

Hintergrundbelastung kommunaler Kläranlagen mit Perfluorierten Tensiden im Land Sachsen-Anhalt 2008



**Untersuchungen von Klärschlämmen sowie von Abwasserproben der
Kläranlagenzu- und –abläufe in 41 kommunalen Kläranlagen
im Land Sachsen-Anhalt auf PFOA und PFOS im Jahre 2008**

Gliederung:

- 1 Veranlassung für die durchzuführenden Untersuchungen von Klärschlamm und Abwasser auf PFT**
- 2 PFT- Untersuchungen in kommunalen Klärschlämmen**
- 3 PFT- Untersuchungen in Abwasser**
- 4 Zusammenfassung**

Anlage 1 – Abkürzungen

Anlage 2 - Quellenverzeichnis

1 Veranlassung für die durchzuführenden Untersuchungen von Klärschlamm und Abwasser auf PFT

Klärschlamm, der bei der Reinigung von kommunalem Abwasser als Abfall anfällt, wird auf Grund der möglichen Vielzahl enthaltener Substanzen bzgl. der stofflichen Verwertung in der Landwirtschaft immer wieder kritisch diskutiert. Ein Eintrag von Fremdstoffen in die Umwelt über diesen Pfad ist im Hinblick auf einen vorsorgeorientierten Boden- und Verbraucherschutz zu vermeiden. Dies trifft insbesondere auch auf die ausschließlich anthropogen eingetragenen Perfluorierten Verbindungen (PFT) zu. Als Hauptbelastungsquellen für die Umwelt und den Menschen werden Abwässer aus Industrie und Haushalten sowie Verbraucherprodukte diskutiert.

Was sind PFT?

Perfluorierte Verbindungen kommen in der Natur nicht vor, sondern sind ausschließlich vom Menschen geschaffen. Die beiden Stoffgruppen Perfluorcarbonsäuren und Perfluorsulfonsäuren werden schon seit über 50 Jahren synthetisch hergestellt.

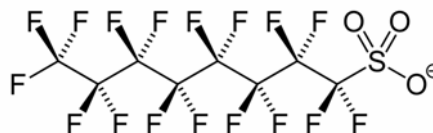
In perfluorierten Verbindungen sind alle Wasserstoffatome in den Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen durch das Element Fluor ersetzt. Diese Bindung ist äußerst stabil. Perfluorierte Verbindungen sind daher in der Umwelt nicht abbaubar. „Normale“ Abbauprozesse mit Wasser, Luft, Licht oder Bakterien können die Bindung nicht zerstören.

Perfluorcarbonsäuren und Perfluorsulfonsäuren werden wegen ihrer speziellen grenzflächenaktiven Eigenschaften auch zusammengefasst als „**Perfluortenside**“ bezeichnet. Daher der inzwischen häufig verwendete Kurzbegriff „**PFT**“. Zur Herstellung der Fluorpolymere werden Salze der Perfluorcarbonsäuren und Perfluorsulfonsäuren als Hilfsmittel benötigt. Die bekannteste Perfluorcarbonsäure ist Perfluorooctansäure (PFOA). Die bekannteste Perfluorsulfonsäure ist die Perfluorooctansulfonsäure (PFOS).

Wichtige Vertreter sind:



PFOA
Perfluorooctansäure



PFOS
Perfluorooctansulfonat

Auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften - wasserabweisend, resistent gegenüber aggressiven Chemikalien, hohe thermische Stabilität und weil an PFT fast nichts haftet, werden perfluorierten Verbindungen seit den 50er-Jahren als Antihafbeschichtung in Pfannen und Töpfen eingesetzt. Weit verbreitet und stark zunehmend ist auch die Verwendung in Kleidung zum Schutz vor Nässe. Anwendung finden sie auch in der Luftfahrt- und Militärtechnik, Medizintechnik (Implantate), Optik (Linsen) und zur Beschichtung von Laborgeräten.

Anwendungsbereiche und Eintragsquellen

Poly- und perfluorierte Tenside finden auf Grund ihrer thermischen und chemischen Stabilität und Beständigkeit gegenüber Verwitterung und UV- Strahlen breite Verwendung in vielen Industrie- und Konsumprodukten. Sie zeichnen sich durch öl-, schmutz-, farb-, fett- und wasserabweisende Eigenschaften aus. Aus diesem Grund werden diese Fluorchemikalien angewendet in:

- wasserdichter und atmungsaktiver Funktionskleidung und –schuhen (Gore-Tex-Textilien u. ä.)
- Sprays für Bekleidung, Möbel, Schuhe, Zelte
- Wandfarben und Hausreinigungsmitteln
- schmutzabweisenden Teppichen, Möbeln, Tapeten
- fettabweisenden Lebensmittelverpackungen
- antihafbeschichtetem Kochgeschirr

Eine breite Anwendung haben PFT auf Grund ihrer positiven physikalisch- chemischen Eigenschaften in verschiedenen Industriezweigen, wie /1/:

- Textil-, Teppich- und Lederindustrie
- Papierindustrie (Beschichtungen)
- Feuerlöschschäume (nicht – Pulver)
- Fotoindustrie
- Hydraulikflüssigkeiten
- Galvanische Prozesse (Entschleierungsmittel)
- Polymerindustrie

Abwasser aus den o.g. Industriezweigen kann erhöhte Mengen an PFT enthalten. Als weitere Quellen für den Eintrag von PFT wurden festgestellt:

- Abfallbehandlung (Waschwasser Kunststoffrecycling, Behandlung von Deponiesickerwasser bzw. Reinigung von Membranmodulen der Sickerwasseraufbereitung)
- Holzverarbeitung (Herstellung von Paneelen und Laminat)
- Reinigung von optischen Instrumenten

Wirkungen auf Mensch und Umwelt

Humantoxikologische Bewertung

Bei nahezu allen bisher publizierten Nachweisen der perfluorierten Verbindungen dominieren Perfluorooctansulfonat (**PFOS**) und Perfluorooctansäure (**PFOA**). Deshalb sind deren **giftige (toxische)** Wirkungen gut untersucht.

In Tierversuchen erwiesen sich PFOS und PFOA nach kurzzeitiger Belastung über die Nahrung, die Luft und die Haut als mäßig toxisch. In Langzeitstudien mit Ratten und Mäusen fördern jedoch beide Verbindungen die Entstehung von Leber- und Bauchspeicheldrüsentumoren. Die Übertragbarkeit dieser Befunde auf den Menschen ist jedoch umstritten.

PFOA und PFOS sind **nicht mutagen**, das heißt, sie verändern das Erbgut nicht. Keine der beiden Verbindungen reagiert selbst mit dem genetischen Material. Allenfalls indirekt, über die Auslösung so genannten „oxidativen Stresses“ (Zell- und Organschädigung durch bestimmte, chemisch hoch reaktive Varianten von Sauerstoff und deren Verbindungen mit Wasserstoff), können sie bei hoher Dosierung das Erbgut schädigen.

Die **fortpflanzungsgefährdenden** Wirkungen von PFOS und PFOA sind unbestritten. Die wirksamen Dosierungen sind aber sehr hoch. Das Problem ist die Übertragbarkeit von Beobachtungen zum Verhalten von PFOA im Tierversuch auf den Menschen: Die beobachtete Zeit bis zur Ausscheidung der Chemikalie aus dem menschlichen Körper ist länger als beim tierischen Organismus. Daher ist derzeit anzunehmen, dass der Körper des Menschen den Stoffen wesentlich länger ausgesetzt ist. Entwarnung zu geben, wäre voreilig. Zusätzliche Studien zum Verhalten von PFOA und weiterer perfluorierter Verbindungen im Menschen sind nötig.

Ökotoxikologische Bewertung

Schädliche Wirkungen perfluorierter Verbindungen auf Lebensgemeinschaften in Gewässern treten erst in relativ hohen Konzentrationen – weit über den in der Umwelt nachgewiesenen Konzentrationen – auf.

Gemeinsam ist allen perfluorierten Verbindungen, dass sie eine hohe Persistenz besitzen. Im Detail zeigen sich die Unterschiede zwischen PFOS und PFOA folgendermaßen:

Stoffe, die gleichzeitig langlebig sind, sich in Organismen anreichern und sehr giftig sind (sogenannte PBT-Stoffe) sind wegen der Kombination aus diesen Eigenschaften besonders risikoreich für Mensch und Umwelt. Deshalb haben sich die EU-Mitgliedstaaten für PBT-Stoffe auf gemeinsame Regelungskriterien verständigt: Die neue EU-Chemikalienverordnung REACH sieht für sie ein EU-weites Zulassungsverfahren vor. Das bedeutet, jede Verwendung ist zu beantragen und wird nur zugelassen, falls keine Alternativen existieren und die sozioökonomischen Vorteile eindeutig nachgewiesen sind.
/2,3,4/

PFOS erfüllt die PBT-Kriterien der EU. Denn neben der Persistenz (P) und der Toxizität (T) ist eine sehr hohe Anreicherung (Bioakkumulation – B) in aquatischen Organismen nachgewiesen.

Auch **PFOA** ist persistent (P) und toxisch (T). Allerdings sprechen die derzeit vorliegenden Studien gegen ein besorgniserregendes Anreicherungsverhalten. /5/

Die Voraussetzungen für eine Bewertung als PBT-Stoff sind nach den derzeitigen Erkenntnissen nur für PFOS erfüllt.

Weil **PFOS** ein PBT-Stoff ist, hat die EU das Inverkehrbringen und die Verwendung von PFOS ab dem 27. Juni 2008 verboten. /6,7,8/

Von dem Verbot ausgenommen werden die Anwendungen als Antirefleksionsbeschichtungen für fotolithografische Verfahren und fotografische Beschichtungen bei der Herstellung von Prozessoren, für die es in der Halbleiterindustrie keine Alternative gibt. Auch ihre Verwendungen als Antischleiermittel bei Verchromungen und sonstigen galvanotechnischen Anwendungen sowie als Hydraulikflüssigkeit (Luftfahrt) sind von dem Verbot ausgenommen. Für die Anwendung in Galvaniken gilt die Ausnahme vom Verwendungsverbot nur unter der Voraussetzung der Reduzierung von PFOS- Emissionen auf ein Mindestmaß durch vollständigen Einsatz des Standes der Technik. Für Bestände PFOS-haltiger Feuerlöschmittel gilt eine Aufbrauchfrist.

Besitzer von PFOS, für welche die erwähnten Ausnahmeregelungen gelten, waren bis 30. August 2008 verpflichtet, vorhandene Bestände an PFOS bzw. Prozesse, bei denen PFOS zum Einsatz gelangt, der Bundesstelle für Chemikalien (Anmeldestelle) nach Chemikaliengesetz und der zuständigen Landesbehörde mitzuteilen.

Als Substituenten von PFOS kommen teilweise andere per- oder polyfluorierte Verbindungen – Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) oder H4-Perfluoroctansulfonsäure (H4PFOS) - zum Einsatz. Für diese und weitere PFT liegen für eine fundierte Bewertung hinsichtlich ihrer potentiellen Wirkungen in den Organismen und in der Umwelt noch keine ausreichenden Informationen vor /9/.

Warum auch PFT - Untersuchungen im Land Sachsen-Anhalt?

Einmal in die Umwelt entlassen, verbleiben perfluorierte Verbindungen auf Grund ihrer Persistenz dort langfristig. Insbesondere die sehr stabilen Perfluorcarbonsäuren und -sulfonsäuren wurden in den Weltmeeren, in Robben, Nerzen, Füchsen, Eisvögeln und Fischen aus der kanadischen Arktis und selbst in der Leber von Eisbären auf Grönland nachgewiesen und belegen die weiträumige Verteilung dieser Stoffe in der Umwelt. Besonders bedenklich sind jedoch die weltweiten Nachweise im menschlichen Blut.

Aufsehen erregten im Sommer 2006 Funde perfluorierter Verbindungen in Gewässern der Region Arnsberg im nordrhein-westfälischen Sauerland in der Möhne und der Möhnetalsperre, aus der Trinkwasser gewonnen wird. Die Nachforschungen ergaben, dass Landwirte dort ein Gemisch aus organischen Abfällen eingesetzt haben. Durch Regen wurde das Material in umliegende Gewässer abgeschwemmt. Untersuchungen bestätigten die Belastung des Stoffes mit PFT.

Nach den Vorkommnissen im Hochsauerland wurden in den meisten Bundesländern umfangreiche Untersuchungsprogramme hinsichtlich der PFT-Belastung verschiedener Umweltmedien und Eintragspfade durchgeführt. Sie wurden besonders im Hinblick auf

einen vorsorgeorientierten Verbraucherschutz, nach dem generell ein Eintrag von Fremdstoffen in die Umwelt zu vermeiden ist, durchgeführt.

Aus all diesen Gründen und der Tatsache, dass im Land Sachsen-Anhalt anfallende kommunale Klärschlämme zu mehr als 90 % landwirtschaftlich und landschaftsbaulich verwertet werden, wurde es als notwendig erachtet, landesweit Klärschlämme aus kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen auf PFT zu untersuchen. Des Weiteren kann auf der Grundlage dieser Klärschlammanalysen eingeschätzt werden, ob und wie weit die im Land anfallenden kommunalen Klärschlämme in Zukunft noch stofflich verwertet werden können oder einer thermischen Entsorgung zugeführt werden müssen. /10,11/

Für das Untersuchungskonzept wurden 41 kommunale Abwasserbehandlungsanlagen mit vorrangig landwirtschaftlicher Klärschlammverwertung ausgewählt, von denen sowohl Klärschlämme als auch die jeweiligen Zu- und Abläufe auf PFT untersucht wurden.

Im Rahmen des durchgeführten Untersuchungsprogrammes wurden neben den relevanten PFOA und PFOS weitere 9 PFT geprüft (s. Tabelle 1).

Tabelle 1: Untersuchte Substanzen

Synonym	Verbindung	NWG Schlamm *) µg/kg TS	NWG Abwasser *) ng/l
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure	2	3
PFHxA	Perfluorhexansäure	2	2
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure	2	5
PFHpA	Perfluorheptansäure	2	2
PFOA	Perfluoroctansäure	2	2
PFOS	Perfluoroctansulfonsäure	2	2
PFOSA	Perfluoroctansulfonsäureamid	2	2
PFNoA	Perfluornonansäure	2	2
PFDeA	Perfluordecansäure	2	2
PFDeS	Perfluordecansulfonsäure	2	3
PFDoA	Perfluordodecansäure	2	2

*) : theoretische Nachweisgrenze, matrixabhängig

Um weitgehend repräsentative Daten zu erhalten, wurden in Zusammenarbeit mit den beteiligten Kläranlagenbetreibern über 50 % aller Abwasserproben als 24h-Mischproben mittels automatischer Probenahmetechnik gewonnen.

2 PFT- Untersuchungen in kommunalen Klärschlämmen

In 41 ausgewählten kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen des Landes Sachsen-Anhalt mit landwirtschaftlicher bzw. stofflicher Verwertung der Klärschlämme sollten durch Untersuchungen der Schlämme sowie der Zu- und Abläufe der Abwasserbehandlungsanlagen Informationen zur Hintergrundbelastung der Kläranlagen mit perfluorierten Tensiden gewonnen werden.

Die 41 untersuchten Anlagen (davon 6 der Größenklasse > 100.000 EW) mit einer Ausbaugröße von ca. 2,7 Mio EW repräsentieren ca. 60 % der Gesamtkapazität. Im Zeitraum Januar bis Juni 2008 wurden die Kläranlagen stichprobenartig beprobt, die gewonnenen Proben wurden unverzüglich analysiert.

Nachfolgende Ergebnisse für Klärschlamm wurden festgestellt (s. Tabelle 2).

Tabelle 2: PFT- Konzentrationen in 41 kommunalen Klärschlämmen

KA-Nr.	Klärschlamm [µg/kg TS] Σ PFOA/PFOS	Klärschlamm [µg/kg TS] Σ 11 PFT
1	9,9	21,4
2	24,6	56,2
3	124	129
4	120	173
5	89,7	107
6	25,3	48,2
7	23,8	40,1
8	70,7	77,2
9	16,4	28,3
10	20,3	44,8
11	30,1	43,4
12	32,7	44,8
13	54,4	71,1
14	33,3	46,1
15	18,8	29,0
16	43,5	58,3
17	37,9	50,3
18	7,4	10,6
19	17,5	26,6
20	11,8	21,4
21	16,2	32,1
22	12,9	27,9
23	13,8	21,6
24	29,3	63,6
25	34,3	44,8
26	37,0	51,0
27	108	128
28	19,0	49,7
29	19,1	45,2
30	46,6	69,2
31	29,8	71,8
32	60,0	63,9
33	41,9	65,6
34	280	294
35	19,5	32,1
36	14,2	34,3
37	26,3	41,2
38	18,6	35,8
39	15,4	25,0
40	35,7	47,4
41	6,6	14,8
Mittelwert	41,4	58,2
Minimum	6,6	10,6
Maximum	280	294

Vier Klärschlammproben (Kläranlagen 3; 4; 27 und 34) überschritten zum Zeitpunkt der Probenahme den für das Land Sachsen-Anhalt festgesetzten Summenwert für PFOA und PFOS von 100 µg/kg TS für eine ordnungsgemäße und schadlose bodenbezogene Verwertung von Klärschlamm. Während eine weitere Klärschlammprobe auch den Summenwert von 11 PFT überschritt.

Der Mittelwert der geprüften Klärschlammproben lag bei Konzentrationen von 41,4 µg/kg TS Σ PFOA/PFOS bzw. 58,2 µg/kg TS für Σ 11 PFT.

Die in den Untersuchungen in Bayern, Nordrhein-Westfalen oder Baden-Württemberg vorgefundenen z. T. erheblichen PFT-Kontaminationen von kommunalen Klärschlämmen wurden, mit Ausnahme in der Kläranlage Nr. 34, in Sachsen-Anhalt nicht nachgewiesen.

Wie auch in den bisherigen Untersuchungen in anderen Bundesländern wird die Hauptkontamination überwiegend durch PFOS verursacht, während die Gehalte an PFOA eher gering sind. Es ist aber auch erkennbar, dass weitere perfluorierte Tenside – zulaufspezifisch – in teilweise erheblicher Konzentration vorliegen und zur Belastung von Klärschlamm mit perfluorierten Chemikalien beitragen: Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS), Perfluordecansäure (PFDeA), Perfluordodecansäure (PFDoA).

Die Verbindungen Perfluorhexansäure (PFHxA), Perfluorheptansäure (PFHpA), Perfluornonansäure (PFNoA), Perfluoroctansäuresulfonamid (PFOSA), Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), Perfluordecansulfonsäure (PFDeS) werden häufig nur unterhalb der Nachweisgrenze vorgefunden bzw. mit relativ geringen Einzelwerten (s. Tabelle 3, Abbildung 2).

Tabelle 3: Übersicht über die Konzentrationen [$\mu\text{g}/\text{kg}$ TS] von Einzelsubstanzen an PFT in kommunalen Klärschlämmen

KA-Nr.	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNoA	PFDaA	PFDaA	PFOSA	PFBS	PFHxS	PFOS	PFDaS	Σ PFOA/PFOS	Σ 11 PFT
1	< 2,0	< 2,0	2,1	< 2,0	6,2	< 2,0	< 2,0	< 3,0	5,3	7,8	< 3,0	9,9	21,4
2	< 2,0	< 2,0	7,2	< 2,0	13,4	< 2,0	< 2,0	11,4	6,8	17,4	< 3,0	24,6	56,2
3	< 2,0	< 2,0	6,5	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 4,0	< 2,0	5,6	117	< 2,0	124	129
4	< 2,0	< 2,0	14,5	5,4	25,1	2,1	< 2,0	9,7	11,6	105	< 3,0	120	173
5	3,8	< 2,0	2,8	2,6	10,5	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	86,9	< 2,0	89,7	107
6	2,6	2,8	6,1	< 2,0	8,7	3,2	< 2,0	< 2,0	5,6	19,2	< 2,0	25,3	48,2
7	< 2,0	< 2,0	6,9	< 2,0	11,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	5,3	16,9	< 2,0	23,8	40,1
8	< 2,0	< 2,0	3,3	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	6,5	< 3,0	67,4	< 3,0	70,7	77,2
9	< 2,0	< 2,0	2,0	< 2,0	8,0	< 2,0	< 2,0	< 3,0	3,9	14,4	< 3,0	16,4	28,3
10	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 4,0	< 2,0	24,5	20,3	< 2,0	20,3	44,8
11	< 2,0	< 2,0	3,1	< 2,0	8,3	< 2,0	< 2,0	< 3,0	5,0	27,0	< 3,0	30,1	43,4
12	< 2,0	< 2,0	7,8	< 2,0	9,0	< 2,0	< 2,0	< 3,0	3,1	24,9	< 3,0	32,7	44,8
13	< 2,0	< 2,0	13,2	< 2,0	13,9	< 2,0	< 4,0	< 2,0	2,8	41,2	< 2,0	54,4	71,1
14	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	5,7	< 2,0	< 2,0	< 3,0	7,1	33,3	< 3,0	33,3	46,1
15	< 2,0	< 2,0	2,6	< 2,0	10,2	< 3,0	< 2,0	< 3,0	< 3,0	16,2	< 2,0	18,8	29,0
16	< 2,0	< 2,0	7,2	2,2	12,6	< 2,0	< 2,0	< 3,0	< 3,0	36,3	< 3,0	43,5	58,3
17	< 2,0	< 2,0	18,8	5,4	7,0	< 2,0	< 2,0	< 3,0	< 3,0	19,1	< 3,0	37,9	50,3
18	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	3,2	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	7,4	< 2,0	7,4	10,6
19	< 2,0	< 2,0	2,8	< 2,0	4,4	< 3,0	< 2,0	< 3,0	4,7	14,7	< 2,0	17,5	26,6
20	< 2,0	< 2,0	7,1	4,6	5,0	< 2,0	< 2,0	< 3,0	< 3,0	4,7	< 3,0	11,8	21,4
21	< 2,0	< 2,0	5,6	4,6	8,3	2,9	< 2,0	< 2,0	< 2,0	10,6	< 2,0	16,2	32,1
22	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	9,5	< 2,0	< 2,0	< 3,0	5,5	12,9	< 3,0	12,9	27,9
23	< 2,0	< 2,0	2,5	< 2,0	5,0	2,8	< 2,0	< 2,0	< 2,0	11,3	< 2,0	13,8	21,6
24	< 2,0	< 2,0	8,5	7,5	18,6	8,2	< 2,0	< 2,0	< 2,0	20,8	< 2,0	29,3	63,6
25	< 2,0	< 2,0	6,4	< 2,0	10,5	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	27,9	< 2,0	34,3	44,8
26	< 2,0	< 2,0	9,5	2,2	8,0	< 2,0	< 2,0	< 3,0	3,8	27,5	< 3,0	37,0	51,0
27	< 2,0	< 2,0	3,7	< 2,0	9,5	2,0	< 2,0	< 2,0	8,4	104	< 2,0	108	128
28	< 2,0	< 2,0	4,7	< 2,0	10,3	4,0	< 2,0	< 2,0	16,4	14,3	< 2,0	19,0	49,7
29	< 2,0	< 2,0	3,2	< 2,0	19,8	2,6	< 2,0	< 3,0	3,7	15,9	< 3,0	19,1	45,2
30	< 2,0	< 2,0	5,8	< 2,0	10,9	3,8	< 2,0	< 2,0	7,9	40,8	< 2,0	46,6	69,2
31	< 4,0	< 2,0	6,9	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 4,0	< 2,0	42,0	22,9	< 2,0	29,8	71,8
32	< 2,0	3,9	13,2	< 2,0	< 2,0	< 3,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	46,8	< 2,0	60,0	63,9
33	< 2,0	< 2,0	3,4	< 2,0	16,9	< 2,0	< 4,0	< 2,0	6,8	38,5	< 2,0	41,9	65,6
34	< 2,0	< 2,0	2,8	3,7	10,1	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	277	< 2,0	280	294
35	< 2,0	< 2,0	2,5	< 2,0	3,5	< 2,0	< 2,0	4,7	4,4	17,0	< 3,0	19,5	32,1
36	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	5,0	< 2,0	< 2,0	7,2	7,9	14,2	< 3,0	14,2	34,3
37	< 2,0	< 2,0	5,9	< 2,0	11,2	3,7	< 2,0	< 3,0	< 3,0	20,4	< 3,0	26,3	41,2
38	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	3,4	< 2,0	< 2,0	< 2,0	10,6	18,6	3,2	18,6	35,8
39	< 2,0	< 2,0	2,2	< 2,0	3,6	< 2,0	< 2,0	< 3,0	6,0	13,2	< 3,0	15,4	25,0
40	< 2,0	< 2,0	4,5	< 2,0	< 2,0	3,4	< 2,0	< 2,0	8,3	31,2	< 2,0	35,7	47,4
41	< 2,0	< 2,0	2,4	< 2,0	4,1	< 2,0	< 2,0	< 3,0	4,1	4,2	< 3,0	6,6	14,8

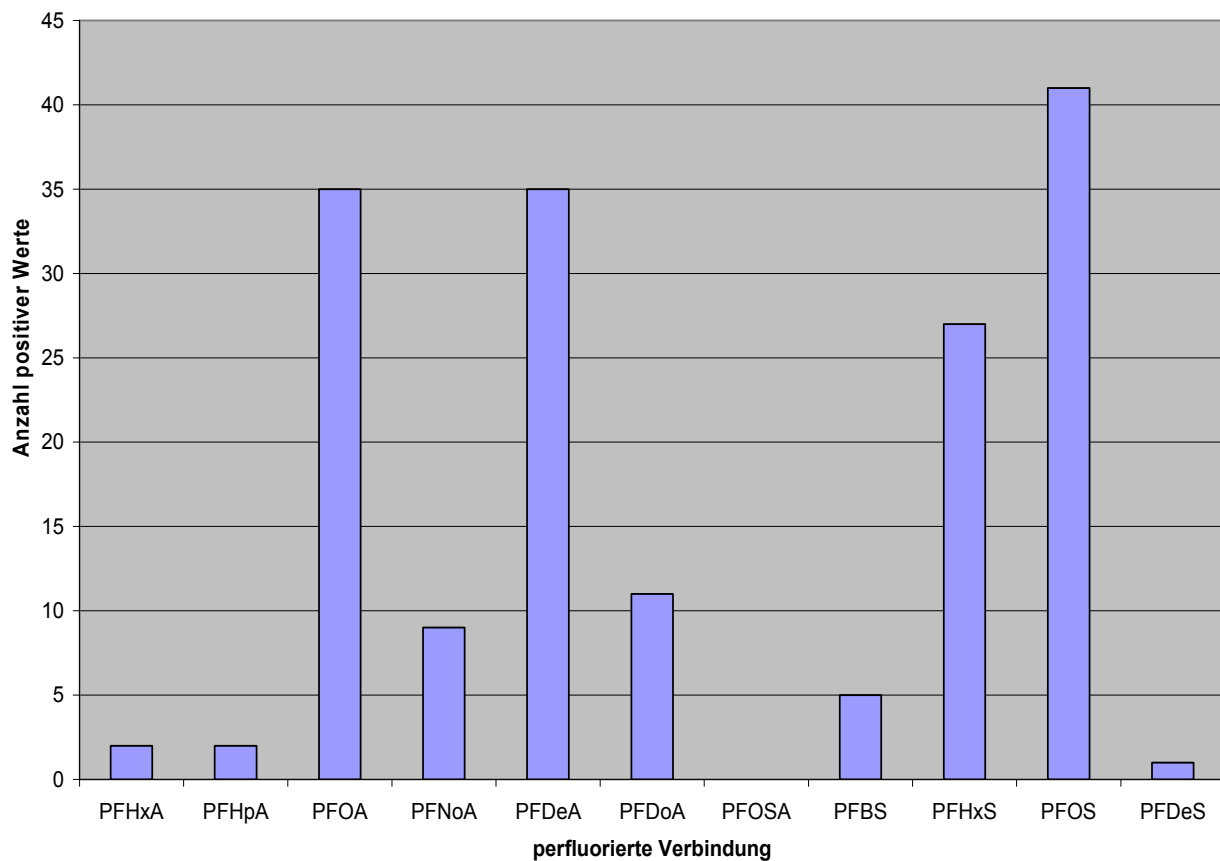


Abbildung 2: Häufigkeit des Auftretens einzelner PFT in den 41 geprüften Klärschlammproben

Ein Zusammenhang zwischen PFT-Kontamination und Kläranlagenausbaugröße konnte - wie auch in den Untersuchungen anderer Bundesländer - nicht festgestellt werden. Die sechs geprüften Kläranlagen mit der Ausbaugröße > 100.000 EW halten den Summenwert \sum PFOA/PFOS von 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS sicher ein (s. Abbildung 3).

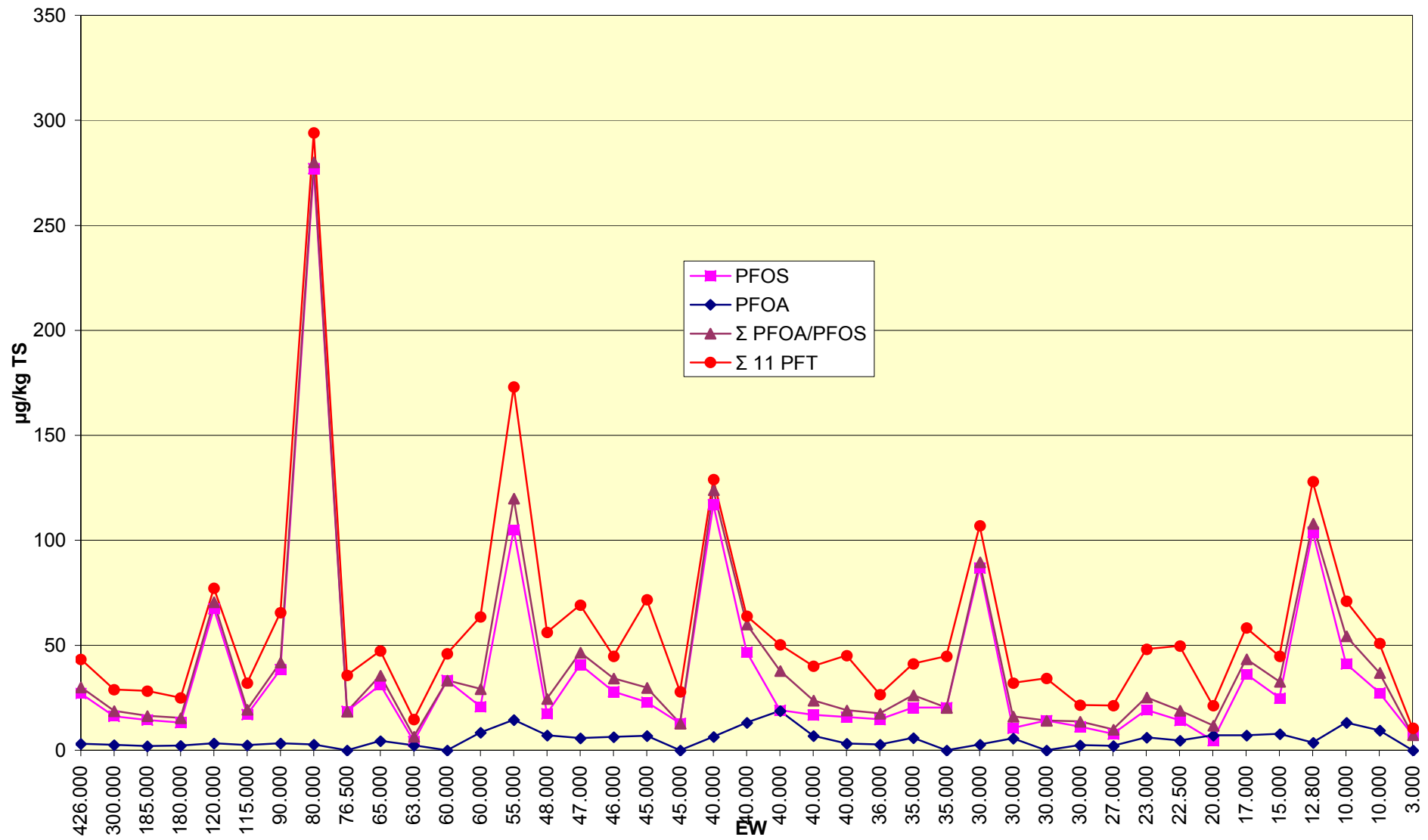


Abbildung 3: PFT- Belastung von Klärschlamm in Abhängigkeit von der Ausbaugröße der Kläranlage

Das ermittelte Gesamtergebnis für die in den Monaten Januar 2008 bis Juni 2008 untersuchten 41 Anlagen gibt auf Grund seiner Einmaligkeit von Probenahme und Analyse als Momentaufnahme nur einen vorläufigen Entwicklungsstand wider.

Nach Vorliegen der ersten Untersuchungsergebnisse erfolgte die Weiterführung des Messprogrammes in 11 Anlagen auf Grund auffälliger PFT-Konzentrationen im Klärschlamm (s. Tabelle 5) und in weiteren 5 Kläranlagen wegen auffälliger PFT-Gehalte in den Abwasserproben.

Im Zeitraum Juli bis September 2008 erfolgten die nochmaligen Probenahmen und Untersuchungen von Abwasser und Klärschlammproben in den 16 ausgewählten kommunalen Kläranlagen.

Tabelle 5: Auffällige PFT- Konzentrationen in den geprüften Klärschlämmen

KA- Nr.	Σ PFOA/PFOS [µg/kg TS]	Σ 11 PFT [µg/kg TS]
34	280	294
3	124	129
4	120	173
27	108	128
5	89,7	107
8	70,7	77,2
13	54,4	71,1
24	29,3	63,6
30	46,6	69,2
31	29,8	71,8
32	60,0	63,9

Durch die weiterführende Untersuchung der besonders auffälligen Kläranlagen wurden die Ergebnisse des durchgeführten Messprogrammes überprüft und abgesichert. Mit den ergänzenden Analysen ergaben sich auch Hinweise zum zeitlichen Verlauf der PFT-Belastungen in den untersuchten Kläranlagen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 und 7 und in Abbildung 4 dargestellt:

Tabelle 6: Prüfergebnisse für 16 Klärschlämme in der 2. Messreihe

KA-Nr.	PFHxA [µg/kg TS]	PFHpA [µg/kg TS]	PFOA [µg/kg TS]	PFNoA [µg/kg TS]	PFDeA [µg/kg TS]	PFDoA [µg/kg TS]	PFOSA [µg/kg TS]	PFBS [µg/kg TS]	PFHxS [µg/kg TS]	PFOS [µg/kg TS]	PFDeS [µg/kg TS]	Σ PFOA/PFOS [µg/kg TS]	Σ 11 PFT [µg/kg TS]
1	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	10,6	2,2	< 2,0	< 3,0	< 3,0	12,2	< 3,0	12,2	25,0
3	< 1,7	< 1,7	22,3	5,1	29,4	7,4	6,0	< 2,5	< 2,5	79,4	< 2,5	102	150
4	2,7	< 2,0	9,4	16,8	33,5	< 2,0	< 2,0	< 3,0	17,3	76,7	< 3,0	86,1	156
5	< 2,0	< 2,0	4,7	< 2,0	12,9	4,3	< 2,0	< 3,0	< 3,0	37,6	< 3,0	42,3	59,5
8	< 2,0	< 2,0	2,7	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 3,0	5,2	3,4	< 3,0	6,1	11,3
13	< 1,9	< 1,9	21,3	4,3	31,2	11,4	5,8	< 2,8	< 2,8	80,3	< 2,8	102	154
23	< 1,8	< 1,8	3,4	< 1,8	6,3	< 1,8	< 1,8	< 2,7	< 2,7	7,9	< 2,7	11,3	17,6
24	< 1,7	< 1,7	2,6	< 1,7	22,8	< 1,7	< 1,7	< 2,6	10,3	31,3	< 2,6	33,9	67,0
27	< 2,0	< 2,0	3,7	< 2,0	10,0	< 2,0	< 2,0	< 3,0	< 6,0	57,0	< 3,0	60,7	70,7
28	< 1,8	< 1,8	9,1	7,5	23,0	5,1	2,9	< 2,7	< 2,7	28,6	< 2,7	37,7	76,2
30	< 1,8	< 1,8	7,8	2,8	13,3	3,7	< 1,8	< 2,7	< 2,7	15,6	< 2,7	23,4	43,2
31	< 2,0	< 2,0	2,4	2,9	11,8	< 2,0	< 2,0	20,7	< 2,9	61,0	< 2,9	63,4	98,8
32	4,0	2,7	10,9	2,7	19,6	< 1,7	< 1,7	3,6	< 2,6	48,6	< 2,6	59,5	92,1
34	< 2,0	< 2,0	2,3	< 2,0	7,2	5,30	< 2,0	< 3,0	< 3,0	403	< 3,0	405	418
38	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	3,4	< 2,0	< 2,0	< 2,0	10,6	18,6	3,2	18,6	35,8
40	< 1,8	< 1,8	4,3	< 1,8	13,6	4,0	< 1,8	< 2,7	< 2,7	9,3	< 2,7	13,6	31,2

Tabelle 7: Vergleich der PFT- Konzentrationen in 16 erneut beprobten Klärschlämmen

Kläranlage	1. Messreihe		2. Messreihe	
	Σ PFOA/PFOS	Σ 11 PFT	Σ PFOA/PFOS	Σ 11 PFT
	[$\mu\text{g}/\text{kg TS}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg TS}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg TS}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg TS}$]
1	9,9	21,4	12,2	25,0
3	124	129	102	150
4	120	173	86,1	156
5	89,7	107	42,3	59,5
8	70,7	77,2	6,1	11,3
13	54,4	71,1	102	154
23	13,8	21,6	11,3	17,6
24	29,3	63,6	33,9	67,0
27	108	128	60,7	70,7
28	19,0	49,7	37,7	76,2
30	46,6	69,2	23,4	43,2
31	29,8	71,8	63,4	98,8
32	60,0	63,9	59,5	92,1
34	280	294	405	418
38	18,6	35,8	8,6	12,0
40	35,7	47,4	13,6	31,2
Ø mit KA 34	69,3	89,0	66,7	92,7
Ø ohne KA 34	55,3	75,3	44,2	71,0

Die Belastung der Kläranlage 34 hat sich bestätigt. In der Wiederholungsuntersuchung ist sogar ein Anstieg zu verzeichnen.

Bestätigt wurde auch die Überschreitung des Summenwertes Σ PFOA/PFOS von 100 $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ für die Kläranlage 3 mit 102 $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ Σ PFOA/PFOS (vorher: 120 $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ Σ PFOA/PFOS).

Dagegen wiesen die Kläranlagen 4 und 27 in der zweiten Messreihe keine Überschreitungen des Summenwertes Σ PFOA/PFOS von 100 $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ mehr auf. Der Rückgang der PFT- Belastung bei den Kläranlagen 4, 5, 8, 27, 30, 38 und 40 ist wahrscheinlich auf öffentlich gemachte Kontrollen und Messungen im Indirekteinleiterbereich zurückzuführen.

Der Vergleich der Ergebnisse für Klärschlamm beider Messreihen zeigt, dass die Belastung nach wie vor nicht so hoch ist wie in den Untersuchungen anderer Bundesländer. Sie ist insgesamt sogar etwas zurückgegangen. Der Mittelwert aller Untersuchungen wird allerdings durch den hohen Messwert der Kläranlage 34 deutlich beeinflusst, während unter Vernachlässigung der Kläranlage 34 ein Rückgang der PFT- Belastung festzustellen ist.

Neben der Erhöhung der PFT- Belastung des Klärschlammes der Kläranlage 32 hat sich auch die Belastung des Klärschlammes bei den Kläranlagen 13, 28 und 31 signifikant erhöht.

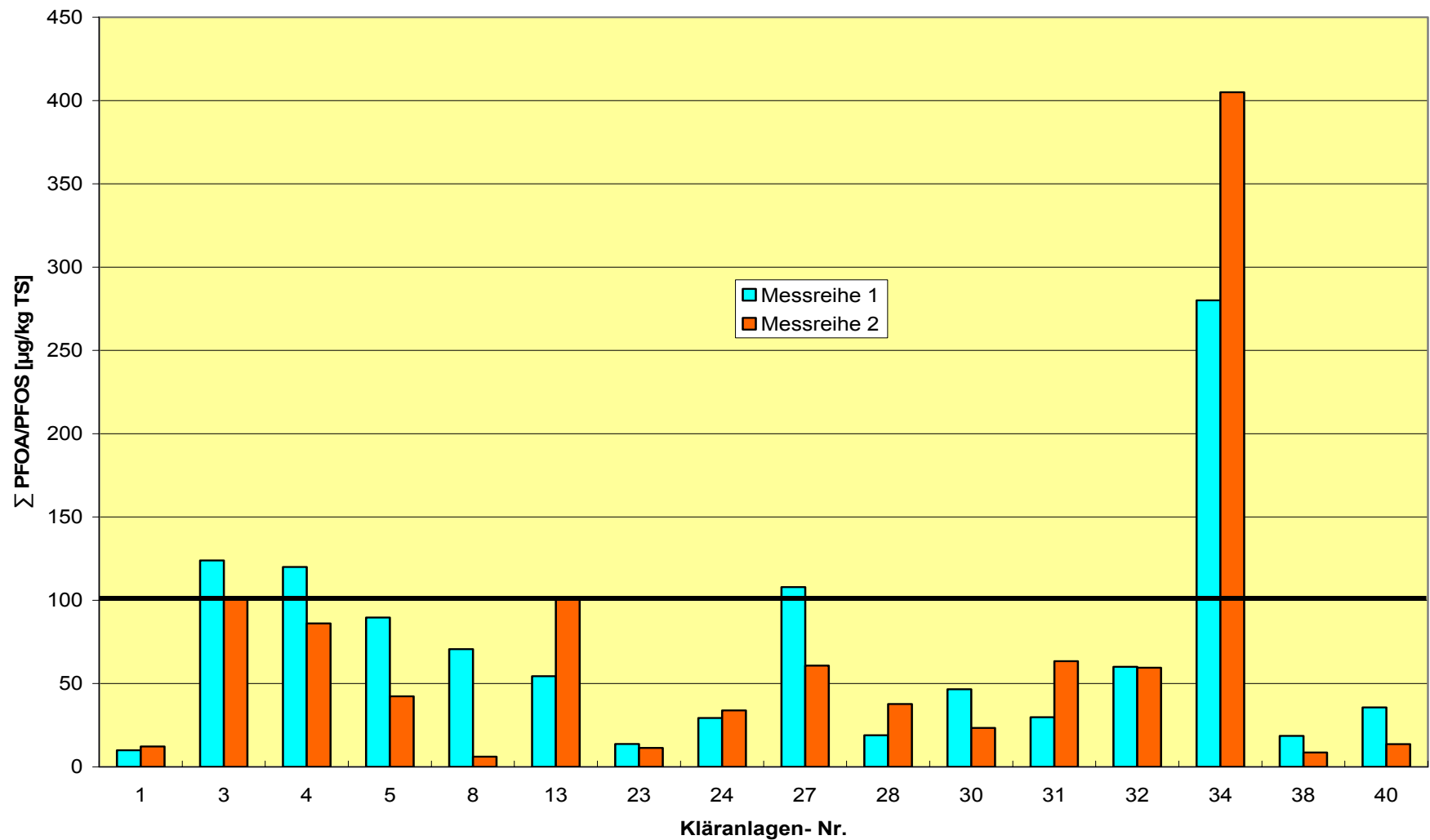


Abbildung 4: Vergleich der Belastung von 16 Klärschlämmen mit Σ PFOA/PFOS in beiden Messreihen

In den ergänzenden Untersuchungen überschreiten nur die Kläranlagen 34, 3 und 13 (neu) den Summenwert von 100 µg/kg TS Σ PFOA/PFOS, wobei die Überschreitungen der Anlagen 3 und 13 sehr gering sind und bei Anwendung der Analysentoleranz im statistischen Schwankungsbereich liegen.

Die Häufigkeit nachgewiesener positiver Einzelkonzentrationen hat sich nicht deutlich verändert. Allerdings ist eine unterschiedliche Wichtung in Richtung anderer PFT-Komponenten festzustellen.

Vergleicht man die Verteilung und Veränderung für einzelne PFT- Verbindungen, so ist festzustellen, dass z. B. in den Kläranlagen 3 und 4 die Belastung durch PFOS und PFHxS zurückgegangen ist, aber andere PFT- Komponenten an Bedeutung gewinnen, hier insbesondere PFDeA, PFNoA und PFOSA.

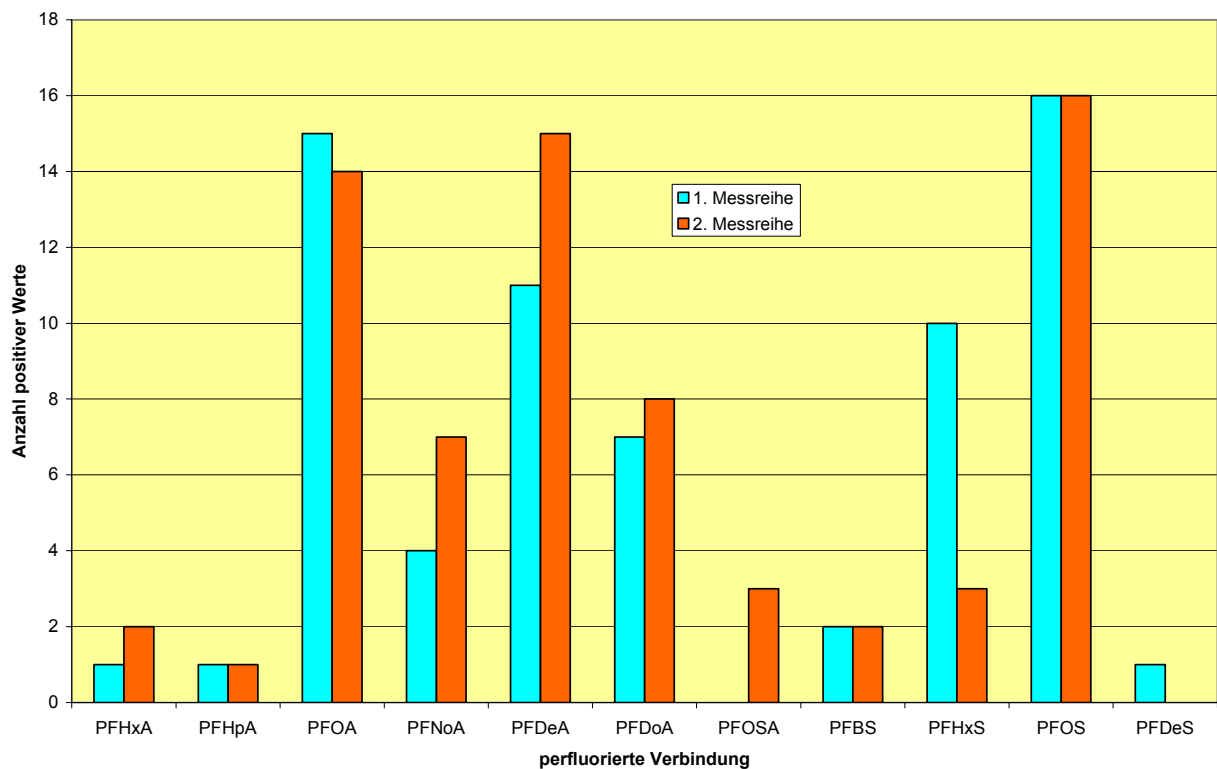
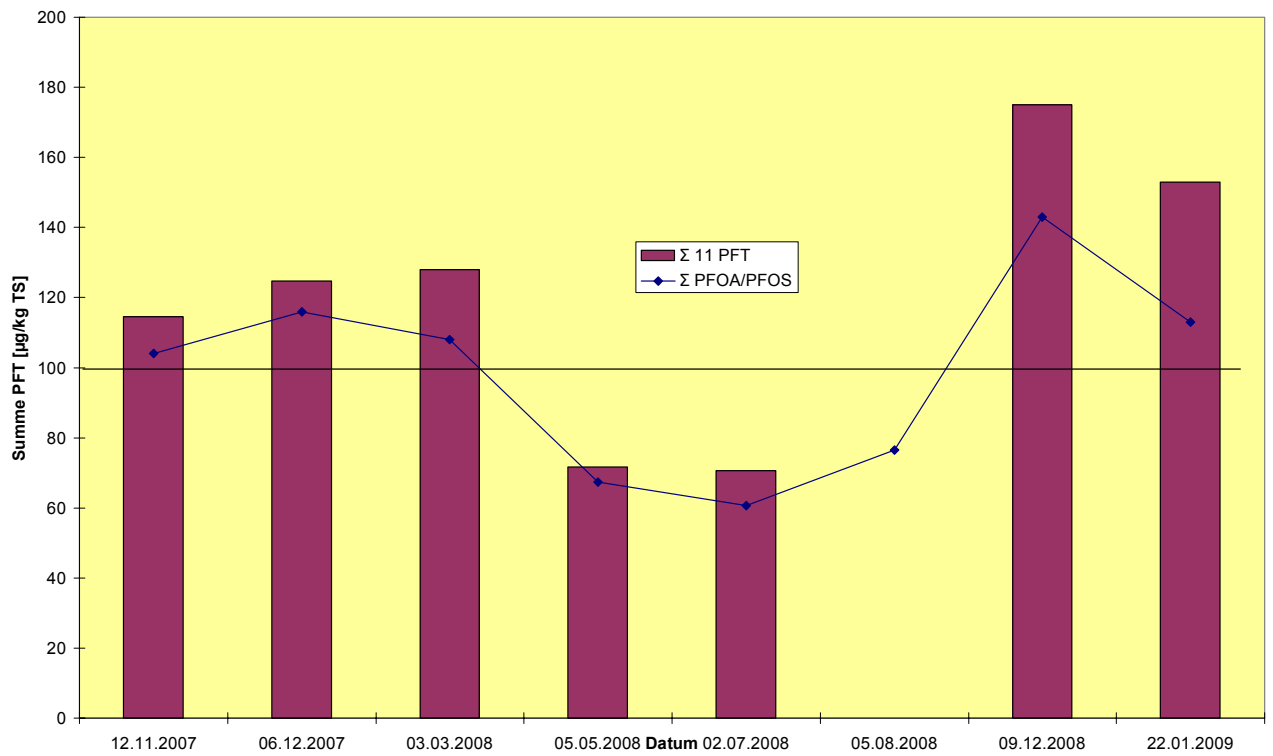


Abbildung 5: Häufigkeit des Auftretens einzelner PFT in beiden Messreihen

In mehreren Kläranlagen wurden auf Veranlassung der Kläranlagenbetreiber zur Ursachenforschung weitere PFT-Untersuchungen in Klärschlamm-, Sielhaut- und Abwasserproben durchgeführt. Diese haben im Ergebnis in einigen Fällen (z.B. Kläranlage 27 bzw. 4) zu deutlichen Reduzierungen des PFT-Eintrages führten.



- am 12.11.07 und 06.12.07: Σ 9 PFT (Untersuchungsspektrum analog NRW), am 05.08.08 nur Σ PFOA/PFOS

Abbildung 6: Zeitlicher Verlauf der PFT- Belastung im Klärschlamm der Kläranlage 27

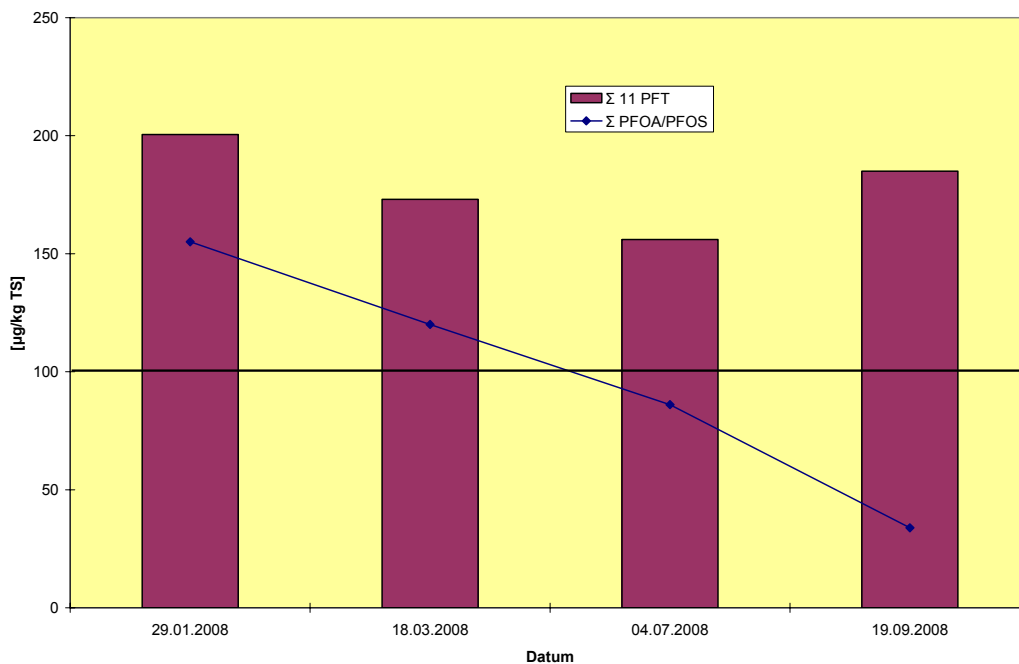


Abbildung 7: Zeitlicher Verlauf der PFT- Belastung im Klärschlamm der Kläranlage 4

Die Analyseergebnisse der Kläranlage 4 zeigen deutlich, dass der Summenwert für PFOA und PFOS von 100 µg/kg TS unterschritten wird, während andere PFT in ihrer Konzentration ansteigen (insbesondere: PFDoA und PFDeA bei stetig fallenden Gehalten an PFOA und PFOS).

Über die Ursachen für diesen Verlauf können selbst bei Kenntnis der Indirekteinleitersituation ohne Untersuchung konkreter Abwasserproben nur Vermutungen angestellt werden (z. B. Wechsel der verwendeten Mittel, Schließen der Kreisläufe u. a.).

Ein vergleichsweise eindeutiges Kontaminationsbild zeigt der Klärschlamm der Kläranlage 34. Hier wird die Belastung des Klärschlammes nahezu ausschließlich durch PFOS verursacht.

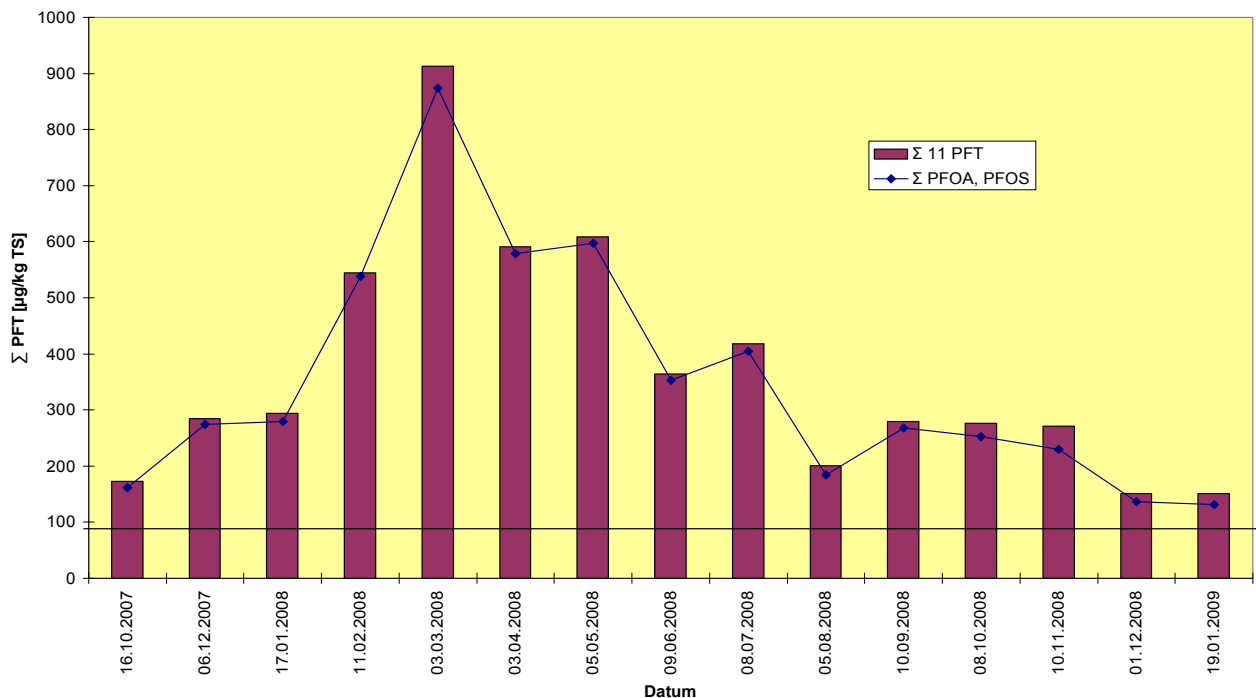


Abbildung 8: Zeitlicher Verlauf der PFT- Belastung im Klärschlamm der Kläranlage 34

Insgesamt ist festzustellen, dass die ergänzenden Untersuchungen die Ergebnisse der ersten Messreihe weitgehend bestätigen. Die Belastung der überprüften kommunalen Klärschlämme mit PFT ist nach wie vor vergleichsweise gering (Ausnahme: Kläranlage 34) und überwiegend rückläufig. Die Kläranlagen, die neben der Kläranlage 34 den Summenwert von 100 µg/kg TS Σ PFOA/PFOS überschreiten, liegen im Bereich der inzwischen zulässigen Analysentoleranz.

Zu beobachten ist allerdings, dass die Tendenz besteht, die Komponenten PFOA/PFOS gegen andere – zur Zeit weniger bekannte und untersuchte - perfluorierte Verbindungen zu substituieren.

3 PFT- Untersuchungen in Abwasser

Auch wenn ein großer Teil der Zu- und Ablaufproben in Zusammenarbeit mit dem Betriebspersonal der Kläranlagen als 24h-Mischproben gewonnen wurde, sind die Ergebnisse (insbesondere der Zuläufe) als stark zufallsbeeinflusst zu bewerten. Außerdem handelte es sich nicht um korrespondierende Proben der Zu- und Abläufe bzw. der Schlämme.

Einen Überblick über die Häufigkeit positiver Befunde in den Abwasserproben in Abhängigkeit einzelner PFT liefert nachfolgende Darstellung:

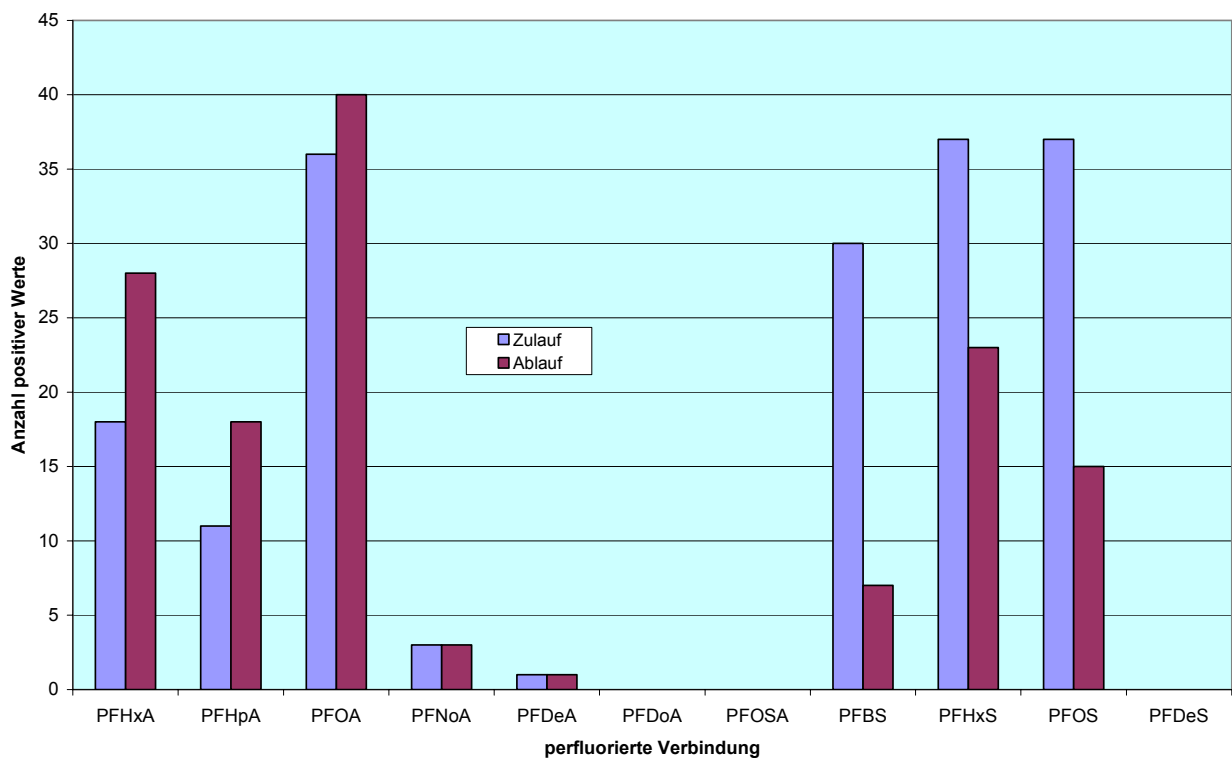


Abbildung 4: Häufigkeit des Auftretens einzelner PFT in den geprüften 41 Zulauf- und Ablaufproben

Im Falle der Kläranlage 23 werden in den Zulauf- und Ablaufproben die höchsten PFOA- und PFOS-Konzentrationen im Abwasser (152 bzw. 825 ng/l) festgestellt, während der Klärschlamm mit 13,8 µg/kg TS Σ PFOA/PFOS eher unauffällig belastet ist. Ähnliche Verhältnisse weisen auch die Kläranlagen 28, 30 und 40 auf.

Wegen der weitgehenden Vergleichmäßigung und relativ hohen Aufenthaltszeiten des Abwassers in den Kläranlagen sind die Ablaufproben für weitergehende Auswertungen eher geeignet.

Tabelle 4: PFT-Prüfergebnisse der Kläranlagenzu- und -abläufe sowie der Klärschlämme

KA-Nr.	Zulauf [ng/l]	Zulauf [ng/l]	Ablauf [ng/l]	Ablauf [ng/l]	Klärschlamm [µg/kg TS]	Klärschlamm [µg/kg TS]
	Σ PFOA/PFOS	Σ 11 PFT	Σ PFOA/PFOS	Σ 11 PFT	Σ PFOA/PFOS	Σ 11 PFT
1	23,2	538	9,8	9,8	9,9	21,4
2	25,1	75,7	23,4	41,0	24,6	56,2
3	7,5	94,3	7,5	27,7	124	129
4	56,0	220	94,7	213	120	173
5	76,6	76,6	10,3	10,3	89,7	107
6	34,5	130	16,8	86,6	25,3	48,2
7	81,9	195	19,2	39,3	23,8	40,1
8	13,1	46,2	210	225	70,7	77,2
9	14,3	166	7,7	12,0	16,4	28,3
10	8,4	53,8	7,1	10,7	20,3	44,8
11	12,9	117	14,1	27,8	30,1	43,4
12	15,2	111	28,8	38,6	32,7	44,8
13	27,8	80,1	19,2	39,9	54,4	71,1
14	6,4	120	5,5	18,6	33,3	46,1
15	50,5	175	15,2	36,1	18,8	29,0
16	15,8	159	29,5	29,5	43,5	58,3
17	10,8	64,8	6,7	10,4	37,9	50,3
18	7,0	25,9	14,6	14,6	7,4	10,6
19	7,3	119	22,2	65,1	17,5	26,6
20	6,0	76,5	17,5	24,5	11,8	21,4
21	ND	ND	ND	8,5	16,2	32,1
22	23,4	113	13,8	20,2	12,9	27,9
23	152	411	825	937	13,8	21,6
24	ND	9,3	7,45	15,0	29,3	63,6
25	17,3	118	14,0	19,0	34,3	44,8
26	22,2	224	25,5	28,1	37,0	51,0
27	26,0	201	95,4	99,0	108	128
28	174	308	38,5	83,0	19,0	49,7
29	9,9	59,4	21,4	31,3	19,1	45,2
30	162	275	473	580	46,6	69,2
31	8,9	31,8	7,8	16,8	29,8	71,8
32	24,4	207	48,6	58,4	60,0	63,9
33	3,0	64,1	21,3	36,5	41,9	65,6
34	100	233	97,0	139	280	294
35	19,0	80,4	22,8	30,8	19,5	32,1
36	10,0	187	7,2	17,3	14,2	34,3
37	9,8	81,4	11,1	24,7	26,3	41,2
38	32,3	341	19,5	31,0	18,6	35,8
39	25,9	171	20,5	20,5	15,4	25,0
40	169	292	15,5	25,2	35,7	47,4
41	24,1	73,1	14,2	20,3	6,6	14,8
Mittelwert gesamt	37,1	149,9	58,1	78,6	41,4	58,2
Ø 24h-MP	29,2	114	25,6	40,0		
Ø QSP	46,2	192	99,2	128		
Minimum	3,0	9,3	5,5	8,5	6,6	10,6
Maximum	174	538	825	937	280	294

Schriftfarbe braun+ kursiv: 24h-Mischproben, schwarz: QSP

Aus den Messergebnissen wird ersichtlich, dass die Konzentration von PFT im Abwasser oft nicht mit den vorgefundenen PFT-Konzentrationen im Klärschlamm korrespondieren. Dies liegt daran, dass der Charakter der Abwasserbeprobung naturgemäß (auch unter Beachtung aller technischen Regeln) eher ein zufälliges Ereignis ist, während mit der Beprobung und Untersuchung des Klärschlammes das „Langzeitgedächtnis“ der Anlage erfasst wird.

Zu erkennen ist aber auch, dass die Mittelwerte der 24h-Mischproben signifikant unter dem Gesamtmittelwert der Abwasserproben liegen. In den Ablaufproben weisen die wesentlich repräsentativeren 24h-Mischproben im Durchschnitt nur ca. 50 % der Belastung verglichen mit dem Mittelwert aller Beprobungen auf. Dies ist wahrscheinlich auf die Vergleichmäßigung in den 24h- Mischproben zurückzuführen.

Der Gesamtmittelwert für die Summe von PFOA/PFOS der Ablaufproben liegt über denen der Zulaufproben. Hier wirken sich die festgestellten sehr hohen Ablaufkonzentrationen der Kläranlagen 4, **8**, 23, 27, **34** aus [braun, kursiv, fett: 24h-MP].

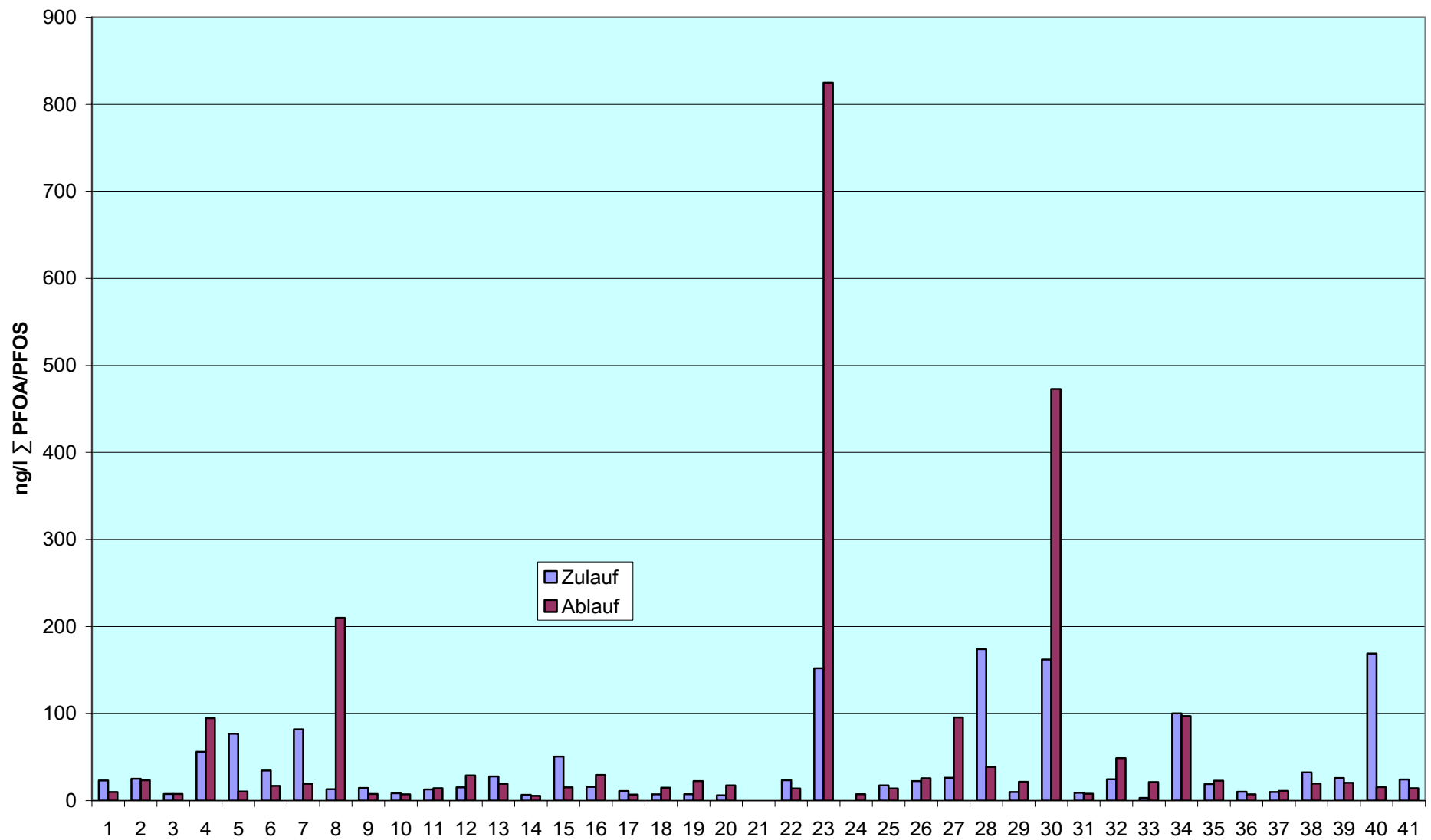


Abbildung 5: PFT-Konzentrationen in Zu- und Abläufen

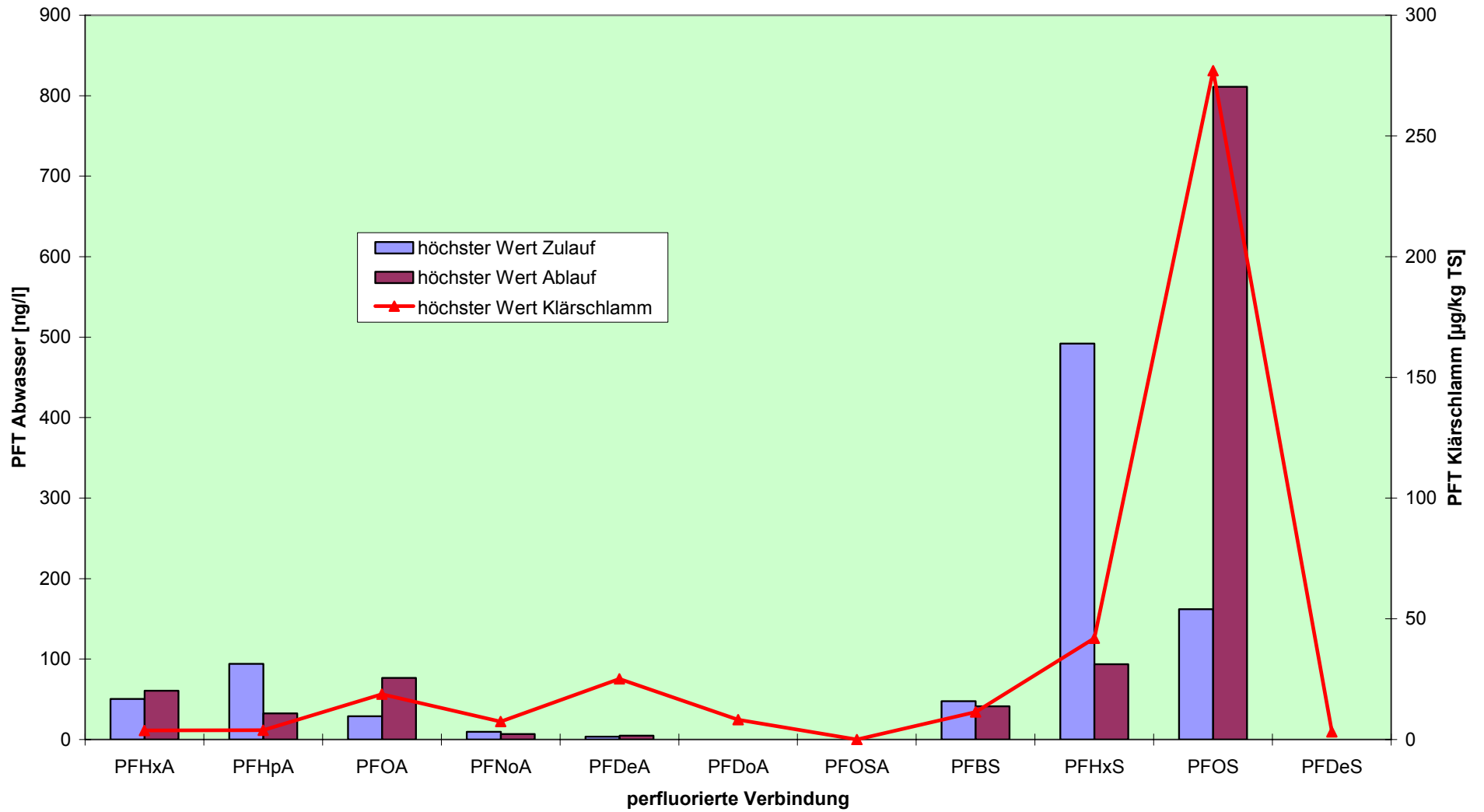


Abbildung 6: Maximalkonzentrationen von 11 PFT- Verbindungen im Zulauf, Ablauf und Klärschlamm der geprüften 41 Kläranlagen

Betrachtet man die Zu- und Ablaufkonzentrationen der beprobten Anlagen, so sind die (inzwischen auch größtenteils mehrfach nachgewiesenen Überschreitungen) im Klärschlamm bei den Anlagen 3, 4, 27 und 34 in den Zulauf- und Ablaufkonzentrationen nicht primär zu erkennen.

Im Gegenteil, in den Abwasserproben der Anlagen 8, 23, 28, 30 und 40 werden PFT-Konzentrationen vorgefunden, die eine Kontamination der Klärschlämme befürchten lassen. Jedoch werden in diesen Kläranlagen bei den Klärschlammkonzentrationen von PFOA und PFOS keine Überschreitungen festgestellt.

Die in den Untersuchungen in Nordrhein-Westfalen mitunter genannte Schwellenkonzentration von 300 ng/l PFT im Abwasser für eine zu erwartende Kontamination im Klärschlamm hat sich in den Untersuchungen in Sachsen-Anhalt nicht bestätigt. Dies wird auch in nachfolgender Abbildung deutlich.

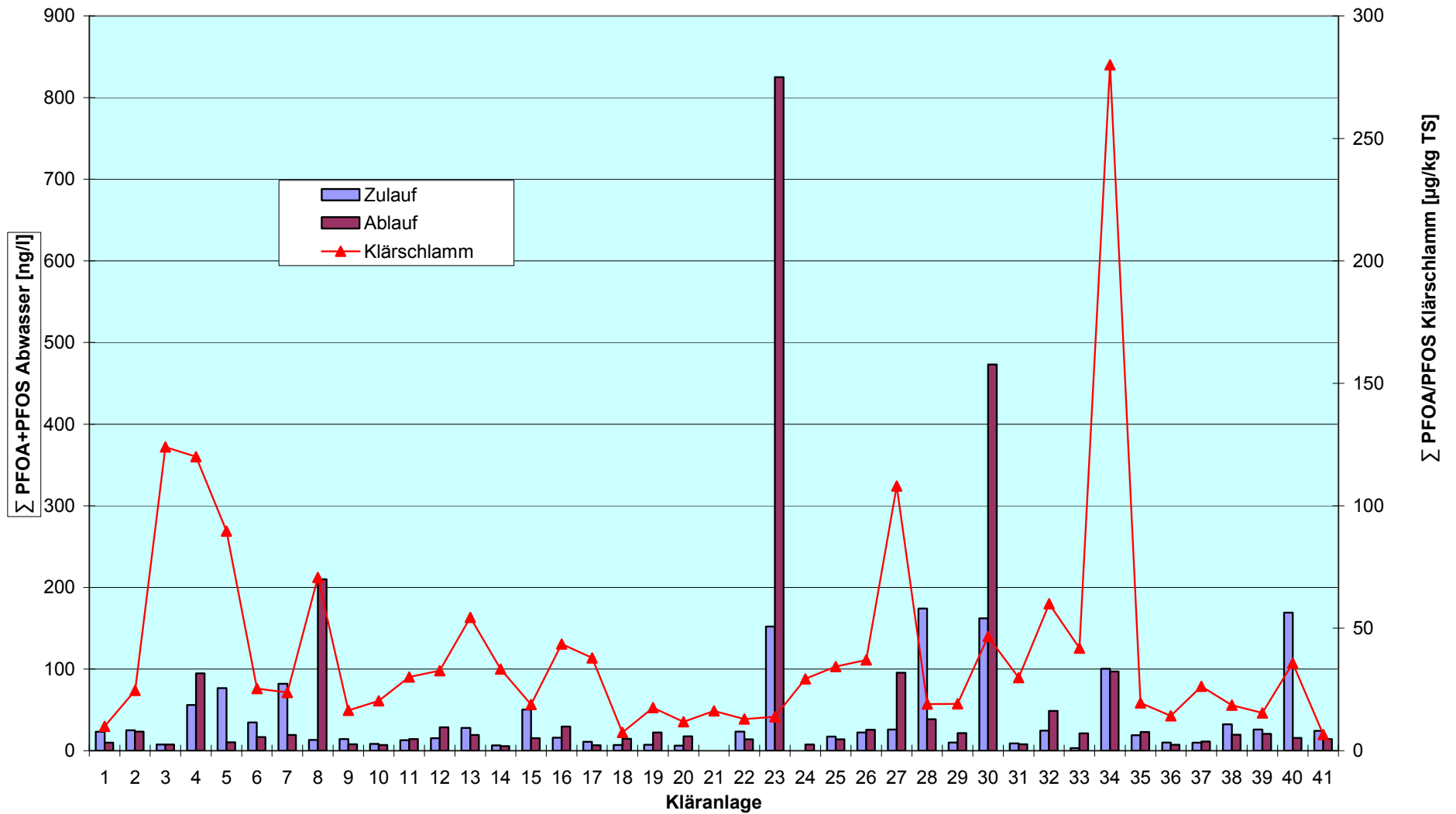


Abbildung 7: PFT- Belastungen von Klärschlamm, Zu- und Abläufen kommunaler Kläranlagen

So werden im Falle der Kläranlage Nr. 34 Zulaufkonzentrationen (auch in weiteren monatlich aufeinander folgenden Proben) von weit unterhalb 300 ng/l festgestellt, der Klärschlamm überschreitet (auch in weiteren monatlich aufeinander folgenden Proben) den Summenwert von 100 µg/kg TS Σ PFOA/PFOS erheblich. Auf Veranlassung des betroffenen Kläranlagenbetreibers wurden monatliche Klärschlammbehebungen durchgeführt. Diese Behebungen sollten der Beweissicherung dienen, aber auch gleichzeitig dokumentieren, inwiefern Maßnahmen im Indirekteinleiterbereich mit Veränderungen der Klärschlammbelastung einhergehen.

Die vorgefundenen Kontaminationen im Klärschlamm der Kläranlage 34 wurden begleitet von Prüfungen des Zulaufes und Ablaufes der Kläranlage.

Als wesentlichste Eintragsquelle für die Kläranlage 34 wurde ein indirekt einleitender metallverarbeitender Betrieb ermittelt. Hier wirkt sich der Eintrag überaus hoher PFT-Konzentrationen des Metallbetriebes – gekoppelt an eine vergleichsweise geringe Abwassermenge – für die Belastung des kommunalen Klärschlammes bereits einschneidend aus.

Bei der Kläranlage 4 wurde dagegen ein indirekt einleitender Kunststoffrecycling- Betrieb als Eintragsquelle festgestellt. Die nachgewiesenen Abwasserkonzentrationen lagen bei 365 ng/l Σ PFOA/PFOS. Durch hohe Abwassermengen werden jedoch wesentliche PFT-Frachten eingeleitet.

Als sehr aufwändig erwies sich die Suche nach PFT-Einträgen bei Indirekteinleitern mit zwar kontinuierlichem Abwasseranfall, aber nur diskontinuierlichem, hochkonzentriertem PFT-Anteil im Abwasser. Derartige Erfahrungen wurden für Abwasser aus der Instrumentenreinigung sowie für Abwasser aus der Herstellung von Holz-Beschichtungen gemacht.

In Ergänzung dieses Untersuchungsprogrammes wurden im Zeitraum Juli bis September 2008 in den 16 ausgewählten Kläranlagen auch weitere Proben des Kläranlagenablaufes entnommen und auf PFT geprüft.

Aus den Ergebnissen der weiterführenden Untersuchungen und dem Vergleich mit den Ablaufkonzentrationen der ersten Messreihe vom Zeitraum Januar bis Juni 2008 ist eine Erhöhung der Ablaufkonzentrationen für verschiedene Kläranlagen erkennbar. Diese Steigerung fiel insbesondere bei der Kläranlage 3 sehr hoch aus.

Eine deutliche Verringerung der PFT- Ablaufkonzentrationen konnte hingegen für die in der 1. Messreihe als auffällig eingestufteten Analysenergebnisse der Kläranlagen 8, 23, 27, 30 und 32 festgestellt werden. Die Ergebnisse der anderen Anlagen bestätigten sich auf weitgehend niedrigem Niveau.

Tabelle 7: Vergleich der PFT- Ablaufbelastung in 16 Kläranlagen

Kläranlage	1. Messreihe		2. Messreihe	
	Σ PFOA/PFOS [ng/l]	Σ 11 PFT [ng/l]	Σ PFOA/PFOS [ng/l]	Σ 11 PFT [ng/l]
1	9,8	9,8	14,4	18,4
3	7,5	27,7	763	2.100
4	94,7	213	103	170
5	10,3	10,3	24,2	24,2
8	210	225	8,6	8,6
13	19,2	39,9	48,4	92,2
23	825	937	12,6	12,6
24	7,45	15,0	14,8	27,3
27	95,4	99,0	27,6	36,6
28	38,5	83,0	48,7	82,6
30	473	580	20,0	45,8
31	7,8	16,8	13,6	30,3
32	48,6	58,4	18,8	46,5
34	97,0	139	154	231
38	19,5	31,0	9,0	13,4
40	15,5	25,2	28,4	70,0
Ø	124	157	82	188
Ø 24h-MP	47,2	62,3	34,7	64,5
Ø QSP	183	230	103	244

hellbraun, fett, kursiv: 24h-MP

Tabelle 8: Prüfergebnisse für 16 Kläranlagenabläufe in der 2. Messreihe [ng/l]

KA-Nr.	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNoA	PFDeA	PFDoA	PFOSA	PFBS	PFHxS	PFOS	PFDeS	Σ PFOA/PFOS	Σ 11 PFT
1	4,0	< 2,0	14,4	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 3,0	< 3,0	< 2,0	< 3,0	14,4	18,4
3	160	22,8	68,9	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	216	941	694	< 3,0	763	2.100
4	< 2,0	11,7	79,7	31,6	22,9	< 2,0	< 2,0	< 3,0	< 3,0	23,7	< 3,0	103	170
5	< 2,0	< 2,0	17,2	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 3,0	< 3,0	7,0	< 3,0	24,2	24,2
8	< 3,0	< 2,0	8,6	< 3,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	8,6	8,6
13	37,5	6,3	48,4	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 9,6	< 3,0	< 2,0	< 3,0	48,4	92,2
23	< 2,0	< 2,0	9,4	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 3,0	< 3,0	3,2	< 3,0	12,6	12,6
24	12,5	< 2,0	14,8	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 4,8	< 3,0	< 5,2	< 3,0	14,8	27,3
27	< 2,0	< 2,0	18,5	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	9,0	< 4,0	9,1	< 3,0	27,6	36,6
28	17,2	7,7	40,1	5,7	3,3	< 2,0	< 2,0	< 4,9	< 4,0	8,6	< 3,0	48,7	82,6
30	19,8	6,0	20,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 3,1	< 5,5	< 5,0	< 3,0	20,0	45,8
31	4,1	< 2,9	13,6	< 2,9	< 2,9	< 2,9	< 2,9	12,7	< 4,3	< 2,9	< 4,3	13,6	30,3
32	25,6	< 2,0	18,8	< 2,0	2,1	< 2,0	< 2,0	< 3,0	< 3,9	< 3,1	< 3,0	18,8	46,5
34	< 2,0	< 2,0	13,9	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	75,9	< 3,0	141	< 3,0	154	231
38	4,4	< 3,0	9,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 8,9	< 3,8	< 2,0	< 3,0	9,0	13,4
40	41,6	< 2,0	28,4	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 3,0	< 4,9	< 2,0	< 3,0	28,4	70,0

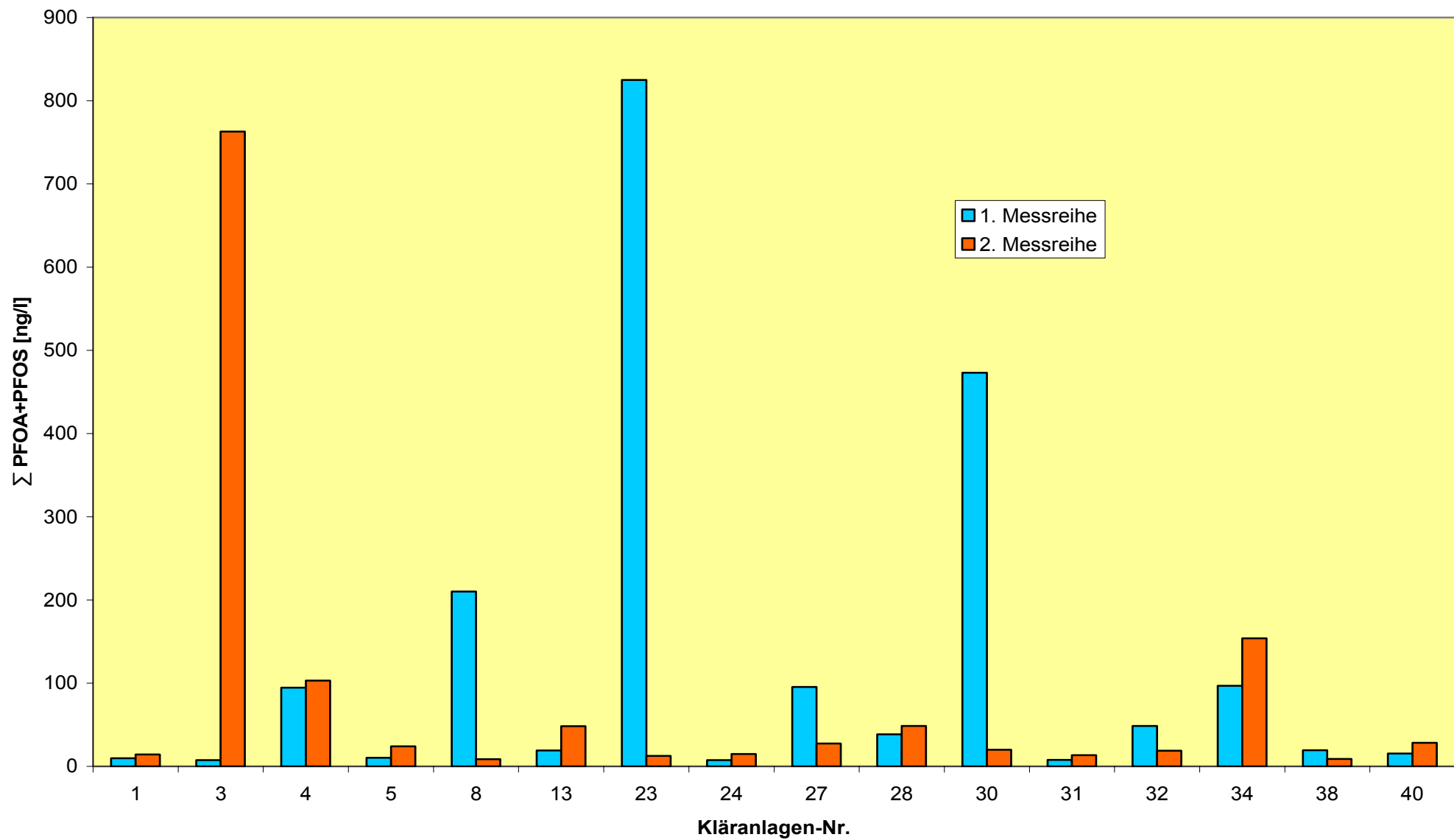


Abbildung 12: Vergleich der Σ PFOA/PFOS – Belastung von 16 Kläranlagenabläufen in beiden Messreihen

Die Mittelwerte der Kläranlagen-Ablaufuntersuchungen zeigen insgesamt eine sinkende Tendenz obwohl sie durch den extremen Wert der Kläranlage 3 erheblich beeinflusst sind.

Es ist festzustellen, dass der Ablauf der Kläranlage 3 in der Qualifizierten Stichprobe (QSP) der 2. Messreihe eine überaus hohe Belastung an PFOS, PFOA, PFHxS und PFBS aufweist, welche nicht erklärt werden kann. Der Eintrag erfolgt möglicherweise chargenweise, da in der 1. Messreihe keine Auffälligkeiten in der 24h-Ablaufprobe festgestellt wurden. Auch der Klärschlamm als Langzeitgedächtnis der Kläranlage weist eine in beiden Messreihen erhöhte PFT- Belastung (124 bzw. 102 µg/kg TS Σ PFOA/PFOS) auf.

Auf hohem Niveau bewegen sich auch die Ablauf-Konzentrationen der Kläranlagen 4 und 34, sie gehen einher mit der wiederholt nachgewiesenen Überschreitung des Summenwertes von Σ PFOA/PFOS im Klärschlamm bei der Kläranlage 34 bzw. mit deutlich erhöhten Konzentrationen der Kläranlage 4.

Das Abwasser der bei den Klärschlammuntersuchungen auffällig gewordene Kläranlage 13 weist in beiden QSP eher unauffällige Konzentrationen an PFT auf. Da es sich um eine Anlage kleiner Ausbaugröße handelt und auch hier die Einträge ggf. stoßweise erfolgen, korrespondiert die Kontamination des Klärschlammes nicht unmittelbar mit den nachgewiesenen PFT-Gehalten in den beiden QSP-Proben des Kläranlagenablaufes. Dies ist überwiegend auf die Charakteristik der QSP zurückzuführen, in welcher lediglich ein Momentanzustand der PFT- Belastung erfasst wird.

Umgekehrt ist die in der 1. Messreihe bei den Schlammuntersuchungen auffällig gewordene Kläranlage 27 nur noch als gering kontaminiert zu betrachten. Die Abwasser- und Klärschlammuntersuchungen belegen einen signifikanten Rückgang des PFT- Eintrages.

Insgesamt ist festzustellen, dass die Anzahl positiver Messwerte bei den hier durchgeführten ergänzenden Abwasseruntersuchungen leicht zurückgegangen ist und sich die Höhe der Absolutwerte an PFT signifikant verringerte. Besonders deutlich wird dies bei den Verbindungen PFHxS, PFHpA und PFOS, während die Anzahl positiver Konzentrationswerte bei der Komponente PFDeA in der zweiten Messreihe anstieg.

Bei den Abwasseruntersuchungen ist damit, wie auch bei den Prüfungen der Klärschlammproben, eine Verschiebung des PFT-Eintrages nach der Art (andere Komponenten) und der Konzentration nachzuweisen. Insbesondere die Mittelwerte an PFOS gehen in der zweiten Messreihe der 16 nochmals überprüften Kläranlagenabläufe von vorher 108 ng/l auf 57,1 ng/l zurück.

Dies entspricht der Absenkung der Summenkonzentration von Σ PFOA/PFOS von vorher 124 ng/l auf 81,8 ng/l trotz signifikanten Anstieges der PFOA- Gehalte (von 16,9 auf 26,5 ng/l) in der zweiten Messreihe.

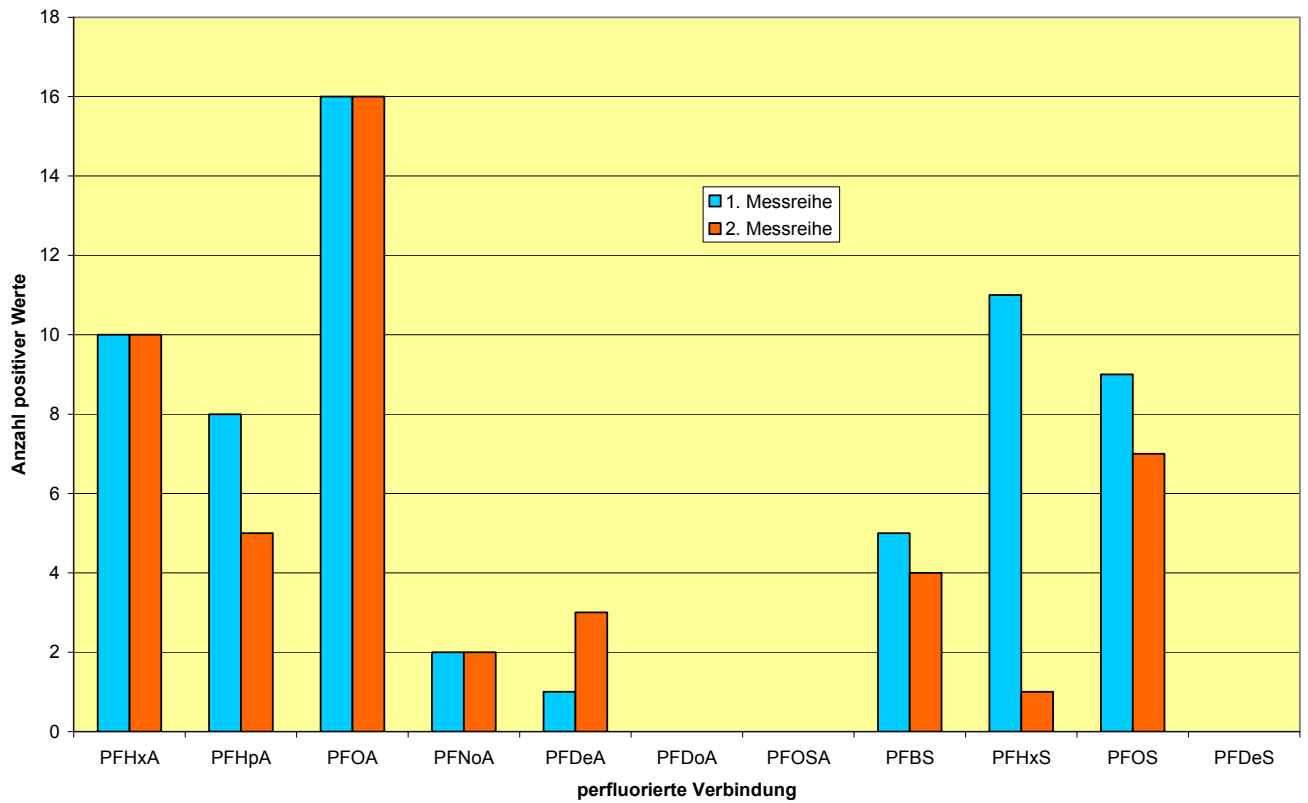


Abbildung 14: Häufigkeit des Auftretens einzelner PFT in den Kläranlagenabläufen beider Messreihen

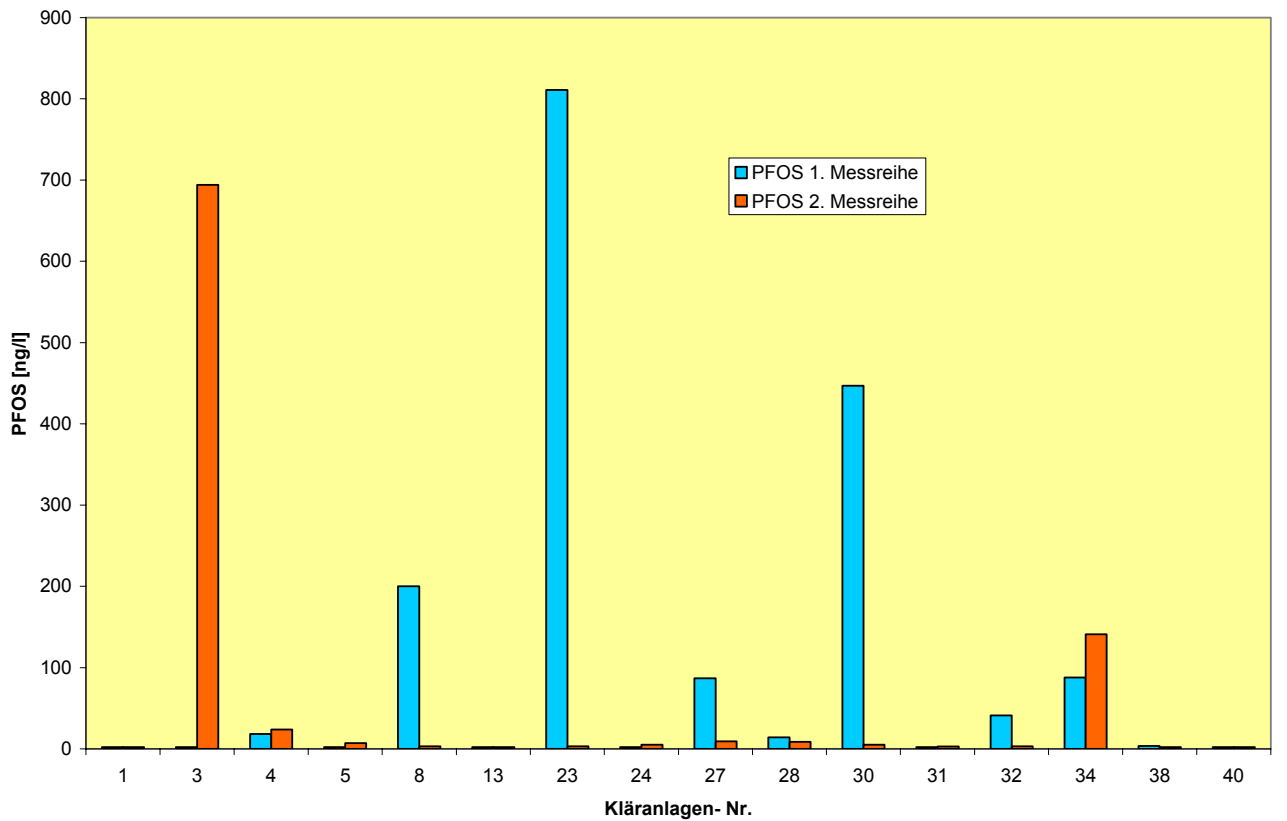
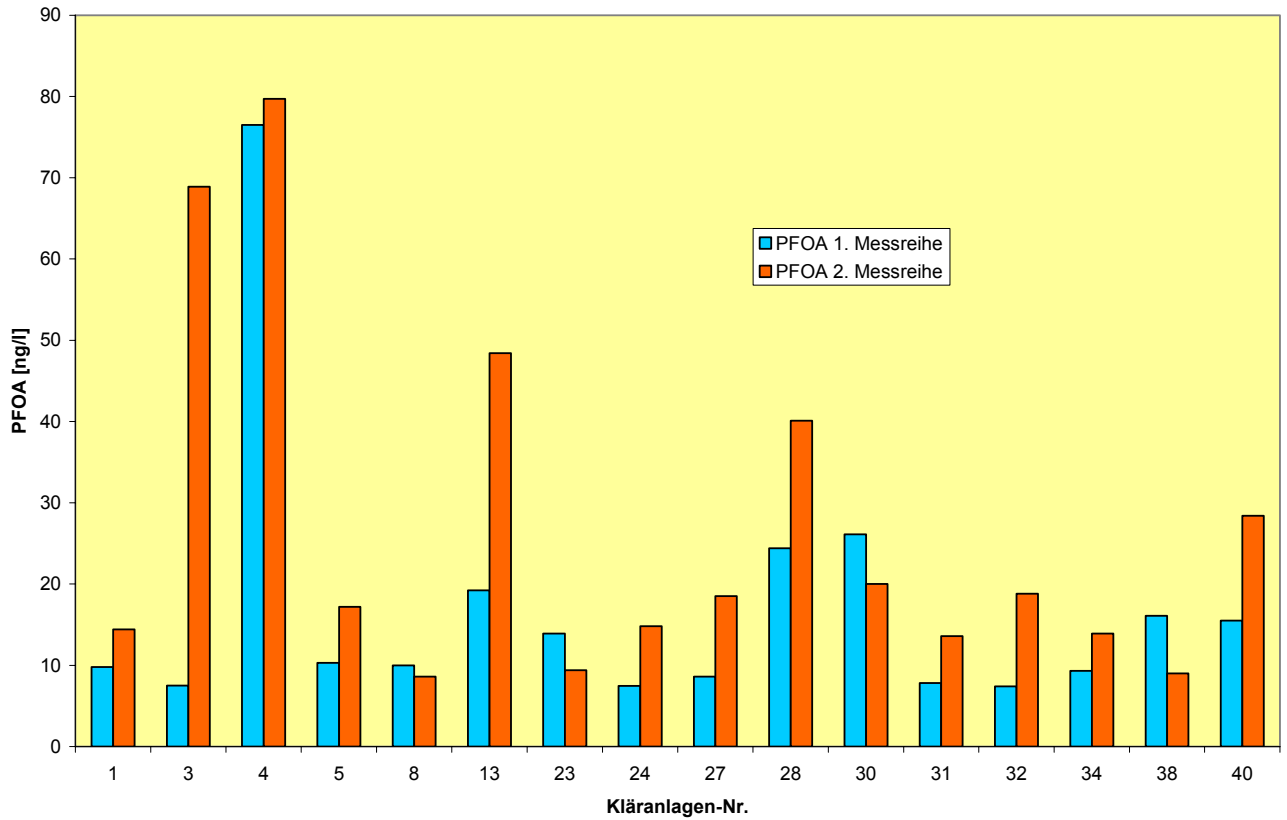


Abbildung 15a+b: Konzentrationen an PFOA und PFOS in den Kläranlagen-abläufen beider Messreihen

4 Zusammenfassung

Auf Grund der im Jahr 2008 durchgeführten Probenahmen und Untersuchungen ist festzustellen, dass der überwiegende Anteil der geprüften Kläranlagen im Land Sachsen-Anhalt keine Überschreitung des Summenwertes von 100 µg/kg TS Σ PFOA/PFOS im Klärschlamm aufweist.

Gemessen am Ausbaugrad der untersuchten Kläranlagen von 2.692.800 EW (entspricht ca. 60 % der gesamten Kapazität der kommunalen Kläranlagen im Land Sachsen-Anhalt) wurden 4 Kläranlagen mit einer Ausbaugröße von 187.800 EW, das sind ca. 7 % der untersuchten Kläranlagenkapazität, als auffällig erfasst.

Die teilweise in den Untersuchungen anderer Bundesländer festgestellten hohen Kontaminationen von Kläranlagenzu- und -abläufen sowie von Klärschlamm wurden in Sachsen-Anhalt nicht gefunden. Die Analysenergebnisse zeigen, dass bei aller Brisanz des Themas bis auf Ausnahmen kein Handlungsbedarf besteht.

Während bei drei der geprüften Kläranlagen (Kläranlage 3, 4 und 27) mit Konzentrationen von 124 µg/kg, 120 µg/kg und 108 µg/kg TS Gehalte erfasst wurden, die im Bereich der zulässigen Toleranzen liegen, überschreitet nur die Kläranlage 34 auch die Toleranz von 25 % der Analysenergebnisse für PFT- Klärschlammuntersuchungen. Zwischenzeitlich wurde die Einleitung von PFT-haltigem Abwasser in diese Kläranlage beendet.

Mit den durchgeführten Untersuchungen wurde erstmals eine zusammenfassende Darstellung der Hintergrundbelastung kommunaler Kläranlagen mit perfluorierten Tensiden im Land Sachsen-Anhalt vorgelegt. Allerdings ist das ermittelte Gesamtergebnis für die 41 untersuchten Anlagen auf Grund seiner Einmaligkeit von Probenahme und Analysen nur eine Momentaufnahme.

Die weiterführenden Untersuchungen der Klärschlämme und Kläranlagenabläufe zeigen, dass die PFT-Belastung auch innerhalb des kurzen Vergleichszeitraumes von wenigen Monaten rückläufig ist. Es wird aber auch erkennbar, dass weitere perfluorierte Tenside bzw. PFC (perfluorierte Verbindungen) mitunter verstärkt zum Einsatz kommen und analytisch nachgewiesen werden.

Mit den durchgeführten Untersuchungen wurden zudem die Betreiber der Kläranlagen sensibilisiert, den Einträgen von Schadstoffen, insbesondere aus dem Indirekteinleiterbereich, erhöhte Aufmerksamkeit zuzuwenden und entsprechende Maßnahmen einzuleiten.

Unter dem Aspekt des langfristigen Bodenschutzes sowie dem Erhalt und der Steigerung der Akzeptanz stofflicher Klärschlammverwertung im Land Sachsen-Anhalt gewinnt die konsequente Ausschleusung schadstoffbelasteter bzw. ungeeigneter Klärschlämme weiter Bedeutung.

Anlage 1

Im Bericht verwendete Abkürzungen

PFT:	Perfluorierte Tenside
PFOA:	Perfluorooctansäure
PFOS:	Perfluorooctansulfonsäure
PFHxA:	Perfluorhexansäure
PFHpA:	Perfluorheptansäure
PFNoA:	Perfluornonansäure
PFDeA:	Perfluordecansäure
PFDoA:	Perfluordodecansäure
PFOSA:	Perfluorooctansulfonsäureamid
PFBS:	Perfluorbutansulfonsäure
PFHxS:	Perfluorhexansulfonsäure
PFDeS:	Perfluordecansulfonsäure
NWG:	Nachweisgrenze
BG:	Bestimmungsgrenze
n.b.:	Parameter wurde auftragsgemäß nicht untersucht (bestimmt)
QSP:	qualifizierte Stichprobe
ND:	nicht bestimmt, da keines der untersuchten Kongenere oberhalb der BG lag

Anlage 2

Quellenverzeichnis

- /1/ Bergs, Claus-Gerhard. PFT – Einschätzung und Konsequenzen aus Sicht des BMU; DWA- Fachtagung PFT in Abwasser und Abfällen am 11.12.2007 in Essen
- /2/ REACH - Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Chemikalienagentur, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission
- /3/ ChemG - Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz - ChemG) in der Fassung der Bekanntmachung vom 2. Juli 2008 (BGBl. I S. 1146)
- /4/ Fricke, M. und Lahl, U., 2005. Risikobewertung von Perfluortensiden als Beitrag zur aktuellen Diskussion zum REACH-Dossier der EU-Kommission. Z. Umweltchem. Ökotox. 17 (1) 36-49
- /5/ Perfluorierte Verbindungen: Falscher Alarm oder berechtigte Sorge; Umweltbundesamt, Februar 2007
- /6/ PFOS-RL - Richtlinie 2006/122/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. Dezember 2006 zur dreißigsten Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Perfluorooctansulfonate)
- /7/ GefStoffV - Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung - GefStoffV) vom 23. Dezember 2004 (BGBl. I S. 3758, 3759), zuletzt geändert durch Artikel 2 der Verordnung vom 18. Dezember 2008 (BGBl. I S. 2768)
- /8/ ChemVerbotsV - Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (Chemikalien- Verbotsverordnung - ChemVerbotsV) in der Fassung der Bekanntmachung vom 13. Juni 2003 (BGBl. I S. 867), zuletzt geändert durch die Verordnung vom 21. Juli 2008 (BGBl. I S. 1328)
- /9/ Zwischenbericht perfluorierte Tenside (PFT) in Baden- Württemberg – Ergebnisse und Perspektiven, Stand August 2008
- /10/ Entwicklung des Aufkommens und der Entsorgung kommunaler Klärschlämme im Land Sachsen-Anhalt; Klärschlammbericht 2008 v. 29.05.2008
- /11/ Ministerium für Landwirtschaft und Umwelt des Landes Sachsen-Anhalt: Beseitigung von kommunalem Abwasser in Sachsen-Anhalt – Lagebericht 2007