



Fachhochschule Magdeburg- Stendal

Fachbereich Wasserwirtschaft

Diplomarbeit

zur Erlangung des Grades
Diplomingenieurin der Wasserwirtschaft

**Perfluorierte Tenside (PFT) in Gewässern und
Abwasserbehandlungsanlagen des Bundeslandes Sachsen**

**Kerstin Ullrich
20041612**

Betreuer FH Magdeburg- Stendal: Prof. B. Kuhn

Betreuer des Sächsischen Landesamtes für Umwelt,
Landwirtschaft und Geologie: Dr. U. Engelmann

Freistaat  Sachsen
Landesamt für Umwelt,
Landwirtschaft und Geologie

Thales von Milet, 650-560 v.Chr.

**"Der Anfang aller Dinge ist das Wasser; aus Wasser ist alles, und ins Wasser kehrt
alles wieder zurück."**

Inhaltsverzeichnis

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	IV
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	V
TABELLENVERZEICHNIS	V
GLIEDERUNG	
1. Einleitung	1
1.1 Erläuterung des Themas	1
1.2 Konzeption der Themenbearbeitung	2
2. Überblick über die Stoffgruppe der „Perfluorierten Tenside“	3
2.1 Einteilung der fluororganischen Verbindungen	3
2.2 Beschreibung der Stoffklasse „Perfluorierte Tenside“	3
2.2.1 Perfluortenside	4
2.2.2 PFOS	4
2.2.3 PFOA	5
2.3 Anwendungsgebiete und Eintragspfade	5
2.4 Eigenschaften von PFT	6
2.4.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften	7
2.4.2 Verbreitung in der Umwelt	8
2.4.3 Bioakkumulation	9
2.4.4 Menschliche Belastung und Toxizität	9
2.4.5 Risikobewertung	11
3. Regulatorische Maßnahmen und empfohlene Höchstwerte	12
3.1 Internationale Richtlinien, Verordnungen und Vereinbarungen	12
3.1.1 EU-Richtlinie - 2006/122/EG	12
3.1.2 POPs- Konvention (Stockholmer Übereinkommen)	13
3.1.3 Richtlinie über Qualitätsnormen für Wasser	14
3.1.4 Internationale Vereinbarungen	15
3.2 Regulatorische Maßnahmen und empfohlene Höchstwerte in Deutschland	16
3.2.1 Stellungnahme der Trinkwasserkommission	16
3.2.2 Empfohlene Höchstwerte für das Grundwasser	17
3.2.3 Empfohlene Höchstwerte für die Klärschlammasbringung	18
3.2.4 Empfohlene Höchstwerte für das Oberflächenwasser	19

4. PFT in Sachsen - Ist-Zustandsanalyse	20
4.1 Auswertung und Bewertung der vorliegenden PFT-Ergebnisse in Sachsen	20
4.1.1 Analyseverfahren und Probenauswertungen	21
4.1.2 Auswertung der Klärschlammanalysen	22
4.1.3 Auswertung der Abwasser- und Gewässeranalysen	24
4.1.4 Bewertung der Gesamtsituation in Sachsen	27
4.2 Ermittlung der PFT-Eintragsquellen in sächsischen Kläranlagen	30
4.2.1 Ursachenermittlung am Beispiel der Kläranlage A	30
4.2.2 Ursachenermittlung am Beispiel der Kläranlage E	32
4.3 Sachsen im Vergleich mit anderen Bundesländern	33
4.3.1 PFT- Status in den Bundesländern	33
4.3.2 Vergleich Sachsen mit anderen Bundesländern	38
5. Modellabschätzungen zum Abbau von PFOS in kommunalen Kläranlagen	40
5.1 Das Modell	40
5.2 Modellberechnung für PFOS	42
5.2.1 Eingabeparameter	42
5.2.2 Physikalisch-chemische Parameter	43
5.2.3 Modellabschätzung	44
5.3 Auswertung	45
5.3.1 Grenzen des Modells	45
5.3.2 Plausibilitätsprüfung	45
5.4 Bewertung	46
6. Maßnahmen zur Minderung und Vermeidung des PFT- Eintrags in die Umwelt	48
6.1 Grundlagen und Ausgangssituation	48
6.1.1 Grundlagen	48
6.1.2 Ausgangssituation und Lösungsansätze	50
6.2 Gesetzliche Regelungen und politische Rahmenbedingungen	52
6.3 Substitutionen – Umweltverträglichere Alternativen	53
6.4 Innerbetriebliche Minderungsmaßnahmen	55
6.5 Möglichkeiten der Abwasserbehandlung	55
6.5.1 Aktivkohlefiltration	56
6.5.2 Nanofiltration und Umkehrosmose	59
6.5.3 Ozonung	60
6.5.4 Elektrochemische Elimination	61
6.6 Verbrennung von Klärschlamm- eine saubere Lösung?	63
6.7 Freiwillige Vereinbarungen	65
6.8 Bewertung der Handlungsoptionen	67

7. Zusammenfassung und Ausblick	68
ANHANG	72
Anhang 1: Sachsen - PFOA und PFOS- Konzentrationen im Klärschlamm	73
Anhang 2: Untersuchungen im Klärschlamm der Kläranlage A in µg/kg TS	76
Anhang 3: Sachsen - PFOA und PFOS- Konzentrationen im Abwasser und Oberflächenwasser- Labor 1	77
Anhang 4: Sachsen - PFOA und PFOS- Konzentrationen im Abwasser und Oberflächenwasser - staatliche Umweltbetriebsgesellschaft	79
Anhang 5: Sachsen - PFOA und PFOS- Konzentrationen im Oberflächenwasser erste Untersuchungsreihe November 2006	81
Anhang 6: Zu- und Ablauf der Kläranlage B	82
Anhang 7: Plausibilitätsprüfung von PFOS-Quellen für die Kläranlage E PFOS- Belastung durch Indirekteinleiter des Unternehmens A	82
Anhang 8: SimpleTreat 3.1- Berechnung	83
Anhang 9: Informationsmaterial der Firma SENVIPRO	84
Anhang 10: Informationsmaterial der Firma ATEMIS GmbH- Info-Brief	85
QUELLENVERZEICHNIS	86
EIDESSTATTLICHE VERSICHERUNG	91

Abkürzungsverzeichnis

AbfKlärV	Klärschlammverordnung
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BLfGL	Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit
BMG	Bundesministerium für Gesundheit
DVGW	Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V.
EUSES	European Union System for the Evaluation of Substances (Europäische Union System für die Bewertung von Stoffen)
FTOH	Fluortelomeralkohole
GFS	Geringfügigkeitsschwellenwert
K _{ow}	n-Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
LFGB	Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch
LfULG	Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie
LOAEL	Lowest Observed Adverse Effect Level
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
OECD	Organization for Economic Co-operation and Development (Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung)
OSPARCOM	Oslo-Paris Kommission zur Verhütung von Meeresverschmutzungen des Nordwestatlantiks
PBT	persistent, bioakkumulierend, toxisch
PFAS	perfluorierten Alkylsulfonate
PFBS	Perfluorbutansulfonat
PFCA	perfluorierten Carbonsäuren
PFHxS	Perfluorhexansulfonat
PFOA	Perfluoroctansäuren
PFOS	Perfluoroctansulfonsäuren
PFT	perfluorierte Tenside oder Perfluortenside
POPs	persistent organic pollutants, persistente organische Schadstoffe
SächsGewVVO	Sächsische Gewässerverschmutzungsverringerungsverordnung
SMUL	Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft
TDG	Technical Guidance Document on Risk Assessment
UBA	Umweltbundesamt
UBG	Umweltbetriebsgesellschaft
U.S. EPA	U.S. Environmental Protection Agency
WHG	Wasserhaushaltsgesetz
3M	Minnesota Mining and Manufacturing Company, ein Multi Technologieunternehmen

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Unterteilung der PFT- Stoffklasse	4
Abb. 2: Strukturformel von Perfluorooctansulfonat ($C_8F_{17}SO_3^-$)	4
Abb. 3: Strukturformel von PFOA ($C_7F_{15}COOH$)	5
Abb. 4: Diagramm „Darstellung der betrachteten PFT-Messstellen in Sachsen“	29
Abb. 5.: Darstellung von möglichen Handlungsoptionen	51
Abb. 6.: graphische Darstellung des PFT- Abbaugrades an Aktivkohle	58
Abb. 7.: Trenngrenzen der verschiedenen druckgetriebenen Membran- verfahren und das Molekulargewicht von PFOS und PFOA	59

Tabellenverzeichnis

Tab. 1.: Physikalisch-chemische Eigenschaften von PFOS und PFOA	8
Tab. 2.: Zusammenstellung der wichtigsten empfohlenen Höchstwerte	12
Tab. 3.: Gegenüberstellung der unterschiedlichen Analyseverfahren für PFT- Untersuchungen im Klärschlamm der Kläranlage A - Prüfergebnisse in $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS	21
Tab. 4.: Ablauf der Kläranlage A	25
Tab. 5.: Ablauf des Unternehmens D	26
Tab. 6.: Plausibilitätsprüfung von PFOS- Quellen für die Kläranlage E, PFOS- Belastung durch Indirekteinleiter des Unternehmens A	32
Tab. 7.: Darstellung des PFT- Vorkommens und Konzentration der untersuchten Kläranlagen und Gewässermessstellen ausgewählter Bundesländer mit zusätzlicher Angabe der ermittelten Höchstwerte (HW)	38
Tab. 8.: Darstellung der Standardeinstellung und vorgenommene Veränderungen innerhalb des Input-Fensters sowie der 9-box in SimpleTreat 3.1	43
Tab. 9.: Vergleich der Modellabschätzung der „Modellierung der Kläranlage A“ (SimpleTreat 3.1) mit den Erkenntnissen des Kläranlagenbetreibers A	44
Tab. 10.: Analysenergebnisse der PFOS- Eliminierung	62

1. Einleitung

1.1 Erläuterung des Themas

Spätestens seit den Skandalen im Hochsauerlandkreis im Frühjahr 2006 ist PFT aufgrund der PFT- belasteten Oberflächenwasser der Möhne und der Ruhr sowie des Grund- und Trinkwassers im Hochsauerlandkreis in aller Munde. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist die Kontamination des Wassers auf die Abschwemmung der perfluorierten Tenside (PFT) von landwirtschaftlich oder forstwirtschaftlich genutzten Flächen zurückzuführen, die mit PFT- belasteten Bioabfallstoffgemischen behandelt wurden. Dieser Skandal veranlasste eine Vielzahl von Bundesländern in Deutschland sich mit diesem Thema kritisch auseinander zu setzen. Anfang November 2006 erfolgten auf Veranlassung des Sächsischen Staatsministeriums für Umwelt und Landwirtschaft (SMUL) einmalige Sofortkontrollen für die größten sächsischen Gewässer. Alle 13 Messstellen wiesen unauffällige Werte auf. Im Jahr 2007 und 2008 erfolgten daraufhin weitere Probenentnahmen von Fließgewässern sowie von Klärschlämmen und Abwässern.

Mit dieser Diplomarbeit wird das Thema „Perfluorierte Tenside (PFT) in Gewässern und Abwasserbehandlungsanlagen des Bundeslandes Sachsen“ behandelt. Die Bearbeitung des Themas wurde vom Sächsischen Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie in Auftrag gegeben. Mit dieser Arbeit erfolgt eine Bestandsaufnahme der PFT- Situation in Sachsen. Darüber hinaus wird eine Ursachenermittlung sowie ein Vergleich der sächsischen Untersuchungsergebnisse mit der Situation in anderen Bundesländern durchgeführt. Des Weiteren wird das Verhalten der Perfluortenside in der kommunalen Abwasserbehandlung eingeschätzt und mögliche Handlungsoptionen zur Minderung und Vermeidung des PTF- Eintrages in die Umwelt aufgezeigt.

Ziel der Diplomarbeit ist es, Antworten auf folgende Fragen zu finden:

- Wo werden PFT eingesetzt und auf welchen Pfaden gelangen diese in die Umwelt?
- Wie gefährlich sind perfluorierte Tenside für Mensch und Umwelt?
- Welche gesetzlichen Regelungen bestehen bislang? Welche Höchstwerte wurden empfohlen?
- Welche PFT- Gehalte treten in Klärschlämmen, Abwässern und Gewässern in Sachsen auf? Wie sind diese zu beurteilen?
- Wie sieht die PFT-Situation in anderen Bundesländern im Vergleich zu Sachsen aus?
- Über welches Eliminations- und Verteilungspotential von PFT verfügen kommunale Abwasserbehandlungsanlagen?
- Welche Handlungsoptionen stehen zur Verfügung, um den PFT-Eintrag in die Umwelt zu reduzieren oder zu unterbinden?

1.2 Konzeption der Themenbearbeitung

Im Abschnitt 2 wird der Begriff PFT zunächst näher erläutert. Dabei wird auf die bekanntesten Vertreter, Anwendungsgebiete und Eigenschaften der PFT- Verbindungen eingegangen. Ausgehend von den zuvor aufgezeigten Eigenschaften von Perfluorooctansulfonsäuren (PFOS) und Perfluorooctansäuren (PFOA) soll das human- sowie ökotoxikologische Potential dieser Verbindungen eingeschätzt werden.

Der Abschnitt 3 stellt heraus, inwieweit gesetzliche Regelungen bestehen und welche Höchstwerte empfohlen werden, um einen ausreichenden Schutz für Mensch und Umwelt zu gewährleisten. Durch diese Betrachtungsweise soll der Einstieg erleichtert und ein Gesamtüberblick über diese komplexe Thematik vermittelt werden.

Die Erkenntnisse über das Vorkommen von Perfluortensiden (PFT) in Sachsen bilden den wesentlichen Inhalt von Abschnitt 4. Die zuvor herausgearbeiteten Höchst- und Orientierungswerte werden bei der Bewertung des Ist-Zustandes in Sachsen mit herangezogen. Darüber hinaus soll geklärt werden, inwieweit auch Sachsen von der PFT- Umweltproblematik betroffen ist. Hierbei erfolgt eine Herausarbeitung der PFT- Eintragspfade und -quellen in die Umwelt exemplarisch an zwei ausgewählten Beispielen. Abschließend wird ein Vergleich der PFT- Untersuchungsergebnisse mit anderen Bundesländern vorgenommen.

Im Abschnitt 5 erfolgen erste Einschätzungen zum Eliminations- und Verteilungspotential von PFT bzw. PFOS in kommunalen Kläranlagen im Rahmen einer Modellabschätzung.

Im Abschnitt 6 werden geeignete Maßnahmen zur Minderung des PFT- Eintrages in die Umwelt aufgezeigt, die aus den gewonnenen Erkenntnissen der Modellabschätzung abgeleitet wurden. Entsprechende Empfehlungen und Anregungen für Handlungsgrundlagen und -optionen werden gegeben.

Die Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick auf offene Fragen beschließen die Arbeit im Abschnitt 7.

2. Einführung in die Stoffklasse der „Perfluorierten Tenside“

2.1 Einteilung der fluororganischen Verbindungen

Die Fluorchemie lässt sich im Wesentlichen in vier fluororganische Verbindungen unterteilen:

1. Kurzkettige, gasförmige Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) und Fluorkohlenwasserstoffe (FKW) mit ein bis vier Kohlenstoffatomen. Diese besitzen ein hohes Treibhauspotential.
2. Langkettige, feste Fluorpolymere. Zu ihren bekanntesten Vertreter gehören die Polytetrafluorethylen (PTFE) die unter dem Handelsnamen Teflon[®] oder Gore-Tex[®] bekannt geworden sind.
3. Fluorierte Polymere; hierbei handelt es sich um Polymere mit einem Grundgerüst ohne Fluor und mit kurzen, perfluorierten „Nebenarmen“. Diese verleihen den Produkten die wasser- und schmutzabweisenden Eigenschaften perfluorierter Verbindungen.
4. Fluororganische Verbindungen mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen, zu ihnen gehören Perfluorcarbonsäuren und Perfluoralkylsulfonsäuren, deren bekanntesten Vertreter PFOA und PFOS sind. Auch die so genannten Fluortelomeralkohole zählen zu dieser Gruppe.

[Vgl. Umweltbundesamt (2007), S. 3]

2.2 Beschreibung der Stoffklasse „Perfluorierte Tenside“

Perfluorierte Tenside sind perfluorierte organische Verbindungen, an deren Kohlenstoffgerüst die Wasserstoffatome vollständig durch Fluoratome ersetzt sind. Im Vergleich zu den analogen Kohlenwasserstoffverbindungen weisen PFT eine höhere Oberflächenaktivität auf und zeichnen sich durch eine höhere thermische und chemische Stabilität aus. Perfluortenside sind oberflächenaktive Substanzen, mit amphiphilen Charakter. Diese Eigenschaft ist auf den Aufbau der Tenside zurückzuführen. Sie bestehen aus einer hydrophoben Kohlenstoffkette, die sowohl wasser-, öl- und fettabweisend ist und einer hydrophilen Kopfgruppe, welche mit wässrigen Phasen in Wechselwirkung tritt.

[Vgl. Lahn, U., Drossard, J.-M. (2006), S. 206; Kosswig, K., Stache, H. (1993), S. 167]

2.2.1 Perfluortenside

Die perfluorierten Tenside können unterteilt werden in die Perfluoralkylsulfonsäuren (PFAS), Perfluorcarbonsäuren (PFCA) und die Fluortelomeralkohole (FTOH). [Vgl. Fricke, M., Lahl, U. (2005), S. 37] Im weiteren Verlauf wird näher auf die zwei bekanntesten und zugleich am besten untersuchten Vertreter der perfluorierten Tenside, Perfluoroctansäuren (PFOA) und Perfluoroctansulfonsäuren (PFOS) eingegangen. Die bekanntesten PFT- Vertreter PFOA und PFOS werden in dieser Arbeit auch zusammengefasst als Perfluortenside, kurz „PFT“, bezeichnet.

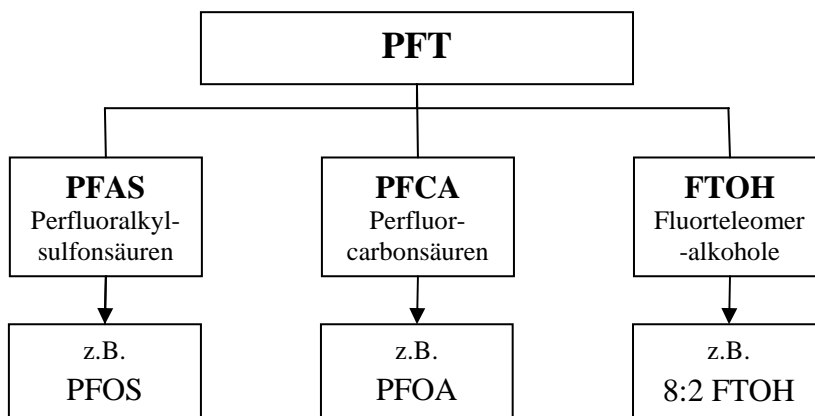


Abb. 1: Unterteilung der PFT- Stoffklasse

2.2.2 PFOS

Zu den bekanntesten Vertretern der Perfluoralkylsulfonsäuren (PFAS) gehören die Perfluoroctansulfonsäuren (PFOS). Diese Stoffgruppe zeichnet sich durch eine Sulfonatgruppe direkt am perfluorierten Kohlenstoffgerüst aus. [Vgl. Fricke, M., Lahl, U. (2005), S. 37, BfGL (2006), S. 6] Unter PFOS- Verbindungen bzw. Perfluor-octansulfonaten versteht man alle Derivate des PFOS. [Vgl. BfGL(2006), S. 6]

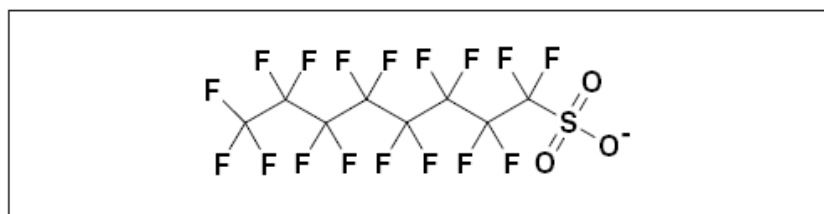


Abb. 2: Strukturformel von Perfluoroctansulfonat ($C_8F_{17}SO_3^-$), Fricke, M., Lahl, U. (2005), S. 37

2.2.3 PFOA

Perfluorooctansäure (PFOA) gehört zu der Stoffgruppe der Perfluorcarbonsäuren (PFCA) innerhalb der perfluorierten Tenside. Sie besitzen eine Carboxylgruppe direkt am perfluorierten Kohlenstoffgerüst. Der Begriff PFOA wird als Gruppenname für die eigentliche Säure und ihre Salze verwendet. [Vgl. Fricke, M., Lahl, U. (2005), S. 37-38; BLfGL(2006), S. 6]

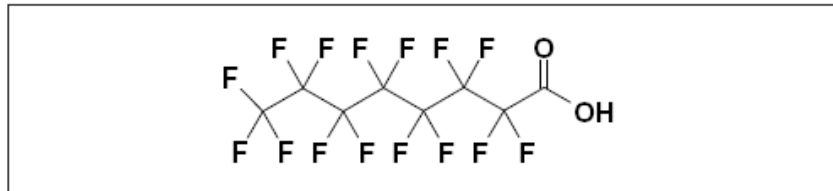


Abb. 3: Strukturformel von Perfluorooctansäure (C₇F₁₅COOH),
Fricke, M., Lahl, U. (2005), S. 38

2.3 Anwendungsgebiete und Eintragspfade

Es existieren verschiedene Eintragspfade auf denen PFT in die Gewässer gelangen können. Dazu gehören die Emissionen aus der industriellen Produktion, der kommunalen Kläranlagenabläufe, der Abschwemmungen aus PFT- belastetem Dünger (siehe Hochsauerland) sowie Emissionen durch die Anwendung von PFT- haltigen Feuerlöschschäumen. Ebenso sind Einträge aus der Luft möglich. Diese vollziehen sich durch die Freisetzung aus flüchtigen Vorläuferverbindungen. [Vgl. Fricke, M., Lahl, U. (2005), S.42] PFOS- Verbindungen kommen im Bereich der Oberflächenmodifizierung, Papierveredelung und Spezialchemie vor und werden für die Herstellung von Textilien, Teppichen, Lederwaren, Papier, Verpackungen und Farben benötigt. Außerdem werden sie in galvanischen Bädern zur Verchromung, bei der Foto- und Halbleiterindustrie, Medizintechnik sowie als Pflanzenschutzmittel verwendet. Aber auch in Reinigungsmitteln, Feuerlöschmitteln (z.B. auf Flughäfen) und hydraulischen Flüssigkeiten sind sie weltweit anzutreffen. Perfluorooctansäure (PFOA) wird als Emulgator bei der Herstellung von Fluorpolymeren wie z.B. PTFE (Handelsnamen Teflon[®], Bezeichnung der Firma DuPont) oder Membranen in Kleidungen zum Schutz vor Nässe wie z.B. Gore-Tex[®] (Bezeichnung für PTFE-Membranen) eingesetzt und tritt bei dieser Anwendung nur als Prozessemission und als Verunreinigung in Endprodukten auf. [Vgl. Environment Agency (2004), S. 8-13; Vgl. Fricke, M., Lahl, U. (2005), S. 39]

2.4 Eigenschaften von PFT

PFT werden seit mehr als 50 Jahren produziert. Während andere, nicht vollständig fluorierte Verbindungen zumindest teilweise abbaubar sind, gelten PFT als weitgehend resistent gegenüber abiotischen und biotischen Abbauprozessen, sei es biologisch durch Hydrolyse, UV-Strahlung oder Hitze. Diese Stoffeigenschaft beruht auf ihrer stabilen Kohlenstoff-Fluorbindung, die sie damit nahezu unzerstörbar macht. Diese C-F-Verbindung ist die Stärkste in der organischen Chemie und bedingt eine hohe chemische und thermische Stabilität des Moleküls und begründet letztlich auch die Persistenz dieser Verbindungen. Diese ermöglicht ihre Verwendung in stark alkalischen oder sauren, oxydierenden oder reduzierenden Medien und ebenso bei hohen Temperaturen. Perfluorierte Verbindungen sind rein anthropogenen Ursprungs. Natürliche Quellen für diese Stoffklasse gibt es nicht. [Vgl. Fricke, M., Lahl, U. (2005), S. 38; Schulte, C. (2006), S. 149-150, Kosswig, K., Stache, H. (1993), S. 167]

Wegen der vielfältigen Verwendung und ihrer Stabilität in der Umwelt gehören PFT mittlerweile zu den ubiquitären (weit verbreiteten) Stoffen. Sie lassen sich bereits in der Antarktis und in den Weltmeeren nachweisen [Vgl. Tabelle 1: Nachweis von PFOS und PFOA in Gewässern, Umweltbundesamt (2007)]. Aus Sicht der Umwelt ist PFOS als problematische Verbindung einzustufen. Zurückzuführen ist dies auf die hohe Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität. Diese Verbindungen werden daher von der EU als PBT-Stoff (Persistent, Bioaccumulativ, Toxic) bewertet. Sie gelten als langlebige, giftige Stoffe, mit der Fähigkeit sich in Lebewesen anzureichern. Auch PFOA ist persistent und toxisch. Dennoch liegen keine aktuellen Studien vor, die beweisen, dass PFOA über ein besorgniserregendes Anreicherungsverhalten verfügt. [Vgl. Umweltbundesamt (2007), S. 9] Demzufolge erfüllt nur PFOS die Voraussetzungen für die Bewertung als PBT- Stoff.

Aufgrund der Komplexität und der noch andauernden Forschungen bezüglich der Toxizität sowie der ungenauen Bestimmung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der fluororganischen Verbindungen, kann kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben werden. Es wird lediglich ein Ausschnitt aus dem komplexen Bereich der Eigenschaften der perfluorierten Tenside dargestellt.

2.4.1 Physikalisch- chemische Eigenschaften

Wasserlöslichkeit

Unter Umweltbedingungen liegen PFOS und PFOA als freie Säureanionen vor. Sie sind daher als gut wasserlöslich anzusehen, da sie im Wasser vollständig dissoziieren [Vgl. Fricke, M., Lahl, U. (2005), 42]. In der Literatur variieren die Angaben bezüglich der Wasserlöslichkeit für PFOA zwischen 3,4 g/l bzw. 9,5 g/l bei 25 °C [Vgl. RIKZ (2002), S. 37]. Der PFOA Löslichkeitsprozess ist sehr komplex, da die Bildung von Micellen beobachtet wird, woraus auf eine Dispersion und weniger auf eine echte Löslichkeit der Substanzen zu schließen ist [Vgl. BLfGL (2006), S. 14]. Für PFOS ergeben sich aus der Literatur ebenfalls unterschiedliche Angaben zur Löslichkeit im Wasser. Die Werte liegen zwischen 370 mg/l [Vgl. OECD (2002), S. 11] bis max. 680 mg/l bei 25°C [Environment Agency 2004, S. 3]. Der Environment Agency empfiehlt für eine Abschätzung des Verhaltens in der Umwelt einen Wert von 519 mg/l. Abschließend ist festzuhalten, dass PFOA deutlich besser wasserlöslich ist als PFOS.

n-Oktanol- Wasser-Verteilungskoeffizient

Ein wichtiger Parameter zur Abschätzung der Bioakkumulation ist der n-Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient. Er gibt Auskunft über das Verhältnis zwischen Lipophilie (Fettlöslichkeit) und Hydrophilie (Wasserlöslichkeit) einer Substanz. Dies ist jedoch nicht möglich, wenn die zu untersuchende Chemikalie eine dritte Phase neben Oktanol und Wasser ausbildet. Die perfluorierten Verbindungen führen zur Ausbildung einer solchen dritten Phase. [Vgl. U.S. EPA (2002), S. 7-8] Da dieser Wert nicht messbar ist, wird ein Ersatzwert für den Log K_{ow} abgeschätzt. Die Schätzung für den Log K_{ow} von PFOS erfolgt entsprechend dem Dokument von OSPAR und wird mit 4,4 geschätzt. [Vgl. OSPAR (2006), 34; Environment Agency (2004), S. 3] Für PFOA liegen keine Schätzungen bzw. Kalkulationen aus der einschlägigen Literatur vor.

Henry-Konstante

Die Henry-Konstante ist ein Maß für die Flüchtigkeit eines Stoffes aus dem Medium Wasser. Sie ist vom Dampfdruck und der Wasserlöslichkeit abhängig und hat die Dimension $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$. Es ergibt sich eine Henry-Konstante von $3,4 \cdot 10^{-9} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ für PFOS und von $4,6 \cdot 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ für PFOA [Vgl. RIKZ (2002), 37]. Perfluorooctansäuren und Perfluorooctansulfonsäuren weisen einen niedrigen Dampfdruck auf und gelten als gut wasserlöslich, daher werden sie als nicht flüchtig eingestuft [Vgl. Fricke, M., Lahl, U. (2005), S. 37-42].

Zusammenfassung

Auf Grund ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften verbleiben PFOS und PFOA als Endmetabolite und werden nicht weiter durch natürliche Abbauprozesse mit Wasser, Luft, Licht oder Bakterien abgebaut. [Vgl. Fricke, M., Lahl, U. 2005, S. 42-43] Es existieren nur ungenaue Angaben zu den physikalisch-chemischen Eigenschaften für PFOS und PFOA. Dies erschwert eine Beurteilung der Transport- und Verteilungsmechanismen in der Umwelt. Die ermittelten Werte variieren stark oder lassen sich zum Teil nur ungenau experimentell ermitteln und beruhen daher zumeist auf Kalkulationen aus der Literatur. In der folgenden Tabelle 1. werden noch einmal die wichtigen Parameter dokumentiert.

Tab. 1.: Physikalisch-chemische Eigenschaften von PFOS und PFOA

	PFOA	PFOS
Molekulargewicht [g/mol]	414 ^{b)}	500 ^{b)}
Löslichkeit in Wasser [mg/l]	3400-9500 ^{d)}	520 ^{b)}
Log K_{ow} [-]	Nicht messbar	Nicht messbar 4,4 (kalkuliert) ^{a)}
Dampfdruck [Pa]	70 ^{d)}	3,31 · 10 ⁻⁴ ^{c)}
Henry-Konstante [atm·m³·mol⁻¹]	4,6 · 10 ⁻⁶ ^{d)}	3,4 · 10 ⁻⁹ ^{d)}
Biologische Abbaubarkeit [h⁻¹]	> Jahre	0,0014 ^{a)}

a) OSPAR (2006), S. 34; b) RIKZ (2002), S. 19; c) Environment Agency (2004), S. 4; d) RIKZ (2002), S. 37

2.4.2 Verbreitung in der Umwelt

Ob in Gewässern, im Trinkwasser, in der Atmosphäre oder im Blut von Menschen und Tieren überall trifft man auf Konzentrationen von Perfluortensiden. Perfluortenside gelangen meist durch die Eintragspfade der Industrie sowie kommunaler Kläranlagen in die Umwelt. Eine weitere Verbreitungsmöglichkeit stellt die Bildung und Freisetzung von PFOS aus diversen Fluorverbindungen dar, dies geschieht durch abiotische und biotische Bedingungen. Am Beispiel der Eisbären in Alaska soll das Verbreitungsspektrum der PFT-Verbindungen aufgezeigt werden. Die Bioakkumulation bei Eisbären weist auf andere Arten der Verbreitung von PFT hin, als der direkte Eintragspfad aus der Industrie oder den kommunalen Kläranlagen. Da PFT nicht flüchtig sind und auch nicht in der Atmosphäre transportiert werden, muss daher angenommen werden, dass es flüchtigere Vorläufer-

verbindungen geben muss, aus denen die Säuren PFOS und PFOA freigesetzt werden. Diese Vermutung beruht auf Analysen von kanadischen Wissenschaftlern, die in der arktischen Atmosphäre Fluortelemeralkohole nachgewiesen haben. Diese Verbindung kann ohne menschliches Zutun zu Perfluorcarbonsäure, z.B. PFOA umgewandelt werden und mit Niederschlag aus der Luft ausgewaschen werden. [Vgl. Fricke, M., Lahl, U. (2005), zit. nach Dimitrov S, et al. (2004)] Weiterhin wird die Verbreitung von PFT durch die gute Wasserlöslichkeit der Fluortenside beschleunigt. Somit gelangen sie leichter ins Oberflächen- und Grundwasser. Alle Verbreitungswege sind jedoch noch nicht aufgeklärt. [Vgl. Fricke, M., Lahl, U. (2005), S. 6]

2.4.3 Bioakkumulation

In Alaska wurden bereits PFOS- Konzentrationen im Blut von Meeressäugern von 6-52 ng/ml und in der Leber von Eisbären bei 180-680 ng/g gemessen. [Vgl. Fricke, M., Lahl, U. (2005), zit. nach Kannan K, et al. (2001)] Zurückzuführen ist dies auf die Anreicherung der Substanzen im Organismus durch die Aufnahme aus dem umgebenden Medium oder über die Nahrung. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Weitergabe von Schadstoffen in Nahrungsketten, wobei Stoffe mit einer langen biologischen Halbwertszeit, d.h. solche Stoffe, die nicht oder nur sehr langsam abgebaut oder ausgeschieden werden, sich bis zu den Endgliedern der Nahrungskette sehr stark anreichern können. Die Anreicherung bestimmter perfluorierter Chemikalien in der Nahrungskette stellt einen möglichen Expositionspfad für Menschen dar. Untersuchungen zeigten, dass PFASs und PFCAs sich im Gegensatz zu den meisten anderen organischen Substanzen nicht im fettreichen Gewebe, sondern in Leber, Niere und Galle anreichern und sich an Proteine im Blut binden. Bei durchgeführten Analysen traf man am häufigsten und mit den höchsten Konzentrationen auf PFOS. Die Verbreitung und Anreicherung von PFT in der Umwelt geht so weit, dass bei jeder untersuchten Probe von Wildtieren, bereits PFT nachweisbar ist. [Vgl. Fricke, M., Lahl, U. (2005), S. 44]

2.4.4 Menschliche Belastung und Humantoxizität

Ebenfalls bestätigen Analysewerte weltweit den Nachweis von PFOS und PFOA im menschlichen Blut. Dabei konnte PFOS bereits im Blut von Menschen mit und ohne berufsbedingte Aussetzung nachgewiesen werden. Die Quelle für das PFT- Vorkommen in

Gewässern, der Atmosphäre sowie im Blut und im Gewebe von Menschen und Tieren ist jedoch noch nicht vollständig aufgeklärt. Einen möglichen Aufnahmepfad von PFOA und PFOS stellt die Aufnahme über das Trinkwasser dar. So führte beispielsweise eine PFOS-Konzentration von 50 ng/l im japanischen Trinkwasser zu einem Anstieg des PFOS-Gehaltes im menschlichen Blut um etwa 25-50%. [Vgl. Umweltbundesamt (2007), S. 7] Die beiden Chemikalien PFOS und PFOA werden nur sehr langsam aus dem menschlichen Körper ausgeschieden. Biologische Halbwertszeiten von 4,4 Jahre für PFOA [Vgl. U.S. EPA (2002), S. 14] und bis zu 8,67 Jahre für PFOS [Vgl. OECD (2002), S. 6] wurden bei Untersuchungen an ehemaligen Arbeitern aus der Fluorchemikalien-Produktion (ehemalige 3M- Mitarbeiter) beobachtet. Dabei ist festzustellen, dass PFOS längere biologische Halbwertszeiten in Anspruch nimmt als PFOA.

Im Bezug auf die Ökotoxizität wurden Tierversuche bezüglich des NOAEL (No Observed Adverse Effect Level) für PFOS durchgeführt, welche die Auswirkungen auf die belebte Umwelt untersucht. Bei dem NOAEL handelt es sich um die höchste Dosis eines Stoffes, die auch bei andauernder Aufnahme keine erkennbaren und messbaren Wirkungen zeigt. Jedoch ist noch unklar, ob die Ergebnisse der Tierexperimente auch auf den Menschen übertragbar sind. Daher ist noch keine abschließende Beurteilung möglich. Von Seiten der amerikanischen Behörde U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA) wird festgehalten, dass eine sichere Risikobewertung derzeit noch nicht möglich ist. Zusätzlich wird PFOA von der U.S. Environmental Protection Agency als „wahrscheinlich kazerogen“ eingestuft. Demnach wird eine toxikologisch unbedenkliche Konzentration nicht angegeben.

Der Nachweis von PFOS und PFOA im menschlichen Blut fällt weltweit positiv aus. Dabei wird oft ein höherer PFOS- Gehalt als PFOA nachgewiesen. Besonders in den Industrieländern ist von einer allgemeinen Belastung der Allgemeinbevölkerung auszugehen. Dies zeigen auch die Auswertungen des Umweltbundesamtes in ihrem Beitrag „Perfluorierte Verbindungen: Falscher Alarm oder berechtigte Sorge?“. So wurden bei Auswertungen von Blutproben der Umweltprobenbank in Deutschland bei jungen Erwachsenen ohne spezifischen industriellen Kontakt PFOS- Konzentrationen von 8 bis 37 ng/ml und PFOA- Konzentrationen zwischen 3 bis 36 ng/ml nachgewiesen. Jedoch ist noch nicht genau geklärt, welche Quellen für die Belastung verantwortlich sind. [Vgl. Umweltbundesamt (2007), S. 7]

2.4.5 Risikobewertung

In biologischen Proben ist PFOS vorherrschend, während in den Ozeanen das Perfluortensid PFOA dominiert. Hingegen werden in der Luft immer häufiger Fluortelomeralkohole nachgewiesen. Sie sind besonders bedeutsam für die Bildung von Perfluorcarbonsäuren, wie z.B. PFOA. [Umweltbundesamt (2007), S. 5-7] Die unterschiedliche Verteilung in der Umwelt beruht auf dem unterschiedlichen Umweltverhalten der einzelnen Substanzen, zurückzuführen ist dies auf ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften. Die Betrachtungen dürfen sich nicht nur auf die bekanntesten Vertreter von PFT beziehen, sondern es müssen weitere Verbindungen der Stoffklasse der Perfluortenside betrachtet werden. Zumindest müssen die Verbindungen erfasst werden, die zu PFOS und PFOA umgewandelt werden können. Dies trifft auch für die Verbindungen zu, die atmosphärisch und hydrosphärisch transportiert und umgewandelt werden können. Bis lang fehlen abgeschlossene Risikobewertungen für perfluorierte Verbindungen auf nationaler sowie auch auf internationaler Ebene. In Deutschland liegen lediglich Abschätzungen für das Risiko in Zusammenhang mit Trinkwasser und dem Verzehr von belastetem Speisefisch vor. Es existieren zwar Tierversuche bezüglich vom NOAEL für PFOS. Jedoch ist noch unklar, ob die Ergebnisse der Tierexperimente auch auf den Menschen 1:1 übertragbar sind. Somit ist noch keine abschließende Beurteilung möglich. Studien zeigen jedoch, dass ein signifikanter Zusammenhang zwischen der PFOS- Exposition und Blasenkrebs sowie zwischen PFOA und Prostatakrebs besteht. [Vgl. Fricke, M., Lahl, U. (2005), S. 40; zit. nach U.S.EPA OPPT (2003)]

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass noch keine ausreichenden Studien zum Vorkommen und Auswirkungen dieser Stoffe vorliegen, um letztlich das Gefahrenpotenzial einschätzen zu können. Derzeit ist eine toxikologische Risikoabschätzung nicht bzw. nur teilweise möglich, da noch nicht alle Verbindungen der Perfluortenside erforscht sind.

3. Regulatorische Maßnahmen und empfohlene Höchstwerte

3.1 Internationale Richtlinien, Verordnungen und Vereinbarungen

Im Laufe dieses Abschnittes werden die rechtlichen Grundlagen zum Umgang mit Perfluortensiden näher betrachtet. Es wird aufgezeigt, welche rechtlichen Maßnahmen und Vereinbarungen für den Schutz des Gutes Wasser bereits getroffen wurden. Hierbei stehen sowohl die nationale als auch die internationale Ebene im Mittelpunkt der Betrachtung.

3.1.1 EU-Richtlinie 2006/122/EG

Die EU-Richtlinie 2006/122/EG vom 12.12.2006 beinhaltet die „Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung von Perfluorooctansulfonaten“.

Perfluorooctansulfonate (PFOS) werden als persistent, bioakkumulierbar und für Säugetiere als toxisch von Seiten des europäischen Parlamentes und des Rates der Europäischen Union eingestuft. Diese Beurteilung beruht auf der Gefahrenbeurteilung der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung, kurz OECD genannt. Es wird vermutet, dass Perfluorooctansäure (PFOA) ähnliche Risiken wie PFOS aufweist. Daher muss, wie bei der PFOS- Verwendung, fortdauernd das Risikopotential sowie die Verfügbarkeit von weniger bedenklichen Alternativen überprüft werden. Gegebenenfalls ist eine Beschränkung des Inverkehrbringens und der Verwendung nicht auszuschließen. Zum Schutz der Gesundheit und der Umwelt wurde die Richtlinie zur Beschränkung des Inverkehrbringens und der Verwendung von Perfluorooctansulfonaten erarbeitet.

Seit dem 27. Juni 2008 ist in den Mitgliedsstaaten der Kommission der Einsatz von PFOS mit nur wenigen Ausnahmen untersagt. In der EU-Richtlinie 2006/122/EG werden im Anhang I der RL 76/769/EWG die Nummern 1 bis 9 angefügt, in denen die Regelungen für die Verwendungseinschränkungen festgehalten werden.

Darunter fällt das Inverkehrbringen von PFOS

- als Stoff oder Bestandteil von Zubereitungen mit Konzentration von 0,005 Massen-% oder mehr.
- als Halbfertigerzeugnis, Erzeugnis oder für Bestandteile, wenn die PFOS-Massenkonzentration 0,1 % oder mehr beträgt.
- bei Textilien oder jegliche andere Art von Beschichtung mit einem PFOS- Anteil von 1 µg/m² oder mehr des beschichteten Materials.

Ausnahmen gelten nur für folgende Bereiche:

- fotografische Beschichtungen von Filmen, Papieren und Druckplatten sowie für
- Fotoresistlacke und Antireflexbeschichtungen für fotolithografische Prozesse,
- Antischleiermittel für nicht-dekoratives Hartverchromen (Chrom VI) und Netzmittel für überwachte Galvanotechniksysteme und
- Hydraulikflüssigkeiten für die Luft- und Raumfahrt.
- Feuerlöschschäume die bereits vor dem 27.12.2006 in Verkehr gebracht wurden, dürfen 54 Monate nach Inkrafttreten dieser Richtlinie, noch bis zum 27.06.2011, verwendet werden.

Ziel ist es, die Verwendung von PFOS schrittweise einzustellen und durch weniger bedenkliche Alternativen, die sowohl wirtschaftlich, als auch technisch vertretbar sind, zu ersetzen. Aber auch die PFOS- Emission in die Umwelt soll durch den Stand der Technik auf ein Mindestmaß reduziert werden. Dabei sollte jedoch das Gefahrenpotential von PFOA stets überwacht werden. [Vgl. Europäisches Parlament (2006 a), Anhang]

Umsetzung in das deutsche Chemikaliengesetz fand die EU-Richtlinie 2006/122/EG bereits in der Chemikalienverbotsverordnung D, Anhang 1. (Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz). [Chemikalien-Verbotsverordnung (2008)]

3.1.2 POPs- Konvention (Stockholmer Übereinkommen)

Die Abkürzung POPs steht für die **Persistent Organic Pollutants** und bezeichnet persistente organische Schadstoffe. Sie zeichnen sich durch Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität aus. PFOS wird aufgrund seiner Eigenschaften der Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität als POP angesehen. Die POP- Eigenschaften von PFOS sind von dem zuständigen Review Committee des Stockholmer Übereinkommens bereits bestätigt worden. Daraufhin wurde 2005 Perfluorooctansulfonat (PFOS) als Kandidat zur Aufnahme in die Konvention vorgeschlagen. Der endgültige Beschluss über die Aufnahme des Stoffes PFOS in die Konvention und deren mögliche Bedingungen werden in der Vertragsstaatenkonferenz 2009 getroffen. Die Aufnahme von PFOS als ein POP wäre der erste Schritt für ein weltweites Verwendungsverbot. Charakteristisch für POPs ist ihre langsame Abbaubarkeit in der Umwelt, die Anreicherung im Körper von Mensch, Tier und Pflanzen, die toxische oder ökotoxische Wirksamkeit sowie das Potential zum

weiträumigen Transport. Aufgrund dieser Eigenschaften stellen POPs ein globales Problem dar, welches nur international geregelt werden kann.

Mit dem Inkrafttreten des Stockholmer Übereinkommens über persistente organische Schadstoffe im Mai 2004 wurde der Grundstein für ein globales Abkommen zum Verbot und Einschränkung der Produktion, Verwendung und Freisetzung von POPs geschaffen. Bereits 133 Vertragsstaaten verpflichteten sich gegenüber dem Stockholmer Übereinkommen zum weltweiten Verbot des „dreckigen Dutzend“. Zum „dreckigen Dutzend“ zählen Pflanzenschutzmittel und Industriechemikalien sowie in Produktions- und Verbrennungsprozessen entstehende unerwünschte Nebenprodukte. Eine weitere Verpflichtung der Stockholm Konvention besteht in dem Erstellen eines nationalen Implementierungsplanes, in dem die Situation eines Landes bezüglich der POP-Problematik dargestellt wird und Strategien zur Eliminierung dieser Schadstoffe aufgezeigt werden. [Vgl. Homepage BMU]

3.1.3 Richtlinie über Qualitätsnormen für Wasser

Die Aufnahme von PFOS zu den prioritären Stoffen erfolgte mit der Verabschiedung der Richtlinie über Qualitätsnormen für Wasser durch das Europaparlament am 17.6.2008. Derzeit liegt noch kein offizieller Text vor.

Die Eindämmung der chemischen Verschmutzung von Oberflächengewässer ist das erklärte Ziel der neuen Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik. Es werden insgesamt 33 verschiedene Stoffe aufgelistet, die als höchst bedenklich gelten. Die Mitgliedsstaaten sollen bis zum Jahr 2018 deutlich sichtbare Schritte hin zur Umsetzung der neuen Normen unternehmen. Es sollen unter anderem die beschlossenen Höchstwerte und die jährlichen Durchschnittswerte für die 33 Stoffe bis zum Jahr 2018 implementiert werden. Die Kommission muss zu den 13 bereits als "gefährlich" eingestuften Stoffen weitere 13 Stoffe (darunter PFOS) als „prioritäre Stoffe“ oder „prioritär gefährliche Stoffe“ kategorisieren. Spätestens zwei Jahre nach Inkrafttreten der Richtlinie muss die Kommission über die Klassifizierung der 13 neuen Stoffe entscheiden. 2013 wird sie dann Umweltqualitätsnormen für die neuen prioritären Stoffe vorschlagen. Die Annahme dieser Normen ist dann für das Jahr 2015 geplant. Ab dem Jahr 2009 müssen die Mitgliedstaaten ein Verzeichnis erstellen, in dem die Emissionen, Einleitungen und Rückgänge aller „prioritären“ Schadstoffe für jedes Flussgebiet bzw. jeden Teil eines Flussgebietes, aufgelistet sind. Außerdem soll dieses Verzeichnis auch die Konzentration der

beschriebenen Stoffe im Boden sowie in Flora und Fauna beinhalten. [Vgl. Homepage Europäisches Parlament]

Als Konsequenz ergibt sich mit der Einstufung von PFOS unter die prioritären Stoffe der EU-Wasserrahmenrichtlinie erstmals eine Festlegung von Grenzwerten für die Gewässer. Je nach Einschätzung der Gefährlichkeit der PFOS- Verbindungen zielen Maßnahmen auf eine schrittweise Reduzierung der Einträge bzw. auf die Beendigung oder die schrittweise Einstellung von Einleitungen und Emissionen innerhalb von 20 Jahren nach Verabschiedung der genannten Maßnahmen ab.

3.1.4 Internationale Vereinbarungen

USA - 3M Produktionseinstellung von PFOS

Bereits Ende 2002 wurde die Produktion des führenden Herstellers von Fluorchemikalien auf C8- Basis (Fluorchemikalien mit acht fluorierten C-Atomen) eingestellt. 2003 kamen neue Ersatzstoffe für PFOS und seine Derivate auf den Markt. Die Produktion beruht auf Perfluorbutansulfonat (PFBS) als Grundbaustein.

USA - 2010/15 PFOA Stewardship-Program

Die acht weltweit führenden Fluorpolymer- und Fluortelomerhersteller (darunter 3M und DuPont) verpflichteten sich Anfang des Jahres 2006 freiwillig zur Verringerung der Emissionen von PFOA, Vorläuferverbindungen und höheren Homologen sowohl bei der Herstellung als auch in den Produkten. Diese sollten bis zum Jahr 2010 um 95 Prozent gesenkt werden und bis zum Jahr 2015 soll seitens der oben genannten Firmen eine vollständige Eliminierung dieser Stoffe angestrebt werden. [Vgl. Homepage U.S. EPA]

Risikobewertung von PFOA

Weiterhin beteiligt sich Deutschland an der derzeit laufenden Gefahrenbeurteilung von PFOA. Die amerikanische Umweltschutzagentur (U.S. EPA) erstellt hierbei den human-toxikologischen Teil während das Umweltbundesamt (UBA) und das Beratergremium für Altstoffe (BUA) gemeinsam den ökotoxikologischen Part bearbeiten. Ziel ist es, der Europäischen Kommission bis Ende 2008 den Entwurf einer Risikobewertung vorzulegen. Abhängig von der Bewertung erfolgt später die Entscheidung, ob und gegebenenfalls welche Maßnahmen zur Beschränkung von PFOA zu ergreifen sind. [Vgl. Drossard, J.-M. (2007), S. 108]

3.2 Regulatorische Maßnahmen und empfohlene Höchstwerte in Deutschland

Ausgehend von den zuvor aufgezeigten Eigenschaften von PFOS und PFOA (siehe Abschnitt 2) ist es schwierig eine Risikoeinschätzung zu treffen. Momentan ist das human- sowie ökotoxikologisch Potential dieser Verbindungen kaum abschätzbar. Um jedoch einen ausreichenden Schutz für Mensch und Umwelt zu gewährleisten, wurden Orientierungswerte bzw. empfohlene Höchstwerte abgeleitet.

In diesem Abschnitt werden regulatorische Maßnahmen und empfohlene Höchstwerte aufgezeigt, die in Deutschland Anwendung bei der Beurteilung der PFT- Verbindungen im Trinkwasser, Klärschlamm, Grundwasser und Oberflächenwasser finden. Dabei wurden jedoch bislang keine spezifischen Höchstwerte für PFOS, PFOA und andere PFT- Verbindungen, weder national noch international festgelegt. Es wurden nur empfohlene Höchstwerte abgeleitet.

3.2.1 Stellungnahme der Trinkwasserkommission

Von Seiten des Gesetzgebers liegen weder in der Trinkwasserverordnung aus dem Jahr 2001 noch in anderen nationalen oder internationalen Verordnungen spezifische Höchstwerte für PFOS, PFOA und andere PFT in Lebensmitteln vor. Anlass zu einer Stellungnahme zur PFT- Problematik gab das Gesundheitsamt des Hochsauerlandkreises, das nach den vorgefallenen Skandalen um eine Stellungnahme bat. Die Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit (BMG) beim Umweltbundesamt erließ daraufhin am 21.06.2006 eine Empfehlung für den Umgang zur vorläufigen Bewertung von perfluorierten Tensiden im Trinkwasser am Beispiel ihrer Leitsubstanzen PFOA und PFOS.

Als erste Bewertungsbasis von PFOA und PFOS im Trinkwasser dienen die von der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit beim Umweltbundesamt (UBA) empfohlenen Höchstwerte für die Summe von PFOA und PFOS, siehe Tab.2. Bei dieser Höchstwertfestlegung von der Trinkwasserkommission handelt es sich um pragmatische Vorsorgewerte. Sie wurden festgelegt, um den derzeit fehlenden bzw. lückenhaften Kenntnisstand sowie die fehlenden Erkenntnisse über weitere, kürzere- sowie länger-kettige PFT zu schließen. Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) gibt einen vorläufigen tolerierbaren Aufnahmemengenwert pro Tag, den TDI-Wert (Tolerable Daily Intake) von 0,1 µg PFOS pro kg Körpergewicht, an. Der TDI ist die tolerierbare tägliche Aufnahmemenge (Trinkwasser, Nahrungsmittel oder Luft), die ohne nennenswertes

3. Regulatorische Maßnahmen und empfohlene Höchstwerte

Gesundheitsrisiko ein Leben lang täglich aufgenommen werden kann. Die Basis für die Bewertung, bildet das Körpergewicht. [Vgl. BfR (2006), S. 1-4]

Ausgehend vom karzinogenen Potential für PFOA und PFOS ist eine Gefahr noch nicht sicher auszuschließen [U.S. Environmental Protection Agency]. Aus Sicht des Umweltbundesamtes ist der Zielwert, also der gesundheitliche Orientierungswert (GOW), in einer Höhe von $\leq 0,1 \mu\text{g/l}$ vorsorglich mit heranzuziehen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von PFOA neben PFOS ist bei der Berechnung die Additionsregel anzuwenden.

Tab. 2.: Zusammenstellung der wichtigsten empfohlenen Höchstwerte

Art des Höchstwertes	Abkürzung	Zahlenwert	gültig für	Begründung
Zielwert (Mindestqualitätsziel = GOW des UBA)	GOW Gesundheitlicher Orientierungswert des UBA	$\leq 0,1 \mu\text{g/l}$	Summe PFOA, PFOS und weitere	Lebenslange gesundheitliche Vorsorge
Lebenslang gesundheitlich duldbarer Leitwert (LW)	LW des UBA	$\leq 0,3 \mu\text{g/l}$	Summe PFOA und PFOS	Lebenslang gesundheitlich duldbar
Vorsorglicher Maßnahmewert für Säuglinge (VMWs)	VMW _s	$0,5 \mu\text{g/l}$	Summe PFOA, PFOS und weitere	Vorsorglicher Schutz von Säuglingen
Maßnahmewert für Erwachsene (MW)	MW = VMW ₀	$5,0 \mu\text{g/l}$	Summe PFOA und PFOS	Trinkwasser für Lebensmittelzwecke nicht mehr verwendbar

Quelle: Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit beim Umweltbundesamt (2006), S. 7

3.2.2 Empfohlene Höchstwerte für Grundwasser

Für das Grundwasser wurde kein expliziter Geringfügigkeitsschwellenwert (GFS)¹ vorgeschlagen. Ausschlaggebend für die Ableitung des GFS-Wertes sind für PFT human-toxikologische Kriterien. Als Höchstwert wurde daher der von der Trinkwasserkommission für alle Bevölkerungsgruppen ab Geburt lebenslang gesundheitlich duldbare Leitwert von $0,3 \mu\text{g/l}$ für die Summe von PFOS und PFOA übernommen. [Vgl. Umweltbundesamt (2006), S. 1-8]

¹ GFS - Geringfügigkeitsschwelle; Grenze zwischen einer geringfügigen Veränderung der chem. Beschaffenheit des Grundwassers und einer schädlichen Verunreinigung [LAWA (2004), S. 5]

3.2.3 Empfohlene Höchstwerte für Klärschlammausbringung

Bislang ist nicht geklärt, ab welchen PFT- Konzentrationen im Klärschlamm bei Ausbringung auf landwirtschaftliche Flächen von einer Gefährdung des Schutzgutes Boden und Grundwasser auszugehen ist. Offiziell existiert derzeit kein Grenzwert in Deutschland für PFT im Klärschlamm. Die Empfehlung für die Summe der PFOS und PFOA- Konzentration im Klärschlamm ist Ländersache. Sachsen und auch andere Bundesländer orientieren sich beim Klärschlammgrenzwert an dem vorgegebenen Höchstwert für die Aufbringung auf landwirtschaftlichen oder gärtnerisch genutzten Böden, entsprechend der Argumentation des Umweltministeriums Nordrhein-Westfalens. Am Beispiel von Sachsen soll aufgezeigt werden, wie die Grenzwertfestlegung für PFT im Klärschlamm zustande kam. Die Grenzwerte für die PFT- Konzentration im Klärschlamm dienen dabei zum Schutz des Bodens und somit auch der Reinhaltung des Gutes Grundwasser.

In Sachsen ist aufgrund des Erlasses vom sächsischen Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft (SMUL) vom 21.08.2007 eine Ausbringung von Klärschlämmen nur zulässig, wenn der PFT- Gehalt des Klärschlammes den Wert von 100 µg/kg Trockensubstanz in der Summe von PFOA und PFOS unterschreitet. Bei Überschreiten des Grenzwertes ist das Ausbringen auf landwirtschaftlichen oder gärtnerisch genutzten Böden auf der Grundlage von §21 KrW-/AbfG zu unterlassen. Gemäß §2 Abs. 2 AbfKlärV gelten auch Klärschlammkomposte als Klärschlamm im Sinne dieser Verordnung. [Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft (2007)]

Bei der Begründung des Wertes von 100 µg/kg TS folgt Sachsen im Wesentlichen der Argumentation des Umweltministeriums Nordrhein-Westfalens (MUNLV NRW). Die Bestimmungsgrenze für PFOS und PFOA im Schlamm bzw. Feststoff wurde jeweils auf 10 µg/kg TS festgelegt. Unter Berücksichtigung von Unsicherheiten bei den Probeentnahmen, Probenaufbereitung und Analytik wurde jeweils der fünffache Bestimmungswert für PFOS und für PFOA als Orientierungswert dafür festgelegt, ob ein Klärschlamm als mit PFT belastet oder PFT- frei anzusehen ist. [Sächsischen Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft an das LfUG (2007)]

3.2.4 Empfohlene Höchstwerte für Oberflächenwasser

Derzeit liegen keine empfohlenen Höchstwerte für den PFT- Gehalt im Oberflächenwasser vor. Daher werden die abgeleiteten PNEC- Werte für Perfluorooctansulfonate aus dem Environmental Risk Evaluation Report herangezogen. [Environment Agency (2004)] Es handelt sich beim PNEC um jenen Schwellenwert, bei dem mit keinen umweltschädlichen Wirkungen an dem jeweiligen Ökosystem zurechnen ist. Er lässt sich durch die toxikologische Wirkung auf die belebte Umwelt des jeweiligen Mediums (Wasser, Boden, Sediment und Luft) ableiten. Der Environment Agency 2004 beruft sich auf Langzeitstudien und leitet für das Schutzgut aquatische Lebensgemeinschaften im Süßwasser ein PNEC für PFOS von 25 µg/l ab. [Vgl. Environment Agency (2004), S. V] PNEC- Werte sind in Deutschland nicht bindend. Für PFOA existieren keine PNEC- Angaben. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass das toxikologische Potential niedriger einzuschätzen ist. Genaue Aussagen fehlen.

4. PFT in Sachsen – Ist-Zustandsanalyse

4.1 Auswertung und Bewertung der vorliegenden PFT- Ergebnisse in Sachsen

In diesem Kapitel wird im Folgenden näher auf die Auswertung und Bewertung der Ergebnisse aller in Sachsen bisher vorliegenden Untersuchungsergebnisse zum Vorkommen von PFT in Abwässern, Klärschlämmen und Gewässern eingegangen.

Veranlassung

Nach den ersten PFT- Skandalen im Jahr 2006 erfolgten auf Veranlassung des Sächsischen Staatsministeriums für Umwelt und Landwirtschaft (SMUL) auch in Sachsen erste Untersuchungen. Die Ergebnisse der im November 2006 durchgeführten PFT- Untersuchungen an den sächsischen Gewässern stellten sich als unauffällig dar (siehe Anhang 5). Weitere Gewässer- und Abwasseranalysen folgten in den Jahren 2007 und 2008. Insgesamt wurden an 22 Gewässermessstellen, 11 Kläranlagenabläufen sowie bei 6 direkt einleitenden Unternehmen Proben genommen und analysiert.

Die Veranlassung zur Untersuchung der Klärschlämme in Sachsen auf PFT gab das Schreiben des Sächsischen Staatsministeriums für Umwelt und Landwirtschaft vom 21.08.2007 an alle Landratsämter und kreisfreie Städte. Mit dem Schreiben erging der Erlass, dass Klärschlämme, deren PFT- Konzentration mehr als 100 µg/kg TS der Summe aus PFOS und PFOA beträgt, künftig nicht mehr landwirtschaftlich oder landschaftsbaulich verwendet werden dürfen. Allerdings existiert bislang noch kein per Gesetz bzw. Verordnung vorgegebener Grenzwert für PFT- Konzentrationen im Klärschlamm. Auch der aktuelle Arbeitsentwurf der neuen Klärschlammverordnung (AbfKlärV) enthält keine diesbezügliche Festlegung. Auf Grundlage des Schreibens des SMUL führten Kläranlagen in Sachsen erste Untersuchungen durch. Dem Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie liegen diese Untersuchungsergebnisse vor (siehe Anhang 1). Jedoch handelt es sich lediglich um eine einmalige Untersuchung und Auswertung des Klärschlammes.

In Anhang 1 bis 7 sind die bisher vorliegenden Untersuchungsergebnisse von Sachsen zusammen gestellt. Sie erfassen alle bisherigen Untersuchungsergebnisse bezüglich der Klärschlämme, Abwässer und Gewässer.

Zur Einschätzung der Gewässer-, Klärschlamm- und Abwasserqualität werden die in Abschnitt 3.2 genannten empfohlenen Höchstwerte bzw. Orientierungswerte herangezogen.

4.1.1 Analyseverfahren und Probenauswertungen

Eine neue Substanzklasse in der Umweltanalytik stellen die PFTs dar, für deren Untersuchung jedoch noch keine europäisch oder national einheitlich genormten Analyseverfahren zur Verfügung stehen.

Ein Problem, das sich bei den Probenauswertungen der Analysedaten in Sachsen ergab, war die Anwendung unterschiedlicher Prüfverfahren. Während bei der Gewässer- und Kläranlagenablaufbeprobung einheitlich die LC-MS/MS- Methode nach ISO/CD 2501 (Entwurf) zur Bestimmung der Industriechemikalien PFOS und PFOA zum Einsatz kamen, wurden bei der Bestimmung des PFT- Gehaltes im Klärschlamm 2 unterschiedliche Analyseverfahren angewandt. Die Bestimmung erfolgte einerseits nach der LC-MS/MS- Methode nach ISO/CD 2501 (Entwurf) mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie gekoppelt mit der (Tandem-) Massenspektrometrie nach einer Festphasenextraktion. Andererseits wurde das QuEChERS- Verfahren angewandt. Die Klärschlämme wurden mit Lösungsmittel und der Zugabe der käuflichen QuEChER- Salze extrahiert. [Schriftliche Auskunft, Iris Schmidt Qualitätsmanagementbeauftragte, Dr. Blasy - Dr. Busse, Niederlassung der Agrolab Labor GmbH, Bruckberg, vom 18.08.2008]

Tab. 3.: Gegenüberstellung der unterschiedlichen Analyseverfahren für PFT- Untersuchungen im Klärschlamm der Kläranlage A - Prüfergebnisse in µg/kg TS

Probenahme- datum	Art der Probe	Labor 2			Labor 3			Labor 4			Labor 5		
		PFO A	PFO S	Σ	PFO A	PFO S	Σ	PFO A	PFO S	Σ	PFO A	PFO S	Σ
06.08- 11.08.07	Trockengut Wochen- mischproben	18	388	406									
13.08- 19.08.07		19	299	318									
20.08- 26.08.07		21	450	471									
27.08- 02.09.07		22	419	441									
03.09- 09.09.07		22	436	458									
10.10.07	Trockengut, Probe 1	28	605	633	22	550	572	10	89	99			
10.10.07	Trockengut, Probe 2	22	641	663	20	540	560	10	120	130			
17.10.07	Trockengut										10	120	130
17.10.07	Entwässerter KS, gekalkt										<10	100	105
17.10.07	Entwässerter KS, gekalkt	21	499	520									
19.10.07	Schwimm- schlamm	17	341	358									

Prüfverfahren:

Nach ISO/CD 2501 (Entwurf) Interner (C ¹³ markierter) Standard	Analog §64 LFGB, QuEChERS- Verfahren externer (nicht markierter) Standard
--	---

schriftliche Auskunft der Kläranlagenbetreiber A an das SMUL, vom 29.11.2007

Anhand der Kläranlage A wird exemplarisch der Unterschied zwischen den zwei praktizierten Verfahren der Klärschlammbestimmung dargestellt (siehe Tabelle 3). Die Kläranlagen Betreiber der Kläranlage A ließen den Klärschlamm von 4 verschiedenen Laboren untersuchen, wovon jeweils zwei Labore das Verfahren entsprechend der LC-MS/MS- Methode nach ISO/CD 2501 (Entwurf) und zwei nach dem QuEChERS-Verfahren durchführten. Die gemessenen PFT- Konzentrationen aus der Summe von PFOA und PFOS im Klärschlamm lagen, je nach Prüfverfahren in dem Bereich von 99 bis 130 µg/kg TS (QuEChERS- Verfahren) sowie im Bereich von 318 bis 663 µg/kg TS (ISO/CD 2501-Entwurf).

Die stark variierenden Prüfergebnisse ermöglichen demnach keine vergleichende Auswertung der vorliegenden Untersuchungsergebnisse. Die exakte Bewertung ist demzufolge nicht möglich. Um überhaupt erstmalig eine Auswertung der unterschiedlichen Untersuchungsreihen vorzunehmen, dienten die maximal ermittelten PFT-Konzentrationen des ISO/CD 2501(Entwurf)- Verfahrens als Grundlage für die nachfolgende Auswertung.

Das Umweltbundesamt bestätigt die Feststellung, dass teilweise die Analytik von PFT in Klärschlämmen noch mit erheblichen Unsicherheiten behaftet ist. Die Schwierigkeit ist darin begründet, dass derzeit noch keine validierte Analytik bereitsteht. Für die Erarbeitung eines validierten Verfahrens werden einschließlich der erforderlichen Ringversuche mindestens 3 Jahre benötigt. [Vgl. Bergs, C.- G. (2007), S. 13]

4.1.2 Auswertung der Klärschlammanalysen

In vier Kläranlagen in Sachsen bestätigte sich der Verdacht der Klärschlammkontamination mit PFT. Die Kläranlagen A, C und D sowie das Kompostwerk A (Klärschlamm aus Kläranlage B) waren durch erhöhte Summen von PFOS und PFOA im Klärschlamm mit ≥ 100 µg/kg TS aufgefallen, siehe Anhang 1 und 2.

Grundlage für die Bewertung der Klärschlämme bildete der Orientierungswert des Erlasses vom Sächsischen Ministerium für Umwelt und Landwirtschaft (siehe 4.1), der eine landwirtschaftlich oder landschaftsbaulich Verwendung von PFT- Konzentration mit mehr als 100 µg/kg TS im Klärschlamm untersagt.

Angaben bezüglich der durchgeführten Prüfverfahren bei den Klärschlammproben können nicht getroffen werden, da die Analysemethoden beim Zusammentragen der Ergebnisse

nicht mit erfasst wurden. Eine aufgegliederte Auswertung entsprechend der durchgeführten Prüfverfahren ist daher nicht möglich, sondern dient lediglich dazu, einen ersten Eindruck über die PFT- Belastung in Sachsen zu erhalten.

Die Auswertung zeigte, dass in 51 Kläranlagen Klärschlammbehebungen erfolgten. Davon lagen 47 Klärschlammproben unter dem Orientierungswert von 100 µg/kg TS. Drei Klärschlammproben überschritten den Summenwert von PFOS und PFOA von 100 µg/kg TS deutlich (249, 663 und 3340 µg/kg TS). Im Kompostwerk A wurde ebenfalls PFT nachgewiesen. Die Konzentration betrug dort 577 µg/kg TS, wobei der Klärschlamm aus der Kläranlage B stammte. Weitere 27 betrachtete Kläranlagen wurden entweder nicht oder noch nicht beprobt oder hielten es nicht für notwendig, da keine relevanten industriellen Einleiter vorhanden waren oder eine thermische Verwertung vorgesehen war. Ebenfalls war nicht immer ersichtlich, welchem Verwendungszweck der Klärschlamm zugeführt werden sollte. Nur von 18 Kläranlagen waren Informationen über die weitere Verwertung der Klärschlämme bekannt. Eine Verbrennung der Klärschlämme konnte in 8 Anlagen registriert werden, darunter fiel auch die Kläranlage D (3340 µg/kg TS). Eine Kompostierung wurde in weiteren 7 Kläranlagen angewandt, wobei 3 Kläranlagen ihren Schlamm nicht in Sachsen ausbrachten.

Abschließend ist festzustellen, dass bei einer gewöhnlichen Verteilung von PFT im Klärschlamm (PFT- Konzentrationen unter 100 µg/kg TS) kein dominierendes Auftreten von PFOS oder PFOA zu beobachten war. Bei erhöhten Klärschlammwerten mit PFT- Konzentrationen über 100 µg/kg TS wurde hingegen ein wesentlicher Anteil der PFT- Kontamination bzgl. der Chemikalie PFOS nachgewiesen. Eine landwirtschaftliche Ausbringung von betroffenen Klärschlämmen (größer 100 µg/kg TS) wurde hingegen untersagt und einer thermischen Verwertung unterzogen. Diese Art der Entsorgung stellt die bislang einzige „saubere Lösung“ dar, siehe Abschnitt 6.3.

In 2 von 4 der betroffenen Kläranlagen liegen Erkenntnisse zu den emittierenden Indirekteinleitern vor. Es handelt sich dabei um die Branchen Galvanik sowie Halbleiterindustrie. Im weiteren Verlauf wird in dem Abschnitt 4.2 näher auf die konkreten Ursachen der PFT- Belastung in den einzelnen Kläranlagen eingegangen.

4.1.3 Auswertung der Abwasser- und Gewässeranalysen

Im Auftrag vom LfULG wurden bereits 3 Probereihen im Rahmen eines Werkvertrages (Labor 1) durchgeführt. Parallel erfolgten weitere Probereihen durch die staatliche Umweltbetriebsgesellschaft. Beide Labors wenden das gleiche Analyseverfahren, die LC-MS/MS- Methode nach Festphasenextraktion, an. Insgesamt wurden 22 Gewässermessstellen und 10 Kläranlagenabläufe sowie 6 direkt einleitende Industrien auf den PFOS- und PFOA- Gehalt in Form von Stichproben untersucht. Die Untersuchungen wurden gemäß Werkvertrag vom Labor 1 im Zeitraum Oktober bis November 2007, April bis Mai 2008 und ein letztes Mal im Juli 2008 durchgeführt. Die Probenreihe der staatlichen Umweltbetriebsgesellschaft fand im Zeitraum von Februar bis Juni 2008 statt. Zusätzlich erfolgte eine 4-malige Probenahme des Zu- und Ablaufes der Kläranlage B innerhalb von 11 Tagen im November 2007 durch das Labor 1. Die genauen Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen sind im Anhang 3 bis 7 aufgeführt.

Die Einschätzung des PFT- Gehaltes an Kläranlagenabläufen sowie Oberflächengewässern gestaltet sich hingegen schwierig. Für den PFT- Gehalt in Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern existieren keine Höchstwerte. Als Orientierung werden deshalb die abgeleiteten PNEC- Werte für Perfluorooctansulfonate für Oberflächengewässer aus dem Environmental Risk Evaluation Report zurückgegriffen. Zusätzlich werden die empfohlenen Grenzwerte der Trinkwasserkommission zur vorläufigen Einschätzung der Qualität mit berücksichtigt, auch wenn ein direkter Vergleich von Trinkwasserqualität mit dem Kläranlagenablauf sowie mit dem Oberflächenwasser nicht angemessen erscheint. Dies geschieht dennoch, um bevölkerungsspezifische gesundheitliche Risiken der Kontamination von Oberflächengewässern mit PFT zu vermeiden. Eine geeignete Einschätzung gestaltet sich schwierig, da keine eindeutigen Aussagen über die gesundheitlichen Langzeitauswirkungen gegenüber dem PFT- Grenzwert und die Bedeutung des Eintragspfades in das Trinkwasser gegeben sind. Bedenken bestehen bezüglich der langen biologischen Halbwertszeiten die für PFOA bei 4,4 Jahren und für PFOS bei bis zu 8,67 Jahren liegen. Die beiden Chemikalien PFOS und PFOA werden nur sehr langsam aus dem menschlichen Körper ausgeschieden. Durch die vorgenommene strikte Vorgabe des lebenslang gesundheitlich duldbarer Leitwerts (LW) von 0,3 µg/l im Gewässer soll das Vordringen von PFT ins Rohwasser der Trinkwasserherstellung sowie in die Nahrungskette (z.B. Fisch) weitgehend unterbunden werden.

Die gewonnenen Erkenntnisse aus beiden Sonderuntersuchungen sind nahezu identisch, da diese nur unwesentlich voneinander abwichen (Anhang 3 und 4). Insgesamt ergaben sie ein einheitliches Bild. Bei der Beurteilung einer Messstelle wurde jeweils der ermittelte Maximalwert zugrunde gelegt.

Die betrachteten Gewässer, Kläranlagenabläufe und Direkteinleiter wiesen bis auf vereinzelte Ausnahmen keine Besorgnis erregenden Konzentrationen auf. Die PFT-Gehalte lagen in der Regel während der Sonderuntersuchungen im Gewässer im Bereich zwischen $< 0,1$ bis $0,25 \mu\text{g/l}$ und somit unter dem lebenslang gesundheitlich duldbaren Leitwert der Trinkwasserkommission. Nur die Gewässermessstelle 92 fiel bei den dritten Probenentnahmen im Juni (Anhang 3) mit PFOS- Konzentrationen von $6,7 \mu\text{g/l}$ auf, deren Ursache jedoch unbekannt ist. Auffällig ist nur, dass die Messstelle 92 bei den vorigen Beprobungen jeweils PFT- Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze aufwies und somit als unauffällig galt.

Die Betrachtung der Kläranlagenabläufe zeigte, dass entsprechend der Einteilung der Trinkwasserkommission (siehe Abschnitt 3.2.1) 7 von 11 Kläranlagen Konzentrationen unter $0,1 \mu\text{g/l}$ aufwiesen. Bei 3 Kläranlagen lagen die Werte zwischen $0,1$ und $0,3 \mu\text{g/l}$. Durch erhöhte PFT- Konzentrationen fiel nur die Kläranlage A auf. Während der Sonderuntersuchungen waren Summenwerte zwischen $1,085 \mu\text{g/l}$ und $9,6 \mu\text{g/l}$ anzutreffen. Der Ursprung der PFT- Belastung war in dem indirekt einleitenden Unternehmen B begründet. Im Abschnitt 4.2.1 wird noch einmal näher auf die Ursachenermittlung eingegangen. Die Ursache für den erheblichen Konzentrationsunterschied zwischen den beiden Sonderuntersuchungen könnte in der schwankenden industriellen Produktion (Chargenbetrieb) begründet sein (siehe Tabelle 4). Entsprechende Aussagen, die diese Vermutung untermauern, liegen jedoch nicht vor.

Tab. 4.: Ablauf der Kläranlage A

Datum	PFT- Gehalt im Abwasser in $\mu\text{g/l}$		
	PFOS	PFOA	Summe aus PFOA & PFOS
Staatliche Umweltbetriebsgesellschaft			
06. Februar 2008	0,77	0,85	1,62
09. April 2008	1,2	1,2	2,4
28. Mai 2008	6,8	2,8	9,6
11. Juni 2008	5	1,9	6,9
Labor 1			
26.10.2007	0,533	0,552	1,085
April- Mai 2008	0,360	0,830	1,19
06.06.2008	1,5	1,0	2,5

Bei der Untersuchung der direkt einleitenden Industrien aus den Branchen Verzinkerei, Papierherstellung und Chemieindustrie erwiesen sich 5 von 6 direkt einleitenden Industrien als unauffällig mit Konzentrationen im Bereich 0 bis 0,03 µg/l. Ferner wurden im Ablauf des Abwasserzentrums des Unternehmens D kontinuierliche PFT- Belastungen, vorrangig an PFOS von 0,86 bis zu 9,5 µg/l, gemessen (Anhang 4). Die Ursachenermittlung der starken Schwankungen ist noch nicht abgeschlossen und wird momentan vom Umweltamt Zwickau und dem Unternehmen D vorgenommen. Alle weiteren untersuchten industriellen Direkteinleiter wiesen keine erhöhten Konzentrationen auf.

Tab. 5.: Ablauf des Unternehmens D

Unternehmen	Probenahme	PFT- Gehalt im Gewässer in µg/l		
		PFOS	PFOA	Summe PFOA & PFOS
D	02.04.08	0,86	0,036	0,896
	23.04.08	9,5	0,4	9,9
	20.05.08	2,3	0,096	2,396
	09.06.08	2,9	0,031	2,931

Festzuhalten ist, dass keine der insgesamt 39 Messstellen den PNEC von 25 µg/l für PFOS [Environment Agency (2004)] überschritten hat. Die ermittelten PFOS- Konzentrationen gelten daher als toxikologisch unbedenklich für die Gewässer. Die PFT- Gehalte während der Sonderuntersuchungen lagen bei 36 von 39 untersuchten Gewässern, Kläranlagenabläufen und industriellen Direkteinleitern unter dem von der Trinkwasserkommission vorgegebenen lebenslang gesundheitlich duldbarer Leitwert (LW) von 0,3 µg/l. Der Leitwert von 0,3 µg/l sowie der Maßnahmewert der Trinkwasserkommission von 5 µg/l PFT, bei dem Trinkwasser für Lebensmittelzwecke nicht mehr verwendbar ist, wurde indessen bei je einer Beprobung des Oberflächenwassers (6,75 µg/l), des Kläranlagenablaufs (9,6 µg/l) und des industriellen Direkteinleiters (9,9 µg/l) überschritten.

4.1.4 Bewertung der Gesamtsituation in Sachsen

Die Umweltschadstoffe PFOS oder PFOA wurden in sächsischen Gewässern, Kläranlagenabläufen und bei industriellen Direkteinleitern sowie in Klärschlämmen nachgewiesen. Es kann von einer ubiquitären Verbreitung der Verbindungen Perfluorooctansäure und Perfluorooctansulfonat im Klärschlamm sowie im Gewässer gesprochen werden. Wegen ihrer vielfältigen Verwendung und Stabilität sind PFOS und PFOA mittlerweile in jedem Medium anzutreffen, wenn auch nur in geringen Spurenkonzentrationen. Eine Grundbelastung der Gewässer, Kläranlagenabläufe und der Klärschlämme ist auch beim Nichtvorhandensein einer Haupteintragsquelle gegeben. Konzentrationen an PFT in Kläranlagenabläufen und in Gewässern von bis zu 0,3 µg/l sowie Konzentrationen im Klärschlamm von bis zu 100 µg/kg TS sind daher keine Seltenheit. Erhöhte Perfluortensidkonzentrationen sind maßgeblich in kommunalen Kläranlagen durch PFT- emittierende Indirekteinleiter oder im Gewässer durch industrielle Direkteinleiter beeinflusst.

Dennoch wird der PNEC für Oberflächengewässer mit 25 µg/l PFOS an keiner Messstelle überschritten. Eine umweltschädliche Wirkung kann daher, anhand der abgeleiteten toxikologischen Wirkung auf die belebte Umwelt des Oberflächenwassers, ausgeschlossen werden. Schädliche Wirkungen perfluorierter Verbindungen auf die aquatische Lebensgemeinschaft treten erst in relativ hohen Konzentrationen, weit über den nachgewiesenen Konzentrationen in Sachsen, auf. Darüber hinaus lagen die PFT-Analysewerte in der Regel im Bereich des lebenslang gesundheitlich duldbaren Leitwerts (LW) $< 0,3 \mu\text{g/l}$ für die Summe von PFOS und PFOA (gemäß der Angabe der Trinkwasserkommission des Bundesumweltamtes). Erhöhte PFT- Belastungen, wie sie in Einzelfällen vorkamen, waren (sofern die Schadstoffquelle bekannt war) durch kommunale Kläranlagen begründet, wenn diese maßgeblich durch PFT- emittierende Indirekteinleiter beeinflusst wurden. Bei den verursachenden indirekt einleitenden Industriebetrieben, im Falle der Kläranlage A, handelt es sich um jene, die von der Ausnahmeregelung der EU-Richtlinie 2006/122/EG betroffen sind.

Beim Auftreten von erhöhten PFT- Konzentrationen wurden Minimierungsmaßnahmen im Kläranlagenablauf bzw. Indirekteinleiter oder industriellen Direkteinleiter vorgenommen (z.B. Kläranlage A). Diese unterliegen derzeit noch keinen gesetzlichen Regelungen sondern werden auf freiwilliger Basis durchgeführt. Die angestrebte Aufnahme von PFOS zu den prioritären Stoffen würde die Festlegung von Grenzwerten laut Wasserrahmenrichtlinie ermöglichen. Dann wären vorgeschriebene Maßnahmen zur Reduzierung und Minimierung der Einträge die Folge.

Festgehalten werden kann, dass die momentan vorliegenden Erkenntnisse über die Häufigkeit von PFT- Vorkommen in Sachsen nicht ausreichend sind, um eine abschließende Beurteilung der Gesamtsituation zu geben. Der Grund dafür sind die unzureichend durchgeführten Probennahmen. Sie repräsentieren nicht die Gesamtsituation in Sachsen. Von 768 Kläranlagen in Sachsen (Stand 1. Halbjahr 2006) ist nur ein Bruchteil (11 Kläranlagen) im Zuge der Sonderuntersuchungen am Ablauf beprobt wurden. Gleiches gilt für die Gewässermessstellen. Eine repräsentative Auswertung ist bei einer Untersuchung von nur 22 Messstellen nicht möglich. Lediglich die Klärschlammuntersuchungen sind aufgrund des Erlasses als vollständig anzusehen, da alle bodenbezogenen Verwertungen von Klärschlämmen erfasst wurden. Als repräsentativ sind die Angaben jedoch nicht zu werten, da keine Informationen zum angewandten Prüfverfahren bekannt sind und darüber hinaus kein einheitlich standardisiertes Analyseverfahren vorgeschrieben ist (siehe 4.1.1 Analyseverfahren und Probenauswertungen). Die daraus resultierenden Konsequenzen für oder gegen die Entscheidung der landwirtschaftlichen Klärschlammausbringung sind dementsprechend als kritisch anzusehen.

In erster Linie handelt es sich bei der PFT- Thematik in Sachsen um ein von der Industrie verursachtes Problem. Die Lösung ist vordergründig den verursachenden Industriezweigen vorbehalten. Ansätze zur Lösungsfindung werden im Abschnitt 6 näher erläutert.

Grafische Auswertung

Zur Verdeutlichung der Gesamtsituation bezüglich der Vorkommen und der Beprobung von PFT in den Gewässern, Kläranlagenabläufen und Klärschlammen im Freistaat Sachsen dient das Diagramm „Auswertung der PFT- Belastung in Sachsen“, siehe Abbildung 4. Das Diagramm stellt die im Abschnitt 4 bereits erwähnten Analyseaussagen des IST-Zustandes in Form eines Säulendiagramms dar. Dazu werden die Anzahl der betrachteten Messstellen sowie die dazugehörigen Analyseergebnisse grafisch dargestellt. Die Analyseergebnisse von den Kläranlagenabläufen sowie der Gewässer werden in 3 Kategorien unterteilt. Auf Grund des nicht Vorhandenseins von adäquaten Grenzwerten für Kläranlagenabläufen und Gewässer erfolgt hier die Einteilung nach der Trinkwasserkommission in die Kategorien kleiner gleich 0,1 µg/l, 0,1 bis 0,3 µg/l und größer 0,3 µg/l. Die Erfassung der Klärschlammresultate wird in die Kategorien < 100 µg/kg TS und > 100 µg/kg TS entsprechend des SMUL- Erlasses zur landwirtschaftlichen Ausbringung von Klärschlämmen auf den Boden vorgenommen. Im Diagramm findet jeweils der Maximalwert jeder Messstelle Berücksichtigung.

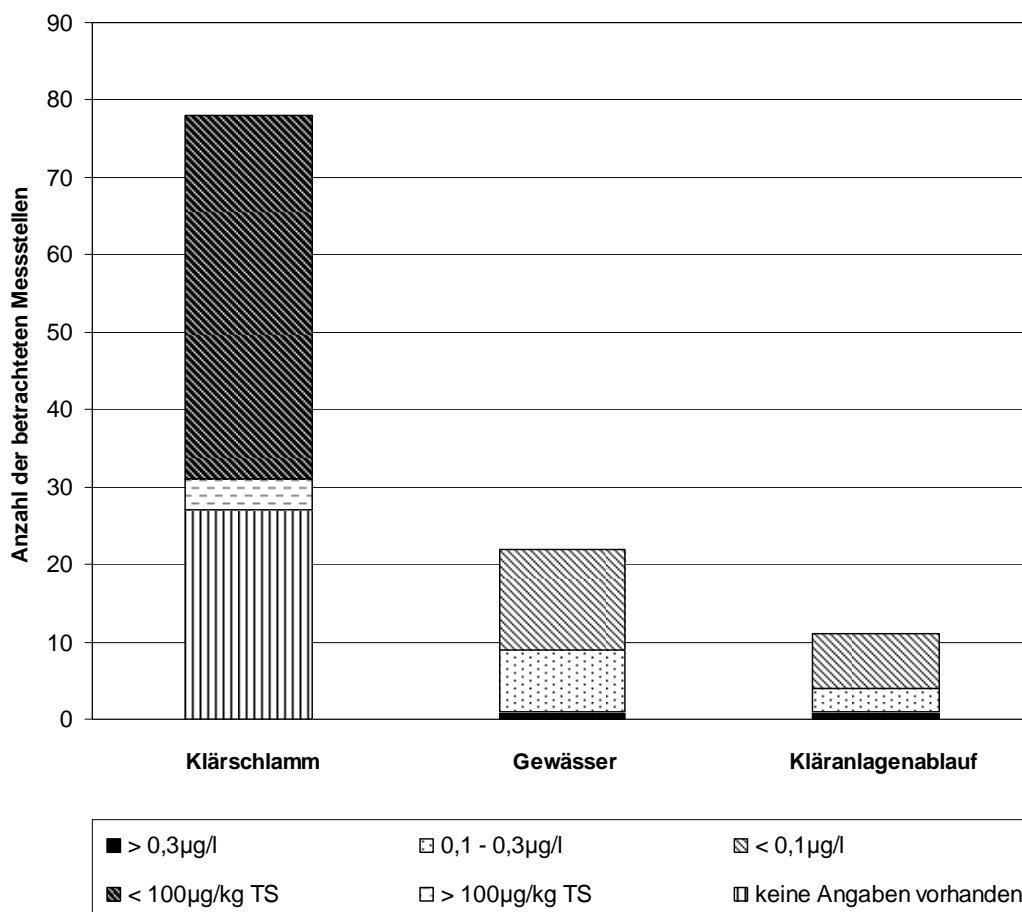


Abb. 4.: Diagramm „Darstellung der betrachteten PFT- Messstellen in Sachsen“

4.2 Ermittlung der PFT- Eintragsquellen in sächsischen Kläranlagen

Die Suche nach den Emittenten der erhöhten PFT- Belastungen im Ablauf der Kläranlagen erwies sich als schwierig. Allein die Eingrenzung der in Frage kommenden Indirekteinleiter, der erwähnten Anwender und Verursacher von PFT wie Halbleiter-/Leiterplattenhersteller, Galvaniken, Fotolabors und Druckereien lassen noch keine Rückschlüsse auf den oder die Hauptverursacher ziehen. Ausschlaggebend sind die errechneten Frachten in der Kläranlage.

Auf der Suche der Kläranlagenbetreiber nach den emittierenden Unternehmen kristallisierten sich so die Haupteintragsquellen heraus. Im folgenden Abschnitt werden verantwortliche Quellen genannt, die für erhöhte PFT- Konzentrationen in Kläranlagenabläufen verantwortlich sind. Sie stammen aus der Industrie. Weiterhin werden die teilweise bekannt gewordenen Maßnahmen zur Minimierung des PFT- Austrages aus dem betreffenden Unternehmen erwähnt, die bereits Anwendung finden.

Bei der Recherche nach den emittierenden Industriebranchen, standen lediglich umfangreiche Informationen von dem Kläranlagenbetreiber A über die Kläranlage A und E zur Verfügung. Anhand einer schriftlichen Auskunft durch den Gebietsleiter Labor/Einleiterkontrolle der Kläranlage A vom 29.04.2008 werden die Kläranlage A und E näher betrachtet. Dabei wird auf die verursachenden Industriebetriebe sowie auf deren Maßnahmen zur Minimierung des PFT- Austrages eingegangen.

4.2.1 Ursachenermittlung am Beispiel der Kläranlage A

Ist-Zustand

Erste Untersuchungen erfolgten Ende September 2007 auf Grundlage des Erlasses vom Sächsischen Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft (SMUL). Nachdem sich herausstellte, dass auch der Klärschlamm PFT- Belastungen aufweist, folgten Abwasserprobenahmen bei relevanten Betrieben wie Halbleiter-/Leiterplattenherstellern, Galvaniken, Fotolabors und Druckereien.

Bei der Beurteilung der PFT- Situation in der Kläranlage A zeigte sich, dass Klärschlammkonzentrationen im Bereich von 320 bis 660 µg/kg TS vorlagen (siehe Anhang 2). Innerhalb der Beprobung fand das Analyseverfahren nach dem ISO/CD 2501- Entwurf Anwendung. Die Beurteilung der PFT- Situation in der Kläranlage A durch die Betreiber fiel folgendermaßen aus, 95% der PFT- Frachten im Klärschlamm stammten

vom PFOS und 5% vom PFOA. Die PFT- Konzentrationen in den Tagesmischproben des Trockenwetterzuflusses betragen am Zulauf zwischen 1.500 und 1.800 ng/l (Probenahme der Kläranlagenbetreiber A, Datum der Probenahme ist nicht bekannt). Dies entspricht einer Fracht von ca. 200 g/d, wobei sich 2/3 der PFT- Fracht aus PFOS und etwa aus 1/3 PFOA zusammensetzen. Dabei stammten über 99 % der PFT- Fracht aus jenem Kanal, der von dem Industriegebiet der Stadt gespeist wird. Nur ca. 1 % der Fracht stammte aus dem Kanal des Stadt- und Wohngebietes, welche durch den Anfall von häuslichem Abwasser gekennzeichnet ist.

Bei der Beprobungen der relevanten Industrien kristallisierte sich, durch die Kläranlagenbetreiber A, schnell eine Haupteintragsquelle von PFT in der Kläranlage A heraus. Verursacher waren die Unternehmen B und C der Halbleiterherstellung. Durch sie wurden ca. 99 % der PFT- Fracht eingetragen. Die PFT- Konzentration am Ablauf der Kläranlage A betrug ca. 1.500 ng/l nach Aussagen des Kläranlagenbetreibers. Die Kläranlagen internen Untersuchungen zeigten, dass nur 20 % der PFOS- Frachten an den Belebtschlamm adsorbiert wurden. In den Ablauf gelangten demnach 80 % der PFOS und fast 100 % der PFOA- Frachten.

Das Unternehmen B bestätigte nach eingehender Recherche die Bilanz:

- Unternehmen B: PFT- Eintrag derzeit etwa 175g/d
- Unternehmen C: PFT- Eintrag derzeit etwa 25g/d.

Lösungsansätze

Nachfolgend genannte Aktivitäten und Ergebnisse wurden seit Dezember 2007, nach Aussage der Kläranlagenbetreiber A, erreicht.

- Durch eine innerbetriebliche separate Erfassung und Entsorgung der Lacke als Sondermüll lässt sich das Ausbinden der Schleuderverluste auch bei den wasserlöslichen Fotoresistlacken realisieren. Das Unternehmen B sieht sich dadurch in der Lage, den PFT- Eintrag um 90 bis 95 % zu reduzieren. Zusätzlich wird an einen Neubau eines Konzentratentsorgungssystems gearbeitet (Kosten ca. 165 T€).
- Bei Unternehmen C besteht die Chance, den PFT- Eintrag um ca. 20 g/d zu senken. Genauere Informationen liegen hierzu nicht vor.

Insgesamt ist mit einer Senkung der PFT- Fracht am Zulauf der Kläranlage A um 90 bis 95 % zu rechnen. Somit würden die PFT- Konzentrationen im Klärschlamm auf ca. 30 bis 60 µg/kg TS sinken und eine PFT- Konzentration am Ablauf der Kläranlage von ca. 80 bis 150 ng/l einstellen. [Vgl. Schriftliche Auskunft durch den Gebietsleiter Labor/ Einleiterkontrolle der Kläranlage A, vom 29.04.2008]

4.2.2 Ursachenermittlung der Kläranlage E

Ist-Zustand

Ein weiteres Beispiel bei der Ermittlung der PFT- Eintragsquellen in sächsischen Kläranlagen stellt die Kläranlage E dar.

In der Kläranlage E wurden bisher keine Abfluss- oder Klärschlamm-messungen durchgeführt. Daher stehen keine Daten für eine Auswertung zur Verfügung. Aufgrund der Indirekteinleitersituation im Einzugsgebiet der Kläranlage E wurde dennoch vermutet, dass mit einer erhöhten PFT- Fracht durch die ansässige Galvanik zurechnen ist. Dieser Anhaltspunkt bestätigte sich, nachdem eine Frachtbetrachtung des Unternehmens A erfolgte. Nach Angaben der Abteilung Umwelt des Regierungspräsidiums Dresden, Außenstelle Bautzen, betrug die PFOS- Konzentration am Ablauf des Unternehmens A ca. 800 µg/l. Das entspricht bei einer Einleitmenge von 20 m³/d in die Kläranlage E einer PFOS- Fracht in der Größenordnung von 16 g PFOS/d (siehe Tabelle 6). Am Zulauf der Kläranlage E ergibt sich eine berechnete Fracht von 14 g PFOS/d. Somit konnte der Indirekteinleiter des Unternehmens A als Emittent der hohen PFOS- Frachten am Zulauf der Kläranlage E, anhand der Plausibilitätsprüfung, ermittelt werden. Hauptemittent ist ein Galvanikunternehmen. Allerdings fällt dieses Unternehmen mit unter die 4 Ausnahmeregelungen des Anwendungsverbots für PFT.

Tab. 6.: Plausibilitätsprüfung von PFOS- Quellen für die Kläranlage E, PFOS- Belastung durch Indirekteinleiter des Unternehmens A

Prüf- verfahren	Tag, Zeitraum, Art & Stelle der Probenahme	Messstelle	Einleit- mengen in m ³ /d	berechnete Fracht an PFOS in g/d	PFT- Gehalt im Abwasser in µg/l	
					PFOA	PFOS
ISO CD 2501	06.11.2007 11.45 Uhr 2h Mischprobe 3/150	Zulauf KA E mit Unternehmen A	3600	14	k. A.	4
		Ablauf Unternehmen A (Indirekteinleiter)	20	16	< 0,003	800

Quelle: Untersuchungen im Auftrag des RP Dresden, Umweltfachbereich Bautzen

Lösungsansätze

Der Betrieb wurde durch den Umweltfachbereich Bautzen über die abwassertechnische Situation informiert. Eine Substitution der eingesetzten PFT lässt sich mittelfristig in der Galvanik noch nicht realisieren. Es ergeben sich daher nach Angaben der Kläranlagenbetreiber grundsätzlich zwei Lösungsansätze. Eine Lösung könnte die separate

Entsorgung (Verbrennung) des PFT- belasteten Teilstroms sein oder eine Behandlung des PFT- belasteten Abwasserstroms. Jedoch sind noch umfangreiche Versuche nötig, da noch kein etabliertes Verfahren zur PFT- Elimination existiert.

[Schriftliche Auskunft durch den Gebietsleiter Labor/ Einleiterkontrolle der Kläranlage A, vom 29.04.2008]

4.3 Sachsen im Vergleich mit anderen Bundesländern

4.3.1 PFT- Status in den Bundesländern

Unter dem Einfluss einer öffentlichen Diskussionen und Medienberichterstattung zu dem Thema perfluorierte Tenside wurde auf der Bundes-Länder-Besprechung zu §7a Wasserhaushaltsgesetz (WHG) beschlossen, dass in einer adhoc Länder- Arbeitsgruppe das Thema PFT bundesweit aufzuarbeiten ist. Das Hauptanliegen der Länder-Arbeitsgruppe besteht darin Handlungsstrategien bzw. Empfehlungen zur Verringerung des PFT- Eintrages in die Umwelt auszuarbeiten.

Die Ermittlung der aktuellen Datenlage zu PFT in den einzelnen Bundesländern erfolgte in Form eines Fragebogens. Die anschließende Auswertung wurde dabei nicht bundesland-spezifisch vorgenommen. Sie soll lediglich den allgemeinen Stand der Datenlage in den Ländern wiedergeben. Die gewonnenen Erkenntnisse der adhoc Länder- Arbeitsgruppe sind nachfolgend aufgeführt. Zu den teilnehmenden Bundesländern gehören Nordrhein-Westfalen, Baden-Württemberg, Rheinland-Pfalz, Hessen, Schleswig-Holstein, Mecklenburg-Vorpommern, Sachsen-Anhalt, Sachsen, Brandenburg und Bayern.

Zusammenfassung der adhoc Länder- Arbeitsgruppe

- In allen erwähnten Bundesländern ist das Augenmerk auf die Messungen von PFOS und PFOA gerichtet. Untersuchungen zu anderen PFTs erfolgten unzureichend.
- Immissionsuntersuchungen wurden in allen Bundesländern durchgeführt. Der Schwerpunkt lag dabei auf den Klärschlammuntersuchungen.
- Die Untersuchungen erfolgten meistens in staatlichen als in privaten Labors, dabei wurde das LC-MS/MS Analyseverfahren häufiger angewandt.
- Als potenzielle PFT- Eintragsquelle kristallisierten sich die Branchen der Galvanik, der Abfallaufbereitung und der fotochemischen Betriebe heraus.

- In Galvaniken und in Feuerlöschschäumen kommen jetzt häufiger Ersatzstoffe zum Einsatz. Substitutionen, Recycling und Abwasserbehandlungen sowie Verfahrens-optimierungen zur Minimierung des PFT- Einsatzes sind vorherrschende Reduktionsstrategien im betrieblichen Bereich.
- Seitens der Behörden wurden Gewässermonitorings durchgeführt.
- Es wurden Vorschläge für bundesweite Maßnahmen im Bereich:
 - PFT- Monitorings,
 - Festlegen von Klärschlammgrenzwerten,
 - Festlegen von freiwilligen Vereinbarungen sowie
 - Förderung von Forschungsprojekten und PFT- Kongressen gemacht.

[Schriftliche Auskunft von Hr. Dr. Maurer an das LfULG, Ergebnisse des Treffens der adhoc- Länder- Arbeitsgruppe, vom 17.01.2008 in Stuttgart]

Auswertung des PFT- Status in den Bundesländern

Zusammenfassend lässt sich der Stand zu PFT in den einzelnen Bundesländern am Beispiel einiger Vertreter exemplarisch darstellen. Die Informationen stammen zum größten Teil aus Publikationen wie Fachbeiträgen oder von der Homepage der Umweltämter der einzelnen Bundesländer. Daneben fand auch eine gezielte Nachfrage bei allen an der adhoc- Länder- Arbeitsgruppe beteiligten Bundesländern statt. Jedoch lagen nicht in allen Bundesländern detaillierte Untersuchungsergebnisse vor.

Bayern

Bei den bislang untersuchten Klärschlämmen überschritten 14 von 52 Proben den Grenzwert von 100 µg/l. Die Klärschlammuntersuchungen basierten auf einmalig durchgeführten Untersuchungen im Zeitraum von November 2006 bis März 2007. Die Analyse von 18 Oberflächengewässern und 2 Trinkwassertalsperren erfolgte vom 15.- 26.09.2006. Die Auswertung zeigte, dass 18 von 20 Beprobungen unterhalb des empfohlenen Höchstwertes für Trinkwasser von 0,1 µg/l lagen. Eine Probe hingegen überschritt den Grenzwert von 0,3 µg/l mit einer Konzentration an PFOA von 7,5 µg/l. Dafür war der einleitende Industriepark in die Alz verantwortlich. An fünf größeren Kläranlagen in Bayern wurde im Dezember 2006 je eine Probe des Abwassers entnommen, von denen alle einen Wert unter 0,1 µg/l PFT aufwiesen.

[Vgl. Homepage Bayerisches Landesamt für Umwelt]

Nordrhein-Westfalen

Auf Basis der vorliegenden Analysewerte konnte Nordrhein-Westfalen als erstes Bundesland die Ursachen erhöhter PFT- Einträge ermitteln. Kläranlagenabläufe und Klärschlämme wurden bei Untersuchungen aller kommunalen Kläranlagen mit einer Ausbaugröße > 2000 EW gemessen (Stand August 2007). Die Ergebnisse zeigten, dass keine flächendeckenden Einträge erfolgten, punktuell aber auffällige Konzentrationen auftraten. Insgesamt konnten 79 indirekt einleitende, meist mittelständische Betriebe der Metall-, Foto-, Textil- und Entsorgungsindustrie sowie der Feuerlöschtechnik als relevant identifiziert werden. Detaillierte Angaben bzgl. der Anzahl der Oberflächengewässermessstellen liegen nicht vor. [Vgl. LANUV- Jahresbericht 2007 (2007)]

Hessen

Der Untersuchungsschwerpunkt lag auf der Untersuchung von PFT in Gewässern. Dabei wurden insgesamt 18 Verbindungen untersucht. Von den 8 untersuchten Gewässern (4-malige Probenentnahmen der Messstelle) befanden sich alle Analysewerte unter dem Leitwert der Trinkwasserkommission von 0,1 µg/l. Die kommunalen wie industriellen Kläranlagenabläufe (3-malige Beprobung) befanden sich größtenteils im Bereich $\leq 0,1$ µg/l bei 12 von 15 Beprobungen. Zwei Kläranlagen (2-malige Probeentnahme) wiesen Abläufe mit Konzentrationen im Bereich 0,1 bis 0,3 µg/l auf. Nur eine Anlage hatte erhöhte Konzentrationen von 1,8 µg/l. Bei den Klärschlammuntersuchungen fielen 4 von 15 Proben durch erhöhte PFT- Werte auf.

[Schriftliche Auskunft H. Schmidt, Hessisches Ministerium für Umwelt, Referat III 7 Grundwasser, Wasserversorgung, 11.07.2008]

Baden-Württemberg

Die Untersuchung von 154 kommunalen und drei industriellen Kläranlagen fand im Mai bis Juni 2007 statt. In nahezu allen Proben konnte PFT nachgewiesen werden. In insgesamt 30 Prozent aller untersuchten Anlagen wurde ein PFT- Gehalt über 100 µg/kg TS festgestellt. Bei den durchgeführten Untersuchungen wurden bis zu 18 verschiedene Perfluorverbindungen analysiert. Für die Ergebnisauswertung wurden die Summen aller gemessenen PFTs herangezogen. Die Beprobung der Kläranlagenabläufe erfolgte hingegen nur stichpunktartig. Genauere Angaben liegen nicht vor. Hingegen werden Gewässermonitorings zu PFT bereits seit Dezember 2006 monatlich an Rhein, Neckar und Donau durchgeführt.

[Vgl. Fuhrmann, P., Maurer, U. (2007); S. 1142-1145; Homepage Umweltministerium Baden-Württemberg]

Rheinland- Pfalz

Im Juli 2008 fand eine Erhebung vom Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland- Pfalz zur PFT- Problematik statt. Alle betrachteten Oberflächengewässer (26 Messstellen) überschritten nicht den Wert von 0,1 µg/l. Hingegen fielen in 2 von 4 untersuchten Fällen die Kläranlagenabläufe als erhöht auf (> 0,3 µg/l). Es konnte ein Maximalwert von 17 µg/l an PFOS registriert werden. Bei den bislang untersuchten Klärschlämmen überschritten 46 % den Grenzwert von 100 µg/kg TS. Der bislang ermittelte Maximalwert im Klärschlamm betrug 6300 µg/kg TS an PFOS. Während der Untersuchungen war vorwiegend die Industriechemikalie PFOS präsent.

[Schriftliche Auskunft Dr. Hans-J. Koenemann, Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz, Chemiedirektor, Abteilung 8, Referat 86.1, Abwasserbehandlung- Grundsatzfragen]

Sachsen

Angaben zu den Probenauswertungen bzgl. des Klärschlammes, der Kläranlagenabläufe sowie der Gewässer können dem Abschnitt 4 entnommen werden. Zu erwähnen ist, dass die Beprobung der Oberflächengewässer und Kläranlagenabläufe während einer Sonderuntersuchung mit jeweils 3 bis 4 Beprobungen stattfand und die LC-MS/MS-Methode nach Festphasenextraktion zur Anwendung kam. Diese Untersuchungen fanden innerhalb des Jahres 2007 bis 2008 statt. Die Beprobung der Klärschlämme erfolgte hingegen Ende 2007. Angaben zum angewandten Analyseverfahren lagen in Bezug auf die Klärschlammuntersuchung nicht vor.

Brandenburg

PFT- Analysenergebnisse von Oberflächengewässern sowie von Abwasserzu- und Abläufen und Klärschlämmen liegen aus dem Land Brandenburg nicht vor. Dennoch wurde mit dem Erlass des Agrar- und Umweltministeriums vom 16.04.2008 die unteren Abfallwirtschaftsbehörden des Landes Brandenburg aufgefordert, Anordnungen zu treffen, dass für Klärschlämme aus Kläranlagen mit einer Ausbaugröße ab 1.000 EW und bei geplanter landwirtschaftlicher sowie landschaftsbaulicher Verwertung eine einmalige PFT- Untersuchung durchzuführen ist. Dabei sollen die Einzelsubstanzen Perfluor-octansulfonsäure (PFOS) und Perfluor-octansäure (PFOA) analysiert werden. Es ist vorgesehen, dass die gesammelten Untersuchungsergebnisse halbjährlich dem Landesamt für Verbraucherschutz, Landwirtschaft und Flurneuordnung (LVLf) zur Aufnahme in das Klärschlammkataster zu übergeben sind. Darüber hinaus ist voraussichtlich für das Jahr

2009 geplant, ausgewählte perfluorierte Tenside auch in Oberflächengewässern zu analysieren.

[Schriftliche Auskunft, Carsten Schmager, Ministerium für Ländliche Entwicklung, Umwelt und Verbraucherschutz (MLUV) Brandenburg, Referat 63 – Wasserversorgung, Abwasserbehandlung, Schuldenmanagement, Altlasten, 25.06.2008]

Thüringen

Lediglich ein begrenztes Messprogramm wurde im Bundesland Thüringen durchgeführt. Dabei war nur eine Klärschlammprobe auffällig. Ursache ist vermutlich eine indirekt einleitende Kunststoff- Galvanik.

[Schriftliche Auskunft von Hr. Dr. Maurer an das LfULG, Ergebnisse des Treffens der adhoc- Länder- Arbeitsgruppe, vom 17.01.2008 in Stuttgart]

4.3.2 Vergleich Sachsen mit anderen Bundesländern

Zur Verdeutlichung des bundesweiten Vorkommens von PFT und deren Konzentration in den untersuchten Kläranlagen und Gewässermessstellen wird mittels einer Tabelle eine Gegenüberstellung ausgewählter Bundesländer vorgenommen (siehe Tabelle 7). Dazu werden die Anzahl der betrachteten Messstellen sowie die dazugehörigen Analyseergebnisse dargestellt. In der Tabelle findet jeweils der Maximalwert der Messstelle Berücksichtigung. Zusätzlich wird der ermittelte Höchstwert (HW) angegeben. Die Analyseergebnisse von den Kläranlagenabläufen sowie der Gewässer werden in 3 Kategorien unterteilt. Auf Grund des nicht Vorhandenseins von adäquaten Grenzwerten für Kläranlagenabläufen und Gewässer erfolgt hier die Einteilung nach der Trinkwasserkommission in die Kategorien kleiner gleich 0,1 µg/l, 0,1 bis 0,3 µg/l und größer 0,3 µg/l. Die Erfassung der Klärschlammresultate wird in die Kategorien ≤ 100 µg/kg TS und > 100 µg/kg TS entsprechend des Erlasses zur landwirtschaftlichen Ausbringung von Klärschlämmen auf den Boden vorgenommen.

Tab. 7.: Darstellung des PFT- Vorkommens und Konzentration der untersuchten Kläranlagenabläufe, Klärschlämme und Gewässermessstellen ausgewählter Bundesländer mit zusätzlicher Angabe des ermittelten Höchstwertes (HW)

Bundesländer	Gewässer PFT in µg/l			Kläranlagenablauf PFT in µg/l			Klärschlamm PFT in µg/kg TS	
	< 0,1	0,1- 0,3	> 0,3	< 0,1	0,1- 0,3	> 0,3	< 100	> 100
Sachsen	13	8	1	7	3	1	47	4
	HW: 6,7 PFOS			HW: 9,6 PFT			HW: 3340 PFT	
Bayern	18	1	1	5	-	-	52	14
	HW: 7,5 PFOA			HW: ¹			HW: 6720 PFOS	
NRW	k. A.	k. A.	k. A.	545	29		419	32
	HW: 150 PFOA ² , 11 PFOS ²			HW: 5,6 PFT			HW: k. A.	
Hessen	8	-	-	12	2	1	11	4
	HW: ¹			HW: 1,77 PFOS			HW: 530 PFOS	
Baden- Württemberg	6	-	-	k. A.	k. A.	k. A.	107	47
	HW: 0,074 PFOS			HW: 3 PFT			HW: 5000 PFOS	
Rheinland- Pfalz	26	-	-	2	-	2	39	18
	HW: 0,018 PFOS			HW: 17 PFOS			HW: 6300 PFOS	

¹ keine dominante PFT- Verbindung vorhanden

² Spitzenwerte (4. und 18.12.2006 Steinbecke (Möhneinzugsgebiet))

Bewertung

Die Messprogramme zeigen, dass PFT in kommunalen Kläranlagen und Gewässern bundesweit aufzufinden sind. Es kann von einer Grundbelastung der Gewässer, Kläranlagenabläufe und der Klärschlämme auch beim Nichtvorhandensein einer Haupteintragsquelle ausgegangen werden. Hohe PFT- Belastungen (Überschreitungen des lebenslang gesundheitlich duldbarer Leitwert von $\leq 0,3 \mu\text{g/l}$) an den Gewässermessstellen treten nur vereinzelt, jedoch nicht flächendeckend, auf. So lagen die Untersuchungsergebnisse in den Gewässern sowie Kläranlagenabläufen überwiegend unter dem lebenslang gesundheitlich duldbaren Leitwert von $0,3 \mu\text{g/l}$, sowie im Klärschlamm überwiegend unter $100 \mu\text{g/kg TS PFT}$.

Ein Vergleich des Bundeslandes Sachsen mit den anderen Bundesländern scheint dennoch im Bezug auf die Anzahl der Überschreitungen sowie zum Vorkommen der Perfluortenside PFOS und PFOA explizit nicht darstellbar. Die Vergleiche der Endergebnisse sind im Hinblick auf die daraus zu ziehenden Schlussfolgerungen nur bedingt möglich.

- Die in den Bundesländern vorliegenden PFT- Daten stammen aus unterschiedlichen Monitorings (Hot- Spot- Untersuchungen an Belastungsstellen einerseits, landesweite Monitorings, Sonderuntersuchungen andererseits etc.).
- Auch wurden zu PFT unterschiedliche Parameter (PFOA, PFOS, weitere PFTs) untersucht. Daher führen die Vergleiche zu PFT- Messungen zu keinen auswertbaren Ergebnissen.
- Weiterhin lässt die Anzahl der untersuchten Kläranlagen bzw. Gewässermessstellen keine repräsentativen Rückschlüsse auf das tatsächliche Vorkommen von PFT in der Umwelt zu, weil bestimmte Regionen besonders intensiv untersucht wurden.

Das Problem ist erkannt. Im Ergebnis sind Lösungen gemeinsam mit allen Beteiligten (Hersteller, Anwender und Kläranlagenbetreiber) zu erarbeiten, um den Eintrag in die Umwelt zu reduzieren oder gar zu unterbinden. Im Abschnitt 6. wird auf mögliche Handlungsempfehlungen eingegangen.

Zuvor folgt jedoch die Einschätzung des Eliminations- und Verteilungsverhaltens von PFOS in kommunalen Kläranlagen mit Hilfe der Modellabschätzung SimpleTreat 3.1.

5. Modellabschätzungen zum Abbau von PFOS in kommunalen Kläranlagen

5.1 Das Modell

Für die Modellierung des Einflusses von kommunalen Kläranlagen auf die Eliminierung von PFT wurde die in Microsoft Excel erstellte elektronische Version der Tabellendatei SimpleTreat verwendet. Das SimpleTreat 3.1 ist ein Modell zur Abschätzung des Eliminations- und Transportverhaltens von Chemikalien innerhalb einer kommunalen Kläranlage.

Ziel der folgenden Modellberechnung ist es, eine grobe Abschätzung der Verteilung und Eliminierung der Chemikalie Perfluorooctansulfonsäure innerhalb einer Kläranlage mit Hilfe des Kläranlagenmodells SimpleTreat 3.1 herauszuarbeiten. Die Modellabschätzung soll die Diskussion um ein geeignetes Verfahren zur Behandlung von PFT- kontaminierten Abwässern unterstützen. Die gewonnenen Erkenntnisse aus der Prognoseberechnung bilden bei der kommunalen Abwasserbehandlung von PFT- verschmutzten Abwässern eine entscheidende Handlungsgrundlage.

Die vorgenommene Modellabschätzung ist fokussiert auf PFOS. Die Basis der Berechnung bilden Angaben der substanzspezifischen Konstanten aus Veröffentlichungen von anerkannten Institutionen, wie OSPAR und andere. Die Modellierung für die Chemikalie PFOA kann angesichts unzureichender Angaben der substanzspezifischen Konstanten, die für die Berechnung notwendig sind (siehe Tabelle 1), nicht vorgenommen werden.

Aufgrund unzureichender Informationen aus der Literatur über das Eliminations- und Verteilungsverhalten von PFOS in Kläranlagen ist die Verwendung eines Kläranlagenmodells notwendig. Es wird nach dem im technischen Leitfaden „Technical Guidance Document on Risk Assessment“ [Vgl. TGD (2003)] beschriebenen Vorgehensverfahren. Das Prognoseprogramm wird als ein Bestandteil des EU TGD 2003 Risk Assessment Spreadsheet Model [Homepage Netherlands Center for Environmental Modeling Header], das zur Risikoabschätzung von Chemikalien in der Umwelt dient, mit herangezogen. Dabei stützt sich die EU TGD 2003 Risk Assessment Spreadsheet Model sowie das SimpleTreat 3.1 auf den technischen Leitfaden „Technical Guidance Document on Risk Assessment“.

Funktionsweise

Das Kläranlagenmodell SimpleTreat 3.1 benötigt zur Abschätzung des Eliminierungs- und Transportverhaltens drei substanzspezifische Daten als Eingabewerte:

1. den n-Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{ow} ,
2. die Henry Konstante H und
3. das Ergebnis des biologischen Abbaubarkeitstests.

Im Kläranlagenmodell SimpleTreat 3.1 werden das Vorklärbecken, der Belebtschlammreaktor und das Nachklärbecken berücksichtigt. Dieses Modell hebt die Übergänge eines Stoffes zwischen Klärschlamm, Wasser und Luft innerhalb der Kläranlage hervor. Zusätzlich werden die biochemischen Umwandlungen (Abbauprozesse) der Stoffe modelliert. Innerhalb der einzelnen Teilbereiche wird jedoch von einer gleichmäßigen Verteilung ausgegangen, die sich durch einen idealisierten, thermodynamischen Zustand auszeichnet. Ebenfalls wird ein Fließgleichgewichtszustand angenommen im Bezug auf den Zutritt der Chemikalien und ihrer Elimination sowie dem Abtransport durch das Wasser oder die Luft. [Vgl. Struijs, J. (1996); Mackay, D., Patterson, S. (1991), S.427]

In Abhängigkeit von der biologischen Abbaubarkeit wird der betrachteten Substanz eine Geschwindigkeitskonstante, unter der Annahme einer Bioabbaukinetik erster Ordnung, zugeordnet. Für die entsprechende Geschwindigkeitskonstante ist das Ergebnis des Kläranlagenmodells in Abhängigkeit von K_{ow} und H sowie der entsprechenden Standardeinstellungen im SimpleTreat 3.1 wiedergegeben. Sind die oben genannten drei Eingabewerte bekannt, kann man auf der Seite des „SimpleTreat 3.1 Output“ den durch den Kläranlagenprozess emittierten Anteil in prozentualen Angaben ablesen:

- in die Luft emittierten Anteil
- über den Klärschlamm emittierten Anteil
- über das geklärte Abwasser emittierten Anteil
- den durch den Kläranlagenprozess abgebauten Anteil

5.2 Modellberechnung für PFOS

Bislang liegt in der Literatur keine Einschätzung zum Eliminations- und Verteilungsverhalten für PFOS mit der Modellberechnung SimpleTreat 3.1 vor. Um die Plausibilität der Modellberechnung einschätzen zu können, werden die getroffenen Annahmen beruhend auf Messungen an der Kläranlage A zum Verbleib von PFOS und PFOA innerhalb der Kläranlage A herangezogen. Zur Plausibilitätsprüfung von SimpleTreat 3.1 standen lediglich umfangreiche Informationen vom Kläranlagenbetreiber A zur Verfügung (siehe Abschnitt 5.3.2 Plausibilitätsprüfung). Dazu zählen Angaben zu der Konzentration im Zu- und Ablauf der Kläranlage sowie zum Klärschlammgehalt an PFT bzw. PFOS. Die Aussagen sind jedoch nicht fundiert, da sie nur auf intern durchgeführten Probenahmen beruhen, die bislang nicht veröffentlicht wurden (siehe Abschnitt 4.2.1). Trotz der unzureichend gesicherten Datenlage soll eine erste Einschätzung bzgl. des Verhaltens des Schadstoffes PFOS vorgenommen werden.

Das Modell wird so nachgebildet, dass eine Ähnlichkeitsbeziehung mit der beobachteten Kläranlage A hergestellt wird. Das Modell erfasst nicht alle Attribute der Kläranlage A sondern nur diejenigen, die für die Abschätzung des Verbleibs von PFOS als Schadstoff im Schlamm bzw. Abtransport mit dem Wasser relevant erscheinen.

5.2.1 Eingabeparameter

Die Standardwerte können beliebig vom Nutzer bearbeitet werden. Wird vom Nutzer keine Veränderung vorgenommen, erfolgt die Berechnung mit den Standardwerten (siehe Tabelle 8).

Um das Modell an die deutschen Verhältnisse anzupassen, wurde eine Veränderung des Standardwertes Abwasserabfluss von $0,2 \text{ m}^3/(\text{EW} \cdot \text{d})$ auf $0,15 \text{ m}^3/(\text{EW} \cdot \text{d})$ vorgenommen. Für einen Abwasseranfall von 150 l pro Person und Tag ergeben sich eine Schlammverweilzeit (SRT) von 9,2 d und eine hydraulische Verweilzeit (HRT) von 10,2 h bei einer mittleren Schlammbelastung von $0,15 \text{ kg}_{\text{BSB}}/(\text{kg}_{\text{TS}} \cdot \text{d})$ innerhalb des Modells. Ebenso erfolgte eine Veränderung der Parameter für Rohabwasser von BSB₅ je Einwohner und Tag von 54 auf 60 g BSB₅ je Einwohner und Tag sowie der Trockensubstanz von 0,09 auf 0,07 $\text{kg}_{\text{TS}}/(\text{EW} \cdot \text{d})$ gemäß der ATV 131 (Einwohnerspezifische Frachten in $\text{g}/(\text{E} \cdot \text{d})$, die an 85 % der Tage unterschritten werden, ohne Berücksichtigung des Schlammwassers).

Die Veränderungen der Einwohnerzahl sowie der Eintragsfracht wurden lediglich vorgenommen, um die Konzentrationen am Ablauf des SimpleTreat- Modells mit den Aussagen der Kläranlagenbetreiber A abzugleichen. Ebenfalls erfolgte die Anpassung der Belüftungsart (Blasenbelüftung) an die vorherrschenden Bedingungen der Kläranlage A. Die gewonnenen Ergebnisse der Modellabschätzung sowie der Untersuchungsergebnisse der Kläranlage A sollen die Plausibilität der Modellabschätzung beleuchten.

Tab. 8.: Darstellung der Standardeinstellung und vorgenommene Veränderungen innerhalb von SimpleTreat 3.1

Parameter	Standardeinstellung	„Modellierung der Kläranlage A“	Einheit
Abwasserabfluss	0,2	0,15	m ³ /(EW·d)
Einwohnerzahl EW	10 000	700 000	EW
Schlammbelastung B _{TS,BSB}	0,15	0,15	kg _{BSB} /(kg _{TS} ·d)
Art der Belüftung	s (Oberflächenbelüftung)	b (Blasenbelüftung)	-
Eintragsfracht	1	0,2	kg/d
Trockensubstanz TS (abfiltrierbare Stoffe)	0,09	0,07	kg _{TS} /(EW·d)
BSB ₅	54	60	g·BSB ₅ /(EW·d)

5.2.2 Physikalisch-chemische Parameter

Die Angaben bezüglich des Molekulargewichts, des n-Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten und der Henry-Konstante sowie der biologischen Abbaubarkeit sind das Minimum an Eingabeparametern die stoffspezifisch zu wählen sind. Sie wurden aus der Fachliteratur entnommen (siehe Tabelle 1). Alle weiteren Annahmen werden unter Anwendung der Standardwerte ermittelt. Mit diesen Eingaben und eventuell mit vorgenommenen optionalen Eingaben (falls Werte vorhanden) lassen sich die Verteilungskoeffizienten im Abwasser, Belebtschlamm und in der Luft berechnen. Da der n-Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient von PFOS nicht experimentell ermittelt werden kann, beruft sich das OSPAR Dokument auf Kalkulationen.

5.2.3 Modellabschätzung

Für die Modellabschätzung gelten die physikalisch-chemische Eigenschaften von PFOS (laut Tabelle 1.) bezogen auf eine Kläranlage mit Vorklärung und einer Abbaubarkeitsrate von $0,0014 \text{ h}^{-1}$. Dem Anhang 8 kann ein Auszug aus der SimpleTreat 3.1- Berechnung entnommen werden.

Tab. 9.: Vergleich der Modellabschätzung der „Modellierung der Kläranlage A“ (SimpleTreat 3.1) mit den Erkenntnissen des Kläranlagenbetreibers A

	„Modellierung der Kläranlage A“	Kläranlage A ^{a)}
Eigenschaften		
Molekulargewicht	500 g/mol	
n-Oktanol-Wasser-Koeffizient K_{ow}	25119 (aus Log K_{ow} berechnet)	
Henry-Konstante H	$3,4 \cdot 10^{-9} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	
Biologische Abbaubarkeit	$0,0014 \text{ h}^{-1}$	
Emissionsszenario		
Abwasserabfluss	$0,15 \text{ m}^3 / (\text{EW} \cdot \text{d})$	ca. $0,15 \text{ m}^3 / (\text{EW} \cdot \text{d})$
Einwohnerzahl	700 000 EW	ca. 700 000 EW
Schlammbelastung	$0,15 \text{ kg}_{\text{BSB}} / (\text{kg}_{\text{TS}} \cdot \text{d})$	k. A.
Belüftungsart	b (Blasenbelüftung)	b (Blasenbelüftung)
Eintragsfracht	0,2 kg/d	ca. 0,2 kg/d
prozentuale Verteilung (%)		
Luft	0,0	k. A.
Kläranlagenablauf	58,5	80, geschätzt
Primärschlamm	26,2	k. A.
Überschlussschlamm	14,7	k. A.
Schlamm total	40,9	20, geschätzt
Abbaubar	0,6	k. A.
Total	100	~ 100
Gesamtentfernung	41,5	20, geschätzt
Konzentration		
Luft	$2,23 \cdot 10^{-12} \text{ g/m}^3$	k. A.
Schlamm	1,67 mg/kg	0,299 bis 0,641 mg/kg^{b)}
Primärschlamm	1,60 mg/kg	k. A.
Überschlussschlamm	1,81 mg/kg	k. A.
Abwasser	0,00112 mg/l	0,001 mg/l

^{a)} Alle getroffenen Angaben beruhen auf Messungen und daraus gefolgerten Annahmen von Seiten der Kläranlagenbetreiber A, siehe 4.2.1 Ursachenermittlung am Beispiel der Kläranlage A.

^{b)} Angaben bzgl. der Klärschlammkonzentrationen stammen aus dem Anhang 2.

5.3 Auswertung

5.3.1 Grenzen des Modells

Um die Funktionsweise der Kläranlage im Bezug auf das Eliminations- und Verteilungsverhalten vereinfacht nachbilden zu können, wurde das SimpleTreat 3.1 Modell angewandt.

Diese Transformation der Kläranlage auf ein Modell führt dazu, dass mögliche Parameterveränderungen, wie sie üblicherweise unter realen Bedingungen auftreten, keine Berücksichtigung finden. Dies betrifft die Annahme von stationären Verhältnissen bei Niederschlag, Windgeschwindigkeit und von konstanten Bedingungen bei der Temperatur. Darüber hinaus muss berücksichtigt werden, dass der Wirkungsgrad der Elimination in der Abwasserbehandlung durchaus unbeständig und abhängig ist von den betrieblichen Bedingungen wie z.B. der Verweilzeit im Belüftungsbecken, der Belüftungsintensität, der Zulaufkonzentration und des Schlammalters. Zum anderen kann der anaerobe Abbau zu einer Reduktion der Substanzkonzentration im Abwasserschamm während der Fäulnis führen. Dies findet wiederum bei der Berechnung keine Beachtung.

5.3.2 Plausibilitätsprüfung

Im Folgenden wird dargestellt, inwieweit die gewonnenen Ergebnisse der Modellberechnung mit den vorliegenden Messergebnissen der Kläranlagenbetreiber A übereinstimmen.

Die Messergebnisse der Betreiber der Kläranlage A stimmen im Wesentlichen mit den ermittelten Angaben der Modellberechnung SimpleTreat 3.1, hinsichtlich der prozentualen Verteilung- und Eliminationsrate sowie der ermittelten Konzentrationen, überein (siehe Tabelle 7).

Die prognostizierten Ablaufkonzentrationen von PFOS mit 1000 ng/l (0,001 mg/l) an der Kläranlage A entsprechen der ermittelten Konzentration der Modellabschätzung von 0,00112 mg/l. Geringfügige Abweichungen sind lediglich bei der Klärschlammkonzentration zu verzeichnen. Die PFOS Konzentrationen im Klärschlamm der SimpleTreat-Berechnung lagen bei 1,67 mg/kg TS. Hingegen beruft sich die Kläranlagebetreiber A auf einen PFOS- Gehalt im Klärschlamm zwischen ca. 0,299 mg/kg TS und 0,641 mg/kg TS (Anhang 2).

Die Aussagen in Bezug auf das Verteilungsverhältnisses im Abwasser und Schlamm von 60:40 % (Ergebnis der Modellierung) bis 80:20 % (Aussagen der Kläranlagenbetreiber A) zeigen in beiden Fällen eine Tendenz der Anreicherung von PFOS im Wasser auf. Die Abbaubarkeit der Industriechemikalie PFOS ist mit ca. 0 bis 1 % nach der Berechnung mit SimpleTreat 3.1 anzunehmen.

5.4 Bewertung

Ziel war es, die Frage zu klären, über welches Elimination- und Verteilungspotential die Chemikalie PFOS in kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen verfügt.

Die Modellberechnung mit SimpleTreat 3.1. konnte nach einer Plausibilitätsprüfung mit vorhandenen Messergebnissen eines Kläranlagenbetreibers als eine angemessene Alternative zu fehlenden Literaturangaben bzgl. des Elimination- und Verteilungspotentials bestätigt werden.

Eine exakte Verteilungsverteilung von PFT im Klärschlamm und Wasser ist angesichts der besonderen Stoffeigenschaften der PFOS nicht möglich. Trotz der nicht vollständigen adäquaten Abbildung der Stoffparameter (n- Oktanol- Wasser-Verteilungskoeffizienten) ist es gelungen, ein annehmbares sowie nachvollziehbares Verteilungsverhältnis abzubilden. Es ist eine deutliche Tendenz der gewonnenen Erkenntnisse in Richtung eines Verteilungsverhältnisses im Abwasser und Schlamm von 60:40 % bis 80:20 % zu verzeichnen. Weiterhin kann die Abbaubarkeit der Umweltchemikalie PFOS nach der Modellierung mit ca. 0 bis 1 % angenommen werden. Diese Aussage stimmt mit der in der Literatur überein. Dort gelten PFT bzw. PFOS als weitgehend resistent gegenüber abiotischen und biotischen Abbauprozessen. [Vgl. Fricke, M., Lahl, U. (2005), S. 38; Schulte, C. (2006), S. 149-150]

Auf Basis der zuvor beschriebenen Unsicherheiten auf Seiten des Modells (siehe Abschnitt 5.3.1) sowie die nicht fundierten Aussagen der Kläranlagenbetreiber A (siehe Abschnitt 4.2.1) ist das Ergebnis als ein Fortschritt bei der Bestimmung des Elimination- und Verteilungspotential von PFOS in kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen wahrzunehmen.

Abschließend kann festgehalten werden, dass mit den üblichen Methoden der Abwasserreinigung PFOS aufgrund ihrer chemischen Stabilität nicht abgebaut werden kann. Ein Teil wird jedoch durch Adsorption am Klärschlamm zurückgehalten. PFOS-Gehalte sind daher sowohl im Ablauf der Kläranlagen als auch im Klärschlamm nachweisbar.

Ferner weisen Untersuchungen des Kläranlagenbetreibers A daraufhin, dass PFOA nur im Bereich von wenigen Prozenten im Klärschlamm angereichert wird (siehe Abschnitt 4.2.1 Ursachenermittlung am Beispiel der Kläranlage A). Zurückzuführen ist dies auf die deutlich bessere Wasserlöslichkeit von PFOA (3400- 9500 mg/l) gegenüber PFOS (520 mg/l).

Die im Ablauf der kommunalen Kläranlagen gemessenen PFT- Konzentrationen stellen somit einen Indikator für die Verwendung von PFT im Einzugsgebiet der Kläranlagen dar.

Im Abschnitt 6 werden die zu treffenden Maßnahmen zur Minderung des PFT- Eintrages in die Umwelt aus den zuvor gewonnenen Erkenntnissen der Modellabschätzung abgeleitet. Entsprechende Handlungsempfehlungen bzw. Optionen werden gegeben.

6. Maßnahmen zur Minderung und Vermeidung des PFT- Eintrags in die Umwelt

6.1 Grundlagen und Ausgangssituation

6.1.1 Grundlagen

Nachfolgende Ausführungen sollen als Empfehlung und Anregung für den Umgang mit den dominanten PFT- Vertretern Perfluorooctansulfonsäure und Perfluorooctansäure dienen und eine Grundlage für die folgenden Handlungsoptionen zur Minderung und Vermeidung des PFT- Eintrags in die Umwelt bilden.

Schaffung von Grundlagen auf nationaler und internationaler Ebene

Dazu gehören:

- die Standardisierung der Analyseverfahren.
- die Untersuchung des Stoffverhaltens (Verbesserung der toxikologischen Bewertung).
- die Festlegung von toxikologisch unbedenklichen Grenzwerten.

Untersuchung und Beurteilung von Gewässern, Klärschlämmen und Kläranlagenabläufen auf Länderebene

Die Untersuchung und Beurteilung von Gewässern, Klärschlämmen und Kläranlagenabläufen auf Länderebene ist notwendig, um einen Überblick über das Vorkommen und die Verbreitung der PFT- Verbindungen zu erhalten. Dadurch wird es ermöglicht, den Eintragungspfad nachzuvollziehen und auf die Verursacher zu schließen.

Die nachfolgenden Empfehlungen können bei der Untersuchung und Beurteilung behilflich sein.

- *Ist- Zustandserfassung und Monitoring von Gewässern und Kläranlagenabläufen*
Hierzu zählt die Auswahl von repräsentativen Messstellen wie Großkläranlagen, Kläranlagen mit indirekt einleitender Industriebetrieben die von der Ausnahmeregelung der EU-Richtlinie betroffen sind sowie eine genügende Anzahl an Gewässermessstellen. Zusätzlich könnten intensiverte betriebliche Monitorings einen wesentlichen Beitrag zur Identifikation der PFT- Quellen leisten.
- *Regelmäßige Untersuchung des Klärschlammgehalts auf PFT (4 Mal jährlich)*
Bei einer Überschreitung des Klärschlammgehalts von 100 µg/kg TS PFT sollte zusätzlich die Untersuchung der Kläranlagenabläufe erfolgen.

- *Generelle Untersuchung des Klärschlammes auf PFT bei einer vorgesehenen bodenbezogenen Verwertung*
Bei einer Überschreitung von 100 µg/kg TS PFT sollte die thermische Verwertung erfolgen.
- *Überschreitungen des lebenslang duldbaren Leitwertes der Trinkwasserkommission von 0,3 µg/l PFT gelten als erhöhte Konzentrationen im Gewässer.*
Durch diese strikte Vorgabe soll das Vordringen von PFT ins Rohwasser der Trinkwasserherstellung weitgehend unterbunden werden.
- *Überschreitungen des lebenslang duldbaren Leitwertes der Trinkwasserkommission von 0,3 µg/l PFT im Gewässer sollten zwingend Maßnahmen zur Entwicklung von Reduktionsstrategien beim Eintragspfad und -quelle nach sich ziehen.*

Identifizierung der Eintragspfade- und quellen auf Länderebene

Kommunale Kläranlagen gelten neben industriellen Direkteinleitern als Haupteintragspfade. Die gemessenen PFT- Konzentrationen sind ein Indikator für die Verwendung von PFT im Einzugsgebiet der Kläranlage. Untersuchungsschwerpunkte sind auf jene Industriezweige zu legen, die von der EU-Richtlinie -2006/122/EG ausgenommen sind. Dazu gehören:

- fotografischen Beschichtungen von Filmen, Papieren und Druckplatten
- Fotoresistlacke und Antireflexbeschichtungen für fotolithografische Prozesse
- Antischleiermittel für nicht-dekoratives Hartverchromen (Chrom VI) und Netzmittel für überwachte Galvanotechniksysteme
- Hydraulikflüssigkeiten für die Luft- und Raumfahrt
- Emissionen durch die Anwendung von PFT- haltigen Feuerlöschschäumen die bereits vor dem 27. 12.2006 in Verkehr gebracht wurden.

6.1.2 Ausgangssituation und Lösungsansätze

Ausgehend von dem Elimination- und Verteilungspotential über das die Industriechemikalie PFOS in kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen verfügt (siehe Abschnitt 5.4), scheint der Einsatz einer kommunalen Kläranlage zur PFT- Eliminierung aus technischer und wirtschaftlicher Sicht nicht geeignet, da die PFT- Verbindungen Perfluorooctansulfonsäure und Perfluorooctansäure vorwiegend im Wasser verbleiben, nicht abbaubar und außerdem gut wasserlöslich sind.

Bei der Betrachtung der technischen Möglichkeiten der Abwasserbehandlung sind neben der Eliminierungseffizienz der Industriechemikalie PFT und ökologischen Auswirkungen auch die damit verbundenen hohen Investitionskosten zu betrachten. PFT- belastetes Industrieabwasser gilt es demnach **zu vermeiden, zu vermindern oder gegebenenfalls zu behandeln und zu verwerten**. Die Lösung ist in erster Linie den entsprechenden Industriezweigen vorbehalten, da es sich im Generellen um ein von der Industrie verursachtes Problem handelt (siehe Abschnitt 4.1.3). Die Begrenzung und Beendigung der Einleitung der Schadstoffe PFT in die Gewässer muss nach dem Vorsorgegrundsatz und Verursacherprinzip erfolgen. Die Ursachen sind stets im Ursprung zu bekämpfen. Nur durch das Agieren am Ort der Entstehung kann das Handlungsziel, die Umweltbeeinträchtigungen weitgehend zu verhindern, realisiert werden. Die Bekämpfung von Ursachen am Entstehungsort ist letztlich wirksamer und wirtschaftlicher, als nachträglich die Abwässer zu behandeln.

Folgende Handlungsoptionen (siehe Abbildung 5.) können ergriffen werden um den PFT- Eintrag in die Umwelt zu reduzieren und vermeiden. Es stehen ausreichende Handlungsempfehlungen zur Verfügung. Die Kommunikation zwischen den betroffenen Parteien sollte dennoch stetig erfolgen, um die Arbeit effektiv gestalten zu können.

Mögliche Handlungsoptionen

→ **Ziel:** Vermeidung, Verminderung oder gegebenenfalls Behandlung und Verwertung

- Gesetzliche Regelungen und politische Rahmenbedingungen
 1. Herstellungs- und Anwendungsverbote
 2. Festlegung von Grenzwerten
 3. Regulierungen zur Abwasserbehandlung oder Klärschlammverwertung
 4. Steuervergünstigungen, Fördermittel ect.
- Maßnahmen seitens der Industrie
 1. Substitutionen
 2. Innerbetriebliche Minderungsmaßnahmen
 3. Einsatz von Abwasserbehandlungsverfahren bei der Teilstrombehandlung und Verwertung vor Ort
- Maßnahmen in der kommunalen Abwasserreinigung
 1. Einführung einer nachgeschalteten Reinigungsstufe
 2. Thermische Verwertung der betroffenen Klärschlämme
- Freiwillige Vereinbarungen
 - Hersteller, verarbeitende Industrie und KläranlagenbetreiberBildung von Arbeitsgruppen mit dem Ziel:
 - Verwendung PFT- freier Einsatzstoffe
 - Festlegung von innerbetrieblichen Maßnahmen
 - Umstellung von Verfahrenstechniken

Abb. 5.: Darstellung von möglichen Handlungsoptionen

In den nachfolgenden Abschnitten wird auf einzelne Handlungsoptionen der Vermeidung, Verminderung, Behandlung und Verwertung näher eingegangen. Es werden bereits praktizierte sowie mögliche Handlungsempfehlungen der PFT- Vermeidung und Verminderung aufgezeigt und erläutert.

6.2 Gesetzliche Regelungen und politische Rahmenbedingungen

Entsprechend dem Motto „Vermeidung, Verminderung oder gegebenenfalls Behandlung und Verwertung“, bilden die gesetzlichen Regelungen eine wirksame Handlungsoption betreffend der Vermeidung.

Bislang existieren nur empfohlene Grenzwerte. Diese verfügen über einen unverbindlichen Charakter und werden seitens der Hersteller und Anwender (aber auch Kläranlagenbetreiber sowie Trinkwasserbetreiber) oft als haltlose finanzielle Zusatzbelastung wahrgenommen.

Im Rahmen gesetzlicher Regelungen und durch die Politik sind Rahmenbedingungen zu schaffen, die es den Betreibern bzw. Einleitern ermöglichen, Investitionen zu tätigen, die dazu führen PFT- Verbindungen zu substituieren bzw. zu eliminieren. Die Politik könnte mit Hilfe von Subventionen (staatliche Fördermittel) oder Steuervergünstigungen die Unternehmen/ Einleiter finanziell entlasten. Somit könnte zum Beispiel in die Forschung oder in die Umstellung der innerbetrieblichen Prozesse investiert werden. Dem Gesetzgeber stehen Handlungsmöglichkeiten wie z.B. die Festlegung von Grenzwerten für die Oberflächengewässer und Herstellungs- und Anwendungsverbote zur Verfügung. Andererseits können gesetzliche Regelungen und Vorgaben zur Abwasserbehandlung sowie Vorgaben zur Aufbereitungstechnik vorgeschrieben oder eine umweltgerechte Entsorgung zur Verpflichtung werden.

Die angestrebte Aufnahme von PFOS zu den prioritären Stoffen würde die Festlegung von Grenzwerten im Gewässer laut Wasserrahmenrichtlinie ermöglichen. Dann wären vorgeschriebene Maßnahmen zur Reduzierung und Minimierung der Einträge die Folge. Keine gesetzlichen Vorgaben gelten bislang für die Verbindung PFOA.

6.3 Substitutionen – Umweltverträglichere Alternativen

Die generelle Vermeidung des PFT- Eintrags in die Umwelt wäre über ein Herstellungs- verbot der entsprechenden Substanz darzustellen. Dies erscheint nicht realisierbar. Die Substitution stellt daher eine sinnvolle Vermeidungsoption der PFT- Emission dar. Die Forschung nach geeigneten Ersatzverbindungen, die sowohl über die gleichen gewünschten Eigenschaften verfügen und dennoch als ökologisch unbedenkliche gelten, werden bislang von den Herstellern und Anwendern auf der Basis von freiwilligen Vereinbarungen durchgeführt.

Ein besonderer Schwerpunkt der Minderung und Vermeidung von PFT- Verbindungen wird im Folgenden auf die Substitution von PFOS im Bereich der Galvanik gelegt. Aus dieser Branche stammen vorwiegend die PFOS- haltigen Abwässer. Laut Angaben der EU vom Jahr 2004 betrug die Gesamtemission an PFOS- Verbindungen in der EU insgesamt 10 t/a, wobei 9 t/a aus den Abwässern der Galvanik stammten. [Vgl. Fricke, M., Lahl, U. (2005), S. 39]

Beim Galvanisieren werden mittels Elektrolyse metallische Überzüge auf Gegenstände aus unterschiedlichen Materialien aufgetragen. Während des Vorganges werden in den Chrombädern aus Gründen der Benetzung der Materialien und des Arbeitsschutzes PFOS eingesetzt. Der Stoff legt sich als Schaum über das Bad und verhindert gefährlichen Chromnebel. [Vgl. Kosswig, K., Stache, H. (1993), S. 278] Aus Sicht des Arbeitsschutzes sowie zur Sicherung der Produktionsqualität kann bislang nicht auf den Einsatz von PFOS verzichtet werden, solange kein adäquater Ersatzstoff zur Verfügung steht.

Folgende Alternativen bieten sich für den PFOS- Einsatz an. Zum einen können vollständig fluorfreie Produkte und zum anderen polyfluorierte aber keine perfluorierten Tenside eingesetzt werden. Langzeiterfahrungen mit PFOS- Ersatzstoffen liegen noch nicht vor. Anstrebenswert ist lediglich die Verwendung von vollständig fluorfreien Produkten. Diese weisen nach Herstellerangaben keine Langzeitauswirkungen (vollständige biologische Abbaubarkeit) auf. Polyfluorierte Tenside können zwar Anstelle von PFOS verwendet werden, sind jedoch ebenso wie PFOS persistent und bioakkumulierbar, somit weniger geeignet. [Vgl. Homepage Zentralverbandes Oberflächentechnik e.V.]

Auf der Suche nach Substitutionen von PFOS und PFOA sind solche Ersatzstoffe zu vermeiden, die chemisch den PFT- Verbindungen ähnlich sind und ebenfalls über ein vergleichbares Umweltschädigungspotential verfügen. Die Priorität sollte auf die echten

fluorfreien Alternativen gesetzt werden. Der Einsatz der Ersatzstoffe richtet sich je nach dem Verwendungszweck und variiert entsprechend. Im Weiteren soll nicht auf die verschiedenen Ersatzstoffe eingegangen werden. Mögliche in Frage kommende Ersatzstoffe für die dementsprechenden Branchen können der dänischen Studie von 2005 „More environmentally friendly alternatives to PFOS- compounds and PFOA“ entnommen werden (Danish Ministry of the Environment).

Es kann jedoch festgehalten werden, dass es sich bei den meisten Ersatzstoffen um polyfluorierte Tenside wie z. B. Perfluorbutansulfonat (PFBS) handelt, die als Ersatzstoffe für PFOS eingesetzt werden (Unternehmen 3M). PFBS (ein Vertreter der PFAS) scheint im Gegensatz zu PFOS weder bioakkumulierbar noch toxisch zu sein. Jedoch ist PFBS sehr persistent in der Umwelt und ein unerwünschter anthropogener Spurenstoff im Trinkwasser. Im Rhein konnten bereits häufig Spurenkonzentrationen im ng/l- Bereich von PFBS gemessen werden. [Vgl. Lange, F. T., et al (2007), S. 510-516]

Es wurden bisher noch nicht viele Alternativen zu den polyfluorierten Tensiden entwickelt, die über vergleichbare Eigenschaften verfügen, jedoch als ökologisch unbedenklich gelten. Lediglich ein Patent wurde am 13. März dieses Jahres veröffentlicht. In diesem Patent wird ein biologisch gut abbaubarer, fluorfreier Ersatzstoff vorgestellt. Die Erfinder Läser, Weiss und Honselmann haben ein Additiv für Chromsäureanwendungen für die galvanische Verchromung entwickelt [siehe Homepage world intellectual property organization].

Ersatzstoff für PFOA bzw. für APFO

Ein Ersatzstoff für PFOA bzw. für APFO dem Ammoniumsalz der Perfluoroktansäure hat das Unternehmen Dyneon entwickelt. Der Ersatzstoff könnte bereits 2008 eingeführt werden, wenn die Prüfungen durch die zuständigen Behörden positiv verlaufen. Bei dem Unternehmen Dyneon handelt es sich um ein ansässiges Unternehmen im Industriepark Werk Gendorf (Bayern), welches in die Alz einleitet und dort für erhöhte PFOA- Werte von 7,5 µg/l im Fließgewässer verantwortlich war. [Vgl. Homepage Industriepark Werk Gendorf]

Wenn der Einsatz eines adäquaten Ersatzstoffes noch nicht gegeben ist, kann auf die Verwendung von PFOS und PFOA momentan noch nicht verzichtet werden. Jedoch befinden sich Substitutionen bereits in der Erprobungsphase. Es bleibt abzuwarten, welche Wirkung die Ersatzstoffe auf ihre Umwelt haben werden und inwieweit ein vergleichbarer Ersatzstoff wirtschaftlich sowie technisch eine vertretbare Alternative bilden kann.

6.4 Innerbetriebliche Minderungsmaßnahmen

Wenn Substitutionen nicht realisierbar sind, sind mindestens Reduzierungsmaßnahmen des PFT-Austrages vorzunehmen. Dabei sind die Haupteintragsquellen durch nachfolgend genannte Maßnahmen zu mindern.

Hierzu zählen

- die gezielte Dossierung im Produktionsprozess durch Steuerung und Überwachung der Zugabe von PFOS und PFOA.
- die maximal mögliche Reduzierung des Einsatzes von PFOS und PFOA, wenn kein adäquater Ersatzstoff zur Verfügung steht.
- die Schließung von Stoffkreisläufen im Produktionsprozess (z.B. Rückgewinnung des Einsatzstoffes PFOS als Netzmittel bei der Verchromung).
- die separate Sammlung und abwassertechnische Aufbereitung von Teilströmen innerhalb des Betriebes bis hin zur Entsorgung vor Ort (Verbrennung).
- die Änderungen im Verfahrensablauf.

Diese genannten Maßnahmen können zu beträchtlichen Einsparungen von PFOS und PFOA führen und zur Minderung der PFT- Austrages in die Umwelt beitragen.

6.5 Möglichkeiten der Abwasserbehandlung

In diesem Abschnitt sollen die Handlungsoptionen der Abwasserbehandlung vorgestellt werden. Der Einsatz von Abwasserbehandlungsverfahren ist dann notwendig, wenn gesetzliche Grundlagen fehlen, gleichwertige Substitutionen sich noch in der Entwicklung befinden und Minderungsmaßnahmen im innerbetrieblichen Prozess noch nicht vollständig umsetzbar sind. Die effektivste Abwasserbehandlung wird durch eine abwassertechnische Aufbereitung von Teilströmen innerhalb des Betriebes erzielt. Als Alternative ist auch eine nachgeschaltete Behandlung des Abflusstromes der kommunalen Kläranlagen vorstellbar. Die nachgeschaltete sowie innerbetriebliche Behandlung ist durch einen zusätzlichen Behandlungsschritt gekennzeichnet.

Verschiedene Verfahrenstechniken, die eine Elimination der Industriechemikalie PFOS und PFOA ermöglichen, werden folgend vorgestellt und bezüglich ihrer Eliminationsleistung beurteilt. Veröffentlichungen zu den bislang angewandten Verfahren und ihren zu erzielenden Wirkungsgraden sind hingegen selten. Angaben zur Eliminationseffizienz

beruhen daher größtenteils auf entsprechend durchgeführten Laborversuchen bzw. Experimenten, wodurch eine Verwendung der Ergebnisse für eine großtechnische Planung mit Unsicherheiten behaftet ist. Die Untersuchungsergebnisse können daher nur als Orientierungswerte dienen.

Anhand der in den Fachzeitschriften und Publikationen behandelten Verfahrenstechniken stehen folgende chemisch-physikalische Abwasserbehandlungsverfahren zur Verfügung:

- Aktivkohlefiltration
- Nanofiltration und Umkehrosmose
- Ozonung
- Elektrochemische Elimination

Bei der Anwendung von neuen Abwasserbehandlungsmethoden müssen die Randbedingungen Berücksichtigung finden, da es kaum zwei Anlagen gibt die gleichermaßen funktionieren. Nahezu jedes Behandlungsverfahren und jede Behandlungsanlage sind Einzellösungen mit speziell abgestimmten Komponenten. Damit kann auch keine Musterlösung angegeben werden, sondern nur mögliche Methoden und Verfahren aufgezeigt werden.

6.5.1 Aktivkohlefiltration

Die Aktivkohlefiltration stellt ein Verfahren der Adsorption in der Abwasserbehandlung dar. In der Abwasserreinigung werden Aktivkohlen verwendet, um adsorbierbare, gelöste Abwasserinhaltsstoffe aus dem Wasser zu entfernen. Diese Methode kann auch zur Reinigung von Teilströmen in der Industrie eingesetzt werden.

Die PFT- Eliminierung an der Aktivkohle wird bereits praktiziert. Verlässliche planerische Daten stehen jedoch noch nicht öffentlich zur Verfügung. Zu der Wirksamkeit anderer Adsorbtionsmittel wie z. B. Zeolithen oder Bentoniten liegen ebenfalls noch keine Untersuchungsreihen vor, wären jedoch ebenso denkbar. Die Stadtwerke Arnsberg (Nordrhein-Westfalen) sind dabei, Tests mit verschiedenen Adsorbtionsmitteln durchzuführen.

Ergebnisse zu bislang praktizierten Einsätzen von Aktivkohlefiltern in kommunalen Kläranlagen liegen momentan noch nicht vor. Sie werden dennoch bereits in kommunalen

Kläranlagen, bei der Teilstrombehandlung sowie bei der Aufbereitung von Sickerwasser aus belasteten Bodenflächen eingesetzt.

Erkenntnisse zur Eliminierungseffizienz nach dem Einsatz von Aktivkohleanlagen liegen lediglich in der Wassergewinnungsanlage Möhnebogen (Nordrhein-Westfalen) sowie in einer Versuchsanlage zur Reinigung von Industrieabwasser vor. Eliminationserfolge von bis zu ca. 85% bis 95% konnten nachgewiesen werden. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass Perfluortenside mit Aktivkohle eliminierbar sind. Inwiefern die Erfolge auch auf die Abwasserreinigung in der Praxis zutreffen, bleibt noch zu klären.

Die Erfolge der Wassergewinnungsanlage Möhnebogen sowie in einer Versuchsanlage zur Reinigung von Industrieabwasser werden nun vorgestellt.

Provisorische Aktivkohleanlage zur Trinkwasserreinigung WGA Möhnebogen

Die Betreiber der Wassergewinnungsanlage Möhnebogen entschieden sich für den Bau einer provisorischen Aktivkohleanlage, um eine PFT- Eliminierung vorzunehmen. Dabei fiel die Entscheidung auf den Einsatz, der in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzten Aktivkohle Filtrasorb 100 der Firma Chemviron Carbon (Kornaktivkohle).

Die Untersuchungsergebnisse zur Effizienz zeigten, dass sich der Einsatz der Aktivkohleanlage in der Wassergewinnungsanlage Möhnebogen rentiert hat. Die Grenzwerte werden seitdem nicht überschritten. Die Ausgangskonzentration im Oberflächenwasser der Möhn bei in Betriebnahme der Aktivkohleanlage lag bei 0,53 µg/l PFOA und 0,034 µg/l PFOS. Mit in Betriebnahme der Aktivkohleanlage sank die PFOA-Konzentration im Trinkwasser von über 0,5 µg/l bis unter die Nachweisgrenze von 0,01 µg/l. Die PFOS- Konzentration liegt seit in Betriebnahme permanent unterhalb der Nachweisgrenze. [Vgl. Kroll, T. (2008), S. 20/1- 20/12]

Versuchsanlage zur PFT- Elimination aus industriellen Abwasser mittels Aktivkohle

Die Informationen bzgl. der Eliminationseffizienz von Aktivkohle im Einsatzbereich von industriellem Abwasser stammen aus dem Info-Brief der ATEMIS GmbH. Die Ergebnisse zur Eliminierungseffizienz wurden während der Beprobung einer Versuchsanlage mit PFT-belasteten Industrieabwasser gewonnen. Die Ergebnisse sind graphisch dargestellt und zeigen eine Eliminierungsrate (hier dargestellt als „Abbaurrate“) im Mittel von ca. 85% der PFT an der Aktivkohle (siehe Anhang 10.). [Vgl. Homepage ATEMIS GmbH- Info-Brief]

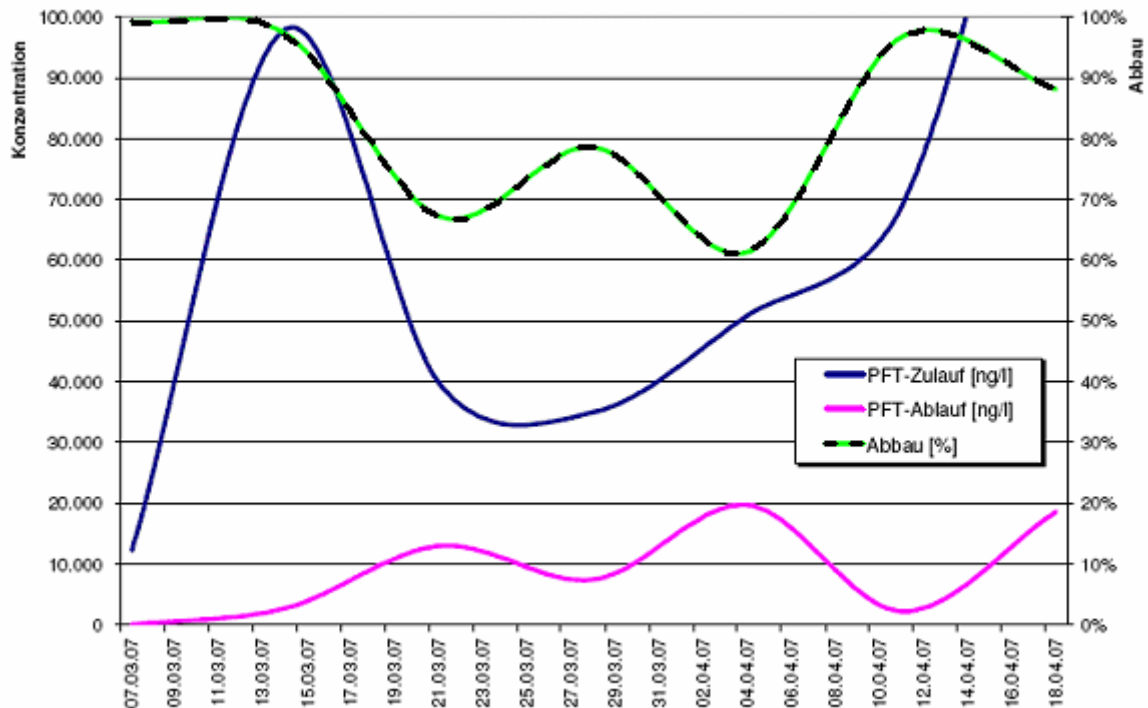


Abb. 6.: graphische Darstellung des PFT- Eliminierungsgrades („Abbaurrate“) an Aktivkohle, Quelle: Homepage ATEMIS GmbH- Info-Brief

Aktivkohlefilter werden neben der Trinkwasseraufbereitung ebenfalls bei der Abwasserbehandlung eingesetzt. Eliminationserfolge im Mittel von 85 % konnten bei der Industrieabwasserreinigung verzeichnet werden. Der Einsatz rentiert sich jedoch aus wirtschaftlicher und technischer Sicht nur für die Teilstrombehandlung von konzentrierten Abwässern innerhalb des Produktionsprozesses. Weiterhin bleibt zu klären, ob die Erfolge auch auf die Abwasserreinigung in der Praxis zu treffen.

Die Eliminationsleistung der Aktivkohle ist z.B. abhängig von:

- der Art der eingesetzten Aktivkohle,
- der Sorptionsoberfläche der Kornkohle,
- der Affinität (Adsorptionsneigung) von PFT zur A-Kohle,
- der Konzentration der PFT- Verbindungen im Ablauf,
- der Kontaktzeit und
- der Anzahl und Anordnung der Aktivkohlefilter.

Weiterhin ungeklärt bleibt die Frage, ob die Temperatur während der Reaktivierung der Aktivkohle ausreicht, um das absorbierte PFT zu desorbieren und thermisch zu zerstören (siehe Abschnitt 6.6).

6.5.2 Nanofiltration und Umkehrosrose

Der Einsatz von Nanofiltration sowie der Umkehrosrose zur Entfernung der Spurenstoffe PFOS und PFOA verspricht einen weiteren Lösungsansatz der PFT- Eliminierung.

Die Membrantrennverfahren haben zwei vorteilhafte Eigenschaften. Zum einen ist die Trennung rein physikalisch und die abgetrennten Inhaltstoffe werden weder thermisch noch biologisch verändert, was eine Wiedergewinnung ermöglicht. Zum anderen sind die Membranverfahren modular aufgebaut und können damit praktisch an jede Kapazität angepasst werden. [Vgl. Langefeld, E., Müller, K-J. (1998), S.132-133] Eine beinahe vollständige Elimination von PFT ist unter Anwendung von Nanofiltration und Umkehrosrose daher vorstellbar.

Membranen können entsprechend ihrer Trenngrenze unterschieden werden. Die Trenngrenze entspricht dem Rückhalt einer Membran bezogen auf das Molekulargewicht. [Vgl. Abschlussbericht Ruhr (2008), S. 80; zit. nach MUNLV (2006a)] Es wird deutlich, dass ein Rückhalt der Spurenstoffe PFOA und PFAS erst mit der Nanofiltration möglich ist.

Der Rückhalt von Stoffen erfolgt entsprechend der Membranverfahren bei:

Mikrofiltration	→	> 200.000 g/mol	
Ultrafiltration	→	> 20.000 g/mol	
Nanofiltration	→	> 200 g/mol	PFOS (500 g/mol) und PFOA (414 g/mol)
Hyperfiltration = Umkehrosrose	→	< 200 g/mol	

Abb. 7.: Trenngrenzen der verschiedenen druckgetriebenen Membranverfahren und das Molekulargewicht von PFOS und PFOA, Vgl. Abschlussbericht Ruhr (2008), S. 80 zit. nach MUNLV (2006a)

Ein Nachteil dieser Abwasserbehandlungsmethode ist zum einen, dass das Verfahren nicht selbstständig einsetzbar ist und zum anderen mit einem hohen Betriebsaufwand durch die Druckerzeugung verbunden ist. Ebenso ist die Membran empfindlich gegenüber Verschmutzung. Es kann zur Ausbildung einer Deckschichtbildung durch Fouling (Anlagerung von organ. und anorgan. Kolloiden und partikulären Inhaltsstoffen) und oder Scaling (Kristallisation) kommen. Eine mechanische und chemische Membranreinigung würde zur Verkürzung der Membranlebensdauer führen und somit zur Steigerung der Gesamtkosten beitragen.

Versuchsdurchführungen konzentrierten sich bislang nur auf die Trinkwasseraufbereitung. Zum Einsatz im großtechnischen Maßstab innerhalb der Abwasserbehandlung besteht gegenwärtig noch Forschungsbedarf. Allgemeine Aussagen zum Rückhaltevermögen der eingesetzten Membran sind nicht möglich, da der Rückhalt stark stoffspezifisch ist.

6.5.3 Ozonung

Ozon besitzt ein sehr hohes Oxidationspotential und ist somit in der Lage, chemische Veränderungen von synthetischen Verbindungen zu bewirken. Bei diesem Prozess entstehen jedoch auch Oxidationsprodukte, deren Gefährdungspotential bisher noch nicht vollständig bekannt ist. Es wird vermutet, dass entstehende Nebenprodukte aus der Oxidation hervorgehen, die für die Gewässer schädlich und eventuell auch toxisch sind [Vgl. Abschlussbericht Ruhr (2008), S. 86]. Zur Klärung dieser Fragen sind weitere gezielte Forschungsvorhaben erforderlich.

Widersprüchliche Angaben bezüglich der zu erwartenden Elimination ergeben sich bei der Anwendung der Ozonung. Laborversuche der Emschergenossenschaft signalisieren, dass mit Hilfe von Ozoneinsatz eine signifikante Reduzierung von PFOA und PFOS zu erwarten ist. Veröffentlichte Angaben liegen momentan nicht vor. Hingegen geht aus einer Befragung des Ozonanlagenherstellers ITT WEDECO im Abschlussbericht Ruhr (2008) hervor, dass lediglich mit einer Minimierung von < 5 % zurechnen ist. Dies wird erreicht, bei einer Ozondosis von 5 mg/l für PFOS und von 10 mg/l für PFOA sowie bei einer Kontaktzeit von 10 Minuten. [Vgl. Abschlussbericht Ruhr (2008), S. 86; zit. nach ITT WEDECO (2007)]

Es kann davon ausgegangen werden, dass die zu erzielende Entfernung höchst wahrscheinlich von der Ozondosis, der Kontaktzeit sowie von der Ablaufqualität des Abwassers abhängt.

Gegen den Einsatz der Ozonung sprechen die hohen technischen und wirtschaftlichen Aufwendungen sowie die zu erwartende Bildung von toxischen Oxidationsprodukten (Metabolite). Zur Klärung der Toxizität der entstehenden Abbauprodukte sind weitere gezielte Untersuchungen erforderlich.

6.5.4 Elektrochemische Elimination

Bei der Recherche nach möglichen Abwasserbehandlungsmethoden kristallisierte sich ein neu entwickeltes Verfahren des Unternehmens SENVIPRO heraus. Es handelt sich dabei um die elektrochemische Elimination von PFT aus kontaminierten Abwässern. Unter den elektrochemischen Verfahren versteht man alle diejenigen Verfahren, bei denen durch Anlegen eines elektrischen Feldes eine selektive Aufkonzentrierung bestimmter Ionen erfolgt und aufgrund der elektrolytischen Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff Oxidations- bzw. Reduktionsreaktionen mit Abwasserinhaltsstoffen eintreten. Der Vorteil besteht darin, dass keine Vorbehandlung des Abwassers erforderlich ist und keine Schlämme entstehen. Es ermöglicht weiterhin eine direkte Metallrückgewinnung und parallel die Oxidation und Reduktion von organischen Inhaltsstoffen. [Vgl. Hosang, W., Bischof, W., S. 676]

Die durchgeführten Versuche und Analysen zur Effizienz der elektrochemischen Eliminierung wurden vom Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen bei dem Unternehmen SENVIPRO in Auftrag gegeben. Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche der Firma SENVIPRO zeigten auf, dass sich das elektrochemische Verfahren grundsätzlich zur PFOS- Eliminierung eignet (siehe Anhang 9. Informationsmaterial der Firma SENVIPRO). Die Abwasserbehandlung basiert, nach Aussagen des Unternehmens, auf einem speziellen elektronischen Verfahren, das ausschließlich mit elektrischem Strom arbeitet und bei dem keinerlei Chemikalien zum Einsatz kommen. Aufgrund von fehlenden Erfahrungen bei der PFT- Elimination wurden erste Untersuchungen zunächst mit Standard- Konfigurationen der elektrochemischen Anlage durchgeführt. Für eine optimale Stoffelimination sind jedoch verschiedene Parameter zu ermitteln und zu konfigurieren, wie z.B. die Verweilzeit, der elektrische Strom, die Elektroden, der pH-Wert usw. Nähere Informationen zur Wirkungsweise der von dem Unternehmen SENVIPRO untersuchten elektrochemischen Elimination wurden auch nach Anfrage nicht erteilt. [schriftliche Auskunft, Dr.-Ing. Holger Werning Geschäftsführer, SENVIPRO GmbH, 16.07.2008]

Die Untersuchung konzentrierte sich auf PFOS und dessen Eliminationsverhalten. Für die Untersuchung und Reinigung wurden Abwässer aus unterschiedlichen Industriebetrieben bereitgestellt. Die Analyseergebnisse der PFOS- Eliminierung sind in der untenstehenden Tabelle 10 dargestellt. Im Ergebnis stellt sich eine deutliche Eliminierung der Schadstoffe bei allen drei Versuchen heraus.

Tab. 10.: Analyseergebnisse der PFOS- Eliminierung

Probennummer – Behandlungsschritt	Massen- konzentration in µg/l	Eliminierungs- grad	Probenbezeichnung des Unternehmens
Nr. 1. - vor der Behandlung	200		
Nr. 2. - nach der Behandlung, 1-ste Einstellung *	36	82 %	Cr Charge, fertig behandelt, Klarwasser nach Presse I
Nr. 3. - nach der Behandlung, 2-te Einstellung *	23	88,5 %	
Nr. 4. - vor der Behandlung	3,7		
Nr. 5. - nach der Behandlung	1,4	62,16 %	pH- Endkontrolle in den Kanal
Nr. 6. - vor der Behandlung	9,4		
Nr. 7. - nach der Behandlung	2,1	77,66 %	Cr VI+, sauer

Quelle: Informationsmaterial der Firma SENVIPRO, siehe Anhang 9.

* Die Probe mit der Probenbezeichnung „Cr Charge, fertig behandelt, Klarwasser nach Presse I“ wurde mit 2 unterschiedlichen Spannungen und Strömen behandelt. Die zweite Einstellung wies einen höheren Strom- und eine höhere Spannungseinstellung auf.

Die Analyseergebnisse der Firma SENVIPRO belegen, dass ein hohes Reduzierungspotential in der Anwendung der elektrochemischen Eliminierung steckt. Es wurden Reduzierungen von PFOS im Bereich von 62 % bis zu 88,5% erreicht. Somit konnte eine grundsätzliche Eignung des Verfahrens zur PFOS- Eliminierung aufgezeigt werden. Zusätzliche Veränderungen an den Standardkonfigurationen der elektrochemischen Anlage (Variationen der Spannung und des Stromes) führen dazu, dass das Verfahren optimiert wird und somit zur Steigerung der POS- Eliminierung beiträgt [Informationsmaterial der Firma SENVIPRO, siehe Anhang 9.]. Erfahrungen zum Einsatz der elektrochemischen Elimination sind derzeit nicht bekannt. Wie sicher die Eliminationsrate des Verfahrens außerhalb der Untersuchungsstrecke ist, ist noch zu klären.

6.6 Verbrennung von Klärschlamm - eine saubere Lösung?

Stellt die Verbrennung von Klärschlamm wirklich eine saubere Lösung dar? Dieser Frage soll im Folgenden nachgegangen werden. Auf Grund der Persistenz, Toxizität und hohen thermischen Stabilität der perfluorierten Tenside scheint eine umweltschonende Verwertung zweifelhaft. In diesem Abschnitt werden die Erkenntnisse über den aktuellen Stand der thermischen Verwertung näher betrachtet.

Erste Messungen an einer Klärschlammverbrennungsanlage führte die Wirbelschichtfeuerungsanlage (WFA) Elverlingsen in Nordrhein-Westfalen durch, um zu klären, ob es sich bei der Klärschlammverbrennung um eine „saubere Lösung“ handelt. Die nachstehende Darstellung des Untersuchungsherganges und deren Resultate, wurden aus dem „Bericht über Emissionsmessungen an der Wirbelschichtfeuerungsanlage Elverlingsen“ im Messzeitraum vom 21.11.2006 bis 11.12.2006 des Landesamts für Umwelt, Natur und Verbraucherschutz NRW entnommen. [LANUV NRW (2006)]

Aufgrund der physikalisch- chemischen Eigenschaften muss bezweifelt werden, ob eine vollständige PFT- Entsorgung durch Verbrennung überhaupt möglich ist. Um dies zu klären, wurden Messungen von dem Landesamt für Umwelt, Natur und Verbraucherschutz NRW (LANUV) durchgeführt. Der Versuch wurde an der Wirbelschichtfeuerungsanlage Elverlingsen durch Messungen der Abgase begleitet. Es erfolgten Messungen bei der Verbrennung von kommunalen und industriellen Klärschlämmen. Die in der Anlage verfeuerten Schlämme enthielten in der Summe von PFOA und PFOS bis zu ca. 2000 µg/kg TS. Die Verbrennungstemperatur betrug im Wirbelschichtofen ca. 900 °C. Während der Untersuchungsreihe wurde mit jedem Tag der Anteil an Material, das mit PFT belastet war, bis auf 50 % gesteigert. Da ein spezielles Messverfahren zur PFT- Bestimmung in Abgasen nicht vorlag, wurde bei den durchgeführten Emissionsmessungen der Abgase das Verfahren zur Bestimmung von PCDD/F („Dioxinen“) in Abgasen nach der DIN EN 1948 als Grundlage angewandt und für die spezifischen Anforderungen modifiziert. Im Ergebnisse konnte in den durchgeführten Emissionsuntersuchungen in keiner Probe PFOA oder PFOS nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze lag bei 15 ng/m³. Weiterhin wurden qualitative Abgasproben auf Zersetzungsprodukte von PFOS und PFOA mit Hilfe der GC MS Analyse untersucht. Es konnten keine Zersetzungsprodukte von PFOS und PFOA mit der angewandten Methodik nachgewiesen werden. Ein standardisiertes Messverfahren zur quantitativen Bestimmung der Zersetzungsprodukte in Abgasen existiert ebenfalls nicht. Parallel zur Emissionsmessung wurden die Anlage verlassende Stoffströme Elektrofilterasche, Sprühprodukt (Gemisch aus Salzen aus der Eindampfung der Wäscherwässer und dem Adsorbens Kalk Herdofen), Gips, ausgeschleustes

Wäscherwasser (internes Produkt, wird im Sprühtrockner eingedampft) beprobt. Für die verlassenden Feststoffe wie Elektrofilterstaub, Sprühprodukte oder Gips lagen die Konzentrationen von PFT ebenfalls unterhalb der Nachweisgrenze von 10 µg/kg bzw. für die ausgeschleusten Wäscherwässer unter 25 ng/l. [Vgl. LANUV NRW (2006)]

Laut der Auswertung des „Berichts über Emissionsmessungen an der Wirbelschichtfeuerungsanlage Elverlingsen“ zeigen die Untersuchungsergebnisse der Klärschlammverbrennung auf, dass bei der Verbrennung des vorliegenden Klärschlammes keine PFOA und PFOS- Konzentrationen bei den Emissionsmessungen in den Abgasen oder in den verlassenden Stoffströmen der Anlage nachgewiesen wurden. Die Konzentrationen befanden sich bei allen Beprobungen jeweils unter der jeweiligen Nachweisgrenze. Ebenfalls konnten keine Zersetzungsprodukte von PFOA und PFOS mit der angewandten Methodik nachgewiesen werden. Trotz der Erfolge wird in einer Stellungnahme des BUND NRW e.V. zum „Bericht über Emissionsmessungen an der Wirbelschichtfeuerungsanlage Elverlingsen“ des Landesamts für Umwelt, Natur und Verbraucherschutz NRW vom 14.02.2007 [BUND NRW e.V. (2007)] daraufhin gewiesen, dass wegen der nicht standardisierten Untersuchungsmethoden die Analyseergebnisse in Frage zu stellen sind. Nach Einschätzung der BUND NRW e.V. sind zwar hinsichtlich der PFOA- und PFOS- Gehalte im Abgas auf Grund der gewählten Anreicherungs-methode Aussagen möglich, aber dies ist nur unter großen Einschränkungen. Weiterhin wird kritisiert, dass die in den Messprogrammen der WFA Elverlingsen angewandten Analysemethoden für die giftigen PFT- Zersetzungsprodukte zu unempfindlich, nicht überprüft und nicht geeicht wurden. Die Ergebnisse bzgl. der entstandenen Zersetzungsprodukte sind nach Aussagen des BUND NRW e.V. als nicht brauchbar zu werten.

Fundierte Erkenntnisse liegen derzeit für die vollständige thermische Zersetzung der PFT- Verbindungen im Klärschlamm durch eine Klärschlammverbrennung noch nicht vor. Festzustellen ist, dass im Bericht über Emissionsmessungen an der Wirbelschicht-feuerungsanlage Elverlingsen lediglich die Aussage getroffen wurde: „Auch Produkte unvollständiger Zersetzung von PFOA und PFOS konnten mit der angewandten Methodik nicht nachgewiesen werden“. Die Frage nach den toxischen Zersetzungsprodukten, insbesondere in niedrigen Konzentrationen, konnte demnach nicht aus dieser Analyse- methodik abgeleitet werden. Weiterhin kann angemerkt werden, dass bislang nur eine exemplarische Untersuchung an einer Verbrennungsanlage erfolgte. Die gewonnenen

Ergebnisse der WFA in Elverlingsen gaben lediglich Aufschluss über das Verbrennungsverhalten von den vorliegenden Klärschlämmen (Konzentrationen in der Summe von PFOA und PFOS bis zu ca. 2000 µg/kg TS). Rückschlüsse auf das Verbrennungsverhalten höchstbelasteter Materialien wie z.B. Klärschlämme mit einem PFT- Gehalt von bis zu 6720 µg/kg TS (siehe Bayern) oder Reaktivierung der Aktivkohlefilter (siehe 6.5.1) sowie Aussagen über das Verbrennungsverhalten von anderen Verbrennungstechnologien sind nicht vorhanden und somit ungeeignet für eine Verallgemeinerung der Wirksamkeit dieser Eliminierungsmethode. Auch wenn im Fall der WFA Elverlingsen von einer weitestgehenden Zerstörung der PFOA und PFOS- Verbindungen durch die Verbrennung ausgegangen werden kann, ist eine Einschätzung zur Wirksamkeit der Klärschlammverbrennung anhand des exemplarischen Beispiels nur eingeschränkt möglich. Die Frage nach der „sauberen Lösung“ bleibt zu diesem Zeitpunkt weiterhin offen.

6.7 Freiwillige Vereinbarungen

Das Festlegen von freiwilligen Vereinbarungen kann alle Handlungsoptionen der „Vermeidung, Verminderung und gegebenenfalls der Behandlung und Verwertung“ beinhalten.

Freiwillige Vereinbarungen innerhalb der Industrie können zur Aufdeckung und zur Beseitigung des PFT- Eintrages in die Umwelt dienen. Diese Vereinbarungen stehen stets mit einem Imagegewinn der entsprechenden Branchen eng in Verbindung. Die bisher umgesetzten freiwilligen Vereinbarungen beweisen, dass die Reduzierung des PFT- Eintrags in die Umwelt auch in Form von Kooperationen umsetzbar ist.

Internationale Beispiele für die Umsetzung von freiwilligen Vereinbarungen bilden die in Abschnitt 3.1.5 bereits erwähnte Produktionseinstellung von PFOS sowie die Umstellung der Produktion auf Ersatzstoffe durch den führenden Fluorchemikalienhersteller 3M im Jahr 2002. Außerdem verpflichteten sich die 8 weltweit führenden Fluorpolymer- und Fluortelomerhersteller freiwillig im Jahr 2006 zur Verringerung der Emissionen von PFOA. Diese Emissionen sollen bis zum Jahr 2010 um 95 Prozent gesenkt und bis zum Jahr 2015 soll die vollständige Eliminierung angestrebt werden.

Am Beispiel von Nordrhein-Westfalen sollen die bisherigen freiwilligen Vereinbarungen in Deutschland aufgezeigt werden. Ein Beitrag zur Reduzierung des Eintrags der

6. Maßnahmen zur Minderung und Vermeidung des PFT- Eintrages in die Umwelt

perfluorierten Tenside Perfluoroctansulfonat (PFOS) und Perfluoroctansäure (PFOA) in die Gewässer Nordrhein-Westfalens leistete die freiwillige Vereinbarung zwischen der Industrie und den beteiligten Ministerien.

Das Umweltministerium traf am 7. August 2007 mit den entsprechenden Industrieverbänden eine freiwillige Vereinbarung. Diese wurde von den Branchen der Oberflächentechnik, Papierherstellung, chemischen Industrie, Textil- und Bekleidungsindustrie, Photoindustrie sowie Maschinen- und Anlagenbau unterzeichnet. Mit der freiwilligen Vereinbarung verpflichten sich die beteiligten Ministerien bei der Umsetzung von Maßnahmen zur Vermeidung und Verminderung PFOS- und PFOA- haltiger Abwässer in der betrieblichen Praxis zu beraten und zu unterstützen.

Folgende Maßnahmen wurden bislang in den einzelnen Betrieben der betroffenen Branchen umgesetzt:

- Verwendung anderer PFT- freier Einsatzstoffe,
- Umstellung auf digitale Medien im Bereich des Einsatzes von Röntgenfilmen,
- Schließung von Wasserkreisläufen in der Produktion,
- Abtrennung und getrennte Entsorgung der PFT -belasteten Abwasserteilströme und
- Behandlung des Abwassers mit Aktivkohle.

[Vgl. Homepage Umwelt NRW]

6.8 Bewertung der Handlungsoptionen

Die vorgestellten Handlungsoptionen zeigen neben der verfahrenstechnischen Abwasserbehandlung weitere Alternativen auf, welche in Anbetracht des Verteilungs- und Eliminationspotentials von PFT in kommunalen Kläranlagen, als effektivere und wirtschaftlichere Vermeidungs- und Reduzierungsmaßnahmen in Betracht kommen könnten.

Die Vermeidungsstrategien, wie z.B. Substitutionen oder gesetzliche und politische Rahmenbedingungen, leisten dabei einen wesentlichen Beitrag neben den Verminderungsstrategien innerhalb des Produktionsprozesses. Aufgrund von Ausnahmeregelungen der EU- Richtlinie sowie von fehlenden adäquaten Substitutionen ist der Einsatz von PFOS weiterhin möglich, solange keine wirtschaftlichen und technisch vertretbaren Alternativen zur Verfügung stehen. Die Schließung von Stoffkreisläufen, die separate Sammlung und abwassertechnische Aufbereitung von Teilströmen innerhalb des Betriebes sind Maßnahmen, die ein enormes Einsparungspotential aufzeigen.

Abwassertechnische Behandlungsmöglichkeiten von großen Abwasservolumenströmen sind bei geringen PFT- Konzentrationen, in Anbetracht der technischen und finanziellen Möglichkeiten, vorrangig auf die Eintragsquellen zu fokussieren. Auf eine etablierte abwassertechnische Behandlungsmethode kann derzeit noch nicht zurückgegriffen werden. Es konnte jedoch eine grundsätzliche Eignung der betrachteten Abwasserbehandlungsverfahren zur PFT- Eliminierung aufgezeigt werden. Durch den Einsatz von Aktivkohlefiltern und der elektrochemische Elimination konnte jeweils ein Wirkungsgrad im Bereich von 62% bis 85% erreicht werden. Die vollständige Elimination ist jedoch mit diesen Verfahren nicht möglich, es verbleibt eine Restbelastung. Ein nahezu vollständiger Rückhalt scheint jedoch durch den Einsatz von Nanofiltration und Umkehrosmose vorstellbar. Die Eignung der Ozonung ist hingegen noch nicht eindeutig geklärt. Weiterhin offen bleibt auch die Frage nach der Toxizität der durch die Ozonung gebildeten Nebenprodukte. Aktuell befinden sich Forschungsprojekte zur Substitution der PFT- Verbindungen sowie zur Entwicklung neuer Abwassertechniken in Bearbeitung. Es bleibt abzuwarten, ob diese in einem angemessenen technischen, wirtschaftlichen und ökologischen Verhältnis stehen.

Auch die Frage nach der „sauberen Lösung“ bei der Klärschlammverwertung konnte, am exemplarischen Beispiel der Wirbelschichtverbrennungsanlage Elverlingsen, nicht eindeutig geklärt werden und bleibt deswegen weiterhin offen.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Bearbeitung wurde herausgestellt, dass aus Sicht der Umwelt PFOS als eine problematische Verbindung einzustufen ist. Zurückzuführen ist dies auf die hohe Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität. PFOS gilt daher als langlebige und giftige Verbindung, die die Fähigkeit besitzt sich in Lebewesen anzureichern. Diese Verbindung wird von der Europäischen Union sowie von der POPs- Konvention als PBT- Stoff (Persistent, Bioaccumulativ, Toxic) bewertet. Auch PFOA wird als persistent und toxisch bewertet. Dennoch liegen bislang keine aktuellen Studien vor, die beweisen, dass PFOA über ein besorgniserregendes Anreicherungsverhalten verfügt. Demzufolge erfüllt nur PFOS die Voraussetzungen für die Bewertung als PBT- Stoff. An dieser Stelle muss jedoch angemerkt werden, dass derzeit noch keine ausreichenden Studien zum Vorkommen und zur Auswirkung der perfluorierten Tenside vorliegen, um abschließend ein Gefahrenpotenzial für Mensch und Umwelt einzuschätzen.

Mit der Zuordnung von PFOS als PBT- Stoff erfolgte im Rahmen gesetzlicher Regelungen eine Einschränkung der Verwendung, der Produktion und des Inverkehrbringens. Weiterhin konnte ein Grundstein für ein weltweites Verwendungsverbot von PFOS im Rahmen der POPs- Konvention geschaffen werden. Dennoch konnte ein generelles Herstellungs- und Anwendungsverbot bislang nicht umgesetzt werden. Ausnahmeregelungen gelten für jene Bereiche, in denen aus technischen und wirtschaftlichen Gründen keine Alternativen zur Verfügung stehen. Gesetzliche Regelungen existieren momentan für Perfluorooctansäuren nicht. Aktivitäten konzentrieren sich indessen auf internationale Vereinbarungen.

Bei der Betrachtung der regulatorischen Maßnahmen für den Umgang der PFT- Verbindungen ist festzuhalten, dass zur Festlegung von gesetzlichen Grenzwerten für PFOS und PFOA zum Schutz der Gewässer lediglich Orientierungswerte ausgesprochen wurden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Wirkung der Industriechemikalie PFT auf die Gewässer nach wie vor kaum abschätzbar ist, in Hinblick auf das human- sowie ökotoxikologische Potential der PFT- Verbindungen. Die Forderung nach Grenzwerten für die Oberflächengewässer lassen sich durch einen allgemeinen Vorsorgeaspekt für die Trinkwassergewinnung begründen. Zukünftig wird jedoch durch die Aufnahme von PFOS zu den prioritären Stoffen die Festlegung von Grenzwerten laut Wasserrahmenrichtlinie möglich.

Weiterhin konnte durch die Untersuchungen der sächsischen Gewässer, Kläranlagenabläufen und Klärschlämmen aufgezeigt werden, dass auch beim Nichtvorhandensein einer

Haupteintragsquelle eine Grundbelastung gegeben ist. Es kann daher von einer ubiquitären PFT- Verteilung in der Umwelt ausgegangen werden. Gemessene Konzentrationen von PFT in Kläranlagenabläufen und in Gewässern bis zu 0,3 µg/l sowie Konzentrationen im Klärschlamm von bis zu 100 µg/kg TS sind daher keine Seltenheit. Hohe Belastungen sind nur in Einzelfällen aufgetreten. Als Haupteintragspfade kristallisierten sich neben den industriellen Direkteinleitern auch die kommunalen Kläranlagen, die durch indirekt einleitende Industriebetriebe beeinflusst wurden, heraus. Bei den verursachenden indirekt einleitenden Industriebetrieben, konnte exemplarisch an der Kläranlage A und E herausgearbeitet werden, dass es sich um jene Industrien handelt, die von der Ausnahmeregelung der EU-Richtlinie 2006/122/EG betroffen sind. Als repräsentativ sind die Angaben jedoch im Bezug auf die PFT- Problematik in Sachsen nicht zu werten, da die momentan vorliegenden Erkenntnisse über die Häufigkeit von PFT- Vorkommen in Sachsen nicht ausreichend sind, um eine abschließende Beurteilung der Gesamtsituation zu treffen. Bei dem vorgenommenen Vergleich zwischen Sachsen und anderen Bundesländern konnte indessen eine eindeutige Tendenz hin zur bundesweiten ubiquitären Verteilung der perfluorierten Tenside in der Umwelt registriert werden. Ebenso wie in Sachsen konnten zudem in jedem der betrachteten Bundesländer erhöhte PFT- Konzentrationen verzeichnet werden. Ein expliziter Vergleich ist, in Anbetracht der vielfältig durchgeführten Probenentnahmen, allerdings nicht angemessen.

Anzumerken ist, dass die bereits bekannten und angewandten Analysemethoden zur Bestimmung des PFT- Gehaltes im Klärschlamm stark abweichende Ergebnisse lieferten. Die Analyseergebnisse reichten von einer unbedenklichen landwirtschaftlichen Ausbringung bis hin zum Ausbringungsverbot bei ein und derselben Probenentnahme. Aussagekräftige Untersuchungsergebnisse liegen somit der Klärschlammauswertung nicht zu Grunde. Zukünftig gilt es, Diskrepanzen mittels Standardisierung der Analyseverfahren zu beseitigen. Aus Fachbeiträgen konnte entnommen werden, dass die Europäische Kommission zugesagt hat, dem Europäischen Komitee für Normung ein entsprechendes Mandat für eine harmonisierte Analyseverfahren für PFOS auf europäischer Ebene zu erteilen.

Weiterhin wurde aufgezeigt, dass es sich bei den perfluorierten Tensiden um eine Stoffklasse mit einzigartigen Eigenschaften handelt. Aufgrund der Komplexität der Industriechemikalien konnten jedoch nur ungenaue Angaben zu den physikalisch-chemischen Eigenschaften aus der Literatur entnommen werden. Eine Beurteilung der Transport- und Verteilungsmechanismen in der Umwelt war daher nur erschwert möglich. Unter Einbeziehung des Modellrechnungsprogramms SimpleTreat 3.1 konnte jedoch eine Einschätzung des Eliminations- und Verteilungsverhaltens von PFOS in kommunalen

Kläranlagen getroffen werden. Mittels Plausibilitätsprüfung wurde auf Grundlage vorhandener Messergebnisse, eines Kläranlagenbetreibers, die Modellberechnung als eine angemessene Alternative zu fehlenden Literaturangaben im Hinblick auf das Elimination- und Verteilungspotentials bestätigt. Die gewonnenen Erkenntnisse tendieren in Richtung eines Verteilungsverhältnisses im Abwasser und Schlamm von 60:40 % bis 80:20 %. Zusätzlich konnte durch Untersuchungen des Kläranlagenbetreibers A festgehalten werden, dass PFOA eine geringere Anreicherung im Klärschlamm vorweist als PFOS. Zurückzuführen ist dies auf die deutlich bessere Wasserlöslichkeit von PFOA gegenüber PFOS.

Im Hinblick auf zu treffende Maßnahmen zur Reduzierung und Vermeidung des PFT-Eintrages in die Umwelt konnte die Modellierung mit SimpleTreat 3.1 aufzeigen, dass der zu erzielende Eliminierungsgrad mittels kommunaler Abwasserbehandlungsanlage als ineffektiv zu beurteilen ist. Die eingesetzten Ressourcen wie z.B. Energie, Aktivkohle und Entsorgung der Reststoffe stehen bei der PFT- Eliminierungseffizienz in kommunalen Kläranlagen in keinem technischen, wirtschaftlichen und ökologischen Verhältnis. Angemessen scheint der technische Aufwand nur im Zusammenhang mit einer konzentrierten Teilstrombehandlung am Ort des Eintrages. Eine nachhaltige Reduzierung der PFT- Umweltbelastungen kann demnach nur bei Herstellern und Anwendern ansetzen. Technische Maßnahmen können zwar einen Beitrag leisten, sollten aber nicht nur in Betracht gezogen werden. Vorrangig gilt es, den Ersatz von PFT durch ökologisch unbedenkliche Ersatzstoffe voranzutreiben und durch innerbetriebliche Maßnahmen zu minimieren. Und dort, wo der Einsatz unverzichtbar bleibt, sollte durch eine effektive und sinnvolle Teilstrombehandlung die perfluorierten Tenside am Ort des Einsatzes aus dem Abwasser entzogen werden. In den kommenden Jahren ist zu erwarten, dass die Rückstände von PFOS und PFOA, in Folge der Anwendungsverbote und im Zuge der freiwilligen Vereinbarungen, abnehmen werden. Gleichzeitig ist jedoch davon auszugehen, dass neue Rückstände von Ersatzstoffen vermehrt in der Umwelt anzutreffen sind.

Im Zuge der Ergebnisauswertung eröffnen sich einige noch ungeklärte Fragen und Sachverhalte, die es weiterhin zu klären gilt. So existieren zum Beispiel Substanzen innerhalb der PFT- Verbindungen, die im Zuge der PFT- Thematik nicht miterfasst und betrachtet wurden. Unter dem Sammelbegriff der perfluorierten Tenside sind weltweit mehr als 800 Verbindungen bekannt. Der Blickpunkt darf sich deshalb nicht nur auf die bekanntesten Vertreter PFOS und PFOA richten, sondern muss weitere Verbindungen der Stoffklasse der Perfluortenside mit berücksichtigen. Demnach bleibt die Frage offen,

welche Gewässerbelastungen von den bislang nicht berücksichtigten Verbindungen ausgehen. Ebenfalls bleiben die Fragen, bezüglich des human- sowie ökotoxikologischen Gefährdungspotentials der Perfluorooctansäuren, der Perfluorooctansulfonsäuren und anderer PFT- Verbindungen, weiterhin noch ungeklärt. Eine Studie über das Gefährdungspotential der PFT- Verbindungen wäre erstrebenswert, um unbedenkliche Grenzwerte für die Oberflächengewässer zum Schutz des Gutes Trinkwasser zu treffen. Auch die Frage nach einer „sauberen Lösung“ bei der Klärschlammverbrennung konnte bislang nicht eindeutig geklärt werden. Um eine eindeutige Aussage in Hinsicht auf eine umweltgerechte Lösung zu erhalten, müssen begleitende Untersuchungen von weiteren Klärschlammverbrennungsanlagen sowie von höchstbelasteten Klärschlämmen folgen. Weiterhin könnten quantitative Bestimmungen der Zersetzungsprodukte vorgenommen werden. Im Ergebnis soll schließlich die Eliminierung des Schadstoffes PFT aus dem Abwasser stehen und keine Umverteilung in die Luft erfolgen.

Abschließen möchte ich die Arbeit mit den Worten von Thales von Milet (650-560 v.Chr.), mit denen ich bereits die Arbeit begonnen hatte.

Thales von Milet, 650-560 v.Chr.

"Der Anfang aller Dinge ist das Wasser; aus Wasser ist alles, und ins Wasser kehrt alles wieder zurück."

Anhang

Anhang 1: Sachsen - PFOA und PFOS- Konzentrationen im Klärschlamm**Regierungsbezirk Chemnitz**

Landkreise/ kreisfreie Städte	Klär- anlage	PFT- Gehalt im Klärschlamm in µg/kg TS			Schlammverwertung
		PFOA	PFOS	Summe PFOA & PFOS	
Landkreis Freiberg	1	-	-	11,6	
Stadt Zwickau	2	37	< 10	< 47	
Mittlerer Erzgebirgskreis	3	29,9	19,6	49,5	
	4	7,8	< 2,0	< 9,8	
	5	16,4	2,1	18,5	
	6	9,5	< 2,0	< 11,5	
	7	43,0	4,8	47,8	
	8	38,7	2,7	41,4	
	9	19,9	< 2,0	< 21,9	
Landkreis Zwickauer Land	10	43	< 10	< 53	
	11	< 10	< 10	< 20	
	12	< 10	< 10	< 20	
Stadt Plauen	13	15	36	51	
Landkreis Aue- Schwarzenberg	14	20,6	2,5	23,1	
	15	< 10	< 10	< 20	
	16	< 10	< 10	< 20	
	17	< 10	< 10	< 20	
	18	< 10	< 10	< 20	
Landkreis Annaberg	19	-	-	22,6	Verbrennung
	20	-	-	33,8	Verbrennung
	21	-	-	24,3	Kompostierung bei Fa Swing in Olbernhau
	22	-	-	28,6	Kompostierung bei Fa Swing in Olbernhau
	23	keine PFT- Analyse, keine relevanten industr. Einleiter			
	24	-	-	10,5	
	25	keine PFT- Analyse, keine relevanten industr. Einleiter			
Stadt Chemnitz	26	<10	32	< 42	
		<10	89	< 99	
		<10	29	< 39	
		<10	38	< 48	
		<10	<10	< 20	
		<10	<10	< 20	

Regierungsbezirk Dresden

Landkreise/ kreisfreie Städte	Klär- anlage	PFT- Gehalt im Klärschlamm in µg/kg TS			Schlammverwertung
		PFOA	PFOS	Summe PFOA & PFOS	
Hoyerswerda	27	Ergebnisse im Dezember			
	28	Ergebnisse 2008			
Görlitz	29	keine Angaben vorhanden			thermische Entsorgung
Bautzen	30	keine Angaben vorhanden			keine bodenbezogene Verwertung
Riesa-Großenhain	31	-	-	5	
	32	Ergebnisse liegen noch nicht vor			
	33	Zulaufverhältnisse lassen nicht auf eine PFT- Belastung schließen			bodenbezogene Verwertung des Klärschlammes erfolgt nicht in Sachsen
Niederschlesischer Oberlausitzkreis	34	bisher keine Analysen			
Weißeritzkreis	35	keine PFT- Analyse			
	36	-	-	33,8	
	37	-	-	4,9	
	38	keine PFT- Analyse vorhanden			
	39	-	-	74,5	
	40	-	-	24,8	
Meißen	41	n.nwb.			
	42	-	-	58,1	
	43	-	-	31,3	
Sächsische Schweiz	44	-	-	88	
	45 KA C	19	230	249*	Kompostierung
	46	<10	88	< 98*	Kompostierung
	47	Keine Analysen vorhanden			Kompostierung
	48	keine Analysen veranlasst			Kompostierung nicht in Sachsen
	49	keine Analysen veranlasst			Kompostierung nicht in Sachsen
	50	keine Analysen veranlasst			Kompostierung nicht in Sachsen
Dresden	51	<i>Siehe Anhang 2.</i>			
Löbau-Zittau	52	keine Analysen vorhanden			
Kamenz	53	-	-	53,3	
	54	-	-	65,7	
	55	-	-	6,7	
Landkreis Meißen	56	< 2,0	29,3	< 31,3	Klärschlamm wurde im LK Torgau- Oschatz ausgebracht

* Analyseverfahren: Methode analog §64 LFGB QuEChERS – Verfahren

Regierungsbezirk Leipzig

Landkreise/ kreisfreie Städte	Kläranlage	PFT- Gehalt im Klärschlamm in µg/kg TS			Schlammverwertung
		PFOA	PFOS	Summe PFOA & PFOS	
Stadt Leipzig	57	2,9	33,1	36	
Landkreis Delitz	58	< 5	12	< 17	
Landkreis Döbeln	59 KA D	-	-	3340	thermische Verwertung in Lippendorf
	60	-	-	90	thermische Verwertung in Lippendorf
	61	keine Angaben vorhanden			keine Belastung (Analysen liegen jedoch nicht vor)
	62 KA B	keine Angaben vorhanden			thermische Verwertung in Lippendorf
	63 Kompostwerk A	< 10	567	577	Klärschlamm der KA B, gemessen im Kompostwerk A
	64	-	-	27,3	
Leipziger Land	65	Untersuchung aller zwei Jahre geplant; Abgabe an RRB			
	66	-	-	< 10	Verbrennung
	67	keine Angaben vorhanden			Verbrennung
	68	keine Angaben vorhanden			Abgabe Klärschlamm an KA Zwenkau
	69	keine Angaben vorhanden			Abgabe KS an MUEG
	70	keine Angaben vorhanden			Entsorgung KS an KA Rosental
	71	Analysen in Auftrag gegeben; Ergebnisse liegen noch nicht vor.			
	72	< 10	11	< 21	
Muldentalkreis	73	9,60	14,0	23,6	
Torgau- Oschatz	74	< 10,0	< 11,0	< 21	
	75	< 10,0	< 16,0	< 26	
	76	< 5,0	11,0	< 16	
	77	Proben entnommen; Ergebnisse liegen noch nicht vor			

Quelle: Klärschlamm: Datenmeldung der Landkreise an das SMUL, Ende 2007
Kompost: LfL, Referat 8.1

* Analyseverfahren: Methode analog §64 LFGB QuEChERS- Verfahren

Hinweis: Zu den anderen Probenahmen sind die Analyseverfahren nicht bekannt.

Anhang 2: Untersuchungen im Klärschlamm der Kläranlage A in µg/kg TS

Probenahme- datum	Art der Probe	Labor 2			Labor 3			Labor 4			Labor 5		
		PF OA	PF OS	Σ	PF OA	PF OS	Σ	PF OA	PF OS	Σ	PF OA	PF OS	Σ
06.08- 11.08.07	Trockengut Wochen- mischproben	18	388	406									
13.08- 19.08.07		19	299	318									
20.08- 26.08.07		21	450	471									
27.08- 02.09.07		22	419	441									
03.09- 09.09.07		22	436	458									
10.10.07	Trockengut, Probe 1	28	605	633	22	550	572	10	89	99			
10.10.07	Trockengut, Probe 2	22	641	663	20	540	560	10	120	130			
17.10.07	Trockengut										10	120	130
17.10.07	Entwässerter KS, gekalkt										<10	100	105
17.10.07	Entwässerter KS, gekalkt	21	499	520									
19.10.07	Schwimm- schlamm	17	341	358									

Prüfverfahren:

Nach ISO/CD 2501 (Entwurf) Interner (C ¹³ markierter) Standard	Analog §64 LFGB, QuEChERS- Verfahren externer (nicht markierter) Standard
--	---

Schriftliche Auskunft der Kläranlagenbetreiber A an das SMUL, vom 29.11.2007

Anhang 3: Sachsen - PFOA und PFOS- Konzentrationen im Abwasser und Oberflächenwasser - Labor 1

Kläranlagenabläufe

Regierungsbezirk	Landkreise od. kreisfreie Städte/ Gewässer	Messstelle	Probenahme	PFT- Gehalt im Abwasser in µg/l		
				PFOS	PFOA	Summe PFOA & PFOS
Dresden	Stadt Dresden/ Elbe	KA 78 KA A	1.	0,533	0,552	1,085
			2.	0,360	0,830	1,19
			3.	1,5	1	2,5
	Stadt Görlitz/ Lausitzer Neiße	KA 79	1./2./3.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
Leipzig	Stadt Leipzig/ Neue Luppe	ZKA 80	1.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
			2.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
			3.	0,081	< 0,05	0,131
Chemnitz	Stadt Chemnitz/ Lausitzer Neiße	ZKA 81	1./2./3.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
	Stadt Plauen/ Weiße Elster	ZKA 82	1.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
			2.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
			3.	0,091	< 0,05	0,141
	Stadt Zwickau/ Zwickauer Mulde	ZKA 83	1./2./3.	< 0,05	< 0,05	< 0,1

Gewässer

Regierungsbezirk	Landkreise od. kreisfreie Städte/ Gewässer	Messstelle	Probenahme	PFT- Gehalt im Gewässer in µg/l		
				PFOS	PFOA	Summe PFOA & PFOS
Dresden	Sächs. Schweiz/ Elbe	84	1.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
			2.	< 0,05	0,082	0,132
			3.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
	Stadt Meißen/ Elbe	85	1.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
			2.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
			3.	0,059	< 0,05	0,109
	Landkreis Kamenz/ Spree	86	1./2./3.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
	Riesa-Großenhain/ Große Röder	87	1.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
			2.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
			3.	0,071	< 0,05	0,121
	Landkreis Löbau- Zittau/ Lausitzer Neiße	88	1.	< 0,05	0,171	0,221
			2.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
			3.	0,15	< 0,05	0,2
	Stadt Görlitz/ Lausitzer Neiße	89	1.	0,0601	< 0,05	0,110
			2.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
3.			0,058	< 0,05	0,108	

Anhang

	Niederschlesischer Oberlausitzkreis	90	1./2./3.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
	Löbau-Zittau/ Mandau	91	1./2./3.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
Leipzig	Torgau- Oschatz/ Elbe	92	1.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
			2.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
			3.	6,7	< 0,05	6,75
	Muldentalkreis/ Freiberger Mulde	93	1./2./3.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
	Muldentalkreis/ Freiberger Mulde	94	1./2./3.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
	Delitzsch/ Vereinigte Mulde	95	1./2./3.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
	Leipziger Land/ Weiße Elster	96	1./2./3.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
	Leipziger Land/ Pleiße	97	1./2./3.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
	Delitzsch/ Weiße Elster	98	1.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
2.			< 0,05	< 0,05	< 0,1	
3.			0,065	< 0,05	0,115	
Chemnitz	Vogtlandkreis/ Weiße Elster	99	1./2./3.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
	Vogtlandkreis/ Weiße Elster	100	1.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
			2.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
			3.	< 0,05	0,2	0,25
Vogtlandkreis/ Weiße Elster	101	1./2./3.	< 0,05	< 0,05	< 0,1	
Dresden	Kamenz/ Pulnitz	102	1./2./3.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
Branden- burg	Oberspreewald- Lausitz/ Schwarze Elster	103	1.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
			2.	< 0,05	< 0,05	< 0,1
			3.	0,071	< 0,05	0,121

Quelle: LfULG

LC-MS/MS- Methode nach Festphasenextraktion

Bestimmungsgrenze 0,005 µg/l

Nachweisgrenze 0,002 µg/l

1. Probenahme: Oktober bis November 2007

2. Probenahme: April bis Mai 2008

3. Probenahme: Juli 2008

Anhang 4: Sachsen - PFOA und PFOS- Konzentrationen im Abwasser und Oberflächenwasser - staatliche Umweltbetriebsgesellschaft

Kläranlagenabläufe

Regierungs- bezirk	Landkreise od. kreisfreie Städte/ Gewässer	Mess- stelle	Probe- nahme	PFT- Gehalt im Abwasser in µg/l		
				PFOS	PFOA	Summe PFOA & PFOS
Dresden	Stadt Dresden/ Elbe	KA 78 KA A	06.02.08	0,77	0,85	1,62
			09.04.08	1,2	1,2	2,4
			28.05.08	6,8	2,8	9,6
			11.06.08	5	1,9	6,9
	Stadt Görlitz/ Lausitzer Neiße	KA 79	04.03.08	0,033	0,03	0,063
			13.05.08	0	0,014	0,014
	Stadt Riesa/ Elbe	KA 104	22.05.08	0	0,052	0,052
	Riesa-Großenhain/ Große Röder	KA 105	19.05.08	0	0,017	0,017
Weißeritzkreis/ Elbe	KA 106	28.05.08	0,026	0,053	0,079	
Meißen/ Elbe	KA 107	19.05.08	0,049	0,025	0,074	
Chemnitz	Stadt Chemnitz/ Lausitzer Neiße	KA 81	04.02.08	0,007	0,014	0,021
			03.06.08	0	0,003	0,003
	Stadt Plauen/ Weiße Elster	KA 82	06.02.08	0	0,016	0,016
			02.04.08	0	0,027	0,027
	Stadt Zwickau/ Zwickauer Mulde	KA 83	11.02.08	0	0,010	0,010
09.06.08			0,024	0,020	0,044	

Gewässer

Regierungs- bezirk	Landkreise od. kreisfreie Städte/ Gewässer	Mess- stelle	Probe- nahme	PFT- Gehalt im Gewässer in µg/l		
				PFOS	PFOA	Summe PFOA & PFOS
Dresden	Sächs. Schweiz/ Elbe	84	06.02.08	0	0,004	0,004
			09.04.08	0,028	-	0,028
			11.06.08	0,021	0,003	0,024
	Stadt Meißen/ Elbe	85	06.02.08	0,005	0,006	0,011
			14.05.08	0,012	0,003	0,015
Landkreis Kamenz/ Spree	86	30.06.08	-	0,004	0,004	
Leipzig	Torgau- Oschatz/ Elbe	92	06.02.08	0	0,006	0,006
	Muldentalkreis/ Freiberger Mulde	93	11.03.08	0,008	0,0043	0,0123
	Muldentalkreis/ Zwickauer Mulde	94	10.03.08	0,006	-	0,006
			05.05.08	0	0	0
			14.07.08	0	0	0
Chemnitz	Vogtlandkreis/ Weiße Elster	99	06.02.08	0	0	0
			02.04.08	0	0	0
			04.06.08	0	0	0
	Landkreis Annaberg	108	11.02.08	0	0,009	0,009
	Stadt Zwickau/ Zwickauer Mulde	109	02.04.08	0	-	0
			23.04.08	-	0,007	0,007
			20.05.08	0	0,002	0,002
09.06.08			-	0,004	0,004	

Direkt einleitende Unternehmen

Unternehmen	Probenahme	PFT- Gehalt im Gewässer in µg/l		
		PFOS	PFOA	Summe PFOA & PFOS
D	02.04.08	0,86	0,036	0,896
	23.04.08	9,5	0,4	9,9
	20.05.08	2,3	0,096	2,396
	09.06.08	2,9	0,031	2,931
E	20.05.08	0	0	0
F	29.05.08	0	0	0
G	27.05.08	0	0	0
H	26.05.08	0	0	0
I	20.05.08	0	0,025	0,025

Quelle: staatliche Umweltbetriebsgesellschaft

LC-MS/MS- Methode nach Festphasenextraktion

Anhang 5: Sachsen - PFOA und PFOS- Konzentrationen im Oberflächenwasser erste Untersuchungsreihe November 2006

Regierungs- bezirk	Landkreise od. kreisfreie Städte/ Gewässer	Mess- stelle	Probe- nahme	PFT- Gehalt im Gewässer in µg/l		
				PFOS	PFOA	Summe PFOA & PFOS
Dresden	Sächs. Schweiz/ Elbe	84	08.11.06	0,0409	< 0,01	0,0509
	Stadt Meißen/ Elbe	85	08.11.06	0,0186	< 0,01	0,0286
	Landkreis Löbau Zittau/ Lausitzer Neiße	88	07.11.06	0,0211	< 0,01	0,0311
	Niederschlesischer Oberlausitzkreis/ Lausitzer Neiße	90	07.11.06	0,0251	< 0,01	0,0351
	Löbau-Zittau/ Mandau	91	14.11.06	< 0,01	< 0,01	< 0,02
Leipzig	Torgau- Oschatz/ Elbe	92	08.11.06	0,018	< 0,01	0,028
	Muldentalkreis/ Freiberger Mulde	93	16.11.06	< 0,01	0,0119	0,0219
	Muldentalkreis/ Zwickauer Mulde	94	16.11.06	0,0133	0,011	0,0243
	Delitzsch/ Vereinigte Mulde	95	16.11.06	0,012	0,0158	0,0278
	Leipziger Land/ Weiße Elster	96	13.11.06	< 0,01	0,0122	0,0222
	Delitzsch/ Weiße Elster	98	13.11.06	< 0,01	0,0117	0,0217
Chemnitz	Vogtlandkreis/ Weiße Elster	99	08.11.06	< 0,01	< 0,01	< 0,02
	Vogtlandkreis/ Weiße Elster	100	08.11.06	< 0,01	< 0,01	< 0,02

Quelle: LfULG

gaschromatographisch- massenspektrometrische (GC/MS) Methode

Bestimmungsgrenze: 0,01µg/l

Anhang 6: Zu- und Ablauf der Kläranlage B

		Do, 15.11.2007 (13.30-14.30)		Di, 20.11.2007 (10.00-11.00)		Fr, 23.11.2007 (7.00-8.00)		Mo, 26.11.2007 (15.30-16.30)	
Stoff	Einheit	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf
PFOA	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PFOS	µg/l	1,08	0,127	1,130	0,214	0,294	0,140	0,592	0,097
PFT	µg/l	1,13	0,177	1,18	0,264	0,794	0,19	0,642	0,147

Quelle: LfULG (Labor 1)

**Anhang 7: Plausibilitätsprüfung von PFOS-Quellen für die Kläranlage E
PFOS- Belastung durch Indirekteinleiter des Unternehmens A**

Prüf- verfahren	Tag, Zeitraum, Art & Stelle der Probenahme	Messstelle	Einleit- mengen in m³/d	berechnete Fracht in g PFOS/d	PFT- Gehalt im Abwasser in µg/l	
					PFOA	PFOS
ISO CD 2501	06.11.2007 11.45 Uhr 2h Mischprobe 3/150	Zulauf KA E mit Unternehmen A	3600	14	k. A.	4
		Ablauf Unternehmen A (Indirekteinleiter)	20	16	0,003	800

Quelle: Regierungspräsidium Dresden, Umweltfachbereich Außenstelle Bautzen

Anhang 8: SimpleTreat 3.1 – Berechnung

Anhang 9: Informationsmaterial der Firma SENVIPRO

**Anhang 10: Informationsmaterial der Firma ATEMIS GmbH
- Info-Brief**

Quellenverzeichnis

Abschlussbericht Ruhr (2008): Abschlussbericht zu den Forschungsvorhaben "Senkung des Anteils organischer Spurenstoffe in der Ruhr durch zusätzliche Behandlungsstufen auf kommunalen Kläranlagen - Gütebetrachtungen" Vergabe-Nr. 07/111.1 (IV-7-042 1 D 7) und "Senkung des Anteils organischer Spurenstoffe in der Ruhr durch zusätzliche Behandlungsstufen auf kommunalen Kläranlagen - Kostenbetrachtungen" Vergabe-Nr. 07/111.2 (IV-7-042 1 D 6), 2008, S. 1-160
http://www.umwelt.nrw.de/umwelt/pdf/abschlussbericht_ruhr.pdf

Barkowski, D. (2007): Wie sind die Risiken für Umwelt und Verbraucher zu bewerten? DWA Fachtagung 2007, PFT in Abwasser und Abfällen, Essen, 11.Dez. 2007

Bergs, C.-G. (2007): PFT- Einschätzung und Konsequenzen aus Sicht des BMU, DWA Fachtagung 2007, PFT in Abwasser und Abfällen, Essen, 11.Dez. 2007

BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) (2006): Hohe Gehalte an perfluorierten organischen Tensiden (PFT) in Fischen sind gesundheitlich nicht unbedenklich. – Stellungnahme 035/2006, S.1-4, 2006
http://www.bfr.bund.de/cm/208/hohe_gehalte_an_perfluorierten_organischen_tensiden_in_fischen_sind_gesundheitlich_nicht_unbedenklich.pdf, 22.04.2008

BLfGL (Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit) (2006): Bedeutung perfluorierter Kohlenwasserstoffe(PFT), Material zur Umweltmedizin, Umweltmedizinische Band 16 der Schriftenreihe, September 2006
http://www.peter-liese.de/cms/upload/hintergrundpapiere/umweltmedizin_16.pdf, 04.05.2008

BUND NRW e.V (2007): Stellungnahme des BUND NRW e.V. zum „Bericht über Emissionsmessungen an der Klärschlammverbrennungsanlage der WFA Elverlingsen“ des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz vom 14.02.2007, Düsseldorf, 21.02.2007, S.1-6
<http://www.bund-nrw.de/documents/StellungnahmeBUNDNRWzurPFTVerbrennung.pdf>, 18.07.2008

Chemikalien-Verbotsverordnung (2008): Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (Chemikalien-Verbotsverordnung - ChemVerbotsV) "Chemikalien-Verbotsverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 13. Juni 2003(BGBl. I S. 867), zuletzt geändert durch Artikel 4 des Gesetzes vom 20. Mai 2008 (BGBl. I S. 922)"
<http://www.bundesrecht.juris.de/bundesrecht/chemverbotsv/gesamt.pdf>

Danish Ministry of the Environment (2005): More environmentally friendly alternatives to PFOS-compounds and PFOA, Environmental Project No. 1013 2005 Miljøprojekt

Drossard, J.-M. (2007): Perfluorierte Tenside- erste Beschränkungsmaßnahmen Umweltmed Forsch Prax 12 (2) 105- 109(2007)

Durth, A., Schaum, C. (2005): „Ergebnisse der DWA-Klärschlammhebung 2003“, Vortrag auf den 4. Klärschlammtagen in Würzburg vom 4. - 6. April 2005

Environment Agency (2004): Environmental Risk Evaluation Report: Perfluorooctanesulphonate (PFOS), 2004

http://environment-agency.gov.uk/commondata/105385/pfos_rer_sept04_864557.pdf

Europäisches Parlament (2006 a) (12.12.2006): Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung von Perfluorooctansulfonaten (zur dreißigsten Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates) – Veröffentlicht am 27.12.2006 im Amtsblatt der Europäischen Union

<http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?pubRef=-//EP//TEXT+TA+P6-TA-2006-0444+0+DOC+XML+V0//DE>

Europäisches Parlament (2006 b) (18.12.2006): 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

[http://eur-lex.europa.](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:136:0003:0280:DE:PDF)

[eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:136:0003:0280:DE:PDF](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:136:0003:0280:DE:PDF), 08.05.2008

Exner, M. (2006): Perfluorierte Tenside (PFT) - Konsequenzen für die Trinkwasserhygiene und den umweltbezogenen Gesundheitsschutz. - Umweltmed Forsch Prax 11/4:209

Fricke, M., Lahl, U. (2005): Risikobewertung von Perfluortensiden als Beitrag zur aktuellen Diskussion zum REACH- Dossier der EU-Kommission, in Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie (UWSF), Jahrgang 17, Vol.1, S.36-49, 2005. ISSN 0934-3504

http://www.bmu.bund.de/files/chemikalien/downloads/application/pdf/artikel_perfluortensiden.pdf, 21.04.2008

Fuhrmann, P., Maurer, U. (2007): Perfluorierte Tenside im Klärschlamm-Ergebnisse einer Studie in Baden-Württemberg, Korrespondenz Abwasser, Abfall (54), Nr.11, November 2007, 2007:1142 -1145

Hosang, W., Bischof, W. (1998): Abwassertechnik, 11., neubearb. und erw. Auflage; Stuttgart-Leipzig; Teubner, 1998, ISBN 3-519-15247-9

Kosswig, K., Stache, H. (1993): Die Tenside, Carl Hanser Verlag München Wien 1993, ISBN 3-446-16201-1

Kroll, T. (2008): Elimination von PFT bei der Trinkwasseraufbereitung durch den Einsatz von Aktivkohle, 41. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, 02.04- 04.04.2008 Essen, S.20/1- 20/12, ISBN 978-3-938996-17-1

Lahl, U., Drossard, J.-M. (2006): Charakterisierung von Perfluortensiden - eine Einführung.- Umweltmed Forsch Prax 11/4:206

Lange, F. T. (2005): Perfluorierte Alkylverbindungen- ein globales Thema, DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) Karlsruhe, 37. Jahresbericht 2005, 2005: 181-196

Langefeld, E., Müller, K.-J. (1998): Neue Verfahren der Abwasserbehandlung: Elektrolyse- Membranfiltration; Praxisbuch- 1 Auflage- Baden-Baden: Nomos Verlagsgesellschaft, 1998; Schriftreihe: Umweltschutz im Betrieb Band 6; ISBN 3- 7890-5299-X

LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) (2004): Ableitung von Geringfügigkeits-schwellenwerten für das Grundwasser- Düsseldorf, Dez. 2004, S.1-33
<http://www.lawa.de/pub/kostenlos/gw/GFS-Bericht-DE.pdf>

Lange, F. T., Schmidt, C.K., Brauch, H.-J. (2007): Perfluorierte Tenside: Der PFOS-Ersatzstoff PFBS beeinflusst zunehmend die Rohwasserqualität von Rheinwasserwerken Wasser-Abwasser 148 (2007) Nr. 7-8, S.510516

LANUV- Jahresbericht 2007 (2007): (Vorabdruck) PFT in der Umwelt, Ein Beispiel für interdisziplinäre Zusammenarbeit in LANUV, 1-8

LANUV NRW (Landesamt für Umwelt, Natur und Verbraucherschutz) (2006): Bericht über Emissionsmessungen an der Klärschlammverbrennungsanlage der WFA Elverlingsen Messzeitraum 21.11.2006 bis 11.12.2006, Berichtersteller Dr. Geueke
<http://www.bund-nrw.de/documents/messberichtWFAEndfassungMUNLV080207.pdf>

Loi-Brügger, A. (2006): Membrantechnik zur Schlammwasser-Aufbereitung- Grundlagen, Verfahrenskonzepte und Anwendungsbeispiele, 14. Wasserhygienetage Bad Elster 2006, Veranstaltung von WaBoLu und Umweltbundesamt
<http://www.elga-berkefeld.de/lib/elgaberkefeld/2/22E7L8IXJ9597s0S8NI0LKMT.pdf>

Mackay, D., Patterson, S. (1991): Evaluating the Multimedia Fate of Organic Chemicals: A Level II Fugacity Model - Environ. Sci. Technol., No. 3, 1991
http://pubs.acs.org/cgi-bin/abstract.cgi/esthag/1991/25/i03/f-pdf/f_es00015a008.pdf?sessid=600613

OECD (Organization for Economic Co-operation and Development) (2002): Co-operation on existing chemicals. Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts. ENV/JM/RD (2002) 17 FINAL. Paris
<http://www.oecd.org/dataoecd/23/18/2382880.pdf>

OECD (2006): Ammonium Perfluorooctanoate. Draft SIDS Initial Assessment Report For SIAM 22, Paris 18.-21.04.2006. 26.01.2006

OSPAR Commission 2005 (2006 Update): OSPAR Background Document on Perfluorooctane Sulphonate, Hazardous Substances Series
http://www.ospar.org/documents/dbase/publications/P00269_BD%20on%20PFOS%20_2006%20version_.pdf

RIKZ (Rijksinstituut voor Kust en Zee) (2002): Perfluoroalkylated Substances - Aquatic Environmental Assessment. RIKZ and University of Amsterdam. Report RIKZ/2002. 2002.043.
<http://www.rws.nl/rws/rikz/thema/ikc/rapport2002/rikz2002043.pdf>

Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft (2006): Klärschlammverordnung (AbfKlärV) -Aufbringungsplan 2005 - Untersuchungen, Juni 2006

Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft (2007): Vollzug des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes und der Klärschlammverordnung - Belastung von Klärschlämmen mit Perfluorierten Tensiden (PFT), Dresden 21.08.2007

Schroeter-Kermani, Schulte, C., Tietjen, L. (2005): Perfluorierte Verbindungen - Panikmache oder berechtigte Sorge?- Umweltmedizinischer Informationsdienst 4/2005:7-9

Schulte, C. (2006): In-Thema: Perfluorierte Verbindungen, Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie (UWSF), Jahrgang 18, Vol.3, S.149-150, 2006

Scutarek, D., Exner, M., Färber, E. (2006): Perfluorierte Tenside (PFT) in der aquatischen Umwelt und im Trinkwasser. - UWSF - Z Umweltchem Ökotox 18/3:151-154 http://www.hygiene-und-oeffentliche-gesundheit.de/uwsf18_151_154.pdf

Struijs, J. (1996): SimpleTreat 3.0: a model to predict the distribution and elimination of chemicals by sewage treatment plants. RIVM report no. 719101025/1996 <http://demo.openrepository.com/rivm/bitstream/10029/10404/1/719101025.pdf>, 08.07.2008

TGD (Technical Guidance Document on Risk Assessment Part II) (2003): Technical Guidance Document (TGD) on Risk Assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances, Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for existing substances, Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market. 2003. , <http://ecb.jrc.it/cgi-bin/reframer.pl?A=ECB&B=/tgdoc/> , 03.07.2008

Umweltbundesamt (2003): Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht. Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission beim Umweltamt. Bundesgesundheitsblatt-Gesundheitsforschung- Gesundheitsschutz 2003 46: 249-251

Umweltbundesamt (2006): Vorläufige Bewertung von perfluorierten Tensiden (PFT) im Trinkwasser am Beispiel ihrer Leitsubstanzen Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS), Stellungnahme der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit (BMG) beim Umweltbundesamt vom 21.06.06 überarbeitet am 13.07.06 http://www.hochsauerlandkreis.de/Gesundheit_und_Soziales/Gesundheit/Gesundheitsamt/UBA_Stellungnahme_130706.999.pdf, 18.04.2008

Umweltbundesamt (2007): Perfluorierte Verbindungen: Falscher Alarm oder berechtigte Sorge? 2007, S.1-12 <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse/hintergrund/perfluorierte-verbindungen.pdf>

U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (2002): Revised draft hazard assessment of perfluorooctanoic acid and its salts. U.S. EPA public docket AR226-1136, 04.11.2002

3M Company (2000): Draft Initial Assessment Report Perfluorooctane Sulfonic Acid and its Salts, October 2, U.S. EPA Public Docket AR 226-0978

Internetseiten

Homepage ATEMIS GmbH- Info-Brief: ATEMIS GmbH- Info-Brief Ausgabe XiV/12-2007 Seite 2

http://www.atemis.net/docs/infobrief/info_14_b_dez_2007.pdf, 03.07.2008

Homepage Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU): Perfluorierte Tenside,

http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/fachinformationen/analytik_org_stoffe_perfluorierte_tenside/index.htm, 03.06.2008

Homepage BMU (Bundesministerium Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit): deutschsprachige Übersetzung der POPs- Konvention: POPs- Konvention Stockholmer Übereinkommen über persistente organische Schadstoffe

http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/pop_konvention.pdf, 05.07.2008

Homepage Europäisches Parlament: Pressemitteilung, Europäisches Parlament verabschiedet Richtlinie über Qualitätsnormen für Wasser

http://www.europarl.europa.eu/news/expert/infopress_page/064-31748-168-06-25-911-20080616IPR31747-16-06-2008-2008-false/default_de.htm, 08.07.2008

Homepage Industriepark Werk Gendorf: Pressemitteilung "Dyneon hat neuartigen Emulgator gefunden"

<http://www.gendorf.de/index.php?id=67&select=show&year=2007&sid=676>, 03.06.2008

Homepage Netherlands Center for Environmental Modeling Header: EU TGD 2003 Risk Assessment Spreadsheet

<http://www.envsci.science.ru.nl/cem-nl/products.html>, 10.07.2008

Hompge Umweltministerium Baden-Württemberg: Pressemitteilung Perfluorierte Tenside (PFT) in Klärschlamm in Baden-Württemberg, Hintergründe, Ergebnisse, Perspektiven, Pressekonferenz am 3. August 2007 in Stuttgart

http://www.um.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/36513/Anlage_Klaerschlam.pdf?command=downloadContent&filename=Anlage_Klaerschlam.pdf, 15.06.2008

Homepage U.S. EPA: Perfluorooctanoic acid (PFOA) and fluorinated telomers, 2010/2015 PFOA Stewardship Program

<http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/pfoastewardship.html>, 29.05.2008

Homepage Umwelt NRW: Vereinbarung zur Reduzierung des Eintrags der perfluorierten Tenside Perfluoroctansulfonat (PFOS) und Perfluoroctansäure (PFOA) in die Gewässer Nordrhein-Westfalens

http://www.umwelt.nrw.de/umwelt/pdf/pft_vereinbarung.pdf, 02.07.2008

Homepage world intellectual property organization: Additiv für Chromsäureanwendungen

<http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?wo=2008028932&IA=WO2008028932&DISPLAY=DESC>, 05.08.2008

Homepage Zentralverbandes Oberflächentechnik e.V.: Position des Zentralverbandes Oberflächentechnik e.V. zu Perfluoroctansulfonaten (PFOS)

http://www.zvo.org/uploads/media/ZVO-Position_200711.pdf, 05.08.2008

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die eingereichte Diplomarbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass jeder Verstoß gegen die Grundsätze ehrlicher wissenschaftlicher Arbeit disziplinarisch geahndet wird.

Magdeburg, 27.08.2008