

Problematik des Summenparameters AOX in Deponiesickerwasser



 Bundesministerium
Landwirtschaft, Regionen
und Tourismus

 **AGROLAB** GROUP
Your labs. Your service.

 **LAND**
OBERÖSTERREICH  **US**

 **Das Land**
Steiermark
→ Energie, Wohnbau, Technik

 **ESW Consulting WRUSS**
Ziviltechnikergesellschaft mbH
Akkreditiertes analytisches Labor 

 **eurofins** | **Umwelt**

 **MAPAG**
Staatlich akkreditierte Prüf- und Inspektionsstelle

Umweltinstitut
Vorarlberg  **Vorarlberg**
unser Land

PROBLEMATIK DES SUMMENPARAMETERS AOX IN DEPONIESICKERWASSER

Johannes Urteil

 **Bundesministerium**
Landwirtschaft, Regionen
und Tourismus



REPORT
REP-0726

Wien 2020

Projektleitung

Johannes Urteil

AutorInnen

Johannes Urteil

unter Mitarbeit von

Sebastian Köppel

Sigrid Scharf

Übersetzung

Katharina Sexlinger

Lektorat

Petra Kestler

Satz/Layout

Elisabeth Riss

Umschlagfoto

© Sebastian Köppl

Ein Laborvergleichsversuch wurde vom Umweltbundesamt organisiert. Folgende private und öffentlich-rechtliche Institutionen haben unentgeltlich mitgearbeitet und zum Gelingen des Projektes beigetragen:

AGROLAB Austria GmbH

Amt der Oberösterreichischen Landesregierung – Direktion Umwelt und Wasserwirtschaft

Amt der Steiermärkischen Landesregierung – Abteilung 15 Energie, Wohnbau, Technik

ESW Consulting Wruss

Eurofins water & waste GmbH

MAPAG – Baustoffuntersuchungen und Umweltanalytik

Umweltinstitut Vorarlberg – Institut für Umwelt und Lebensmittelsicherheit des Landes Vorarlberg

Diese Studie wurde im Auftrag von Dipl. Ing. Heide Müller-Rechberger und Dipl. Ing. Alfred Rauchbüchl, Abteilung I/4: Anlagenbezogene Wasserwirtschaft, Bundesministerium für Landwirtschaft, Regionen und Tourismus erstellt.

Weitere Informationen zu Umweltbundesamt-Publikationen unter: <http://www.umweltbundesamt.at/>

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt GmbH
Spittelauer Lände 5, 1090 Wien/Österreich

Diese Publikation erscheint ausschließlich in elektronischer Form auf <https://www.umweltbundesamt.at/>.

© Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2020

Alle Rechte vorbehalten

ISBN 978-3-99004-546-6

INHALTSVERZEICHNIS

ZUSAMMENFASSUNG	5
1 EINLEITUNG	7
2 ZIELSETZUNG	8
3 LITERATURRECHERCHE	9
3.1 AOX Status – Zusammenfassung der Effekte zu Minderbefunden, Mehrbefunden und Störungen basierend auf der Literatur von KÖNIG, R. (1998)	9
3.1.1 Anorganisches Chlorid	10
3.1.2 DOC	11
3.1.3 Homogenisierung von Wasserproben mit partikulären Bestandteilen	12
3.1.4 Verdünnungsbedingte Messung an der Nachweisgrenze	13
3.1.5 Hydrophile AOX-Verbindungen	13
3.1.6 Probenahme und Konservierung	13
3.1.7 Sonstige	14
4 LABORVERGLEICHSVERSUCH ZUM SUMMENPARAMETER AOX IN DEPONIESICKERWASSER	16
4.1 Analytik von AOX in Deponiesickerwasser	16
4.1.1 Schüttelmethode	16
4.1.2 Rührmethode	16
4.1.3 Säulenmethode	16
4.1.4 SPE-Methode	16
4.2 Beschreibung des Laborvergleichsversuchs	17
4.3 Teilnehmer und Zeitplan	17
4.4 Probenmaterial für den Laborvergleichsversuch	17
4.5 Probenvorbereitung	18
4.6 Maßnahmen zur Sicherstellung der Probenhomogenität	18
4.7 Probenversand	18
4.8 Überprüfung der Probenmatrix auf Störsubstanzen	18
4.9 Bereitgestellte Informationen und Materialien	19
4.10 Ergebnisse des Laborvergleichsversuches	20
4.10.1 Ergebnisse der einzelnen Proben	20
4.10.2 Ergebnisse der einzelnen Methoden	21
4.11 Diskussion der Ergebnisse zu den einzelnen Proben	23
4.11.1 Oberflächenwasser	23
4.11.2 Reststoffdeponiesickerwasserprobe	23
4.11.3 Massenabfalldeponiesickerwasserprobe	24
4.11.4 Kontrollstandard	24
4.12 Diskussion der Ergebnisse zu den einzelnen Methoden	25

5	LÖSUNGSANSÄTZE ZUR HARMONISIERUNG DER METHODEN INNERHALB DER NORM	27
5.1	Matrixstandard zur Überprüfung des Gesamtsystems inklusive Kohle	27
5.2	Festlegung des Blindwertes der Aktivkohle	27
5.3	Probenvorbereitung	27
5.4	Vorgehensweise zur Messung / Verdünnung	28
5.4.1	Verdünnung in Abhängigkeit von DOC- und Chlorid- Konzentration der Probe	28
5.4.2	Vorgabe fixer Verdünnungsverhältnisse im Rahmen der Überwachung von AOX-Emissionsbegrenzungen	28
6	FAZIT	30
7	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	31
8	LITERATURVERZEICHNIS	32

ZUSAMMENFASSUNG

Der Konventions- und Summenparameter AOX (adsorbierbare organisch gebundene Halogene) wird verwendet, um die organischen Halogenverbindungen in (Ab-)Wasser zu bestimmen, die bei festgelegten Bedingungen an Aktivkohle adsorbierbar sind.

***Unterschiedliche
Messergebnisse
trotz Norm***

Als günstiger Indikatorparameter ist die Bestimmung des AOX in verschiedenen Abwasseremissionsverordnungen sowie häufig per Bescheid vorgeschrieben. Bei Konventionsparametern, zu dem die Bestimmung des AOX nach ÖNORM EN ISO 9562 zählt, ist nur durch genaue Einhaltung der Arbeitsvorschrift ein Vergleich der Ergebnisse zwischen verschiedenen analysierenden Einrichtungen möglich.

In der Vergangenheit ist es bei der Messung dieses Summenparameters immer wieder zu starken Ergebnisstreuungen und geringen Vergleichbarkeiten zwischen verschiedenen analysierenden Einrichtungen gekommen. AOX-Messungen in höher belasteten Wässern unterliegen einer ganzen Reihe von Einflussfaktoren, die je nach Zusammensetzung des Wassers sowohl zu Minder- als auch zu Mehrbefunden führen können.

Um den Einfluss und das Ausmaß dieser Störfaktoren zu ermitteln und in Folge zu minimieren, wurde im Rahmen dieser Studie ein Laborvergleichsversuch mit sieben teilnehmenden Labors veranstaltet. Zielsetzung dieses Methodenvergleichs war es, zu evaluieren, inwieweit es zwischen den teilnehmenden Labors zu Ergebnisabweichungen bei der Untersuchung der Probenmatrix Deponiesickerwasser kommt und ob diese auf methodische Abweichungen zurückzuführen sind. Des Weiteren sollten Lösungsansätze zur Harmonisierung der Methoden innerhalb der oben angegebenen Norm erarbeitet werden.

Untersucht wurden Reststoffdeponiesickerwasser mit einer AOX-Konzentration von ca. 35 µg/l und Massenabfalldeponiesickerwasser mit einem AOX-Gehalt von ca. 290 µg/l. Die Ergebnisse der Labors schwankten, unabhängig von den Methoden, um rund 30 %. Eine Auswertung ohne der in Anhang A der ÖNORM EN ISO 9562 beschriebenen SPE-Methode verbesserte die relative Vergleichsstandardabweichung auf 19 % bzw. 17 %.

***Laborvergleichs-
versuch***

Gemeinsam mit den teilnehmenden Labors wurden Lösungsansätze für eine bessere Vergleichbarkeit der AOX-Ergebnisse erarbeitet. Eine Harmonisierung von Probenvorbereitungsschritten, wie z. B. das Zentrifugieren von Proben mit komplexen, biologischen Matrices oder die Festlegung auf bestimmte Verdünnungen, soll zukünftig die Vergleichbarkeit für dieses Verfahren verbessern.

SUMMARY

The conventional and sum parameter AOX) is used to measure organically bound halogens in (waste-) water.

Being an inexpensive indicator parameter, the determination of AOX is stipulated in various ordinances on sewage water emissions and often required by official notice.

For conventional parameters, including the determination of AOX according to ÖNORM EN ISO 9562, a comparison of results between different laboratories is only possible if a strict adherence to work rules can be guaranteed.

Analysis of this parameter has resulted in a considerable output scatter in the past, leading to reduced comparability between analysing facilities.

In particular the measurement of AOX in more heavily polluted waters is influenced by several external factors, which can lead to too high or too low values depending on the composition of the water sample.

To determine the effects and extent of these disruptive factors and consequently limit their influence, an inter-laboratory test, including seven participating laboratories, has been carried out. This method-comparison aimed to evaluate whether and to which extent results of the participating laboratories analysing landfill leachate differ and if these discrepancies can be attributed to methodological differences. In addition, approaches to harmonise methods within the above-mentioned ÖNORM should be developed.

Within this study residual-material landfill leachates with an AOX concentration of around 35 µg/l and mass-waste landfill leachates with an AOX-concentration of around 290 µg/l were analysed. The fluctuation margin of the results was about 30% across all methods. An evaluation excluding the SPE-method described in the annex of ÖNORM EN ISO 9562 improved the relative reproducibility standard deviation to 19% and 17% respectively.

Approaches for better comparability of AOX results have been developed together with the participating laboratories. A harmonisation of sample preparation steps, including the centrifugation of samples with complex biological matrices or the definition of specific dilutions is thought to improve the comparability of this procedure in the future.

1 EINLEITUNG

Der AOX (adsorbierbare organisch gebundene Halogene) ist ein Summenparameter, der dazu verwendet wird, organische Halogenverbindungen in (Ab-)Wasser zu bestimmen, die bei festgelegten Bedingungen an Aktivkohle adsorbierbar sind.

Deponiesickerwasser entsteht beim Durchsickern von Niederschlag durch den Deponiekörper. Niederschlagswasser, das nicht als Oberflächenwasser abgeleitet wird oder verdunstet, infiltriert den Abfallkörper und kommt dort in Kontakt mit den abgelagerten Abfällen. Die Zusammensetzung eines Deponiesickerwassers wird hauptsächlich durch (bio-)chemische Umsetzungs- und Auslaugungsprozesse im Deponiekörper beeinflusst. Diese Prozesse hängen von Art und Menge der abgelagerten Abfälle sowie der Ablagerungsdauer und der Kontaktzeit des Wassers mit dem Abfall ab. Sickerwasser fällt an der Basis einer Deponie bzw. eines Kompartiments an, wenn mehr Wasser in den Deponiekörper gelangt, als er speichern kann. Dort wird es entsprechend den technischen Regeln gefasst, abgeleitet und einer Behandlung zugeführt (BMLFUW 2016).

Bei dem Parameter AOX handelt es sich um einen Konventionsparameter. Daher lassen sich die Ergebnisse innerhalb eines, vor allem aber zwischen verschiedenen analysierenden Einrichtungen nur dann vergleichen, wenn die zugrundeliegende Arbeitsvorschrift genau eingehalten wird. AOX-Messungen in höher belasteten Wässern unterliegen einer ganzen Reihe von Einflüssen, die je nach Zusammensetzung des Wassers sowohl zu Minder- als auch zu Mehrbefunden führen können (KÖNIG 1998).

In der Abwasseremissionsverordnung Deponiesickerwasser (AEV Deponiesickerwasser; BGBl. II Nr. 263/2003) sind Emissionsbegrenzungen für die Einleitung in ein Fließgewässer (0,5 mg/l) sowie in öffentliche Kanalisationen (0,5 mg/l) festgehalten.

Die aktuelle Analysennorm ÖNORM EN ISO 9562 zur Bestimmung des AOX beschreibt in den Abschnitten 1 und 4 die Einflussfaktoren, gibt aber keine konkreten Arbeitsanweisungen für die verschiedenen Fälle vor. So bleibt z. B. die Wahl der konkreten Verdünnung bei Chlorid-Gehalten über 1 g/l den AnalytikerInnen überlassen. Der Verdünnung ist zwar durch die Empfindlichkeit der Methode eine Grenze gesetzt, sie kann aber trotzdem oft über einen weiten Bereich gewählt werden. Unterschiedliche Verdünnungen können jedoch zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Das Umweltbundesamt hat im Jahr 2010 Vergleichsmessungen mit zwölf teilnehmenden Laboratorien zum Parameter AOX durchgeführt. Die Proben wurden gemäß ÖNORM EN ISO 9562 analysiert. Die Ergebnisse der einzelnen Labors wichen teilweise stark voneinander ab. So führten u. a. die unterschiedlichen Verdünnungen sowie die eingesetzte Menge an Waschlösung zu abweichenden Analyseergebnissen. Auch die untersuchte Matrix verursachte Störungen (UMWELTBUNDESAMT 2010). Diese Situation ist insbesondere bei der Überwachung der Einhaltung von AOX-Emissionsbegrenzungen wasserrechtlich bewilligter Abwassereinleitungen unbefriedigend. Dieser Umstand hat in der Überwachungspraxis von Abwässern bestimmter Herkunftsbereiche, wie z. B. Deponiesickerwasser, Fleischverarbeitung oder Milchwirtschaft, immer wieder zu kontroversen Diskussionen geführt, bis hin zur Hinterfragung der Sinnhaftigkeit dieses Parameters (SCHULZE-RETTMER 2001).

Deponiesickerwasser

AOX-Analytik

Störsubstanzen in der AOX-Analytik

2 ZIELSETZUNG

Harmonisierung der Methoden innerhalb der Norm

Gemäß ÖNORM EN ISO 9562 sind zur Bestimmung des AOX drei verschiedene Methoden (Schüttel-, Rühr- und Säulenmethode) zulässig. Zusätzlich kann die SPE-Methode laut Anhang A angewendet werden, falls die Konzentrationen von anorganischem Chlorid und gelöstem organischen Kohlenstoff (Dissolved Organic Carbon, DOC) trotz Verdünnung nicht im vorgegebenen Bereich der Norm liegen. In vergangenen Projekten wurden bisweilen beträchtliche Unterschiede zwischen den AOX-Ergebnissen verschiedener Labors beobachtet. Zielsetzung dieses Methodenvergleichs war es, zu evaluieren, wie stark die Ergebnisse der teilnehmenden Labors bei der Untersuchung der Probenmatrix Deponiesickerwasser voneinander abweichen und ob diese auf methodische Abweichungen zurückzuführen sind. Auf dieser Grundlage sollen Lösungsansätze zur Harmonisierung der Methoden innerhalb der Norm erarbeitet werden.

3 LITERATURRECHERCHE

Die Literaturrecherche über die Analytik des Summenparameters AOX insbesondere in der Matrix Deponiesickerwasser über den Zeitraum der letzten 15 Jahre ergab keine neuen Erkenntnisse. Daher wurden die in Punkt 4 beschriebenen Effekte zu Minderbefunden, Mehrbefunden und Störungen hauptsächlich aus der Literatur von KÖNIG, R. (1998) verwendet.

Literatur zum Thema „AOX – Analytik in Deponiesickerwässern“ der letzten 15 Jahre:

- AMT DER OÖ. LANDESREGIERUNG – Direktion Umwelt und Wasserwirtschaft – Abteilung Umweltschutz (2012): Impulsreferat „AOX – Problematik“.
- AMT DER OÖ. LANDESREGIERUNG – Direktion Umwelt und Wasserwirtschaft – Abteilung Umweltschutz (2013): Impulsreferat „AOX – Problematik Teil 2“.
- HACH LANGE GMBH (2016): LZC 391/LCK 391 AOX Adsorbierbare halogenorganische Verbindungen. Edition 1.
- ÖNORM EN ISO 9562:2004 12 01, Wasserbeschaffenheit – Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX) (ISO 9562:2004).
- UMWELTBUNDESAMT (2009): Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) in Wasser. Methodenvergleich 2009 – Ergebnisbericht.
- UMWELTBUNDESAMT (2010): Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) in Wasser. Vergleichsmessungen 2010 – Ergebnisbericht.

Literatur zu Effekten, Minder- und Mehrbefunden

Der Vollständigkeit halber ist anzuführen, dass neuere Literatur in erster Linie zum AOX entfernten verwandten Summenparameter AOF (Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor) vorliegt. Dieser Parameter gewinnt in den letzten Jahren als Indikatorparameter für PFAS (Perfluorierte alkylierte Substanzen) immer mehr an Bedeutung.

Literatur zu AOF Analytik

3.1 AOX Status – Zusammenfassung der Effekte zu Minderbefunden, Mehrbefunden und Störungen basierend auf der Literatur von KÖNIG, R. (1998)

Die Zusammenfassung der Effekte von Minderbefunden, Mehrbefunden und Störungen basiert maßgeblich auf der Literatur von KÖNIG, R. (1998), da der Großteil der jüngeren Literatur die Matrix Deponiesickerwasser bzw. Abwasser nicht behandelt.

Effekte von Störungen in der AOX-Analytik

Das Normverfahren zur Bestimmung der an Aktivkohle adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene, ÖNORM EN 1485: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX) vom 1. November 1996, wurde ursprünglich entwickelt, um halogenorganische Belastungen im Trinkwasser als Summenparameter zu messen. Bei diesem Verfahren werden die AOX-Verbindungen an Aktivkohle adsorbiert, halogenidfrei gespült (nur das organisch gebundene Halogen wird gemessen), mineralisiert (d. h. durch Zerstörung der organischen Matrix wieder freigesetzt) und anschließend coulometrisch oder photometrisch detektiert.

Methoden der aktuellen Norm ÖNORM EN ISO 9562 Das aktuelle Normverfahren ÖNORM EN ISO 9562 besteht seit 2004 und beinhaltet die Schüttel-, Rühr- und Säulenmethode. Zusätzlich enthält sie in Anhang A das SPE-Verfahren.

Aufgrund der allgemein gestiegenen Umweltrelevanz wird der AOX in den letzten Jahren in unterschiedlichen industriellen und in kommunalen Abwässern bestimmt. Hieraus folgt die analytische Schwierigkeit, dass das AOX-Verfahren für Messungen von Abwasserproben eingesetzt werden muss, für die es ursprünglich nicht konzipiert wurde.

Unterschiedliche Probenmatrices So sind z. B. Abwässer aus einer Deponie, einer Papierfabrik oder einer Galvanik wesentlich stärker mit Schadstoffen belastet als das Trinkwasser. Mit der Belastung der Probenmatrix steigt auch das Ausmaß von Störeinflüssen und Fehlerquellen, die im Verlauf einer AOX-Analyse das Messergebnis beeinträchtigen können (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Übersicht von Störungen in der Analytik von AOX und deren Einfluss auf das Messergebnis (Quelle: Eigendarstellung 2020).

Störung/Fehlerquelle	Einfluss auf Messergebnis
1. Anorganisches Halogenid (Chlorid)	Mehrbefund
2. DOC (gelöster, organischer Kohlenstoff)	Minderbefund
3. Homogenisierung (Feststoffe)	starke Streuung, in der Regel Mehrbefund (bei hohen Halogenidgehalten)
4. Verdünnungsbedingte Messungen an der Nachweisgrenze	Streuung
5. Hydrophile AOX-Verbindung	Minderbefund
6. Probenahme/Konservierung	Minder-/Mehrbefund
7. Sonstige: POX (leichtflüchtiger AOX), Umgebungsluft, gealterte Aktivkohle	Minderbefund Mehrbefund Streuung, in der Regel Mehrbefund

Der Einfluss der Einzelstörung/Fehlerquelle kann abhängig von der Probenmatrix sehr unterschiedlich sein. Die größten Anteile am Gesamtfehler einer AOX-Analyse verursachen anorganisches Chlorid und DOC.

3.1.1 Anorganisches Chlorid

Mehrbefunde durch anorganisches Chlorid Abwasserproben enthalten mehr oder weniger hohe Konzentrationen anorganischer Halogenide, in der Regel Chloride. Die Konzentrationen können, bezogen auf einen Liter Abwasser, von wenigen Milligramm bis zu mehreren Gramm reichen. Vereinzelt treten Chloridgehalte über 200 Gramm pro Liter auf.

Das bei der AOX-Bestimmung eingesetzte Detektionsverfahren ermöglicht grundsätzlich keine direkte Unterscheidung zwischen ursprünglich organisch gebundenen und anorganischen Halogenen (Dr. Lange GmbH 1998).

Um Mehrbefunde zu vermeiden ist es daher notwendig, nach erfolgter AOX-Anreicherung anorganische Halogenide vollständig von der Aktivkohle zu entfernen (Matschiner et al. 1997).

Dies erfolgt durch Spülung der beladenen Aktivkohle mit einer Nitrat-Waschlösung. Da beim Spülen gemeinsam mit der Entfernung des anorganischen Chlorids auch der AOX-Gehalt „ausgewaschen“ wird und es damit zu Minderbefunden kommt, kann nur eine begrenzte Menge an Spüllösung eingesetzt werden.

Um sicherzustellen, dass das anorganische Chlorid mit der begrenzten Menge an Nitrat-Waschlösung vollständig entfernt werden kann, muss die Probe vor der Anreicherung auf die angegebene Höchstmenge Chlorid verdünnt werden.

Da es sich bei dieser Störung um eine der größten potenziellen Fehlerquellen bei der AOX-Analytik handelt, ist der Anwendungsbereich der ÖNORM EN ISO 9.562 auf Proben mit einem Chloridgehalt < 1 g/l beschränkt. Basierend auf dieser zulässigen Maximalkonzentration an Chlorid wurde in der Norm die einzusetzende Menge an Nitratwaschlösung je nach Anreicherungsverfahren auf 25 ml (Schüttel- und Säulenverfahren) bzw. 12,5 ml (Rührverfahren) festgelegt.

Es ist daher bei jeder AOX-Analyse zwingend notwendig, den Chloridgehalt (Halogenidgehalt) der Probe im Vorfeld zu ermitteln.

Für Proben, bei denen eine Bestimmung des AOX nach entsprechender Verdünnung nicht möglich ist (z. B. bei sehr hohen Chlorid-Konzentrationen bei gleichzeitig niedrigen AOX-Gehalten), kommt eine Bestimmung nach dem SPE-Verfahren in Frage. Dieses lässt Chloridgehalte von bis zu 100 g/l zu.

Eine unzureichende Chlorid-Abtrennung führt zwangsläufig zu einem AOX-Mehrfund und stellt eine der größten Fehlerquellen bei AOX-Analysen dar. Die meisten Ergebnisabweichungen haben ihre Ursache in der beschriebenen Chlorid-Problematik. Aus diesem Grund muss bei jeder AOX-Analyse zwingend der Chlorid-Gehalt (Halogenid-Gehalt) der Probe bekannt sein, d. h. im Vorfeld der Messung bestimmt werden.

Resümee

3.1.2 DOC

Ein besonderes Merkmal von AOX-Verbindungen ist deren Affinität (Anreicherungsfähigkeit) zu Aktivkohle. Diese Affinität wird verringert, wenn hohe Konzentrationen sonstiger organischer Verbindungen vorliegen. Zwischen dem AOX und den sonstigen organischen Verbindungen der Probe besteht eine Konkurrenzreaktion um die freien Bindungsstellen (Adsorptionsstellen) der Aktivkohle. Diese organischen Stoffe können mit dem Summenparameter DOC erfasst werden.

Minderbefunde durch DOC

Unter dem DOC versteht man den gelösten organischen Kohlenstoff der Probe. Näherungsweise entspricht der DOC einem Drittel des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB). Das heißt ein CSB-Wert von 30 mg/l entspricht einem DOC von ungefähr 10 mg/l. Eine Grenze, oberhalb derer der DOC bei der AOX-Bestimmung zu signifikanten Minderbefunden führt, kann, anders als beim Chlorid, nicht exakt angegeben werden. Grund ist, dass der DOC als Summenparameter unterschiedliche organische Verbindungen erfasst. Diese organischen Substanzen können die AOX-Anreicherung durch Konkurrenz um die freien Bindungsstellen der Aktivkohle unterschiedlich stark beeinträchtigen.

Beim Normverfahren wird deshalb von einer möglichen Verringerung der AOX-Anreicherungsfähigkeit gesprochen, wenn der DOC Gehalt 10 mg/l (30 mg/l CSB) übersteigt. Die DOC-Störgrenze liegt bei der aktuellen Analysennorm,

ÖNORM EN ISO 9562: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX) von 2004, bei 100 mg/l. Wasserproben, deren DOC-Gehalte oberhalb der angegebenen Grenzen liegen, müssen vor der Analyse entsprechend verdünnt werden.

Hierbei ist darauf zu achten, dass der AOX-Gehalt der Probe infolge der DOC-bedingten Verdünnung nicht unter die Messbereichsgrenze von 10 µg/l AOX sinkt. Sonst muss der AOX über Mehrfachadsorption (es werden mehr Aktivkohleeinheiten als normal zur Anreicherung verwendet) oder durch Erhöhung des Probevolumens (das zur Anreicherung verwendete Volumen wird erhöht) bestimmt werden.

Resümee Ein hoher DOC-Gehalt einer Abwasserprobe kann zu signifikanten Minderbefunden führen. Im Gegensatz zur Chlorid-Störung ist die Störungsgrenze beim DOC nicht exakt zu benennen, da auch der DOC einen Summenparameter darstellt und somit ganz unterschiedlich wirken kann. Trotzdem muss bei jeder AOX-Analyse der DOC-Gehalt bekannt sein, um mögliche AOX-Minderbefunde auszuschließen. Starke Ergebnisabweichungen sind oft auf eine Erschöpfung der Anreicherungskapazität der Aktivkohle infolge eines zu hohen DOC-Gehaltes der Probe zurückzuführen.

3.1.3 Homogenisierung von Wasserproben mit partikulären Bestandteilen

Streuung der Messergebnisse Enthält eine Wasserprobe partikuläre Bestandteile, z. B. Fällungsflocken, Hydroxid-Niederschläge oder Cellulosefasern, so müssen diese bei AOX-Analysen miterfasst werden. Dies führt in stark belasteten Proben oft zu großen Problemen, weil eine gleichmäßige und vollständige Probenhomogenisierung bei AOX-Untersuchungen schnell mit dem Verlust leichtflüchtiger AOX-Verbindungen verbunden sein kann. Diese leichtflüchtigen AOX-Verbindungen werden auch als POX (purgeable organic halogen, ausblasbare organische Halogenverbindungen) bezeichnet. Vor allem bei Proben, deren Feststoffanteile schnell sedimentieren, ist es schwierig, eine vollständige Homogenisierung zu erreichen. Die Homogenisierung per Ultra-Turrax führt zu einem hohen (d. h. sehr gleichmäßigen) Verteilungsgrad der Feststoffe in der Probe. Der gute Homogenisierungsgrad ermöglicht daher eine reproduzierbare Erfassung aller Feststoffanteile. Nachteilig kann sich jedoch das Ausgasen leichtflüchtiger AOX-Verbindungen (POX) auswirken. Die Probenhomogenisierung per Magnetrührer verhindert das Ausgasen leichtflüchtiger Verbindungen, führt allerdings zu einem schlechteren Verteilungsgrad. Nicht reproduzierbare Messergebnisse können die Folge sein. Eine weitere Problematik stellt die oft problematische Chlorid-Abtrennung aus feststoffhaltigen Abwasserproben dar. Das anorganische Chlorid kann in Feststoffen eingeschlossen vorliegen und sich damit erfolgreich allen Abtrennversuchen (Spülschritten) widersetzen. Als direkte Folge ergeben sich nicht reproduzierbare AOX-Mehrfunde. Diese Mehrbefunde werden umso höher ausfallen und umso stärker schwanken, je unvollständiger die Proben im Vorfeld der Analyse homogenisiert wurden.

Resümee Eine unvollständige Homogenisierung feststoffhaltiger Proben führt zwangsläufig zu nicht reproduzierbaren Einzelergebnissen. Dies gilt besonders für Proben, deren Feststoffanteil AOX-haltig ist oder deren Feststoffanteil anorganisches Chlorid als Einschlussverbindung enthält. Je nach „Entnahmetiefe“ des

zur Analyse benötigten Probenaliquots sind unterschiedliche AOX-Ergebnisse zu erwarten. Im Einzelfall soll daher abgeklärt werden, ob die Feststoffe wirklich AOX-haltig sind und wie hoch dieser Gehalt bezogen auf den Gesamtgehalt AOX ist. Gegebenenfalls sollte der AOX aus der filtrierten Probe gemessen werden.

3.1.4 Verdünnungsbedingte Messung an der Nachweisgrenze

In der analytischen Praxis sind oft Abwasserproben zu messen, die eine sehr hohe Belastung an DOC und anorganischem Chlorid aufweisen. Eine störungsfreie AOX-Analyse erfordert eine entsprechend hohe Probenverdünnung. Problematisch daran ist, dass die geringen AOX-Gehalte der Probe schnell die Messbereichsgrenze von 10 µg/l unterschreiten. Dadurch treten starke Streuungen der Messwerte auf, der AOX-Gehalt der Probe ist nicht mehr bestimmbar.

Proben mit einer derartigen Zusammensetzung (hoher DOC und hoher Chlorid-Gehalt) sollten prinzipiell in verschiedenen Verdünnungsstufen gemessen werden, um Matrixeffekte einerseits und Streuungen durch das verdünnungsbedingte Messen an der Messbereichsgrenze andererseits auszuschließen. Sind beide Ergebnisse nahezu identisch, kann von einer störungsfreien AOX-Analyse ausgegangen werden. Ein entsprechendes Vorgehen ist naturgemäß mit einem deutlich höheren Zeitaufwand und Kosten verbunden.

Streuung der Messwerte

3.1.5 Hydrophile AOX-Verbindungen

Eine vollständige AOX-Adsorption gelingt besonders gut mit AOX-Verbindungen, die sehr hydrophob und unpolar vorliegen. AOX-Verbindungen, die gut wasserlöslich sind und polar vorliegen, lassen sich wesentlich schlechter an Aktivkohle anreichern. Die Adsorption ist dann meist unvollständig, AOX-Minderbefunde sind die Folge. So existieren einige AOX-Verbindungen wie Monochlororessigsäure, die auch vom Normverfahren nur unvollständig erfasst werden. Liegen stark hydrophile AOX-Verbindungen im Wasser vor, so muss für eine möglichst vollständige Adsorption die Gesamtmenge an Aktivkohle erhöht werden. Dies kann durch eine höhere Probenverdünnung oder durch Mehrfachadsorption über mehrere Aktivkohleeinheiten (Säulen) erfolgen.

Hydrophile AOX-Verbindungen sind allgemein über die Aktivkohleadsorption schwer zu detektieren. Oft muss eine höhere Probenverdünnung benutzt werden, um das erhaltene Ergebnis abzusichern (bei einer vollständigen Adsorption müssen die AOX-Ergebnisse der unterschiedlichen Probenverdünnungen gleich sein).

Unvollständige Adsorption führt zu Minderbefunden

3.1.6 Probenahme und Konservierung

Der AOX-Gehalt einer Abwasserprobe kann sich bei längeren Standzeiten verändern. Diese Veränderungen werden in der Regel von der Probenmatrix hervorgerufen. Aus diesem Grund kommt der Probenahme und Konservierung besonders bei AOX-Analysen eine besondere Bedeutung zu.

Minder- und Mehrbefunden vorbeugen

Probenahme: Die Abwasserprobe sollte im Probegefäß immer luftblasenfrei bis zum Rand befüllt werden. Dadurch wird ein Ausgasen leichtflüchtiger Verbindungen verhindert. Bei der Befüllung müssen die notwendigen Konservierungsmaßnahmen durchgeführt werden. Das verwendete Probegefäß sollte aus Glas bestehen. Bestimmte Kunststoffe können geringe Mengen an AOX absorbieren und somit zu Minderbefunden führen.

Konservierung mit Reduktionsmitteln: Die Zugabe eines Reduktionsmittels (Natriumsulfit) zerstört bereits während der Probenahme mögliche Oxidationsmittel in der Abwasserprobe. Chlorfreie Oxidationsmittel, wie z. B. Peroxo-Verbindungen, Ozon oder H_2O_2 , können die vorhandenen AOX-Verbindungen vorzeitig zerstören und den ursprünglich vorhandenen AOX-Wert verändern. Verbindungen in der Abwasserprobe, die aktives Chlor enthalten, z. B. Natriumdichlorisocyanurat, Chloramin T oder elementares Chlor, können den AOX-Wert einer Probe durch Chlorierungsreaktionen der organisch belasteten Matrix (direkte AOX-Bildung) erhöhen. Daher muss jeder Abwasserprobe, die Oxidationsmittel oder aktivchlorhaltige Verbindungen enthält, eine bestimmte Menge Natriumsulfit als Reduktionsmittel zugefügt werden (ÖNORM EN ISO 9562). Wichtig hierbei ist, dass die Reduktion mit Natriumsulfit vor dem Ansäuern mit konzentrierter Salpetersäure durchgeführt wird, ansonsten verliert die Reduktionsmaßnahme an Wirkung, da das Natriumsulfit vorzeitig zerstört wird.

Konservierung mit Salpetersäure: Nach der Konservierung einer Probe mit Natriumsulfit muss jede AOX-Probe mit Salpetersäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt werden (ÖNORM EN ISO 9562). Zerstört werden dadurch vor allem Mikroorganismen, deren zellulärer Chlorid-Anteil einen erhöhten AOX-Wert vortäuschen kann. Das Ansäuern der Probe zerstört die Zellwände und setzt das zelluläre Chlorid frei. Diese Diffusion ist allerdings zeitlich verzögert, sodass eine Wartezeit von acht Stunden zwischen Konservierung und AOX-Messung eingehalten werden muss. Wird diese Wartezeit nicht berücksichtigt, können AOX-Mehrfunde auftreten.

Metalloxide oder Hydroxide, die im neutralen oder alkalischen pH-Bereich ausfallen, können anorganische Halogenide einschließen und somit eine effiziente Halogenabtrennung beim Spülschritt verhindern. Der AOX-Wert wird hierdurch ebenfalls erhöht. Das Ansäuern der Abwasserprobe auf pH 2 verhindert in der Regel diese Ausfällungen und mindert die Gefahr einer Chlorid-Verschleppung. Viele AOX-Verbindungen sind außerdem bei niedrigeren pH-Werten (pH 2) besser an Aktivkohle adsorbierbar als bei höheren pH-Werten.

Veränderungen des AOX-Wertes durch Matrixeinflüsse können gravierend sein. Je nach gewählter Konservierung können bei ein und demselben Abwasser unterschiedliche AOX-Werte auftreten. Bei Ergebnisdifferenzen sollte daher nach der gewählten Konservierungsmethode gefragt werden.

3.1.7 Sonstige

**POX,
Umgebungsluft,
Aktivkohle**

Enthält eine Probe leichtflüchtige AOX-Verbindungen (POX) so besteht bei allen relevanten Teilschritten der AOX-Messung die Gefahr, dass diese leichtflüchtigen Anteile ausgasen bzw. unvollständig adsorbiert werden. Übersteigt der POX-Anteil 25 % des Gesamt-AOX, muss dieser leichtflüchtige AOX vor der eigentlichen AOX-Bestimmung separat als POX bestimmt werden. Ansonsten drohen Minderbefunde.

Die Umgebungsluft muss bei AOX-Analysen absolut frei von halogenorganischen oder anorganischen Verbindungen (z. B. Salzsäure oder Ammoniumchlorid) sein. Das Halogenid dieser Verbindungen kann die AOX-Messung beeinflussen und zu starken Mehrbefunden führen.

Aktivkohle, die über einen längeren Zeitraum in Verwendung ist, wird durch das Öffnen des Vorratsgefäßes kontinuierlich mit AOX-Verbindungen kontaminiert. AOX Verbindungen sind in Spuren in der Umgebungsluft immer vorhanden. Dadurch erhöht sich der Blindwert der Aktivkohle. Einzeln und luftdicht in Aluminiumbletern verschweißt, wird eine lange Blindwertstabilität gewährleistet und Kontaminationen werden vermieden.

Die Blindwerterhöhung ist in der pulverförmigen Aktivkohle unregelmäßig, d. h. es besteht ein Gradient innerhalb der pulverförmigen Kohle (an der Oberfläche höher, im Innern geringer). Je nach „Entnahmetiefe“ der Aktivkohle wird die gealterte Kohle einen unterschiedlichen Blindwert haben. Der Blindwert der Aktivkohle (und der Blindwert der gesamten AOX-Apparatur) wird beim Normverfahren immer zu Beginn einer Messkampagne bestimmt. Im Verlauf der weiteren Analysen wird der Blindwert in der Regel nicht separat neu gemessen. Vielmehr wird vorausgesetzt, dass der Blindwert konstant bleibt. Blindwertschwankungen treten infolge einer starken Alterung (Kontaminierung) der Aktivkohle auf. Diese Schwankungen werden bei den AOX-Ergebnissen miterfasst. Die resultierenden Schwankungen werden bei AOX-Messungen in hohen Verdünnungsstufen (verdünnungsbedingte Messungen an der Nachweisgrenze) durch den Verdünnungsfaktor verstärkt. Werden aus Zeit- und Kostengründen nur Einzelbestimmungen durchgeführt, können diese Schwankungen zu großen Abweichungen führen (KÖNIG 1998).

***Blindwerterhöhung
in pulverförmigen
Aktivkohlen***

4 LABORVERGLEICHSVERSUCH ZUM SUMMENPARAMETER AOX IN DEPONIESICKERWASSER

4.1 Analytik von AOX in Deponiesickerwasser

Basissnorm für die AOX-Bestimmungen ist die ÖNORM EN ISO 9562. Die Norm beinhaltet die Schüttelmethode, die Rührmethode, die Säulenmethode und das SPE-Verfahren laut Anhang A.

4.1.1 Schüttelmethode

Die zu analysierende Probe wird gemeinsam mit 50 mg Aktivkohle in einem verschlossenen Erlenmeyerkolben für eine Stunde geschüttelt. Danach wird die Suspension filtriert, der Aktivkohlefilterkuchen mit ca. 25 ml Nitrat-Waschlösung gewaschen und dem Analysegerät zugeführt.

4.1.2 Rührmethode

Die Analysenprobe wird geteilt, jeweils eine Hälfte in einen Erlenmeyerkolben mit Rührer überführt und je ein Aktivkohlevlies eingetaucht. Es wird für 30 Minuten bei 750 Umdrehungen pro Minute gerührt, jedes Vlies mit 12,5 ml Nitrat-Waschlösung gewaschen und danach dem Analysegerät zugeführt.

Keines der Labors, die im Rahmen dieser Studie am Laborvergleichsversuch teilgenommen haben, analysierte die Proben nach dieser Methode.

4.1.3 Säulenmethode

Die Analysenprobe wird durch zwei in Serie angeordnete, mit Aktivkohle gepackte Adsorptionssäulen geführt. Die Säulen werden mit 25 ml Nitrat-Waschlösung gespült, danach wird der Säuleninhalt dem Analysegerät zugeführt.

4.1.4 SPE-Methode

Die Analysenprobe wird durch einen chloridfreien 0,45 µm Polycarbonatfilter (PC-Filter) filtriert. Anschließend erfolgt eine Adsorption der organischen Halogenverbindungen an einer Festphase, bestehend aus Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat. Anorganische Halogene werden mit 50 ml angesäuerter Natriumnitrat-Waschlösung entfernt und die Halogenverbindungen mit Methanol und Wasser aus der Festphase eluiert.

Anschließend wird weiter nach der Schüttel-, Rühr- oder Säulenmethode vorgegangen.

Laut Norm kann nicht davon ausgegangen werden, dass die Ergebnisse nach diesem Verfahren mit den Ergebnissen der anderen Verfahren vergleichbar sind.

4.2 Beschreibung des Laborvergleichsversuchs

Zielsetzung dieser Vergleichsmessungen war es, zu evaluieren, inwieweit durch Präzisierung der Normvorgaben besser vergleichbare Ergebnisse erzielt werden können.

4.3 Teilnehmer und Zeitplan

- Anzahl der teilnehmenden Labors: 7
- Anzahl der übermittelten Datensätze: 53
- Probenversand: 22.05.2019
- Einsendeschluss der Daten: 19.07.2019

**Probenversand und
Einsendeschluss**

Zur Anonymisierung der Ergebnisse wurde jedem Labor willkürlich ein Laborcode zugeteilt. Teilnehmende Labors haben Ergebnisse für vier unterschiedliche Proben mit maximal vier unterschiedlichen Analysemethoden abgegeben. Daher ist die Zahl der übermittelten Datensätze höher als jene der teilnehmenden Labors.

4.4 Probenmaterial für den Laborvergleichsversuch

Das Probenmaterial umfasste in Summe vier Proben. Zwei Deponiesickerwasserproben und eine Oberflächenwasserprobe sowie ein synthetischer Kontrollstandard wurden bereitgestellt:

**Umfang
Probenmaterial**

- Oberflächenwasserprobe (AOX01A)
- Reststoffdeponiesickerwasserprobe (AOX01B)
- Massenabfalldeponiesickerwasserprobe (AOX01C)
- Synthetischer Kontrollstandard (AOX01D)

Die Probenahme der Oberflächenwasserprobe (Probe AOX01A) erfolgte am 14.05.2019 aus der Pöls. Die nicht filtrierte Probe wurde vor Ort mit Salpetersäure auf einen pH-Wert < 2 stabilisiert.

Die beiden Deponiesickerwasserproben wurden vom Institut für Umwelt und Lebensmittelsicherheit des Landes Vorarlberg bereitgestellt. Die Reststoffdeponiesickerwasserprobe (Probe AOX01B) und die Massenabfalldeponiesickerwasserprobe (Probe AOX01C) wurden am 14.05.2019 aus einer Abfalldeponie bei Königswiesen gezogen. Die Proben langten am 15.05.2019 beim Umweltbundesamt ein und wurden bis zur weiteren Verarbeitung bei 4°C im Kühlraum gelagert.

**Tag und Ort der
Probenahme**

Der synthetische Kontrollstandard (Probe AOX01D) wurde am 22.05.2019 im Umweltbundesamt als Mischstandard aus 4-Chlorphenol (≥ 99 %) und 2-Chlorbenzoesäure (≥ 98 %) in Reinstwasser durch Einwaage und entsprechende Verdünnung hergestellt. Der Sollwert für die AOX-Konzentration dieses Standards betrug 34,0 µg/l. Die Probe wurde anschließend mit Salpetersäure auf einen pH-Wert < 2 stabilisiert.

4.5 Probenvorbereitung

Filtration, Stabilisierung und Kühlung

Die Deponiesickerwasserproben wurden unmittelbar nach Einlangen am Umweltbundesamt mit Salpetersäure auf einen pH-Wert < 2 stabilisiert und bis zur weiteren Verarbeitung bei 4°C im Kühlraum gelagert. Das Abfüllen der Proben erfolgte am 22.05.2019. Die beiden Deponiesickerwasserproben wurden vor der Homogenisierung einer Grobfiltration bei 50 µm unterzogen. Die Homogenisierung der Proben erfolgte durch zehnmütiges Rühren im Rührkessel. Während der Abfüllung wurde weiterhin gerührt, um homogene Proben zu gewährleisten.

4.6 Maßnahmen zur Sicherstellung der Probenhomogenität

Zur Sicherstellung der Probenhomogenität wurden folgende Maßnahmen getroffen:

- Reinigung aller verwendeten Geräte und Gefäße, vor allem der Flaschen, mit verdünnter HNO₃ und anschließendem Spülen mit Reinstwasser.
- Trocknung der gereinigten Gefäße bei 180°C.
- Filtration der Proben durch ein 0,45 µm Sieb, um Schwebstoffe zu entfernen.
- Durchmischung der Probe während der Abfüllung.

4.7 Probenversand

Jedes Teilnehmerlabor erhielt 2 x 1000 ml von jeder der vier Proben (Oberflächenwasserprobe, Massenabfalldeponiesickerwasserprobe, Reststoffdeponiesickerwasserprobe, synthetischer Kontrollstandard), luftblasenfrei abgefüllt in je 1000 ml Glasflaschen.

Der Probenversand erfolgte gekühlt in Isolierboxen am 22.05.2019 mittels eines Paketdienstes. Zum Zeitpunkt der Verpackung konnte bei keiner der Proben eine Auffälligkeit (z. B. ein Niederschlag) festgestellt werden.

Alle Proben trafen, laut Angaben der Teilnehmer, im Laufe des 23.05.2019 unbeschädigt und gekühlt an ihrem Bestimmungsort ein.

4.8 Überprüfung der Probenmatrix auf Störsubstanzen

Die Oberflächenwasserprobe (Probe AOX01A) wurde von einem beauftragten akkreditierten Labor, die beiden Deponiesickerwasserproben (Probe AOX01B und Probe AOX01C) vom Institut für Umwelt und Lebensmittelsicherheit des Landes Vorarlberg auf Störsubstanzen untersucht:

Probe	DOC [mg/l]	Cl ⁻ [mg/l]
Oberflächenwasser (AOX01A)	176	1,7
Reststoffdeponiesickerwasser (AOX01B)	23	110
Massenabfalldeponiesickerwasser (AOX01C)	230	490
Kontrollstandard (AOX01D)	-	-

*Tabelle 2:
Analytik auf
Störsubstanzen.
Konzentrationen von
DOC und anorganischem
Chlorid der vier Proben.*

Anmerkung: Der DOC der Oberflächenwasserprobe ist mit 176 mg/l zu hoch. Dennoch wurde die vorgegebene Verdünnung aufgrund dieses Wertes festgelegt. Zu einem späteren Zeitpunkt wurde die Analytik auf DOC von einem Teilnehmer erneut durchgeführt. Die Analytik ergab eine DOC Konzentration in der Oberflächenwasserprobe von rund 2 mg/l, was durchaus plausibel erscheint.

4.9 Bereitgestellte Informationen und Materialien

Aufgrund der ermittelten Konzentrationen an Störsubstanzen wurden folgende Verdünnungen für die teilnehmenden Labors vorgegeben:

Probe	Verdünnung
Oberflächenwasser (Probe AOX01A)	1:2
Reststoffdeponiesickerwasser (Probe AOX01B)	1:1
Massenabfalldeponiesickerwasser (Probe AOX01C)	1:5
Kontrollstandard (Probe AOX01D)	1:1

*Tabelle 3:
Vorgabe der
Verdünnungen für die
teilnehmenden Labors.*

Des Weiteren wurden den teilnehmenden Labors Aktivkohle der Firma „a1-envirosciences“ (Artikelnummer: A1TX070SCH) sowie 0,45 µm Polycarbonatfilter (Artikelnummer: A1SAPTCFL2), ebenfalls von der Firma „a1-envirosciences“, zur Verfügung gestellt. Dadurch sind Ergebnisabweichungen zwischen den Labors aufgrund von verschiedenen Polycarbonatfiltern bzw. Aktivkohlen und deren Blindwerten ausgeschlossen.

Vergleichbare Aktivkohle und Polycarbonatfilter

4.10 Ergebnisse des Laborvergleichsversuches

4.10.1 Ergebnisse der einzelnen Proben

Die Ergebnisse des Laborvergleichsversuches über alle drei verwendeten Methoden sind in nachfolgender Tabelle 4 zusammengefasst:

Tabelle 4: Ergebnisse des Laborvergleichsversuches zu AOX in Deponiesickerwasser mit SPE-Verfahren laut Anhang A.

Probe	Parameter	Anzahl Labors für Berechnung (Anzahl Ausreißer)	Sollwert (µg/l)	±	VB (99 %)	Min. (µg/l)	Max. (µg/l)	sR (µg/l)	vR (%)
AOX01A	AOX (Cl ⁻)	5 (0)	-	±	-	0,01	3,43	-	-
AOX01B	AOX (Cl ⁻)	15 (0)	34,9	±	8,03	14,3	48,3	10,5	30
AOX01C	AOX (Cl ⁻)	16 (0)	292	±	60,3	146	418	80,9	27,7
AOX01D	AOX (Cl ⁻)	15 (2)	32,8	±	2,31	27,5	38,6	3,49	10,6

sR.....Vergleichsstandardabweichung

vR.....relative Vergleichsstandardabweichung

Die Ergebnisse des Laborvergleichsversuches ohne SPE-Verfahren sind in nachfolgender Tabelle 5 zusammengefasst:

Tabelle 5: Ergebnisse des Laborvergleichsversuches zu AOX in Deponiesickerwasser ohne SPE-Verfahren laut Anhang A.

Probe	Parameter	Anzahl Labors für Berechnung (Anzahl Ausreißer)	Sollwert (µg/l)	±	VB (99 %)	Min. (µg/l)	Max. (µg/l)	sR (µg/l)	vR (%)
AOX01A	AOX (Cl ⁻)	4 (0)	-	±	-	0,01	3,43	-	-
AOX01B	AOX (Cl ⁻)	11 (0)	39,4	±	6,45	29,0	48,3	7,31	18,5
AOX01C	AOX (Cl ⁻)	11 (0)	333	±	49,7	232	418	55,7	16,7
AOX01D	AOX (Cl ⁻)	12 (1)	33,3	±	2,86	27,5	38,6	3,77	11,3

Tabelle 6 stellt die Wiederfindungsraten der einzelnen Labors (anonymisiert durch Laborcode) dar.

Laborcode	Reststoffdeponiesickerwasser Wiederfindung (%)	Massenabfalldeponiesickerwasser Wiederfindung (%)	Kontrollstandard Wiederfindung (%)
LC0001	72,7	72,4	99,9
LC0002	55,9	92,1	103,6
LC0003	98,7	109,0	93,1
LC0004	41,0	50,0	(55,8) Ausreißer
LC0005	83,1	119,8	94,4
LC0006	133,3	102,3	103,6
LC0007	129,9	136,0	104,5
LC0008	123,8	142,9	96,6
LC0009	-	-	-
LC0010	124,6	123,4	110,7
LC0011	95,2	79,4	(143,3) Ausreißer
LC0012	98,2	102,7	83,8
LC0013	87,5	101,8	95,9
LC0014	138,4	132,4	107,3
LC0015	-	74,1	88,4
LC0016	130,3	103,0	108,3
LC0017	-	-	-
LC0018	-	-	-
LC0019	-	-	-
LC0020	-	-	-
LC0021	-	-	117,6
LC0022	87,3	58,8	92,3
Durchschnittliche Wiederfindungsrate	99,99	100,01	100,00

Tabelle 6:
Wiederfindungsraten der einzelnen Labors bei den Proben: Reststoffdeponiesickerwasserprobe, Massenabfalldeponiesickerwasserprobe und Kontrollstandard.

4.10.2 Ergebnisse der einzelnen Methoden

In der nachfolgenden Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Reststoffdeponiesickerwasserprobe über die einzelnen Methoden dargestellt.

Reststoffdeponiesickerwasser			
Laborcode	Säulenmethode (berechnet als Cl) [µg/l]	Schüttelmethode (berechnet als Cl) [µg/l]	SPE-Methode (berechnet als Cl) [µg/l]
LC0001	-	-	25,4
LC0002	-	-	19,5
LC0003	-	34,4	-
LC0004	-	-	14,3

Ergebnisse Reststoffdeponiesickerwasserprobe

Tabelle 7:
Darstellung der Ergebnisse, berechnet als Cl- (µg/l) der Reststoffdeponiesickerwasserprobe über die einzelnen Methoden.

LC0005	-	29,0	-
LC0006	-	46,5	-
LC0007	-	45,3	-
LC0008	43,2	-	-
LC0010	-	43,5	-
LC0011	33,2	-	-
LC0012	34,2	-	-
LC0013	30,5	-	-
LC0014	-	48,3	-
LC0015	-	-	< BG
LC0016	-	45,5	-
LC0022	-	-	30,5
Mittelwert	35,3	41,8	22,4

Ergebnisse Massenabfalldeponiesickerwasserprobe

In der nachfolgenden Tabelle 8 sind die Ergebnisse der Massenabfalldeponiesickerwasserprobe über die einzelnen Methoden dargestellt.

*Tabelle 8:
Darstellung der
Ergebnisse, berechnet
als Cl⁻ (µg/l) der
Massenabfalldeponie-
sickerwasserprobe über
die einzelnen Methoden.*

Massenabfalldeponiesickerwasser			
Laborcode	Säulenmethode (berechnet Cl⁻) [µg/l]	Schüttelmethode (berechnet Cl⁻) [µg/l]	SPE-Methode (berechnet Cl⁻) [µg/l]
LC0001	-	-	212
LC0002	-	-	269
LC0003	-	319	-
LC0004	-	-	146
LC0005	-	350	-
LC0006	-	299	-
LC0007	-	397	-
LC0008	418	-	-
LC0010	-	360	-
LC0011	232	-	-
LC0012	300	-	-
LC0013	297	-	-
LC0014	-	387	-
LC0015	-	-	216
LC0016	-	301	-
LC0022	-	-	172
Mittelwert	312	345	203

**Ergebnisse
Kontrollstandard**

In der nachfolgenden Tabelle 9 sind die Ergebnisse des Kontrollstandards über die einzelnen Methoden dargestellt.

Kontrollstandard			
Laborcode	Säulenmethode (berechnet Cl⁻) [µg/l]	Schüttelmethode (berechnet Cl⁻) [µg/l]	SPE-Methode (berechnet Cl⁻) [µg/l]
LC0001	-	-	32,8
LC0002	-	-	34,0
LC0003	-	30,6	-
LC0005	-	31,0	-
LC0006	-	34,0	-
LC0007	-	34,3	-
LC0008	31,7	-	-
LC0010	-	36,3	36,3
LC0011	47,0	-	-
LC0012	27,5	-	-
LC0013	31,5	-	-
LC0014	-	35,2	-
LC0016	-	35,5	-
LC0021	-	38,6	-
LC0022	-	-	30,3
Mittelwert	34,4	34,4	33,4

Tabelle 9:
Darstellung der
Ergebnisse, berechnet
als Cl⁻ (µg/l) des
Kontrollstandards über
die einzelnen Methoden.

4.11 Diskussion der Ergebnisse zu den einzelnen Proben

Die Ergebnisse des Laborvergleichsversuches zeigen im Vergleich zu früheren Laborvergleichsversuchen eine relativ gute Vergleichbarkeit zwischen den Ergebnissen der teilnehmenden Labors.

4.11.1 Oberflächenwasser

Die in der Norm beschriebenen Verfahren sind für die direkte Bestimmung einer Massenkonzentration von üblicherweise 10 µg/l organisch gebundener Halogene vorgesehen. Für die Oberflächenwasserprobe (Probe AOX01A) wurden nur von fünf TeilnehmerInnen Ergebnisse abgegeben, weshalb kein Sollwert gebildet werden konnte. Alle anderen TeilnehmerInnen gaben an, unter ihrer Bestimmungsgrenze zu liegen, die zwischen 5 und 20 µg/l variierte. Aus den abgegebenen Ergebnissen ließ sich ein Mittelwert von 1,83 µg/l AOX (Cl⁻) errechnen, mit einem Minimum von 0,01 µg/l und einem Maximum von 3,43 µg/l.

**AOX-Konzentration
unterhalb
Bestimmungsgrenze**

4.11.2 Reststoffdeponiesickerwasserprobe

Bei der Reststoffdeponiesickerwasserprobe wurden 15 Ergebnisse abgegeben, woraus sich ein Sollwert des AOX (Cl⁻) von 34,9 µg/l errechnen ließ. Die Vergleichsstandardabweichung (sR) zwischen den Labors lag hier bei 10,5 µg/l, was einer relativen Vergleichsstandardabweichung (vR) von 30,0 % entspricht.

**Auswertung
Reststoffdeponie-
sickerwasserprobe**

Die durchschnittliche Wiederfindungsrate zum Sollwert lag bei rund 99 %. Die Wiederfindungsraten zum Sollwert der einzelnen Labors variierten zwischen 41,0 % und 138,4 %.

Eine Auswertung der Ergebnisse ohne SPE-Verfahren verbesserte die Vergleichbarkeit zwischen den teilnehmenden Labors signifikant. Der errechnete Sollwert erhöhte sich dadurch auf 39,4 µg/l und die relative Vergleichsstandardabweichung lag bei 18,5 %. Die Wiederfindungsraten zum Sollwert der einzelnen Labors variierten zwischen 77,4 % und 122,5 %.

4.11.3 Massenabfalldeponiesickerwasserprobe

Auswertung Massenabfall- deponiesicker- wasserprobe

Ähnlich verhält es sich bei der Massenabfalldeponiesickerwasserprobe (Probe AOX01C). Es wurden 16 Ergebnisse abgegeben, woraus sich ein Sollwert von 292 µg/l ergab. Die Vergleichsstandardabweichung (sR) zwischen den Labors lag hier bei 80,9 µg/l, was einer relativen Vergleichsstandardabweichung (vR) von 27,7 % entspricht. Die durchschnittliche Wiederfindungsrate zum Sollwert lag bei rund 100 %. Die Wiederfindungsraten zum Sollwert der einzelnen Labors variierten zwischen 50,0 % und 142,9 %.

Eine Auswertung der Ergebnisse ohne SPE-Verfahren verbesserte auch hier die Vergleichbarkeit zwischen den teilnehmenden Labors deutlich. Der errechnete Sollwert erhöhte sich dadurch auf 333 µg/l und die relative Vergleichsstandardabweichung wurde auf 16,7 % reduziert. Die Wiederfindungsraten zum Sollwert der einzelnen Labors variierten zwischen 69,7 % und 125,5 %.

4.11.4 Kontrollstandard

Auswertung Kontrollstandard

Bei der Probe Kontrollstandard wurden 17 Ergebnisse abgegeben. Zwei Werte wurden durch den Hampel Ausreißertest als Ausreißer erkannt. Der theoretische Sollwert der Kontrollprobe lag bei 34,0 µg/l. Aus den ausreißerbereinigten Ergebnissen ergab sich ein Mittelwert von 32,8 µg/l, mit einer Vergleichsstandardabweichung (sR) zwischen den Labors von 3,49 µg/l. Das entspricht einer relativen Vergleichsstandardabweichung (vR) von 10,6 %. Die Wiederfindung zum theoretischen Sollwert ergibt somit 96,5 %. Die durchschnittliche Wiederfindungsrate zum Sollwert lag, wie auch bei der Reststoffdeponiesickerwasserprobe und der Massenabfalldeponiesickerwasserprobe, bei rund 100 %. Die Wiederfindungsraten der einzelnen Labors zum theoretischen Sollwert variierten zwischen 83,8 % und 117,6 %.

Eine Auswertung der Ergebnisse ohne SPE-Verfahren verbesserte die Vergleichbarkeit zwischen den teilnehmenden Labors nicht. Der errechnete Sollwert lag bei 33,0 µg/l und die relative Vergleichsstandardabweichung bei 11,3 %. Die Wiederfindungsraten zum Sollwert der einzelnen Labors variierten zwischen 83,8 % und 117,6 %.

4.12 Diskussion der Ergebnisse zu den einzelnen Methoden

Bei der Gegenüberstellung der Ergebnisse der einzelnen Methoden zeigen Säulen- und Schüttelmethode einen weitgehend parallelen Verlauf der Messergebnisse. Sie ergeben bei den beiden Realproben, Reststoffdeponiesickerwasserprobe und Massenabfalldeponiesickerwasserprobe, vergleichbare Ergebnisse.

Durch die Verwendung einer einheitlichen Aktivkohle sowie einheitlicher Filter wurden zwei wesentliche potenzielle Einflussgrößen bei diesem Vergleich eliminiert.

Gegenüberstellung der einzelnen Methoden

Tabelle 10: Wiederfindungsraten zum Sollwert der einzelnen Methoden.

Oberflächenwasserprobe			Sollwert: - µg/l		
Säulenmethode Mittelwert [µg/l]	Säulenmethode Wiederfindung [%]	Schüttelmethode Mittelwert [µg/l]	Schüttelmethode Wiederfindung [%]	SPE-Methode Mittelwert [µg/l]	SPE-Methode Wiederfindung [%]
-	-	-	-	-	-
Reststoffdeponiesickerwasserprobe			Sollwert: 34,9 µg/l		
Säulenmethode Mittelwert [µg/l]	Säulenmethode Wiederfindung [%]	Schüttelmethode Mittelwert [µg/l]	Schüttelmethode Wiederfindung [%]	SPE-Methode Mittelwert [µg/l]	SPE-Methode Wiederfindung [%]
35,3	101	41,8	120	22,4	64
Massenabfalldeponiesickerwasserprobe			Sollwert: 292 µg/l		
Säulenmethode Mittelwert [µg/l]	Säulenmethode Wiederfindung [%]	Schüttelmethode Mittelwert [µg/l]	Schüttelmethode Wiederfindung [%]	SPE-Methode Mittelwert [µg/l]	SPE-Methode Wiederfindung [%]
312	107	345	118	203	70
Kontrollstandard			Sollwert: 33,3 µg/l		
Säulenmethode Mittelwert [µg/l]	Säulenmethode Wiederfindung [%]	Schüttelmethode Mittelwert [µg/l]	Schüttelmethode Wiederfindung [%]	SPE-Methode Mittelwert [µg/l]	SPE-Methode Wiederfindung [%]
34,4	104	34,4	104	33,4	102

Der Mittelwert der Konzentration von AOX der Reststoffdeponiesickerwasserprobe lag mit der Säulenmethode bei 35,3 µg/l und erreichte damit eine Wiederfindung zum Sollwert (mit SPE-Verfahren) von rund 101 %. Mit der Schüttelmethode lag der Mittelwert bei 41,8 µg/l, was eine Wiederfindung zum Sollwert (mit SPE-Verfahren) von rund 120 % ergab, siehe Tabelle 10.

Ähnlich verhält es sich bei der Massenabfalldeponiesickerwasserprobe mit Werten für die Säulenmethode von 312 µg/l und mit einer Wiederfindung zum Sollwert (mit SPE-Verfahren) von rund 107 %. Die Schüttelmethode ergab einen Mittelwert von 345 µg/l, mit einer Wiederfindung zum Sollwert (mit SPE-Verfahren) von rund 118 %. Das SPE-Verfahren ergab bei der Reststoffdeponiesickerwasserprobe Minderbefunde mit einem Wert von 22,4 µg/l und einer Wiederfindung zum Sollwert (mit SPE-Verfahren) von rund von 64 %. Für die Massenabfalldeponiesickerwasserprobe wurde ein Mittelwert von 203 µg/l, mit einer Wiederfindung zum Sollwert (mit SPE-Verfahren) von 70 %, erzielt.

Wiederfindung zum Sollwert

Anders verhält es sich beim Kontrollstandard. Hier zeigten alle drei Methoden ähnliche Ergebnisse. Der Mittelwerte für die Säulenmethode und die Schüttelmethode lagen bei 34,4 µg/l, mit Wiederfindungen zum Sollwert (mit SPE-Verfahren) von rund 104 %. Der Mittelwert mit der SPE-Methode lag bei 33,4 µg/l, was eine Wiederfindung zum Sollwert (mit SPE-Verfahren) von 102 % ergab.

***Unterschiede
Realproben und
synthetischer
Kontrollstandard***

Daraus lässt sich schließen, dass sowohl die Säulen- als auch die Schüttelmethode für die Analytik von AOX bei Abwasserproben mit komplexen Matrices vergleichbar sind. Die SPE-Methode hingegen ergab eher Minderbefunde für die Realproben und lag nur beim Kontrollstandard im Bereich der anderen beiden Methoden.

5 LÖSUNGSANSÄTZE ZUR HARMONISIERUNG DER METHODEN INNERHALB DER NORM

Nach Abschluss des Laborvergleichsversuchs wurden im Zuge eines Teilnehmerworkshops folgende Lösungsansätze zur Harmonisierung innerhalb der Norm ausgearbeitet.

5.1 Matrixstandard zur Überprüfung des Gesamtsystems inklusive Kohle

Zur Überprüfung des Gesamtsystems sollte ein geeigneter Matrixstandard, mit 90 % der maximal zulässigen Konzentrationen an DOC und anorganischem Chlorid eingesetzt werden. Für anorganisches Chlorid kann hierfür Natriumchlorid verwendet werden. Basierend auf den Angaben zu Störungen in der Norm könnte für DOC eine Verbindung der Klasse der Alkohole, Aromaten oder Carbonsäuren zur Herstellung eines geeigneten Matrixstandards dienen. Mit diesem Matrixstandard sind Geräte, Reagenzien etc. bei der Messung zu kontrollieren.

Des Weiteren wurde bei der Diskussion mit den TeilnehmerInnen via Mail vorgeschlagen, Kaliumhydrogenphthalat als organische Komponente zur Herstellung des Matrixstandards zu verwenden. Erste Tests eines der beteiligten Labors haben ergeben, dass die Verwendung von Kaliumhydrogenphthalat nicht den gewünschten Effekt erbringt.

Matrixstandard zur Systemüberprüfung

5.2 Festlegung des Blindwertes der Aktivkohle

Der maximal zulässige Blindwert für die eingesetzte Aktivkohle sollte bei der Untersuchung von Oberflächenwasser/Grundwasser nur mehr 10 µg/l betragen. Aktuell sind laut Norm 30 µg/l erlaubt.

5.3 Probenvorbereitung

Proben mit komplexen, biologischen Matrices mit einem hohen organischen Anteil (z. B. Abwasser fleischverarbeitender Betriebe, Abwasser von Molkereien etc.) oder Proben, bei denen es im Zuge der Ansäuerung zu Fällungsreaktionen kommt, sind vor der Analytik zu zentrifugieren. Nur die klare Wasserphase ist zu untersuchen. Zu beachten ist bei diesem Ansatz, dass an Feststoffen anhaftende organische Halogenverbindungen verloren gehen können.

Zentrifugieren von Proben mit komplexen Matrices

5.4 Vorgehensweise zur Messung / Verdünnung

Varianten zur Vorgehensweise

Die Arbeitsgruppe hat zwei Varianten zur Messung bzw. Verdünnung erarbeitet.

5.4.1 Verdünnung in Abhängigkeit von DOC- und Chlorid-Konzentration der Probe

Fall 1: DOC und anorganisches Chlorid liegen im Bereich der Normvorgabe:

Direkte Messung ohne Verdünnung.

Fall 2: DOC und/oder anorganisches Chlorid liegen außerhalb des Bereichs der Normvorgabe:

Es wird die erste geradzahlige Verdünnung hergestellt, bei der DOC und Chlorid im Bereich der Normvorgabe liegen. Falls sich dadurch die Bestimmungsgrenze auf > 30 % des überprüften Grenzwertes erhöht, ist die SPE-Methode laut Anhang A anzuwenden.

5.4.2 Vorgabe fixer Verdünnungsverhältnisse im Rahmen der Überwachung von AOX-Emissionsbegrenzungen

AOX-Emissionsbegrenzungen

Die österreichischen Abwasseremissionsverordnungen (AEVEn) geben abhängig vom Abwasserherkunftsbereich unterschiedliche hohe, zumeist als Konzentrationsgrenzwerte festgelegte AOX-Emissionsbegrenzungen vor.

In den Anlagen von 46 AEvEn finden sich folgende Zahlenwerte für die als Konzentration festgelegten Emissionsbegrenzungen: 0,1 mg/l; 0,15 mg/l; 0,2 mg/l; 0,5 mg/l; 1 mg/l; 5 mg/l; 10 mg/l.

In Tabelle 11 werden fixe Verdünnungsverhältnisse der Abwasserprobe in Abhängigkeit von der zu überwachenden AOX-Emissionsbegrenzung vorgeschlagen. Sie dienen der bestmöglichen Annäherung an den Erwartungswert und der besseren Vergleichbarkeit der in verschiedenen Labors gemessenen Überwachungsergebnisse. Die Tabelle umfasst zwei Varianten, ausgehend von der in der ÖNORM EN ISO 9562 angegebenen unteren Anwendungsbereichsgrenze von 10 µg/l berechnet als CI (Bestimmungsgrenze, BG). Die erste Variante zielt auf eine möglichst hohe Verdünnung ab. Sie geht von einer AOX-Konzentration von 20 µg/l (2 x BG) in der Messlösung aus, wobei eine AOX-Konzentration in der Höhe des Wertes der zu überwachenden Emissionsbegrenzung in der unverdünnten Probe vorliegt (siehe Tabelle 11, Spalte Zielwert 20 µg/l)

Tabelle 11:
Verdünnungsvorgaben
abhängig von den zu
überwachenden
Emissionsbegrenzungen.

Emissionsbegrenzung AOX [mg/l]	Verdünnung	
	Zielwert 20 µg/l	Zielwert 50 µg/l
0,1	1:5	1:2
0,15	1:7,5	1:3
0,2	1:10	1:4
0,5	1:25	1:10
1	1:50	1:20
5	1:250	1:100
10	1:500	1:200

Die zweite Variante zielt auf eine geringere Messunsicherheit ab und geht daher von einer AOX-Konzentration von 50 µg/l (5 x BG) in der Messlösung aus (siehe Tabelle 11, Spalte Zielwert 50 µg/l).

Werden in einer Abwasserprobe durch die vorgegebene Verdünnung 1000 mg/l Chlorid und 100 mg/l DOC nicht unterschritten, ist die AOX-SPE-Methode gemäß Anhang A der Norm anzuwenden. Auch in diesem Fall wird empfohlen, die verdünnte Probe zur Bestimmung zu verwenden, da sich auch bei der SPE-Methode die reduzierten Chlorid- und DOC-Konzentrationen positiv auf die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse auswirken. Ein limitierender Faktor für die Verdünnung bei der SPE-Methode könnten die niedrigeren AOX-Wiederfindungsraten sein, unter anderem durch den Verlust des partikulär gebundenen AOX (siehe Ergebnisse des Laborvergleichstest für die beiden Deponiesickerwässer, Tabelle 10). Diese Vorgehensweise ist daher eher nur für die Variante mit dem Zielwert 50 µg/l anwendbar.

6 FAZIT

Der vorliegende Laborvergleichsversuch zeigt, dass Schüttel- und Säulenmethode bei Verwendung der gleichen Verdünnungsstufen sowie der gleichen Aktivkohle in den untersuchten Probenmatrices zu relativ gut vergleichbaren Ergebnissen zwischen den teilnehmenden Labors führen.

Vergleichbarkeit SPE-Methode

Bei Verwendung der SPE-Methode laut Anhang A der ÖNORM EN ISO 9562 konnten nur beim Kontrollstandard vergleichbare Ergebnisse erzielt werden. Bei den Realproben liefert diese Methode, im Vergleich zu den anderen eingesetzten Methoden, Minderbefunde.

Lösungsansätze zur Methoden- harmonisierung

Um die Methode innerhalb der Norm noch weiter zu harmonisieren, wurden diverse Lösungsansätze mit den teilnehmenden Labors diskutiert. Folgende Maßnahmen zur Erreichung einer besseren Vergleichbarkeit wurden vorgeschlagen:

- Ein Lösungsansatz ist die Vorgabe fixer Verdünnungsverhältnisse im Rahmen der Überwachung von AOX-Emissionsbegrenzungen. Hierbei sollen fixe Verdünnungsverhältnisse der Abwasserproben in Abhängigkeit von der zu überwachenden AOX-Emissionsbegrenzung eingesetzt werden. Diesbezüglich wurden zwei Varianten besprochen: Die erste Variante zielt auf eine möglichst hohe Verdünnung ab. Sie geht von einer AOX-Konzentration von 20 µg/l (2 x BG) in der Messlösung aus, wobei eine AOX-Konzentration in der Höhe des Wertes der zu überwachenden Emissionsbegrenzung in der unverdünnten Probe vorliegt. Die zweite Variante zielt auf eine geringere Messunsicherheit ab. Sie geht von einer AOX-Konzentration von 50 µg/l (5x BG) in der Messlösung aus. Werden in einer Abwasserprobe durch die vorgegebene Verdünnung 1000 mg/l Chlorid und 100 mg/l DOC nicht unterschritten, ist die AOX-SPE-Methode gemäß Anhang A der Norm anzuwenden.

alternativ

Verdünnung von Proben mit hohen Störsubstanzen auf die erste geradzahlige Verdünnung, bei der DOC und Chlorid im Bereich der Normvorgabe liegen. Falls sich dadurch die Bestimmungsgrenze auf > 30 % des überprüften Grenzwertes erhöht, ist die SPE-Methode laut Anhang A anzuwenden.

- Die Verwendung eines Matrixstandards zur Überprüfung des Gesamtsystems inklusive Kohle.
- Senkung des erlaubten Blindwertes für die eingesetzte Aktivkohle von 30 µg/l auf 10 µg/l
- Zentrifugation von Proben mit starken biologischen Matrices oder Proben, bei denen es im Zuge der Ansäuerung zu Fällungsreaktionen kommt. Ausschließliche Untersuchung der klaren Wasserphase.

Alle diese Lösungsansätze sollen dabei helfen, die Analytik von AOX in Deponiesickerwässer zu verbessern. Zudem sollten sich durch die zuvor beschriebenen Maßnahmen bessere Vergleichbarkeiten zwischen den analysierenden Labors ergeben.

7 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

- AEV.....Abwasseremissionsverordnung
AOX.....adsorbierbare organisch gebundene Halogene
AOF.....adsorbierbares organisch gebundenes Fluor
CSB.....chemischer Sauerstoffbedarf
DOC.....dissolved organic carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)
PC.....Polycarbonat
PFC.....poly- und perfluororganische Verbindungen
PFT.....perfluorierte Tenside
POX.....purgeable organic halogen (ausblasbare organisch gebundene Halogene)
SPE.....solid phase extraction (Festphasenextraktion)
sR.....Vergleichsstandardabweichung
TZW.....Technologiezentrum Wasser
vR.....relative Vergleichsstandardabweichung

8 LITERATURVERZEICHNIS

- AMT DER OÖ. LANDESREGIERUNG – Direktion Umwelt und Wasserwirtschaft – Abteilung Umweltschutz (2012): Impulsreferat „AOX-Problematik“.
- AMT DER OÖ. LANDESREGIERUNG – Direktion Umwelt und Wasserwirtschaft – Abteilung Umweltschutz (2013): Impulsreferat „AOX- Problematik Teil 2“.
- BMLFUW - Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (2016): Deponiesickerwasser, Untersuchung zu Zusammensetzung, Abbaubarkeit und Hemmwirkung in Biologischen Kläranlagen: 11.
- DR. LANGE GMBH BERLIN, (1998): Anwendungsbericht Ch. No. 56 AOX – ein Parameter stellt sich vor.
- HACH LANGE GMBH (2016): LZO 391/LCK 391 AOX Adsorbierbare halogenorganische Verbindungen. Edition1.
- KÖNIG, R. (1998): Störeinflüsse und Fehlerquellen bei der AOX Analytik. DR LANGE Anwendungsbericht Ch. No 57.
- SCHULZE-RETTMER, R. (2001): Ist der AOX noch Sinnvoll? KA-Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall 2001(48) Nr. 11, 1602-1613.
- UMWELTBUNDESAMT (2009): Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) in Wasser. Methodenvergleich 2009 – Ergebnisbericht.
- UMWELTBUNDESAMT (2010): Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) in Wasser. Vergleichsmessungen 2010 – Ergebnisbericht.
- MATSCHINER et al. (1997): Elektrochemie Halle GmbH, Eigene Ergebnisse.

Rechtsvorschriften und Normen:

- ÖNORM EN 1485:1996 11 01, Wasserbeschaffenheit – Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX).
- ÖNORM EN ISO 9562:2004 12 01, Wasserbeschaffenheit – Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX) (ISO 9562:2004).
- Abwasseremissionsverordnung Deponiesickerwasser – AEV Deponiesickerwasser (BGBl. II Nr. 263/2003): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Begrenzung von Sickerwasseremissionen aus Abfalldeponien.

Umweltbundesamt GmbH

Spittelauer Lände 5
1090 Wien/Österreich

Tel.: +43-(0)1-313 04

Fax: +43-(0)1-313 04/5400

office@umweltbundesamt.at

www.umweltbundesamt.at

Als günstiger Indikatorparameter ist die Bestimmung des AOX (adsorbierbare organisch gebundene Halogene) in verschiedenen Abwasseremissionsverordnungen sowie oft per Bescheid vorgeschrieben. Das Umweltbundesamt hat in einem Laborvergleichsversuch Schüttel-, Rühr-, Säulenmethode und Festphasenextraktion zur Bestimmung des AOX in Deponiesickerwasser verglichen. Die Ergebnisse schwankten über alle Methoden hinweg um rund 30 %. Eine Auswertung ohne Festphasenextraktion verbesserte die Abweichungen auf 17–19 %. Ursache für diese Ergebnisstreuung ist, dass AOX-Messungen in höher belasteten Wässern mehreren Störfaktoren unterliegen. Im Laborvergleichsversuch wurden Einfluss und Ausmaß dieser Faktoren ermittelt und Lösungen erarbeitet. Sie zielen auf eine harmonisierte Probenvorbereitung ab, die AOX-Ergebnisse künftig besser vergleichbar macht.