	0,48	0,13	0,04	0,03	< 0,01	0,06
GgK-WW	04.05.2006	1,35	0,12	0,23	0,83	0,16	0,04	0,04	0,01	0,03
GgK-UE	15.11.2005	n.n.	< 0,02	0,44	2,95	0,03	0,01	0,02	0,02	0,04
GgK-UE	04.05.2006	0,04	0,12	0,28	1,29	0,06	0,03	0,04	0,02	0,04
GgK-KR	14.11.2005	n.n.	< 0,02	0,17	0,56	< 0,01	< 0,01	0,03	0,03	0,07
Mittelwert		-	0,06	0,28	1,22	0,08	0,03	0,03	0,02	0,05
STABW		-	0,06	0,10	1,02	0,07	0,01	0,006	0,008	0,02
STABW %		-	99	37,5	84	85	45	28	45	36
Median		-	0,04	0,25	0,83	0,06	0,03	0,03	0,02	0,04

Tabelle 36: Halogenbenzole in Vergärungsrückständen

N = 5, Konzentration in µg/kg TS_{lyo.}

Probenbezeichnung	PN	ΣC13BZ	ΣC14BZ	C15BZ	C16BZ	ΣBr2BZ	ΣBr3BZ	ΣBr4BZ	Br5BZ	Br6BZ
BIOV_KDO	09.11.2005	4,65	1,09	0,70	5,94	1,30	1,47	0,11	0,05	0,08
FR	15.11.2005	2,89	0,43	1,19	1,82	0,22	0,07	0,07	0,04	0,01
FR	04.05.2006	2,06	0,13	3,31	3,80	0,04	0,02	0,11	0,06	0,08
LE	16.11.2005	2,24	0,36	0,54	1,60	0,11	0,04	0,06	0,03	0,04
LE	03.05.2006	3,68	0,79	2,47	13,2	0,34	0,10	0,11	0,03	0,01
Mittelwert	Mw	3,10	0,56	1,64	5,28	0,41	0,34	0,09	0,04	0,04
STABW	Stabw	1,07	0,38	1,20	4,79	0,51	0,63	0,03	0,01	0,03
STABW %	Stabw%	35	68	73	91	127	186	27	26	76
Median	MED	2,89	0,43	1,19	3,80	0,22	0,07	0,11	0,04	0,04

Tabelle 37: Sonstige Verbindungen in Biokompost

N = 19, Konzentration in µg/kg TS_{lyo}.

DDE: p,p'-Dichlordiphenyldichlorethylen; TBPAE: 2,4,6-Tribromphenyl-allylether, TBPDBPE: 2,4,6-Tribromphenyl-(2,3-dibrompropyl)-ether, AHTN: 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetralin, TCPP: Tris-(chlorpropyl)-phosphat, DEHP: Di-(2-ethylhexyl)-phthalat.

* Konzentrationsangaben bei DEHP in mg/kg TS_{lyo}

Probenbezeichnung	PN	DDE	TBPAE	TBPDBPE	AHTN	TCPP	DEHP*
TD	08.11.2005	19,0	8,1	0,8	119	429	1,0
TD	14.03.2006	5,2	3,2	0,4	44	2054	1,6
KH	08.11.2005	5,0	17,6	1,5	72	1691	1,4
KH	09.05.2006	1,2	2,0	1,7	3	8	2,1
HH	09.11.2005	4,2	7,1	0,5	39	932	1,1
HH	09.05.2006	0,4	3,7	2,6	< 3	9	2,0
BB	09.11.2005	9,1	4,7	2,1	4	16	0,9
BB	04.05.2006	5,1	4,6	1,5	5	< 5	1,2
NB	09.11.2005	2,2	8,1	1,1	7	20	1,5
NB	09.05.2005	0,5	3,2	1,2	4	11	1,8
HS	10.11.2005	4,9	34,0	6,6	60	384	1,3
HS	03.05.2006	3,3	11,0	4,5	6	14	1,7
SI	15.11.2005	36,6	16,7	1,1	4	< 5	1,7
PF	15.11.2005	9,3	9,7	2,7	6	22	1,1
PF	09.05.2006	0,9	6,9	1,2	< 3	< 5	1,4
BR	14.11.2005	21,8	7,7	1,6	57	525	1,3
BR	02.05.2006	2,1	8,7	2,7	3	15	1,6
HW	14.11.2005	18,4	6,1	0,8	4	50	1,4
HW	27.03.2006	6,6	2,1	0,8	6	13	1,0
Mittelwert		8,2	8,7	1,9	23	326	1,4
STABW		9,4	7,5	1,5	33	602	0,3
STABW %		115	86	80	140	185	23,6
Median		5,0	7,1	1,5	6	16	1,4

Tabelle 38: Sonstige Verbindungen in Grüngutkompost

N = 5, Konzentration in µg/kg TS_{lyo}.

DDE: p,p'-Dichlordiphenyldichlorethylen; TBPAE: 2,4,6-Tribromphenyl-allylether, TBPDBPE: 2,4,6-Tribromphenyl-(2.3-dibrompropyl)-ether, AHTN: 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetralin, TCPP: Tris-(chlorpropyl)-phosphat, DEHP: Di-(2-ethylhexyl)-phthalat.

* Konzentrationsangaben bei DEHP in mg/kg TS_{lyo}

Probenbezeichnung	PN	DDE	TBPAE	TBPDBPE	AHTN	TCPP	DEHP*
GgK-WW	15.11.2005	0,7	3,0	1,8	n.n.	6	1,7
GgK-WW	04.05.2006	1,5	< 1,0	n.n.	n.n.	< 5	1,6
GgK-UE	15.11.2005	5,8	3,1	< 1,0	n.n.	5	1,4
GgK-UE	04.05.2006	1,9	< 1,0	< 1,0	n.n.	5	1,5
GgK-KR	14.11.2005	4,1	1,1	< 1,0	n.n.	14	1,4
Mittelwert		2,8	-	-	-	6	1,5
STABW		2,1	-	-	-	4	0,1
STABW %		75	-	-	-	68	9,8
Median		1,9	-	-	-	5	1,5

Tabelle 39: Sonstige Verbindungen in Vergärungsrückständen

N = 5, Konzentration in µg/kg TS_{lyo}.

DDE: p,p'-Dichlordiphenyldichlorethylen; TBPAE: 2,4,6-Tribromphenyl-allylether, TBPDBPE: 2,4,6-Tribromphenyl-(2.3-dibrompropyl)-ether, AHTN: 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetralin, TCPP: Tris-(chlorpropyl)-phosphat, DEHP: Di-(2-ethylhexyl)-phthalat.

* Konzentrationsangaben bei DEHP in mg/kg TS_{lyo}

Probenbezeichnung	PN	DDE	TBPAE	TBPDBPE	AHTN	TCPP	DEHP*
BIOV_KDO	09.11.2005	363,0	< 1,0	n.n.	102	50	3,9
FR	15.11.2005	7,8	< 1,0	n.n.	226	256	3,3
FR	04.05.2006	7,5	n.n.	n.n.	67	268	3,5
LE	16.11.2005	5,0	< 1,0	n.n.	67	177	2,7
LE	03.05.2006	1,7	< 1,0	n.n.	25	29	3,5
Mittelwert		77,0	-	-	98	156	3,4
STABW		160,0	-	-	77	112	0,4
STABW %		207	-	-	79	72	13,1
Median		7,5	-	-	67	177	3,5

6 Literatur

- ¹ Klärschlammverordnung (AbfKlärV), BGBl I, 1992, 912 ff.
- ² Bioabfallverordnung (BioAbfV) BGBl I, 1998, 2955 ff.
- ³ Kehre, B., Pohle, A. (1998): Methodenbuch zur Analyse von Kompost. Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V., Köln, Stuttgart.
- ⁴ Amlinger, F., Pollak, M., Favoino, E. (2004): Heavy metals and organic compounds from wastes used as organic fertilisers, Final report. EU-Report verfügbar über: <http://europa.eu.int/comm/environment/waste/compost/index.htm>.
- ⁵ Fishbein, L. (1972): Chromatographic and biological aspects of polychlorinated biphenyls. *Journal of Chromatography* 68, 345.
- ⁶ Koss, G. (1994): Polychlorierte Biphenyle (PCB). In Marquardt, H., Schäfer, S.G. (Herausgeber): *Lehrbuch der Toxikologie*. BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich 1994, 417.
- ⁷ Jacobsen, J.L., Jacobson, S.W. (1996): Intellectual Impairment in Children exposed to Polychlorinated Biphenyls in utero. *New England Journal of Medicine* 335 (11), 783.
- ⁸ Brouwer, A., Ahlborg, U.G., van den Berg, M., Seegal, R.F. (1995): Functional aspects of developmental toxicity of polyhalogenated hydrocarbons in experimental animals and human infants. *European Journal of Pharmacology* 293, 1.
- ⁹ Ness, D.K., Schantz, S.L., Hansen, L.G. (1994): PCB Congeners in the Rat brain. Selective Accumulation and Lack of Regionalization. *Journal of Toxicological and Environmental Health* 43, 453.
- ¹⁰ Seegal, R.F., Bush, B., Shain, W. (1990): Lightly chlorinated ortho-substituted PCB congeners decrease dopamine in nonhuman primate brain and in tissue culture. *Toxicology and Applied Pharmacology* 106, 136.
- ¹¹ Sargent, L., Dragan, Y.P., Erickson, C., Laufer, C., Pitot, H.C. (1991): Study of the separate and combined effects of the non-planar 2,2',5,5'- and the planar 3,3',4,4'-tetrachlorbiphenyl in liver and lymphocytes in vivo. *Carcinogenesis* 12, 793.
- ¹² Golub, M.S., Donald, J.M., Reyes, J.A. (1991): Reproductive Toxicity of Commercial PCB Mixtures: LOAELS and NOAELS from Animal Studies. *Environmental Health Perspectives* 94, 245.
- ¹³ Kalberlah, F., Schulze, J., Hassauer, M., Oltmanns, J. (2002): Toxikologische Bewertung polychlorierter Biphenyle (PCB) bei inhalativer Aufnahme. *Materialien* 62. Landesumweltamt NRW, Essen.
- ¹⁴ Safe, S. (1994): Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Environmental Impact, biochemical and toxic responses and implications for risk assessment. *Critical reviews in Toxicology* 24(2), 87.
- ¹⁵ Österreichische Düngemittelverordnung (DMVo, BGBl. 1007/1994) des österreichischen Düngemittelgesetzes (DMG, BGBl. 513/1994)
- ¹⁶ Hogg, D., Barth, J., Favoino, E., Centemero, M., Caimi, V., Amlinger, F., Devliegher, W., Brinton, W., Antler, S. (2002): Comparison of Compost Standards within the EU, North America and Australasia. Main Report. Branbury UK: The Waste and resources Action programme (WRAP); auch: http://www.wrap.org.uk/publications/Review_of_Compost_Standards.pdf.
- ¹⁷ Loipfänger, A. (1994): Untersuchung von Bioabfallkomposten, Grüngutkomposten und Komposten aus der Hausgarten- und Gemeinschaftskompostierung auf ihren Gehalt an Schwermetallen, PCDD/F, PCB und AOX. Berichte aus dem Bayerischen Landesamt für Umweltschutz, München.

-
- ¹⁸ Gronauer, A., Helm, M., Schön, H. (1997): Teilbericht I, Ergebnisse des Verbundvorhabens „Umweltschonende Aufbereitung und Verwertung von Bioabfall durch Kompostierung und Rückführung auf landwirtschaftliche und gärtnerische Flächen“. Berichte aus dem Bayerischen Landesamt für Umweltschutz (6), Schriftenreihe des Bayerischen Landesamts für Umweltschutz (Hrsg.) 139, 5-132, München 1997.
- ¹⁹ Kerst, M., Waller, U., Peichl, L., Bittl, T., Reifenhäuser, W., Körner, W. (2003): Dioxin-like PCB in environmental samples in southern Germany. *Fresenius Environmental Bulletin* 12 (6), 511.
- ²⁰ Riedel, H., Bittl, T., Marb, C. (2005): Gehalte von Schwermetallen und organischen Schadstoffen in Bioabfall- und Grüngutkomposten. *Müll und Abfall* 3, 123.
- ²¹ Krauß, P., Krauß, T., Hummler, M., Mayer, J. (1992): Bioabfallkompostierung III. Untersuchungen von Grün- und Biomüllkomposten auf ihre Gehalte an organischen Umweltchemikalien. Berichte aus dem Ministerium für Umwelt Baden-Württemberg, Luft, Boden, Abfall; Schriftenreihe des Ministeriums für Umwelt Baden-Württemberg (Hrsg.), Heft 20, Stuttgart 1992.
- ²² Haag, R., Dawidowsky, N. (1994): Bestimmung der Gehalte an PCDD/F und PCB in Biokomposten, WLB Wasser, Luft und Boden, 10, 86.
- ²³ von Ohlen, J., Wiegel, U. (1992): Kompostierung von Bioabfall in Berlin, *Müll und Abfall* 8/92, 552.
- ²⁴ Van Raaij, E., Bruhn, G., Förstner, U. (1996): Identifizierung, Quantifizierung und Abbauverhalten ausgewählter organischer Schadstoffe in Kompost. In „Neue Techniken der Kompostierung, Kompostanwendung, Hygiene, Schadstoffabbau, Vermarktung, Abluftbehandlung“, Dokumentation des 2. BMBF-Statusseminars 'Neue Techniken zur Kompostierung' in Hamburg vom 6-8. November 1996, Stegmann (Hrsg.). *Economica Verlag*. Bonn.
- ²⁵ Wagman, N., Strandberg, B., van Bavel, B., Bergqvist, P.-A., Öberg, L., Rappe, R. (1999): Organochlorine Pesticides and polychlorinated biphenyls in household composts and earthworm (*Eisenia foetida*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 18 (6), 1157.
- ²⁶ Organiske forurensninger i kompost og biorest, RVF Utveckling 2005:12. En rapport från BUS projektet. Verfügbar über www.rvf.se/m4n?oid=BUS&locale=1 (RVF Swedish Waste Management, Projektbericht)
- ²⁷ Paulsrud, B., Wien, A., Nedland, K.T. (1997): Miljøgifter i norsk kompost og husdyrgjødsel. SFT-Rapport 97:26, Statens Forurensningstilsyn, Oslo.
- ²⁸ Berset, J.D., Holzer, R. (1995): Organic micropollutants in Swiss agriculture: distribution of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) and polychlorinated biphenyls (PCB) in soil, liquid manure, sewage sludge and compost samples; a comparative study. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 59, 145.
- ²⁹ Brändli, R.C.; Bucheli, T.D.; Kupper, T.; Furrer, R.; Stadelmann, F.X.; Tarradellas, J. (2005): Persistent organic pollutants in source-separated compost and its feedstock materials - a review of field studies. *J. Environ. Qual.* 2005, 34, 735.
- ³⁰ Sweetman, A.J., Jones, K.C. (2000): Declining PCB concentrations in the UK atmosphere: evidence and possible causes. *Environmental Science and Technology* 34, 863.
- ³¹ Timmermann, F., Kluge, R., Bolduan, R., Mokry, M., Janning, S., Grosskopf, W., Schreiber, A., Ziegler, W., Koscielniak, N. (2003): Nachhaltige Kompostverwertung in der Landwirtschaft, DBU-Abschlussbericht zum Verbundforschungsprojekt „Praxisbezogene Anwendungsrichtlinien sowie Vermarktungskonzepte für den nachhaltigen Einsatz von gütegesicherten Komposten im landwirtschaftlichen Pflanzenbau“. Gütegemeinschaft Kompost Region Süd e.V. Leonberg (Herausgeber).
- ³² WHO - World Health Organization (1998): Environmental Health Criteria 202: selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. Monographie, Genf.

-
- ³³ WHO - World Health Organization IARC (International Agency for research on cancer, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic risks to humans Volume 32, Polynuclear aromatic compounds, Part 1, chemical, environmental and experimental data. Verfügbar unter: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol32.pdf>.
- ³⁴ Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (LfU) (1997): Stoffbericht Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle, Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 34, Karlsruhe.
- ³⁵ Danish EPA (2000): Brominated flame retardants: Toxicity and ecotoxicity. Environmental Project No. 568.
- ³⁶ OECD (1994): Risk reduction monograph No. 3: Selected brominated flame retardants. Monograph series No. 97, Organization for Economic Cooperation and Development, Paris, France.
- ³⁷ Wit, C.A. de (2000): Brominated flame retardants. Report 5065. Swedish Environmental Protection Agency.
- ³⁸ Wit, C.A. de (2002): An overview of brominated flame retardants in the environment. Chemosphere 46, 583.
- ³⁹ Arias, P. (1992): Brominated diphenyloxides as flame retardants: Bromine based chemicals. Consultant report to the OECD, Paris. Cited in: Risk Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers. KEMI Report 9/94 (Swedish national Chemicals Inspectorate), 1994.
- ⁴⁰ De Poortere, M. (2000) : Brominated flame retardants. Presentation, Swedish Society of Toxicology Workshop, Stockholm, 17 february 2000.
- ⁴¹ Ballschmiter, K., Zell, M. (1980): Analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) by Glass capillary Gas Chromatography – Composition of Technical Arochlor- and Clophen-PCB-Mixtures. Fresenius Z. Analytical Chemistry 302, 20.
- ⁴² Sundström, G., Hutzinger, O. (1976): Environment chemistry of flame retardants V. The composition of Bromkal 70-5DE - a pentabromodiphenyl ether preparation. Chemosphere 3, 187.
- ⁴³ Sjödin, A., Jakobsson, E., Kierkegaard, A., Marsh, G., Sellström, U. (1998): Gas chromatographic identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers in a commercial product, Bromkal 70-5DE. Journal of Chromatography, A 822, 83.
- ⁴⁴ WHO - World Health Organization (1994): Environmental Health Criteria 162: Brominated Diphenyl Ethers. Monographie, Genf.
- ⁴⁵ Detzel, A.; Patyk, A.; Fehrenbach, H.; Franke, B.; Giegrich, J.; Lell, M.; Vogt, R. (1998): Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland. Texte 74/98, Stoffband C, Umweltbundesamt Berlin.
- ⁴⁶ EU (2000): Risk assessment of Diphenyl ether, pentabromo derivative. Final Report of August 2000 – Rapporteur United Kingdom. Verfügbar über: http://ecb.jrc.it/Documents/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/REPORT/penta_bdereport015.pdf.
- ⁴⁷ EU (2003): Diphenyl ether, octabromo derivative. Summary risk assessment report. Rapporteur France and United Kingdom. Verfügbar über http://ecb.jrc.it/DOCUMENTS/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/SUMMARY/octasum014.pdf.
- ⁴⁸ KEMI (1999): Phase-out of PBDEs and PBBs. Report on a Governmental Commission. The Swedish National Chemicals Inspectorate, 15 March 1999.
- ⁴⁹ EU-Kommission (2000): Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in elektrischen

und elektronischen Geräten, KOM(2000) 347 endg. Verfügbar über: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/oj/2000/ce365/ce36520001219de01950197.pdf>.

- ⁵⁰ Watanabe, I., Tatsukawa, R. (1990): Anthropogenic brominated aromatics in the Japanese environment. In: (KEMI, 1990) Proceedings: Workshop on brominated aromatic flame retardants. Swedish National Chemicals Inspectorate, Solna.
- ⁵¹ Koss, G. (1994): Polychlorierte Biphenyle (PCB), Lehrbuch der Toxikologie, BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim, 417.
- ⁵² Meerts, I.A., Luijks, E.A., Marsh, G., Jakobsson, E., Bergman, A., Brouwer, A. (1998): Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) as Ah-receptor agonists and antagonists. *Organohalogen Compounds* 37, 140.
- ⁵³ Chen, G., Konstantinov, A.D., Chittim, B.G., Joyce, E.M., Bols, N.C., Bunce, N.J. (2001): Synthesis of polybrominated diphenyl ethers and their capacity to induce CYP1A by the Ah receptor mediated pathway. *Environmental Science and Technology* 35 (18), 3749.
- ⁵⁴ Chen, G., Bunce, N.J. (2003): Polybrominated Diphenyl Ethers as Ah Receptor Agonists and Antagonists. *Toxicological Sciences* 76, 310.
- ⁵⁵ Sanders, J.M., Burka, L.T., Smith, C.S., Black, W., James, R., Cunningham, M.L. (2005): Differential expression of CYP1A, 2B and 3A Genes in the F344 Rat following Exposure to a polybrominated Diphenyl Ether Mixture of Individual Components, *Toxicological Sciences* 88(1), 127.
- ⁵⁶ Sinjari, T., Darnerud, P-O., Hallgren, S. (1998): Competitive inhibition of 125I-thyroxin (T4) binding to choroid plexus by hydroxylated PCB metabolites. *Organohalogen Compounds* 37, 241.
- ⁵⁷ Viberg, H., Fredriksson, A., Jakobsson, E., Örn, U., Eriksson, P. (2003): Neurobehavioral Rearrangements in Adult Mice Receiving Decabrominated Diphenyl Ether (PBDE 209) during a defined period of Neonatal Brain Development. *Toxicological Sciences* 76, 112.
- ⁵⁸ Zhou, T., Ross, D.G., De Vito, M.J., Crofton, K.M. (2001): Effect of short-term in vivo exposure to polybrominated diphenyl ethers on thyroid hormones and hepatic activities in weanling rats. *Toxicological Sciences* 61 (1), 76.
- ⁵⁹ Zhou, T., Taylor, M.M., De Vito, M.J., Crofton, K.M. (2002): Developmental exposure to brominated diphenyl ethers in thyroid hormone disruption. *Toxicological Sciences* 66 (1), 105.
- ⁶⁰ Meerts, I.A., van Zanden, J.J., Luijks, E.A., van Leeuwen-Bol, I., Marsh, G., Jakobsson, E., Bergman, A., Brouwer, A., Vinegar, A., Jepson, G.W., Cisneros, M., Rubinstein, R., Brock, W.J. (2000): Potent competitive interactions of some brominated flame retardants and related compounds with human transthyretin in vitro. *Toxicological Sciences* 56 (1), 95.
- ⁶¹ Böhm, E., Hillenbrand, T., Marscheider-Weidemann, F. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragungsmengen in die Gewässer in Deutschland. Forschungsbericht 200 28 234, UBA-FB 000394 Texte 68/02. Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.
- ⁶² Marb C.; Scheithauer M.; Köhler R.; Bitl, T., Veit N. (2003): Kompostierung von Bioabfällen mit anderen organischen Abfällen; Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Josef-Vogel Technikum, Augsburg.
- ⁶³ Brändli, R.C., Bucheli, T.D., Kupper, T., Zennegg, M., Huber, S., Ortelli, D., Müller, J., Schaffner, C., Iozza, S., Schmid, P., Berger, U., Edder, P., Oehme, M., Stadelmann, F.X., Tarradellas, J. (2006): Organic pollutants in Swiss compost and digestate; 2. Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, and -furans, dioxin-like polychlorinated biphenyls, brominated flame retardants, perfluorinated alkyl substances, pesticides, and other emerging compounds. *Environmental Science and Technology*, submitted.

-
- ⁶⁴ Asplund, L. et al. (1999) : Organohalogen substances in muscle, egg and blood from healthy baltic salmon (*Salmo salar*) and Baltic salmon affected by the M74 Syndrome. *Ambio* 28, 57.
- ⁶⁵ Luross, J.M., Alae, M, Seargent, D.B., Cannon, C.M., Whittle, D.M., Solomon, K.R., Muir, D.C.G. (2002): Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polybromiated biphenyls in lake trout from the Laurentian Great Lakes. *Chemosphere* 46 (5), 665.
- ⁶⁶ Zegers, B.N., Lewis, W.E., Tjoen-A-Choy, M.R., Smeenk, C., Siebert, U., Boon, J.P. (2001): Levels of some polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants in animal of different topic levels of the North Sea food web. *Organohalogen Compounds* 52, 18.
- ⁶⁷ Danish EPA (1999): Brominated flame retardants. Environmental Project No. 494-1999. Verfügbar über www.mst.dk/udgiv/Publications/1999/87-7909-3/html/bil03_eng.htm
- ⁶⁸ Antusch, E. (1999): Lokalisierung organischer Schadstoffemissionen in kommunale Abwasserkanäle durch Sielhautuntersuchungen. Dissertation Universität Karlsruhe (TH).
- ⁶⁹ BSEF (Bromine Science and Environmental Forum) (2000): An introduction to Brominated Flame Retardants. Verfügbar über www.bsef.com
- ⁷⁰ WHO - World Health Organization (1995): Environmental Health Criteria 172: Tetrabromobisphenol A and derivatives. Monographie, Genf.
- ⁷¹ Kuch, B., Metzger, J.W. (2001): Bestimmung von ausgewählten Spurenstoffen in 30 baden-württembergischen Klärschlammten – Teilbereich Xenooestrogene, Estrogene Gesamaktivität, Flammschutzmittel. Forschungsberichtsblatt zum UVM-Vorhaben 1005/53490 des Ministeriums für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg.
- ⁷² WHO - World Health Organization (1992): Environmental Health Criteria 131, Diethylhexyl phthalate. Monographie, Genf.
- ⁷³ Gülden, M., Turan, A., Seibert, H. (1997): Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern. Forschungsbericht 102 04 279 UBA-FB 97-068 Texte 46/97. Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit - Wasserwirtschaft.
- ⁷⁴ Bruns-Weller, E., Pfordt, J. (2000): Bestimmung von Phthalsäureestern in Lebensmitteln, Frauenmilch, Hausstaub und Textilien. *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 12 (3), 125.
- ⁷⁵ Pfordt, J., Bruns-Weller, E. (1999): Die Phthalsäureester als eine Gruppe von Umweltchemikalien mit endokrinem Potential. Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten.
- ⁷⁶ Langenkamp, H., Part P., Erhardt, W., Prueß, A. (2001): Organic contaminants in sewage sludge for agriculture use. Report, European Commission Joint Research Centre, ISPRA - Institute for Environment and Sustainability, Soil and Waste Unit. Verfügbar über: http://europa.eu.int/comm/environment/waste/sludge/organics_in_sludge.pdf
- ⁷⁷ Leisewitz, A.; Schwarz, W. (1997): Stoffströme wichtiger endokrin wirksamer Industriechemikalien (Bisphenol A; Dibutylphthalat/Benzylphthalat; Nonylphenol/Alkylphenoethoxylate). Forschungsbericht 106 01 076 im Auftrag des Umweltbundesamtes, Berlin. Verfügbar über <http://www.oekorecherche.de/deutsch/berichte/volltext/vollEndokrin.pdf>.
- ⁷⁸ Bywater, S., (1998): A Feasibility Study of the Introduction of Process and Quality Standards for Compost in the UK, The Composting Association.
- ⁷⁹ Amundsen, C. E., Eggen, T., Lystad, H.(2001): Stability and degradation of organic pollutants in sewage sludge during windrow composting. Results from windrow composting at Lindum Ressurs Gjenvinning (in Norwegian, English summary). TEMA-NORD report nr. 2001.588. Nordic Council of Ministers, Copenhagen, Denmark

-
- ⁸⁰ Maguire, R. J. (1999): Review of Persistence of Nonylphenol and Nonylphenol Ethoxylates in Aquatic Environments. *Water Quality Research Journal of Canada* 34, 37.
- ⁸¹ Tschui, M., Brunner, P.H. (1985): The formation of 4-nonylphenol from 4-nonylphenol- mono- and – diethoxylate during anaerobic sludge digestion. *Vom Wasser* 65, 9.
- ⁸² Kuch, H., Ballschmiter, K. (1999): Hormonell wirksame Verbindungen in der Umwelt Baden-Württembergs. Arbeitsbericht Nr. 151. Akademie für Technikfolgenabschätzung in Baden-Württemberg, Stuttgart.
- ⁸³ Ahel, M, Giger, W., Schaffner, C. (1994): Behavior of Alkylphenol Polyethoxylate Surfactants in the Aquatic Environment - I. Occurrence and Transformation in Sewage Treatment. *Wat. Res.* 28, 1131.
- ⁸⁴ Di Corcia, A, R., Cavallo, C., Crescenzi, M.(2000): Occurrence and Abundance of Dicarboxylated Metabolites of Nonylphenol Polyethoxylate Surfactants in Treated Sewage. *Environmental Science and Technology* 34, 3914.
- ⁸⁵ White, R., Jobling, S., Hoare, S.A., Sumpter, J.P., Parker, M.G. (1994): Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic. *Endocrinology* 135, 175.
- ⁸⁶ Field, J.A., Reed, R.L. (1996): Nonylphenol polyethoxy carboxylate metabolites of nonionic surfactants in U.S. paper mill effluents, municipal sewage treatment plant effluents and river waters. *Environmental Science and Technology* 30, 3544.
- ⁸⁷ Eichhorn, P., Petrovic, M., Barcelo, D. Knepper, T. (2000): Fate of surfactants and their metabolites in waste water treatment plants. *Vom Wasser* 95, 245.
- ⁸⁸ Jonkers, N, Knepper, T.P., De Voogt, P. (2001) : Aerobic Biodegradation Studies of Nonylphenol Ethoxylates in River Water Using Liquid Chromatography- Electrospray Tandem Mass Spectrometry. *Environmental Science and Technology* 35, 335.
- ⁸⁹ Ulen, B. (1997): Leaching of plant nutrients and heavy metals during the composting of household wastes and chemical characterization of the final product. *Acta Agric. Scand. Sect. B-Soil Plant Sci.* 47, 142.
- ⁹⁰ Tørsløv J., Samsøe-Petersen L., Rasmussen J.O., Kristensen P. (1997): Use of waste products in agriculture. Contamination level, environmental risk assessment and recommendations for quality criteria. Miljøprojekt Nr. 366. Ministry of Environment and Energy, Denmark.
- ⁹¹ Kjølholt, J., Thomsen, C.D., Hansen, E. (1998): Cadmium og DEHP i compost og bioafgasset materiale, Miljøprojekt Nr. 385, Miljøstyrelsen, Danmark.
- ⁹² Paulsrud, B., Wien, A., Nedland, K.T. (2000). A survey of toxic organics in Norwegian sewage sludge, compost and manure. Aquateam, Norwegian Water Technology Centre ASOSLO. Oslo.
- ⁹³ Scheithauer, M., Marb, C. (2002): Schadstoffgehalte von Bio- und Grünabfallkomposten. *Müll und Abfall* 2/2002, 60.
- ⁹⁴ Jobst, H. (1995): Chlorphenols and nonylphenols in sewage sludges. Part I: Occurrence in sewage sludges of Western Germany treatment plants from 1987 to 1989. *Acta Hydrochimica et hydrobiologica* 23, 20.
- ⁹⁵ Zellner, A. und Kalbfuß, W. (1997): Stoffe mit endokriner Wirkung im Wasser. Hrg. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Inst. f. Wasserforschung. R. Oldenbourg, München.
- ⁹⁶ UMK-AG – Arbeitsgruppe der Umweltministerkonferenz (2000): Ursachen der Klärschlammbelastung mit gefährlichen Stoffen, Maßnahmenplan. Abschlussbericht. BMU, Bonn.
- ⁹⁷ Jobst, H. (1998): Chlorphenole und Nonylphenole in Klärschlämmen. Teil II: Hat die Belastung

mit Pentachlorphenol und Nonylphenolen abgenommen? Acta hydrochmica et hydrobiologica 26 (6), 344.

⁹⁸ Klärschlammkompost - Abbauverhalten von Schadstoffen während der Kompostierung Bericht UI-1/2005, Umweltinstitut des Landes Vorarlberg. Amt der Vorarlberger Landesregierung

⁹⁹ Günther, K. (2002): Östrogen-aktive Nonylphenole in Lebensmitteln. Sonderdruck GIT Labor-Fachzeitschrift 9, 937.

¹⁰⁰ Österreichisches Umweltbundesamt (2004): Ist Klärschlamm als Dünger geeignet? Pressemitteilung zur Studie „Grundwassergängigkeit und Verhalten von Tensiden und deren Abbauprodukten bei der Klärschlammaufbringung bzw. Klärschlammkompostierung“. Verfügbar über www.umweltbundesamt.at/presse/lastnews/newsarchiv_2004/news040628/2914.98.html

¹⁰¹ Gans, O., Scharf, S., Sattelberger, M.U., Haberhauer, G., Krenn, A., Jakusch, M., Bursch, W. (2004) : Grundwassergängigkeit und Verhalten von Tensiden und deren Abbauprodukten bei der Klärschlammaufbringung bzw. Klärschlammkompostierung. Österreichisches Umweltbundesamt (Herausgeber) Monographie M-166. Verfügbar über www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/M166.pdf.

¹⁰² McMurry, L.M. et al. (1998) : Triclosan targets lipid synthesis. Nature 394 (6693), 531.

¹⁰³ Kuch, B., Schneider, C., Metzger, J.W. (2003): Monitoring der Desinfektionsmittel Triclosan, Triclocarban und Hexachlorophen in Fließgewässern, Sedimenten, Klärschlämmen, Zu- und Abläufen von Kläranlagen. Zwischenbericht Projekt BWB 21009. Programm Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung (BWPLUS) des Landes Baden-Württemberg.

¹⁰⁴ Lee, H.-B. et al. (2002) : Organic contaminants in canadian municipal sewage sludge. Part I: Toxic or endocrine-disrupting phenolic compounds. Water Quality Research Journal of Canada 37 (49), 681.

¹⁰⁵ Adolfsson-Erici, M., Johansson, C., Pettersson, M. (2003) : Screening av triclosan i reningsverk och recipienter. Programområde Miljögiftssamordning Kontrakt nr. 219 0013. Verfügbar über www.naturvardsverket.se/dokument/mo/modok/export/triclosan_itm.pdf

¹⁰⁶ WHO - World Health Organization (1979): Environmental Health Criteria 9: DDT and its derivatives. Monographie, Genf.

¹⁰⁷ WHO - World Health Organization (1989): Environmental Health Criteria 83: DDT and its derivatives - environmental aspects. Monographie, Genf.

¹⁰⁸ Richter, S., Steinhäuser, K.-G., Fiedler, H. (2001): Globaler Vertrag zur Regelung von POPs: Die Stockholmer Konvention. Umweltwissenschaften und Schadstoffforschung – Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie 13(1), 39.

¹⁰⁹ Fricke, K., Vogtmann, H. (1993): Compost Quality: Physical Characteristics, Nutrient Content, Heavy Metals and Organic Chemicals. Toxicological and Environmental Chemistry 39, 95.

¹¹⁰ Zethner, G., Götz, B., Amlinger, F. (2001): Qualität von Komposten aus der getrennten Sammlung (Quality of Austrian Compost from Divided Waste Collection). Monographien 133, Umweltbundesamt, Wien, Österreich.

¹¹¹ WHO - World Health Organization (1997): Environmental Health Criteria 195: Hexachlorobenzene. Monographie, Genf.

¹¹² WHO - World Health Organization (1991): Environmental Health Criteria 128: Chlorobenzene other than hexachlorobenzene. Monographie, Genf.

¹¹³ WHO - World Health Organization WHO (1997): Health and Safety guide 107: Hexachlorobenzene. Monographie, Genf.

¹¹⁴ Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 29. April 2004 über persistente organische Schadstoffe und zur Änderung der Richtlinie 79/117/EWG.

¹¹⁵ Hagenmaier, H., Benz, T., Kummer, V. (1990): Kenntnisstand über organische Schadstoffe im Bioabfallkompost. In: Dott, W., Fricke, K., Oetjen, R. (Herausgeber): Biologische Verfahren der Abfallbehandlung. EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin.

¹¹⁶ Brändli, R., Kupper, T., Bucheli, T., Mayer, J., Stadelmann, F.X., Tarradellas, J. (2004): Vorkommen und Bedeutung von organischen Schadstoffen in Kompost, Gärgut und organischen Abfällen - Literaturstudie.

¹¹⁷ Harrison, E.Z., Oakes, S.R., Hysell, M., Hay, A. (2006): Organic chemicals in sewage sludges. Science of the total environment 367, 481.