



## Untersuchung von Kläranlagenabläufen, Vorflutern und Industrieabwässern in den Jahren 2006 bis 2008

Stand: 2008

### Erste Untersuchung von Kläranlagenabläufen im Jahr 2006

Im Dezember 2006 wurden zunächst an den Abläufen von fünf größeren kommunalen Kläranlagen 24-Stunden-Mischproben entnommen und auf PFAS untersucht.

PFOA wurde in Konzentrationen von 5 - 32 ng/L und PFOS in Konzentrationen von 9 - 26 ng/L nachgewiesen. Da Hinweise vorlagen, dass PFAS von bestimmten Industriebranchen (Metallverarbeitung, Textilverarbeitung, Halbleiterproduktion, Lithografie) verwendet werden, wurden in einem zweiten Schritt insgesamt 97 Abwasserproben (davon 15 von direkt in Gewässer einleitenden Betrieben) untersucht. Bei Betrieben mit erhöhten PFAS-Werten im Abwasser wurden daraufhin auch die Klärschlämme der entsprechenden Kläranlagen untersucht.

Ergebnisse der Untersuchung von Kläranlagenabläufen (24-h-Mischprobe). Alle Werte in ng/l.

Probenahmestelle		KA 1	KA 2	KA 3		KA 4		KA 5
Probenahmedatum		11.12.2006	11.12.2006	11.12.2006		11.12.06		11.12.2006
	BG*				BG*		BG*	
Perfluorhexanoat (PFHxA)	1	3	< BG	2	2	5	10	< BG
Perfluorheptanoat (PFHpA)	1	2	< BG	2	2	4	10	< BG
Perfluoroctanoat (PFOA)	1	21	5	13	2	32	10	25
Perfluornonanoat (PFNA)	1	2	< BG	< BG	2	3	10	< BG
Perfluordecanoat (PFDA)	1	6	2	2	2	7	10	12
Perfluorundecanoat (PFUnA)	1	2	1	1	2	2	10	16
Perfluordodecanoat (PFDoA)	1	1	1	1	2	3	10	13
Perfluorooctylsulfonat (PFOS)	1	26	15	9	2	11	10	17
<b>Nicht vollständig validierte Parameter</b>								
Perfluortetradecanoat (PFTA)	2	< BG	< BG	< BG	4	< BG	20	< BG
3,7-Dimethylperfluoroctanoat (3,7-DMPFOA)	2	< BG	< BG	< BG	4	< BG	20	< BG
Perfluorbutylsulfonat (PFBS)	2	< BG	2	2	4	< BG	20	< BG
Perfluorhexylsulfonat (PFHxS)	2	2	< BG	3	4	4	20	< BG
Perfluordecylsulfonat (PFDS)	2	< BG	< BG	< BG	4	< BG	20	< BG
Perfluorooctylsulfonsäureamid (PFSOA)	2	< BG	< BG	< BG	4	< BG	20	< BG
7H-Dodecafluorheptanoat (HPFHpA)	2	< BG	< BG	< BG	4	< BG	20	< BG
2H,2H-Perfluordecanoat (H2PFDA)	2	< BG	< BG	< BG	4	< BG	20	< BG
2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat (H4PFUnA)	2	< BG	< BG	< BG	4	< BG	20	< BG
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctylsulfonat (H4PFOS)	2	< BG	2	< BG	4	11	20	< BG

\*unterschiedliche Bestimmungsgrenzen (BG), da Proben unterschiedlich stark verdünnt wurden

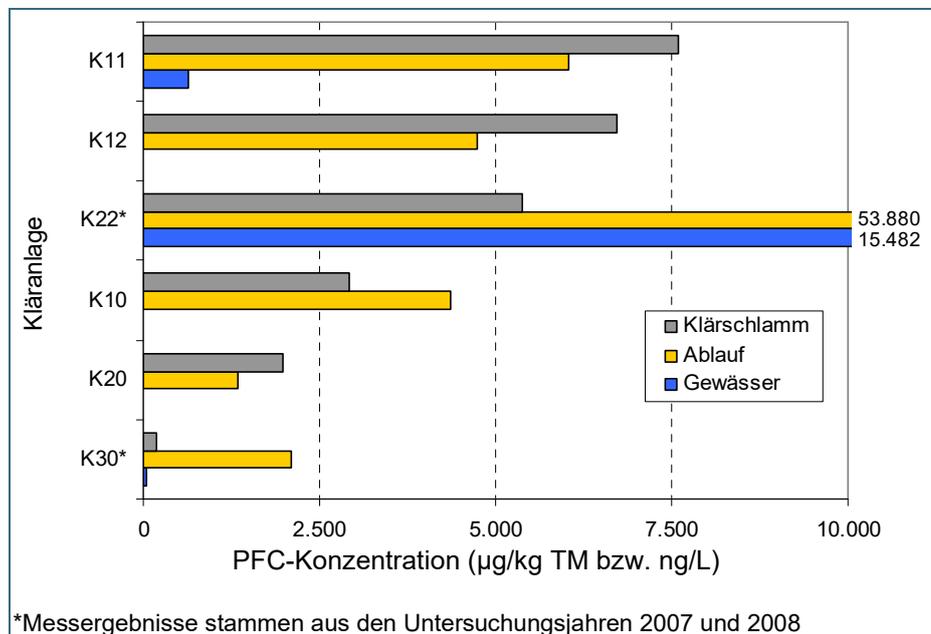
### Untersuchung von Kläranlagenabläufen, Klärschlämmen und Vorflutern (2007 – 2008)

Das LfU untersuchte bei den meisten Kläranlagen, in deren Klärschlamm in den Jahren 2007 und 2008 erhöhte PFC-Konzentrationen ( $> 125 \mu\text{g}/\text{kg TM}$ ) nachgewiesen wurden, zusätzlich die PFC-Konzentrationen im Kläranlagenablauf und im Vorfluter unterhalb der Einleitungsstelle. Die Gewässerbeprobung fand hierbei ca. 200 bis 300 m unterhalb der Einleitungsstelle statt. Von einer vollständigen Durchmischung im Vorfluter kann daher in der Regel nicht ausgegangen werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind zusammen mit den korrespondierenden Klärschlammgehalten in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt. Bei der Interpretation ist zu berücksichtigen, dass es sich bei den Abwasser- und Gewässerproben um Stichproben handelt, während der Klärschlamm systembedingt die Verhältnisse über einen längeren Zeitraum widerspiegelt. Des Weiteren fand die Klärschlammbeobachtung zu einem anderen Zeitpunkt als die Beprobung der Abflüsse und Oberflächengewässer statt. An den mit einem \* gekennzeichneten Kläranlagen fand die Beprobung des Klärschlammes 2007 statt, wohingegen die Abwasser- und Oberflächengewässerproben aus dem Jahr 2008 stammen. Somit können die Ergebnisse nur grobe Hinweise bezüglich eines Zusammenhangs zwischen PFC-Konzentration im Klärschlamm, Abwasser und angrenzendem Oberflächengewässer liefern.

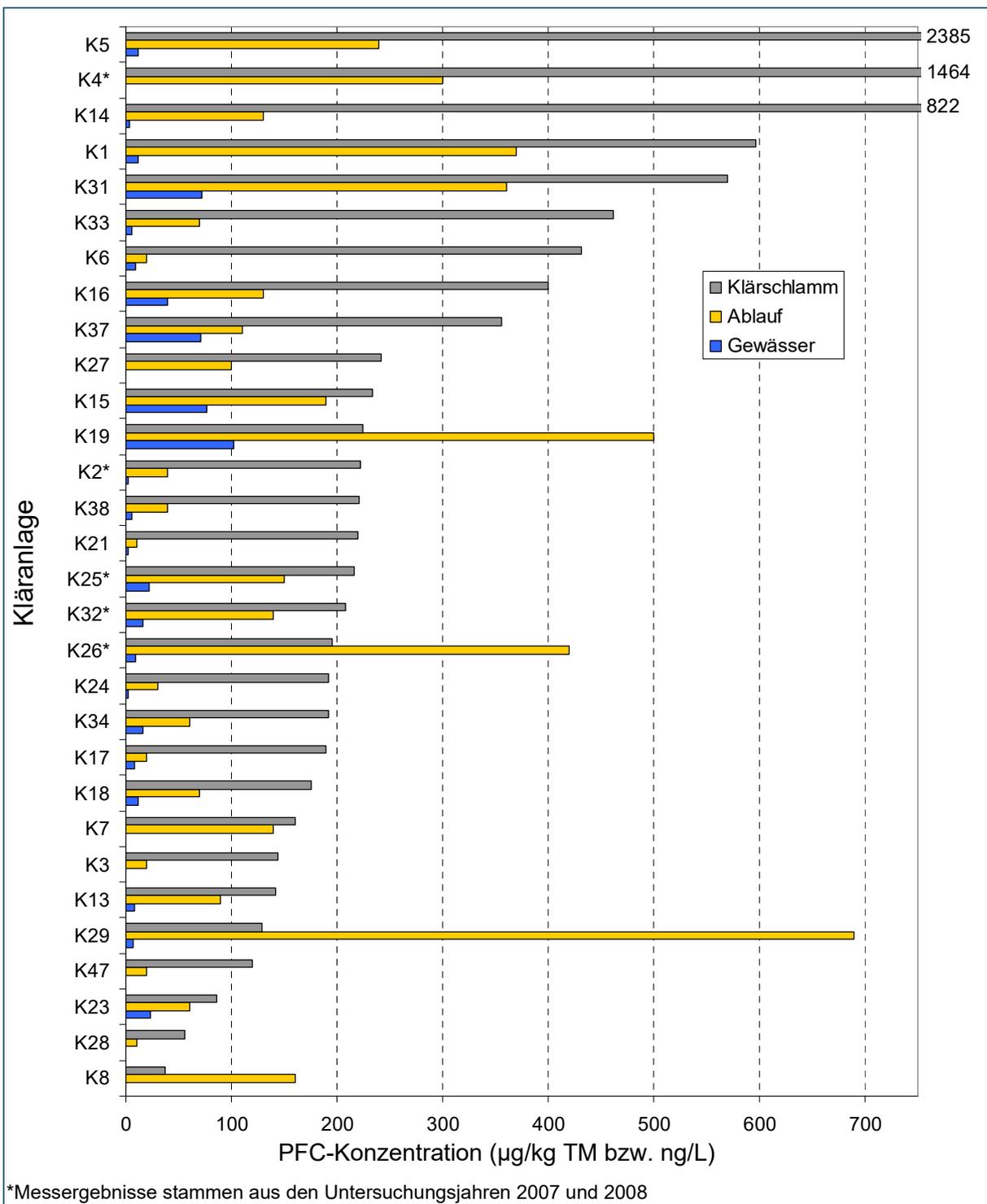
In aller Regel konnten bei erhöhten PFC-Gehalten im Klärschlamm auch erhöhte Gehalte im Kläranlagenablauf ermittelt werden. Eine direkte Korrelation zwischen den Gehalten im Klärschlamm und den Ablaufkonzentrationen ist jedoch nicht gegeben. Diese ist insbesondere aufgrund der Art der Probenahme (Stichprobe im Ablauf) und des unterschiedlichen Adsorptionsverhaltens der PFC-Einzelsubstanzen auch nicht zu erwarten.

In den meisten Fällen war bei einem erhöhten Gehalt im Kläranlagenablauf auch ein Nachweis der PFC im Vorfluter möglich. Da die Konzentrationen im Vorfluter durch das Verdünnungsverhältnis bestimmt werden, ergibt sich keine Korrelation der korrespondierenden Werte.

Auffällig sind die sehr hohen PFC-Gehalte bei der Kläranlage K22\* im Kläranlagenablauf (ca. 54.000 ng/L) und im Vorfluter (ca. 15.000 ng/L) mit einem korrespondierenden Klärschlammwert von ca. 5.000  $\mu\text{g}/\text{kg TM}$ . Der hohe Gehalt im Vorfluter ist auf dessen geringen Abfluss und das resultierende ungünstige Verdünnungsverhältnis zurückzuführen.



Vergleich der PFC-Konzentrationen in Klärschlamm, Kläranlagenablauf und angrenzendem Gewässer der stark belasteten Kläranlagen.



Vergleich der PFC-Konzentrationen in Klärschlamm, Kläranlagenablauf und angrenzendem Gewässer.

## Untersuchung von Industrieabwässern im Jahr 2008

2008 wurden bayernweit Industrieabwässer auf PFC untersucht. Dafür wurden Firmen aus Branchen ausgewählt, die potentiell mit perfluorierten Verbindungen umgehen. Folgende Branchen wurden dabei einbezogen:

- Metallbe- und –verarbeitung (z. B. Galvaniken)
- Halbleiter- und Elektronikindustrie
- Papier- und Pappeindustrie
- Wäscherei
- Textil- und Teppichindustrie
- Lederindustrie
- Textilveredelung, Imprägnierung
- Lackiererei, Färberei
- Druckerei

Insgesamt wurden 110 Firmenabwässer, wobei es sich teilweise um unterschiedliche Abwasserteilströme derselben Firma handelt, auf PFC untersucht. Bei den 110 Proben handelt es sich um 93 Abwässer indirekt – d.h. in kommunale Kläranlagen - einleitender Firmen sowie um 17 direkt in Fließgewässer einleitender Firmen. Im Laufe des Projekts wurde das Parameterspektrum von zwei (PFOA und PFOS) auf bis zu elf Einzelverbindungen erweitert.

Einen Überblick über die Anzahl der positiven Befunde und den zuzuordnenden Branchen gibt die folgende Tabelle wieder.

Branche	Anzahl untersuchter Betriebe	positive PFOA-Befunde	positive PFOS-Befunde
Metallbe- und –verarbeitung/Galvanik	58	3	28
Oberflächenbehandlung	15	1	10
Papier- und Pappeindustrie	10	1	1
Textil	5	1	0
Halbleiter- und Elektronikindustrie	4	0	2
Leder	3	0	0
Wäscherei	3	1	2
Lackiererei, Färberei	2	0	0
Sonstige	10	1	0

Anzahl untersuchter Firmenabwässer mit Zuordnung zur Branche und Anzahl positiver Befunde zu den Leitsubstanzen PFOA und PFOS.

In 48 Abwasserproben wurden PFC nachgewiesen, wobei die PFOA-Konzentration bis auf eine Ausnahme 3 µg/L nie überschritt, während PFOS in Konzentrationen zwischen 0,08 µg/L und 2.600 µg/L nachgewiesen werden konnte. Die höchsten Konzentrationen sind den Branchen Metallbe- und -verarbeitung zuzuordnen. Nur in sechs Fällen wurde PFOS und PFOA parallel in einer Probe gefunden. PFBS wurde grundsätzlich nur in Proben gefunden, in denen PFOS enthalten ist. Nur in wenigen Fällen wurden mehr als zwei Einzelsubstanzen nebeneinander detektiert.

Der Bereich der Galvanik und Oberflächenbehandlung ist im Hinblick auf PFOS nicht nur wegen der festgestellten Emissionen problematisch, sondern auch wegen der Ausnahmeregelungen in der EU-Verordnung (EU) Nr. 757/2010. Demnach bleibt die Verwendung von PFOS-haltigen Zubereitungen u.a. im Bereich von nicht-dekorativem Hartverchromen zur Sprühnebelunterdrückung zunächst in geschlossenen Kreislaufsystemen von den

Ausnahmeregelungen ausgenommen. Bei diesen Prozessen wird PFOS insbesondere aus Arbeitsschutzgründen (Chrom(VI)-Bäder) und aufgrund ihrer chemischen Stabilität eingesetzt. Allerdings sind hierbei in Anlagen, die unter die Richtlinie 2010/75/EU fallen, die einschlägigen besten verfügbaren Techniken für die Vermeidung oder größtmögliche Verminderung von PFOS-Emissionen anzuwenden. Der Einsatz von PFOS als Netzmittel für überwachte Galvanotechniksysteme war noch bis 26. August 2016 erlaubt.

Die Halbleiter- und Elektronikindustrie war nur in wenigen Fällen auffällig. Bei einer Firma konnte die Abwasserkonzentration von PFOS zunächst durch getrennte Entsorgung von über 500 µg/L auf unter 10 µg/L gesenkt werden, bis auf einen PFOS-freien Ersatzstoff umgestellt werden konnte. Bei einer zweiten Firma wurde PFOS zwar nur in einer Konzentration von unter 2 µg/L gefunden. Wegen des hohen Anteils von Firmenabwasser im Kläranlagenzulauf konnte aber bereits diese geringe Konzentration den PFC-Gehalt des Klärschlammes der betroffenen Kläranlage über den in Bayern seit Anfang 2008 gültigen Vorsorgerichtwert von 100 µg/kg TM bringen.