

Welche Probleme können sich aus organischen Schadstoffen in Klärschlämmen ergeben?

Dr. Michael Gierig

Bayer. Landesamt für Umwelt
Augsburg

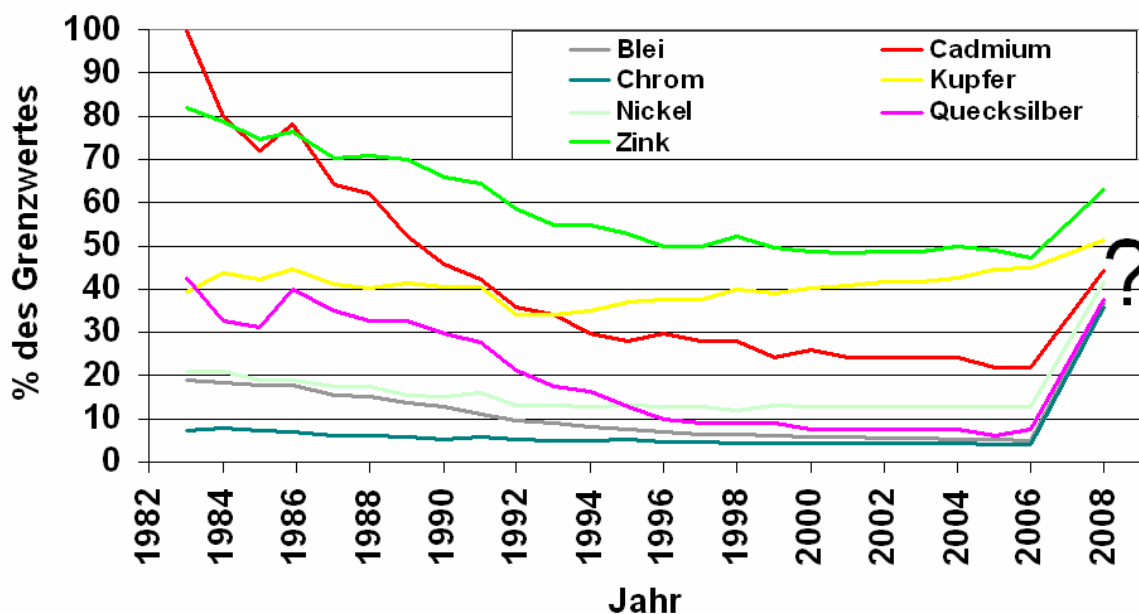


Organische Schadstoffe in bayerischen Klärschlamm

Dr. Michael Gierig
Bayerisches Landesamt für Umwelt



Schwermetallbelastungen in bayerischen Klärschlamm





© LfU /Referat 76 / Dr. Gierig / 13.11.2008



Untersuchungen auf organische Spurenstoffe

Verschiedene Studien des Bundes und einiger Länder belegen eine Belastung von Klärschlamm mit zahlreichen organischen Spurenstoffen.

Zunächst Vermutung, dass die Belastung in ländlichen Regionen Bayerns niedriger sind.

→ Untersuchungsprogramm in einem Modell-Landkreis,
insgesamt 16 Kläranlagen von 350 – 30.000 EW

© LfU /Referat 76 / Dr. Gierig / 13.11.2008



Untersuchungsprogramm Landkreis Haßberge

Vorrangig relevante und untersuchte Stoffe:

- Polychlorierte Biphenyle
- Polychlorierte Dibenz-p-dioxine und Dibenzofurane
- Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
- Triclosan
- Polyzyklische Moschusverbindungen (Galaxolid)
- Organozinnverbindungen, Mono-, Di- und Tributylzinn
- Polybromierte Diphenylether (PBDE)
- Di(2-ethylhexyl)phtalat, DEHP
- Nonylphenol
- Perfluorierte Tenside

© LfU /Referat 76 / Dr. Gierig / 13.11.2008



Organozinnverbindungen, Mono-, Di- und Tributylzinn

Einsatz von Mono- und Dibutylzinn (MBT, DBT) überwiegend
in der Kunststoffindustrie als Stabilisatoren sowie
Katalysatoren bei der Polymer-Produktion

Tributylzinn (TBT) als Antifoulinganstrich auf Schiffsrümpfen,
aber auch als Biozid im Holzschutz bei Dichtungsmitteln und
Textilien, Einsatz in der EU mittlerweile verboten

Aber z.T. Reimport über imprägnierte Textilien

© LfU /Referat 76 / Dr. Gierig / 13.11.2008



Organozinnverbindungen, Mono-, Di- und Tributylzinn

Haupteintrag in den Klärschlamm:

Bei Mono- und Dibutylzinn aus der Anwendung, sowie als Abbauprodukt von Tributylzinn

Tributylzinn aus der ehemaligen Anwendung sowie als Verunreinigung und Abbauprodukt von MBT und DBT

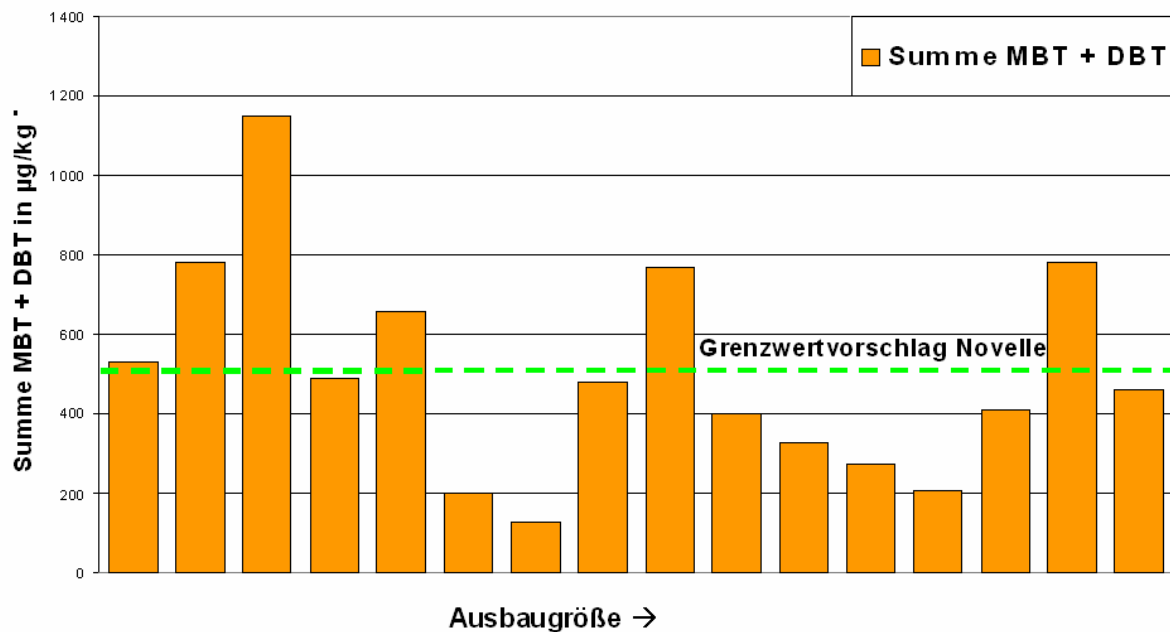
Ökologische und gesundheitliche Relevanz (TBT):

- hohe akute Säuger-/Humantoxizität
- sehr hohe aquatische Toxizität
- endokrine Wirkung
- hohes Bioakkumulationspotenzial
- hohe Persistenz

©LfU /Referat 76 /Dr. Gierig / 13.11.2008



Belastung mit Organozinnverbindungen



©LfU /Referat 76 /Dr. Gierig / 13.11.2008



Dioxine/Furane

Ubiquitär verbreitet, keine gezielte Herstellung, aber unerwünschtes Nebenprodukt bei technischen Prozessen der Chlorchemie und Verbrennungsprozessen jeder Art

Haupteintragswege aus atmosphärischer Deposition (Industrie, Verkehr, Hausbrand, Energiegewinnung, Abfallbehandlung) aber auch durch Waschen importierter Textilien die mit dioxinverunreinigtem Pentachlorphenol behandelt sind

Toxizität:

- sehr hohe akute Säuger-/Humantoxizität
- hohe aquatische und terrestrische Ökotoxizität
- Kanzerogen
- sehr hohe Persistenz
- sehr hohes Bioakkumulationspotenzial

©LfU /Referat 76 /Dr. Gierig / 13.11.2008



Dioxinähnliche PCB

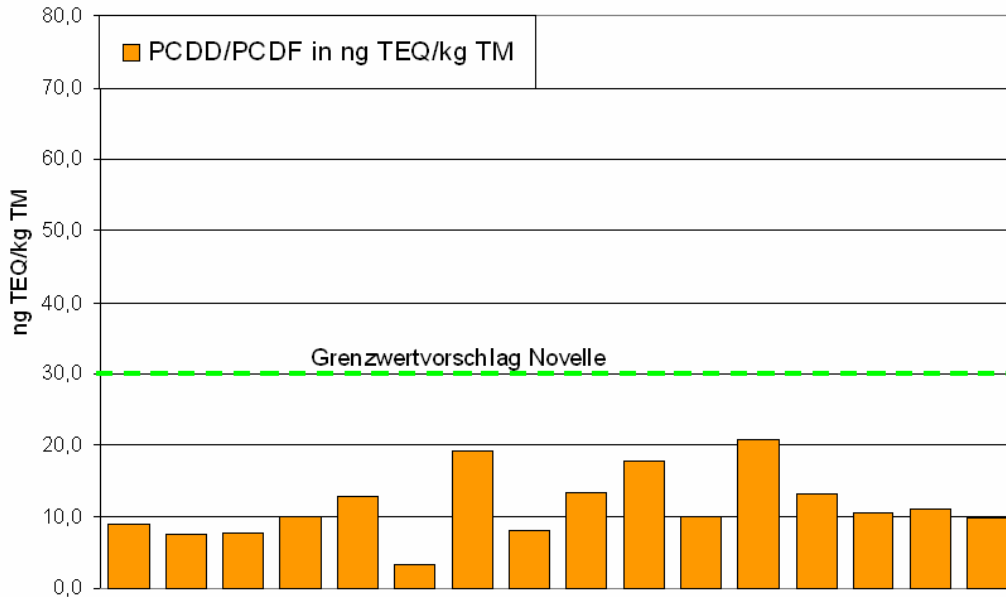
Gezielte Herstellung, Einsatzbereiche Transformatoren, Hydrauliköle aber auch Weichmacher, Stabilisatoren, Flammschutzmittel etc., daher heute ubiquitär verbreitet.

Toxikologische Wirkung ähnlich den Dioxinen (strukturchemisch vergleichbar)

dementsprechend im Lebens- und Futtermittelrecht gleichgestellt, also gemeinsame Höchstmengenverordnungen

©LfU /Referat 76 /Dr. Gierig / 13.11.2008

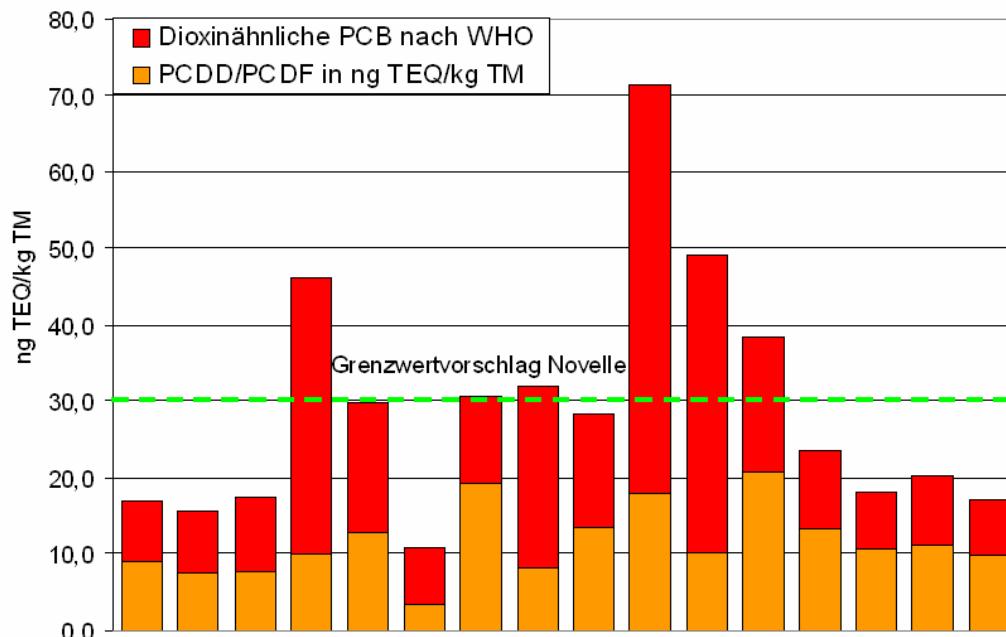
Belastung mit Dioxinen und Furanen



Ausbaugröße →

© LfU /Referat 76 / Dr. Gierig / 13.11.2008

Belastung mit Dioxinen und Furanen



Ausbaugröße →

© LfU /Referat 76 / Dr. Gierig / 13.11.2008



Zusammenfassung Untersuchungsprogramm Haßberge

- Der Klärschlamm der untersuchten Anlagen ist durchgängig mit den untersuchten organischen Spurenstoffen belastet. Insbesondere bei den Organozinnverbindungen sind "Grenzwertüberschreitungen" bei 5 von 16 Anlagen nachzuweisen.
- Bei Wiederholungsuntersuchungen wurden die Werte i.d.R. bestätigt
- (kleinere Anlagen sind tendenziell etwas höher belastet)

Aber:

Der Großteil der Anlagen würde die Parameter der novellierten Klärschlammverordnung einhalten

© LfU /Referat 76 / Dr. Gierig / 13.11.2008



Perfluorierte Tenside

PFT – Fluch oder Segen?



Lebensmitteln

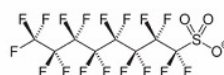
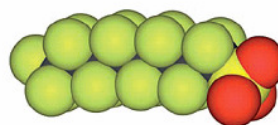


Figure 1:
Molecular structure of PFOS

verstärkt als Lebensmittel- bzw. Umweltschadstoffe diskutiert wurde.

Aktuell

Aufgrund der PFT-Befunde in der Ruhr und in der Möhne wurde festgestellt, dass eine mögliche Ursache hierfür die Beaufschlagung landwirtschaftlicher

In Bericht an zahlreichen Umweltschadstoffen wurden untersucht, Ot Insbesondere Gehaltes mes Frites Interesse. bis zu 2,8 0,9 µg/kg



Perfluorierte Tenside

Abwasserrelevante
Haupteinsatzbereiche:

Ausnahmegenehmigungen von der
PFOS-Verbotsverordnung

- | | |
|-----------------------------------------|------------------------|
| • Galvanik | X |
| • Halbleiterproduktion | X |
| • Lackiererei | - |
| • Feuerlöschschäume | nur noch bis Juni 2011 |
| • Papierbeschichtungen | - |
| • Textilindustrie | - |
| • Hydrauliköle (Luft-
und Raumfahrt) | X |
| • | |

© LfU /Referat 76 / Dr. Gierig / 13.11.2008



PFT-Befunde im Klärschlamm in Bayern

Nach ersten Befunden verdachtsorientierte Untersuchung von
Indirekteinleitern (und einigen Direkteinleitern)

Bei Vorliegen positiver Befunde Untersuchung der korrespondierenden
Kläranlagen.

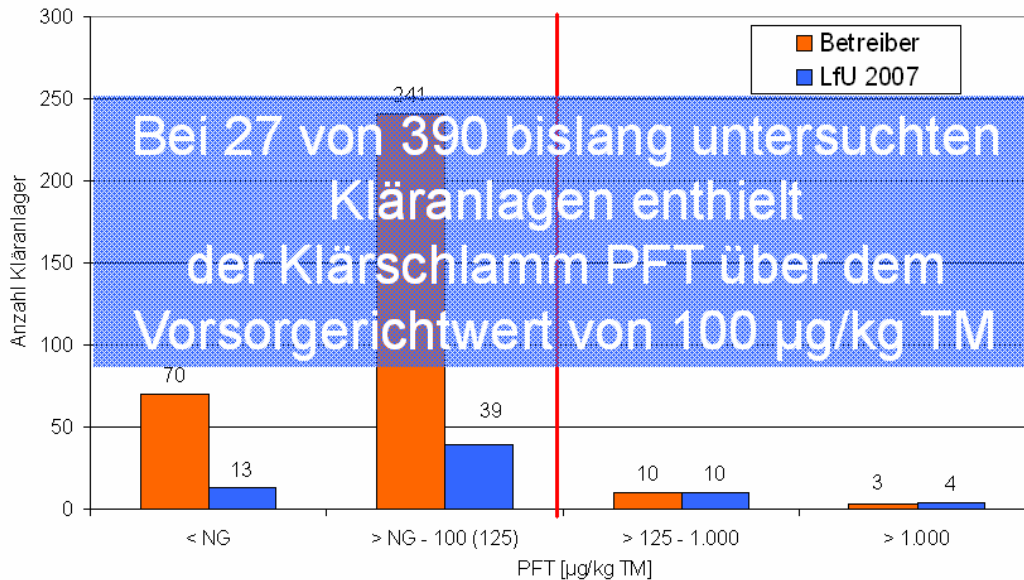
Hauptverursacher von Kontaminationen: Galvanikbetriebe

Seit Januar 2008 Untersuchungspflicht bei beabsichtigter
landwirtschaftlicher Verwertung: Ab 100 (125) µg/kg TM keine
bodenbezogene Verwertung mehr möglich

© LfU /Referat 76 / Dr. Gierig / 13.11.2008



PFT-Befunde im Klärschlamm in Bayern



© LfU /Referat 76 / Dr. Gierig / 13.11.2008



Argumente gegen und für den Richtwert

Argument 1: Der Grenzwert ist viel zu niedrig!

Hohe Mobilität von PFT in Böden führt bereits bei geringen Bodenwerten ($1000 \mu\text{g}/\text{kg}$ PFOS oder $500 \mu\text{g}/\text{kg}$ PFOA) zu Überschreitungen der Geringfügigkeitsschwelle ($0,3 \mu\text{g}/\text{l}$) im Grundwasser

Argument 2: Die Analytik ist viel zu unsicher!

Der länderübergreifende Ringversuch zur PFT-Analytik in Klärschlamm und Wasser hat die Stabilität der Analytik für einen Großteil der teilnehmenden Labore bewiesen

Argument 3: Für Kinderspielplätze gilt ein Wert von $30 \text{ mg}/\text{kg}$!

Der teilweise angeführte Bodengrenzwert von $30 \text{ mg}/\text{kg}$ berücksichtigt nur die direkte orale Aufnahme (durch Kleinkinder) nicht eine potenzielle Grundwassergefährdung

© LfU /Referat 76 / Dr. Gierig / 13.11.2008



Zusammenfassung

- Bayerische Klärschlämme sind auch im ländlichen Bereich mit einer Vielzahl organischer Spurenstoffe belastet
- Zum Ausmaß der Belastung gibt es bislang keine gesicherte Datenbasis
- Zu vielen dieser Stoffe gibt es keine ausreichende toxikologische und ökotoxikologische Datenbasis
- Das Beispiel PFT belegt eindrucksvoll, dass bislang noch weitgehend unbekannte Stoffe ein hohes Gefährdungspotenzial aufweisen können

© LfU /Referat 76 / Dr. Gierig / 13.11.2008



Fazit

- Klärschlamm ist ein Schadstoffsink, auch für organische Spurenstoffe
- Belastung weitgehend unabhängig von der Ausbaugröße
- vorkommendes Stoffspektrum nicht hinreichend genau erfassbar
- synergistische Wirkungen auch geringer Stoff - Konzentrationen noch unzureichend bekannt
- umfangreiches bayerisches Untersuchungsprogramm zu Vorkommen und Verhalten organischer Spurenstoffe in Klärschlamm und Boden seit 01.01.2008

© LfU /Referat 76 / Dr. Gierig / 13.11.2008



Danke für Ihre Aufmerksamkeit!



© LfU /Referat 76 / Dr. Gierig / 13.11.2008

