

TEXTE 20/2004

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 298 33 757
UBA-FB 000495

Untersuchung von Klärschlamm auf ausgewählte Schadstoffe und ihr Verhalten bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung

von

Dr. Edmund Hartmann*

Wolf-Anno Bischoff**

Prof. Dr. Martin Kaupenjohann***

* wave GmbH Umweltlabor

** Gutachterbüro TerrAquat

*** Universität Hohenheim, Institut für Bodenkunde und Standortlehre

Zusammenfassung

Die Entsorgung des in Deutschland anfallenden Klärschlammes ist mit immer wiederkehrender Regelmäßigkeit Bestandteil einer intensiven öffentlichen Diskussion. Klärschlamm enthält wertvolle Nährstoffe und kann durch die Verwertung in der Landwirtschaft knappe Ressourcen schonen, da einerseits weniger Mineraldünger benötigt wird, andererseits Deponieraum eingespart werden kann. Klärschlamm stellt aber auch eine Schadstoffsенke für einen großen Teil der über das Abwasser transportierten persistenten Schadstoffe dar und kann somit bei der Ausbringung in die Landwirtschaft für eine großflächige Ausbreitung dieser Schadstoffe sorgen.

Im Rahmen des vorliegenden Forschungsvorhabens wurden die Auswirkungen der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung unter besonderer Berücksichtigung der Gehalte an ausgewählten organischen Schadstoffen überprüft. In einer ersten Phase wurden Klärschlämme aus ganz Deutschland auf vorgegebene organische Stoffe und Stoffgruppen untersucht. Für diese Untersuchungen wurden vom Umweltbundesamt die Stoffgruppen der organischen Zinnverbindungen, der Mineralölkohlenwasserstoffe, der Tenside Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) und Nonylphenol sowie der Chlorparaffine ausgewählt. Ausgehend von den hierbei gewonnenen Ergebnissen wurden dann in Absprache mit dem Umweltbundesamt zwei Kläranlagen für die Durchführung von Sielhaut- und Bodenuntersuchungen ausgewählt. Die Sielhautuntersuchungen sollten weitere Informationen über die Herkunft der zinnorganischen Verbindungen im Klärschlamm liefern. Weiterhin war das aus der landwirtschaftlichen Verwertung des Klärschlammes stammende Gefährdungspotenzial für Boden und Grundwasser, ausgehend von den organischen Stoffgruppen der Organozinnverbindungen und Mineralölkohlenwasserstoffen, zu ermitteln.

Hierzu wurden sowohl in Feldversuchen als auch mit Säulenversuchen im Labormaßstab die Verlagerung der Stoffe aus dem Klärschlamm in tiefere Bodenschichten bis zu einer Tiefe von 90 cm überprüft.

Stoffdaten

Als Einstieg in das Forschungsvorhaben wurden für die ausgewählten Stoffklassen der Organozinnverbindungen, Mineralölkohlenwasserstoffe, Tensid(metabolit)e (LAS, Nonylphenol) und Chlorparaffine die wichtigsten Daten zu Produktion, Verwendung, Umweltverhalten und toxikologischen Eigenschaften in Kurzform zusammengefasst bzw. aktualisiert.

Die Produktion und Anwendung von TBT ist deutlich rückläufig. Im Schiffsbau, in dem als einzigem Anwendungsbereich noch größere Mengen eingesetzt werden, sind Alternativprodukte in der Entwicklung, die die Diskussion um ein generelles EU-weites TBT-Verbot verstärken. Andere Organozinnverbindungen wie DBT, MBT, DOT, MOT werden vor allem als Additive in Kunststoffen (PVC) weiterhin verwendet und zeigen keine Tendenzen zu rückläufigen Einsatzmengen. In den Butylzinnverbindungen DBT und MBT ist TBT als produktionsbedingte Verunreinigung enthalten und trägt vermutlich über diesen Pfad zur Klärschlammbelastung mit TBT bei.

Über das Verhalten der Organozinnverbindungen im Boden gibt es kaum gesicherte Erkenntnisse. Die bisherigen veröffentlichten Untersuchungsergebnisse beziehen sich auf die hauptsächlich in der Landwirtschaft eingesetzten Triphenylzinnverbindungen. In den meisten Veröffentlichungen werden Organozinnverbindungen als gemäßigt bis hoch persistent bezeichnet. Die angegebenen Halbwertszeiten betragen für TBT 6 - 10 Monate. Der bisher bekannte Abbaumechanismus geht über eine Dealkylierung zu anorganischen Zinnverbindungen.

Mineralölkohlenwasserstoffe sind ein Sammelbegriff für flüssige und feste Destillationsprodukte aus mineralischen Rohstoffen (Mineralöl, Kohle). Sie werden in riesigen Mengen (Mineralölbilanz Deutschland 1999: ca. 150 Mio T) als Kraftstoffe, Schmieröle und Rohstoffe für die chemische Industrie verwendet. Gravierende Änderungen der Produktionsmengen und Einsatzgebiete sind kurzfristig nicht zu erwarten. Aufgrund der großen Spannweite der Verbindungen besitzen die MKW sehr unterschiedliche Eigenschaften und demzufolge ein sehr unterschiedliches Verhalten in der Umwelt. Durch die Relevanz dieser Stoffgruppe im Altlastenbereich gibt es eine Vielzahl von Daten über Umweltverhalten und Toxikologie.

Die gesamte Tensidproduktion und Anwendung ist in Deutschland in den letzten 10 Jahren angestiegen. Allerdings sind die Anwendungsmengen der in diesem Vorhaben behandelten Tenside LAS und Nonylphenoethoxylate rückläufig. Durch verschiedene freiwillige Verzichtserklärungen der Industrie werden Nonylphenoethoxylate im Waschmittelbereich nicht mehr und im Bereich der industriellen Reinigung nur noch eingeschränkt eingesetzt. LAS werden hauptsächlich in Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet. Durch den zunehmenden Einsatz von besser abbaubaren Tensiden und grenzflächenaktiven Stoffen aus nachwachsenden Rohstoffen ist der Verbrauch an LAS ebenfalls rückläufig. Grund für diese Tendenz sind die bedenklichen ökotoxikologischen Eigenschaften dieser Stoffgruppen. So werden LAS unter anaeroben Bedingungen nicht mehr und die Nonylphenoethoxylate nur bis zum Nonylphenol abgebaut. Nonylphenol ist seit einigen Jahren als östrogen wirkende Substanz in der Diskussion.

Als Chlorparaffine werden Stoffgemische aus chlorierten n-Alkanen mit Kettenlängen von C₁₀ bis C₃₀ bezeichnet. Chlorparaffine werden anhand ihrer Kettenlänge und ihres Chlorgehaltes charakterisiert. Sie finden Verwendung als Flammenschutzmittel in PVC-Produkten wie Elektrokabel und Bodenbeläge, Dichtungsmassen, Farben sowie in Kühlschmiermitteln zur

Metallbearbeitung. Aufgrund der bedenklichen toxikologischen Eigenschaften (MAK-Liste: Einstufung in III B) und ihrer Persistenz, die zur Anreicherung in der Umwelt führen kann, ist der Einsatz der Chlorparaffine rückläufig. In der EU ist ein Anwendungsverbot von kurzkettigen Chlorparaffinen für die Bereiche Metallverarbeitung und Lederzurichtung geplant. Weitere Anwendungsbereiche sollen innerhalb von 3 Jahren nach Verabschiedung dieser Richtlinie überprüft werden.

Klärschlammuntersuchungen

Zwischen Mai 1999 und Februar 2000 wurden in insgesamt 51 Kläranlagen aus dem ganzen Bundesgebiet Klärschlammproben entnommen und auf die Parameter Organozinnverbindungen, Mineralölkohlenwasserstoffe, Tenside LAS und Nonylphenol sowie Chlorparaffine untersucht. Die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften sowie die stark differierenden Konzentrationsbereiche der einzelnen Stoffgruppen erfordern den Einsatz von unterschiedlichen Analyseverfahren für jede Substanzgruppe. Zur Bestimmung der Organozinnverbindungen wurden die in den DIN-Entwürfen 38407-13 beschriebenen Verfahren, die zur Derivatisierung Pentylmagnesiumbromid oder Natriumtetraethylborat einsetzen, bei den beschriebenen Untersuchungen angewandt. Die Analyse der Mineralölkohlenwasserstoffe erfolgte gemäß dem neuen DIN-Verfahren (ISO/DIS 16703) mittels Gaschromatografie und FID-Detektion, das zukünftig die bisherige Methode mittels IR-Spektroskopie ersetzen soll. Zur Einzelstoffbestimmung der Tenside wurde ausgehend von Literaturverfahren das in einem früheren Forschungsvorhaben der vedewa (Kollotzek D.) ausgearbeitete Verfahren mittels HPLC angewandt. Aufgrund der Vielzahl an Einzelverbindungen ist die quantitative Bestimmung von Chlorparaffinen in Klärschlämmen als sehr schwierig anzusehen. In der Literatur wurden bisher nur vereinzelt Analyseverfahren beschrieben und Werte in Umweltmatrices veröffentlicht. Ausgehend von in der Literatur beschriebenen Methoden wurde im Rahmen einer Diplomarbeit ein Verfahren entwickelt, das nach einem aufwendigen Clean-Up die summarische Bestimmung der kurz- und mittelkettigen Chlorparaffine mittels GC/MS bis zu einer Nachweisgrenze von 1 mg/kg erlaubt.

Vergleicht man die gemessenen Gehalte der Organozinnverbindungen mit früheren Messungen und Literaturangaben, ist ein Rückgang der Analysenwerte festzustellen. Nach den vorliegenden Untersuchungen haben die vielfältigen Maßnahmen zur Reduktion des TBT-Eintrages in die Umwelt (Verbote, Produktionsumstellungen etc.) in einem typischen Zielmedium wie Klärschlamm ebenfalls zu einem Rückgang geführt. Die Diskussion über TBT führt auch zu einem verminderten Eintrag der anderen Organozinnverbindungen in die Umwelt.

Der Rückgang der mittleren LAS-Gehalte gegenüber der Untersuchungskampagne von 1998 ist mit Anwendungsbeschränkungen oder einem adäquaten Produktionsrückgang in diesem Zeitraum nicht zu begründen. Aussagen über eine zukünftige Tendenz zu den LAS-Gehalten in kommunalen Klärschlämmen sind deshalb aus diesen Daten nicht abzuleiten.

Ein direkter Vergleich der Mineralölkohlenwasserstoffwerte mit früheren Messungen ist aufgrund des neuen Analyseverfahrens nicht sinnvoll. Aussagen über die Entwicklung der Klärschlammgehalte sind deshalb nur eingeschränkt machbar. Ebenso existieren für die Chlorparaffine aufgrund fehlender Untersuchungen in der Vergangenheit keine Vergleichswerte.

Bei den meisten untersuchten Stoffen ergibt sich ein Zusammenhang der Gehalte mit der Auslastung der Kläranlagen und der Höhe des gewerblichen Abwasseranteils. Bei TBT, den MKW und den LAS ist mit zunehmender Auslastung der Kläranlage ein signifikanter Anstieg der jeweiligen Stoffgehalte zu erkennen. Keine derartige Tendenz zeigt die Betrachtung der

Summe aller untersuchten Organozinnverbindungen. Ein zunehmender Anteil an gewerblichen Abwässern führt bei den MKW zu deutlich höheren Klärschlammgehalten, bei TBT und den LAS ist eine Tendenz zu höheren Klärschlammwerten zu erkennen. Kein Zusammenhang ergibt sich bei der Summe der Zinnorganika.

Aus der Gegenüberstellung der höchsten Stoffgehalte und der zugehörigen gewerblichen Einleiter lassen sich mit Ausnahme des MKW-Gehaltes von Kläranlage 51 keine Rückschlüsse auf bestimmte Industriebranchen ziehen.

Ein Einfluß der Abwasser- bzw. Klärschlammbehandlung ist bei den untersuchten Stoffen ebenfalls nicht zu erkennen. In einem früheren Vorhaben wurden bei aerob-thermophiler Klärschlammbehandlung geringere Gehalte als bei anaeroben Behandlungstechniken gefunden. Da im vorliegenden Vorhaben nur 4 Kläranlagen dieses Verfahren praktizieren, ist eine statistische Aussage nicht möglich.

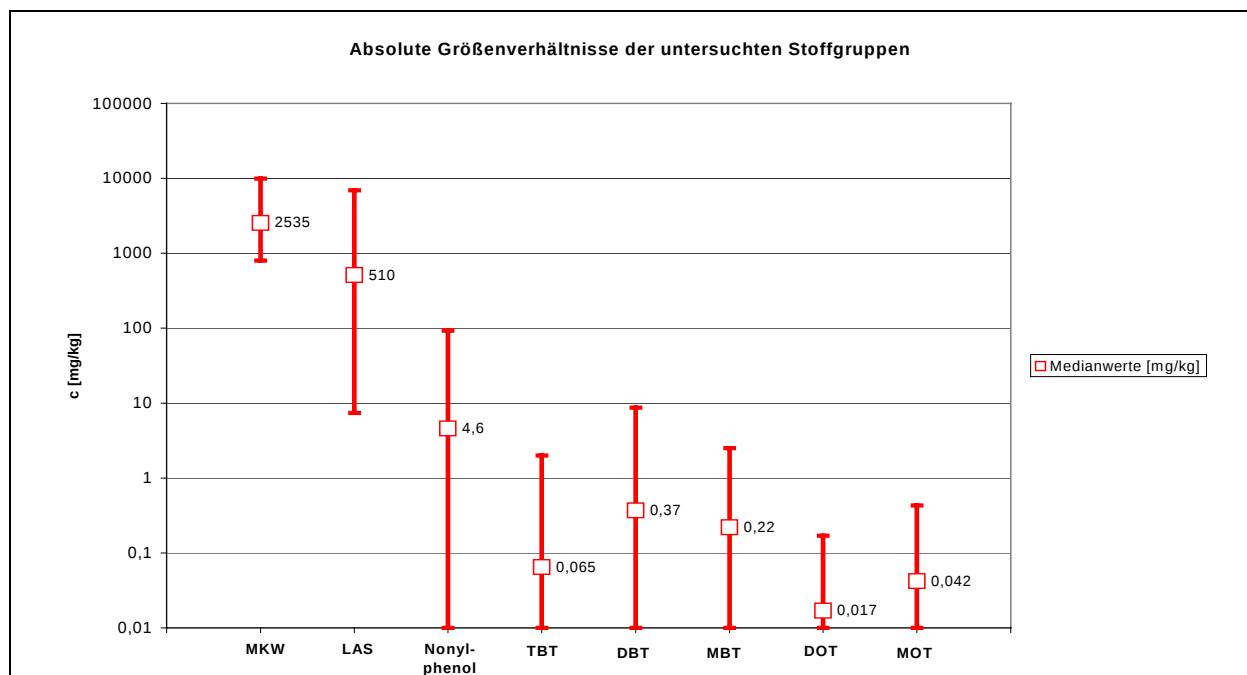


Abbildung 1: Absolute Größenverhältnisse der untersuchten Stoffgruppen

Das Verhältnis der absoluten Gehalte ist in Abbildung 44 mit Min-Max-Bereich und Medianwerten dargestellt. Um die niederen Konzentrationen zu verdeutlichen wurde für die Größenachse eine logarithmische Darstellung gewählt. Werte kleiner Nachweisgrenze wurden aus Gründen der Darstellbarkeit gleich 0,01 gesetzt. Die Mineralölkohlenwasserstoffe zeigen mit Werten über 1.000 mg/kg die höchsten Gehalte. In der gleichen Größenordnung liegen die LAS, während die absoluten Gehalte der Organozinnverbindungen um den Faktor 1.000 bis 10.000 unter den Werten der LAS und MKW liegen.

Sielhautuntersuchungen

Die Herkunft des weitverbreiteten Vorkommens von organischen Zinnverbindungen insbesondere der besonders toxischen Tributylzinnverbindungen in Klärschlämmen konnte bisher nicht eindeutig erklärt werden. Um mögliche Eintragspfade zu ermitteln, wurden im vorliegenden Vorhaben in den Kanalnetzen von zwei ausgewählten Kläranlagen Sielhautuntersuchungen an ausgewählten Probennahmestellen im Abwasserkanalnetz durchgeführt.

Bisher wurde die Effizienz von Sielhautuntersuchungen zum Aufspüren von Einleitern vor allem bei Schwermetallen aber auch bei organischen Stoffen wie PCDD/PCDF und PCB nachgewiesen. Aufgrund der physikalisch-chemischen Eigenschaften der organischen Zinnverbindungen wie hohe Persistenz, hohes Adsorptionsvermögen sowie geringe Wasserlöslichkeit ist zu erwarten, dass diese Stoffe ebenfalls in der Sielhaut aufgenommen werden. Wie vorliegende Untersuchungen zeigen, werden organische Zinnverbindungen in dem aus Biomasse bestehenden Film in den Abwasserrohren analog zu den oben genannten Verbindungen angereichert.

Die Sielhautgehalte aus den Kanalnetzen der beiden ausgewählten Kläranlagen lassen gleiche Tendenzen erkennen. Diese Aussagen können unabhängig von den verwendeten Probennahmeverfahren mit Sielhautaufwuchsflächen (SAF-Körper) und der Kratzproben trotz teilweise deutlich unterschiedlicher Analysenergebnisse bestätigt werden:

- Unter Berücksichtigung der bei Sielhautuntersuchungen notwendigen qualitativen Betrachtung ist in allen Untersuchungen ein gleichmäßiger Eintrag aus häuslichen Abwässern zu erkennen.
- Die Sielhautgehalte der Dibutylzinnverbindungen und eingeschränkt auch der Tributylzinnverbindungen in vorwiegend gewerblich oder industriell beeinflussten Probennahmestellen sind signifikant höher als in Abwasserkanälen mit rein häuslichen Abwässern.
- Sielhautuntersuchungen von Organozinnverbindungen erlauben wie bei anderen bisher untersuchten Parametern ausschließlich qualitative Aussagen über mögliche Eintragspfade. Hochrechnungen, mit denen aus Sielhautgehalten genaue Eintragsmengen oder Klärschlammgehalte berechnet werden, sind nicht sinnvoll durchführbar.

Um die erhaltenen Analysenergebnisse bestimmten Anwendungen zuordnen zu können, wurden die aus Literaturangaben (Kollotzek D. (1998), Fent K. (1996), Kaiser T. (1998), Umweltbundesamt (2000)) bekannten Anwendungsbereiche der hier untersuchten organischen Zinnverbindungen zusammengestellt und daraus Eintragspfade in den Klärschlamm abgeleitet:

- Ein Eintrag aus Antifoulingfarben ist nur in lokal eng begrenzten Gebieten mit Schiffsbaubetrieben möglich.
- In Deutschland werden nach Herstellerangaben Tributylzinnverbindungen seit 1990 nicht mehr in Holzschutzmitteln verwendet. Allerdings kann ein Eintrag dieser Verbindungen aus früher behandelten Hölzern erfolgen, wo TBT-Formulierungen zur Imprägnierung im Außenbereich eingesetzt wurden. Weitere, aktuelle Einträge sind aus importierten Hölzern zu erwarten, da in Holland, Großbritannien, Frankreich und Spanien TBT ohne Einschränkung in Holzschutzmitteln (Fensterrahmen) Verwendung findet (Länge 1998).
- Kleine, aber stetige Einträge sind aus der früheren Verwendung in Silikondichtmassen und in Dachbahnen zur Abdichtung von Flachdächern (PIB-Bahnen) zu erwarten.
- Der Einsatz von Tributylzinnverbindungen in Textilien wird von den Industrieverbänden offiziell nicht mehr unterstützt. Allerdings zeigen Untersuchungsergebnisse, dass sie in Ausnahmefällen in diesem Bereich doch noch verwendet werden. Zudem führt der frühere Einsatz in Schwertextilien (Zelt- und Abdeckplanen, Textilien im Außenbereich) zu geringen aber andauernden Einträgen aus diesen Materialien.

- In Deutschland werden ca. 5.300 t/a Mono-/Dialkylzinnverbindungen als Stabilisatoren in PVC-Produkten eingesetzt. Davon sind 35% (= 1855 t) den Butylzinnverbindungen zuzuordnen, die als technische Verunreinigung ca. 1% Tributylzinnverbindungen enthalten. Dies entspricht einer Gesamtmenge von ca. 19 t Tributylzinn pro Jahr. Nach Untersuchungen von Quevauviller et al. (1991) werden aus PVC-Rohren signifikante Mengen an organischen Zinnverbindungen insbesondere DBT und MBT abgegeben. Durch die Verwitterung und Auslaugung dieser Produkte kann TBT somit als produktionsbedingte Verunreinigung von MBT und DBT in den Abwasserpfad eingetragen werden und zur Grundbelastung des Klärschlammes beitragen.

Wie aktuelle Beispiele zeigen, können durch die zahlreichen Anwendungsgebiete, die Wettbewerbssituation zwischen den Intermediatherstellern und der Vielzahl der im Wettbewerb stehenden Weiterverarbeitern die Pfade der weiteren Verwendung der organischen Zinnverbindungen nicht immer nachvollzogen werden. Diese können dann wie im Fall der TBT-belasteten Sportbekleidung auch über nicht vorgesehene und vorhersehbare Wege wieder in unsere Umwelt gelangen.

Feld- und Säulenversuche Boden

In Feldversuchen sollten unter Praxisbedingungen die von der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung ausgehende Belastung der Kompartimente Boden, Wasser, Pflanze hinsichtlich der Substanzklassen Organozinnverbindungen (**OT**) und Mineralölkohlenwasserstoffe (**MKW**) exemplarisch quantifiziert werden.

Dazu wurden an einem sandigen und einem lehmigen Standort Versuchsfelder angelegt. Auf einer 100 m² großen Parzelle je Standort wurde Klärschlamm mit einer Dosis von 5 t/ha Trockensubstanz praxisüblich ausgebracht, die 2. Parzelle gleicher Größe diente als Kontrolle. Auf allen 4 Versuchspartzen wurden Karotten gesät und bis zur Ernte nach 4 Monaten kultiviert, aus denen dann die Pflanzenproben entnommen wurden. Vor Versuchsbeginn, zweimal während des Versuchs und nach Versuchsende wurden Bodenproben gezogen. Während des gesamten Versuchs wurden mit dem flächenrepräsentativen SIA-System-Verfahren kontinuierlich OT und MKW aus dem Sickerwasser entfernt und bis zur Analyse konserviert.

In Säulenversuchen sollten Faktoren bestimmt werden, die die Auswaschung von Zinnorganika (**OT**) und Mineralölkohlenwasserstoffen (**MKW**) beeinflussen.

Dazu wurden an den beiden Standorten des Feldversuchs große, ungestörte Ober- und Unterbodensäulen (dreifache Wiederholung) entnommen und in eine Säulenanlage mit Unterdruck- und Beregnungsregelung eingebaut. Eine dem Feldversuch entsprechende Menge Klärschlamm, der mit einem Bromidtracer aufgestockt war, wurde auf die Oberbodensäulen aufgegeben. Es wurden die Faktoren Beregnungsmenge und -verteilung und Saugspannung nach typischen Feldsituationen („Winter“, „Frühjahr“, „Sommer“) variiert. Die Sickerwassermenge und Tracerkonzentration wurde zunächst täglich, später 2-3 täglich erfasst. Die vermuteten Einflussgrößen C_{org} , pH, Leitfähigkeit sowie MKW und OT wurden jeweils zum Ende der drei „Jahreszeiten“ gemessen. Nach Ende der Messung an den Oberböden wurde eine Durchbruchlösung mit geringen Mengen an OT und MKW auf die Unterböden gegeben, die ansonsten wie die Oberböden behandelt wurden.

Sowohl in den Säulen- als auch in den Feldversuchen konnte ein schwacher Durchbruch von OT, nicht aber von MKW festgestellt werden. Dies lag zumindest im Feldversuch an der methodisch bedingten hohen Nachweisgrenze der MKW. Daher sollten bei weiteren Studien zu MKW im Spurenbereich besser einzelne Leitsubstanzen analysiert werden.

Bei den OT lag der Durchbruch mit dem Sickerwasser im Feld für das am besten nachweisbare Tributylzinn (TBT) zwischen 0,5 und 2,2% der applizierten Menge. Eine Abschätzung der im Versuchszeitraum anfallenden Sickerwassermenge von 20 – 50 mm ergab, dass zu erwartende Konzentrationen von 0,3 – 2,8 µg/L TBT auftreten können, was bezogen auf den Grenzwert für Pflanzenschutzmittel von 0,1 µg/L eine sehr hohe Konzentration wäre. Dabei ist zu bedenken, dass Applikationsmengen und TBT-Belastung im Rahmen der worst-case-Studie sehr hoch gewählt waren.

Bei den Säulenversuchen wurden in einer Säule 0,2 – 1,0% der OT ausgetragen. Aufgrund der größeren angefallenen Sickerwassermenge lagen die Konzentrationen hier deutlich unter 0,1 µg/L.

In beiden Versuchsteilen waren im Boden keine oder nur noch Spuren von OT und MKW nachweisbar. Da trotzdem Transport stattgefunden hat, sollte auch in weiteren Studien nicht von Tiefenprofilen auf Transport geschlossen, sondern dieser direkt erfasst werden.

Ein Transfer in den essbaren Teil der Karotte konnte nicht festgestellt werden. Das Grün enthielt jedoch sowohl auf den beschlammten wie auf den unbeschlammten Parzellen OT und MKW. Für die MKW konnte gezeigt werden, dass diese aus der Pflanze selber stammen. Daher kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch die OT nicht aus dem Klärschlamm stammen.

Die Erkenntnisse aus den Säulenversuchen legen nahe, dass weder die chemischen Sorptionseigenschaften noch die Textur des Bodens noch die Bodenlösungszusammensetzung einen Einfluss auf den OT-Transport haben, sondern nur der Anteil des transportaktiven Porensystems an der Gesamtfläche. Der Grund ist vermutlich eine Konzentration des Abflusses auf die wenigen leitenden Stellen eines dichteren Bodens. Diese Größe ist verknüpft mit der Transportgeschwindigkeit und mit der Kontaktmöglichkeit zwischen Schadstoff und Bodenfestphase.

Die Feldebefunde stützen diese Hypothese. Der eindeutigste Nachweis für einen OT-Austrag wurde mit TBT am Standort Oberndorf erbracht. Dieser Standort hat bessere Sorptionseigenschaften und ein geringeres Grobporenvolumen und zeigt dennoch deutlicher eine Auswaschung, die sich widerspruchsfrei aus dem Vorhandensein eines kleinen statt eines großen transportaktiven Porensystems erklären lässt.

Das transportaktive Porensystem hängt nicht nur von der Sekundärstruktur des Bodens (Vorhandensein von Zonen höherer Leitfähigkeit), sondern auch von der Vorbefeuchtung und anderen nichtkonstanten Größen, also der neueren Geschichte des Standortes, ab. Für die Erfassung des transportaktiven Porensystems als Parameter besteht zur Zeit noch keine geeignete Methode. Außerdem sollten Studien durchgeführt werden, die den Einfluss der Vorgeschichte eines Standorts auf den Stofftransport systematisch erfassen.

Das Keimen von Tomaten auf den beschlammten Flächen zeigt, dass die Hygienisierung der Klärschlämme, sowohl im Hinblick auf Unkraut als auch auf mögliche Pathogene, nicht gewährleistet war.

Summary

The issue of the disposal of sewage sludge accruing in Germany is a part of public discussion with recurrent regularity. Sewage sludge contains valuable nutrients and, through utilization in agriculture, can be used to save scarce resources because it not only accounts for a lower demand for mineral fertilizers but also saves dump space. However, sewage sludge also represents an environmental pollutant plume for a large amount of persistent pollutants which are transported with waste water, and can therefore, through utilization in agriculture, account for a wide distribution in the environment.

In this research project the effects of agricultural sewage sludge utilization were tested with a special focus on concentrations of selected organic pollutants. In the first phase, sewage sludge from waste water treatment plants all over Germany was analysed for preset organic substances. The material groups of organo tin compounds, mineral oil hydrocarbons, the tenside linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and the tensidmetabolit nonylphenol (NP) as well as chlorinated paraffins were selected for these tests by the German Federal Office for Environmental Protection (Umweltbundesamt). After a careful consideration of the test results and in agreement with the Federal Office for Environmental Protection, two waste water treatment plants were selected for the execution of sewer film and soil investigations. The sewer film investigations aimed at gaining information on the origin of tin organic compounds in sewage sludge. The investigations also aimed at determining the potential threat for the soil and ground water resulting from the utilisation of sewage sludge in agriculture. The organic substance groups of mineral oil hydrocarbons and organo tin compounds were used for the examinations. The shift of sewage sludge substances into soil, leachate and plants was tested in field trials as well as in column experiments according to a laboratory scale.

Characteristics of Substances

In the introduction to this research project the most important points on production, usage, environmental behaviour, and toxicological characteristics were summarised and updated for the selected substance classes of organo tin compounds, mineral oil hydrocarbons, tensides (LAS, Nonylphenol) and chlorinated paraffins.

The production and usage of TBT is clearly in retrograde. In ship building, the only industry which still uses it in larger quantities, alternative products are in development. These products intensify the call for a discussion of a EU-wide prohibition of TBT. Other organo tin compounds such as DBT, MBT, DOT, MOT are still mostly used as additives in plastics (PVC) and tendencies show no clear sign for declining usage. The butyl tin compounds DBT and MBT contain TBT through production caused pollution and it is probably through this manner that they take part in polluting sewage sludge with TBT.

There is virtually no scientific knowledge on the behaviour of organo tin compounds in soil. The research results published until now refer mostly to triphenyl tin compounds that are mainly used in agriculture. In most scientific publications organo tin compounds are described as moderately to highly persistent. The stated half-life of TBT in soil is 6 to 10 months. The known reduction mechanism is the dealkylation to inorganic tin.

Mineral oil hydrocarbon is a collective term referring to all fluid and fixed distillation products from oil containing materials (mineral oil, coal). Enormous amounts (Mineral Oil Statistic Germany 1999: approximately 150 million tons) of it are used as fuels, lubricating oils and as resources for the chemical industry. A dramatic shift in production quantities and areas of use cannot be expected. Because of the wide span of possible substances, mineral oil hydrocarbons have different characteristics and therefore show very different environmental behaviours. Because of the relevancy of this substance group in the area of improper disposal

of harmful waste, a large number of data concerning its environmental behaviour and toxicology is available.

Tenside production and usage in Germany has increased over the past ten years. However, the usage amounts of tensides discussed in this project, LAS and nonylphenol-ethoxylates, are declining. Because of several voluntary waivers from the industry, nonylphenol-ethoxylates are no longer used in the detergent sector and there is only limited usage in industrial cleaning. As a result of the increased use of more easily reducible tensides and surface active agents from re-growing raw materials, the use of LAS is also declining. The reason for this tendency is the worrying ecotoxicological characteristics of these substance groups. Under anaerobic conditions LAS is no longer reduced and nonylphenol-ethoxylates are only reduced to nonylphenol. Nonylphenol has long been in discussion as a substance with oestrogen effects.

Substance mixes of chlorinated n-alkanes with chain lengths from C10 to C30 are referred to as chlorinated paraffins. Chlorinated paraffins are characterized according to their chain length and their chlorine content. They are used as flame protection means in PVC-products like electric cables, floor coverings, sealing compounds, paint, and in cool lubricants used for metal-working. The use of chlorinated paraffins is declining because of its critical toxicological characteristics (MAK-List: class III B) and its persistency, which can lead to a concentration in the environment. The EU is currently planning a prohibition for the use of short chained chlorinated paraffins.

Sewage Sludge Investigations

Between May 1999 and February 2000 sewage sludge samples were taken in 51 waste water treatment plants throughout Germany and they were tested for organo tin compounds, mineral oil hydrocarbon, the tensides LAS and Nonylphenol as well as chlorinated paraffins. The different chemical characteristics as well as the very different concentration ranges of individual substance groups require the implementation of a different method of analysis for each substance group. For a definition of organo tin compounds the proceedings of the DIN-drafts 38407-13, using pentylmagnesiumbromide or sodiumtetraethylborate for derivatisation, were used for the above described examinations. The analysis of mineral oil hydrocarbons followed the DIN-proceedings (ISO/DIS 16703) using Gaschromatography and FID-detection, a method which is supposed to replace IR-Spektroskopie. For a determination of LAS and NP the proceedings based on literature of the former VEDEWA research project (Kollotzek D. 1998) using HPLC was employed. A quantitative determination of chlorinated paraffins in sewage sludge is very difficult because of the multitude of single compounds. In scientific literature only few analysis procedures are described and hardly any values from investigations are published in an environmental matrix. A process, based on methods described in scientific literature, was developed in a dissertation. After a large cleanup this process allows the definition of short and middle chained chlorinated paraffins with the help of GC/MS up to a detection limit of 1 mg/kg.

Comparing the measured values of organo tin compounds with earlier measurements and references in literature, a decline in pollution can be detected. This proves that the different measures taken to reduce the impact of TBT in the environment (prohibitions, production rearrangements, etc.) with a typical target medium like sewage sludge was a complete success. The discussion about organo tin compounds also accounts for a declining impact of other organo tin compounds in the environment.

The reduction of LAS-values cannot be explained by productions rearrangements and prohibitions in usage. A comparison of the nonylphenol-values is not taken into account because only few positive values were taken.

Since the implementation of new analysis procedures, a direct comparison of mineral oil hydrocarbons with earlier test results is no longer necessary. Statements on the development of sewage sludge values can only be made to a limited extent. In addition, there are no comparative values for chlorinated paraffins since there were no similar tests conducted in the past.

Most of the tested substance's values show a direct connection between the sewage treatment plant's degree of usage to full capacity and the amount of industrial effluents. With the increasing use of the sewage treatment plant to full capacity, TBT, the mineral oil hydrocarbons and the LAS show a significant rise of the respective substance values. An observation of the sum of all tested organo tin compounds shows no such tendency. For mineral oil hydrocarbons an increasing proportion of industrial sewage leads to substantially higher sewage sludge contents. A tendency to higher sewage sludge contents can be recognized for TBT and LAS. No such relation can be established for the sum of tin organics.

Comparing the highest substance values with the corresponding industrial discharger, with the exception of a definition of the mineral oil hydrocarbon contents of waste water plant 2, no conclusions on specific industrial branches can be made.

An influence of sewage sludge treatment on the tested substances cannot be recognized. In a previous project, lower contents were found at aerobe-thermophile sewage sludge treatments than at anaerobic treatment techniques. Since in the present case only four sewage treatment plants used this procedure, a statistic statement is not possible.



Diagram 45: Absolute scales of the tested substance groups

The relation of the absolute contents is presented in diagram 45 with the minimum-maximum range and the medians. To further clarify the low concentrations, a logarithmic representation was selected for the y-axis. Values with a small detection limit were equated with 0,01 for representational reasons. The mineral oil hydrocarbons show the highest values with 1.000

mg/kg. The LAS are on the same scale, whereas the absolute values of organo tin compounds are lower than the values of LAS and mineral oil hydrocarbons by the factor 1.000 to 10.000.

Investigation of Sewer Slime

The origin of the widely spread occurrence of organic tin compounds and especially of the particularly toxic tributyl tin compound in sewage sludges could not yet be clearly resolved. In the course of this project investigations of sewer slime were made in the canal systems of two selected waste water treatment plants at selected testing spots to find out possible ways of emission.

Up till now the efficiency of the investigations of sewer slime to detect dischargers was proven to work above all with heavy metals as well as with organic substances like PCDD/PCDF and PCB. Because of the physical-chemical characteristics of organic tin compounds such as high persistency, high adsorption capability, and low water solubility it can be expected that these substances are absorbed in the sewer film as well. The present investigations show that organic tin compounds are added in the biomass film in the waste water tube analogue to the above mentioned compounds.

The sewage film values from the canal systems of both selected waste water treatment plants show similar tendencies. These statements can be verified regardless from the employed testing methods, the so called „Sielhautaufwuchsflächen (SAF-Körper)“ and the scratching tests, and regardless of the varied test results:

- Considering the qualitative examination necessary for the sewer slime investigations, there is a regular impact from domestic waste water in all examinations.
- The sewage slime values of dibutyl tin compounds and to some degree of the tributyl tin compounds are significantly higher in predominantly commercial or industrial influenced testing spots than in sewage systems with solely domestic waste water.
- Sewer slime investigations of organo tin compounds, like other examined parameters exclusively allow qualitative statements concerning possible ways of emission. Projections calculating the exact emission quantities from sewer slime contents cannot conceivably be executed.

To be able to attribute the received analysis results to specific applications, references in scientific literature (Kollotzek D. (1998), Fent K. (1996), Kaiser T. (1998), Federal Office for Environmental Protection (2000)) were compiled with the known areas of use of the examined organo tin compounds. The following ways of emission into sewage sludge were derived from there:

- An impact with antifouling coats is only possible in local and narrowly limited areas within ship-building companies.
- According to manufacturer`s statements, tributyl tin compounds in wood preventatives are no longer used in Germany since 1990. However, impacts of these compounds can take place through earlier processed woods, where TBT-formulations were used for impregnation in outdoor areas. Moreover, current impacts can be expected from imported woods because TBT is used in wood preventatives (window frames) without restrictions in the Netherlands, Great Britain, France, and Spain (Länge 1998).
- Small but steady impacts can be expected from the previous use of silicon sealing compounds and in roof tracks insulating flat roofs (PIB-tracks).
- The use of tributyl tin compounds in textiles is officially no longer supported from industry associations. However, test results show that they are still used in exceptional

cases. Moreover, the previous use of it in heavy textiles (tents and tarpaulins, textiles in outside areas) leads to small but steady impacts from these materials.

- In Germany approximately 5.300 t/a mono-/dialkyl tin compounds are used as stabilizers in PVC-products. 35% (= 1.855 t) can be assigned to butyl tin compounds which contain about 1% tributyl tin compounds as technological pollution. This comprises an overall amount of 19 t tributyl tin per year. According to the examinations of Quevauviller et al. (1991) there are significant amounts of organo tin compounds, especially DBT and MBT, emitted from PVC-tubes. Because of the weathering and wearing out of these products, TBT can be emitted in the waste water path as a production-caused pollution of MBT and DBT and thus leads to a basic pollution of the sewage sludge.

As recent examples show, the paths of further usage of organic tin compounds cannot always be reconstructed because of the numerous areas of use, the competitive situation between the intermediate manufacturers, and the multitude of competitive industrial processors. The compounds, as in the case of TBT-polluted sport clothing, can also reach our environment through unplanned and unpredictable ways.

Field Trials and Soil Column Experiments

In the field trials the distribution of organic tin compounds (OT) and mineral oil chain hydrocarbons (MKW; C-atoms > 9, branched and straight chain alkanes) between the environmental compartments soil, water and plants were quantified.

Therefore we performed field trials close to practical conditions to quantify the distribution of tin organics (**OT**) and mineral oil alkanes (**MA**) in soil, leachate and plants at two sites.

We installed experimental field plots on a loamy and a sandy soil site. Each plot had an area of at least 100 m². One plot at each site received an application of 5 t/ha sewage sludge calculated on a dry mass basis. The other was a control plot. We sowed carrots in all plots and maintained the fields for 4 months until the carrots could be harvested. At the beginning of the experiment, at two times during the growth period and at the end of the trial, soil cores were taken at different depth. OT and MA were collected and conserved from the leachate continuously by the SIA system method, with which the flux per area can be measured directly.

Soil column experiments were used to determine the factors affecting the leaching of OT and MA.

For this we sampled large, undisturbed soil columns from the field sites (3 replicates). We distinguished between humus rich top soil and mineral subsoil. The columns were then installed on a suction plate and under an irrigation head, which could be set at will. Sewage sludge was applied on the top soil columns at the same amount as in the fields, but was spiked with a bromide tracer. We varied precipitation amount and distribution as well as soil suction according to typical field conditions ('winter', 'spring', 'summer'). Leachate amount and tracer concentration were measured daily at first and within 2-3 days later on. We also measured total organic carbon (TOC), pH, electrical conductivity, which are widely regarded as important transport parameters, OT and MA in the leachate at the end of each 'season'. For the mineral sub soil column experiments a solution with low OT and MA concentrations, which were found in the previous top soil column experiments, was used to irrigate the subsoils. The subsoils were treated like the top soils in any other way.

OT breakthrough could be discovered in field and column experiments. In contrast, MA could be detected in neither. This was due to the insensitivity of the analytical method at least for

the field trials. It is suggested to analyze for specific single compounds in further studies to lower the detection limit.

For the OT, the leachate in the field contained 0,5 to 2,2% of the total amount applied. Based on an estimate of the net drainage (20-50 mm) during the experimental period, concentrations of 0,3 – 2,8 µg/L TBT can be calculated. Compared to European legislative limits for pesticides in groundwater of 0,1 µg/L, these would be rather high concentrations. However, it should be considered that this was a worst case study with a rather high application rate of TBT and sewage sludge.

In the soil columns experiments, 0,2 – 1,0% of the OT broke through in one of the columns. Due to the higher water amounts leached, the concentrations were far below 0,1 µg/L.

No trace of OT and MA could be found in the soil samples of the field and column experiments. It is therefore concluded that soil depth profiles are not generally reliable observations for the transport of chemicals in soils, because we found transport without traces. It is therefore recommended to measure transport directly.

We did not find a transfer to the edible part of the carrot. The leaves contained as well OT as MA on both sludge amended and control plots. MA could be shown to come from the plant itself, which also must be considered for the OT.

The results of the soil column experiments suggest that neither chemical sorption parameters nor soil texture nor composition of the leachate have a recognisable impact on the transport of OT. The main factor seems to be the portion of the transportative area. The smaller the portion the more likely a leaching can occur. The reason probably is a concentration effect at the few sites which transport at all. This factor is linked to transport velocity and to the chance that xenobiotics get in contact with sorption places on the soil solid phase.

The findings of the field trials support this hypothesis. The clearest evidence for OT breakthrough was found at the loamy site. This site has better sorption properties and less macro and medium size pores. The enhanced breakthrough at this site could well be explained by a small rather than a big share of the transportative area, where flow is even more concentrated.

The transportative area may not be a function of the secondary structure (existence of regions with higher water conductivity) of soils only. It may probably also depend on the short time history of the site like prewetting and other non constant factors. There is as yet no suitable method to measure the transportative area of a certain site. In addition the influence of short term field history on the breakthrough of solutes should be investigated more systematically.

The germination and development of tomato plants on the sludge addition plots show that hygienising the sewage sludge with respect to weed seeds and possibly pathogens was not successful. The sewage sludge hygiene should be carefully considered in the deliberation of the application on agricultural fields.