

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 299 71 237



**Untersuchung des Stoffverhaltens
von polyzyklischen
Moschusverbindungen
im Klärschlamm und Boden**

Band I: Screening-Untersuchungen Klärschlamm

**Band II: Untersuchung des Verhaltens von
polyzyklischen Moschusverbindungen im Boden**

von

Dr. J. Müller

W. Böhmer

A. Bauer

Th. Bernhardt

B. Kurzawa

J. Nowak

Fraunhofer-Institut für Molekulare Biologie und
Angewandte Oekologie, Schmallenberg

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese TEXTE-Veröffentlichung kann bezogen werden bei

Vorauszahlung von 10,00 €

durch Post- bzw. Banküberweisung,
Verrechnungsscheck oder Zahlkarte auf das

Konto Nummer 4327 65 - 104 bei der
Postbank Berlin (BLZ 10010010)
Fa. Werbung und Vertrieb,
Wolframstraße 95-96,
12105 Berlin

Parallel zur Überweisung richten Sie bitte
eine schriftliche Bestellung mit Nennung
der **Texte-Nummer** sowie des **Namens**
und der **Anschrift des Bestellers** an die
Firma Werbung und Vertrieb.

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr
für die Richtigkeit, die Genauigkeit und
Vollständigkeit der Angaben sowie für
die Beachtung privater Rechte Dritter.
Die in dem Bericht geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen des
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
14191 Berlin
Tel.: 030/8903-0
Telex: 183 756
Telefax: 030/8903 2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet II 4.3
Dr. Norbert Litz

Berlin, November 2003

Abschlußbericht zum

UBA F & E-Vorhaben Nr. 299 71 237
Prüfauftrag-Code K-UBA-002/7-24

Untersuchung des Stoffverhaltens von polyzyklischen Moschusverbindungen im Klärschlamm und Boden

Band I: Screening-Untersuchungen Klärschlamm (Vorhabenteil A)

Fraunhofer-Institut für
Molekulare Biologie and Angewandte Oekologie
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg

Institutsleitung: Prof. Dr. R. Fischer
Bereichsleitung: Prof. Dr. A. Schäffer

Projektleitung: Dr. J. Müller

Bearbeitung: W. Böhmer
A. Bauer
Th. Bernhardt
B. Kurzawa
J. Nowak

im Auftrag des Umweltbundesamtes
Fachgebiet V 5.8
Bismarckplatz 1
14193 Berlin

11. Juli 2002

Berichts-Blatt

1. Berichtsnummer 299 71 237	2.	3.
4. Titel des Berichts Untersuchung des Stoffverhaltens von polyzyklischen Moschusverbindungen im Klärschlamm und Boden		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) J. Müller, W. Böhmer	8. Abschlußdatum 31. Dezember 2001	
	9. Veröffentlichungsdatum 15. April 2002	
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie Auf dem Aberg 1 57392 Schmallenberg	10. UFOPLAN - Nr. 299 71 237	
	11. Seitenzahl 236	
	12. Literaturangaben 45	
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt, Bismarckplatz 1, 14193 Berlin	13. Tabellen 118	
	14. Abbildungen 39	
15. Zusätzliche Angaben		
16. Kurzfassung <u>Vorhabenteil A</u> Im ersten Teil des Vorhabens wurden analytische Methoden etabliert und Screening-Untersuchungen zum Vorkommen von polyzyklischen Moschusverbindungen (PMF) in Klärschlämmen durchgeführt. Zur Abschätzung der Belastungssituation wurden 21 Kläranlagen im Sommer 2000 und im Januar 2001 beprobt. Für Galaxolide® wurden Werte im Belebtschlamm zwischen 2,9 und 10,4 und für Tonalide® zwischen 1,1 und 4,2 mg/kg m _T gemessen. <u>Vorhabenteil B</u> Im zweiten Vorhabenteil wurde das Verhalten der PMF im Boden anhand folgender Teilprojekte untersucht: <ul style="list-style-type: none"> • B1 Abschätzung von Adsorptionskoeffizienten (K_{OC}) mit der HPLC-Screening Methode • B2 Adsorptions- / Desorptionsuntersuchungen nach OECD-Richtlinie 106 • B3 Aerober Abbau im Boden • B4 Leachingverhalten in Kleinlysimetern • B5 Aufnahme in Kopfsalat und Möhren (Labor- und Freilandversuche) Die Teilprojekte B2 bis B5 wurden an drei repräsentativen Böden mit unterschiedlichen Eigenschaften (sandig, tonig und humos) durchgeführt, sie wurden je nach Versuchsaufbau mit teilweise dotierten Klärschlämmen gemischt. Sowohl die ermittelten Adsorptionskoeffizienten, als auch die Adsorptions- / Desorptionsuntersuchungen zeigten, dass die Testsubstanzen Galaxolide® und Tonalide® sehr stark an Böden gebunden werden. Der aerobe Abbau der PMF im Boden verlief unter kontrollierten Temperatur- und Feuchtebedingungen äußerst langsam, die Eliminierungs-Raten betrugen über 37 Wochen für Galaxolide® ca. 50 % und für Tonalide® ca. 25%. Die Leaching-Experimente ergaben, dass Galaxolide® und Tonalide® in 48 Stunden nur zu 0,001 % aus den Kleinlysimetern gespült wurden. Diese sehr geringe Ausschwemmung erfolgte nur über 'preferential flow'. Die Aufnahme der PMF in Kopfsalat und Möhren wurde in Labor- und Freilandversuchen bestimmt. Die untersuchten PMF Galaxolide® und Tonalide® wurden in nennenswerter Menge nur in die Karottenwurzel aufgenommen. Das Verhältnis der Galaxolidekonzentration in der Pflanze zur Konzentration im Boden betrug für die Karottenwurzel 0,095 (humoser Boden) bzw. 0,48 (toniger Boden); für das Karottenlaub sowie für Salat betrug es nur etwa 0,003.		
17. Schlagwörter Polyzyklische Moschusverbindungen, Galaxolide®, Tonalide®, Klärschlamm, Boden, Stoffeigenschaften, Sorption, Persistenz, Abbau, Metabolismus, Leaching, Pflanzenaufnahme		
18. Preis	19.	20.

1. Report No. 299 71 237	2.	3.
4. Report Title Behaviour of polycyclic musk fragrances in sewage sludge and soil		
5. Author(s), Family Name(s), First Name(s) J. Müller, W. Böhmer	8. Report Date December 31, 2001	
	9. Publication Date April 15, 2002	
6. Performing Organisation (Name, Address) Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology Auf dem Aberg 1 57392 Schmallenberg	10. UFOPLAN - Ref.No. 299 71 237	
	11. No. of Pages 236	
	12. No. of References 45	
7. Sponsoring Agency (Name, Address) Umweltbundesamt, Bismarckplatz 1, 14193 Berlin	13. No. of Tables, Diagrams 118	
	14. No. of Figures 39	
15. Supplementary Notes		
16. Abstract <u>Part A of the Project</u> In the first part of the project analytical methods were established, and screening tests were performed to investigate the occurrence of polycyclic musk fragrances in sewage sludges. To assess the loading state, samples from 21 sewage treatment plants were taken in summer 2000 and in January 2001. In the active sludge values between 2.9 and 10.4 mg/kg m _T were measured for galaxolides [®] , and values from 1,1 to 4,2 mg/kg m _T for tonalides [®] . <u>Part B of the Project</u> In the second part of the project the behaviour of the musk fragrances in soil were investigated in the following sub-projects: <ul style="list-style-type: none"> • B1 Estimation of the adsorption coefficient (K_{oc}) by means of the HPLC screening method • B1 Adsorption and desorption tests according to OECD Guideline 106 • B3 Aerobic degradation in soil • B4 Leaching behaviour in small lysimeters • B5 Uptake by lettuce and carrots The subprojects B2 to B5 were performed using three representative soils with different soil characteristics (sandy, loamy, humic); depending on the set-up of the test the soils were mixed with partly contaminated sewage sludges. The determined adsorption coefficients as well as the adsorption/desorption tests indicated that the test substances galaxolides [®] and tonalides [®] very strongly bind to soils. Under conditions of controlled temperature and humidity the aerobic degradation of the musk fragrances in soil occurred extremely slowly with elimination rates of approx. 50 % and 25 % for galaxolides [®] and tonalides [®] , respectively, over a test period of 37 weeks. In the leaching experiments a leaching from the small lysimeters < 0.001 % was measured for galaxolides [®] and tonalides [®] during a test period of 48 hours. The slight leaching was caused by "preferential flow". The uptake of the musk fragrances by lettuce and carrots was determined in laboratory and outdoor experiments. Considerable amounts of galaxolides [®] and tonalides [®] were taken up only by the carrot roots. The ratio of the galaxolide concentrations in the plant and in the soil was 0.095 for the carrot root (humic soil) and 0.48 (loamy soil), resp.. For the carrot leaves and the lettuce this ratio was as low as 0.003.		
17. Keywords Polycyclic musk fragrances, galaxolide [®] , tonalide [®] , sewage sludge, soil, property, sorption, persistence, degradation, metabolism, leaching, plant uptake		
18. Price	19.	20.

Untersuchung des Stoffverhaltens von polyzyklischen Moschusverbindungen im Klärschlamm und Boden

Gesamtübersicht

Band I: Screening-Untersuchung Klärschlamm (Vorhabenteil A)

- A-1 Methodenentwicklung und –validierung für Wasser und Klärschlamm
- A-2 Screeninguntersuchung in Kläranlagen

Band II: Untersuchung des Verhaltens von polyzyklischen Moschusverbindungen im Boden (Vorhabenteil B)

- B1 Abschätzung von Adsorptionskoeffizienten (K_{oc}) von polyzyklischen Moschusverbindungen mit der HPLC-Screening Methode (Draft OECD-Richtlinie 121)
- B2 Adsorptions- / Desorptionsuntersuchungen von polyzyklischen Moschusverbindungen nach OECD-Richtlinie 106
- B3 Aerober Abbau von polyzyklischen Moschusverbindungen im Boden
- B4 Leachingverhalten von polyzyklischen Moschusverbindungen in Kleinlysimetern
- B5 Aufnahme von polyzyklischen Moschusverbindungen in Pflanzen
 - Laborversuche mit Kopfsalat und Möhren
 - Freilandversuche mit Kopfsalat

Untersuchung des Stoffverhaltens von polyzyklischen Moschusverbindungen im Klärschlamm und Boden

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Gesamtübersicht	4
Inhaltsverzeichnis	5
Allgemeine Angaben	7
Abweichungen vom Antrag	8
Qualitätssicherungserklärung	9
Abkürzungen und Akronyme	10
Abkürzungen und Akronyme (Fortsetzung)	11
SOP-Liste	11
Zusammenfassung (Gesamtbericht)	12
Vorhabenteil A	12
Vorhabenteil B	14
Summary (entire report)	17
Project part A	17
Project part B	19
Kenntnisstand, Zielsetzung	22
A1 Methodenentwicklung und –validierung für Wasser und Klärschlamm	24
A1-1 Zusammenfassung	24
A1-2 Referenzsubstanzen und Interne Standards	25
A1-3 Bezugs-Kalibrierung	27
A1-4 Bestimmung von polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm	28
A1-4.1 Validierung der analytischen Methode	28
A1-4.1.1 Verfahrenskenngrößen der Grund-Kalibrierung	29
A1-4.1.2 Genauigkeit des Verfahrens	30
A1-4.1.3 Spezifität und Selektivität	34
A1-4.1.4 Diskussion der Messunsicherheit	37
A1-5 Bestimmung von polyzyklischen Moschusverbindungen im entwässerten Klärschlamm	38
A1-6 Bestimmung der Trockenmasse (m_T)	38

A2	Screeninguntersuchung in Kläranlagen	39
A2-1	Probennahme und Charakterisierung der Kläranlagen	39
A2-1.1	Probennahme und Lagerung	39
A2-1.2	Charakterisierung der Kläranlagen und Benennung der Proben	40
A2-2	Ergebnisse	41
A2-2.1	Gehalte von polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm	41
A2-2.2	Gehalte von polyzyklischen Moschusverbindungen im entwässerten Klärschlamm	44
A2-2.3	Gehalte von polyzyklischen Moschusverbindungen im Kläranlagenzu- und ablauf	49
Literatur (zu den Kapiteln A1 und A2)		52
Anhang A-1:	Charakterisierung der Kläranlagen	55
Anhang A-2:	Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Sommerbeprobung)	66
Anhang A-3:	Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Winterbeprobung)	78
Anhang A-4:	Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im entwässerten Klärschlamm (Winterbeprobung)	90
Anhang A-5:	Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen (Sommerbeprobung)	93
Anhang A-6:	Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen (Winterbeprobung)	96
Anhang A-7:	Analyse von polyzyklischen Moschusverbindungen in Belebtschlamm und Abwasser	101
Anhang A-8:	Bestimmung von AHTN und HHCB in entwässertem Klärschlamm	113

Allgemeine Angaben

Das Vorhaben wurde als Prüfauftrag unter Akkreditierungsbedingungen (DIN EN ISO/IEC 17025) durchgeführt.

Titel des Vorhabens:	Untersuchung des Stoffverhaltens von polyzyklischen Moschusverbindungen im Klärschlamm und Boden	
UBA F & E-Vorhaben:	299 71 237	
Prüfauftrag-Code:	K-UBA-002/7-24	
Laufzeit des Vorhabens:	01.11.1999 - 31.10.2001	
Berichtsdatum:	11. Juli 2002	
Auftraggeber:	Umweltbundesamt Fachgebiet V 5.8 Bismarckplatz 1 14193 Berlin	
Prüfinstitut:	Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME); früherer Name (bis zum 12.10.2001): Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie (IUCT) Auf dem Aberg 1 57392 Schmallenberg	
Institutsleitung:	Prof. Dr. Rainer Fischer	
Bereichsleitung		
Angewandte Oekologie:	Prof. Dr. Andreas Schäffer	
Prüfleiter:	Dr. J. Müller	
Durchführung:	W. Böhmer, J. Nowak und A. Bauer	
Qualitätssicherung:	Dr. Ulrich Fritsche, Dr. Gerd Wasmus	
Verteiler:	Auftraggeber	1 Original + 4 Kopien
	Auftragnehmer Archiv	1 Original
	Auftragnehmer Prüfleiter/Bearbeiter	3 Kopien

Dieses Dokument darf von Auftraggeber und Auftragnehmer unter der Voraussetzung vervielfältigt werden, dass etwaige Ergänzungen zum Bericht jeder Kopie beigelegt werden. Die ermittelten Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die untersuchten Proben.

Abweichungen vom Antrag

Bei der Bearbeitung zeigte sich, dass gegenüber dem Antrag folgende Änderungen notwendig wurden. Sie wurden mit dem Auftraggeber abgesprochen.

- Substanzauswahl

Cashmeran® (DPMI) wurde durch Celestolide® (ADBI) ersetzt, weil Cashmeran® in der Duftstoffindustrie nur sehr selten eingesetzt wird und dementsprechend die Wahrscheinlichkeit zu seinem Auftreten in der Umwelt nur gering ist.

- Klärschlamm-Mischproben

Die Entnahme von 24 h Klärschlamm-Mischproben war nicht möglich. Stattdessen wurden Einzelproben an drei aufeinanderfolgenden Tagen aus dem Belebtschlammbecken der Kläranlagen entnommen.

- Massebilanz

Es wurde auf die Erstellung von Massenbilanzen anhand der Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie der Klärschlammgehalte verzichtet, da das Vorgehen problematisch ist und nur wenig aussagefähige Ergebnisse liefert. Sinnvollerweise wurden stattdessen in anderen Vorhabensteilen verschiedene Zusatzversuche durchgeführt.

- Aerober Abbau im Boden

- Versuchslaufzeit

Die Versuchslaufzeit wurde von 16 Wochen auf 37 Wochen verlängert.

- Zusatzversuche

- a) Aktivierung durch Addition feldfrischen Bodens
 - b) Zusatz-Versuch mit sterilisiertem Boden

Qualitätssicherungserklärung

Titel des Vorhabens:	Untersuchung des Stoffverhaltens von polyzyklischen Moschusverbindungen im Klärschlamm und Boden
UBA F & E-Vorhaben:	299 71 237
Prüfauftrag-Code:	K-UBA-002/7-24
Auftraggeber:	Umweltbundesamt Fachgebiet V 5.8 Bismarckplatz 1 14193 Berlin
Prüfinstitut:	Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME); früherer Name (bis zum 12.10.2001): Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie (IUCT) Auf dem Aberg 1 57392 Schmallenberg

Hiermit bestätigen wir nach bestem Wissen, dass alle Daten korrekt wiedergegeben wurden und dass die Prüfung nach den beschriebenen Methoden durchgeführt wurde. Das Fraunhofer-IME ist bei der Deutschen Akkreditierungsstelle Chemie GmbH (DACH) gemäß DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditiert und besitzt die Kompetenz, Prüfungen im Bereich der chemischen und chemisch-physikalischen Analytik durchzuführen. Die Prüfarten umfassen Gaschromatographie, Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, Atomspektrometrie und Probenvorbereitung.

Schmallenberg, den 11. Juli 2002

Prof. Dr. Andreas Schäffer
Bereichsleitung

Dr. Josef Müller
Prüfleitung

Abkürzungen und Akronyme

ACE	1-Acenaphten-5-yl-Ethanone (als IS eingesetzte Substanz)
ADBI	Polyzyklischer Moschusduftstoff mit dem Handelsnamen Celestolide® *)
AHDI	Polyzyklischer Moschusduftstoff mit dem Handelsnamen Phantolide® *)
AHTN	Polyzyklischer Moschusduftstoff mit dem Handelsnamen Tonalide® *)
ATII	Polyzyklischer Moschusduftstoff mit dem Handelsnamen Traseolide® *)
ATTN	Polyzyklischer Moschusduftstoff mit dem Handelsnamen Versalide® *)
AKK	Akkreditierung
BG	Bestimmungsgrenze
C	Konzentration
CAS	Chemical Abstract Service
C _{org}	organische Kohlenstoff-Gehalt
DPMI	Polyzyklischer Moschusduftstoff mit dem Handelsnamen Cashmeran® *)
Fa.	Firma
FG	Frischgewicht
F _T	Transferfaktor (Boden/Pflanze)
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HHCB	Polyzyklischer Moschusduftstoff mit dem Handelsnamen Galaxolide® *)
IME	Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (Name ab dem 13.10.2001)
IS	Interner Standard
IUCT	Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie (Name bis zum 12.10.2001)
KA	Kläranlage
Kal.	Kalibrierung
KS	Klärschlamm
Lin. Reg.	Lineare Regression
m _T	Trockenmasse
MS	Massenspektrometrie
MW	Mittelwert
n	Stichprobenumfang
NLFB	Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung
NWG	Nachweisgrenze
org.	organisch (er)
P	Wahrscheinlichkeit
p	Dampfdruck

*) Zu CAS-Namen und Formeln siehe Tabelle A-1

Abkürzungen und Akronyme (Fortsetzung)

PE	Polyethylen
PF	Peakfläche
PFV	Peakflächenverhältnis (PF Analyt / PF IS)
PMF	Polyzyklische Moschusduftstoffe (polycyclic musk fragrances)
PN	Probennahme
PNMF	Polyzyklische und Nitro-Moschusduftstoffe (polycyclic and nitro musk fragrances)
SOP	Standardarbeitsanweisung (standard operating procedure)
PP	Polypropylen
s	Standardabweichung
S/N	Signal/Rausch (-Verhältnisse)
SSA	Studienspezifische Arbeitsanweisung
s_{x0}	Verfahrensstandardabweichung (der Grundkalibrierung)
sy	Reststreuung (der Grundkalibrierung)
UBA	Umweltbundesamt
UPB	Umweltprobenbank des Bundes
V	Variationskoeffizient
VB	Vertrauensbereich
V_{x0}	relative Verfahrensstandardabweichung (der Grundkalibrierung)
WL	Wasserlöslichkeit
WFF	Wiederfindungsfunktion
WFR	Wiederfindungsrate
WHK	(maximale) Wasserhaltekapazität

SOP-Liste

Die Liste der verwendeten Standardarbeitsanweisungen (SOPs) und der Studienspezifischen Arbeitsanweisungen (SSAs) findet sich im Band II.

Zusammenfassung (Gesamtbericht)

Polyzyklische Moschusverbindungen (polycyclic musk fragrances, PMF) und Nitro-Moschusverbindungen zählen zu den wichtigsten Duftstoffen und werden in einer Vielzahl von Kosmetika sowie Reinigungs- und Pflegeprodukten verwendet. Da die Anwendung der früher dominierenden Nitro-Moschusverbindungen infolge ungünstiger toxikologischer Eigenschaften gesunken ist, kamen polyzyklische Moschusverbindungen vermehrt zum Einsatz.

Moschusverbindungen werden vorrangig über den Abwasserpfad in die Umwelt eingetragen. Da es sich um sehr lipophile Stoffe mit hoher Persistenz handelt, akkumulieren sie in Fettgeweben und reichern sich in der Nahrungskette an. Dies führte dazu, dass die Stoffgruppe als potentielle Umweltschadstoffe Aufmerksamkeit erlangt hat.

Infolge ihrer lipophilen Eigenschaften liegen die Stoffe vorwiegend an Partikel gebunden vor. Für die Bewertung der Moschusverbindungen erhielt daher Klärschlamm eine herausragende Bedeutung. Die hierzu notwendigen Expositionsdaten fehlen allerdings noch weitgehend. Die vorliegende Untersuchung zum Vorkommen von Moschusverbindungen in Klärschlämmen (Vorhabenteil A) sowie zu ihrem Verhalten in Böden (Vorhabenteil B) wurde vom Umweltbundesamt in Auftrag gegeben, um bestehende Datenlücken zu verringern.

Vorhabenteil A

In diesem Teil des Vorhabens wurde neben der Etablierung von analytischen Methoden eine Screening-Untersuchung zum Vorkommen von polyzyklischen Moschusverbindungen in Klärschlämmen durchgeführt.

Zunächst wurde zur Bestimmung der polyzyklischen Moschusduftstoffe (PMF) in Belebtschlamm und Abwasser ein Analysenverfahren entwickelt und validiert. Die PMF werden durch Flüssig/flüssig-Extraktion extrahiert, chromatographisch aufgereinigt und dann mittels Ion-Trap-GC/MS/MS bestimmt. Das Verfahren wurde für entwässerten und abgepressten Klärschlamm angepasst, die Extraktion der Analyten erfolgte hier durch Fest/flüssig-Extraktion mittels Aceton.

Zur Abschätzung der Belastungssituation wurden 21 verschiedene Kläranlagen beprobt. Es wurden sowohl ländliche als auch städtische Anlagen und solche mit einem gewerblichen Abwasseranteil in die Untersuchung einbezogen.

Die Klärschlammprobennahmen (Belebtschlamm) erfolgten zunächst im Sommer des Jahres 2000 (August bis Oktober) an 21 Kläranlagen und wurden, um Hinweise auf jahreszeitliche Schwankungen zu erhalten, im Januar 2001 an 20 Kläranlagen wiederholt. Zur Erfassung der Variabilität der PMF-Gehalte wurde jede Kläranlage an drei aufeinanderfolgenden Tagen beprobt. Im Sommer 2000 wurden an fünf Kläranlagen und im Winter 2001 an sechs Kläranlagen zusätzlich auch 24 h-Mischproben des Zulaufs zum Klärwerk und des Ablaufs vom Belebtschlamm-Becken entnommen.

Weiterhin wurden im Winter 2001 an 9 Kläranlagen Proben eines entwässerten bzw. abgepressten Klärschlammes entnommen.

Die Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen in den Belebtschlämmen streuen über einen 'größeren' Bereich. Für Galaxolide® wurden Werte zwischen 3,8 und 102 µg/kg und für Tonalide® zwischen 1,4 und 29,4 µg/kg gemessen, die Variationskoeffizienten betrugen 85 bzw. 64 %. Die Variabilität der Verteilung sinkt jedoch deutlich, wenn die Gehalte auf die ebenso streuenden Trockenmassen m_T des Klärschlammes bezogen werden. Die Werte liegen dann zwischen 2,9 und 10,4 mg/kg m_T für Galaxolide® und zwischen 1,1 und 4,2 mg/kg m_T für Tonalide®. Die Variationskoeffizienten reduzieren sich auf 30 % für Galaxolide® und auf 37 % für Tonalide®.

Die minimalen und maximalen PMF-Gehalte sowie deren Streuungen entwickeln sich vom Sommer 2000 zum Winter 2001 uneinheitlich. Der mittlere Gehalt aller untersuchten polyzyklischen Moschusduftstoffe steigt dagegen vom Sommer zum Winter an. Die Mittelwerte liegen aber immer im Bereich der einfachen Standardabweichung der zu vergleichenden Beprobungsphase (Sommer 2000, Galaxolide®: $6,3 \pm 1,9$ mg/kg m_T , Tonalide®: $2,4 \pm 0,9$ mg/kg m_T ; Winter 2001, Galaxolide®: $8,3 \pm 3,5$ mg/kg m_T , Tonalide®: $2,6 \pm 1,0$ mg/kg m_T). Die ermittelten Unterschiede zwischen Sommer und Winterbeprobung dürften daher nur zufälliger Natur sein.

Die polyzyklischen Moschusduftstoffe treten im Klärschlamm in deutlichen Konzentrationsabstufungen auf. Setzt man den mittleren Galaxolide®-Gehalt gleich 100 %, so finden sich die weiteren PMF im Sommer 2000 in folgenden Abstufungen: Tonalide® = 38 %; Traseolide® = 3,7 %; Phantolide® = 2,6 % und Celestolide® = 1,3 %. Für die Winterbeprobung wurden ähnliche Abstufungen gemessen. Auch dies deutet darauf hin, dass es sich bei den Unterschieden der beiden Beprobungsphasen nur um zufällige Abweichungen handelt.

Die mittleren PMF-Gehalte im Zulauf zur Kläranlage vom Sommer 2000 liegen leicht oberhalb der entsprechenden Gehalte vom Winter 2001, für den Ablauf zeigt sich dagegen ein inverses Bild (Werte für Galaxolide®: Zulauf Sommer 1,8 µg/kg, Zulauf Winter 1,4 µg/kg; Ablauf Sommer 0,14 µg/kg, Ablauf Winter 0,36 µg/kg). Die Differenzen der Gehalte von Zu- und Ablauf und auch die Eliminierungsraten sinken von der Sommer- zur Winterbeprobung. Diese geringfügig geringere 'Disappearance' ist möglicherweise auf geänderte Bedingungen, z.B. auf die Temperatur und den Abwasseranfall zurückzuführen. Der durchschnittliche Eliminierungsgrad der PMF in den beprobten Kläranlagen betrug im Sommer 2000 ca. 77 % und im Winter ca. 67 %.

In einigen Kläranlagen wurden Klärschlämme (Überschussschlämme aus den Nachklärbecken) einem anaeroben Zersetzungsprozess (Faulung) unterworfen und anschließend entwässert. Im Winter 2001 wurden von neun Kläranlagen Proben dieses entwässerten Klärschlammes entnommen.

Die ermittelten Gehalte lagen für Galaxolide® zwischen 6,0 und 23 mg/kg m_T und für Tonalide® zwischen 1,9 und 6,9 mg/kg m_T .

Vergleicht man die PMF-Gehalte des entwässerten Klärschlammes mit denen des Belebtschlammes, so findet man - bezogen auf die Trockenmasse m_T - im Belebtschlamm für alle PMF niedrigere Gehalte, sie liegen z.B. für Galaxolide® und Tonalide® bei 65 %.

Zieht man den Abbau an organischer Trockenmasse während der anaeroben Zersetzung (je nach Aufenthaltszeit und Schlammart zwischen 25 und 60 %) mit in die Betrachtung ein, so ergeben sich zum Belebtschlamm sehr gut vergleichbare Werte.

Hieraus folgt, dass während der Schlammfäulung die PMF nicht anaerob abgebaut werden. Dies wird weiterhin durch die wiederum sehr gut vergleichbaren Abstufungen der PMF-Verhältnisse belegt.

Vorhabenteil B

Im zweiten Vorhabenteil wurde das Verhalten polyzyklischer Moschusverbindungen (PMF) im Boden anhand folgender Teilprojekte untersucht:

- B1 Abschätzung von Adsorptionskoeffizienten (K_{OC}) mit der HPLC-Screening Methode
- B2 Adsorptions- / Desorptionsuntersuchungen nach OECD-Richtlinie 106
- B3 Aerober Abbau im Boden
- B4 Leachingverhalten in Kleinlysimetern
- B5 Aufnahme in Kopfsalat und Möhren (Labor- und Freilandversuche)

Zur PMF-Bestimmung wurden die im Teil A entwickelten Analysenverfahren den anfallenden Matrices der vorstehenden Teilprojekte angepasst und für jede Matrix validiert.

B1 und B2 Sorptionsuntersuchungen

Zunächst wurden die Adsorptionskoeffizienten (K_{OC} bzw. $\log K_{OC}$) der PMF mit Hilfe der HPLC-Screening-Methode nach der Draft OECD-Richtlinie 121 abgeschätzt. Geeignete Referenzsubstanzen und die Prüfsubstanzen wurden unter Standard-HPLC-Bedingungen an einer Cyanosäule chromatographiert und die Retentionszeiten bestimmt. Aus der Totzeit des HPLC-Systems und den ermittelten Retentionszeiten wurden die entsprechenden Kapazitätsfaktoren (k' bzw. $\log k'$) berechnet. Die $\log k'$ -Werte der Referenzsubstanzen und deren Adsorptionskoeffizienten ($\log K_{OC}$) wurden benutzt, um eine Kalibrierfunktion ($\log k'$ gegen $\log K_{OC}$) zu berechnen. Die Adsorptionskoeffizienten ($\log K_{OC}$) der Prüfsubstanzen wurden aus den ermittelten $\log k'$ -Werten mit Hilfe der Kalibriergeraden berechnet.

Die Abschätzung der Adsorptionskoeffizienten ($\log K_{OC}$) erbrachte relativ hohe Werte, sie betrugen für Galaxolide® 3,35 und für Tonalide® 3,41 (die weiteren untersuchten PMF lagen ebenso in diesem Bereich). Dies bedeutet eine starke Sorption der Substanzen an Böden.

Anschließend wurden die Sorptionseigenschaften von Galaxolide® und Tonalide® nach OECD-Richtlinie 106 an drei repräsentativen Böden bestimmt. Die Böden unterschieden sich in ihren Eigenschaften: Boden Borstel sandig, Boden Latrop tonig und Boden Friesland humos.

Bestimmt wurden die Adsorptionskinetik, die Adsorptionsisothermen nach Freundlich und das Desorptionsverhalten.

Die Versuche zur Adsorptionskinetik zeigten, dass sich die Sorptionsgleichgewichte schon nach kurzer Zeit (ca. 2 Stunden) eingestellt hatten.

Die Freundlich Adsorptionsisothermen zeigten mit Koeffizienten $> 0,97$ gute Korrelationen für alle Substanzen und Böden. Die ermittelten Adsorptionskoeffizienten (K_F) von Galaxolide[®] liegen im Bereich von 95 bis 380 cm³/g und für Tonalide[®] im Bereich von 150 bis 660 cm³/g. Die Normalisierung auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff der Böden ergab K_{OC} Werte im Bereich von 4200 bis 7900 cm³/g für Galaxolide[®] und 4800 bis 13600 cm³/g für Tonalide[®].

Diese Werte zeigen, dass die Substanzen sehr stark an die Böden gebunden werden.

Die Desorptionsversuche zeigten, dass die Adsorption nicht reversibel ist: In beiden Desorptionsschritten wurden jeweils nur maximal etwa 30 –35 % der sorbierten Substanzmengen desorbiert.

B3 Aerober Abbau im Boden

Experimente zur Untersuchung des aeroben Abbaus wurden gemäß BBA-Richtlinie 4-1 mit den Böden Borstel, Latrop und Friesland und den Prüfsubstanzen Galaxolide[®] und Tonalide[®] durchgeführt.

Die Aufbringung der Prüfsubstanzen auf die Böden erfolgte über entwässerten, aufdotierten Klärschlamm, um praxisnahe Bedingungen zu simulieren. Die anfängliche Konzentration im Boden-/ Klärschlamm-Gemisch betrug jeweils ca. 10 mg/kg Trockenmasse. Die Inkubation erfolgte über 37 Wochen in der Dunkelheit unter kontrollierten Temperatur- und Feuchtebedingungen.

Die Abnahmekinetik beider untersuchten PMF verlief äußerst langsam, die Eliminierungs-Raten betrugen am Versuchsende für Galaxolide[®] ca. 50 % und für Tonalide[®] ca. 20 bis 30%. Die berechneten DT_{50} -Werte können nur als grobe Anhaltspunkte dienen, sie liegen im Bereich von ca. 1 bis 2 Jahren für Galaxolide[®] und 2 bis 24 Jahren für Tonalide[®].

In die Abbau-Tests mit den Böden Borstel und Latrop wurde nach 24 Wochen zur erneuten Aktivierung feldfrischer Boden zugegeben. Durch die Aktivierung mit feldfrischem Boden konnte keine Änderung des Abnahme-Verhaltens erreicht werden.

Um zwischen biologischem Abbau und einer möglichen chemischen 'Festlegung' der PMF an der Boden-/Klärschlamm-Matrix zu unterscheiden, wurden weitere Zusatzversuche zum Vergleich von 'aktiven' und autoklavierten Versuchsansätzen durchgeführt. Hierbei zeigte sich weder für den aktiven noch für den sterilen Ansatz eine Substanzabnahme, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die untersuchten PMF nicht chemisch festgelegt werden.

B4 Leachingverhalten in Kleinlysimetern

Die Experimente zur Ermittlung des Leachingverhaltens von PMF in Böden wurden in Anlehnung an eine neue OECD-Richtlinie 'Leaching in Soil Columns' (in Vorbereitung) mit den Böden Borstel, Latrop und Friesland und den Prüfsubstanzen Galaxolide[®] und Tonalide[®] im gesättigten Fluß bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Prüfsubstanzen wurden durch dotierten Klärschlamm auf die Bodenoberfläche appliziert.

Nach künstlicher Beregnung der Bodensäulen wurde das Sickerwasser fraktioniert aufgefangen. Es wurde ein Regenfall von 200 mm in 48 Stunden simuliert. Nach dem Leaching-Vorgang wurde der Boden aus den Säulen entfernt und in 6 Schichten separiert. Die Bodenschichten und die Sickerwässer wurden anschließend auf die Prüfsubstanzen analysiert.

Die Gehalte an Galaxolide® und Tonalide® in den Sickerwässern lagen im Bereich der Bestimmungsgrenze des Verfahrens (0,025 µg/L). Diese sehr geringe Ausschwemmung der Prüfsubstanzen aus den Testsäulen erfolgte nur über 'preferential flow'. Die höchsten PMF-Gehalte in den Eluatzen wurden für Galaxolide® und den Boden Latrop gemessen. Verglichen mit der in die Säule eingebrachten Menge an Galaxolide® zeigte sich, dass in 48 Stunden nur 0,001 % aus der Säule gespült wurden.

Die Untersuchung der Bodenschichten ergab, dass die Prüfsubstanzen nur in der obersten, in einer Stärke von nur 2 cm separierten Bodenfraktion nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden konnten (Eintrag über feinkörnige Partikel aus dem darüberliegenden Klärschlamm). Außer der nur geringfügigen Verlagerung durch Sorption an Bodenkolloide (preferential flow) erfolgte kein Transport mit der Flüssigkeitsphase.

B5 Aufnahme in Kopfsalat und Möhren (Labor- und Freilandversuche)

Potentiell können Pflanzen, die auf Klärschlamm-behandelten Flächen wachsen, mit PMF belastet sein. Die durchgeführten Untersuchungen sollten eine erste Einschätzung der Relevanz der Pflanzenaufnahme ermöglichen.

Es wurden wieder die Prüfsubstanzen Galaxolide® und Tonalide® und die drei Böden Borstel, Latrop und Friesland eingesetzt.

Als Versuchspflanzen dienten Karotten und Kopfsalat. Die Versuche wurden im Gewächshaus unter kontrollierten Witterungsbedingungen (Karotten und Kopfsalat) und zusätzlich mit dem Boden Borstel (sandiger Boden) im Freiland unter realen Witterungsbedingungen (nur Salat) durchgeführt.

Die Aufbringung der Substanzen auf die Böden erfolgte mit Klärschlamm der auf 300 mg/kg Trockenmasse dotiert worden war. Die Gehalte in den Boden-/Klärschlamm-Gemischen betrugen während der Tests ca. 30 mg/kg m_T.

Die untersuchten PMF wurden in nennenswerter Menge nur in die Karottenwurzel aufgenommen. Das Verhältnis der Galaxolidekonzentration in der Pflanze zur Konzentration im Boden betrug für die Karottenwurzel 0,095 (Boden Friesland) bzw. 0,48 (Boden Latrop). Für das Karottenlaub sowie für Salat betrug es nur etwa 0,003.

Danach spielt die Aufnahme der Moschusverbindungen in Pflanzen nur dann eine Rolle, wenn die Pflanzen wie die Karottenwurzel Depots mit z.B. ätherischen Ölen besitzt, die in direktem Kontakt mit den Moschusverbindungen stehen und sich daher ein direktes Verteilungsgleichgewicht einstellen kann. Die Gehalte im Karottenlaub und im Salat zeigen, dass die Aufnahme über die Wurzel mit anschließendem innerpflanzlichen Transport keine Rolle spielt.

Summary (entire report)

Polycyclic musk compounds and nitro-musk compounds are among the most important fragrances and are used in many cosmetic, cleaning and care products. Since the use of the previously predominant nitro-musk compounds has declined in view of their unfavourable toxicological characteristics, polycyclic musk compounds have been used increasingly.

Musk compounds enter the environment mainly via sewage. As they are very lipophilic substances with a high persistence, they accumulate in fat tissue and are enriched in the food chain. This has led to increasing attention being given to the substance group as potential environmental pollutants..

Due to their lipophilic characteristics the substances occur primarily in combination with particles. For this reason sewage sludge plays an extremely important part in evaluating musk compounds. However, the exposure data required for evaluation are virtually non-existent. This screening of the presence of musk compounds in sewage sludges (part A of the project) and their behaviour in the soil (part B of the project) were commissioned by the German Federal Environmental Agency in order to reduce existing data gaps.

Project part A

In addition to the establishment of analytical methods, this part of the project also involved a screening of the presence of polycyclic musk compounds in sewage sludges.

Firstly, a method of analysis for determining the presence of polycyclic musk fragrances (PMF) in activated sludge and raw sewage was developed and validated. The PMFs were extracted from the samples by means of liquid-liquid extraction, chromatographically cleaned and then measured using ion-trap GC/MS/MS. The method was adapted for dehydrated pressed sludge. In this case, the analytes were extracted by means of solid-liquid extraction with acetone.

In order to assess the existing pollution 21 sewage-treatment plants were selected for sampling. The selection included municipal and rural plants as well as plants treating a high proportion of industrial waste water.

The first sampling of the sewage sludge (activated sludge) took place in the summer of the year 2000 (August - October) at 21 plants. Sampling was repeated at 20 of these plants in January 2001 to obtain information on seasonal fluctuations. To determine the variability of the PMF contents, each plant was sampled on three successive days. In summer 2000, 24-hour mixed samples were also taken from the infeed and the outlet of the activated-sludge tank of five treatment-plants and in winter 2001 from six treatment plants.

In addition, samples of a dehydrated pressed sludge were taken from nine treatment plants in winter 2001.

The contents of polycyclic musk compounds in the activated sludges vary over a "wider" range. For Galaxolide® the figures measured were between 3.8 and 102 µg/kg, and for Tonalide® between 1.4 and 29.4 µg/kg. The variation coefficients were 85 and 64 %. However, the variability of the distribution drops substantially when the contents are related to the also varying dry masses m_T of the sewage sludge. Here, the values are between 2.9 and 10.4 mg/kg m_T for Galaxolide® and between 1.1 und 4.2 mg/kg m_T for Tonalide®. The variation coefficients decrease to 30 % for Galaxolide® and 37 % for Tonalide®.

The maximum and minimum PMF contents and their variations develop unequally from summer 2000 to winter 2001. By contrast, the average content of all polycyclic musk fragrances increases from summer to winter. The average values are however always in the region of the simple standard deviation of the comparative sampling phase (summer 2000, Galaxolide®: 6.3 ± 1.9 mg/kg m_T , Tonalide®: 2.4 ± 0.9 mg/kg m_T ; Winter 2001, Galaxolide®: 8.3 ± 3.5 mg/kg m_T , Tonalide®: 2.6 ± 1.0 mg/kg m_T). The differences measured between summer and winter sampling are therefore probably of an accidental nature.

The polycyclic musk fragrances occur in sewage sludge in distinctly graduated concentrations. If the average Galaxolide® content is taken as being equivalent to 100 %, in the summer of 2000, the other PMFs occur in the following proportions: Tonalide® = 38 %; Traseolide® = 3.7 %; Phantolide® = 2.6 % und Celestolide® = 1.3 %. Similar graduations were measured for the winter samples. This too indicates that the differences between the two sampling phases are purely accidental deviations.

The average PMF contents at the infeed of the treatment plant in summer 2000 are slightly above the corresponding contents for winter 2001. For the outlet however, the inverse situation occurs (figures for Galaxolide®: infeed summer 1.8 µg/kg, infeed winter 1.4 µg/kg; outlet summer 0.14 µg/kg, outlet winter 0.36 µg/kg). The difference in content between infeed and outlet as well as the elimination rates decrease from the summer to the winter sampling. This slightly lower disappearance is possibly due to changes in conditions, e.g. temperature and the quantity of sewage produced. The average elimination rate of the PMFs in the sampled treatment plants was approximately 77 % in summer 2000 and approximately 67 % in winter.

In some treatment plants, sewage sludges (excess sludge from the sedimentation tank) are subjected to an anaerobic decomposition process (decay) and then dehydrated. In the winter of 2001, samples of this dehydrated sludge were taken from nine treatment plants.

For Galaxolide® the contents measured were between 6.0 and 24 mg/kg m_T and for Tonalide® between 1.9 und 6.9 mg/kg m_T .

If the PMF contents of the dehydrated sewage sludge are compared with those of the activated sludge lower contents (in relation to the dry mass m_T) of all PMFs in the activated sludge are found. For Galaxolide® and Tonalide® for example, they are 65 %.

If the degradation of dry organic mass during anaerobic decomposition (between 25 % and 60 % depending on holding time and sludge type) is included in the evaluation the figures obtained are comparable to those for activated sludge.

This means that the PMFs are not degraded anaerobically during the decay of the sludge. This is proved by the graduations of the PMF content, which again have a close correspondence.

Project part B

In the second part of the project, the behaviour of polycyclic musk fragrances (PMF) in the soil was examined in the following sub-projects:

- B1 Estimation of adsorption coefficients (K_{OC}) using the HPLC screening method
- B2 Adsorption and desorption tests according to OECD Guideline 106
- B3 Aerobic degradation in the soil
- B4 Leaching behaviour in small lysimeters
- B5 Soil-plant transfer (laboratory and field experiments with lettuce and carrots)

For PMF measurement, the analytical methods developed in part A were adapted to the matrices of the above sub-projects and validated for each matrix.

B1 and B2 Sorption tests

First of all the adsorption coefficients (K_{OC} and $\log K_{OC}$) of the PMFs were estimated using the HPLC screening method according to draft OECD Guideline 121. Suitable test and reference substances were chromatographed under standard HPLC conditions on a cyano column and the retention times were determined. The corresponding capacity factors (k' and $\log k'$) were calculated from the dead volume of the HPLC system and the retention times determined. The $\log k'$ values of the reference substances and their coefficients of adsorption ($\log K_{OC}$) were used to calculate a calibration function ($\log k'$ against $\log K_{OC}$). The coefficients of adsorption ($\log K_{OC}$) of the test substances were calculated from the $\log k'$ values using calibration lines.

The estimation of the adsorption coefficients ($\log K_{OC}$) produced relatively high values. For Galaxolide[®] they were 3.35 and for Tonalide[®] 3.41. The other PMFs examined were also in this range. This indicates strong sorption of the substances to soils.

Following this, the sorption characteristics of Galaxolide[®] and Tonalide[®] were determined on three representative soils in accordance with OECD Guideline 106. The soils differed in their characteristics: Borstel soil, sandy; Latrop soil, clayey; Friesland soil, humic.

The factors determined were adsorption kinetics, adsorption isotherms (according to Freundlich) and the desorption behaviour.

The experiments regarding adsorption kinetics showed that the sorption equilibria were reached after a short period (approx. 2 hours).

At coefficients of > 0.97 , the Freundlich adsorption isotherms showed good correlations for all substances and soils. The adsorption coefficients (K_F) of Galaxolide[®] were in the range of 95 to 380 cm³/g and of Tonalide[®] in the range of 150 to 660 cm³/g. The normalization to the organic carbon content in the soils yielded K_{OC} values of between 4200 and 7900 cm³/g for Galaxolide[®] and 4800 and 13600 cm³/g for Tonalide[®].

These values show that the substances are bound very strongly to the soils.

The desorption tests showed that the adsorption is not reversible. At both desorption steps, a maximum of only 30–35 % of the sorbed quantities of the substances was desorbed.

B3 Aerobic degradation in the soil

Experiments to investigate aerobic degradation of Galaxolide[®] and Tonalide[®] in the Borstel, Latrop und Friesland soils were carried out in accordance with the BBA Guideline 4-1.

To simulate realistic conditions the test substances were applied to the soils using treated dehydrated sewage sludge. The initial concentration in the soil-sludge mixture was approximately 10 mg/kg dry mass in each case. Incubation took place over 37 weeks in the dark under controlled conditions of temperature and humidity.

The degradation kinetics of both the PMFs examined were extremely slow. At the end of the experiment the elimination rate for Galaxolide[®] was approximately 50 % and for Tonalide[®] approx. 20 to 30 %. The DT_{50} -values calculated should only be regarded as approximate values. For Galaxolide[®] these are in the region of 1 to 2 years and for Tonalide[®] between 2 and 24 years.

In the degradation tests with Borstel and Latrop soils, fresh soil from the field was added after 24 weeks for re-activation. However, the addition of fresh soil produced no change in the decay pattern.

In order to distinguish between biological degradation and a possible chemical immobilization of the PMF on the soil-sludge matrix, further experiments were carried out to compare active and autoclaved tests. No decrease of the substance was observed either in the active or the sterile approaches/tests. It may therefore be assumed that the PMFs examined were not immobilized.

B4 Leaching behaviour in small lysimeters

The investigations to determine the leaching behaviour of PMF in soils were based on the new OECD Guideline "Leaching in Soil Columns" (in preparation), and were carried out with the test substances Galaxolide[®] and Tonalide[®] on the Borstel, Latrop and Friesland soils in a saturated flow at room temperature.

The test substances were applied to the soil surfaces using spiked sewage sludge.

Following overhead irrigation of the soil columns, the leaching water was collected fractionally. A rainfall of 200 mm in 48 hours was simulated. After the leaching process the soil was removed from the columns and divided into 6 layers. These soil layers were then analysed for the presence of the test substances.

The contents of Galaxolide® and Tonalide® in the leaching water were around the detection limit of the test method (0.025 µg/L). This very slight washing out of the test substances from the soil columns took place exclusively through preferential flow. The highest PMF contents in the eluates were tested for Galaxolide® and the Latrop soil. With reference to the quantity of Galaxolide® introduced into the column, only 0.001% was washed out in 48 hours.

Examination of the soil layers showed, that the test substances could be detected and quantified only in the upper soil fraction at a thickness of only 2 cm (entry via fine particles of the sewage sludge above). Apart from the very slight migration by sorption to soil colloids (preferential flow) there was no further transport via the liquid phase/soil pore water?.

B5 Soil-plant transfer (laboratory and field experiments with lettuce and carrots)

Plants growing in soil treated with sewage sludge may possibly be contaminated with PMFs. The tests carried out were aimed at providing an estimate of the importance of absorption by plants.

Once again, the substances Galaxolide® and Tonalide® and the three soil types Borstel, Latrop and Friesland, were used for the tests.

Lettuce and carrots were used as test plants. The tests were conducted in a greenhouse under controlled climatic conditions (both carrots and lettuce), and also with Borstel soil (sandy) in the open air under realistic climatic conditions for lettuce only.

The substances were applied to the soils with sewage sludge treated with 300 mg/kg dry mass. During the tests, the contents in the soil-sludge mixtures were approximately 30 mg/kg m_T.

The PMFs under examination were absorbed in considerable quantities by the carrot roots only. In the carrot root, the ratio of the Galaxolide® concentration in the plant to the concentration in the soil was 0.095 (Friesland soil) and 0.48 (Latrop soil). In the carrot leaves and in the lettuce, the ratio was only 0.003.

Thereafter, the absorption of the musk compounds by plants was significant only when the plants (as with the carrot root) possess repositories with (for example) essential oils which are in direct contact with the musk compounds, allowing the creation of a direct partition equilibrium. The contents in the carrot leaves and in the lettuce show that the absorption via the roots and transport within the plant are of no significance.

Kenntnisstand, Zielsetzung

Polyzyklische Moschusverbindungen (polycyclic musk fragrances, PMF) und Nitro-Moschusverbindungen zählen zu den wichtigsten Duftstoffen und werden in einer Vielzahl von Kosmetika sowie Reinigungs- und Pflegeprodukten verwendet. Es handelt sich dabei um künstliche (synthetische) Substanzen, die mit dem aus dem Drüsensekret von Moschustieren gewonnenen echten Moschus und einer Reihe weiterer Naturprodukte mit moschusartigem Geruch keine strukturelle Verwandtschaft haben.

Nach Gebrauch gelangen die Substanzen über das Abwasser in die aquatische Umwelt. Da es sich um sehr lipophile Stoffe mit zudem hoher Persistenz handelt, akkumulieren sie in Fettgeweben mit der Folge einer Anreicherung in der Nahrungskette. Dies führte dazu, dass die Stoffgruppe als potentielle Umweltschadstoffe Aufmerksamkeit erlangt hat.

Die zuerst verwendeten Nitro-Moschusverbindungen wurden alsbald in Umweltproben wie Gewässern und aquatischen Organismen, aber auch in humanen Proben wie Fettgewebe, Blut und Muttermilch nachgewiesen (Yamagishi et al., 1981 und 1983; Rimkus und Wolf, 1993; Ippen 1994a und 1994b; Geyer et al., 1994; Müller et al., 1996; Heberer et al., 1999).

In den letzten Jahren ist die Bedeutung der Nitro-Moschusverbindungen infolge ungünstiger toxikologischer Eigenschaften (Kevekordes et al., 1999) gesunken. Im Tiermodell zeigten einige Verbindungen cancerogene bzw. mutagene und photoallergene Wirkungen. Als Ersatz wurden vermehrt polyzyklische Moschusverbindungen verwendet (Rebmann et al., 1997). Die weltweite Produktion der beiden wichtigsten Vertreter Galaxolide und Tonalide beträgt über 5000 t pro Jahr. Allein in Europa wurden 1995 ca. 1500 t Galaxolide und ca. 600 t Tonalide produziert (van de Plassche und Balk, 1997).

Dies führte dazu, daß auch diese Substanzen in Umwelt- und Humanproben nahezu ubiquitär nachweisbar sind (Eschke et al., 1994, 1995a und 1995b; Rimkus und Wolf, 1996; Bester et al., 1998; Winkler et al., 1998; Draisci et al., 1998; Heberer et al., 1999). In Muttermilch wurden sogar höhere Gehalte an polyzyklischen als an Nitro-Moschusverbindungen bestimmt (Rebmann et al., 1997).

Für Wasserproben wurde gefunden, dass ein wesentlicher Teil partikelgebunden vorliegt (Winkler et al., 1998). Dies entspricht dem Verhalten von anderen unpolaren anthropogenen Substanzen wie z.B. polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), polychlorierten Biphenylen (PCB) oder Chlorpestiziden.

Wegen dem Eintrag der Moschusverbindungen in die Umwelt über den Abwasserpfad und der starken Sorption an Partikel erhält Klärschlamm für die Bewertung der Stoffgruppe eine herausragende Bedeutung. Es gibt zwar bereits Ansätze zur Bewertung gesundheitlicher und ökotoxikologischer Risiken der Substanzen (van de Plassche und Balk, 1997; Tas et al., 1997; Kevekordes et al., 1999). Grundsätzlich fehlen zur Risikobewertung jedoch noch ökotoxikologische und toxikologische Daten (Brunn und Rimkus, 1997).

Besonders für den Bereich Klärschlamm fehlen Expositionsdaten, die die von der Umweltministerkonferenz eingerichtete Arbeitsgruppe (UMK-AG) zur Bewertung von klärschlammrelevanten Schadstoffen dringend benötigt und die nicht durch theoretische Expositionsabschätzungen (vgl. Schwartz et al., 1999) generiert werden können. Diese Datenlücke soll durch das vorliegende Vorhaben verringert werden (Vorhabenteil A).

Da Klärschlämme in der Regel auf Böden aufgebracht werden, stellen sich auch Fragen nach potentiellen Gefahren für das Grundwasser, den Boden und für den Übergang in Nahrungsmittel. Im Vorhaben werden daher neben den klärschlammbezogenen auch bodenbezogene Fragestellungen bearbeitet (Vorhabenteil B).

Vorhabenteil A: Screening-Untersuchung Klärschlamm

Für die Untersuchungen in dieser Studie wurde Belebtschlamm und entwässerter (stichfester) Klärschlamm verwendet.

Der Belebtschlamm ist ein nicht entwässerter Schlamm, der aus einer Ansammlung sehr vieler verschiedener Mikroorganismen besteht, die in der biologischen Stufe der Kläranlagen (Belebtschlamm-Becken) den Stoffabbau bewerkstelligen. Im Gegensatz dazu wird unter einem Primärklärschlamm ein Schlamm verstanden, der durch die Entfernung von zumeist ungelösten Abwasserinhaltsstoffen in der mechanischen Behandlungsstufe unter Einwirkung der Schwerkraft (nach Rechen und Sandfang) anfällt (Vorklärschlamm).

Die in den Nachklärbecken der Kläranlagen abgezogenen Schlämme (Überschussschlämme) werden in einigen Kläranlagen einem anaeroben Zersetzungsprozess in einem Faulbehälter (Faulturm) oder Faulteich unterworfen, bei dem biologisch abbaubare Inhaltsstoffe wie Kohlehydrate, Proteine und Fette abgebaut werden. Nach der Ausfäulung über mehrere Wochen wird der Klärschlamm durch Abpressen, Zentrifugation oder Absitzenlassen entwässert. Dieser entwässerte (stichfeste) Schlamm wird als Dünger in der Landwirtschaft verwendet.

Im Vorhabenteil A der Studie wurde neben der Etablierung von analytischen Methoden eine Screening-Untersuchung zum Vorkommen von polyzyklischen Moschusverbindungen in Klärschlämmen durchgeführt.

A1 Methodenentwicklung und -validierung für Wasser und Klärschlamm

A1-1 Zusammenfassung

Zur Bestimmung der polyzyklischen Moschusduftstoffe (polycyclic musk fragrances, PMF) in Belebtschlamm und Abwasser sowie im entwässerten Klärschlamm wurden GC/MS/MS-Verfahren entwickelt. Durch Einsatz der MS/MS-Technik ist es möglich, die Analyten mit erhöhter Empfindlichkeit und Spezifität zu analysieren.

Die PMF werden durch Flüssig/flüssig-Extraktion mit n-Hexan aus den Proben (Klärschlamm und Abwasser) extrahiert. Nach Zentrifugation wird der Extrakt abgenommen, eingengt und ggf. durch Adsorptionschromatographie an Aluminiumoxid gereinigt. Die PMF werden dann nach erneuter Aufkonzentrierung mittels Ion-Trap-GC/MS/MS bestimmt. Im MS/MS-Prozess werden aus Vorläufer-Ionen der Analyten (parent ions, intensivsten Ionen des Massenspektrums) durch einen weiteren Zerfall spezifische Produkt-Ionen (daughter ions) erzeugt. Dieser kollisions-induzierte

Zerfall ist substanz- und geräteabhängig und muss für jede Substanz (jedes Vorläufer-Ion) optimiert werden.

Die entwickelten Analysenverfahren liegen in Form von Arbeitsanweisungen vor (siehe Anhang A-7 und Anhang A-8).

A1-2 Referenzsubstanzen und Interne Standards

Die untersuchten polyzyklischen Moschusverbindungen (PMF) sind in Tabelle A-1 dargestellt.

Das zu bestimmende Spektrum der polyzyklischen Moschusverbindungen wurde im Vergleich zum Antrag geändert: Cashmeran® (DPMI) wurde durch Celestolide® (ADBI) ersetzt, weil Cashmeran® in der Duftstoffindustrie nur sehr selten eingesetzt wird und dementsprechend die Wahrscheinlichkeit zu seinem Auftreten in der Umwelt nur gering ist.

Die PMF sind im Feinchemikalienhandel entweder nur in verdünnten Lösungen oder als Feststoffe in geringen Mengen mit einem sehr ungünstigen Preis/Mengen-Verhältnis verfügbar. Da im Rahmen dieses Projekts aber größere Mengen der PMF benötigt werden (Z.B. Abbau- und Adsorptions-Tests) wurde nach anderen Bezugsquellen gesucht.

Als Referenz-Substanzen im Rahmen dieses Projektes werden die in Tabelle A-2 gelisteten (technischen) Produkte eingesetzt.

Für Phantolide®, Traseolide® und Versalide® lagen keine Reinheitsangaben der Hersteller bzw. Lieferanten vor. Die Gehalte dieser drei PMF sowie der Gehalt von Galaxolide® DEP50 wurde daher im IME mittels GC/AED (Gaschromatographie mit gekoppelter Atomemissionsdetektion) ermittelt. Die Kalibrierung des GC/AED-Systems wurde zuvor auf der Basis des Kohlenstoffs (C_{496nm}) und des Wasserstoffs (H_{486nm}) mit Alkanen und Fettsäureestern bekannter Zusammensetzung und Reinheit vorgenommen.

Als Interner Standard (IS) war zu Beginn der Studie dreifach deuteriertes Tonalide® (AHTN-D₃) vorgesehen. Es zeigte sich jedoch, dass sich das AHTN-D₃ während eines Aufreinigungsschrittes an Aluminiumoxid zersetzt und undeuteriertes Tonalide® (also den Analyten) bildet. Da eine solche Zersetzung auch bei anderen Schritten der Probenaufarbeitung nicht völlig auszuschließen ist, wurde auf den Einsatz von AHTN-D₃ als IS verzichtet und ein neuer IS gesucht.

Eingesetzt wurde 1-Acenaphten-5-yl-Ethanone (ACE), das ebenso wie die PMF eine Acetyl-Gruppe und einen aromatischen Ring enthält (siehe Arbeitsanweisung in Anhang A-7).

Tabelle A-1: Formeln, CAS-Namen und –Nummern, Akronyme sowie Handelsnamen der untersuchten polyzyklischen Moschusverbindungen

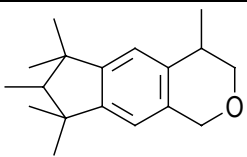
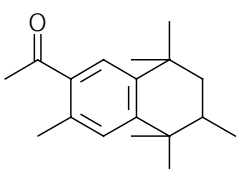
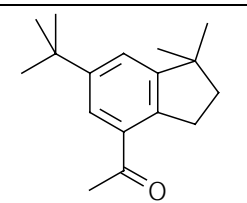
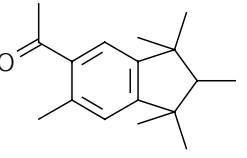
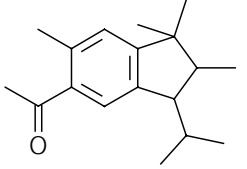
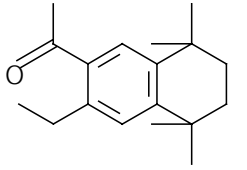
Chemische Struktur	Summenformel	CAS Name	Akronym CAS-Nr.	Handelsnamen
	$C_{18}H_{26}O$	1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta[g]-2-benzopyrane	HHCB 1222-05-5	Galaxolide® (Abbalide®, Pearlide®)
	$C_{18}H_{26}O$	1-(5,6,7,8-tetrahydro-3,5,5,6,8,8-hexamethyl-2-naphthalenyl)-ethanone	AHTN 1506-02-1	Tonalide® (Fixolide®)
	$C_{17}H_{24}O$	1-[6-(1,1-dimethylethyl)-2,3-dihydro-1,1-dimethyl-1H-inden-4-yl]-ethanone	ADBI 13171-00-1	Celestolide® (Crysolide®)
	$C_{17}H_{24}O$	1-(2,3-dihydro-1,1,2,3,3,6-hexamethyl-1H-inden-5-yl)-ethanone	AHDI 15323-35-0	Phantolide®
	$C_{18}H_{26}O$	1-[2,3-dihydro-1,1,2,6-tetramethyl-3-(1-methyl-ethyl)-1H-inden-5-yl]-ethanone	ATII 68140-48-7	Traseolide®
	$C_{18}H_{26}O$	1-(3-ethyl-5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naphthalenyl)-ethanone	ATTN 88-29-9	Versalide®

Tabelle A-2: Bezugsquellen und Reinheiten der eingesetzten PMF

Substanz	Akronym	Bezugsquelle	Reinheit / Gehalt in %
Galaxolide® DEP50 ³⁾	HHCB	Jules Chiquet S.A. ¹⁾	50 ⁴⁾
Tonalide®	AHTN	Jules Chiquet S.A.	97,7 ⁵⁾
Celestolide®	ADBI	Jules Chiquet S.A.	99,2 ⁵⁾
Phantolide®	AHDI	SAL ²⁾	100
Traseolide®	ATII	SAL	82
Versalide®	ATTN	Jules Chiquet S.A.	100

- ¹⁾ Jules Chiquet S.A., Frankfurt-Strasse 54, CH-4142 Münchstein Basel / Switzerland
²⁾ SAL, Service für Analytik und Labor, Reinhold-Frank-Str. 3, D-72488 Sigmaringen
³⁾ Das Galaxolide® liegt in einer Formulierung mit 50% Diethylphthalat (DEP50) vor. Diese Formulierung wird als Ausgangsstoff in der Geruchsstoff-Industrie eingesetzt.
⁴⁾ Der Gehalt wurde durch Mittlung der Angabe der Fa. Jules Chiquet S.A. (52,05%) und des Ergebnisses der Gehaltsbestimmung mittels GC/AED (48,0%) erhalten.
⁵⁾ Gehaltsangabe der Fa. Jules Chiquet S.A..

A1-3 Bezugs-Kalibrierung

Zur Aufstellung der Bezugsfunktion wurden ansteigende Gehalte der polyzyklischen Moschusduftstoffe (Multikomponentenlösungen) und eine konstante Menge des IS in n-Hexan gelöst. Die Gehalte der Analyten wurden den realen Konzentrationsverhältnissen in den Kläranlagen angepasst, d.h. der Gehalt an HHCB lag in den Bezugslösungen ca. 10fach und der Gehalt an AHTN ca. 5fach oberhalb der anderen PMF. Am Ende der Probenaufarbeitung wurden die Proben bis auf ein Volumen von 500 µL eingeeengt, das Bezugs-Volumen betrug daher auch bei der Kalibrierung 500 µL.

Aliquote Anteile der Bezugslösungen wurden in GC-Vials abgefüllt und entsprechend der SOP 1 mittels GC/MS/MS gemessen. Die integrierten Peakflächen der PMF wurden ins Verhältnis zu den Peakflächen des IS gesetzt (Peakflächenverhältnis, PFV) und ergaben mit den zugrundeliegenden Massengehalten der PMF die grundlegenden Kalibrierfunktionen. Die resultierende Kalibrierfunktion für Tonalide® ist in Abbildung A-1 dargestellt.

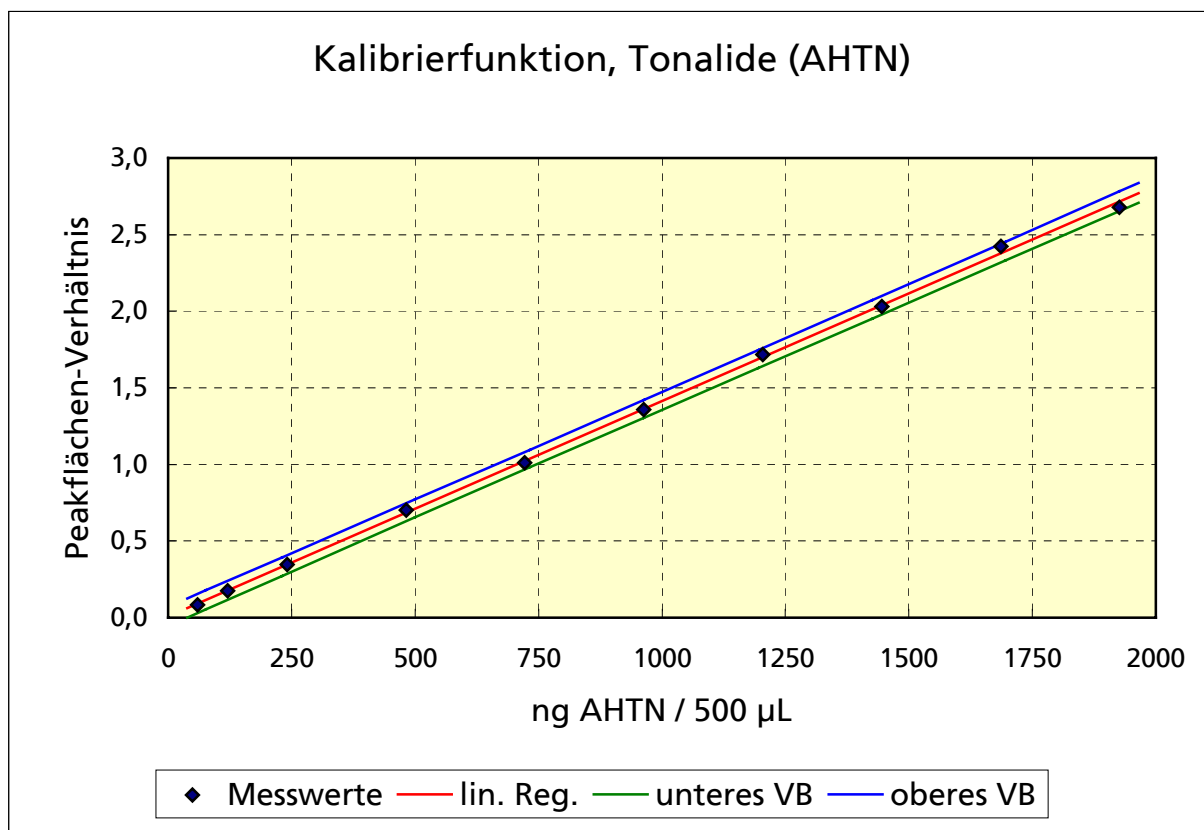


Abbildung A-1: Grundlegende Kalibrierfunktion von Tonalide® mit den Vertrauensbändern (VB) für $P=95\%$

A1-4 Bestimmung von polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm

A1-4.1 Validierung der analytischen Methode

Das eingesetzte Verfahren ist als Arbeitsanweisung 'Bestimmung von polyzyklischen Moschusduftstoffen (PMF) im Belebtschlamm und Abwasser mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS/MS)' schriftlich dokumentiert (in Anhang A-7). Die im folgenden beschriebenen Verfahrenskenngrößen charakterisieren das Verfahren und belegen die Anwendbarkeit der Methodik.

A1-4.1.1 Verfahrenskenngrößen der Grund-Kalibrierung

Die mit dem EDV-Programm Perkin-Elmer SQS98 (LERNHARDT und KLEINER, 1998) berechneten und in Tabelle A-3 aufgelisteten Kenngrößen Bestimmungsgrenze (BG) nach DIN 32 645 (1994), Verfahrensstandardabweichung s_{x0} und relative Verfahrensstandardabweichung V_{x0} basieren auf den Messwerten der Grund-Kalibrierungen der PMF. Die Prüfung auf Linearität wurde mit dem Mandel-Anpassungstest (Vergleich der Reststandardabweichungen von linearer und quadratischer Funktion) durchgeführt.

Tabelle A-3: Verfahrenskenngrößen der Grund-Kalibrierung

Substanz	Arbeitsbereich [µg/L] ¹	Funktion- Typ	BG (DIN 32645) [µg/L] ¹⁾	s_{x0}	V_{x0} [%]
Galaxolide®, HHCB	240 – 7700	Linear	804	52,7	3,0
Tonalide®, AHTN	120 – 3860	Linear	262	17,0	1,9
Celestolide®, ADBI	25 – 820	Linear	60	3,8	2,3
Phantolide®, AHDI	27 – 880	Linear	137	9,1	4,5
Traseolide®, ATII	25 – 800	Linear	131	8,7	4,8
Versalide®, ATTN	28 – 900	Linear	69	4,5	2,2

¹⁾ Konzentration der injektionsfertigen Mess- bzw. Kalibrierlösung (nach Aufarbeitung)

Das obere Ende des Arbeitsbereichs ist durch den höchsten Kalibrierwert, das untere Ende durch den niedrigsten Kalibrierwert begrenzt. Für ADBI, AHDI, ATII und ATTN wird das untere Ende des Arbeitsbereichs bis auf die festgelegte Bestimmungsgrenze in Tabelle A-4 ausgedehnt.

Die gemäß DIN 32 645 berechneten Bestimmungsgrenzen des Verfahrens sind vom Arbeitsbereich der Kalibrierung abhängig. Da der Arbeitsbereich der PMF aber den zu erwartenden realen Konzentrationsverhältnissen in den Kläranlagen angepasst wurde, ergeben sich nach dieser Methode Bestimmungsgrenzen, die besonders für HHCB und AHTN deutlich oberhalb der Leistungsfähigkeit des Verfahrens liegen. Zum Vergleich wurden deshalb die Bestimmungsgrenzen über Signal/Rausch-Verhältnisse (S/N-Verhältnisse) von 1:10 sowohl für die kleinste Bezugslösung als auch für eine matrixbelastete Klärschlammprobe berechnet (Tabelle A-4). Auf dieser Basis wurden substanzabhängig und unter Einbeziehung eines Sicherheitsfaktors die Verfahrens-Bestimmungsgrenzen festgesetzt.

Tabelle A-4: Bestimmungsgrenzen der Grund-Kalibrierung

Substanz	Bestimmungsgrenzen (BG)			
	DIN 32 645	S/N _{1:10} ; Bez.-Lsg.	S/N _{1:10} , Matrix-Pr.	Festgesetzt
	[µg/L] ²⁾	[µg/L] ²⁾	[µg/L] ²⁾	[µg/L] ²⁾
Galaxolide [®] , HHCB	804	3,2	2,4	10
Tonalide [®] , AHTN	262	7,4	4,2	10
Celestolide [®] , ADBI	60	1,4	2,0	6
Phantolide [®] , AHDI	137	1,2	2,6	6
Traseolide [®] , ATII	131	1,2	4,8	10
Versalide [®] , ATTN	69	2,8	- ¹⁾	10

¹⁾ Versalide[®] konnte in der Probe nicht nachgewiesen werden.

²⁾ Konzentration der injektionsfertigen Mess- bzw. Kalibrierlösung (nach Aufarbeitung)

Für eine Einwaage von 40 g Klärschlamm, eine durchschnittliche Trockenmasse (m_T) von 4 g/kg sowie eine Wiederfindung von 100% lagen die festgesetzten Bestimmungsgrenzen für Klärschlamm bei 0,02 bzw. 0,03 mg/kg m_T . Aufgrund der höheren Einwaage von ca. 100 g der Wasserproben lagen die Bestimmungsgrenzen für den Zu- und Ablauf der Kläranlagen bei 0,003 bzw. 0,005 µg/kg (\approx µg/L).

A1-4.1.2 Genauigkeit des Verfahrens

Die Genauigkeit, bestehend aus Richtigkeit und Präzision des Verfahrens wurde durch

- Ermittlung der Messwert-Abweichung aufgrund systematischer Fehler durch Aufstellung einer Wiederfindungsfunktion und durch
- Ermittlung der Wiederhol-Präzisionen von a) nur des GC/MS/MS-System und b) über das gesamte Verfahren

bestimmt.

A1-4.1.2.1 Wiederfindungsfunktionen und Wiederfindungsraten der PMF

Durch Aufstellung der Wiederfindungsfunktionen können systematische Fehler erkannt werden. Diese Fehler können durch Einbeziehung der Wiederfindungsrate in die Berechnungen ausgeglichen werden.

Da sich die Probenaufarbeitungen für die Klärschlamm- und die wässrigen Proben deutlich unterscheiden (Aufreinigungsschritt, Anzahl der Lösungsmittelinengungen) wurden zwei getrennte Wiederfindungsfunktionen aufgestellt.

Im Folgenden wird die Aufstellung der Wiederfindungsfunktionen am Beispiel des HHCB für den Kläranlagenablauf erläutert. Die Wiederfindungsfunktion beruht auf dem Prinzip der Matrix-Kalibration, d.h. eine reale Probe wurde zunächst in fünf (möglichst) gleiche Teilproben aufgeteilt. Vier dieser Teilproben wurden dann mit ansteigenden Gehalten der Zielsubstanz aufgestockt, während eine Teilprobe ohne Aufstockung verbleibt. Anschließend wird die Aufarbeitung und Messung aller Proben entsprechend der SOP durchgeführt. In Abbildung A-2 sind die erhaltenen Informationswerte der Matrix-Kalibration (Peakflächenverhältnis von HHCB/ACE) zusammen mit denen der Grundkalibrierung dargestellt.

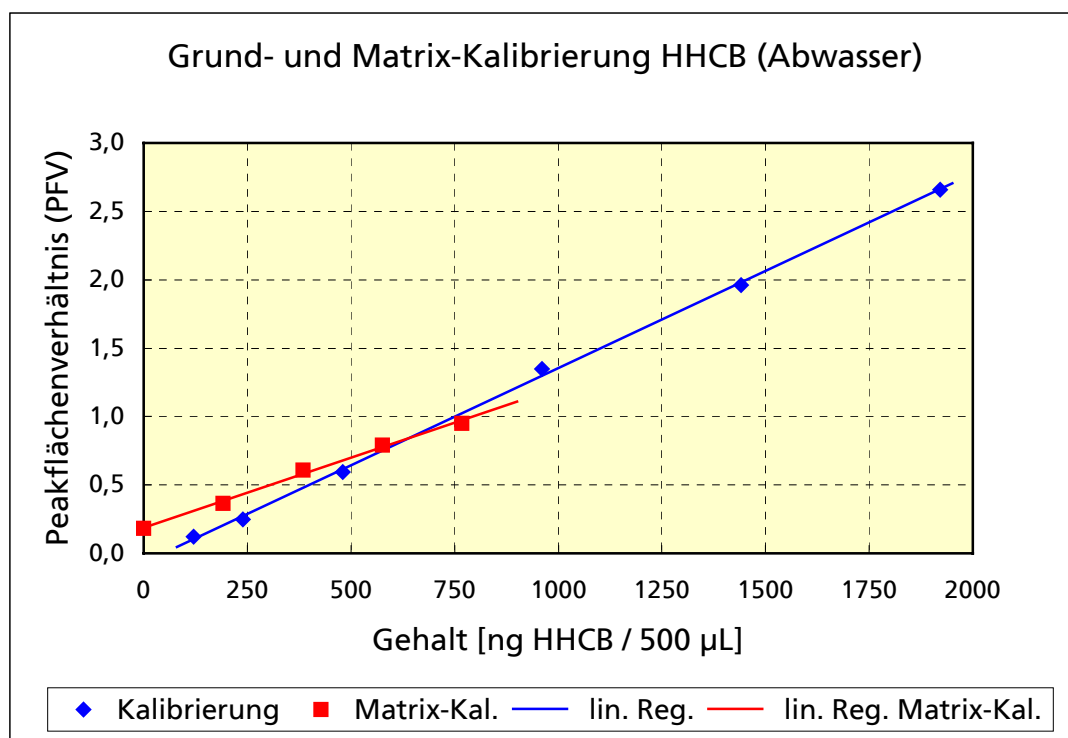


Abbildung A-2: Grundkalibrierung und Matrix-Kalibrierung von HHCB

Die Matrix-Kalibrierung weist visuell einen linearen Verlauf auf und zeigt gegenüber der Grundkalibrierung keine erhöhte Streuung. Eine statistische Beurteilung des Aufstockversuchs wird durch Aufstellung der Wiederfindungsfunktion möglich. Hierzu wird über die Grundkalibrierung für jede Probe des Aufstockversuchs der Gehalt an HHCB errechnet. Dann wird vom Gehalt jeder aufgestockten Probe der Gehalt der Probe ohne Aufstockung subtrahiert. Trägt man diesen, um den Gehalt der realen Abwasser-Probe bereinigten Wert gegen die aufgestockte Menge an HHCB auf, so erhält man die in Abbildung A-3 dargestellte Wiederfindungsfunktion.

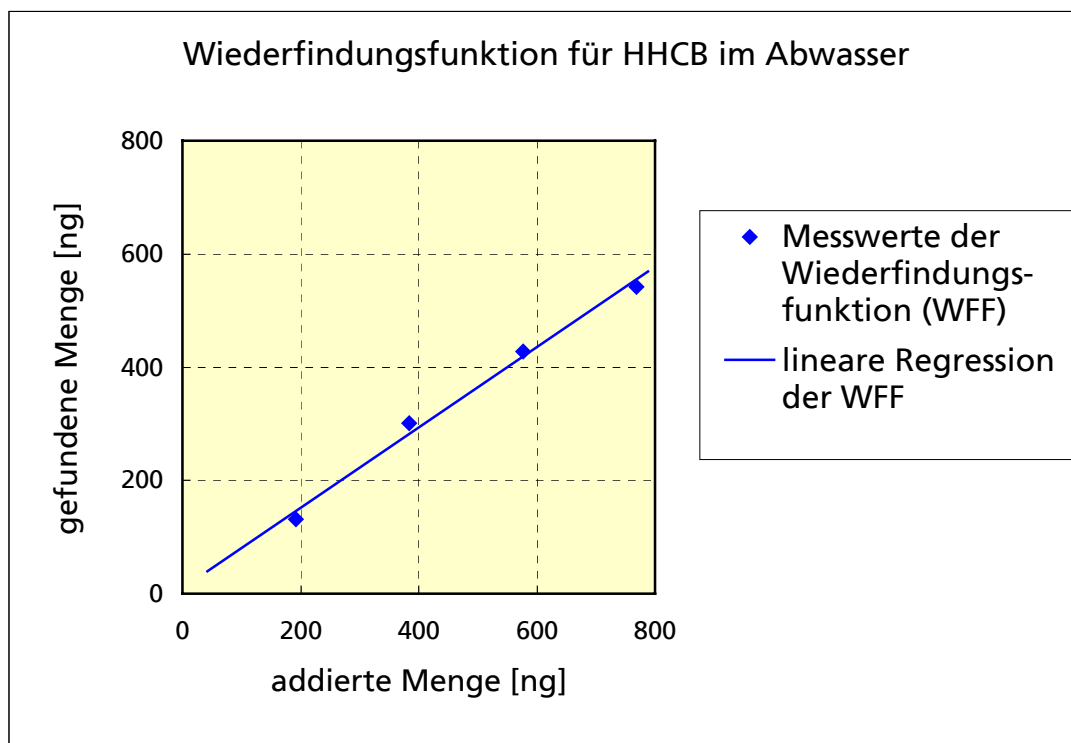


Abbildung A-3: Wiederfindungsfunktion von HHCB für die Matrix Abwasser einer Kläranlage

Die Beurteilung der WFF, das heißt die Prüfung auf proportional oder konstant systematische Fehler erfolgt dann mit einer statistischen Sicherheit von 99 % in der folgenden Weise:

- Es ist ein proportional systematischer Fehler vorhanden, wenn der Vertrauensbereich der Steigung den Wert 1 nicht enthält;
- Es ist ein konstant systematischer Fehler vorhanden, wenn der Vertrauensbereich des Achsenabschnittes den Wert 0 nicht enthält.

Für alle sechs geprüften PMF und für die Matrices Kläranlagenablauf und Klärschlamm (Belebtschlamm) konnte kein konstant systematischer Fehler nachgewiesen werden.

Im Gegensatz zum Klärschlamm wurde für die Matrix Kläranlagenablauf und die PMF HHCB, AHTN und ADBI aber ein proportional systematischer Fehler ermittelt. Dieser Fehler wird auf die unterschiedlichen Wasserlöslichkeiten von Analyt und IS zurückgeführt. Zur Korrektur der Analyseergebnisse wurden daher matrix- und substanzabhängig die Wiederfindungsraten (WFR) in Tabelle A-5 herangezogen. Die Wiederfindungsrate ergibt sich aus der Steigung der Wiederfindungsfunktion (eine Steigung von 1 entspricht einer Wiederfindung von 100%). Dieser proportional systematische Fehler tritt bei der Matrix Klärschlamm nicht auf, möglicherweise wird durch die Klärschlammbelastung ein 'Aussalzeffekt' erzeugt.

Tabelle A-5: Ermittelte Wiederfindungsraten der PMF für die Matrices Kläranlagenablauf und Klärschlamm

Substanz	Wiederfindungsraten [%]	
	Klärschlamm	Abwasser ¹⁾
Galaxolide [®] , HHCB	98,5	70,9
Tonalide [®] , AHTN	105,3	84,0
Celestolide [®] , ADBI	102,5	89,4
Phantolide [®] , AHDl	100,7	90,1
Traseolide [®] , ATII	105,9	103,1
Versalide [®] , ATTN	111,0	98,3

¹⁾ Für WFR oberhalb 90 % ergeben sich mit einer statistischen Sicherheit von 99 % keine proportional systematischen Fehler.

A1-4.1.2.2 Wiederholpräzisionen

Zur Messung der Wiederholpräzision wurde eine aufgearbeitete Klärschlammprobe 10 mal in das eingesetzte GC/MS/MS-System injiziert und der jeweilige PMF-Gehalt bestimmt.

Zum Vergleich wurden dann die Wiederholpräzisionen in der Serie über die gesamte Methode für die Matrices Belebtschlamm sowie den Kläranlagenzu- und ablauf ermittelt (Stichprobenumfang für den Belebtschlamm n = 5, für den Zulauf: n = 5, für den Ablauf: n = 4). Als Maß für die Wiederholpräzisionen wurden aus den Messserien die in Tabelle A-6 aufgelisteten Variationskoeffizienten (V) berechnet.

Die Wiederholpräzision für den Kläranlagen-Ablauf ist deutlich besser als im Kläranlagen-Zulauf. Eine mögliche Ursache ist in der höheren Partikelbelastung im Zulauf zur Kläranlage und der Adsorption der PMF an diese Partikel zu sehen.

Erstaunlich sind die hohen Präzisionen über das Gesamtverfahren für die Matrices Belebtschlamm und Kläranlagen-Ablauf, sie liegen im Bereich der Werte, die für das GC/MS/MS-System allein ermittelt wurden.

Tabelle A-6: Variationskoeffizienten

Substanz	Variationskoeffizienten (V) in %			
	GC/MS/MS-System	Gesamtverfahren mit der Matrix		
		Belebtschlamm	Kläranl.-Zulauf	Kläranl.-Ablauf
Galaxolide [®] , HHCB	3,1	2,6	14,4	2,0
Tonalide [®] , AHTN	2,5	2,3	14,9	0,7
Celestolide [®] , ADBI	10,6	1,6	17,8	11,8 ²⁾
Phantolide [®] , AHDI	6,3	1,4	15,8	5,8
Traseolide [®] , ATII	3,6	0,7	15,2	1,7
Versalide [®] , ATTN	- ¹⁾	- ¹⁾	- ¹⁾	- ¹⁾

¹⁾ Kein Versalide[®] nachweisbar; ²⁾ ADBI-Gehalt im Bereich der BG des Verfahrens

Der Variationskoeffizient für ADBI liegt jeweils über den Werten der anderen PMF. Dies ist auf den geringen Gehalt in den realen Proben zurückzuführen, er liegt jeweils an der BG des Verfahrens.

A1-4.1.3 Spezifität und Selektivität

Das Analysenverfahren arbeitet aufgrund der eingesetzten GC/MS/MS-Technik und der beschriebenen Probenaufarbeitung sehr spezifisch, verbleibende Störpeaks im Chromatogramm sind minimal. Der Chromatogramm-Vergleich zwischen einer Klärschlammprobe und einer (matrixfreien) Bezugslösung weist für die eingesetzte SGE HT8-Kapillarsäule einen fast identischen Fingerprint auf (siehe Abbildung A-4). Die nicht identifizierten Peaks in beiden Chromatogrammen sind von Anzahl und Intensität ebenfalls fast gleich, so dass auf eine identische Kontaminationsquelle, die technischen Moschusprodukte selbst, geschlossen wird.

Das chromatographische System arbeitet ausreichend selektiv, alle sechs PMF können nebeneinander bestimmt werden. Aufgrund des Isomerengemisches des (technischen) Galaxolides[®] erhält man auf der SGE HT8-Phase einen Doppelpeak. Für die Quantifizierung wird die Summe der beiden Peaks integriert.

Die Leerwert-Gehalte der PMF, ermittelt über das Gesamtverfahren für Klärschlamm und Abwasser, liegen jeweils unterhalb der Bestimmungsgrenze des Verfahrens.

Eine grundlegende Forderung zur Anwendbarkeit des Internen Standards (IS) ist seine Abwesenheit in den realen Proben. Zur Überprüfung dieser Voraussetzung wurden Abwasser- und Klärschlammproben jeweils mit und ohne Zusatz des IS aufgearbeitet. Der IS ACE konnte jedoch in keiner Probe nachgewiesen werden. Für die Matrix Klärschlamm ist der zugehörige Vergleich der Chromatogramme in Abbildung A-5 dargestellt.

Chromatogram Plots

Plot 1: c:\saturnews\data\musk_2\cal06_5_12.10.00.s m s RIC all
 Plot 2: c:\saturnews\data\musk_2\00a0086k_11.10.00.s m s RIC all

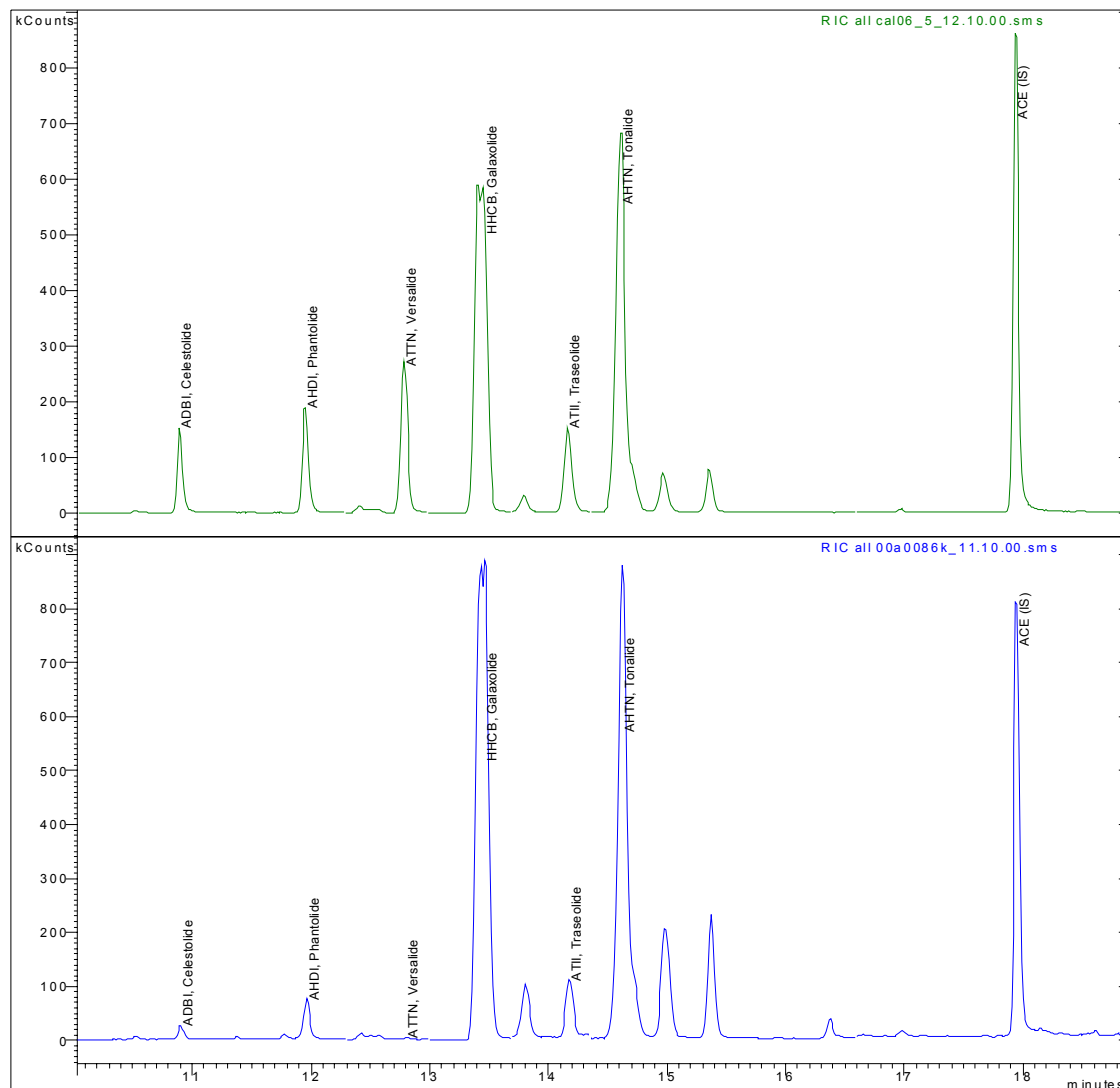


Abbildung A-4: Chromatogramm-Vergleich der polyzyklischen Moschusduftstoffe:
 oberes Chromatogramm: matrixfreie Bezugslösung der Kalibrierung,
 unteres Chromatogramm: aufgearbeitete Klärschlammprobe.

Chromatogram Plots

Plot 1: c:\... \data\musk_2\00a0059k-ois-2i_11.09.00.sms RIC all
 Plot 2: c:\... \data\musk_2\00a0059k-2i_11.09.00.sms RIC all

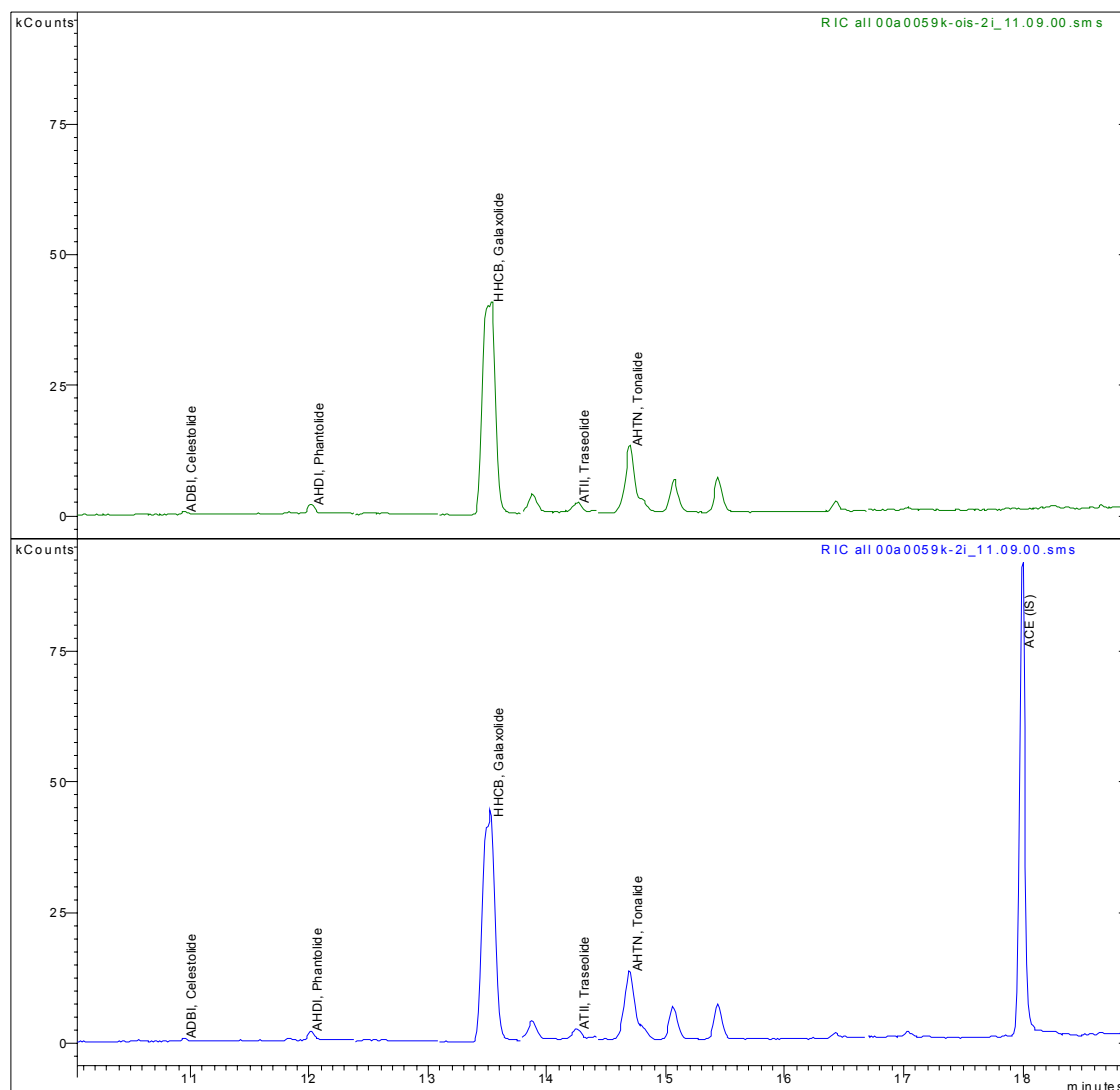


Abbildung A-5: Chromatogramm-Vergleich zum Nachweis der Abwesenheit des IS im Klärschlamm:
 oberes Chromatogramm: Klärschlammprobe ohne Zusatz des IS,
 unteres Chromatogramm: Klärschlammprobe mit Zusatz des IS.

A1-4.1.4 Diskussion der Messunsicherheit

Zur Betrachtung der Messunsicherheit des Verfahrens wird die relative Verfahrens-Standardabweichung (V_{x0}) der Grund-Kalibrierung mit den Streuungen der Wiederfindungsfunktionen und den Wiederhol-Präzisionen anhand der Variationskoeffizienten des GC/MS/MS-Systems und des Gesamtverfahrens verglichen (Tabelle A-7).

Tabelle A-7: Betrachtung der Messunsicherheit des Verfahrens

Substanz PMF	V_{x0} ¹⁾ [%]	WFF ²⁾ Belebt-KS [%]	WFF ²⁾ Zu-/Ablauf [%]	$V_{GC/MS/MS}$ ³⁾ [%]	$V_{Belebt-KS}$ ⁴⁾ [%]	$V_{Meth./Zulauf}$ ⁵⁾ [%]	$V_{Meth./Ablauf}$ ⁶⁾ [%]
HHCB	3,0	95	Kein Unterschied	3,1	2,6	14,4	2,0
AHTN	1,9	Kein Unterschied	90	2,5	2,3	14,9	0,7
ADBI	2,3	Kein Unterschied	99	10,6	1,6	17,8	11,8
AHDI	4,5	Kein Unterschied	Kein Unterschied	6,3	1,4	15,8	5,8
ATII	4,8	Kein Unterschied	Kein Unterschied	3,6	0,7	15,2	1,7
ATTN	2,2	90	90	- ⁷⁾	- ⁷⁾	- ⁷⁾	- ⁷⁾

¹⁾ relative Verfahrens-Standardabweichung der Grund-Kalibrierung.

²⁾ Signifikanzniveau bei dem sich ein Unterschied der Streuungen von Wiederfindungsfunktion (Matrixkalibrierung) und Grund-Kalibrierung ergibt (getestet werden 99%; 95% und 90%).

³⁾ Variationskoeffizient nur des GC/MS/MS-Systems (vgl. Tabelle A-6).

⁴⁾ Variationskoeffizient der Methode für die Matrix Belebtschlamm (vgl. Tabelle A-6).

⁵⁾ Variationskoeffizient der Methode für die Matrix Zulauf zur Kläranlage (vgl. Tabelle A-6).

⁶⁾ Variationskoeffizient der Methode für die Matrix Ablauf von der Kläranlage (vgl. Tabelle A-6).

⁷⁾ ATTN (Versalide[®]) war im Zu- und Ablauf der Kläranlagen nicht nachweisbar. Im Belebtschlamm wurde ATTN nur in einer unbedeutenden Anzahl von Proben nachgewiesen.

Der Variationskoeffizient der Gesamt-Methode für die Matrix Kläranlagen-Ablauf und die Matrix Belebtschlamm (inklusive aller Probenaufarbeitungsschritte sowie der GC/MS/MS-Messung) liegt im Bereich der relativen Verfahrens-Standardabweichung der Grund-Kalibrierung (für ADBI im Kläranlagen-Ablauf siehe Abschnitt A1-4.1.2.2).

Durch den Matrixeinfluss der Wiederfindungsfunktion wird die Messwertstreuung ebenfalls nicht erhöht. Der signifikante Unterschied in den Streuungen für ADBI (Wahrscheinlichkeit von $P=99\%$) ist auf die sehr präzise Wiederfindungsfunktion für diese Substanz zurückzuführen (die Streuung der Messwerte für die Wiederfindungsfunktion ist geringer als für die Grund-Kalibrierung).

Der Beitrag zur Unsicherheit des Messergebnisses aufgrund der Probenaufarbeitung und der Matrix ist also gering und die korrekte Funktion des IS und der Probenaufarbeitung sind somit nachgewiesen.

Für die Matrix Kläranlagen-Zulauf erhöht sich der Variationskoeffizient der Gesamt-Methode deutlich. Da die Funktion des Verfahrens für die Matrix Abwasser aber über den Kläranlagen-Ablauf nachgewiesen ist, wird dieser Effekt auf die inhomogene Belastung des Kläranlagen-Zulaufs mit Partikeln zurückgeführt.

A1-5 Bestimmung von polyzyklischen Moschusverbindungen im entwässerten Klärschlamm

Die analytische Bestimmung der polyzyklischen Moschusverbindungen im entwässerten Klärschlamm erfolgte nach der im Anhang A-8, Seite 113 beschriebenen Methode mittels GC/MS/MS nach Schüttelextraktion mit Aceton.

Zur Messung der Analyten wurden die Extrakte der Klärschlämme durch Aufarbeitung aliquoter Anteile in den Arbeitsbereich der Kalibration verdünnt. Die Bestimmungsgrenzen der Analysenmethode waren somit als Kennwert des Verfahrens nicht relevant und wurden nicht ermittelt.

A1-6 Bestimmung der Trockenmasse (m_T)

Zur Bestimmung der Trockenmasse (m_T) der Klärschlämme (Belebtschlämme) wurden 150 – 200 g Probe in ein 200 mL-Zentrifugenglas eingewogen und für 15 min bei 3000 min^{-1} zentrifugiert. Der wässrige Überstand wurde abdekantiert und der feuchte Bodensatz anschließend bei 105°C über Nacht (16 h) getrocknet. Nach dem Abkühlen wurde die Trockenmasse durch Rückwägung des Zentrifugenglases ermittelt.

A2 Screeninguntersuchung in Kläranlagen

A2-1 Probennahme und Charakterisierung der Kläranlagen

A2-1.1 Probennahme und Lagerung

Die Probennahme des Klärschlammes erfolgte in Anlehnung an die Klärschlammverordnung mit einer Schöpfkelle aus den Belebtschlamm-Becken der Kläranlagen. Es handelt sich folglich um Belebtschlamm und nicht um Primärklärschlamm, der als 'Vorklärschlamm' in der mechanischen Behandlungsstufe anfällt.

Die Probennahmen der Sommerbeprobung wurden im Zeitraum August bis Oktober 2000 an 21 Kläranlagen vorgenommen. Die Winterbeprobung fand im Januar 2001 statt, es wurden 20 Kläranlagen beprobt.

Zur Erfassung der Variabilität der PMF-Gehalte wurde jede Kläranlage an drei aufeinanderfolgenden Tagen beprobt.

Im Sommer 2000 wurden an 5 Kläranlagen und im Winter 2001 an 6 Kläranlagen zusätzlich auch 24 h-Mischproben des Zulaufs zum Klärwerk und des Ablaufs vom Belebtschlamm-Becken entnommen.

Im Winter 2001 wurden an 9 Kläranlagen zusätzlich Proben des entwässerten bzw. abgepressten Klärschlammes entnommen. Die Erfassung der Variabilität ist hier nicht sinnvoll, da während der Aufenthaltszeit im Faulturm und der anschließenden Entwässerung immer zeitliche Mischproben entstehen.

Zum Transport und zur Lagerung der Proben wurden 500 mL-Flaschen aus Polypropylen (PP) verwendet. Die Flaschen wurden in einer Laborspülmaschine gereinigt und im Trockenschrank getrocknet. Um einen mikrobakteriellen Abbau der PMF während der Lagerung weitestgehend zu verhindern, wurden in jedes Gefäß 0,5 g Natriumazid eingewogen. Die Proben wurden direkt nach der Probennahme und während des Transports gekühlt. Die weitere Kühlung im IME erfolgte unter Lichtausschluß bei 4 °C.

Zur Überprüfung der beschriebenen Probenlagerung wurden im Winter 2001 zwei Kläranlagen parallel beprobt. Jeweils eine Probe wurde dann wie beschrieben gelagert, während die zweite Parallele sofort nach Eingang im IME eingefroren und bis zur Aufarbeitung bei –20 °C gelagert wurde.

Zur Vermeidung längerer Lagerzeiten wurden die Proben in der Regel unmittelbar am Ende einer Probennahme-Sequenz aufgearbeitet, die längste Lagerzeit betrug 5 Tage.

Um einen Anhaltspunkt zu gewinnen, welcher prozentuale Anteil der PMF an Partikel gebunden ist, wurden an zwei Kläranlagen doppelte Proben des Zu- und Ablaufs entnommen. Je eine parallele Probe wurde dann entsprechend der SOP aufgearbeitet, die zweite wurde zusätzlich vor der Probenaufarbeitung über einen Glasfaserfilter filtriert.

A2-1.2 Charakterisierung der Kläranlagen und Benennung der Proben

Die zur Charakterisierung der Kläranlagen erhobenen Daten sind im Anhang A-1 in Tabellenform aufgelistet.

Der im Rahmen dieses Vorhabens verwendete Proben-Code setzt sich wie folgt zusammen:

Beispiel	Stelle	Wert	Bedeutung
S-01-K1	1	S oder W	S ommer- oder W interbeprobung
	3-4	01 – 22	Kläranlagen-Nr.
	6	K, Z, A, T	K lärschlamm, Z ulaufwasser, A blaufwasser, entwässerter Klärschlamm (T rocken)
	7	1 – 3	Tag der Probennahme- Sequenz

Weitere Informationen zu den Kläranlagen, von denen auch entwässerter Klärschlamm entnommen wurde, können der Aufstellung in Tabelle A-8 entnommen werden.

Tabelle A-8 Aufstellung der Kläranlagen von denen entwässerter Klärschlamm entnommen wurde (Angaben der Kläranlagenbetreiber)

Nr. der Kläranlage	Einlagerungs-Art	Verweildauer	Entwässerungs-mittel	Art der Pressung	Trockenrück-stand
4	Zwischen-Speicher	uneinheitlich	Polymer (Solay), Eisensalze	Kammerfilter	ca. 34 %
14	Faulturm	ca. 25 Tage	Polymer (Nalco)	Filterpresse	ca. 30 %
15	Faulturm	≥ 21 Tage	Polymer (Ciba), Eisen(III)salze	k. A.	30 – 35 %
17	Faulturm	21 – 28 Tage	Polymer (Ciba)	Zentrifuge	30 – 35 %
18	Faulturm	28 Tage	Polymer (Zetac)	Zentrifuge	31 – 33 %
19	Faulturm	28 Tage	k. A.	k. A.	ca. 33 %
20	Faulturm	21 – 28 Tage	Kalkmilch, Eisen(III)salze	Filterpresse	34 – 40 %
21	Faulturm	28 Tage	Polymer (Ciba)	Siebband- presse	ca. 20 %
22	Faulturm	21 Tage	keine	Siebband- presse	20 – 25 %

k. A. = keine Angabe

Die Kläranlage Nr. 4 wurde 2 mal an aufeinanderfolgenden Tagen beprobt. In dieser Kläranlage wird kommunaler Schlamm mehrerer Anlagen verarbeitet. Die zwei Proben werden zur Mittelwertbildung als Einzelproben gewertet.

A2-2 Ergebnisse

A2-2.1 Gehalte von polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm

Zur Hemmung des mikrobakteriellen Abbaus der PMF während des Transports und der Lagerung wurden die Proben gekühlt, außerdem wurden in jedes Gefäß vor der Probennahme 0,5 g Natriumazid vorgelegt. Zur Einschätzung dieser Lagerbedingungen wurde bei zwei parallel entnommenen Proben auf den Zusatz von Natriumazid verzichtet und die Proben sofort nach dem Eintreffen im IME bei – 20 °C eingefroren. Nach einer Lagerzeit von 8 bzw. 9 Tagen bei – 20 °C wurden die Proben dann aufgetaut und analysiert. Nach der Lagerung ohne Natriumazid-Zusatz bei – 20 °C wurden die folgenden Abweichungen für die beiden Proben ermittelt:

HHCB: -16,1 und -11,0 %; AHTN: -13,1 und -4,1 %; ADBI: -18,7 und -2,0 %;
AHDl: -6,4 und + 7,6 % ATII: -28,1 und -20,2 %.

Die Ergebnisse der tiefgefrorenen Proben weisen fast durchgängig niedrigere PMF-Gehalte auf. Die gekühlte Lagerung bei + 4 °C mit Natriumazid-Zusatz ist somit der tiefgekühlten Lagerung bei – 20 °C vorzuziehen.

Aus den Ergebnissen der GC/MS/MS-Messungen, der Einwaage an Klärschlamm und der jeweiligen Wiederfindungsrate (siehe Tabelle A-5) wurde der Gehalt der polyzyklischen Moschusduftstoffe (PMF) im Belebtschlamm in [µg/kg] errechnet. Verfahrens-Leerwerte oberhalb der Nachweisgrenze wurden nicht gemessen und somit auch nicht in der Berechnung berücksichtigt. Durch Einbeziehung der Trockenmasse (m_T) in das Ergebnis wurde dann auf Gehalt PMF/kg m_T umgerechnet.

Ergebnisse unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden mit '< BG' angegeben.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Anhängen A-2 (Sommer 2000, ab Tabelle A-2.1a) und A-3 (Winter 2001, ab Tabelle A-3.1a) geordnet nach der Nummer der Kläranlagen separat für jedes PMF dargestellt.

Die 3 jeweils zusammengehörenden Proben einer Kläranlage (die Probennahme erfolgte an 3 aufeinanderfolgenden Tagen) sind durch Angrauung kenntlich gemacht.

Tabelle A-9: Variabilität der HHCB-Verteilung bezogen auf den feuchten Belebtschlamm,
Variabilität der Verteilung der Trockenmasse,
Variabilität der HHCB-Verteilung bezogen auf die Trockenmasse (m_T)

Bezugbasis	Minimum	Maximum	Mittelwert	Standard- abweichung	Variations- Koeffizient	Variations- Koeffizient
HHCB-Gehalt im Klärschl.	3,8 µg/kg	102 µg/kg	25,6 µg/kg	21,7 µg/kg	0,85	84,7 %
Trockenm., m_T des Klärschl.	0,49 g/kg	10,8 g/kg	3,9 g/kg	2,3 g/kg	0,58	58,1 %
HHCB-Gehalt bez. auf m_T	2,9 mg/kg m_T	10,4 mg/kg m_T	6,27 mg/kg m_T	1,86 mg/kg m_T	0,30	29,6 %

Die PMF-Gehalte in den Belebtschlamm (bezogen auf die Masse) streuen über einen 'größeren' Bereich. Bezieht man diese Gehalte aber auf die (ebenso streuende) Trockenmasse m_T des Klärschlamm, so sinkt die Variabilität der Verteilung recht deutlich. Die Ergebnisse entsprechender Variabilitäts-Berechnungen sind für Galaxolide® in Tabelle A-9 und für Tonalide® in Tabelle A-10, jeweils für die Sommerbeprobung 2000, aufgelistet.

Tabelle A-10: Variabilität der AHTN-Verteilung bezogen auf den feuchten Belebtschlamm, Variabilität der Verteilung der Trockenmasse, Variabilität der AHTN-Verteilung bezogen auf die Trockenmasse (m_T)

Bezugbasis	Minimum	Maximum	Mittelwert	Standard-abweichung	Variations-Koeffizient	Variations-Koeffizient
AHTN-Gehalt im Klärschl.	1,4 $\mu\text{g/kg}$	29,4 $\mu\text{g/kg}$	8,9 $\mu\text{g/kg}$	5,7 $\mu\text{g/kg}$	0,64	64,4 %
Trockenm., m_T des Klärschl.	0,49 g/kg	10,8 g/kg	3,9 g/kg	2,3 g/kg	0,58	58,1 %
AHTN-Gehalt bez. auf m_T	1,1 $\text{mg/kg } m_T$	4,2 $\text{mg/kg } m_T$	2,4 $\text{mg/kg } m_T$	0,9 $\text{mg/kg } m_T$	0,37	36,8 %

Diese Variabilitäts-Berechnungen zeigen eindeutig, dass der Vergleich von PMF-Gehalten in Klärschlamm verschiedener Anlagen und/oder zu verschiedenen Probennahmezeitpunkten auf der Basis der Trockenmasse erfolgen sollte.

Die PMF-Gehalte der zwei Beprobungsphasen Sommer 2000 und Winter 2001 werden auf der Basis der Trockenmassen in Tabelle A-11 anhand des minimalen und maximalen Wertes, des Mittelwertes (MW) sowie der Standardabweichung (s) und des Variationskoeffizienten (V) verglichen.

Die minimalen und maximalen Werte der PMF-Gehalte sowie deren Streuungen entwickeln sich vom Sommer 2000 zum Winter 2001 uneinheitlich. Der mittlere Gehalt aller untersuchten polyzyklischen Moschusduftstoffe steigt dagegen vom Sommer zum Winter an. Die Mittelwerte liegen aber immer im Bereich der einfachen Standardabweichung der zu vergleichenden Beprobungsphase. Die ermittelten Unterschiede zwischen Sommer und Winterbeprobung dürften daher nur zufälliger Natur sein.

Die polyzyklischen Moschusduftstoffe treten im Klärschlamm in deutlichen Konzentrationsabstufungen auf (siehe Abbildung A-6). Galaxolide® hat mit etwa 70 % Anteil die weitaus grösste Bedeutung. Zusammen mit Tonalide® stellt es etwa 95 % der Moschusverbindungen.

Für die Winterbeprobung wurden ähnliche Abstufungen gemessen (Galaxolide®: 71 %; Tonalide®: 23 %; Traseolide®: 2,9 %; Phantolide®: 1,7 %; Celestolide®: 1,1 %). Auch dies deutet darauf hin, dass es sich bei den Unterschieden der beiden Beprobungsphasen nur um zufällige Abweichungen handelt.

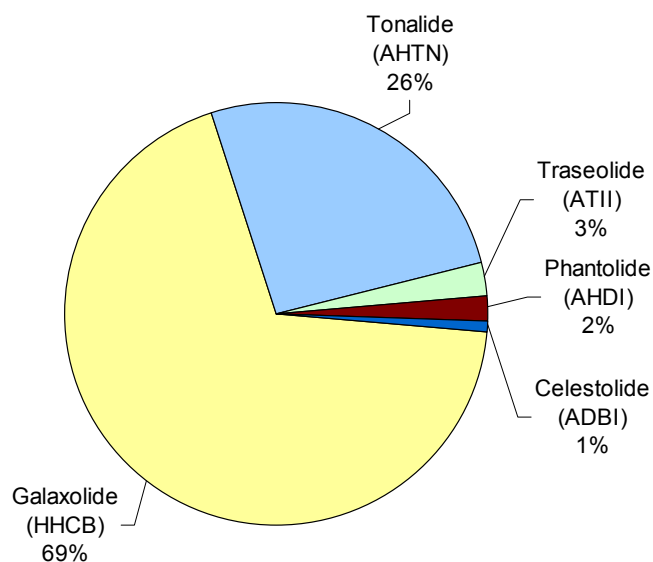


Abbildung A-6: Verteilung von polyzyklischen Moschusverbindungen in Belebtschlamm

Tabelle A-11: Vergleich der Beprobungsphasen Sommer 2000 und Winter 2001 anhand der PMF-Gehalte im Belebtschlamm

Substanz; Beprobung	Minimum [mg/kg m _T]	Maximum [mg/kg m _T]	MW [mg/kg m _T]	s [mg/kg m _T]	V	V [%]
HHCB; Sommer 2000	2,9	10,4	6,3	1,9	0,30	29,6
HHCB; Winter 2001	2,7	14,4	8,3	3,5	0,42	41,8
AHTN; Sommer 2000	1,1	4,2	2,4	0,9	0,37	36,8
AHTN; Winter 2001	0,8	4,7	2,6	1,0	0,38	38,2
ADBI; Sommer 2000	0,03	0,18	0,08	0,03	0,35	35,0
ADBI; Winter 2001	0,07	0,18	0,12	0,03	0,22	22,1
AHDl; Sommer 2000	0,08	0,31	0,16	0,05	0,33	32,6
AHDl; Winter 2001	0,09	0,27	0,18	0,05	0,27	26,9
ATII; Sommer 2000	0,11	0,36	0,22	0,06	0,27	26,5
ATII; Winter 2001	0,03	0,46	0,28	0,09	0,31	31,5

Versalide® (ATTN) konnte während beider Beprobungsphasen nur in Proben der Kläranlage Nr. 19 nachgewiesen werden. Es hat keine wirtschaftliche Bedeutung mehr, da es wegen seiner stark neurotoxischen Wirkungen seit 1980 nicht mehr produziert und gehandelt wird (Eschke et al., 1995a). Daher wird es - wenn überhaupt - nur noch in vernachlässigbaren Mengen wiedergefunden.

Vergleicht man die PMF-Gehalte im Belebtschlamm anhand der gemessenen Konzentrationsbereiche mit Werten, die in der Schweiz gemessen wurden (HEEREN und BERSET, 2000), so stellt man eine erstaunliche Übereinstimmung fest. Im Rahmen der vorliegenden Sommerbeprobung wurden in dieser Studie Galaxolide®-Gehalte zwischen 2,9 und 10,4 mg/kg m_T gemessen, die Vergleichswerte von HEEREN und BERSET (2000) liegen im Bereich 2,3 bis 12,1 mg/kg m_T. Für Tonalide® ist das Bild ähnlich, die Ergebnisse dieser Studie liegen für die Sommerbeprobung zwischen 1,1 und 4,2 mg/kg m_T, während die entsprechenden Vergleichswerte aus der Schweiz im Bereich von 0,7 bis 4,1 mg/kg m_T liegen.

Der enge Wertebereich der Ergebnisse deutet darauf hin, dass die einzelnen Kläranlagen keine großen Unterschiede in der Belastung aufweisen. Die gefundenen Gehalte spiegeln daher 'mittlere Belastungen', die für die untersuchten Anlagen als repräsentativ gelten können.

Ein deutlicher Unterschied in der Belastung der Abwässer mit PMF aufgrund kommunaler oder industrieller Einleitung ist weder durch Literaturdaten, noch durch die vorliegenden Daten der Sommerbeprobung zu belegen.

Die gravierenden Unterschiede im PMF-Gehalt und im Gehalt an Trockenmasse bei der Kläranlage Nr. 19 sind auf bauliche Maßnahmen zurückzuführen (Sommer- und Winterbeprobung). Bezieht man den PMF-Gehalt auf die Trockenmasse, so ergibt sich auch hier ein für die 3-Tage-Periode recht konstantes Verhältnis.

A2-2.2 Gehalte von polyzyklischen Moschusverbindungen im entwässerten Klärschlamm

Die Relevanz von entwässerten Klärschlämmen besteht in ihrer landwirtschaftlichen Verwertung.

Zur Herstellung werden die in den Nachklärbecken der Kläranlagen abgezogenen Schlämme (Überschussschlämme) einem anaeroben Zersetzungsprozess in einem Faulbehälter (Faulturn) oder Faulteich unterworfen, bei dem biologisch abbaubare Inhaltsstoffe wie Kohlehydrate, Proteine und Fette abgebaut werden. Nach der Ausfäulung über mehrere Wochen wird der Klärschlamm nach Zugabe von Polymeren oder Eisen(III)salzen entwässert.

Im Winter 2001 wurden an neun Kläranlagen zusätzlich zum Belebtschlamm auch Proben von entwässertem Klärschlamm entnommen. Tabelle A-8 zeigt eine Aufstellung der Kläranlagen von denen entwässertem Klärschlamm entnommen wurde. Die Tabelle macht gleichzeitig Angaben zu Art und Dauer der Schlammfäulung, zur Art der Entwässerung und dem Trockenrückstand.

Die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen sind im Anhang A4 (ab Tabelle A-4.1) geordnet nach der Nummer der Kläranlagen, wieder separat für jedes PMF dargestellt. Eine

zusammenfassende Darstellung wird in Tabelle A-12 gegeben. Zum Vergleich mit den Belebtschlammern sind die minimalen und maximalen gemessenen Werte, der Mittelwert aller neun Kläranlagen sowie die Standardabweichung und der Variationskoeffizient angegeben.

Tabelle A-12: PMF-Gehalte im entwässerten Klärschlamm (Beprobungsphase Winter 2001)

Substanz	Minimum [mg/kg m _T]	Maximum [mg/kg m _T]	MW [mg/kg m _T]	s [mg/kg m _T]	V	V [%]
Galaxolide®	6,0	23,0	12,8	4,3	0,34	33,8
Tonalide®	1,9	6,9	4,0	1,3	0,32	31,5
Celestolide®	0,08	0,34	0,15	0,08	0,51	51,5
Phantolide®	0,15	0,60	0,26	0,13	0,49	49,1
Traseolide®	0,15	0,59	0,39	0,16	0,40	40,2

Versalide® (ATTN) wurde in keiner der Proben nachgewiesen.

Vergleicht man die gemittelten PMF-Gehalte (bezogen auf die Trockenmasse m_T) des entwässerten Klärschlammes mit denen des Belebtschlammes der gleichen Beprobungsphase (Winter 2001), so findet man im Belebtschlamm durchweg niedrigere Gehalte:

für	Galaxolide®	65 %
	Tonalide®	65 %
	Celestolide®	79 %
	Phantolide®	70 %
	Traseolide®	71 %

Für die Mittlung der Gehalte des Belebtschlammes standen 60 Stichproben zu Verfügung (20 Kläranlagen mit je 3 Probennahmen), für die des entwässerten Klärschlammes aber nur 10 (siehe Tabelle A-8, KA Nr. 4 wurde 2 mal beprobt). Für Galaxolide® und Tonalide® wurden daher neue Mittelwerte für den Belebtschlamm berechnet, wobei aber nur die Daten der 9 Kläranlagen aus denen auch entwässerter Klärschlamm entnommen wurde Grundlage waren. Es zeigte sich, dass die Konzentrationsunterschiede in den Belebt- und den entwässerten Schlämmen nicht durch diese neu berechneten Mittelwerte (Galaxolide®: 8,20 anstatt 8,29 mg/kg m_T; Tonalide®: 2,51 anstatt 2,64 mg/kg m_T) erklärt werden können.

Allerdings belegt der Vergleich dieser Mittelwerte, dass der Stichprobenumfang der 9 Kläranlagen (aus denen entwässerter Klärschlamm genommen wurde) sehr gut mit der Gesamtheit der beprobten Kläranlagen übereinstimmt. Die im folgenden getroffenen Aussagen sollten somit auf alle untersuchten Kläranlagen und Beprobungsphasen anwendbar sein.

Stattdessen wird zur Erklärung der Konzentrationsunterschiede zwischen den Belebtschlamm- und den entwässerten Schlammproben herangezogen, dass während der anaeroben Schlammfäulung je nach Verweildauer und Schlammart zwischen 25 und 60 % der organischen Trockenmasse abgebaut werden (25 – 35 % bei reinen Überschussschlämmen, 55 – 60 % bei Belebtschlämmen) (BAU, 1997). Berücksichtigt man diesen Verlust des entwässerten Klärschlammes an organischer Masse, so sind die Gehalte im entwässerten Schlamm und im Belebtschlamm gut miteinander vergleichbar. Dieses Ergebnis belegt gleichzeitig, daß während der Schlammfäulung kein Abbau der Moschusverbindungen stattgefunden hat.

Dies wird durch die Tatsache gestützt, dass die Verteilung der Moschusverbindungen in den entwässerten Schlammproben sehr gut mit der in den Belebtschlämmen (vgl. Abbildung A-6) vergleichbar ist (siehe Tabelle A-13).

Tabelle A-13: Verteilung von polyzyklischen Moschusverbindungen in Belebtschlämmen und entwässerten Klärschlämmen

	Verteilung [%] in	
	Belebtschlämmen	entwässerten Klärschlämmen
Galaxolide® (HHCB)	68,7	72,4
Tonalide® (AHTN)	26,1	23,2
Traseolide® (ATII)	2,5	2,2
Phantolide® (AHDl)	1,8	1,4
Celestolide® (ADBI)	0,9	0,8
	100,0	100,0

Weiterhin muss bei der Bewertung von differierenden Gehalten im Belebtschlamm und im entwässerten Klärschlamm beachtet werden, dass die Schlammproben unterschiedlich alt sind. Für den entwässerten Klärschlamm ist die Verweildauer im Faulturm mit einzubeziehen. Bei unterschiedlicher Belastungssituation der Kläranlage könnten die Schlammproben demnach auch unterschiedlich belastet sein.

Abbildung A-7 zeigt eine zusammenfassende Grafik der Verteilungen von Galaxolide-Gehalten in Belebtschlämmen, entwässerten Klärschlämmen und in den in Kapitel A2-2.3 behandelten Kläranlagenzu- und -abläufen. Die Darstellung erfolgt als Box-and-Whisker Plot. Sie eignet sich besonders zur Angabe der Verteilung von Daten sowie ihrer Symmetrie.

Die zur Darstellung verwendete Box wird begrenzt von dem oberen und unteren Quartil. Die Linie innerhalb der Box gibt den Median an. Die Whisker geben die Minimal- bzw. Maximalwerte an, sofern diese in einem Bereich von 1,5 mal die Boxbreite (Abstand: oberer - unterer Quartil) liegen. Liegen sie außerhalb, werden sie als Ausreißerwerte (rote Kreuze) behandelt. Eine zweite Kategorie von Ausreißerwerten liegt außerhalb eines Bereiches der 3 fachen Boxbreite. Die Ausreißer wurden aus den Datensätzen nicht eliminiert.

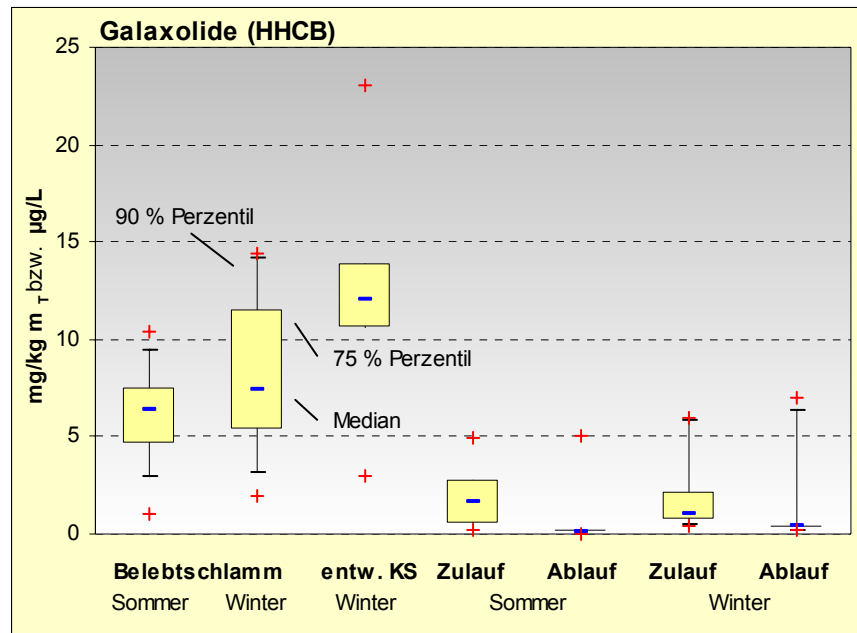


Abbildung A-7: Verteilung von Galaxolide-Gehalten in Belebtschlämmen, entwässerten Klärschlämmen und in Kläranlagenzu- und -abläufen bei Sommer- und Winterbeprobung

Zusammenfassend führen die ähnlichen Gehalte und Verteilungen der Moschusverbindungen im entwässerten Klärschlamm und im Belebtschlamm zu folgenden Aussagen:

- während der Schlammfäulung werden die Moschusverbindungen nicht anaerob abgebaut.
- Die analytischen Verfahren zur Bestimmung der PMF im Belebtschlamm (Anhang A-7) und im entwässerten Klärschlamm (Anhang A-8) liefern korrekte, quantitative Werte.

Zur landwirtschaftlichen Klärschlammnutzung

Fast die Hälfte des in Deutschland anfallenden Klärschlammaufkommens (45 %, 1,2 Mt m_T) ging 1996 in die direkte landwirtschaftliche Verwertung. Das hat eine Umfrage der Abwassertechnischen Vereinigung (ATV) bei mehr als 4000 Kläranlagenbetreibern ergeben.

Weitere zwölf Prozent wurden für die Rekultivierung und Begrünung sowie den Landschaftsbau eingesetzt. Kompostiert wurden zehn Prozent der Klärschlammmenge, während 11 Prozent deponiert und 19 Prozent verbrannt wurden. Für die restlichen 3 Prozent konnten keine Angaben ermittelt werden.

Die landwirtschaftliche Nutzung stellt eine kostengünstige Verwertungsmöglichkeit dar. Trocknung und Verbrennung von Klärschlamm kosten etwa drei mal so viel wie die Verwendung als Dünger.

Trotzdem wird der Einsatz von Klärschlamm als Düngemittel zunehmend kontrovers diskutiert. In der Schweiz und in Bayern soll künftig Klärschlamm in der Landwirtschaft nicht mehr verwendet werden. Der wichtigste Nutzen ist die Rückführung wertvoller Pflanzennährstoffe. Dagegen steht das Risiko, eventuell im Schlamm enthaltene Schadstoffe in der Umwelt zu verteilen.

Die polyzyklischen Moschusverbindungen gehören zu den Substanzen, die aufgrund ihrer Eigenschaften als problematisch einzustufen sind. Sie sind schwer abbaubar (sowohl in der Kläranlage als auch im Boden), besitzen eine geringe Wasserlöslichkeit und eine hohe Lipophilie und haben damit ein hohes Bioakkumulationspotential.

Mit dem seit Oktober 1996 rechtswirksamen "Gesetz zur Vermeidung, Verwertung und Beseitigung von Abfällen" wurde auch das Düngemittelgesetz geändert. Seitdem unterliegen Abfälle zur Verwertung, wie Klärschlamm und Bioabfall, sowohl dem Abfallrecht (Bioabfallverordnung, BioAbfV; Klärschlammverordnung, AbfKlärV) als auch dem Düngemittelrecht (Düngemittelverordnung, Düngeverordnung) (Schultheiß et al., 2000).

Mit den in der AbfKlärV festgelegten Aufbringungsverboten und -beschränkungen sowie Wartefristen bzw. Einarbeitungsgeboten soll z.B. auch die Übertragung von Krankheitserregern wie BSE verhindert werden. Größtenteils beziehen sich die Regelungen der AbfKlärV jedoch auf anorganische Parameter. An organischen Stoffen sind die polychlorierten Biphenyle (PCBs) sowie die Dibenzodioxine und -furane geregelt. Ein gemeinsames Merkmal beider Stoffklassen ist die Persistenz ihrer Verbindungen. Daraus könnte man ableiten, dass die 'Väter' der Verordnung durchaus im Sinn hatten, die Klärschlammnutzung allgemein beim Vorliegen persistenter Stoffe zu untersagen.

Bei der Übertragung dieses Prinzips der Abwesenheit von persistenten organischen Verbindungen auf die polyzyklischen Moschusverbindungen stellt sich die Frage nach den noch tolerierbaren Konzentrationen im Klärschlamm.

Die AbfKlärV verbietet die Klärschlamm aufbringung, wenn die Gehalte an polychlorierten Biphenylen (PCB, Komponenten Nummer 28, 52, 101, 138, 153, 180) jeweils 0,2 Milligramm je Kilogramm Schlamm-Trockenmasse übersteigen. Der Grenzwert für polychlorierte Dibenzo-

dioxine/Dibenzofurane (PCDD/PCDF) liegt bei 100 Nanogramm TCDD-Toxizitätsäquivalenten je Kilogramm Schlamm-Trockenmasse.

Die Größenordnung für die Galaxolide[®]-Gehalte im Klärschlamm liegt nach dieser Untersuchung bei etwa 10 mg/kg m_T. Dies stellt verglichen mit den Grenzwerten für PCB und PCDD/PCDF eine hohe Konzentration dar. Allerdings ist bei der Festlegung von Grenzwerten auch die Toxizität/Ökotoxizität der betreffenden Verbindungen zu berücksichtigen, die für die polyzyklischen Moschusverbindungen sicher bedeutend geringer als für PCB anzusetzen sind. Dennoch liegen hierzu noch unzureichende Angaben vor. Galaxolide[®] gilt zwar als nicht neurotoxisch, wie z.B. das 1980 verbotene Versalide[®], allerdings werden mögliche östrogene/ endokrine Wirkungen diskutiert.

Aufgrund der geschilderten Sachlage sind fundierte Aussagen über mögliche Risiken der Substanzen bei der Klärschlammausbringung nach wie vor schwierig.

A2-2.3 Gehalte von polyzyklischen Moschusverbindungen im Kläranlagenzu- und ablauf

In den Tabellen der Anhänge A-5 und A-6 sind die PMF-Gehalte im Zu- und Ablauf von fünf bzw. sechs Kläranlagen aufgelistet. (Beprobungsphase Sommer 2000 ab Tabelle A-5.1; Beprobungsphase Winter 2001 ab Tabelle A-6.1) Der jeweilige Gehalt im Zulauf schwankt abhängig von der Kläranlage und vom Probennahmezeitpunkt recht stark. Die Variabilität der PMF-Konzentrationen im Ablauf nimmt im Vergleich hierzu leicht ab.

Aus den ermittelten Konzentrationen im Zu- und Ablauf berechnen sich unterschiedliche Eliminierungsraten, die von der Kläranlage selbst, aber auch vom Zeitpunkt der Probennahme und der Beprobungsphase abhängen. Unter Eliminierung soll hier das Verschwinden ('Disappearance') der Untersuchungssubstanzen verstanden werden. Die mittleren Konzentrationen im Kläranlagenzu- und Kläranlagenablauf, deren Differenz sowie der mittlere Eliminierungsfaktor sind in Tabelle A-14 dargestellt.

Die Gehalte für Versalide[®] im Ablauf aller untersuchten Proben lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Im Zulauf konnte Versalide[®] nur vereinzelt und auch nur im Sommer 2000 nachgewiesen werden.

Die mittleren PMF-Gehalte im Zulauf der Sommerbeprobung 2000 liegen leicht oberhalb der entsprechenden Gehalte vom Winter 2001, für den Ablauf zeigt sich dagegen ein inverses Bild. Die Differenzen der Gehalte von Zu- und Ablauf und auch die Eliminierungsraten sinken von der Sommer- zur Winterbeprobung. Diese geringfügig geringere 'Disappearance' ist möglicherweise auf geänderte Bedingungen, z. B. auf die Temperatur und den Abwasseranfall zurückzuführen. Der durchschnittliche Eliminierungsgrad der PMF in den beprobten Kläranlagen betrug im Sommer 2000 ca. 77 % und im Winter ca. 67 %.

Tabelle A-14: Mittlere PMF-Konzentrationen im Kläranlagenzu- und Kläranlagenablauf, deren Differenz sowie die gemittelte Eliminierungsrate ('Disappearance')

Substanz; Beprobung	Mittelwerte (unfiltrierte Proben)			
	Gehalt, Zulauf [µg/kg]	Gehalt, Ablauf [µg/kg]	Differenz Zulauf - Ablauf [µg/kg]	Eliminierung [%]
HHCB; Sommer 2000	1,79	0,14	1,65	85,9
HHCB; Winter 2001	1,44	0,36	1,08	68,6
AHTN; Sommer 2000	0,57	0,05	0,52	83,9
AHTN; Winter 2001	0,41	0,08	0,33	75,8
ADB1; Sommer 2000	0,017	0,005	0,012	66,5
ADB1; Winter 2001	0,018	0,007	0,011	56,0
AHD1; Sommer 2000	0,059	0,010	0,049	73,1
AHD1; Winter 2001	0,025	0,009	0,016	58,0
ATI1; Sommer 2000	0,032	0,005	0,027	76,9
ATI1; Winter 2001	0,021	0,004	0,017	77,2

Vergleicht man die gemittelten Werte für HHCB und AHTN dieser Studie mit Literaturdaten (SIMONICH et.al., 2000), so zeigt sich, dass:

- die gemessenen Gehalte dieser Studie im Zulauf deutlich unterhalb der Literaturdaten liegen (SIMONICH et.al., 2000: HHCB: 13,7 µg/L; AHTN: 10,7 µg/L);
- die gemessenen Gehalte dieser Studie im Ablauf des Belebtschlamm-Beckens ebenso deutlich unterhalb der Literaturdaten liegen (SIMONICH et al., 2000: HHCB: 7,8 µg/L; AHTN: 7,0 µg/L);
- die Eliminierungsraten von SIMONICH et.al. (2000) mit 44 % für HHCB und 35 % für AHTN auch unterhalb der Vergleichswerte in Tabelle A-14 liegen;
- das Konzentrationsverhältnis von HHCB zu AHTN sowohl im Zulauf als auch im Ablauf ca. 1:1 beträgt.

Die unterschiedlichen Messwerte und die geringeren Eliminierungsraten sind derzeit nicht zu erklären. Möglicherweise sind die Kläranlagen in SIMONICH et al. (2000) (in Ohio, USA) baulich so abweichend, dass auch ein anderes Klärverhalten vorliegt.

Die Abstufungen der PMF-Verhältnisse schwanken zwischen Zu- und Ablauf, sowie zwischen den beiden Beprobungsphasen uneinheitlich. Die über beide Beprobungsphasen gemittelten Werte

des Zu- und Ablauf (Tabelle A-15) sind jedoch gut mit den Verteilungen im Belebtschlamm und entwässerten Schlamm vergleichbar (vgl. Tabelle A-13 und Abbildung A-6).

Tabelle A-15: Verteilung von polyzyklischen Moschusverbindungen in Kläranlagenzu- und abläufen

	Verteilung [%] in	
	Kläranlagenzuläufen	Kläranlagenabläufen
Galaxolide® (HHCB)	72,3	68,6
Tonalide® (AHTN)	23,1	23,3
Traseolide® (ATII)	1,4	1,9
Phantolide® (AHDl)	2,1	4,0
Celestolide® (ADBI)	1,1	2,2
	100,0	100,0

Zur Abschätzung der an Partikel gebundenen PMF-Anteile wurde bei zwei Kläranlagen der Zulauf und der Ablauf parallel beprobt. Jeweils eine Wasserprobe wurde durch einen 0,45 µm-Glasfaserfilter (MACHEREY-NAGEL MNGF-5) filtriert, die weitere Probenaufarbeitung erfolgte dann entsprechend der Standardarbeitsvorschrift.

Die Gehalte im filtrierten Kläranlagen-Zulauf sanken für HHCB auf 43 % für die Probe 1 und auf 33 % für die höher belastete Probe 2 (siehe Werte ab Tabelle A-6.1 im Anhang A-6). Dieser Trend setzt sich bei den weiteren PMF fort. Es zeigte sich, dass die untersuchten PMF bei höheren Konzentrationen im Kläranlagen-Zulauf auch stärker an Partikel gebunden werden.

Für den Kläranlagen-Ablauf konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden, die Gehalte der filtrierten und unfiltrierten Proben sind im Rahmen der Messungenauigkeit als gleich anzusehen. Dies ist auf die deutlich weniger mit Partikel belasteten Abwässer der Kläranlagen zurückzuführen. Die Konzentration der PMF ist für diesen Effekt nicht entscheidend, z. B. sind die mittleren Gehalte der Winterbeprobung an AHTN im Zulauf und an HHCB im Ablauf recht ähnlich.

Literatur

(zu den Kapiteln A1 und A2)

- Bau, Kurt (1997): Klärschlammbehandlung (Kurseinheit 1). Weiterbildender Fernstudiengang Umweltschutz der Universität Koblenz-Landau, 52.
- Bester, K., Hühnerfuss, H., Lange, W., Rimkus, G., Theobald, N. (1998): Results of non target screening of lipophilic organic pollutants in the German Bight II: Polycyclic Musk fragrances. Wat. Res. 32, 1857-1863
- Brunn, H., Rimkus, G. (1997): Synthetische Moschusduftstoffe - Anwendung, Anreicherung in der Umwelt und Toxikologie - Teil 2 - Toxikologie der synthetischen Moschusduftstoffe und Schlussfolgerungen. Ernährungs-Umschau 44, 4-9.
- DIN 32645 (1994): Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, Ermittlung unter Wiederholbedingungen.
- Draisci, R., Marchiafava, M., Ferretti, E., Palleschi, L., Catellani, G., Anastasio, A. (1998): Evaluation of musk contamination of freshwater fish in Italy by accelerated solvent extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection. J. Chromatog. A, 814, 187-197
- Eschke, H.D., Traud, J., Dibowski, H.J. (1994): Untersuchungen zum Vorkommen polycyclischer Moschus-Duftstoffe in verschiedenen Umweltkompartimenten, 1. Mitteilung: Nachweis und Analytik mitz GC-MS in Oberflächen-, Abwässern und Fischen. UWSF - Z. Umweltchem. Oekotox. 6, 183-189
- Eschke, H.D., Traud, J., Dibowski, H.J. (1995a): Untersuchungen zum Vorkommen polycyclischer Moschus-Duftstoffe in verschiedenen Umweltkompartimenten, 2. Mitteilung: Befunde in Oberflächen-, Abwässern und Fischen sowie in Waschmitteln und Kosmetika. UWSF - Z. Umweltchem. Oekotox. 7, 131-138
- Eschke, H.D., Dibowski, H.J., Traud, J. (1995b): Nachweis und Quantifizierung von polycyclischen Moschus-Duftstoffen mittels Ion-Trap GC/MS/MS in Humanfett und Muttermilch. Dt. Lebensm. Rdsch. 91, 375-379
- Funk, W., Dammann, C., Donnevert, G. (1992): Qualitätssicherung in der analytischen Chemie. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 27-36.
- Geyer, H.J., Rimkus, G., Wolf, M., Attar, A., Steinberg, C., Kettrup, A. (1994): Synthetische Nitromoschus-Duftstoffe und Bromocyclen - Neue Umweltchemikalien in Fischen und Muscheln bzw. Muttermilch und Humanfett. UWSF, Z. Umweltchem. Oekotox. 6, 9-17
- Heberer, T., Gramer, S., Stan, H.J. (1999): Occurrence and Distribution of Organic Contaminants in the Aquatic System in Berlin. Part III: Determination of Synthetic Musks in Berlin Surface Water Applying Solid-phase Microextraction (SPME) and Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). Acta hydrochim. hydrobiol. 27, 150-156

- Heeren, D., Berset, J.D. (2000): Nitro musks, nitro musk amino metabolites and polycyclic musks in sewage sludges / Quantitative determination by HRGC-ion-trap-MS/MS and mass spectral characterization of the amino metabolites. *Chemosphere* 40, 565-574.
- Ippen, H. (1994a): Nitromoschus, Teil I. *Bundesgesundheitsbl.* 6, 255-260
- Ippen, H. (1994b): Nitromoschus, Teil II. *Bundesgesundheitsbl.* 7, 291-294
- Kevekordes, S., Dunkelberg, H. Mersch-Sundermann, V. (1999): Bewertung gesundheitlicher Risiken durch Nitromoschus. *Umweltmed. Forsch. Prax.* 4, 107-112
- Lernhardt, U., Kleiner, J. (1998): SQS 98, Software zur statistischen Qualitätskontrolle analytischer Daten, Ver. 1.1, Perkin Elmer, Überlingen
- Müller, S., Schmid, P., Schlatter, C. (1996): Occurrence of nitro and non-nitro benzoid musk compounds in human adipose tissue, *Chemosphere* 33, 17-28
- Rebmann, A., Wauschkuhn, C., Waizenegger, W. (1997): Changing importance of musk aroma compounds as fragrance ingredients. *Dt. Lebensm. Rdsch.* 93, 251-255
- Rimkus, G.G. (1999): Polycyclic musk fragrances in the aquatic environment. *Toxicology Letters*, 111, 37-56.
- Rimkus, G.G., Wolf, M. (1993): Rückstände und Verunreinigungen in Fischen aus Aquakultur, 2. Mitt.: Nachweis von Moschus Xylol und Moschus Keton in Fischen. *Dt. Lebensm. Rdsch.* 89, 171-175
- Rimkus, G.G., Wolf, M. (1996): Polycyclic musk fragrances in human adipose tissue and human milk, *Chemosphere* 33, 2033-2043
- Schultheiß, U., Klages-Haberkern, S., Döhler, H. (2000): Auswirkungen rechtlicher Regelungen auf die landbauliche Verwertung von Klärschlamm, KTBL - Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft - Sonderveröffentlichung
- Schwartz, S., Berding, V., Matthies, M. (1999): Umweltexpositionsabschätzung des polycyclischen Moschusduftstoffes HHCB - Szenarienanalyse mit EUSES. *Umweltmed. in Forschung und Praxis* 4, 7-11.
- Simonich, S.L., Begley, W.M., Debaere, G., Eckhoff, W. S. (2000): Trace Analysis of Fragrance Materials in Wastewater and Treated Wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 959-965.
- Tas, J.W., Balk, F., Ford, R.A., van de Plassche, E.J. (1997): Environmental risk assessment of musk ketone and musk xylene in The Netherlands in accordance with the EU-TGD. *Chemosphere* 35, 2973-3002
- van de Plassche, E.J., Balk, F. (1997): Environmental risk assessment of the polycyclic musks AHTN and HHCB according to the EU-TGD. RIVM Report No. 601 503 008.
- Winkler, M., Kopf, G., Hauptvogel, C., Neu, T. (1998): Fate of artificial musk fragrances associated with suspended particulate matter (SPM) from the river Elbe (Germany) in comparison to other organic contaminants. *Chemosphere* 37, 1139-1156

- Yamagishi, T., Miyazaki, T., Horii, S., Akiyama, K. (1983): Synthetic musk residues in biota and water from Tama River and Tokyo Bay (Japan). Arch. Environm. Contam. Toxicol. 12, 83-89
- Yamagishi, T., Miyazaki, T., Horii, S., Kaneko, S. (1981): Identification of musk ketone in freshwater fish collected from the Tama River, Tokyo. Bull. Environm. Contam. Toxicol. 26, 656-662

Anhang A-1 Charakterisierung der Kläranlagen

Kläranlage Nr. 02

Aufbau	Mechanische Stufe	Ja	
	Belebungsstufe	Ja	
	Nitrifikationsstufe	Ja	
	Denitrifikationsstufe	Ja	
	Phosphateliminierung	Ja	
Größe		Einwohnergleichwerte	
	Auslegung für	36000	
	Aktuelle Einleitung, Haushalte	14090	
	Aktuelle Einleitung, Industrie	12320	
	Aktuelle Einleitung, Gesamt	26410	
Abwasseranfall	150	L/s	
Messparameter		Mittelwert [mg/L]	Bereich [mg/L]
	CSB Zulauf	300	
	CSB Ablauf	20	
	BSB ₅ Zulauf	60	
	BSB ₅ Ablauf	<2	

Kläranlage Nr. 03

Aufbau	Mechanische Stufe	Ja	
	Belebungsstufe	Ja	
	Nitrifikationsstufe	Ja	
	Denitrifikationsstufe	Ja	
	Phosphateliminierung	Ja	
Größe		Einwohnergleichwerte	
	Auslegung für	14000	
	Aktuelle Einleitung, Haushalte	12670	
	Aktuelle Einleitung, Industrie	8750	
	Aktuelle Einleitung, Gesamt	21420	
Abwasseranfall	157116	m ³ im Juli 2000	
Messparameter		Mittelwert [mg/L]	Bereich [mg/L]
	CSB Zulauf	102	
	CSB Ablauf	25	
	BSB ₅ Zulauf	53	
	BSB ₅ Ablauf	<2	

Anhang A-1 Charakterisierung der Kläranlagen

Kläranlage Nr. 04

Aufbau	Mechanische Stufe	Ja	
	Belebungsstufe	Ja	
	Nitrifikationsstufe	Ja	
	Denitrifikationsstufe	Ja	
	Phosphateliminierung	Ja	
Größe		Einwohnergleichwerte	
	Auslegung für	160000	
	Aktuelle Einleitung, Haushalte	124200	
	Aktuelle Einleitung, Industrie	21000	
	Aktuelle Einleitung, Gesamt	145200	
Abwasseranfall	19751814	m ³ /a (1999)	
Messparameter		Mittelwert [mg/L]	Bereich [mg/L]
	CSB Zulauf	360	
	CSB Ablauf	25	
	BSB ₅ Zulauf	120	
	BSB ₅ Ablauf	2	

Kläranlage Nr. 05

Aufbau	Mechanische Stufe	Ja	
	Belebungsstufe	Ja	
	Nitrifikationsstufe	Nein	
	Denitrifikationsstufe	Nein	
	Phosphateliminierung	Ja	
Größe		Einwohnergleichwerte	
	Auslegung für		
	Aktuelle Einleitung, Haushalte	392309	
	Aktuelle Einleitung, Industrie	573256	
	Aktuelle Einleitung, Gesamt	965565	
Abwasseranfall	2000	L/s	
Messparameter		Mittelwert [mg/L]	Bereich [mg/L]
	CSB Zulauf	250	
	CSB Ablauf	40	
	BSB ₅ Zulauf	120	
	BSB ₅ Ablauf	5	

Anhang A-1 Charakterisierung der Kläranlagen

Kläranlage Nr. 06

Aufbau	Mechanische Stufe	Ja	
	Belebungsstufe	Ja	
	Nitrifikationsstufe	Ja	
	Denitrifikationsstufe	Ja	
	Phosphateliminierung	Ja	
Größe		Einwohnergleichwerte	
	Auslegung für	60000	
	Aktuelle Einleitung, Haushalte	38846	
	Aktuelle Einleitung, Industrie	4100	
	Aktuelle Einleitung, Gesamt	42946	
Abwasseranfall	508091	m³ im Juli 2000	
Messparameter		Mittelwert [mg/L]	Bereich [mg/L]
	CSB Zulauf	234	
	CSB Ablauf	26	
	BSB ₅ Zulauf	88	
	BSB ₅ Ablauf	4	

Kläranlage Nr. 07

Aufbau	Mechanische Stufe	Ja	
	Belebungsstufe	Ja	
	Nitrifikationsstufe	Ja	
	Denitrifikationsstufe	Ja	
	Phosphateliminierung	Ja	
Größe		Einwohnergleichwerte	
	Auslegung für	180000	
	Aktuelle Einleitung, Haushalte		
	Aktuelle Einleitung, Industrie		
	Aktuelle Einleitung, Gesamt	180000	
Abwasseranfall	1100	L/s	
Messparameter		Mittelwert [mg/L]	Bereich [mg/L]
	CSB Zulauf	300	
	CSB Ablauf	20	
	BSB ₅ Zulauf		70-150
	BSB ₅ Ablauf	<2	

Anhang A-1 Charakterisierung der Kläranlagen

Kläranlage Nr. 08

Aufbau	Mechanische Stufe	Ja
	Belebungsstufe	Ja
	Nitrifikationsstufe	Ja
	Denitrifikationsstufe	Ja
	Phosphateliminierung	Ja

Größe		Einwohnergleichwerte
	Auslegung für	40000
	Aktuelle Einleitung, Haushalte	
	Aktuelle Einleitung, Industrie	
	Aktuelle Einleitung, Gesamt	35000

Abwasseranfall	150	L/s
----------------	-----	-----

Messparameter		Mittelwert [mg/L]	Bereich [mg/L]
	CSB Zulauf	250	
	CSB Ablauf	50	
	BSB ₅ Zulauf	125	
	BSB ₅ Ablauf	7	

Kläranlage Nr. 09

Aufbau	Mechanische Stufe	Ja
	Belebungsstufe	Ja
	Nitrifikationsstufe	Ja
	Denitrifikationsstufe	Ja
	Phosphateliminierung	Ja

Größe		Einwohnergleichwerte
	Auslegung für	180000
	Aktuelle Einleitung, Haushalte	
	Aktuelle Einleitung, Industrie	
	Aktuelle Einleitung, Gesamt	180000

Abwasseranfall	1100	L/s
----------------	------	-----

Messparameter		Mittelwert [mg/L]	Bereich [mg/L]
	CSB Zulauf	300	
	CSB Ablauf	20	
	BSB ₅ Zulauf		70-150
	BSB ₅ Ablauf	<2	

Anhang A-1 Charakterisierung der Kläranlagen

Kläranlage Nr. 10

Aufbau	Mechanische Stufe	Ja
	Belebungsstufe	Ja
	Nitrifikationsstufe	Ja
	Denitrifikationsstufe	Ja
	Phosphateliminierung	Ja

Größe		Einwohnergleichwerte
	Auslegung für	45600
	Aktuelle Einleitung, Haushalte	29100
	Aktuelle Einleitung, Industrie	12500
	Aktuelle Einleitung, Gesamt	41600

Abwasseranfall	6500000	m³/a
----------------	---------	------

Messparameter		Mittelwert [mg/L]	Bereich [mg/L]
	CSB Zulauf	210	78-388
	CSB Ablauf	15	10-27
	BSB ₅ Zulauf	105	51-210
	BSB ₅ Ablauf	<3	<3

Kläranlage Nr. 11

Aufbau	Mechanische Stufe	Nein
	Belebungsstufe	Ja
	Nitrifikationsstufe	Ja
	Denitrifikationsstufe	Ja
	Phosphateliminierung	Nein

Größe		Einwohnergleichwerte
	Auslegung für	5400
	Aktuelle Einleitung, Haushalte	1800
	Aktuelle Einleitung, Industrie	100
	Aktuelle Einleitung, Gesamt	1900

Abwasseranfall	210000	m³/a
----------------	--------	------

Messparameter		Mittelwert [mg/L]	Bereich [mg/L]
	CSB Zulauf	430	200-800
	CSB Ablauf	19	9-25
	BSB ₅ Zulauf	230	90-450
	BSB ₅ Ablauf	4	<3-5

Anhang A-1 Charakterisierung der Kläranlagen

Kläranlage Nr. 12

Aufbau	Mechanische Stufe	Ja
	Belebungsstufe	Ja
	Nitrifikationsstufe	Ja
	Denitrifikationsstufe	Nein
	Phosphateliminierung	Ja

Größe		Einwohnergleichwerte
	Auslegung für	24000
	Aktuelle Einleitung, Haushalte	
	Aktuelle Einleitung, Industrie	
	Aktuelle Einleitung, Gesamt	

Abwasseranfall	75	L/s
----------------	----	-----

Messparameter		Mittelwert [mg/L]	Bereich [mg/L]
	CSB Zulauf	230	
	CSB Ablauf	31	
	BSB ₅ Zulauf	92	
	BSB ₅ Ablauf	6	

Kläranlage Nr. 13

Aufbau	Mechanische Stufe	Ja
	Belebungsstufe	Ja
	Nitrifikationsstufe	Ja
	Denitrifikationsstufe	Nein
	Phosphateliminierung	Ja

Größe		Einwohnergleichwerte
	Auslegung für	27500
	Aktuelle Einleitung, Haushalte	
	Aktuelle Einleitung, Industrie	
	Aktuelle Einleitung, Gesamt	

Abwasseranfall	60	L/s
----------------	----	-----

Messparameter		Mittelwert [mg/L]	Bereich [mg/L]
	CSB Zulauf	300	250-350
	CSB Ablauf	20	15-25
	BSB ₅ Zulauf	150	125-175
	BSB ₅ Ablauf	3	

Anhang A-1 Charakterisierung der Kläranlagen

Kläranlage Nr. 14

Aufbau	Mechanische Stufe	Ja
	Belebungsstufe	Ja
	Nitrifikationsstufe	Ja
	Denitrifikationsstufe	Ja
	Phosphateliminierung	Ja

Größe		Einwohnergleichwerte
	Auslegung für	30000
	Aktuelle Einleitung, Haushalte	
	Aktuelle Einleitung, Industrie	
	Aktuelle Einleitung, Gesamt	

Abwasseranfall	180	L/s
----------------	-----	-----

Messparameter		Mittelwert [mg/L]	Bereich [mg/L]
	CSB Zulauf	200	
	CSB Ablauf	30	
	BSB ₅ Zulauf	75	
	BSB ₅ Ablauf	3	

Kläranlage Nr. 15

Aufbau	Mechanische Stufe	Ja
	Belebungsstufe	Ja
	Nitrifikationsstufe	Ja
	Denitrifikationsstufe	Ja
	Phosphateliminierung	Ja

Größe		Einwohnergleichwerte
	Auslegung für	64000
	Aktuelle Einleitung, Haushalte	
	Aktuelle Einleitung, Industrie	
	Aktuelle Einleitung, Gesamt	

Abwasseranfall	4700000	m³/a
----------------	---------	------

Messparameter		Mittelwert [mg/L]	Bereich [mg/L]
	CSB Zulauf	450	
	CSB Ablauf	30	
	BSB ₅ Zulauf	290	
	BSB ₅ Ablauf	<3	

Anhang A-1 Charakterisierung der Kläranlagen

Kläranlage Nr. 16

Aufbau	Mechanische Stufe	Ja	
	Belebungsstufe	Ja	
	Nitrifikationsstufe	Ja	
	Denitrifikationsstufe	Ja	
	Phosphateliminierung	Ja	
Größe		Einwohnergleichwerte	
	Auslegung für	64000	
	Aktuelle Einleitung, Haushalte	26000	
	Aktuelle Einleitung, Industrie	16000	
	Aktuelle Einleitung, Gesamt	42000	
Abwasseranfall	6000000	m ³ /a	
Messparameter		Mittelwert [mg/L]	Bereich [mg/L]
	CSB Zulauf	350	
	CSB Ablauf	20	
	BSB ₅ Zulauf	150	
	BSB ₅ Ablauf	<3	

Kläranlage Nr. 17

Aufbau	Mechanische Stufe	Ja	
	Belebungsstufe	Ja	
	Nitrifikationsstufe	Ja	
	Denitrifikationsstufe	Ja	
	Phosphateliminierung	Ja	
Größe		Einwohnergleichwerte	
	Auslegung für	175000	
	Aktuelle Einleitung, Haushalte		
	Aktuelle Einleitung, Industrie		
	Aktuelle Einleitung, Gesamt		
Abwasseranfall	35000	m ³ /d	
Messparameter		Mittelwert [mg/L]	Bereich [mg/L]
	CSB Zulauf	360	
	CSB Ablauf	29	
	BSB ₅ Zulauf	180	
	BSB ₅ Ablauf	<5	

Anhang A-1 Charakterisierung der Kläranlagen

Kläranlage Nr. 18

Aufbau	Mechanische Stufe	Ja	
	Belebungsstufe	Ja	
	Nitrifikationsstufe	Ja	
	Denitrifikationsstufe	Ja	
	Phosphateliminierung	Ja	
Größe		Einwohnergleichwerte	
	Auslegung für	75000	
	Aktuelle Einleitung, Haushalte	42500	
	Aktuelle Einleitung, Industrie		
	Aktuelle Einleitung, Gesamt		
Abwasseranfall	7150000	m ³ /a	
Messparameter		Mittelwert [mg/L]	Bereich [mg/L]
	CSB Zulauf	391,6	
	CSB Ablauf	22,6	
	BSB ₅ Zulauf	190,3	
	BSB ₅ Ablauf	5,2	

Kläranlage Nr. 19

Aufbau	Mechanische Stufe	Ja	
	Belebungsstufe	Ja	
	Nitrifikationsstufe	Ja	
	Denitrifikationsstufe	Ja	
	Phosphateliminierung	Ja	
Größe		Einwohnergleichwerte	
	Auslegung für	45000	
	Aktuelle Einleitung, Haushalte	85-90%	
	Aktuelle Einleitung, Industrie	10-15%	
	Aktuelle Einleitung, Gesamt	33000	
Abwasseranfall	8988866	m ³ /a	
Messparameter		Mittelwert [mg/L]	Bereich [mg/L]
	CSB Zulauf	306	
	CSB Ablauf	21	
	BSB ₅ Zulauf	159	
	BSB ₅ Ablauf	8	

Anhang A-1 Charakterisierung der Kläranlagen

Kläranlage Nr. 20

Aufbau	Mechanische Stufe	Ja
	Belebungsstufe	Ja
	Nitrifikationsstufe	Ja
	Denitrifikationsstufe	Ja
	Phosphateliminierung	Ja

Größe		Einwohnergleichwerte
	Auslegung für	25000
	Aktuelle Einleitung, Haushalte	98-99%
	Aktuelle Einleitung, Industrie	1-2%
	Aktuelle Einleitung, Gesamt	

Abwasseranfall		L/s
----------------	--	-----

Messparameter		Mittelwert [mg/L]	Bereich [mg/l]
	CSB Zulauf		300-500
	CSB Ablauf		5-15
	BSB ₅ Zulauf		100-250
	BSB ₅ Ablauf		5-15

Kläranlage Nr. 21

Aufbau	Mechanische Stufe	Ja
	Belebungsstufe	Ja
	Nitrifikationsstufe	Ja
	Denitrifikationsstufe	Ja
	Phosphateliminierung	Ja

Größe		Einwohnergleichwerte
	Auslegung für	33000
	Aktuelle Einleitung, Haushalte	90%
	Aktuelle Einleitung, Industrie	10%
	Aktuelle Einleitung, Gesamt	

Abwasseranfall	1030000	m ³ /a
----------------	---------	-------------------

Messparameter		Mittelwert [mg/L]	Bereich [mg/L]
	CSB Zulauf	350	260-400
	CSB Ablauf	15	10-20
	BSB ₅ Zulauf	270	250-300
	BSB ₅ Ablauf	5	2-10

Anhang A-1 Charakterisierung der Kläranlagen

Kläranlage Nr. 22

Aufbau	Mechanische Stufe	Ja
	Belebungsstufe	Ja
	Nitrifikationsstufe	Ja
	Denitrifikationsstufe	Ja
	Phosphateliminierung	Ja

Größe		Einwohnergleichwerte
	Auslegung für	44000
	Aktuelle Einleitung, Haushalte	24000
	Aktuelle Einleitung, Industrie	13000
	Aktuelle Einleitung, Gesamt	37000

Abwasseranfall	2500000	m³/a
----------------	---------	------

Messparameter		Mittelwert [mg/L]	Bereich [mg/L]
	CSB Zulauf	644	400-1000
	CSB Ablauf	32	20-50
	BSB ₅ Zulauf	323	200-450
	BSB ₅ Ablauf	7	3-10

Anhang A-2 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Sommerbeprobung)

Tabelle A-2.1a: **Galaxolide[®], HHCB** im Belebtschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/500 µL]	Gehalt im Belebtschlamm [ng/g]	Trockenmasse (m _T) Belebtschlamm [g/kg]	Gehalt im Belebtschlamm [mg/kg m _T]
S-02-K1	677	19,6	2,75	7,12
S-02-K2	585	16,9	2,80	6,04
S-02-K3	574	16,2	2,81	5,76
S-03-K1	678	19,3	3,39	5,70
S-03-K2	629	18,0	3,17	5,69
S-03-K3	678	19,1	3,15	6,06
S-04-K1	710	20,4	3,10	6,57
S-04-K2	795	23,5	3,14	7,48
S-04-K3	716	20,4	3,05	6,70
S-05-K1	447	13,0	4,19	3,10
S-05-K2	483	13,8	4,51	3,07
S-05-K3	509	14,8	4,60	3,23
S-06-K1	837	24,1	2,79	8,65
S-06-K2	806	23,3	2,74	8,51
S-06-K3	821	23,6	2,83	8,33
S-07-K1	391	11,0	2,49	4,43
S-07-K2	398	11,3	2,66	4,23
S-07-K3	291	8,38	2,51	3,34
S-08-K1	800	23,3	3,63	6,41
S-08-K2	855	24,2	3,90	6,20
S-08-K3	835	23,6	3,69	6,38
S-09-K1	483	12,9	2,24	5,76
S-09-K2	760	20,7	3,46	5,97
S-09-K3	762	20,6	3,53	5,83
S-10-K1	253	6,99	1,81	3,86
S-10-K2	278	7,68	1,88	4,09
S-10-K3	272	7,49	1,84	4,07
S-11-K1	296	8,22	2,04	4,03
S-11-K2	305	8,44	1,99	4,24
S-11-K3	313	8,60	2,03	4,23

Anhang A-2 Gehalte an polzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Sommerbeprobung)

Tabelle A-2.1b: **Galaxolide[®], HHCb** im Belebtschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/500 µL]	Gehalt im Belebtschlamm [ng/g]	Trockenmasse (m _T) Belebtschlamm [g/kg]	Gehalt im Belebtschlamm [mg/kg m _T]
S-12-K1	718	19,8	3,41	5,80
S-12-K2	834	23,0	3,68	6,26
S-12-K3	654	18,0	3,03	5,94
S-13-K1	498	13,7	4,61	2,97
S-13-K2	445	12,2	4,22	2,89
S-13-K3	454	12,5	4,09	3,06
S-14-K1	575	15,8	2,38	6,63
S-14-K2	617	17,3	2,54	6,82
S-14-K3	651	18,1	2,82	6,41
S-15-K1	690	19,1	2,65	7,19
S-15-K2	719	19,9	2,68	7,43
S-15-K3	712	20,0	2,57	7,78
S-16-K1	673	18,7	2,50	7,48
S-16-K2	622	17,2	2,18	7,91
S-16-K3	669	18,8	2,29	8,20
S-17-K1	654	17,4	2,44	7,15
S-17-K2	685	18,5	2,55	7,24
S-17-K3	677	18,3	2,56	7,15
S-18-K1	2109	55,8	8,12	6,87
S-18-K2	1934	52,2	7,95	6,57
S-18-K3	2316	64,2	9,43	6,81
S-19-K1	3536	95,7	9,19	10,4
S-19-K2	1149	31,1	3,24	9,59
S-19-K3	139	3,76	0,49	7,67
S-20-K1	2115	57,7	7,25	7,96
S-20-K2	1115	30,0	3,82	7,85
S-20-K3	1527	41,2	5,31	7,76
S-21-K1	3715	99,4	10,68	9,31
S-21-K2	3789	102	10,78	9,47
S-21-K3	2940	79,7	8,39	9,49
S-22-K1	971	26,0	4,99	5,22
S-22-K2	1376	37,3	7,15	5,22
S-22-K3	1030	27,7	5,36	5,17

Anhang A-2 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Sommerbeprobung)

Tabelle A-2.2a: **Tonalide[®], AHTN** im Belebtschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/500 µL]	Gehalt im Belebtschlamm [ng/g]	Trockenmasse (m _T) Belebtschlamm [g/kg]	Gehalt im Belebtschlamm [mg/kg m _T]
S-02-K1	224	6,06	2,75	2,20
S-02-K2	228	6,18	2,80	2,21
S-02-K3	229	6,06	2,81	2,16
S-03-K1	313	8,34	3,39	2,46
S-03-K2	290	7,77	3,17	2,45
S-03-K3	315	8,30	3,15	2,64
S-04-K1	314	8,44	3,10	2,72
S-04-K2	306	8,46	3,14	2,69
S-04-K3	273	7,28	3,05	2,39
S-05-K1	229	6,24	4,19	1,49
S-05-K2	241	6,45	4,51	1,43
S-05-K3	241	6,58	4,60	1,43
S-06-K1	394	10,6	2,79	3,81
S-06-K2	375	10,2	2,74	3,71
S-06-K3	406	10,9	2,83	3,85
S-07-K1	138	3,63	2,49	1,46
S-07-K2	133	3,51	2,66	1,32
S-07-K3	101	2,72	2,51	1,09
S-08-K1	214	5,82	3,63	1,60
S-08-K2	223	5,91	3,90	1,51
S-08-K3	218	5,76	3,69	1,56
S-09-K1	132	3,31	2,24	1,48
S-09-K2	165	4,21	3,46	1,22
S-09-K3	177	4,48	3,53	1,27
S-10-K1	108	2,79	1,81	1,54
S-10-K2	122	3,15	1,88	1,67
S-10-K3	123	3,17	1,84	1,72
S-11-K1	115	3,00	2,04	1,47
S-11-K2	116	3,00	1,99	1,51
S-11-K3	128	3,30	2,03	1,62

Anhang A-2 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Sommerbeprobung)

Tabelle A-2.2b: **Tonalide[®], AHTN** im Belebtschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/500 µL]	Gehalt im Belebtschlamm [ng/g]	Trockenmasse (m _T) Belebtschlamm [g/kg]	Gehalt im Belebtschlamm [mg/kg m _T]
S-12-K1	344	8,87	3,41	2,60
S-12-K2	402	10,4	3,68	2,83
S-12-K3	324	8,36	3,03	2,76
S-13-K1	218	5,61	4,61	1,22
S-13-K2	194	4,97	4,22	1,18
S-13-K3	199	5,13	4,09	1,26
S-14-K1	289	7,41	2,38	3,11
S-14-K2	318	8,35	2,54	3,29
S-14-K3	346	9,00	2,82	3,19
S-15-K1	378	9,76	2,65	3,68
S-15-K2	405	10,5	2,68	3,91
S-15-K3	410	10,8	2,57	4,19
S-16-K1	338	8,78	2,50	3,51
S-16-K2	302	7,82	2,18	3,59
S-16-K3	281	7,38	2,29	3,22
S-17-K1	259	6,47	2,44	2,65
S-17-K2	268	6,76	2,55	2,65
S-17-K3	265	6,70	2,56	2,62
S-18-K1	880	21,8	8,12	2,68
S-18-K2	824	20,8	7,95	2,62
S-18-K3	982	25,5	9,43	2,70
S-19-K1	1162	29,4	9,19	3,20
S-19-K2	401	10,2	3,24	3,13
S-19-K3	54,3	1,37	0,49	2,80
S-20-K1	882	22,5	7,25	3,10
S-20-K2	530	13,3	3,82	3,49
S-20-K3	713	18,0	5,31	3,39
S-21-K1	626	15,7	10,68	1,47
S-21-K2	647	16,3	10,78	1,51
S-21-K3	602	15,3	8,39	1,82
S-22-K1	370	9,29	4,99	1,86
S-22-K2	481	12,2	7,15	1,71
S-22-K3	382	9,62	5,36	1,79

Anhang A-2 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Sommerbeprobung)

Tabelle A-2.3a: **Celestolide[®], ADBI** im Belebtschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/500 µL]	Gehalt im Belebtschlamm [ng/g]	Trockenmasse (m _T) Belebtschlamm [g/kg]	Gehalt im Belebtschlamm [mg/kg m _T]
S-02-K1	9,4	0,26	2,75	0,09
S-02-K2	10,2	0,28	2,80	0,10
S-02-K3	10,6	0,29	2,81	0,10
S-03-K1	9,2	0,25	3,39	0,07
S-03-K2	9,0	0,25	3,17	0,08
S-03-K3	9,0	0,24	3,15	0,08
S-04-K1	10,7	0,30	3,10	0,10
S-04-K2	11,7	0,33	3,14	0,11
S-04-K3	11,3	0,31	3,05	0,10
S-05-K1	7,9	0,22	4,19	0,05
S-05-K2	8,7	0,24	4,51	0,05
S-05-K3	9,2	0,26	4,60	0,06
S-06-K1	11,5	0,32	2,79	0,11
S-06-K2	10,8	0,30	2,74	0,11
S-06-K3	10,9	0,30	2,83	0,11
S-07-K1	6,2	0,17	2,49	0,07
S-07-K2	6,2	0,17	2,66	0,06
S-07-K3	< BG	< BG	2,51	< BG
S-08-K1	11,3	0,31	3,63	0,09
S-08-K2	11,9	0,32	3,90	0,08
S-08-K3	10,9	0,30	3,69	0,08
S-09-K1	< BG	< BG	2,24	< BG
S-09-K2	< BG	< BG	3,46	< BG
S-09-K3	< BG	< BG	3,53	< BG
S-10-K1	< BG	< BG	1,81	< BG
S-10-K2	< BG	< BG	1,88	< BG
S-10-K3	< BG	< BG	1,84	< BG
S-11-K1	9,3	0,25	2,04	0,12
S-11-K2	10,1	0,27	1,99	0,14
S-11-K3	10,4	0,27	2,03	0,14

< BG = Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 6 ng/500µL der Messlösung oder 0,02 mg/kg m_T

Anhang A-2 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Sommerbeprobung)

Tabelle A-2.3b: **Celestolide[®], ADBI** im Belebtschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/500 µL]	Gehalt im Belebtschlamm [ng/g]	Trockenmasse (m _T) Belebtschlamm [g/kg]	Gehalt im Belebtschlamm [mg/kg m _T]
S-12-K1	7,7	0,20	3,41	0,06
S-12-K2	9,7	0,26	3,68	0,07
S-12-K3	8,5	0,23	3,03	0,07
S-13-K1	6,7	0,18	4,61	0,04
S-13-K2	6,4	0,17	4,22	0,04
S-13-K3	6,0	0,16	4,09	0,04
S-14-K1	6,0	0,16	2,38	0,07
S-14-K2	6,3	0,17	2,54	0,07
S-14-K3	6,9	0,18	2,82	0,07
S-15-K1	8,9	0,24	2,65	0,09
S-15-K2	8,9	0,24	2,68	0,09
S-15-K3	7,8	0,21	2,57	0,08
S-16-K1	< BG	< BG	2,50	< BG
S-16-K2	< BG	< BG	2,18	< BG
S-16-K3	< BG	< BG	2,29	< BG
S-17-K1	7,3	0,19	2,44	0,08
S-17-K2	7,7	0,20	2,55	0,08
S-17-K3	7,8	0,20	2,56	0,08
S-18-K1	25,4	0,65	8,12	0,08
S-18-K2	24,1	0,63	7,95	0,08
S-18-K3	63,7	1,70	9,43	0,18
S-19-K1	28,2	0,73	9,19	0,08
S-19-K2	10,0	0,26	3,24	0,08
S-19-K3	< BG	< BG	0,49	< BG
S-20-K1	19,5	0,51	7,25	0,07
S-20-K2	11,5	0,30	3,82	0,08
S-20-K3	14,4	0,37	5,31	0,07
S-21-K1	29,6	0,76	10,68	0,07
S-21-K2	28,9	0,75	10,78	0,07
S-21-K3	23,3	0,61	8,39	0,07
S-22-K1	21,0	0,54	4,99	0,11
S-22-K2	29,3	0,76	7,15	0,11
S-22-K3	21,1	0,54	5,36	0,10

< BG = Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 6 ng/500µL der Messlösung oder 0,02 mg/kg m_T

Anhang A-2 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Sommerbeprobung)

Tabelle A-2.4a: **Phantolide[®], AHDI** im Belebtschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/500 µL]	Gehalt im Belebtschlamm [ng/g]	Trockenmasse (m _T) Belebtschlamm [g/kg]	Gehalt im Belebtschlamm [mg/kg m _T]
S-02-K1	14,6	0,41	2,75	0,15
S-02-K2	16,8	0,47	2,80	0,17
S-02-K3	17,5	0,48	2,81	0,17
S-03-K1	21,3	0,59	3,39	0,18
S-03-K2	21,4	0,60	3,17	0,19
S-03-K3	22,5	0,62	3,15	0,20
S-04-K1	23,4	0,66	3,10	0,21
S-04-K2	24,0	0,69	3,14	0,22
S-04-K3	21,6	0,60	3,05	0,20
S-05-K1	18,1	0,51	4,19	0,12
S-05-K2	18,8	0,53	4,51	0,12
S-05-K3	18,9	0,54	4,60	0,12
S-06-K1	25,2	0,71	2,79	0,25
S-06-K2	23,5	0,67	2,74	0,24
S-06-K3	24,9	0,70	2,83	0,25
S-07-K1	12,7	0,35	2,49	0,14
S-07-K2	12,3	0,34	2,66	0,13
S-07-K3	10,0	0,28	2,51	0,11
S-08-K1	14,7	0,42	3,63	0,12
S-08-K2	15,6	0,43	3,90	0,11
S-08-K3	14,9	0,41	3,69	0,11
S-09-K1	11,2	0,29	2,24	0,13
S-09-K2	14,4	0,38	3,46	0,11
S-09-K3	14,9	0,39	3,53	0,11
S-10-K1	< BG	< BG	1,81	< BG
S-10-K2	7,0	0,19	1,88	0,10
S-10-K3	6,8	0,18	1,84	0,10
S-11-K1	< BG	< BG	2,04	< BG
S-11-K2	7,0	0,19	1,99	0,10
S-11-K3	7,0	0,19	2,03	0,09

< BG = Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 6 ng/500µL der Messlösung oder 0,02 mg/kg m_T

Anhang A-2 Gehalte an polzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Sommerbeprobung)

Tabelle A-2.4b: **Phantolide[®], AHDI** im Belebtschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/500 µL]	Gehalt im Belebtschlamm [ng/g]	Trockenmasse (m _T) Belebtschlamm [g/kg]	Gehalt im Belebtschlamm [mg/kg m _T]
S-12-K1	16,0	0,43	3,41	0,13
S-12-K2	23,6	0,64	3,68	0,17
S-12-K3	19,2	0,52	3,03	0,17
S-13-K1	13,5	0,36	4,61	0,08
S-13-K2	14,0	0,37	4,22	0,09
S-13-K3	13,6	0,37	4,09	0,09
S-14-K1	15,4	0,41	2,38	0,17
S-14-K2	17,4	0,48	2,54	0,19
S-14-K3	18,1	0,49	2,82	0,17
S-15-K1	17,3	0,47	2,65	0,18
S-15-K2	18,8	0,51	2,68	0,19
S-15-K3	17,8	0,49	2,57	0,19
S-16-K1	16,9	0,46	2,50	0,18
S-16-K2	16,3	0,44	2,18	0,20
S-16-K3	15,3	0,42	2,29	0,18
S-17-K1	16,2	0,42	2,44	0,17
S-17-K2	16,7	0,44	2,55	0,17
S-17-K3	17,2	0,45	2,56	0,18
S-18-K1	52,2	1,35	8,12	0,17
S-18-K2	48,7	1,29	7,95	0,16
S-18-K3	63,7	1,73	9,43	0,18
S-19-K1	83,0	2,19	9,19	0,24
S-19-K2	30,7	0,81	3,24	0,25
S-19-K3	< BG	< BG	0,49	< BG
S-20-K1	51,9	1,38	7,25	0,19
S-20-K2	31,8	0,84	3,82	0,22
S-20-K3	43,5	1,15	5,31	0,22
S-21-K1	37,9	0,99	10,68	0,09
S-21-K2	37,6	0,99	10,78	0,09
S-21-K3	36,4	0,96	8,39	0,11
S-22-K1	26,2	0,69	4,99	0,14
S-22-K2	37,0	0,98	7,15	0,14
S-22-K3	28,6	0,75	5,36	0,14

< BG = Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 6 ng/500µL der Messlösung oder 0,02 mg/kg m_T

Anhang A-2 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Sommerbeprobung)

Tabelle A-2.5a: **Traseolide[®], ATII** im Belebtschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/500 µL]	Gehalt im Belebtschlamm [ng/g]	Trockenmasse (m _T) Belebtschlamm [g/kg]	Gehalt im Belebtschlamm [mg/kg m _T]
S-02-K1	23,1	0,62	2,75	0,23
S-02-K2	20,9	0,56	2,80	0,20
S-02-K3	21,4	0,56	2,81	0,20
S-03-K1	21,8	0,58	3,39	0,17
S-03-K2	21,1	0,56	3,17	0,18
S-03-K3	22,4	0,59	3,15	0,19
S-04-K1	21,5	0,57	3,10	0,18
S-04-K2	22,2	0,61	3,14	0,19
S-04-K3	21,6	0,57	3,05	0,19
S-05-K1	18,3	0,49	4,19	0,12
S-05-K2	19,7	0,53	4,51	0,12
S-05-K3	19,3	0,52	4,60	0,11
S-06-K1	27,8	0,75	2,79	0,27
S-06-K2	26,1	0,70	2,74	0,26
S-06-K3	26,7	0,71	2,83	0,25
S-07-K1	14,5	0,38	2,49	0,15
S-07-K2	14,6	0,39	2,66	0,14
S-07-K3	12,4	0,33	2,51	0,13
S-08-K1	28,6	0,77	3,63	0,21
S-08-K2	31,0	0,82	3,90	0,21
S-08-K3	30,6	0,80	3,69	0,22
S-09-K1	14,0	0,35	2,24	0,15
S-09-K2	18,7	0,47	3,46	0,14
S-09-K3	19,6	0,49	3,53	0,14
S-10-K1	12,4	0,32	1,81	0,18
S-10-K2	12,9	0,33	1,88	0,18
S-10-K3	12,6	0,32	1,84	0,18
S-11-K1	19,1	0,49	2,04	0,24
S-11-K2	20,0	0,52	1,99	0,26
S-11-K3	20,7	0,53	2,03	0,26

Anhang A-2 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Sommerbeprobung)

Tabelle A-2.5b: **Traseolide[®], ATII** im Belebtschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/500 µL]	Gehalt im Belebtschlamm [ng/g]	Trockenmasse (m _T) Belebtschlamm [g/kg]	Gehalt im Belebtschlamm [mg/kg m _T]
S-12-K1	31,9	0,82	3,41	0,24
S-12-K2	34,9	0,90	3,68	0,24
S-12-K3	30,8	0,79	3,03	0,26
S-13-K1	19,7	0,50	4,61	0,11
S-13-K2	18,6	0,47	4,22	0,11
S-13-K3	18,2	0,47	4,09	0,11
S-14-K1	24,5	0,62	2,38	0,26
S-14-K2	25,3	0,66	2,54	0,26
S-14-K3	25,3	0,65	2,82	0,23
S-15-K1	25,0	0,64	2,65	0,24
S-15-K2	25,2	0,65	2,68	0,24
S-15-K3	24,0	0,63	2,57	0,24
S-16-K1	22,5	0,58	2,50	0,23
S-16-K2	21,9	0,56	2,18	0,26
S-16-K3	23,0	0,60	2,29	0,26
S-17-K1	30,3	0,75	2,44	0,31
S-17-K2	31,4	0,79	2,55	0,31
S-17-K3	32,9	0,83	2,56	0,32
S-18-K1	86,0	2,12	8,12	0,26
S-18-K2	83,6	2,10	7,95	0,26
S-18-K3	104	2,69	9,43	0,29
S-19-K1	88,0	2,21	9,19	0,24
S-19-K2	31,8	0,80	3,24	0,25
S-19-K3	7,1	0,18	0,49	0,36
S-20-K1	65,7	1,67	7,25	0,23
S-20-K2	39,0	0,98	3,82	0,26
S-20-K3	49,4	1,24	5,31	0,23
S-21-K1	103	2,57	10,68	0,24
S-21-K2	103	2,57	10,78	0,24
S-21-K3	86,6	2,18	8,39	0,26
S-22-K1	59,5	1,48	4,99	0,30
S-22-K2	80,6	2,03	7,15	0,28
S-22-K3	61,3	1,53	5,36	0,29

Anhang A-2 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Sommerbeprobung)

Tabelle A-2.6a: **Versalide®**, **ATTN** im Belebtschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/500 µL]	Gehalt im Belebtschlamm [ng/g]	Trockenmasse (m _T) Belebtschlamm [g/kg]	Gehalt im Belebtschlamm [mg/kg m _T]
S-02-K1	< BG	< BG	2,75	< BG
S-02-K2	< BG	< BG	2,80	< BG
S-02-K3	< BG	< BG	2,81	< BG
S-03-K1	< BG	< BG	3,39	< BG
S-03-K2	< BG	< BG	3,17	< BG
S-03-K3	< BG	< BG	3,15	< BG
S-04-K1	< BG	< BG	3,10	< BG
S-04-K2	< BG	< BG	3,14	< BG
S-04-K3	< BG	< BG	3,05	< BG
S-05-K1	< BG	< BG	4,19	< BG
S-05-K2	< BG	< BG	4,51	< BG
S-05-K3	< BG	< BG	4,60	< BG
S-06-K1	< BG	< BG	2,79	< BG
S-06-K2	< BG	< BG	2,74	< BG
S-06-K3	< BG	< BG	2,83	< BG
S-07-K1	< BG	< BG	2,49	< BG
S-07-K2	< BG	< BG	2,66	< BG
S-07-K3	< BG	< BG	2,51	< BG
S-08-K1	< BG	< BG	3,63	< BG
S-08-K2	< BG	< BG	3,90	< BG
S-08-K3	< BG	< BG	3,69	< BG
S-09-K1	< BG	< BG	2,24	< BG
S-09-K2	< BG	< BG	3,46	< BG
S-09-K3	< BG	< BG	3,53	< BG
S-10-K1	< BG	< BG	1,81	< BG
S-10-K2	< BG	< BG	1,88	< BG
S-10-K3	< BG	< BG	1,84	< BG
S-11-K1	< BG	< BG	2,04	< BG
S-11-K2	< BG	< BG	1,99	< BG
S-11-K3	< BG	< BG	2,03	< BG

< BG = Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 6 ng/500µL der Messlösung oder 0,02 mg/kg m_T

Anhang A-2 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Sommerbeprobung)

Tabelle A-2.6b: **Versalide[®], ATTN** im Belebtschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/500 µL]	Gehalt im Belebtschlamm [ng/g]	Trockenmasse (m _T) Belebtschlamm [g/kg]	Gehalt im Belebtschlamm [mg/kg m _T]
S-12-K1	< BG	< BG	3,41	< BG
S-12-K2	< BG	< BG	3,68	< BG
S-12-K3	< BG	< BG	3,03	< BG
S-13-K1	< BG	< BG	4,61	< BG
S-13-K2	< BG	< BG	4,22	< BG
S-13-K3	< BG	< BG	4,09	< BG
S-14-K1	< BG	< BG	2,38	< BG
S-14-K2	< BG	< BG	2,54	< BG
S-14-K3	< BG	< BG	2,82	< BG
S-15-K1	< BG	< BG	2,65	< BG
S-15-K2	< BG	< BG	2,68	< BG
S-15-K3	< BG	< BG	2,57	< BG
S-16-K1	< BG	< BG	2,50	< BG
S-16-K2	< BG	< BG	2,18	< BG
S-16-K3	< BG	< BG	2,29	< BG
S-17-K1	< BG	< BG	2,44	< BG
S-17-K2	< BG	< BG	2,55	< BG
S-17-K3	< BG	< BG	2,56	< BG
S-18-K1	< BG	< BG	8,12	< BG
S-18-K2	< BG	< BG	7,95	< BG
S-18-K3	< BG	< BG	9,43	< BG
S-19-K1	< BG (6,2)	< BG 0,15)	<u>9,19</u>	< BG (<u>0,016</u>)
S-19-K2	< BG	< BG	3,24	0,04
S-19-K3	< BG	< BG	0,49	< BG
S-20-K1	< BG	< BG	7,25	< BG
S-20-K2	< BG	< BG	3,82	< BG
S-20-K3	< BG	< BG	5,31	< BG
S-21-K1	< BG	< BG	10,68	< BG
S-21-K2	< BG	< BG	10,78	< BG
S-21-K3	< BG	< BG	8,39	< BG
S-22-K1	< BG	< BG	4,99	< BG
S-22-K2	< BG	< BG	7,15	< BG
S-22-K3	< BG	< BG	5,36	< BG

< BG = Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 10 ng/500µL der Messlösung oder 0,03 mg/kg m_T

Anhang A-3 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Winterbeprobung)

Tabelle A-3.1a: **Galaxolide[®], HHCB** im Belebtschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/500 µL]	Gehalt im Belebtschlamm [ng/g]	Trockenmasse (m _T) Belebtschlamm [g/kg]	Gehalt im Belebtschlamm [mg/kg m _T]
W-02-K1	1473	39,7	3,94	10,1
W-02-K2	1918	51,0	5,40	9,45
W-02-K3	1908	50,8	5,22	9,73
W-03-K1	1282	34,1	2,95	11,6
W-03-K2	1583	42,6	3,63	11,7
W-03-K3	1581	42,6	3,75	11,4
W-04-K1	1180	31,7	2,36	13,4
W-04-K2	1522	41,1	2,91	14,1
W-04-K3	1292	34,1	2,37	14,4
W-05-K1	3396	90,5	9,90	9,14
W-05-K2	1327	35,7	4,82	7,41
W-05-K3	1083	28,8	4,05	7,11
W-06-K1	1264	34,0	2,36	14,4
W-06-K2	1652	44,3	3,12	14,2
W-06-K3	1483	40,2	2,95	13,6
W-07-K	Die Kläranlage Nr. 7 wurde im Winter 2001 nicht beprobt!			
W-08-K1	1575	42,2	3,36	12,6
W-08-K2	2180	58,5	4,72	12,4
W-08-K3	1473	39,3	3,29	11,9
W-09-K1	789	21,4	2,73	7,83
W-09-K2	825	21,9	2,67	8,21
W-09-K3	737	19,8	2,76	7,17
W-10-K1	231	6,11	1,93	3,17
W-10-K2	474	12,8	4,07	3,15
W-10-K3	204	5,54	2,06	2,69
W-11-K1	202	5,44	1,57	3,46
W-11-K2	231	6,34	1,67	3,79
W-11-K3	202	5,53	1,56	3,55
W-12-K1	259	7,18	1,85	3,88
W-12-K2	306	8,43	2,17	3,88
W-12-K3	326	8,68	2,11	4,12

Anhang A-3 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Winterbeprobung)

Tabelle A-3.1b: **Galaxolide[®], HHCb** im Belebtschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/500 µL]	Gehalt im Belebtschlamm [ng/g]	Trockenmasse (m _T) Belebtschlamm [g/kg]	Gehalt im Belebtschlamm [mg/kg m _T]
W-13-K1	633	16,97	3,74	4,54
W-13-K2	682	18,52	4,18	4,43
W-13-K3	692	19,01	4,26	4,46
W-14-K1	534	14,22	2,51	5,67
W-14-K2	567	15,18	2,74	5,54
W-14-K3	536	14,49	2,85	5,08
W-15-K1	372	10,13	2,05	4,94
W-15-K2	435	11,96	2,15	5,56
W-15-K3	472	12,70	2,14	5,93
W-16-K1	550	15,03	2,10	7,16
W-16-K2	660	17,42	2,28	7,64
W-16-K3	607	16,11	2,17	7,42
W-17-K1	627	16,80	2,35	7,15
W-17-K2	702	18,75	2,70	6,94
W-17-K3	620	16,29	2,08	7,83
W-18-K1	1176	31,09	4,44	7,00
W-18-K2	1162	31,01	4,17	7,44
W-18-K3	1216	32,61	4,74	6,88
W-19-K1	953	26,01	3,79	6,86
W-19-K2	3915	103,9	13,6	7,65
W-19-K3	1224	32,96	4,52	7,29
W-20-K1	2405	66,79	6,53	10,2
W-20-K2	2251	61,20	6,83	8,96
W-20-K3	2379	63,36	7,77	8,15
W-21-K1	2128	115,5	11,3	10,3
W-21-K2	1905	104,0	9,70	10,7
W-21-K3	2282	126,6	10,4	12,2
W-22-K1	2216	120,3	9,22	13,1
W-22-K2	2192	120,3	9,16	13,1
W-22-K3	2311	125,7	9,14	13,7

Anhang A-3 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Winterbeprobung)

Tabelle A-3.2a: **Tonalide[®], AHTN** im Belebtschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/500 µL]	Gehalt im Belebtschlamm [ng/g]	Trockenmasse (m _T) Belebtschlamm [g/kg]	Gehalt im Belebtschlamm [mg/kg m _T]
W-02-K1	520	13,1	3,94	3,32
W-02-K2	640	15,9	5,40	2,95
W-02-K3	684	17,0	5,22	3,26
W-03-K1	513	12,8	2,95	4,33
W-03-K2	619	15,6	3,63	4,29
W-03-K3	618	15,6	3,75	4,16
W-04-K1	293	7,38	2,36	3,13
W-04-K2	386	9,75	2,91	3,35
W-04-K3	364	8,99	2,37	3,80
W-05-K1	1261	31,4	9,90	3,17
W-05-K2	505	12,7	4,82	2,64
W-05-K3	413	10,3	4,05	2,53
W-06-K1	437	11,0	2,36	4,65
W-06-K2	584	14,7	3,12	4,70
W-06-K3	525	13,3	2,95	4,51
W-07-K	Die Kläranlage Nr. 7 wurde im Winter 2001 nicht beprobt!			
W-08-K1	533	13,4	3,36	3,98
W-08-K2	732	18,4	4,72	3,89
W-08-K3	504	12,6	3,29	3,82
W-09-K1	226	5,73	2,73	2,10
W-09-K2	232	5,77	2,67	2,16
W-09-K3	212	5,33	2,76	1,93
W-10-K1	73,7	1,82	1,93	0,95
W-10-K2	136	3,44	4,07	0,84
W-10-K3	72,0	1,83	2,06	0,89
W-11-K1	85,3	2,15	1,57	1,37
W-11-K2	99,5	2,55	1,67	1,53
W-11-K3	91,6	2,35	1,56	1,51
W-12-K1	114	2,97	1,85	1,60
W-12-K2	127	3,26	2,17	1,50
W-12-K3	134	3,34	2,11	1,59

Anhang A-3 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Winterbeprobung)

Tabelle A-3.2b: **Tonalide[®], AHTN** im Belebtschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/500 µL]	Gehalt im Belebtschlamm [ng/g]	Trockenmasse (m _T) Belebtschlamm [g/kg]	Gehalt im Belebtschlamm [mg/kg m _T]
W-13-K1	223	5,60	3,74	1,50
W-13-K2	224	5,69	4,18	1,36
W-13-K3	242	6,20	4,26	1,46
W-14-K1	214	5,34	2,51	2,13
W-14-K2	238	5,96	2,74	2,18
W-14-K3	241	6,08	2,85	2,13
W-15-K1	180	4,58	2,05	2,24
W-15-K2	200	5,15	2,15	2,40
W-15-K3	208	5,24	2,14	2,45
W-16-K1	209	5,35	2,10	2,55
W-16-K2	251	6,20	2,28	2,72
W-16-K3	236	5,86	2,17	2,70
W-17-K1	244	6,11	2,35	2,60
W-17-K2	262	6,55	2,70	2,43
W-17-K3	125	3,06	2,08	1,47
W-18-K1	487	12,0	4,44	2,71
W-18-K2	465	11,6	4,17	2,79
W-18-K3	492	12,3	4,74	2,60
W-19-K1	324	8,28	3,79	2,19
W-19-K2	1221	30,3	13,6	2,23
W-19-K3	425	10,7	4,52	2,37
W-20-K1	902	23,4	6,53	3,59
W-20-K2	870	22,1	6,83	3,24
W-20-K3	939	23,4	7,77	3,01
W-21-K1	365	18,5	11,3	1,65
W-21-K2	335	17,1	9,70	1,76
W-21-K3	442	23,0	10,4	2,21
W-22-K1	696	35,3	9,22	3,83
W-22-K2	637	32,7	9,16	3,57
W-22-K3	700	35,6	9,14	3,90

Anhang A-3 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Winterbeprobung)

Tabelle A-3.3a: **Celestolide[®], ADBI** im Belebtschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/500 µL]	Gehalt im Belebtschlamm [ng/g]	Trockenmasse (m _T) Belebtschlamm [g/kg]	Gehalt im Belebtschlamm [mg/kg m _T]
W-02-K1	16,5	0,43	3,94	0,11
W-02-K2	21,6	0,55	5,40	0,10
W-02-K3	19,5	0,50	5,22	0,10
W-03-K1	12,9	0,33	2,95	0,11
W-03-K2	16,5	0,43	3,63	0,12
W-03-K3	14,9	0,39	3,75	0,10
W-04-K1	10,4	0,27	2,36	0,11
W-04-K2	13,3	0,35	2,91	0,12
W-04-K3	12,0	0,30	2,37	0,13
W-05-K1	34,8	0,89	9,90	0,09
W-05-K2	15,9	0,41	4,82	0,09
W-05-K3	11,5	0,29	4,05	0,07
W-06-K1	11,9	0,31	2,36	0,13
W-06-K2	16,3	0,42	3,12	0,13
W-06-K3	13,2	0,34	2,95	0,12
W-07-K	Die Kläranlage Nr. 7 wurde im Winter 2001 nicht beprobt!			
W-08-K1	17,1	0,44	3,36	0,13
W-08-K2	24,6	0,63	4,72	0,13
W-08-K3	15,2	0,39	3,29	0,12
W-09-K1	8,2	0,21	2,73	0,08
W-09-K2	8,4	0,21	2,67	0,08
W-09-K3	7,8	0,20	2,76	0,07
W-10-K1	< BG	< BG	1,93	< BG
W-10-K2	13,2	0,34	4,07	0,08
W-10-K3	< BG	< BG	2,06	< BG
W-11-K1	< BG	< BG	1,57	< BG
W-11-K2	< BG	< BG	1,67	< BG
W-11-K3	< BG	< BG	1,56	< BG
W-12-K1	11,3	0,30	1,85	0,16
W-12-K2	12,3	0,33	2,17	0,15
W-12-K3	12,1	0,31	2,11	0,15

< BG = Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 6 ng/500µL der Messlösung oder 0,02 mg/kg m_T

Anhang A-3 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Winterbeprobung)

Tabelle A-3.3b: **Celestolide[®], ADBI** im Belebtschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/500 µL]	Gehalt im Belebtschlamm [ng/g]	Trockenmasse (m _T) Belebtschlamm [g/kg]	Gehalt im Belebtschlamm [mg/kg m _T]
W-13-K1	14,1	0,36	3,74	0,10
W-13-K2	15,1	0,39	4,18	0,09
W-13-K3	16,0	0,42	4,26	0,10
W-14-K1	12,8	0,33	2,51	0,13
W-14-K2	13,0	0,33	2,74	0,12
W-14-K3	13,5	0,35	2,85	0,12
W-15-K1	12,6	0,33	2,05	0,16
W-15-K2	13,3	0,35	2,15	0,16
W-15-K3	14,6	0,38	2,14	0,18
W-16-K1	12,8	0,34	2,10	0,16
W-16-K2	13,0	0,33	2,28	0,14
W-16-K3	13,3	0,34	2,17	0,16
W-17-K1	10,7	0,27	2,35	0,12
W-17-K2	11,1	0,28	2,70	0,11
W-17-K3	10,7	0,27	2,08	0,13
W-18-K1	24,8	0,63	4,44	0,14
W-18-K2	23,3	0,60	4,17	0,14
W-18-K3	23,4	0,60	4,74	0,13
W-19-K1	17,7	0,46	3,79	0,12
W-19-K2	49,1	1,25	13,6	0,09
W-19-K3	21,5	0,56	4,52	0,12
W-20-K1	28,0	0,75	6,53	0,11
W-20-K2	26,4	0,69	6,83	0,10
W-20-K3	28,3	0,72	7,77	0,09
W-21-K1	16,3	0,85	11,3	0,08
W-21-K2	14,1	0,74	9,70	0,08
W-21-K3	17,3	0,92	10,4	0,09
W-22-K1	23,4	1,22	9,22	0,13
W-22-K2	23,9	1,26	9,16	0,14
W-22-K3	22,9	1,20	9,14	0,13

Anhang A-3 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Winterbeprobung)

Tabelle A-3.4a: **Phantolide[®], AHDI** im Belebtschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/500 µL]	Gehalt im Belebtschlamm [ng/g]	Trockenmasse (m _T) Belebtschlamm [g/kg]	Gehalt im Belebtschlamm [mg/kg m _T]
W-02-K1	21,3	0,56	3,94	0,14
W-02-K2	27,5	0,72	5,40	0,13
W-02-K3	26,5	0,69	5,22	0,13
W-03-K1	21,9	0,57	2,95	0,19
W-03-K2	26,7	0,70	3,63	0,19
W-03-K3	25,5	0,67	3,75	0,18
W-04-K1	13,1	0,34	2,36	0,15
W-04-K2	17,9	0,47	2,91	0,16
W-04-K3	17,0	0,44	2,37	0,19
W-05-K1	67,8	1,77	9,90	0,18
W-05-K2	22,6	0,59	4,82	0,12
W-05-K3	18,5	0,48	4,05	0,12
W-06-K1	21,2	0,56	2,36	0,24
W-06-K2	27,2	0,71	3,12	0,23
W-06-K3	22,4	0,59	2,95	0,20
W-07-K	Die Kläranlage Nr. 7 wurde im Winter 2001 nicht beprobt!			
W-08-K1	22,9	0,60	3,36	0,18
W-08-K2	33,6	0,88	4,72	0,19
W-08-K3	21,1	0,55	3,29	0,17
W-09-K1	11,5	0,30	2,73	0,11
W-09-K2	12,0	0,31	2,67	0,12
W-09-K3	10,9	0,29	2,76	0,10
W-10-K1	< BG	< BG	1,93	< BG
W-10-K2	12,7	0,34	4,07	0,08
W-10-K3	< BG	< BG	2,06	< BG
W-11-K1	11,8	0,31	1,57	0,20
W-11-K2	12,1	0,32	1,67	0,19
W-11-K3	< BG	< BG	1,56	< BG
W-12-K1	13,2	0,36	1,85	0,19
W-12-K2	13,9	0,37	2,17	0,17
W-12-K3	14,2	0,37	2,11	0,17

< BG = Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 6 ng/500µL der Messlösung oder 0,02 mg/kg m_T

Anhang A-3 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Winterbeprobung)

Tabelle A-3.4b: **Phantolide[®], AHDI** im Belebtschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/500 µL]	Gehalt im Belebtschlamm [ng/g]	Trockenmasse (m _T) Belebtschlamm [g/kg]	Gehalt im Belebtschlamm [mg/kg m _T]
W-13-K1	14,1	0,37	3,74	0,10
W-13-K2	15,1	0,40	4,18	0,10
W-13-K3	16,0	0,43	4,26	0,10
W-14-K1	18,0	0,47	2,51	0,19
W-14-K2	18,9	0,49	2,74	0,18
W-14-K3	17,8	0,47	2,85	0,17
W-15-K1	14,3	0,38	2,05	0,19
W-15-K2	15,4	0,41	2,15	0,19
W-15-K3	15,9	0,42	2,14	0,19
W-16-K1	16,0	0,43	2,10	0,20
W-16-K2	18,8	0,48	2,28	0,21
W-16-K3	17,7	0,46	2,17	0,21
W-17-K1	20,7	0,54	2,35	0,23
W-17-K2	23,6	0,61	2,70	0,23
W-17-K3	20,7	0,53	2,08	0,26
W-18-K1	38,8	1,00	4,44	0,23
W-18-K2	37,3	0,97	4,17	0,23
W-18-K3	40,1	1,05	4,74	0,22
W-19-K1	27,0	0,72	3,79	0,19
W-19-K2	81,1	2,10	13,6	0,15
W-19-K3	33,9	0,89	4,52	0,20
W-20-K1	59,9	1,63	6,53	0,25
W-20-K2	55,8	1,48	6,83	0,22
W-20-K3	61,0	1,59	7,77	0,20
W-21-K1	18,3	0,97	11,3	0,09
W-21-K2	18,1	0,97	9,70	0,10
W-21-K3	23,4	1,27	10,4	0,12
W-22-K1	46,5	2,47	9,22	0,27
W-22-K2	44,6	2,39	9,16	0,26
W-22-K3	44,5	2,36	9,14	0,26

Anhang A-3 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Winterbeprobung)

Tabelle A-3.5a: **Traseolide[®], ATII** im Belebtschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/500 µL]	Gehalt im Belebtschlamm [ng/g]	Trockenmasse (m _T) Belebtschlamm [g/kg]	Gehalt im Belebtschlamm [mg/kg m _T]
W-02-K1	45,1	1,13	3,94	0,29
W-02-K2	56,4	1,39	5,40	0,26
W-02-K3	57,7	1,43	5,22	0,27
W-03-K1	33,1	0,82	2,95	0,28
W-03-K2	43,0	1,08	3,63	0,30
W-03-K3	40,5	1,02	3,75	0,27
W-04-K1	21,6	0,54	2,36	0,23
W-04-K2	27,0	0,68	2,91	0,23
W-04-K3	< BG	< BG	2,37	< BG
W-05-K1	78,8	1,95	9,90	0,20
W-05-K2	31,4	0,78	4,82	0,16
W-05-K3	25,7	0,64	4,05	0,16
W-06-K1	24,0	0,60	2,36	0,25
W-06-K2	31,2	0,78	3,12	0,25
W-06-K3	27,5	0,69	2,95	0,23
W-07-K	Die Kläranlage Nr. 7 wurde im Winter 2001 nicht beprobt!			
W-08-K1	37,9	0,94	3,36	0,28
W-08-K2	53,0	1,32	4,72	0,28
W-08-K3	35,6	0,88	3,29	0,27
W-09-K1	14,2	0,36	2,73	0,13
W-09-K2	14,4	0,35	2,67	0,13
W-09-K3	12,9	0,32	2,76	0,12
W-10-K1	19,6	0,48	1,93	0,25
W-10-K2	24,7	0,62	4,07	0,15
W-10-K3	19,5	0,49	2,06	0,24
W-11-K1	23,9	0,60	1,57	0,38
W-11-K2	24,1	0,61	1,67	0,37
W-11-K3	23,9	0,61	1,56	0,39
W-12-K1	23,7	0,61	1,85	0,33
W-12-K2	25,4	0,65	2,17	0,30
W-12-K3	25,7	0,64	2,11	0,30

< BG = Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 10 ng/500µL der Messlösung oder 0,03 mg/kg m_T

Anhang A-3 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Winterbeprobung)

Tabelle A-3.5b: **Traseolide[®], ATII** im Belebtschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/500 µL]	Gehalt im Belebtschlamm [ng/g]	Trockenmasse (m _T) Belebtschlamm [g/kg]	Gehalt im Belebtschlamm [mg/kg m _T]
W-13-K1	27,8	0,69	3,74	0,19
W-13-K2	28,5	0,72	4,18	0,17
W-13-K3	28,6	0,73	4,26	0,17
W-14-K1	33,2	0,82	2,51	0,33
W-14-K2	35,1	0,87	2,74	0,32
W-14-K3	34,8	0,87	2,85	0,31
W-15-K1	27,3	0,69	2,05	0,34
W-15-K2	28,0	0,72	2,15	0,33
W-15-K3	29,1	0,73	2,14	0,34
W-16-K1	29,9	0,76	2,10	0,36
W-16-K2	32,9	0,81	2,28	0,35
W-16-K3	32,7	0,81	2,17	0,37
W-17-K1	40,6	1,01	2,35	0,43
W-17-K2	44,4	1,10	2,70	0,41
W-17-K3	39,5	0,96	2,08	0,46
W-18-K1	71,7	1,76	4,44	0,40
W-18-K2	73,7	1,83	4,17	0,44
W-18-K3	77,9	1,94	4,74	0,41
W-19-K1	47,1	1,20	3,79	0,32
W-19-K2	153	3,77	13,6	0,28
W-19-K3	55,9	1,40	4,52	0,31
W-20-K1	57,8	1,49	6,53	0,23
W-20-K2	58,7	1,48	6,83	0,22
W-20-K3	63,0	1,56	7,77	0,20
W-21-K1	49,2	2,48	11,3	0,22
W-21-K2	46,5	2,36	9,70	0,24
W-21-K3	54,2	2,80	10,4	0,27
W-22-K1	50,4	2,54	9,22	0,28
W-22-K2	49,8	2,54	9,16	0,28
W-22-K3	53,1	2,69	9,14	0,29

Anhang A-3 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Winterbeprobung)

Tabelle A-3.6a: **Versalide[®], ATTN** im Belebtschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/500 µL]	Gehalt im Belebtschlamm [ng/g]	Trockenmasse (m _T) Belebtschlamm [g/kg]	Gehalt im Belebtschlamm [mg/kg m _T]
W-02-K1	< BG	< BG	3,94	< BG
W-02-K2	< BG	< BG	5,40	< BG
W-02-K3	< BG	< BG	5,22	< BG
W-03-K1	< BG	< BG	2,95	< BG
W-03-K2	< BG	< BG	3,63	< BG
W-03-K3	< BG	< BG	3,75	< BG
W-04-K1	< BG	< BG	2,36	< BG
W-04-K2	< BG	< BG	2,91	< BG
W-04-K3	< BG	< BG	2,37	< BG
W-05-K1	< BG	< BG	9,90	< BG
W-05-K2	< BG	< BG	4,82	< BG
W-05-K3	< BG	< BG	4,05	< BG
W-06-K1	< BG	< BG	2,36	< BG
W-06-K2	< BG	< BG	3,12	< BG
W-06-K3	< BG	< BG	2,95	< BG
W-07-K	Die Kläranlage Nr. 7 wurde im Winter 2001 nicht beprobt			
W-08-K1	< BG	< BG	3,36	< BG
W-08-K2	< BG	< BG	4,72	< BG
W-08-K3	< BG	< BG	3,29	< BG
W-09-K1	< BG	< BG	2,73	< BG
W-09-K2	< BG	< BG	2,67	< BG
W-09-K3	< BG	< BG	2,76	< BG
W-10-K1	< BG	< BG	1,93	< BG
W-10-K2	< BG	< BG	4,07	< BG
W-10-K3	< BG	< BG	2,06	< BG
W-11-K1	< BG	< BG	1,57	< BG
W-11-K2	< BG	< BG	1,67	< BG
W-11-K3	< BG	< BG	1,56	< BG
W-12-K1	< BG	< BG	1,85	< BG
W-12-K2	< BG	< BG	2,17	< BG
W-12-K3	< BG	< BG	2,11	< BG

< BG = Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 10 ng/500µL der Messlösung oder 0,03 mg/kg m_T

Anhang A-3 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Belebtschlamm (Winterbeprobung)

Tabelle A-3.6b: **Versalide®**, **ATTN** im Belebtschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/500 µL]	Gehalt im Belebtschlamm [ng/g]	Trockenmasse (m _T) Belebtschlamm [g/kg]	Gehalt im Belebtschlamm [mg/kg m _T]
W-13-K1	< BG	< BG	3,74	< BG
W-13-K2	< BG	< BG	4,18	< BG
W-13-K3	< BG	< BG	4,26	< BG
W-14-K1	< BG	< BG	2,51	< BG
W-14-K2	< BG	< BG	2,74	< BG
W-14-K3	< BG	< BG	2,85	< BG
W-15-K1	< BG	< BG	2,05	< BG
W-15-K2	< BG	< BG	2,15	< BG
W-15-K3	< BG	< BG	2,14	< BG
W-16-K1	< BG	< BG	2,10	< BG
W-16-K2	< BG	< BG	2,28	< BG
W-16-K3	< BG	< BG	2,17	< BG
W-17-K1	< BG	< BG	2,35	< BG
W-17-K2	< BG	< BG	2,70	< BG
W-17-K3	< BG	< BG	2,08	< BG
W-18-K1	< BG	< BG	4,44	< BG
W-18-K2	< BG	< BG	4,17	< BG
W-18-K3	< BG	< BG	4,74	< BG
W-19-K1	11,3	0,27	3,79	0,07
W-19-K2	12,3	0,29	<u>13,6</u>	<u>0,02</u>
W-19-K3	11,4	0,27	4,52	0,06
W-20-K1	< BG	< BG	6,53	< BG
W-20-K2	< BG	< BG	6,83	< BG
W-20-K3	< BG	< BG	7,77	< BG
W-21-K1	< BG	< BG	11,3	< BG
W-21-K2	< BG	< BG	9,70	< BG
W-21-K3	< BG	< BG	10,4	< BG
W-22-K1	< BG	< BG	9,22	< BG
W-22-K2	< BG	< BG	9,16	< BG
W-22-K3	< BG	< BG	9,14	< BG

< BG = Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 10 ng/500µL der Messlösung oder 0,03 mg/kg m_T

Anhang A-4 **Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im entwässerten Klärschlamm (Winterbeprobung)**

Tabelle A-4.1: **Galaxolide[®], HHCB** im entwässerten Klärschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/mL]	Gehalt im entw. Klärschlamm [µg/g]	Trockenmasse (m _T) des entw. Kärschl. [g/kg]	Gehalt im entw. Klärschlamm [mg/kg m _T]
W-09-T1	380	3,79	346	11,0
W-09-T2	384	4,04	337	12,0
W-14-T1	415	4,27	331	12,9
W-15-T1	367	3,35	316	10,6
W-17-T1	400	3,96	330	12,0
W-18-T1	449	4,42	319	13,9
W-19-T1	316	3,11	267	11,7
W-20-T1	270	2,67	444	6,02
W-21-T1	282	2,93	190	15,5
W-22-T1	447	4,52	197	23,0

Tabelle A-4.2: **Tonalide[®], AHTN** im entwässerten Klärschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/mL]	Gehalt im entw. Klärschlamm [µg/g]	Trockenmasse (m _T) des entw. Kärschl. [g/kg]	Gehalt im entw. Klärschlamm [mg/kg m _T]
W-09-T1	131	1,19	346	3,45
W-09-T2	130	1,26	337	3,73
W-14-T1	147	1,39	331	4,21
W-15-T1	143	1,20	316	3,78
W-17-T1	144	1,31	330	3,95
W-18-T1	179	1,61	319	5,06
W-19-T1	106	0,95	267	3,57
W-20-T1	95,2	0,86	444	1,94
W-21-T1	76,3	0,73	190	3,84
W-22-T1	147	1,37	197	6,94

Anhang A-4 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im entwässerten Klärschlamm (Winterbeprobung)

Tabelle A-4.3: **Celestolide[®], ADBI** im entwässerten Klärschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/mL]	Gehalt im entw. Klärschlamm [µg/g]	Trockenmasse (m _T) des entw. Kärschl. [g/kg]	Gehalt im entw. Klärschlamm [mg/kg m _T]
W-09-T1	4,84	0,049	346	0,14
W-09-T2	4,88	0,052	337	0,15
W-14-T1	2,70	0,028	331	0,09
W-15-T1	4,07	0,038	316	0,12
W-17-T1	2,94	0,029	330	0,09
W-18-T1	6,68	0,067	319	0,21
W-19-T1	3,71	0,037	267	0,14
W-20-T1	3,40	0,034	444	0,08
W-21-T1	2,55	0,027	190	0,14
W-22-T1	6,47	0,066	197	0,34

Tabelle A-4.4: **Phantolide[®], AHDI** im entwässerten Klärschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/mL]	Gehalt im entw. Klärschlamm [µg/g]	Trockenmasse (m _T) des entw. Kärschl. [g/kg]	Gehalt im entw. Klärschlamm [mg/kg m _T]
W-09-T1	6,68	0,066	346	0,19
W-09-T2	6,68	0,070	337	0,21
W-14-T1	7,76	0,079	331	0,24
W-15-T1	6,57	0,060	316	0,19
W-17-T1	7,27	0,072	330	0,22
W-18-T1	10,3	0,101	319	0,32
W-19-T1	6,11	0,060	267	0,22
W-20-T1	6,87	0,067	444	0,15
W-21-T1	4,44	0,046	190	0,24
W-22-T1	11,6	0,117	197	0,60

Anhang A-4 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im entwässerten Klärschlamm (Winterbeprobung)

Tabelle A-4.5: **Celestolide[®], ADBI** im entwässerten Klärschlamm

Proben-Code	Mess-Ergebnis GC/MS/MS [ng/mL]	Gehalt im entw. Klärschlamm [µg/g]	Trockenmasse (m _T) des entw. Kärschl. [g/kg]	Gehalt im entw. Klärschlamm [mg/kg m _T]
W-09-T1	8,20	0,076	346	0,22
W-09-T2	7,92	0,077	337	0,23
W-14-T1	15,6	0,149	331	0,45
W-15-T1	12,5	0,106	316	0,33
W-17-T1	18,9	0,173	330	0,52
W-18-T1	20,6	0,187	319	0,59
W-19-T1	10,8	0,098	267	0,37
W-20-T1	7,30	0,067	444	0,15
W-21-T1	8,41	0,081	190	0,43
W-22-T1	12,4	0,116	197	0,59

Versalide[®], ATTN konnte in keiner der Proben nachgewiesen werden!

Anhang A-5 Gehalte an polzyklischen Moschusverbindungen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen (Sommerbeprobung)

Tabelle A-5.1: **Galaxolide®**, HHCB-Gehalte im Zu- und Ablauf von Kläranlagen

Proben-Codes Zulauf / Ablauf	Zulauf [µg/kg] ≈ [µg/L]	Ablauf [µg/kg] ≈ [µg/L]	HHCB-Eliminierung in der Kläranlage [%]
S-02-Z1 / S-02-A1	0,51	0,16	68,6
S-02-Z2 / S-02-A2	0,61	0,15	76,1
S-02-Z3 / S-02-A3	1,03	0,16	84,0
S-03-Z1 / S-03-A1	2,86	0,04	98,7
S-03-Z2 / S-03-A2	1,44	0,14	90,5
S-03-Z3 / S-03-A3	1,20	0,16	86,7
S-04-Z1 / S-04-A1	4,30	0,06	98,7
S-04-Z2 / S-04-A2	4,94	0,15	97,0
S-04-Z3 / S-04-A3	1,77	0,20	88,7
S-05-Z1 / S-05-A1	0,27	0,06	77,3
S-05-Z2 / S-05-A2	0,33	0,06	81,5
S-05-Z3 / S-05-A3	0,25	0,07	72,1
S-09-Z1 / S-09-A1	2,48	0,10	96,0
S-09-Z2 / S-09-A2	2,33	0,29	87,7
S-09-Z3 / S-09-A3	2,50	0,37	85,2

Tabelle A-5.2: **Tonalide®**, AHTN-Gehalte im Zu- und Ablauf von Kläranlagen

Proben-Codes Zulauf / Ablauf	Zulauf [µg/kg] ≈ [µg/L]	Ablauf [µg/kg] ≈ [µg/L]	AHTN-Eliminierung in der Kläranlage [%]
S-02-Z1 / S-02-A1	0,24	0,049	79,7
S-02-Z2 / S-02-A2	0,26	0,055	78,8
S-02-Z3 / S-02-A3	0,42	0,064	84,7
S-03-Z1 / S-03-A1	0,97	0,034	96,4
S-03-Z2 / S-03-A2	0,49	0,053	89,1
S-03-Z3 / S-03-A3	0,41	0,058	86,0
S-04-Z1 / S-04-A1	1,29	0,036	97,2
S-04-Z2 / S-04-A2	1,37	0,057	95,9
S-04-Z3 / S-04-A3	0,56	0,067	88,1
S-05-Z1 / S-05-A1	0,11	0,043	61,6
S-05-Z2 / S-05-A2	0,14	0,044	68,0
S-05-Z3 / S-05-A3	0,11	0,047	57,9
S-09-Z1 / S-09-A1	0,75	0,028	96,2
S-09-Z2 / S-09-A2	0,70	0,068	90,3
S-09-Z3 / S-09-A3	0,78	0,091	88,4

Anhang A-5 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen (Sommerbeprobung)

Tabelle A-5.3: **Celestolide®**, ADBI-Gehalte im Zu- und Ablauf von Kläranlagen

Proben-Codes Zulauf / Ablauf	Zulauf [µg/kg] ≈ [µg/L]	Ablauf [µg/kg] ≈ [µg/L]	ADBI-Eliminierung in der Kläranlage [%]
S-02-Z1 / S-02-A1	0,012	0,005	56,7
S-02-Z2 / S-02-A2	0,015	0,006	60,5
S-02-Z3 / S-02-A3	0,018	0,006	65,2
S-03-Z1 / S-03-A1	0,015	0,003	80,2
S-03-Z2 / S-03-A2	0,016	0,005	70,5
S-03-Z3 / S-03-A3	0,015	0,005	66,1
S-04-Z1 / S-04-A1	0,009	0,004	56,4
S-04-Z2 / S-04-A2	0,029	0,006	80,3
S-04-Z3 / S-04-A3	0,021	0,006	71,0
S-05-Z1 / S-05-A1	0,008	0,004	49,4
S-05-Z2 / S-05-A2	0,009	0,004	51,5
S-05-Z3 / S-05-A3	0,008	0,005	44,0
S-09-Z1 / S-09-A1	0,025	< BG	-
S-09-Z2 / S-09-A2	0,028	0,003	90,1
S-09-Z3 / S-09-A3	0,030	0,003	88,8

< BG = Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,003 µg/L

Tabelle A-5.4: **Phantolide®**, AHDI-Gehalte im Zu- und Ablauf von Kläranlagen

Proben-Codes Zulauf / Ablauf	Zulauf [µg/kg] ≈ [µg/L]	Ablauf [µg/kg] ≈ [µg/L]	AHDI-Eliminierung in der Kläranlage [%]
S-02-Z1 / S-02-A1	0,022	0,009	60,5
S-02-Z2 / S-02-A2	0,026	0,010	60,5
S-02-Z3 / S-02-A3	0,031	0,011	65,1
S-03-Z1 / S-03-A1	0,103	0,006	94,3
S-03-Z2 / S-03-A2	0,053	0,011	79,6
S-03-Z3 / S-03-A3	0,050	0,012	75,5
S-04-Z1 / S-04-A1	0,131	0,008	94,2
S-04-Z2 / S-04-A2	0,154	0,011	92,7
S-04-Z3 / S-04-A3	0,053	0,014	74,2
S-05-Z1 / S-05-A1	0,018	0,008	53,3
S-05-Z2 / S-05-A2	0,017	0,008	52,5
S-05-Z3 / S-05-A3	0,016	0,009	46,9
S-09-Z1 / S-09-A1	0,064	0,006	89,9
S-09-Z2 / S-09-A2	0,073	0,013	81,9
S-09-Z3 / S-09-A3	0,071	0,017	75,7

Anhang A-5 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen (Sommerbeprobung)

Tabelle A-5.5: **Traseolide®**, ATII-Gehalte im Zu- und Ablauf von Kläranlagen

Proben-Codes Zulauf / Ablauf	Zulauf [µg/kg] ≈ [µg/L]	Ablauf [µg/kg] ≈ [µg/L]	ATII-Eliminierung in der Kläranlage [%]
S-02-Z1 / S-02-A1	0,015	0,003	80,6
S-02-Z2 / S-02-A2	0,017	0,005	70,2
S-02-Z3 / S-02-A3	0,029	0,006	81,0
S-03-Z1 / S-03-A1	0,042	< BG	-
S-03-Z2 / S-03-A2	0,025	0,005	79,8
S-03-Z3 / S-03-A3	0,024	0,005	78,2
S-04-Z1 / S-04-A1	0,069	0,005	92,3
S-04-Z2 / S-04-A2	0,077	0,005	93,4
S-04-Z3 / S-04-A3	0,028	0,006	80,3
S-05-Z1 / S-05-A1	0,009	< BG	-
S-05-Z2 / S-05-A2	0,010	0,005	47,8
S-05-Z3 / S-05-A3	0,008	0,005	40,7
S-09-Z1 / S-09-A1	0,038	< BG	-
S-09-Z2 / S-09-A2	0,040	0,004	89,3
S-09-Z3 / S-09-A3	0,045	0,005	89,5

< BG = Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,003 µg/L

Tabelle A-5.6: **Versalide®**, ATTN-Gehalte im Zu- und Ablauf von Kläranlagen

Proben-Codes Zulauf / Ablauf	Zulauf [µg/kg] ≈ [µg/L]	Ablauf [µg/kg] ≈ [µg/L]	ATTN-Eliminierung in der Kläranlage [%]
S-02-Z1 / S-02-A1	< BG	< BG	-
S-02-Z2 / S-02-A2	0,007	< BG	-
S-02-Z3 / S-02-A3	< BG	< BG	-
S-03-Z1 / S-03-A1	0,015	< BG	-
S-03-Z2 / S-03-A2	< BG	< BG	-
S-03-Z3 / S-03-A3	< BG	< BG	-
S-04-Z1 / S-04-A1	0,016	< BG	-
S-04-Z2 / S-04-A2	< BG	< BG	-
S-04-Z3 / S-04-A3	0,006	< BG	-
S-05-Z1 / S-05-A1	0,007	< BG	-
S-05-Z2 / S-05-A2	< BG	< BG	-
S-05-Z3 / S-05-A3	< BG	< BG	-
S-09-Z1 / S-09-A1	0,007	< BG	-
S-09-Z2 / S-09-A2	< BG	< BG	-
S-09-Z3 / S-09-A3	< BG	< BG	-

< BG = Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,003 µg/L

Anhang A-6 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen (Winterbeprobung)

Tabelle A-6.1: **Galaxolide®**, HHCB-Gehalte im Zu- und Ablauf von Kläranlagen

Proben-Codes Zulauf / Ablauf	Zulauf [µg/kg] ≈ [µg/L]	Ablauf [µg/kg] ≈ [µg/L]	Eliminierung in der Kläranlage [%]
W-02-Z1 / W-02-A1	1,08	0,33	69,6
W-02-Z1filtriert / W-02-A1filtriert	0,46	0,30	-
W-02-Z2 / W-02-A2	0,90	0,40	56,1
W-02-Z3 / W-02-A3	2,12	0,47	77,9
W-03-Z1 / W-03-A1	2,20	0,35	84,0
W-03-Z1filtriert / W-03-A1filtriert	0,74	0,42	-
W-03-Z2 / W-03-A2	0,98	0,38	61,6
W-03-Z3 / W-03-A3	2,34	0,59	74,9
W-04-Z1 / W-04-A1	4,23	0,43	89,8
W-04-Z2 / W-04-A2	1,47	0,48	67,4
W-04-Z3 / W-04-A3	0,90	0,49	45,0
W-05-Z1 / W-05-A1	0,87	0,37	57,1
W-05-Z2 / W-05-A2	0,70	0,29	58,8
W-05-Z3 / W-05-A3	0,73	0,39	46,2
W-08-Z1 / W-08-A1	2,29	0,41	82,0
W-08-Z2 / W-08-A2	0,70	0,22	68,7
W-08-Z3 / W-08-A3	1,65	0,24	85,7
W-09-Z1 / W-09-A1	1,39	0,23	83,8
W-09-Z2 / W-09-A2	0,70	0,32	53,9
W-09-Z3 / W-09-A3	0,66	0,19	71,5

Anhang A-6 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen (Winterbeprobung)

Tabelle A-6.2: **Tonalide®**, AHTN-Gehalte im Zu- und Ablauf von Kläranlagen

Proben-Codes Zulauf / Ablauf	Zulauf [µg/kg] ≈ [µg/L]	Ablauf [µg/kg] ≈ [µg/L]	Eliminierung in der Kläranlage [%]
W-02-Z1 / W-02-A1	0,31	0,09	72,4
W-02-Z1 filtriert / W-02-A1 filtriert	0,14	0,09	-
W-02-Z2 / W-02-A2	0,27	0,08	70,7
W-02-Z3 / W-02-A3	0,64	0,10	83,7
W-03-Z1 / W-03-A1	0,73	0,11	85,2
W-03-Z1 filtriert / W-03-A1 filtriert	0,25	0,12	-
W-03-Z2 / W-03-A2	0,31	0,09	70,3
W-03-Z3 / W-03-A3	0,74	0,15	80,2
W-04-Z1 / W-04-A1	1,10	0,08	92,5
W-04-Z2 / W-04-A2	0,38	0,10	73,9
W-04-Z3 / W-04-A3	0,25	0,10	60,3
W-05-Z1 / W-05-A1	0,21	0,08	60,9
W-05-Z2 / W-05-A2	0,17	0,06	63,5
W-05-Z3 / W-05-A3	0,18	0,09	52,0
W-08-Z1 / W-08-A1	0,65	0,07	88,5
W-08-Z2 / W-08-A2	0,21	0,04	80,5
W-08-Z3 / W-08-A3	0,47	0,04	91,2
W-09-Z1 / W-09-A1	0,39	0,03	91,7
W-09-Z2 / W-09-A2	0,18	0,05	70,7
W-09-Z3 / W-09-A3	0,16	0,04	75,8

Anhang A-6 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen (Winterbeprobung)

Tabelle A-6.3: **Celestolide®**, ADBI-Gehalte im Zu- und Ablauf von Kläranlagen

Proben-Codes Zulauf / Ablauf	Zulauf [µg/kg] ≈ [µg/L]	Ablauf [µg/kg] ≈ [µg/L]	Eliminierung in der Kläranlage [%]
W-02-Z1 / W-02-A1	0,025	0,012	50,3
W-02-Z1 filtriert / W-02-A1 filtriert	0,016	0,011	-
W-02-Z2 / W-02-A2	0,011	0,007	32,7
W-02-Z3 / W-02-A3	0,033	0,008	75,5
W-03-Z1 / W-03-A1	0,029	0,011	61,0
W-03-Z1 filtriert / W-03-A1 filtriert	0,016	0,013	-
W-03-Z2 / W-03-A2	0,012	0,006	47,1
W-03-Z3 / W-03-A3	0,021	0,008	63,0
W-04-Z1 / W-04-A1	0,042	0,007	84,4
W-04-Z2 / W-04-A2	0,017	0,007	59,9
W-04-Z3 / W-04-A3	0,009	0,008	15,2
W-05-Z1 / W-05-A1	0,011	0,006	47,5
W-05-Z2 / W-05-A2	0,009	0,005	48,8
W-05-Z3 / W-05-A3	0,010	0,006	41,5
W-08-Z1 / W-08-A1	0,025	0,006	74,7
W-08-Z2 / W-08-A2	0,008	0,004	50,8
W-08-Z3 / W-08-A3	0,018	0,005	73,8
W-09-Z1 / W-09-A1	0,017	0,003	79,8
W-09-Z2 / W-09-A2	0,011	0,005	51,3
W-09-Z3 / W-09-A3	0,009	0,004	50,7

Anhang A-6 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen (Winterbeprobung)

Tabelle A-6.4: **Phantolide[®]**, AHDI-Gehalte im Zu- und Ablauf von Kläranlagen

Proben-Codes Zulauf / Ablauf	Zulauf [µg/kg] ≈ [µg/L]	Ablauf [µg/kg] ≈ [µg/L]	Eliminierung in der Kläranlage [%]
W-02-Z1 / W-02-A1	0,024	0,015	34,5
W-02-Z1filtriert / W-02-A1filtriert	0,017	0,014	
W-02-Z2 / W-02-A2	0,014	0,008	40,1
W-02-Z3 / W-02-A3	0,033	0,011	67,3
W-03-Z1 / W-03-A1	0,051	0,017	67,1
W-03-Z1filtriert / W-03-A1filtriert	0,025	0,018	
W-03-Z2 / W-03-A2	0,022	0,009	57,2
W-03-Z3 / W-03-A3	0,036	0,013	63,7
W-04-Z1 / W-04-A1	0,064	0,011	83,0
W-04-Z2 / W-04-A2	0,027	0,012	55,1
W-04-Z3 / W-04-A3	0,016	0,011	33,3
W-05-Z1 / W-05-A1	0,016	0,009	43,0
W-05-Z2 / W-05-A2	0,013	0,007	42,4
W-05-Z3 / W-05-A3	0,015	0,009	39,4
W-08-Z1 / W-08-A1	0,034	0,008	74,9
W-08-Z2 / W-08-A2	0,011	0,003	69,2
W-08-Z3 / W-08-A3	0,025	0,006	76,2
W-09-Z1 / W-09-A1	0,022	0,005	77,8
W-09-Z2 / W-09-A2	0,016	0,007	58,2
W-09-Z3 / W-09-A3	0,013	0,005	62,1

Anhang A-6 Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen (Winterbeprobung)

Tabelle A-6.5: **Traseolide[®]**, ATII-Gehalte im Zu- und Ablauf von Kläranlagen

Proben-Codes Zulauf / Ablauf	Zulauf [µg/kg] ≈ [µg/L]	Ablauf [µg/kg] ≈ [µg/L]	Eliminierung in der Kläranlage [%]
W-02-Z1 / W-02-A1	0,024	0,010	57,2
W-02-Z1filtriert / W-02-A1filtriert	0,013	0,010	-
W-02-Z2 / W-02-A2	0,014	0,003	78,7
W-02-Z3 / W-02-A3	0,039	0,004	90,3
W-03-Z1 / W-03-A1	0,041	0,011	74,6
W-03-Z1filtriert / W-03-A1filtriert	0,017	0,010	-
W-03-Z2 / W-03-A2	0,015	0,003	80,5
W-03-Z3 / W-03-A3	0,037	0,004	88,6
W-04-Z1 / W-04-A1	0,053	0,003	94,1
W-04-Z2 / W-04-A2	0,019	0,003	85,4
W-04-Z3 / W-04-A3	0,013	0,003	74,2
W-05-Z1 / W-05-A1	0,009	0,003	67,7
W-05-Z2 / W-05-A2	0,006	< BG	-
W-05-Z3 / W-05-A3	0,006	0,003	51,9
W-08-Z1 / W-08-A1	0,034	0,003	91,6
W-08-Z2 / W-08-A2	0,012	0,003	76,7
W-08-Z3 / W-08-A3	0,024	< BG	94,2
W-09-Z1 / W-09-A1	0,015	< BG	-
W-09-Z2 / W-09-A2	0,008	< BG	-
W-09-Z3 / W-09-A3	0,006	< BG	-

< BG = Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,003 µg/L

Versalide[®], ATTN konnte im Zu- und Ablauf von Kläranlagen im Winter 2001 nicht nachgewiesen werden!

Anhang A-7 Analyse von polyzyklischen Moschusverbindungen in Belebtschlamm und Abwasser

Bestimmung von polyzyklischen Moschusduftstoffen (PMF) in Belebtschlamm und Abwasser mittels Gaschromatographie/ Massenspektrometrie (GC/MS/MS)

1. Anwendungsbereich	102
2. Zusammenfassung	102
3. Geräte	104
4. Reagenzien	104
5. Vorbemerkungen zur PMF-Spurenanalytik	104
6. Extraktion der PMF aus Klärschlammproben	105
7. Extraktion der PMF aus wässrigen Proben	105
8. Aufreinigung (CleanUp) der Extrakte mittels Adsorptionschromatographie	106
8.1 CleanUp an Aluminiumoxid	106
8.1.1 Vorbereitungen	106
8.1.2 Durchführung	106
8.2 CleanUp an Silicagel	106
8.2.1 Vorbereitungen	106
8.2.2 Durchführung	106
9. Vorreinigung des Extraktes mittels GPC	107
9.1 Vorbereitungen	107
9.2 Durchführung	107
10. Gaschromatographisch-massenspektrometrische Messung	108
11. Qualitätssicherungsmaßnahmen	111
11.1 Kalibrierung und Identifizierung	111
11.2 Methoden-Leerwerte	111
11.3 Überprüfung der Verfahren auf systematische Fehler	111

Anhang A-7 Analyse von polyzyklischen Moschusverbindungen in Belebtschlamm und Abwasser

1. Anwendungsbereich

Das Verfahren dient zur quantitativen Bestimmung von ausgewählten polyzyklischen Moschusduftstoffen (PMF, polycyclic musk fragrances, siehe Tabelle 1b) im Belebtschlamm sowie im Kläranlagenzu- und Ablauf (= Abwasser) mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS/MS). Der Gehalt der Einzelkomponenten wird in µg/kg Trockensubstanz (m_T) für Klärschlamm und in µg/kg oder in µg/L für Abwasser ermittelt.

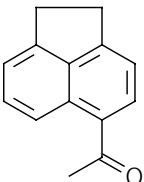
2. Zusammenfassung

Die PMF werden durch Flüssig/flüssig-Extraktion mit n-Hexan nach Zusatz des Internen Standards (IS) aus dem Klärschlamm extrahiert. Nach Zentrifugation wird der Überstand (= Extrakt) abgenommen, eingengt und durch Adsorptionschromatographie an Aluminiumoxid gereinigt. Die PMF-haltige Fraktion wird dann wieder auf 0,5 mL eingengt mittels Ion-Trap-GC/MS/MS gemessen.

Die Abwasserproben werden ebenso durch Flüssig/flüssig-Extraktion mit n-Hexan extrahiert. Die Extrakte werden aber direkt, d.h. ohne Aufreinigung auf ca. 0,05 mL eingengt und mittels GC/MS/MS gemessen.

Als IS für die PMF-Bestimmung wird 1-Acenaphten-5-yl-Ethanone (ACE) eingesetzt., siehe Tabelle 1a.

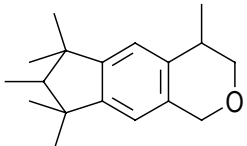
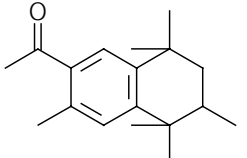
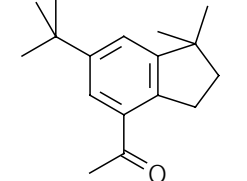
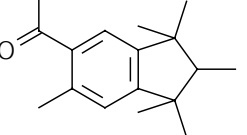
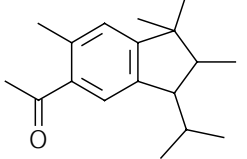
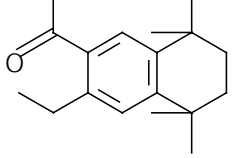
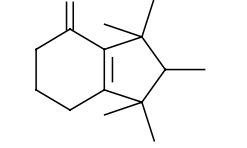
Tabelle 1a: Formel, CAS-Name, Kürzel und Bezugsquelle des IS

Chemische Struktur	Summenformel	CAS Name	Kürzel	Bezugsquelle
	$C_{14}H_{12}O$	1-acenaphten-5-yl-ethanone	ACE	Sigma-Aldrich, Produkt-Nr. S 251593

Anmerkung 1: Als IS wäre auch deuteriertes Tonalide[®], AHTN-D₃ möglich. AHTN-D₃ zersetzt sich aber während der Aufreinigung an Al₂O₃ und bildet undeuteriertes Tonalide[®], d.h. eine Zielsubstanz! Da eine solche Umwandlung aber auch bei anderen Schritten der Probenaufarbeitung nicht völlig auszuschließen ist, wird primär auf den Einsatz von AHTN-D₃ als IS verzichtet. Sollte AHTN-D₃ dennoch als IS eingesetzt werden, so kann ggf. eine Extraktreinigung an Silicagel erfolgen (siehe Punkt 8.2).

Anhang A-7 Analyse von polyzyklischen Moschusverbindungen in Belebtschlamm und Abwasser

Tabelle 1b: Formeln, CAS-Namen, Akronyme und CAS-Nr. sowie Handelsnamen der PMF *)

Chemische Struktur	Summenformel	CAS Name	Akronym CAS-Nr.	Handelsnamen
	$C_{18}H_{26}O$	1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta[g]-2-benzopyrane	HHCB 1222-05-5	Galaxolide® (Abbalide®, Pearlide®)
	$C_{18}H_{26}O$	1-(5,6,7,8-tetrahydro-3,5,5,6,8,8-hexamethyl-2-naphthalenyl)-ethanone	AHTN 1506-02-1	Tonalide® (Fixolide®)
	$C_{17}H_{24}O$	1-[6-(1,1-dimethylethyl)-2,3-dihydro-1,1-dimethyl-1H-inden-4-yl]-ethanone	ADBI 13171-00-1	Celestolide® (Crysolide®)
	$C_{17}H_{24}O$	1-(2,3-dihydro-1,1,2,3,3,6-hexamethyl-1H-inden-5-yl)-ethanone	AHDI 15323-35-0	Phantolide®
	$C_{18}H_{26}O$	1-[2,3-dihydro-1,1,2,6-tetramethyl-3-(1-methyl-ethyl)-1H-inden-5-yl]-ethanone	ATII 68140-48-7	Traseolide®
	$C_{18}H_{26}O$	1-(3-ethyl-5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-naphthalenyl)-ethanone	ATTN 88-29-9	Versalide®
	$C_{14}H_{22}O$	1,2,3,5,6,7-hexahydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4H-inden-4-one	DPMI 33704-61-9	Cashmeran®

*) Daten übernommen aus: Rimkus 1999

Anhang A-7 Analyse von polyzyklischen Moschusverbindungen in Belebtschlamm und Abwasser

3. Geräte

- Zentrifugengläser (80 und 200 mL)
- Zentrifuge (Rotoreinsätze für die genannten Zentrifugengläser)
- Apparatur zur Einengung / Abblasen mit Stickstoff
- 10 ml und 50 ml-Spitzkolben mit Schliffstopfen
- übliche Glasgeräte wie Messkolben, Messpipetten, Pasteurpipetten, Schraubdeckelgläser etc.
- Mini-Chromatographiesäule 5 mm ID, 30 cm Länge mit ausgezogener Spitze und Vorratsreservoir für Elutionsmittel (20 bis 30 mL)
- GC/MS/MS-System (SOP: Massenspektrometrie)
- Ggf. Gelpermeationschromatographie-Anlage CleanUp XL der Firma Abimed (SOP: Abimed/Gilson-System CleanUp XL, Bedienung)

4. Reagenzien

- n-Hexan zur Rückstandsanalyse
- Ethylacetat (EA) zur Rückstandsanalyse
- Cyclohexan zur Rückstandsanalyse
- Standardlösungen der Analyten in n-Hexan
- Standardlösungen des IS in Cyclohexan
- Aluminiumoxid, Al₂O₃, Fa. Merck: Aluminiumoxid 90 aktiv, neutral (2 h bei 650 °C gegläht)
- Kieselgel, Fa. ICN: Kieselgel 60a, 100-200 mesh (2 h bei 500 °C gegläht)
- Bio-Beads S-X3, Fa. Biorad: 200-400 mesh (über Nacht im Elutionsgemisch vorgequollen)

5. Vorbemerkungen zur PMF-Spurenanalytik

Die polyzyklischen Moschusduftstoffe sind häufige Bestandteile in Kosmetika, Waschmitteln und Reinigungsmitteln. Eine Kontamination der zur Probenaufarbeitung und Messung benötigten Geräte ist deshalb nicht auszuschließen. Alle Geräte werden daher sorgfältig gereinigt (Spülmaschine), bei 280–300 °C ausgeheizt und vor Gebrauch ggf. nochmals mit dem verwendeten Lösungsmittel ausgespült.

Zur Überprüfung der Leer- oder Blindwerte (Reinheit von Lösungsmitteln und Geräten) wird ein Analysengang mit aufgereinigtem Wasser (ggf. ohne Probe) durchgeführt (siehe auch Punkt 11.2).

Anhang A-7 Analyse von polyzyklischen Moschusverbindungen in Belebtschlamm und Abwasser

6. Extraktion der PMF aus Klärschlammproben

Zur Extraktion wird der gesamte Klärschlamm (wässrige und feste Anteile) eingesetzt.

Nach Homogenisation der Probe (durch kräftiges Schütteln) werden ca. 35-40 g Klärschlamm in ein 80mL-Zentrifugenglas eingewogen. Die Probe wird dann mit dem IS und anschließend mit 20 mL n-Hexan versetzt. Nach Verschluss mit einem Glasschliffstopfen wird die Mischung 2 h auf einer Schüttelmaschine geschüttelt.

Zur Phasentrennung wird das Zentrifugenglas (ohne Stopfen) für ca. 10 min bei 3500 min⁻¹ zentrifugiert. Der gesamte Überstand wird mit einer Pasteurpipette abgenommen und in ein 40mL-Schraubdeckelglas überführt.

Anmerkung 2: Der Extrakt kann im Gefrierschrank bei – 25°C zwischengelagert werden.

7. Extraktion der PMF aus wässrigen Proben

Die Abwasserproben werden analog zu den Klärschlämmen extrahiert. Es werden ca. 150 mL wässrige Probe in ein 200 mL Zentrifugenglas eingewogen und mit 25 mL n-Hexan für 1 Stunde extrahiert. Der IS wird bezogen auf die Klärschlammextraktion in 10facher Verdünnung eingesetzt.

Zur schnelleren Abtrennung der Hexanphase wird das Zentrifugenglas (ohne Stopfen) für ca. 10 min bei 3000 min⁻¹ zentrifugiert.

Der gesamte organische Überstand wird mit einer Pasteurpipette (portionsweise) abgenommen, in einen 50mL-Spitzkolben pipettiert und durch Abblasen mit Stickstoff (N₂) auf 300 µL eingeeengt. Dieser vorkonzentrierte Extrakt wird dann mit einer Pasteurpipette in ein GC-Micro-Vial überführt und weiter mit N₂ auf ca. 50 µL eingeeengt. Die Proben werden direkt (ohne Aufreinigung) mittels GC/MS/MS gemessen.

Anmerkung 3: Von den Proben des Kläranlagenzulaufs kann ggf. eine geringere Menge eingesetzt werden. Die Proben müssen dann aber mit PMF-freiem Wasser auf ein Volumen von 150 mL aufgefüllt werden!

Anmerkung 4: Ggf. kann es notwendig sein die Zulaufproben aufzureinigen (siehe Punkt 8.1). Es muss dann aber das (um diesen Schritt erweiterte) Verfahren auf systematische Fehler überprüft werden (siehe Punkt 11.3).

Anhang A-7 Analyse von polyzyklischen Moschusverbindungen in Belebtschlamm und Abwasser

8. Aufreinigung (CleanUp) der Extrakte mittels Adsorptionschromatographie

8.1 CleanUp an Aluminiumoxid

8.1.1 Vorbereitungen

Das Al_2O_3 wird zur Aktivierung für 2 Stunden im Muffelofen bei 675°C geglüht und nach dem Abkühlen (im Exsikkator) unter Wasserausschluss in einer Schraubdeckelflasche gelagert.

8.1.2 Durchführung

Eine Mini-Chromatographiesäule wird mit Quarzwolle verschlossen und mit 1,0 g aktiviertem Al_2O_3 gefüllt. Die Reinigung der Extrakte erfolgt dann entsprechend der nachfolgend beschriebenen Arbeitsschritte (die Säule darf nicht mehr trockenlaufen):

- Konditionieren: 12 mL n-Hexan;
- Probenaufgabe: gesamter Extrakt (ca. 17 mL; siehe Punkt 6);
- Eluieren: 10 mL n-Hexan/Ethylacetat (95:5, v/v).

Das Eluat wird in einem 15 mL-Spitzkolben aufgefangen und mit Stickstoff auf ca. 0,5 mL eingengt. Anschließend wird das Eluat mit einer Pasteurpipette in ein 2mL-Braunglasvials überführt und mit einer Aluminiumbördelkappe (teflonkaschiertes Butylgummiseptum) verschlossen.

Anmerkung 5: Nach einem Wechsel bzw. nach erneutem Ausheizen des Al_2O_3 wird zur Überprüfung der Elutionsvolumina ein Standardgemisch in 1 mL-Fractionen aufgetrennt und mittels GC/MS/MS analysiert (gegebenenfalls zunächst das Lösungsmittel einengen).

8.2 CleanUp an Silicagel

Neben der beschriebenen Extrakt-Reinigung an Al_2O_3 ist auch eine Reinigung an Silicagel möglich. Dieser CleanUp-Schritt ist in der Reinigungsleistung nicht so effektiv, ermöglicht aber das Arbeiten mit deuteriertem Tonalide® (AHTN- D_3) als IS, da das AHTN- D_3 an Silicagel nicht zu undeuteriertem Tonalide® umgewandelt wird.

8.2.1 Vorbereitungen

Das Silicagel wird zur Aktivierung (Aktivitätsstufe 0) für 2 Stunden im Muffelofen bei 500°C geglüht und nach dem Abkühlen unter Wasserausschluss in einer Schraubdeckelflasche gelagert.

8.2.2 Durchführung

Eine Mini-Chromatographiesäule wird mit Quarzwolle verschlossen und mit 1,0 g aktiviertem Silicagel gefüllt. Die Reinigung der Extrakte erfolgt dann entsprechend des nachfolgend beschriebenen Schemas (die Säule darf nicht mehr trockenlaufen):

Anhang A-7 Analyse von polyzyklischen Moschusverbindungen in Belebtschlamm und Abwasser

- Konditionieren: 15 mL n-Hexan/Dichlormethan (50:50, v/v);
- Probenaufgabe: 0,5 mL eingengt Extrakt;
- Spülen: 10 mL n-Hexan/Dichlormethan (50:50, v/v);
- Eluieren: 10 mL n-Hexan/Ethylacetat (85:15, v/v).

Das Eluat wird in einem 15mL-Spitzkolben aufgefangen und mit N₂ auf ca. 0,5 mL eingengt. Anschließend wird das Eluat mit einer Pasteurpipette in ein 2mL-Braunglasvials überführt und mit einer Aluminiumbördelkappe verschlossen.

Anmerkung 6: siehe Anmerkung 5 (gilt analog).

Anmerkung 7: Für die Aufreinigung mit Silicagel müssen die n-Hexan-Extrakte vor der Reinigung auf ca. 0,5 bis 1 mL eingengt werden. Aufgrund der Flüchtigkeit der PMF verringert sich hierdurch deren quantitative Ausbeute, sodass ggf. eine neue Wiederfindungsfunktion aufgestellt werden muss (siehe Punkt 11.3).

9. Vorreinigung des Extraktes mittels GPC

Die Klärschlamm- oder Abwasserextrakte können bei hoher Matrixbelastung mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) an Bio-Beads S-X3 aufgereinigt werden. Anschließend kann dann ein weiterer CleanUp-Schritt mittels Adsorptionschromatographie durchgeführt werden

9.1 Vorbereitungen

Über Nacht werden (je nach Volumen der GPC-Säule) 15 bis 20 g Bio-Beads S-X3 im Fließmittel Dichlormethan/Cyclohexan (1+1, v/v) vorgequollen und dann mit weiterem Fließmittel bis zu einer Füllhöhe von ca. 40 cm in eine Glas-Chromatographiesäule (Durchmesser: 1 cm; Länge: 50 cm) eingespült. Anschließend wird die Säule in das GPC-System eingesetzt und mit dem Fließmittel konditioniert. Die Säule darf während der Füllung und des Betriebes nicht trockenlaufen.

9.2 Durchführung

Die Flüssig/flüssig-Extrakte (n-Hexan) der Klärschlämme oder Abwässer werden mit N₂ auf ca. 0,2 mL eingengt und anschließend mit 2 mL GPC- Fließmittel aufgenommen.

Die Reinigung des Flüssig/flüssig-Extraktes wird mit einer automatisierten GPC-Anlage CleanUp XL der Firma Abimed und einem Lösungsmittelgemisch Dichlormethan/Cyclohexan (1+1, v/v) bei einem konstanten Fluß von 1,5 ml/min durchgeführt. Die Verfahrensschritte sind:

Anhang A-7 Analyse von polyzyklischen Moschusverbindungen in Belebtschlamm und Abwasser

- Konditionieren der GPC-Säule;
- Injektion des aufkonzentrierten Extraktes (2 mL);
- Abtrennung der Matrix: 0 - 12 min;
- Sammlung der Analyt-Fraktion: 12 - 20 min;
- Nachspülen und erneutes Konditionieren des Gelbettes.

Der gereinigte Extrakt kann dann nach Einengung und ggf. nach Lösungsmittelwechsel mittels Adsorptionschromatographie an Al_2O_3 oder Silicagel weiter gereinigt werden.

Anmerkung 8: Zur Überprüfung der Elutionsvolumina (Grenze zwischen Abfall- und Analytfraktion) sollten regelmäßig PMF-Lösungen (mit bekannten Konzentrationen) injiziert, in mehreren Fraktionen aufgefangen und mittels GC/MS/MS analysieren werden.

Anmerkung 9: Nach der Aufreinigung mittels GPC muss ein Lösungsmittelgemisch mit 50% Cyclohexan eingeengt werden. Aufgrund des höheren Siedepunktes von Cyclohexan gegenüber n-Hexan und der Flüchtigkeit der PMF verringert sich hierdurch deren quantitative Ausbeute. Ggf. muss die Wiederfindungsfunktion überprüft werden (vgl. Punkt 11.3).

10. Gaschromatographisch-massenspektrometrische Messung

Die Elution der PMF erfolgt in einer unpolaren Kapillarsäule (SGE HT8) in der Reihenfolge: ADBI, AHDI, ATTN, HHCB, ATII, AHTN und ACE (IS).

Nach der GC-Trennung erfolgt die Identifizierung und Quantifizierung dann mittels GC/MS/MS. Die GC/MS Betriebsparameter sind in der Tabelle 2 und die substanzabhängigen Geräteeinstellungen zum MS/MS-Prozeß in der Tabelle 3 beispielhaft für das GC/MS/MS-System VARIAN Saturn 2000 dargestellt.

Anhang A-7 Analyse von polyzyklischen Moschusverbindungen in Belebtschlamm und Abwasser

Tabelle 2: Betriebsparameter des Ion Trap GC/MS/MS-Systems VARIAN Saturn 2000

Gaschromatograph Trennkapillare Ofentemperatur	Varian CP-3800 SGE HT8 *); 25 m L x 0,22 mm ID; 0,25 µm Filmdicke. 1,0 min 110 °C isotherm; Rate 1: 10 °C/min auf 190 °C; 6,0 min 190 °C isotherm; Rate 2: 10 °C/min auf 300 °C; 8,0 min 300 °C isotherm.
Injektor Temperatur(programm) Trärgasart Trärgasfluss Druckprogramm (resultierend) Splitsteuerung	Varian 1079 mit EFC **) 250 °C isotherm. nachgereinigtes Helium. 1,0 mL/min (constant flow mode). 1,0 min 15,7 psi isobar; Rate 1: 0,66 psi/min auf 21,0 psi; 6,0 min 21,0 psi isobar; Rate 1: 0,64 psi/min auf 28,0 psi; 8,0 min 28,0 psi isobar. Initial 1:10; 0,0-1,5 min off; 1,5-34,0 min 1:50.
Probengeber Probenaufgabe Spülmedien	Varian 8200 CX 1 µL n-Hexan (1,5 min splitlos). 1: n-Hexan mit 25% Aceton; 2: n-Hexan.
Massenspektrometer Ionisation Ion Trap Temperatur Manifoldtemperatur Transferlinientemperatur	Varian SATURN 2000 Elektronenstoß (EI) mit 70 eV. 180°C. 80°C. 250°C.

*) HT8-Phase: 8% Phenyl(equiv.)polysiloxancarboran

**) EFC ≡ electronic flow control

Anhang A-7 Analyse von polyzyklischen Moschusverbindungen in Belebtschlamm und Abwasser

Tabelle 3: Substanzabhängige Geräteeinstellungen zum resonanten MS/MS-Prozeß im automatischen Ionisationsmodus (VARIAN Saturn 2000)

Segment set points						
Compound PMF	Segment number	Seg. time [min]	Mass range [m/z]	Scan time [sec/scan]	Multiplier offset [V]	Emission current [µA]
Solvent	1	0 – 10,00	-	-	-	-
ADBI AHDl	2	10,00-12,40	170-230	0,74 (6µscans)	300	50
ATTN	3	12,40–13,10	180-250	0,75 (6µscans)	300	50
HHCB	4	13,10–13,80	180-250	0,75 (6µscans)	150	50
ATII	5	13,80–14,44	170-220	0,73 (6µscans)	300	50
AHTN	6	14,44–16,70	170-250	0,76 (6µscans)	300	50
ACE (IS)	7	16,70–20,00	150-190	0,72 (6µscans)	300	50
Count threshold: 1 count; Mass defect: 0mmu/100u						
Ionisation (EI auto) and MS/MS Ion Preparation (waveform type: resonant)						
Compound PMF	Target TIC	Prescan ionisation time [µsec]	Excitation storage level [m/z]	Excitation amplitude [V]	Precursor (parent) ion mass [m/z]	Product (daughter) ion mass [m/z] *)
Solvent	-	-	-	-	-	-
ADBI AHDl	10.000	1.500	100	0,42	229 229	173 (187) 187 (173)
ATTN	10.000	1.500	107	0,45	243	187 (201, 228)
HHCB	10.000	500	107	0,47	243	213 (187)
ATII	10.000	1.500	95	0,38	215	171 + 173
AHTN	10.000	1.000	107	0,45	243	187 (201)
ACE (IS)	5.000	1.500	80	0,38	181	153 (182)
Background mass = mass range – 1 m/z; max. Ionisation time: 25.000 µsec; Isolation window: 3 m/z						

*)gleichzeitig auch Quantifizierungsmasse (n), 'qualifier ionen' in Klammern.

Anhang A-7 Analyse von polyzyklischen Moschusverbindungen in Belebtschlamm und Abwasser

11. Qualitätssicherungsmaßnahmen

11.1 Kalibrierung und Identifizierung

Zur Bezugskalibrierung (Grundkalibrierung) des Verfahrens werden Bezugslösungen in n-Hexan hergestellt, die die Analyten in variablen und den Internen Standard (IS) in konstanten Konzentrationen enthalten. Die Gehalte der PMF (Multikomponentenlösungen) sollten zweckmäßigerweise den realen Konzentrationsverhältnissen in den Kläranlagen angepasst sein (der Gehalt an HHCB in den Bezugslösungen liegt ca. 10fach, der Gehalt an AHTN ca. 5fach über den Gehalten der anderen PMF).

Die PMF werden anhand der Retentionszeiten und der enthaltenen Produkt-Ionen (Übereinstimmung der gemessenen Spektren mit den Bibliotheksspektren der Kalibrierung) identifiziert.

Die Bezugsfunktionen der einzelnen PMF werden durch mehrere (min. sechs, möglichst äquidistant über den Arbeitsbereich verteilte) Kalibrierkonzentrationen ermittelt. Die integrierten Peakflächen der Analyten werden ins Verhältnis zu den Peakflächen des IS gesetzt (Peakflächenverhältnis, PFV) und ergeben mit den zugrundeliegenden Massengehalt der PMF die Kalibrierfunktionen.

Die Kalibrierfunktionen gelten nur für den über den Massengehalt abgedeckten Konzentrationsbereich. Sie sind vom Betriebszustand des GC/MS-Systems abhängig, müssen regelmäßig überprüft und ggf. den Gehalten der Proben angeglichen werden.

Die Standardlösungen der Analyten sind dunkel und kühl zu lagern.

11.2 Methoden-Leerwerte

Zur Kontrolle des Untersuchungsverfahrens ist pro Analysenserie mindestens ein Methoden-leerwert aufzuarbeiten und zu messen. Dazu wird das gesamte Verfahren mit Reinstwasser, ggf. aber auch ohne wässrige Probe (nur Lösungsmittel im Zentrifugenglas) durchgeführt.

Bei einem signifikanten Leerwert können die Informationswerte der Proben um den gemessenen Leerwert korrigiert werden, wenn sich der Leerwert durch Wechsel der Chemikalien und Reinigung der Geräte nicht weiter verringern lässt.

11.3 Überprüfung der Verfahren auf systematische Fehler

Das Meßsystem wird wie beschrieben mit Bezugslösungen in n-Hexan kalibriert. Die erhaltene Grundkalibrierung muss daher durch Aufstellung einer Wiederfindungsfunktion (WFF) oder Ermittlung der Wiederfindungsrate (WFR) auf konstante oder proportional systematische Fehler überprüft werden.

Die Aufstellung der Wiederfindungsfunktionen (WFF) der Verfahren wird durch Aufstockung von Klärschlamm- bzw. Abwasserproben mit Standardlösungen vorgenommen. Das Verfahren beruht auf dem von Funk, Damman und Donnevert (1992) beschriebenen Verfahren der 'Standard-Addition'. Hierzu werden mindestens drei (möglichst) gleiche Teilproben mit unterschiedlichen Standardmengen aufgestockt, während eine weitere Teilprobe ohne Addition von Standard verbleibt. Diese Aufstockungen der Proben werden direkt im Zentrifugenglas vorgenommen, anschließend werden alle Aufarbeitungsschritte wie beschrieben durchgeführt.

Anhang A-7 Analyse von polyzyklischen Moschusverbindungen in Belebtschlamm und Abwasser

Für die aufgestockten Matrix-Proben werden, basierend auf der Grundkalibrierung, die Analyt-Gehalte ermittelt. Die Darstellung der analysierten, um den Gehalt der nicht aufgestockten Teilprobe korrigierten Menge, gegen die addierte PMF-Mengen ergibt dann die WFF.

Die aufgestellte WFF sollte augenscheinlich linear verlaufen. Es liegen keine konstanten oder proportional systematischen Fehler vor, wenn mit einer Wahrscheinlichkeit von $P=99\%$ der Vertrauensbereich (VB) des Ordinatendurchganges die „0“ und der VB der Steigung die „1“ enthält.

Die PMF verflüchtigen sich bei jedem Einengungsschritt, d.h. jeder Einengungsschritt reduziert die Ausbeute. Der Interne Standard 1-Acenaphten-5-yl-Ethanone (ACE) kann diese Verluste nur bedingt ausgleichen, als Folge können daher proportional systematische Fehler auftreten. Zur Minimierung der systematischen Fehler wird daher auch die Anzahl der Arbeitsschritte während der Probenaufarbeitung minimiert.

Anmerkung 10: Zur weiteren Steigerung der PMF-Ausbeute und zur Verringerung von proportional systematischen Fehlern wurde das zunächst zur Extraktion verwendete Lösungsmittel Cyclohexan durch das leichter flüchtige Lösungsmittel n-Hexan ersetzt.

Anhang A-8: Bestimmung von AHTN und HHCB in 'entwässertem' Klärschlamm

Bestimmung von AHTN und HHCB in entwässertem Klärschlamm

1. Anwendungsbereich

Das Verfahren dient zur Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in entwässertem oder abgepresstem Klärschlamm und Gemischen dieses Klärschlammes mit Böden. Der entwässerte Klärschlamm entspricht in seiner Zusammensetzung nicht dem Belebtschlamm, der entsprechend der Verfahrenbeschreibung 'Polyzyklische Moschusverbindungen im Belebtschlamm und Abwasser mittels GC/MS/MS' im Anhang A7 analysiert wird. Für den entwässerten Klärschlamm ist eine deutlich geänderte Probenaufarbeitung notwendig.

Die Trockenmasse m_T des entwässerten Klärschlammes beträgt im allgemeinen $> 30 \%$ (m_T des Belebtschlammes $\leq 1 \%$) und die Konsistenz ist zäh pastös. Bei seiner Herstellung wurde ihm zur besseren Entwässerung zudem Hilfsstoffe (z.B. Polymere, Eisensalze) zugesetzt, die im Belebtschlamm ursprünglich nicht vorhanden waren.

2. Geräte und Reagentien

- 80 mL Zentrifugengläser mit Schraubdeckel und teflonkaschierter Silikongummischeibe
- Schüttelmaschine GERHARD LS 20
- Kendro/Heraeus Minifuge GL
- Pasteurpipetten aus Glas
- 15 mL Reagenzgläser aus Polypropylen
- Aceton für die Rückstandsanalytik (PROMOCHEM)
- n-Hexan für die Rückstandsanalytik (PROMOCHEM)
- Aufgereinigtes Wasser (HHCB- und AHTN-frei); Alpha-Q-Anlage (MILLIPORE)
- Interner Standard: 1-Acenaphten-5-yl-Ethanone (ACE, SIGMA/ALDRICH)
- Lösung des Internen Standards (IS) in Cyclohexan
- 2 µL GC-Vials
- Ion Trap GC/MS/MS-System

3. Durchführung

Die feste Probe von maximal 15 g wird in ein 80 mL Zentrifugenglas eingewogen und mit 50 µL der IS-Lösung versetzt (ca. 50 g/L). Dann werden 40 mL Aceton zugesetzt und das Gemisch 1 h auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach Beendigung der Schüttelphase wird das Zentrifugenglas 10 min bei 3000 U/min zentrifugiert.

Anhang A-8: Bestimmung von AHTN und HHCB in 'entwässertem' Klärschlamm

Zur Entfernung des Acetons und polarer Matrixkomponenten wurde 1 mL des partikelfreien Überstandes mit einer Messpipette in ein 15 mL Reagenzglas überführt, in das bereits 8 mL aufgereinigtes Wasser vorgelegt sind. Nach Zugabe von 2,5 mL n-Hexan wird erneut für 30 min auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach der Phasentrennung (eventuell 3 min bei 3000 U/min zentrifugieren) wird 1 mL der Hexan-Phase in ein 2 mL GC-Vial überführt, mit einer teflonkaschierten Bördekappe verschlossen und die Gehalte an HHCB und AHTN mittels GC/MS/MS bestimmt.

4. Messung, Kalibrierbereich und Wiederfindungsrate

Die Bestimmung von HHCB und AHTN wird mittels GC/MS/MS vorgenommen. Die hierzu notwendigen Informationen sind in der Verfahrensbeschreibung 'Polyzyklische Moschusverbindungen im Belebtschlamm und Abwasser mittels GC/MS/MS' im Anhang A-7 angegeben.

Der Kalibrierbereich (9 Kalibrierproben) für HHCB und AHTN wird ausgehend von einer maximalen Konzentration von 15 mg/kg des Klärschlamm/Boden-Gemisches und einem Volumen am Ende der Probenaufarbeitung von 100 mL auf 0,1 bis 2,0 mg/L festgelegt.

Die Wiederfindungsfunktion (WFF) für Klärschlamm/Boden-Gemische wird stellvertretend für alle drei Bodentypen mit den Boden Latrop durchgeführt. Hierzu wurden Kontroll-Proben mit der Dotierlösung aufgestockt und wie beschrieben analysiert. Aus den Ergebnissen wurde dann die Wiederfindungsfunktion erstellt und die Wiederfindungsraten berechnet (zur Aufstellung der Wiederfindungsfunktion WFF siehe Kapitel A1-4.1.2.1).

Abschlußbericht zum

UBA F & E-Vorhaben Nr. 299 71 237
Prüfauftrag-Code K-UBA-002/7-24

Untersuchung des Stoffverhaltens von polyzyklischen Moschusverbindungen im Klärschlamm und Boden

Band II: Untersuchung des Verhaltens von polyzyklischen
Moschusverbindungen im Boden (Vorhabenteil B)

Fraunhofer-Institut für
Molekulare Biologie and Angewandte Oekologie
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg

Institutsleitung: Prof. Dr. R. Fischer
Bereichsleitung: Prof. Dr. A. Schäffer

Projektleitung: Dr. J. Müller

Bearbeitung: W. Böhmer
A. Bauer
Th. Bernhardt
B. Kurzawa
J. Nowak

im Auftrag des Umweltbundesamtes
Fachgebiet V 5.8
Bismarckplatz 1
14193 Berlin

11. Juli 2002

Untersuchung des Stoffverhaltens von polyzyklischen Moschusverbindungen im Klärschlamm und Boden (Vorhabenteil B)

Gesamtübersicht

Band I: Screening-Untersuchung Klärschlamm (Vorhabenteil A)

- A-1 Methodenentwicklung und –validierung für Wasser und Klärschlamm
- A-2 Screeninguntersuchung in Kläranlagen

Band II: Untersuchung des Verhaltens von polyzyklischen Moschusverbindungen im Boden (Vorhabenteil B)

- B1 Abschätzung von Adsorptionskoeffizienten (K_{oc}) von polyzyklischen Moschusverbindungen mit der HPLC-Screening Methode (Draft OECD-Richtlinie 121)
- B2 Adsorptions- / Desorptionsuntersuchungen von polyzyklischen Moschusverbindungen nach OECD-Richtlinie 106
- B3 Aerober Abbau von polyzyklischen Moschusverbindungen im Boden
- B4 Leachingverhalten von polyzyklischen Moschusverbindungen in Kleinlysimetern
- B5 Aufnahme von polyzyklischen Moschusverbindungen in Pflanzen
 - Laborversuche mit Kopfsalat und Möhren
 - Freilandversuche mit Kopfsalat

Untersuchung des Stoffverhaltens von polyzyklischen Moschusverbindungen im Klärschlamm und Boden (Vorhabenteil B)

Inhaltsverzeichnis

Seite

Abkürzungen und Akronyme	7
Liste der verwendeten Arbeitsanweisungen	9
B1 Abschätzung von Adsorptionskoeffizienten (K_{oc}) mit der HPLC-Screening Methode (Draft OECD-Richtlinie 121)	10
B1-1 Zusammenfassung	10
B1-2 Einleitung	11
B1-3 Testprinzip	11
B1-4 Material und Methoden	12
B1-4.1 Prüf- und Referenzsubstanzen	12
B1-4.2 Substanzlösungen	13
B1-4.3 Reagentien und Geräte	13
B1-4.4 HPLC-System	14
B1-5 Versuchsdurchführung	15
B1-5.1 Bestimmung der Adsorptionskoeffizienten	15
B1-6 Ergebnisse	15
B2 Adsorptions- / Desorptionsuntersuchungen von polyzyklischen Moschusverbindungen nach OECD-Richtlinie 106	17
B2-1 Zusammenfassung	17
B2-2 Einleitung	18
B2-3 Experimenteller Teil	19
B2-3.1 Prüfsubstanzen	19
B2-3.2 Böden	19
B2-3.3 Geräte und Reagentien	21
B2-3.4 Analytische Methode	22
B2-3.4.1 Bestimmung in $CaCl_2$ -Lösungen	22
B2-3.4.2 Bestimmung in Boden/Klärschlamm	24
B2-3.5 Durchführung	24
B2-3.5.1 Prinzip der Testmethode	24
B2-3.5.2 Lösungen der Prüfsubstanzen	25
B2-3.5.3 Allgemeiner Testablauf	25
B2-3.5.4 Adsorptionskinetik	26
B2-3.5.5 Adsorption / Desorption / Massenbilanz	26
B2-3.5.6 Adsorptionsisothermen	27
B2-3.5.7 Auswertung	27

B2-4	Ergebnisse	27
B2-4.1	Analysen der Prüflösungen und der Kontrollproben	27
B2-4.2	Adsorptionskinetik	28
B2-4.3	Adsorption / Desorption	30
B2-4.4	Massenbilanz	30
B2-4.5	Adsorptionsisothermen	31
Anhang B2-1:	Symbole und Formeln	34
Anhang B2-2:	Adsorptionskinetik	35
Anhang B2-3:	Adsorption / Desorption / Massenbilanz	43
Anhang B2-4:	Adsorptionsisothermen	49
Anhang B2-5:	Bestimmung von AHTN und HHCB in 0,01 M CaCl ₂ -Lösung	57
B3	Aerober Abbau von polyzyklischen Moschusverbindungen im Boden	59
B3-1	Zusammenfassung	59
B3-2	Einleitung	59
B3-3	Experimenteller Teil	60
B3-3.1	Prüfsubstanzen	60
B3-3.2	Böden	60
B3-3.3	Laufzeit	60
B3-3.4	Ansatz und Durchführung der Abbau-Experimente	61
B3-3.5	Zusatzexperimente zum aeroben Abbau	62
B3-3.5.1	Aktivierung durch Addition feldfrischen Bodens	62
B3-3.5.2	Zusatz-Versuch mit sterilisiertem Boden	62
B3-3.6	Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in Boden-/ Klärschlamm-Gemischen	62
B3-4	Ergebnisse und Diskussion	63
B3-4.1	Validierung der Analysenmethode	63
B3-4.2	Ergebnisse der Abbauprobversuche	65
B3-4.3	Ergebnisse der Zusatzexperimente zum aeroben Abbau	71
B3-4.3.1	Aktivierung durch Addition feldfrischen Bodens	71
B3-4.3.2	Zusatz-Versuch mit sterilisiertem Boden	71
Anhang B3-1:	Simulation der Abnahmekinetik	72

B4	Leachingverhalten von polyzyklischen Moschusverbindungen in Kleinlysimetern	85
B4-1	Zusammenfassung	85
B4-2	Experimenteller Teil	85
B4-2.1	Prüfsubstanzen	85
B4-2.2	Böden	86
B4-2.2.1	Beschreibung der Testapparatur	86
B4-2.3	Durchführung	86
B4-2.3.1	Vorbehandlung und Dotierung des Klärschlamm	86
B4-2.3.2	Füllung der Säulen	88
B4-2.3.3	Leaching-Experimente	89
B4-3	Analytische Bestimmung der Gehalte an Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in den Sickerwasser- und Bodenfraktionen und im Klärschlamm	90
B4-4	Ergebnisse und Diskussion	91
B4-4.1	Eluatgehalte	91
B4-4.2	Bodengehalte	95
B5	Aufnahme von polyzyklischen Moschusverbindungen in Pflanzen	97
B5-1	Zusammenfassung	97
B5-2	Experimenteller Teil	97
B5-2.1	Prüfsubstanzen	97
B5-2.2	Böden	97
B5-2.3	Aufstockung des Klärschlamm und Herstellung der Boden-/Klärschlamm-Gemische	98
B5-2.4	Aussaat und Anzucht der Versuchspflanzen	99
B5-2.5	Ansatz und Durchführung der Pflanzenwuchs-Tests	99
B5-2.6	Pflanzenwuchs-Tests im Gewächshaus	100
B5-2.7	Pflanzenwuchs-Tests im Freiland	102
B5-3	Untersuchung der Pflanzen und Boden-/Klärschlamm-Gemische auf Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN)	105
B5-3.1	Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in Boden-/Klärschlamm-Gemischen	105
B5-3.2	Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in pflanzlichen Materialien	105
B5-4	Ergebnisse und Diskussion	105
B5-4.1	Validierung der Methodik zur Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in pflanzlichen Materialien	105
B5-4.2	Ergebnisse zur Aufnahme von polyzyklischen Moschusduftstoffen in Pflanzen	106
B5-4.2.1	Versuchspflanze Kopfsalat	106
B5-4.2.2	Versuchspflanze Karotte	111
B5-4.2.3	Zusammenfassender Vergleich der Versuchspflanzen Karotten und Kopfsalat	114

Anhang B5-1:	Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in pflanzlichen Materialien	117
Literatur	(zu den Kapiteln B1 bis B5)	126
Danksagung		127

Abkürzungen und Akronyme

ACE	1-Acenaphten-5-yl-Ethanone (als IS eingesetzte Substanz)
ADBI	Polyzyklischer Moschusduftstoff mit dem Handelsnamen Celestolide [®] *)
AHDI	Polyzyklischer Moschusduftstoff mit dem Handelsnamen Phantolide [®] *)
AHTN	Polyzyklischer Moschusduftstoff mit dem Handelsnamen Tonalide [®] *)
ATII	Polyzyklischer Moschusduftstoff mit dem Handelsnamen Traseolide [®] *)
ATTN	Polyzyklischer Moschusduftstoff mit dem Handelsnamen Versalide [®] *)
AKK	Akkreditierung
BBA	Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft
BG	Bestimmungsgrenze
C	Konzentration
DPMI	Polyzyklischer Moschusduftstoff mit dem Handelsnamen Cashmeran [®] *)
DT ₅₀	Halbwertszeit
Fa.	Firma
FG	Frischgewicht
F _T	Transferfaktor (Boden/Pflanze)
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
CAS	Chemical Abstract Service
C _{org}	organische Kohlenstoff-Gehalt
HHCB	Polyzyklischer Moschusduftstoff mit dem Handelsnamen Galaxolide [®] *)
IME	Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (Name ab dem 13.10.2001)
IS	Interner Standard
IUCT	Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie (Name bis zum 12.10.2001)
k'	Kapazitätsfaktor (der Test-Substanzen)
KA	Kläranlage
Kal.	Kalibrierung
K _D , K _F	Adsorptionskoeffizienten
K _{OC}	Adsorptionskoeffizient normiert auf den organischen Kohlenstoff-Gehalt
KS	Klärschlamm
Lin. Reg.	Lineare Regression
m _T	Trockenmasse
MS	Massenspektrometrie
MW	Mittelwert
n	Stichprobenumfang
NLfB	Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung
NWG	Nachweisgrenze
org.	organisch (er)

*) Zu CAS-Namen und Formeln siehe Tabelle A-1 im Band 1

Abkürzungen und Akronyme (Fortsetzung)

P	Wahrscheinlichkeit
p	Dampfdruck
PE	Polyethylen
PF	Peakfläche
PFV	Peakflächenverhältnis (PF Analyt / PF IS)
PMF	Polyzyklische Moschusduftstoffe (polycyclic musk fragrances)
PN	Probennahme
PNMF	Polyzyklische und Nitro-Moschusduftstoffe (polycyclic and nitro musk fragrances)
PP	Polypropylen
SOP	Standardarbeitsanweisung (standard operating procedure)
s	Standardabweichung
S/N	Signal/Rausch (-Verhältnisse)
SSA	Studienspezifische Arbeitsanweisung
s_{x0}	Verfahrensstandardabweichung (der Grundkalibrierung)
sy	Reststreuung (der Grundkalibrierung)
t_0	Totzeit des chromatographischen Systems
t_R	Retentionszeit der Prüf- oder Referenzsubstanz
UBA	Umweltbundesamt
UPB	Umweltprobenbank des Bundes
V	Variationskoeffizient
VB	Vertrauensbereich
V_{x0}	relative Verfahrensstandardabweichung (der Grundkalibrierung)
WL	Wasserlöslichkeit
WFF	Wiederfindungsfunktion
WFR	Wiederfindungsrate
WHK	(maximale) Wasserhaltekapazität

(weitere Abkürzungen und Symbole siehe Anhang B2-1)

Liste der verwendeten Arbeitsanweisungen

Zusätzlich zu den angegebenen studienspezifischen Arbeitsanweisungen (SSAs) und institutsinternen Arbeitsanweisungen (SOPs) wurden die das Qualitätssicherungssystem des IME betreffenden allgemeinen SOPs (Generalia SOPs) benutzt.

SOP Nr.	Titel
SSA	K _{OC} -Bestimmung von Moschusverbindungen mittels HPLC-Screeningmethode
SSA	Bestimmung von AHTN und HHCB in 0,01 M CaCl ₂ -Lösung (Anhang B2-5)
SSA	Bestimmung von AHTN und HHCB in entwässertem Klärschlamm (Anhang A-8)
SSA	Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in pflanzlichen Materialien (Anhang B5-1)
V3 - 015/1	TOC-Bestimmung in Feststoffen mit dem Ströhlein C-MAT 5500
V3 - 360/2	Trockengewichtsbestimmung von Böden ; DIN/ISO 11465
V3 - 370/3	Wasserhaltekapazität, Verfahren
V3 - 430/1	pH-Wert / Bodenproben; Verfahren (DIN 10390)
V7 - 115/1	Adsorption/Desorption nach OECD-/EG-Richtlinien, Methode
V7 - 160/2	Erstellung von Tabellen mit Tabellenkalkulationsprogrammen
V7 - 208/1	Massenspektrometrie
V9 - 001/5	Gerätekontrollbuch für PCs
V9 - 002/1	Computer-Benutzung
V9 - 003/1	Validierung von Computersystemen und Taschenrechnern
G3 - 002/1	Zentrifuge HERAEUS Minifuge, Bedienung
G3 - 004/1	Überprüfung von Waagen
G3 - 005/1	Volumen-Meßgeräten ohne Hubkolben, Überprüfung
G3 - 006/1	Pipetten und andere Volumenmeßgeräte mit Hubkolben
G3 - 009	Bedienung von Schüttelmaschinen
G7 - 078	HPLC-Gradientenpumpe GYNKOTEK 480, Bedienung
G7 - 081	HPLC-Probengeber GYNKOTEK GINA, Bedienung
G7 - 090/1	Zentrifuge Cryofuge 5000, Heraeus
G7 - 161	HPLC, Software, GYNKOSOFT, Bedienung
G7 - 177	MIELE-Geschirrspüler G7783, Bedienung
G7 - 179	Gaschromatographie, Bedienung, allgemein
G7 - 188/1	HPLC-Diodenarraydetektor UVD 160S/320S und Software DA 320A
G7 - 190	METTLER pH-Meter 320, Bedienung
G7 - 204	Abimed/Gilson-System Clean-Up XL, Bedienung
G7 - 224	Ion Trap GC/MS Magnum – Saturn 4D
G7 - 245	Turbo Vap II Concentration Workstation

Vorhabenteil B: Untersuchung des Verhaltens von polyzyklischen Moschusverbindungen im Boden

B1 Abschätzung von Adsorptionskoeffizienten (K_{OC}) mit der HPLC-Screening Methode (Draft OECD-Richtlinie 121)

Dieses Kapitel behandelt die Abschätzung der Adsorptionskoeffizienten (K_{OC}) der polyzyklischen Moschusverbindungen mit Hilfe der HPLC-Screening Methode nach der Draft OECD-Richtlinie 121.

In Kapitel B2 wird die Bestimmung der Sorptionseigenschaften von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) nach OECD-Richtlinie 106 beschrieben.

B1-1 Zusammenfassung

Die Abschätzung der Adsorptionskoeffizienten ($\log K_{OC}$) von polyzyklischen Moschusverbindungen mit Hilfe der HPLC-Screening-Methode nach der Draft OECD-Richtlinie 121 erbrachte folgende Ergebnisse:

		$\log K_{OC}$	K_{OC}
Galaxolide®	HHCB	3,35	2227
Tonalide®	AHTN	3,41	2563
Celestolide®	ADBI	3,24	1729
Phantolide®	AHDI	3,25	1785
Traseolide®	ATII	3,41	2557
Versalide®	ATTN	3,38	2407

Die Werte sind relativ hoch und deuten darauf hin, dass die Substanzen stark an Böden sorbiert werden.

Eine geeignete Auswahl an Referenzsubstanzen und die Prüfsubstanzen wurden unter Standard-HPLC-Bedingungen an einer Cyanosäule chromatographiert und die Retentionszeiten der Substanz wurden bestimmt. Auswahlkriterium für die Referenzsubstanzen war, daß deren Adsorptionskoeffizient mit Hilfe der OECD-Richtlinie Nr. 106 bestimmt worden war. Aus der Totzeit des HPLC-Systems, die mit Hilfe von Formamid bestimmt worden war, und den ermittelten Retentionszeiten wurden die entsprechenden Kapazitätsfaktoren (k' bzw. $\log k'$) berechnet. Die $\log k'$ -Werte der Referenzsubstanzen und deren Adsorptionskoeffizienten ($\log K_{OC}$) wurden benutzt, um eine Kalibrierfunktion ($\log k'$ gegen $\log K_{OC}$) zu berechnen. Die

Adsorptionskoeffizienten ($\log K_{OC}$) der Prüfsubstanzen wurden aus den ermittelten $\log k'$ -Werten mit Hilfe der Kalibriergeraden berechnet.

B1-2 Einleitung

Sorptionsuntersuchungen werden zur Gewinnung von Basisinformationen über die Mobilität und das Leachingverhalten von Substanzen in Böden durchgeführt. Sie sind wichtig zur Abschätzung der Verteilung von Substanzen zwischen den Umweltkompartimenten Boden und Wasser sowie der Verfügbarkeit für abiotische und biotische Abbau- bzw. Transformationsreaktionen oder der Aufnahme in Pflanzen oder Organismen. Weiterhin ist der Adsorptionskoeffizient einer Substanz ein Schlüsselparameter in allen Modellen, die benutzt werden, um das Versickerungsverhalten von Chemikalien zu beschreiben. Der Adsorptionskoeffizient wird sowohl von den Eigenschaften der Substanz als auch von denen des Bodens bestimmt.

Der Adsorptionskoeffizient (K_d) einer Substanz an Boden ist folgendermaßen definiert:

$$K_d = C_{\text{Boden}} / C_{\text{Wasser}}$$

wobei:

C_{Boden} = Gleichgewichtskonzentration der Substanz im Boden

C_{Wasser} = Gleichgewichtskonzentration der Substanz in der Wasserphase

Normiert man den Adsorptionskoeffizienten auf den organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens ($= C_{\text{org}}$, ausgedrückt in %), so erhält man den normierten Adsorptionskoeffizienten ($= K_{OC}$), der die Adsorption einer Substanz an unterschiedlichen Böden hinreichend gut beschreibt:

$$K_{OC} = (K_d / C_{\text{org}}) * 100$$

B1-3 Testprinzip

Die HPLC-Screening-Methode wurde entwickelt, um eine schnelle und zuverlässige Methode zur Abschätzung des Adsorptionskoeffizienten (K_{OC}) zur Verfügung zu haben (OECD 121, Kördel et al., 1993). Bei der HPLC-Screening-Methode wird der Adsorptionskoeffizient (K_{OC}) der Prüfsubstanz aus deren Kapazitätsfaktor (k') hergeleitet, wobei eine Kalibrierfunktion von $\log k'$ gegen $\log K_{OC}$ verwendet wird, die zuvor mit Hilfe eines Satzes an Referenzsubstanzen ermittelt wurde. Auswahlkriterium für die Referenzsubstanzen war, daß deren Adsorptionskoeffizient mit Hilfe der OECD-Richtlinie Nr. 106 bestimmt worden war.

Da nur die Verknüpfung zwischen der Retention der Referenzsubstanzen auf der HPLC-Säule (ausgedrückt durch den Kapazitätsfaktor k') und deren Adsorptionskoeffizienten (K_{OC}) zur Auswertung herangezogen wird, ist bei der HPLC-Screening-Methode keine quantitative analytische Bestimmung der Prüfsubstanz notwendig, sondern es ist die Ermittlung deren Retentionszeit unter Standard-HPLC-Bedingungen ausreichend.

Die Abschätzung von Adsorptionskoeffizienten nach der HPLC-Screening-Methode kann zwar die Bestimmung der Sorptionsparameter nach der OECD-Richtlinie 106 nicht vollständig ersetzen; sie liefert aber verlässlichere Ergebnisse als die Berechnung mit Hilfe von QSAR-Methoden.

Sie kann allerdings nicht eingesetzt werden für Substanzen, die mit der mobilen oder der stationären Phase reagieren. Da sie die Sorption an organischen Kohlenstoff simuliert, ist sie auch nicht zuverlässig einsetzbar für Substanzen, die spezifische Interaktionen mit der Bodenmatrix eingehen (z.B. Komplexe mit Tonmineralien). Desweiteren ist sie nicht anwendbar für oberflächenaktive Substanzen oder starke Säuren oder Basen. Für die hier untersuchten polyzyklischen Moschusverbindungen sollte sie dagegen anwendbar sein.

B1-4 Material und Methoden

B1-4.1 Prüf- und Referenzsubstanzen

Im Rahmen dieser Studie wurden folgende Prüf- und Referenzsubstanzen verwendet. Die Referenzsubstanzen wurden zur Berechnung der Kalibrierfunktion herangezogen, die zur Abschätzung der Adsorptionskoeffizienten K_{OC} der Prüfsubstanzen benutzt wurde.

Tabelle B1- 1: Liste der verwendeten Prüf- und Referenzsubstanzen

Prüfsubstanzen	Galaxolide [®]	HHCB	
	Tonalide [®]	AHTN	
	Celestolide [®]	ADBI	
	Phantolide [®]	AHDI	
	Traseolide [®]	ATII	
	Versalide [®]	ATTN	
Referenzsubstanzen	Formamid		
	Acetanilid	$\log K_{OC} = 1.61$	(Literaturwerte)
	Atrazin	$= 1.81$	
	Monuron	$= 1.99$	
	Triapenthenol	$= 2.37$	
	Linuron	$= 2.59$	
	Fenthion	$= 3.31$	
	Trifluralin	$= 3.94$	

B1-4.2 Substanzlösungen

Stammlösungen

Von den Referenz- und Prüfsubstanzen wurden jeweils 10 bis 20 mg Substanz in 10 mL Meßkolben eingewogen und mit Methanol zur Eichmarke aufgefüllt.

Referenzsubstanz	Einwaage [mg]
Formamid	15.60
Acetanilid	16.03
Atrazin	12.82
Monuron	10.52
Triapenthenol	13.44
Linuron	12.35
Fenthion	12.01
Trifluralin	12.12
Prüfsubstanz	Einwaage [mg]
Galaxolide® HHCB	16,48
Tonalide® AHTN	11,18
Celestolide® ADBI	14,36
Phantolide® AHDI	12,65
Traseolide® ATII	12,76
Versalide® ATTN	10,61

Messlösungen

Die Stammlösungen wurden 1:20 (= 1+19) verdünnt und der mobilen Phase der HPLC angepaßt (z.B. 50 µL Stammlösung + 550 µL Methanol + 400 µL Wasser).

B1-4.3 Reagentien und Geräte

Methanol	Baker, HPLC grade (Baker, Deventer, Holland)
Citratpuffer pH 6,0	Fixanal (Riedel-de Haen, Seelze, BRD)
Wasser	Millipore Alpha Q
Galaxolide® (HHCB)	rein (SAL, Service für Analytik und Labor)
Tonalide® (AHTN)	rein (SAL, Service für Analytik und Labor)
Celestolide® (ADBI)	rein (SAL, Service für Analytik und Labor)
Phantolide® (AHDI)	(Jules Chiquet S.A. CH-4142 Münchstein, Schweiz)
Traseolide® (ATII)	(Jules Chiquet S.A. CH-4142 Münchstein, Schweiz)
Versalide® (ATTN)	(Jules Chiquet S.A. CH-4142 Münchstein, Schweiz)

Formamid	p.A. (Merck, Darmstadt, BRD)
Acetanilid	for synthesis (Merck-Schuchardt, Darmstadt, BRD)
Atrazin	Pestanal 99,4 % (Riedel-de Haen, Seelze, BRD)
Monuron	99,90 % (Dr. Ehrenstorfer, Augsburg, BRD)
Triapenthenol	99,4 % (Bayer, Leverkusen, BRD)
Linuron	Pestanal 99,9 % (Riedel-de Haen, Seelze, BRD)
Fenthion	99,7 % (Bayer, Leverkusen, BRD)
Trifluralin	98,7 % (Hoechst, Frankfurt/Main, BRD)
Waagen	Mettler AT200 und MK 160 (Mettler, Gießen, BRD)
HPLC-Anlage	siehe Kapitel 'HPLC-System'
Pipetten	Gilson (1 mL und 250 µL, variabel) (Abimed, Langenfeld, BRD)
Spektrometer	Lambda 5 UV/VIS-Spektrometer (Perkin-Elmer, Überlingen, BRD)
Ultraschallbad	Sonorex Super RK 510 (Bandelin elektronik, Berlin, BRD)
Meßkolben	10 mL (Krannich, Göttingen, BRD)

B1-4.4 HPLC-System

Die Versuche wurden unter Verwendung einer handelsüblichen HPLC-Anlage (Hochleistungsflüssigkeits-Chromatograph) mit einer pulsationsfreien Pumpe und einem UV-Detektor durchgeführt.

HPLC Parameter

Pumpe:	Gynkotec M480 Gradientenpumpe
Autosampler/Injektor:	Gynkotec GINA 160
Säule:	Zorbax CN, 5 µm, 250 x 4.6 mm
Vorsäule:	Zorbax CN, 5 µm, 10 x 4.6 mm
Mobile Phase:	Methanol – Wasser (60 + 40, v/v)
Flussrate:	1,0 mL/min
Injektionsvolumen:	20 µL
Substanzmenge injiziert:	zwischen 1,0 and 1,6 µg
Temperatur:	40 °C
Detektor:	Gynkotec UVD 160S/320S
Datensystem:	Gynkosoftware Vers.5.50

Detektions-Wellenlängen

Galaxolide® (HHCB)	214 nm	Formamid	209 nm
Tonalide® (AHTN)	214 nm	Acetanilid	234 nm
Celestolide® (ADBI)	214 nm	Atrazin	228 nm
Phantolide® (AHDl)	214 nm	Monuron	241 nm
Traseolide® (ATII)	214 nm	Triapenthenol	219 nm
Versalide® (ATTN)	214 nm	Linuron	248 nm

Fenthion	251 nm
Trifluralin	210 nm

B1-5 Versuchsdurchführung

Die Abschätzung der Adsorptionskoeffizienten K_{OC} erfolgte nach der Draft OECD-Richtlinie 121 'Estimation of the Adsorption Coefficient (K_{OC}) on Soil and on Sewage Sludge using High-Performance Liquid Chromatography (HPLC)'.

B1-5.1 Bestimmung der Adsorptionskoeffizienten

Zunächst wurden die Lösungen der Prüf- und Referenzsubstanzen in der mobilen Phase der HPLC angesetzt.

Dann wurde die Totzeit (t_0) des analytischen Systems bestimmt. Hierzu wurde eine Substanz chromatographiert, die keine Wechselwirkung mit der stationären Phase zeigt. Im Rahmen dieser Studie wurde hierfür Formamid eingesetzt.

Anschließend wurden die Prüf- und Referenzsubstanzen chromatographiert und deren Retentionszeiten aufgezeichnet.

Die Kapazitätsfaktoren der Substanzen wurden berechnet nach:

$$k' = (t_R - t_0) / t_0$$

wobei t_R = Retentionszeit der Prüf- oder Referenzsubstanz
 t_0 = Totzeit des chromatographischen Systems

Dann wurden die $\log k'$ Daten der Referenzsubstanzen gegen ihre $\log K_{OC}$ Werte aufgetragen. Die Adsorptionskoeffizienten der Prüfsubstanzen wurden anschließend mit dieser Kalibrierfunktion und ihren Kapazitätsfaktoren berechnet.

B1-6 Ergebnisse

Tabelle B1- 2 und Abbildung B1- 1 zeigen die Ergebnisse der Studie.

Die Totzeit des chromatographischen System wurde zu 2.90 Minuten bestimmt. Die ermittelten Adsorptionskoeffizienten der Prüfsubstanzen betragen:

		$\log K_{OC}$	K_{OC}
Galaxolide®	HHCB	3,35	2227
Tonalide®	AHTN	3,41	2563
Celestolide®	ADBI	3,24	1729
Phantolide®	AHDI	3,25	1785
Traseolide®	ATII	3,41	2557
Versalide®	ATTN	3,38	2407

Die Werte sind relativ hoch und deuten darauf hin, dass die Substanzen stark an Böden sorbiert werden.

Tabelle B1- 2: Ergebnisse

Referenzsubstanzen	t_R [min]	k'	$\log k'$	$\log K_{OC}$ (Literatur)
Formamid	2,90			
Acetanilid	3,85	0,328	-0,485	1,61
Atrazin	4,64	0,600	-0,222	1,81
Monuron	4,81	0,659	-0,181	1,99
Triapenthenol	6,09	1,100	0,041	2,37
Linuron	7,11	1,452	0,162	2,59
Fenthion	10,99	2,790	0,446	3,31
Trifluralin	19,19	5,617	0,750	3,94

Prüfsubstanzen	t_R [min]	k'	$\log k'$	$\log K_{OC}$ (berechnet)	K_{OC}
Galaxolide® HHCB	11,90	3,103	0,492	3,35	2227
Tonalide® AHTN	12,56	3,331	0,523	3,41	2563
Celestolide® ADBI	10,82	2,731	0,436	3,24	1729
Phantolide® AHDI	10,95	2,776	0,443	3,25	1785
Traseolide® ATII	12,55	3,328	0,522	3,41	2557
Versalide® ATTN	12,26	3,228	0,509	3,38	2407

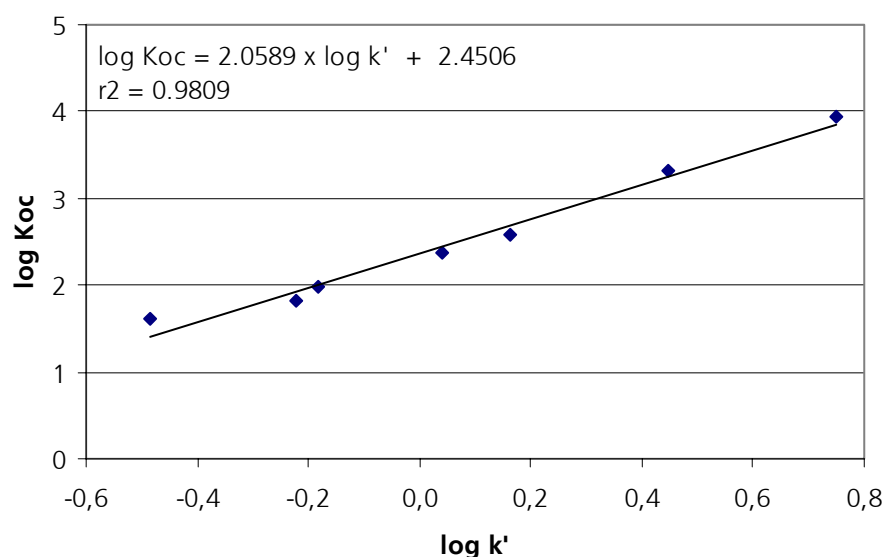


Abbildung B1- 1: Kalibrierfunktion der Bestimmung von Adsorptionskoeffizienten K_{OC} von polyzyklischen Moschusverbindungen

B2 Adsorptions- / Desorptionsuntersuchungen von polyzyklischen Moschusverbindungen nach OECD-Richtlinie 106

In diesem Kapitel wird die Bestimmung der Sorptionseigenschaften von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) nach OECD-Richtlinie 106 beschrieben.

Im vorigen Kapitel B1 wurden die Adsorptionskoeffizienten (K_{oc}) aller untersuchten polyzyklischen Moschusverbindungen mit Hilfe der HPLC-Screening Methode nach der Draft OECD-Richtlinie 121 abgeschätzt.

B2-1 Zusammenfassung

Es wurden Adsorptions-/Desorptionsuntersuchungen mit Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) an 3 Böden und Klärschlamm durchgeführt. Grundlage der Bestimmungen war die OECD-Richtlinie 106 (Updated Guideline, März 1998). Bestimmt wurden:

- Adsorptionskinetik
- Adsorptionsisothermen (nach Freundlich)
- Desorptionsuntersuchungen

Die analytischen Messungen wurden auf der Basis der in Teil A dieses Berichtes entwickelten Verfahrensvorschrift (Anhang A-7) zur 'Bestimmung von polyzyklischen Moschusverbindungen in Belebtschlamm und Abwasser' durchgeführt.

Es wurden die folgenden Böden verwendet:

Tabelle B2- 1: Kurzcharakteristik der verwendeten Böden

Boden		C_{org}	pH	Ton	Lehm	Sand
		[%]		(0 – 2 μm)	(2 – 63 μm)	(63 – 2000 μm)
				[%]	[%]	[%]
1	Borstel	1,2	5,4	3,6	21,2	75,2
2	Latrop	3,1	6,1	29,5	45,6	24,9
3	Friesland	5,8	5,1	3,5	9,1	87,3
4	Klärschlamm	23,2	-	-	-	-

Die Versuche zur Adsorptionskinetik zeigten, daß sich die Sorptionsgleichgewichte schon nach kurzer Zeit (größtenteils nach 2 Stunden) eingestellt hatten.

Zur Gewinnung von konzentrationsunabhängigen Sorptionsdaten wurden Untersuchungen mit vier Konzentrationen der Testsubstanzen (Bereich: 5 bis 400 $\mu g/L$) durchgeführt (Adsorptionsisothermen nach Freundlich). Die Isothermen konnten für die Matrix Klärschlamm nicht aufgenommen werden, da die Ansätze (mit Ausnahme der höchsten Konzentration) aufgrund der hohen Grundbelastung nicht auswertbar waren. Tabelle B2- 2 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle B2- 2: Konzentrationsunabhängige Sorptionsdaten (Freundlich-Adsorptionisothermen)

	K_F^{ads}	K_{oc}^{ads}	1/n	R^2
Galaxolide® (HHCB)				
1 Borstel	94,5	7875	0,928	0,9788
2 Latrop	131,1	4229	0,939	0,9903
3 Friesland	380,3	6557	0,867	0,9993
Tonalide® (AHTN)				
1 Borstel	162,6	13550	1,022	0,9975
2 Latrop	150,0	4839	0,862	0,9983
3 Friesland	660,2	11383	0,903	0,9709

Die Freundlich Adsorptionisothermen zeigten mit Koeffizienten $> 0,97$ gute Korrelationen für alle Substanzen und Böden. Die ermittelten Adsorptionskoeffizienten (K_F) von Galaxolide® liegen im Bereich von 95 bis 380 cm³/g und für Tonalide® im Bereich von 150 bis 660 cm³/g. Die Normalisierung auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff der Böden ergab K_{oc} Werte im Bereich von 4200 bis 7900 cm³/g für Galaxolide® und 4800 bis 13600 cm³/g für Tonalide®.

Diese Werte zeigen, dass die Prüfsubstanzen stark gebunden wurden. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Gehalt an organischem Kohlenstoff der Böden Borstel und Friesland den Sorptionsprozess bestimmt und dass keine Korrelation zum Tongehalt besteht. Der Boden Latrop mit seinem im Vergleich hohen Tongehalt (29,5 % zu etwa 3,5 % bei den beiden anderen Böden) sorbiert für beide Moschusverbindungen deutlich schwächer.

Die Massenbilanzen der beiden Prüfsubstanzen waren für den Klärschlamm deutlich erhöht (Galaxolide® ca. 400 %, Tonalide® ca. 280 %). Die Bilanzen lagen aber auch für die anderen Böden über den eingesetzten Substanzmengen (Bereich 115 % bis 180 %). Die Ursache liegt darin, dass die Böden - und besonders der Klärschlamm - selbst schon die Prüfsubstanzen enthalten.

Die Desorptionsversuche zeigten, dass die Adsorption nicht reversibel ist: In beiden Desorptionsschritten wurden jeweils nur maximal etwa 30 –35 % der sorbierten Substanzmengen desorbiert.

B2-2 Einleitung

Die allgemeine Zielsetzung und Bedeutung von Sorptionsuntersuchungen wurden bereits in Kapitel B1-2 erläutert. Sie dienen der Gewinnung von Basisinformationen über die Mobilität und das Leachingverhalten von Substanzen in Böden.

Im Gegensatz zu den in Kapitel B1 beschriebenen Versuchen mit einer Screening Methode, die lediglich Schätzwerte für die Adsorptionskoeffizienten liefert, wurden die hier beschriebenen Versuche auf der Basis der 'offiziellen' Richtlinie zur Bestimmung von Sorptionseigenschaften durchgeführt (OECD-Richtlinie 106).

B2-3 Experimenteller Teil

B2-3.1 Prüfsubstanzen

Die Adsorptions-/Desorptionsuntersuchungen wurden mit zwei ausgewählten polyzyklischen Moschusverbindungen durchgeführt. Die Auswahl der Substanzen erfolgte in Absprache mit dem Auftraggeber auf Basis der Monitoring-Ergebnisse aus Teil A des Vorhabens. Aufgrund des höchsten Vorkommens wurden Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) ausgewählt. Die Versuche wurden nicht mit dem Substanzgemisch, sondern mit den Einzelsubstanzen durchgeführt.

B2-3.2 Böden

Die Versuche wurden mit 3 repräsentativen Böden, die sich in ihren Eigenschaften (wie Sand-, Ton- und Humusgehalt) unterscheiden und mit einem Klärschlamm durchgeführt. Folgende Vorgaben bestanden zur Auswahl der Böden:

- sandiger Boden ton- und humusarm pH 5,5 – 6
- toniger Boden sand- und humusarm pH 6,5 – 7
- humoser Boden ton- und sandarm pH 5,0

In Absprache mit dem Auftraggeber wurden die in Tabelle B2- 3 angegebenen Böden ausgewählt.

Tabelle B2- 3: Kurzcharakteristik der verwendeten Böden

		C _{org}	pH	Ton (0 – 2 µm)	Lehm (2 – 63 µm)	Sand (63 – 2000 µm)
		[%]		[%]	[%]	[%]
1	Borstel	1,2	5,4	3,6	21,2	75,2
2	Latrop	3,1	6,1	29,5	45,6	24,9
3	Friesland	5,8	5,1	3,5	9,1	87,3
4	Klärschlamm	23,2	-	-	-	-

Boden Borstel

Der Boden Nr. 1 Borstel stammt aus der Ortschaft Borstel bei 31535 Neustadt am Rübenberge, BRD. Es repräsentiert einen ton- und humusarmen sandigen Boden (schluffiger Sand). Er wird z.B. als Standardboden für Lysimeteruntersuchungen verwendet. Eine größere Menge des Bodens wurde im Mai 2000 aus der oberen Bodenschicht (0 - 30 cm) entnommen und am IME unter Freilandbedingungen gelagert. Eine Teilprobe wurde für die Sorptionsuntersuchungen luftgetrocknet und auf ≤ 2 mm gesiebt.

Anschließend wurden im IME die Trockenmasse (m_T), die maximale Wasserhaltekapazität (WHK) und von einer bei 105 °C getrockneten und gemahlenen Teilprobe der organische Kohlenstoff-

Gehalt (C_{org}) bestimmt. Die Bestimmung der Korngrößenverteilung wurde im Soil Survey and Land Research Centre, Cranfield University, Silsoe, UK durchgeführt.

Boden Latrop

Der Boden Nr. 2 Latrop wurde im Dezember 2000 nahe der Ortschaft Latrop bei 57392 Schmallingenberg, BRD im gefrorenen Zustand von einer Grünlandfläche entnommen. Er vertritt einen tonreichen Boden (schluffiger Lehm). Der Boden wurde zum Auftauen und zur Akklimatisierung im Bodenzentrum des IME auf Edelstahlblechen ausgebreitet und gelagert. Mit Ausnahme der Korngrößenverteilung, die im IME durchgeführt wurde, wurde der Boden wie für den Boden Borstel beschrieben vorbehandelt und charakterisiert.

Boden Friesland

Ungefähr 5 kg humoser Boden (ton- und sandarm) wurde am 12. Dezember 2000 von Mitarbeitern des Bodentechnologischen Instituts des NLFb (Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung in Bremen) in der Nähe der Ortschaft Grabhorn, Landkreis *Friesland* von einer Ackerfläche (Gley-Podsol aus Sand) entnommen und dem IME am 19.12. per Postpaket zugestellt.

Der Boden wurde sofort gesiebt und dann parallel zu den Böden Latrop und Borstel zur Akklimatisierung gelagert, vorbehandelt. Die Charakterisierung erfolgte durch das NLFb in Bremen.

Klärschlamm

Es wurde entwässerter (abgepresster) Klärschlamm verwendet, der am 04. Januar 2001 aus der Kläranlage Plettenberg entnommen wurde (mit Entwässerungszusatz Polymer; Verweilzeit im Faulturn: ca. 28 Tage). Die Bestimmung der Trockenmasse (m_T) ergab einen Wert von 34%.

Ein direkter Einsatz des Klärschlammes oder eine Bestimmung der Wasserhaltekapazität war aufgrund der zähen, pastösen Konsistenz nicht möglich. Der Klärschlamm wurde daher nach einer groben Zerkleinerung bis zum 8.01.2001 an der Luft getrocknet.

Der angetrocknete Klärschlamm wurde dann mit einer Schneidmühle RETSCH SM 2000 zerkleinert und auf ≤ 2 mm gesiebt.

Die Trockenmasse (Trockengewichte) der Böden und des Klärschlammes wurden bestimmt, in dem Aliquote bei 105°C über Nacht temperiert und nach dem Abkühlen im Exsiccator gewogen wurden (Tabelle B2- 4).

Die Böden wurden vor der Verwendung nicht sterilisiert.

Tabelle B2- 4: Trockenmassebestimmung der luftgetrockneten Böden

Boden		Anteil Trockenmasse [%]			Mittelwert
		1	2	3	
1	Borstel	99,00	99,00	98,98	98,99
2	Latrop	96,61	96,59	96,61	96,60
3	Friesland	98,45	98,43	98,44	98,44
4	Klärschlamm	90,77	90,80	90,76	90,78

Die im Institut durchgeführten Bodencharakterisierungen wurden nach folgenden Arbeitsanweisungen durchgeführt:

Organischer Kohlenstoff C_{org} :	SOP V3-015/1: Bestimmung des TOC (Gesamt Organischer Kohlenstoff) als Differenz des TC (Gesamtkohlenstoff) und TIC (Gesamt Anorganischer Kohlenstoff)
pH-Wert (0,01 M $CaCl_2$):	Bestimmung nach SOP V3-430/1 (nach DIN 10390)
Trockenmasse:	SOP V3-360/2: Bestimmung des Trockengewichts von Böden, Methode (DIN/ISO 11465)
Wasserhaltekapazität:	SOP V3-370/3: Wasserhaltekapazität, Verfahren
Korngrößenverteilung:	DIN 38409 Teil 20

B2-3.3 Geräte und Reagentien

- Schüttelmaschine: GERHARD LS 20
- Zentrifuge: KENDRO (HERAEUS) Minifuge GL
- TOC-Analyzer: Ströhlein C-MAT 5500
- 80 mL Zentrifugengläser mit Schraubdeckel und teflonkaschierter Silikongummischeibe
- Pasteurpipetten
- variabel einstellbare Microliter-Pipetten: GILSON/ABIMED,
- Trockenofen: HERAEUS, Type T 6060
- Waagen: METTLER, Typen AT 200, PM 400 und PL 200
- Analytische Instrumente: siehe Verfahrensvorschrift in Teil A, Anhang A-7
- Wasser: MILLIPORE Alpha Q ultrapure
- n-Hexan für die Rückstandsanalytik (MALLINCKROTH/PROMOCHEM)
- 0,01 M $CaCl_2$ -Lösung (HHCB und AHTN frei, angesetzt mit $CaCl_2$ p.a. MERCK)
- Galaxolide[®] (HHCB) rein (SAL, Service für Analytik und Labor)
- Tonalide[®] (AHTN) rein (SAL, Service für Analytik und Labor)

B2-3.4 Analytische Methode

B2-3.4.1 Bestimmung in CaCl₂-Lösungen

Die analytischen Messungen der Prüfsubstanzen in den wässrigen Überständen wurden nach der im Anhang B2-5 gegebenen Verfahrensvorschrift 'Bestimmung von AHTN und HHCB in 0,01 M CaCl₂-Lösung' durchgeführt.

Validierung der Methodik zur Bestimmung von AHTN und HHCB in Calciumchlorid-Lösungen

Mit dem EDV-Programm Perkin-Elmer SQS98 (Lernhardt und Kleiner, 1998) wurden aus den 10 Messwerten der Grund-Kalibrierungen für HHCB und AHTN die relativen Verfahrensstandardabweichungen V_{x0} errechnet und ein F-Test auf Linearität (Mandel-Anpassungstest) durchgeführt.

Die Bestimmungsgrenzen für HHCB und AHTN der Analysenmethode waren als Kennwert der Kalibrierung nicht relevant, da alle Proben Gehalte an Galaxolide[®] bzw. Tonalide[®] aufwiesen, die innerhalb des Arbeitsbereichs der Kalibrierung lagen oder in diesen Konzentrationsbereich verdünnt werden mussten. Zur Abschätzung der Empfindlichkeit der Methode sind die gemittelten Signal-Rausch-Verhältnisse der 'kleinsten' Bezugslösung für HHCB und AHTN angegeben (siehe Tabelle B2- 5).

Die Matrixunabhängigkeit des Verfahrens wurde durch Aufstellung der Wiederfindungsfunktion für 0,01 M CaCl₂-Lösungen am Beispiel eines 16 Stundeneluats vom Boden Latrop überprüft (Verfahrensbeschreibung in Anhang A-7 'Bestimmung von polyzyklischen Moschusduftstoffen (PMF) im Belebtschlamm und Abwasser mittels Gaschromatographie/ Massenspektrometrie (GC/MS/MS)') und die Wiederfindungsrate berechnet. Die Grund- und die Matrixkalibrierungen sind für Galaxolide[®] (HHCB) in Abbildung B2- 1 und die resultierende Wiederfindungsfunktion in Abbildung B2- 2 dargestellt. Es wurden proportional systematische Fehler für beide Testsubstanzen angezeigt. Da beide Testsubstanzen sehr ähnliche, aber signifikant von 1 unterschiedliche Wiederfindungsraten aufweisen, wird hier als Grund eine unterschiedliche Verteilung von Analyt und internem Standard während der Extraktion vermutet. Durch Einrechnung der verfahrensspezifischen Wiederfindungsrate in das Ergebnis wurde dieser Fehler korrigiert.

Die Präzision des Verfahrens ist mit der Grundkalibrierung vergleichbar, da sich mit einer Sicherheit von P=99 % kein Unterschied der Streuungen von Grund- und Matrixkalibrierung ergab (Varianzen F-Test zwischen s_y der Wiederfindungsfunktion und s_{x0} der Kalibration).

Tabelle B2- 5: Verfahrenskenngrößen der Grund- und Matrix-Kalibrierung

Substanz	V_{x0} [%]	Funktions-Typ	Signal/Rausch-Verhältnis	Wiederfindungsrate
Galaxolide [®] (HHCB)	1,61	Linear	1:130	1,14
Tonalide [®] (AHTN)	3,03	Linear	1:165	1,15

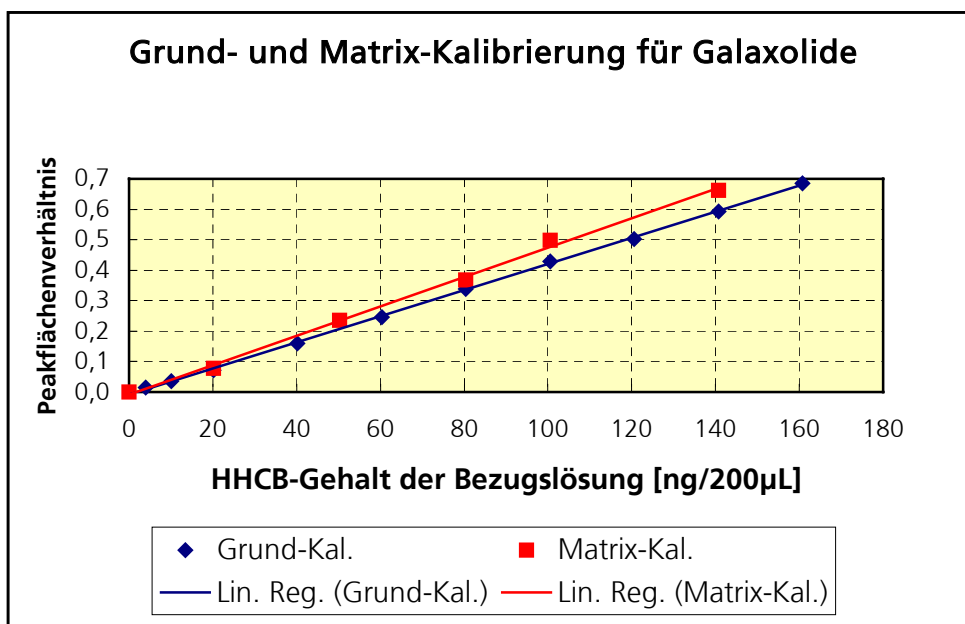


Abbildung B2- 1: Grund- und Matrix-Kalibrierung für Galaxolide® und die Matrix CaCl₂-Lösung

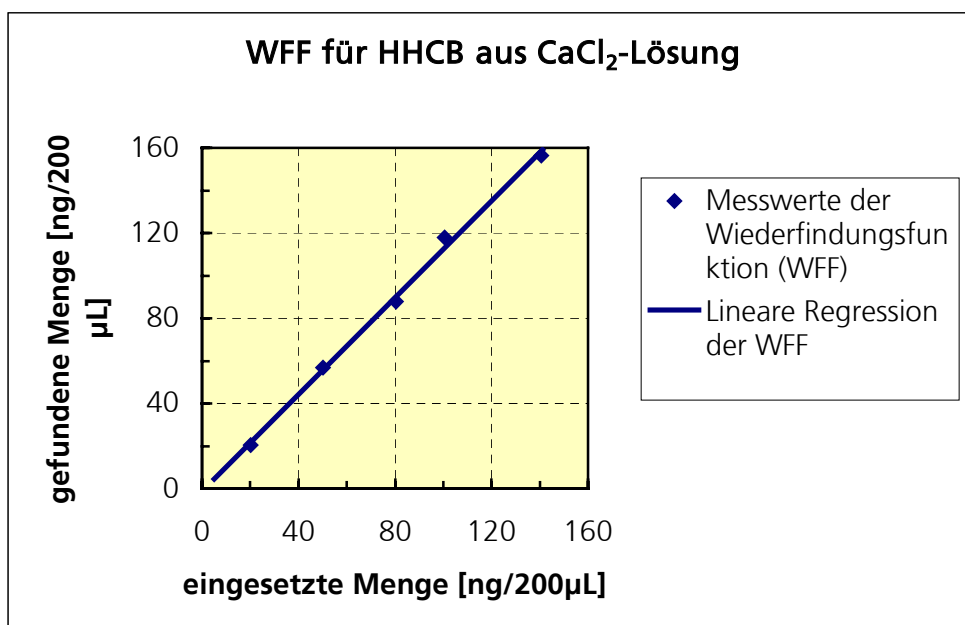


Abbildung B2- 2: Wiederfindung für Galaxolide® aus CaCl₂-Lösung (Eluat vom Boden Latrop)

B2-3.4.2 Bestimmung in Boden/Klärschlamm

Die Bestimmung der Prüfsubstanzen im Boden/Klärschlamm zur Erstellung der Massenbilanz erfolgte nach unterschiedlichen Verfahren.

Aus den Böden Borstel und Latrop (sandig bzw. lehmig) wurden die Prüfsubstanzen analog der Verfahrensbeschreibung in Anhang A-7 'Bestimmung von polyzyklischen Moschusduftstoffen (PMF) im Belebtschlamm und Abwasser mittels Gaschromatographie/ Massenspektrometrie (GC/MS/MS)' extrahiert und bestimmt:

Nach Abschluss der Sorptions-Experimente wurden die in den 80 mL-Zentrifugengläsern verbleibenden Böden direkt mit 10 mL entmineralisiertem Wasser versetzt und anschließend drei mal mit n-Hexan extrahiert (schütteln auf einer Schüttelmaschine). Von der gesamten eingesetzten Lösungsmittelmenge (20 mL) wurden 200 µL mit dem Internen Standard versetzt und dann wie für die Calciumchlorid-Lösungen beschrieben (Anhang B2-5) gemessen.

Die Extraktion des Bodens vom Typ Friesland (hoher Gehalt an org. Kohlenstoff) und des Klärschlammes wurden in Anlehnung an die Methode 'Bestimmung von HHCB und AHTN in entwässertem Klärschlamm' (Anhang A-8) mit Aceton vorgenommen.

Hierzu wurden die in den Zentrifugengläsern verbleibenden Böden mit internem Standard und mit 20 mL Aceton versetzt. Nach einer einstündigen Extraktion auf der Schüttelmaschine wurde 1 mL des Extraktes mit 8 mL Wasser gewaschen. Nach Reextraktion der Analyten aus der Wasserphase mit 2 mL n-Hexan wurde wieder wie für die Calciumchlorid-Lösungen beschrieben gemessen (Anhang B2-5).

B2-3.5 Durchführung

Die Bestimmung der Sorptionseigenschaften erfolgte weitgehend nach OECD-Richtlinie 106 'Adsorption – Desorption using a Batch Equilibrium Method'. Aktualisierte Version vom März 1998 und Januar 2001. Grundlage war die institutsinterne Arbeitsanweisung V7 - 115/1 'Adsorption/Desorption nach OECD-/EG-Richtlinien, Methode'.

Abweichend von der Richtlinie werden die Versuche in diesem Vorhaben durchgeführt mit:

- 3 Böden (anstatt 5 Böden)
- 4 Konzentrationen (anstatt 5 Konzentrationen)
- Einwaage von nur 1 g Boden pro Testansatz (anstatt 10 g)
- Die Proben werden über Nacht mit 10 mL 0,01 M CaCl_2 -Lösung äquilibriert (anstatt 45 mL). Beim Versuchsstart werden dann weitere 40 mL Testlösung = Prüfsubstanz in 0,01 M CaCl_2 -Lösung (anstatt 5 mL) zugegeben und geschüttelt.

B2-3.5.1 Prinzip der Testmethode

Die Prüfsubstanzen in 0,01 M CaCl_2 -Lösung werden in Kontakt mit dem zu testenden Boden gebracht. Dieser wurde zuvor mit 0,01 M CaCl_2 Lösung voräquilibriert. Die Bodensuspension wird

dann auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Nach geeigneten Zeiten wird die Bodensuspension zentrifugiert und die Substanzkonzentration in der wäßrigen Phase bestimmt. Die sorbierte Substanzmenge wird als Differenz der zugesetzten Substanzmenge und der nach dem Schütteln in der wäßrigen Phase verbleibenden berechnet.

Zur Bestimmung der Schüttelzeit wird vor dem eigentlichen Versuch die Sorptionskinetik bei einer Konzentration bestimmt. Anschließend werden Sorptionsversuche bei verschiedenen Konzentrationen zur Bestimmung der Sorptionsisotherme nach Freundlich durchgeführt. Außerdem werden Desorptionsversuche durchgeführt, um Hinweise auf die Reversibilität der Adsorptionsvorgänge zu erhalten.

B2-3.5.2 Lösungen der Prüfsubstanzen

Die Versuche wurden mit 0,01 M CaCl_2 -Lösung als wässriger Phase durchgeführt. Diese erleichtert das Zentrifugieren der Proben und minimiert den Kationenaustausch. Die Prüfsubstanzen wurden in der wässrigen Phase in nominellen Endkonzentration von 5 , 25, 100 und 400 $\mu\text{g/L}$ gelöst. Damit wurde die Hälfte der Wasserlöslichkeit der Substanzen (Galaxolide[®]: 1,75 mg/L, Tonalide[®]: 1,25 mg/L (Simonich et al., 2000) deutlich unterschritten.

Für die Kinetikversuche wurden nur die höchsten Konzentrationen (400 $\mu\text{g/L}$) verwendet.

B2-3.5.3 Allgemeiner Testablauf

In jedem Testansatz waren Kontrollproben (nur Prüfsubstanz in 0,01 M CaCl_2 -Lösung, kein Boden) und Leerproben (Boden und 0,01 M CaCl_2 -Lösung, keine Prüfsubstanz) enthalten. Die Kontrollproben wurden benutzt, um mögliche Beeinflussungen aus Reagentien, Böden und Testbehältern (z.B. Sorption an Gefäßwandungen) und/oder Abbaueffekte zu erkennen und um die Tests gegen Unerwartetes abzusichern.

Alle Testansätze wurden als Duplikate angesetzt. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur (20 - 25 °C) durchgeführt.

Für die Durchführung von Adsorptions-/Desorptionsstudien kann das Verhältnis Boden zu Lösung im Bereich 1 zu 1 bis 1 zu 50 gewählt werden. Für diese Studie wurde ein Verhältnis von 1 zu 50 gewählt (1 g Boden zu 50 mL wässrige Lösung), da die Prüfsubstanzen vorab als stark sorbierend eingeschätzt wurden.

Die Zentrifugation der wäßrigen Überstände erfolgte bei 3500 Upm über 5 min mit einer Minifuge GL (KENDRO HERAEUS). Diese Bedingungen erwiesen sich als ausreichend, um klare Lösungen zu erhalten. Zusätzliche Trübungsmessungen wurden nicht durchgeführt.

Adsorptionsversuche

Für jede Schüttelzeit (Adsorptionskinetik) und jede Startkonzentration (Adsorptionisothermen) wurden separate Testansätze vorbereitet.

Pro Testansatz wurde 1 g Boden in Zentrifugengläser (80 mL) mit Schraubkappen eingewogen. Nach der Zugabe von 10 mL 0,01 M CaCl_2 -Lösung wurde zur Äquilibration über Nacht geschüttelt (Schüttelmaschine). Dann wurde die Prüfsubstanz in 40 mL CaCl_2 -Lösung zu jedem Ansatz gegeben und die Proben wiederum auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach definierten Zeiten wurden die Bodensuspensionen zentrifugiert und der Gehalt der Prüfsubstanz in der wässrigen Phase (Bodenüberstand) analytisch bestimmt.

Desorptionsversuche

Zur Desorption wird der nach dem Adsorptionsversuch abzentrifugierte Bodenrückstand der Proben mit 0,01 M CaCl_2 -Lösung versetzt und wiederum geschüttelt. Die Schüttelzeit entspricht der der Adsorption. Dann wird abzentrifugiert, der Überstand unter Bestimmung des Volumens abgenommen und darin der Gehalt der Prüfsubstanz bestimmt.

Anschließend wird ein zweiter Desorptionsschritt durchgeführt, indem der abzentrifugierte Bodenrückstand nochmals mit 0,01 M CaCl_2 -Lösung versetzt und wieder geschüttelt wird. Danach wird wieder abzentrifugiert, der Überstand unter Bestimmung des Volumens abgenommen und darin der Gehalt der Prüfsubstanz bestimmt.

B2-3.5.4 Adsorptionskinetik

Die Versuche zur Adsorptionskinetik wurden entsprechend dem allgemeinen Testablauf (Kapitel B2-3.5.3) durchgeführt. Es wurden alle 3 Böden und der Klärschlamm in die Untersuchungen einbezogen. Die Startkonzentration an den Prüfsubstanzen lag bei ca. 300 $\mu\text{g/L}$ (nominell 400 $\mu\text{g/mL}$). Die Probenahmen erfolgen nach ca. 2 h, 6 h, 16 h, 24 h, 48 h und 72 h. Dazu wurde der Inhalt der Gläser zentrifugiert, aus dem wässrigen Überstand Proben genommen und darin die Substanzkonzentration bestimmt.

B2-3.5.5 Adsorption / Desorption / Massenbilanz

Die Versuchsansätze zur Ermittlung der Adsorptionisothermen (siehe Kapitel B2-3.5.6) mit jeweils der höchsten Konzentration wurden für Desorptionsversuche weiterverwendet. Sie wurden entsprechend dem allgemeinen Testablauf (Kapitel B2-3.5.3) mit allen 3 Böden und dem Klärschlamm durchgeführt.

Nach der Adsorption und den beiden Desorptionsschritten wurden die in den Testbehältern verbliebenen Bodenrückstände extrahiert, um eine Massenbilanz für die Ausgangsverbindungen über alle Versuchsschritte zu erstellen (vgl. Kapitel B2-3.4.2).

Die im Verlauf der einzelnen Schritte entnommenen Substanzmengen (nach Adsorption, nach Desorption, nach Bodenextraktion) wurden in Beziehung zur eingesetzten Substanzmenge gesetzt und damit eine Massenbilanz aufgestellt.

B2-3.5.6 Adsorptionsisothermen

Zur Bestimmung der Adsorptionsisotherme wurden Adsorptionstests mit verschiedenen Konzentrationen der Prüfsubstanzen durchgeführt. Es wurden die folgenden 4 nominellen Konzentrationen eingesetzt: 400 µg/L, 100 µg/L, 25 µg/L und 5 µg/L.

Die Versuchsdurchführung entspricht dem allgemeinen Testablauf (Kapitel B2-3.5.3), lediglich die der Adsorption folgenden Desorptionsschritte entfallen (Ausnahme: Desorptionsversuche, siehe voriges Kapitel). Es wurden alle 3 Böden und der Klärschlamm in die Untersuchungen einbezogen.

B2-3.5.7 Auswertung

Die Auswertung der Daten erfolgte entsprechend der OECD Guideline 106. Die in den Ergebnisanhängen verwendeten Formeln und Symbole werden im Anhang B2-1 erläutert.

Zur Auswertung der Versuche zur Adsorptionskinetik wurde der prozentuale adsorbierte Substanzanteil berechnet und gegen die Zeit aufgetragen. Die Zeit, die nötig ist zur Einstellung eines Plateau-Wertes (konstante Substanzkonzentrationen), ist die minimale Schüttelzeit in den nachfolgenden Versuchen zu Adsorptionsisothermen.

B2-4 Ergebnisse

B2-4.1 Analysen der Prüflösungen und der Kontrollproben

Die Lösungen der Prüfsubstanzen wurden zu Beginn der Adsorptions- / Desorptionsuntersuchungen analytisch überprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle B2-6 angegeben.

Tabelle B2-6: Kontrolle der Prüflösungen

Prüflösungen		Galaxolide®, HHCB		Tonalide®, AHTN	
Nummer	Sollwert [µg/L]	Messwert [µg/L]	Wiederfindung [%]	Messwert [µg/L]	Wiederfindung [%]
1	400	215	53,8	220	55,0
2	100	93,0	93,0	60,3	60,3
3	25	20,7	82,8	15,3	61,2
4	5	4,5	90,0	3,0	60,0

Es zeigte sich, dass die Gehalte der wässrigen Prüflösungen in den Testgefäßen nicht wie gewünscht eingestellt waren. Zudem schien für HHCB eine Abhängigkeit der Wiederfindung von der Soll-Konzentration vorzuliegen; je näher die Soll-Konzentration an die Wasserlöslichkeit heranrückte, desto niedriger war die Wiederfindung. Qualitative Versuche zeigten, dass die Prüfsubstanzen sowohl an der Glaswandung der Testgefäße als auch an den Tefloneinlagen der Schraubkappen adsorbieren. Als Ausgangskonzentration für die Berechnungen wurden daher die jeweils experimentell ermittelten Gehalte der Testsubstanzen herangezogen.

Für die Zusatzversuche (Einfluß von Natriumazid) wurden die Tefloneinlagen der Schraubkappen zusätzlich mit Aluminiumfolie überzogen. Für den Sollwert von 400 µg/L wurden jetzt mittlere Gehalte von 229 µg/L für HHCB und von 276 µg/L für AHTN ermittelt. Diese Maßnahme erhöhte die Wiederfindungen auf 57,3 % für HHCB bzw. 69 % für AHTN, die Adsorption der Prüfsubstanzen in die Wandungen der Testgefäße konnte also nicht vollständig verhindert werden.

B2-4.2 Adsorptionskinetik

Die Aufnahme der Adsorptionskinetik diente der Prüfung, ob und wann sich ein Sorptionsgleichgewicht einstellte.

Die Ergebnisse der Versuche zur Adsorptionskinetik sind im Anhang B2-2, Tabellen B2-2.1 bis B2-2.8 enthalten.

Abbildung B2- 3 und Abbildung B2- 4 veranschaulichen die Kinetik der Adsorption der Böden und des Klärschlammes. Der Anstieg der Sorptionwerte zu Beginn der Äquilibrierungszeit konnte nicht registriert werden, da die Adsorption in allen Fällen schon nach kurzen Schüttelzeiten hohe Werte erreicht hatte, die dann im weiteren Verlauf weitgehend konstant blieben. Die Adsorptionsgleichgewichte hatten sich bereits nach ca. 2 h eingestellt. Für die nachfolgenden Versuche (Isothermen und Desorptionsversuche) wurden aus praktischen Gründen dennoch Äquilibrierungszeiten von 24 h gewählt.

Generell kann für die Kinetik der Sorption von hydrophoben organischen Chemikalien von zwei Phasen ausgegangen werden: Eine anfängliche schnelle Sorption, gefolgt von einer langsamen Komponente der Ad-/Desorption (Karickhoff 1984; Karickhoff und Morris, 1985). Das wahre thermodynamische Gleichgewicht ist erst erreicht, wenn beide Sorptionsprozesse abgelaufen sind. In der Praxis geht man jedoch bei einer annähernden zeitlichen Konstanz der Adsorptionswerte von der Einstellung des Gleichgewichtes aus. Je nach Substanz kann die Kinetik für den schnellen Teil wenige Minuten bis einige Stunden betragen, während der langsame Teil einen Zeitraum von Wochen bis Monate umschließen kann.

Im Fall der hier untersuchten polyzyklischen Moschusverbindungen wird eine sehr schnelle Sorption beobachtet.

Die Daten lassen auch Unterschiede zwischen den Böden erkennen: Der Boden Friesland und besonders der Klärschlamm zeigen im Vergleich zu den Böden Borstel und Latrop deutlich erhöhte Adsorptionen.

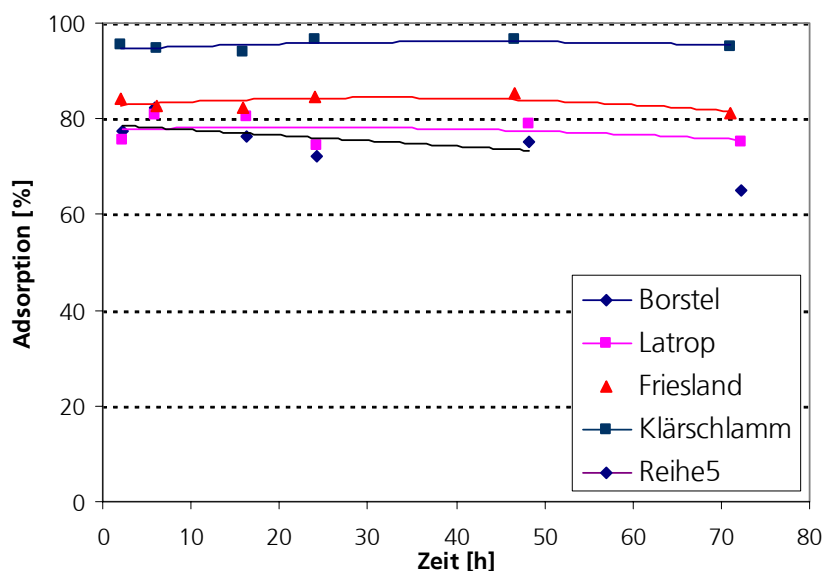


Abbildung B2- 3: Adsorptionskinetik von Galaxolide® (HHCB)

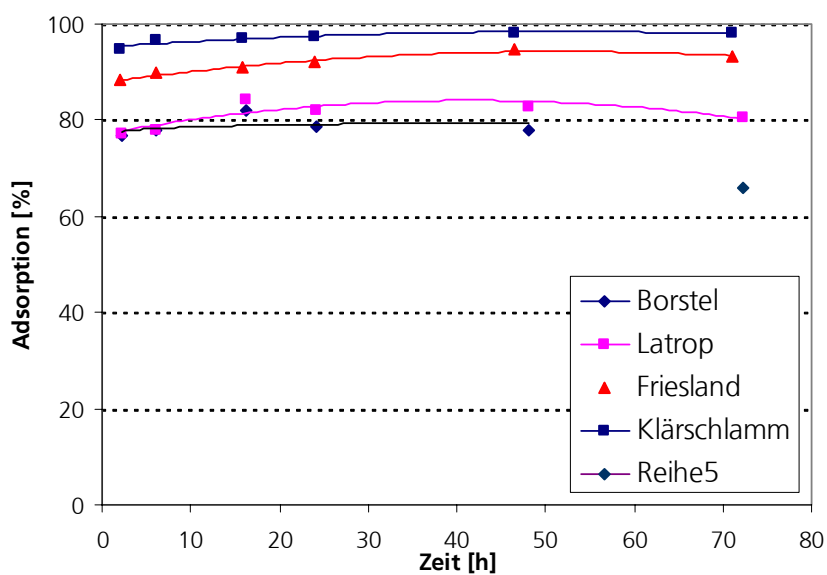


Abbildung B2- 4: Adsorptionskinetik von Tonalide® (AHTN)

Die praktische Bedeutung der Sorptionskinetik hinsichtlich der Aufbringung der Stoffe auf Böden beruht im wesentlichen darauf, dass bei einem langsamen Einstellen der Sorptionsgleichgewichte eine vorübergehend geringere Sorption resultiert mit der Gefahr eines früheren Durchbruchs der Stoffe ins Grundwasser. Bei schneller Gleichgewichtseinstellung wie bei den hier untersuchten Moschusverbindungen ist diese Gefahr jedoch nicht gegeben.

B2-4.3 Adsorption / Desorption

Desorptionsversuche wurden zur Beurteilung der Reversibilität der Adsorptionsvorgänge durchgeführt.

Die Ergebnisse der Desorptionsversuche sind im Anhang B2-3 in den Tabellen B2-3.1 und B2-3.2 enthalten.

Die Ergebnisse zeigen, dass Galaxolide® nach 24 h Schüttelzeit (Äquilibrierungszeit) zu etwa 70 % an den Böden Borstel und Latrop sorbiert ist. Am Boden Friesland und am Klärschlamm sind etwa 94 % der zugesetzten Substanzmenge sorbiert.

Im ersten Desorptionsschritt werden von den Böden Borstel und Latrop etwa 30 – 35 % der sorbierten Substanzmenge desorbiert, vom Friesland Boden nur etwa 5 % und von Klärschlamm nur 3 %. Dies bedeutet, dass die Sorption nicht reversibel ist und eine ausgeprägte Hysterese zu beobachten ist. Besonders der Boden Friesland und der Klärschlamm binden die Substanz größtenteils irreversibel. Die in der ersten Desorptionsstufe erzielten Desorptionsraten werden in etwa auch im zweiten Desorptionsschritt erreicht.

Für Tonalide® gelten in der Tendenz die gleichen Aussagen wie für Galaxolide®.

Generell treten Hystereseerscheinungen bei der Adsorption/Desorption in folgenden Fällen statt:

- Auftreten von chemischen und/oder biologischen Reaktionen, die die Desorption verzögern oder verhindern
- Unterschiedlich starke Bindung der Stoffe an verschiedene Bodenmatrixbestandteile
- Vorgänge physikalischer Art, wie das Einschließen einer Chemikalie in die poröse organische Matrix oder in die innere Struktur von Mineralpartikel, etc., führen zu irreversiblen Bindungen.

Die praktische Bedeutung der Sorptionskinetik hinsichtlich der Aufbringung der Stoffe auf Böden beruht im wesentlichen darauf, dass bei einem langsamen Einstellen der Sorptionsgleichgewichte eine vorübergehend geringere Sorption resultiert mit der Gefahr eines früheren Durchbruchs der Stoffe ins Grundwasser. Bei schneller Gleichgewichtseinstellung wie bei den hier untersuchten Moschusverbindungen ist diese Gefahr jedoch nicht gegeben.

Die praktische Bedeutung der ausgeprägten Hysterese für die Aufbringung der untersuchten Moschusverbindungen auf Böden liegt darin, dass die Substanzen unter ungünstigen, d.h. desorbierenden Bedingungen weniger mobil sind, als nach den Sorptionsgleichgewichten erwartet werden kann.

B2-4.4 Massenbilanz

Die nach der Adsorption und den beiden Desorptionsschritten in den Testbehältern verbliebenen Bodenrückstände wurden extrahiert, um eine Massenbilanz für die Ausgangsverbindungen über alle Versuchsschritte zu erstellen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen B2-3.1 und B2-3.2 im Anhang B2-3 enthalten.

Die Summe der Substanzmengen, die nach der Adsorption, den beiden Desorptionsschritten und der Extraktion aus dem Testsystem entnommen wurden, beträgt in allen Fällen über 100 % der eingesetzten Substanzmenge. Während die Massenbilanz für Galaxolide® für die Böden Borstel, Latrop und Friesland etwa bei 130 % liegt, beträgt sie für den Klärschlamm etwa das 4-fache der eingesetzten Substanzmenge.

Die Massenbilanz von Tonalide® liegt für die Böden Borstel und Latrop bei etwa 115 %, für den Boden Friesland bei etwa 180 % und für den Klärschlamm bei etwa 280 %.

Die Ursache für die stark überhöhten Massenbilanzen des Klärschlammes liegt darin, dass diese Matrix selbst schon Galaxolide® und Tonalide® enthält. Die Mehrbefunde für die anderen Böden fallen deutlich geringer aus als für den Klärschlamm. Sie lassen sich ebenfalls durch bereits in den Böden vorhandene Spuren an den Prüfsubstanzen erklären.

B2-4.5 Adsorptionsisothermen

Zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Adsorption bzw. zur Gewinnung von konzentrationsunabhängigen Sorptionsdaten wurden Versuche zur Ermittlung der Adsorptionsisothermen durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuche sind im Anhang B2-4 in den Tabellen B2-4.1 bis B2-4.8 enthalten.

Für jeden Boden wurden lineare Regressionsanalysen der konzentrationsabhängigen Sorptionsdaten durchgeführt (empirische Freundlich Isothermen). Die Ergebnisse der Regressionsanalysen sind in der Tabelle B2- 7 und die logarithmischen Plots in den Abbildung B2- 5 und Abbildung B2- 6 angegeben.

Die Adsorptionsisothermen zeigen sehr gute Korrelationen mit Korrelationskoeffizienten größer als 0,97 für alle Böden. Dies bedeutet, dass im untersuchten Konzentrationsbereich lineare Bedingungen herrschten. Die Verteilungsmechanismen waren daher unabhängig von der Konzentration, so dass auch die Sorptionskonstanten konstant blieben.

Die Versuche mit Klärschlamm konnten für beide Substanzen nur mit der höchsten Konzentration durchgeführt werden, da die Ansätze mit den niedrigeren Konzentrationen aufgrund der hohen Grundbelastung nicht auswertbar waren. Isothermen konnten daher nicht berechnet werden.

Tabelle B2- 7: Lineare Regressionsanalyse der Sorptionsdaten (Adsorptionsisotherme nach Freundlich)

	Borstel	Latrop	Friesland	Klärschlamm
Galaxolide® (HHCB)				
Korrelationskoeffizient R^2	0,9788	0,9903	0,9993	-
y-Achsenabschnitt ($\log K_F^{\text{ads}}$)	1,9753	2,1175	2,5801	-
Steigung ($1/n$)	0,9279	0,9386	0,8673	-
Adsorptionskoeffizient K_F^{ads} [cm^3/g]	94,5	131,1	380,3	-
Gehalt an org. Kohlenstoff C_{org} [%]	1,2	3,1	5,8	-
Normalisierter Adsorptionskoeff. $K_{\text{oc}}^{\text{ads}}$	7875	4229	6557	-
Tonalide® (AHTN)				
Korrelationskoeffizient R^2	0,9975	0,9983	0,9709	-
y-Achsenabschnitt ($\log K_F^{\text{ads}}$)	2,211	2,1759	2,8197	-
Steigung ($1/n$)	1,0216	0,8617	0,9034	-
Adsorptionskoeffizient K_F^{ads} [cm^3/g]	162,6	150,0	660,2	-
Gehalt an org. Kohlenstoff C_{org} [%]	1,2	3,1	5,8	-
Normalisierter Adsorptionskoeff. $K_{\text{oc}}^{\text{ads}}$	13550	4839	11383	-

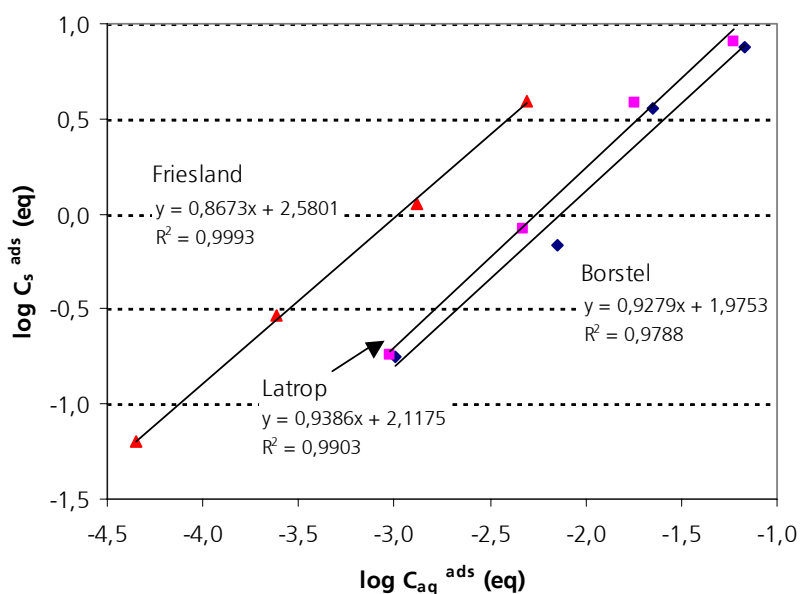


Abbildung B2- 5: Adsorptionsisothermen (nach Freundlich) von Galaxolide® (HHCB)

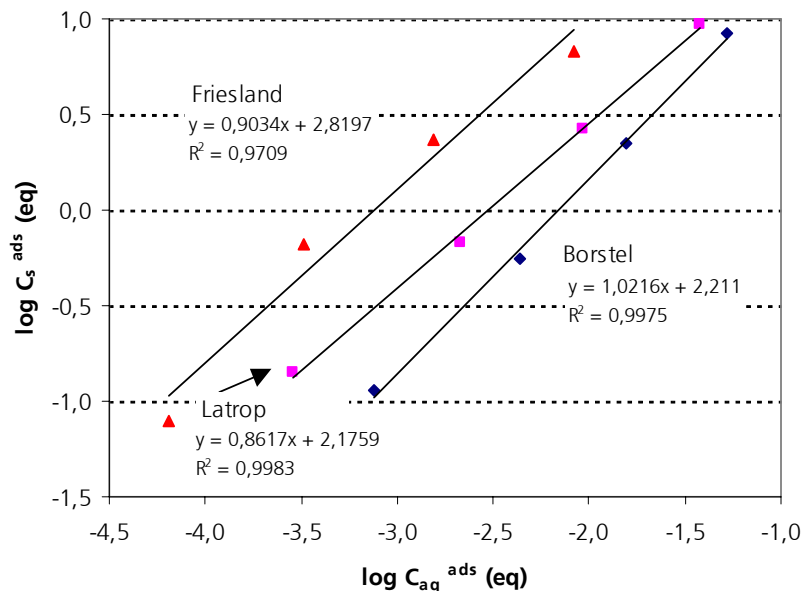


Abbildung B2- 6: Adsorptionsisothermen (nach Freundlich) von Tonalide® (AHTN)

Die Adsorptionskoeffizienten (K_F) von Galaxolide® liegen im Bereich von 95 bis 380 cm³/g und für Tonalide® im Bereich von 150 bis 660 cm³/g. Die Normalisierung auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff der Böden ergab K_{OC} Werte im Bereich von 4200 bis 7900 für Galaxolide® und 4800 bis 13600 für Tonalide®.

Diese Werte zeigen, dass sowohl Galaxolide® (HHCB) als auch Tonalide® (AHTN) sehr stark an die Böden gebunden werden. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Gehalt an organischem Kohlenstoff der Böden Borstel und Friesland den Sorptionsprozess bestimmt und dass keine Korrelation zum Tongehalt besteht. Der Boden Latrop mit seinem im Vergleich hohen Tongehalt (29,5 % zu etwa 3,5 % bei den beiden anderen Böden) sorbiert für beide Moschusverbindungen deutlich schwächer. Möglicherweise spielt hier eine (reversible) Sorption an Tonmineralien eine Rolle, die bedingt, dass die durch organischen Kohlenstoff bedingten Bindungsstellen nicht in dem Maß zur Sorption beitragen wie bei den beiden anderen Böden.

Anhang B2-1: Symbole und Formeln

Testbeginn:

Boden: Trockengewicht:	m_{soil} [g]	$= \text{Einwaage Boden [g]} \cdot \text{Anteil Trockensubstanz [\%]} / 100$
Volumen Wasser in Bodeneinwaage:	V_{WS} [cm ³]	$= \text{Einwaage Boden [g]} \cdot (100 - \text{Anteil Trockensubstanz [\%]}) / 100$
Volumen 0,01 M CaCl ₂ Lösung zur Bodenäquilibration:	V_{CaCl_2} [cm ³]	
Volumen Substanzlösung:	V_{Stock} [cm ³]	
Gesamtvolumen wässrige Phase:	V_0 [cm ³]	$= V_{\text{WS}} [\text{cm}^3] + V_{\text{CaCl}_2} [\text{cm}^3] + V_{\text{Stock}} [\text{cm}^3]$
Anfangskonzentration der Testlösung:	C_0 [µg/L]	$= m_0 [\mu\text{g}] \cdot 1000 / V_0 [\text{cm}^3]$
Menge Prüfsubstanz zum Testbeginn:	m_0 [µg]	

nach Adsorption:

Konzentration Prüfsubstanz in wässriger Phase:	$C_{\text{aq}}^{\text{ads}}$ [µg/L]	
Menge Prüfsubstanz in wässriger Phase:	$m_{\text{aq}}^{\text{ads}}$ [µg]	$= C_{\text{aq}}^{\text{ads}} [\mu\text{g/L}] / 1000 \cdot V_0 [\text{cm}^3]$
Menge adsorbierter Prüfsubstanz:	m_s^{ads} [µg]	$= m_0 [\mu\text{g}] - C_{\text{aq}}^{\text{ads}} [\mu\text{g/L}] / 1000 \cdot V_0 [\text{cm}^3]$
Konzentration adsorbierter Prüfsubstanz:	C_s^{ads} [µg/g]	$= m_s^{\text{ads}} [\mu\text{g}] / m_{\text{soil}} [\text{g}]$
Adsorption:	A [%]	$= 100 \cdot (m_0 [\mu\text{g}] - C_{\text{aq}}^{\text{ads}} [\mu\text{g/L}] / 1000 \cdot V_0 [\text{cm}^3]) / m_0 [\mu\text{g}]$
Adsorptionskoeffizient:	K_d [cm ³ /g]	$= C_s^{\text{ads}} [\mu\text{g/g}] / C_{\text{aq}}^{\text{ads}} [\mu\text{g/L}] \cdot 1000$
Adsorptionskoeffizient normalisiert auf organischen Kohlenstoff:	K_{oc} [cm ³ /g]	$= K_d [\text{cm}^3/\text{g}] / \text{organic carbon content [\%]} \cdot 100$

vor Desorption:

Entnommenes Volumen der wässrigen Phase:	V_R [cm ³]	
Menge entnommener Prüfsubstanz:	m_R [µg]	$= V_R [\text{cm}^3] \cdot C_{\text{aq}}^{\text{ads}} [\mu\text{g/L}] / 1000$
Menge Prüfsubstanz nach Abnahme der wässrigen Phase:	m [µg]	$= m_0 [\mu\text{g}] - m_R [\mu\text{g}]$
Menge Prüfsubstanz in verbleibender wässrigen Phase:	m_{aq} [µg]	$= C_{\text{aq}}^{\text{ads}} [\mu\text{g/L}] / 1000 \cdot (V_0 [\text{cm}^3] - V_R [\text{cm}^3])$
Hinzugefügtes Volumen 0,01 M CaCl ₂ Lösung:	V_A [cm ³]	
Volumen der wässrigen Phase nach dem Austausch:	V [cm ³]	$= V_0 [\text{cm}^3] - V_R [\text{cm}^3] + V_A [\text{cm}^3]$

nach Desorption:

Konzentration Testsubstanz in wässriger Phase:	$C_{\text{aq}}^{\text{des}}$ [µg/L]	
Menge Prüfsubstanz in wässriger Phase:	$m_{\text{aq}}^{\text{des}}$ [µg]	$= C_{\text{aq}}^{\text{des}} [\mu\text{g/L}] / 1000 \cdot V_1 [\text{cm}^3]$
Menge adsorbierter Prüfsubstanz:	m_s^{des} [µg]	$= m_1 [\mu\text{g}] - C_{\text{aq}}^{\text{des}} [\mu\text{g/L}] / 1000 \cdot V_1 [\text{cm}^3]$
Konzentration adsorbierter Prüfsubstanz:	C_s^{des} [µg/g]	$= m_s^{\text{des}} [\mu\text{g}] / m_{\text{soil}} [\text{g}]$
Desorption:	D [%]	$= (C_{\text{aq}}^{\text{des}} [\mu\text{g/L}] / 1000 \cdot V_1 [\text{cm}^3]) / m_s^{\text{ads}} [\mu\text{g}] \cdot 100$
Desorptionskoeffizient:	K_{des} [cm ³ /g]	$= C_s^{\text{des}} [\mu\text{g/g}] / C_{\text{aq}}^{\text{des}} [\mu\text{g/L}] \cdot 1000$

Bemerkung: Zusätzliche Indizes hinter Symbolen identifizieren mehrfache Schritte (z.B. $K_{\text{des}2}$ = Desorptionskoeffizient der zweiten Desorption)

Anhang B2-2: Adsorptionskinetik

Tabelle B2-2.1: Galaxolide® (1)

Prüfsubstanz: **Galaxolide, HHCb**
 Boden: **Nr. 1, Borstel**

Boden: Anteil Trockenmasse: 98,99 %
 Boden: Org. Kohlenstoff (Corg): 1,2 %
 Prüfmethode: Indirekt, parallele Ansätze

Äquibrierungszeit	h	2,2		6		16,3		24,3		48,2		72,3	
Proben Code		01GBa	01GBb	02GBa	02GBb	03GBa	03GBb	04GBa	04GBb	05GBa	05GBb	06GBa	06GBb
Bodeneinwaage	g	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Boden: Trockenmasse	m _{soil} g	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990
Anteil Wasser in Bodeneinwaage	V _{WS} cm ³	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Vol. CaCl ₂ Lösung zur Bodenäquibrierung	V _{CaCl2} cm ³	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Vol. Substanzlösung	V _{Stock} cm ³	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Gesamtvolumen wäBr. Phase	V ₀ cm ³	50,01	50,01	50,01	50,01	50,01	50,01	50,01	50,01	50,01	50,01	50,01	50,01
Anfangskonzentration der Testlösung (Kontrollansatz)	C ₀ µg/L	320,3	320,3	371,6	371,6	284,7	284,7	252,7	252,7	291,8	291,8	264,2	264,2
Menge Prüfsubstanz zum Testbeginn	m ₀ µg	16,015	16,015	18,580	18,580	14,235	14,235	12,635	12,635	14,590	14,590	13,210	13,210
nach Schütteln und Zentrifugation													
Konzentration Prüfsubstanz in wäBriger Phase (mit Leerwerten korrigiert)	C _{aq} ^{ads} (ti) µg/L	68,7	75,5	61,7	69,7	66,5	68,6	69,6	71,6	72,3	-	92,3	148,9
Konzentration adsorbierter Prüfsubstanz	C _s ^{ads} (ti) µg/g	12,71	12,36	15,65	15,25	11,02	10,91	9,25	9,15	11,09	-	8,68	-
Adsorption	A %	78,5	76,4	83,4	81,2	76,6	75,9	72,5	71,7	75,2	-	65,1	-
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	185	164	254	219	166	159	133	128	153	-	94	-
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	15414	13647	21141	18231	13810	13259	11072	10646	12778	-	7838	-
log C _{aq} ^{ads} (ti)		-1,1630	-1,1221	-1,2097	-1,1568	-1,1772	-1,1637	-1,1574	-1,1451	-1,1409	-	-1,0348	-
log C _s ^{ads} (ti)		1,1041	1,0922	1,1946	1,1832	1,0422	1,0380	0,9660	0,9613	1,0448	-	0,9386	-
Mittelwerte													
Adsorption	A %	77,5		82,3		76,3		72,1		75,2		65,1	
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	174		236		162		130		153		94	
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	14531		19686		13535		10859		12778		7838	
log C _{aq} ^{ads} (ti)		-1,1421		-1,1824		-1,1704		-1,1512		-1,1409		-0,9187	
log C _s ^{ads} (ti)		1,0982		1,1889		1,0401		0,9637		1,0448		0,9386	

Anhang B2-2: Adsorptionskinetik

Tabelle B2-2.2: Galaxolide® (2)

Prüfsubstanz: **Galaxolide, HHCb**
 Boden: **Nr. 2, Latrop**

Boden: Anteil Trockenmasse: 96,60 %
 Boden: Org. Kohlenstoff (Corg): 3,1 %
 Prüfmethode: Indirekt, parallele Ansätze

Äquilibrierungszeit	h	2,2		6		16,3		24,3		48,2		72,3	
Proben Code		01GLa	01GLb	02GLa	02GLb	03GLa	03GLb	04GLa	04GLb	05GLa	05GLb	06GLa	06GLb
Bodeneinwaage	g	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Boden: Trockenmasse	m _{soil} g	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966
Anteil Wasser in Bodeneinwaage	V _{WS} cm ³	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034
Vol. CaCl ₂ Lösung zur Bodenäquibrierung	V _{CaCl2} cm ³	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Vol. Substanzlösung	V _{stock} cm ³	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Gesamt volumen wäbr. Phase	V ₀ cm ³	50,03	50,03	50,03	50,03	50,03	50,03	50,03	50,03	50,03	50,03	50,03	50,03
Anfangskonzentration der Testlösung (Kontrollansatz)	C ₀ µg/L	320,3	320,3	371,6	371,6	284,7	284,7	252,7	252,7	291,8	291,8	264,2	264,2
Menge Prüfsubstanz zum Testbeginn	m ₀ µg	16,015	16,015	18,580	18,580	14,235	14,235	12,635	12,635	14,590	14,590	13,210	13,210
nach Schütteln und Zentrifugation													
Konzentration Prüfsubstanz in wäbriger Phase (mit Leerwerten korrigiert)	C _{aq} ^{ads} (ti) µg/L	87,1	70,4	69,2	73,4	57,0	53,8	57,1	72,4	57,4	66,3	59,4	70,9
Konzentration adsorbierter Prüfsubstanz	C _s ^{ads} (ti) µg/g	12,07	12,93	15,65	15,43	11,78	11,95	10,12	9,33	12,13	11,67	10,60	10,00
Adsorption	A %	72,8	78,0	81,4	80,2	80,0	81,1	77,4	71,3	80,3	77,3	77,5	73,1
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	139	184	226	210	207	222	177	129	211	176	178	141
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	4469	5926	7295	6782	6669	7165	5718	4157	6817	5678	5756	4551
log C _{aq} ^{ads} (ti)		-1,0600	-1,1524	-1,1599	-1,1343	-1,2441	-1,2692	-1,2434	-1,1403	-1,2411	-1,1785	-1,2262	-1,1494
log C _s ^{ads} (ti)		1,0816	1,1117	1,1945	1,1884	1,0713	1,0773	1,0053	0,9699	1,0839	1,0671	1,0252	1,0001
Mittelwerte													
Adsorption	A %	75,4		80,8		80,5		74,4		78,8		75,3	
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	161		218		214		153		194		160	
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	5197		7039		6917		4938		6247		5153	
log C _{aq} ^{ads} (ti)		-1,1037		-1,1469		-1,2565		-1,1888		-1,2087		-1,1861	
log C _s ^{ads} (ti)		1,0969		1,1915		1,0743		0,9879		1,0755		1,0129	

Anhang B2-2: Adsorptionskinetik

Tabelle B2-2.3: Galaxolide® (3)

Prüfsubstanz: **Galaxolide, HHCb**
 Boden: **Nr. 3, Friesland**

Boden: Anteil Trockenmasse: 98,44 %
 Boden: Org. Kohlenstoff (Corg): 5,8 %
 Prüfmethode: Indirekt, parallele Ansätze

Äquilibrierungszeit	h	2		6,1		15,9		24		46,6		71	
Proben Code		01GFra	01GFrb	02GFra	02GFrb	03GFra	03GFrb	04GFra	04GFrb	05GFra	05GFrb	06GFra	06GFrb
Bodeneinwaage	g	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Boden: Trockenmasse	m _{soil} g	0,984	0,984	0,984	0,984	0,984	0,984	0,984	0,984	0,984	0,984	0,984	0,984
Anteil Wasser in Bodeneinwaage	V _{WS} cm ³	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016
Vol. CaCl ₂ Lösung zur Bodenäquibrierung	V _{CaCl2} cm ³	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Vol. Substanzlösung	V _{Stock} cm ³	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Gesamtvolumen wäBr. Phase	V ₀ cm ³	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02
Anfangskonzentration der Testlösung (Kontrollansatz)	C ₀ µg/L	218,0	218,0	158,7	158,7	138,8	138,8	159,8	159,8	147,6	147,6	100,8	100,8
Menge Prüfsubstanz zum Testbeginn	m ₀ µg	10,900	10,900	7,935	7,935	6,940	6,940	7,990	7,990	7,380	7,380	5,040	5,040
nach Schütteln und Zentrifugation													
Konzentration Prüfsubstanz in wäBriger Phase (mit Leerwerten korrigiert)	C _{aq} ^{ads} (ti) µg/L	32,3	36,8	28,1	26,3	23,4	26,1	24,9	24,5	22,8	20,9	20,6	17,4
Konzentration adsorbierter Prüfsubstanz	C _s ^{ads} (ti) µg/g	9,43	9,20	6,63	6,72	5,86	5,72	6,85	6,87	6,34	6,44	4,07	4,24
Adsorption	A %	85,2	83,1	82,3	83,4	83,1	81,2	84,4	84,7	84,5	85,8	79,6	82,7
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	292	250	236	256	250	219	275	280	278	308	198	243
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	5034	4312	4070	4408	4318	3781	4744	4836	4793	5309	3409	4197
log C _{aq} ^{ads} (ti)		-1,4908	-1,4342	-1,5513	-1,5800	-1,6308	-1,5834	-1,6038	-1,6108	-1,6421	-1,6799	-1,6861	-1,7595
log C _s ^{ads} (ti)		0,9746	0,9639	0,8217	0,8277	0,7680	0,7577	0,8358	0,8371	0,8020	0,8086	0,6099	0,6269
Mittelwerte													
Adsorption	A %	84,1		82,9		82,2		84,5		85,2		81,1	
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	271		246		235		278		293		221	
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	4673		4239		4050		4790		5051		3803	
log C _{aq} ^{ads} (ti)		-1,4616		-1,5654		-1,6064		-1,6073		-1,6605		-1,7212	
log C _s ^{ads} (ti)		0,9693		0,8247		0,7629		0,8364		0,8053		0,6185	

Anhang B2-2: Adsorptionskinetik

Tabelle B2-2.4: Galaxolide® (4)

Prüfsubstanz: **Galaxolide, HHCb**
 Boden: **Nr. 4, Klärschlamm**

Boden: Anteil Trockenmasse: 90,78 %
 Boden: Org. Kohlenstoff (Corg): 23,2 %
 Prüfmethode: Indirekt, parallele Ansätze

Äquibrierungszeit	h	2	6,1	15,9	24	46,6	71						
Proben Code		01GKla	01GKlb	02GKla	02GKlb	03GKla	03GKlb	04GKla	04GKlb	05GKla	05GKlb	06GKla	06GKlb
Bodeneinwaage	g	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Boden: Trockenmasse	m _{soil} g	0,908	0,908	0,908	0,908	0,908	0,908	0,908	0,908	0,908	0,908	0,908	0,908
Anteil Wasser in Bodeneinwaage	V _{WS} cm ³	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092
Vol. CaCl ₂ Lösung zur Bodenäquibrierung	V _{CaCl2} cm ³	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Vol. Substanzlösung	V _{Stock} cm ³	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Gesamtvolumen wäBr. Phase	V ₀ cm ³	50,09	50,09	50,09	50,09	50,09	50,09	50,09	50,09	50,09	50,09	50,09	50,09
Anfangskonzentration der Testlösung (Kontrollansatz)	C ₀ µg/L	218,0	218,0	158,7	158,7	138,8	138,8	159,8	159,8	147,6	147,6	100,8	100,8
Menge Prüfsubstanz zum Testbeginn	m ₀ µg	10,900	10,900	7,935	7,935	6,940	6,940	7,990	7,990	7,380	7,380	5,040	5,040
nach Schütteln und Zentrifugation													
Konzentration Prüfsubstanz in wäBriger Phase (mit Leerwerten korrigiert)	C _{aq} ^{ads} (ti) µg/L	8,3	11,7	7,9	9,2	9,2	7,8	5,9	4,8	5,3	5,0	4,9	4,8
Konzentration adsorbierter Prüfsubstanz	C _s ^{ads} (ti) µg/g	11,55	11,36	8,30	8,23	7,14	7,21	8,48	8,53	7,84	7,85	5,28	5,29
Adsorption	A %	96,2	94,6	95,0	94,2	93,4	94,4	96,3	97,0	96,4	96,6	95,1	95,3
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	1395	968	1051	894	777	924	1449	1763	1490	1571	1069	1111
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	6013	4171	4531	3853	3348	3981	6247	7600	6424	6770	4606	4790
log C _{aq} ^{ads} (ti)		-2,0820	-1,9303	-2,1024	-2,0357	-2,0367	-2,1073	-2,2328	-2,3152	-2,2790	-2,3010	-2,3063	-2,3224
log C _s ^{ads} (ti)		1,0626	1,0553	0,9193	0,9155	0,8536	0,8582	0,9283	0,9312	0,8943	0,8951	0,7226	0,7234
Mittelwerte													
Adsorption	A %	95,4	94,6	93,9	96,6	96,5	95,2						
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	1181	973	850	1606	1531	1090						
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	5092	4192	3665	6924	6597	4698						
log C _{aq} ^{ads} (ti)		-1,9996	-2,0678	-2,0706	-2,2721	-2,2899	-2,3143						
log C _s ^{ads} (ti)		1,0590	0,9174	0,8559	0,9298	0,8947	0,7230						

Anhang B2-2: Adsorptionskinetik

Tabelle B2-2.5: Tonalide® (1)

Prüfsubstanz: **Tonalide, AHTN**
 Boden: **Nr. 1, Borstel**
 Boden: Anteil Trockenmasse: 98,99 %
 Boden: Org. Kohlenstoff (Corg): 1,2 %
 Prüfmethodik: Indirekt, parallele Ansätze

Äquilibrierungszeit	h	2,2		6		16,3		24,3		48,2		72,3	
Proben Code		01TBa	01TBb	02TBa	02TBb	03TBa	03TBb	04TBa	04TBb	05TBa	05TBb	06TBa	06TBb
Bodeneinwaage	g	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Boden: Trockenmasse	m _{soil} g	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990
Anteil Wasser in Bodeneinwaage	V _{WS} cm ³	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Vol. CaCl ₂ Lösung zur Bodenäquilibration	V _{CaCl2} cm ³	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Vol. Substanzlösung	V _{stock} cm ³	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Gesamtvolumen wäbr. Phase	V ₀ cm ³	50,01	50,01	50,01	50,01	50,01	50,01	50,01	50,01	50,01	50,01	50,01	50,01
Anfangskonzentration der Testlösung (Kontrollansatz)	C ₀ µg/L	257,9	257,9	251,9	251,9	309,5	309,5	273,8	273,8	286,2	286,2	276,0	276,0
Menge Prüfsubstanz zum Testbeginn	m ₀ µg	12,895	12,895	12,595	12,595	15,475	15,475	13,690	13,690	14,310	14,310	13,800	13,800
nach Schütteln und Zentrifugation													
Konzentration Prüfsubstanz in wäbriger Phase (mit Leerwerten korrigiert)	C _{aq} ^{ads} (ti) µg/L	57,9	61,6	51,8	58,8	53,3	58,1	58,7	-	65,0	60,4	98,9	88,8
Konzentration adsorbierter Prüfsubstanz	C _s ^{ads} (ti) µg/g	10,10	9,91	10,11	9,75	12,94	12,70	10,86	-	11,17	11,40	8,94	9,45
Adsorption	A %	77,5	76,1	79,4	76,7	82,8	81,2	78,6	-	77,3	78,9	64,2	67,8
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	174	161	195	166	243	219	185	-	172	189	90	106
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	14539	13412	16259	13822	20232	18212	15423	-	14323	15735	7537	8873
log C _{aq} ^{ads} (ti)		-1,2373	-1,2104	-1,2857	-1,2306	-1,2733	-1,2358	-1,2314	-	-1,1871	-1,2190	-1,0048	-1,0516
log C _s ^{ads} (ti)		1,0044	0,9963	1,0046	0,9891	1,1119	1,1037	1,0360	-	1,0481	1,0571	0,9515	0,9756
Mittelwerte													
Adsorption	A %	76,8		78,0		82,0		78,6		78,1		66,0	
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	168		180		231		185		180		98	
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	13976		15041		19222		15423		15029		8205	
log C _{aq} ^{ads} (ti)		-1,2237		-1,2573		-1,2541		-1,2314		-1,2027		-1,0276	
log C _s ^{ads} (ti)		1,0003		0,9969		1,1079		1,0360		1,0526		0,9638	

Anhang B2-2: Adsorptionskinetik

Tabelle B2-2.6: Tonalide® (2)

Prüfsubstanz: **Tonalide, AHTN**
 Boden: **Nr. 2, Latrop**

Boden: Anteil Trockenmasse: 96,60 %
 Boden: Org. Kohlenstoff (Corg): 3,1 %
 Prüfmethodik: Indirekt, parallele Ansätze

Äquilierungszeit	h	2,2		6		16,3		24,3		48,2		72,3	
Proben Code		01TLa	01TLb	02TLa	02TLb	03TLa	03TLb	04TLa	04TLb	05TLa	05TLb	06TLa	06TLb
Bodeneinwaage	g	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Boden: Trockenmasse	m _{soil} g	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966
Anteil Wasser in Bodeneinwaage	V _{WS} cm ³	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034
Vol. CaCl ₂ Lösung zur Bodenäquilibration	V _{CaCl2} cm ³	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Vol. Substanzlösung	V _{stock} cm ³	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Gesamtvolumen wäbr. Phase	V ₀ cm ³	50,03	50,03	50,03	50,03	50,03	50,03	50,03	50,03	50,03	50,03	50,03	50,03
Anfangskonzentration der Testlösung (Kontrollansatz)	C ₀ µg/L	257,9	257,9	251,9	251,9	309,5	309,5	273,8	273,8	286,2	286,2	276,0	276,0
Menge Prüfsubstanz zum Testbeginn	m ₀ µg	12,895	12,895	12,595	12,595	15,475	15,475	13,690	13,690	14,310	14,310	13,800	13,800
nach Schütteln und Zentrifugation													
Konzentration Prüfsubstanz in wäbriger Phase (mit Leerwerten korrigiert)	C _{aq} ^{ads} (ti) µg/L	54,4	62,5	56,0	54,8	53,0	43,7	48,7	-	45,0	53,3	55,3	51,1
Konzentration adsorbierter Prüfsubstanz	C _s ^{ads} (ti) µg/g	10,53	10,11	10,14	10,20	13,27	13,76	11,65	-	12,48	12,05	11,42	11,64
Adsorption	A %	78,9	75,7	77,8	78,2	82,9	85,9	82,2	-	84,3	81,4	80,0	81,5
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	194	162	181	186	250	315	239	-	277	226	207	228
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	6245	5219	5840	6004	8079	10154	7716	-	8948	7295	6662	7347
log C _{aq} ^{ads} (ti)		-1,2644	-1,2041	-1,2518	-1,2612	-1,2757	-1,3595	-1,3125	-	-1,3468	-1,2733	-1,2573	-1,2916
log C _s ^{ads} (ti)		1,0225	1,0048	1,0059	1,0086	1,1230	1,1385	1,0663	-	1,0963	1,0811	1,0577	1,0659
Mittelwerte													
Adsorption	A %	77,3		78,0		84,4		82,2		82,8		80,7	
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	178		184		283		239		252		217	
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	5732		5922		9117		7716		8121		7005	
log C _{aq} ^{ads} (ti)		-1,2332		-1,2565		-1,3156		-1,3125		-1,3085		-1,2741	
log C _s ^{ads} (ti)		1,0137		1,0073		1,1308		1,0663		1,0888		1,0618	

Anhang B2-2: Adsorptionskinetik

Tabelle B2-2.7: Tonalide® (3)

Prüfsubstanz: **Tonalide, AHTN**
Boden: **Nr. 3, Friesland**

Boden: Anteil Trockenmasse: 98,44 %
Boden: Org. Kohlenstoff (Corg): 5,8 %
Prüfmethodik: Indirekt, parallele Ansätze

Äquibrierungszeit	h	2	6,1	15,9	24	46,6	71						
Proben Code		01TFra	01TFrb	02TFra	02TFrb	03TFra	03TFrb	04TFra	04TFrb	05TFra	05TFrb	06TFra	06TFrb
Bodeneinwaage	g	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Boden: Trockenmasse	m _{soil} g	0,984	0,984	0,984	0,984	0,984	0,984	0,984	0,984	0,984	0,984	0,984	0,984
Anteil Wasser in Bodeneinwaage	V _{WS} cm ³	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016
Vol. CaCl ₂ Lösung zur Bodenäquibrierung	V _{CaCl2} cm ³	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Vol. Substanzlösung	V _{Stock} cm ³	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Gesamtvolumen wäBr. Phase	V ₀ cm ³	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02
Anfangskonzentration der Testlösung (Kontrollansatz)	C ₀ µg/L	157,9	157,9	166,2	166,2	205,8	205,8	145,7	145,7	171,3	171,3	167,6	167,6
Menge Prüfsubstanz zum Testbeginn	m ₀ µg	7,895	7,895	8,310	8,310	10,290	10,290	7,285	7,285	8,565	8,565	8,380	8,380
nach Schütteln und Zentrifugation													
Konzentration Prüfsubstanz in wäBriger Phase (mit Leerwerten korrigiert)	C _{aq} ^{ads} (ti) µg/L	17,2	20,0	19,1	15,1	18,5	18,7	11,4	12,0	8,6	9,4	10,6	12,1
Konzentration adsorbierter Prüfsubstanz	C _s ^{ads} (ti) µg/g	7,15	7,00	7,47	7,67	9,51	9,50	6,82	6,79	8,26	8,22	7,97	7,90
Adsorption	A %	89,1	87,3	88,5	90,9	91,0	90,9	92,2	91,8	95,0	94,5	93,7	92,8
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	415	350	391	508	514	508	598	566	961	875	752	653
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	7163	6038	6744	8763	8866	8762	10316	9757	16567	15083	12970	11254
log C _{aq} ^{ads} (ti)		-1,7645	-1,6990	-1,7190	-1,8210	-1,7328	-1,7282	-1,9431	-1,9208	-2,0655	-2,0269	-1,9747	-1,9172
log C _s ^{ads} (ti)		0,8541	0,8453	0,8734	0,8850	0,9783	0,9779	0,8339	0,8319	0,9172	0,9150	0,9017	0,8975
Mittelwerte													
Adsorption	A %	88,2	89,7	91,0	92,0	94,7	93,2						
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	383	450	511	582	918	703						
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	6601	7754	8814	10037	15825	12112						
log C _{aq} ^{ads} (ti)		-1,7305	-1,7670	-1,7305	-1,9318	-2,0458	-1,9450						
log C _s ^{ads} (ti)		0,8497	0,8793	0,9781	0,8329	0,9161	0,8996						

Anhang B2-2: Adsorptionskinetik

Tabelle B2-2.8: Tonalide® (4)

Prüfsubstanz: **Tonalide, AHTN**
 Boden: **Nr. 4, Klärschlamm**

Boden: Anteil Trockenmasse: 90,78 %
 Boden: Org. Kohlenstoff (Corg): 23,2 %
 Prüfmethode: Indirekt, parallele Ansätze

Äquilibrierungszeit		h	2	6,1	15,9	24	46,6	71						
Proben Code			01TKla	01TKlb	02TKla	02TKlb	03TKla	03TKlb	04TKla	04TKlb	05TKla	05TKlb	06TKla	06TKlb
Bodeneinwaage		g	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Boden: Trockenmasse	m _{soil}	g	0,908	0,908	0,908	0,908	0,908	0,908	0,908	0,908	0,908	0,908	0,908	0,908
Anteil Wasser in Bodeneinwaage	V _{WS}	cm ³	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092
Vol. CaCl ₂ Lösung zur Bodenäquibrierung	V _{CaCl2}	cm ³	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Vol. Substanzlösung	V _{Stock}	cm ³	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Gesamtvolumen wäBr. Phase	V ₀	cm ³	50,09	50,09	50,09	50,09	50,09	50,09	50,09	50,09	50,09	50,09	50,09	50,09
Anfangskonzentration der Testlösung (Kontrollansatz)	C ₀	µg/L	157,9	157,9	166,2	166,2	205,8	205,8	145,7	145,7	171,3	171,3	167,6	167,6
Menge Prüfsubstanz zum Testbeginn	m ₀	µg	7,895	7,895	8,310	8,310	10,290	10,290	7,285	7,285	8,565	8,565	8,380	8,380
nach Schütteln und Zentrifugation														
Konzentration Prüfsubstanz in wäBriger Phase (mit Leerwerten korrigiert)	C _{aq} ^{ads} (ti)	µg/L	7,6	8,6	6,1	5,5	5,5	6,2	3,8	4,0	3,0	3,2	3,2	3,3
Konzentration adsorbierter Prüfsubstanz	C _s ^{ads} (ti)	µg/g	8,28	8,23	8,82	8,85	11,03	10,99	7,82	7,81	9,27	9,26	9,05	9,05
Adsorption	A	%	95,2	94,6	96,3	96,7	97,3	97,0	97,4	97,3	98,3	98,1	98,1	98,0
Adsorptionskoeffizient	K _d	cm ³ /g	1088	962	1445	1615	2021	1776	2057	1976	3132	2912	2812	2759
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC}	cm ³ /g	4688	4147	6230	6962	8711	7655	8865	8519	13501	12551	12119	11893
log C _{aq} ^{ads} (ti)			-2,1186	-2,0680	-2,2147	-2,2612	-2,2628	-2,2083	-2,4202	-2,4034	-2,5287	-2,4976	-2,4921	-2,4841
log C _s ^{ads} (ti)			0,9179	0,9151	0,9453	0,9470	1,0427	1,0411	0,8929	0,8925	0,9672	0,9666	0,9568	0,9567
Mittelwerte														
Adsorption	A	%	94,9	96,5	97,2	97,3	98,2	98,1						
Adsorptionskoeffizient	K _d	cm ³ /g	1025	1530	1898	2017	3022	2785						
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC}	cm ³ /g	4417	6596	8183	8692	13026	12006						
log C _{aq} ^{ads} (ti)			-2,0926	-2,2373	-2,2347	-2,4117	-2,5129	-2,4881						
log C _s ^{ads} (ti)			0,9165	0,9462	1,0419	0,8927	0,9669	0,9567						

Anhang B2-3: Adsorption / Desorption / Massenbilanz

Tabelle B2-3.1: Galaxolide® (Adsorption)

Prüfsubstanz: **Galaxolide, HHCB**
 Prüfmethodik: Indirekt, parallele Ansätze

Boden Nr.		1		2		3		4	
Boden		Borstel		Latrop		Friesland		Klärschlamm	
Anteil Trockenmasse	%	98,99		96,60		98,44		90,78	
Proben Code		Borstel A	Borstel B	Latrop A	Latrop B	Friesl. A	Friesl. B	Klärs. A	Klärs. B
Nominelle Konzentration	µg/L	400	400	400	400	400	400	400	400
Bodeneinwaage	g	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Boden: Trockenmasse	m _{soil} g	0,990	0,990	0,966	0,966	0,984	0,984	0,908	0,908
Anteil Wasser in Bodeneinwaage	V _{WS} cm ³	0,010	0,010	0,034	0,034	0,016	0,016	0,092	0,092
Vol. CaCl ₂ Lösung zur Bodenäquibrierung	V _{CaCl2} cm ³	10	10	10	10	10	10	10	10
Vol. Substanzlösung	V _{Stock} cm ³	40	40	40	40	40	40	40	40
Gesamtvolumen wäbr. Phase	V ₀ cm ³	50,01	50,01	50,03	50,03	50,02	50,02	50,09	50,09
Adsorption									
Anfangskonzentration der Testlösung (Kontrollansatz)	C ₀ µg/L	215,3	215,3	215,3	215,3	81,8	81,8	81,8	81,8
Menge Prüfsubstanz zum Testbeginn	m ₀ µg	10,76	10,76	10,76	10,76	4,09	4,09	4,09	4,09
Äquibrierungszeit	h	25	25	25	25	24,1	24,1	24,1	24,1
nach Schütteln und Zentrifugation									
Entnommenes Volumen wäbr. Phase	V _{R1} cm ³	46,80	46,50	46,60	46,60	47,20	47,40	47,50	47,20
Konzentration Prüfsubstanz in wäbriger Phase (mit Leerwerten korrigiert)	C _{aq} ^{ads} (eq) µg/L	67,2	67,7	68,2	52,8	4,86	4,99	3,39	3,55
Menge entnommener Prüfsubstanz	m _{R1} µg	3,1	3,1	3,2	2,5	0,2	0,2	0,2	0,2
Menge Prüfsubstanz nach Abnahme der wäbr. Phase	m ₁ µg	7,6	7,6	7,6	8,3	3,9	3,9	3,9	3,9
Menge Prüfsubstanz in verbleibender wäbr. Phase	m _{aq 1} µg	0,22	0,24	0,23	0,18	0,01	0,01	0,01	0,01
Menge adsorbierter Prüfsubstanz	m _s ^{ads} (eq) µg	7,40	7,38	7,35	8,12	3,85	3,84	3,92	3,91
Konzentration adsorbierter Prüfsubstanz	C _s ^{ads} (eq) µg/g	7,48	7,45	7,61	8,41	3,91	3,90	4,32	4,31
Adsorption	A %	68,8	68,5	68,3	75,4	94,1	93,9	95,8	95,7
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	111,3	110,1	111,6	159,2	804,2	782,3	1273,6	1215,9
Mittelwert Adsorption	A %	68,7		71,9		94,0		95,8	
Mittelwert Adsorptions.	K _d cm ³ /g	110,7		135,4		793,2		1244,7	

Anhang B2-3: Adsorption / Desorption / Massenbilanz

Tabelle B2-3.1 (Forts.): Galaxolide® (Desorption 1 und 2)

Prüfsubstanz: **Galaxolide, HHCB**
 Prüfmethodik: Indirekt, parallele Ansätze

Boden Nr.			1		2		3		4	
Boden			Borstel		Latrop		Friesland		Klärschlamm	
Proben Code			Borstel A	Borstel B	Latrop A	Latrop B	Friesl. A	Friesl. B	Klärs. A	Klärs. B
Desorption 1										
Hinzugefügtes Volumen CaCl ₂ Lösung	V _{A1}	cm ³	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
Volumen wäBr. Phase nach Austausch	V ₁	cm ³	53,21	53,51	53,43	53,43	52,82	52,62	52,59	52,89
Äquibrierungszeit		h	23,3	23,3	23,3	23,3	23,6	23,6	23,6	23,6
nach Schütteln und Zentrifugation										
Entnommenes Volumen wäBr. Phase	V _{R2}	cm ³	48,60	48,70	49,00	49,00	49,10	49,00	49,10	49,40
Konzentration Prüfsubstanz in wäBriger Phase (mit Leerwerten korrigiert)	C _{aq} ^{des1} (eq)	µg/L	45,6	50,4	42,5	50,9	3,68	4,52	2,19	2,03
Menge entnommener Prüfsubstanz	m _{R2}	µg	2,2	2,5	2,1	2,5	0,2	0,2	0,1	0,1
Menge Prüfsubstanz nach Abnahme der wäBr. Phase	m ₂	µg	5,4	5,2	5,5	5,8	3,7	3,6	3,8	3,8
Menge Prüfsubstanz in verbleibender wäBr. Phase	m _{aq 2}	µg	0,21	0,24	0,19	0,23	0,01	0,02	0,01	0,01
Menge adsorbierter Prüfsubstanz	m _s ^{des1} (eq)	µg	5,19	4,92	5,31	5,58	3,67	3,62	3,81	3,82
Konzentration adsorbierter Prüfsubstanz	C _s ^{des1} (eq)	µg/g	5,25	4,97	5,50	5,78	3,73	3,67	4,20	4,20
Desorption 1	D1	%	32,7	36,5	30,9	33,5	5,0	6,2	2,9	2,7
Verteilungskoeffizient	K _{des1}		115,2	98,7	129,4	113,5	1012,8	813,6	1916,6	2067,5
Mittelwert Desorption 1	D1	%	34,6		32,2		5,6		2,8	
Mittelwert Verteilungskoeff.	K _{des1}		106,9		121,4		913,2		1992,1	
Desorption 2										
Hinzugefügtes Volumen CaCl ₂ Lösung	V _{A2}	cm ³	50,00	50,00	50,00	50,00	38,00	38,00	38,00	38,00
Volumen wäBr. Phase nach Austausch	V ₂	cm ³	54,61	54,81	54,43	54,43	41,72	41,62	41,49	41,49
Äquibrierungszeit		h	23,4	23,4	23,4	23,4	23,8	23,8	23,8	23,8
nach Schütteln und Zentrifugation										
Entnommenes Volumen wäBr. Phase	V _{R3}	cm ³	48,80	48,60	49,00	48,50	36,20	36,00	36,80	37,20
Konzentration Prüfsubstanz in wäBriger Phase (mit Leerwerten korrigiert)	C _{aq} ^{des2} (eq)	µg/L	35,3	44,2	30,9	27,9	3,61	3,67	1,93	2,05
Menge entnommener Prüfsubstanz	m _{R3}	µg	1,7	2,1	1,5	1,4	0,1	0,1	0,1	0,1
Menge Prüfsubstanz nach Abnahme der wäBr. Phase	m ₃	µg	3,7	3,0	4,0	4,5	3,6	3,5	3,8	3,7
Menge Prüfsubstanz in verbleibender wäBr. Phase	m _{aq 3}	µg	0,20	0,27	0,17	0,17	0,02	0,02	0,01	0,01
Menge adsorbierter Prüfsubstanz	m _s ^{des2} (eq)	µg	3,48	2,74	3,82	4,29	3,53	3,48	3,74	3,74
Konzentration adsorbierter Prüfsubstanz	C _s ^{des2} (eq)	µg/g	3,51	2,77	3,96	4,44	3,59	3,54	4,12	4,12
Desorption 2	D2	%	37,1	49,2	31,6	27,2	4,1	4,2	2,1	2,2
Verteilungskoeffizient	K _{des2}		99,7	62,7	128,1	158,9	994,3	962,8	2132,6	2012,3
Mittelwert Desorption 2	D2	%	43,1		29,4		4,2		2,2	
Mittelwert Verteilungskoeff.	K _{des2}		81,2		143,5		978,5		2072,5	

Anhang B2-3: Adsorption / Desorption / Massenbilanz

Tabelle B2-3.1 (Forts.): Galaxolide® (Extraktion, Massenbilanz)

Prüfsubstanz: **Galaxolide, HHCB**
 Prüfmethodik: Indirekt, parallele Ansätze

Boden Nr.		1		2		3		4	
Boden		Borstel		Latrop		Friesland		Klärschlamm	
Proben Code		Borstel A	Borstel B	Latrop A	Latrop B	Friesl. A	Friesl. B	Klärs. A	Klärs. B
Extraktion									
Menge extrahierter Prüfsubstanz	m _{RE} µg	6,4	6,4	8,1	6,9	4,8	5,0	17,2	15,6
Menge der verbleibenden Prüfsubstanz	m ₄ µg	-2,7	-3,6	-4,1	-2,6	-1,2	-1,5	-13,4	-11,9
Massenbilanz									
Menge eingesetzter Prüfsubstanz	m ₀ µg	10,8	10,8	10,8	10,8	4,1	4,1	4,1	4,1
Menge nach Adsorption entnommener Prüfsubstanz	m _{R1} µg	3,1	3,1	3,2	2,5	0,2	0,2	0,2	0,2
Menge nach Desorption 1 entnommener Prüfsubstanz	m _{R2} µg	2,2	2,5	2,1	2,5	0,2	0,2	0,1	0,1
Menge nach Desorption 2 entnommener Prüfsubstanz	m _{R3} µg	1,7	2,1	1,5	1,4	0,1	0,1	0,1	0,1
Menge bei Extraktion entnommener Prüfsubstanz	m _{RE} µg	6,4	6,4	8,1	6,9	4,8	5,0	17,2	15,6
Gesamtmenge entnommener Prüfsubstanz	µg %	13,5 125,1	14,1 131,3	14,8 137,8	13,2 122,9	5,3 129,4	5,6 137,1	17,5 427,6	16,0 390,3

Anhang B2-3: Adsorption / Desorption / Massenbilanz

Tabelle B2-3.2: Tonalide® (Adsorption)

Prüfsubstanz: **Tonalide, AHTN**
 Prüfmethodik: Indirekt, parallele Ansätze

Boden Nr.		1		2		3		4	
Boden		Borstel		Latrop		Friesland		Klärschlamm	
Anteil Trockenmasse	%	98,99		96,60		98,44		90,78	
Proben Code		Borstel A	Borstel B	Latrop A	Latrop B	Friesl. A	Friesl. B	Klärs. A	Klärs. B
Nominelle Konzentration	µg/L	400	400	400	400	400	400	400	400
Bodeneinwaage	g	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Boden: Trockenmasse	m _{soil} g	0,990	0,990	0,966	0,966	0,984	0,984	0,908	0,908
Anteil Wasser in Bodeneinwaage	V _{WS} cm ³	0,010	0,010	0,034	0,034	0,016	0,016	0,092	0,092
Vol. CaCl ₂ Lösung zur Bodenäquibrierung	V _{CaCl2} cm ³	10	10	10	10	10	10	10	10
Vol. Substanzlösung	V _{Stock} cm ³	40	40	40	40	40	40	40	40
Gesamtvolumen wäBr. Phase	V ₀ cm ³	50,01	50,01	50,03	50,03	50,02	50,02	50,09	50,09
Adsorption									
Anfangskonzentration der Testlösung (Kontrollansatz)	C ₀ µg/L	220,0	220,0	220,0	220,0	142,4	142,4	142,4	142,4
Menge Prüfsubstanz zum Testbeginn	m ₀ µg	11,00	11,00	11,00	11,00	7,12	7,12	7,12	7,12
Äquibrierungszeit	h	25	25	25	25	24,08	24,08	24,08	24,08
nach Schütteln und Zentrifugation									
Entnommenes Volumen wäBr. Phase	V _{R1} cm ³	46,30	47,50	46,60	47,10	47,40	48,00	47,60	47,40
Konzentration Prüfsubstanz in wäBriger Phase (mit Leerwerten korrigiert)	C _{aq} ^{ads} (eq) µg/L	52,80	51,20	38,15	38,11	7,90	8,77	4,36	4,60
Menge entnommener Prüfsubstanz	m _{R1} µg	2,4	2,4	1,8	1,8	0,4	0,4	0,2	0,2
Menge Prüfsubstanz nach Abnahme der wäBr. Phase	m ₁ µg	8,6	8,6	9,2	9,2	6,7	6,7	6,9	6,9
Menge Prüfsubstanz in verbleibender wäBr. Phase	m _{aq 1} µg	0,20	0,13	0,13	0,11	0,02	0,02	0,01	0,01
Menge adsorbierter Prüfsubstanz	m _s ^{ads} (eq) µg	8,36	8,44	9,09	9,09	6,72	6,68	6,90	6,89
Konzentration adsorbierter Prüfsubstanz	C _s ^{ads} (eq) µg/g	8,45	8,53	9,41	9,41	6,83	6,79	7,60	7,59
Adsorption	A %	76,0	76,7	82,6	82,7	94,5	93,8	96,9	96,8
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	160,0	166,6	246,7	247,1	865,0	773,6	1745,1	1650,1
Mittelwert Adsorption	A %	76,4		82,7		94,1		96,8	
Mittelwert Adsorptions.	K _d cm ³ /g	163,3		246,9		819,3		1697,6	

Anhang B2-3: Adsorption / Desorption / Massenbilanz

Tabelle B2-3.2 (Forts.): Tonalide® (Desorption 1 und 2)

Prüfsubstanz: **Tonalide, AHTN**
 Prüfmethodik: Indirekt, parallele Ansätze

Boden Nr.			1		2		3		4	
Boden			Borstel		Latrop		Friesland		Klärschlamm	
Proben Code			Borstel A	Borstel B	Latrop A	Latrop B	Friesl. A	Friesl. B	Klärs. A	Klärs. B
Desorption 1										
Hinzugefügtes Volumen CaCl ₂ Lösung	V _{A1}	cm ³	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
Volumen wäBr. Phase nach Austausch	V ₁	cm ³	53,71	52,51	53,43	52,93	52,62	52,02	52,49	52,69
Äquibrierungszeit		h	23,33	23,33	23,33	23,33	23,58	23,58	23,58	23,58
nach Schütteln und Zentrifugation										
Entnommenes Volumen wäBr. Phase	V _{R2}	cm ³	48,20	48,50	Glasbruch bei Zentrif.	49,00	49,20	49,30	49,40	49,30
Konzentration Prüfsubstanz in wäBriger Phase (mit Leerwerten korrigiert)	C _{aq} ^{des1} (eq)	µg/L	32,34	35,61	-	31,03	6,06	6,46	GC-Fehler	1,98
Menge entnommener Prüfsubstanz	m _{R2}	µg	1,6	1,7	-	1,5	0,3	0,3	-	0,1
Menge Prüfsubstanz nach Abnahme der wäBr. Phase	m ₂	µg	7,0	6,8	-	7,7	6,4	6,4	-	6,8
Menge Prüfsubstanz in verbleibender wäBr. Phase	m _{aq 2}	µg	0,18	0,14	-	0,12	0,02	0,02	-	0,01
Menge adsorbierter Prüfsubstanz	m _s ^{des1} (eq)	µg	6,82	6,70	-	7,56	6,43	6,36	-	6,80
Konzentration adsorbierter Prüfsubstanz	C _s ^{des1} (eq)	µg/g	6,89	6,77	-	7,83	6,53	6,46	-	7,49
Desorption 1	D1	%	20,8	22,2	-	18,1	4,7	5,0	-	1,5
Verteilungskoeffizient	K _{des1}		213,0	190,1	-	252,4	1077,3	999,9	-	3772,6
Mittelwert Desorption 1	D1	%	21,5		18,1		4,9		1,5	
Mittelwert Verteilungskoeff.	K _{des1}		201,5		252,4		1038,6		3772,6	
Desorption 2										
Hinzugefügtes Volumen CaCl ₂ Lösung	V _{A2}	cm ³	50,00	50,00	-	50,00	38,00	38,00	38,00	38,00
Volumen wäBr. Phase nach Austausch	V ₂	cm ³	55,51	54,01	-	53,93	41,42	40,72	41,09	41,39
Äquibrierungszeit		h	23,42	23,42	-	23,42	23,75	23,75	23,75	23,75
nach Schütteln und Zentrifugation										
Entnommenes Volumen wäBr. Phase	V _{R3}	cm ³	48,00	48,80	-	48,90	36,60	37,20	37,50	37,10
Konzentration Prüfsubstanz in wäBriger Phase (mit Leerwerten korrigiert)	C _{aq} ^{des2} (eq)	µg/L	30,33	29,34	-	23,76	5,91	6,09	1,85	2,05
Menge entnommener Prüfsubstanz	m _{R3}	µg	1,5	1,4	-	1,2	0,2	0,2	0,1	0,1
Menge Prüfsubstanz nach Abnahme der wäBr. Phase	m ₃	µg	5,5	5,4	-	6,5	6,2	6,2	-	6,7
Menge Prüfsubstanz in verbleibender wäBr. Phase	m _{aq 3}	µg	0,23	0,15	-	0,12	0,03	0,02	0,01	0,01
Menge adsorbierter Prüfsubstanz	m _s ^{des2} (eq)	µg	5,31	5,26	-	6,40	6,20	6,13	-	6,72
Konzentration adsorbierter Prüfsubstanz	C _s ^{des2} (eq)	µg/g	5,37	5,31	-	6,63	6,30	6,23	-	7,40
Desorption 2	D2	%	24,7	23,7	-	16,9	3,8	3,9	-	1,3
Verteilungskoeffizient	K _{des2}		177,0	181,0	-	279,0	1066,7	1023,6	-	3602,2
Mittelwert Desorption 2	D2	%	24,2		16,9		3,9		1,3	
Mittelwert Verteilungskoeff.	K _{des2}		179,0		279,0		1045,1		3602,2	

Anhang B2-3: Adsorption / Desorption / Massenbilanz

Tabelle B2-3.2 (Forts.): Tonalide® (Extraktion, Massenbilanz)

Prüfsubstanz: **Tonalide, AHTN**
 Prüfmethode: Indirekt, parallele Ansätze

Boden Nr. Boden Proben Code		1 Borstel		2 Latrop		3 Friesland		4 Klärschlamm	
		Borstel A	Borstel B	Latrop A	Latrop B	Friesl. A	Friesl. B	Klärs. A	Klärs. B
Extraktion									
Menge extrahierter Prüfsubstanz	m _{RE} µg	7,1	6,7	-	8,4	11,8	12,0	19,8	19,4
Menge der verbleibenden Prüfsubstanz	m ₄ µg	-1,5	-1,5	-	-2,0	-5,6	-5,9	-	-12,7
Massenbilanz									
Menge eingesetzter Prüfsubstanz	m ₀ µg	11,0	11,0	11,0	11,0	7,1	7,1	7,1	7,1
Menge nach Adsorption entnommener Prüfsubstanz	m _{R1} µg	2,4	2,4	-	1,8	0,4	0,4	0,2	0,2
Menge nach Desorption 1 entnommener Prüfsubstanz	m _{R2} µg	1,6	1,7	-	1,5	0,3	0,3	-	0,1
Menge nach Desorption 2 entnommener Prüfsubstanz	m _{R3} µg	1,5	1,4	-	1,2	0,2	0,2	0,1	0,1
Menge bei Extraktion entnommener Prüfsubstanz	m _{RE} µg	7,1	6,7	-	8,4	11,8	12,0	19,8	19,4
Gesamtmenge entnommener Prüfsubstanz	µg %	12,5 114,1	12,3 112,2	- -	12,8 116,8	12,7 178,0	13,0 181,9	20,1 282,4	19,8 277,8

Anhang B2-4: Adsorptionsisothermen

Tabelle B2-4.1: Galaxolide® (1)

Prüfsubstanz: **Galaxolide, HHCB**
 Boden: **Nr. 1, Borstel**

Boden: Anteil Trockenmasse: 98,99 %
 Boden: Org. Kohlenstoff (Corg): 1,2 %
 Prüfmethode: Indirekt, parallele Ansätze

Konzentrationsstufe		1		2		3		4	
Nominelle Konzentration	µg/L	400		100		25		5	
Proben Code		400GBa	400GBb	100GBa	100GBb	025GBa	025GBb	005'GBa	005'GBb
Bodeneinwaage	g	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Boden: Trockenmasse	m _{soil} g	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990
Anteil Wasser in Bodeneinwaage	V _{WS} cm ³	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Vol. CaCl ₂ Lösung zur Bodenäquibrierung	V _{CaCl2} cm ³	10,0	10,0	40,0	40,0	47,5	47,5	49,5	49,5
Vol. Substanzlösung	V _{Stock} cm ³	40,0	40,0	10,0	10,0	2,5	2,5	0,5	0,5
Gesamtvolumen wäBr. Phase	V ₀ cm ³	50,01	50,01	50,01	50,01	50,01	50,01	50,01	50,01
Anfangskonzentration der Testlösung (Kontrollansatz)	C ₀ µg/L	215,3	215,3	93,0	93,0	20,7	20,7	4,5	4,5
Menge Prüfsubstanz zum Testbeginn	m ₀ µg	10,763	10,763	4,649	4,649	1,035	1,035	0,225	0,225
Äquibrierungszeit	h	25	25	24,25	24,25	24,08	24,08	23,92	23,92
nach Schütteln und Zentrifugation									
Konzentration Prüfsubstanz in wäBriger Phase (mit Leerwerten korrigiert)	C _{aq} ^{ads} (eq) µg/L	67,2	67,7	23,5	21,2	7,1	7,0	1,14	0,9
Konzentration adsorbierter Prüfsubstanz	C _s ^{ads} (eq) µg/g	7,48	7,45	3,51	3,62	0,69	0,69	0,17	0,18
Adsorption	A %	68,8	68,5	74,7	77,2	65,7	66,2	74,6	80,0
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	111	110	149	171	97	99	148	201
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	9273	9174	12442	14249	8062	8237	12368	16789
log C _{aq} ^{ads} (eq)		-1,1726	-1,1694	-1,6289	-1,6737	-2,1487	-2,1549	-2,9431	-3,0458
log C _s ^{ads} (eq)		0,8738	0,8723	0,5451	0,5593	-0,1631	-0,1599	-0,7716	-0,7415
Mittelwerte									
Adsorption	A %	68,7		76,0		65,9		77,3	
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	111		160		98		175	
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	9223		13346		8149		14579	
log C _{aq} ^{ads} (eq)		-1,1710		-1,6507		-2,1518		-2,9914	
log C _s ^{ads} (eq)		0,8730		0,5523		-0,1615		-0,7563	

Anhang B2-4: Adsorptionsisothermen

Tabelle B2-4.2: Galaxolide® (2)

Prüfsubstanz: **Galaxolide, HHCB**
 Boden: **Nr. 2, Latrop**

Boden: Anteil Trockenmasse: 96,60 %
 Boden: Org. Kohlenstoff (Corg): 3,1 %
 Prüfmethodik: Indirekt, parallele Ansätze

Konzentrationsstufe		1		2		3		4	
Nominelle Konzentration	µg/L	400		100		25		5	
Proben Code		400GLa	400GLb	100GLa	100GLb	025GLa	025GLb	005'GLa	005'GLb
Bodeneinwaage	g	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Boden: Trockenmasse	m _{soil} g	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966
Anteil Wasser in Bodeneinwaage	V _{WS} cm ³	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034
Vol. CaCl ₂ Lösung zur Bodenäquibrierung	V _{CaCl2} cm ³	10,0	10,0	40,0	40,0	47,5	47,5	49,5	49,5
Vol. Substanzlösung	V _{Stock} cm ³	40,0	40,0	10,0	10,0	2,5	2,5	0,5	0,5
Gesamtvolumen wäßr. Phase	V ₀ cm ³	50,03	50,03	50,03	50,03	50,03	50,03	50,03	50,03
Anfangskonzentration der Testlösung (Kontrollansatz)	C ₀ µg/L	215,3	215,3	93,0	93,0	20,7	20,7	4,5	4,5
Menge Prüfsubstanz zum Testbeginn	m ₀ µg	10,765	10,765	4,650	4,650	1,035	1,035	0,225	0,225
Äquibrierungszeit	h	25	25	24,25	24,25	24,08	24,08	23,92	23,92
nach Schütteln und Zentrifugation									
Konzentration Prüfsubstanz in wäßriger Phase (mit Leerwerten korrigiert)	C _{aq} ^{ads} (eq) µg/L	68,2	52,8	20,1	16,5	4,9	4,5	0,66	1,34
Konzentration adsorbierter Prüfsubstanz	C _s ^{ads} (eq) µg/g	7,61	8,41	3,77	3,96	0,82	0,84	0,20	0,16
Adsorption	A %	68,3	75,5	78,4	82,2	76,3	78,2	85,3	70,2
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	112	159	188	240	167	186	301	122
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	3600	5138	6055	7740	5383	6010	9713	3936
log C _{aq} ^{ads} (eq)		-1,1662	-1,2774	-1,6968	-1,7825	-2,3098	-2,3468	-3,1805	-2,8729
log C _s ^{ads} (eq)		0,8815	0,9248	0,5766	0,5976	-0,0874	-0,0766	-0,7017	-0,7864
Mittelwerte									
Adsorption	A %	71,9		80,3		77,3		77,8	
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	135		214		177		212	
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	4369		6897		5696		6825	
log C _{aq} ^{ads} (eq)		-1,2182		-1,7375		-2,3279		-3,0000	
log C _s ^{ads} (eq)		0,9036		0,5872		-0,0820		-0,7420	

Anhang B2-4: Adsorptionsisothermen

Tabelle B2-4.3: Galaxolide® (3)

Prüfsubstanz: **Galaxolide, HHCB**
 Boden: **Nr. 3, Friesland**

Boden: Anteil Trockenmasse: 98,44 %
 Boden: Org. Kohlenstoff (Corg): 5,8 %
 Prüfmethode: Indirekt, parallele Ansätze

Konzentrationsstufe		1	2	3	4				
Nominelle Konzentration	µg/L	400	100	25	5				
Proben Code		400GFra	400GFrb	100GFra	100GFrb	025GFra	025GFrb	005GFra	005GFrb
Bodeneinwaage	g	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Boden: Trockenmasse	m _{soil} g	0,984	0,984	0,984	0,984	0,984	0,984	0,984	0,984
Anteil Wasser in Bodeneinwaage	V _{WS} cm ³	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016
Vol. CaCl ₂ Lösung zur Bodenäquibrierung	V _{CaCl2} cm ³	10,0	10,0	40,0	40,0	47,5	47,5	49,5	49,5
Vol. Substanzlösung	V _{Stock} cm ³	40,0	40,0	10,0	10,0	2,5	2,5	0,5	0,5
Gesamtvolumen wäßr. Phase	V ₀ cm ³	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02
Anfangskonzentration der Testlösung (Kontrollansatz)	C ₀ µg/L	81,8	81,8	23,4	23,4	6,0	6,0	1,3	1,3
Menge Prüfsubstanz zum Testbeginn	m ₀ µg	4,091	4,091	1,170	1,170	0,300	0,300	0,065	0,065
Äquibrierungszeit	h	24,08	24,08	24,67	24,67	24,33	24,33	24,25	24,25
nach Schütteln und Zentrifugation									
Konzentration Prüfsubstanz in wäßriger Phase (mit Leerwerten korrigiert)	C _{aq} ^{ads} (eq) µg/L	4,9	5,0	1,3	1,3	0,2	0,3	0,05	0,04
Konzentration adsorbierter Prüfsubstanz	C _s ^{ads} (eq) µg/g	3,91	3,90	1,12	1,12	0,29	0,29	0,06	0,06
Adsorption	A %	94,1	93,9	94,4	94,4	96,7	95,0	96,2	96,9
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	804	782	863	863	1473	965	1270	1600
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	13865	13488	14887	14887	25396	16639	21893	27585
log C _{aq} ^{ads} (eq)		-2,3133	-2,3021	-2,8861	-2,8861	-3,6990	-3,5229	-4,3010	-4,3979
log C _s ^{ads} (eq)		0,5920	0,5913	0,0502	0,0502	-0,5308	-0,5383	-1,1973	-1,1938
Mittelwerte									
Adsorption	A %	94,0	94,4	95,8	96,5				
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	793	863	1219	1435				
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	13676	14887	21017	24739				
log C _{aq} ^{ads} (eq)		-2,3077	-2,8861	-3,6021	-4,3468				
log C _s ^{ads} (eq)		0,5917	0,0502	-0,5345	-1,1956				

Anhang B2-4: Adsorptionsisothermen

Tabelle B2-4.4: Galaxolide® (4)

Prüfsubstanz: **Galaxolide, HHCb**
 Boden: **Nr. 4, Klärschlamm**
 Boden: Anteil Trockenmasse: 90,78 %
 Boden: Org. Kohlenstoff (C_{org}): 23,2 %
 Prüfmethode: Indirekt, parallele Ansätze

Konzentrationsstufe		1		2		3		4	
Nominelle Konzentration	µg/L	400		100		25		5	
Proben Code		400GKla	400GKlb	100GKla	100GKlb	025GKla	025GKlb	005GKla	005GKlb
Bodeneinwaage	g	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Boden: Trockenmasse	m _{soil} g	0,908	0,908	0,908	0,908	0,908	0,908	0,908	0,908
Anteil Wasser in Bodeneinwaage	V _{WS} cm ³	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092
Vol. CaCl ₂ Lösung zur Bodenäquibrierung	V _{CaCl2} cm ³	10,0	10,0	40,0	40,0	47,5	47,5	49,5	49,5
Vol. Substanzlösung	V _{Stock} cm ³	40,0	40,0	10,0	10,0	2,5	2,5	0,5	0,5
Gesamtvolumen wäßr. Phase	V ₀ cm ³	50,09	50,09	50,09	50,09	50,09	50,09	50,09	50,09
Anfangskonzentration der Testlösung (Kontrollansatz)	C ₀ µg/L	81,8	81,8	23,4	23,4	6,0	6,0	1,3	1,3
Menge Prüfsubstanz zum Testbeginn	m ₀ µg	4,090	4,090	1,170	1,170	0,300	0,300	0,065	0,065
Äquibrierungszeit	h	24,08	24,08	24,67	24,67	24,33	24,33	24,25	24,25
nach Schütteln und Zentrifugation									
Konzentration Prüfsubstanz in wäßriger Phase (mit Leerwerten korrigiert)	C _{aq} ^{ads} (eq) µg/L	3,4	3,5	-	-	-	-	-	-
Konzentration adsorbierter Prüfsubstanz	C _s ^{ads} (eq) µg/g	4,32	4,31	-	-	-	-	-	-
Adsorption	A %	95,8	95,7	-	-	-	-	-	-
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	1270	1232	-	-	-	-	-	-
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	5474	5311	-	-	-	-	-	-
log C _{aq} ^{ads} (eq)		-2,4685	-2,4559	-	-	-	-	-	-
log C _s ^{ads} (eq)		0,6353	0,6347	-	-	-	-	-	-
Mittelwerte									
Adsorption	A %	95,8		-		-		-	
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	1251		-		-		-	
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	5392		-		-		-	
log C _{aq} ^{ads} (eq)		-2,4622		-		-		-	
log C _s ^{ads} (eq)		0,6350		-		-		-	

Anhang B2-4: Adsorptionsisothermen

Tabelle B2-4.5: Tonalide® (1)

Prüfsubstanz: **Tonalide, AHTN**
 Boden: **Nr. 1, Borstel**

Boden: Anteil Trockenmasse: 98,99 %
 Boden: Org. Kohlenstoff (Corg): 1,2 %
 Prüfmethodik: Indirekt, parallele Ansätze

Konzentrationsstufe		1		2		3		4	
Nominelle Konzentration	µg/L	400		100		25		5	
Proben Code		400TBa	400TBb	100TBa	100TBb	025TBa	025TBb	005'TBa	005'TBb
Bodeneinwaage	g	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Boden: Trockenmasse	m _{soil} g	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990
Anteil Wasser in Bodeneinwaage	V _{WS} cm ³	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Vol. CaCl ₂ Lösung zur Bodenäquibrierung	V _{CaCl2} cm ³	10	10	40	40	47,5	47,5	49,5	49,5
Vol. Substanzlösung	V _{Stock} cm ³	40	40	10	10	2,5	2,5	0,5	0,5
Gesamtvolumen wäßr. Phase	V ₀ cm ³	50,01	50,01	50,01	50,01	50,01	50,01	50,01	50,01
Anfangskonzentration der Testlösung (Kontrollansatz)	C ₀ µg/L	219,7	219,7	60,2	60,2	15,3	15,3	3,0	3,0
Menge Prüfsubstanz zum Testbeginn	m ₀ µg	10,985	10,985	3,010	3,010	0,765	0,765	0,150	0,150
Äquibrierungszeit	h	25	25	24,25	24,25	24,08	24,08	23,92	23,92
nach Schütteln und Zentrifugation									
Konzentration Prüfsubstanz in wäßriger Phase (mit Leerwerten korrigiert)	C _{aq} ^{ads} (eq) µg/L	52,8	51,2	16,5	14,6	4,9	3,8	0,80	0,71
Konzentration adsorbierter Prüfsubstanz	C _s ^{ads} (eq) µg/g	8,43	8,51	2,21	2,30	0,53	0,58	0,11	0,12
Adsorption	A %	76,0	76,7	72,6	75,7	68,0	75,2	73,3	76,3
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	160	166	134	158	107	153	139	163
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	13304	13852	11147	13146	8933	12737	11574	13575
log C _{aq} ^{ads} (eq)		-1,2774	-1,2907	-1,7825	-1,8356	-2,3098	-2,4202	-3,0969	-3,1487
log C _s ^{ads} (eq)		0,9258	0,9300	0,3438	0,3623	-0,2796	-0,2360	-0,9542	-0,9368
Mittelwerte									
Adsorption	A %	76,3		74,2		71,6		74,8	
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	163		146		130		151	
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	13578		12146		10835		12575	
log C _{aq} ^{ads} (eq)		-1,2840		-1,8083		-2,3615		-3,1221	
log C _s ^{ads} (eq)		0,9279		0,3532		-0,2572		-0,9454	

Anhang B2-4: Adsorptionsisothermen

Tabelle B2-4.6: Tonalide® (2)

Prüfsubstanz: **Tonalide, AHTN**
 Boden: **Nr. 2, Latrop**

Boden: Anteil Trockenmasse: 96,60 %
 Boden: Org. Kohlenstoff (C_{org}): 3,1 %
 Prüfmethodik: Indirekt, parallele Ansätze

Konzentrationsstufe		1		2		3		4	
Nominelle Konzentration	µg/L	400		100		25		5	
Proben Code		400TLa	400TLb	100TLa	100TLb	025TLa	025TLb	005TLa	005TLb
Bodeneinwaage	g	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Boden: Trockenmasse	m _{soil} g	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966
Anteil Wasser in Bodeneinwaage	V _{WS} cm ³	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034
Vol. CaCl ₂ Lösung zur Bodenäquibrierung	V _{CaCl2} cm ³	10	10	40	40	47,5	47,5	49,5	49,5
Vol. Substanzlösung	V _{Stock} cm ³	40	40	10	10	2,5	2,5	0,5	0,5
Gesamtvolumen wäβr. Phase	V ₀ cm ³	50,03	50,03	50,03	50,03	50,03	50,03	50,03	50,03
Anfangskonzentration der Testlösung (Kontrollansatz)	C ₀ µg/L	220,3	220,3	60,4	60,4	15,3	15,3	3,0	3,0
Menge Prüfsubstanz zum Testbeginn	m ₀ µg	11,015	11,015	3,020	3,020	0,765	0,765	0,150	0,150
Äquibrierungszeit	h	25	25	24,25	24,25	24,08	24,08	23,92	23,92
nach Schütteln und Zentrifugation									
Konzentration Prüfsubstanz in wäβriger Phase (mit Leerwerten korrigiert)	C _{aq} ^{ads} (eq) µg/L	38,2	38,1	7,9	10,9	2,2	2,1	0,27	0,30
Konzentration adsorbierter Prüfsubstanz	C _s ^{ads} (eq) µg/g	9,42	9,43	2,72	2,56	0,68	0,68	0,14	0,14
Adsorption	A %	82,6	82,7	86,9	81,9	85,6	86,3	91,0	90,0
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	247	247	344	235	308	325	523	466
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	7958	7983	11095	7581	9941	10494	16881	15026
log C _{aq} ^{ads} (eq)		-1,4179	-1,4191	-2,1024	-1,9626	-2,6576	-2,6778	-3,5686	-3,5229
log C _s ^{ads} (eq)		0,9742	0,9745	0,4341	0,4085	-0,1688	-0,1655	-0,8499	-0,8547
Mittelwerte									
Adsorption	A %	82,7		84,4		85,9		90,5	
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	247		289		317		495	
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	7971		9338		10217		15954	
log C _{aq} ^{ads} (eq)		-1,4185		-2,0269		-2,6676		-3,5452	
log C _s ^{ads} (eq)		0,9744		0,4215		-0,1671		-0,8523	

Anhang B2-4: Adsorptionsisothermen

Tabelle B2-4.7: Tonalide® (3)

Prüfsubstanz: **Tonalide, AHTN**
 Boden: **Nr. 3, Friesland**

Boden: Anteil Trockenmasse: 98,44 %
 Boden: Org. Kohlenstoff (Corg): 5,8 %
 Prüfmethodik: Indirekt, parallele Ansätze

Konzentrationsstufe		1		2		3		4	
Nominelle Konzentration	µg/L	400		100		25		5	
Proben Code		400TFra	400TFrb	100TFra	100TFrb	025TFra	025TFrb	005TFra	005TFrb
Bodeneinwaage	g	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Boden: Trockenmasse	m _{soil} g	0,984	0,984	0,984	0,984	0,984	0,984	0,984	0,984
Anteil Wasser in Bodeneinwaage	V _{WS} cm ³	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016
Vol. CaCl ₂ Lösung zur Bodenäquibrierung	V _{CaCl2} cm ³	10	10	40	40	47,5	47,5	49,5	49,5
Vol. Substanzlösung	V _{Stock} cm ³	40	40	10	10	2,5	2,5	0,5	0,5
Gesamtvolumen wäßr. Phase	V ₀ cm ³	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02
Anfangskonzentration der Testlösung (Kontrollansatz)	C ₀ µg/L	142,4	142,4	47,6	47,6	13,5	13,5	1,62	1,62
Menge Prüfsubstanz zum Testbeginn	m ₀ µg	7,120	7,120	2,379	2,379	0,674	0,674	0,081	0,081
Äquibrierungszeit	h	24,08	24,08	24,67	24,67	24,33	24,33	24,25	24,25
nach Schütteln und Zentrifugation									
Konzentration Prüfsubstanz in wäßriger Phase (mit Leerwerten korrigiert)	C _{aq} ^{ads} (eq) µg/L	7,9	8,8	1,8	1,3	0,3	0,4	0,06	0,07
Konzentration adsorbierter Prüfsubstanz	C _s ^{ads} (eq) µg/g	6,83	6,79	2,32	2,35	0,67	0,67	0,08	0,08
Adsorption	A %	94,5	93,8	96,2	97,2	97,9	97,2	96,3	95,8
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	865	774	1284	1753	2394	1751	1321	1159
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	14908	13342	22145	30219	41284	30189	22769	19987
log C _{aq} ^{ads} (eq)		-2,1024	-2,0570	-2,7423	-2,8729	-3,5528	-3,4202	-4,2218	-4,1675
log C _s ^{ads} (eq)		0,8345	0,8317	0,3664	0,3708	-0,1736	-0,1769	-1,1011	-1,1033
Mittelwerte									
Adsorption	A %	94,1		96,7		97,6		96,0	
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	819		1519		2073		1240	
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	14125		26182		35737		21378	
log C _{aq} ^{ads} (eq)		-2,0791		-2,8027		-3,4815		-4,1938	
log C _s ^{ads} (eq)		0,8331		0,3686		-0,1753		-1,1022	

Anhang B2-4: Adsorptionsisothermen

Tabelle B2-4.8: Tonalide® (4)

Prüfsubstanz: **Tonalide, AHTN**
 Boden: **Nr. 4, Klärschlamm**
 Boden: Anteil Trockenmasse: 90,78 %
 Boden: Org. Kohlenstoff (C_{org}): 23,2 %
 Prüfmethodik: Indirekt, parallele Ansätze

Konzentrationsstufe		1	2	3	4				
Nominelle Konzentration	µg/L	400	100	25	5				
Proben Code		400TKla	400TKlb	100TKla	100TKlb	025TKla	025TKlb	005TKla	005TKlb
Bodeneinwaage	g	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Boden: Trockenmasse	m _{soil} g	0,908	0,908	0,908	0,908	0,908	0,908	0,908	0,908
Anteil Wasser in Bodeneinwaage	V _{WS} cm ³	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092
Vol. CaCl ₂ Lösung zur Bodenäquibrierung	V _{CaCl2} cm ³	10	10	40	40	47,5	47,5	49,5	49,5
Vol. Substanzlösung	V _{Stock} cm ³	40	40	10	10	2,5	2,5	0,5	0,5
Gesamtvolumen wäßr. Phase	V ₀ cm ³	50,09	50,09	50,09	50,09	50,09	50,09	50,09	50,09
Anfangskonzentration der Testlösung (Kontrollansatz)	C ₀ µg/L	142,4	142,4	47,6	47,6	13,5	13,5	1,62	1,62
Menge Prüfsubstanz zum Testbeginn	m ₀ µg	7,120	7,120	2,379	2,379	0,674	0,674	0,081	0,081
Äquibrierungszeit	h	24,08	24,08	24,67	24,67	24,33	24,33	24,25	24,25
nach Schütteln und Zentrifugation									
Konzentration Prüfsubstanz in wäßriger Phase (mit Leerwerten korrigiert)	C _{aq} ^{ads} (eq) µg/L	4,4	4,6	-	-	-	-	-	-
Konzentration adsorbierter Prüfsubstanz	C _s ^{ads} (eq) µg/g	7,60	7,59	-	-	-	-	-	-
Adsorption	A %	96,9	96,8	-	-	-	-	-	-
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	1744	1650	-	-	-	-	-	-
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	7515	7111	-	-	-	-	-	-
log C _{aq} ^{ads} (eq)		-2,3605	-2,3372	-	-	-	-	-	-
log C _s ^{ads} (eq)		0,8809	0,8802	-	-	-	-	-	-
Mittelwerte									
Adsorption	A %	96,8		-		-		-	
Adsorptionskoeffizient	K _d cm ³ /g	1697		-		-		-	
Norm. Adsorptions.koeff.	K _{OC} cm ³ /g	7313		-		-		-	
log C _{aq} ^{ads} (eq)		-2,3487		-		-		-	
log C _s ^{ads} (eq)		0,8805		-		-		-	

Anhang B2-5: Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in 0,01 M CaCl₂-Lösung

Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in 0,01 M CaCl₂-Lösung

1. Anwendungsbereich

Das Verfahren dient zur Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in 0,01 M Calciumchlorid-Lösungen. Diese CaCl₂-Lösungen werden durch Zentrifugation von Bodeneluaten aus Adsorptions- und Desorptionsexperimenten gewonnen.

2. Geräte und Reagentien

- 60 mL-Probengefäße mit Schraubdeckel und teflonkaschierter Silikongummischeibe
- Schüttelmaschine GERHARD LS 20
- Pasteurpipetten
- 15 mL-Einengungskolben
- Anlage zur Lösungsmittleinengung durch Abblasen mit Stickstoff (Eigenbau)
- n-Hexan für die Rückstandsanalytik (MALLINCKRODT/PROMOCHEM)
- 0,01 M CaCl₂-Lösung (HHCB und AHTN frei)
- Interner Standard: 1-Acenaphten-5-yl-Ethanone (ACE, SIGMA/ALDRICH)
- Lösung des Internen Standards (IS) in n-Hexan
- 300 µL GC-Micro-Vials
- Zentrifuge (KENDRO/HERAEUS) Minifuge GL
- GC/MS/MS-System VARIAN Saturn 2000.

3. Durchführung

Nach Beendigung der Schüttelphase wurde das Bodeneluat für 5 Minuten bei 3500 min⁻¹ abzentrifugiert. Exakt 40 mL des partikelfreien Überstandes wurden dann mit Messpipetten in ein 60 mL-Schraubdeckelglas überführt und mit 100 µL der Lösung des internen Standards (IS) versetzt (ca. 1 mg/L). Wurden aufgrund höherer Konzentrationen für die Analytik nur geringere Eluatmengen benötigt, so wurde das eingesetzte Aliquot mit 0,01 M CaCl₂-Lösung auf 40 mL aufgefüllt.

Nach Zugabe von 10 mL n-Hexan wurde das Schraubdeckelglas dicht verschlossen und die Mischung ca. 30 min auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die gesamte Hexanphase mit einer Pasteurpipette in einen 15 mL-Einengungskolben überführt. Durch Abblasen mit einem feinen N₂-Strom wurde die organische Phase auf 0,2 mL eingengt und dann in ein GC-Micro-Vial überführt. Nach verschließen des GC-Micro-Vials mit einer Bördelkappe (teflonkaschiert) wurden die Gehalte an HHCB und AHTN mittels GC/MS/MS bestimmt.

Anhang B2-5: Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in 0,01 M CaCl₂-Lösung

4. Messung, Kalibrierbereich und Wiederfindungsrate

Die Bestimmung von HHCB und AHTN wurde mittels GC/MS/MS vorgenommen. Die hierzu notwendigen Informationen sind in der Verfahrensbeschreibung 'Polyzyklische Moschusverbindungen im Belebtschlamm und Abwasser mittels GC/MS/MS' im Anhang A-7 angegeben.

Der Kalibrierbereich (10 Kalibrierproben) für HHCB und AHTN wurde ausgehend von einer maximalen Konzentration von 400 µg/L und einem Volumen am Ende der Probenaufarbeitung von 0,2 mL auf 4 bis 160 µg/0,2 mL = 20 bis 800 mg/L festgelegt.

Die Wiederfindungsrate aus 0,01 M CaCl₂-Lösung wurde durch Aufstockung des Bodeneluats einer Kontrolle (Eluat nach 16 Stunden des Bodens Latrop) ermittelt.

B3 Aerober Abbau von polyzyklischen Moschusverbindungen im Boden

B3-1 Zusammenfassung

Die durchgeführten Experimente zur Untersuchung des aeroben Abbaus wurden gemäß BBA-Richtlinie 4-1 mit den Böden Borstel, Latrop und Friesland (Charakterisierung siehe Kapitel B2) und den Prüfsubstanzen Galaxolide® und Tonalide® durchgeführt.

Die Aufbringung der Substanzen auf die Böden erfolgte mit aufdotiertem Klärschlamm, die Soll-Konzentration der Prüfsubstanzen betrug jeweils ca. 10 mg/kg Trockenmasse. Die Inkubation über maximal 37 Wochen erfolgte in der Dunkelheit unter kontrollierten Temperatur- und Feuchtebedingungen. Die Testgefäße waren mit Schraubkappen so verschlossen, dass zum einen ein Luftaustausch mit dem Test-Gemisch möglich war, zum anderen aber das Austrocknen der Proben möglichst verhindert wurde.

In die Abbau-Tests mit den Böden Borstel und Latrop wurde nach 24 Wochen zur erneuten Aktivierung feldfrischer Boden zugegeben. In einem weiteren Zusatz-Experiment wurde der Abbau nach Sterilisation durch Autoklavierung für den Boden Borstel untersucht.

Die Abnahmekinetik beider untersuchten PMF verlief äußerst langsam, die Eliminierungs-Raten betrugen am Versuchsende für Galaxolide® ca. 50 % und für Tonalide® ca. 20 bis 30%.

DT₅₀-Werte können aufgrund der geringen Versuchslaufzeit nicht berechnet werden. Als Anhaltspunkte können jedoch DT₅₀-Werte von ca. 1 bis 2 Jahren für Galaxolide® und von 2 bis 24 Jahren für Tonalide® dienen.

B3-2 Einleitung

Der aerobe Abbau von oberflächennah in Böden eingetragenen organischen Chemikalien, durch Mikroorganismen oder abiotische Prozesse (z.B. Hydrolyse, Photoabbau) ist neben Versickerung, Leaching und Aufnahme in Pflanzen ein wichtiger Eliminationspfad. Ein auf diese Weise untersuchter aerober Abbau ist deshalb auch Voraussetzung zur Registration eines Pflanzenschutzmittels in der Bundesrepublik Deutschland bei der Biologischen Bundesanstalt (BBA). Für die Abbau-Versuche wurde die BBA-Richtlinie 4-1 zugrundegelegt (Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, 1986).

B3-3 Experimenteller Teil

B3-3.1 Prüfsubstanzen

Als Prüfsubstanzen wurden die für die Adsorptions-/Desorptionsuntersuchungen (Kapitel B2) ausgewählten polyzyklischen Moschusverbindungen Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) verwendet.

B3-3.2 Böden

Die für die Adsorptions-/Desorptionsuntersuchungen (Kapitel B2) ausgewählten Böden Borstel, Latrop und Friesland wurden auch für die Abbauuntersuchungen verwendet. Eine Kurzcharakterisierung der Böden sowie Angaben zur Vorbehandlung der Böden finden sich in Kapitel B2.

Ergänzende Angaben zum Boden Borstel

Eine Teilprobe der Charge vom Mai 2000 wurde am 15. Dezember 2000 im gefrorenen Zustand entnommen und zum Auftauen und zur Akklimatisierung im Bodenlabor des IME auf Edelstahlblechen ausgebreitet und gelagert. Nach vier Tagen wurde der Boden auf ≤ 2 mm gesiebt und zur weiteren Lagerung (Raumtemperatur) in Kunststoff-Eimer abgefüllt.

Bis zum 9. Januar 2001 wurde der Boden unter Belüftung und gelegentlicher Durchmischung im Kunststoff-Eimer zur weiteren Akklimatisierung gelagert. Dann wurde der Boden durch Wasserzugabe auf 50% der Wasserhaltekapazität eingestellt und die Trockenmasse erneut bestimmt. Mit diesem Wert der Trockenmasse wurde die notwendige Boden-Einwaage für den Abbau-Test errechnet.

Ergänzende Angaben zum Klärschlamm

Nach der Zerkleinerung und Siebung auf ≤ 2 mm wurde der Klärschlamm zur Erhaltung der biologischen Aktivität wieder leicht angefeuchtet und anschließend die Wasserhaltekapazität und die Trockenmasse erneut bestimmt.

B3-3.3 Laufzeit

Die Laufzeit des Versuchs wurde aufgrund des geringen Abbaus von den zunächst geplanten 16 Wochen auf 37 Wochen erhöht. In die Abbau-Tests mit den Böden Borstel und Latrop wurde nach 24 Wochen feldfrischer Boden des gleichen Bodens zugesetzt (siehe Kapitel B3-3.5 Zusatzexperimente zum aeroben Abbau). Die Inkubation erfolgte unter kontrollierten Laborbedingungen: Temperatur konstant bei 20 ± 1 °C; Bodenfeuchte ca. 50 % der maximalen Wasserhaltekapazität; Dunkelheit).

B3-3.4 Ansatz und Durchführung der Abbau-Experimente

Die Aufbringung der Substanzen erfolgte mit entwässertem Klärschlamm, der auf die Soll-Konzentrationen der Prüfsubstanzen von ca. 10 mg/kg Trockenmasse aufdotiert worden war.

Die Dotierlösung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) wurde in Aceton angesetzt. Durch Zugabe von 100 µL der Lösung wurde eine Dotierung um ca. 10 mg/kg erreicht. Diese Aufstockung wurde auf die gesamte Masse der Boden-/Klärschlamm-Gemische von jeweils ca. 15 g bezogen (5 g feuchter Klärschlamm und einer entsprechend 10 g m_T Bodenmenge).

Am 10. Januar 2001 wurden die Abbau-Versuche in 80 mL-Zentrifugengläsern (Braunglas mit Schraubdeckel und teflonkaschierter Dichtscheibe) angesetzt. Der Einsatz der Zentrifugengläser ermöglichte eine Aufarbeitung des gesamten Boden-/Klärschlamm-Gemisches eines Probenahmezeitpunktes (eine repräsentative Probennahme aus den Boden-/Klärschlamm-Gemischen war aufgrund der Inhomogenitäten nicht möglich).

Für jeden geplanten Zeitpunkt der Probennahme wurden separate Doppelproben angesetzt. Der Ablauf des Ansatzes gliederte sich wie folgt:

- Einwaage von 5,0 g feuchtem Klärschlamm und Aufstockung des Wassergehaltes auf 50 % Wasserhaltekapazität.
- Durchmischung / Homogenisierung der Klärschlämme zur besseren Wasserverteilung.
- Zusatz der Dotierlösung, zur Abdampfung des Acetons wurden die Zentrifugengläser eine Stunde offen stehen gelassen
- Zuwaage von 10 g m_T der Böden Latrop, Borstel oder Friesland.

Die Schraubkappen wurden nur leicht angeschraubt, so dass zum einen ein Luftaustausch mit dem Boden-/Klärschlamm-Gemisch möglich war, zum anderen aber das Austrocknen der Proben weitgehend verhindert wurde. Die Böden wurden durch Drehen und leichtes Schütteln der Zentrifugengläser mit dem vorgelegten Klärschlamm durchmischt.

Die Proben wurden über Nacht im Laborraum bei Raumtemperatur im Dunklen gelagert. Am 11.01.2001 wurden die Proben nochmals kurz belüftet, erneut durchmischt und zur weiteren Inkubation unter kontrollierten Laborbedingungen in einen klimatisierten Lagerungsraum gebracht. Dieser Raum war abgedunkelt, gut belüftet und auf 20 ± 1 °C temperiert. Damit die Abbauproben nicht zu schnell austrockneten, wurde zur Anfeuchtung der Raumluft kontinuierlich Wasser verdampft.

Während der Lagerzeit von maximal 37 Wochen wurden die Abbauproben wöchentlich belüftet und durch Drehen und leichtes Schütteln durchmischt. Im 14-tägigen Rhythmus wurde der Wassergehalt der Proben wieder auf 50 % Wasserhaltekapazität eingestellt.

B3-3.5 Zusatzexperimente zum aeroben Abbau

B3-3.5.1 Aktivierung durch Addition feldfrischen Bodens

Die Abnahme der Substanzkonzentrationen verlief für Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) und für alle Böden recht langsam (siehe Abbildung B3- 3 und Abbildung B3- 4). Zur Sicherstellung der biologischen Aktivität wurde nach 24 Wochen in die verbleibenden Abbau-Ansätze der Böden Borstel und Latrop jeweils feldfrischer Boden des gleichen Typs zugesetzt, die Menge entsprach jeweils 5,0 g Trockenmasse.

Die Abbau-Ansätze wurden wieder auf 50 % Wasserhaltekapazität eingestellt, gut durchmischt und weiter wie beschrieben inkubiert. Um für diesen Abbau noch genügend Probennahmezeitpunkte zu ermöglichen, wurden die verbleibenden Doppelproben der Parallelansätze als Einzelproben eingesetzt. Für diese erweiterten Abbau-Versuche erfolgten insgesamt 12 Probennahmen nach 0; 1; 3; 5; 10; 18; 24; 24,3 ; 25; 26; 28 und 32 Wochen.

B3-3.5.2 Zusatz-Versuch mit sterilisiertem Boden

Um zwischen biologischem Abbau und einer möglichen 'Festlegung' der PMF an der Boden-/ Klärschlamm-Matrix zu unterscheiden, wurde ein weiterer Zusatzversuch mit dem Boden Borstel durchgeführt. Zu diesem Versuch wurden erneut Boden-/Klärschlamm-Gemische (keine Doppelansätze) in 80 mL-Zentrifugengläsern hergestellt; die Hälfte der Abbau-Ansätze wurde dann für 20 Minuten bei 121 °C autoklaviert.

Unter einer Sterilwerkbank wurde dann in alle Zusatz-Proben zunächst die acetonische Dotierlösung (100 µL) und nach einer kurzen Wartezeit zur Einstellung auf 50 % Wasserhaltekapazität steriles Reinstwasser zupipettiert.

Die sterilen Proben wurden mit ebenfalls sterilisierten Schraubdeckeln gasdicht verschlossen. Die anderen Proben wurden wie unter Kapitel B3-3.4 beschrieben so verschlossen, dass noch ein Luftaustausch möglich war. Die Inkubation der Proben erfolgte wiederum in dem klimatisierten Raum unter kontrollierten Bedingungen.

Die Probennahmen erfolgten nach 0 und 2 Tagen sowie nach 1, 2, 4 und 8 Wochen.

Der abgepresste Klärschlamm stammte wieder von der Kläranlage Plettenberg und wurde am 22. Juni 2001 entnommen.

B3-3.6 Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in Boden-/ Klärschlamm-Gemischen

Die analytischen Bestimmungen der Prüfsubstanzen in den Boden-/Klärschlamm-Gemischen erfolgten nach der im Anhang A-8 (Vorhabenteil A) angegebenen Verfahrensvorschrift 'Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in entwässertem Klärschlamm'.

B3-4 Ergebnisse und Diskussion

B3-4.1 Validierung der Analysenmethode

Validierung der Methodik zur Bestimmung von AHTN und HHCB in Calciumchlorid-Lösungen

Mit dem EDV-Programm Perkin-Elmer SQS98 (Lernhardt und Kleiner, 1998) wurden aus den Messwerten der Grund-Kalibrierungen für HHCB und AHTN die relativen Verfahrensstandardabweichungen V_{x0} errechnet (Tabelle B3- 1) und ein F-Test auf Linearität (Mandel-Anpassungstest) durchgeführt.

Zur GC/MS/MS-Messung der Analyten wurden die Extrakte der Boden-/Klärschlamm-Gemische durch Aufarbeitung aliquoter Anteile in den Arbeitsbereich der Kalibration verdünnt. Die Bestimmungsgrenzen der Analysenmethode waren somit als Kennwert der Kalibrierung nicht relevant und wurden nicht ermittelt.

Die Matrixunabhängigkeit des Verfahrens für die PMF wurde durch Aufstellung der Wiederfindungsfunktion (WFF) überprüft. Aus der Wiederfindungsfunktion wurden dann die Wiederfindungsraten (WFR) der Analyten berechnet. Die Grund- und Matrixkalibrierung für Galaxolide® sind in Abbildung B3- 1 und die resultierende Wiederfindungsfunktion in Abbildung B3- 2 für ein Gemisch des Klärschlammes mit Boden des Typs Latrop dargestellt.

Die Präzision des Verfahrens ist mit der Grundkalibrierung vergleichbar, da sich mit einer Sicherheit von $P=99\%$ keine Unterschiede der Streuungen von Grund- und Matrixkalibrierung ergaben (Varianzen F-Test zwischen s_y der Wiederfindungsfunktion und s_{x0} der Kalibration).

Tabelle B3- 1: Verfahrenskenngrößen der Grund- und Matrix-Kalibrierung

Substanz	V_{x0} [%]	Funktions-Typ	Wiederfindungsrate*
Galaxolide®, HHCB	3,5	Linear	1,02
Tonalide®, AHTN	3,9	Linear	0,88

*Mit $P = 99$ Prozent wurde kein konstant oder proportional systematischer Fehler erkannt!

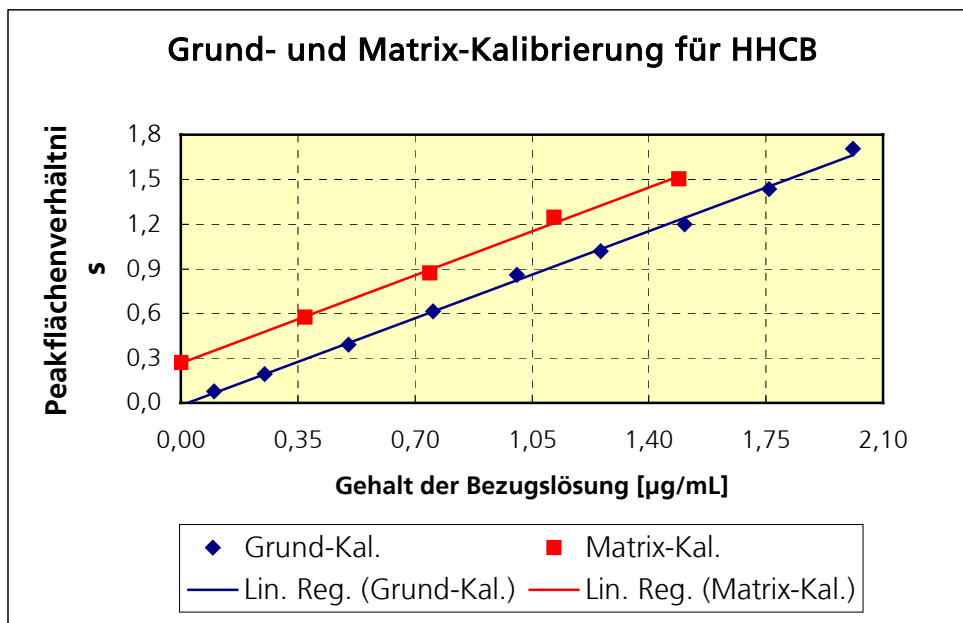


Abbildung B3- 1: Grund- und Matrix-Kalibrierung für Galaxolide® und ein Gemisch aus Klärschlamm und Boden des Typs Latrop

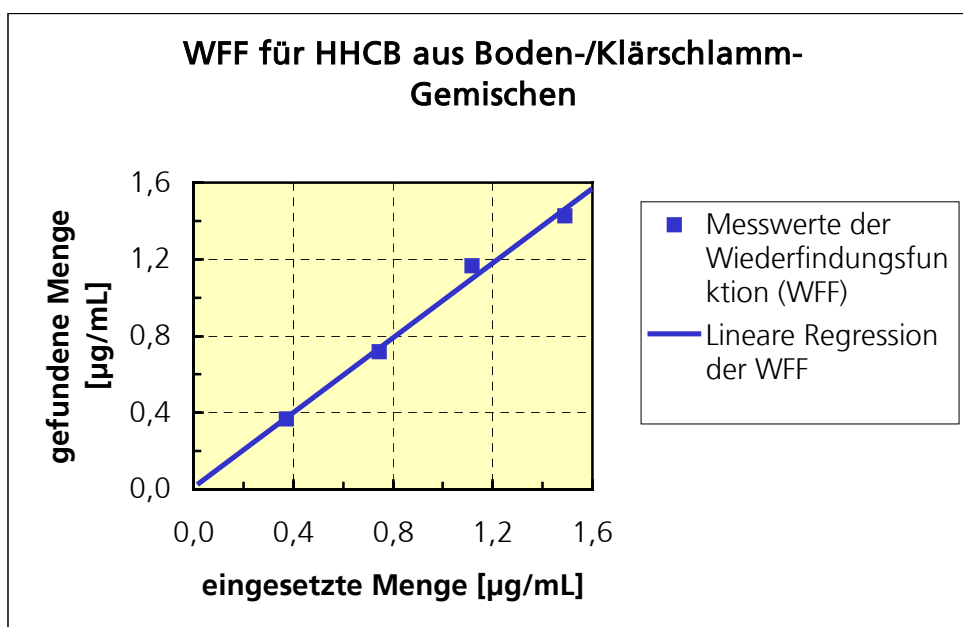


Abbildung B3- 2: Wiederfindung für Galaxolide® aus Boden-/Klärschlamm-Gemischen; Boden Latrop

B3-4.2 Ergebnisse der Abbauprobversuche

Zu Beginn der Abbauprobversuche, d.h. zum Zeitpunkt t_0 , wurde der Gehalt der Testsubstanzen in den Abbauprobversätzen analytisch bestimmt (siehe Tabelle B3- 2). Diese Werte dienen als Bezugspunkte zur Berechnung des aeroben Abbaus (0 % Abbau oder 100 % Verbleib im Klärschlamm/ Boden-Gemisch).

Tabelle B3- 2: Analytisch bestimmte HHCb- und AHTN-Gehalte der Abbauprobversätze zum Zeitpunkt t_0 in mg/kg

Borstel		Latrop		Friesland		Borstel (Zusatz, steril)	
HHCb	AHTN	HHCb	AHTN	HHCb	AHTN	HHCb	AHTN
14,1	14,2	13,5	13,4	13,7	13,8	10,9	11,7

Zu den angegebenen Probennahmezeitpunkten wurde die Inkubation gestoppt und die verbleibenden PMF-Gehalte in den Abbauprobversätzen bestimmt (es wurde jeweils der gesamte Inhalt eines Zentrifugenglases extrahiert).

Aus diesen Werten und den Daten zum Zeitpunkt t_0 wurde dann der prozentuale Verbleib im Klärschlamm-/Boden-Gemisch errechnet. Die berechneten Werte sind in der Tabelle B3- 3 und Tabelle B3- 4 für die 'normalen' Testansätze (siehe Kapitel B3-3.4) und in Tabelle B3- 7 für das Zusatzexperiment nach Sterilisierung durch Autoklavierung (siehe Kapitel B3-3.5) aufgelistet.

Tabelle B3- 3: Prozentualer Verbleib von Galaxolide® (HHCb) in den Klärschlamm-/Boden-Gemischen nach aerobem Abbau (analog BBA-Richtlinie)

Probennahme-		Boden Borstel		Boden Latrop		Boden Friesland	
Nr.	Zeitpunkt [Wochen]	Ansatz A [%]	Ansatz B [%]	Ansatz A [%]	Ansatz B [%]	Ansatz A [%]	Ansatz B [%]
1	0	100	100	100	100	100	100
2	1	81,8	81,1	85,7	93,9	90,4	84,4
3	3	78,3	77,1	75,8	72,5	74,9	76,3
4	5	77,8	75,9	77,6	78,6	77,4	76,5
5	10	76,0	75,1	73,4	70,4	72,7	73,3
6	18	64,5	54,1	63,8	64,9	67,7	65,3
7	24 *	64,5	-	60,8	-	-	-
8	24,286 *	37,6	-	57,0	-	-	-
9	25	55,9	-	58,8	-	62,5	61,5
10	26	61,8	-	55,2	-	-	-
11	28	60,1	-	56,8	-	67,8	60,9
12	32	47,0	-	50,0	-	-	-
13	37	-	-	-	-	52,9	52,3

* Bemerkung: Start des Zusatz-Experiments durch Zugabe von feldfrischem Boden. Die erste Probennahme fand nach 2 Tagen (= 0,286 Wochen) statt.

Da sich die Konzentration einer Substanz nicht nur durch Abbauvorgänge verringern kann, sollten bei der Betrachtung der Ergebnisse die Begriffe 'Abbau', 'Abbaukurven' usw. besser durch die Begriffe 'Abnahme', 'Abnahmekurven' usw. ersetzt werden.

Aus den Werten des prozentualen Verbleibs in Tabelle B3- 3 ergeben sich Abnahme-Raten für Galaxolide® (HHCB) von:

- **53 %** nach 32 Wochen für den Boden Borstel (nach Zugabe von feldfrischem Boden)
- **50 %** nach 32 Wochen für den Boden Latrop (nach Zugabe von feldfrischem Boden)
- **47 %** nach 37 Wochen für den Boden Friesland.

Die aus diesen Werten errechnete mittlere Abnahme-Rate von 50 % weist mit 6 % einen geringen Variationskoeffizienten auf. Dies führt zu der Annahme, dass die Abnahme der Substanzkonzentrationen unabhängig von den verwendeten Böden abläuft.

Auch die grafische zusammenfassende Darstellung der Daten aus Tabelle B3- 3 für alle 3 Böden unterstützt diese Annahme (Abbildung B3- 3).

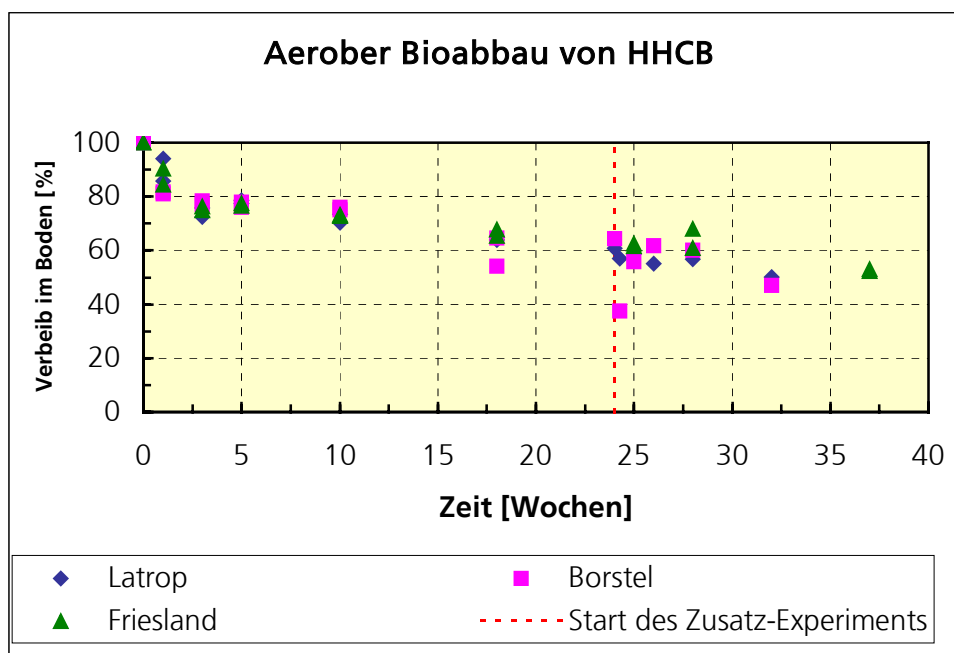


Abbildung B3- 3: Abnahmekurven von Galaxolide® in den Klärschlamm-/Boden-Gemischen

Tabelle B3- 4: Prozentualer Verbleib von Tonalide® (AHTN) in den Klärschlamm/-Boden-Gemischen nach aerobem Abbau (analog BBA-Richtlinie)

Probennahme-		Boden Borstel		Boden Latrop		Boden Friesland	
Nr.	Zeitpunkt [Wochen]	Ansatz A [%]	Ansatz B [%]	Ansatz A [%]	Ansatz B [%]	Ansatz A [%]	Ansatz B [%]
1	0	100	100	100	100	100	100
2	1	79,8	83,2	85,2	96,3	84,8	83,8
3	3	69,5	68,3	75,1	73,3	71,8	74,3
4	5	78,1	72,2	74,9	74,8	78,6	79,6
5	10	75,1	73,6	75,3	78,5	79,5	76,8
6	18	76,7	67,8	79,8	69,0	75,7	76,8
7	24	73,5	-	73,2	-	-	-
8	24,286	70,7	-	66,6	-	-	-
9	25	70,2	-	65,7	-	72,3	69,6
10	26	68,0	-	65,8	-	-	-
11	28	79,8	-	79,3	-	83,6	78,4
12	32	79,6	-	67,1	-	-	-
13	37	-	-	-	-	74,8	81,8

Für Tonalide® (AHTN) errechnen sich aus den Werten in Tabelle B3- 4 je nach Boden und Zeit Abnahme-Raten von:

- **ca. 20 - 30 %** für den Boden Borstel (Ansatz A mit Zugabe von feldfrischem Boden)
- **ca. 32 %** für den Boden Latrop (Ansatz A mit Zugabe von feldfrischem Boden)
- **ca. 19 - 25 %** für den Boden Friesland

Die Abnahme-Rate für AHTN ist mit durchschnittlich 26,8 % deutlich geringer als die vom HHCB bei einem erhöhten Variationskoeffizienten von 23%.

Aber auch hier zeigt die grafische Zusammenfassung der Daten aus Tabelle B3- 4 in der Abbildung B3- 4 eine Unabhängigkeit von den Böden an.

Dies bedeutet wiederum, dass beispielsweise der Eintrag der für einen möglichen Abbau bedeutsamen Mikroorganismen über den Klärschlamm erfolgt ist. Andererseits könnten aber auch Abbauprozesse möglicherweise keine Rolle spielen und die besonders anfänglich zu beobachtende Abnahme durch abiotische Prozesse wie zum Beispiel Festlegung in der Bodenmatrix verursacht worden sein.

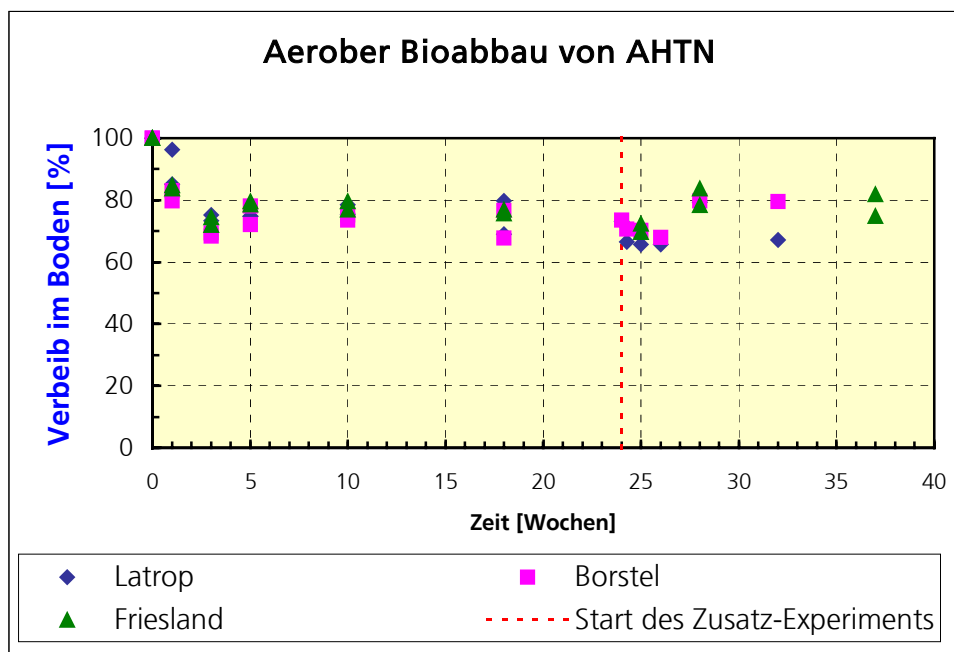


Abbildung B3- 4: Abnahmekurven von Tonalide® in den Klärschlamm/-Boden-Gemischen

In Anhang B3-1 sind die Ergebnisse und die graphische Darstellung einer statistischen Auswertung der Abbaudaten (Abnahmedaten) nach Timme et al. (1980 und 1986) enthalten. Sie wurden berechnet mit einem von der BBA herausgegebenen Programm zur statistischen Interpretation des Abbauverhaltens von Pflanzenbehandlungsmittel-Rückständen (Evaluation of residue trials, Ver. 2.0).

Im Anhang B3-1 ist jeweils der beste Fit der Daten angegeben. Daraus ergeben sich zusammenfassend die in Tabelle B3-5 angegebenen Kenndaten. Dabei wurden die DT_{90} -Werte aus den DT_{50} -Werten mittels folgender Faktoren berechnet (nach Timme et al., 1986):

Anpassungsfunktion	Faktor
Wurzel 1. Ordnung	11,0
Wurzel 1,5 Ordnung	27,3
Wurzel 2. Ordnung	81,0

Tabelle B3- 5: Auswertung der Abnahmedaten von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) nach Timme et al., 1986.

Boden	Ansatz	Funktion	SSR	rQ	DT ₅₀ [Wochen]	DT ₉₀ [Wochen]
Galaxolide® (HHCB)						
Borstel	A	Wurzel 1. Ordnung	634,99	0,796	36,5	401
Borstel	B	Wurzel 1. Ordnung	132,46	0,877	32,6	359
Latrop	A	Wurzel 1. Ordnung	82,08	0,966	42,9	472
Latrop	B	Wurzel 2. Ordnung	114,86	0,882	60,4	4888
Friesland	A	Wurzel 2. Ordnung	131,02	0,919	75,1	6080
Friesland	B	Wurzel 2. Ordnung	56,78	0,966	63,7	5163
Tonalide® (AHTN)						
Borstel	A	Wurzel 1,5 Ordnung	521,09	0,341	755,2	20617
Borstel	B	Wurzel 2. Ordnung	220,20	0,711	127,7	10344
Latrop	A	Wurzel 2. Ordnung	384,69	0,641	303,5	24584
Latrop	B	Wurzel 2. Ordnung	207,64	0,752	101,2	8197
Friesland	A	Wurzel 2. Ordnung	386,86	0,366	1189	96309
Friesland	B	Wurzel 2. Ordnung	370,99	0,362	1270	102870

SSR = Summe der Abweichungsquadrate (ideal = 0)

rQ = Güte der Anpassung (ideal = 1)

Tabelle B3- 6: Bereiche der DT₅₀ – und DT₉₀ – Werte von Galaxolide® und Tonalide®

	DT ₅₀	DT ₉₀
Galaxolide®	10 bis 17 Monate	7 bis 120 Jahre
Tonalide®	2 bis 24 Jahre	160 bis 2000 Jahre

Dennoch kann man aus deren Höhe ableiten, dass die Abnahmekinetik beider Substanzen (besonders der von Tonalide®) äußerst langsam verläuft und die Substanzen schwer abbaubar sind.

Weil die Versuchslaufzeiten relativ zu den Halbswertszeiten zu klein waren, ist eigentlich keine Berechnung möglich. Außerdem ließ die Güte der Anpassung zu wünschen übrig (besonders für Tonalide®). Dennoch wurde die Berechnung durchgeführt, um eine grobe Abschätzung zu erhalten. Die in den Tabelle B3- 5 und Tabelle B3- 6 angegebenen DT_x-Werte besitzen daher erhöhte Fehlerbreiten und sind mit Vorsicht zu betrachten.

Die grobe Abschätzung ergibt, dass die Abnahmekinetik beider Substanzen (besonders die von Tonalide®) äußerst langsam verläuft und die Substanzen schwer abbaubar sind.

Der geringe Abbau der Substanzen geht parallel mit der starken Sorption an Böden. Dadurch stehen sie Mikroorganismen nur eingeschränkt zur Verfügung. In Gegenwart von Klärschlamm, wie in dieser Studie, dürfte dieser Effekt besonders deutlich sein. Denn die besonders hohe Sorption an Klärschlamm (s. Kapitel Adsorption/Desorption) dürfte die Abnahmekurve noch flacher als in Böden verlaufen lassen.

Die Zugabe von Klärschlamm wurde in dieser Studie bewusst gewählt, um die Abbau-/ Abnahmeverhältnisse in der Praxis bei Klärschlammaufbringung zu berücksichtigen. Die Ergebnisse wurden daher unter 'worst case-Bedingungen' erhalten.

Bei der Bewertung der Ergebnisse ist zu beachten, dass die organische Matrix des Klärschlammes mit der Zeit auch abgebaut wird. Als Folge der verminderten Sorptionsbedingungen könnten die Moschusverbindungen dann für Mikroorganismen besser verfügbar werden. Ebenso könnten Transportvorgänge eine größere Bedeutung erlangen. Beide Effekte dürften jedoch nicht sehr ausgeprägt sein, da die Sorption an Böden zwar schwächer als an Klärschlamm, aber dennoch sehr stark ist.

Gelangen die Substanzen bei der Klärschlammaufbringung mit in den Boden, kann daher von einer hohen Persistenz ausgegangen werden. Dies muss auch kritisch betrachtet werden, da die lange Verweildauer auch eine Verfrachtung der Substanzen begünstigt. Sie können z.B. partikelgetragen mit dem Wind transportiert werden und so ubiquitäre Verbreitung finden. Da Vieh auf Weiden immer einen gewissen Anteil Boden mit aufnimmt, könnten sie theoretisch auch in die Nahrungskette gelangen. Dem spricht allerdings entgegen, dass die Klärschlammaufbringung auf Weiden (Dauergrünflächen) nicht gestattet ist.

Zu den Themen 'Transport im Boden' und 'Aufnahme in Pflanzen' werden in den Kapiteln B4 und B5 Untersuchungen vorgestellt.

B3-4.3 Ergebnisse der Zusatzexperimente zum aeroben Abbau

B3-4.3.1 Aktivierung durch Addition feldfrischen Bodens

Aufgrund der Vermutung, dass durch die Vorbehandlung der Böden die biologische Aktivität nachgelassen habe, wurde als erstes Zusatzexperiment für die Böden Latrop und Borstel nach 24 Wochen eine Aktivierung durch Addition von feldfrischem Boden vorgenommen.

Die Grafiken in den Abbildung B3- 3 und Abbildung B3- 4 belegen, dass weder für HHCB noch für AHTN durch diese 'Aktivierung' eine Änderung des Abnahme-Verhaltens erreicht werden konnte. Dies unterstützt wiederum die Aussage, dass der Eintrag der für einen möglichen Abbau bedeutsamen Mikroorganismen nicht über die Dotierung mit Boden erreicht wurde, sondern nur über den Klärschlamm erfolgte. Andererseits könnte die leichte beobachtete Abnahme der Substanzen auch durch abiotische Prozesse wie zum Beispiel Festlegung in der Bodenmatrix verursacht sein.

B3-4.3.2 Zusatz-Versuch mit sterilisiertem Boden

Um zwischen biologischem Abbau und einer möglichen chemischen 'Festlegung' von HHCB und AHTN an der Boden-/Klärschlamm-Matrix zu unterscheiden, wurde ein weiterer Zusatzversuch mit dem Boden Borstel durchgeführt. Zu diesem Zweck erfolgte eine Inkubation von frisch hergestellten Boden-/Klärschlamm-Gemischen, bei dem ein Doppelansatz für 20 Minuten bei 121 °C autoklaviert wurde. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle B3- 7 dargestellt.

Im Gegensatz zum ersten Abbau-Versuch zeigt sich weder für den aktiven noch für den sterilen Ansatz eine Substanzabnahme.

Die zwischenzeitlich für AHTN in der 3 und 4 Woche angezeigte Abnahme kann auf Inhomogenitäten bei der Dotierung der Klärschlamm-/Boden-Gemische und auf Abweichungen in der Analytik zurückgeführt werden.

Nimmt man die These, dass der Eintrag von bedeutsamen Mikroorganismen nur über den Klärschlamm erfolgt als richtig an, so muss sich das Zusatzexperiment in diesem Punkt vom ersten Abbau-Versuch unterscheiden. Die entwässerten Klärschlämme stammen von der gleichen Kläranlage und wurden identisch aufgearbeitet, der Unterschied kann also nur im Klärschlamm selbst, d.h. im Zeitpunkt der Probennahme begründet sein. Der abgepresste Klärschlamm für den ersten Abbau-Versuch wurde am 04. Januar 2001, der Klärschlamm für das Zusatzexperiment am 22. Juni 2001 von der Kläranlage Plettenberg entnommen. Möglicherweise war der Klärschlamm vom Juni so inaktiv, dass kein Bioabbau erfolgen konnte.

Tabelle B3- 7: Prozentualer Verbleib von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in Klärschlamm/-
Boden-Gemischen; Zusatzexperiment: Vergleich von sterilem und aktivem Boden;
Boden: Borstel

Probennahme-		Verbleib HHCB [%]		Verbleib AHTN [%]	
Nr.	Zeitpunkt [Wochen]	Boden aktiv	Boden steril	Boden aktiv	Boden steril
1	0	100	100	100	100
2	0,286	99,0	104,1	96,0	92,2
3	1	105,7	98,3	94,4	88,8
4	2	94,8	92,5	90,7	83,8
5	4	105,1	102,8	100,1	100,6
6	8	104,4	115,0	100,1	101,8

Die Zusatzexperimente zeigen zum einen, dass die Zufuhr von Mikroorganismen durch Addition feldfrischen Bodens keine Beschleunigung des Abbau-/Abnahmeverhaltens der Moschusverbindungen bewirkte.

Zum anderen ergaben sich auch keine Unterschiede zwischen aktivem und sterilem Boden. Die in den Böden vorhandenen Mikroorganismen hatten also keinen Einfluß auf die Abnahme der Moschusverbindungen.

Anhang B3-1: Simulation der Abnahmekinetik (nach Timme und Frehse)

Tabelle B3-1.1: Abbau von Galaxolide® im Boden Borstel Ansatz A

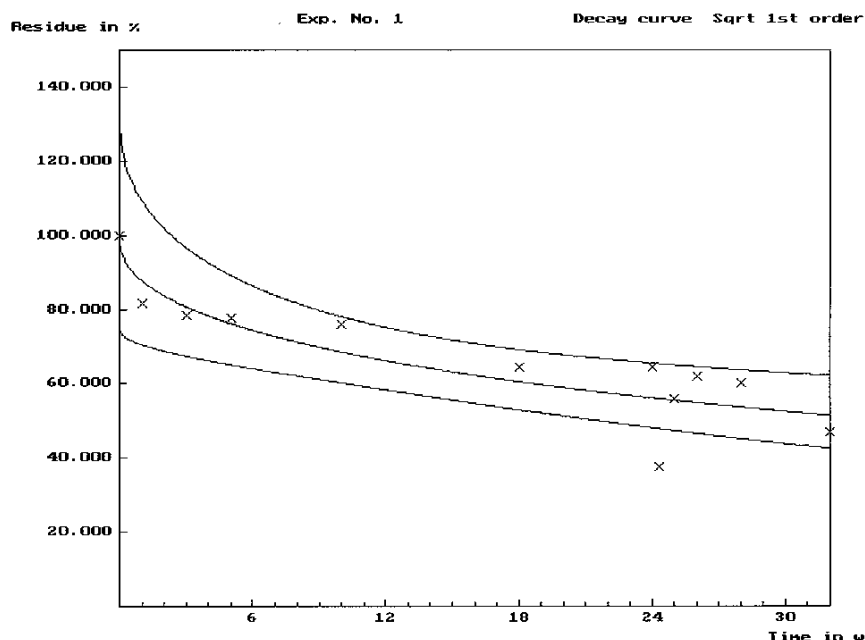
Evaluation of residue trials Version 02.00

Exp. No.: 1
Crop/Soil: Borstel A Sample material:
Product: Klärschlamm/Boden
Active ingredient: Galaxolide (HHCB)

Function: Sqrt 1st order

t(w)	R(%)	Rmod	t(w)	R(%)	Rmod
0.0	100	98.425	24.0	64.5	56.101
1.0	81.8	87.755	24.3	37.6	55.905
3.0	78.3	80.685	25.0	55.9	55.454
5.0	77.8	76.151	26.0	61.8	54.828
10.0	76	68.472	28.0	60.1	53.630
18.0	64.5	60.489	32.0	47	51.428

Sum sq. residuals: 634.9880
Slope b: -0.0498 CI from -0.0731 to -0.0266
Intercept a: 1.9931 CI from 1.8990 to 2.0872
Modified likelihood: 0.7957 Significance : 0.3161 at 95 %
T/2: 36.49 w CI: 2.41 - 70.57
Ratio Sqrt 1st order / Sqrt 1.5st order: 4.55 %
SSR 1st Ord.: 729.65105, 1.5st Ord.: 725.70761, 2nd Ord.: 727.73541
SSR Sqrt 1st Ord.: 634.98799, 1.5st Ord.: 663.90543, 2nd Ord.: 726.87006



Anhang B3-1: Simulation der Abnahmekinetik (nach Timme und Frehse)

Tabelle B3-1.2: Abbau von Galaxolide® im Boden Borstel Ansatz B

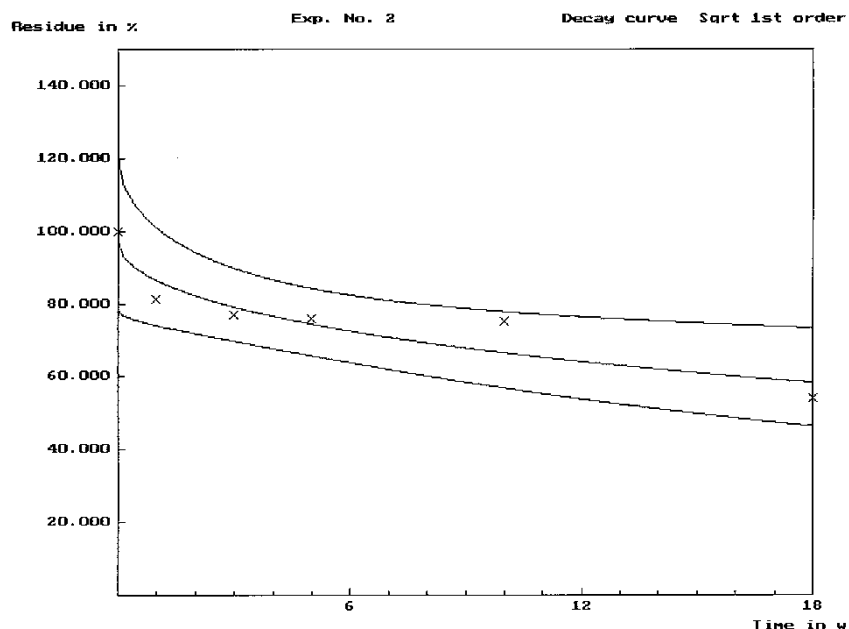
Evaluation of residue trials Version 02.00

Exp. No.: 2
Crop/Soil: Borstel B Sample material:
Product: Klärschlamm/Boden
Active ingredient: Galaxolide (HHCB)

Function: Sqrt 1st order

t(w)	R(%)	Rmod	t(w)	R(%)	Rmod
0.0	100	97.628	5.0	75.9	74.420
1.0	81.1	86.468	10.0	75.1	66.506
3.0	77.1	79.116	18.0	54.1	58.332

Sum sq. residuals: 132.4573
Slope b: -0.0527 CI from -0.0815 to -0.0239
Intercept a: 1.9896 CI from 1.9181 to 2.0610
Modified likelihood: 0.8768 Significance : 0.1250 at 95 %
T/2: 32.60 w CI: -3.0 - 68.20
Ratio Sqrt 1st order / Sqrt 1.5st order: 2.50 %
SSR 1st Ord.: 227.48565, 1.5st Ord.: 223.89773, 2nd Ord.: 220.14251
SSR Sqrt 1st Ord.: 132.45735, 1.5st Ord.: 135.77504, 2nd Ord.: 144.78681



Anhang B3-1: Simulation der Abnahmekinetik (nach Timme und Frehse)

Tabelle B3-1.3: Abbau von Galaxolide® im Boden Latrop Ansatz A

Evaluation of residue trials

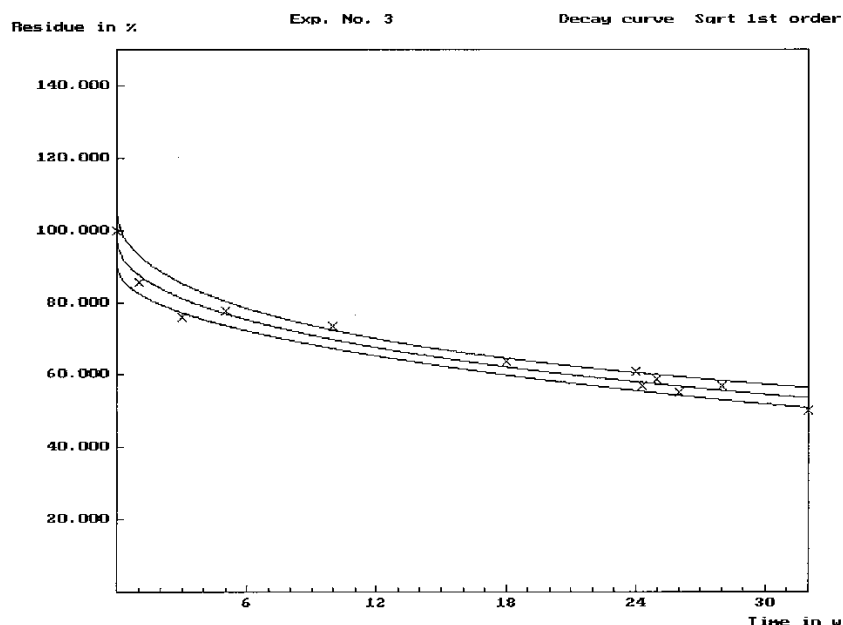
Version 02.00

Exp. No.: 3
Crop/Soil: Latrop A Sample material:
Product: Klärschlamm/Boden
Active ingredient: Galaxolide (HHCB)

Function: Sqrt 1st order

t(w)	R(%)	Rmod	t(w)	R(%)	Rmod
0.0	100	97.453	24.0	60.8	58.022
1.0	85.7	87.665	24.3	57.0	57.835
3.0	75.8	81.129	25.0	58.8	57.405
5.0	77.6	76.914	26.0	55.2	56.807
10.0	73.4	69.732	28.0	56.8	55.661
18.0	63.8	62.196	32.0	50	53.550

Sum sq. residuals: 82.0809
Slope b: -0.0460 CI from -0.0524 to -0.0395
Intercept a: 1.9888 CI from 1.9626 to 2.0150
Modified likelihood: 0.9659 Significance: 0.4068 at 95 %
T/2: 42.88 w CI: 30.82 - 54.95
Ratio Sqrt 1st order / Sqrt 1.5st order: 2.14 %
SSR 1st Ord.: 234.48994, 1.5st Ord.: 221.56121, 2nd Ord.: 208.66635
SSR Sqrt 1st Ord.: 82.08095, 1.5st Ord.: 83.83964, 2nd Ord.: 95.99906



Anhang B3-1: Simulation der Abnahmekinetik (nach Timme und Frehse)

Tabelle B3-1.4: Abbau von Galaxolide® im Boden Latrop Ansatz B

Evaluation of residue trials

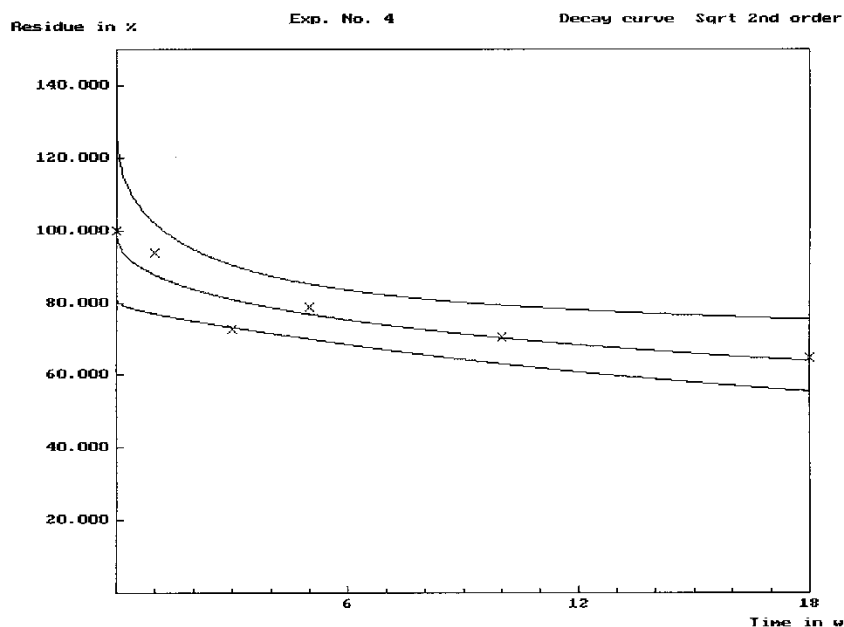
Version 02.00

Exp. No.: 4
Crop/Soil: Latrop B Sample material:
Product: Klärschlamm/Boden
Active ingredient: Galaxolide (HHCB)

Function: Sqrt 2nd order

t(w)	R(%)	Rmod	t(w)	R(%)	Rmod
0.0	100	98.892	5.0	78.6	76.789
1.0	93.9	87.614	10.0	70.4	70.282
3.0	72.5	80.863	18.0	64.9	63.961

Sum sq. residuals: 114.8580
Slope b: 1.30E-03 CI from 6.20E-04 to 1.98E-03
Intercept a: 0.0101 CI from 8.42E-03 to 0.0118
Modified likelihood: 0.8818 Significance: 0.1277 at 95 %
T/2: 60.35 w CI: -20.5 - 141.2
Ratio Sqrt 2nd order / Sqrt 1.5st order: 4.24 %
SSR 1st Ord.: 300.51120, 1.5st Ord.: 290.49326, 2nd Ord.: 282.34949
SSR Sqrt 1st Ord.: 126.62581, 1.5st Ord.: 119.73248, 2nd Ord.: 114.85799



Anhang B3-1: Simulation der Abnahmekinetik (nach Timme und Frehse)

Tabelle B3-1.5: Abbau von Galaxolide® im Boden Friesland Ansatz A

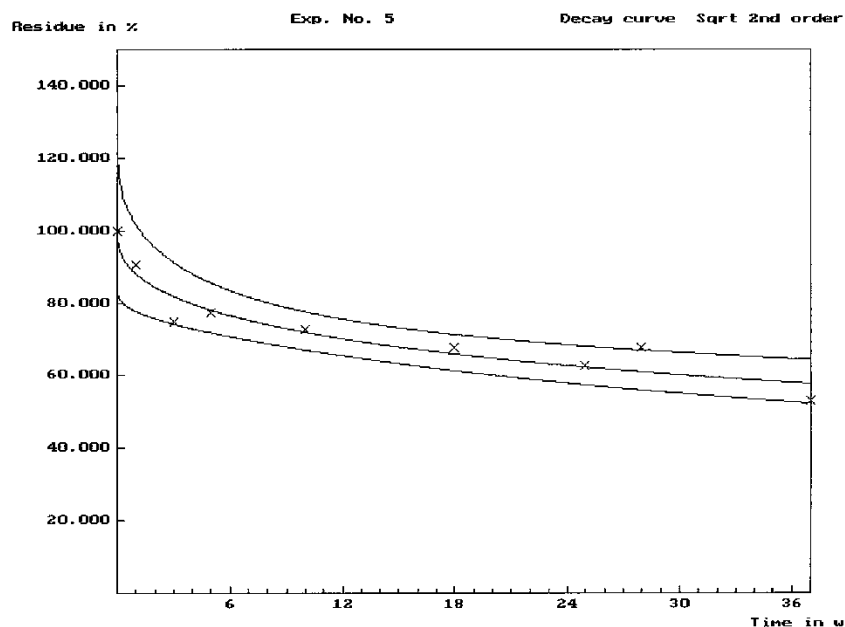
Evaluation of residue trials Version 02.00

Exp. No.: 5
Crop/Soil: Friesland A Sample material:
Product: Klärschlamm/Boden
Active ingredient: Galaxolide (HHCB)

Function: Sqrt 2nd order

t(w)	R(%)	Rmod	t(w)	R(%)	Rmod
0.0	100	98.143	18.0	67.7	65.881
1.0	90.4	87.987	25.0	62.5	62.229
3.0	74.9	81.791	28.0	67.8	60.929
5.0	77.4	78.009	37.0	52.9	57.660
10.0	72.7	71.899			

Sum sq. residuals: 131.0177
Slope b: 1.18E-03 CI from 7.83E-04 to 1.57E-03
Intercept a: 0.0102 CI from 8.71E-03 to 0.0117
Modified likelihood: 0.9189 Significance: 0.2921 at 95 %
T/2: 75.06 w CI: 5.45 - 144.7
Ratio Sqrt 2nd order / Sqrt 1.5st order: 6.77 %
SSR 1st Ord.: 351.40231, 1.5st Ord.: 338.70401, 2nd Ord.: 325.44304
SSR Sqrt 1st Ord.: 150.91118, 1.5st Ord.: 139.88504, 2nd Ord.: 131.01768



Anhang B3-1: Simulation der Abnahmekinetik (nach Timme und Frehse)

Tabelle B3-1.6: Abbau von Galaxolide® im Boden Friesland Ansatz B

Evaluation of residue trials

Version 02.00

Exp. No.: 6
Crop/Soil: Friesland B
Product: Klärschlamm/Boden
Active ingredient: Galaxolide (HHCB)

Sample material:

Function: Sqrt 2nd order

t (w)	R(%)	Rmod	t (w)	R(%)	Rmod
0.0	100	97.844	18.0	65.3	63.891
1.0	84.4	86.953	25.0	61.5	60.165
3.0	76.3	80.401	28.0	60.9	58.843
5.0	76.5	76.436	37.0	52.3	55.533
10.0	73.3	70.084			

Sum sq. residuals: 56.7813

Slope b: 1.28E-03

CI from 1.03E-03 to 1.53E-03

Intercept a: 0.0102

CI from 9.27E-03 to 0.0112

Modified likelihood: 0.9655

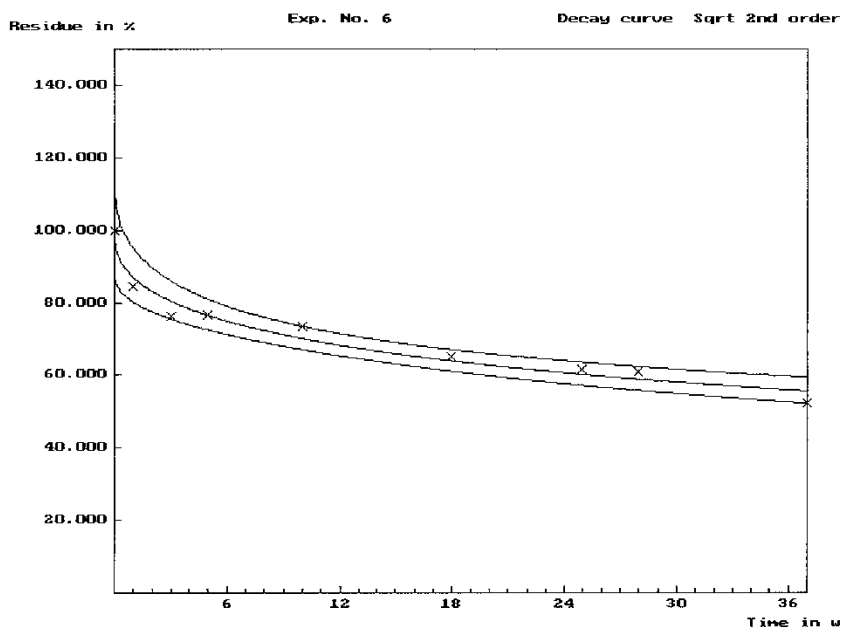
Significance : 0.3161 at 95 %

T/2: 63.74 w CI: 27.90 - 99.58

Ratio Sqrt 2nd order / Sqrt 1.5st order: 10.13 %

SSR 1st Ord.: 261.14747, 1.5st Ord.: 247.75701, 2nd Ord.: 234.42988

SSR Sqrt 1st Ord.: 71.39124, 1.5st Ord.: 62.53219, 2nd Ord.: 56.78127



Anhang B3-1: Simulation der Abnahmekinetik (nach Timme und Frehse)

Tabelle B3-1.7: Abbau von Tonalide® (AHTN) im Boden Borstel Ansatz A

Evaluation of residue trials

Version 02.00

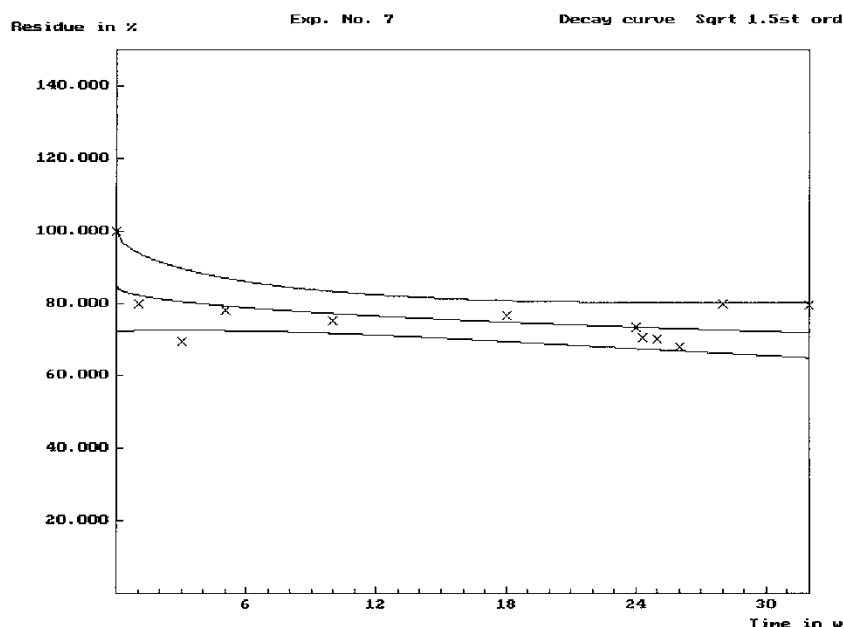
Exp. No.: 7
Crop/Soil: Borstel A
Product: Klärschlamm/Boden
Active ingredient: Tonalide (AHTN)

Sample material:

Function: Sqrt 1.5st order

t(w)	R(%)	Rmod	t(w)	R(%)	Rmod
0.0	100	84.684	24.0	73.5	73.438
1.0	79.8	82.188	24.3	70.7	73.375
3.0	69.5	80.430	25.0	70.2	73.230
5.0	78.1	79.252	26.0	68.0	73.027
10.0	75.1	77.154	28.0	79.8	72.636
18.0	76.7	74.810	32.0	79.6	71.900

Sum sq. residuals: 521.0907
Slope b: 1.64E-03
Intercept a: 0.1087
Modified likelihood: 0.3413
T/2: 755.2 w CI: -937.4 - 2448
Ratio Sqrt 1.5st order / Sqrt 2nd order: 0.13 %
SSR 1st Ord.: 645.29069, 1.5st Ord.: 646.73014, 2nd Ord.: 649.32649
SSR Sqrt 1st Ord.: 522.07861, 1.5st Ord.: 521.09066, 2nd Ord.: 521.75484



Anhang B3-1: Simulation der Abnahmekinetik (nach Timme und Frehse)

Tabelle B3-1.8: Abbau von Tonalide® (AHTN) im Boden Borstel Ansatz B

Evaluation of residue trials

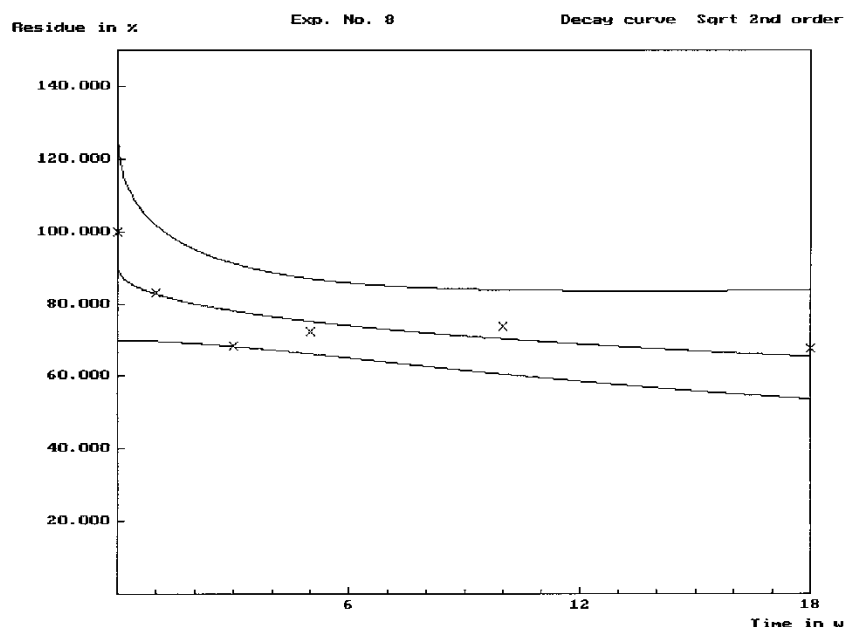
Version 02.00

Exp. No.: 8
Crop/Soil: Borstel B Sample material:
Product: Klärschlamm/Boden
Active ingredient: Tonalide (AHTN)

Function: Sqrt 2nd order

t(w)	R(%)	Rmod	t(w)	R(%)	Rmod
0.0	100	89.983	5.0	72.2	75.119
1.0	83.2	82.668	10.0	73.6	70.308
3.0	68.3	78.024	18.0	67.8	65.421

Sum sq. residuals: 220.1960
Slope b: 9.83E-04 CI from 1.79E-05 to 1.95E-03
Intercept a: 0.0111 CI from 8.72E-03 to 0.0135
Modified likelihood: 0.7106 Significance : 0.0316 at 95 %
T/2: 127.7 w CI: -170.4 - 425.8
Ratio Sqrt 2nd order / Sqrt 1.5st order: 2.67 %
SSR 1st Ord.: 451.39603, 1.5st Ord.: 449.94886, 2nd Ord.: 450.59892
SSR Sqrt 1st Ord.: 234.44085, 1.5st Ord.: 226.06523, 2nd Ord.: 220.19595



Anhang B3-1: Simulation der Abnahmekinetik (nach Timme und Frehse)

Tabelle B3-1.9: Abbau von Tonalide® (AHTN) im Boden Latrop Ansatz A

Evaluation of residue trials

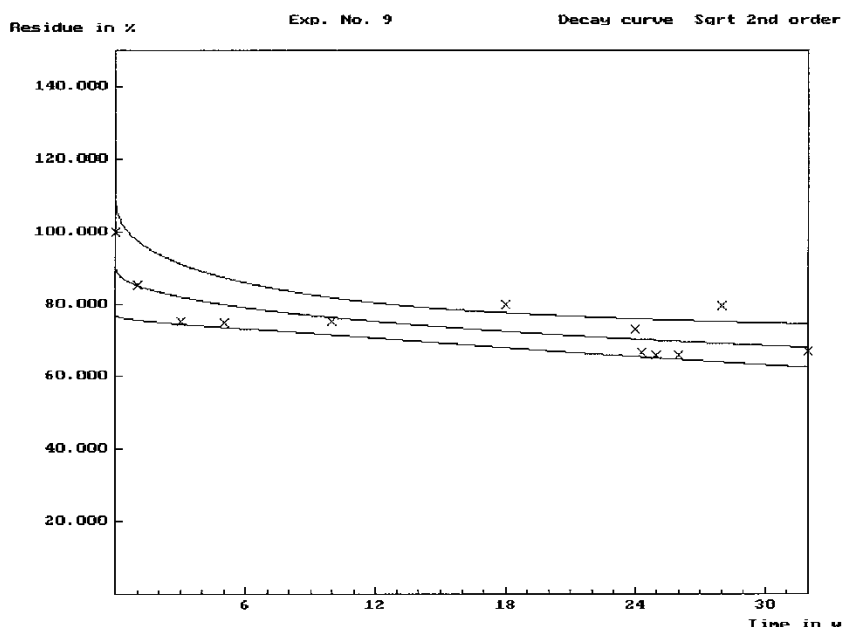
Version 02.00

Exp. No.: 9
Crop/Soil: Latrop A Sample material:
Product: Klärschlamm/Boden
Active ingredient: Tonalide (AHTN)

Function: Sqrt 2nd order

t(w)	R(%)	Rmod	t(w)	R(%)	Rmod
0.0	100	90.051	24.0	73.2	70.287
1.0	85.2	85.163	24.3	66.6	70.191
3.0	75.1	81.909	25.0	65.7	69.971
5.0	74.9	79.808	26.0	65.8	69.663
10.0	75.3	76.217	28.0	79.3	69.073
18.0	79.8	72.417	32.0	67.1	67.979

Sum sq. residuals: 384.6912
Slope b: 6.37E-04 CI from 2.73E-04 to 1.00E-03
Intercept a: 0.0111 CI from 9.63E-03 to 0.0126
Modified likelihood: 0.6414 Significance : 0.2249 at 95 %
T/2: 303.5 w CI: -116.4 - 723.4
Ratio Sqrt 2nd order / Sqrt 1.5st order: 1.81 %
SSR 1st Ord.: 553.89413, 1.5st Ord.: 551.70050, 2nd Ord.: 550.21629
SSR Sqrt 1st Ord.: 399.05479, 1.5st Ord.: 391.64562, 2nd Ord.: 384.69121



Anhang B3-1: Simulation der Abnahmekinetik (nach Timme und Frehse)

Tabelle B3-1.10: Abbau von Tonalide® (AHTN) im Boden Latrop Ansatz B

Evaluation of residue trials

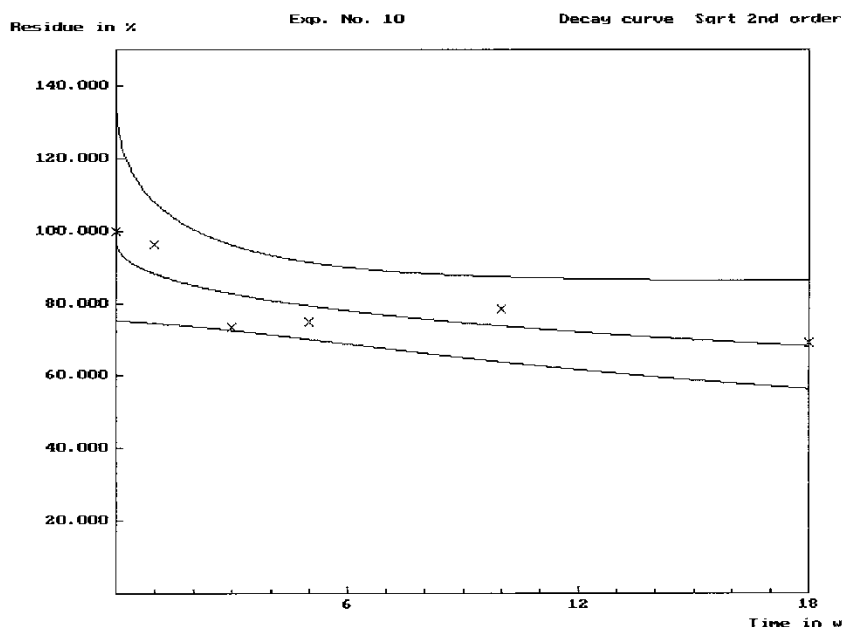
Version 02.00

Exp. No.: 10
Crop/Soil: Latrop B Sample material:
Product: Klärschlamm/Boden
Active ingredient: Tonalide (AHTN)

Function: Sqrt 2nd order

t(w)	R(%)	Rmod	t(w)	R(%)	Rmod
0.0	100	96.882	5.0	74.8	79.262
1.0	96.3	88.121	10.0	78.5	73.710
3.0	73.3	82.650	18.0	69.0	68.142

Sum sq. residuals: 207.6399
Slope b: 1.03E-03 CI from 1.38E-04 to 1.91E-03
Intercept a: 0.0103 CI from 8.12E-03 to 0.0125
Modified likelihood: 0.7520 Significance : 0.0558 at 95 %
T/2: 101.2 w CI: -111.2 - 313.6
Ratio Sqrt 2nd order / Sqrt 1.5st order: 2.49 %
SSR 1st Ord.: 388.29088, 1.5st Ord.: 383.55225, 2nd Ord.: 380.60678
SSR Sqrt 1st Ord.: 219.59976, 1.5st Ord.: 212.81662, 2nd Ord.: 207.63988



Anhang B3-1: Simulation der Abnahmekinetik (nach Timme und Frehse)

Tabelle B3-1.11: Abbau von Tonalide® (AHTN) im Boden Friesland Ansatz A

Evaluation of residue trials

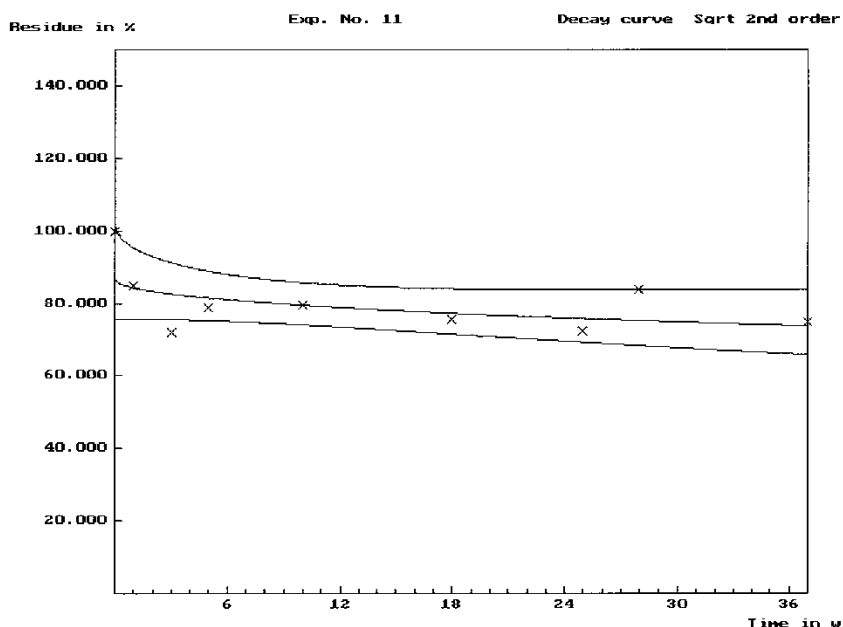
Version 02.00

Exp. No.: 11
Crop/Soil: Friesland A Sample material:
Product: Klärschlamm/Boden
Active ingredient: Tonalide (AHTN)

Function: Sqrt 2nd order

t(w)	R(%)	Rmod	t(w)	R(%)	Rmod
0.0	100	86.723	18.0	75.7	77.221
1.0	84.8	84.278	25.0	72.3	75.739
3.0	71.8	82.574	28.0	83.6	75.184
5.0	78.6	81.441	37.0	74.8	73.717
10.0	79.5	79.437			

Sum sq. residuals: 386.8653
Slope b: 3.34E-04 CI from -1.02E-05 to 6.79E-04
Intercept a: 0.0115 CI from 0.0102 to 0.0128
Modified likelihood: 0.3659 Significance : 0.0226 at 90 %
T/2: 1189 w CI: -1491.6 - 3869
Ratio Sqrt 2nd order / Sqrt 1.5st order: 0.04 %
SSR 1st Ord.: 493.56202, 1.5st Ord.: 494.52145, 2nd Ord.: 496.30320
SSR Sqrt 1st Ord.: 388.39651, 1.5st Ord.: 387.02271, 2nd Ord.: 386.86535



Anhang B3-1: Simulation der Abnahmekinetik (nach Timme und Frehse)

Tabelle B3-1.12: Abbau von Tonalide® (AHTN) im Boden Friesland Ansatz B

Evaluation of residue trials

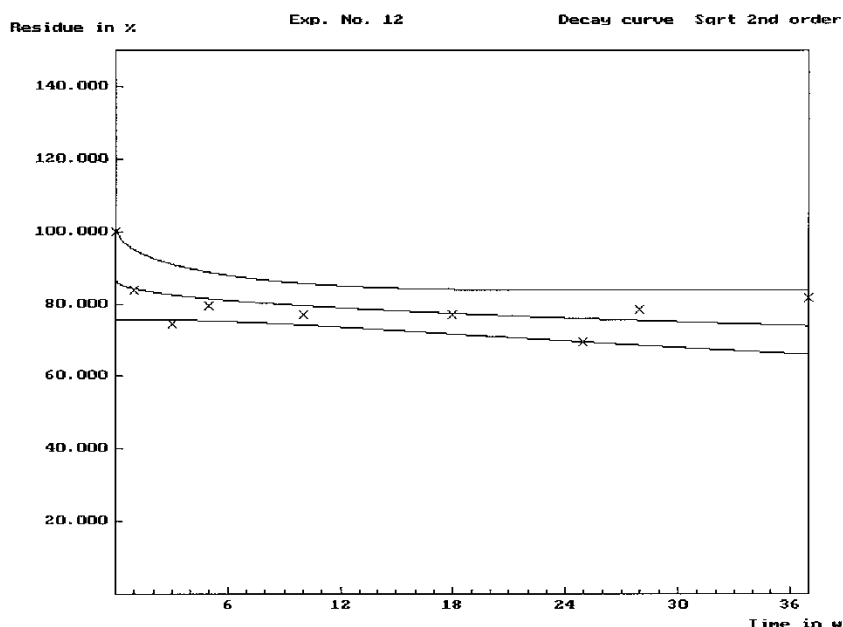
Version 02.00

Exp. No.: 12
Crop/Soil: Friesland B Sample material:
Product: Klärschlamm/Boden
Active ingredient: Tonalide (AHTN)

Function: Sqrt 2nd order

t(w)	R(%)	Rmod	t(w)	R(%)	Rmod
0.0	100	86.522	18.0	76.8	77.316
1.0	83.8	84.160	25.0	69.6	75.875
3.0	74.3	82.511	28.0	78.4	75.335
5.0	79.6	81.413	37.0	81.8	73.906
10.0	76.8	79.469			

Sum sq. residuals: 370.9860
Slope b: 3.24E-04 CI from -1.48E-05 to 6.63E-04
Intercept a: 0.0116 CI from 0.0103 to 0.0128
Modified likelihood: 0.3619 Significance : 0.0193 at 90 %
T/2: 1270 w CI: -1627.3 - 4167
Ratio Sqrt 2nd order / Sqrt 1.5st order: 0.26 %
SSR 1st Ord.: 490.48099, 1.5st Ord.: 490.93794, 2nd Ord.: 492.17891
SSR Sqrt 1st Ord.: 374.06123, 1.5st Ord.: 371.95676, 2nd Ord.: 370.98599



B4 Leachingverhalten von polyzyklischen Moschusverbindungen in Kleinlysimetern

B4-1 Zusammenfassung

Die Bestimmung des Leachingverhaltens von Stoffen in Böden und damit ihres Potentials zur Transformation und Mobilität im Boden ist eine notwendige Voraussetzung zur Risikobewertung. Zu ihrer Bestimmung ist eine neue OECD-Richtlinie in Vorbereitung: 'Leaching in Soil Columns'.

Die hier beschriebenen Experimente zur Ermittlung des Leachingverhaltens von PMF in Böden wurden in Anlehnung an diese Richtlinie mit den Böden Borstel, Latrop und Friesland (Charakterisierung siehe Kapitel B2) und den Prüfsubstanzen Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) im gesättigten Fluß bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Prüfsubstanzen wurden durch dotierten Klärschlamm auf die Bodenoberfläche appliziert.

Nach künstlicher Beregnung der Bodensäulen wurde das Sickerwasser fraktioniert und in 10 Fraktionen aufgefangen. Es wurde ein Regenfall von 200 mm in 48 Stunden simuliert. Nach dem Leaching-Vorgang wurde der Boden aus den Säulen entfernt und in 6 Schichten separiert. Die Bodenschichten und die Sickerwässer (Eluate) wurden anschließend auf die Prüfsubstanzen analysiert.

Die analysierten Gehalte an Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in den Sickerwässern lagen im Bereich der Bestimmungsgrenze des Verfahrens. Diese sehr geringe Ausschwemmung der Prüfsubstanzen aus den Testsäulen erfolgte nur über den 'preferential flow'. Die höchsten PMF-Gehalte in den Eluaten wurden für Galaxolide® und den Boden Latrop gemessen. Verglichen mit der in die Säule eingebrachten HHCB-Menge zeigte sich, dass in 48 Stunden nur 0,001 % der HHCB-Menge aus der Säule gespült wurden.

B4-2 Experimenteller Teil

B4-2.1 Prüfsubstanzen

Als Prüfsubstanzen wurden die für die Adsorptions-/Desorptionsuntersuchungen (Kapitel B2) ausgewählten polyzyklischen Moschusverbindungen Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) verwendet.

B4-2.2 Böden

Die für die Adsorptions-/Desorptionsuntersuchungen (Kapitel B2) ausgewählten Böden Borstel, Latrop und Friesland wurden auch für die Leachingexperimente verwendet. Eine Kurzcharakterisierung der Böden sowie Angaben zur Vorbehandlung der Böden finden sich in Kapitel B2.

B4-2.2.1 Beschreibung der Testapparatur

Die Versuche wurden in 60 cm langen inerten Säulen aus Glas durchgeführt, deren Innendurchmesser 14 cm betrug. Verschlussen wurden die Säulen unten durch eine Edelstahlkappe und oben durch eine Kombination aus Edelstahlplatte und Edelstahlstempel, die einen O-Ring aus Dichtgummi umschlossen. Die Abdichtung des oberen Säulenendes wurde durch Quetschung des O-Rings bewirkt, was eine variable Füllung der Säule zwischen 0 und 55 cm ermöglichte. Die Kombination aus Glassäule und den beiden Endkappen wurde durch drei seitlich angebrachte Gewindestangen zusammengehalten.

In die Endkappen waren Swagelok-Anschlüsse eingelassen. Das obere Ende jeder Säule wurde über einen Teflonschlauch mit einer HPLC-Pumpe verbunden. Das untere Ende jeder Säule war über einen weiteren Teflonschlauch an einen Fraktionssammler der Fa. ABIMED angeschlossen.

Die Versuche wurden parallel in zwei Säulen (A und B) durchgeführt. Damit aufgrund möglicher unterschiedlicher Füllungen und somit unterschiedlicher Flusseigenschaften gleiche Durchflussraten anlagen, wurde für jede Säule zur Simulation der Beregnung eine separate Pumpe eingesetzt (Säule A: Fa. GYNKOTEK M300 und Säule B: Fa. GYNKOTEK M480). Die Eluat-Fractionen wurden durch Schläuche aus Polypropylen vom Fraktionssammler, getrennt nach Säulen A und B, in 500 mL Erlenmeyerkolben geleitet (Abbildung B4- 1).

B4-2.3 Durchführung

Die Beaufschlagung der Bodensäulen mit den Prüfsubstanzen erfolgte durch dotierten Klärschlamm. Der Gehalt im Klärschlamm sollte je Prüfsubstanz 10 mg/kg Boden betragen. Bezogen wurde diese Konzentration auf die gesamte in die Säule eingebrachte Bodenmenge. Die in die Glassäulen eingefüllten Mengen an luftgetrocknetem Boden richteten sich nach der Füllhöhe von jeweils 30 cm.

B4-2.3.1 Vorbehandlung und Dotierung des Klärschlammes

Für die Experimente wurde entwässerter Klärschlamm der Kläranlage Plettenberg eingesetzt. Der Klärschlamm wurde zunächst über mehrere Tage an der Luft getrocknet, dann mit einer Schneidmühle (Fa. RETSCH) zerkleinert und ≤ 2 mm abgesiebt (vgl. Angaben in Kapitel B2).

Von diesem luftgetrockneten Klärschlamm wurden zur Dotierung exakt 250 g in 500 mL Weit-halsglasflaschen eingewogen. Je nach Bodenmenge wurden dann 3 bis 5 mL einer acetonischen Lösung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) tropfenweise zupipettiert. Die Gläser wurden mit Schraubdeckeln dicht verschlossen und für einige Stunden auf einem Rollenmixer intensiv gemischt. Damit keine Adsorption der Prüfsubstanzen an der Tefloneinlage des Schraubdeckels erfolgte, wurde zwischen Dichtung und Glasrand ein Stück Alufolie eingelegt.



Abbildung B4- 1: Aufbau der Testapparatur Leachingverhalten in Kleinlysimetern

Die Dotierung des Klärschlammes erfolgte dreifach, jeweils in getrennten Flaschen. Je eine komplette Flaschen-Füllung wurde zur Durchführung eines Leaching-Versuches eingesetzt, der Inhalt der dritten Flasche wurde zur analytischen Kontrolle des eingesetzten Klärschlammes verwendet.

Da die eingesetzten Bodenmengen aufgrund der unterschiedlichen Dichte der Böden variierten, die Dotierung aber auf die Masse des eingefüllten Bodens bezogen werden sollte, mussten die Klärschlämme für jeden Boden unterschiedlich dotiert werden.

B4-2.3.2 Füllung der Säulen

Zunächst wurden die Edelstahlböden mit Hilfe der Gewindestangen an die Glassäule angeschraubt. Dann wurden (zur Eluatfiltration) ca. 5 g Glaswolle auf den Boden der Säule verteilt und ein Edelstahlsieb darüber gelegt. Danach wurde die berechnete Menge des luftgetrockneten und auf ≤ 2 mm gesiebten Bodens (gestörter Boden) abgewogen und 30 cm hoch in die Säulen eingefüllt. Auf den eingefüllten Boden wurde ein weiteres Edelstahlsieb gelegt.

Anschließend wurden die Bodensäulen zur Versuchsdurchführung im gesättigten Fluss bis zur maximalen Wasserhaltekapazität mit entionisiertem Wasser gesättigt (ca. 1,5 Liter) und das untere Ende der Säule über den Teflonschlauch mit dem Fraktionssammler verbunden.

Auf das Edelstahlsieb (oberhalb des eingefüllten Bodens) wurde dann der gesamte Inhalt einer Flasche mit dotiertem Klärschlamm gegeben, gleichmäßig verteilt und dann mit einem weiteren Edelstahlsieb abgedeckt. Der Klärschlamm wurde ebenfalls mit 200 bis 300 mL Wasser gesättigt. Auf das Sieb wurden anschließend wieder ca. 5 g Glaswolle gleichmäßig aufgebracht und die Säule durch Edelstahlstempel und Quetschung des O-Rings verschlossen (Abbildung B4- 2).

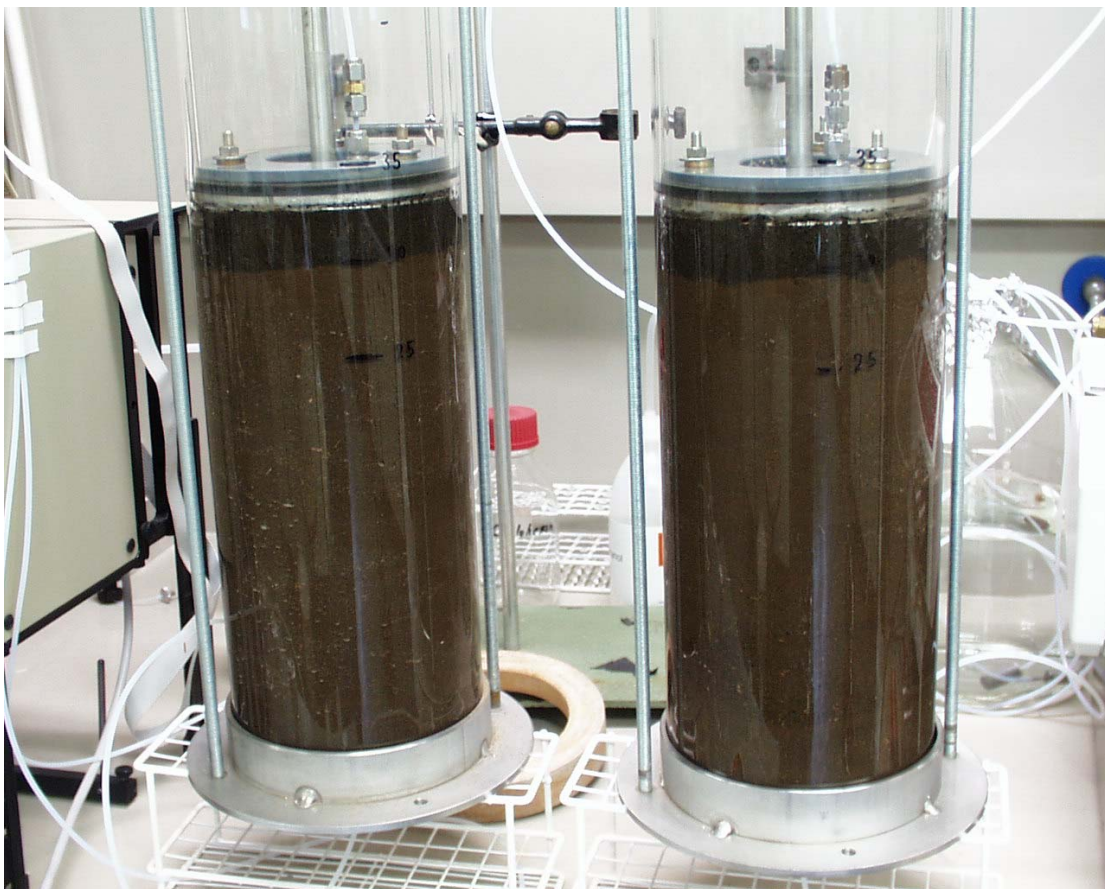


Abbildung B4- 2: Gefüllte Bodensäulen in den Kleinlysimetern, Boden Borstel

B4-2.3.3 Leaching-Experimente

Die künstliche Beregnung der Boden-Säulen mit entionisiertem Wasser wurde mittels HPLC-Pumpen vorgenommen. Dies gewährleistete in der vorgegebenen Testdauer von 48 Stunden einen möglichst konstanten Fluss und ähnliche Volumina der Sickerwasserfraktionen (Eluatfraktionen).

Sofort nach dem Verschließen der Säule wurden die Experimente durch Starten der HPLC-Pumpen und des Fraktionssammlers gestartet. Die Flussrate der HPLC-Pumpe betrug 1,0 mL/min; der Fraktionssammler wurde so programmiert, dass je Säule 10 Eluat-Fraktionen von je 4,8 Stunden oder 288 Minuten gesammelt wurden. Die während des Versuchs durch die Säulen gepumpten Wassermengen entsprechen einem Regenfall von 200 mm. Nach 48 Stunden wurden die Pumpen und der Fraktionssammler abgeschaltet. Die wässrigen Eluate wurden zur Ermittlung des Volumens ausgewogen und aliquote Anteile auf Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) analysiert.

Die Glassäulen wurden auseinander geschraubt und der Inhalt zur Fraktionierung aus der Säule herausgedrückt und in mehrere Schichten zerschnitten:

Fraktion 0: Klärschlammschicht;
Fraktion 1: Bodenschicht 0 - 2 cm;
Fraktion 2: Bodenschicht 2 - 6 cm;
Fraktion 3: Bodenschicht 6 - 10 cm;
Fraktion 4: Bodenschicht 10 - 20 cm;
Fraktion 5: Bodenschicht 20 - 30 cm.

Die einzelnen Schichten wurden in Schraubdeckelgläsern gesammelt, homogenisiert und ebenfalls auf die Prüfsubstanzen analysiert.

Tabelle B4- 1: Übersicht der durchgeführten Leaching-Experimente (KS=Klärschlamm)

Boden	Borstel	Latrop	Friesland
Bodenmenge [kg]	6,5	4,8	5,5
Füllhöhe [cm]	30	30	30
Menge KS [kg]	0,25	0,25	0,25
Dotiertes Volumen der Testlösung [mL]	5,0	3,0	3,5
Soll-Gehalt HHCB im KS [mg/kg m _T] *	373	226	261
Ist-Gehalt HHCB im KS [mg/kg m _T] *	419	216	251
Ist-Gehalt im KS HHCB [%]	112	96	96
Soll-Gehalt AHTN im KS [mg/kg m _T] *	359	215	251
Ist-Gehalt AHTN im KS [mg/kg m _T] *	406	208	255
Ist-Gehalt im KS AHTN [%]	113	96	102

* Bemerkung: Die Gehalte von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) variieren aufgrund der unterschiedlichen eingesetzten Bodenmenge

Tabelle B4- 1 gibt einen Überblick über die durchgeführten Experimente. Alle Versuche dauerten 48 h und wurden bei Raumtemperatur im gesättigten Fluss mit einer Rate von 1,0 mL/min vorgenommen.

B4-3 Analytische Bestimmung der Gehalte an Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in den Sickerwasser- und Bodenfraktionen und im Klärschlamm

Die Gehalte an Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in den Eluatfraktionen wurden analog der im Projektteil Adsorption/Desorption beschriebenen Methode (Extraktion mit n-Hexan) durchgeführt (siehe Anhang B2-5).

Die Gehalte in den Bodenfraktionen wurden analog der Methode 'Bestimmung von HHCB und AHTN in entwässertem Klärschlamm' (Anhang A-8) mit Aceton vorgenommen.

Die aufdotierten Klärschlämme wurden ebenso mit Aceton extrahiert. Im Fall des Experiments Klärschlamm/Boden Borstel wurde ein höher konzentrierter Interner Standard (Faktor 20) zugesetzt und der Extrakt anschließend um diesen Faktor verdünnt. Für die Experimente mit den Böden Latrop und Friesland wurde das in Anhang A-8 beschriebene Verfahren eingesetzt, der Arbeitsbereich der Kalibrierung wurde aber um den Faktor 20 erweitert.

Die Bestimmungsgrenzen (BG) der Verfahren wurden aus der Probeneinwaage (4 g Boden / 40 g Eluat), dem jeweiligen Verdünnungsfaktor (0 bzw. 100) sowie einem Signal/Rausch-Verhältnis für die BG von 1:10 errechnet und betrugen somit für die Eluate 0,025 µg/L und für die Böden und Klärschlämme 0,025 mg/kg m_T.

B4-4 Ergebnisse und Diskussion

B4-4.1 Eluatgehalte

Die Gehalte der Sickerwässer (Eluate) an den Prüfsubstanzen sind in den Tabelle B4- 2 und Tabelle B4- 3 aufgelistet.

Tabelle B4- 2: Gehalte der Sickerwässer (Eluate) an Galaxolide® (HHCB) in µg/L

Eluat-Fraktion		Boden Borstel		Boden Latrop		Boden Friesland	
Nr.	Zeit [h]	Säule A	Säule B	Säule A	Säule B	Säule A	Säule B
1	0-4,8	< BG	0,128	< BG	< BG	0,261	0,186
2	4,8-9,6	n.a.	n.a.	< BG	< BG	0,287	0,217
3	9,6-14,4	< BG	0,063	< BG	< BG	0,300	0,214
4	14,4-19,2	n.a.	n.a.	< BG	< BG	0,245	0,139
5	19,2 24,0	< BG	< BG	< BG	< BG	0,335	0,227
6	24,0-28,8	n.a.	n.a.	0,050	< BG	0,190	0,123
7	28,8-33,6	< BG	< BG	< BG	< BG	0,145	0,085
8	33,6-38,4	n.a.	n.a.	< BG	< BG	0,178	0,172
9	38,4-43,2	< BG	< BG	< BG	< BG	0,218	0,126
10	43,2-58,0	< BG	< BG	0,044	< BG	0,233	0,165

< BG = Gehalt unterhalb der Bestimmungsgrenze; n.a. = nicht analysiert.

Tabelle B4- 3: Gehalte der Sickerwässer (Eluate) an Tonalide® (AHTN) in µg/L

Eluat-Fraktion		Boden Borstel		Boden Latrop		Boden Friesland	
Nr.	Zeit [h]	Säule A	Säule B	Säule A	Säule B	Säule A	Säule B
1	0-4,8	0,093	0,178	0,149	0,150	0,244	0,077
2	4,8-9,6	n.a.	n.a.	< BG	0,034	0,244	0,087
3	9,6-14,4	0,064	0,128	0,352	0,114	0,225	0,088
4	14,4-19,2	n.a.	n.a.	0,179	0,040	0,116	< BG
5	19,2 24,0	< BG	< BG	0,322	0,247	0,214	0,070
6	24,0-28,8	n.a.	n.a.	0,260	0,247	0,071	< BG
7	28,8-33,6	< BG	< BG	0,172	0,123	< BG	< BG
8	33,6-38,4	n.a.	n.a.	0,108	0,271	0,107	0,043
9	38,4-43,2	0,068	< BG	0,196	0,199	0,121	< BG
10	43,2-58,0	0,278	0,206	0,224	0,193	0,102	0,055

< BG = Gehalt unterhalb der Bestimmungsgrenze; n.a. = nicht analysiert.

Die analysierten Gehalte an Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in den Sickerwässern (Eluate) sind als recht gering einzustufen, sie liegen im Bereich der Bestimmungsgrenze des analytischen Verfahrens.

Die Galaxolide®-Gehalte in den Sickerwässern lagen nur für den Boden Friesland durchgängig oberhalb der Bestimmungsgrenze. Die Gehalte schwankten von Fraktion zu Fraktion recht stark; die Parallelen A und B waren hingegen sehr reproduzierbar. Die aus den Gehalten der Eluate berechnete lineare Regressionsfunktion wies für beide Säulen einen leicht abnehmenden Trend auf (Abbildung B4- 3).

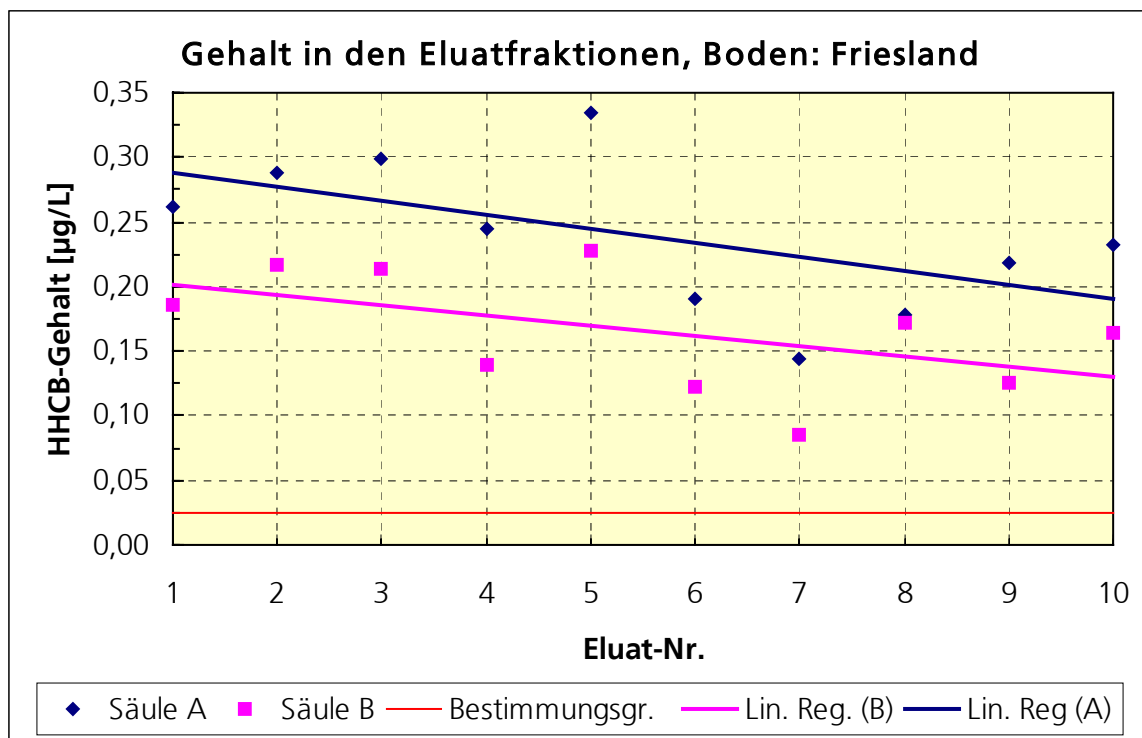


Abbildung B4- 3: Gehalte an Galaxolide® (HHCB) in den Sickerwässern (Eluaten), Boden Friesland

Für Tonalide® und den Boden Friesland lagen die Gehalte ebenso meist oberhalb der Bestimmungsgrenze (Abbildung B4- 4). Die Regressionsfunktionen zeigten bei geringfügig schlechterer Reproduzierbarkeit auch hier abnehmende Trends auf.

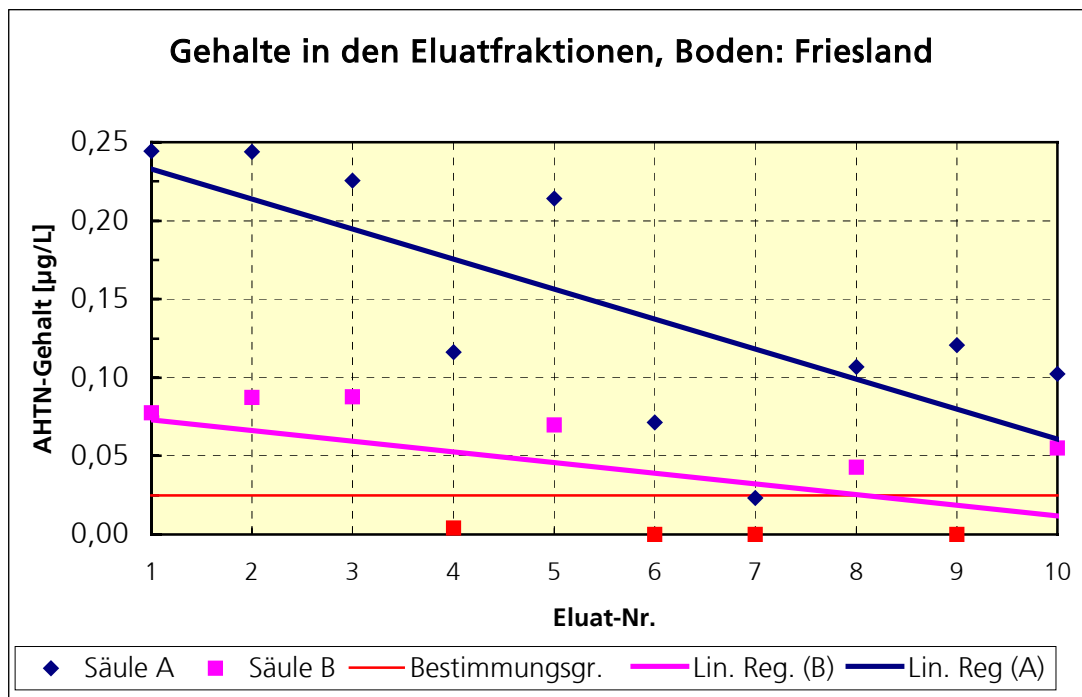


Abbildung B4- 4: Gehalte an Tonalide® (AHTN) in den Sickerwässern (Eluaten), Boden Friesland

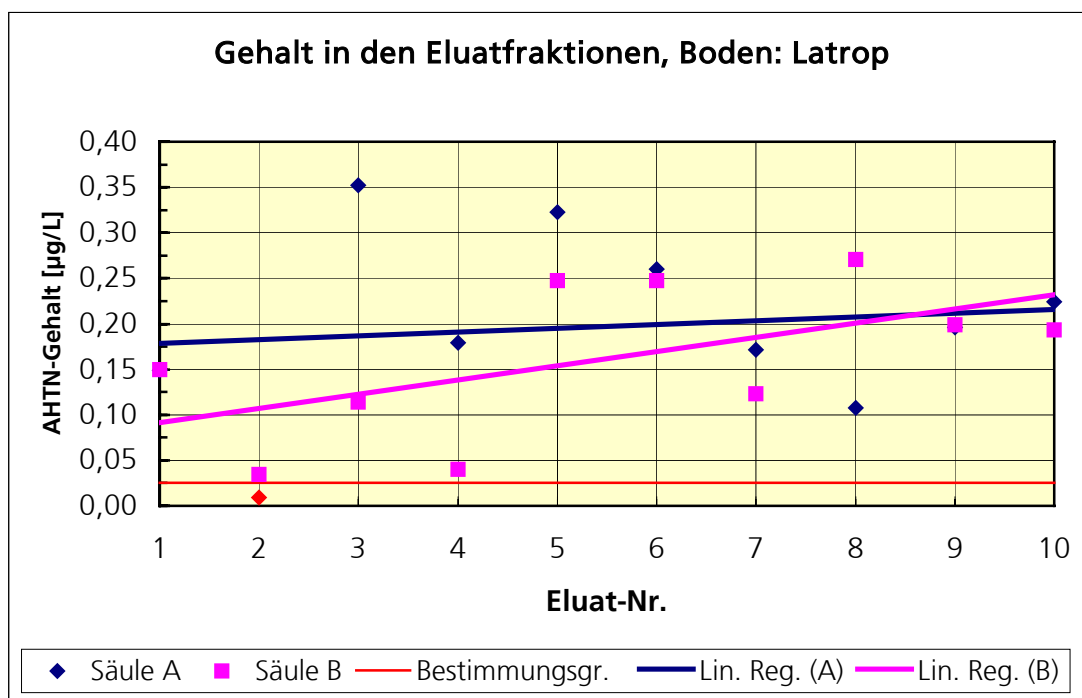


Abbildung B4- 5: Gehalte an Tonalide® (AHTN) in den Sickerwässern (Eluaten), Boden Latrop

Beim Boden Latrop lagen nur die AHTN-Gehalte durchgängig oberhalb der Bestimmungsgrenze (BG, siehe Abbildung B4- 5). Die Regressionsfunktionen der beiden Parallelen wiesen uneinheitliche, tendenziell aber leicht ansteigende Trends auf.

Für den Boden Borstel lagen die Messwerte sowohl für Galaxolide® als auch für Tonalide® meist unterhalb der BG des analytischen Verfahrens. Da dieser Boden für Galaxolide® ein geringeres Adsorptionsvermögen (siehe Kapitel B2) aufwies, wurde ein umgekehrtes Verhalten, also höhere PMF-Gehalte in den Sickerwässern erwartet. Ein Grund für diese Beobachtung kann in der sandigen Struktur des Bodens liegen, der eine dichte Packung der Säulen und somit ein geringes Totvolumen der Säulenfüllung ermöglichte. Aufgrund des geringen Totvolumens konnte eine optimale Gleichgewichtseinstellung zwischen Sickerwasser und Bodenpartikeln erreicht werden.

Übertragen auf die Böden Friesland und Latrop heißt dies umgekehrt, dass sich hier verstärkt 'Mikrokanäle' ausbildeten, die ein Ausschwemmen der Prüfsubstanzen aus dem Klärschlamm in geringem Umfang ermöglichten, ohne dass die Substanzen an unbelasteten Bodenarealen wieder adsorbiert wurden (preferential flow).

Ermöglicht wird dies durch kolloidale im Bodenporenwasser vorliegende organische Strukturen (DOM, dissolved organic matter), an die die Moschusverbindungen ebenso wie an Böden stark sorbieren. Solche Kolloide können einen wesentlichen Einfluß auf das Transportverhalten von Substanzen ausüben. Sie beinhalten eine Vielzahl verschiedener organischer und anorganischer Komponenten; das Spektrum reicht hierbei von Makromolekülen des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC, dissolved organic carbon) über 'Biokolloide' (Mikroorganismen), mineralische Fällungsprodukte (z.B. Eisen- und Aluminiumoxide bzw. -hydroxide), Verwitterungsprodukte bis zu Gesteins- und Mineralfragmenten. Werden diese Kolloide mit dem Transportmedium weiter befördert, werden auch die an diesen Kolloiden sorbierten Stoffe mittransportiert.

Da außer dem 'preferential flow' keine Verlagerung der Substanzen festgestellt wurde (kein Durchbruch), erübrigt sich die Darstellung von Durchbruchkurven und die Angabe von rF-Werten.

Die höchsten PMF-Gehalte in den Eluaten wurden für Galaxolide® und den Boden Latrop gemessen. Aus dem Mittelwert der HHCB-Gehalte aller Sickerwasserfraktionen (0,24 µg/L) und der gesamten Sickerwassermenge der Säule A (2,6 Liter) wurde die maximal ausgetragene Menge zu 0,624 µg berechnet. Der Vergleich mit der gesamten, in die Säule eingebrachten HHCB-Menge von 62,75 mg zeigt, dass in 48 Stunden bei einem simulierten Regenfall von 200 mm nur 0,001 % der HHCB-Menge aus der Säule gespült wurden.

Die nur minimale Elution der Substanzen wird durch ihre starke Sorption an der Bodenmatrix verursacht. Transportvorgänge erfolgen lediglich durch den 'preferential flow'. Bei der Übertragung der Ergebnisse in die Praxis ist daher zu berücksichtigen, welchen Einfluss der 'preferential flow' erlangen kann.

Im allgemeinen steigt dessen Relevanz bei

- hoher Sorption der Stoffe an die Kolloide (DOM)
- hohem DOC-Gehalt

- Böden mit hoher Porosität, Rissen, Klüften, d.h. hohen Fließraten des Transportmediums
- hydrochemischen Bedingungen, welche die Produktion und Mobilität der Kolloide fördern

Wichtig für die Beurteilung des Transportverhaltens ist weiterhin, dass bei experimentellen Untersuchungen in der Regel mit homogenem Material gearbeitet wird. Zur Übertragung der Ergebnisse ins Freiland sollte die Frage geklärt sein, inwiefern von einer homogenen Verteilung der Bodenbestandteile ausgegangen werden kann. Dabei ist vor allem die Verteilung der organischen Matrix zu klären.

Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass der Feuchtegehalt des Bodens die Adsorptionskapazität beeinflusst. Die Sorptionseffizienz der organischen Substanz kann durch die Erhöhung des Wassergehaltes bis zur vollständigen Sättigung wesentlich reduziert werden. Indem die Leachingversuche dieser Studie bei vollständiger Wassersättigung durchgeführt wurden, wurde dieser Effekt bei den Ergebnissen bereits berücksichtigt. In der Praxis ist daher eher von noch geringeren Transportvorgängen auszugehen.

Daher ist eine Gefährdung des Grundwassers nach den vorliegenden Ergebnissen nicht zu befürchten.

B4-4.2 Bodengehalte

Die Gehalte der Bodenfraktionen an den Prüfsubstanzen sind in den Tabelle B4- 4 und Tabelle B4- 5 aufgelistet.

Tabelle B4- 4: Gehalte der Bodenfraktionen und Klärschlämme an Galaxolide® (HHCB) in mg/kg m_T

Boden-Fraktion *		Boden Borstel		Boden Latrop		Boden Friesland	
Nr.	Schicht [cm]	Säule A	Säule B	Säule A	Säule B	Säule A	Säule B
-	Eingesetzter Klärschlamm	419		216		251	
0	Klärschlamm, Versuchsende	353	406	213	240	198	199
1	0-2	0,17	0,14	- **	1,9	0,37	1,1
2	2-6	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
3	6-10	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
4	10-20	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
5	20-30	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG

< BG = Gehalt unterhalb der Bestimmungsgrenze.

* Die Schichten zählen von oben nach unten, die Boden-Fraktion 1 liegt also direkt unterhalb des Klärschlammes.

** Die Boden-Fraktion 1 konnte nicht sauber abgestochen werden und wurde daher zusammen mit der Fraktion 2 analysiert!

Tabelle B4- 5: Gehalte der Bodenfraktionen und Klärschlämme an Tonalide® (AHTN) in mg/kg m_T

Boden-Fraktion		Boden Borstel		Boden Latrop		Boden Friesland	
Nr.	Schicht [cm]	Säule A	Säule B	Säule A	Säule B	Säule A	Säule B
-	Eingesetzter Klärschlamm	406		208		255	
0	Klärschlamm, Versuchsende	356	391	197	219	189	194
1	0-2	0,13	0,09	-	1,9	0,37	1,1
2	2-6	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
3	6-10	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
4	10-20	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
5	20-30	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG

< BG = Gehalt unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Galaxolide® und Tonalide® konnten nur in der ersten, in einer Stärke von nur 2 cm separierten Bodenfraktion nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden (Tabelle B4- 4 und Tabelle B4- 5). Diese Untersuchung einer dünnen Bodenschicht gründete sich auf die Vermutung, dass der Austrag der PMF aus dem Klärschlamm prioritär über die feinkörnigen Partikel und nicht über die Flüssigkeitsphase erfolgten. Dies wiederum gründet sich in der Tatsache, dass bei der Zerkleinerung des luftgetrockneten Klärschlammes mit einer Schneidmühle ein hoher Anteil feinkörnige Klärschlammteilchen produziert wurde.

Die erste Bodenschicht wirkt somit als 'Partikelfilter' der die unteren Schichten vor einer Kontamination schützt.

Die Ergebnisse der Bodenuntersuchungen decken sich mit denen der Eluatuntersuchungen. Die Substanzen werden auf der Bodensäule durch Sorption nahezu quantitativ zurückgehalten. Eine Verlagerung nach unten findet nur durch 'preferential flow' statt, da eine Sorption an tiefere Bodenareale nicht zu beobachten ist.

B5 Aufnahme von polyzyklischen Moschusverbindungen in Pflanzen

B5-1 Zusammenfassung

Potentiell können Pflanzen, die auf Klärschlamm-behandelten Flächen wachsen, mit polyzyklischen Moschusverbindungen belastet sein. Die hier durchgeführten Untersuchungen sollten eine erste Einschätzung der Relevanz der Pflanzenaufnahme von PMF ermöglichen.

Für die Untersuchungen wurden die drei für die Adsorptions-/ Desorptionsuntersuchungen ausgewählten Böden Borstel, Latrop und Friesland (siehe Kapitel B2-3.2) und als Prüfsubstanzen wieder Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) eingesetzt.

Als Versuchspflanzen dienten Karotten und Kopfsalat. Die Versuche wurden mit allen drei Böden im Gewächshaus unter kontrollierten Witterungsbedingungen (Karotten und Kopfsalat) und zusätzlich mit dem Boden Borstel (sandiger Boden) im Freiland unter realen Witterungsbedingungen (nur Salat) durchgeführt.

Die Aufbringung der Substanzen auf die Böden erfolgte mit Klärschlamm der auf 300 mg/kg m_T dotiert worden war. Dieser Klärschlamm wurde dann im Verhältnis der Trockenmassen von 1+9 mit den Böden gemischt, die Gehalte in den Boden-/Klärschlamm-Gemischen betrugen somit ca. 30 mg/kg m_T .

Die untersuchten PMF wurden in nennenswerter Menge nur in die Karottenwurzel aufgenommen. Beim Kopfsalat war für Tonalide® ein geringfügig größerer Übergang in die untersuchten Blätter festzustellen als beim Galaxolide®; eine Abhängigkeit vom eingesetzten Boden bestand bei dieser Pflanzenart nicht. Die beobachtete Abhängigkeit der Pflanzenaufnahme von der Art der Testsubstanz wurde für die Karotte nicht bestätigt; bei dieser Pflanzenart wurden indes deutlich unterschiedliche Aufnahmeraten für die Böden Latrop und Friesland ermittelt.

B5-2 Experimenteller Teil

B5-2.1 Prüfsubstanzen

Als Prüfsubstanzen wurden die für die Adsorptions-/Desorptionsuntersuchungen (Kapitel B2) ausgewählten polyzyklischen Moschusverbindungen Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) verwendet.

B5-2.2 Böden

Die für die Adsorptions-/Desorptionsuntersuchungen (Kapitel B2) ausgewählten Böden Borstel, Latrop und Friesland wurden auch für die Versuche zur Aufnahme in Pflanzen verwendet. Eine

Kurzcharakterisierung der Böden sowie Angaben zur Vorbehandlung der Böden finden sich in Kapitel B2-3.2..

Ergänzende Angaben zum zeitlichen Ablauf der Boden- und Klärschlamm-Vorbereitungen:

Boden Latrop: Bodenentnahme am 25. April, Absiebung auf ≤ 2 mm am 2. Mai 2001.

Boden Borstel: Bodenentnahme (Charge Mai 2000) am 2. Mai, Absiebung auf ≤ 2 mm am 8. Mai 2001.

Boden Friesland: Bodenentnahme durch das NLFb in der 19. Kalenderwoche, Eingang im IME am 15. Mai, Absiebung auf ≤ 2 mm am 17. Mai 2001.

Klärschlamm: Entnahme aus der Kläranlage Plettenberg am 10. Mai 2001, Zerkleinerung des angetrockneten Klärschlammes mit einer Schneidmühle und Absiebung auf ≤ 2 mm am 16. Mai 2001.

B5-2.3 Aufstockung des Klärschlammes und Herstellung der Boden-/Klärschlamm-Gemische

In Absprache mit dem Auftraggeber wurden die Gehalte an Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in den für die Pflanzenaufnahme-Tests verwendeten Boden-/Klärschlamm-Gemischen auf jeweils ca. 30 mg/kg m_T eingestellt. Bei einem Mischungsverhältnis von einem Teil Klärschlamm zu neun Teilen Boden musste der Klärschlamm somit auf ca. 300 mg/kg m_T aufdotiert werden.

Zunächst wurde eine Dotierlösung in einer 4 L-Braunglasflasche hergestellt, die 6,24 g Tonalide® (Reinheit 97,7 %) und 13,64 g (Galaxolide® DEP50 = 50 % HHCB) in ca. 500 mL Aceton enthielt.

Die Aufstockung des Klärschlammes wurde im Freien in einem Betonmischer (PROTECTOR Typ B132) vorgenommen. Der Mischbehälter wurde zuerst mit ca. 500 mL Aceton gespült und dann an der Luft getrocknet. Anschließend wurden 20,0 kg des gesiebten, luftgetrockneten Klärschlammes eingefüllt und für ca. 2 Minuten gemischt. Es bildete sich eine massive Staubfahne aus dem Feinkornanteil des Klärschlammes.

Nach dem Abschalten des Mixers und Abzug der Staubfahne wurden ca. 25 mL der Dotierlösung auf den Klärschlamm getropft. Danach wurde sofort wieder für ca. 1 min homogenisiert.

Dieser Zutropf- und Mischzyklus wurde noch ca. 20 mal wiederholt bis die gesamte Menge der Dotierlösung dem Klärschlamm zugefügt war.

Der aufgestockte Klärschlamm wurde dann für ca. 2 Stunden (im Freien) stehen gelassen und dann erneut für 2 min gemischt. Anschließend wurde der Betonmischer in eine Garage gefahren und die Mischeröffnung mit einer Silo-Folie abgedeckt. Nach einer Lagerzeit von 3 Tagen wurde der Klärschlamm nochmals für ca. 2 Minuten durchmischt und dann in Kunststoff-Eimer abgefüllt. Es war ein deutlicher Geruch nach polyzyklischen Moschusduftstoffen wahrnehmbar.

Die theoretisch dotierten Gehalte im Klärschlamm betrugen 341,0 mg HHCB/kg m_T und 304,8 mg AHTN/kg m_T .

Die Boden-/Klärschlamm-Gemische wurden am 21. Mai 2001 wiederum im Betonmischer und im Freien hergestellt:

- Boden Latrop: 33,90 kg Boden (lufttrocken, gesiebt) + 4,16 kg dotierter Klärschlamm
- Boden Borstel: 88,78 kg Boden (lufttrocken, gesiebt) + 10,84 kg dotierter Klärschlamm
- Boden Friesland: 35,00 kg Boden (lufttrocken, gesiebt) + 4,16 kg dotierter Klärschlamm.

B5-2.4 Aussaat und Anzucht der Versuchspflanzen

Als Versuchspflanzen sollten Kopfsalat- und Karottenpflanzen dienen, die in Minigewächshäusern angezogen wurden und später in die Testgefäße (Blumentöpfe oder Kleinlysimeter) umgesetzt werden sollten.

Am 3. Mai 2001 wurden Kopfsalat und Karotten in Minigewächshäusern in spezieller Anzuchterde ausgesät:

- Saatgut Kopfsalat: KIEPENKERL Nr. 2454 Profi-Line; Kopfsalat Dynamite
- Saatgut Karotten I: KIEPENKERL Nr. 3023; Pillensaat Möhren Flamaro F1
- Anzuchterde: Einheitserde mit programmierter Nährstoffversorgung, Typ ED73 (BALSTER EINHEITSERDEWERK GMBH)

Die Karotten-Saat erbrachte jedoch nicht die erforderliche Anzahl von Jungpflanzen. Am 22. Mai 2001 wurden daher neue Karotten ausgesät. Da auch diese Anzucht ohne den zahlenmäßigen Erfolg blieb, wurde das Saatgut geändert und am 31. Mai 2001 direkt in die Blumentöpfe ausgesät:

- Saatgut Karotten II: KIEPENKERL Nr. 910; Möhren Nantaise 2

Die Salatpflanzen wurden am 28. Mai 2001 in die Blumentöpfe und für den Freilandversuch zusätzlich in die Kleinlysimeter vereinzelt, sie gingen aber bis zum 31. Mai alle ein. Der Boden in den Testgefäßen wurde daraufhin aufgelockert und in einer Gärtnerei gekaufte Salatpflanzen vom Typ 'Mona' eingesetzt.

B5-2.5 Ansatz und Durchführung der Pflanzenwuchs-Tests

Die Tests wurden zum einen im Gewächshaus unter kontrollierten Witterungsbedingungen mit den Pflanzenarten Kopfsalat und Karotten und zum anderen im Freiland unter realen Witterungsbedingungen mit der Pflanzenart Salat durchgeführt. Es wurden jeweils zwei Pflanzgefäße pro Probennahme-Zeitpunkt, Boden und Pflanzenart sowie jeweils eine Kontrolle des Boden Borstel angesetzt.

B5-2.6 Pflanzenwuchs-Tests im Gewächshaus

Als Gewächshaus stand ein KlimaFol-Haus der Firma STOLTE GMBH, Diepholz in der Ausführung mit UV-stabilsierter PE-Folie zur Verfügung. Die Bedachung bestand aus aufblasbarer Doppelfolie mit hoher Isolierwirkung. Die Klimaführung wurde durch aufrollbare Seitenlüftungen bewerkstelligt, diese wurden ab einer Innentemperatur von 20 °C geöffnet.

Die Pflanzenwuchs-Tests wurden in 2 L-Blumentöpfen aus Polypropylen durchgeführt (14,5 cm mittlerer Durchmesser, 12 cm Höhe). Sie wurden am 23. Mai 2001 mit den Boden-/Klärschlamm-Gemischen vom 21. Mai 2001 gefüllt und dann in Kunststoff-Schalen gestellt. Durch Flutung der Kunststoff-Schalen mit Leitungswasser von unten wurden die Blumentöpfe bewässert.

Am 28. Mai 2001 wurde zur Ermittlung des PMF-Gehaltes in den Böden zum Zeitpunkt t_0 je Boden die Füllung eines Blumentopfs homogenisiert und auf Galaxolide® und Tonalide® untersucht.

Der Test mit dem Kopfsalat startete am 31. Mai 2001 mit käuflich erworbenen Pflanzen des Typs 'Mona'. Die Pflanzen- und Boden-Probennahme erfolgten nach 6, 8, 10 und 12 Wochen.

Der Test mit den Karotten startete ebenso am 31. Mai 2001 mit der Einsaat des Saatgutes Möhren Nantes 2. Die Pflanzen- und Boden-Probennahme erfolgten nach 14, 16 und 18 Wochen.

Die Pflanzen wurden regelmäßig bewässert. Dabei wurde beachtet, dass eine Kontamination der Salatblätter oder des Karottenlaubs durch aufspritzende Klärschlammpartikel ausgeschlossen wurde.

Da sich die Salatpflanzen auf den Kontrollböden (Boden Borstel) aufgrund eines vermuteten Nährstoffmangels gelb färbten, wurden diese Proben am 25. Juni 2001 mit Flüssigdünger 'Wuxal' der (Fa. NIETSCH) gedüngt. Diese Düngung wurde am 27. Juli 2001 für alle angesetzten Tests und am 31. August 2001 nochmals für die Karotten-Tests wiederholt.

Die Fotos in den Abbildung B5- 1 bis Abbildung B5- 4 zeigen die Salatpflanzen und die Abbildung B5- 5 bis Abbildung B5- 8 die Karottenpflanzen am 3. Juli 2001 in der 5. Wachstumswoche.

Zur Probennahme wurden die Salatköpfe mit einem Messer abgeschnitten und die unteren, bodennahen Blätter entfernt. Die verbleibenden Salatblätter wurden gründlich mit Wasser gewaschen und dann wie im Kapitel B5-3.2 beschrieben weiter aufgearbeitet.



Abbildung B5- 1: Kontrolle



Abbildung B5-2: Boden Borstel



Abbildung B5- 3: Boden Friesland



Abbildung B5- 4: Boden Latrop



Abbildung B5- 5: Kontrolle (Karotten)



Abbildung B5- 6: Borstel (Karotten)



Abbildung B5- 7: Boden Friesland (Karotten)



Abbildung B5- 8: Boden Latrop (Karotten)

Zu den Probenahmezeitpunkten wurden die Karotten vorsichtig aus dem Boden entfernt und mit einem Messer in Wurzel und Laub getrennt. Wurzel und Laub wurden dann gründlich Wasser gewaschen, die Karottenwurzel wurde zusätzlich zur Entfernung der anhaftenden Bodenpartikel mit einer Nagelbürste behandelt.

Zur Bestimmung des PMF-Gehalts und der Trockenmasse der Boden-/Klärschlamm-Gemische in den abgeernteten Blumentöpfen wurde zunächst der Wurzelballen entfernt (Kopfsalat), der verbleibende Boden dann homogenisiert und Teilproben zur Analytik abgefüllt.

B5-2.7 Pflanzenwuchs-Tests im Freiland

Die Pflanzenwuchs-Tests unter realen Witterungsbedingungen wurden mit dem Boden Borstel (sandiger Boden) und der Pflanzenart Kopfsalat durchgeführt.

Auf einer Rasenfläche des Fraunhofer-IME wurden ein Kontroll- und ein Testbeet angelegt (Abbildung B5- 9). Hierzu wurden zwei 20 – 50 cm tiefe Mulden mit Seitenlängen von 115 x 80 cm ausgehoben. Der Grund der Mulden wurde mit grobem Gestein und Schotter ausgelegt, damit überschüssiges Regenwasser gut in den Untergrund versickern konnte. Dann wurden je sechs 2L-Blumentöpfe und zwei Kleinlysimeter so tief eingesetzt, dass mit den oberen Rändern und der Rasenfläche eine ebene Fläche gestaltet werden konnte. Der Raum zwischen den Blumentöpfen und den Lysimetern wurde zunächst mit Muttererde aufgefüllt. Die obere Deckschicht wurde beim Kontrollbeet mit gesiebttem Borstelboden in einer Stärke von ca. 3 cm und beim Testbeet mit dotiertem Boden-/Klärschlamm-Gemisch in einer Stärke von ca. 2 cm aufgefüllt.

Zum Schutz der Pflanzen vor Tieren wurde ein mit einem Drahtgeflecht bespannter Holzrahmen über die Beete gelegt (siehe Foto vom 8. Juni 2001 in Abbildung B5- 10).

Die in Edelstahl ausgeführten Kleinlysimeter zur Ermittlung der PMF-Mobilität besaßen eine Höhe von 40 cm und einen Innendurchmesser von 20 cm. Der Boden war zum Ablauf des Regenwassers mit Siebplatten aus Edelstahl versehen.

Die Blumentöpfe und Kleinlysimeter des Freilandbeetes 1 (Kontrolle) wurden am 28. Mai mit gesiebttem Boden des Typs Borstel und die Blumentöpfe und Kleinlysimeter des Freilandbeetes 2 (Testbeet) mit dem Boden-/Klärschlamm-Gemisch vom 21. Mai 2001 gefüllt. Danach wurde jeweils eine Salatpflanze eingesetzt und die Beete gut bewässert.

Die Ermittlung des PMF-Gehaltes im Lysimeter zum Zeitpunkt t_0 erfolgte parallel zu den Pflanzenwuchs-Tests im Gewächshaus.

Der Tests starteten am 31. Mai 2001 zeitgleich zu den Tests im Gewächshaus mit Salat-Pflanzen des Typs 'Mona'. Die Probennahmen erfolgten wieder nach 6, 8, 10 und 12 Wochen. Die Abbildung B5- 11 und die Abbildung B5- 12 zeigen Fotografien der Pflanzen des Kontroll- und des Testbeetes am 3. Juli 2001. Durch wiederholte, sehr heftige Regenfälle im Sommer 2001 wurden die oberen Deckschichten der Freilandbeete, besonders aber des Testbeetes nach und nach abgeschwemmt.

Die Kleinlysimeter des Freilandbeetes 2 wurden nach Beendigung des Tests in eine Wurzelballenfraction sowie zwei weitere Bodenfraktionen aufgeteilt.

Die Pflanzen wurden in Abhängigkeit von der Witterung bewässert, die Düngungen erfolgten parallel zu den Pflanzenwuchs-Tests im Gewächshaus.



Abbildung B5- 9: Testbeete im Freiland (Salat)



Abbildung B5- 10: Freilandbeet, Kontrolle



Abbildung B5- 11: Freilandbeet, Kontrolle



Abbildung B5- 12: Freilandbeet; Boden Borstel

B5-3 Untersuchung der Pflanzen und Boden-/Klärschlamm-Gemische auf Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN)

B5-3.1 Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in Boden-/Klärschlamm-Gemischen

Die Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in Boden-/Klärschlammgemischen erfolgte nach der im Anhang A-8 gegebenen Verfahrensbeschreibung.

Die BG des Verfahrens betrug für die Boden-/ Klärschlamm-Gemische 0,025 mg/kg m_T (siehe Kapitel B4-3; die BG von HHCB und AHTN war nur für die Kontrollen relevant).

B5-3.2 Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in pflanzlichen Materialien

Die Quantifizierung der Testsubstanzen in pflanzlichen Materialien erfolgte nach der im Anhang B5-1 'Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in pflanzlichen Materialien' angegebenen Verfahrensbeschreibung.

B5-4 Ergebnisse und Diskussion

B5-4.1 Validierung der Methodik zur Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in pflanzlichen Materialien

Mit dem EDV-Programm Perkin-Elmer SQS98 (Lernhardt und Kleiner, 1998) wurden aus den Messwerten der Grund-Kalibrierungen die relativen Verfahrensstandardabweichungen V_{x0} für Galaxolide® von 2,8 % und für Tonalide® von 2,4 % errechnet.

Die Messwerte der Grund-Kalibrierungen liefern nach DIN 32 645 (1994) Bestimmungsgrenzen (BG) für Galaxolide® (HHCB) von 7,2 und für Tonalide® (AHTN) von 6,2 ng/100 µL. Verbunden mit einer Einwaage von 50 g und einem Verdünnungsfaktor in der Probenaufarbeitung von 1 berechnet sich eine BG für die Bestimmung von PMF in Pflanzen von ca. 0,1 µg/kg Frischgewicht. In der Regel wurde aufgrund der hohen Matrixbelastung aber nur ein Zehntel des Extraktes aufgearbeitet und analysiert. Rechnet man diesen Verdünnungsfaktor von 10 in die BG ein, so ergibt sich ein Wert von 1 µg/kg.

Die Richtigkeit des Verfahrens für pflanzliche Materialien wurde durch Aufstellung einer Wiederfindungsfunktion (WFF) für Kopfsalat aus Grund- und Matrixkalibrierung überprüft. Zur Aufstellung der Matrix-Kalibrierung wurden Aliquote einer Salatprobe (Kontrolle) mit ansteigenden Mengen von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) aufgestockt, anschließend aufgearbeitet und gemessen. Wie in Kapitel A1-4.1.2.1 beschrieben wurde dann die Wieder-

findungsfunktion WFF erstellt (Abbildung B5- 13) und die Wiederfindungsrate WFR berechnet ($WFR_{HHCB} = 1,05$; $WFR_{AHTN} = 0,98$).

Die Präzision des Verfahrens ist mit der Grundkalibrierung vergleichbar, da sich mit einer Sicherheit von $P=99\%$ kein Unterschied der Streuungen von Grund- und Matrixkalibrierung ergaben (Varianzen F-Test zwischen s_y der WFF und s_{x0} der Kalibration).

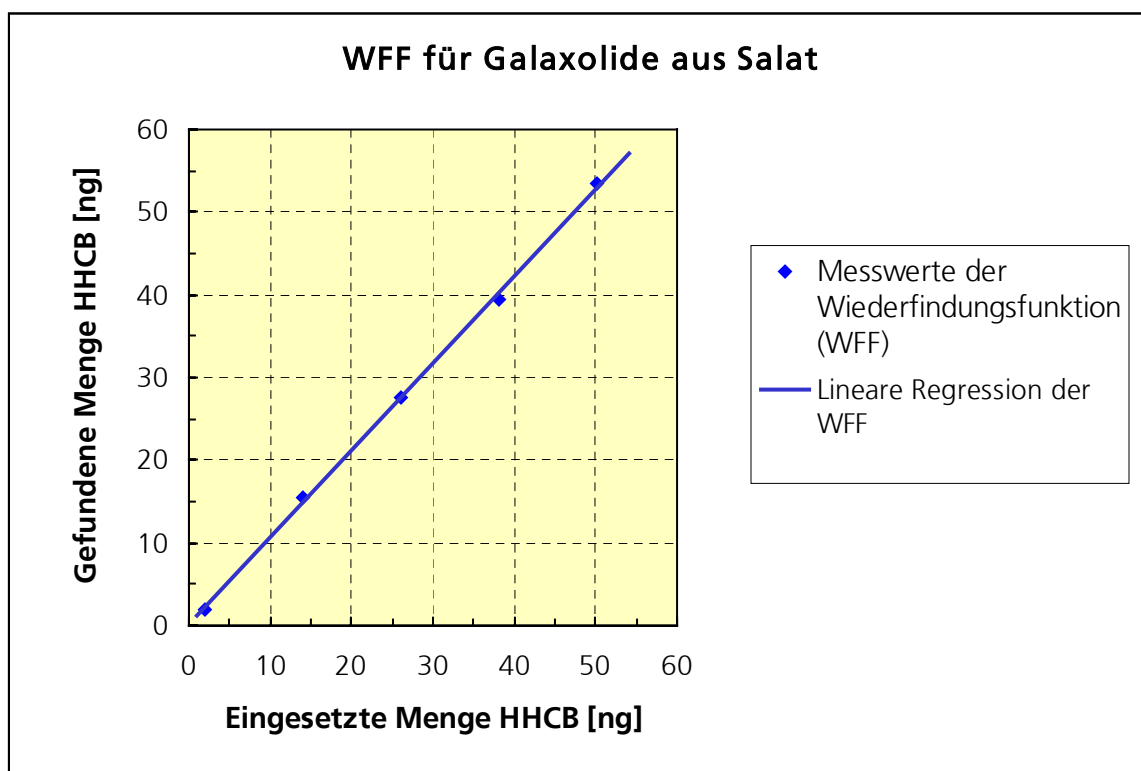


Abbildung B5- 13 Wiederfindungsfunktion WFF für Galaxolide® (HHCB) aus pflanzlichen Materialien (Kopfsalat)

B5-4.2 Ergebnisse zur Aufnahme von polyzyklischen Moschusduftstoffen in Pflanzen

B5-4.2.1 Versuchspflanze Kopfsalat

In Tabelle B5- 1 sind die Ergebnisse zur Pflanzenaufnahme von Galaxolide® (HHCB) für die Versuchspflanze Kopfsalat vergleichend für alle durchgeführten Experimente (Böden und Test-Orte) zusammengefasst, in Abbildung B5- 14 sind die Daten grafisch dargestellt.

Die Trockenmasse von 5,4 % für Kopfsalat wurde mit in die Analysenergebnisse einbezogen.

Die Analysenergebnisse der zugehörigen Boden-/Klärschlamm-Gemische auf Galaxolide® (HHCB) zeigt Tabelle B5- 3.

Für die Prüfsubstanz Tonalide® (AHTN) wurden die Gehalte in Tabelle B5- 2 für Kopfsalat und die Gehalte in Tabelle B5- 4 für die Boden-/Klärschlamm-Gemische ermittelt. Die Abbildung B5- 15 zeigt die Pflanzenaufnahme von Tonalide® (AHTN) über die Vegetationsperiode von 12 Wochen.

Tabelle B5- 1: Ergebnisse zur Pflanzenaufnahme von Galaxolide® (HHCB) für die Versuchspflanze Kopfsalat (Mittelwerte der Doppelansätze)

Zeitpunkt [Wochen]	Galaxolide® (HHCB) - Gehalte im Kopfsalat [$\mu\text{g}/\text{kg m}_T$]					
	Gewächshaus				Freiland	
	Borstel	Friesland	Latrop	Kontrolle	Borstel	Kontrolle
6	198,6	160,2	88,1	6,2	289,1	4,5
8	68,9	86,7	73,4	4,3	208,9	< BG *
10	127,1	87,6	77,0	35,4	192,6	18,8
12	45,4	85,1	73,7	7,0	103,1	7,7
<i>Mittelwert</i>	<i>110</i>	<i>105</i>	<i>78</i>	<i>13,2</i>	<i>198</i>	<i>7,8</i>

* Wert unterhalb der BG von 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Frischgewicht

Tabelle B5- 2: Ergebnisse zur Pflanzenaufnahme von Tonalide® (AHTN) für die Versuchspflanze Kopfsalat (Mittelwerte der Doppelansätze)

Zeitpunkt [Wochen]	Tonalide® (AHTN) - Gehalte im Kopfsalat [$\mu\text{g}/\text{kg m}_T$]					
	Gewächshaus				Freiland	
	Borstel	Friesland	Latrop	Kontrolle	Borstel	Kontrolle
6	584,0	384,3	215,1	47,3	854,3	27,7
8	182,6	218,4	239,4	30,2	666,5	2,1
10	225,5	207,0	191,2	100,7	956,5	67,1
12	106,5	197,6	189,6	21,1	475,6	12,5
<i>Mittelwert</i>	<i>275</i>	<i>252</i>	<i>209</i>	<i>49,8</i>	<i>738</i>	<i>27,4</i>

Tabelle B5- 3: Galaxolide®-Gehalte der Boden-/Klärschlamm-Gemische;
Versuchspflanze Kopfsalat (Mittelwerte der Doppelansätze)

Zeitpunkt [Wochen]	Galaxolide® (HHCB) - Gehalte im Boden [mg/kg m_T] *					
	Gewächshaus				Freiland	
	Borstel	Friesland	Latrop	Kontrolle *	Borstel	Kontrolle
0	43,2	30,4	36,1	< BG	43,2	0,0
6	28,5	28,5	27,6	< BG	29,5	0,0
8	30,7	33,1	27,2	< BG	29,3	0,0
10	30,7	31,7	25,7	< BG	31,6	0,0
12 (oben)**	34,1	33,1	24,6	< BG	29,7 }	0,0
12 (mitte)**	-	-	-	-	40,9 } 36,6	-
12 (unten)**	-	-	-	-	39,2 }	-
Mittelwert	33,4	31,4	28,2	< BG	34,1 ***	0,0

* < BG = Wert unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,025 mg/kg m_T

** Bodenschichten der Kleinlysimeter (Borstel, Freiland), Probenname nach 12 Wochen;

*** Mittelwert von 36,6 mg/kg m_T für die Probennahme nach 12 Wochen eingerechnet.

Tabelle B5- 4: Tonalide®-Gehalte der Boden-/Klärschlamm-Gemische;
Versuchspflanze Kopfsalat (Mittelwerte der Doppelansätze)

Zeitpunkt [Wochen]	Tonalide® (AHTN)-Gehalte im Boden [mg/kg m_T] *					
	Gewächshaus				Freiland	
	Borstel	Friesland	Latrop	Kontrolle	Borstel	Kontrolle
0	37,2	29,3	31,8	< BG	37,2	0,0
6	25,1	26,3	28,5	< BG	28,4	0,0
8	26,8	31,0	30,7	< BG	28,1	0,0
10	28,2	30,3	30,8	< BG	30,4	0,0
12 (oben)**	30,6	36,4	35,4	< BG	30,2 }	0,0
12 (mitte)**	-	-	-	-	35,8 } 33,1	-
12 (unten)**	-	-	-	-	33,2 }	-
Mittelwert	29,6	30,6	31,4	< BG	31,4 ***	0,0

* < BG = Wert unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,025 mg/kg m_T

** Bodenschichten der Kleinlysimeter (Borstel, Freiland), Probenname nach 12 Wochen;

*** Mittelwert von 33,1 mg/kg m_T für die Probennahme nach 12 Wochen eingerechnet.

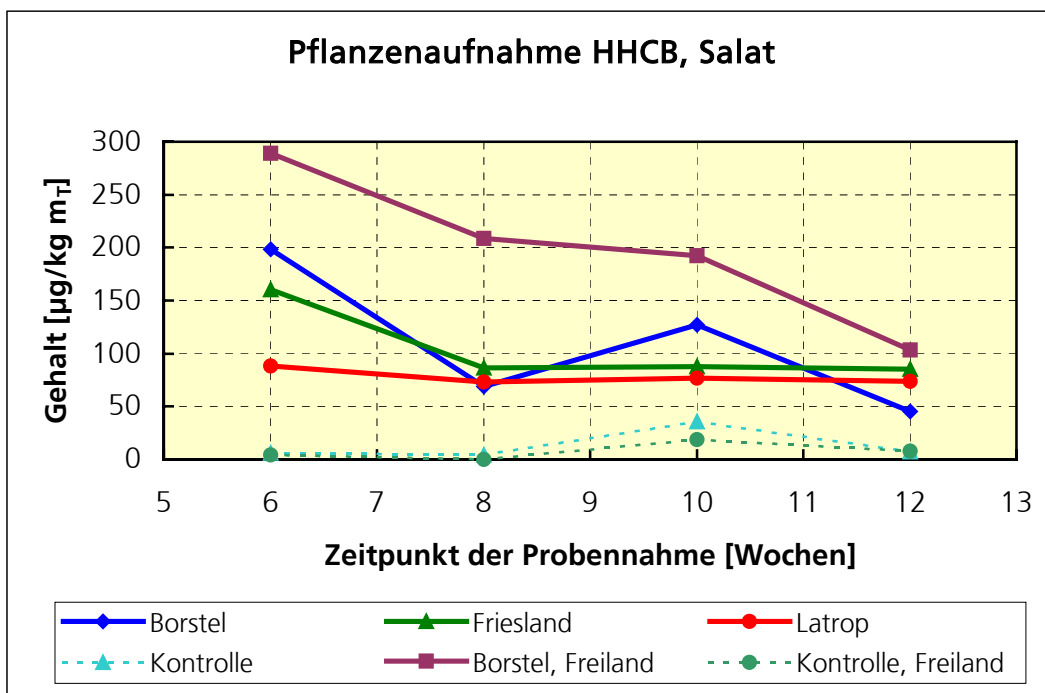


Abbildung B5- 14: Pflanzenaufnahme von Galaxolide® in Kopfsalat

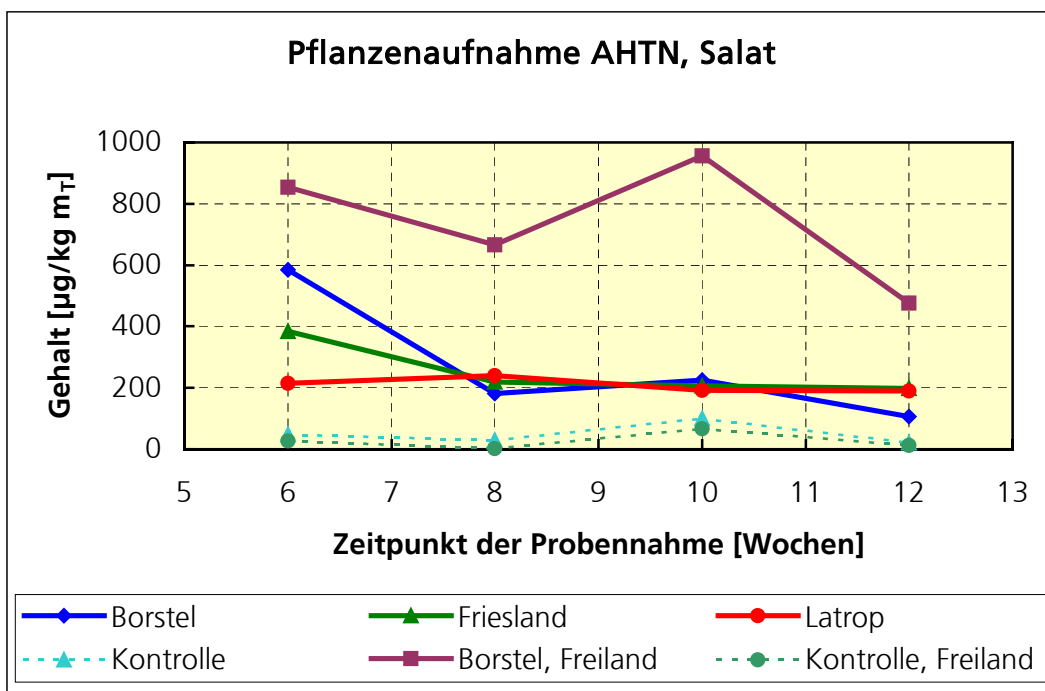


Abbildung B5- 15: Pflanzenaufnahme von Tonalide® in Kopfsalat

Die Doppelansätze (Parallelen) A und B der Pflanzenproben (Kopfsalat) weisen, besonders bei den ersten Probennahmen im Gewächshaus, sehr unterschiedliche Galaxolide®- und Tonalide®-Gehalte auf. So ergibt sich z.B. der gemittelte HHCB-Wert in Tabelle B5- 1 für den Boden Borstel und die Probennahme nach 6 Wochen aus 102,2 und 294,9 µg/kg m_T.

Diese sehr hohen Schwankungen der beiden Parallelen verringern sich mit fortschreitendem Wachstum der Pflanzen. Außerdem pendeln sich die Gehalte auf einem, für die Prüfsubstanzen Galaxolide® und Tonalide® unterschiedlichem Niveau ein. Dieses Niveau ist unabhängig vom Typ des eingesetzten Bodens und für Tonalide® gemittelt mit 245 µg/kg m_T ca. 2,5 mal höher als beim Galaxolide® mit durchschnittlich 98 µg/kg m_T. Diese Gehaltsunterschiede von Galaxolide® und Tonalide® im Salat können über die Wasserlöslichkeit (Belastungspfad Boden/Wurzel) oder den Dampfdruck (Belastungspfad Luft) nicht erklärt werden, da diese Eigenschaften recht ähnliche Werte aufweisen ($WL_{HHCB} = 1,75 \text{ mg/L}$; $WL_{AHTN} = 1,25 \text{ mg/L}$; $p_{HHCB} = 0,073 \text{ Pa}$; $p_{AHTN} = 0,061 \text{ Pa}$ (Simonich et al., 2000)). Auch die Sorptionseigenschaften der Testsubstanzen können zur Erklärung nicht herangezogen werden.

Die PMF-Gehalte der Salatpflanzen im Freiland liegen oberhalb der Gehalte, wie sie für die Pflanzen aus dem Gewächshaus analysiert wurden. Wie beschrieben bestand beim Testbeet im Freiland die obere Deckschicht zwischen den Blumentöpfen und den Lysimetern aus dotiertem Boden-/Klärschlamm-Gemisch. Dies bedingt, dass

- a) durch die heftigen Regenfälle Partikel des Boden-/Klärschlamm-Gemisches auf die Salatblätter spritzten und eine direkte Kontamination bewirken,
- b) aufgrund der größeren Oberfläche mehr Moschusduftstoffe verdampfen können und eine Kontamination über die Dampfphase hervorrufen.

Wie beschrieben wurde diese dotierte Deckschicht mit der Zeit abgetragen. Dieser Effekt sollte sich dann in einer Verringerung der PMF-Gehalte in den Salatpflanzen mit zunehmendem Wachstum widerspiegeln. Diese Theorie wird durch die Grafiken in den Abbildung B5- 14 und Abbildung B5- 15 bestätigt: Sowohl der Gehalt an Galaxolide® (HHCB) als auch an Tonalide® (AHTN) nahm mit der Zeit ab (der hohe Wert für AHTN in der 10. Wachstumswoche ist auf Inhomogenitäten der Doppel-Proben zurückzuführen, Einzelwerte: 1 380 und 530 µg/kg m_T).

Die Gehalte der Parallelen A und B der Bodenproben sind im Gegensatz zu den Pflanzen deutlich reproduzierbarer, schwanken aufgrund von Inhomogenitäten in den Boden-/Klärschlamm-Gemischen aber dennoch, so dass nur die Mittelwerte aussagefähige Größen ergeben. Die analysierten Gehalte an Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) belegen, dass

- a) die Dotierziele auf ca. 30 mg/kg m_T erreicht wurden
- b) keine Abnahme über die Zeit erfolgte (also kein aerober Abbau; vergleiche Kapitel B3, Bestimmung des aeroben Abbaus im Boden)
- c) keine Auswaschung in den Kleinlysimetern erfolgte (also kein Leaching; vergleiche Kapitel B4, Leachingverhalten in Kleinlysimetern).

B5-4.2.2 Versuchspflanze Karotte

In Tabelle B5- 5 sind die Ergebnisse zur Pflanzenaufnahme von Galaxolide® (HHCB) in Karotten vergleichend für Wurzel und Laub sowie die Böden Latrop und Friesland zusammengestellt.

Mit dem Boden Borstel konnten nur in den unbelasteten Kontrollen Karotten gezogen werden; bei den Gemischen mit dotiertem Klärschlamm gingen beide verwendeten Samenarten nicht auf!

Der Berechnung der Analysenergebnisse lag eine durchschnittliche Trockenmasse von 11,9 % für die Karottenwurzel und 20,2 % für die Trockenmasse des Karottenlaubs zu Grunde.

Für die Prüfsubstanz Tonalide® (AHTN) ergaben sich die Gehalte in Tabelle B5- 6 für Karottenwurzel und Karottenlaub.

In den Abbildung B5- 16 und Abbildung B5- 17 sind die Daten für Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) grafisch aufgearbeitet.

Die Analysenergebnisse für Galaxolide® und Tonalide® der Boden-/Klärschlamm-Gemische zeigt Tabelle B5- 7.

Tabelle B5- 5: Pflanzenaufnahme von Galaxolide® (HHCB) in Karottenwurzel und Karottenlaub (Mittelwerte der Doppelansätze)

Zeitpunkt [Wochen]	Galaxolide® (HHCB) - Gehalte in Karotten [µg/kg m _T]					
	Wurzel			Laub		
	Friesland	Latrop	Kontrolle *	Friesland	Latrop	Kontrolle
14	4 800	20 600	< BG	171	1 550	11,4
16	2 300	8 990	< BG	72,1	1 380	16,5
18	2 440	13 300	< BG	78,5	287	13,5
Mittelwert	3 180	14 300	< BG	107	1 070	13,8

* Wert unterhalb der BG von 1 µg/kg Frischgewicht

Tabelle B5- 6: Pflanzenaufnahme von Tonalide® (AHTN) in Karottenwurzel und Karottenlaub (Mittelwerte der Doppelansätze)

Zeitpunkt [Wochen]	Tonalide® (AHTN) - Gehalte in Karotten [µg/kg m_T]					
	Wurzel			Laub		
	Friesland	Latrop	Kontrolle *	Friesland	Latrop	Kontrolle
14	4 510	18 000	< BG	189	1 290	12,2
16	1 840	8 570	< BG	75,2	1 210	18,0
18	1 770	11 800	< BG	81,9	212	13,3
<i>Mittelwert</i>	<i>2 700</i>	<i>12 800</i>	< BG	<i>115</i>	<i>902</i>	<i>14,5</i>

* < BG = Wert unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg Frischgewicht

Tabelle B5- 7: Galaxolide® und Tonalide®-Gehalte der Boden-/Klärschlamm-Gemische; Versuchspflanze Karotte (Mittelwerte der Doppelansätze)

Zeitpunkt [Wochen]	Gehalte im Boden [mg/kg m_T]					
	Galaxolide® (HHCB)			Tonalide® (AHTN)		
	Friesland	Latrop	Kontrolle *	Friesland	Latrop	Kontrolle *
0	30,4	36,1	< BG	29,3	31,8	< BG
14	30,3	29,5	< BG	29,7	34,7	< BG
16	34,0	28,6	< BG	35,6	35,9	< BG
18	38,7	25,8	< BG	37,8	35,6	< BG
<i>Mittelwert</i>	<i>33,3</i>	<i>30,0</i>	< BG	<i>33,1</i>	<i>34,5</i>	< BG

* < BG = Wert unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,025 mg/kg m_T

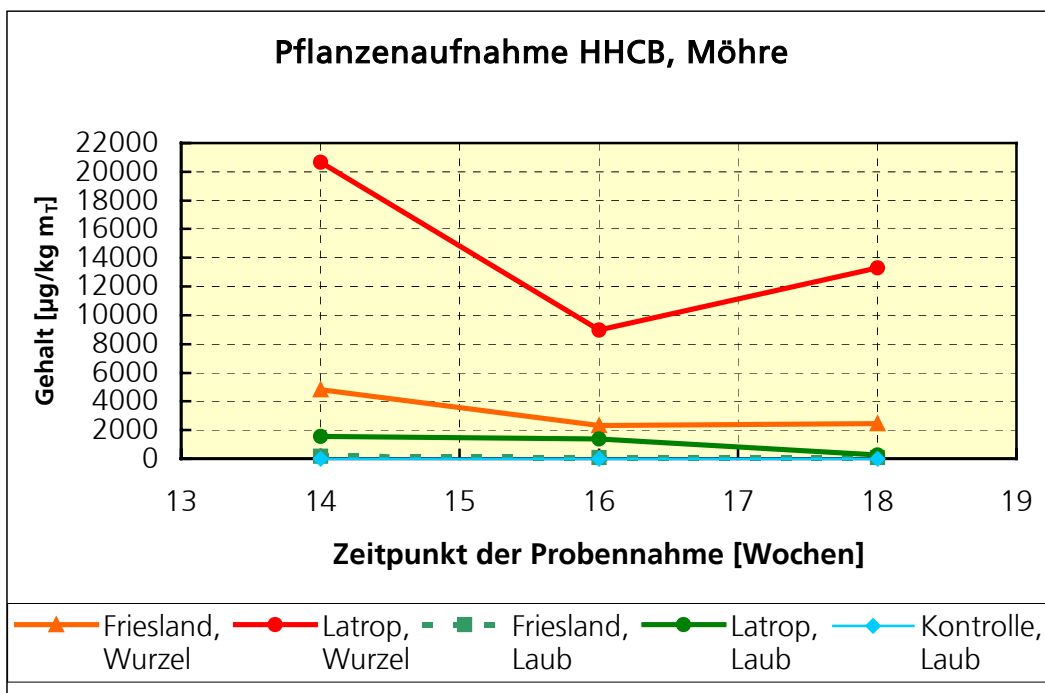


Abbildung B5- 16: Pflanzenaufnahme von Galaxolide® in Karotten (Möhren)

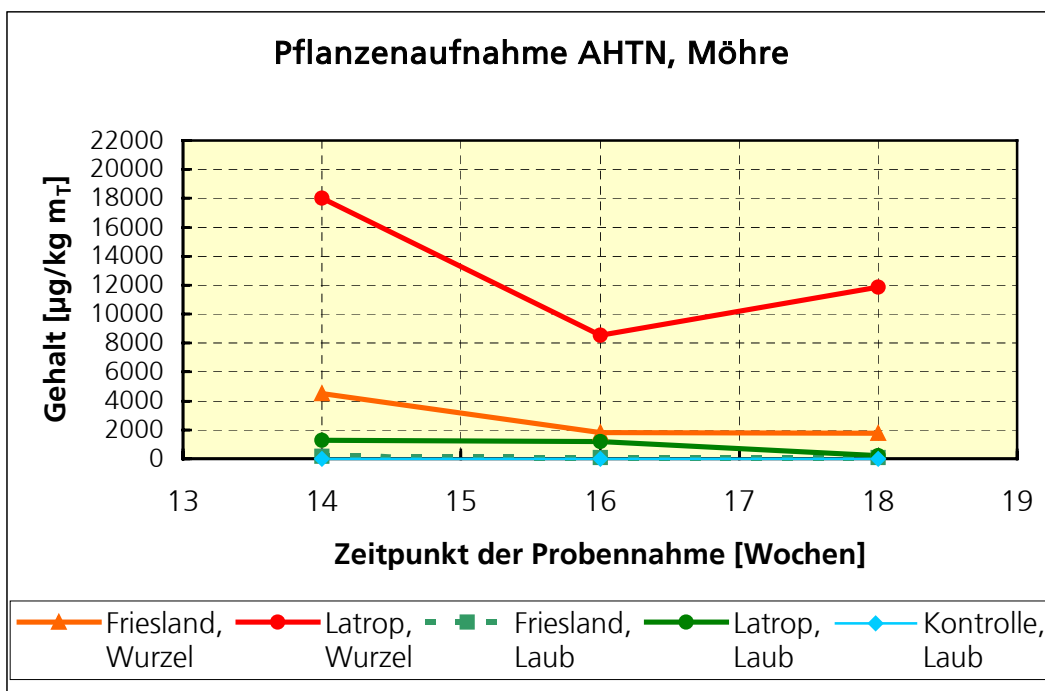


Abbildung B5- 17: Pflanzenaufnahme von Tonalide® in Karotten (Möhren)

Im Gegensatz zu den Versuchen mit Kopfsalat weist das Pflanzenwachstum bei den Karotten eine deutliche Abhängigkeit vom verwendeten Boden bzw. von der Klärschlammbelastung auf (siehe Abbildung B5- 16 und Abbildung B5- 17).

Durch Mischung von Bodens Borstel mit Klärschlamm wurde das Austreiben der Karottensaat verhindert. In der Kontrolle (ebenso Boden des Typs Borstel) ging die Saat auf und die Pflanzen zeigten ein gutes Wachstum.

Auch die Mischungen des Klärschlammes mit den Böden Friesland und Latrop zeigten deutliche Effekte, das Wachstum wurde deutlich gehemmt. Diese Hemmung zeigte sich sowohl bei der Karottenwurzel als auch beim Karottenlaub für alle Probennahmezeitpunkte und für den Boden Friesland stärker als für den Boden Latrop.

Diese Unterschiede zeigten sich auch bei der Aufnahme der PMF in die Karotten. Die auf Latrop-Boden gewachsenen Karotten waren deutlich höher belastet als die auf dem Boden Friesland gewachsenen. Die festgestellten Unterschiede im PMF-Gehalt können zum einen auf die Sorptionseigenschaften des Bodens (siehe Kapitel B2) und zum anderen auf die recht unterschiedlichen Mengen an produzierter Biomasse zurückgeführt werden.

Ein Unterschied zwischen den untersuchten Prüfsubstanzen Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) wurde nicht festgestellt.

B5-4.2.3 Zusammenfassender Vergleich der Versuchspflanzen Karotten und Kopfsalat

Zunächst muss erwähnt werden, dass durch die Siebung der Böden und des Klärschlammes auf ≤ 2 mm in den Testgefäßen (Blumentöpfen und Kleinlysimetern) eine sehr dichte Packung der Boden-/Klärschlamm-Gemische verursacht wurde. Möglicherweise war dies auch der Grund für die zunächst nicht erfolgreichen Anzuchtversuche der Versuchspflanzen.

Aufgrund des charakteristischen Geruches kann weiterhin geschlossen werden, dass während der Freilandversuche in den unteren Schichten der Kleinlysimeter anaerobe Bedingungen geherrscht haben. Auch dies wird auf die sehr dichte Packung der Boden-/Klärschlamm-Gemische zurückgeführt, die einen Luftabschluss der unteren Schichten hervorrief.

Die beim Salat festgestellte, substanzabhängige Aufnahme von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in die Pflanzen, konnte bei den Karotten (Wurzel und Laub) nicht beobachtet werden.

Andererseits konnte das bei den Karotten vom Boden abhängige Wachstumsverhalten und die ebenso vom Boden abhängige Aufnahme der Prüfsubstanzen in die Pflanzen für den Kopfsalat nicht bestätigt werden.

Der Vergleich der PMF-Gehalte von Karottenwurzel und Salat (beide im Gewächshaus) zeigte, dass Galaxolide® (HHCB) im Experiment mit dem Boden Friesland ca. 30 mal und mit dem Boden Latrop ca. 180 mal mehr in die Pflanze aufgenommen wurde. Für Tonalide® (AHTN) betrugen die Faktoren ca. 11 für den Boden Friesland und ca. 60 für den Boden Latrop.

Vergleicht man das Karottenlaub mit dem Salat, so reduzieren sich die Faktoren für Galaxolide® (HHCB) auf ca. 1 und 14 und für Tonalide® (AHTN) auf 0,5 bzw. 4. Dies deutet darauf hin, dass der Salat, d.h. die Salatblätter, besser mit dem Laub der Karotte als mit der Wurzel verglichen werden können.

Bestätigt wird diese Annahme auch durch den Vergleich der PMF-Gehalte in den Kontroll-Proben. Die Gehalte lagen für beide Prüfsubstanzen sowohl für den Salat als auch für das Karottenlaub in einem ähnlichen Konzentrationsbereich.

Da die Kontroll- und die Test-Pflanzen im Gewächshaus in kurzer Entfernung zueinander aufgestellt waren, kann man die Gehalte an Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) der Kontroll-Pflanzen zur Abschätzung des Anteils heranziehen, der über den Luftweg in die Pflanzen eingetragen wurde. Es ergeben sich Werte von minimal von 1,3 % Galaxolide® (HHCB) im Karottenlaub bis maximal 24 % für Tonalide® (AHTN) im Kopfsalat.

Anhand des Transferfaktors F_T soll die Aufnahme bzw. Anreicherung der PMF aus dem Boden in die untersuchten Pflanzenorgane ermittelt werden. Der Transferfaktor berechnet sich aus dem Verhältnis von Substanzkonzentration in einem Pflanzenorgan (C_{Pflanze}) zur Substanzkonzentration im Boden (C_{Boden}); $F_T = C_{\text{Pflanze}} / C_{\text{Boden}}$. Er ist von den Eigenschaften der Stoffe, Böden und Pflanzen abhängig. Liegen die Werte des F_T über 1, so spricht man von einer Anreicherung des Stoffes in Pflanzen (Bäulke, 1994).

In Tabelle B5- 8 sind die Transferfaktoren für HHCB und in Tabelle B5- 9 für AHTN errechnet.

Tabelle B5- 8: Berechnung der Transferfaktoren Boden/Pflanze für Galaxolide® (HHCB)

Pflanze	Mittlerer Gehalt	Borstel	Friesland	Latrop	Borstel, Freil.
Kopfsalat	Boden [mg/kg m _T]	33,4	31,4	28,2	34,1
	Pflanze [µg/kg m _T]	110	105	78	198
	F_T, Kopfsalat	0,003	0,003	0,003	0,006
Karotte, Laub	Boden [mg/kg m _T]	-	33,4	30,0	-
	Pflanze [µg/kg m _T]	-	107	1 070	-
	F_T, Karotte, Laub	-	0,003	0,036	-
Karotte, Wurzel	Pflanze [µg/kg m _T]	-	3 180	14 300	-
	F_T, Karotte, Wurzel	-	0,095	0,48	-

Tabelle B5- 9: Berechnung der Transferfaktoren Boden/Pflanze für Tonalide® (AHTN)

Pflanze	Mittlerer Gehalt	Borstel	Friesland	Latrop	Borstel, Freil.
Kopfsalat	Boden [mg/kg m _T]	29,6	30,6	31,4	31,4
	Pflanze [µg/kg m _T]	275	252	209	738
	F_T, Kopfsalat	0,009	0,008	0,007	0,024
Karotte, Laub	Boden [mg/kg m _T]	-	33,1	34,5	-
	Pflanze [µg/kg m _T]	-	115	902	-
	F_T, Karotte, Laub	-	0,003	0,026	-
Karotte, Wurzel	Pflanze [µg/kg m _T]	-	2 700	12 800	-
	F_T, Karotte, Wurzel	-	0,082	0,37	-

Die Untersuchungen zeigen, dass die untersuchten PMF in nennenswerter Menge nur in die Karottenwurzel aufgenommen wurden. Das Verhältnis von Galaxolidekonzentration in der Pflanze zur Konzentration im Boden betrug für die Karottenwurzel 0,095 (Boden Friesland) bzw. 0,48 (Boden Latrop). Für das Karottenlaub sowie für Salat betrug es nur etwa 0,003.

Trotz der recht hohen Dotierung der Boden-/Klärschlamm-Gemische auf ca. 30 mg/kg m_T ist für Kopfsalat und Karottenlaub keine Akkumulation der PMF festzustellen. Für die Karottenwurzel liegen die F_T-Werte deutlich höher, aber immer noch unter dem 'Schwellenwert' 1. Für die Aufnahme von organischen Substanzen in die Karottenwurzel werden spezialisierte Ölkanäle (etherische Öle) diskutiert (Bäulke 1994); dieser Effekt würde auch die erhöhte Aufnahme der PMF besonders in die Karottenwurzel erklären.

Die, verglichen mit dem Boden Friesland geringere Sorption der PMF an den Boden Latrop, zeigt sich auch in den höheren Transferfaktoren für die Wurzel und das Laub der Karotte.

Danach spielt die Aufnahme der Moschusverbindungen in Pflanzen nur dann eine Rolle, wenn die Pflanzen wie die Karottenwurzel Depots mit z.B. ätherischen Ölen besitzen, die in direktem Kontakt mit den Moschusverbindungen stehen und sich daher ein direktes Verteilungsgleichgewicht einstellen kann. Die Gehalte im Karottenlaub und im Salat zeigen, dass die Aufnahme über die Wurzel mit anschließendem innerpflanzlichen Transport keine Rolle spielt.

Anhang B5-1: Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in pflanzlichen Materialien

Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in pflanzlichen Materialien

1. Anwendungsbereich

Das Verfahren dient zur quantitativen Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in pflanzlichen Matrices mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS/MS). Die Bestimmungsgrenzen (BG) des Verfahrens liegen je nach Zielsubstanz und Leerwert unterhalb von 1 µg/kg Frischgewicht.

Die Methode ist anwendbar für Salat, Karottenwurzel und Karottenlaub, Ausgangsmaterialien sind erntefrische Proben.

2. Zusammenfassung

Die frischen Pflanzenproben werden mit Zerkleinerungsgeräten unter Verwendung von Aceton zerkleinert und gleichzeitig die Analyten extrahiert. Der Mix aus verbleibenden Pflanzenfasern und dem organischen Lösungsmittel wird durch einen Blauband-Filter abgenutscht. Die Acetonphase wird dann in einen Messkolben überführt und auf ein exaktes Volumen aufgefüllt. Aliquote Anteile der Extrakte werden dann mit dem Internem Standard (IS) versetzt. Durch Ausschütteln mit Wasser wird das Aceton entfernt und ein gleichzeitig ein Lösungsmittelwechsel zum n-Hexan vorgenommen. Die Hexan-Phase wird durch Abblasen mit Stickstoff (N₂) eingengt und anschließend einer zweistufigen Reinigung unterworfen:

- Gelpermeationschromatographie (GPC) an Bio-Beads S-X3 mit dem Elutionsgemisch Dichlormethan/Cyclohexan
- Adsorptionschromatographie / Fraktionierung an aktiviertem Kieselgel.

Als Interner Standard wird deuteriertes Moschus-Xylol (CAS-Nr. 81-15-2, C₁₂D₁₅N₃O₆ = MX-D15) eingesetzt.

3. Geräte

- Labormixer, z. B. WARING COMMERCIAL® Laboratory Blender
- Dispergiergerät, ULTRA TURRAX® T45 der Fa. IKA
- Anlage zum Abblasen von Lösungsmitteln mit Stickstoff (N₂), z.B. ZYMARK® TurboVap® II
- Muffelofen
- Trockenschrank (Temperaturbereich bis 300 °C)
- Porzellan-Filternutsche mit Saugflasche und Dichtung (für 125 mm-Rundfilter)
- Wasserstrahlpumpe
- Blauband-Rundfilter mit 125 mm Durchmesser, z.B. SCHLEICHER&SCHUELL

Anhang B5-1: Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in pflanzlichen Materialien

- 100 mL-Zentrifugengläser
- Microvials für die Chromatographie (300 µL)
- 600 mL-Bechergläser, hohe Form
- übliche Glasgeräte wie Messkolben, Mess-, Voll- und Microman-Pipetten, Pasteurpipetten, Schraubdeckelgläser, Einengungskolben etc.
- Mini-Chromatographiesäule 5 mm ID, 30 cm Länge mit ausgezogener Spitze und Vorratsreservoir für Elutionsmittel (20 bis 30 mL)
- GC/MS/MS-System (SOP: Massenspektrometrie)
- Gelpermeationschromatographie-Anlage, z.B. CleanUp XL der Firma ABIMED (SOP: ABIMED/GILSON-System CleanUp XL, Bedienung)

4. Lösungsmittel und Reagenzien

- Aceton zur Rückstandsanalyse / für die organische Spurenanalytik
- Cyclohexan zur Rückstandsanalyse / für die organische Spurenanalytik
- n-Hexan zur Rückstandsanalyse / für die organische Spurenanalytik
- Dichlormethan (DCM) zur Rückstandsanalyse / für die organische Spurenanalytik
- Standardlösungen der Analyten in n-Hexan
- Aufgereinigtes Wasser
- Standardlösung des IS in n-Hexan
- Kieselgel, Fa. ICN: Kieselgel 60a, 100-200 mesh (2 h bei 500 °C gegläht)
- Bio-Beads® S-X3, 200-400 mesh, BIO-RAD Nr. 152-2750

5. Vorbemerkungen zur Analytik

Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) sind häufige Bestandteile in Kosmetika, Waschmitteln und Reinigungsmitteln. Eine Kontamination der zur Probenaufarbeitung und Messung benötigten Geräte ist deshalb nicht auszuschließen bzw. nicht zu vermeiden.

Zur Minimierung der Kontaminationen während der Probenaufarbeitung und Messung sind deshalb die folgenden Schritte durchzuführen:

- Alle Glasgeräte sorgfältig reinigen und mindestens 24 Stunden bei 250 °C ausheizen, ggf. vor dem Gebrauch noch mit dem verwendeten Lösungsmittel ausspülen;
- alle Einengungsschritte werden durch Abblasen mit N₂ durchgeführt.

Zur Überprüfung und zur Quantifizierung der Leer- oder Blindwerte (Reinheit von Lösungsmitteln und Geräten) werden Analysengänge nur mit Aceton durchgeführt.

Anhang B5-1: Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in pflanzlichen Materialien

6. Extraktion der Analyten aus dem pflanzlichen Probenmaterial

Das pflanzliche Probenmaterial wird gleichzeitig zerkleinert und mit Aceton extrahiert (Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1991). Nach exakter Volumeneinstellung werden aliquote Anteile mit dem Internen Standard versetzt und weiter aufgearbeitet.

6.1 Matrix: Salat

Zwanzig bis fünfzig Gramm der feldfrischen Probe werden mit einer Schere vorzerkleinert und in den 1 Liter-Edelstahl-Becher des Labormixers (z.B. Waring-Blenders) gegeben. Nach Zugabe von 120 mL Aceton wird für zwei min mit einer Drehzahl von 22.000 min^{-1} zerkleinert und extrahiert. Der Mix aus Pflanzenfasern und Aceton wird in eine Porzellan-Filternutsche gegossen und durch einen eingelegten Blauband-Rundfilter abfiltriert.

Der Edelstahl-Becher des Waring-Blenders wird dann zwei mal mit je 25 mL Aceton gespült. Diese Spülfraktionen werden wieder in die Filternutsche gegossen und abfiltriert.

Der Filter-Rückstand wird abschließend nochmals mit ca. 10 mL Aceton gewaschen. Das Filtrat wird in einen 250 mL-Messkolben überführt und bis zur Marke aufgefüllt.

Zum Lösungsmittelwechsel auf n-Hexan werden 5-15 mL des Aceton-Extraktes in ein 100 mL-Zentrifugenglas gegeben und mit dem IS versetzt. Nach Zugabe von 50 mL aufgereinigtem Wasser und 15 mL n-Hexan wird das Gemisch ca. 30 min geschüttelt und anschließend 2 min bei 4.000 min^{-1} zentrifugiert. Die Hexanphase wird dann in ein Einengungsgefäß überführt und auf 0,2 mL eingengt.

6.2 Matrix: Karotten, Wurzel und Laub

Zehn bis fünfzig Gramm der feldfrischen Probe werden mit einem Messer vorzerkleinert und in ein 600 mL-Becherglas gegeben. Nach Zugabe von ca. 150 mL Aceton wird für ca. 2 min mit einem ULTRA TURRAX® bei einer Drehzahl von 10.000 min^{-1} zerkleinert und extrahiert (**Vorsicht:** Das Lösungsmittel erwärmt sich!). Der Mix aus Pflanzenfasern und Aceton wird in eine Porzellan-Filternutsche gegossen und durch einen eingelegten Blauband-Rundfilter abfiltriert.

Das Becherglas und der ULTRA TURRAX® werden zwei mal mit je 40 mL Aceton gespült. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog 6.1.

Steht nur eine geringe Menge an Probenmaterial zur Verfügung, so können die verwendeten Volumina reduziert und der Acetonextrakt in einem 100 mL-Messkolben gesammelt werden.

7. Aufreinigung der Extrakte und Messung mittels GC/MS/MS

Die Extrakte werden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) an Bio-Beads S-X3 und durch Adsorptionschromatographie an aktiviertem Kieselgel aufgereinigt. Hierzu wird eine automatische GPC-Anlage, z.B. das System CleanUp XL der Firma ABIMED eingesetzt.

Anhang B5-1: Bestimmung von Galaxolide® (HHCb) und Tonalide® (AHTN) in pflanzlichen Materialien

7.1 Vorbereitungen

Das Bettmaterial Bio-Beads S-X3 (12 bis 15 g) wird über Nacht im Elutionsgemisch Dichlormethan/Cyclohexan im Volumenverhältnis (1+1, v/v) vorgequollen und mit dem Fließmittel in eine GPC-Säule mit 10 mm Innendurchmesser eingespült (Füllhöhe ca. 40 cm). Die Konditionierung wird in der GPC-Anlage zuerst mit einem erhöhten Fluß von 2,5 mL/min und dann mit dem Trennfluß von 1,5 mL/min durchgeführt. Entstehende Totvolumina werden durch Nachführen des Kolbens entfernt.

Anmerkung 1: Die GPC-Säule muß ständig mit dem entsprechenden Elutionsgemisch gefüllt sein.

Anmerkung 2: Nach jeder Neubefüllung wird zunächst ein Standard-PMF-Gemisch mit bekannten Konzentrationen chromatographiert und in mehreren Fraktionen auffangen. Diese werden anschließend mit N₂ bis zur Trockne eingengt und mittels GC/MS analysiert.

7.2 Durchführung

Der Extrakt (0,2 mL) wird mit dem GPC-Laufmittel auf ca. 2,2 mL verdünnt und dann mit einer automatisierten GPC-Anlage CleanUp XL und dem Lösungsmittelgemisch Dichlormethan/Cyclohexan (1+1, v/v) bei einem konstanten Fluß von 1,5 mL/min durchgeführt. Die Verfahrensschritte sind:

- Konditionieren der GPC-Säule
- Aufgabe des ASE-Extraktes: Injektionsvolumen: 2 mL
- Abtrennung der Matrix: 0 - 12 min
- Sammlung der Analyt-Fraktion 12 - 20 min
- Abtrennung weiterer Matrix: 20 - 30 min und erneutes Konditionieren des Gelbettes

Das GPC-Eluat wird mit N₂ bis auf ca. 1 mL abgeblasen. Zur Entfernung des verbliebenen Dichlormethans werden 5 mL n-Hexan zugegeben und dann wieder auf ca. 1 mL eingengt.

8. Aufreinigung der GPC-Eluate mittels Adsorptionschromatographie

Zur Eliminierung polarer Probenmatrix wird das GPC-Eluat durch Adsorptionschromatographie an aktiviertem Kieselgel weiter aufgereinigt. Die Prozedur wird manuell in Mini-Chromatographiesäulen durchgeführt.

8.1 Vorbereitungen

Das Kieselgel wird zur Aktivierung (Aktivitätsstufe 0) 2 Stunden im Muffelofen bei 500 °C geglüht und nach dem Abkühlen im Exsikkator in einer Schraubdeckelflasche gasdicht gelagert.

Anhang B5-1: Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in pflanzlichen Materialien

8.2 Durchführung

Eine Mini-Chromatographiesäule wird mit Quarzwolle verschlossen und mit 1,0 g aktiviertem Kieselgel gefüllt. Die Reinigung der Extrakte erfolgt dann entsprechend des nachfolgend beschriebenen Schemas (die Säule darf nicht mehr trocken laufen):

- Konditionieren: 10 mL n-Hexan
- Probenaufgabe: 1 mL n-Hexan (siehe Punkt 7.2)
- Spülen: 9 mL n-Hexan/Dichlormethan (90+10, v/v)
- Eluieren: 15 mL n-Hexan/Dichlormethan (30+70, v/v)

Das Eluat wird in einem Einengungsgefäß aufgefangen und mit N₂ auf ca. 0,5 mL eingengt. Anschließend wird das Eluat mit einer Pasteurpipette in ein 300 µL-Microvial überführt und mit einer Aluminiumbördelkappe (mit teflonkaschierter Butylgummieinlage) verschlossen.

Anmerkung 6: siehe Anmerkung 5 (gilt analog bei Änderungen der Kieselgel-Charge).

9. Gaschromatographisch-massenspektrometrische Messung

Die Elution der PMF und des IS erfolgt in einer unpolaren Kapillarsäule (RESTEK Rtx®-50) in der Reihenfolge: ADBI, AHDI, ATTN, ATII, HHCB, AHTN und MX-D15 (IS). Die beiden Galaxolide®-Isomere werden mit dieser Phase bis fast zur Basislinie aufgetrennt.

Die Identifizierung und Quantifizierung der polyzyklischen Moschusduftstoffe (PMF) erfolgt dann mittels GC/MS/MS und des Internen Standards GC/MS/µSIS. Die GC/MS Betriebsparameter sind in der Tabelle B5- 1.1 und die substanzabhängigen Geräteeinstellungen zum MS/MS- und µSIS-Prozeß in der Tabelle B5- 1.2 für das GC/MS/MS-System VARIAN Saturn 2000 dargestellt.

Anhang B5-1: Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in pflanzlichen Materialien

Tabelle B5- 1.1: Betriebsparameter des Ion Trap GC/MS/MS-Systems VARIAN Saturn 2000

Gaschromatograph Trennkapillare Ofentemperatur	VARIAN CP-3800 RESTEK Rtx®-50 *); 30 m L x 0,25 mm ID; 0,1 µm Filmdicke; 1,0 min 100 °C isotherm; Rate 1: 10 °C/min auf 175 °C; 6,0 min 175 °C isotherm; Rate 2: 10 °C/min auf 300 °C; 8,0 min 300 °C isotherm GC-Laufzeit: 35,0 min.
Injektor Temperatur(programm) Trärgasart Trärgasfluss Druckprogramm (resultierend) Splitsteuerung	VARIAN 1079 mit EFC **) 260 °C isotherm; nachgereinigtes Helium; 1,1 mL/min *** (constant flow mode); 1,0 min 11,7 psi isobar; Rate 1: 0,60 psi/min auf 16,2 psi; 6,0 min 16,2 psi isobar; Rate 2: 0,57 psi/min auf 23,3 psi; 8,0 min 23,3 psi isobar; Initial: Verhältnis 1:10; 0,0-1,0 min: off 1,0 - 35,0 min: Verhältnis 1:50.
Probengeber Probenaufgabe Spülmedien	VARIAN 8200 CX 2 µL n-Hexan (1,0 min splitlos); A: n-Hexan mit 10% Aceton; B: n-Hexan.
Massenspektrometer Ionisation Ion Trap Temperatur Manifoldtemperatur Transferlinietemperatur	VARIAN SATURN 2000 Elektronenstoß (EI) mit 70 eV; 180 °C; 80 °C; 250 °C.

*) Rtx®-50 Phase: Crossbond®50%phenyl-50%methylpolysiloxan;

**) EFC ≡ electronic flow control

***) ⇒ resultierende lineare Gasströmungsgeschwindigkeit: 39 cm/sec bei 100°C

Anhang B5-1: Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in pflanzlichen Materialien

Tabelle B5- 1.2: Substanzabhängige Geräteeinstellungen zum MS/MS-Prozeß für die PMF und zum MS/µSIS-Prozeß für den IS am VARIAN Saturn 2000

Segment set points (Ionization mode: EI Auto)						
Compound PMF/IS	Segm. no. (mode)	Segment time [min]	Mass range [m/z]	Scan time [sec/scan]	Multiplier offset [V]	Emission current [µA]
Solvent	1 (MS off)	0 – 9,00	-	-	-	-
ADB/ AHD	2 (MS/MS)	9,00-10,80	170-230	0,70 (5µscans)	300	50
ATTN	3 (MS/MS)	10,80–11,60	180-250	0,70 (5µscans)	300	50
ATII	4 (MS/MS)	11,60–12,08	170-220	0,70 (5µscans)	300	50
HHCB/AHTN	5 (MS/MS)	12,08–13,30	170-250	0,70 (5µscans)	300	50
MX-D15 (IS)	6 (MS/µSIS)	13,30–14,00	246-300	0,53 (5µscans)	300	50
Count threshold: 1 count; mass defect: 0mmu/100u						
MS/MS Ion Preparation (Waveform type: resonant)						
Compound PMF/IS	Prescan ionization time [µsec]	Excitation storage level [m/z]	Excitation amplitude [V]	Isolation window [m/z]	Precursor (parent) ion mass [m/z]	Product (daughter) ion mass [m/z] *)
ADB/ AHD	1.500	100	0,40	1,0	229	173+187 (201) / 187 (173)
ATTN	1.500	107	0,42	3,0	243	187 (201, 228)
ATII	1.500	95	0,35	3,0	215	171 + 173 (-)
HHCB/ AHTN	1.500	107	0,42	3,0	243	213 (187) / 187 (201)
MX-D15 (IS)	5.000	-	-	2,0	294,3 + 248	-
Background mass = mass range – 1 m/z; Max. Ionisation time: 25.000 µsec; Target TIC: 10.000						

*) gleichzeitig auch Quantifizierungsmasse (n), 'qualifier ions' in Klammern.

Anhang B5-1: Bestimmung von Galaxolide® (HHCb) und Tonalide® (AHTN) in pflanzlichen Materialien

10. Qualitätssicherungsmaßnahmen

10.1 Kalibrierung und Identifizierung

Zur Bezugskalibrierung (Grundkalibrierung) des Verfahrens werden Bezugslösungen in n-Hexan hergestellt (PMF-Multikomponentenlösungen), welche die Analyten in variablen und den Internen Standard (IS) in konstanten Konzentrationen enthalten.

Die Gehalte der PMF variieren substanz- und matrixabhängig sehr stark. Diese Differenzen können nicht direkt in der Bezugskalibrierung berücksichtigt werden, da für alle PNMF eine niedrige Bestimmungsgrenze angestrebt wird. Nach der Extraktion werden die Extrakte daher zunächst auf ein exaktes Volumen aufgefüllt und dann in Aliquote unterschiedlicher Größe geteilt. Erst jetzt wird der IS zugesetzt, die Probe gereinigt und gemessen (vgl. Punkt 6).

Die PMF werden anhand der Retentionszeiten und der enthaltenen MS-Spektren (Übereinstimmung der gemessenen Spektren mit den Bibliotheksspektren der Kalibrierung) identifiziert.

Die Bezugsfunktionen der einzelnen PNMF werden durch mehrere (min. acht, möglichst äquidistant über den Arbeitsbereich verteilte) Kalibrierkonzentrationen ermittelt. Die integrierten Peakflächen der Analyten werden ins Verhältnis zu den Peakflächen des IS gesetzt (Peakflächenverhältnis, PFV) und ergeben mit den zugrundeliegenden Massengehalten der PMF die Kalibrierfunktionen.

Die Kalibrierfunktionen gelten nur für den über den Massengehalt abgedeckten Konzentrationsbereich (Arbeitsbereich). Sie sind vom Betriebszustand des GC/MS-Systems abhängig und müssen daher regelmäßig überprüft werden. Die Standardlösungen der Analyten sind dunkel und kühl zu lagern.

10.2 Methoden-Leerwerte

Zur Kontrolle des Untersuchungsverfahrens ist pro Analysenserie ein Methoden-Leerwert aufzuarbeiten und zu messen. Dazu wird das gesamte Verfahren ohne Matrix, d.h. nur mit Lösungsmittel durchgeführt.

Bei einem signifikanten Leerwert können die Informationswerte der Proben um den gemessenen Leerwert korrigiert werden, wenn sich der Leerwert durch Wechsel der Chemikalien und Reinigung der Geräte nicht weiter verringern lässt.

10.3 Überprüfung des Verfahrens auf systematische Fehler

Das Meßsystem wird wie beschrieben mit Bezugslösungen in n-Hexan kalibriert. Die erhaltene Grundkalibrierung muss daher durch Aufstellung einer Wiederfindungsfunktion (WFF) auf konstante oder proportional systematische Fehler überprüft werden.

Die Aufstellung der Wiederfindungsfunktionen der Verfahren wird durch Aufstockung von Matrixproben mit Standardlösungen vorgenommen. Das Verfahren beruht auf dem von Funk, Damman und Donnevert (1992) beschriebenen Verfahren der 'Standard-Addition'. Hierzu werden mindestens vier gleiche Teilproben mit unterschiedlichen Standardmengen aufgestockt, während

Anhang B5-1: Bestimmung von Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) in pflanzlichen Materialien

eine weitere Teilprobe ohne Addition von PMF-Standard verbleibt. Die Aufstockungen erfolgen in aliquote Extraktanteile einer Kontrollprobe, anschließend werden alle Aufarbeitungsschritte wie beschrieben durchgeführt.

Für die aufgestockten Matrix-Proben werden, basierend auf der Grundkalibrierung, die Analyt-Gehalte ermittelt. Die Darstellung der analysierten, um den Gehalt der nicht aufgestockten Teilprobe reduzierten Menge, gegen die addierte PMF-Mengen ergibt dann die Wiederfindungsfunktion WFF.

Die aufgestellte WFF sollte augenscheinlich linear verlaufen. Es liegen keine konstanten oder proportional systematischen Fehler vor, wenn mit einer Wahrscheinlichkeit von $P=99\%$ der Vertrauensbereich (VB) des Ordinatendurchganges die „0“ und der VB der Steigung die „1“ enthält.

Die PMF verflüchtigen sich geringfügig bei jedem Einengungsschritt, d.h. jeder Einengungsschritt reduziert die Ausbeute. Der Interne Standard MX-D15 kann diese Verluste (abhängig vom Dampfdruck des Analyten) nur bedingt ausgleichen, als Folge können daher proportional systematische Fehler auftreten. Der Analytgehalte werden dann mit den aus der WFF errechneten Wiederfindungsraten ($WFR = \text{Steigung der WFF}$) korrigiert.

Literatur

(zu den Kapiteln B1 bis B5)

- Bäulke, N. (1994): Zur Einschätzung der Konzentrationsprofile polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) in Böden des Biosphärenreservates Spreewald. Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 21-22.
- Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Richtlinie 4-1, 1986: Verbleib von Pflanzenschutzmitteln im Boden – Abbau, Umwandlung und Metabolismus.
- Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft: Programm zur statistischen Interpretation und graphischen Darstellung des Abbauverhaltens von Pflanzenbehandlungsmittel-Rückständen 'Evaluation of residue trials, Ver. 2.0'.
- Deutsche Forschungsgemeinschaft (1991): Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, Band II; Methodensammlung der Arbeitsgruppe Analytik. Mitteilung VI, 11. Lieferung 1991. ISSN 0930-4657.
- DIN 32645 (1994): Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze – Ermittlung unter Wiederholbedingungen (Begriffe, Verfahren, Auswertung), Beuth Verlag, Berlin.
- Funk, W., Dammann, C., Donnevert, G. (1992): Qualitätssicherung in der analytischen Chemie. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 27–36.
- Karickhoff, S.W. (1984): Organic Pollutant Sorption in Aquatic Systems, J. Hydraulic Eng. 10, 707-735
- Karickhoff, S.W. and Morris, K.R. (1985): Sorption Dynamics of Hydrophobic Pollutants in Sediment Suspensions, Environ. Toxikol. Chem. 4, 462-479
- Kördel, W., Stutte, J. and Kotthoff, G. (1993): HPLC-screening method for the determination of the adsorption-coefficient on soil – comparison of different stationary phases, Chemosphere 27, 2341 – 2352.
- Lernhardt, U., Kleiner, J. (1998): SQS 98, Software zur statistischen Qualitätskontrolle analytischer Daten, Ver. 1.1, Perkin Elmer, Überlingen
- OECD-Guideline for the Testing of Chemicals. February 1999. Draft Guideline "Leaching in Soil Columns". Organisation de coopération et de développement économiques.
- OECD-Guideline for Testing of Chemicals, No. 106. Version 1 vom 12.05.1981, Aktualisierte Version vom März 1998 und Version 2 vom 21.01.2000. "Adsorption – Desorption Using a Batch Equilibrium Method". Organisation de coopération et de développement économiques.
- OECD-Guideline for Testing of Chemicals, Juni 2000, Draft Guideline 121. "Estimation of the Adsorption Coefficient (K_{oc}) on Soil and on Sewage Sludge using High-Performance Liquid

Chromatographiy (HPLC)“. Organisation de coopération et de développement économiques.

Simonich, S.L., Begley, W.M., Debaere, G., Eckhoff, W. S. (2000): Trace Analysis of Fragrance Materials in Wastewater and Treated Wastewater. Environ. Sci. Technol. 34, 959-965.

Timme, G. und Frehse, H. (1980): Zur statistischen Interpretation und graphischen Darstellung des Abbauverhaltens von Pflanzenbehandlungsmittel-Rückständen I, Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 33, 1, 47-60.

Timme, G., Frehse, H. und Laska, V. (1986): Zur statistischen Interpretation und graphischen Darstellung des Abbauverhaltens von Pflanzenbehandlungsmittel-Rückständen II, Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 39, 2, 188-204.

Danksagung

Wir danken Herrn Dr. Bernd Kleefisch vom Bodentechnologischen Institut des Niedersächsischen Landesamtes für Bodenforschung (NLfB) in Bremen für seine Unterstützung in der Auswahl, der Bereitstellung und Charakterisierung eines humosen Bodens (Boden Friesland) für diese Studie.