

## Überblick über die aktuelle Datenlage und Aktivitäten in Bayern seit 2007

Dr. Manfred Sengl (LfU), PD Dr. Hermann Fromme (LGL)

Seit der ersten Fachtagung am LfU im November 2007 haben sowohl das LfU als auch das LGL umfangreiche Untersuchungen zu poly- und perfluorierten Verbindungen durchgeführt.

### Aktivitäten im Bereich des Industrieparks Gendorf

Die festgestellte Belastung im Umfeld des Industrieparks Gendorf mit PFOA (Hilfsstoff bei der Fluorpolymerproduktion) wurde durch eine Vielzahl von Untersuchungen von Luft, Boden, Grundwasser und Oberflächenwasser dokumentiert. So wurden ein hydrogeologisches Basisgutachten durch das Wasserwirtschaftsamt Traunstein angefertigt, um die Grundwasserfließrichtungen darstellen zu können, wobei die PFOA-Belastung in vorhandenen bzw. neu gebohrten Brunnen in zwei Messkampagnen ermittelt wurde. In der Folge wurden die Brunnen der Inn/Salzach-Gruppe, die von belastetem Grundwasser angeströmt werden, mit Aktivkohle-Filter ausgerüstet.

Umfangreiche Lysimeter- und Säulenversuche zur Charakterisierung des Stoffverhaltens wurden durchgeführt (siehe Vortrag Dr. Gierig).

2010 wurde schließlich eine umfangreiche Detail-Untersuchung nach §9 Abs. 2 BBodSchG durch ein renommiertes Ingenieurbüro mit folgenden wesentlichen Zielen gestartet:

- weitere Abgrenzung der PFOA-Belastung in Boden und Grundwasser
- modellgestützte Prognose des Ausbreitungsverhaltens in Boden, Grundwasser und Oberflächenwasser
- abschließende Gefährdungsabschätzung.

Eine ausführliche Darstellung der Untersuchungen im Raum Gendorf ist unter [http://www.lfu.bayern.de/analytik\\_stoffe/analytik\\_org\\_stoffe\\_perfluorierte\\_chemikalien/pfoa\\_gendorf/index.htm](http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/pfoa_gendorf/index.htm) zu finden.

PFOA wurde bis Ende 2008 durch den aus toxikologischer Sicht günstigeren Ersatzstoff ADONA vollständig substituiert<sup>1</sup>. Diese Umstellung wird von Behördenseite durch Untersuchungen in verschiedenen Umweltkompartimenten begleitet. Durch eine Optimierung der Rückgewinnung des Emulgators sowie durch eine verbesserte Abluftwäsche konnte die Rückhalterate für ADONA gegenüber PFOA noch verbessert werden.

### PFC in Klärschlamm

Bereits 2007 wurden in Klärschlämmen von Kläranlagen mit vermuteten PFC-Einleitungen z.T. hohe Belastungen insbesondere mit PFOS nachgewiesen (Maximalwert für PFOS 6,7 mg/kg TM). Im Januar 2008 wurden daher die Kreisverwaltungsbehörden gebeten, den Betreibern von Kläranlagen >1000 EW anzuordnen, vor Abgabe des Klärschlammes auf landwirtschaftliche Flächen und zu Rekultivierungszwecken Untersuchungen des Klärschlammes auf PFC (11 Einzelsubstanzen) durchzuführen. Bei einer Überschreitung des Vorsorgewertes von

---

<sup>1</sup> Gordon S.C., Toxicological evaluation of ammonium 4,8-dioxa-3H-perfluorononanoate, a new emulsifier to replace ammonium perfluorooctanoate in fluoropolymer manufacturing, Reg. Tox. Pharm. 59, 64-80 (2011)

100 µg/kg TS (unter Berücksichtigung einer analytischen Messunsicherheit von 25%) wurde die Abgabe an die Landwirtschaft und zu Rekultivierungszwecken untersagt. Die von den Betreibern erhaltenen Ergebnisse waren an die Behörden zu melden und wurden vom LfU ausgewertet, so dass bezüglich Klärschlamm eine sehr breite Datenbasis vorhanden ist (siehe Vortrag Fr. Ulrich).

### PFC in Oberflächengewässern

Zur Abklärung der flächenhaften Belastung von Oberflächengewässern mit perfluorierten Verbindungen (PFC) wurden die zur Umsetzung der WRRL in Bayern ausgewählten Überblicksmessstellen herangezogen. Die Probenahme erfolgte nach den Regeln für die Untersuchung flussgebietsspezifischer Stoffe (die u.a. zur Beurteilung des ökologischen Zustands von Oberflächenwasserkörpern dienen) an 4 aufeinanderfolgenden Quartalen im Zeitraum 4. Quartal 2007 – 3. Quartal 2008. Es wurden 8 PFC in die Untersuchung einbezogen. Die analytischen Bestimmungsgrenzen lagen im Bereich von 1 - 4 ng/l.

PFC sind zumindest im Spurenbereich in allen Oberflächengewässern anzutreffen. Lediglich an der Überblicksmessstelle Isar/Mittenwald konnten in keinem Fall PFC identifiziert werden.

Nur an wenigen Messstellen übersteigen die Befunde einzelner PFC eine Konzentration von 10 ng/l. An einigen Messstellen sind typische PFC-Muster zu erkennen, so dass Oberflächengewässer an Hand der Ergebnisse nach dem jeweiligen anthropogenen Einfluss differenziert werden können.

Die Belastung von Oberflächengewässern mit PFOA (sowie in untergeordneter Menge PFHxA und PFHpA) aus dem Industriepark Gendorf (Einleitung in die Alz) lässt sich an den Messstellen Inn/Simbach, Inn/Ingling und Donau/Jochenstein verfolgen. Seit ca. Jahresmitte 2008 wird PFOA bei der Fluorpolymerherstellung weitgehend durch den Ersatzstoff ADONA, sodass bereits im Juli 2008 die PFOA-Gehalte bereits auf ca. 1/5 der zuvor gemessenen Konzentrationen abgesunken waren.

Die höchsten Werte für PFOS, das in Oberflächengewässern von allen untersuchten PFC in ökotoxikologischer Hinsicht die größte Rolle spielt, wurden an der Messstelle Regnitz/Hausen mit einer maximalen Konzentration von 39 ng/l gefunden. Bei Abwasseruntersuchungen im Raum Nürnberg/Fürth/Erlangen wurde 2007 ein metallverarbeitender Betrieb als eine Quelle für PFOS-Einträge (allerdings mit vergleichsweise niedrigen Frachten) identifiziert.

PFBS, das als möglicher Ersatzstoff für PFOS bei der Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen genannt wird, konnte nur an der Messstelle Isar/Moosburg einmalig in einer Konzentration größer 10 ng/l gefunden werden.

Das in bayerischen Fließgewässern am häufigsten nachgewiesene PFC ist weiterhin PFOA, das außer in Inn und Donau insbesondere an der Messstelle Sächsische Saale/Joditz in Konzentrationen bis 18 ng/l gefunden wurde. Dort sind auch die homologen perfluorierten Carbonsäuren regelmäßig enthalten, was auf spezifische PFT-Anwendungen im Einzugsgebiet hindeutet. PFOS ist dagegen an dieser Messstelle nur im Spurenbereich zu finden.

Die detaillierten Messergebnisse sind unter

[http://www.lfu.bayern.de/analytik\\_stoffe/analytik\\_org\\_stoffe\\_perfluorierte\\_chemikalien/doc/pft\\_ueberblicksmessstellen.pdf](http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/doc/pft_ueberblicksmessstellen.pdf) zu finden.

### PFC in Komposten und Vergärungsrückständen

Im Jahr 2009 führte das LfU eine Messkampagne zur Untersuchungen von Komposten und Vergärungsrückständen aus insgesamt 36 Anlagen durch (Bioabfallkompostierung (11), Grüngutkompostierung (11), Bioabfallvergärung (6) und landwirtschaftliche Biogasanlagen (8)). Neben einer Vielzahl organischer Spurenstoffe wurden auch PFC untersucht.

Es wurden insbesondere PFOA und PFOS nachgewiesen:

	Komposte	Vergärungsrückstände
• PFOA (µg/kg TM)	<0,5 – 21	<0,5 - 32
• PFOS (µg/kg TM)	<0,5 – 14	<0,5 – 8,8

Daneben wurden in einigen Proben noch PFDA und PFHxA gefunden. Grundsätzlich lagen die Konzentrationen in Bioabfallkomposten höher als in Grüngutkomposten.

Der detaillierte Bericht ist unter

[http://www.bestellen.bayern.de/application/applstarter?APPL=STMUG&DIR=stmug&ACTIONxSETVAL\(index.htm,APGxNODENR:29,USERxBODYURL:artdtl.htm,AARTxNR:lfu\\_abfall\\_00178\)=X](http://www.bestellen.bayern.de/application/applstarter?APPL=STMUG&DIR=stmug&ACTIONxSETVAL(index.htm,APGxNODENR:29,USERxBODYURL:artdtl.htm,AARTxNR:lfu_abfall_00178)=X) abrufbar.

### PFC in Karpfen aus Bioakkumulationsteichen von Kläranlagen >100.000 EW

In Bayern sind die Betreiber von Kläranlagen >100.000 EW verpflichtet einen mit gereinigtem Abwasser beschickten Teich zu unterhalten, in den im Frühjahr unbelastete Karpfen eingesetzt werden. Die im Oktober/November wieder entnommenen Fische werden zum Nachweis bioakkumulierender Stoffe untersucht.

In Muskulatur- und Leberproben von 36 kommunalen und 6 industriellen Kläranlagen vom Herbst 2008 wurden 10 PFC analysiert, wobei Pools von jeweils 3 Fischen gebildet wurden.

Erwartungsgemäß waren v.a. Belastungen mit PFOS (Maximalwerte: Muskulatur bis 170 µg/kg FG und Leber bis 5900 µg/kg FG) feststellbar. Die bei einer industriellen Kläranlage ermittelten PFOS-Werte von 2500 µg/kg FG in der Leber konnten zwischenzeitlich auf „Altlasten“ aus einem großen Brandfall im Jahr 2005 mit Löschschaumeinsatz zurückgeführt werden (Verwendung von belastetem Grundwasser als Brauchwasser mit anschließender teilweiser Einleitung in die Kläranlage).

PFOA war auf Grund der geringen Bioakkumulation lediglich im Bereich der BG nachweisbar, während zusätzlich PFDA (Einzelfall: Muskulatur 290 µg/kg FG und Leber 2300 µg/kg FG) in höheren Konzentrationen zu finden war.

Eine Nachuntersuchung an Bioakkumulations-Karpfen von 7 hoch belasteten Kläranlagen vom Herbst 2010 haben die Ergebnisse bestätigt.

Die Einzelergebnisse sind unter

[http://www.lfu.bayern.de/analytik\\_stoffe/analytik\\_org\\_stoffe\\_perfluorierte\\_chemikalien/doc/ergebnisse\\_fischuntersuchungen\\_bioakkumulation.pdf](http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/doc/ergebnisse_fischuntersuchungen_bioakkumulation.pdf) einsehbar.

### Weitere Untersuchungen

Aktuell stehen Belastungen von Grund- und Oberflächengewässer durch Feuerlöschmittel, z.B. durch jahrelangen Einsatz PFOS-haltiger Schaummittel an Feuerlöschübungsplätzen einschlägiger Industriebetriebe bzw. Flughäfen – im Mittelpunkt des Interesses. Dabei wird auch die in neuen Feuerlöschschäumen häufig enthaltene 6:2-Fluortelomersulfonsäure in die Untersuchungen mit einbezogen.

### PFC in Lebens- und Futtermitteln

Die Datenbasis für Futtermittel und ausgewählte Lebensmittel konnte ebenfalls deutlich erweitert werden (siehe Vorträge Dr. Knapp und Dr. Zimmermann). Gleichzeitig wurden PFC im Rahmen des Humanbiomonitorings detaillierter betrachtet (siehe Vortrag PD Dr. Völkel).