

Entwicklung der PFC-Belastung in kommunalen Klärschlämmen in Bayern

Hanna Ulrich (Wielenbach), Korbinian Freier (Augsburg/Hamburg), Thomas Meierfels, Arnold Rupprich (Augsburg) und Michael Gierig (Wielenbach/Augsburg)

Zusammenfassung

Klärschlamm kann eine Quelle für per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) in der Umwelt sein. Deshalb müssen in Bayern seit 2008 alle Klärschlämme bei einer beabsichtigten bodenbezogenen Verwertung auf PFC untersucht werden. Bei einer Überschreitung des Vorsorgewerts ($125 \mu\text{g}/\text{kg TM}$) muss der Klärschlamm thermisch entsorgt werden. Zwischen 2008 und 2013 wurden 4981 Klärschlammproben aus 1165 Kläranlagen auf PFC untersucht. In diesem Zeitraum überschritten 71 Anlagen mindestens einmal den Vorsorgewert. Am häufigsten konnte Perfluorooctansulfonsäure (41 % der Proben) detektiert werden. Insgesamt ist die Klärschlammbelastung bei 47 % aller untersuchten Kläranlagen zurückgegangen, für 16 % wurde jedoch ein zunehmender Trend verzeichnet. Im Untersuchungszeitraum nahm dennoch die PFC-Freisetzung in die Umwelt durch Klärschlamm um 90 % ab.

Schlagwörter: Klärschlamm, Schadstoff, organisch, Perfluorverbindungen, Perfluorooctansulfonsäure, Analytik, Belastung, Trend, Bayern

DOI: 10.3242/kae2016.09.004

Abstract

Development of the PFC Loading in Municipal Sewage Sludge in Bavaria

Sewage sludge can be a source for per- and polyfluorinated (PFCs) in the environment. Therefore, in Bavaria, since 2008, all sewage sludge with an intended soil-related utilisation has to be examined for PFCs. With an exceeding of the precautionary value ($125 \mu\text{g}/\text{kg DM}$) the sewage sludge must be disposed of thermally. Between 2008 and 2013, 4981 sewage sludge samples were taken from 1165 wastewater treatment plants and examined for PFC. In this period 71 plants exceeded, at least once, the precautionary value. Most frequently detected was perfluorooctanesulfonic acid (41 % of the samples). Overall, the sewage sludge loading with 47 % of all investigated wastewater treatment plants has declined. For 16 %, however, an increasing trend has been shown. Nevertheless, in the examination period the release of PFC into the environment through sewage sludge has decreased by 90 %.

Key words: sewage sludge, pollutant, organic, perfluoro compounds, perfluorooctanesulfonic acid, analytics, loading, trend, Bavaria

1 Einleitung

Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC, engl. per- and polyfluoroalkyl substances PFAS) sind organische Substanzen, die unter Umweltbedingungen außerordentlich stabil sind und mittlerweile ubiquitär in den verschiedenen Umweltmedien gefunden werden [1–4]. Wegen ihrer schmutz-, farb-, fett-, öl- und gleichzeitig wasserabweisenden Eigenschaften werden sie in zahlreichen Industrie- und Konsumprodukten eingesetzt [3, 5–8].

Aufgrund ihrer teils persistenten, toxischen und bioakkumulativen Wirkung stellen PFC eine Gefahr für Mensch und Umwelt dar [4]. Daher sind für langkettige PFC in den vergangenen Jahren verschiedene Regulierungen und Beschränkungsmaßnahmen auf nationaler und internationaler Ebene in Kraft getreten [9]. So wurden die Anwendung und das Inverkehrbringen der Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) und ihrer Derivate europaweit im Jahr 2008 verboten [10]. Seitdem darf PFOS in Stoffen oder Gemischen nur noch zu maximal 0,005 Gew.-% enthalten sein. Ausnahmen gelten für die Verchromung, Halbleiterindustrie, fotografische Industrie und Hydraulikflüssigkei-

ten. 2010 wurde der maximal erlaubte Restgehalt an PFOS auf 0,001 Gew.-% herabgesetzt [11]. Seit 2011 dürfen PFOS-haltige Löschmittel nicht mehr eingesetzt werden. 2012 wurden die Perfluorooctansäure (PFOA) und vier weitere langkettige perfluorierte Carbonsäuren (C_{11} – C_{14}) für die Kandidatenliste der europäischen Chemikalienagentur (ECHA) vorgeschlagen. Darüber hinaus haben sich 2006 acht führende Fluorpolymer- und -telomerhersteller im Rahmen des PFOA-Stewardship-Programms der amerikanischen Umweltbehörde US EPA verpflichtet, die Produktion von PFOA, deren Vorläuferverbindungen und verwandte langkettige Homologe bis 2010 um 95 % zu verringern und bis 2015 vollständig aus der Produktion auszuweisen [12].

Als Alternativen zu den langkettigen perfluorierten Verbindungen werden meist kurz-kettige perfluorierte oder polyfluorierte Verbindungen eingesetzt [9, 13]. Die kurz-kettigen Verbindungen haben den Vorteil, dass sie ein geringeres Bioakkumulationspotenzial besitzen [14, 15]. Aber auch diese Verbindungen sind persistent [16] und in der Umwelt sehr mobil, da

sie nur eine geringe Sorptionsneigung aufweisen [17, 18]. Zudem können sie nur sehr schwer wieder aus der Wasserphase entfernt werden [19–21]. Problematisch ist außerdem, dass die Ersatzstoffe häufig in höheren Konzentrationen eingesetzt werden müssen, um die gewünschten Eigenschaften in der Anwendung zu erreichen [22].

PFC gelangen über Indirekteinleitung der Industrie oder durch Freisetzung aus Produkten, die PFC enthalten, in das Abwasser und damit in kommunale Kläranlagen [23–26]. Dort wird der Großteil der Substanzen aufgrund der hohen Persistenz nicht oder nur teilweise abgebaut und adsorbiert entweder an den Klärschlamm oder wird über das gereinigte Abwasser in die Oberflächengewässer eingeleitet [25, 27, 28]. Beim Klärprozess werden überwiegend die langkettigen PFC-Verbindungen an den Klärschlamm gebunden, da die Sorptionsneigung mit größerer Kettenlänge zunimmt [29, 30]. Wird belasteter Klärschlamm zu Rekultivierungsmaßnahmen oder für landwirtschaftliche Zwecke auf dem Boden aufgebracht, können PFC ausgewaschen werden und damit in das Grundwasser oder angrenzende Oberflächengewässer gelangen [8]. Klärschlamm stellt somit eine Quelle für PFC-Belastungen in der Umwelt dar [25, 31].

In den vergangenen Jahren wurden in Bayern jährlich zwischen 260 000 und 290 000 t Klärschlamm produziert. Davon wurden bis zu 48 % (mit abnehmendem Trend) für eine landschaftsbauliche bzw. landwirtschaftliche Nutzung verwendet. Um zu verhindern, dass durch belasteten Klärschlamm PFC in die Umwelt freigesetzt werden, müssen seit 2008 in Bayern al-

le Klärschlämme bei einer beabsichtigten bodenbezogenen Verwertung und ab einer Ausbaugröße der Kläranlage von 1000 Einwohnerwerten (EW) auf PFC untersucht werden. Diese Untersuchung muss in der Regel im Abstand von einem Jahr wiederholt werden. Für eine bodenbezogene Verwertung von Klärschlamm wurde ein Vorsorgewert von 100 µg/kg Trockenmasse (TM) festgelegt, zuzüglich einer Toleranz von 25 % im Hinblick auf Ungenauigkeiten bei der Probenahme und der Analyse. Wird dieser Wert überschritten, muss der Schlamm einer thermischen Entsorgung zugeführt werden. Für Kläranlagen, deren Klärschlamm keiner bodenbezogenen Verwertung zugeführt wird, sondern thermisch entsorgt wird, besteht weder eine Pflicht zur PFC-Untersuchung noch zur Übermittlung eventuell vorhandener Untersuchungsergebnisse. Für die vorliegende Untersuchung wurden die von den Kläranlagenbetreibern zur Verfügung gestellten Untersuchungsergebnisse von 2008 bis 2013 ausgewertet.

Ziel der Arbeit ist es, Informationen zur PFC-Belastung in bayerischen Klärschlämmen zu erhalten und zu untersuchen, ob die Beschränkungen und Verbote auf nationaler und internationaler Ebene zu einer Abnahme der Belastung führen. Zusätzlich wurde untersucht, ob das PFC-Spektrum im Klärschlamm Informationen zur Quelle der Belastung liefern kann.

2 Material und Methoden

Die Probenahme erfolgt nach der Klärschlammverordnung [32]. Dabei ist eine Sammelprobe aus mindestens fünf ver-

Wasser- und Abwasserreinigung:	Rührwerke	Rühr- und Begasungssysteme	Membran-Belüftungssysteme	Softwareprodukte	Systemlösungen
--------------------------------	-----------	----------------------------	---------------------------	------------------	----------------

Ausgewählte Referenzen:
 Berlin - Stahnsdorf (DE), Berlin - Schönerlinde (DE), Zürich (CH), Linz (AT), Wien (AT), Maastricht (NL), Apeldoorn (NL), Amsterdam (NL), Stockholm (SE), Barcelona (ES), Kuwait (KW), New York - Bowery Bay (US), New York - Wards Island (US), Washington D.C. - DC Wasa (US), Yokohama (JP), Melbourne (AU)...



INVENT - inventor of HMT*
 * Hyperboloid Mixing Technology

HYPERCLASSIC®
Mixer - evolution 7
The Benchmark in Mixing

Von Leonardo da Vinci erbt das INVENT Hyperboloid-Rührwerk das Streben nach Vollendung in Form, Funktion und Effizienz wie auch seinen innovativen Geist: er ist die Triebfeder, die uns unsere Ziele stets höher stecken lässt und ist der Motor für kontinuierliche Verbesserung. Die brandneue "evolution 7" Version ist effizienter als jeder andere vergleichbare Rührer. Fordern Sie unser Infopaket an.

i n n o v a t i o n f o r n a t u r e

invent®
 umwelt und verfahrenstechnik

INVENT Umwelt- und Verfahrenstechnik AG • Am Pestalozziring 21
 91058 Erlangen • Fon 0 91 31/ 6 90 98-0 • Fax 0 91 31/ 6 90 98-99 • <http://www.invent-uv.de>

www.hyperboloidmixer.com

Stoff	Jahr					
	2008	2009	2010	2011	2012	2013
PFHxA	0,16–10	1,0–11	0,09–10	0,45–10	0,13–10	0,00–10
PFHpA	0,19–10	0,36–10	0,18–10	0,21–10	0,00–10	0,00–10
PFOA	7,8–16	2,7–12	1,6–11	1,4–11	1,0–11	0,32–10
PFNA	1,4–11	0,63–10	0,31–10	0,43–10	0,23–10	0,08–10
PFDA	9,2–16	6,9–14	4,3–12	3,4–12	2,8–11	1,3–11
PFDoA	2,5–12	2,1–11	1,4–11	0,89–11	0,34–10	0,24–10
PFBS	0,13–10	0,12–10	0,06–10	0,01–10	0,04–10	0,04–10
PFHxS	0,32–10	0,23–10	0,09–10	0,10–10	0,00–10	0,00–10
PFOS	46–50	19–24	15–21	20–26	21–27	12–19
PFDS	0,29–10	0,27–10	0,11–10	0,02–10	0,02–10	0,00–10
PFOSA	0,34–10	0,20–10	0,11–10	0,09–10	0,18–10	0,02–10

Tabelle 1: Mittelwerte der Einzelverbindungen des jeweiligen Untersuchungsjahres. Werte < NG wurden für die Berechnung einmal mit 0 µg/kg TM und einmal mit 10 µg/kg TM berücksichtigt. Folglich ist für den Mittelwert ein Konzentrationsbereich angegeben.

Konzentrationsbereich	Anzahl Kläranlagen					
	2008	2009	2010	2011	2012	2013
> 500 µg/kg TM	11	3	3	5	2	1
> 125 bis ≤ 500 µg/kg TM	28	15	12	12	8	5
> 10 bis ≤ 125 µg/kg TM	417	385	339	340	292	233
≤ 10 µg/kg TM	229	327	368	427	398	451
Summe	685	730	722	784	700	690

Tabelle 2: PFC-Summenkonzentration im Klärschlamm bayerischer kommunaler Kläranlagen von 2008 bis 2013

schiedenen Klärschlammchargen herzustellen, und der Schlamm soll dem Zustand entsprechen, in dem er abgegeben wird. Die Analytik muss durch akkreditierte Labore nach DIN 38414-14 [33] durchgeführt werden und folgende elf Einzelverbindungen umfassen: Perfluorhexansäure (PFHxA), Perfluorheptansäure (PFHpA), Perfluoroctansäure (PFOA), Perfluorononansäure (PFNA), Perfluordecansäure (PFDA), Perfluordodecansäure (PFDoA), Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS), Perfluoroctansulfonsäure (PFOS), Perfluordecansulfonsäure (PFDS), Perfluoroctansulfonamid (PFOSA).

Die Labore, die die Klärschlammproben auf PFC untersuchen, ermitteln für die Einzelsubstanzen unterschiedliche Nachweisgrenzen (NG). Um jedoch eine Vergleichbarkeit zwischen den Messergebnissen der verschiedenen Labore und den verschiedenen Untersuchungsjahren herzustellen, wurde die NG einheitlich auf 10 µg/kg TM festgelegt. Dafür wurden Messergebnisse kleiner 10 µg/kg TM auf 10 µg/kg TM gesetzt und Untersuchungsergebnisse mit einer NG größer 10 µg/kg TM aus dem Datensatz entfernt. Die PFC-Summenbildung erfolgte nur für Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze von 10 µg/kg TM, Werte kleiner der NG wurden nicht berücksichtigt.

Die statistische Datenauswertung erfolgte mit Microsoft Excel und Visual Basic. Für die einzelnen Kläranlagen liegen keine jährlichen Klärschlamm-mengen vor. Deshalb wurde für die Berechnung der Jahresfrachten die durchschnittliche bayerische Klärschlamm-menge, bezogen auf den Einwohnerwert, herangezogen [10,4 kg/(EW · a)]. Für die Frachtberechnung wurde dieser Wert mit dem EW und der PFC-Konzentration der jeweiligen Kläranlage multipliziert.

Im betrachteten Untersuchungszeitraum von 2008 bis 2013 wurden insgesamt 4981 Klärschlammproben aus 1165 verschiedenen kommunalen Kläranlagen auf PFC untersucht. Damit liegt für 85 % aller bayerischen kommunalen Kläranlagen mit einer Ausbaugröße ab 1000 EW bzw. für 74 % aller EW mindestens eine PFC-Untersuchung im Klärschlamm vor.

3 Ergebnisse und Diskussion

Alle untersuchten PFC konnten in den Klärschlammproben in unterschiedlichen Konzentrationen und Häufigkeiten nachgewiesen werden. Am häufigsten konnte PFOS (43 % der Klärschlammproben), gefolgt von PFDA (20 %), PFOA (7 %) und PFDoA (5 %) in Konzentrationen größer der NG detektiert werden. Auch in anderen Studien wurde PFOS als Hauptkontaminante im Klärschlamm identifiziert [29, 31, 34–36]. Die Maximalkonzentration für PFOS betrug 7600 µg/kg TM, für PFDA 597 µg/kg TM, für PFOA 1043 µg/kg TM und für PFDoA 325 µg/kg TM. PFNA wurde in 1,6 % aller Klärschlammproben größer der NG nachgewiesen, die Maximalkonzentration betrug 171 µg/kg TM. Die übrigen Verbindungen PFHxA, PFHpA, PFBS, PFHxS, PFDS und PFOSA wurden in weniger als 1 % aller Schlammproben detektiert und in Konzentrationen kleiner 125 µg/kg TM, mit Ausnahme der PFHxA, für die eine Maximalkonzentration von 680 µg/kg TM ermittelt wurde.

Für jedes Untersuchungs-jahr wurden für jede einzelne PFC-Verbindung die Mittelwerte errechnet (Tabelle 1). Diese liegen im gleichen Konzentrationsbereich wie in anderen Studien, die in Europa und den USA durchgeführt wurden [29, 31, 37]. Die

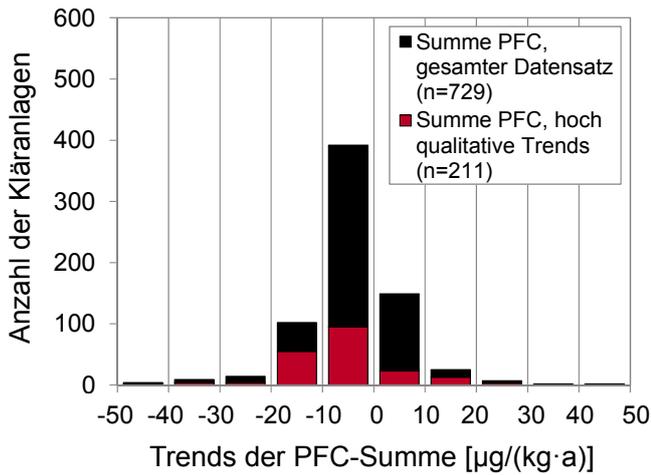


Abb. 1: Häufigkeitsverteilung der Trends (Steigung der Regressionsanalysen von 2008 bis 2013) der PFC-Summen aller Anlagen, für die Regressionen berechnet werden konnten (schwarze Balken). In Rot: Trends von hoher Güte mit $R^2 > 0,5$ und mindestens drei Werten.

höchsten Mittelwerte wurden für PFOS mit $50 \mu\text{g}/\text{kg TM}$, PFOA und PFDA mit $16 \mu\text{g}/\text{kg TM}$ im Jahr 2008 berechnet.

Zwischen 2008 und 2013 wurde im Schlamm von 71 Kläranlagen der PFC-Vorsorgewert von $125 \mu\text{g}/\text{kg TM}$ mindestens einmal überschritten, dies entspricht 6 % der untersuchten Kläranlagen. Tabelle 2 zeigt die PFC-Summenkonzentration im Klärschlamm der untersuchten Kläranlagen für das jeweilige Untersuchungsjahr. Jährlich wurden zwischen 685 und 784 Kläranlage auf PFC-Verbindungen untersucht. Im Jahr 2008 überschritten 39 (5,7 %) der untersuchten Anlagen den Vorsorgewert, 2013 nur mehr 6 (0,8 %). Der Anteil unbelasteter Anlagen stieg von 33 % (2008) auf 65 % (2013) an. Im gesamten Zeitraum wurde im Klärschlamm von 15 Kläranlagen sehr hohe PFC-Konzentrationen $> 500 \mu\text{g}/\text{kg TM}$ nach-

gewiesen. Acht dieser Anlagen erhalten Abwässer von Industrieanlagen (Galvanik, Halbleiter- Textil-, Leder- und Papierindustrie), die PFC im Produktionsprozess einsetzen. Im Einzugsgebiet einer Kläranlage befindet sich ein Löschübungsbecken, dessen Löschwasser nach Löschübungen in der Vergangenheit über die Kläranlage entsorgt wurde. Im Klärschlamm der übrigen Anlagen wurden nur einmalig sehr hohe Werte gemessen, danach und davor lagen die PFC-Konzentrationen wieder unterhalb des Vorsorgewerts. Die Ursache für die einmalig erhöhten Konzentrationen konnten hier nicht identifiziert werden. Insgesamt lässt sich für die untersuchten Substanzen ein kontinuierlicher Rückgang der PFC-Belastung feststellen.

Bei der Bewertung der Ergebnisse muss berücksichtigt werden, dass in den sechs betrachteten Untersuchungsjahren nicht zwangsläufig die gleichen Kläranlagen beprobt wurden. Somit kann eine Abnahme der Belastung auch darauf zurückgehen, dass die Kläranlagenbetreiber, deren Anlagen den Vorsorgewert überschritten, in den darauffolgenden Jahren den Klärschlamm ohne Untersuchung direkt der thermischen Behandlung zuführten. Betrachtet man die einzelnen Kläranlagen im zeitlichen Verlauf, zeigt sich, dass bei zwei Dritteln der Anlagen nach einer anfänglichen Überschreitung die PFC-Konzentration wieder deutlich abnimmt und unterhalb des Vorsorgewerts liegt. Ein Drittel der Anlagen, für die bei der ersten Untersuchung eine Überschreitung des Vorsorgewerts festgestellt wurde, haben danach keine weiteren Untersuchungen durchgeführt, sondern den Schlamm direkt der thermischen Verwertung zugeführt. Dies deutet an, dass die PFC-Belastung im Abwasser insgesamt abnimmt.

Um diesen abnehmenden Trend klarer zu erfassen, wurde soweit möglich für jede Kläranlage im gesamten Datensatz eine Regressionsanalyse durchgeführt. Die Regressionsanalyse konnte für 729 Anlagen berechnet werden, dies entspricht 63 % der untersuchten Kläranlagen. Die übrigen Kläranlagen sind nur einmalig untersucht worden (9 %) oder enthielten keine nachweisbaren PFC im Klärschlamm (28 %).

HOCK

GmbH

**MOBILE
ENTWÄSSERUNG
& VERWERTUNG**

Ihr Dienstleister für:

Schlammmentwässerung · Reststoffverwertung

Gewässersanierung · Faulturmentleerung

Niedernberger Straße 50 · 63762 Grobostheim
 Telefon: 06026 9730-0 · Telefax: 06026 7603 · info@hock-gmbh.de
www.hock-gmbh.de

Wie Abbildung 1 zeigt, ist für die PFC-Konzentration in den untersuchten Kläranlagen für die Jahre 2008 bis 2013 kein eindeutig zunehmender oder abnehmender Trend feststellbar. Die ermittelten Steigungen der Regressionsanalysen zeigen eine große Streuung. Allerdings ist eine starke Häufung von negativen Steigungen im Bereich von $-10 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{a})$ erkennbar.

540 der mittels Regressionsanalyse untersuchten Kläranlagen (das entspricht 47 % aller Kläranlagen im gesamten Datensatz) zeigen abnehmende Konzentrationen, 189 Kläranlagen (16 % bezogen auf den gesamten Datensatz) weisen dagegen eine zunehmende Konzentration auf. Die Zunahmen erfolgen vor allem im Bereich niedriger Konzentrationen (Daten nicht dargestellt). Die Häufigkeitsverteilung bleibt auch unter der Bedingung von hochqualitativen Trends (Regressionsberechnet mit mindestens drei Werten im Untersuchungszeitraum und mit einem Bestimmtheitsmaß von größer 0,5) in ihrer Form bestehen und kann damit als statistisch robust betrachtet werden.

Dieses von einer Normalverteilung deutlich abweichende Muster erklärt, warum andere Untersuchungen keine statistisch haltbaren Trends feststellen konnten, sobald versucht wurde, aus den Daten mehrerer Kläranlagen einen einzigen, „globalen“ Trend zu berechnen [37, 38]. Der von uns gewählte Ansatz, der durch die große Anzahl von untersuchten Kläranlagen möglich ist, kann daher zum ersten Mal Trends bei PFC-Konzentrationen im Klärschlamm auf statistisch robuster Art nachweisen.

Um zu beurteilen, ob das gleichzeitige Auftreten von zu- und abnehmenden Trends durch unterschiedliche Tendenzen von (teil-)regulierten Substanzen wie PFOS und PFOA und unregulierten Substanzen hervorgerufen wird, erfolgte eine Regressionsanalyse der Einzelsubstanzen für jede Kläranlage (Abbildung 2). Diese Regressionen konnten für die Verbindungen PFOS, PFOA, PFDA und PFDoA durchgeführt werden, für alle weiteren Verbindungen waren zu wenig Werte gegeben.

Die Regressionen der Einzelverbindungen ergaben in der Häufigkeitsverteilung keine ausgeprägten Unterschiede in zu- oder abnehmenden Trends. Dies spricht dafür, dass die beobachteten Trends ein generelles Muster darstellen, das unabhängig von Substanzen ist. Ein Ersatz regulierter Verbindungen durch unregulierte Verbindungen, was die teilweise Zunahme erklären würde, kann für die untersuchten Verbindungen nicht bestätigt werden. Zusammen mit der Tatsache, dass zunehmende Trends vor allem in niedrigen Konzentrationsbereichen zwischen $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ und $125 \mu\text{g}/\text{kg}$ liegen, kann man daher vermuten, dass ein diffuser Eintrag durch Verbraucherprodukte mit der gesamten Palette an untersuchten PFC für den beobachteten Effekt verantwortlich ist.

Anschließend wurden die potenziellen PFC-Frachten, die über die Klärschlammausbringung in die Umwelt freigesetzt werden können, für den Untersuchungszeitraum berechnet. Die gesamte PFC-Fracht, berechnet für alle untersuchten Kläranlagen, nahm von 17 t/a im Jahr 2008 kontinuierlich auf 2,2 t/a im Jahr 2013 ab (Abbildung 3).

Unter der Annahme, dass die PFC-Fracht in den Jahren vor Beginn der Klärschlammuntersuchungen in etwa dem ersten Untersuchungsjahr 2008 entsprechen, konnte die freigesetzte PFC-Fracht insgesamt um mehr als 90 % vermindert werden (von 17 t/a im Jahr 2008 auf 1,5 t/a 2013). Über den gesamten Untersuchungszeitraum konnte damit die Freisetzung von 28 t PFC in die Umwelt verhindert werden. Das Verbot der Aus-

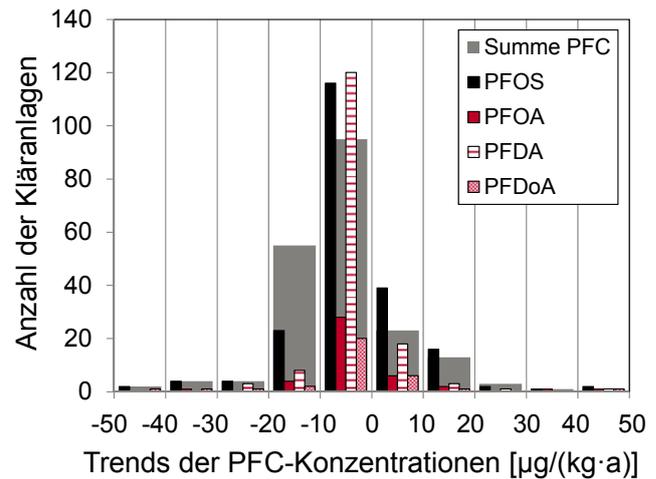


Abb. 2: Vergleich der Häufigkeitsverteilungen der Trends der untersuchten Einzelsubstanzen mit den Trends der Summen PFC (alle dargestellten Trends mit $R^2 > 0,5$ und mindestens drei Werten)

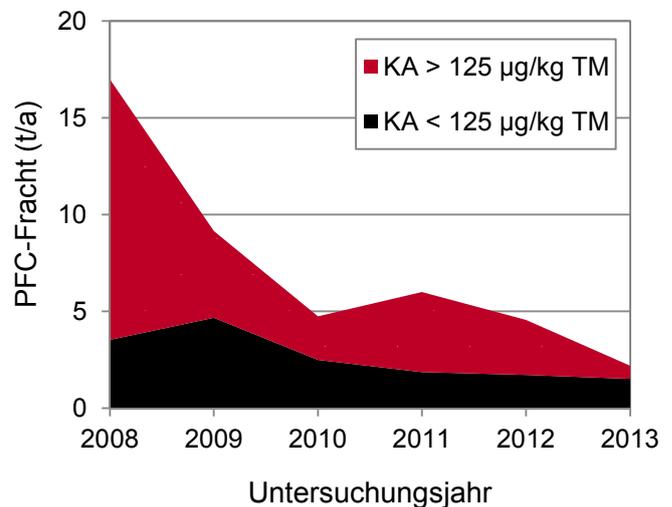


Abb. 3: PFC-Fracht (in t/a), berechnet als Summe der Frachten aller untersuchten Kläranlagen. Für die Berechnung wurde die durchschnittliche Klärschlammmenge pro EW ($10,4 \text{ kg/a}$) herangezogen.

bringung von Klärschlamm über dem Vorsorgewert von $125 \mu\text{g}/\text{kg}$ TM als sogenannte „End-of-pipe“-Lösung war in ihrer Wirkung vor allem in den ersten beiden Untersuchungsjahren sehr effektiv. Dagegen sind die internationalen Maßnahmen unerlässlich, um langfristig eine Abnahme der gesamten Emissionen zu erreichen. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die auf mehreren Ebenen erfolgten Beschränkungen und Regulierungen auf nationaler und internationaler Ebene eine sinnvolle Kombination darstellten. Zusammen haben die Maßnahmen einen deutlichen Rückgang der PFC-Belastung im Klärschlamm bewirkt.

Um Informationen darüber zu erhalten, ob das PFC-Spektrum im Klärschlamm Hinweise auf die Ursache der Belastung liefern kann, wurden abschließend sieben hoch belastete Kläranlagen (Summe PFC $> 500 \mu\text{g}/\text{kg}$ TM) genauer betrachtet. Alle sieben Anlagen überschreiten den Vorsorgewert im Untersuchungszeitraum mindestens zweimal und erhalten Abwasser

aus Industrieanlagen, die PFC im Produktionsprozess einsetzen, bzw. PFC-belastetes Löschwasser. Abbildung 4 zeigt die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen und das PFC-Muster im Klärschlamm der betroffenen Anlagen.

Es können zwei Gruppen von Kläranlagen deutlich voneinander unterschieden werden: Im Klärschlamm der ersten Gruppe aus den Anlagen KA 1 bis KA 3 werden vor allem die Perfluorcarbonsäuren (PFCA) nachgewiesen. Diese werden zur Oberflächenbehandlung von Textilien, Leder und Papier eingesetzt. Die Anlage KA 1 erhält Abwasser aus einer Papierfabrik, wohingegen sich im Einzugsgebiet der Anlagen KA 2 und KA 3 Textilfabriken befinden. Die PFCA-Zusammensetzung im Klärschlamm dieser Anlagen ändert sich im sechsjährigen Untersuchungszeitraum nicht. Dies entspricht den vorangegangenen Erkenntnissen zum Trend der Einzelverbindungen (Abbildung 2). Lediglich PFOA kann im Klärschlamm der KA 1 im letzten Untersuchungsjahr nicht mehr nachgewiesen werden. Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass hier PFOA bereits durch ein Substitut ersetzt wurde. Im Klärschlamm der zweiten Gruppe werden vor allem die Perfluorsulfonsäuren (PFSA) nachgewiesen. PFSA, vor allem PFOS, werden in Galvanikbetrieben (KA 4–KA 6) und wurden in der Vergangenheit auch in Löschschäumen (KA 7) eingesetzt. Im Untersuchungszeitraum gehen die PFOS-Konzentrationen im Klärschlamm der KA 4 bis KA 6 teilweise zurück, bleiben aber auch bei der letzten Messung auf einem sehr hohen Konzentrationsniveau. Dies lässt sich damit erklären, dass für Galvanikbetriebe trotz der EU-weiten PFOS-

Einschränkung eine Ausnahmeregelung gilt. Im Gegensatz dazu wurde der Einsatz PFOS-haltiger Löschmittel 2011 verboten. Dies erklärt den deutlichen PFOS-Rückgang im Klärschlamm der Anlage KA 7, der bis 2009 PFOS-haltiges Löschwasser aus einem Löschübungsbecken zugeführt wurde.

4 Fazit und Ausblick

Für den sechsjährigen Untersuchungszeitraum kann abschließend festgestellt werden, dass die PFC-Konzentrationen im Klärschlamm kommunaler Kläranlagen deutlich zurückgegangen sind. Dies kann zum einen auf regulatorische Maßnahmen zurückgeführt werden, die in den letzten Jahren für PFOS bereits umgesetzt wurden und für langkettige PFCA in Arbeit sind. Zum anderen konnte durch die Einführung des Vorsorgewerts bei einer beabsichtigten bodenbezogenen Verwertung von Klärschlamm die PFC-Emission stark verringert werden.

Jedoch konnte die Frage, weshalb für 16 % der untersuchten Kläranlagen eine zunehmende PFC-Konzentration im Klärschlamm verzeichnet wurde, nicht abschließend geklärt werden. Hier sind weitere Untersuchungen notwendig. Möglicherweise wird der Anstieg durch eine zunehmende Verwendung dieser Substanzen oder deren Vorläuferverbindungen in Konsumprodukten verursacht. Die Auslaugung der PFC aus diesen Produkten könnte den Konzentrationsanstieg auf niedrigem Niveau erklären, was von hoher Umweltrelevanz wäre. Eine

ECOMONDO

THE GREEN TECHNOLOGIES EXPO

In Zusammenarbeit mit:

KEY ENERGY

KREISLAUFWIRTSCHAFT

DIENSTAG FREITAG
08.-11. | **NOVEMBER 2016**
RIMINI – ITALIEN

20. INTERNATIONALE FACHMESSE FÜR RECYCLING, ENERGIE UND NACHHALTIGE ENTWICKLUNG

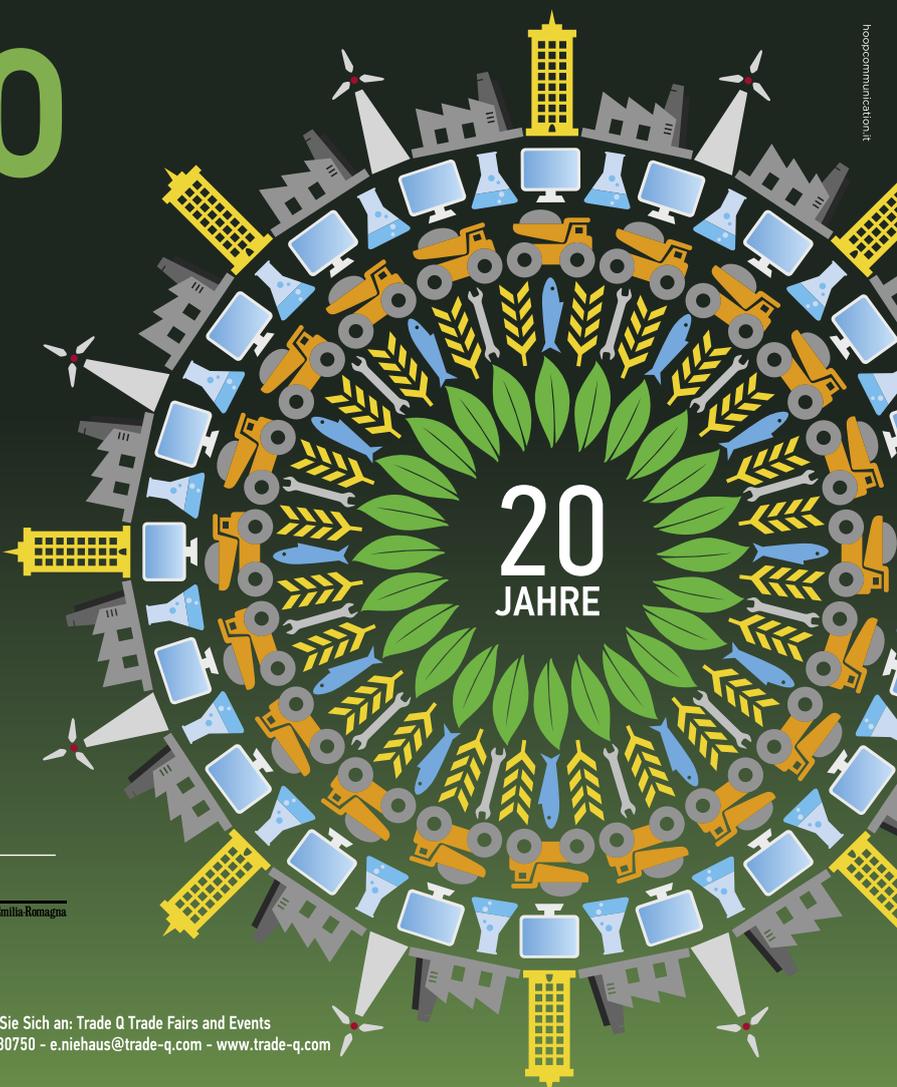
Veranstalter:

Unter der Schirmherrschaft von:



www.ecomondo.com

Für jegliche Information oder Anfragen zu Eintrittskarten aus den deutschsprachigen Ländern wenden Sie sich an: Trade Q Trade Fairs and Events
 Elizabeth Niehaus - Hoffeldstrasse 73 40235 Düsseldorf - Tel. 0049 211 5667756 - Fax. 0049 211 6980750 - e.niehaus@trade-q.com - www.trade-q.com



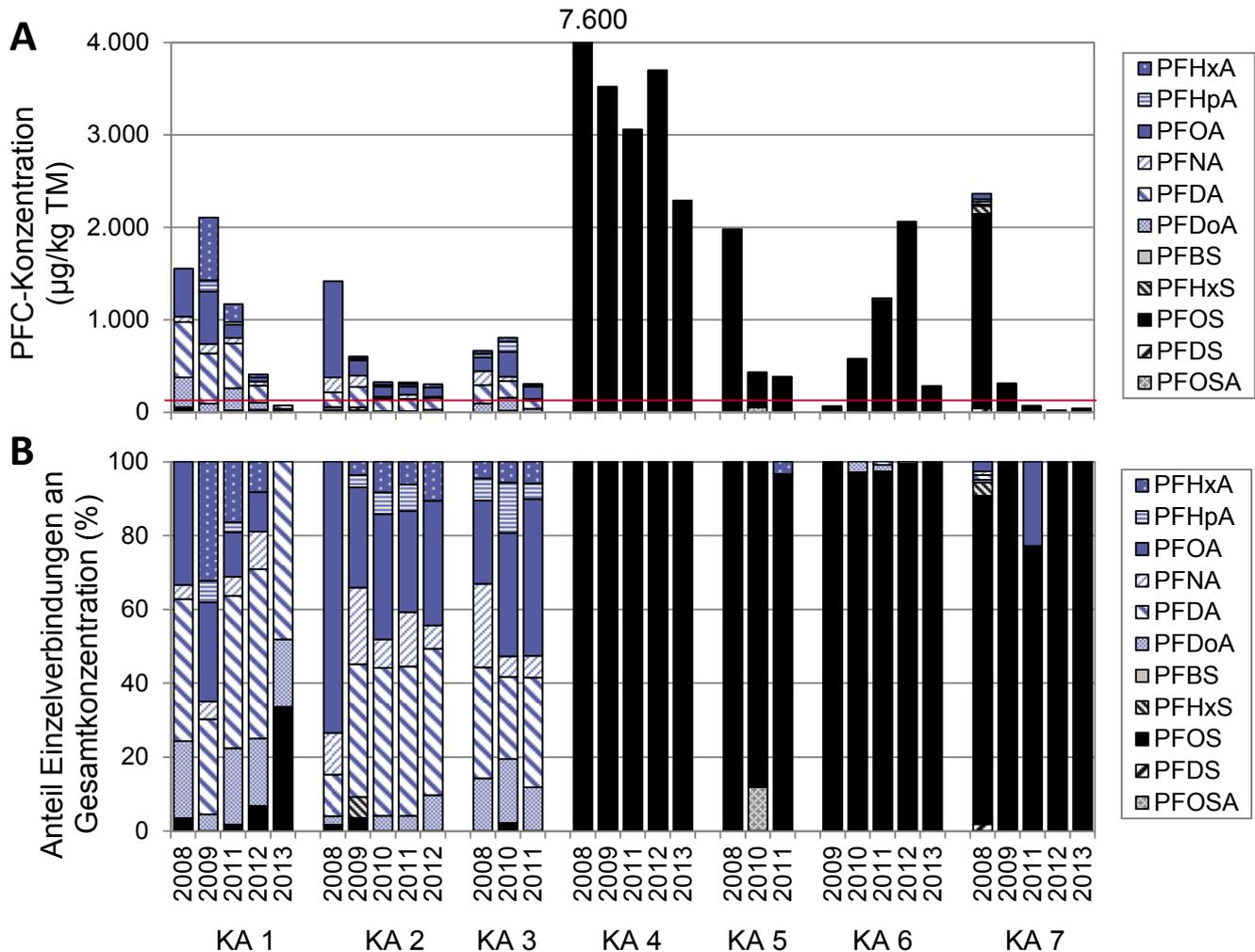


Abb. 4: Zeitliche Entwicklung der PFC-Klärschlammbelastung in sieben ausgewählten Kläranlagen (A). Die rote Linie markiert den Vorschwert von 125 $\mu\text{g/kg TM}$. Anteil der Einzelverbindungen an der PFC-Summenkonzentration (B).

weitere Erklärung könnte sein, dass die betroffenen Kläranlagen einfach nur „Nachzügler“ einer allgemeinen Entwicklung von zunehmenden hin zu abnehmenden PFC-Konzentrationen sind. Damit wäre es nur eine Frage der Zeit, bis sich der Trend auch bei diesen Anlagen umkehrt.

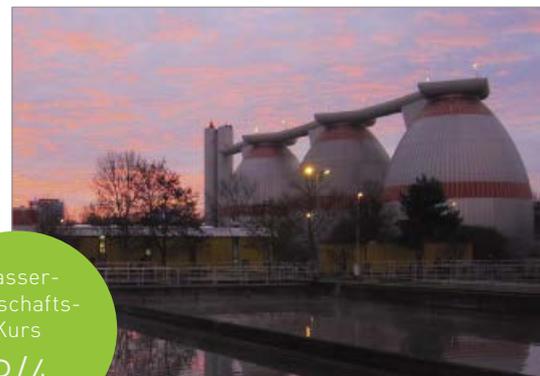
Mit den vorliegenden Untersuchungsergebnissen kann keine generelle Aussage zur PFC-Belastung im Abwasser getroffen werden. Denn die langkettigen PFC-Verbindungen werden in den letzten Jahren durch kurz-kettige Verbindungen ersetzt, die sich durch eine deutlich geringere Sorptionsneigung an den Klärschlamm auszeichnen. Dadurch stellt Klärschlamm ein ungenügendes Probenmaterial dar, um quantitative Informationen bezüglich der Abwasserbelastung mit kurz-kettigen PFC zu erhalten. Darüber hinaus werden auch zahlreiche unbekannte polyfluorierte Verbindungen als Substitute eingesetzt, die mit dem gängigen PFC-Analytikspektrum nicht erfasst werden. Folglich kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Gesamtbelastung mit PFC im Abwasser in den vergangenen Jahren zugenommen hat. Um dies zu überprüfen müsste das Abwasser direkt untersucht werden und das Analytikspektrum deutlich erweitert werden bzw. ein Summenparameter für PFC, wie der adsorbierbare organische Fluorgehalt (AOF) [39], bestimmt werden.

Literatur

- [1] Houde, M., A. O. De Silva, D. C. G. Muir, R. J. Letcher: Monitoring of Perfluorinated Compounds in Aquatic Biota: An Updated Review, *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45 (19), 7962–7973
- [2] Yamashita, N., K. Kannan, S. Taniyasu, Y. Horii, G. Petrick, T. Gamo: A global survey of perfluorinated acids in oceans, *Mar. Pollut. Bull.* 2005, 51 (8–12): 658–668
- [3] Fujii, S., C. Polprasert, S. Tanaka, N. P. H. Lien, Y. Qiu: New POPs in the water environment: distribution, bioaccumulation and treatment of perfluorinated compounds – a review paper, *J. Water Supply Res. Technol.* 2007, 56 (5), 313–326
- [4] Lau, C., K. Anitole, C. Hodes, D. Lai, A. Pfahles-Hutchens, J. Seed: Perfluoroalkyl Acids: A Review of Monitoring and Toxicological Findings, *Toxicol. Sci.* 2007, 99 (2), 366–394
- [5] Kissa, E.: *Fluorinated surfactants and repellents*, Marcel Dekker, New York, 2001
- [6] Posner, S., S. Roos, P. B. Poulsen, H. Ó. Jörundsdóttir, H. Gunnlaugsdóttir et al.: *Per- and polyfluorinated substances in the Nordic Countries – Use, occurrence and toxicology*, Norden, Nordic Council of Ministers, 2013, S. 230
- [7] Buck, R. C., J. Franklin, U. Berger, J. M. Conder, I. T. Cousins, et al.: Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins, *Integr. Environ. Assess. Manage.* 2011, 7 (4), 513–541

Klärschlamm: Neue Strategien und Techniken mit begleitender Fachausstellung

9. – 11. November 2016, Kassel



Wasser-
Wirtschafts-
Kurs
P/4

Aus dem Inhalt

- Klärschlamm - Eine Standortbestimmung
- Neue Regelungen zur Klärschlamm Entsorgung
- Klärschlamm Entsorgung: Strategie und Realität in Deutschland
- Klärschlamm: Phosphorstrategie infolge neuer rechtlicher Regelungen
- Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche (Praxisbeispiel)
- Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm (Praxisbeispiel)
- Klärschlammverbrennung: Strategie aufgrund neuer rechtlicher Regelungen
- Neuplanung und Realisierung von Klärschlamm - Monoverbrennungsanlagen (AT)
- Prozesswasserbehandlung und -bewirtschaftung
- Bemessung von Klärschlammfäulungsanlagen mit und ohne CO-Substraten
- Faulgaserzeugung und -nutzung
- Thermische- und chemische Hydrolyse vor der Schlammfäulung - Neue Möglichkeiten und Grenzen
- Klärschlammfäulung auf Kläranlagen kleiner und mittlerer Größe - Praxisbeispiele
- Konditionieren, Eindicken, Entwässern - Flockungsmittel und deren Problematik
- Hygienefragen und Problemlösungsansätze bei der Klärschlammbehandlung und -entsorgung (AT)

Zielgruppe

Ingenieurbüros, Behörden, Betreiber von Kläranlagen, Firmen

Leitung

Prof. Dr.-Ing. Norbert Dichtl, Braunschweig

Teilnahmegebühren

DWA-Mitglieder: 725 €, Nichtmitglieder: 850 €

Inkl. Tagungsunterlagen und Tagesverpflegung. Mitglieder der DACH-Kooperationspartner (ÖWAV, SWW und VSA) und BWK erhalten Mitgliedspreise.

Die Karte ist übertragbar.

Preise für Studenten und Pensionäre auf Anfrage.

Preisänderungen und Irrtümer vorbehalten.

Veranstaltungsort/Übernachtung

RAMADA Hotel Kassel City Centre
Baumbachstraße 2/Stadthalle · 34119 Kassel
Tel: +49 561 7810-0 · Fax: +49 561 7810-100
E-Mail: reservierung.kassel@ramada.de

Weitere Informationen

Frau Renate Teichmann : +49 2242 872-118 · teichmann@dwa.de

10 % Frühbucherrabatt auf Anmeldungen bis zum **28. September 2016**

Fax-Antwort: +49 2242 872-135

- Hiermit melde ich mich verbindlich zum **WasserWirtschafts-Kurs P/4 „Klärschlamm“ vom 9. bis 11. November 2016, Kassel an (10KS100/16).**
 - Bitte lassen Sie mir unverbindlich Informationen zukommen.
 - Bitte lassen Sie mir unverbindlich Informationen zur Fachausstellung zukommen.
- Anmeldebestätigung: per Mail per Post

Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (DWA)

Frau Renate Teichmann
Theodor-Heuss-Allee 17
53773 Hennef

Teilnehmer: Vor- und Zuname, Titel

Firma/Behörde

Straße

PLZ/Ort

Telefon

DWA-Mitgliedsnummer

E-Mail

Datum/Unterschrift

Die Allgemeinen Geschäftsbedingungen der DWA sind unter www.dwa.de/veranstaltungen/agb hinterlegt. Bei Bedarf schicken wir Ihnen die AGB gerne zu.

Ja, ich willige ein, künftig Informationen der DWA/GFA per E-Mail zu erhalten.

- [8] Ahrens, L.: Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate, *J. Environ. Monit.* 2011, 13 (1), 20–31
- [9] Wang, Z., I. T. Cousins, M. Scheringer, K. Hungerbühler: Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFSAAs) and their potential precursors, *Environ. Int.* 2013, 60, 242–248
- [10] Richtlinie 2006/122/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. Dezember 2006 zur dreißigsten Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Perfluorooctansulfonate), *Amtsblatt der Europäischen Union*, 27. Dezember 2006, L 372/32–34
- [11] Verordnung (EU) Nr. 757/2010 der Kommission vom 24. August 2010 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe hinsichtlich der Anhänge I und III, *Amtsblatt der Europäischen Union*, 25. August 2010, L 223/29–36
- [12] 2010/2015 PFOA Stewardship Program, United States Environmental Protection Agency, 2006
- [13] Wang, Z., I. T. Cousins, M. Scheringer, K. Hungerbuehler: Hazard assessment of fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl acids (PFAAs) and their precursors: Status quo, ongoing challenges and possible solutions, *Environ. Int.* 2015, 75, 172–179
- [14] Conder, J. M., R. A. Hoke, W. d. Wolf, M. H. Russell, R. C. Buck: Are PFCAs Bioaccumulative? A Critical Review and Comparison with Regulatory Criteria and Persistent Lipophilic Compounds, *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42 (4), 995–1003
- [15] Ritter, S. K.: Fluorochemicals go short, *Chemical & Engineering News Archive* 2010, 88 (5), 12–17
- [16] Parsons, J. R., M. Saez, J. Dolfig, P. de Voogt: Biodegradation of perfluorinated compounds, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 2008, 196, 53–71
- [17] Gellrich, V., T. Stahl, T. P. Knepper: Behavior of perfluorinated compounds in soils during leaching experiments, *Chemosphere* 2012, 87 (9), 1052–1056
- [18] Vierke, L., A. Möller, S. Klitzke: Transport of perfluoroalkyl acids in a water-saturated sediment column investigated under near-natural conditions, *Environ. Pollut.* 2014, 186, 7–13
- [19] Ochoa-Herrera, V., R. Sierra-Alvarez: Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge, *Chemosphere* 2008, 72 (10), 1588–1593
- [20] Zhao, D., J. Cheng, C. D. Vecitis, M. R. Hoffmann: Sorption of perfluorochemicals to granular activated carbon in the presence of ultrasound, *J. Phys. Chem. A* 2011, 115 (11), 2250–2257
- [21] Xiao, F., K. J. Davidsavor, S. Park, M. Nakayama, B. R. Phillips: Batch and column study: Sorption of perfluorinated surfactants from water and cosolvent systems by Amberlite XAD resins, *J. Colloid Interface Sci.* 2012, 368 (1), 505–511
- [22] Blepp, M., W. Willand, R. Weber: *Berichterstattung an die Europäische Kommission nach Artikel 12 der EU-POP-Verordnung (EU-POP-VO)*, Umweltbundesamt, 2015
- [23] Boulanger, B., J. D. Vargo, J. L. Schnoor, K. C. Hornbuckle: Evaluation of Perfluorooctane Surfactants in a Wastewater Treatment System and in a Commercial Surface Protection Product, *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39 (15), 5524–5530
- [24] Prevedouros, K., I. T. Cousins, R. C. Buck, S. H. Korzeniowski: Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates, *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40 (1), 32–44
- [25] Schultz, M. M., C. P. Higgins, C. A. Huset, R. G. Luthy, D. F. Barofsky, J. A. Field: Fluorochemical Mass Flows in a Municipal Wastewater Treatment Facility, *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40 (23), 7350–7357
- [26] Sinclair, E., K. Kannan: Mass Loading and Fate of Perfluoroalkyl Surfactants in Wastewater Treatment Plants, *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40 (5), 1408–1414
- [27] Huset, C. A., A. C. Chiaia, D. F. Barofsky, N. Jonkers, H.-P. E. Kohler, C. Ort, W. Giger, J. A. Field: Occurrence and Mass Flows of Fluorochemicals in the Glatt Valley Watershed, Switzerland, *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42 (17), 6369–6377
- [28] Guerra, P., M. Kim, L. Kinsman, T. Ng, M. Alaei, S. A. Smyth: Parameters affecting the formation of perfluoroalkyl acids during wastewater treatment, *J. Hazard. Mater.* 2014, 272, 148–154
- [29] Sun, H., A. C. Gerecke, W. Giger, A. C. Alder: Long-chain perfluorinated chemicals in digested sewage sludges in Switzerland, *Environ. Pollut.* 2011, 159 (2), 654–662
- [30] Zhang, C., H. Yan, F. Li, X. Hu and Q. Zhou: Sorption of short- and long-chain perfluoroalkyl surfactants on sewage sludges, *J. Hazard. Mater.* 2013, 260, 689–699
- [31] Bossi, R., J. Strand, O. Sortkjær, M. M. Larsen: Perfluoroalkyl compounds in Danish wastewater treatment plants and aquatic environments, *Environ. Int.* 2008, 34 (4), 443–450
- [32] Klärschlammverordnung vom 15. April 1992 (BGBl. I, S. 912), zuletzt geändert durch Artikel 74 der Verordnung vom 31. August 2015 (BGBl. I, S. 1474)
- [33] DIN38414-14: *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Teil 14: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Schlamm, Kompost und Boden – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) (S 14)*, Wiley-VCH, Weinheim, 2011
- [34] Higgins, C. P., J. A. Field, C. S. Criddle, R. G. Luthy: Quantitative Determination of Perfluorochemicals in Sediments and Domestic Sludge, *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39 (11), 3946–3956
- [35] Guo, R., W.-J. Sim, E.-S. Lee, J.-H. Lee, J.-E. Oh: Evaluation of the fate of perfluoroalkyl compounds in wastewater treatment plants, *Water Res.* 2010, 44 (11), 3476–3486
- [36] Alder, A. C., J. van der Voet: Occurrence and point source characterization of perfluoroalkyl acids in sewage sludge, *Chemosphere* 2015, 129, 62–73
- [37] Armstrong, D. L., N. Lozano, C. P. Rice, M. Ramirez, A. Torrents: Temporal trends of perfluoroalkyl substances in limed biosolids from a large municipal water resource recovery facility, *J. Environ. Manage.* 2016, 165, 88–95
- [38] Olofsson, U., A. Bignert, P. Haglund: Time-trends of metals and organic contaminants in sewage sludge, *Water Res.* 2012, 46 (15), 4841–4851
- [39] Wagner, A., B. Raue, H.-J. Brauch, E. Worch, F. T. Lange: Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography, *J. Chromatogr. A* 2013, 1295, 82–89

Autoren

Dipl.-Geoök. Hanna Ulrich
Bayerisches Landesamt für Umwelt
Demollstraße 31, 82407 Wielenbach

E-Mail: Hanna.Ulrich@lfu.bayern.de

Dr. Korbinian Freier
Thomas Meierfels
Arnold Rupprich
Dr. Michael Gierig
Bayerisches Landesamt für Umwelt
Bürgermeister-Ulrich-Straße 16, 86179 Augsburg

