



Schriftliche Anfrage

des Abgeordneten **Dr. Christian Magerl**
BÜNDNIS 90/DIE GRÜNEN
vom 16.10.2017

Neubewertung von Belastungen durch PFC/PFT

Das Landesamt für Umwelt hat mit Stand April 2017 neue „Leitlinien zur vorläufigen Bewertung von PFC-Verunreinigungen in Wasser und Boden“ veröffentlicht mit teils abgesenkten Schwellenwerten. Dazu frage ich die Staatsregierung:

1. Wo wurden in Bayern bislang Verunreinigungen mit PFC/PFT festgestellt (Angaben getrennt nach Boden, Trink-, Grund-, Oberflächenwasser, Abwässern, Stoffen, ermittelten Werten, Fundort und Zeitpunkt der jeweiligen Untersuchungen)?
2. Welche Sanierungs- oder sonstigen Maßnahmen wurden jeweils veranlasst?
3. Werden bzw. wurden diese „Altlasten“ im Hinblick auf die neuen Leitlinien neu überprüft und ggf. neu bewertet, wenn nein, weshalb nicht, wenn ja, in welchen Fällen ist dies bereits geschehen und welche Konsequenzen haben sich jeweils daraus ergeben?

Antwort

des **Staatsministeriums für Umwelt und Verbraucherschutz** im Einvernehmen mit dem **Staatsministerium für Gesundheit und Pflege**
vom 15.11.2017

1. Wo wurden in Bayern bislang Verunreinigungen mit PFC/PFT festgestellt (Angaben getrennt nach Boden, Trink-, Grund-, Oberflächenwasser, Abwässern, Stoffen, ermittelten Werten, Fundort und Zeitpunkt der jeweiligen Untersuchungen)?

In Bayern werden seit 2006 PFC-Konzentrationen in verschiedenen Umweltkompartimenten ermittelt. Das Parameterspektrum wurde dabei ständig erweitert und umfasst heute folgende Verbindungen:

- Perfluorbutansäure (PFBA)
- Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)
- Perfluorpentansäure (PFPeA)
- Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)
- Perfluorhexansäure (PFHxA)
- Perfluorheptansäure (PFHpA)
- Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)
- Perfluoroktansäure (PFOA)
- Perfluorononansäure (PFNA)
- Perfluordekansäure (PFDA)
- Perfluorundecansäure (PFUnA)

Eine ausführliche „Zusammenstellung der aktuellen Daten zur Belastung verschiedener Umweltkompartimente mit PFC in Bayern“ kann der beigefügten Anlage 1 entnommen werden.

Bodenverunreinigungen und Grundwasserbelastungen mit PFC

Bei den derzeit bekannten Flächen mit Bodenverunreinigungen mit Überschreitungen der vorläufigen PFC-Schwellenwerte im Eluat bzw. Grundwasser nach PFC-Leitlinien, Stand April 2017, handelt es sich vor allem um Flughäfen, Raffinerien und Standorte der chemischen Industrie, bei denen die erhöhten PFC-Konzentrationen überwiegend auf den langjährigen Einsatz PFC-haltiger Schaumlöschmittel bei Löschübungen und Brandeinsätzen zurückgeführt werden können.

Zu Grundwasseruntersuchungen auf PFC liegen Daten aus 38 Messstellen ab 2012 vor (13 Industrieanlagen, 4 im Umfeld von Industrieanlagen mit bekannter PFC-Problematik, 19 im Umfeld von Flugplätzen, 2 Messstellen mit unbekannter Ursache). Weiterhin wird seit 2006 ein risikobasiertes Grundwassermonitoring durchgeführt. Hinsichtlich PFC liegt der Fokus der Untersuchungen hierbei auf zivil und militärisch genutzten Flug- und Landeplätzen. Eine zusammenfassende Bewertung zu den Bodenverunreinigungen und Grundwasserbelastungen kann der Anlage 1 (Tabelle 3, Seite 17) entnommen werden.

Trinkwasserbelastungen durch PFC

Trinkwasser wurde seit dem Jahr 2006 vor allem in den Gebieten regelmäßig auf PFC untersucht, bei denen entsprechende Belastungen bekannt sind. Dies betrifft i. W. die Trinkwasserversorgungen um Gendorf und die Trinkwasserversorgung Passau. Zusätzlich führte das Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL) ein risikoorientiertes bayernweites PFC-Monitoringprogramm in den Jahren 2006/2007 durch, bei dem alle Wasserversorgungen von bayerischen Gemeinden über 50.000 Einwohner sowie bekanntermaßen Uferfiltrat-beeinflusste Wasserversorgungen kontrolliert wurden. Dieses Programm wurde in den Jahren 2010/2011 wiederholt. Da an Probenahmeorten, bei denen in den Jahren 2006 bis 2009 PFC nachgewiesen wurden, auch danach zur Kontrolle untersucht bzw. das landesweite Programm wiederholt wurde, werden die Daten ab dem Jahr 2010 übermittelt.

Außerdem wurde jeweils anlassbezogen das Trinkwasser verschiedener Privatbrunnen z. B. von Brauereien sowie einiger öffentlicher Wasserversorgungsunternehmen geprüft. Eine Übersicht der Messergebnisse ist in Anlage 2 enthalten. Maßstab für die Bewertung des Trinkwassers war seit dem Jahr 2006 die „Vorläufige Bewertung von Perfluorierten Tensiden (PFT) im Trinkwasser am Beispiel ihrer Leitsubstanzen Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS)“ der Trinkwasserkommission am Umweltbundesamt, die für die Summe aus PFOA und PFOS einen lebenslang gesundheitlich duldbaren Leitwert von 0,3 µg/l und Maßnahmewerte von 0,5 µg/l (für Säuglinge sowie schwangere und stillende Mütter) bzw. 5 µg/l (für die Allgemeinbevölkerung) sowie einen Zielwert von 0,1 µg/l der Summe an PFC vorsah. Der Leitwert wurde aufgrund einer wissenschaftlichen Neubewertung der bis 2016 vorliegenden Studiendaten dann mit Beschluss vom 20.09.2016 auf 0,1 µg/l für PFOA bzw. PFOS abgesenkt. Ab diesem Zeitpunkt werden bei den Kontrolluntersuchungen der öffentlichen Wasserversorgungen (WV) im Landkreis Altötting die abgesenkten gesundheitlich duldbaren Leitwerte laut den Empfehlungen des Umweltbundesamtes vom September 2016 von jeweils 0,1 µg/l für PFOS bzw. PFOA mit einer Ausnahme (WV Kastl, 29.06.2017) eingehalten. Aufgrund von eigenen Humanbiomonitoringdaten aus der Region empfiehlt das LGL aus Vorsorgegründen in seiner Bewertung auch bei PFOA-Gehalten, die nicht deutlich unter dem Leitwert der Trinkwasserkommission liegen, weitere Minimierungsmaßnahmen der betroffenen Trinkwasserversorgung.

Oberflächenwasserbelastungen durch PFC

Fließgewässer:

Seit 2007 wird die PFC-Konzentration in bayerischen Fließgewässern an Überblicksmessstellen bestimmt. Für die Bewertung können bei fünf der o. a. PFC (PFBA, PFBS, PFPeA, PFHxS, PFHxA) die in den PFC-Leitlinien genannten PNEC-Werte (predicted no effect concentration) für den Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaft (PNEC_{aquatisch}) herangezogen werden. In keiner der untersuchten Fließgewässerproben wurde ein PNEC_{aquatisch}-Wert überschritten. Eine zusammenfassende Bewertung der Un-

tersuchungen kann der Anlage 1 (Seiten 1 ff. bzw. Seiten 4 ff.) entnommen werden.

Seen:

In bayerischen Seen zeigen die Ergebnisse der Wasserproben keine auffälligen Belastungen. Eine Ausnahme bilden Seen und Weiher, die im Abstrom von Schadensfällen liegen (z. B. Lindacher See, Stoibermühlsee). Hier konnten teils erhöhte PFC-Konzentrationen nachgewiesen werden (siehe Anlage 1, Seite 4).

Abwasserbelastungen durch PFC Industrielle Abwasserreinleitungen (Direkt- und Indirekteinleiter) werden in besonderen Einzelfällen untersucht (10 Standorte): Es liegen Messwerte für die chemische Industrie in Gendorf sowie für einige metallverarbeitende Betriebe vor (s. a. Anlage 1, Seite 9).

2. Welche Sanierungs- oder sonstigen Maßnahmen wurden jeweils veranlasst?

Der Einsatz von PFC im industriellen Bereich wurde in den letzten Jahren durch entsprechende Änderungen des Chemikalienrechts (u. a. REACH-Verordnung, POP-Verordnung) deutlich beschränkt. Insbesondere der PFOS-Einsatz im Bereich von Galvaniken ist dadurch stark zurückgegangen. Dabei wurde PFOS häufig durch H4PFOS ersetzt. In mehreren Fällen wurden aufgrund festgestellter Belastung des Klärschlammes kommunaler Kläranlagen oder auch im Oberflächengewässer Maßnahmen zur Minderung der PFC-Abwasseremissionen von den Industriebetrieben unter Mitwirkung der Behörden vor Ort (Kreisverwaltungsbehörden, Wasserwirtschaftsämter) ergriffen.

In vier Fällen werden aufgrund von Bodenverunreinigungen Sanierungsmaßnahmen durchgeführt. Hierbei handelt es sich um Dekontaminations-, Pump & Treat-, Oberflächenabdichtungs- und passive hydraulische Maßnahmen. Da im Einsatzspektrum v. a. bei Werksfeuerwehren, aber auch bei ortsfesten Löschanlagen weiterhin PFC zum Einsatz kommen, wird derzeit vom Landesamt für Umwelt zusammen mit den bayerischen Feuerweherschulen, Feuerweherverbänden und dem Staatsministerium des Innern, für Bau und Verkehr ein „Leitfaden zum umweltschonenden Einsatz von Feuerlöschschäumen“ erarbeitet.

3. Werden bzw. wurden diese „Altlasten“ im Hinblick auf die neuen Leitlinien neu überprüft und ggf. neu bewertet, wenn nein, weshalb nicht, wenn ja, in welchen Fällen ist dies bereits geschehen und welche Konsequenzen haben sich jeweils daraus ergeben?

Die Bewertung von Altlasten und schädlichen Bodenverunreinigungen erfolgt in Bayern in mehreren Bearbeitungsschritten und umfasst in der Regel einen längeren Zeitraum. Im Verfahren wird die jeweils aktuelle Fassung der Leitlinie bei der Bewertung und Festlegung von Maßnahmen zugrunde gelegt, wodurch Anpassungen im laufenden Verfahren erforderlich werden können. Eine rückwirkende Neubewertung von getroffenen und umgesetzten Sanierungsentscheidungen erfolgt i. d. R. nicht.



Zusammenfassung aktueller Daten zur Belastung verschiedener Umweltkompartimente mit PFC in Bayern Stand: Februar 2017

1. Belastungssituation in Fließgewässern

2015 wurde die Umweltqualitätsnorm (UQN) für PFOS von 0,65 ng/L für Oberflächengewässer der Europäischen Union in nationales Recht umgesetzt. Ab 2018 sollen Maßnahmen ergriffen werden, damit dieser Grenzwert ab 2027 eingehalten wird. Um einen Überblick über die aktuelle PFC-Belastung in bayerischen Fließgewässern zu erhalten, wurde deshalb die Beprobung an den 38 Überblicksmessstellen der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) um das PFC-Spektrum erweitert. Die 38 Überblicksmessstellen sind dabei in drei Gruppen eingeteilt, die im Dreijahreszyklus untersucht werden. Innerhalb eines Jahres erfolgt die Beprobung an den Messstellen vierteljährlich. Abbildung 1 zeigt die Lage der 25 Messstellen die 2015 bzw. 2016 beprobt wurden. Die folgenden Auswertungen umfassen die Daten bis etwa Mitte 2016, die vollständigen Daten von 2016 sind als Excel-Datei beigelegt, wesentliche Änderungen würde sich aus der Einbeziehung dieser aktuellen Daten nicht ergeben.

Abbildung 2 fasst die Ergebnisse der 2015 und 2016 durchgeführten Untersuchungen an den Fließgewässern zusammen. Die Konzentrationen der Einzelverbindungen zeigen jeweils den aus zwei bis vier einzelnen Untersuchungsergebnissen berechneten Mittelwert. Für die Berechnung des Mittelwerts wurden Konzentrationen kleiner der Bestimmungsgrenze (BG) gleich null gesetzt. *(Anmerkung: Für die Berechnung des Jahresdurchschnitts nach OGeV sind die Werte unter der Bestimmungsgrenze durch die Hälfte des Werts der Bestimmungsgrenze zu ersetzen. Für die grafische Darstellung wurden diese Werte durch Null ersetzt.)*

An drei Messstellen konnten keine PFC in Konzentrationen größer der BG nachgewiesen werden. An 14 Stellen liegt die PFC-Summenkonzentration im einstelligen ng/L-Bereich. Am häufigsten und in den höchsten Konzentrationen wurden PFOS, PFOA und PFHxA detektiert. Auch die kurzketzige PFBS konnte an der Messstelle Hallstadt am Main in vergleichsweise hoher Konzentration nachgewiesen werden. PFHxS, PFUdA, PFDoA und die teilfluorierten Fluortelomersulfonsäuren (4:2 FTS, 6:2 FTS, 8:2 FTS) wurden in keiner Probe in Konzentrationen größer der BG von 1 ng/L gefunden.



Abbildung 1: Lage der Überblicksmessstellen, die 2015/16 vierteljährlich auf PFC untersucht wurden. Der gelbe Punkt kennzeichnet die Lage der Messstelle Alz/ Hohenwart, die durchgehend viermal jährlich beprobt wird.

An 23 Messstellen wurden sowohl 2015/16 als auch in den Jahren 2007/08 PFC-Untersuchungen durchgeführt. Für diese Messstellen liegen aus den Untersuchungsjahren 2007/08 insgesamt 92 Messergebnisse vor, für die Untersuchungsjahre 2015/16 bislang 98 Messergebnisse. Ein Vergleich der mittleren Konzentrationen der Einzelverbindungen und der PFC-Summe aus den unterschiedlichen Untersuchungsjahren fasst Abbildung 3 zusammen. Da das Analytikspektrum 2007/08 acht Einzelverbindungen umfasste, beschränkt sich der Vergleich auf diese Substanzen.

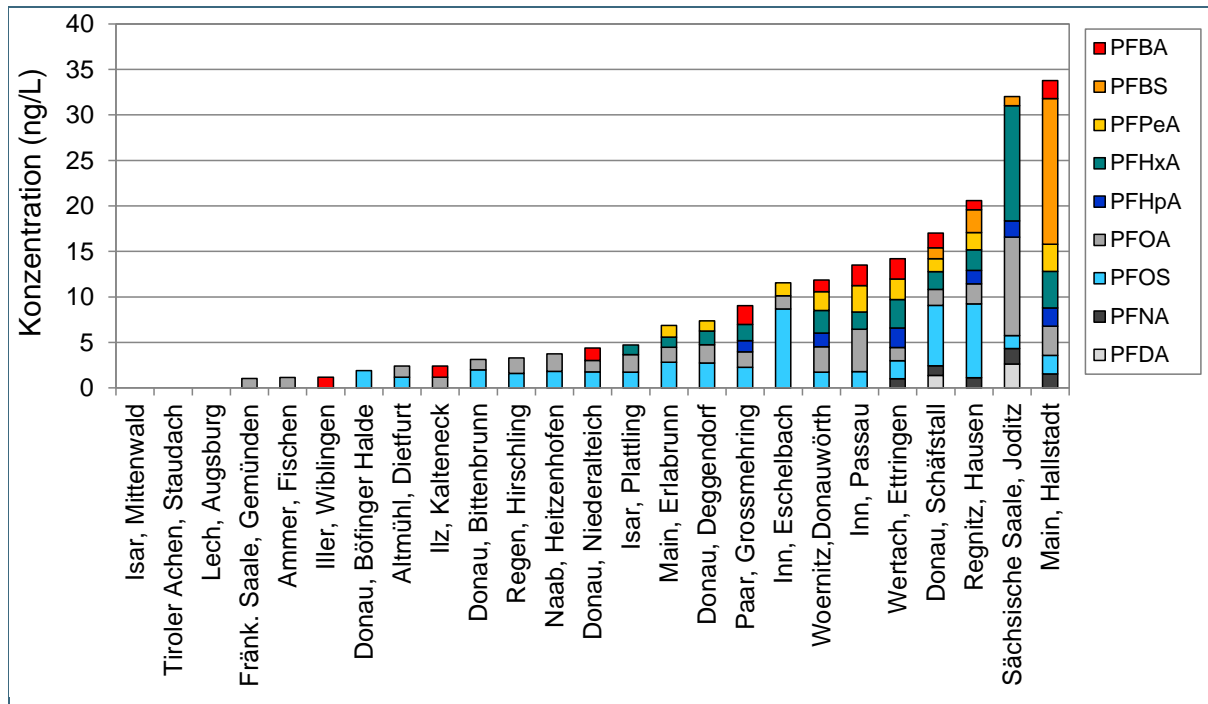


Abbildung 2: Mittlere PFC-Konzentration an den Fließgewässern (2015 bzw. 2016)

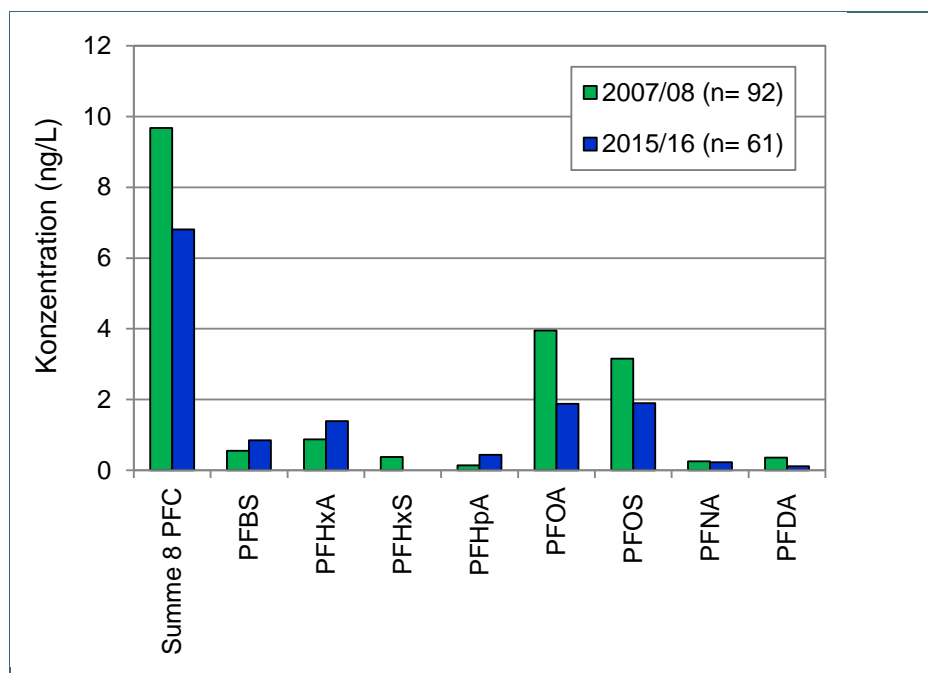


Abbildung 3: Vergleich der mittleren PFC-Konzentration zwischen den Untersuchungsjahren 2007/08 und 2015/16.

Die mittlere PFC-Summenkonzentration zeigt eine Abnahme von ca. 30% zwischen den Untersuchungsergebnissen 2007/08 und 2015/16. Auch für PFOA und PFOS kann eine deutliche Abnahme der mittleren Konzentration um 50 bzw. 40% nachgewiesen werden. Dagegen nehmen die mittlere Konzentration der kürzerkettigen PFBS und PFHxA um ca. 35% zu. Die Ergebnisse deuten an, dass die geplanten bzw. bereits durchgeführten Regulierungen und Beschränkungen für PFOA und PFOS sich positiv auf die Konzentrationen im Gewässer auswirken und eine Abnahme bewirkt haben. Dagegen scheinen die Konzentrationen der kürzerkettigen Verbindungen PFBS und PFHxA, die von der Industrie zunehmenden als Ersatzstoffe ein-

gesetzt werden, im Gewässer zuzunehmen.

2. Belastungssituation in Seen

In bayerischen Seen wurden bislang nur vereinzelt Wasserproben analysiert, die Ergebnisse zeigten keine auffälligen Belastungen, im großen Brombachsee wurden bei mehreren Messungen Werte um 1 -2 ng/l nachgewiesen. Allerdings wurden einige Fischproben analysiert, die Ergebnisse finden sich im folgenden Kapitel 1.3.

3. Belastungssituation bei Fischen

Das Fischschadstoffmonitoring basiert auf der Untersuchung natürlich vorkommender Fische in Fließgewässern und Seen (passives Monitoring) und entspricht den bundeseinheitlichen Vorgaben des RAKON-Arbeitspapiers IV.3 (LAWA-AO, 2015). Die Entnahme der Fische erfolgte außerhalb der Laichzeit, zwischen Ende Juli bis Anfang November.

Für die Interpretation von Belastungsveränderungen an einer Stelle oder den Vergleich zwischen verschiedenen Gewässern ist es wichtig, immer möglichst mindestens 10 Fische derselben Art und desselben Alters zu betrachten. Daher werden in Fließgewässern in der Regel Aitel, in Seen Hechte oder Flussbarsche und in der Forellenregion Bachforellen beprobt, da diese in den Gewässern des Monitoringprogrammes in der Regel in genügender Anzahl vorkommen. Die PFC-Analytik erfolgt in homogenen Muskulaturmischproben (Poolproben aus Muskulaturanteilen aller Fische einer Stelle, Art und Größenklasse). Für jede Probennahmestelle liegt daher in der Regel alle 6 Jahre ein Analysenwert pro Parameter vor.

Das Fischschadstoffmonitoring wurde zwischen 2012 und 2015 an 43 Messstellen an Fließgewässern und zehn Messstellen an Seen durchgeführt. Die Messstellen werden dabei in die Überblicksmessstellen (ÜMS) nach WRRL und die Messstellen des Landesmessnetzes unterteilt. Abbildung 4 zeigt die Lage der 25 ÜMS an den Fließgewässern und der drei ÜMS an den Seen. In Abbildung 5 ist die Lage der Messstellen des Landesmessnetzes abgebildet.



Abbildung 4: Lage der Probenahmestellen (Fließgewässer blau, Seen grün) des Fischschadstoffmonitorings an den Überblicksmessstellen der WRRL, die zwischen 2012 und 2015 beprobt wurden.

Für den Untersuchungszeitraum von 2012 bis 2015 liegen insgesamt 55 Messergebnisse für Proben von Flussfischen und 16 Messergebnisse für Proben von Seefischen vor. Trotz der geringen Anzahl an Seenprobennahmen wurden verschiedene Seentypen beprobt: vier natürliche Seen im Alpenvorland (Bodensee, Weißensee, Alpesee und Starnberger See), zwei flache Stauseen (Altmühlsee und großer Brombachsee), zwei Trinkwassertalsperren (Mauthaus und Frauenu) und zwei Tagebaurestseen (Kappensee und Steinberger See).



Abbildung 5: Lage der Probenahmestellen (Fließgewässer blau, Seen grün) des Fischschadstoffmonitorings an den Messstellen der Landesmessnetzes, die zwischen 2012 und 2015 beprobt wurden.

Von den 12 untersuchten Einzelverbindungen konnten in den Flussfischen die langkettigen Verbindungen PFOA, PFOS, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA und 8:2 FTS in Konzentrationen größer der Bestimmungsgrenze von 0,5 µg/kg FG nachgewiesen werden. In den Seefischen waren PFOS, PFDA, PFUnA und PFDoA nachweisbar. Die höchsten Medianwerte wurden für PFOS mit 4,3 µg/kg FG im Fließgewässer bzw. 1,4 µg/kg FG im See berechnet (siehe Tabelle 1). Insgesamt wurden PFOS, PFDA, PFUnA und PFDoA am häufigsten und in den höchsten Konzentrationen nachgewiesen. Die mittlere PFC-Belastung der Fische aus den Seen ist insgesamt niedriger als die Belastung der Fische aus den Fließgewässern.

Tabelle 1: Median, Maximum und Nachweishäufigkeit der Einzelverbindungen in allen untersuchten Fischproben.

Medium	Parameter	PFOA	PFOS	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDoA	8:2 FTS
Muskulatur der Flussfische	Median (µg/kg)	< 0,5	4,3	< 0,5	0,7	< 0,5	< 0,5	< 0,5
	Maximum (µg/kg)	16	23	2,8	32	20	25	2,1
	Nachweishäufigkeit (%) mit n=55	7,3	100	13	87	56	53	5,5
Muskulatur der Seefische	Median (µg/kg)	< 0,5	1,4	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
	Maximum (µg/kg)	< 0,5	13	< 0,5	2,7	2,0	1,1	< 0,5
	Nachweishäufigkeit (%) mit n=16	0	100	0	56	56	25	0

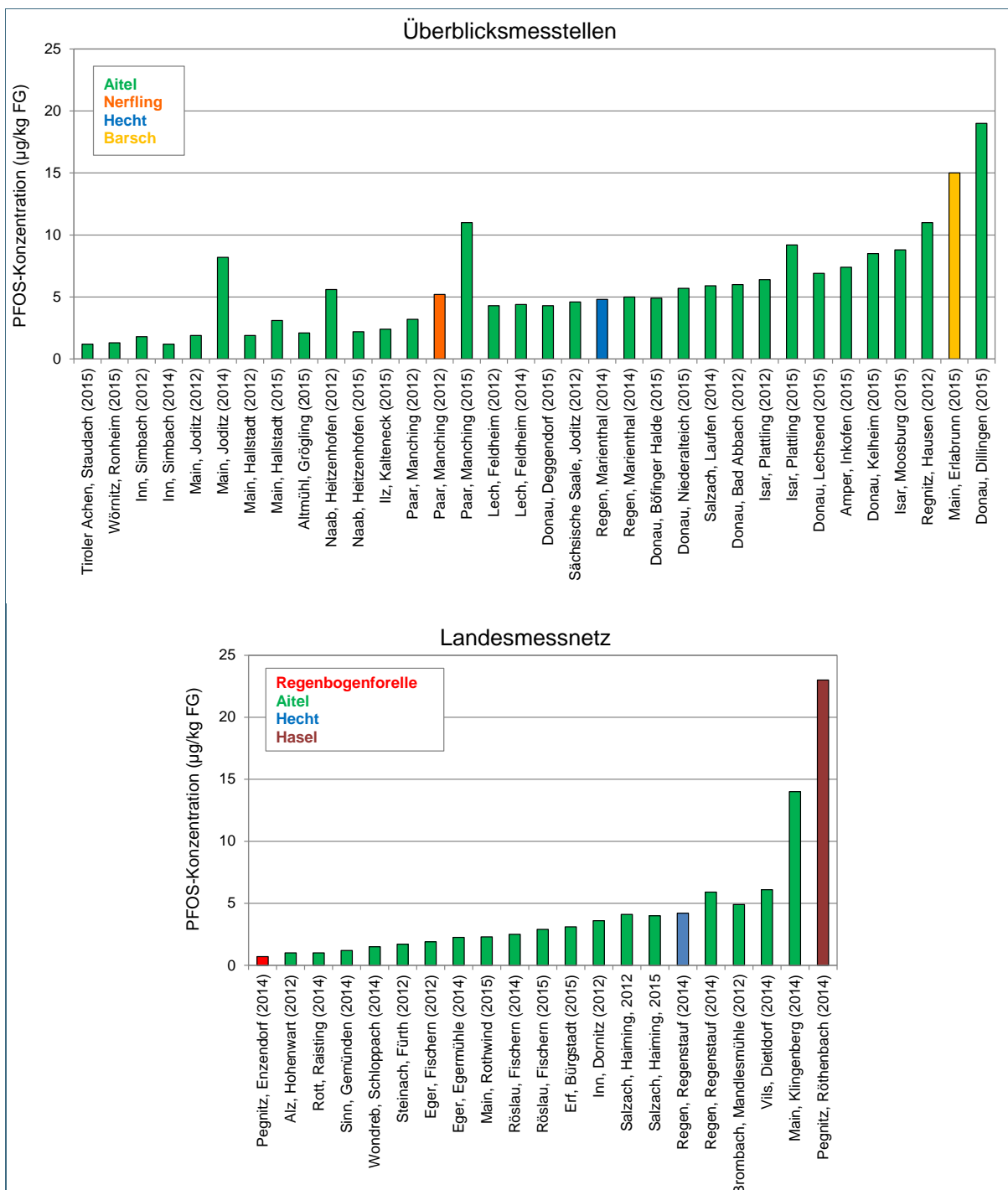


Abbildung 6: PFOS-Konzentration der Fische, die an den Fließgewässern entnommen wurden.

In Abbildung 6 sind die PFOS-Konzentrationen in den Fischen der Fließgewässer für die jeweilige Probennahmestelle des ÜMS und LMS abgebildet. An sechs Messstellen wurde die Umweltqualitätsnorm (UQN) für PFOS von 9,1 µg/kg FG überschritten, dies entspricht 14% der untersuchten Messstellen. Da je Messstelle maximal Daten aus 2 Jahren vorliegen, konnte noch kein zeitlicher Trend abgeleitet werden.

Abbildung 7 zeigt die PFOS-Konzentrationen der Fische, die in den Seen entnommen wurden. In allen Proben konnte PFOS in Konzentrationen größer der Bestimmungsgrenze von 0,5 µg/kg FG nachgewiesen werden. Die UQN wurde am Starnberger See in Barschen und am Steinberger See in Hechten überschritten. Die Ergebnisse aus dem Weißensee und dem Starnberger See, für die sowohl eine Poolprobe für Hechte als auch für Barsche vorliegt, deutet darauf hin, dass Barsche PFOS möglicherweise stärker anreichern als Hechte.

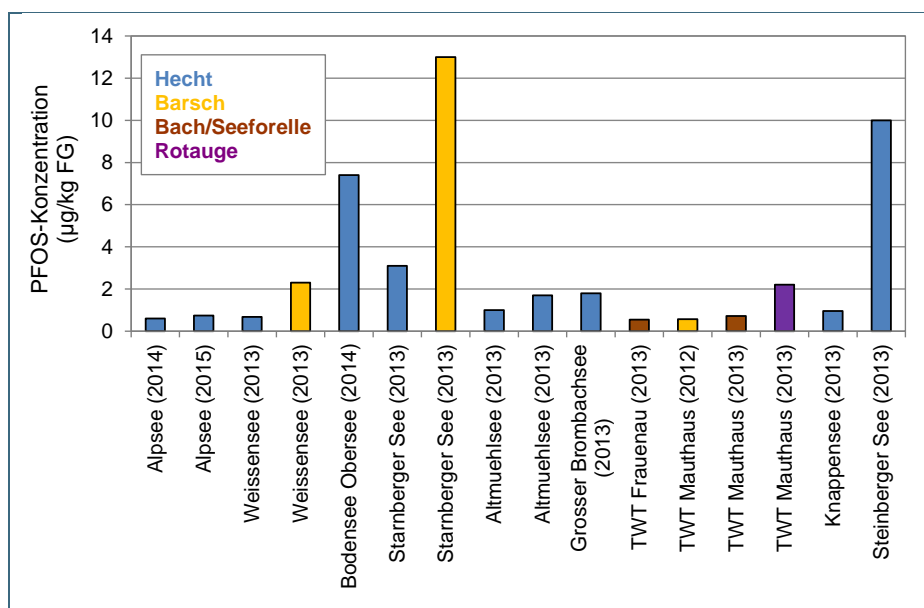


Abbildung 7: PFOS-Konzentration der Fische, die in den Seen entnommen wurden.

4. Belastungssituation im Grundwasser

Flächendeckende Grundwasseruntersuchungen wurden in Bayern bislang nicht durchgeführt. Um mögliche Grundwasser-Schadensfälle aufzudecken, wird in Bayern seit 2006 ein risikobasiertes Grundwassermonitoring durchgeführt. Die Untersuchungen werden durch das LfU, den zuständigen Wasserwirtschaftsämtern bzw. den Verursachern durchgeführt. Der Fokus der Untersuchungen liegt dabei auf zivil und militärisch genutzten Flug- und Landeplätzen, da an diesen Standorten der Einsatz PFC-haltiger Löschmittel sehr wahrscheinlich ist. Daneben wurden exemplarisch auch Brandübungsplätze und Feuerwachen der kommunalen Feuerwehren untersucht. Weiteres siehe Kap. 7 (Altlasten).

5. Belastungssituation im Abwasser

Für die Einleitung PFC-haltiger Abwässer in Gewässer enthält die Abwasserverordnung (AbwV), abgesehen von allgemeinen Anforderungen und Summenparametern, keine konkreten stoffspezifischen Überwachungs- bzw. Grenzwerte nach dem Stand der Technik. In der Fortschreibung der AbwV vom 01.06.2016 ist für PFC in der Anlage 1 zu § 4 AbwV (Analysen- und Messverfahren) lediglich ein konkretes Bestimmungsverfahren vorgegeben (DIN 38407-42, Ausgabe März 2011). Deshalb sind für PFC-haltige industrielle Abwassereinleitungen (Direkt- und Indirekteinleiter) keine Anforderungen festgelegt und werden auch standardmäßig nicht überwacht. Entsprechende Daten sind demnach auch nicht in der „Kläranlagendatenbank“ DA-Bay enthalten. Nur in besonderen Fällen (z. B. bei Überschreitungen des PFC-Vorsorge-richtwerts im Klärschlamm kommunaler Kläranlagen) werden zur Ursachenermittlung PFC-Untersuchungen vom Abwasser und z.T. vom korrespondierenden Gewässer durchgeführt. Da ferner das LfU grundsätzlich keine Abwasser-Daten selbst erhebt, liegen uns nur vereinzelte unsystematische Daten von PFC-Konzentrationen im Abwasser bayerischer Industriebetriebe vor.

6. Belastungssituation im Klärschlamm

Seit 2008 müssen in Bayern alle Klärschlämme bei einer beabsichtigten bodenbezogenen Verwertung und ab einer Ausbaugröße der Kläranlage von 1.000 Einwohnergleichwerten (EW) auf PFC untersucht werden. Damit soll verhindert werden, dass durch belasteten Klärschlamm PFC in die Umwelt freigesetzt werden. Diese Untersuchung muss im Abstand von maximal einem Jahr wiederholt werden. Für eine bodenbezogene Verwertung von Klärschlamm wurde ein Vorsorgewert von 100 µg/kg Trockenmasse (TM) zzgl. einer Toleranz von 25% im Hinblick auf Ungenauigkeiten bei der Probenahme und der Analyse festgelegt. Wird dieser Wert überschritten, muss der Schlamm einer thermischen Entsorgung zugeführt werden.

Im Folgenden wurden die von den Kläranlagenbetreibern zur Verfügung gestellten Untersuchungsergebnisse von 2008 bis 2013 ausgewertet, mit dem Ziel, Informationen zur aktuellen 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.

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, wurden 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.

Für die einzelnen KA liegen keine jährlichen Klärschlammmengen vor. Deshalb wurde für die

Berechnung der Jahresfrachten die durchschnittliche bayerische Klärschlammmenge bezogen auf den EW herangezogen ($10,4 \text{ kg}/(\text{EW} \cdot \text{a})$). Für die Frachtberechnung wurde dieser Wert mit dem EW und der PFC-Konzentration der jeweiligen KA multipliziert.

Im betrachteten Untersuchungszeitraum von 2008 bis 2013 wurden insgesamt 4.981 Klärschlammproben aus 1.165 verschiedenen kommunalen KA auf PFC untersucht. Damit liegt für 85% aller bayerischen kommunalen KA mit einer Ausbaugröße ab 1000 EW bzw. für 74% aller EW mindestens eine PFC-Untersuchung im Klärschlamm vor.

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. Die Maximalkonzentration für PFOS betrug $7.600 \text{ } \mu\text{g}/\text{kg TM}$, für PFDA $597 \text{ } \mu\text{g}/\text{kg TM}$, für PFOA $1.043 \text{ } \mu\text{g}/\text{kg TM}$ und für PFDoA $325 \text{ } \mu\text{g}/\text{kg TM}$. PFNA wurde in 1,6% aller Klärschlammproben größer der NG nachgewiesen, die Maximalkonzentration betrug $171 \text{ } \mu\text{g}/\text{kg TM}$. Die übrigen Verbindungen PFHxA, PFHpA, PFBS, PFHxS, PFDS und PFOSA wurden in weniger als 1% aller Schlammproben detektiert und in Konzentrationen kleiner $125 \text{ } \mu\text{g}/\text{kg TM}$, mit Ausnahme der PFHxA für die eine Maximalkonzentration von $680 \text{ } \mu\text{g}/\text{kg TM}$ ermittelt wurde.

Für jedes Untersuchungsjahr wurden für jede einzelne PFC-Verbindung die Mittelwerte errechnet (siehe Tabelle 2). Diese liegen im gleichen Konzentrationsbereich wie in anderen Studien, die in Europa und den USA durchgeführt wurden. Die höchsten Mittelwerte wurden für PFOS mit $50 \text{ } \mu\text{g}/\text{kg TM}$, PFOA und PFDA mit $16 \text{ } \mu\text{g}/\text{kg TM}$ im Jahr 2008 berechnet.

Tabelle 2: Mittelwerte der Einzelverbindungen des jeweiligen Untersuchungsjahres. Werte kleiner NG wurden einmal $0 \text{ } \mu\text{g}/\text{kg TM}$ und einmal mit $10 \text{ } \mu\text{g}/\text{kg TM}$ berücksichtigt. Damit wird für alle Verbindungen und Untersuchungsjahre ein Bereich angegeben.

Substanz	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

Zwischen 2008 und 2013 wurde im Schlamm von 71 KA der PFC-Vorsorgewert von $125 \text{ } \mu\text{g}/\text{kg TM}$ mindestens einmal überschritten, dies entspricht 6% der untersuchten KA. Abbildung 8 zeigt die PFC-Summenkonzentration im Klärschlamm der untersuchten KA für das jeweilige Untersuchungsjahr. Jährlich wurden zwischen 685 und 784 KA 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 wurden im Klärschlamm von 15 KA sehr hohe PFC-Konzentrationen > 500 µg/kg TM nachgewiesen. Acht dieser Anlagen erhalten Abwässer von Industrieanlagen (Galvanik, Halbleiter- Textil-, Leder- und Papierindustrie), die PFC im Produktionsprozess einsetzen. Im Einzugsgebiet einer KA befindet sich ein Löschübungsbecken, dessen Löschwasser nach Löschübungen in der Vergangenheit über die KA 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.

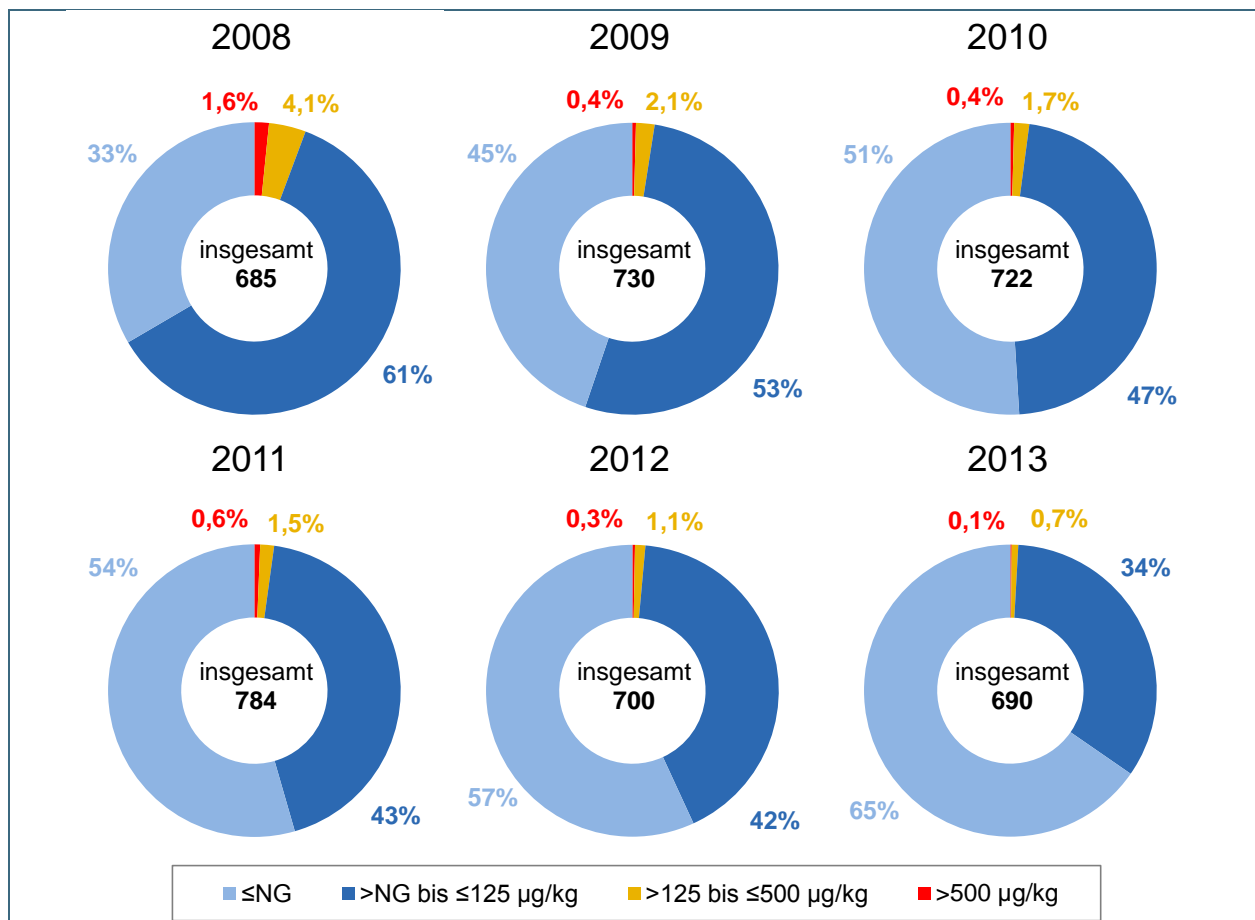


Abbildung 8: PFC-Belastung im Klärschlamm bayerischer kommunaler KA von 2008 bis 2013. Die Zahl im Kreis gibt die Anzahl der Kläranlagen an, die im jeweiligen Jahr untersucht wurden.

Bei der Bewertung der Ergebnisse muss berücksichtigt werden, dass in den sechs betrachteten Untersuchungsjahren nicht zwangsläufig die gleichen KA beprobt wurden. Somit kann eine Abnahme der Belastung auch darauf zurückgehen, dass die Kläranlagenbetreiber, deren Anlagen den Vorsorgewert überschreiten, in den darauffolgenden Jahren den Klärschlamm ohne Untersuchung direkt der thermischen Behandlung zuführten. Betrachtet man die einzelnen KA im zeitlichen Verlauf, zeigt sich, dass bei 2/3 der Anlagen nach einer anfänglichen Überschreitung die PFC-Konzentration wieder deutlich abnimmt und unterhalb des Vorsorgewerts liegt. 1/3 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 KA im gesamten Datensatz eine Regressionsanalyse durchgeführt. Die Regressionsanalyse konnte für 729 Anlagen berechnet werden, dies entspricht 63% der untersuchten KA. Die übrigen KA sind nur einmalig untersucht worden (9%) oder enthielten keine nachweisbaren PFC im Klärschlamm (28%).

Wie Abbildung 9 zeigt, ist für die PFC-Konzentration in den untersuchten KA 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.

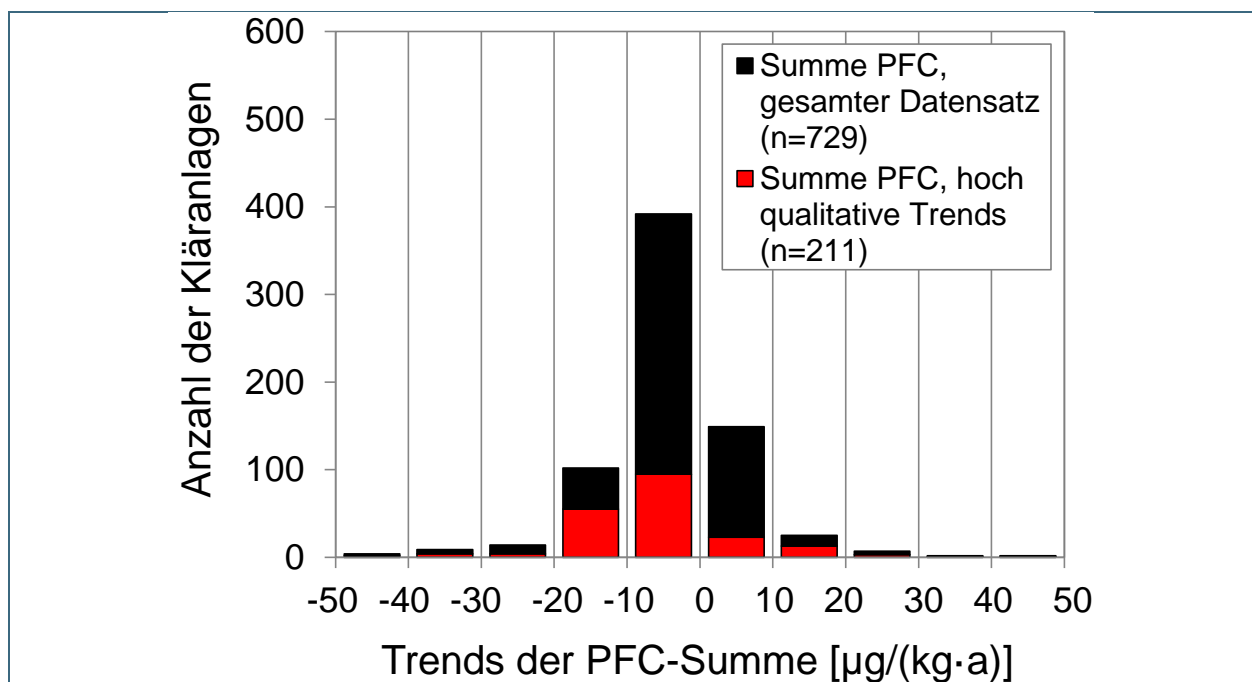


Abbildung 9: Häufigkeitsverteilung der Trends (Steigung der Regressionsanalysen von 2008 bis 2013) der PFC-Summen aller Anlagen, für die Regressionen berechnet werden konnten (schwarze Balken).

In Rot: Trends von hoher Güte mit $R^2 > 0,5$ und mindestens 3 Untersuchungsergebnissen.

Insgesamt 540 der mittels Regressionsanalyse untersuchten KA (das entspricht 47% aller KA im gesamten Datensatz) zeigen abnehmende Konzentrationen, 189 KA (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 hoch-qualitativen Trends (Regression berechnet 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 (siehe Abbildung 9, rote Balken).

Dieses von einer Normalverteilung deutlich abweichende Muster erklärt, warum andere Untersuchungen keine statistisch haltbaren Trends feststellen konnten, sobald versucht wurde, aus

den Daten mehrerer KA einen einzigen, „globalen“ Trend zu berechnen (Olofsson *et al.*, 2012; Armstrong *et al.*, 2016). 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 robuste 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 KA (siehe Abbildung 10). Diese Regressionen konnten für die Verbindungen PFOS, PFOA, PFDA und PFDoA durchgeführt werden, für alle weiteren Verbindungen waren zu wenig Werte gegeben.

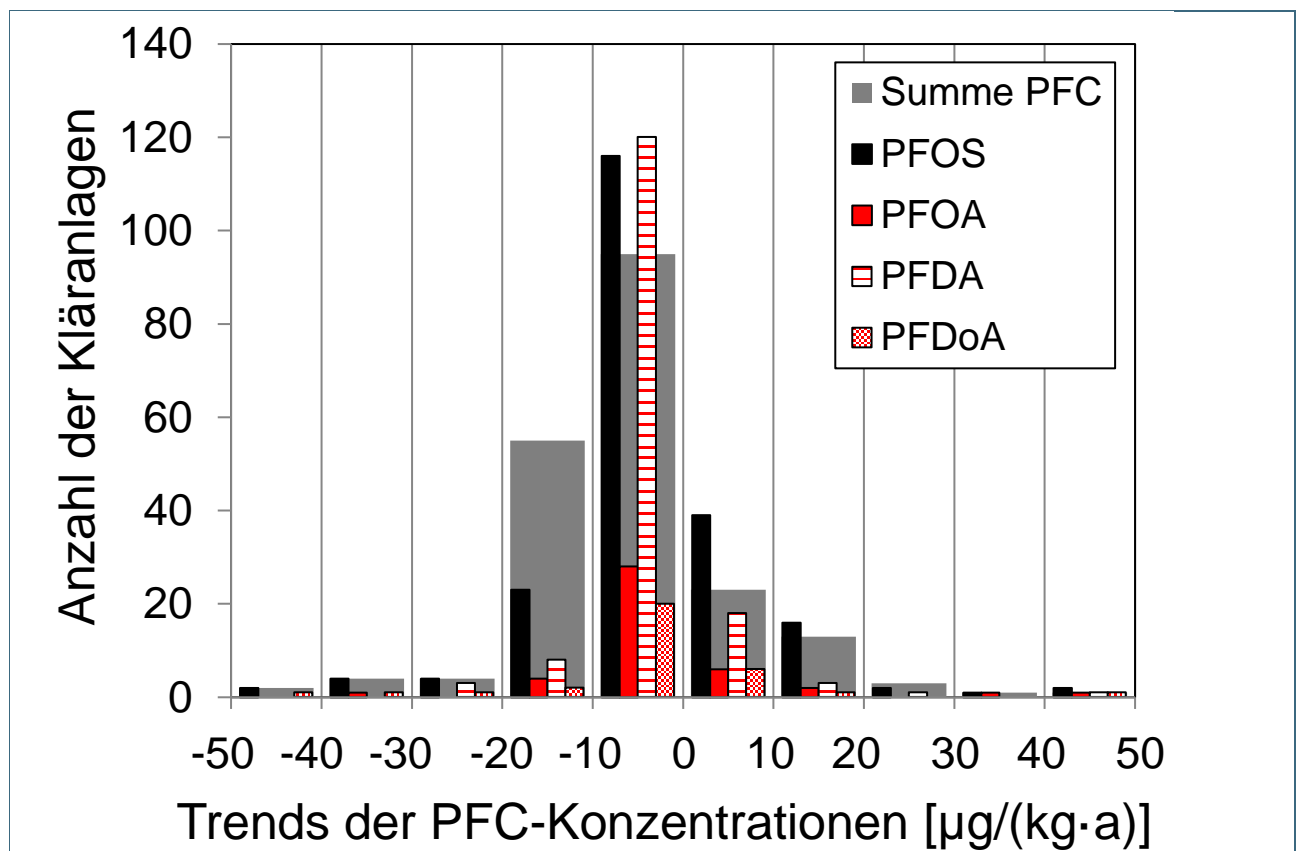


Abbildung 10: Vergleich der Häufigkeitsverteilungen der Trends der untersuchten Einzelsubstanzen mit den Trends der Summen PFC (alle dargestellten Trends mit $R^2 > 0,5$ und mindestens 3 Werten).

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 µg/kg und 125 µg/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 potentiellen PFC-Frachten, die über die Klärschlammausbringung in

die Umwelt freigesetzt werden können, für den Untersuchungszeitraum berechnet. Die gesamte PFC-Fracht, berechnet für alle untersuchten KA, nahm von 17 t/a im Jahr 2008 kontinuierlich auf 2,2 t/a im Jahr 2013 ab (siehe Abbildung 11).

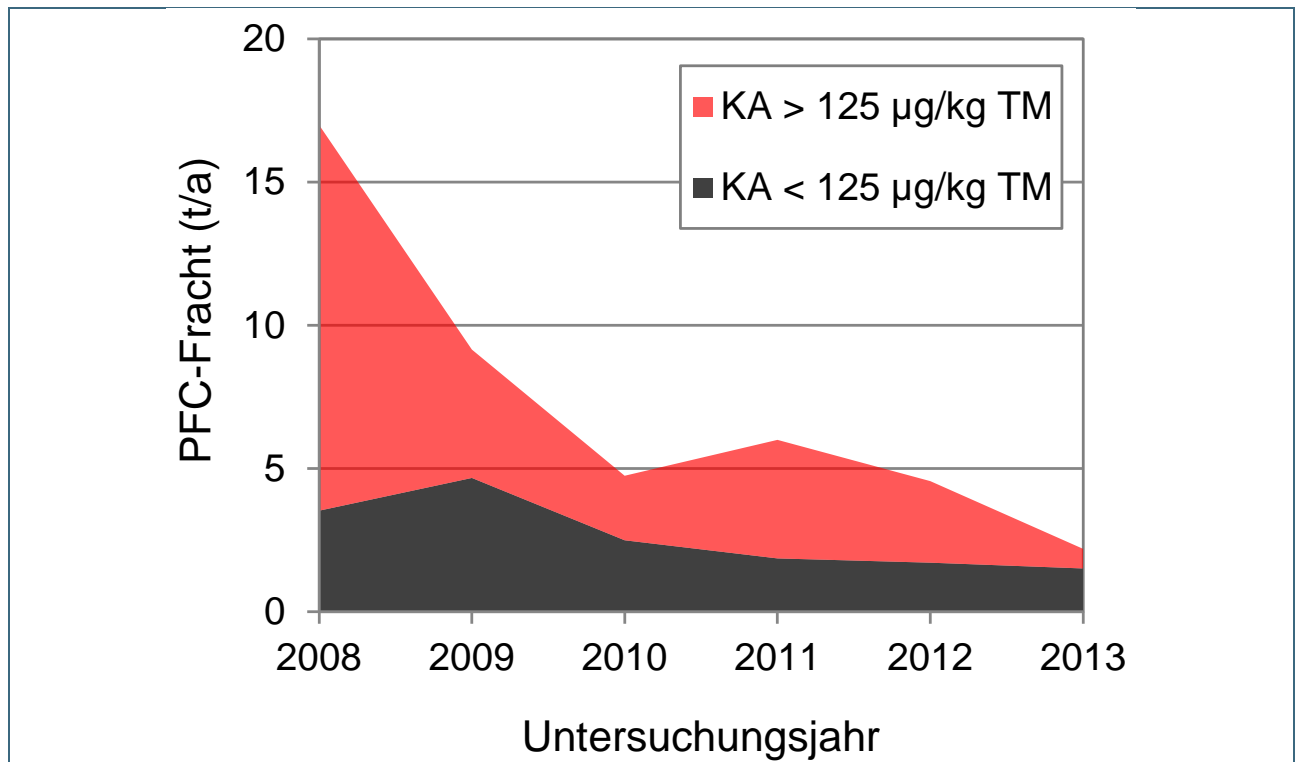


Abbildung 11: PFC-Fracht (in t/a) berechnet als Summe der Frachten aller untersuchten KA. Für die Berechnung wurde die durchschnittliche Klärschlammmenge pro EW (10,4 kg/a) herangezogen.

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 in 2008 auf 1,5 t/a in 2013). Über den gesamten Untersuchungszeitraum konnte damit die Freisetzung von 28 t PFC in die Umwelt verhindert werden. Das Verbot der Ausbringung von Klärschlamm über dem Vorsorgewert von 125 µg/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 KA (Summe PFC > 500 µg/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 12 zeigt die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen und das PFC-Muster im Klärschlamm der betroffenen Anlagen.

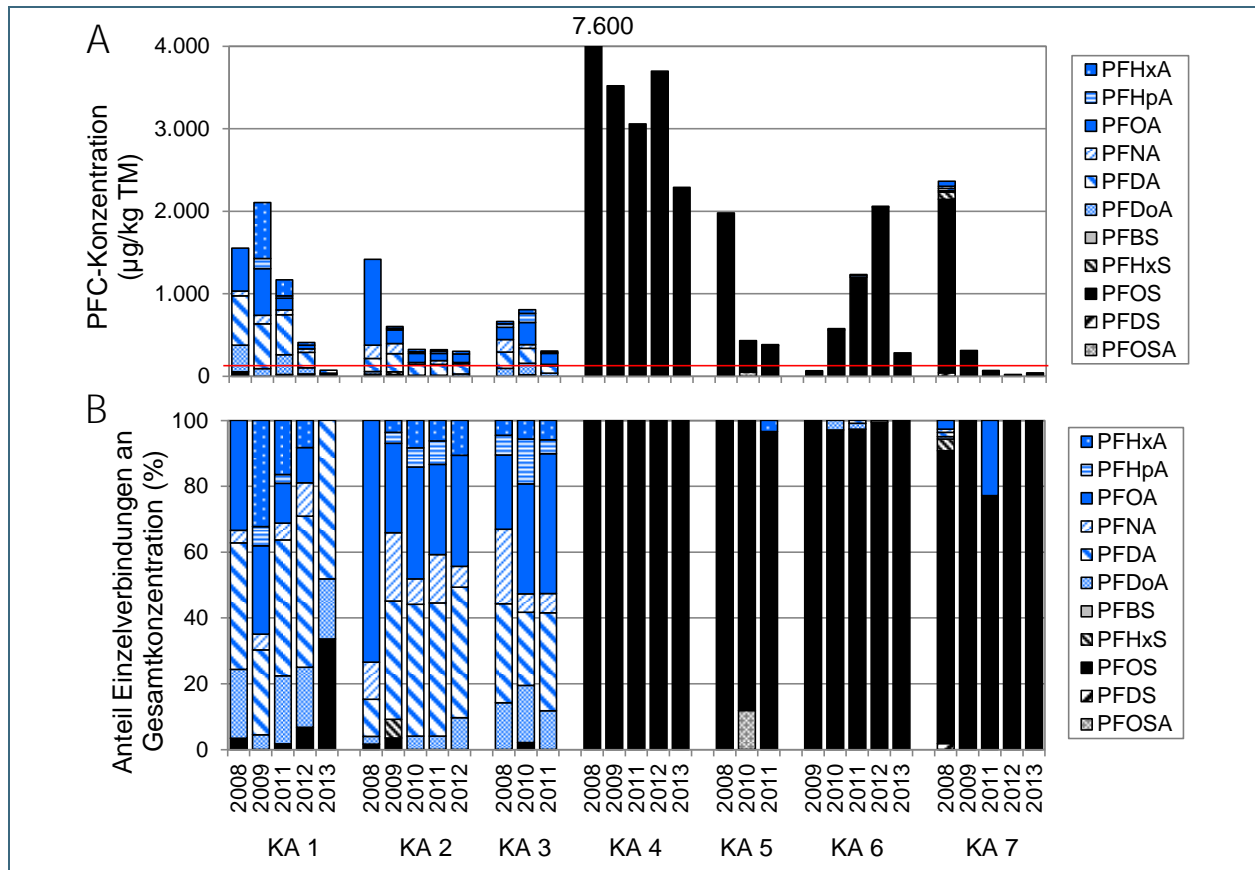


Abbildung 12: A = Zeitliche Entwicklung der PFC-Klärschlammbelastung in sieben ausgewählten KA. Die rote Linie markiert den Vorsorgewert von $125 \mu\text{g/kg TM}$.
B = Anteil der Einzelverbindungen an der PFC- Summenkonzentration.

Es können zwei Gruppen von KA deutlich voneinander unterschieden werden: im Klärschlamm der ersten Gruppe 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. 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.

Für den sechsjährigen Untersuchungszeitraum kann abschließend festgestellt werden, dass die PFC-Konzentrationen im Klärschlamm kommunaler KA deutlich zurückgegangen sind. Dies kann zum einen auf regulatorische Maßnahmen zurückgeführt werden, die in den letzten Jah-

ren 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.

Die Frage, weshalb für 16% der untersuchten KA eine zunehmende PFC-Konzentration im Klärschlamm verzeichnet wurde, konnte 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 weitere Erklärung könnte sein, dass die betroffenen KA 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 für die Jahre 2008 bis 2013 kann keine generelle Aussage zur PFC-Belastung im Abwasser getroffen werden. Denn die langkettigen PFC-Verbindungen werden in den letzten Jahren durch kurzkettige 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 kurzkettigen 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.

s.a.:

Korbinian P. Freier & Hanna Ulrich (2017), *Comparison of a Bayesian and a standard approach for estimating a temporal trend of perfluoroalkyl acids in sewage sludge*, Journal Toxicological & Environmental Chemistry,

Published online: 24 Jan 2017: <http://dx.doi.org/10.1080/02772248.2016.1278543>

Ulrich, H. et.al. (2016): *Entwicklung der PFC-Belastung in kommunalen Klärschlämmen in Bayern*, KA Korrespondenz Abwasser, Abfall· 2016 (63) • Nr. 9, S

7. Gewässer-, Abwasser- und Bodenbelastungen bei Altlasten

Neben dem Sonderfall PFOA Gendorf, bei dem eine umfangreiche Detailerkundung läuft, werden in Bayern derzeit 19 Flächen im Hinblick auf Altlasten oder schädliche Bodenveränderungen mit PFC untersucht oder befinden sich in der Sanierung. Dabei handelt es sich v.a. um Flächen im Umfeld von Flughäfen, Raffinerien und der Chemischen Industrie. Die Ursache für die erhöhten PFC-Konzentrationen im Grundwasser können dabei überwiegend auf den langjährigen Einsatz PFC-haltiger Schaumlöschmittel bei Löschübungen und Brandeinsätzen zurückgeführt werden. Daten liegen dem LfU nur teilweise zu 15 der 19 Flächen vor, weitere Daten liegen ggf. den Vor-Ort-Behörden vor.

Tabelle 3: Maximal gemessene PFC-Konzentrationen ausgewählter Schadensfälle(Anmerkung: in Auswahl einbezogener Datenbestand nicht vollständig; Abkürzungen: GW = Grundwasser, ?= Daten liegen dem LfU nicht vor)

Kategorie	Medium	Einheit	Hauptkontaminanten			$\Sigma(\text{PFHxS, PFOA, PFOS})$	$\Sigma 10\text{PFC}$	Summe aller untersuchter PFC
			PFHxS	PFOA	PFOS			
Industriestandort	GW	µg/L	42.1	9.8	14.7	66.6	95.0	97.9
Industriestandort	GW	µg/L	?	?	4.7	5.1	?	?
	Boden	µg/kg	2.8	1.2	840.0	844.0	845.3	845.3
	Eluat	µg/L	0.1	0.1	34.0	34.1	34.3	34.6
Militärflughafen	Eluat	µg/L	280.0	1.5	13.0	294.5	303.0	303.0
	Boden	µg/kg	13.0	<0,2	140.0	153.0	2.2	2.2
Verkehrsflughafen	GW	µg/L	200.0	10.0	1100.0	1310.0	1377.8	1386.3

In den 15 angeführten Fällen wurden mit einer Ausnahme die Untersuchungen auf die im Routinefall zu analysierenden 10 PFC (Leitlinie zur vorläufigen Bewertung von PFC - Verunreinigungen in Wasser und Boden des LfU - Stand: Januar 2015) durchgeführt. Überschreitungen der vorläufigen Schwellenwerte wurden hier für alle Einzelverbindungen außer Perfluordecansäure nachgewiesen.

In 13 der genannten 15 Fälle wurden zudem weitere PFC untersucht. Die untersuchten PFC-Einzelsubstanzen sowie deren Untersuchungshäufigkeit und die maximal festgestellte Konzentration im Grundwasser bzw. Eluat zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4: Häufigkeit der Untersuchung von PFC und Maximalwerte.

Parameter	Anzahl unter- suchte Flächen	Maximale Konzentration [µg/l] (Medium)
Perfluorbutansäure ^{1) 2)}	15	7,1 (Sickerwasser); 6,5 (Grundwasser)
Perfluorpentansäure ^{1) 2)}	15	15 (Grundwasser)
Perfluorhexansäure ^{1) 2)}	15	32 (Grundwasser)
Perfluorheptansäure ^{1) 2)}	15	12 (Sickerwasser); 3,4 (Grundwasser)
Perfluornonansäure ^{1) 2)}	15	3,5 (Eluat); 1,2 (Grundwasser)
Perfluordecansäure ^{1) 2)}	15	0,2 (Grundwasser)
Perfluorbutansulfonsäure ^{1) 2)}	15	19 (Grundwasser)
Perfluorhexansulfonsäure ^{1) 2)}	15	280 (Eluat); 200 (Grundwasser)
Perfluoroctansulfonsäure ^{1) 2)}	15	
Perfluoroctansäure ^{1) 2)}	14	59 (Sickerwasser); 10 (Grundwasser)
Perfluoroctansulfonamid ²⁾	4	0,18 (Eluat)
Perfluorheptansulfonsäure ²⁾	3	2,9 (Grundwasser)
H4-Polyfluoroctansulfonsäure ²⁾	3	7,1 (Grundwasser)
Perfluorundecansäure	11	1,2 (Oberflächengewässer); 0,03 (Grundwasser)
Perfluordodecansäure	11	0,023 (Oberflächengewässer)
4:2-Fluortelomersulfonsäure	6	0,09 (Oberflächengewässer)
6:2-Fluortelomersulfonsäure	8	6,5 (Oberflächenwasser), 0,1 (Grundwasser)
8:2-Fluortelomersulfonsäure	8	0,004 (Oberflächengewässer)
Perfluordecansulfonsäure	4	0,2 (Grundwasser)
1H,1H,2H,2H-Perfluorfluordecansulfonsäure	2	<BG
1H,1H,2H,2H-Perfluorfluorhexansulfonsäure	2	<BG

Abkürzungen/Anmerkungen: <BG: kleiner Bestimmungsgrenze. Anmerkungen: ¹⁾: im Routinefall zu untersuchende PFC (LfU-Leitlinien, Stand Januar 2015), ²⁾: für diese PFC wurden vom Umweltbundesamt Trinkwasserleitwerte bzw. Gesundheitliche Orientierungswerte empfohlen (Fortschreibung der vorläufigen Bewertung von Per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) im Trinkwasser, 2016).

Weiterhin liegen dem LfU Daten aus einem Fachinformationssystem (INFO-Was) zu Grundwasseruntersuchungen auf PFC aus 38 Messstellen ab 2012 vor. Die Messstellen befinden sich vorrangig an belasteten Standorten (13 Industrieanlagen, 4 im Umfeld von Industrieanlagen mit bekannter PFC-Problematik, 19 im Umfeld von Flugplätzen, 2 Messstellen mit unbekannter Ursache). Als Parameter wurden die in den vorläufigen Leitlinien des LfU aufgeführten PFC sowie zusätzlich vereinzelt Perfluordecansulfonsäure und Perfluoroctansulfonamid analysiert.

Insgesamt liegen 572 Messergebnisse vor, davon 428 unter der Bestimmungsgrenze. Nur für Perfluoroctansäure (57,4 %) und Perfluoroctansulfonsäure (53,1 %) liegen die Fundhäufigkeiten über 50 % (s. Abbildung 13). Von den 144 Messwerten über der Bestimmungsgrenze zeigt Tabelle 5 für die drei häufigsten PFC die Anzahl der Messwerte, die Mittelwerte, den Median und das Maximum.

Tabelle 5: Zusammenfassung der drei häufigsten PFC in INFO-Was.

PFC	Anzahl Messwerte	Mittelwert [ng/l]	Median [ng/l]	Maximum [ng/l]
Perfluoroctansäure	27	102	16	420
Perfluoroctansulfonsäure	26	60	23	270
Perfluorhexansulfonsäure	19	44	7	410

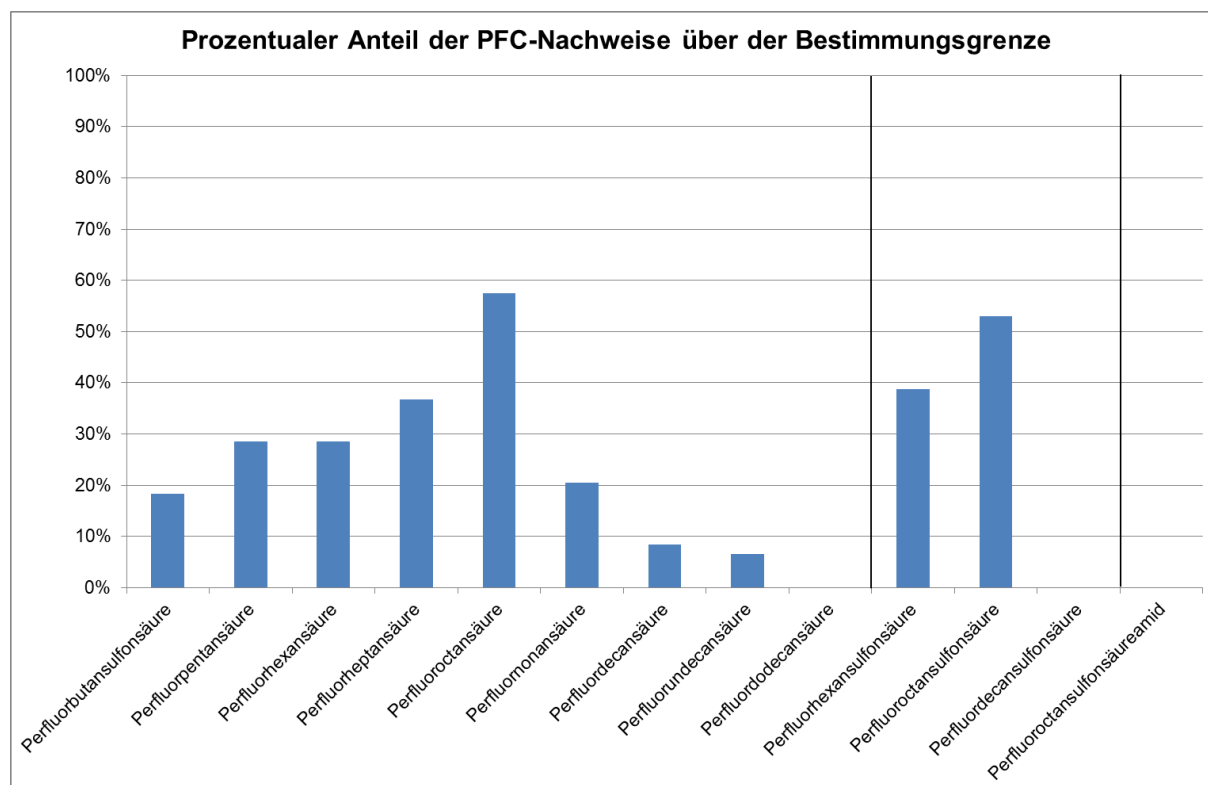


Abbildung 13: Prozentualer Anteil der PFC-Nachweise über der Bestimmungsgrenze.

Darüber hinaus sind im Rahmen des Projektes „Klimaanpassung und Wasserversorgung Risikobewältigung bei Hochwasser, Starkniederschlägen und Uferfiltrateinfluss“ an Uferfiltrat-beeinflussten Standorten (bislang rund 25) nur sporadisch PFC im Grundwasser gemessen worden, da die zugehörigen Fließgewässer nur vereinzelt geringe PFC-Konzentrationen aufwiesen. Die bislang mit Abstand höchsten Werte im Grundwasser liegen bei 60 ng/l für PFHxS und 43 ng/l für PFOS, die an derselben Messstelle (Brunnen) gefunden wurden.

8. PFC-Belastungen an Standorten der Bodendauerbeobachtung

Proben von 4 Bodendauerbeobachtungsstandorten wurden 2016 entnommen und auf PFC-Gehalte im S4-Eluat untersucht (Tabelle 6). Der Nadelwaldstandort Rehau zeigte in der Humusaufgabe einen PFOA-Gehalt knapp unterhalb des aktuellen Leitwerts von 0,1 µg/l (Abbildung 14). Hierfür könnten sowohl Auskämmeffekte des Nadelwaldbestandes im Hinblick auf luftgetragenes PFC als auch die Nähe zu regionalen potenziellen Emittenten verantwortlich sein. Im Gegensatz dazu weisen die 3 übrigen Wiesen- bzw. Hutungsstandorte deutlich geringere PFOA- und PFOS-Gehalte im Oberboden auf. Der Schadstoffeintrag über Deposition wird durch die starke Abnahme der PFC-Gehalte mit zunehmender Tiefe an allen untersuchten Bodendauerbeobachtungsstandorten deutlich.

Tabelle 6: PFC-Gehalte im Eluat [µg/l] von Bodenproben der Bodendauerbeobachtung (Beprobung 2016).

Standort	Nutzung	Probenart	Tiefe	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFNA	PFOS
Rehau	Forst	Auflage	+5-0	0.084	0.021	0.008	0.053	0.030	0.001	0.082	0.017	0.040
Rehau	Forst	Oberboden	0-2	0.033	0.013	0.006	0.050	0.027	0.003	0.11	0.009	0.026
Rehau	Forst	Unterboden	2-12	0.003	<0.001	0.003	0.007	0.007	0.003	0.037	0.003	0.016
Schweinfurt	Grünland	Oberboden	0-20	0.015	0.002	0.001	0.003	0.004	<BG	0.018	0.004	0.009
Schweinfurt	Grünland	Unterboden	20-60	<BG	<BG	0.001	<BG	<0.001	<BG	0.006	<0.001	0.006
Fürth	Grünland	Oberboden	0-20	0.010	0.005	0.005	0.009	0.007	0.008	0.040	0.004	0.054
Fürth	Grünland	Unterboden	20-50	0.002	<0.001	0.005	0.002	0.002	0.005	0.018	0.001	0.035
Hesselberg	Hutung*	Oberboden	0-20	0.010	0.002	0.001	<BG	<BG	<BG	0.002	<BG	0.002
Hesselberg	Hutung*	Untergrund	20-50	0.002	0.001	<BG	<BG	<0.001	<BG	0.003	<BG	<0.001

* Hutung = qualitativ weniger gutes, extensiv genutztes Weideland

Am Bodendauerbeobachtungsstandort Burghausen wurden im Herbst 2016 Proben in 3 Parallelen entnommen und auf PFC im Feststoff analysiert (s. Tabelle 7).

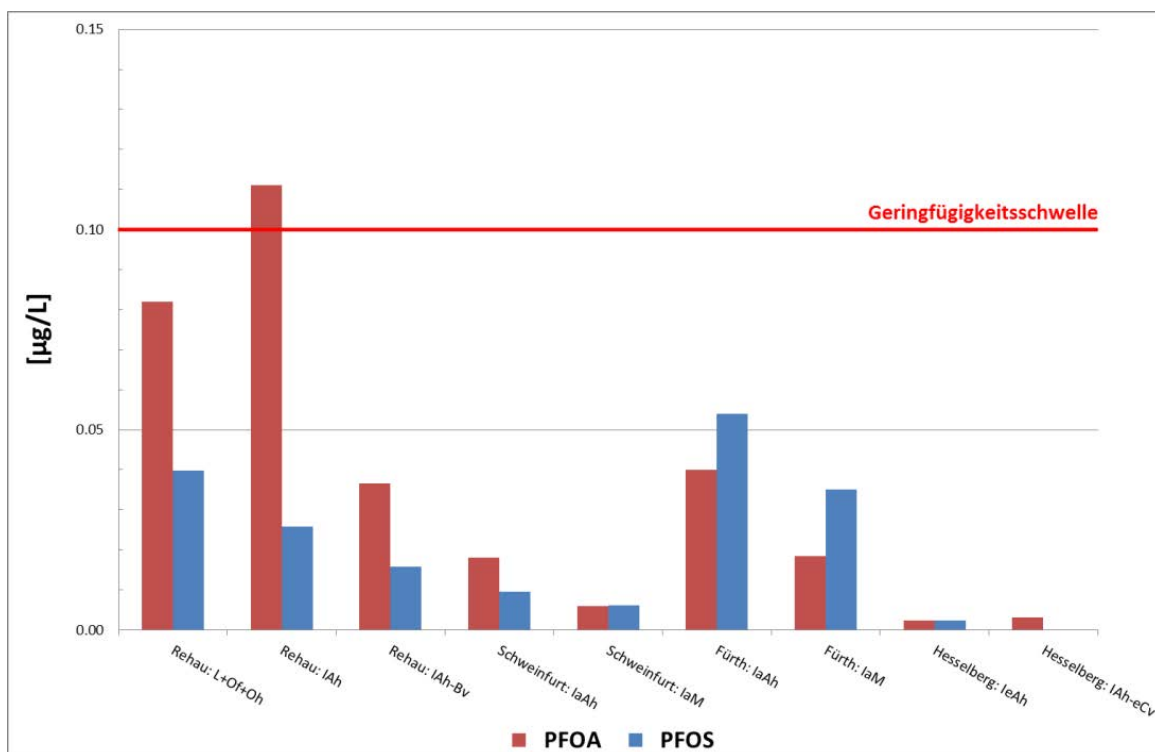


Abbildung 14: PFOA- und PFOS-Gehalte im Eluat von 4 Standorten der Bodendauerbeobachtung.

Tabelle 7: PFC-Gehalte im Feststoff [µg/kg] von Bodenproben der Bodendauerbeobachtung Burghausen (Beprobung 2016).

Horizont	Tiefe	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFOS	PFDA	PFUdA	PFDaA
Parallele 1													
L+Of+Oh	-4.5 - 0	nB	1.9	nn	2.7	4.0	nn	230	10	5.3	17	8.6	8.9
lAh	0 - 1	nB	3.9	nn	3.7	2.4	nn	120	7.1	2.7	6.8	2.2	1.9
lAl-Bv	1 - 20	nB	2.3	nn	7.3	3.0	nn	44	<0.5	nn	<0.5	nn	nn
lIBtv	20 - 30	nB	nn	nn	1.0	0.51	nn	35	nn	nn	nn	nn	nn
lIBtv	30 - 50	nB	1.1	nn	3.5	1.4	nn	23	nn	nn	nn	nn	nn
lIIBv1	50 - 70	nB	<0.5	nn	1.3	0.58	nn	17	nn	nn	nn	nn	nn
lIIBv2	70 - 90	nB	2.8	nn	8.2	2.9	nn	25	nn	nn	nn	nn	nn
lVelCv	90 - 100	nB	<0.5	nn	0.50	<0.5	nn	9.8	nn	nn	nn	nn	nn
Parallele 2													
L+Of+Oh	-4.5 - 0	nB	2.0	nn	2.0	2.2	nn	49	6.5	4.0	15	6.9	8.3
lAh	0 - 1	nB	4.1	nn	4.4	3.0	nn	110	8.6	5.9	16	5.0	5.6
lAl-Bv	1 - 20	nB	<0.5	nn	1.2	0.69	nn	24	<0.5	nn	nn	nn	nn
lIBtv	20 - 30	nB	<0.5	nn	0.82	0.53	nn	23	nn	nn	nn	nn	nn
lIBtv	30 - 50	nB	<0.5	nn	1.0	0.53	nn	16	nn	nn	nn	nn	nn
lIIBv1	50 - 70	nB	<0.5	nn	1.2	0.62	nn	15	nn	nn	nn	nn	nn
lIIBv2	70 - 90	nB	0.95	nn	2.9	1.5	nn	15	nn	nn	nn	nn	nn
lVelCv	90 - 100	nB	nn	nn	<0.5	<0.5	nn	7.7	nn	nn	nn	nn	nn
Parallele 3													
L+Of+Oh	-4.5 - 0	nB	2.0	nn	2.0	2.2	nn	49	6.5	4.0	15	6.9	8.3
lAh	0 - 1	nB	4.1	nn	4.4	3.0	nn	110	8.6	5.9	16	5.0	5.6
lAl-Bv	1 - 20	nB	<0.5	nn	1.2	0.69	nn	24	<0.5	nn	nn	nn	nn
lIBtv	20 - 30	nB	<0.5	nn	0.82	0.53	nn	23	nn	nn	nn	nn	nn
lIBtv	30 - 50	nB	<0.5	nn	1.0	0.53	nn	16	nn	nn	nn	nn	nn
lIIBv1	50 - 70	nB	<0.5	nn	1.2	0.62	nn	15	nn	nn	nn	nn	nn
lIIBv2	70 - 90	nB	0.95	nn	2.9	1.5	nn	15	nn	nn	nn	nn	nn
lVelCv	90 - 100	nB	nn	nn	<0.5	<0.5	nn	7.7	nn	nn	nn	nn	nn

Die Bodenproben zeigten ähnliche Tiefenverläufe der PFOA-Feststoffkonzentration [$\mu\text{g/kg}$]. Während im oberflächennahen Bereich (L+Of+Oh, IA_h) erhöhte PFOA-Konzentrationen auftraten, nahm deren Gehalt mit zunehmender Tiefe des Mineralbodens (IAI-B_v,..., IVeIC_v) deutlich ab (Abbildung 15).

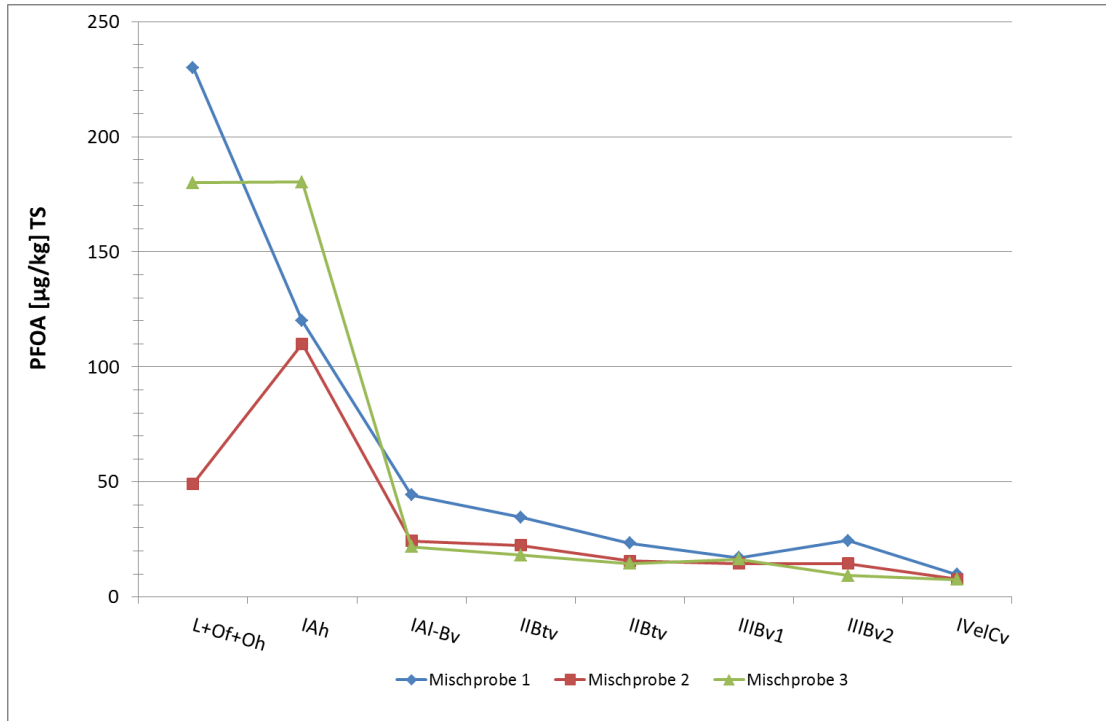


Abbildung 15: Tiefenverlauf der PFOA-Feststoffkonzentration am Standort Burghausen.

Trinkwasseruntersuchungen auf den Gehalt an PFC (Summe)		
Trinkwasserversorgung bzw. Einzelbrunnen	Datum	Konzentration [µg/l]
Kastl	05.01.2010	0,099
Kastl	05.01.2010	0,160
Burgkirchen a.d.Alz	05.01.2010	0,011
Unteremmerting	05.01.2010	0,137
Passau	18.01.2010	0,060
Dobl	29.03.2010	0,003
Passau	19.05.2010	0,070
Passau	19.05.2010	0,073
Passau	19.05.2010	0,065
Passau	19.05.2010	0,063
Unteremmerting	23.06.2010	0,005
Passau	22.12.2010	0,054
Passau	22.12.2010	0,053
Göggingen	06.05.2011	0,004
Aigner a.Eschelberg	18.05.2011	0,135
Oberemmerting	18.05.2011	0,017
Alzgern	19.05.2011	0,031
Vogled	19.05.2011	0,024
Neuötting	19.05.2011	0,078
Kastl	23.05.2011	0,104
Ronhof	06.06.2011	0,007
Mannhof	06.06.2011	0,004
Stadeln	09.06.2011	0,287
Horhausen	04.07.2011	0,004
Limbach	04.07.2011	0,005
Ebelsbach	04.07.2011	0,007
Würzburg	07.07.2011	0,013
Neu-Ulm	26.07.2011	0,005
Kahl a.Main	09.08.2011	0,004
Passau	18.08.2011	0,055
Bad Brückenau	13.12.2011	0,004
Passau	13.12.2011	0,036
Erlau	13.12.2011	0,011
Weyer	10.01.2012	0,007
Passau	24.01.2012	0,045
Wassermungenau	15.02.2012	0,004
Alzgern	02.04.2012	0,016
Burgkirchen a.d.Alz	16.04.2012	0,005
Irschenhausen	19.04.2012	0,001
Burgkirchen a.d.Alz	25.04.2012	0,005
Leipheim	07.05.2012	0,006
Burgkirchen a.d.Alz	06.05.2012	0,221
Kastl	30.05.2012	0,102
Neuötting	31.05.2012	0,092
Aigner a.Eschelberg	30.05.2012	0,170
Burgkirchen a.d.Alz	30.05.2012	0,181
Oberemmerting	30.05.2012	0,265
Alzgern	31.05.2012	0,008

Trinkwasserversorgung bzw. Einzelbrunnen	Datum	Konzentration [µg/l]
Vogled	31.05.2012	0,010
Burgkirchen a.d.Alz	04.06.2012	0,234
Alzger	05.06.2012	0,043
Passau	19.06.2012	0,028
Icking	04.07.2012	0,001
Icking	04.07.2012	0,002
Alzger	10.07.2012	0,153
Gendorf	28.11.2012	0,109
Aigner a.Eschelberg	28.11.2012	0,170
Unteremmerting	28.11.2012	0,244
Unteremmerting	28.11.2012	0,072
Passau	28.11.2012	0,034
Hacklberg	28.11.2012	0,009
Passau	04.12.2012	0,027
Diepersdorf	21.01.2013	0,030
Epfenhausen	08.03.2013	0,469
Weil	08.03.2013	0,377
Epfenhausen	12.03.2013	0,011
Beuerbach	12.03.2013	0,037
Pestenacker	12.03.2013	0,168
Kaufbeuren	25.03.2013	0,014
Alzger	17.05.2013	0,008
Neuötting	17.05.2013	0,152
Kastl	23.05.2013	0,079
Gendorf	23.05.2013	0,020
Aigner a.Eschelberg	23.05.2013	0,243
Oberemmerting	23.05.2013	0,115
Augsburg	01.07.2013	0,023
Augsburg	01.07.2013	0,022
Augsburg	01.07.2013	0,016
Passau	08.07.2013	0,026
Diepersdorf	18.11.2013	0,030
Kastl	15.11.2013	0,132
Gendorf	15.11.2013	0,151
Unteremmerting	15.11.2013	0,161
Aigner a.Eschelberg	15.11.2013	0,215
Passau	17.12.2013	0,025
Alzger	24.06.2014	0,031
Vogled	24.06.2014	0,035
Neuötting	24.06.2014	0,100
Alzger	24.06.2014	0,054
Kastl	25.06.2014	0,113
Aigner a.Eschelberg	25.06.2014	0,214
Gendorf	25.06.2014	0,023
Unteremmerting	25.06.2014	0,254
Passau	26.06.2014	0,032
Neuötting	25.11.2014	0,096
Kastl	25.11.2014	0,096
Kastl	25.11.2014	0,201
Kastl	25.11.2014	0,109

Trinkwasserversorgung bzw. Einzelbrunnen	Datum	Konzentration [µg/l]
Alzgern	27.11.2014	0,082
Vogled	27.11.2014	0,085
Gendorf	27.11.2014	0,037
Unteremmerting	27.11.2014	0,097
Passau	16.12.2014	0,027
Alzgern	11.06.2015	0,016
Vogled	11.06.2015	0,012
Kastl	16.06.2015	0,050
Gendorf	16.06.2015	0,160
Aigner a.Eschelberg	16.06.2015	0,240
Oberemmerting	16.06.2015	0,250
Alzgern	11.06.2015	0,078
Neuötting	12.06.2015	0,049
Passau	13.08.2015	0,028
Gendorf	26.11.2015	0,260
Unteremmerting	26.11.2015	0,247
Aigner a.Eschelberg	26.11.2015	0,310
Passau	01.12.2015	0,028
Alzgern	05.07.2016	0,005
Vogled	05.07.2016	0,028
Aigner a.Eschelberg	06.07.2016	0,365
Aigner a.Eschelberg	06.07.2016	0,365
Oberemmerting	06.07.2016	0,414
Passau	06.07.2016	0,047
Neuötting	18.08.2016	0,260
Kastl	19.08.2016	0,179
Alzgern	28.09.2016	0,263
Burgkirchen a.d.Alz	28.09.2016	0,232
Aigner a.Eschelberg	29.11.2016	0,035
Burgkirchen a.d.Alz	29.11.2016	0,225
Mehring	28.11.2016	0,006
Kastl	28.11.2016	0,125
Alzgern	28.11.2016	0,096
Niederholz	28.11.2016	0,109
Hirten	29.11.2016	0,005
Alzgern	28.11.2016	0,011
Vogled	28.11.2016	0,012
Passau	05.12.2016	0,033
Vogled	03.07.2017	0,038
Alzgern	03.07.2017	0,123
Kastl	29.06.2017	0,160
Aigner a.Eschelberg	05.07.2017	0,022
Unteremmerting	05.07.2017	0,006
Auffang	03.07.2017	0,052
Burgkirchen a.d.Alz	03.07.2017	0,275