

# **Untersuchungen zur Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Klärschlamm und Kompost**

**AiF-FV-Nr.: 11606/B**

**Forschungsstelle 1: Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA), Duisburg**

**Forschungsstelle 2: Kali-Umwelttechnik (K-UTEC), Sondershausen**

Dr. Christine Kube, Dipl.-Ing. Kerstin Morick, IUTA  
Dr. Walter Zirkler, K-UTEC

**Die Arbeiten wurden im Rahmen des AiF-Forschungsvorhabens Nr. 11606/B (Laufzeit 01.07.98-30.06.00) durchgeführt und wurden aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ gefördert. Dem BMWi und der AiF wird für die Förderung gedankt.**

## **abstract**

**IUTA und K-UTEC haben in der Zeit von November 1998 bis Juni 2000 eine Analysenmethode zur quantitativen Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) in Klärschlamm und Kompost entwickelt. Zusätzlich wurden neue Leitparameter (Marker) zur Unterscheidung der MKW von einer die bisherige Analytik störenden Matrix aus biogenen Kohlenwasserstoffen eingeführt.**

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

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

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

Ziel des durchgeführten Forschungsvorhabens war die Entwicklung einer Analyse­methode zur quantitativen Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) in Klärschlamm und Kompost unter Verwendung neuer Leitparameter (Marker) zur Unterscheidung der MKW von einer die bisherige Analytik störenden Matrix aus biogenen Kohlenwasserstoffen. Dieses Forschungsvorhaben wurde von IUTA und der K-UTEK (Kali-Umwelttechnik) GmbH bearbeitet.

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

Die Infrarotspektrometrie (IR-Spektrometrie) bietet die Möglichkeit, den Grad der Mineralölkontamination über das Verhältnis der Absorptionen der  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Schwingungen im IR-Spektrum zu bestimmen. Ein entscheidendes Kriterium zur Abschätzung der Mineralölbelastung ist der Verzweigungsgrad der Kohlenwasserstoffe in den Proben. Ein hoher Anteil an  $\text{CH}_2$ -Schwingungen im IR-Spektrum ist charakteristisch für lange n-Alkanketten, die wiederum Kennzeichen für biogene Substanzen sind. Bei Mineralölen dagegen überwiegt der  $\text{CH}_3$ -Anteil, da die Alkanfraktion von Mineralölen stark verzweigt ist und die Aromatenfraktion einen hohen Substitutionsgrad aufweist. Das Ausmaß der Mineralölkontamination kann somit über den Verzweigungsgrad der Kohlenwasserstoffe in den Proben bestimmt werden. Ein hoher Quotient der Absorptionen der  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Schwingungen deutet auf eine starke Mineralölbelastung, während ein geringes Verhältnis Kennzeichen für einen hohen Anteil an biogenen Kohlenwasserstoffen ist. Im Bereich der Deformationsschwingungen der IR-Spektren können charakteristische Quotienten für eindeutig MKW zu biogen bestimmt werden. Über diese Quotienten ist eine Berechnung der Mineralölkontamination jeder beliebigen Probe möglich.

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

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

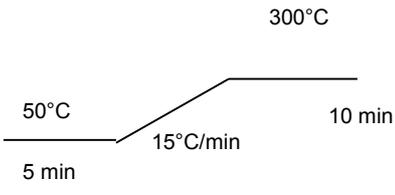
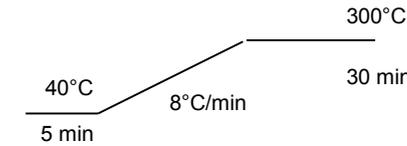
Das auffälligste Merkmal aller Chromatogramme der biogenen Proben war die Dominanz der ungeraden n-Alkane im Bereich zwischen n- $\text{C}_{28}$  und n- $\text{C}_{31}$ . Diese Alternierung ist bei den Mineralölen nicht zu erkennen. Die geraden und ungeraden n-Alkane liegen in gleichen Mengenverhältnissen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

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

Aufgrund der Entwicklungen im Bereich der genormten Kohlenwasserstoffanalytik, die IR-Spektrometrie

(DIN 38409 H18, LAGA KW 85) wird in absehbarer Zeit durch die GC-Methoden (DIN 38409 H 53, ISO TC 190/3/6) ersetzt, wurde aus den beiden entwickelten Verfahren zur Bestimmung des Anteils an MKW für die Optimierung die gaschromatographische Methode ausgewählt. Diese Methode wurde auf die Gegebenheiten beider Forschungsstellen angepasst und optimiert. Die Bestimmung des MKW-Anteils erfolgt bei beiden Methoden aus der Alternierung der geraden und ungeraden n-Alkane im Bereich von C<sub>28</sub> bis C<sub>31</sub> der jeweiligen Chromatogramme. Die IUTA-Methode bedient sich der Soxhletextraktion und verschiedener clean-up-Schritte. Gravierender Unterschied zwischen beiden Methoden ist der Einsatz der SFE (Superkritische Fluid Extraktion) bei der K-UTEC-Methode. Dadurch ist diese Methode schneller als die IUTA-Methode, bedingt aber den Einsatz der SFE. Beide Labormethoden sind in der folgenden Tabelle gegenübergestellt.

#### Tabellarischer Methodenvergleich

	K-UTEC-Methode	IUTA-Methode
Probeneinwaage	0,1 - 1 g (Klärschlamm – gefriergetrocknet und homogenisiert, Kompost - luftgetrocknet und homogenisiert)	5,0 g (gefriergetrocknet und homogenisiert)
Extraktion	Supercritical Fluid Extraction (SFE)	Soxhletextraktion mit n-Hexan
Clean-up	silbermodifiziertes Florisil n-Hexan (1,5 mL) (Reinigung des Adsorbens mit Methanol)	silbermodifiziertes Silicagel n-Hexan
GC-Analysen	<i>FID</i> GC HP 6890, split/splitless-Injektor  Säule HP 1 (15 m x 0,53 mm x 0,88µm) Temperaturprogramm 	<i>FID</i> Carlo Erba HRGC 5160 MEGA Series, split/splitless Injektor  Säule DB5 (30 m x 0,32 mm x 0,25µm) Temperaturprogramm 
Auswertung	Alternierung der geraden und ungeraden n-Alkane im Bereich von n-C <sub>28</sub> bis n-C <sub>33</sub> , Bestimmung des Anteils der Mineralölkontamination	

Mit Hilfe beider Labormethoden kann der prozentuale Anteil der Mineralölkontamination von Proben, hier Klärschlämme und Kompost, ermittelt werden. Bei bekanntem Gesamtkohlenwasserstoffgehalt, der für alle Proben gemäß LAGA KW 85 ermittelt wurde, ist dann die Berechnung des MKW-Gehaltes [mg/kg TS] möglich.

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

Paralleluntersuchungen ausgewählter Klärschlammproben führten zu vergleichbaren Ergebnissen.

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

Die MKW-Gehalte der Klärschlämme, berechnet aus den MKW-Anteilen und den Gesamtkohlenwasserstoffgehalten gemäß LAGA, liegen im Bereich von 30 bis 4800 mg/kg, d. h. nur ein Teil der untersuchten Klärschlammproben unterschreitet den o. a. MKW-Grenzwert von 500 mg/kg und kann damit für landwirtschaftliche und landschaftsbauliche Maßnahmen eingesetzt werden. Die Kompostproben haben mit einer Ausnahme einer Probe einen MKW-Gehalt kleiner als 500 mg/kg, so dass das untersuchte Material in der Landwirtschaft bzw. beim Landschaftsbau eingesetzt werden kann. Die beiden entwickelten Labormethoden sollen auf weitere Bereiche ausgedehnt werden. Sehr interessant ist dabei der Ansatz, die Wirksamkeit und Effektivität einer Bodenreinigung schon während der Sanierung zu begleiten und zu überprüfen. Zu diesem Aspekt ist ein Anschlussvorhaben in Vorbereitung.