



Verbreitung von PFT in der Umwelt

Ursachen – Untersuchungsstrategie – Ergebnisse – Maßnahmen

LANUV-Fachbericht 34



Verbreitung von PFT in der Umwelt

Ursachen – Untersuchungsstrategie – Ergebnisse – Maßnahmen

LANUV-Fachbericht 34

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen

Recklinghausen 2011

IMPRESSUM

- Herausgeber: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW)
Leibnizstraße 10, 45659 Recklinghausen
Telefon 02361 305-0
Telefax 02361 305-3215
E-Mail: poststelle@lanuv.nrw.de
- Autoren: Ute Arenholz, Dr. Sabine Bergmann, Karin Bosshammer, Dr. Dieter Busch, Dr. Karin Dreher,
Dr. Wolfgang Eichler, Dr. Karl-Josef Geueke, Günter Grubert, Dr. Joachim Hähnle, Dr. Kurt Harff,
Dr. Martin Kraft, Jörg Leisner-Saaber, Dr. Michael Oberdörfer, Knut Rauchfuss, Regina Respondek,
Rolf Reupert, Jacqueline Rose-Luther, Stefan Schroers, Dr. Michael Tiedt (alle LANUV NRW),
Dr. Paul Just & Annette Poschner, Staatliches Veterinäruntersuchungsamt Arnsberg,
Dr. Bernd Susset, (vormals LUA NRW), jetzt Universität Tübingen und
Qualitätssicherungssystem Recycling-Baustoffe Baden-Württemberg e.V.
- Bearbeitung: IFUA-Projekt-GmbH, Milser Straße 37, 33729 Bielefeld
(Stand der Untersuchungen und Ergebnisse: 2010)
- Gesamtkonzeption
und Fachredaktion: Dr. Sabine Bergmann, Dr. Wolfgang Leuchs (LANUV NRW)
- Endredaktion,
Layout : Ernst-Wilhelm Langensiepen,
Helga Friedrich (LANUV NRW)
- Titelfoto: Beprobung eines Haufwerkes des „Terraform“-Gemisches in Kellinghausen,
Wasserprobenahme in der Steinbecke, Kläranlage (LANUV Bildarchiv)
- ISSN: 1864-3930 LANUV-Fachberichte
-
- Informations-
dienste: Informationen und Daten aus NRW zu Natur, Umwelt und
Verbraucherschutz unter
• www.lanuv.nrw.de
Aktuelle Luftqualitätswerte zusätzlich im
• WDR-Videotext Tafeln 177 bis 179
- Bereitschafts-
dienst: Nachrichtenbereitschaftszentrale des LANUV NRW
(24-Std.-Dienst): Telefon 0201 714488
- Nachdruck – auch auszugsweise – ist nur unter Quellenangaben und Überlassung von
Belegexemplaren nach vorheriger Zustimmung des Herausgebers gestattet.
Die Verwendung für Werbezwecke ist grundsätzlich untersagt.

Vorwort



Perfluorierte Tenside (PFT) sind eine Gruppe von über 300 anthropogen erzeugten Substanzen, die aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften (zugleich fettabweisend und wasserabweisend; weitgehend resistent gegenüber Hitze- und Chemikalieneinwirkung) seit Jahrzehnten in vielen Industriebereichen und Produkten eingesetzt werden. Aufgrund ihrer ungewöhnlichen Eigenschaften sind sie in der Umwelt als besonders problematisch einzustufen. Die Stoffe sind schwer abbaubar und stehen zum Teil im Verdacht, Krebs zu erzeugen. **Leitsubstanzen der PFT** sind die **Perfluorooctansäure (PFOA)** und die **Perfluorooctansulfonsäure (PFOS)**.

Im Frühjahr 2006 wurden von Wissenschaftlern am Hygieneinstitut der Universität Bonn auffällige PFOA-Konzentrationen in der Ruhr entdeckt, die eine Gefahr für die Trinkwasserversorgung von über vier Millionen Menschen darstellten. Als Ursache konnte die Beaufschlagung von Ackerflächen mit einem nach Bioabfallverordnung deklarierten „Bodenverbesserer“ nachgewiesen werden. In Wirklichkeit handelte es sich bei dem ausgebrachten Substrat um ein hochgradig PFT-belastetes Abfallgemisch. **Ein veritabler Umweltskandal!** Möglich waren die Feststellung und das anschließende Monitoring nur mithilfe modernster, hochsensitiver Analysetechniken im Nano- bis Mikrobereich (Milliardstel bis Millionstel Gramm pro Liter Wasser).

Die Aufarbeitung dieses ungewöhnlichen Zwischenfalles in Nordrhein-Westfalen hat einen entscheidenden Beitrag dazu geleistet, dass die Verbreitung einer bis dahin weitgehend unbekanntes sowie in ihrer Umweltrelevanz unterschätzten Substanzklasse aufgedeckt wurde. Eine echte Herausforderung – Modewort: „**Stresstest**“ – für die **Umweltüberwachung** vor Ort, aber auch für das Umwelt- und Chemikalienrecht auf nationaler und EU-Ebene.

An der Aufarbeitung intensiv beteiligt waren neben dem damaligen Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz NRW (MUNLV) und dem LANUV NRW bzw. dessen Vorgängerbehörden insbesondere die Bezirksregierung Arnsberg, der Ruhrverband und die Wasserwerke an der Ruhr (Bereitstellung zahlreicher Daten, gemeinsames Monitoring, gemeinsame Maßnahmenstrategien) sowie die Universität Bonn, die den Fall aufgedeckt und die ersten weitergehenden Analysen durchgeführt hat, die Ruhr-Universität Bochum (Humanbiomonitoring), das Staatliche Veterinäruntersuchungsamt Arnsberg (Analyse zahlreicher Lebensmittel-, Futtermittel und Fischproben) und die IFUA-Projekt-GmbH (Pilotuntersuchungen im Auftrag der BR Arnsberg zu den belasteten Böden und Gewässern 2006 – 2007; Textbearbeitung für diesen Fachbericht). Allen Akteuren sei an dieser Stelle herzlich für die **intensive, zuverlässige und kooperative Zusammenarbeit** gedankt. Die vorliegenden Ergebnisse und Erkenntnisse sind in hohem Maße auf die intensive fach- und institutionsübergreifende Zusammenarbeit zurückzuführen.

Eine besondere Rolle kam dem heutigen Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW zu, das wie kaum eine andere Landesbehörde ein solch komplexes Thema in gebündelter Weise anzupacken vermag. Dabei waren fast alle Bereiche des LANUV gefragt: Umweltanalytik, Pressestelle und Öffentlichkeitsarbeit, Fachinformationsdienste und Datenmanagement sowie die Fachabteilungen für Wasser, Boden, Umweltwirkungen, Human- und Ökotoxikologie, Anlagentechnik/Kreislaufwirtschaft, Lebensmittel, Futtermittel, Natur-, Umwelt und Verbraucherschutz. Fast alle Kolleginnen und Kollegen in meinem Hause kamen über kurz oder lang mit der Thematik in fachlicher Hinsicht in Berührung. Sie alle haben sich seit dem Jahr 2006 intensiv mit diesem spannenden Thema beschäftigt.

In dem vorliegenden Fachbericht werden die Untersuchungen, Ergebnisse und Erkenntnisse des Landes NRW zum Thema Perfluorierte Tenside (PFT) dargestellt. Er spiegelt die Chronologie der ab Mai 2006 durch die Entdeckung des Schadensfalles im Ruhreinzugsgebiet ausgelösten, umfassenden Aktivitäten des Landes – von der Ursachenermittlung und Untersuchungsstrategie bis hin zur Maßnahmenplanung, Bewertungsstrategie und Effizienzkontrolle – wider. **Da verschiedene Umweltaspekte der PFT bis dahin noch unbekannt waren und die Maßnahmen zur Senkung der PFT-Belastungen zunächst erprobt und Vorsorgewerte erst definiert werden mussten, kann diese landesweite Vorgehensweise in NRW weltweit als einmalig angesehen werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Bericht insofern auch international von Interesse ist.** Der Fachbericht enthält deshalb ein englisches Abstract und englische Tabellen/Abbildungsüberschriften.

Grundlage für diesen Bericht bildeten zunächst verschiedene, im Zeitraum 2006 – 2008 verfasste (Autoren-) Beiträge von Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des LANUV. Die Einzelberichte wurden im Jahr 2010 von der IFUA-Projekt-GmbH Bielefeld zu einem Fachbericht zusammengeführt und aktualisiert. Den Kolleginnen und Kollegen aus den genannten Abteilungen im LANUV sei gedankt für die Bereitstellung der Auswertungen und Texte und für die Durchsicht der Entwürfe; für die kritische Durchsicht besonders gedankt sei auch den Kolleginnen und Kollegen aus dem MKULNV.

Essen, im August 2011



Dr. Heinrich Bottermann
Präsident des
Landesamtes für Natur,
Umwelt und Verbraucherschutz
Nordrhein-Westfalen

Inhalt

Kurzzusammenfassung	7
Abstract	7
1 Einführung	9
2 Eigenschaften, Umweltverhalten und Verwendung von PFT	10
2.1 Chemische Struktur und Eigenschaften Perfluorierter Tenside	10
2.2 Umweltverhalten	12
2.3 Verwendung von PFT	12
2.3.1 PFOS	12
2.3.2 PFOA	15
2.4 Gesetzliche und untergesetzliche Regelungen, internationale Abkommen	16
2.4.1 Chemikalienrecht	16
2.4.2 Wasserrecht	17
3 Analyseverfahren	18
4 Wirkungen und Bewertung von PFT-Belastungen	21
4.1 Wirkungen	21
4.2 Bewertung	22
4.2.1 Trinkwasser	22
4.2.2 Oberflächenwasser, Rohwasser, Grundwasser, Abwasser	24
4.2.3 Klärschlamm und Boden	24
4.2.4 Fische	25
4.2.5 Fleisch	25
5 Untersuchungsprogramme und Einzeluntersuchungen	26
5.1 Ursprünglicher Auslöser der Untersuchungen: Befunde in der Ruhr und im Abfallgemisch "Terraform"	26
5.2 Untersuchungsprogramme	27
5.2.1 Übersicht über die verschiedenen PFT-Untersuchungsprogramme	27
5.2.2 Abfallgemisch und Boden	30
5.2.3 Fließgewässer	33
5.2.4 Seen	50
5.2.5 Trinkwasser	51
5.2.6 Roh- und Grundwasser	53

5.2.7	Abwasser.....	55
5.2.8	Klärschlamm.....	60
5.2.9	Deponien.....	64
5.2.10	Bilanzierung der PFT-Verunreinigungen im Ruhreinzugsgebiet	65
5.2.11	Futtermittel-/Aufwuchsuntersuchungen	71
5.2.12	Lebensmitteluntersuchungen.....	72
5.2.13	Fischmonitoring	73
5.2.14	Blutuntersuchung der Arnberger Bevölkerung (Humanbiomonitoring)	77
5.2.15	Blutuntersuchung von Anglern am Möhnesee.....	78
5.3	Einzel- und Sonderuntersuchungen	78
5.3.1	Freisetzbarkeit von PFT aus Böden.....	78
5.3.2	Transfer Boden-Pflanze	81
5.3.3	PFT-Verteilung im Organismus bei Mastbullen	84
5.3.4	Verweilzeit von PFT in der Fischmuskulatur.....	85
5.3.5	PFT-Emissionen einer Klärschlammverbrennungsanlage	85
5.3.6	Feuerlöschmittel.....	86
5.4	Fazit	86
6	Eingeleitete Maßnahmen in NRW	89
6.1	Übergeordnete Strategie.....	89
6.2	Boden: Sanierung hochbelasteter Flächen	89
	6.2.1 Sanierung einer Fläche in Brilon-Scharfenberg (Hochsauerlandkreis)	89
	6.2.2 Sanierung einer Fläche in Rütten (Kreis Soest).....	95
6.3	Trinkwasser: Talsperrensteuerung, Trinkwasseraufbereitung	95
6.4	Fließgewässer: Reduzierung der Einträge	96
6.5	Seen: Einleitung in Ville-Seen gestoppt.....	96
6.6	Grundwasser: Sanierung in Köln	96
6.7	Abwasser: Betriebsinterne Maßnahmen und Abwasserbehandlung	96
6.8	Klärschlamm: Minderungsmaßnahmen und Verbrennung	98
6.9	Fische: Verzehrsempfehlungen und Angelverbote	98
6.10	Löschwesen: Fluorhaltige Löschmittel ersetzen, vermeiden, entsorgen.....	99
7	Zusammenfassung.....	100
8	Ausblick.....	103
9	Literaturverzeichnis.....	104
	Abbildungsverzeichnis, Tabellenverzeichnis, Abkürzungen	113

Kurzzusammenfassung

Perfluorierte Tenside (PFT) sind eine Gruppe von über 300 anthropogen erzeugten Substanzen, die aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften (zugleich fettabweisend und wasserabweisend) in vielen Industriebereichen und Produkten eingesetzt werden. Sie sind schwer abbaubar und stehen zum Teil im Verdacht, Krebs zu erzeugen. Leitsubstanzen der PFT sind die Perfluorooctansäure (PFOA) und die Perfluorooctansulfonsäure (PFOS). Im Frühjahr 2006 wurden auffällig hohe PFOA-Konzentrationen im Rhein und dessen Nebenfluss Ruhr (Nordrhein-Westfalen, NRW) entdeckt, die eine Gefahr für die Trinkwasserversorgung von über vier Millionen Menschen darstellten. Als Ursache konnte die Beaufschlagung von Ackerflächen - vor allem im Sauerland – mit einem PFT-haltigen Abfallgemisch mit Handelsnamen „Terraform“ nachgewiesen werden. Das damalige Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (MUNLV) NRW und das Landesumweltamt NRW (heutiges LANUV NRW) initiierten in Zusammenarbeit mit weiteren Behörden und Institutionen, dem Ruhrverband und den Wasserversorgungsunternehmen umfangreiche Untersuchungsprogramme für alle betroffenen Umweltmedien sowie die Entwicklung von Bewertungsmaßstäben. Durch Konsum von verunreinigtem Trinkwasser oder Fischverzehr besonders exponierte Bevölkerungsgruppen wurden aufwändigen epidemiologischen Studien unterzogen. Zwei hoch belastete Ackerflächen wurden erfolgreich saniert; zusätzliche Maßnahmen stellen eine gesundheitlich unbedenkliche Trinkwasserqualität sicher. PFT wurden bzw. werden allerdings nicht nur aus den mit „Terraform“ beaufschlagten Böden, sondern auch aus betrieblichem Abwasser der Branchen Galvanik, Textil-Papierindustrie und Entsorgungsindustrie und aus Feuerlöschmitteln in die Umwelt eingetragen. Das Land Nordrhein-Westfalen wirkt mit einer Vielzahl von Maßnahmen auf eine Minderung bzw. Einstellung aller PFT-Einträge in die Umwelt hin.

Abstract

Perfluorinated surfactants (PFS) are a group of more than 300 anthropogenic substances. Because of their special characteristics (lipophobic and hydrophobic at the same time) they are used in many industries and products. They are hardly degradable, and some of them are regarded as being carcinogenic. Lead compounds of PFS are perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS). In the spring of 2006 exceptionally high concentrations of PFOA were found in the river Rhine and the tributary Ruhr (North Rhine-Westphalia, NRW), causing a threat to drinking water supply of more than four million people. Further investigations revealed that the pollution resulted from the application of a PFS-containing biowaste mixture named „Terraform“ on croplands in the Sauerland region. The former Ministry for Environment and Nature Conservation, Agriculture and Consumer Protection (MUNLV) of North Rhine-Westphalia and the North Rhine-Westphalia State Agency for Environment (nowadays LANUV NRW), together with other authorities, the Ruhrverband (Ruhr River Association) and water supply companies, initiated extensive monitoring programs for all relevant environmental media and the development of evaluation criteria. Population groups which have been particularly exposed to contaminated drinking water and fish consumption have been inspected by elaborate epidemiological surveys. Two highly contaminated croplands have been successfully remediated; additional measures ensure a healthy drinking water quality. PFS, however, do or did not enter the environment exclusively from contaminated croplands but also by sewage of companies from the galvanotechnology, textile, paper and waste disposal industries and from the application of fire foams. With a broad variety of measures North Rhine-Westphalia works towards a reduction or cessation of all PFS entries into the environment.

1 Einführung

Auffällig hohe Konzentrationen der Substanz Perfluor-octan(carbon)säure (PFOA) wurden im Frühjahr 2006 im Rahmen einer wissenschaftlichen Studie des Institutes für Hygiene und Öffentliche Gesundheit der Universität Bonn [43, 44] an der Mündung der Ruhr in den Rhein (Nordrhein-Westfalen, NRW) festgestellt. Als Ursache konnte als „Biodünger“ deklariertes Material ermittelt werden, das im Einzugsgebiet der Ruhr auf zahlreichen Äckern und Weihnachtsbaumkulturen insbesondere im Hochsauerland ausgebracht worden war. Diesem Material waren illegalerweise Industrieschlämme beigemischt worden, die Perfluorierte Tenside (PFT) enthielten. PFOA zählt zu dieser Substanzgruppe und war aufgrund seiner hohen Mobilität bereits in erheblichem Maße aus den beaufschlagten Böden in die Fließgewässer gelangt. Es gilt gemeinsam mit Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) als PFT-Leitsubstanz, und beide Substanzen stehen im Verdacht, Krebs zu erzeugen oder die Entstehung von Krebs zu begünstigen. Da die betroffenen Gewässer hohe Bedeutung für die Trinkwasserversorgung von mehr als vier Millionen Menschen aufweisen, entstand unmittelbarer Handlungsbedarf.

PFT waren bis 2006 nicht Gegenstand der behördlichen Umweltüberwachung. Aufgrund der seinerzeit festgestellten Boden- und Gewässerbelastungen wurden daraufhin jedoch umfassende Untersuchungsprogramme initiiert. Diese umfassen neben Boden und Oberflächenwasser beispielsweise auch Grundwasser, Klärschlämme, Nahrungs- und Futterpflanzen, Fische sowie Blutuntersuchungen der lokal betroffenen Bevölkerung. Auf Grundlage der Untersuchungsergebnisse wurden Maßnahmen zur Gefahrenabwehr und Vorsorge für die menschliche Gesundheit

und die Umwelt in NRW durchgeführt. Der Wissensstand über Eigenschaften, Umweltverhalten und Verwendung von PFT wurde seit 2006 erheblich ausgebaut. Dies gilt insbesondere auch im Hinblick auf die Eintragsquellen von PFT in die Umwelt, das Vorkommen in den verschiedenen Umweltkompartimenten, die Exposition und Verweilzeiten im menschlichen Blutplasma und die Akkumulation in der Nahrungskette. Neu war die Erkenntnis, dass PFT auch von Pflanzen aufgenommen werden und somit auch auf diesem Weg in die Nahrungskette gelangen können. Es wurden ein Analyseverfahren und Bewertungsstandards für Belastungen in den verschiedenen Umweltmedien sowie Trinkwasser und anderen Lebensmitteln entwickelt.

Die konsequente Aufarbeitung des ungewöhnlichen Schadensfalles in NRW hat somit einen entscheidenden Beitrag dazu geleistet, dass die Verbreitung einer lange Zeit weitgehend unbekanntes bzw. in ihrer Umweltrelevanz unterschätzten Substanzklasse – weit über diesen einen Schadensfall hinaus – aufgedeckt wurde. So wurde das PFT-Monitoring in den Folgejahren noch um andere, damit nicht in Zusammenhang stehende Untersuchungsprogramme (z.B. Villesen; landesweites Direkt- und Indirekteinleitermonitoring; Löschmitteluntersuchungen) ergänzt. Insgesamt wurde eine umfangreiche Erkenntnisgrundlage geschaffen, um die weitere Verbreitung von PFT zu minimieren und nach Möglichkeit ganz zu unterbinden.

Der vorliegende Fachbericht des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW informiert über all diese Aspekte und gibt einen Überblick über den Stand des Wissens über die Verbreitung von PFT in der Umwelt von Nordrhein-Westfalen.

2 Eigenschaften, Umweltverhalten und Verwendung von PFT

2.1 Chemische Struktur und Eigenschaften Perfluorierter Tenside

Perfluorierte Tenside (PFT) zählen als Untergruppe zu den perfluorierten Kohlenwasserstoffen, die auch mit „PFC“ abgekürzt werden (PFC: Perfluorierte Kohlenwasserstoffe gemäß OECD-Definition). Diese Stoffe kommen in der Umwelt nicht natürlicherweise, sondern rein anthropogen bedingt vor. Aufgrund ihrer Stabilität in der Umwelt werden sie mittlerweile in Flüssen, in den Weltmeeren, in Tiefseeproben und in der Atmosphäre ebenso wie im Gewebe bzw. im Blut von Menschen und Tieren „ubiquitär“ nachgewiesen.

Wenn in der Kohlenstoffkette (Alkylrest) *alle* Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind, spricht man von *perfluorierten* Alkylsubstanzen, *perfluorierten* Tensiden oder *Perfluortensiden* (PFT). Ist dies nicht der Fall, spricht man von *polyfluorierten* Alkylsubstanzen oder *polyfluorierten* Tensiden.

Die **Perfluorierten Tenside (PFT, engl.: PFS)** zeichnen sich dadurch aus, dass sie gleichzeitig wasserabweisend (hydrophob), fettabweisend (lipophob) und schmutzabweisend wirken (Tensid-Eigenschaften). Aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften weisen sie ein breites Anwendungsspektrum auf (vgl. Kapitel 2.3). Die Kohlenstoff-Fluor-Bindung perfluorierter Verbindungen ist äußerst stabil und weder durch gängige Oxidationsmittel noch durch starke Säuren oder UV-Strahlung unter normalen Umweltbedingungen zu zerstören. PFT werden in der Umwelt somit praktisch nicht abgebaut (vgl. Kapitel 2.2).

Insgesamt umfasst die Stoffgruppe der PFT einschließlich ihrer Vorläufersubstanzen mehr als 300 Einzelsubstanzen. Sie werden seit über 50 Jahren hergestellt und grundsätzlich unterschieden in:

- Perfluorierte Alkyl**carbonsäuren** (PFAC): linear oder verzweigt, 4 bis 12 Kohlenstoffatome und ihre Verbindungen z.B. ihre Amide
- Perfluorierte Alkyl**sulfonsäuren** (PFAS): linear oder verzweigt, 4 bis 12 Kohlenstoffatome und ihre Verbindungen z.B. die Sulfonamide

Aufgrund ihrer Anwendungshäufigkeit, ihres Vorkommens in der Umwelt und ihrer Bioakkumulation am intensivsten untersucht sind – als Vertreterin der perfluorierten Alkylcarbonsäuren – die **Perfluoroctan(carbon)säure (PFOA)** und – als Vertreterin der perfluorierten Alkylsulfonsäuren – die **Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)**. Man bezeichnet PFOA und PFOS daher auch als „Leitsubstanzen“ der PFT. Beide Substanzen bestehen aus einer Kette von acht Kohlenstoffatomen (vgl. Abbildung 1). Sie liegen in Wasser als freie Säureanionen vollständig dissoziiert vor, unterliegen keiner Hydrolyse und sind relativ gut wasserlöslich (PFOA 3,4 – 9,5 g/l, PFOS 0,5 g/l). Als anionische Tenside haben sie das Vermögen zur Anreicherung an Phasengrenzen, zur Reduzierung der Oberflächenspannung und zur Aggregation in Micellen (Partikelbildung).

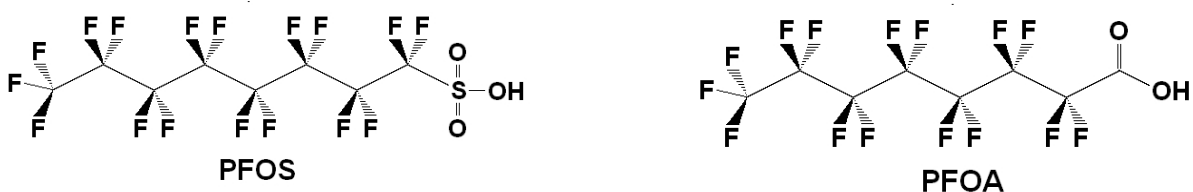


Abbildung 1: Strukturformeln von PFOS ($C_8HF_{17}O_3S$) und PFOA ($C_8HF_{15}O_2$)

Figure 1: Chemical Structure of PFOS ($C_8HF_{17}O_3S$) and PFOA ($C_8HF_{15}O_2$)

Der Schmelzpunkt von PFOS liegt bei ca. 400 °C, der Siedepunkt weit darüber (Zersetzung). Ihr Dampfdruck bei 20 °C von $3,31 \times 10^{-4}$ Pa und ihr Henry-Koeffizient (Maß der Flüchtigkeit eines Stoffes aus einer wässrigen Lösung) von $3,19 \times 10^{-4}$ Pa \times m³ \times mol⁻¹ zeigen, dass die Verbreitung dieser Substanz auf dem Luftpfad keine Rolle spielt.

Der Schmelzpunkt von PFOA liegt mit 59 – 60 °C ebenso wie der Siedepunkt mit 192 °C erheblich niedriger. Der Dampfdruck bei 25 °C liegt mit 1.330 Pa ebenso wie der Henry-Koeffizient von $4,4 \times 10^{-2}$ Pa \times m³ \times mol⁻¹ sehr viel höher. PFOA kann in der nicht dissoziierten (protonierten) Form bei Raumtemperatur sublimieren. Somit ist insgesamt eine Verbreitung auf dem Luftpfad möglich. Diese Werte gelten allerdings für die freie Säure, nicht für die im Wasser vorliegenden Salze, die nicht flüchtig sind.

Mit einem pK_a von -3,27 ist PFOS hinsichtlich der Säurewirkung eine sehr starke Säure, und PFOA mit einem pK_a von 2,50 ist eine starke Säure (Physikalische Daten vgl. [1, 2, 3, 11]).

Zur Gruppe der **polyfluorierten Tenside** zählen unter anderem Fluortelomere bzw. Fluortelomeralkohole (FTOH), die im Vergleich zu *per*fluorierten (PFT-)Substanzen weniger stabil sind. Fluorcarbonharze (FCH) aus FTOH sowie polyfluorierte Alkylphosphate (PAP) werden beispielsweise wegen ihrer wasserabweisenden und fettabweisenden Wirkung als Beschichtungsmaterial etwa von Fast-Food-Verpackungen eingesetzt (vgl. Kapitel 2.3.2). FCH sind in

der Regel mit FTOH und PFOA verunreinigt. Polyfluorierte Tenside, allgemein als „Fluortenside“ bezeichnet, werden als PFOS-Ersatzstoffe zunehmend in Feuerlöschmitteln eingesetzt (vgl. Kapitel 2.3.1, 6.10). Abbildung 2 zeigt beispielhaft die Strukturformel von 8:2 FTOH.

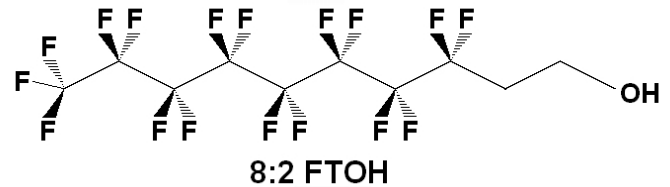


Abbildung 2: 8:2 FTOH (Fluortelomeralkohol)

Figure 2: 8:2 FTOH (Fluorotelomer alcohol)

Anders als die PFT-Verbindungen können polyfluorierte Tenside in der Umwelt abgebaut bzw. umgewandelt werden. Ursächlich hierfür sind die „Sollbruchstellen“ an den nicht- bzw. teil-fluorierten C-Atomen. Abbauprodukte polyfluorierter Tenside sind in vielen Fällen allerdings wiederum PFT-Verbindungen, vor allem PFOA (vgl. Kapitel 2.3.2). Abbildung 3 zeigt beispielhaft die potenziellen Abbauewege von PAP nach der Aufnahme über kontaminierte Lebensmittel.

In Tapeten, Teppichen und sonstigen Textilien wurden bislang fluorierte Sulfonamide eingesetzt. Die hierzu zählenden flüchtigen Substanzen Ethyl-Perfluorooctan-Sulfonamidoethanol (EtFOSE) und Methyl-Perfluorooctan-

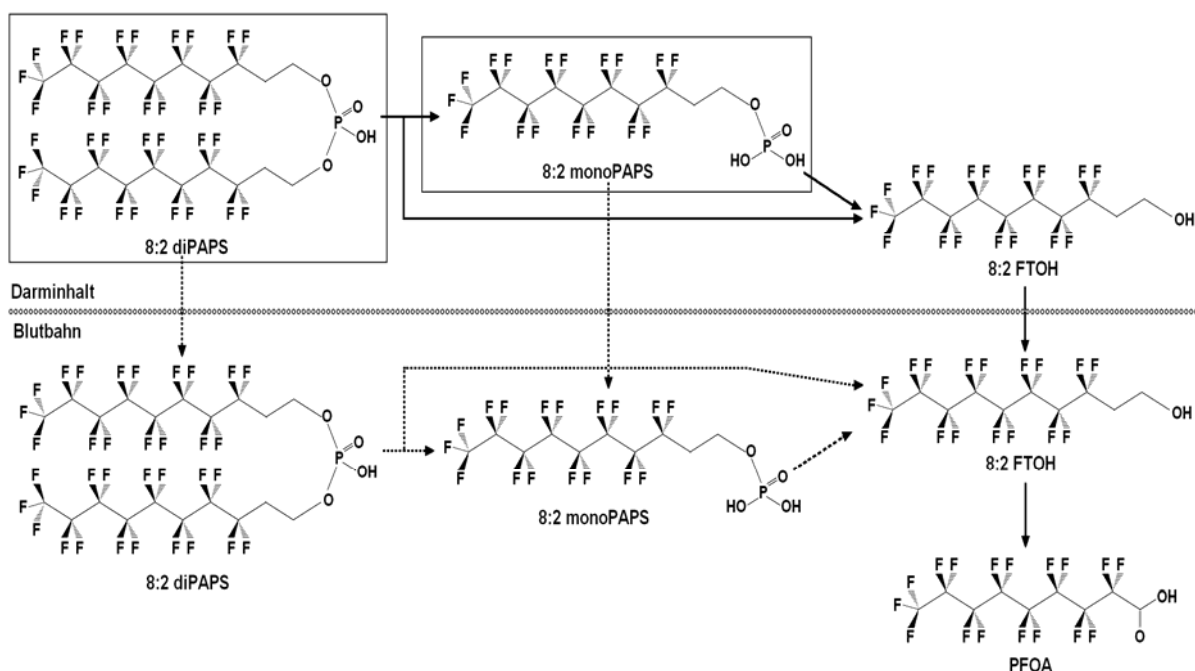


Abbildung 3: Abbauewege von polyfluorierten Alkylphosphaten

Figure 3: Degradation paths of polyfluorinated alkyl phosphates

Sulfonamidoethanol (MeFOSE) können zu einer Kontamination der Umgebungsluft führen. Zudem können sie zu PFOS abgebaut werden [45], wie Abbildung 4 am Beispiel von EtFOSE illustriert. Bei Reinigungsvorgängen können PFT mit dem Waschwasser deshalb auch aus Haushalten in geringen Mengen in das kommunale Abwasser eingetragen werden [58].

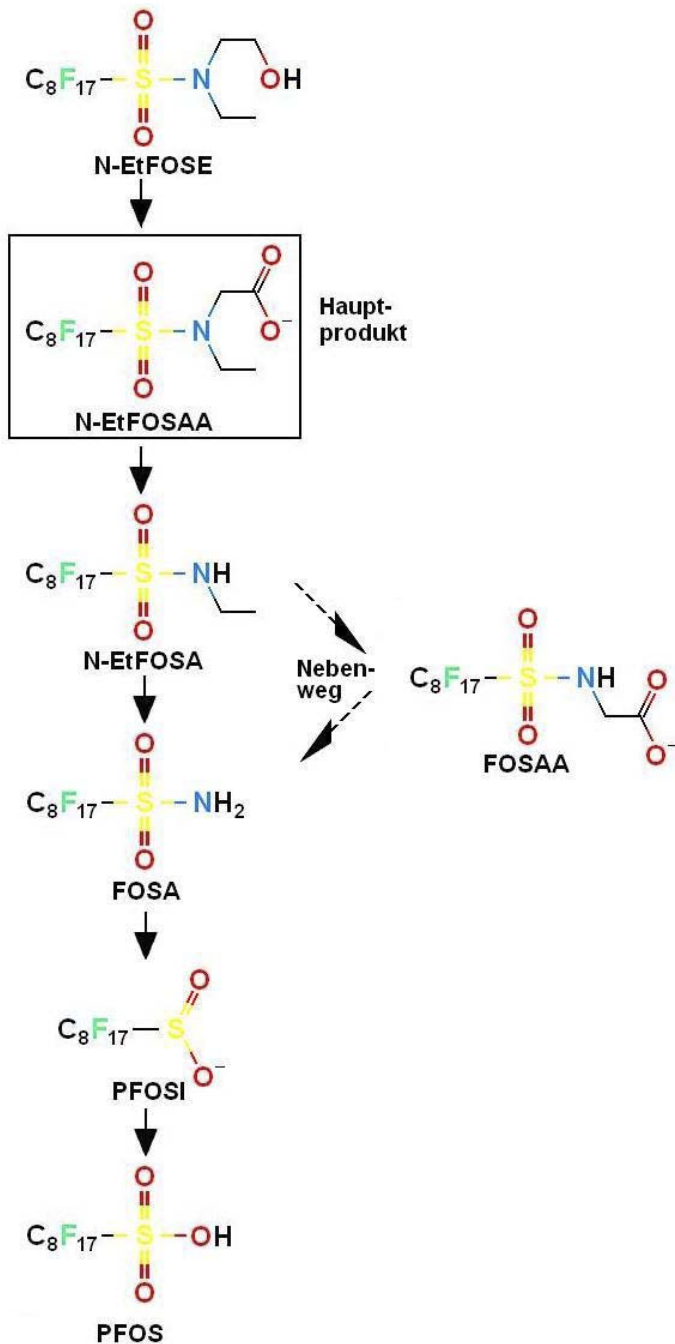


Abbildung 4: Abbau von EtFOSE zu PFOS

Figure 4: Degradation of EtFOSE to PFOS

2.2 Umweltverhalten

In die Umwelt gelangte PFT-Substanzen sind kaum abbaubar. Für PFOS wird die Halbwertszeit in Wasser im Hinblick auf einen abiotischen Abbau durch Hydrolyse (bei 25 °C) auf mehr als 41 Jahre geschätzt. Hinweise auf einen nennenswerten abiotischen Abbau durch Photolyse liegen nicht vor; die geschätzte Halbwertszeit liegt bei mehr als 3,7 Jahren. Auch ein biotischer Abbau findet weder unter aeroben noch unter anaeroben Bedingungen in nennenswertem Ausmaß statt [11]. PFOS wird deshalb gemäß EU-Richtlinie 2006/122/EG [5] als „vP“ (very persistent)-Substanz eingestuft.

Auch PFOA gilt als resistent gegenüber Hydrolyse und Photolyse. Ein biotischer Abbau konnte weder unter aeroben noch unter anaeroben Bedingungen in signifikantem Ausmaß festgestellt werden [12].

Somit werden PFOA und PFOS auch in Kläranlagen nicht abgebaut. Für PFOS wird davon ausgegangen, dass der Hauptanteil im Abwasser verbleibt und etwa ein Drittel an den Klärschlamm adsorbiert [11]. Bei PFOA ist aufgrund der niedrigeren Sorptivität von einem noch niedrigeren Anteil im Klärschlamm auszugehen.

PFOS adsorbiert zum Teil an Festsubstanz von Böden, Sediment oder Schlamm, kann jedoch leicht wieder desorbiert werden. Eine signifikante Verflüchtigung findet nicht statt (s.o.). Einträge in Oberflächengewässer verbleiben somit überwiegend im Wasser; geringe Anteile adsorbieren an das Sediment. In Wasser liegt PFOS immer dissoziiert als Anion vor.

Das Verteilungsverhalten von PFOA in der Umwelt ist bislang nicht eindeutig geklärt. In Gewässer eingetragenes PFOA dissoziiert fast vollständig zu dem anionischen Perfluorooctanoat (PFO). Für beide Formen (Säure und Anion) ist von einer lediglich moderaten Adsorption an Festsubstanz auszugehen. Mit Boden, Sediment oder Schlamm assoziiertes PFOA wird sich im Wesentlichen in der Wasserphase dieser Medien befinden. Während die dissoziierte Form nicht flüchtig ist, kann undissoziiertes PFOA in geringem Maße sublimieren [Dampfdruck: 5,2 Pa (25°C), 40,7 Pa (45°C), 128 Pa (59°C); (Sublimationsenthalpie_{berechnet} 88,9 kJ×mol⁻¹)] [13a,b,c].

Sowohl PFOS als auch PFOA sind inzwischen ubiquitär (weltweit) in der Umwelt zu finden. Über die Ausbreitungswege bestehen indes nach wie vor noch Unsicherheiten. Für PFOA wird angenommen, dass Funde beispielsweise in arktischen Gewässern zum einen auf den Transport durch Meeresströmungen zurückzuführen sind. Vor allem aber wird der atmosphärische Transport als relevant angesehen. Hierbei wird davon ausgegangen, dass flüchtigere Vorläufersubstanzen von PFOA (z.B. Fluortelomeralkohole) in die atmosphärischen Strömungen geraten und über

verschiedene Prozesse zu PFOA abgebaut werden. Dieses geht schließlich in der Arktis nieder und gelangt somit auf diesem Wege in die dortigen Gewässer [13].

PFOS weist ferner ein hohes Bioakkumulationspotenzial auf. Im Hinblick auf die Anreicherung in Fischen wurde für den Blauen Sonnenbarsch ein Bioakkumulationsfaktor von 2.796 ermittelt [11]. Bei Regenbogenforellen wurden Werte zwischen 690 (Skelett) und 3.100 (Blut) errechnet [20] (jeweils bezogen auf die Konzentration im Wasser). Für Regenwürmer wird in der Literatur ein Bioakkumulationsfaktor von 60,5 angegeben [11] (bezogen auf Testsubstrat bzw. Boden). Ferner ist festgestellt worden, dass sich PFOS über die Nahrungskette sehr stark anreichert. Auf Grundlage des genannten Bioakkumulationsfaktors für den Blauen Sonnenbarsch wurde ein Biomagnifikationsfaktor von 5 berechnet, der sowohl für die Akkumulation von Fischen hin zu größeren Fischen als auch für die Akkumulation von großen Fischen hin zu Säugetieren und Vögeln gilt [41]. Der Stoff wird daher gemäß der EU-Richtlinie 2006/122/EG [15] als „vB“ (very bioaccumulative) eingestuft.

PFOA hingegen zeigt im Vergleich dazu ein geringeres Bioakkumulationspotenzial: Für die Regenbogenforelle werden Werte von 0,038 für das gesamte Tier sowie von 2,5-27 für das Blut, 8 für die Leber und 3,2-4 für das Skelett angegeben [13, 20]. Der ermittelte Bioakkumulationsfaktor für Regenwürmer liegt bei 1. Zur Anreicherung über die Nahrungskette liegen für PFOA noch keine verlässlichen Daten vor [13].

PFOA und PFOS wurden weltweit in Fischen und beispielsweise auch in arktischen Säugetieren, Vögeln und Fischen nachgewiesen. Beide Substanzen sind zudem im menschlichen Blut – bei der Allgemeinbevölkerung und bei Säuglingen – regelmäßig nachweisbar.

2.3 Verwendung von PFT

Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften (lipophob, hydrophob, hohe Stabilität) werden perfluorierte und polyfluorierte Tenside sowie Fluorpolymere (z.B. Polytetrafluorethylen bzw. PTFE) und Fluorcarbonharze (mit nicht fluorierten und perfluorierten Seitenketten) in vielen Industriebereichen und konsumentennahen Produkten eingesetzt. Fluorcarbonharze enthalten PFOA (und FTOH) als Verunreinigung. PFOA, bzw. deren Salz, wird (ebenso wie auch FTOH) zur Herstellung von Fluorpolymeren eingesetzt. Gerade die indirekten Anwendungen bzw. die Entstehung oder Freisetzung von PFT aus den Fluorpolymeren erschweren die Ermittlung der Eintragspfade und -mengen in die Umwelt. Die Verwendung von PFT wird anhand der beiden Leitsubstanzen PFOS und PFOA dargestellt.

2.3.1 PFOS

In Deutschland gelangen jährlich etwa 10 t PFOS in den Handel [21]. Die Einsatzbereiche von PFOS sind vielfältig. Mengenmäßig besonders bedeutsam ist bzw. war bislang der Einsatz von PFOS in der galvanischen Oberflächenbeschichtung, der Fotoindustrie und in Feuerlöschmitteln. Daneben gab und gibt es weitere mengenmäßig untergeordnete Einsatzgebiete.

Galvanische Oberflächenbeschichtung

EU-weit werden in Betrieben der galvanischen Oberflächenbeschichtung etwa 9 t PFOS pro Jahr eingesetzt [11]. Die Hauptbereiche sind:

- Chromierung mit Chrom(VI) (Hart- und Glanzverchromung),
- Kunststoffgalvanik (Kunststoffbeize, Kunststoffverchromung),
- alkalische Zink- und Zinklegierungsbeschichtung.

Grund für den Einsatz sind die in Kapitel 2.1 dargestellten sehr guten Benetzungseigenschaften (sehr geringe Oberflächenspannung) und die chemische Stabilität gegenüber dem sehr starken Oxidationsmittel Chrom(VI) sowie gegenüber Schwefelsäure/Chromschwefelsäure. So verhindert PFOS im Chromierungsbad die Aufnahme von hochtoxischen Chrom(VI)-Aerosolen und die bedenkliche Aerosolbildung bei der Ausgasung von Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden (für den Arbeitsschutz bzw. Explosionsschutz wichtig). Aufgrund der chemischen Stabilität von PFOS ist keine Schlamm- oder Schmutzbildung in den Bädern durch Abbauprodukte zu erwarten, die zu einer Beeinträchtigung der Qualität der Werkstückoberflächen führen kann.

Ein Nachteil der extremen Benetzungsfähigkeit von PFOS ist ihre sehr weite Verbreitung innerhalb des gesamten Anlagenbereichs (Bäder, Leitungen, Gestelle). Ein Tensidwechsel lässt auch bei komplettem Badaustausch ein sehr langes Auftreten („Nachbluten“) von PFOS-Resten erwarten.

Die Galvanikbranche sucht intensiv für ihren Anwendungsbereich nach PFOS-Ersatzstoffen mit günstigeren toxischen und ökotoxischen Eigenschaften sowie begleitenden Minderungsmaßnahmen (vgl. Kapitel 6.7). Eine bereits auf dem Markt befindliche Alternative stellen kürzerkettige fluorierte Tenside dar. Aufgrund ihrer schweren Abbaubarkeit und Mobilität (Grundwasser- oder Trinkwassergängigkeit) und aufgrund der ggf. erforderlichen höheren Einsatzmengen ist die Anwendung anderer Fluortenside (z.B. H_4 PFOS) oder kürzerkettiger fluoriertes Tenside, bzw. von polyfluorierten Tensiden, die zu kürzer-

kettigen PFT abgebaut werden können, allerdings ebenfalls kritisch zu bewerten. Die ebenfalls bereits im Handel befindlichen Alternativen, Polyfluorverbindungen und fluorfreie Netzmittel, weisen im Vergleich zu PFOS weniger günstige oberflächenaktive Eigenschaften auf. Über die toxischen bzw. ökotoxischen Eigenschaften und das sonstige Umweltverhalten dieser Produkte ist bisher wenig bekannt. Die Suche nach geeigneten Alternativen ist somit noch nicht abgeschlossen.

Fotoindustrie: Röntgenbild-, Foto- und Filmentwicklung

Der Trend zu höherer Lichtempfindlichkeit und Auflösung führte auch in der Fotoindustrie zum Einsatz von PFOS. Neben antistatischen (die Aufladung abschwächenden) Eigenschaften spielen vor allem oberflächenaktive Eigenschaften eine entscheidende Rolle, da sie zu einer besseren Verteilung der zu belichtenden Schichten des Filmes führen. Insbesondere bei der Herstellung von Röntgenfilmen wurden bislang PFOS und ähnliche Verbindungen eingesetzt. Die Einsatzmengen sind allerdings seit Jahren stark rückläufig und werden infolge des verstärkten Einsatzes der digitalen Techniken auch weiterhin zurückgehen. Derzeit kommt es beim Recycling von Foto-, Film- und Röntgenfilmmaterial allerdings noch zur Freisetzung von PFOS (und anderen PFT).

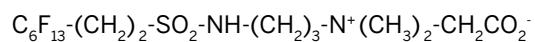
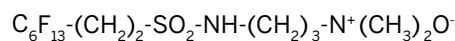
Feuerlöschmittel

Oberflächenaktive Substanzen sind die Schlüsselkomponenten in der Zusammensetzung von Film bildenden, so genannten AFFF-Feuerlöschschäumen (AFFF: aqueous film forming foam). Sie werden insbesondere bei Bränden von brennbaren Flüssigkeiten (Benzin-/Ölbrände), aber auch bei anderen Brandereignissen eingesetzt, da sie selbst in geringsten Konzentrationen einen feinen Film auf der Oberfläche ausbilden und den darunter liegenden Brandherd wirksam ersticken sowie weitere zur Brandbekämpfung günstige Eigenschaften haben.

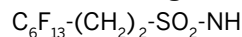
Feuerlöschschäume mit PFOS als Einsatzstoff werden laut Herstellerangaben in Deutschland seit dem Jahr 2002 kaum mehr produziert. Mit dem Verbot gemäß der EU-Richtlinie 2006/122/EG ist die Vermarktung PFOS-haltiger Produkte (mit > 0,005 Masse-% PFOS) seit 2008 nicht mehr erlaubt. Die vorhandenen PFOS-haltigen Altbestände dürfen gemäß dieser Richtlinie noch bis zum 27. Juni 2011 eingesetzt werden (vgl. Kapitel 2.4.1). NRW hat den Einsatz für diese Feuerlöschmittel zu Übungszwecken mit einem gemeinsamen Erlass von Innenministerium und Umweltministerium vom 31. Juli 2007 verboten. 2008 waren etwa 800 t Löschschaummittel mit einem PFOS-Gehalt von etwa 6,3 t in Deutschland gemeldet.

Die Zusammensetzung der neuen Generation der AFFF-Löschmittel basiert u.a. auf Fluortelomeren, z.B. Polyfluoralkylbetaine (PFAB). PFOA, PFOS und kürzerkettige PFT können darin noch als Verunreinigung in nicht vernachlässigbaren Mengen enthalten sein. Zudem können aus den als Haupteinsatzstoff enthaltenen Fluortelomeren durch Abbauprozesse in der Umwelt wieder PFT entstehen (vgl. Kapitel 2.1).

Hier zwei Beispiele für Polyfluoralkylbetaine (PFAB), die angewendet werden:



Oder etwas allgemeiner ausgedrückt:



Der Fluortensidgehalt in diesen AFFF-Löschmitteln beträgt ca. 1 – 6 %.

Die freigesetzten Mengen an Fluortelomeren können bei Großbränden beträchtlich sein: Zur Bekämpfung eines Brandes beispielsweise in einem Reifen- oder Kunststofflager oder auf einer Abfalldéponie können 10 bis 20 Tonnen AFFF-Schaummittel (mit ca. 3 % enthaltenem Löschmittelkonzentrat) zum Einsatz kommen. Bei Großbränden etwa in der petrochemischen Industrie können sogar bis zu 400 Tonnen erforderlich sein. Aufgrund der Persistenz, Sorptivität und Wasserlöslichkeit können Fluortensid-Rückstände nach einem solchen Einsatz über viele Jahre hinweg in teilweise hohen Konzentrationen im Boden, im Grundwasser und in angrenzenden Gewässern verbleiben und sich allmählich ausbreiten.

PFOS-haltige Feuerlöschschäume dürfen nach EU-Richtlinie 2006/122/EG und entsprechend umgesetzter nationaler Gesetzgebung (GefStoffV, 23.12.2004) ab dem 27.06.2008 nicht mehr eingesetzt werden. Abweichend vom Verbot dürfen PFOS-haltige Feuerlöschschäume, die vor dem 27.12.2006 in Verkehr gebracht wurden, bis zum 27.06.2011 weiter verwendet werden. Der Gehalt an PFOA oder sonstigen PFT (außer PFOS), Fluortelomeren oder anderen polyfluorierten Verbindungen unterliegt auch weiterhin keiner Beschränkung.

„PFOS-Freiheit“ – gemäß der (EU) Nr. 757/2010 vom 24. August 2010 heißt: bis zu 0,001 Gew.-% PFOS und PFOS-Derivate [$=\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{X}$ (X = OH, Metallsalze (O^-M^+), Halogenide, Amide und andere Derivate einschließlich Polymere)] können enthalten sein. Das entspricht ungefähr 10 000 µg/l. Gängige Gehalte von „PFOS-freien“ AFFF-Löschmitteln, produziert 2002 bis 2006 (z.B. der Firma Sthamer oder Tyco): 0,000005 – 0,00006 % - entsprechend 50 – 600 µg/l (allerdings: Analytik in Feuerlöschschäumen ist kompliziert!). Bei einem üblichen Einsatz von ca. 1 – 3 % Löschmittelkonzentrat im Löschschaum

ergibt das maximal: $(0,03 * 50 \mu\text{g/l} =) 1,5 \mu\text{g/l}$ PFOS bis $(0,03 * 600 \mu\text{g/l} =) 18 \mu\text{g/l}$ PFOS im Löschschaum.

Legt man die maximal zulässige Menge PFOS zugrunde, so ergibt sich eine Konzentration von $(0,03 * 10000 \mu\text{g/l} =) 300 \mu\text{g/l}$ PFOS im Löschschaum.

Hierbei ist noch nicht berücksichtigt, dass aus enthaltenen Vorläuferverbindungen nach Verteilung in der Umwelt z.B. PFOA/FTOH gebildet werden kann, ebenso wie nicht berücksichtigt ist, dass H_4 PFOS oder kürzerkettige PFT (z.B. PFHxS, etc.) in erheblichen Mengen im Schaum enthalten sein können. Neuere produzierte Löschmittel (nach 2007) haben z.T. Gehalte zwischen < 10 und $300 \mu\text{g/l}$ PFOS.

Entstehung aus den Vorläufersubstanzen perfluorierte Sulfonamide (FOSA) und Sulfonamidethanole (EtFOSE und MeFOSE)

Eine Freisetzung von Sulfonamiden aus (älteren) Produkten (z.B. Textilien, Teppichen) kann bis heute nicht ausgeschlossen werden. Die früher eingesetzten Zwischenprodukte EtFOSE und MeFOSE können über Zwischenstufen zu PFOS abgebaut werden (vgl. Kapitel 2.1; Abbildung 4).

2.3.2 PFOA

Eine direkte Anwendung von PFOA bzw. deren Ammoniumsalz in Produkten ist in Deutschland nicht bekannt. Es wurde bislang jedoch in der Fluorpolymerherstellung eingesetzt. Da Abbauprozesse von Fluortelomeralkoholen (FTOH) und polyfluorierten Alkylphosphaten (PAP) eine wichtige Quelle zur Entstehung von PFOA darstellen, wird auf die Verwendung dieser Chemikalien kurz eingegangen.

Fluorpolymerherstellung

PFOA dient in der Fluorpolymerherstellung, z.B. von Polytetrafluorethylen (PTFE), als Hilfsmittel (Emulgator). Daher sind Perfluorcarbonsäuren sowie deren Salze und Derivate als Verunreinigung in Fluorpolymeren und Fluorcarbonharzen zu finden. Diese polymeren Verbindungen finden in der Industrie und in Haushaltsprodukten vielfältige Anwendung. Sie werden für Oberflächenbeschichtungen eingesetzt, etwa bei der Beschichtung und Imprägnierung von Textilien (z.B. wetterfeste Oberbekleidung, Teppichbeläge, Markisen, Autositzbezüge), in Papierbeschichtungen (z.B. Fast Food-Schalen) sowie als Leder- und Schuhimprägnierungsmittel.

Herstellungsbedingt sind Spuren von PFOA deshalb auch in PTFE-Produkten zu finden (Teflon®-Pfannen, Dichtungen, Goretex®-Bekleidung, Schutzbekleidung für die Feuerwehr). Die Konzentrationen an Verunreinigungen liegen in der Regel im unteren ppm- oder ppb-Bereich. PFOA kann aus diesen Produkten bei Überhitzung und Gebrauch freigesetzt werden. Auf diese Weise ist u.a. die Freisetzung von PFOA z.B. aus Wäschereien oder Textil behandelnden und verarbeitenden Betrieben zu erklären.

Entstehung als Umwandlungsprodukt aus Fluortelomeralkoholen und polyfluorierten Alkylphosphaten

In verschiedenen Anwendungsbereichen (z.B. Oberflächenbeschichtungen) werden Fluortelomeralkohole (FTOH) eingesetzt. Bei der Beschichtung von Papieren, die im Kontakt mit Lebensmitteln stehen, werden ferner teilweise polyfluorierte Alkylphosphate (PAP) eingesetzt, die zu FTOH abgebaut werden können. Ein Abbauprodukt von FTOH stellt wiederum PFOA dar (vgl. Kapitel 2.1, Abbildung 3). Ein Transfer in die Lebensmittel ist dabei nicht auszuschließen. Da FTOH flüchtig sind, können sie zudem in die Atmosphäre gelangen. Es wird vermutet, dass auch dort ein Abbau zu PFOA möglich ist [4] (vgl. Kapitel 2.2).

Aktuelle Entwicklung

Die führenden Hersteller von Fluorverbindungen (Arkema Asahi, BASF Corporation (successor to Ciba), Clariant, Daikin, 3M/Dyneon, DuPont, Solvay Solexis) haben sich im EPA-Stewardship-Programm 2010/2015 dazu verpflichtet, den Gehalt an PFOA in ihren Produkten deutlich zu verringern (mind. 95% bis 2010) und bis 2015 ganz zu vermeiden [57]. Hierzu werden verschiedene Möglichkeiten verfolgt.

1. Verringerung der PFOA-Gehalte in den Produkten und der PFOA-Emissionen (einschließlich Vorläufersubstanzen).
2. Umstieg von C8- auf die C6-Fluorverbindungen.
D.h. es treten als Verunreinigungen in der Umwelt die kürzerkettigen, in der Regel weniger toxischen Carbonsäuren auf.

2.4 Gesetzliche und untergesetzliche Regelungen, internationale Abkommen

2.4.1 Chemikalienrecht

Für PFOS und seine Salze und Derivate (Perfluorooctansulfonate, $C_8F_{17}SO_2X$ ($X = OH, \text{Metallsalze } (O-M^+), \text{Halogenide, Amide } (-NR_2)$) und andere Derivate einschließlich Polymere) gilt seit Dezember 2006 aufgrund der Richtlinie 2006/122/EG ein EU-weites Anwendungsverbot [5]. Durch die Verordnung (EG) Nr. 552/2009 [6] vom Juni 2009 wurde dieses Anwendungsverbot in den REACH-Kontext eingegliedert: PFOS ist nun Gegenstand von Anhang XVII der REACH-Verordnung (Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 [7]).

Als Stoff oder Bestandteil von Zubereitungen (Stoffgemische) war demnach PFOS nur erlaubt, wenn sein Anteil höchstens 0,005 % (Masseprozent) beträgt. Dies entsprach immerhin noch einer PFOS-Konzentration von 50 Milligramm pro Kilogramm in der Zubereitung. Dieser Wert wurde gemäß der VERORDNUNG (EU) Nr. 757/2010 DER KOMMISSION vom 24. August 2010 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe hinsichtlich der Anhänge I und III auf höchstens 10 mg/kg (0,001 Gew.-%) abgesenkt. In Halbfertigerzeugnissen, Erzeugnissen oder Bestandteilen dürfen nicht mehr als 0,1 % (Masseprozent) PFOS enthalten sein, und in neuen Textilien oder anderen neuen beschichteten Werkstoffen darf das beschichtete Material maximal $1 \mu\text{g}/\text{m}^2$ PFOS enthalten. Einige PFOS-Anwendungen sind von diesen Regelungen ausgenommen, da für sie noch keine Ersatzstoffe vorhanden sind.

Ausnahmen vom PFOS-Verbot gelten gemäß der Richtlinie für folgende Bereiche:

- Fotoresistlacke und Antireflexbeschichtungen für fotolithografische Prozesse,
- fotografische Beschichtungen von Filmen, Papieren und Druckplatten,
- Antischleiermittel für nicht-dekoratives Hartverchromen (Chrom VI) und Netzmittel für überwachte Galvanotechniksysteme, bei denen die Menge der PFOS-Emissionen in die Umwelt durch vollständigen Einsatz der einschlägigen besten verfügbaren Techniken, die im Rahmen der Richtlinie 2008/1/EG des Rates vom 24. September 1996 über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung entwickelt worden sind, auf ein Mindestmaß reduziert wird [46],
- Hydraulikflüssigkeiten für die Luft- und Raumfahrt.
- Feuerlöschschäume, die vor dem 27. Dezember 2006 in Verkehr gebracht wurden, dürfen bis zum 27. Juni 2011 verwendet werden (vgl. Kapitel 2.3.1).

Zur Umsetzung der Richtlinie 2006/122/EG in deutsches Recht wurde die Chemikalienverbotsverordnung entsprechend geändert [8]. Danach dürfen Stoffe, Erzeugnisse und Werkstoffe, die die genannten Kriterien nicht erfüllen und nicht unter die aufgeführten Ausnahmeregelungen fallen, seit dem 27. Juni 2008 nicht mehr in Verkehr gebracht werden.

Ferner wurde PFOS im Jahr 2009 als *Persistent Organic Pollutant* (POP) gemäß der Stockholmer Konvention eingestuft [9]. Seit 26. Aug 2010 ist PFOS offiziell in Anhang B (Restriktion) der Stockholm Konvention aufgenommen worden, der auf die Beschränkung – nicht Einstellung – der Herstellung und Verwendung abzielt. Die Konvention wird jeweils eine Liste „akzeptabler Verwendungen“ und „spezifischer Ausnahmen“ enthalten, in denen Herstellung und Verwendung gestattet bleiben. Jede Vertragspartei muss das Sekretariat der Konvention unterrichten, wenn ein entsprechender Einsatz von PFOS vorgesehen ist, und soll auf die Verwendung verzichten, wenn geeignete Ersatzstoffe vorhanden sind.

Nach dem eingangs (Kapitel 2.3.1) erwähnten gemeinsamen Runderlass des Innenministeriums NRW und des Umweltministeriums NRW vom 31. Juli 2007 dürfen PFOS-haltige Feuerlöschschäume in Nordrhein-Westfalen nicht mehr zu Übungszwecken eingesetzt werden, sondern nur noch zur konkreten Gefahrenabwehr. Das im Brandfall aufgefangene Löschwasser ist zu untersuchen und ggf. einer speziellen Entsorgung zuzuführen (vgl. Kapitel 6.10).

2.4.2 Wasserrecht

Bislang existieren für PFOA, PFOS und andere PFT keinerlei immissions- oder emissionsseitige Grenzwerte oder gesetzliche Umweltqualitätsnormen im Bereich des Wasserrechts.

PFOS ist in Anhang III der Richtlinie 2008/105/EG [10] aufgeführt, die Umweltqualitätsnormen für prioritäre Stoffe und bestimmte andere Schadstoffe im Bereich der Wasserpolitik festlegt. Die in Anhang III aufgelisteten Stoffe prüft die Kommission auf ihre mögliche Einstufung als prioritäre Stoffe oder prioritäre gefährliche Stoffe. Bis Juni 2011 will die Kommission dem Europäischen Parlament und dem Rat über das Ergebnis dieser Überprüfung Bericht erstatten. Mit der Festlegung einer EU-weiten Umweltqualitätsnorm für PFOS ist somit zu rechnen.

Das Umweltbundesamt schlägt gegenüber der EU für PFOS im Rahmen der o.g. Prüfung zur Aufnahme von PFOS als prioritärer Stoff folgende mit Stand vom März 2010 vom Expertenkreis „Stoffe“ der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) gemäß der UQN-RL 2008/105/EG abgeleitete Umweltqualitätsnormen vor [21, 21b] (Tabelle 1):

Als das sensibelste Schutzgut, welches für die Festlegung einer Umweltqualitätsnorm für PFOS gemäß den Vorgaben der 2008/105/EG (Richtlinie über Umweltqualitätsnormen in der Wasserpolitik mit Anforderungen an die Überwachung von Oberflächengewässern und Einleitungen) maßgeblich ist, hat sich der Fischkonsum bzw. die aquatische Nahrungskette erwiesen. Der JD-UQN_{biota.Human}-Vorschlag (gemäß UBA in Höhe von 9 µg/kg; Fisch), respektive die korrespondierende Konzentration im Wasser (gemäß UBA 0,002-0,02 µg/l; Wasser), gilt deshalb als der kritische Wert („critical Quality Standard“), der für die künftige Beurteilung der Gewässerqualität hinsichtlich PFOS von Bedeutung sein wird. Zu diesem Resultat führt auch das derzeit zu PFOS in Vorbereitung befindliche EQS-Dossier (Environmental Quality Standard EQS) des Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER).

Tabelle 1: Umweltqualitätsnorm-Vorschläge des Umweltbundesamtes für PFOS (Stand: UBA, 01/2011)

Table 1: Environmental Quality Standards for PFOS as suggested by UBA (UBA 2011/01)

Aquatische Lebensgemeinschaften (Süßwasser)	JD-UQN: 2 µg/L MAC-UQN: 36 µg/L
Fischfressende Wasservögel	PNEC (JD): 0,043 µg/L
Fischkonsum durch den Menschen	JD-UQN _{biota.Human} : 9 µg/kg (Fischmuskulatur)
Korrespondierende Konzentration in Wasser	JD-UQN _{fish-consm} : 0,002 – 0,020 µg/L (Wasser)

UQN Umweltqualitätsnorm / Environmental Quality Standard; JD: Jahresdurchschnittswert / Average yearly concentration; MAC: maximal zulässige Konzentration / Maximum allowable concentration

3 Analyseverfahren

Mit Bekanntwerden der außergewöhnlichen PFT-Belastungen in Oberflächengewässern und Böden in Teilen Nordrhein-Westfalens im Jahr 2006 mussten kurzfristig sehr umfangreiche Untersuchungsprogramme eingeleitet werden (vgl. Kapitel 5), die ein hohes Probenaufkommen aus den betroffenen Umweltmedien zur Folge hatten. Da PFT bis dahin nicht Gegenstand der allgemeinen Umweltüberwachung waren, musste ein Analyseverfahren im LANUV-Labor zunächst entwickelt und einer umfassenden Qualitätskontrolle unterzogen werden.

PFT lassen sich durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und ESI-Massenspektrometrie im negativen MS/MS-Modus empfindlich und selektiv nachweisen. Zunächst wurden für die beiden Leitsubstanzen PFOA und PFOS Analyseverfahren für die Bestimmung in Wasser, Klärschlamm und Boden im LANUV entwickelt. Zur Erweiterung des Analysenspektrums für andere, möglicherweise noch relevante Perfluortenside, wurde in Kooperation mit dem Institut für Hygiene und Öffentliche Gesundheit der Universität Bonn im Jahr 2007 ein Verfahren zur Bestimmung der Carbonsäuren von C4 bis C10 und der Sulfonsäuren C4, C6 und C8 in Massenkonzentrationen ab 10 ng/l entwickelt. Wegen der hohen Polarität der Perfluorbutansäure (PFBA) musste die Stoffanreicherung grundsätzlich geändert werden und erfolgt nach dem neuen Verfahren selektiv an einem schwachen Anionenaustauscher auf Polymerbasis.

Somit werden in den Laboren des LANUV seit Ende 2007 die Isomergemische routinemäßig in Wasser, Abwasser, Boden und Klärschlamm analysiert. Die hierbei angewendeten Verfahren entsprechen den folgenden Normen [54], [55]:

- DIN 38407-42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion (F 42);
- E-DIN 38414-14: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Schlamm, Kompost und Boden mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) (S14).

Die Regelwerke wurden unter der Federführung des LANUV im Arbeitskreis 19 des DIN NA 119-01-03-02 erarbeitet. Beide Normen sind inzwischen verabschiedet worden.

Grundlagen

Bei der Untersuchung von Wasser werden die PFT durch Festphasenextraktion unter Verwendung eines schwachen Anionenaustauschers aus der unfiltrierten Probe angereichert und isoliert. Stärker belastete Wasserproben werden nach Verdünnung mit Methanol direkt injiziert. Feststoffproben werden getrocknet, homogenisiert und anschließend mit Methanol, unterstützt von Ultraschall, extrahiert. Zur Aufreinigung der Extraktes wird eine Festphasenextraktion an einem schwachen Anionenaustauscher durchgeführt. Die Bestätigung und quantitative Bestimmung erfolgt jeweils durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS).

Die Stoffauswahl umfasst zehn perfluorierte Einzelsubstanzen, die nach dem derzeitigen Kenntnisstand für die geprüften Anwendungsbereiche relevant sind. Die Substanzen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Die meisten der untersuchten PFT kommen in Umweltproben sowohl als unverzweigte wie auch als verzweigte Verbindungen vor. Da die verschiedenen Isomere chromatographisch nur teilweise voneinander getrennt werden können und als Reinsubstanz nicht erhältlich sind, wird bei der Quantifizierung einzelner PFT zwischen unverzweigten und verzweigten Isomeren nicht unterschieden. Gemäß den Festlegungen in den entsprechenden Normen wird die gesamte Peakfläche aller detektierten Isomere einer Substanz ermittelt und ein Summenwert bezogen auf den Responsefaktor der unverzweigten Struktur angegeben. Verzweigte Isomere treten insbesondere bei den Verbindungen PFOA, PFHxS und PFOS auf. Bei Bedarf kann das Analyseverfahren um die Stoffe Perfluorundekansäure (PFUA), Perfluordodekansäure (PFDoA), Perfluorheptansulfonsäure (PFHpS) und Perfluordekansulfonsäure (PFDS) erweitert werden. Andere Perfluorverbindungen, die keine acide Gruppe im Molekül enthalten, wie z.B. das Perfluoroctansulfonsäureamid (PFOSA) und Fluortelomere, können mit dem Verfahren dagegen nicht erfasst werden.

Die unteren Anwendungsgrenzen der Analyseverfahren wurden nach bestehenden Vorsorge- und Überwachungswerten festgelegt und sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 2: Parameterumfang der PFT-Analytik

Table 2: Parameters of PFS-analysis

Stoffname	Abkürzung	Summenformel	Rel. molare Masse	CAS-Nr
Perfluorbutansäure	PFBA	C ₄ HO ₂ F ₇	214,04	375-22-4
Perfluorpentansäure	PFPA	C ₅ HO ₂ F ₉	264,05	2706-90-3
Perfluorhexansäure	PFHxA	C ₆ HO ₂ F ₁₁	314,05	307-24-4
Perfluorheptansäure	PFHpA	C ₇ HO ₂ F ₁₃	364,06	375-85-9
Perfluoroctansäure	PFOA	C ₈ HO ₂ F ₁₅	414,07	335-67-1
Perfluornonansäure	PFNA	C ₉ HO ₂ F ₁₇	464,08	375-95-1
Perfluordekansäure	PFDA	C ₁₀ HO ₂ F ₁₉	514,08	335-76-2
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	C ₄ HO ₃ F ₉ S	300,10	375-73-5
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	C ₆ HO ₃ F ₁₃ S	400,11	355-46-4
Perfluoroctansulfonsäure	PFOS	C ₈ HO ₃ F ₁₇ S	500,13	1763-23-1

Tabelle 3: Untere Anwendungsgrenzen der Analytik

Table 3: Lower detection limits of the analysis

Probenart	Untere Anwendungsgrenze (UAG)
Trinkwasser, Grundwasser, Oberflächenwasser	10 ng/l
Behandeltes Abwasser (Kläranlagenabläufe)	25 ng/l
Sickerwasser, unbehandeltes Abwasser	25-100 ng/l, je nach Matrix
Boden, Gewässersediment, Klärschlamm, Kompost	10 µg/kg TS

Probennahme, -lagerung und -aufarbeitung

Die Proben sind unter Berücksichtigung der einschlägigen Normen und Verordnungen zu nehmen. Wasserproben werden in 50-ml-Probenröhrchen aus Polypropylen (PP) genommen; Proben von Boden, Sedimenten und Klärschlamm in Weithalsgläsern mit Schraubverschluss und Dichtung aus Polyethen. Um Blindwerte zu vermeiden, sind die Gefäße vor der Verwendung mit Methanol zu reinigen. Die Proben werden bei etwa 4 °C aufbewahrt und innerhalb von 14 Tagen aufgearbeitet.

Für die Kontrolle des Verfahrens und insbesondere auch zur Kompensation von Matrixeffekten werden jeder Probe interne Standardsubstanzen zugesetzt. Bei der Analyse von Wasserproben durchlaufen die internen Standards das Gesamtverfahren, bei Feststoffproben erfolgt die Zugabe aus praktischen Gründen zum Extraktionsansatz. Nach der Norm müssen mindestens interne Standards für die Stoffe PFBA, PFHxA, PFOA und PFOS verwendet werden. Im LANUV werden zusätzlich interne Standards für PFNA und PFDA eingesetzt.

Bei **Trink-, Grund- und Oberflächenwasser sowie gereinigtem Abwasser** erfolgt die Isolierung und Anreicherung der PFT durch Festphasenextraktion unter Verwendung eines schwachen Anionenaustauschers auf Polymerbasis (Strata-X-AW, 60 mg, 20-ml-Kartusche). Das Eluat wird mit Stickstoff bei 45 °C zur Trockene abgeblasen und der Rückstand in 1 ml einer Mischung von Methanol-Wasser im Verhältnis 4:6 gelöst. Die Lösung wird über ein Spritzenvorsatzfilter (reg. Cellulose, 0,45 µm) filtriert und ein Aliquot des Filtrates für die Messung verwendet.

Die Untersuchung von **Sickerwasser und unbehandeltem Abwasser** erfolgt ohne Anreicherung. Hierzu werden zunächst hohe Verdünnungen der Probe in Methanol-Wasser gemessen, um Kontaminationen des Messsystems zu vermeiden und den Konzentrationsbereich zu ermitteln. Für Konzentrationen unterhalb von 1 µg/l und bei Matrixeinflüssen wird das genannte Verfahren der Festphasenextraktion angewandt.

Bodenproben und Kompost werden bei 40 °C im Trockenschrank, Sedimente und Klärschlamm durch Gefrier-trocknung nach DIN 38414-22 getrocknet. Anschließend wird die Probe mit einer Mörsermühle gemahlen und auf eine Korngröße von < 250 µm abgeseibt. Zur Extraktion werden 1,0 g ± 0,01 g der trockenen, homogenen Probe in ein 20-ml-EPA-Glas vorgelegt und mit interner Standardlösung versetzt. Anschließend wird mit 10 ml Methanol bei 40 °C über eine Stunde unter Einwirkung von Ultraschall/Schütteln extrahiert. Nach einer Standzeit von etwa 1 h (bei etwa 4 °C) hat sich die Probe weitestgehend abgesetzt, so dass ein Teilvolumen aus dem Überstand entnommen werden kann.

Farblose Extrakte werden nach Verdünnung mit Wasser (Methanol-Wasser 4:6) direkt gemessen, gefärbte und trübe Extrakte werden durch Festphasenextraktion gereinigt. Die Aufarbeitung des Eluates erfolgt wie bei Wasserproben.

Chromatographische Trennung und massenspektrometrische Detektion, Kalibrierung

Besondere Anforderungen hinsichtlich der **Chromatographie** bestehen nicht. Eine vollständige Trennung der einzelnen Substanzen ist nicht notwendig, da sich die Massenübergänge ausreichend voneinander unterscheiden.

Zur quantitativen Bestimmung wird eine **Kalibrierung** des Messverfahrens mit interner Standardisierung (Grundkalibrierung) durchgeführt. Hierfür werden handelsübliche Standardlösungen verwendet, die ausschließlich unverzweigte Isomere enthalten. Als interne Standardsubstanzen werden ¹³C-markierte Verbindungen der Stoffe PFBA, PFHxA, PFOA, PFNA, PFOS und PFDA eingesetzt. Die Kalibrierung erfolgt über den Arbeitsbereich von 0,2 bis 10 ng/ml. In diesem Bereich ist die Kalibrierung linear und entspricht bei der Untersuchung von Wasser einem Bereich von 10 ng/l bis 500 ng/l und bei Feststoffproben üblicherweise einem Bereich von 4 µg/kg m_T bis 200 µg/kg m_T. Die Kalibrierung wird in jeder Messsequenz neu erstellt und die Richtigkeit jeweils mit einem unabhängigen Kontrollstandard geprüft. Der Kontrollstandard enthält die Verbindungen PFHxS und PFOS als Mischung verzweigter und unverzweigter Isomere.

Quantifizierung und Ergebnisangabe

Die Massenkonzentrationen werden auf das jeweilige Anion bezogen. Sie werden bei Wasserproben nach DIN 38407-42 in µg/l mit zwei signifikanten Ziffern angegeben. Die Massenanteile in Feststoffen werden auf die Trockenmasse bezogen und in µg/kg, ebenfalls mit zwei signifikanten Ziffern, angegeben.

Zusätzlich zu den Einzelergebnissen wird im LANUV die Summe der zehn Analyten („Summe 10 PFT“) angegeben, sowie für bestimmte Fragestellungen die Summe aus PFOA und PFOS („Summe 2 PFT“).

Validierungskenndaten und Messunsicherheit

Im Rahmen eines Validierungsringversuchs für das Verfahren DIN 38407-42 wurden alle angegebenen Anwendungsbereiche (Grundwasser, Oberflächenwasser, Trinkwasser und geklärte Abwasserproben) geprüft. Mit Variationskoeffizienten von meist unter 20% fiel das Ergebnis des Ringversuches zufriedenstellend aus. Die geprüften Konzentrationsbereiche lagen dabei in den Bereichen der derzeit geltenden Vorsorge- und Orientierungswerte (Kapitel 4). Durchschnittlich etwas höhere Streuungen ergaben sich für die Abwasserprobe. Die ermittelte Messunsicherheit für die Untersuchung von Trinkwasser liegt bei einer Konzentration von 0,1 µg/l meist unter 20%.

Für die Untersuchung von Feststoffen liegen bisher nur die Ergebnisse von Boden und Klärschlamm aus zwei länderübergreifenden Ringversuchen vor, die keine einheitlichen Analysenverfahren zur Grundlage hatten. Die hierbei erzielten Variationskoeffizienten waren meist zu hoch. Mit der Normung des Verfahrens DIN 38414-14 wird eine verbesserte Qualität der Ergebnisse erwartet. Der Validierungsringversuch für das Verfahren wurde im Januar 2011 durchgeführt. Die beiden oben zitierten Normen wurden im März 2011 verabschiedet.

4 Wirkungen und Bewertung von PFT-Belastungen

Dieses Kapitel stellt dar, welche Erkenntnisse zu Wirkungen von PFT zum einen auf die menschliche Gesundheit (Humantoxizität), zum anderen auf Pflanzen und Tiere (Ökotoxizität) vorliegen. PFOA und PFOS sind toxikologisch derzeit teilbewertbare Stoffe; die Datenlage hinsichtlich weiterer PFT ist unterschiedlich, im Allgemeinen geringer als zu PFOA und PFOS. Die Ausführungen beschränken sich daher im Wesentlichen auf die beiden Leitsubstanzen. Darüber hinaus werden die in Nordrhein-Westfalen für die betroffenen Medien Wasser (Trink-, Oberflächen-, Grund- und Abwasser), Boden und Klärschlamm sowie für die Nahrungsmittel Fisch und Fleisch derzeit angewendeten Bewertungsmaßstäbe dargestellt und erläutert. Insgesamt zeigt sich, dass bei PFOS die hohe Anreicherung in Organismen, in der Nahrungskette und beim Menschen der entscheidende Wirkfaktor für die Bewertung ist. Bei anderen PFT können andere Wirkungen überwiegen. Allen PFT gemeinsam ist eine hohe bis sehr hohe Persistenz in der Umwelt aufgrund der stabilen Fluor-Kohlenstoff-(C-F-)Bindungen (Kapitel 2).

4.1 Wirkungen

Toxische Wirkungen

Beide Substanzen, PFOA und PFOS, zeigen eine moderate akute Toxizität [24]. Im Tierversuch wurden bei längerfristiger Exposition gegenüber PFOA oder PFOS meist Lebervergrößerungen und -schäden beobachtet. Bei Ratten und Kaninchen wurden neben solchen hepatotoxischen Effekten auch fruchtschädigende Effekte berichtet. Hinsichtlich der Beschreibung der gesundheitlichen Wirkungen beim Menschen wird auf die Publikationen des Umweltbundesamtes UBA [16] und des Bundesinstituts für Risikobewertung BfR [60] verwiesen.

Die fortpflanzungsgefährdenden Wirkungen von PFOS und PFOA sind im Tierversuch unbestritten. Die wirksamen Dosierungen sind aber sehr hoch. Die im menschlichen Blut gemessenen Werte liegen um mehrere Größenordnungen unter den im Tierversuch wirksamen Konzentrationen [16].

Ökotoxizität bei Wasserlebewesen

Für PFOA und PFOS liegen Testdaten zur akuten und chronischen Wirkung auf Fische, Kleinkrebse und Algen sowie zusätzlich zur chronischen Wirkung auf Insekten und Makrophyten vor. Die Sensitivität von Süßwasserorganismen und marinen Organismen unterscheidet sich nicht systematisch. Keine Organismengruppe kann eindeutig als die empfindlichste identifiziert werden. Für Sedimentorganismen liegen keine Daten vor [21].

Für PFOS liegt der niedrigste Wert einer mittleren akuten Letalkonzentration (LC_{50} ; Konzentration, die bei 50% der exponierten Lebewesen zum Tod führt) bei 3,6 mg/l und wurde anhand von Garnelen (*Americamysis bahia*) ermittelt. Der mit Abstand niedrigste chronische Wert liegt bei 21,7 $\mu\text{g/l}$. In einem Test mit Zuckmückenlarven (*Chironomus tentans*) war dies die höchste Konzentration, bei der noch keine Auswirkungen auf das Schlüpfen der Larven festgestellt werden konnten (*no observed effect level concentration*, NOEC) [42]. Zusätzlich ist die bei dieser Art festgestellte Effektkonzentration EC_{50} hinsichtlich der Wachstumshemmung mit 27,4 $\mu\text{g/l}$ ebenfalls sehr niedrig. Die EC_{50} der Schlüpfhemmung liegt bei 94,5 $\mu\text{g/l}$. Bots et al. (2010) fanden bei der Gemeinen Becherjungfer *Enallagma cyathigerum*, einer Libellenart, in einer erst aktuell erschienenen Publikation hinsichtlich der Metamorphose der im Wasser lebenden Larven sogar eine noch niedrigere NOEC von 10 $\mu\text{g/l}$ [59]. Damit ist die für das Schlüpfen dieser Libellenart gefundene NOEC nochmals etwas niedriger als der niedrigste chronische Wert, den die in [21] für Süßwasserlebewesen gesammelte Recherche ergeben hatte. Die in NRW in der Regel in Gewässern nachgewiesenen Belastungen liegen um den Faktor 100 – 1000 unter derartigen Wirkschwellen. Lediglich im unmittelbaren Nahbereich von außergewöhnlichen Belastungsherden (z.B. Löschmitteleinsatz) konnten lokale PFOS-Belastungen in Gewässern im niedrigen 1- bis 2-stelligen $\mu\text{g/l}$ -Bereich gemessen werden (Kapitel 5.2.3, 5.2.4).

PFOA weist eine im Vergleich zu PFOS geringere aquatische Ökotoxizität auf: Der niedrigste gemessene Wert zur akuten Wirkung liegt bei 480 mg/l (EC_{50} ; Konzentration, die bei 50% der exponierten Lebewesen zu einem definierten Effekt führt) und wurde bei Wasserflöhen (*Daphnia magna*) festgestellt. Die niedrigsten Werte für

chronische Wirkungen (NOEC) liegen bei 12,5 mg/l für die einzellige Grünalge (*Pseudokirchneriella subcapitata*) und bei 20 mg/l für den Wasserfloh (*Daphnia magna*) [13].

Für die Bewertung eines Stoffes sind neben den toxikologischen Eigenschaften noch andere Wirkungen und das Umweltverhalten insgesamt zu berücksichtigen. So ist beispielsweise bei PFOS letztlich die hohe Anreicherung in Organismen, in der Nahrungskette (vgl. Kapitel 2.2) und beim Menschen (vgl. Kapitel 5.2.14 und 5.2.15) Ausschlag gebend dafür, dass Einträge in die Umwelt grundsätzlich weiter reduziert und möglichst ganz vermieden werden sollen (vgl. EU-Richtlinie 2006/122/EG [15]). Bei der Ableitung von Umweltqualitätsnormen erweist sich – zumindest bei PFOS – die Nahrungskette bzw. der Fischkonsum als das sensibelste Schutzgut. Die daraus abgeleiteten Umweltqualitätsnormen (UQN) bzw. -Vorschläge sind wesentlich niedriger als die Umweltqualitätsnormen, die sich aus den ökotoxikologischen Effekten ergeben (vgl. Kapitel 2.4.2). Unter Berücksichtigung der Anreicherung in der Nahrungskette hat das UBA für wildlebende Wasservögel eine PNEC (Predicted No Effect Concentration) in Höhe von 0,043 µg/l (Jahresdurchschnittskonzentration PFOS im Wasser) ermittelt [21a]. Für den Fischkonsum wurde, ausgehend von einem aus gesundheitlicher Sicht für den Menschen tolerierbaren PFOS-Gehalt der Fische in Höhe von 9 µg/kg (Muskelfleisch, Frischgewicht), eine Jahresdurchschnittskonzentration PFOS im Bereich von 0,002-0,020 µg/l im Wasser abgeleitet [21a].

4.2 Bewertung

4.2.1 Trinkwasser

Gesetzliche Grenzwerte für PFT im Trinkwasser liegen bislang nicht vor. Basis für die Bewertung von PFT-Befunden im Trinkwasser sowie in Gewässern und Rohwasserressourcen für die Trinkwassergewinnung in Nordrhein-Westfalen war daher primär die Stellungnahme der Trinkwasserkommission (TWK) vom 21.06.2006, überarbeitet am 13.07.2006 und bestätigt am 07.08.2007 [22, 23].

Die Bewertungskriterien beruhen zunächst auf allgemeinen gesundheitlichen Vorsorgewerten, die für nicht oder nur teilbewertbare Substanzen angesetzt werden. Sie konnten mittlerweile auf der Basis toxikologischer Erkenntnisse untermauert und ergänzt sowie über PFOA und PFOS hinaus auch für weitere PFT-Substanzen entwickelt werden.

Der im Jahr 2006 vorgenommenen Bewertung von PFOA und PFOS wurde der auf der Basis konservativer Annahmen seinerzeit berechnete TDI-Wert (TDI: täglich tolerierbare Aufnahmemenge) des Bundesinstitutes

für Risikobewertung (BfR) in Höhe von 0,1 Mikrogramm pro Kilogramm Körpergewicht zugrunde gelegt [25]. Der gesundheitlich duldbare Trinkwasserleitwert LW von 0,3 µg/l, der vorsorglich für die Summe aus PFOA+PFOS definiert ist, basiert auf diesem für PFOA und PFOS toxikologisch auf der Basis tierexperimenteller Untersuchungen bei Ratten abgeleiteten Richtwert [22]. Zur Ableitung des LW wurde ein Körpergewicht von 60 kg und ein täglicher Trinkwasserkonsum von 2 Litern zugrunde gelegt und eine Ausschöpfung des TDI von 10 % angenommen.

Im Jahr 2008 wurde eine aktuellere Bewertung durch die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) vorgelegt, der zufolge der TDI-Wert für PFOS auf täglich 0,15 Mikrogramm (bzw. 150 Nanogramm) je Kilogramm Körpergewicht und für PFOA auf täglich 1,5 Mikrogramm (1500 Nanogramm) je Kilogramm Körpergewicht erhöht werden kann [24].

Tabelle 4 führt die derzeit für PFOA und PFOS sowie die Summe aller PFT verwendeten Bewertungsmaßstäbe auf.

Tabelle 4: Bewertungsmaßstäbe für PFOA, PFOS und Summe PFT im Trinkwasser

Table 4: Assessment criteria for PFOA, PFOS and sum of PFS in drinking water

Trinkwasserleitwert $LW_{TW} \leq 0,3 \mu\text{g/l}$ (Summe PFOA+PFOS): bis zu dieser Höhe gelten PFOA- und PFOS-Konzentrationen im Trinkwasser für die lebenslange Aufnahme für alle Bevölkerungsgruppen als gesundheitlich unbedenklich. Kurzzeitige Überschreitungen stellen aus gesundheitlicher Sicht noch keinen Anlass zur Besorgnis dar, solange die u.g. Maßnahmenwerte eingehalten werden. Bei Überschreitung des LW erfolgt eine Ursachenermittlung und werden Gegenmaßnahmen eingeleitet.

Allgemeiner Vorsorgewert (VW) $\leq 0,1 \mu\text{g/l}$ (Summe PFOA+PFOS u. evtl. weiterer PFT): wird als langfristiges Mindestqualitätsziel unter dem Aspekt des vorsorgeorientierten und generationenübergreifenden Trinkwasserschutzes verfolgt. Zeitweilige Überschreitungen stellen aus gesundheitlicher Sicht keinen Anlass zur Besorgnis dar, solange die unten genannten Maßnahmenwerte (VMW_s und MW) eingehalten werden; langfristige (lebenslange) Überschreitungen stellen aus gesundheitlicher Sicht keinen Anlass zur Besorgnis dar, solange die angegebenen gesundheitlichen Orientierungswerte bzw. Trinkwasserleitwerte (GOW_x bzw. LW_{TW}) eingehalten werden.

Vorsorglicher Maßnahmenwert für Säuglinge und sensible Gruppen VMW_s 0,5 µg/l (Summe PFOA+PFOS) bzw. 1 µg/l (Summe PFT): Bei Überschreitung dieses Wertes (auch bei kurzfristiger Überschreitung) soll das Wasser aus Vorsorgegründen nicht mehr für die Zubereitung von Säuglingsnahrung und von stillenden Müttern verwendet werden. In diesem Fall werden deshalb umgehend Vorsorge-Maßnahmen ergriffen: z.B. Bereitstellung von Trinkwasser in Flaschen für die betroffenen Bevölkerungsgruppen.

Maßnahmewert MW für Erwachsene 5 µg/l (Summe aller PFT): Bei Überschreitung dieses Wertes (auch bei kurzfristiger Überschreitung) soll das Wasser nicht mehr als Trinkwasser und für die Herstellung von Lebensmitteln verwendet werden. Überschreitungen dieses Wertes sind im Trinkwasser in NRW bisher in keinem Fall festgestellt worden.

LW_{TW}: Guide Value (GV) for drinking water; **GOW:** Health Related Indication Value (HRIV); **VW:** Precautionary Value (PV); **VMW_s für Säuglinge und sensible Gruppen:** Precautionary Action Value (for babies and sensitive cohorts); **MW (für Erwachsene):** Action Value (for adults)

Tabelle 5 zeigt die vom Umweltbundesamt für weitere PFT-Substanzen abgeleiteten Bewertungsmaßstäbe, die in NRW ebenfalls Anwendung finden.

Zur Perfluorpentansulfonsäure (PFPS) und zur Perfluorheptansulfonsäure (PFHpS) liegen in NRW keine Befunde vor. Auf ihre Bestimmung wird infolgedessen bei den Routineuntersuchungen bisher verzichtet.

Für die Bewertung nicht oder teilbewertbarer PFT kommt das „GOW-Prinzip“, das für nicht oder teilbewertbare Stoffe allgemein gilt [47], zur Anwendung. Das GOW-Prinzip basiert auf einer Einstufung vorliegender Daten zur akuten und chronischen Toxizität. Innerhalb eines Rahmens von 0,01 bis 10 µg/l können nach vorgegebenen Kriterien entsprechende gesundheitliche Orientierungswerte (GOW_x) zugewiesen werden, die so festgelegt sind, dass bei lebenslanger Aufnahme von täglich 2 Litern Trinkwasser nach aktuellen toxikologischen Erkenntnissen keine Gefährdung der Gesundheit anzunehmen ist. Ferner ist das Bewertungssystem so aufgebaut, dass zusätzliche toxikologische Erkenntnisse zu der betreffenden Substanz in der Regel nur zu einem höheren, nicht aber zu einem niedrigeren Wert führen können. Sind ausreichende toxikologische Daten zur Ableitung eines Trinkwasserleitwertes LW_{TW} verfügbar, wird der GOW_x durch den LW_{TW} ersetzt.

Für eventuelle Befunde von bislang nicht bewerteten PFC (z.B. PFNA, PFDA, H₄PFOS) wird vorläufig der GOW₁ in Höhe von 0,1 µg/l als gesundheitlicher Orientierungswert angenommen.

Tabelle 5: Bewertungsmaßstäbe für weitere PFT-Substanzen gemäß Trinkwasserkommission des Bundes und Umweltbundesamt aus dem Jahr 2009

Table 5: Assessment criteria for other PFS-substances in accordance with the federal drinking water commission and federal environment

Stoff	VW [µg/l]	GOW _x [µg/l]	LW _{TW} [µg/l]	Quotientensumme [dimensionslos]
PFOA+PFOS	≤ 0,1	---	0,3	1,0*
PFBA		---	7,0	
PFBS		3,0	noch nicht verfügbar	
PFPA		3,0		
Perfluorpentansulfonsäure (PFPS)		1,0		
PFHxA		1,0		
PFHxS		0,3		
PFHpA		0,3		
Perfluorheptansulfonsäure (PFHpS)		0,3		

* **Additionsregel (gemäß TRGS 403):** Zunächst ist für jede einzelne Komponente der Quotient aus gemessener Konzentration und dem zugehörigen, stoffspezifischen GOW_x bzw. LW_{TW} zu errechnen. Wenn danach als Summe aller Quotienten ein Wert von „kleiner oder gleich 1“ erhalten wird, ist das betreffende Trinkwasser lebenslang gesundheitlich duldbar. Bei Summen „größer 1“ ist dies dagegen nicht der Fall, wohl aber möglicherweise für kürzere als lebenslange Zeiträume.

- Erläuterungen:**
- VW** **Allgemeiner Vorsorgewert (general precautionary value)**
(gilt als allgemeine Zielvorgabe für Rohwasser, Trinkwasser und Gewässer)
 - GOW_x** **Gesundheitlicher Orientierungswert für das Trinkwasser (Health Related Indication Value HRIV)**
(gilt jeweils vorläufig, bis ein Trinkwasserleitwert LW_{TW} existiert)
 - LW_{TW}** **Gesundheitlich lebenslang duldbarer Trinkwasserleitwert (toxikologisch abgeleiteter Wert) (Guide Value for drinking water; toxicologically based)**

4.2.2 Oberflächenwasser, Rohwasser, Grundwasser, Abwasser

Aus Vorsorgegründen wird der für Trinkwasser empfohlene Leitwert von $\leq 0,3 \mu\text{g/l}$ (Summe PFOA+PFOS) in NRW bislang auch für die Bewertung von Oberflächenwasser, Rohwasser und Grundwasser als Orientierungswert verwendet.

Für Gewässer, die als Rohwasserressourcen genutzt werden, und für Grundwasser wird als langfristiges Mindestqualitätsziel darüber hinaus die Einhaltung bzw. Unterschreitung mindestens des Zielwertes (= GOW_1 bzw. VW) von $\leq 0,1 \mu\text{g/l}$ (PFOA und PFOS, evtl. weitere PFT) angestrebt. Damit wird der Empfehlung der Trinkwasserkommission Folge geleistet, die mit Pressemitteilung vom 07.08.2007 für den generationsübergreifenden Schutz rät, regulatorische Entscheidungen im Einzugsgebiet „mindestens an dieser Zielvorgabe“ auszurichten [23]. In diesem Zusammenhang wurde im Jahr 2010 hinsichtlich PFOS auch von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser eine Umweltqualitätsnorm UQN_{gw} von $0,1 \mu\text{g/l}$ zum Schutz der Rohwasserressourcen vorgeschlagen [21].

Für Abwassereinleitungen in Oberflächengewässer gilt in NRW als Orientierungswert für die Summe PFOA+PFOS bislang der Wert $\leq 0,3 \mu\text{g/l}$. Für die Summe aller gemessenen PFT (Summe 10 PFT) wurde zusätzlich der Wert $\leq 1,0 \mu\text{g/l}$ eingeführt. Bei Überschreitung erfolgt eine Ursachenermittlung, und Minderungsmaßnahmen bei den einleitenden Betrieben (Indirekteinleiter) werden veranlasst. Dasselbe gilt, wenn im Auslauf einer (Groß-)Kläranlage auffällig hohe PFT-Frachten ($> 10 \text{ g/Tag}$ PFOA+PFOS, bzw. $> 35 \text{ g/Tag}$ Summe der 10 PFT) festgestellt werden und die festgestellte PFT-Konzentration gleichzeitig über dem Referenzwert von „unauffälligen“ Kläranlagen (95-Perzentilwert) liegt.

Nachdem PFOS im Jahr 2009 in Anhang III („Stoffe, die einer Überprüfung zur möglichen Einstufung als 'prioritäre Stoffe' oder 'prioritäre gefährliche Stoffe' zu unterziehen sind“) der UQN-Richtlinie 2008/105/EG aufgenommen worden ist, ist für PFOS in 2011 mit einer Aufnahme in die Liste der prioritären Stoffe gemäß EU-Wasserrahmenrichtlinie zu rechnen. Damit würden dann auch Umweltqualitätsnormen festgelegt werden, die EU-weit für die Bewertung von PFOS-Belastungen in Gewässern (incl. Biota, Sediment) gelten (vgl. Kapitel 2.4.2).

4.2.3 Klärschlamm und Boden

Für die Bewertung umweltrelevanter PFT-Gehalte in Klärschlämmen lagen im Jahr 2006 zunächst keine Erkenntnisse vor. Um die Ausbringung signifikant mit PFT belasteter Klärschlämme zu vermeiden, wurde der Orientierungswert aus pragmatischen Gründen von der damaligen Bestimmungsgrenze für PFOA und PFOS in Schlämmen ($10 - 100 \mu\text{g/kg TS}$) abgeleitet. Parallel dazu konnte aus den Feststoff-Lösungsverhältnissen von PFOA und PFOS für den Eintragspfad Boden-Gewässer abgeschätzt werden, dass bei Ausschöpfung der höchsten zugelassenen Ausbringungsmenge über einen Zeitraum von drei Jahren und einem PFOA- und PFOS-Gehalt von $100 \mu\text{g/kg}$ im Klärschlamm eine Überschreitung des Trinkwasserleitwertes von $0,3 \mu\text{g/l}$ im Sickerwasser – und somit auch im Rohwasser – mit ausreichender Sicherheit (Sicherheitsfaktor ≥ 10) vermieden werden kann. Aus diesen Überlegungen wurde für die Summe aus PFOA und PFOS ein Wert von $100 \mu\text{g/kg}$ abgeleitet, der in NRW seither als Orientierungswert gilt.

Bei Überschreitung dieses Wertes ist die landwirtschaftliche bzw. landschaftsbauliche Verwertung des Klärschlammes seither untersagt. Die betreffenden Schlämme werden thermisch entsorgt.

Die Bewertung belasteter Böden erfolgt einzelfallbezogen hinsichtlich festzustellender schädlicher Wirkungen, insbesondere auf Gewässer und Pflanzen. Allgemeingültige Bewertungsmaßstäbe wurden nicht abgeleitet.

4.2.4 Fische

Für die Bewertung von PFT-Gehalten in Lebensmitteln wird der oben bereits erwähnte TDI-Wert („tolerable daily intake“) verwendet. Der vom BfR im Jahr 2006 bekanntgegebene TDI-Wert ([25]; vgl. Kapitel 4.2.1) für PFOS in Höhe von 0,1 Mikrogramm pro Kilogramm Körpergewicht wurde daher seinerzeit auch der Formulierung von Verzehrsempfehlungen für Fisch aus bestimmten Gewässerabschnitten in Ruhr und Möhne zugrunde gelegt. Dem BfR zufolge [25] kann ein PFOS-Gehalt in Fisch von 20 µg/kg als tolerabel gelten. Dieser Wert wurde aus einer als maximal angenommenen lebenslangen täglichen Verzehrsmenge von 300 g Fisch abgeleitet, was einer 100%igen Ausschöpfung der tolerierbaren Aufnahmedosis entspräche. Es wurde unterstellt, dass die belasteten Fische dieser Herkunft nicht lebenslang täglich in dieser Menge aufgenommen werden.

Als Ausgangspunkt der Verzehrsempfehlungen für Fische aus der Ruhr und Möhne wurde der im jeweiligen Gewässerabschnitt am stärksten belastete Fisch herangezogen. Es wurde berechnet, wie oft Fisch mit dieser PFOS-Belastung pro Monat konsumiert werden darf, ohne dass es zu einer gesundheitlichen Gefährdung kommt.

Tabelle 6 führt die Verzehrsempfehlungen auf, die hieraus abgeleitet wurden.

Für Fische aus belasteten Tagebaurestseen im Rhein-Erftkreis („Villeteen“) wurde im Jahr 2008 aufgrund festgestellter PFOS-Kontaminationen der Fische vom Gesundheitsamt zunächst ein Angelverbot ausgesprochen. Im Jahr 2010 konnte auf Basis der Ergebnisse der systematisch durchgeführten Nachuntersuchungen (95-Perzentilwert) und des TDI-Wertes der EFSA (vgl. Kapitel 4.2.1) vom LANUV ebenfalls eine Empfehlung zur eingeschränkten Verzehrshäufigkeit für zwei der betroffenen Seen (hier: fünf mal monatlich) abgeleitet werden. Die im Jahr 2008 von der EFSA aufgrund neuerer Erkenntnisse abgeleiteten und veröffentlichten TDI-Werte liegen für PFOS bei 0,15 Mikrogramm und für PFOA bei 1,5 Mikrogramm (Aufnahme) pro Kilogramm Körpergewicht.

4.2.5 Fleisch

Auch für die Bewertung von PFOS-Kontaminationen in Fleisch wurde im Untersuchungszeitraum der TDI-Wert des BfR für PFOS in Höhe von 0,1 Mikrogramm pro Kilogramm Körpergewicht herangezogen. Für die Bewertung von Positivbefunden in Rindfleischproben wurde weiter berücksichtigt, dass die tägliche Verzehrsmenge an Rindfleisch, bezogen auf die Bevölkerungsgruppe mit dem umfangreichsten Rindfleischkonsum (Männer im Alter von 51 – 64 Jahren mit einem durchschnittlichen Körpergewicht von 70 kg) bei 70,8 g liegt. Für diese Bevölkerungsgruppe würde eine angenommene PFOS-Konzentration von 10 µg/kg im Fleisch zu einer Ausschöpfung von etwa 10% des TDI-Wertes führen. Ein Verzehr von Rindfleisch mit PFT-Belastungen in dieser Höhe (10 µg/kg) kann aufgrund dieser Annahmen auch bei lebenslanger Aufnahme als unbedenklich eingestuft werden. Die untersuchten Rindfleischproben waren – einschließlich der belastungsorientierten Untersuchungen (vgl. Kapitel 5.3.3) – uneingeschränkt verzehrsfähig.

Erheblich höhere Gehalte von PFT wurden in Wildschweinlebern beobachtet. Für die Bewertung ist jedoch eine deutlich geringere Verzehrsmenge zu berücksichtigen. Die durchschnittliche Verzehrsmenge liegt bei 90 g Wildschweinleber pro Jahr bei einmaligem Verzehr. Bei einem durchschnittlichen Körpergewicht des Menschen von 70 kg und einer mittleren PFOS-Belastung von Wildschweinleber mit 432 µg PFOS/kg (vgl. Kapitel 5.2.12) würde der TDI (0,15 µg/kg Körpergewicht) bei voller TDI-Ausschöpfung einem täglichen Verzehr von 25 g Wildschweinleber oder alle 10 Tage einmal 250 g entsprechen. Zugestanden wird allerdings nur eine Ausschöpfung des TDI von 10 %, was einer täglich duldbaren Tagesration von 2,5 g entspräche. Aufgrund der festgestellten Befunde empfahl das damalige Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MUNLV) im Jahr 2008 daher, auf den Verzehr von Wildschweinleber zu verzichten [30].

Tabelle 6: Verzehrsempfehlungen für Fische aus der Ruhr und Möhne

Table 6: Recommendations for the consumption of fish from rivers Ruhr and Möhne

Gewässer	Durchschnittliche PFOS-Gehalte der Fische	Empfohlener max. Fischverzehr (300g je Mahlzeit)
Bereich der Ruhrmündung	ca. 20 µg/kg	10 x pro Monat
Untere Ruhr/Baldeneysee	ca. 30 µg/kg	6 x pro Monat
Möhne unterhalb des Möhnesees und Möhnesees	ca. 65 µg/kg	3 x pro Monat
Möhne oberhalb des Möhnesees	> 100 µg/kg	1 x pro Monat

Recommended maximum numbers of fish portions per month dependent on mean PFOS concentration in fish [µg/kg] measured in segments of Möhne and Ruhr (2006)

5 Untersuchungsprogramme und Einzeluntersuchungen

PFT-Untersuchungsprogramme werden in NRW seit 2006 durchgeführt. Untersucht wurden Gewässer, Grund- und Rohwasser, Abwasser (Direkt- und Indirekteinleitungen, einschließlich Deponien), Klärschlamm, Trinkwasser und Fischproben. Außerdem wurden und werden PFT-Untersuchungen an belasteten Bodenstandorten, Lebens- und Futtermittelproben und sonstigen landwirtschaftlichen Erzeugnissen (standortbezogen und Referenzproben) durchgeführt. Im Rahmen verschiedener epidemiologischer Studien (Humanbiomonitoring) wurden Blut- und Muttermilchproben bei exponierten Personen sowie bei Referenzkollektiven untersucht. Darüber hinaus wurden zu einzelnen speziellen Fragestellungen Einzel- und Sonderuntersuchungen vorgenommen.

Ausgehend von einer Kurzdarstellung des ursprünglichen Auslösers der Untersuchungen, den Befunden in der Ruhr und im Abfallgemisch „Terraform“ in Kapitel 5.1 werden in Kapitel 5.2 Vorgehensweise und zentrale Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungsprogramme vorgestellt und in Kapitel 5.3 Vorgehensweise und Ergebnisse der Sonder- und Einzeluntersuchungen dargelegt.

5.1 Ursprünglicher Auslöser der Untersuchungen: Befunde in der Ruhr und im Abfallgemisch „Terraform“

Die im Frühjahr 2006 durchgeführte und im Mai 2006 veröffentlichte Untersuchung der Universität Bonn, bei der sowohl Oberflächengewässer als auch Trinkwasser auf verschiedene PFT untersucht wurden [43], ergab auffällige PFOA-Konzentrationen in der Ruhr im Bereich 0,1 bis 0,5 µg/l. Dabei zeigte sich eine ruhraufwärts steigende Tendenz, die auf eine außergewöhnliche Eintragsquelle im oberen Ruhreinzugsbereich hinwies. Die Spuren zusätzlicher Gewässeruntersuchungen führten schließlich, anders als zunächst anzunehmen war, nicht zu einer industriebedingten Punktquelle (Abwassereinleitung

oder Altlast), sondern in ein landwirtschaftlich geprägtes Gebiet in einem Teileinzugsgebiet (Möhne) im Hochsauerland. Da die Möhne und insbesondere die Ruhr eine sehr hohe Bedeutung für die Trinkwassergewinnung haben – mehr als vier Millionen Menschen werden aus der Ruhr durch Uferfiltratgewinnung und Grundwasseranreicherung mit Trinkwasser versorgt – gaben diese Befunde unmittelbaren Anlass für weitere Untersuchungen, Bewertungen und Maßnahmen.

Als Haupteintragsquelle für die auffälligen PFOA-Konzentrationen in der Ruhr und in der Möhne wurde zunächst eine einzelne Ackerfläche in Brilon-Scharfenberg (Hochsauerlandkreis) identifiziert, die mit einem illegalerweise als Abfallgemisch nach Bioabfallverordnung deklarierten Substrat namens „Terraform“ gedüngt worden war. Die Lieferscheine für diese Fläche weisen darauf hin, dass maximal etwa über drei Jahre hinweg belastete Abfallgemische ausgebracht worden sein könnten und somit die Ausschwemmungsdauer maximal in das Jahr 2004 zurückreichen könnte. Damit übereinstimmend sind auch die Untersuchungsergebnisse des DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe aus dem Februar 2004 [48], die belegen, dass zu diesem Zeitpunkt in der Ruhr noch keine signifikante PFOA-Belastung festzustellen war. Über die Höhe der Konzentration in dem Zeitraum von Februar/März 2004 bis Mai/Juni 2006 sind keine Aussagen möglich.

Die Firma GW Umwelt, bzw. eine Tochterfirma (TerraVital), die dieses Abfallgemisch als „Bodenverbesserer“ herausgab, hatte PFT-belastete Abfälle aus Belgien sowie PFT-belastete Klärschlämme aus den Niederlanden angenommen, vermischte sie mit anderen Materialien und ließ dieses Abfallgemisch auf landwirtschaftlichen Flächen ausbringen. Durch Ermittlung der Lieferscheine bei den Unteren Abfallwirtschaftsbehörden und umfassende weitere Recherchen stellte sich heraus, dass das Produkt Terraform allein in NRW auf mehr als 1.300 landwirtschaftlichen Flächen ausgebracht worden war. Nach dreijähriger Ermittlungsarbeit hat die Staatsanwaltschaft Bielefeld 2010 gegen sieben Personen Anklage erhoben.



Abbildung 5: Probenahme eines Haufwerkes vom Abfallgemisch mit dem Handelsnamen „Terraform“ in Kellinghausen (Kreis Soest) im Jahr 2006

Figure 5: Sampling of a "biowaste mixture"-accumulation of "Terraform" in Kellinghausen (District of Soest) 2006

Die mit Terraform beaufschlagten Flächen wurden im Jahr 2006 lokalisiert; parallel dazu wurde die Belastung der Flächen durch ein kombiniertes Monitoring aus Oberflächensammel-, Boden-, Gewässer- und Grundwasseruntersuchungen näher eingegrenzt. Dabei zeigte sich, dass die Belastungen unterschiedlich hoch waren und sich die Belastung auf einzelne Flächen eingrenzen ließ.

Die am stärksten belasteten Flächen befinden sich überwiegend im Möhne- und oberen Ruhreinzugsgebiet, aber auch andere Einzugsgebiete (z.B. Grundwasservorkommen und Gewässer im Lippeeinzugsgebiet) sind teilweise betroffen. Da sich hoch belastete Flächen im Ruhreinzugsgebiet sowohl oberhalb der Einmündung der Möhne, als auch im Einzugsgebiet der Möhne befinden, kam es zu einer PFOA-Belastung im gesamten Ruhrsystem. Unterhalb der Einmündung der Möhne, die bei Arnsberg in die Ruhr mündet, befinden sich jedoch keine weiteren Ausbringungsflächen. Die PFOA-Konzentration im Abschnitt der mittleren und unteren Ruhr zeigte ruhrabwärts daher aufgrund der Verdünnung eine stetige Abnahme.

5.2 Untersuchungsprogramme

5.2.1 Übersicht über die verschiedenen PFT-Untersuchungsprogramme

In den folgenden Kapiteln werden die Vorgehensweisen und zentralen Ergebnisse aller relevanten PFT-Untersuchungsprogramme in NRW dargestellt. Tabelle 7 gibt vorab einen Überblick über den Stand der Untersuchungen.

Tabelle 7: Übersicht der PFT-Untersuchungsprogramme

Table 7: Overview on PFS-research programme

Untersuchungsgegenstand	Stand der Untersuchungen (2010)
Abfallgemisch und Boden	<ul style="list-style-type: none"> ■ 2006 bis 2010 wurden NRW-weit insgesamt 919 Aufbringungsflächen (bzw. Teilflächen) von Terrafarm und anderen verdächtigen „Bodenverbessern“ der Fa. GW Umwelt untersucht. ■ 2007 bis 2010 wurden Nachuntersuchungen an der Hochbelastungsfläche in Brilon-Scharfenberg durchgeführt.
Fließgewässer	<p>Intensivmonitoring:</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Ruhr + oberes Ruhr-EZG: 8 Messstellen (6-12x jährlich) (weitere Messstellen werden vom Ruhrverband überwacht) ■ Möhne-EZG: 8 Messstellen (12x jährlich) ■ Lippe-EZG: 8 Messstellen (2-6x jährlich) <p>Belastungsorientierte Untersuchungen ohne Zusammenhang mit Bodenverunreinigungen: unterhalb bislang auffälliger Direkteinleitungen: ca. 38 Messstellen (1-4x; bei Trinkwasserrelevanz bis zu 12x jährlich)</p> <p>Landesweites Überblicksmonitoring: Überblicksmessstellen (EU-WRRRL): ca. 40 Messstellen. Häufigkeit je nach bisherigen Ergebnissen und Bedeutung der Messstelle - im Jahr 2010 ca. 23 Messstellen jew. 4-17 x jährlich</p>
Seen	Villeseen: 11 Messstellen (2009: 4x jährlich; ab 2010: 2x jährlich)
Trinkwasser	27 Wasserwerke (Trinkwasserwerke an der Ruhr und WW Möhnebogen) werden im Rahmen der Selbstüberwachung von den Betreibern auf PFT untersucht (1x monatlich)
Roh- und Grundwasser	Möhne-/Lippe-EZG: 16 Messstellen (1-12x jährlich)
Abwasser	<p>Direkteinleitungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Ab 2006/2007 wurden landesweit systematisch alle kommunalen Kläranlagen mit mehr als 2000 angeschlossenen Einwohnern im Rahmen der Selbstüberwachung untersucht (mehr als 570 kommunale Kläranlagen), zuzüglich industrielle Direkteinleitungen ■ Aufnahme aller Kläranlagen mit relevanten Befunden in die staatliche Überwachung . ■ 2010 wurden alle bis dahin als relevant festgestellten Einleitungsstellen im Rahmen der staatlichen Überwachung weiter untersucht: 62 Stück (1-12x jährlich; Häufigkeit abhängig von Messwerten, Trinkwasserrelevanz und laufenden Maßnahmen), zuzüglich Selbstüberwachung ■ Großkläranlagen: 2010 wurden zusätzlich an ausgewählten Kläranlagen staatliche Kontrolluntersuchungen durchgeführt. <p>Indirekteinleitungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Im Zeitraum 2006-2008 wurden zunächst insgesamt ca. 200 Indirekteinleiter untersucht, inzwischen (Stand Oktober 2010) sind es insgesamt ca. 240 Betriebe ■ 2010 waren ca. 78 Indirekteinleiter-Messstellen in der staatlichen PFT-Überwachung (1 – 8x jährlich; Häufigkeit abhängig von Messwerten, Trinkwasserrelevanz und laufenden Maßnahmen), zuzüglich Selbstüberwachung.
Klärschlamm	Seit 2006 landesweite Untersuchung von Klärschlämmen. Grundsätzlich müssen seither alle Klärschlämme, die landwirtschaftlich oder landschaftsbaulich verwertet werden, von den Kläranlagenbetreibern auf PFT untersucht werden.

Tabelle 7: Fortsetzung

Table 7: continued

Untersuchungsgegenstand	Stand der Untersuchungen (2010)
Deponien	<p>Aufgrund punktuell festgestellter Belastungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ relevante Belastung im Kläranlagenauslauf: Ursachenermittlung im Einzugsgebiet der Kläranlage (Indirekteinleiter, angeschlossene Deponien) (Beispiel Kläranlage Arnsberg-Neheim mit Indirekteinleitung aus der Deponie Müschede/Hochsauerlandkreis) ■ relevante Belastungen im Gewässer (Beispiel Bega/Passade → Deponie Hellsiek) <p>Landesweit systematische Untersuchungen der Deponien nach festgelegten Kriterien:</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Abfallarten (Abfallschlüssel) ■ Basis- und Oberflächenabdichtung ■ Sickerwasserfassung und Sickerwasserbehandlung ■ Lage im Wasserschutzgebiet bzw. im Einzugsgebiet eines Trinkwasserwerkes
Bilanzierung der PFT-Verunreinigungen im Ruhreinzugsgebiet	<p>Auf Grundlage der Boden-, Gewässer- und Abwasserdaten zur PFT-Belastung wurden Abschätzungen zu den PFT-Mengen und Herkunftsn vorgenommen, die 2006-2008 in das Einzugsgebiet der Ruhr (und Möhne) eingetragen worden sind. Daraus abgeschätzt wurde auch, welche PFT-Konzentrationen in den verschiedenen Gewässerabschnitten rechnerisch aus welchen Quellen resultierten bzw. (ohne Maßnahmen) resultiert hätten.</p>
Futtermittel/Aufwuchs	<ul style="list-style-type: none"> ■ 2006 – 2007 wurden 38 Futtermittelaufwuchsproben von Terraform-Aufbringungsflächen sowie Überschwemmungsflächen von Ruhr und Möhne untersucht. ■ 2008 wurden Futtermittel von Acker- und Grünlandflächen untersucht, deren PFT-Gehalte im Boden oberhalb von 500 µg/kg (Summe PFOA+PFOS) lagen. Zudem wurden in einem NRW-weiten Monitoring etwa 60 Proben zur Ermittlung einer möglichen Hintergrundbelastung von Futtermitteln untersucht. ■ Zur weiteren Erkundung etwaiger PFT-Belastungen in Futtermitteln wurden im Jahr 2009 von 13 Flächen im Umkreis von maximal 5 km in Hauptwindrichtung von ausgewählten Industriestandorten 13 Futtermittelproben untersucht.
Lebensmittel	<p>Ab 2006 wurden Untersuchungsprogramme zur PFT-Belastung von Kuhmilch, Kartoffeln, Wurzelgemüse, Fisch, Rindfleisch, Schweinefleisch und Wildschweinlebern durchgeführt.</p>
Fische	<ul style="list-style-type: none"> ■ 2006 – 2007 wurden zunächst Fische vor allem aus den PFT-belasteten Fließgewässern im Einzugsgebiet von Möhne und Ruhr untersucht. ■ 2008 wurde ein landesweites, systematisches Fischmonitoring an 126 Fangstellen gestartet.
Blutuntersuchungen, Humanbiomonitoring	<p>Bevölkerung von Arnsberg:</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ 2006 wurde in Teilen von Arnsberg mit erhöhter PFT-Trinkwasserbelastung sowie in den unbelasteten Referenzgebieten Brilon und Siegen das Blutplasma von Kindern, Müttern und Männern untersucht. ■ 2007 und 2008 wurden Nachuntersuchungen durchgeführt, um die Entwicklung der PFT-Konzentrationen im Blut zu verfolgen. <p>Angler am Möhnesee:</p> <p>Um herauszufinden, ob und in welchem Maße Personen mit hohem Fischkonsum erhöhte PFT-Blutgehalte aufweisen, wurden Angler am Möhnesee im Jahr 2008 entsprechenden Untersuchungen unterzogen.</p> <p>Zu weiteren aktuellen Untersuchungen (Angler/Feldphase 2009, Arnsberg/Feldphase 2010) sind die Auswertungen derzeit noch nicht abgeschlossen.</p>
Diverse Einzel- und Sonderuntersuchungen	<p>Seit 2006 wurde eine Reihe von Einzel- und Sonderuntersuchungen durchgeführt bzw. veranlasst, die in Kapitel 5.3 dargestellt werden.</p>

5.2.2 Abfallgemisch und Boden

Voruntersuchungen

Zu einem frühen Stadium der behördlichen Ermittlungen war mittels einfacher Oberflächensammelproben auf 20 im Bereich der höchsten Gewässerkonzentrationen befindlichen Ausbringungsflächen ein „Screening“ noch vorzufindender Materialreste durchgeführt worden, um einen Eindruck zur größenordnungsmäßigen Belastungshöhe des Aufbringungsmaterials zu gewinnen. Dabei wurde eine sehr breite Spanne von PFT-Belastungen im Bereich von der Bestimmungsgrenze bis über 2.000 µg/kg TS (Summe PFOA+PFOS) ermittelt. Die in den Feststoffproben gefundenen PFOS-Konzentrationen überstiegen diejenigen an PFOA um ein Vielfaches. Die Anteile und Gesamtgehalte variierten jedoch stark. Schrittweise wurde die Anzahl der überblicksweise beprobten Aufbringungsflächen erhöht.

Pilotuntersuchungen

Für die behördlich beauftragten Bodenuntersuchungen, die im Anschluss an das Screening als pilothaftes Flächenmonitoring durch die IFUA-Projekt-GmbH im Jahr 2006 durchgeführt wurden [26], sind zunächst sieben landwirtschaftlich bzw. für die Weihnachtsbaumkultur genutzte Flächen im Hochsauerlandkreis und im Kreis Soest ausgewählt worden. Auswahlkriterien waren vor allem die Ergebnisse des Screenings, wobei sowohl hoch als auch weniger stark belastete Flächen einbezogen wurden. Die Flächen sollten zudem in Zusammenhang mit den erkannten Belastungen in den Oberflächengewässern stehen und sowohl erst kurz zuvor als auch bereits vor längerer Zeit beaufschlagte Standorte umfassen. Mit Unterstützung des damaligen Landesumweltamtes NRW wurde ein Probennahmekonzept entwickelt, das sich an den Vorgaben der Bioabfallverordnung (BioAbfV), der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) und der Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV) orientierte und eine tiefendifferenzierte Entnahme der Bodenproben sowie – soweit vorhanden – eine Beprobung noch vorgefundener Materialreste des aufgebrauchten Abfallgemisches vorsah. Zum damaligen Zeitpunkt wurden ausschließlich die beiden Leitsubstanzen PFOA und PFOS untersucht, da für weitere PFT noch kein gesichertes Analyseverfahren entwickelt worden war. Die nachfolgenden Angaben zu „PFT“ beschränken sich in diesem Kapitel auf diese beiden Parameter. Weitergehende Untersuchungen bestätigten, dass PFOS und PFOA die Hauptkomponenten der Bodenverunreinigungen darstellen (s.u.).

Im Rahmen der Pilotuntersuchungen wurden die höchsten PFT-Gehalte im Boden der bereits angesprochenen

Ackerfläche in Brilon-Scharfenberg festgestellt. Im Oberboden wurde ein Gesamtgehalt von 6.300 µg/kg (Summe PFOA+PFOS) und bei einer Materialprobe (Oberflächensammelprobe) in Höhe von 9.250 µg/kg gemessen. Der Hauptteil dieser Fläche liegt im unmittelbaren Quellbereich des Vorfluters Steinbecke. Der kleinere, südliche Teil dieser Fläche entwässert in die Bäche Kloßsiepen und Bermecke, die ebenso wie der Bach Steinbecke vor der Kreisgrenze Hochsauerlandkreis/Soest in die Möhne münden. Da diese Fläche nachweislich einen erheblichen Anteil an der Belastung von Möhne (ca. 60 – 95 %) und Ruhr hatte, bestand hier prioritärer Handlungsbedarf. Mit der Sanierung der Fläche wurde Anfang 2007 begonnen (vgl. Kapitel 6.2.1).

Bei zwei der übrigen sechs Flächen des Pilotmonitorings lag der Gehalt in den Bodenproben unterhalb der Bestimmungsgrenzen für PFOA und PFOS (10 µg/kg TS); im Oberboden der verbleibenden vier Standorte wurden PFT-Gehalte von 13 bis 200 µg/kg (Summe PFOA+PFOS) ermittelt. In allen Boden- und Materialproben lagen die PFOS-Gehalte oberhalb derjenigen von PFOA; im Mittel betrug das Verhältnis PFOS : PFOA etwa 6 : 1 [26].

Erhöhte PFT-Befunde im Mikrogramm-pro-Liter-Bereich (v.a. PFOA) in anderen Nebengewässern, namentlich in den Bächen Elpe (obere Ruhr) und Silberbach (Möhne) gaben Anlass dazu, Pilotuntersuchungen zur Bodenbelastung im Bereich dieser Gewässer fortzusetzen und zu verdichten. Im Bereich dieser Gewässer wurden durch die IFUA-Projekt-GmbH weitere fünf (Bereich Elpe, obere Ruhr) bzw. 32 (Bereich Silberbach, Möhne) Aufbringungsflächen untersucht. Diese umfassten sämtliche in dem jeweiligen Einzugsgebiet mit dem Abfallgemisch der Firma GW-Umwelt beaufschlagten und nach Lieferscheinen bekannten Standorte. PFT waren bei diesen Untersuchungen zwar nachweisbar; „hot spots“ wie in Brilon-Scharfenberg wurden dabei aber nicht gefunden [26]. Der im Rahmen dieser Untersuchungen mit Abstand höchste PFT-Gehalt wurde auf einem Teilstück dieser Fläche mit 970 µg/kg (Summe PFOA+PFOS) ermittelt. Insgesamt wurden im Rahmen des Pilotflächenmonitorings im Jahr 2006 zunächst 44 Standorte intensiv untersucht.

Abbildung 6 stellt die Ergebnisse dieser Bodenuntersuchungen im Oberboden als Häufigkeitsverteilung dar.

Aus den Ergebnissen dieser ersten (damaligen) Bodenuntersuchungen, den Flächengrößen und einer angenommenen Trockenrohddichte des Bodens von 1,5 t/m³ wurde das PFT-Depot jedes Standortes abgeschätzt. Diese Depotberechnungen beziehen sich jeweils auf die untersuchte gesamte Bodentiefe. Das Gesamtdepot für alle 44 untersuchten Flächen lag demnach bei ca. 420 kg Gesamt-PFT (Summe PFOA+PFOS), wovon allein das

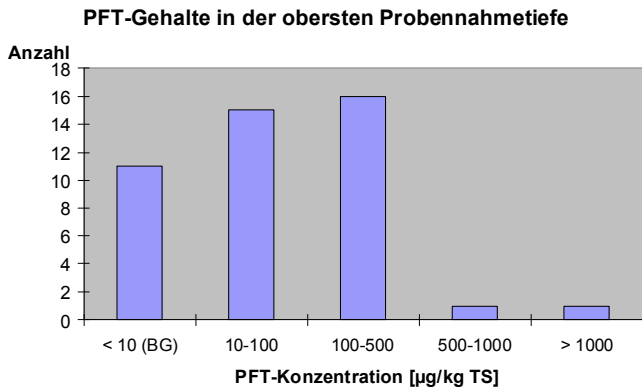


Abbildung 6: Häufigkeitsverteilung der PFT-Gehalte (Summe PFOA+PFOS) im Oberboden (0 – 30 cm) von Ackerflächen der Pilotuntersuchungen aus dem Jahr 2006

Figure 6: Frequency distribution of PFS-concentrations (sum of PFOA+PFOS) in top soil (0-30 cm) of agricultural sites (pilot investigations 2006)

Depot der Ackerfläche in Brilon-Scharfenberg ca. 390 kg betrug. Diese Schätzung beruht auf Konzentrationsangaben aus Messungen der nördlichen Teilfläche vor Sanierungsbeginn, die auf die Gesamtfläche hochgerechnet wurden.

Abbildung 7 zeigt, dass PFOS, anders als PFOA, im Jahr 2006 einen deutlichen Tiefengradienten aufwies. Der mit der Tiefe abnehmende PFOS-Anteil am Gesamtgehalt deutet auf eine geringe Verlagerung hin. Ergänzend durchgeführte Bodenuntersuchungen der Jahre 2009 und 2010 auf der Fläche in Brilon-Scharfenberg zeigen, dass auch PFOS - zeitlich stark verzögert - verlagert wird. Dagegen sind bei PFOA Verlagerungen bereits 2006 zu beobachten. Das lässt vermuten, dass PFOA aufgrund der gegenüber PFOS höheren Wasserlöslichkeit in der Vergangenheit bereits in einem größeren Ausmaß ausgewaschen wurde. Säulenelutionsversuche des damaligen Landesumweltamtes belegen das unterschiedliche Freisetzungsverhalten von PFOA und PFOS anhand von Original-Bodenproben, die auf der Fläche Brilon-Scharfenberg entnommen worden waren (vgl. Kapitel 5.3.1; [49]). Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass aus dem Oberflächenmaterial unmittelbar nach der Ausbringung bzw. aus den Zwischenlagern insbesondere auch PFOS durch Erosion und Oberflächenabspülung direkt ausgespült oder abgeweht und in benachbarte Gewässer (und Sediment) und Böden eingetragen worden sein kann.

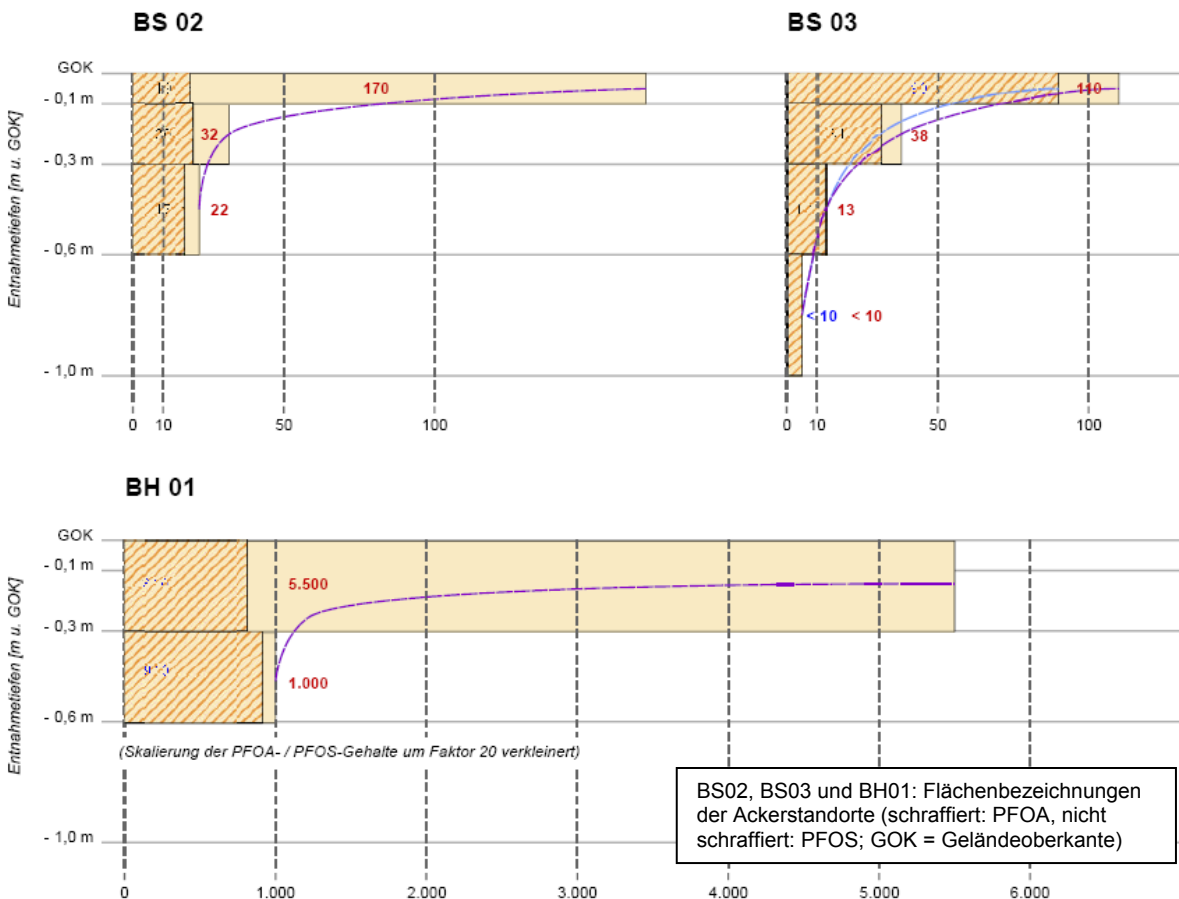


Abbildung 7: Tiefendifferenzierte PFOA- und PFOS-Gehalte (µg/kg) bei drei im Rahmen der Pilotuntersuchungen im Jahr 2006 beprobten Terraform-Ausbringungsflächen

Figure 7: PFOA- and PFOS-concentrations (µg/kg), differentiated by depth, of three Terraform-charged sites (pilot investigations 2006). Hatched: PFOA; not hatched: PFOS.

Abbildung 8 veranschaulicht die unterschiedliche Verlagerung von PFT-Verbindungen anhand des Tiefenprofils der 10 PFT-Substanzen im Boden einer anderen hoch belasteten Terrafarm-Aufbringungsfläche in Rüthen, auf der das Material im Zeitraum 2004-2006 ausgebracht bzw. zwischengelagert worden ist. Der belastete Boden dieser Fläche ist Ende des Jahres 2008 abgetragen und ausgetauscht worden (vgl. Kapitel 6.2.2).

Tiefenprofil einer Hochbelastungsfläche in Rüthen (Okt. 2007)
Mittelwert PFC-Gehalte [$\mu\text{g}/\text{kg}$] aus je 6 Einstichen

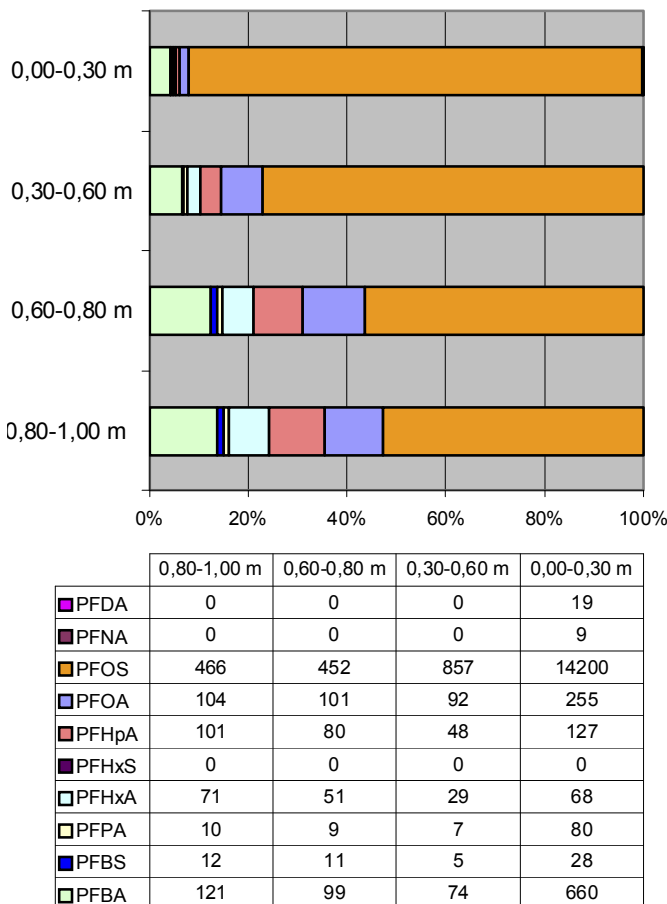


Abbildung 8: Tiefenprofil der 10 PFT in einer Terrafarm-Ausbringungsfläche in Rüthen 2007

Figure 8: Depth profile of 10 PFS in a Terrafarm-charged site in Rüthen 2007

Risikoorientierte Fortführung des Bodenmonitorings

Im Anschluss an das Pilotflächenmonitoring wurden die Bodenuntersuchungen risikoorientiert auf der Basis von Erkenntnissen aus der Gewässerüberwachung fortgesetzt. Im Rahmen der ergänzenden Bodenuntersuchungen durch den Kreis Soest ist in der Nähe der Ortschaft Rüthen bei einer aus den Lieferscheinen bereits bekannten Aufbringungsfläche, die bei vorherigen Untersuchungen jedoch weniger auffällig war, eine Spitzenbe-

lastung im Oberboden von bis zu ca. 35.000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS (überwiegend PFOS) gemessen worden. Diese Fläche, die als Maisacker und in 2008 für den Anbau von Gerste genutzt wurde, entwässert oberirdisch über den Kitzelbach und die Küttelbecke nach Süden in die Möhne. Diese Gewässer wurden seit 2006 regelmäßig untersucht (vgl. Kap. 5.2.3). Unterirdisch liegt eine Wasserscheide vor. Belastete Grundwasservorkommen, die einige Kilometer nördlich der Fläche gefunden worden sind, sind – wie mittels Markierungsversuch später gezeigt werden konnte – über Kluftsysteme unterirdisch mit möglichen Sickerwasserausträgen aus dieser Fläche verbunden (vgl. Kapitel 5.2.5).

Bei der Fläche in Rüthen wurde eine etwas andere PFT-Verteilung als beispielsweise in Brilon-Scharfenberg festgestellt. Das Verhältnis PFOS : PFOA war bei der im Jahr 2007 durchgeführten Bodenuntersuchung deutlich höher im Vergleich zu den Pilotflächen, die im Jahr 2006 beprobt worden waren. Der von dieser Fläche betroffene Vorfluter Küttelbecke (vor Mündung in die Möhne) wies erst später, nämlich erst im Jahr 2007, ansteigende PFT-Konzentrationen mit Werten bis ca. 7 $\mu\text{g}/\text{l}$ PFOA und ca. 0,2 $\mu\text{g}/\text{l}$ PFOS auf (vgl. Kapitel 5.2.3). Der erst relativ späte Anstieg der Gewässerbelastung ist insofern nachvollziehbar, als dass die Fläche in Rüthen noch im Jahr 2006 mit dem belasteten Abfallgemisch beaufschlagt wurde und auch als Lagerfläche diente, sodass davon ausgegangen werden kann, dass noch bis 2006 Materialreste in den Boden eingearbeitet wurden.

Aus verschiedenen Gründen zeigte sich auch hier Handlungsbedarf. Ausschlaggebend waren neben den hohen PFT-Belastungen des Bodens, die mit Nutzungseinschränkungen im Hinblick auf den Futtermittelanbau verbunden waren, auch die im Jahr 2007 weiterhin ansteigenden und im Jahr 2008 auf hohem Niveau verbleibenden Belastungen des Vorfluters sowie die ungünstigen Ausbreitungsmöglichkeiten im Grundwasser (s.o.; Trinkwassereinzugsgebiet). Die Sanierung dieser Fläche erfolgte 2008 (vgl. Kapitel 6.2.2).

Um sicherzustellen, dass nicht noch weitere Ausbringungsflächen von Terrafarm bislang nicht entdeckte gewässer- oder futtermittelrelevante PFT-Kontaminationen aufweisen, wurden im Zeitraum Ende 2008 – 2009 ergänzende Bodenuntersuchungen durchgeführt. Dabei wurden keine weiteren Flächen mit sanierungsrelevanter Belastung festgestellt.

Tabelle 8 fasst die Ergebnisse sämtlicher seit 2006 (bis 2010) durchgeführter Bodenuntersuchungen zusammen. Die Fortschreibung der Ergebnisse ist auch im Internet verfügbar (www.lanuv.nrw.de/boden/pft_boden.htm).

Tabelle 8: PFT-Bodenuntersuchungen in NRW auf Terrafarm-beaufschlagten Flächen (Stand: 31.08.2010)

Table 8: PFS-Soil examinations in North Rhine Westphalia on Terrafarm-charged sites (2010/08/31)

Gebiet	Anzahl der Aufbringungsflächen/ Flurstücke ¹⁾	Anzahl der durchgeführten PFT-Bodenuntersuchungen ¹⁾	Anzahl in Klassen der PFT-Gehalte (Summe PFOA und PFOS in µg/kg TS, BG = Bestimmungsgrenze)				
			< BG oder n.n.	BG – 100	100 – 500	500 – 1.500	> 1.500
Hochsauerlandkreis	54	136	37	68	19	4 ²⁾	8 ³⁾
Kreis Soest	769	421	152	209	55	2	3 ⁴⁾
Kreis Paderborn	341	200	188	11	1	-	-
Kreis Gütersloh	17	14	12	2	-	-	-
Kreis Höxter	7	7	7	-	-	-	-
Kreis Lippe	97	97	95	1	1	-	-
Kreis Warendorf	43	24	14	10	-	-	-
Kreis Recklinghausen	11	13	11	2	-	-	-
Stadt Gelsenkirchen	20	7	7	-	-	-	-

¹⁾ Die Anzahl kann aufgrund v. Aufteilungen in Teilflächen oder d. Zusammenfassung von Flurstücken variieren.

²⁾ Davon sind 3 Teilflächen der Sanierungsfläche in Brilon-Scharfenberg.

³⁾ Alle 8 sind Teilflächen der Sanierungsfläche in Brilon-Scharfenberg.

⁴⁾ Alle 3 sind Teilflächen der bereits sanierten Fläche in Rüthen.

5.2.3 Fließgewässer

Untersuchungsstrategie

PFT-Untersuchungen der Oberflächengewässer in NRW wurden unmittelbar nach Bekanntwerden der besonderen Belastungen im Frühjahr 2006 als erstes im Einflussbereich der mit Terrafarm beaufschlagten Flächen sowie im gesamten Ruhrlängsverlauf gestartet.

Landesweit wurden die PFT-Gewässeruntersuchungen ab Herbst 2006 nach einem Stufenplan auch auf die übrigen (Haupt-)Gewässer in NRW ausgedehnt. Mindestens einmalig ab Herbst 2006 untersucht wurden in der Folge alle landeseigenen Messstellen, die sich im Abstrom einer Kläranlage und zugleich im Zustrom auf ein Wasserwerk befinden. Inzwischen sind alle Gewässer, die eine Bedeutung für die Trinkwasserversorgung besitzen, mit mindestens einmaliger Stichprobe an geeigneter Messstelle untersucht worden. Alle gemäß Leitfaden Oberflächengewässer NRW [27] zur Umsetzung der europäischen Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) regelmäßig zu untersuchenden Überblicksmessstellen wurden ebenfalls auf PFT untersucht.

Die Untersuchungen der Oberflächengewässer lassen sich in **drei Untersuchungsprogramme differenzieren:**

1. Belastungsorientierte Gewässeruntersuchungen im Einflussbereich der durch illegale Abfallverbringung PFT-belasteten Böden (Intensivmonitoring)
2. Belastungsorientierte Gewässeruntersuchungen, die nicht mit den Bodenverunreinigungen in Zusammenhang stehen
3. Landesweites Überblicksmonitoring zur systematischen landesweiten Ermittlung der PFT-Belastung im Gewässernetz und zur Feststellung von möglichen weiteren Belastungsquellen

Durch das LANUV (bzw. das ehemalige Landesumweltamt) wurden seit 2006 insgesamt über 3600 Proben (Stand: Ende 2010) aus nordrhein-westfälischen Fließgewässern auf PFT untersucht. Bis Oktober 2007 berücksichtigten die behördlichen Gewässeruntersuchungen in NRW zu PFT ausschließlich die Leitsubstanzen PFOA und PFOS. Seit Oktober 2007 werden zusätzlich acht weitere perfluorierte Verbindungen routinemäßig mit bestimmt (vgl. Kapitel 3).

Tabelle 9: Überblick über die Datenlage zu PFT-Untersuchungen an Oberflächengewässern in NRW im Zeitraum 2006 – 2010

Table 9: Overview of PFS data from surface water sampling points NRW 2006 – 2010

Messstellen	Anzahl MST	Summe PFOA + PFOS		Summe 10 PFT
		Anzahl Messstellen mit Maximalwert >0,3 µg/l	Anzahl Messstellen mit Mittelwert >0,3 µg/l	Anzahl Messstellen mit Mittelwert >0,1 µg/l
NRW gesamt	437	87	68	134
Amtliche Überwachung	255	45	31	65
Im Ruhreinzugsgebiet	216	61	26	90
PFT-Intensiv Messprogramme	160	56	48	71

Analyseergebnisse	Anzahl Proben	Summe PFOA + PFOS	Summe 10 PFT
		Anzahl Proben >0,3 µg/l	Anzahl Proben >0,1 µg/l
NRW gesamt	5418	1246	2439
Amtliche Überwachung	3608	1101	1891
Im Ruhreinzugsgebiet	3675	964	1825
PFT-Intensiv Messprogramme	3113	1181	1936

MST: Messstelle (sampling point); Proben (samples); Anzahl (number of...)

Die folgenden Abschnitte erläutern die drei Untersuchungsprogramme im Einzelnen und stellen die zentralen Ergebnisse überblicksartig dar. Die Ergebnisse sämtlicher PFT-Untersuchungen in den Oberflächengewässern in NRW sind im Internet verfügbar:

www.lanuv.nrw.de/wasser/pft_im_wasser.htm.

Untersuchungsprogramm 1: Belastungsorientierte Gewässeruntersuchungen im Einflussbereich der durch illegale Abfallverbringung PFT-belasteten Böden (Intensivmonitoring)

Im Einflussbereich bekannter Bodenverunreinigungen durch Terrafarm-Aufbringung wurden im Möhne- und oberen Ruhreinzugsgebiet 14 Landesmessstellen und im Lippeeinzugsgebiet anfänglich ca. acht Oberflächenwasser- und sieben Grund- und Quellwassermessstellen an strategisch ausgewählten wichtigen Punkten im Gewässernetz festgelegt (Intensivmessstellen). Diese wurden anfänglich regulär wöchentlich, später alle zwei Wochen (oberes Ruhreinzugsgebiet: alle vier Wochen) untersucht. Der Ruhrverband führte ergänzend ein damit abgestimmtes PFT-Monitoring im Möhne- und Ruhreinzugsgebiet durch. Darüber hinaus liegt eine Anzahl von Untersuchungen des Ruhrverbandes an

etwa 44 zusätzlichen Messstellen vor, die anlassbezogen und je nach Fragestellung und Befund mit unterschiedlicher Häufigkeit beprobt worden sind. Spezielle ergänzende Gewässeruntersuchungen (u.a. PFT-Verteilung innerhalb der Möhnetalsperre, zahlreiche weitere Gewässeruntersuchungen an Zuflüssen zur Möhne und Möhnetalsperre, Sedimentuntersuchungen) wurden bzw. werden durch den Ruhrverband durchgeführt. Die heutige Fortführung des belastungsorientierten Monitorings dient vor allem der Effizienzkontrolle von Minderungsmaßnahmen sowie zur Früherkennung eventueller Trendänderungen.

Das Gewässermonitoring durch Untersuchungsprogramm 1 verfolgte zunächst vor allem die Zielsetzung, durch Korrelationen von Gewässerbelastung, Witterung, Abfluss und Frachtbetrachtungen Rückschlüsse auf die zu erwartenden Konzentrationen im Rohwasser der abstromig gelegenen Wasserwerke zu ziehen. Zeitweilig erforderliche Maßnahmen zur Einhaltung der Vorsorgewerte bei der Trinkwassergewinnung (v.a. Talsperrensteuerung, Einsatz von Pulveraktivkohle) konnten auf der Basis dieses „Frühwarnsystems“ rechtzeitig und vorausschauend geplant werden. Zudem war hierdurch eine Überprüfung und Plausibilisierung der (Haupt-)Belastungsquellen möglich (vgl. Kapitel 5.2.10).

Daneben wurden bzw. werden die folgenden Zielsetzungen verfolgt:

- Ursachenermittlung und räumliche Eingrenzung der „hot-spots“;
- Sicherung der Rohwassergewinnung;
- Überwachung, Steuerung und Planung der Maßnahmen;
- Feststellung gegebenenfalls weiterer PFT-Quellen (Plausibilisierung anhand der berechneten Frachten);
- Ermittlung des Langzeitverhaltens (Auswaschungsprozesse).

Später wurden die Daten auch zur quantitativen Abschätzung der Anteile einzelner Flächen an der Gesamtbelastung in den Gewässern und somit zur Entscheidung über erforderliche Sanierungsmaßnahmen verwendet.

Die Auswahl und Festlegung der Intensivmessstellen erfolgte auf Basis der Ergebnisse eines Screenings im

Frühsommer 2006 im Bereich der am stärksten belasteten Gewässerabschnitte. Anfänglich wurden etwa 20 ober- und unterhalb der Haupteintragsquellen (Terraform-Aufbringungsflächen) befindliche Messstellen ausgewählt und weiter untersucht. Die Erkenntnisse aus den Auswertungen der Lieferscheine zur Verteilung der Abfallgemische flossen dabei ebenso ein wie die Ergebnisse aus den Voruntersuchungen der Gewässer und der Oberflächensammelproben auf den verdächtigen Flächen.

Abbildung 9 zeigt das Ruhr-Einzugsgebiet mit der Differenzierung in obere und mittlere Ruhr, die Lage der im Folgenden wichtigen Zuflüsse Elpe und Nierbach sowie Sorpe- und Hennetalsperre. Ferner zeigt sie das Einzugsgebiet der Möhne und die Lage der im Folgenden ebenfalls wichtigen Zuflüsse Steinbecke, Bermecke/Kloßsiepen, Küttelbecke und Silberbach.

Abbildung 10 stellt die Verteilung der Intensiv-Messstellen in den Einzugsgebieten von Ruhr (hellgrau) und Möhne (dunkelgrau) dar.

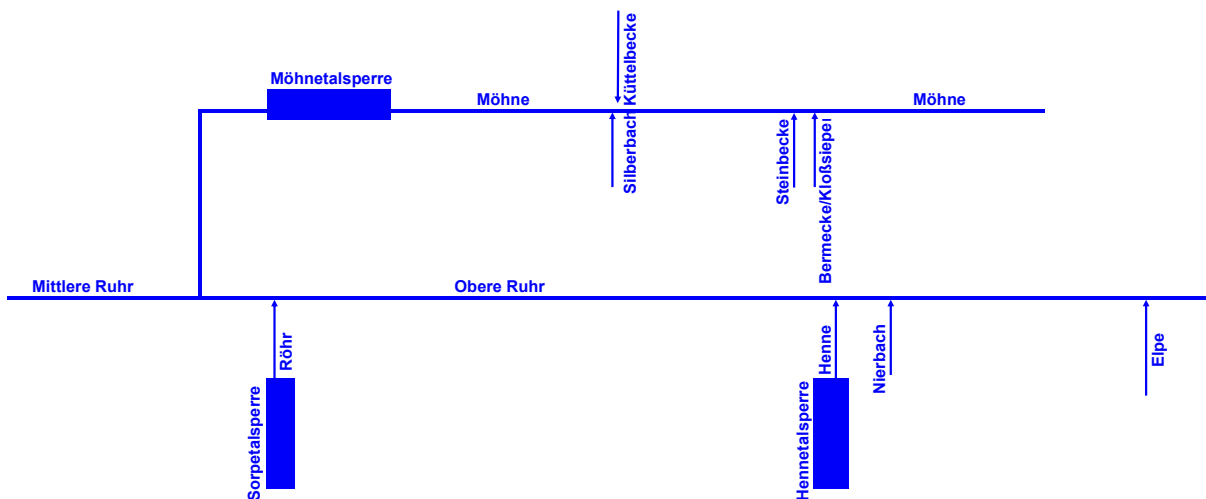


Abbildung 9: Systemskizze der mittleren und oberen Ruhr mit den Zuflüssen, die im Hinblick auf PFT-Belastungen relevant sind
 Figure 9: System view of upper river Ruhr with relevant tributaries (regarding PFS-contamination)

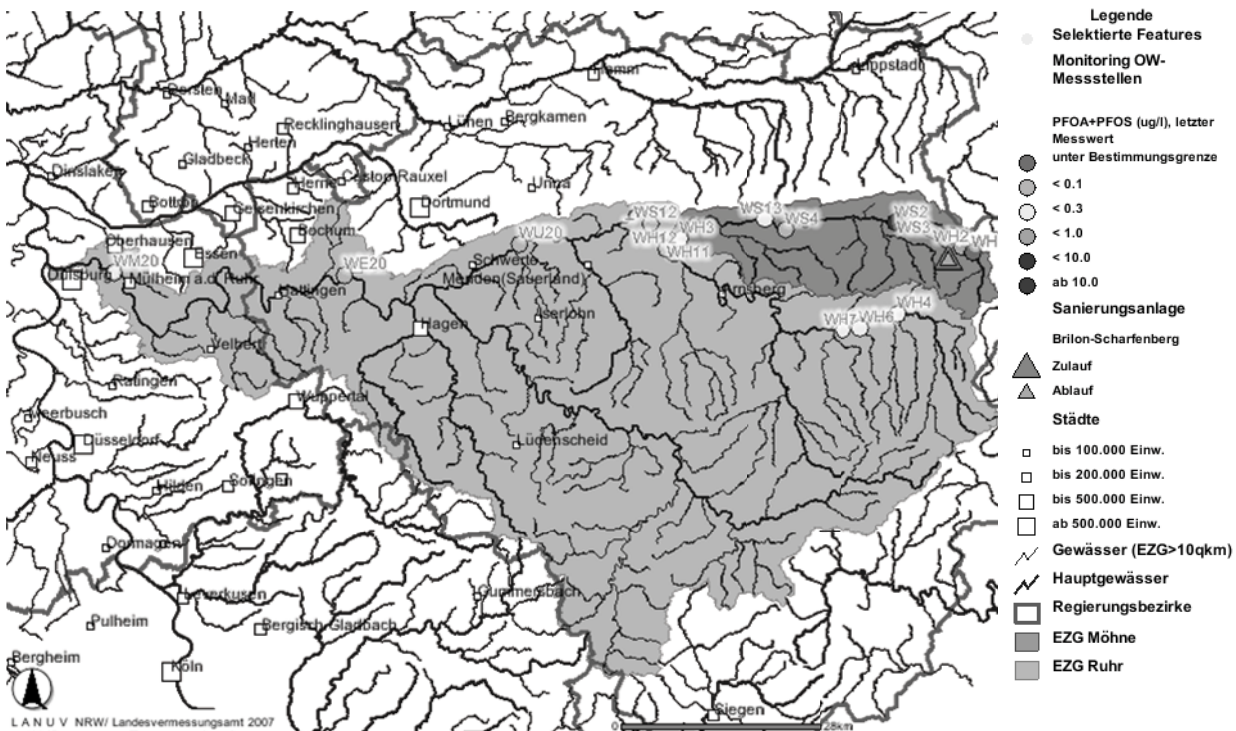


Abbildung 10: Verteilung der PFT-Messstellen (Intensivmonitoring) im Einzugsgebiet von Ruhr (grau unterlegt) und Möhne (dunkelgrau unterlegt)

Figure 10: Allocation of PFS-monitoring points (intensive monitoring) in the Ruhr- (grey) and Möhne-watershed (dark grey)

Ergebnisse von Untersuchungsprogramm 1

Die Ergebnisse des Untersuchungsprogramms 1 werden zunächst im Überblick und anschließend differenziert für die relevanten Einzugsgebiete obere Ruhr, mittlere und untere Ruhr, Möhne und Lippe dargestellt.

Überblick

Die mit Abstand höchsten – auch im internationalen Literaturvergleich hervorzuhebenden – PFOA- und PFOS-Konzentrationen wurden in dem kleinen Möhnezuffluss Steinbecke gemessen. Die Steinbecke nimmt ihren Ursprung unmittelbar am Nordwestrand der bereits erwähnten Hochbelastungsfläche BH01 bei Brilon-Scharfenberg und war bis zum Sanierungsbeginn dieser Fläche (Ende Januar 2007) stark durch die im Nordteil dieser Fläche entstehenden Sickerwässer belastet. Maximal wurden in der Steinbecke Spitzenkonzentrationen bis 150 µg/l PFOA und bis 11 µg/l PFOS im Winter 2006/2007 gemessen.

Tabelle 10 führt die Entwicklung der PFOA- und PFOS-Messwerte der Monitoringmessstellen im Ruhr- und Möhneinzugsgebiet auf.

In allen betroffenen Vorflutern der PFT-belasteten Böden wurden wesentlich höhere PFOA- als PFOS-Konzentra-

tionen gemessen. Die Mengen- bzw. Konzentrationsverhältnisse von PFOA und PFOS (sowie weiterer PFT, soweit diese untersucht wurden) sind jeweils unterschiedlich; ein PFOA : PFOS-Verhältnis von 10 : 1 und mehr trat bei den bisherigen Gewässeruntersuchungen jedoch oft auf. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu den Bodengehalten (vgl. Kapitel 5.2.1). In den untersuchten Böden sind im Mittel etwa sechsfach höhere PFOS-Gehalte im Vergleich zu PFOA festgestellt worden.

Die hohen PFOA-Konzentrationen in den Gewässern lassen sich durch die geringere Sorptivität von PFOA im Boden (vgl. Kapitel 2.2) erklären: Die niedrigere Sorptivität und höhere Wasserlöslichkeit von PFOA hat zur Folge, dass PFOA mit dem Niederschlag besonders leicht und bei Starkregenereignissen verstärkt aus dem Boden ausgewaschen wird, während PFOS nur verzögert und in geringeren Konzentrationen verlagert bzw. freigesetzt wird. Letzteres bestätigen die Ergebnisse aus dem begleitend durchgeführten Laborversuch zur Freisetzung von PFOA und PFOS aus dem Boden (vgl. Kapitel 5.3.1).

Allerdings können Oberflächengewässer (und Sediment) – wie oben bereits angemerkt – durch Direkteintrag, Erosion und Zwischenabfluss (Interflow) davon abweichend auch schon frühzeitig kontaminiert werden, und es können auch die sorptiveren Komponenten wie PFOS schon vorzeitig in die Vorfluter gelangen.

Tabelle 10: Entwicklung der PFOA- und PFOS-Messwerte der Monitoringmessstellen im Ruhr- und Möhneinzugsgebiet im Bereich der Bodenbelastungen

Table 10: Development of PFOA- and PFOS-concentrations at monitoring points in parts of the watershed Ruhr and Möhne affected by soil contaminations

Messstelle	PFOA (Min - Max)				PFOS (Min - Max)			
	2006	2007	2008	2009	2006	2007	2008	2009
Gewässer: Ruhr								
WM20 / Mülheim	0,03-0,09	0,03-0,04	0,01-0,02	0,014	0,02-0,05	0,01-0,05	0,02-0,04	0,014
WE20 / Hattingen	0,03-0,04	<0,01-0,06	<0,01-0,03	<0,01-0,02	0,02-0,06	0,01-0,06	<0,01-0,13	<0,01-0,06
WU20 / Fröndenberg	0,10-0,12	0,05-0,13	0,03-0,04	0,03	<0,025-0,03	<0,01-0,08	<0,01-0,03	<0,01-0,02
WS12 / Echthausen	0,06-0,25	0,03-0,18	0,02-0,06	0,03-0,05	<0,01-0,03	<0,01-0,02	<0,01-0,02	<0,01-0,02
WH12 / oh Mdg. Möhne	<0,025-0,10	0,02-0,08	0,01-0,04	<0,01-0,03	<0,025	<0,01-0,02	<0,01-0,01	<0,01-0,02
WH7 / WW Mengesohl	0,12-0,26	0,05-1,2	0,05-0,09	0,03-0,05	<0,025-0,03	<0,025-0,04	<0,01-0,02	<0,01-0,01
Elpe								
WH5 / vor Mdg. in die Ruhr	0,45-1,80	0,21-1,1	0,14-0,41	0,10-0,20	<0,025-0,60	<0,025-0,06	<0,025-0,08	<0,01-0,03
Nierbach								
WH6 / vor Mdg. in die Ruhr	0,68-1,2	0,12-0,95	0,16-0,34	0,10-0,23	<0,025-0,03	<0,025-0,04	<0,025-0,10	0,06-0,10
Möhne								
WH3 / WW Möhnebogen	0,40-0,67	0,08-0,95	0,06-0,13	0,05-0,07	<0,025-0,07	<0,01-0,04	<0,01-0,05	<0,01-0,03
Möhnevorbecken	0,25-0,36	0,08-0,53	0,04-0,1	0,03-0,08	<0,025-0,03	<0,01-0,04	<0,01-0,02	<0,01-0,02
WS4 / bei Völlinghausen	0,06-0,87	0,06-0,51	0,02-0,11	0,02-0,09	<0,025-0,07	<0,01-0,09	<0,01-0,03	<0,01-0,03
WS1 / bei Heidberg	0,2-10,0	0,05-3,3	0,05-0,42	0,04-0,12	0,05-0,78	0,03-0,53	0,03-0,37	0,03-0,27
WH1 / oh Bermecke	<0,025-0,68	<0,025-0,35	<0,01-0,04	<0,01-0,01	<0,025-0,14	<0,025-0,05	<0,01-0,02	<0,01-0,02
Steinbecke								
WH2 / vor Mdg. in die Möhne	9,4-150	0,51-91	0,42-1,3	0,17-0,99	1,3-11	0,10-6,2	0,08-0,95	0,04-0,18
Küttelbecke								
WS3 / vor Mdg. in die Möhne	0,52-2,5	1,5-8,2	0,73-3,5	0,22-4,2	<0,025-0,08	<0,025-0,19	0,06-0,28	0,04-0,29
Silberbach								
WS2 / vor Mdg. in die Möhne	2,1-24,0	0,57-19,0	0,86-2,8	0,37-2,8	<0,025-0,04	<0,025-0,10	<0,01-0,14	<0,01-1,1

Werte in µg/l; „<“: Messwerte kleiner Bestimmungsgrenze; Untersuchungszeitraum 05-07/2006 bis 11/2009

Einzugsgebiet der oberen Ruhr

In der oberen Ruhr wurden im Jahr 2006 unterhalb der Henne- und Sorpeltalsperre PFT-Konzentrationen bis etwa 0,1 µg/l gemessen. Hierbei handelte es sich überwiegend um PFOA. Höhere PFOA-Gehalte (bis 0,26 µg/l) wurden oberhalb der Talsperren festgestellt. Im Januar 2007 wurde an dieser Messstelle ein Spitzenwert in Höhe von 1,2 µg/l PFOA (PFOS 0,04 µg/l) gemessen. Die PFOS-Gehalte lagen in beiden Gewässerabschnitten überwiegend unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Die PFOA-Belastungen im oberen Ruhrinzugsgebiet (oberhalb der Stadt Arnsberg; vor Einmündung der Möhne in die Ruhr) lassen sich mengenmäßig ebenfalls auf Terrafarm-Aufbringungsflächen zurückführen. Diese belasten vor allem die beiden Ruhr-Zuflüsse Nierbach und Elpe, deren PFT-Frachten im Rahmen des Intensivmonitorings ebenfalls untersucht worden sind. Für PFOA und PFOS konnten in diesem Ruhrabschnitt – wie auch im Möhneinzugsgebiet – keine weiteren quantitativ relevanten Quellen festgestellt werden, die nicht entweder direkt auf Terrafarm zurückzuführen sind oder als Sekundärkontamination hiermit in Zusammenhang stehen: Die im Zeitraum 2006-2008 ermittelten industriebürtigen PFT-Einleitungen aus Kläranlagen im oberen Ruhrabschnitt waren mit Werten <3 g/d vernachlässigbar gering.

Ab dem Jahr 2008 bewegten sich die PFT-Konzentrationen (Summe PFOA+PFOS) in der oberen Ruhr sowohl an der Messstelle am Wasserwerke Mengesohl (oberhalb der Talsperren) als auch an der Messstelle vor der Einmündung der Möhne (unterhalb der Talsperren) stets deutlich unterhalb von 0,1 µg/l.

Einzugsgebiet der mittleren und unteren Ruhr

Unterhalb der Einmündung der Möhne in die Ruhr befinden sich im Ruhrinzugsgebiet keine weiteren PFT-belasteten Aufbringungsflächen des Abfallgemisches Terrafarm. Unterhalb bzw. im Bereich der Stadt Arnsberg hinzu kommende PFT-Belastungen der Ruhr (überwiegend PFOS und, wie später festgestellt wurde: auch PFBS) stammen aus PFT-belasteten Abwassereinleitungen (vgl. Kapitel 5.2.7). Abbildung 11 illustriert, wie sich die PFT-Konzentrationen und die Zusammensetzung der 10 PFT im Längsverlauf der Ruhr von der Quelle bis zur Mündung verändern. Berücksichtigt und dargestellt sind dabei auch die vom Ruhrverband untersuchten Messstellen (siehe auch: www.ruhrverband.de/nc/wissen/forschung-entwicklung/mikroverunreinigungen/pft/?sword_list%5B%5D=PFT)

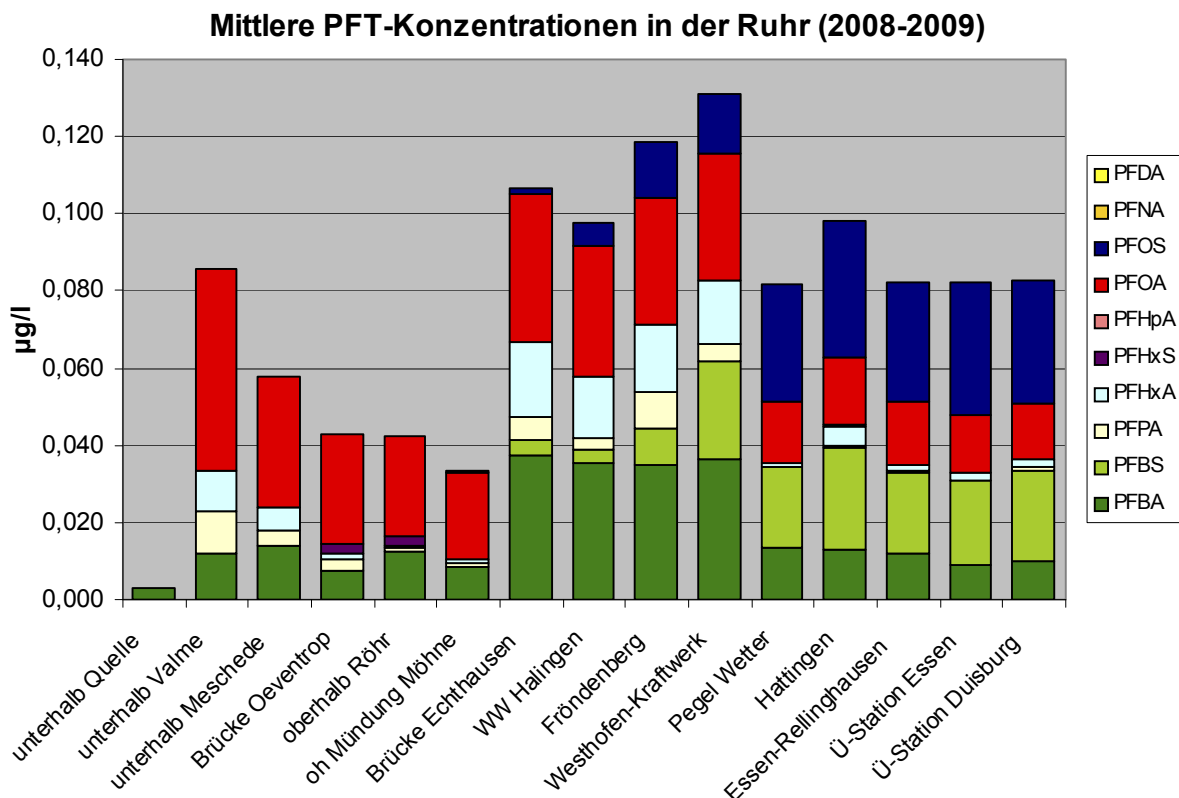
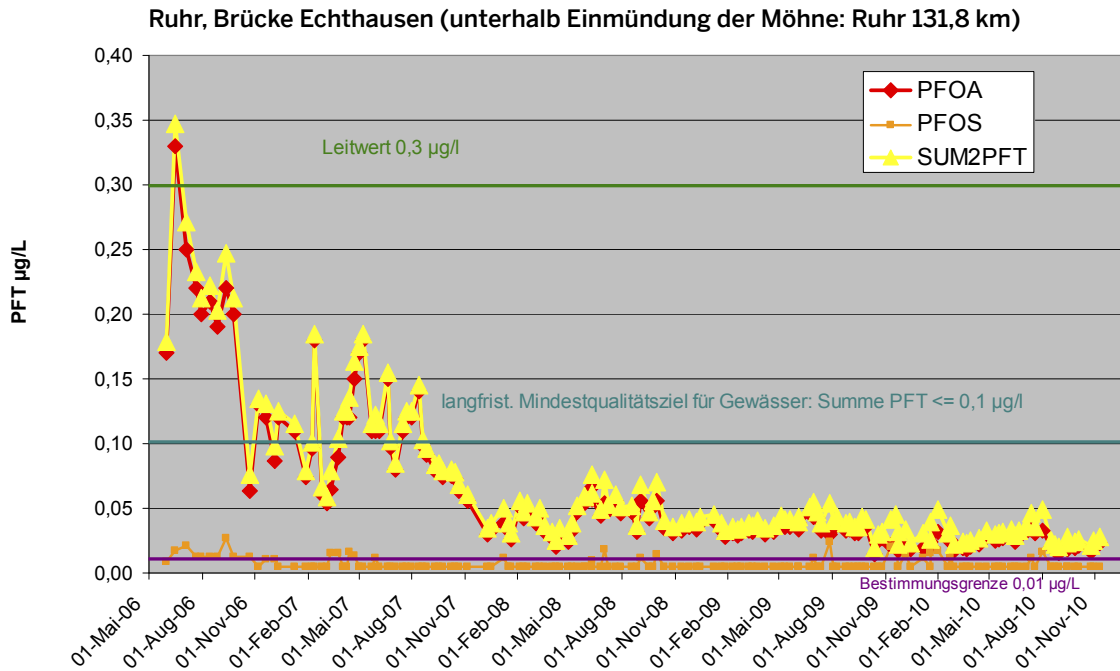


Abbildung 11: PFT-Konzentrationen im Ruhrlängsverlauf von der Quelle bis zur Mündung (von links nach rechts)

Figure 11: Mean PFS-concentrations along the river Ruhr from its spring to its mouth (from left to right)

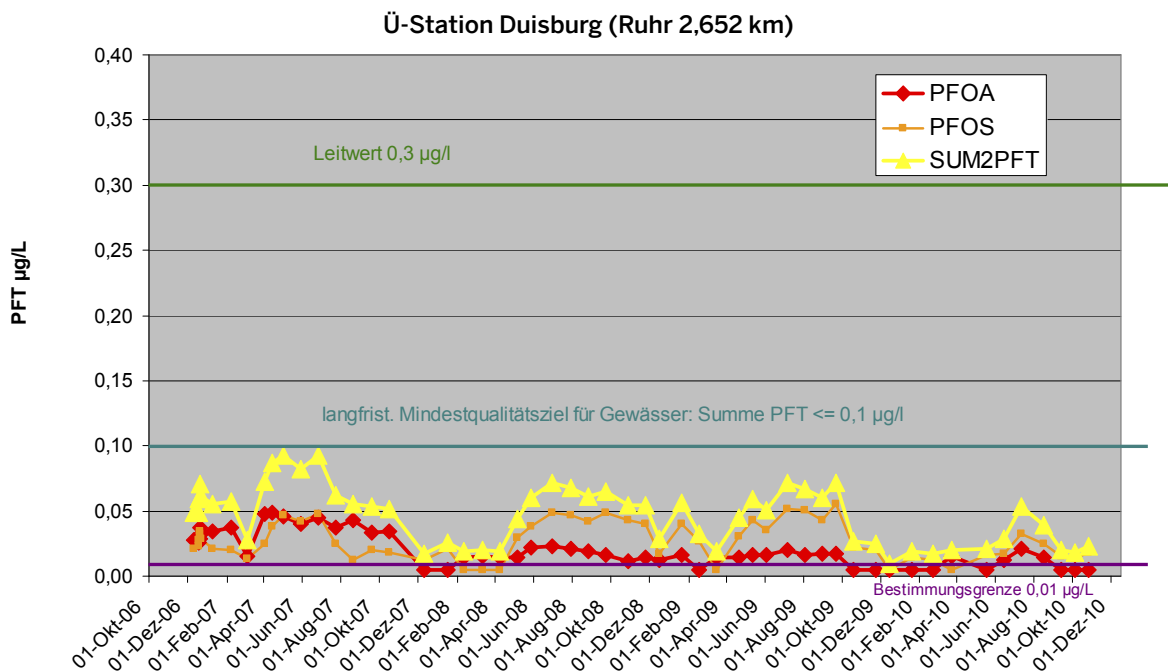
Zeitliche Entwicklung der PFT-Konzentrationen: Die PFT-Konzentrationen (Summe PFOA+PFOS) an der mittleren und unteren Ruhr liegen seit Beginn der Sanierungsmaßnahme an der Hochbelastungsfläche in Brilon-Scharfenberg (ab Februar 2007) und weiteren Minderungsmaß-

nahmen (vgl. Kapitel 6) relativ stabil in einem Bereich unterhalb von 0,1 µg/l, kurzfristig auch knapp darüber. Abbildung 12 illustriert diese Entwicklung für die mittlere Ruhr, Abbildung 13 zeigt den Verlauf für die untere Ruhr.



SUM of PFT ≤ 0,1 µg/l (langfrist. Mindestqualitätsziel für Gewässer / long-term minimum quality standard for waters); PFOA+PFOS ≤ 0,3 µg/l (Leitwert / guide value)

Abbildung 12: Entwicklung der PFT-Konzentrationen an der mittleren Ruhr (Beispiel Echthausen) 2006 – 2010
 Figure 12: Development of PFS-concentrations in the middle Ruhr (example Echthausen) 2006 – 2010



SUM of PFT ≤ 0,1 µg/l (langfrist. Mindestqualitätsziel für Gewässer / long-term minimum quality standard for waters); PFOA+PFOS ≤ 0,3 µg/l (Leitwert / guide value)

Abbildung 13: Entwicklung der PFT-Konzentrationen an der unteren Ruhr (Beispiel Duisburg) 2006 – 2010
 Figure 13: Development of PFS-concentrations in the lower Ruhr (example Duisburg) 2006 – 2010

Einzugsgebiet der Möhne

Zeitliche Dynamik und Witterungseinflüsse: Die Ergebnisse aus dem Zeitraum Juni bis Dezember 2006 zeigten im Möhneinzugsgebiet einen deutlich positiven Zusammenhang zwischen Niederschlagsregime und Konzentrationsverlauf in den Vorflutern, der sich oberhalb der Talsperre auch in der Möhne wiederfand. Extrem hohe Gewässerkonzentrationen wurden insbesondere dann erreicht, wenn Starkregenereignisse auf die belasteten Ackerflächen trafen. Bei gegebener hydrogeologischer Situation wie in Brilon-Scharfenberg (Kluft-Grundwasserleiter mit sehr geringer Durchlässigkeit und geringer Ergiebigkeit) erfolgt der Eintrag in die Oberflächengewässer wesentlich rascher und „sprunghafter“ als beispielsweise auf porösem Untergrund mit ergiebigem Grundwasserleiter (z.B. quartäre Sedimente, Grundwasserleiter mit größerer Mächtigkeit). Dort würde der Eintrag über den Sickerwasserpfad in Abhängigkeit von der Sorptivität der PFT-Komponenten und deren Freisetzungverhalten zunächst allmählich in das Grundwasser erfolgen, sich darin wesentlich langsamer ausbreiten und stark verzögert in die Vorfluter gelangen. Entsprechende Fälle, die dies bestätigen, sind mittlerweile in anderem Zusammenhang – z.B. an Löschplätzen und nach Großbränden – festgestellt worden. Die rasche Ausbreitung in die Gewässer war im Sauerland also wesentlich durch die hydrogeologische Situation beeinflusst.

Frachtaberschätzungen: Aus den im Zeitraum August bis Dezember 2006 gesammelten Daten und daraus berechneten mittleren Frachten konnte abgeleitet werden, dass die PFT-Belastung (Summe PFOA+PFOS) in der Möhne vor Beginn der Sanierungsmaßnahme innerhalb einer Bandbreite von etwa 60 bis 95 % auf die Hochbelastungsfläche in Brilon-Scharfenberg zurückzuführen war. Der Anteil der mittleren PFT-Fracht der Ruhr oberhalb der Möhнемündung (ohne Talsperreneffekt) konnte auf ca. 35 % der Gesamtfracht der Ruhr abgeschätzt werden. Somit stammten im Mittel ca. 49 % (Bandbreite: 36 - 62 %) der gesamten durch Terrafarm-Ausbringung bedingten PFT-Fracht im Ruhreinzugsgebiet aus den Zuläufen der Fläche in Brilon-Scharfenberg. Industriebürtige PFT-Einträge aus Kläranlagen waren im Einzugsgebiet der Möhne dagegen kaum feststellbar (<1 g/Tag) und mit Blick auf die Belastungssituation in der Möhne vernachlässigbar.

Entwicklung der Konzentrationen: Seit Inbetriebnahme der stationären Behandlungsanlage in Brilon-Scharfenberg im Juli 2007 (vgl. Kapitel 6.2.1) sind die PFT-Konzentrationen (Summe PFOA+PFOS) in der Möhne am Wasserwerk Möhnebogen (vor der Einmündung der Möhne in die Ruhr) von Spitzenwerten zwischen 0,6 und 1,0 µg/l (vor der Sanierung) im Jahr 2007 zunächst auf Werte unter 0,3 µg/l (2008) zurückgegangen. Seit April 2009 liegen die Konzentrationen an PFOA und PFOS in der Regel unterhalb der Bestimmungsgrenze. Als weitere

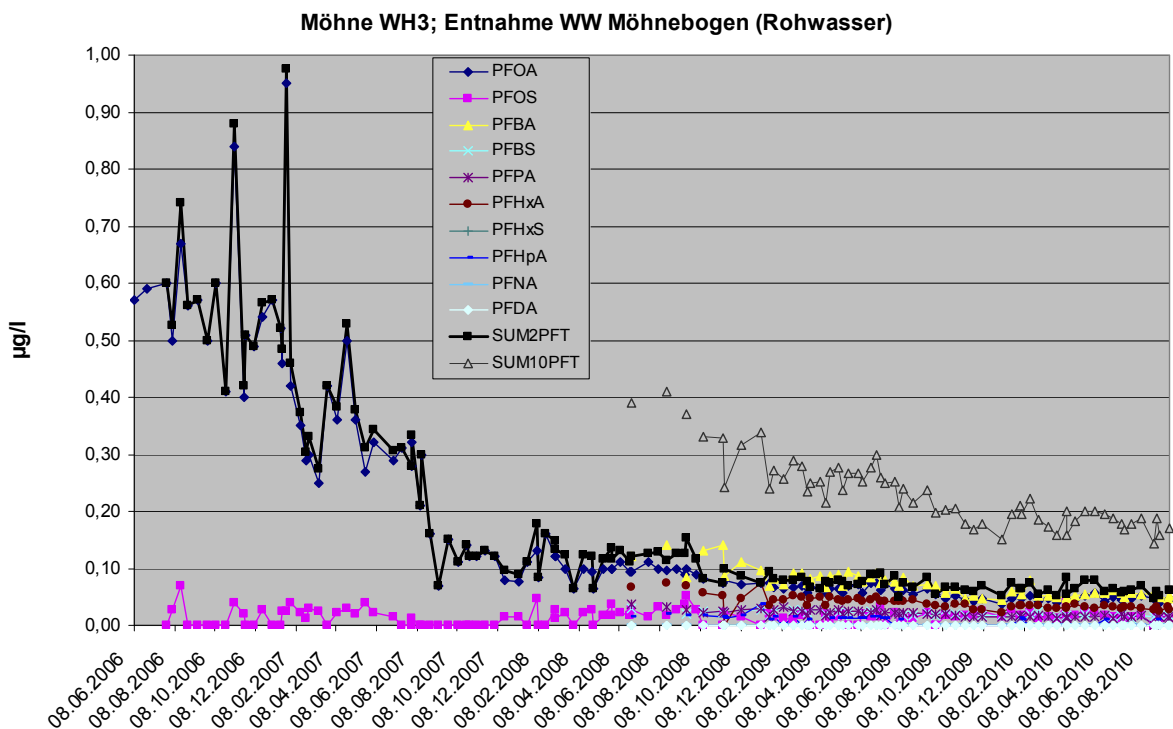


Abbildung 14: Verlauf der PFT-Konzentrationen im Rohwasser des Wasserwerks Möhnebogen 2006 – 2010

Figure 14: Development of PFS-concentrations in untreated water of waterworks Möhnebogen 2006 – 2010

PFT-Komponenten in der Möhne bzw. in den belasteten Zuflüssen zur Möhne festzustellen sind außerdem PFBA, PFPA und PFHxA. Abbildung 14 zeigt den Verlauf der PFT-Konzentrationen im Rohwasser des Wasserwerks Möhnebogen für den Zeitraum Juni 2006 bis August 2010.

Am Pegel Völlinghausen (vor der Talsperre) lagen die PFT-Konzentrationen der Möhne im Jahr 2006 im Messzeitraum Juni-Dezember im Mittel bei 0,417 µg/l PFOA und 0,029 µg/l PFOS. Im Jahr 2007 lag der Mittelwert für PFOA bei 0,181 µg/l und für PFOS bei 0,016 µg/l.

Im Jahr 2010 (Stand Anfang Dezember.2010) betragen die Mittelwerte 0,041 µg/l für PFOA und 0,011 µg/l für PFOS. Die PFT-Belastung der Möhne ist im Untersuchungszeitraum bis zum Jahr 2010 somit auf ca. 10 – 12 % verglichen mit der Ausgangsbelastung zurückgegangen. Abbildung 15 stellt den Verlauf der PFT-Konzentrationen in der Möhne unterhalb des Pegels Völlinghausen dar.

Der starke Rückgang der PFT-Konzentrationen in der Möhne hatte auch eine drastische Minderung der PFT-

Entwicklung der jährlichen PFT-Konzentrationen in der Möhne (WS4) unterhalb des Pegels Völlinghausen (Mittelwert; Standardabweichung)

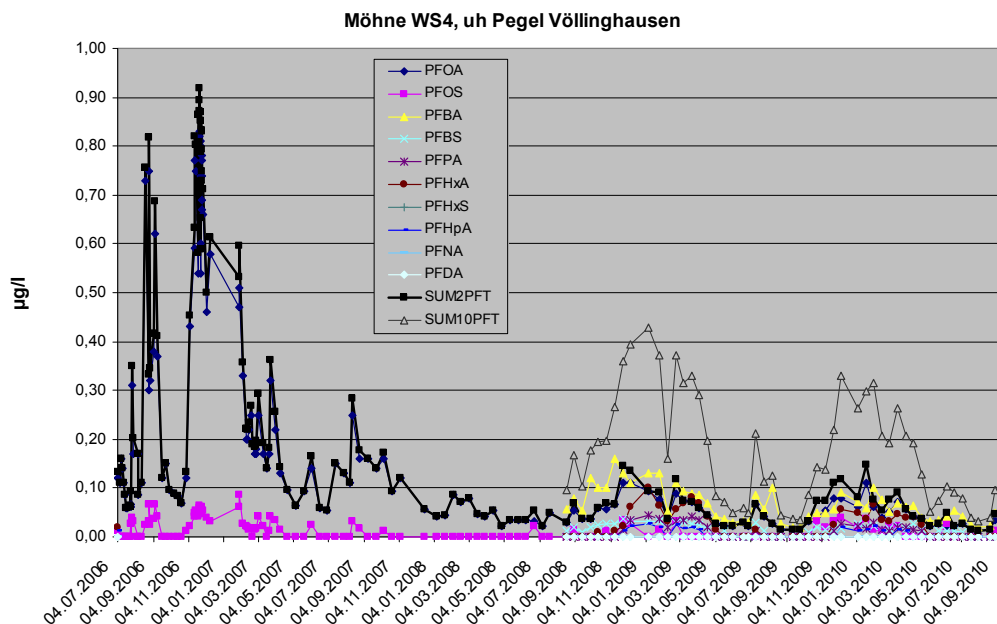
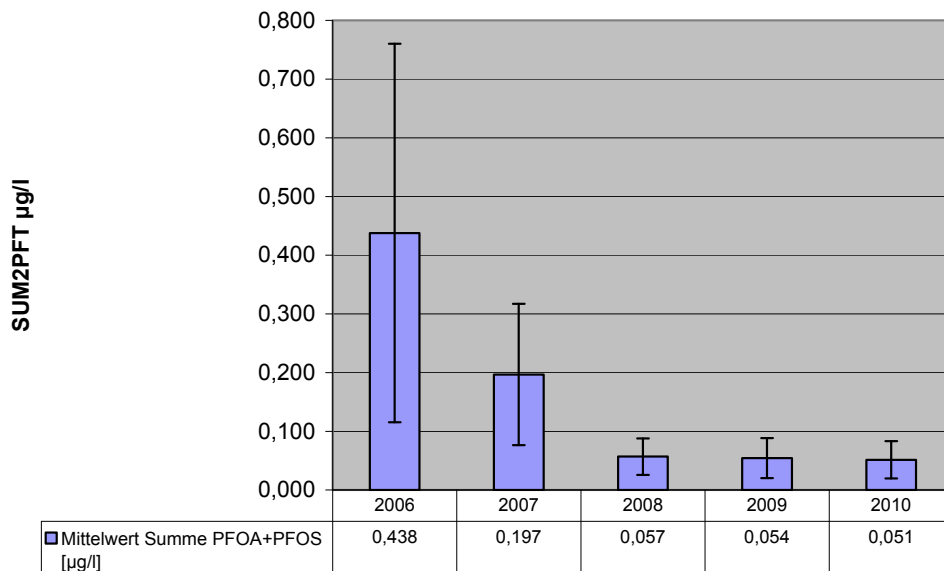


Abbildung 15: Verlauf der PFT-Konzentrationen in der Möhne, unterhalb des Pegels Völlinghausen 2006 – 2010

Figure 15: Development of PFS-concentrations in river Möhne downriver of water gauge Völlinghausen 2006 – 2010

Konzentrationsbereiche in der Möhnetalsperre zur Folge, wie Abbildung 16 illustriert.

Deutlich ist die Abnahme insbesondere für PFOA feststellbar. Das im Vergleich zur möhneaufwärts gelegenen Messstelle bei Völlinghausen (s.o.) etwas höhere Konzentrationsniveau in der Talsperre (bei geringerer Schwankung der Werte) kann durch das Speichervermögen und die ungleichmäßige Durchmischung in der Möhnetalsperre erklärt werden. Bei abnehmender Konzentration im Zulauf zur Talsperre ist innerhalb und unterhalb der Talsperre mit einer zeitlich verzögerten Abnahme und in der Folge mit (im beobachteten Messzeitraum) etwas höheren Konzentrationen in der Talsperre zu rechnen. Die Repräsentativität der Mittelwerte hängt auch vom beprobten Tiefengradienten sowie von den Messterminen und -intervallen ab. Für PFOS sind in der Talsperre anfänglich (2006 – 2008) leicht abnehmende bzw. derzeit stagnierende Jahresdurchschnittskonzentrationen auf niedrigem bis sehr niedrigem Niveau festzustellen. Dieser Verlauf deckt sich mit der Entwicklung der PFOS-Konzentrationen in den belasteten Zuflüssen zur Möhne (z.B. Steinbecke: deutliche Abnahme 2006 – 2008; Küttelbecke und Silberbach: leichte Zunahme 2006 – 2010; vgl. Tabelle 8), und lässt sich durch die verzögerte Freisetzung aus (bis dahin nicht sanierten) Böden erklären (Kap. 5.3.1). Ob es in der Talsperre auch zu einer Remobilisierung von PFOS aus dem

Sediment kommen kann, ist bislang ungeklärt; im Sediment lagen die Konzentrationen im Bereich bzw. unterhalb der Bestimmungsgrenze (PFOS <10 – 11 µg/kg).

In dem von der Fläche Brilon-Scharfenberg am stärksten betroffenen und einst am stärksten belasteten Gewässer Steinbecke sind die Konzentrationen seit Inbetriebnahme der mobilen Behandlungsanlage (Ende Januar 2007) von Spitzenwerten (Summe PFOA+PFOS) von ca. 100 – 150 µg/l auf Konzentrationen von 2 bis 6 µg/l und seit Inbetriebnahme der stationären Anlage (Juli 2007) auf 0,6 bis 3 µg/l zurückgegangen. Abgesehen von einem Einzelwert von 7,9 µg/l im Januar 2010 lag im Zeitraum 2009/2010 der Maximalwert bei 1,17 µg/l. Die Summe der 10 PFT erreicht seit Beginn der diesbezüglich kontinuierlichen Messungen im Oktober 2008 (abgesehen vom Einzelwert von 9 µg/l im Januar 2010¹) einen Maximalwert von 1,9 µg/l.

Auch in den vom Südteil dieser Fläche betroffenen Gewässern Kloßsiepen und Bermecke, die ebenfalls oberhalb der Messstelle Heidberg im Hochsauerlandkreis

¹ Spitzenbelastungen waren auf singuläre Ereignisse zurückzuführen, bei denen aufgrund von Starkregenereignissen ein Teil des gefassten Drainagewassers abgeschlagen werden musste, oder ereigneten sich im Zusammenhang mit betriebsbedingten Maßnahmen an der Sanierungsanlage.

Entwicklung der PFT-Konzentrationen in der Möhnetalsperre 2006-2010 (Mittelwert, Standardabweichung)
(RV-Messstelle "Möhnetalsperre vor Mauer", Tiefe 0-31 m)

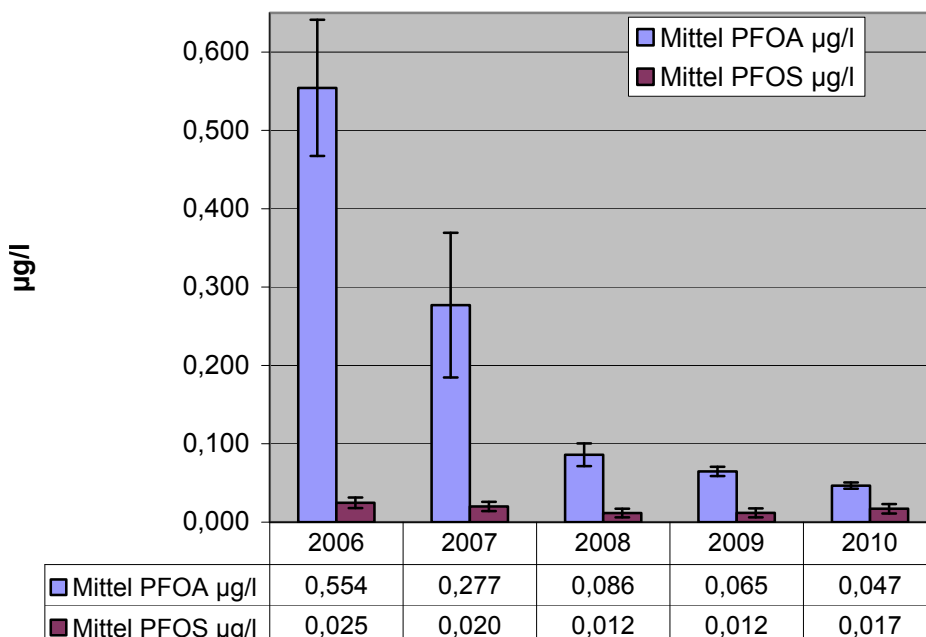


Abbildung 16: Entwicklung der PFOA- und PFOS-Konzentrationen in der Möhnetalsperre 2006 – 2008

Figure 16: Development of PFOA- and PFOS-concentrations in the Möhne barrage 2006 – 2008

(vor der Kreisgrenze Hochsauerlandkreis/Soest) in die Möhne münden, sind die Konzentrationen gesunken.

Abbildung 17 zeigt den Verlauf der PFT-Konzentrationen in der Steinbecke für den Zeitraum Mai 2006 bis September 2010.

Ein weiterer durch Terrafarm-Gemische belasteter Zufluss zur Möhne ist der Silberbach, der bei Rütthen (im Kreis Soest) von Süden her kommend, in die Möhne mündet. Hinsichtlich PFOS war ab 2006 zunächst eine geringfügige, aber stetige Zunahme an der Monitoring-Messstelle „Silberbach, vor Mündung in die Möhne“ festzustellen, wobei die PFOS-Konzentrationen nach wie vor auf vergleichsweise niedrigem Niveau blieben. Die PFOA-Konzentrationen hingegen sind auch bei dieser Messstelle, die nicht von einer Sanierungsmaßnahme profitierte, deutlich gesunken. Die unterschiedliche Entwicklung ist auf das unterschiedliche Auswaschungsverhalten von PFOA und PFOS aus Böden zurückzuführen, wie vom LANUV im Rahmen von Säulenelutionsversuchen gezeigt werden konnte (vgl. Kapitel 5.3.1). Demnach kann es bei PFOS zu einem zeitlich verzögerten Ansteigen kommen, während bei PFOA mit einem raschen Abklingen der Auswaschung zu rechnen war.

Abbildung 18 zeigt den Verlauf der PFT-Konzentrationen im Silberbach für den Zeitraum Juli 2006 bis September 2010.

Eine wiederum etwas andere Entwicklung der PFT-Konzentrationen zeigt sich in der Küttelbecke, die im Kreis Soest, ebenfalls bei Rütthen, allerdings von Norden her kommend, in die Möhne mündet. Anders als in den übrigen seit Mitte 2006 im Monitoring befindlichen Gewässern wurden die höchsten Konzentrationen hier erst im Jahr 2007 festgestellt (ebenfalls überwiegend PFOA) und zeigten auch weiterhin keine abnehmende Tendenz. Der Boden von einer im Einzugsgebiet der Küttelbecke liegenden, besonders hoch belasteten Ausbringungsfläche wurde Ende 2008 abgetragen (vgl. Kapitel 6.2.2).

Abbildung 19 zeigt den Verlauf der PFT-Konzentrationen in der Küttelbecke für den Zeitraum Juli 2006 bis September 2010.

Den Vorflutern der Belastungsflächen ist sowohl die charakteristische PFT-Zusammensetzung gemeinsam (Dominanz von PFOA und kürzerkettigen Perfluorcarbonsäuren; vergleichsweise geringe Anteile von PFOS und anderen Perfluorsulfonsäuren), als auch die Abhängigkeit von Witterungsereignissen und saisonalen Schwankungen: Bei gesättigten Bodenverhältnissen (v.a. im Winterhalbjahr) kommt es zu verstärkten Einträgen in die Vorfluter. Insgesamt nimmt die Amplitude dieser Schwankungen seit 2006 bei allen untersuchten Vorflutern ab. Dies gilt auch für die betroffenen Vorfluter im Lippe-Einzugsgebiet.

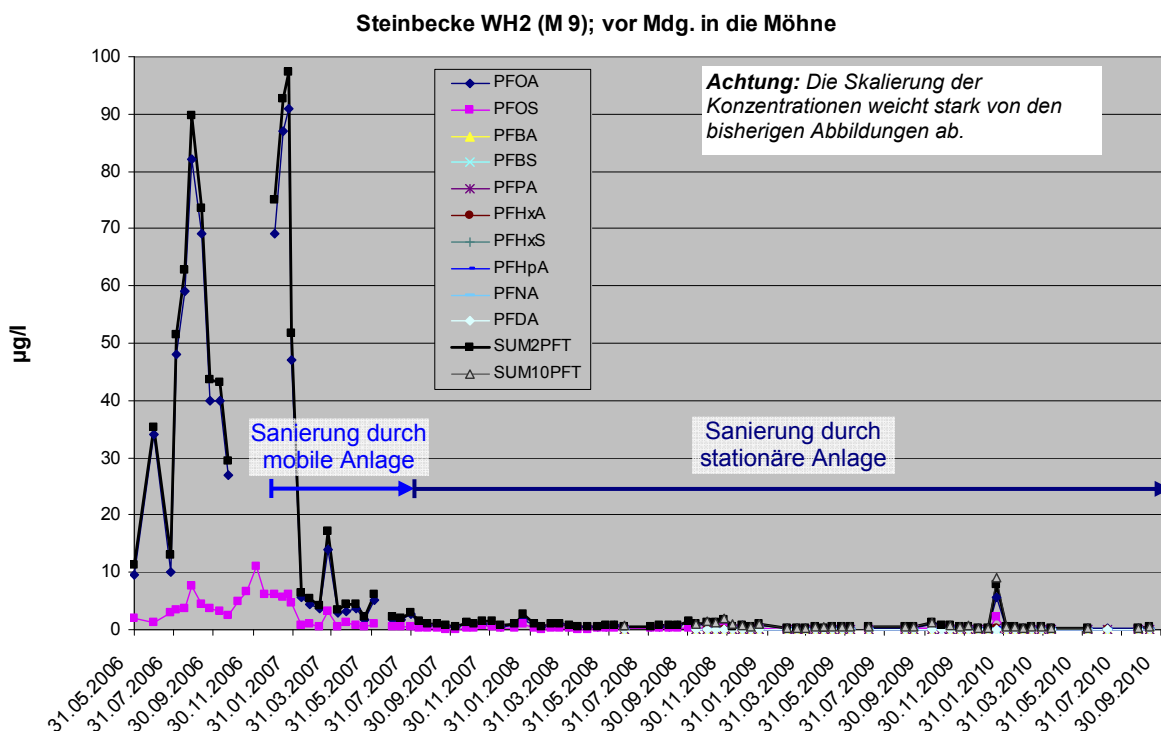


Abbildung 17: Verlauf der PFT-Konzentrationen in der Steinbecke

Figure 17: Development of PFS-concentrations in river Steinbecke

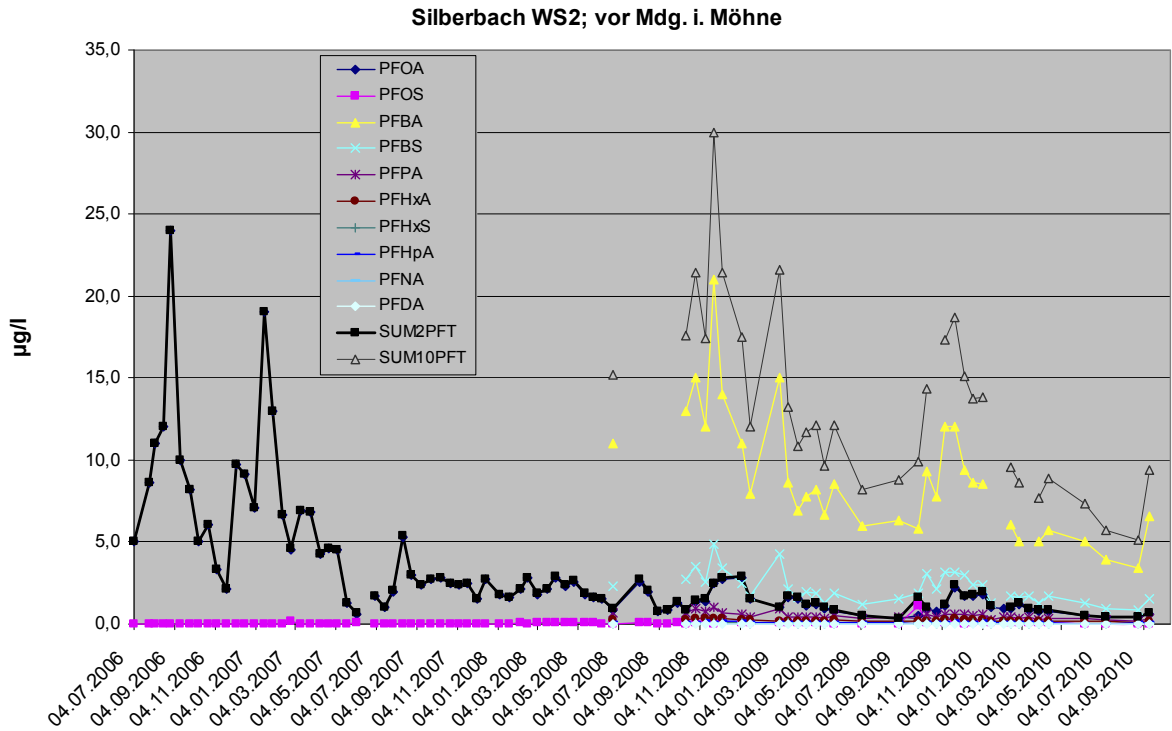


Abbildung 18: Verlauf der PFT-Konzentrationen im Silberbach

Figure 18: Development of PFS-concentrations in river Silberbach

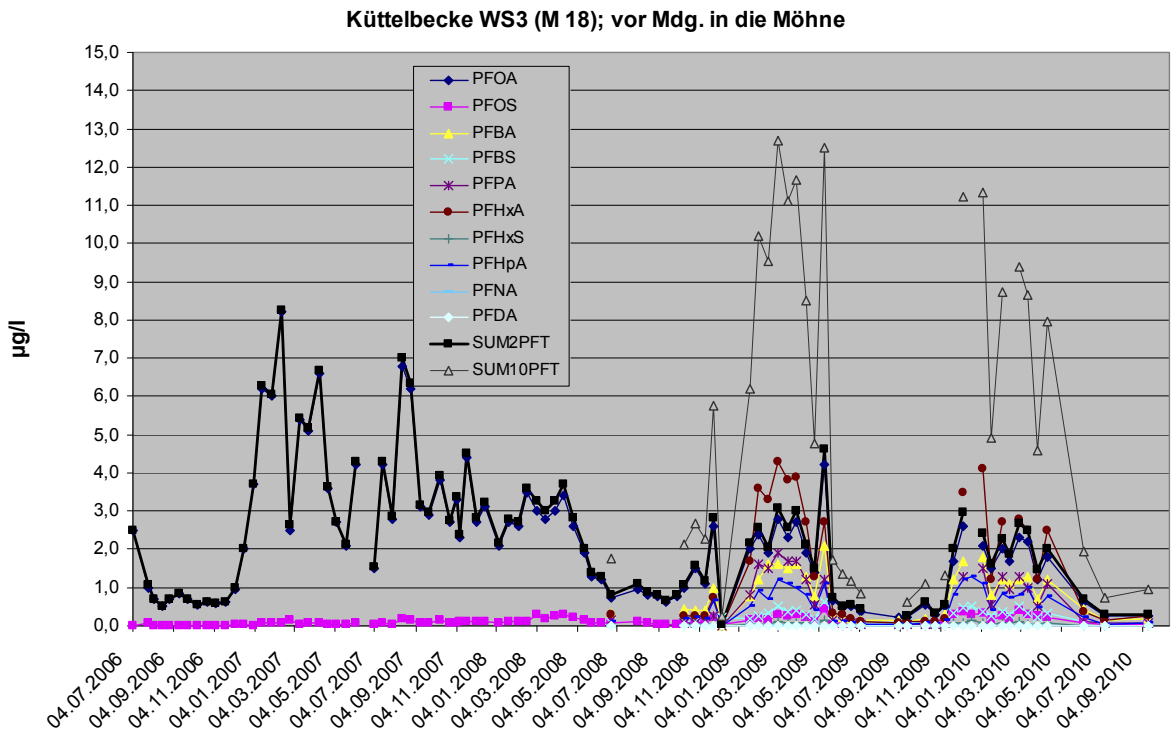


Abbildung 19: Verlauf der PFT-Konzentrationen in der Küttelbecke

Figure 19: Development of PFS-concentrations in river Küttelbecke

Einzugsgebiet der Lippe

PFT-belastete Ausbringungsflächen des Abfallgemisches Terrafarm befinden sich auch im Einzugsgebiet der Lippe. Betroffen sind unter anderem die Gewässer Brandenbäumer bzw. Gescher Bach, Gieseler sowie einige kleinere, z.T. nicht immer Wasser führende Nebengewässer und Quellen (u.a. Geseker Spring, Störmeder Bach, Quelle Bullerloch/Erwitte) im Raum Lippstadt (Gemeinden Geseke, Lippstadt und Erwitte). Anders als im Möhne- und Ruhreinzugsgebiet wird in diesem Abschnitt der Lippe kein Oberflächenwasser oder Uferfiltrat für die Trinkwasserversorgung gewonnen.

Strategisch ausgewählte Monitoringmessstellen wurden in diesem Gebiet seit November 2006 im 14-tägigen Turnus untersucht. In diesem Turnus untersucht wurde auch die Lippe in Lippborg an einer Messstelle, die sich weiter stromabwärts in der Gemeinde Lippetal befindet. Abbildung 20 zeigt die Lage der Monitoringmessstellen im Teileinzugsgebiet der Lippe, das durch Terrafarm-Bodenbelastungen betroffen ist, im Überblick.

Die PFT-Konzentrationen (Summe PFOA+PFOS) im Gieseler Bach sind von Werten zwischen 0,16 und 1,5 µg/l (meist nur PFOA) in den Jahren 2006/2007 mittlerweile (im Jahr 2010) auf Werte zwischen 0,1-0,42 µg/l PFOA und < 0,01 – 0,097 µg/l PFOS zurückgegangen. Als Hauptkom-

ponente dominiert weiterhin PFOA. Im Brandenbäumer bzw. Gescher Bach wurden die höchsten Konzentrationen bis 0,53 µg/l (nur PFOA) im Jahr 2007 gemessen.

Seit 2008 sind die Werte sowohl bei PFOA als auch bei PFOS rückläufig und liegen (Summe PFOA+PFOS) mittlerweile (Stand Juni 2010) in der Regel unterhalb von 0,2 µg/l mit einem PFOA-Maximalwert von 0,16 µg/l. Höhere Konzentrationen sind zum einen im Störmeder Bach bei Quelle Simon (Gemeinde Geseke) festzustellen, der an der Gemeindegrenze Geseke / Salzkotten / Lippstadt in den Brandenbäumer bzw. Gescher Bach mündet. Allerdings scheinen die Gehalte leicht abzunehmen. Während 2008 vereinzelte Konzentrationen (Summe PFOA+PFOS) von über 2 µg/l auftraten, wurden 2009 Werte von 0,44 – 1,83 µg/l gemessen. 2010 wurden Konzentrationen von 0,33 – 0,94 µg/l ermittelt (Stand April 2010). Zum anderen waren auch im Sudhoffgraben (Gemeinde Hörste / Mönninghausen), einem Nebengewässer der Lake, welche bei Lipperode in die Lippe mündet, höhere Gehalte festzustellen. Hier wird in der Regel nur PFOA nachgewiesen, und bei offenbar stagnierender Tendenz treten vereinzelt Konzentrationen oberhalb von 1 µg/l auf. Sämtliche genannten Messstellen befinden sich im Einflussbereich von Ausbringungsflächen des Abfallgemisches Terrafarm.

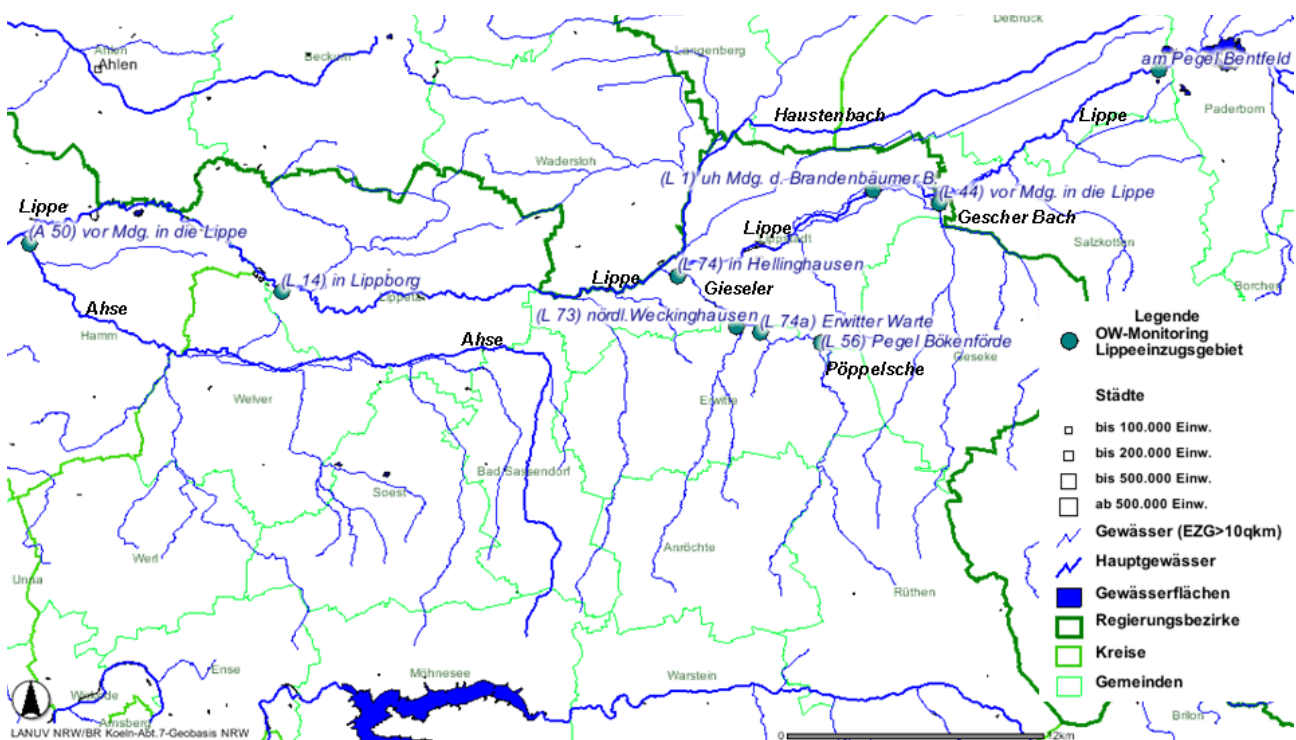


Abbildung 20: Übersichtskarte der Monitoringmessstellen in dem durch Terrafarm-Bodenbelastungen betroffenen Teileinzugsgebiet der Lippe

Figure 20: Survey map of monitoring points in the partial watershed of river Lippe affected by Terrafarm soil-contaminations

Die WRRL-Überblicksmessstelle „Lippborg“ befindet sich im Fließverlauf der Lippe unterhalb der Einmündung der genannten PFT-belasteten Gewässer, die im Raum Lippstadt links der Lippe zufließen. Die Konzentrationen (Summe PFOA+PFOS) liegen in der Regel deutlich unterhalb von 0,1 µg/l. Ein singulärer Spitzenwert knapp unter 0,3 µg/l wurde im Juni 2007 festgestellt. Der höchste 2010 gemessene Wert lag bei 0,066 µg/l (Stand September 2010). Der PFOA-Anteil liegt im Mittel bei 88%; meist liegt die PFOS-Konzentration unterhalb oder im Bereich der Bestimmungsgrenze (< 0,01 bzw 0,025 µg/l).

**Untersuchungsprogramm 2:
Belastungsorientierte Untersuchungen, die nicht im Zusammenhang mit Bodenbelastungen (Terraform-Aufbringung) stehen**

Diese Untersuchungen wurden im Einflussbereich von Abwasser-Einleitungen initiiert, bei denen eine relevante PFT-Belastung > 0,3 µg/l (Summe PFOA+PFOS) festgestellt worden ist (Kläranlagen, industrielle Direktleitungen, Deponien).

Ergebnisse von Untersuchungsprogramm 2

Im Ruhrlängsverlauf zeigte sich bei den intensiven Untersuchungen im Jahr 2006 an der mittleren und unteren

Ruhr – also unterhalb der Möhнемündung – eine flussabwärts zunehmende PFOS-Belastung (vgl. Abbildung 11), die eindeutig nicht auf Einträge der Terraform-Aufbringungsflächen im oberen Ruhr- und Möhneeinzugsgebiet zurückzuführen war. Dagegen blieben die PFOA-Frachten in der Ruhr im weiteren Flusslauf unterhalb der Möhнемündung abwärts konstant, und die PFOA-Konzentrationen längs der Ruhr zeigten eine durch Verdünnungseffekte erklärable Abnahme. Für PFOA wurden im weiteren Ruhrverlauf gewässerseitig keine weiteren relevanten Eintragsquellen festgestellt, wohl aber für PFOS.

Die relevanten zusätzlichen PFOS-Quellen wurden daraufhin ab November 2006 durch ein umfassendes landesweites Untersuchungsprogramm der kommunalen und industriellen Abwassereinleitungen untersucht und identifiziert (vgl. Kapitel 5.2.7). Seit Ausdehnung des Parameterumfangs der Analytik zeigt sich, dass neben PFOS auch PFBS in relevanten Konzentrationen über Abwässer eingetragen wird. Besonders wirkten sich an der mittleren und unteren Ruhr die Abwassereinleitungen von Kläranlagen aus, unter anderem im Einzugsgebiet der Lenne, die im Bereich der Stadt Hagen, oberhalb des Hengstey-Sees in die Ruhr mündet. Der Hauptanteil in diesem Flussabschnitt stammte aus den beiden Klärwerken Rahmedetal und Werdohl. Haupteinleiter war – neben einer Anzahl weiterer PFT-einleitender Betriebe –

Tabelle 11: Durch PFT-haltige Abwassereinleitungen beeinflusste Fließgewässer, bei denen im Zeitraum 2008-2009 der Mittelwert PFOA+PFOS („SUM2PFT“) über 0,1 µg/l oder die Summe aller gemessenen PFT („SUM10PFT“) oberhalb von 1,0 µg/l lag

Table 11: Rivers affected by PFS-containing sewage discharges with a mean above 0.1 µg/l (PFOA+PFOS, „SUM2PFT“) or with a mean above 1.0 µg/l (sum of all measured PFS, „SUM10PFT“)

Gewässer/Messstelle	PFBA	PFBS	PFPA	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNA	PFDA	SUM 2 PFT	SUM 10 PFT
Abbabach v. Mdg. i. d. Ruhr	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,29	< 0,01	< 0,01	0,29	0,29
Lenne oh Altena	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	0,31	< 0,01	< 0,01	0,32	0,31
Baarbach uh KA Baarbacht.	0,07	0,77	0,08	0,37	0,98	0,11x	0,29	2,20	< 0,01	< 0,01	2,49	4,87
Baarbach v. Mdg. i. d. Ruhr	0,02	0,96	0,03	0,09	0,17	0,04	0,07	0,61	< 0,01	< 0,01	0,68	1,98
Schlittenbach uh RV KLG	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	0,05	0,13	k.A.	k.A.	0,18	k.A.
Öse uh Hemer	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	< 0,01	0,12	k.A.	k.A.	0,12	k.A.
Rahmede uh KA Rahmedetal	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	< 0,01	2,20	k.A.	k.A.	2,20	k.A.
Rahmede v. Mdg. i. d. Lenne	< 0,01	0,33	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,80	< 0,01	< 0,01	0,80	1,14
Salzbach uh Dep. u. KA Werl	< 0,01	0,09	0,01	0,03	< 0,01	0,01	0,01	0,31	< 0,01	< 0,01	0,32	0,45
Reiherbach uh Windelsbleiche	< 0,01	< 0,01	0,02	0,03	0,01	0,06	0,14	0,16	0,15	0,07	0,30	0,65
Reiherbach v. Mdg. i. d. Lutter	< 0,01	< 0,01	0,01	0,01	< 0,01	0,03	0,08	0,08	0,08	0,04	0,16	0,32
Issel vor Landesgrenze	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,04	0,10	< 0,01	< 0,01	0,14	0,14
Rheder Bach uh KA Rhede	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	0,34	0,06	k.A.	k.A.	0,40	k.A.
Marpe (Zufl. Passade)	0,08	0,01	0,36	0,63	< 0,01	0,06	0,09	< 0,01	< 0,01	0,01	0,09	1,22

Werte in µg/l; „uh“ = unterhalb von ...; „oh“ = oberhalb von ...; k.A.: keine Angabe; „<“ für Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze

ein Unternehmen aus dem Bereich der Oberflächen- und Kunststofftechnik (Kunststoffgalvanik), das sowohl im Einzugsgebiet der Kläranlage Rahmedetal, als auch im Einzugsgebiet der Kläranlage Werdohl einen Sitz hat.

Landesweite Untersuchungen im Auslauf potenziell PFT-belasteter Kläranlagen zeigten, dass im Einflussbereich industriebürtiger Abwässer in ganz NRW punktuell belastete Gewässerabschnitte bzw. Nebengewässer vorzufinden waren. Tabelle 11 führt die durch PFT-haltige Abwassereinleitungen beeinflussten Fließgewässer auf, bei denen im Zeitraum 2008 – 2009 der Mittelwert PFOA+PFOS über 0,1 µg/l oder die Summe aller gemessenen PFT oberhalb von 1,0 µg/l lag.

Erhöhte PFOS-Konzentrationen wurden in Gewässern gefunden, die durch Einleitungen PFT-haltiger Abwässer (Galvanik, CPB-Anlagen) beeinflusst sind. Dazu zählen beispielsweise Lenne, Baarbach, Rahmede, Öse und Schlittenbach. PFOA und PFOS, begleitet von länger-kettigen PFT, waren in einzelnen Gewässern auffällig, die durch Abwässer beispielsweise aus der Textilindustrie (Großwäscherei, Textilausrüster; ehemalige Rieselfelder) beeinflusst sind. In diesem Zusammenhang auffällig waren vor allem der Reiherbach und der Rhederbach.

Die Sonderuntersuchungen in stehenden Gewässern (z.B. „Ville-Seen“) werden in Kapitel 5.2.4 dargestellt.

Untersuchungsprogramm 3: Landesweites Überblicksmonitoring zur systematischen Ermittlung der PFT-Belastung im Gewässernetz NRW und zur Ermittlung von möglichen weiteren Belastungsquellen

Im Rahmen der landesweiten Gewässerüberwachung werden die Überblicksmessstellen gemäß WRRL auf PFT untersucht; Gewässer mit Bedeutung für die Trinkwasserversorgung (z.B. Rhein und Ruhr) werden dabei häufiger untersucht. Mindestens einmalig vom LANUV untersucht wurden alle Gewässer(-abschnitte), die im Rahmen des Biotamonitorings (Fischmonitoring) beprobt wurden. Diese Messstellen überlappen weitgehend mit WRRL-Überblicksmessstellen und teilweise mit Belastungsmessstellen an Kläranlagenausläufen. Das PFT-Monitoring an ausgewählten Überblicksmessstellen wird auch in Zukunft zur Überwachung der Langzeitentwicklung im Gewässernetz dienen.

Landesweit lagen in NRW im Jahr 2009 Untersuchungen zu mehr als 300 Messstellen an über 100 unterschiedlichen Fließgewässern vor. Abbildung 21 zeigt alle seit 2006 auf PFT untersuchten Messstellen im Überblick (Stand: 09/2010).

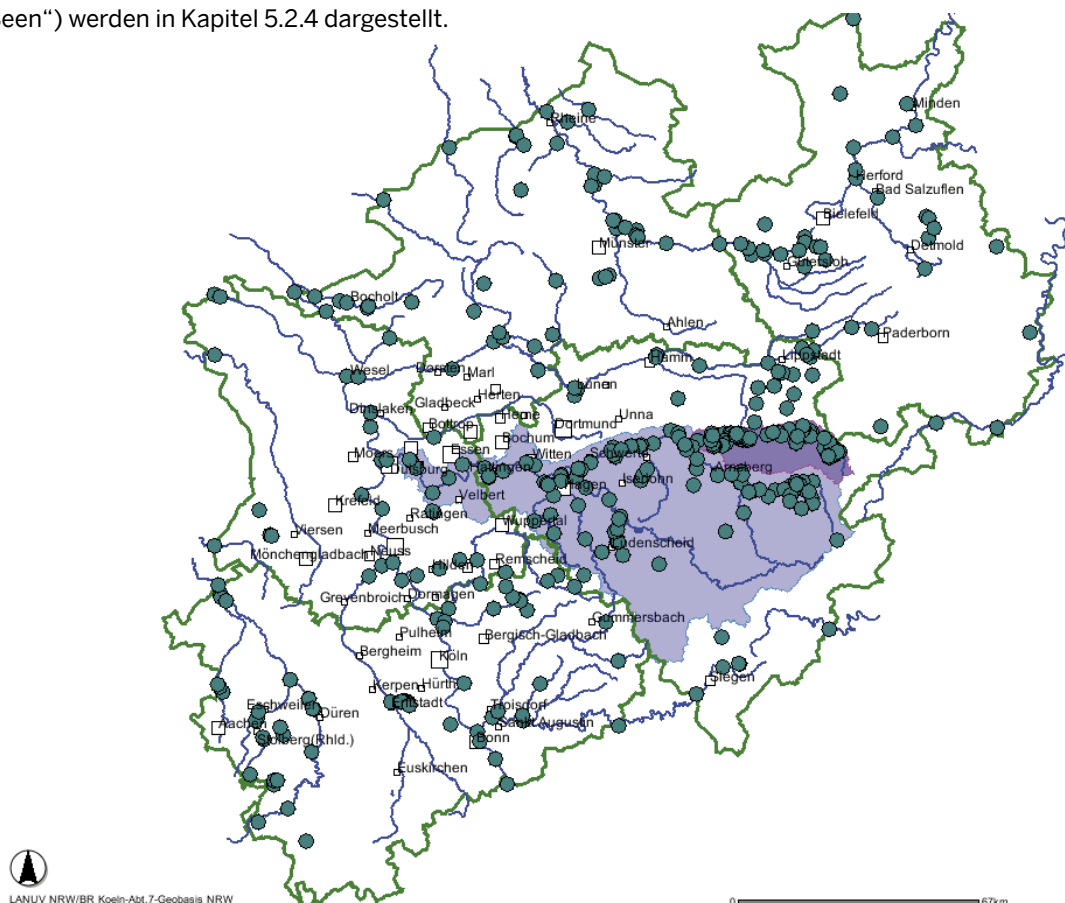


Abbildung 21: Verteilung aller seit 2006 auf PFT untersuchten Messstellen im Gewässernetz Nordrhein-Westfalens

Figure 21: Allocation of all monitoring points in North Rhine-Westphalia where PFS were analyzed since 2006

Ergebnisse von Untersuchungsprogramm 3

In den Hauptgewässern Nordrhein-Westfalens einschließlich der Ruhr liegen die Summen PFOA+PFOS in der Regel unterhalb des Zielwertes von 0,1 µg/l. In der Ruhr liegen die Werte seit 2007 im Mittel ebenfalls darunter, nur punktuell bzw. kurzfristig werden noch Werte erreicht, die knapp über 0,1 µg/l liegen. Tabelle 12 zeigt die PFT-Konzentrationen in Hauptgewässern in NRW.

Eine allgemeine „diffuse“ Hintergrundbelastung konnte bei einer Bestimmungsgrenze von jeweils 0,01 µg/l für PFOA, PFOS und die weiteren PFT nicht festgestellt werden. Umgekehrt bedeutet dies, dass an einer Gewässermessstelle mit wiederholten Positivbefunden, die oberhalb von 0,01 µg/l liegen, mit einer Eintragsquelle im Einzugsgebiet gerechnet werden muss. Bezüglich der Einzelkomponente PFOS sind allenfalls Befunde knapp

Tabelle 12: PFT-Konzentrationen in Hauptgewässern in NRW, Mittelwerte im Zeitraum 2008 – 2009

Table 12: PFS-concentrations in main rivers in North Rhine-Westphalia (means) in the period 2008 – 2009

PFT-Substanz	Neuss, Erft (5,42 km)	Wesel, Lippe (3,74 km)	Bad Honnef, Rhein (640 km rechts)	Kleve-Bimmen, Rhein (865 km links)	Frönden-berg, Ruhr (112,5 km rechts)	Hattingen, Ruhr (55,8 km links)	Menden, Sieg (8,717 km)	Opladen, Wupper (5,391 km)	Emscher-Mündung
PFBA	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,042	0,035	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
PFBS	0,011	< 0,01	< 0,01	0,032	0,010	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,021
PFPA	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,010	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
PFOA	< 0,01	0,017	< 0,01	< 0,01	0,033	0,014	< 0,01	< 0,01	0,024
PFOS	< 0,01	0,011	0,011	0,011	0,014	0,033	< 0,01	0,020	0,031
PFHxA	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,017	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,023
PFHxS	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
PFHpA	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
PFNA	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
PFDA	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

Werte in µg/l; Stand der Auswertung: 02/2010

Mittlere PFT-Konzentrationen im Rhein (2008-2009)

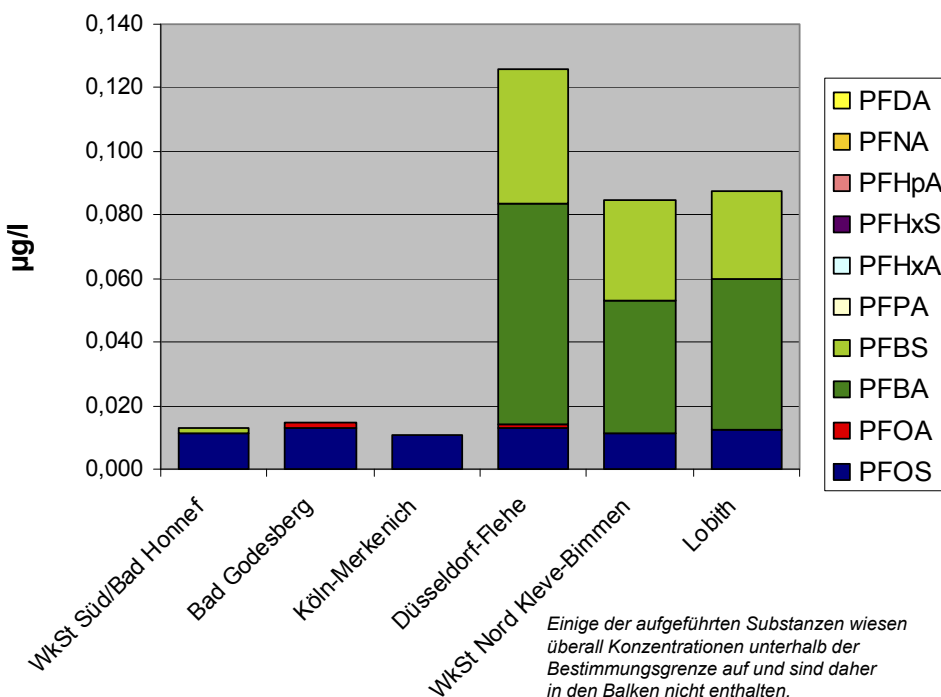


Abbildung 22: Mittlere PFT-Konzentrationen im nordrhein-westfälischen Rheinschnitt Bad Honnef – Kleve-Bimmen im Zeitraum 2008 – 2009

Figure 22: Mean PFS-concentrations in the North Rhine-Westphalian part of river Rhine Bad Honnef – Kleve-Bimmen in the period 2008 – 2009

über 0,01 µg/l (0,01 – 0,02 µg/l) in den Gewässern teils auch ohne besondere Punktquelle(n) anzutreffen.

Weitere PFT neben PFOA und PFOS werden insbesondere im Rhein unterhalb der Einleitung eines Produktionsstandortes der chemischen Industrie gefunden. Dabei handelt es sich um die kürzerkettigen PFT mit jeweils 4 Kohlenstoff-Atomen PFBA (Perfluorbutansäure) und PFBS (Perfluorbutansulfonäure), wie Abbildung 22 illustriert. PFBA und PFBS sind aufgrund der niedrigeren Halbwertszeiten beim Menschen und der geringeren Toxizität in einigen PFOS-freien Ersatzprodukten enthalten. Aufgrund ihrer Persistenz und Wasserlöslichkeit vermögen sie jedoch ebenfalls ins Trinkwasser zu gelangen und sind bei der Trinkwassergewinnung und -aufbereitung aufgrund der geringeren Sorptivität im Vergleich zu PFOA und PFOS mit den gängigen Verfahren (hier: Boden- bzw. Uferpassage, Aktivkohle) noch wesentlich schwerer, bzw. nur mit gesteigertem Aufwand zurückzuhalten.

Seltener und in geringeren Konzentrationen werden in einzelnen Gewässern/-abschnitten auch PFHxA (Perfluorhexansäure) und PFPA (Perfluorpentansäure) gefunden. PFHxA kann ebenfalls in PFOS-Ersatzstoffen (z.B. Netzmittel in der Galvanik, Löschschaumprodukte auf Basis von Fluorpolymeren oder Fluortensiden) enthalten sein oder daraus gebildet werden. In der Ruhr und in der Lippe stammen Anteile der gefundenen kürzerkettigen PFT (v.a. PFBA, PFHxA, PFPA) auch aus den verunreinigten Böden im Hochsauerland.

Abbildung 23 zeigt die im Zeitraum 2009-2010 auf PFT untersuchten Messtellen in NRW mit den jeweils aktuellen Ergebnissen. Das Einzugsgebiet der Ruhr ist hellblau, das Einzugsgebiet der Möhne dunkelblau hervorgehoben. Dargestellt sind alle Messstellen aus dem Intensivmonitoring im Möhne-, Ruhr- und Lippeinzugsgebiet, aus sonstigen belastungsorientierten Untersuchungen sowie aus dem Überblicksmonitoring (Untersuchungsprogramme 1 – 3).

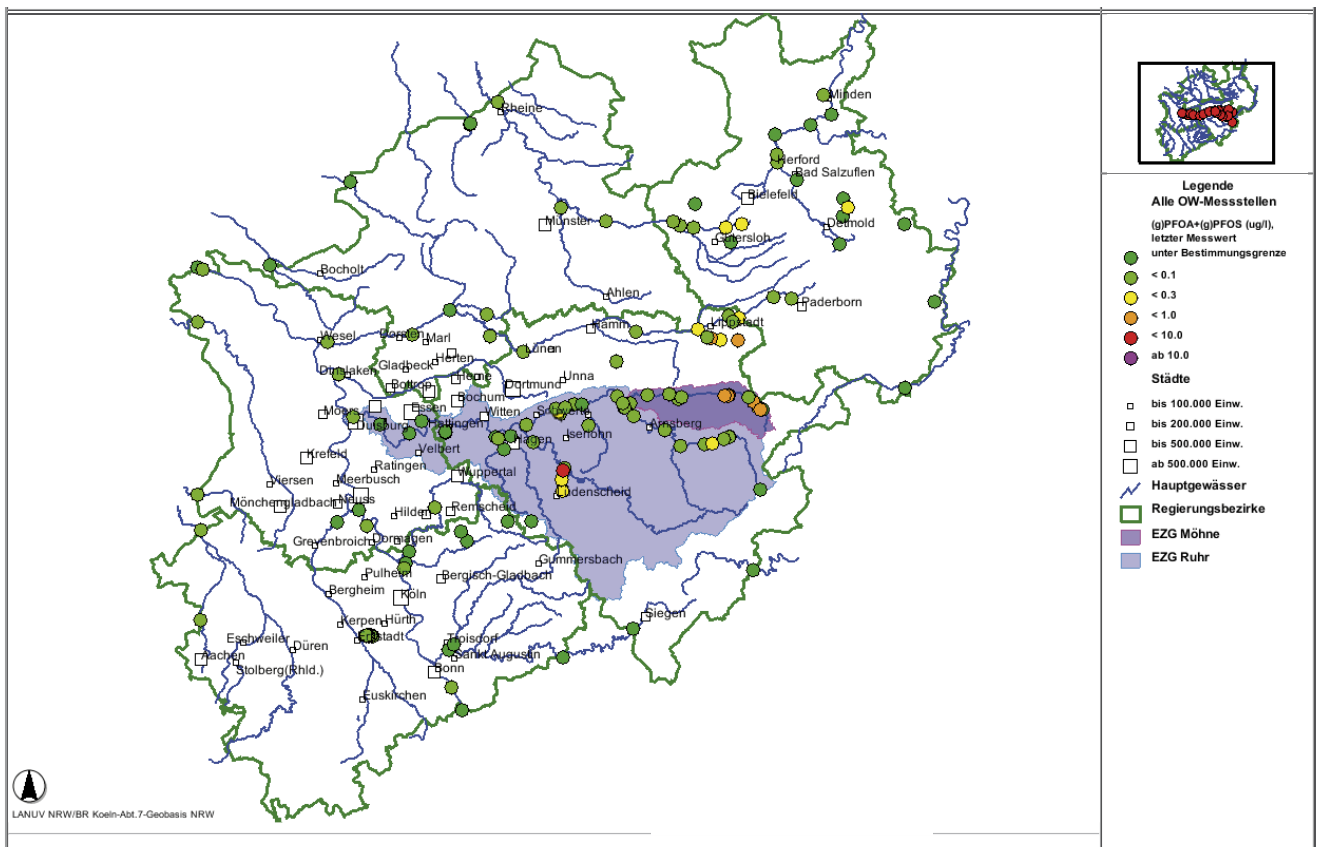


Abbildung 23: Verteilung der PFT-Messstellen im Gewässernetz Nordrhein-Westfalens im Zeitraum 2009 – 2010 mit jeweils letztem Messwert (Summe PFOA+PFOS)

Figure 23: Allocation of PFS-monitoring points in North Rhine-Westphalia (2009 – 2010) with in each case last indicated value (sum PFOA+PFOS)

5.2.4 Seen

In drei miteinander verbundenen Tagebaurestseen im Rhein-Erft-Kreis („Ville-Seen“) wurden durch das LANUV, Außenstelle Bonn, im Jahr 2008 auffällige PFT-Belastungen festgestellt. Anlass für die Untersuchungen war ein Brandfall im Sommer 2008, bei dem der Eintrag von PFT-haltigen Löschschaummitteln vermutet wurde. Durch nachfolgende Untersuchungen konnte eine maßgebliche PFT-Kontamination in einer Verbindungsrinne zum Roddersee (auch: „Dinnendahlsee“) identifiziert werden. Die betreffende Einleitung, die von einem Betriebsgelände (Abfallbehandlungsanlage) stammte, wurde daraufhin im September 2008 verschlossen; später wurde auch das Schlammbecken geräumt. Der Schlamm wurde ordnungs-

gemäß entsorgt. Nachfolgende Untersuchungen ab September 2008 in der betroffenen Rinne sowie im Roddersee und in den in Fließrichtung mit dem Roddersee verbundenen Seen (Concordia- und Köttinger See) zeigen – u.a. hinsichtlich der Hauptkomponente PFOS – inzwischen eine abnehmende Tendenz. Tabelle 13 zeigt die Entwicklung der PFT-Konzentrationen im Roddersee nach Beendigung der Einleitung.

Im Zulauf des Roddersees liegen die PFOS-Gehalte seit Anfang 2009 bei < 0,02 µg/l und die Summe PFOA+PFOS bei maximal 0,04 µg/l. Im Ablauf wurde im Zeitraum 2009/2010 ein Maximalwert für PFOS von 0,16 µg/l und für die Summe PFOA+PFOS von 0,19 µg/l gemessen. Die Konzentrationen in Concordia- und Köttinger See liegen darunter.

Tabelle 13: Entwicklung der PFT-Belastungen in einem Tagebaurestsee der Ville (Roddersee) nach Schließung einer PFT-haltigen Abwassereinleitung

Table 13: Development of the PFS-concentrations in an artificial lake (Roddersee) after the stop of a PFS-containing sewage discharge

Datum	PFBA	PFBS	PFPA	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNA	PFDA	SUM2 PFT	SUM10 PFT
Wasser 1 m unterhalb der Oberfläche (1 m below surface)												
01.08.08	0,01	<0,01	0,02	0,03	0,02	<0,01	0,03	0,19	<0,01	<0,01	0,22	0,31
24.09.08	0,01	<0,01	0,03	0,04	0,02	<0,01	0,04	0,20	<0,01	<0,01	0,24	0,33
11.11.08	0,01	0,01	0,03	0,04	0,03	<0,01	0,03	0,23	<0,01	<0,01	0,26	0,37
04.03.09	0,01	<0,01	0,02	0,03	0,02	<0,01	0,03	0,14	<0,01	<0,01	0,17	0,25
06.05.09	<0,01	<0,01	0,01	0,02	<0,01	<0,01	0,02	0,09	<0,01	<0,01	0,11	0,14
08.09.09	0,01	<0,01	0,02	0,02	<0,01	<0,01	0,03	0,10	<0,01	<0,01	0,13	0,17
09.12.09	0,01	<0,01	0,02	0,02	0,01	<0,01	0,03	0,11	<0,01	<0,01	0,14	0,20
29.03.10	<0,01	<0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,02	0,06	<0,01	<0,01	0,08	0,10
21.09.10	<0,01	<0,01	0,02	0,02	<0,01	<0,01	0,02	0,08	<0,01	<0,01	0,10	0,13
Wasser 1 m über Grund (1 m above ground)												
01.08.08	0,01	0,02	0,02	0,04	0,03	<0,01	0,04	0,36	<0,01	<0,01	0,40	0,52
24.09.08	0,01	0,02	0,02	0,04	0,03	0,01	0,04	0,49	<0,01	<0,01	0,53	0,66
11.11.08	0,01	0,01	0,03	0,04	0,03	<0,01	0,03	0,22	<0,01	<0,01	0,25	0,36
04.03.09	0,01	<0,01	0,02	0,03	0,02	<0,01	0,03	0,18	<0,01	<0,01	0,21	0,30
06.05.09	0,01	<0,01	0,02	0,03	0,02	<0,01	0,03	0,15	<0,01	<0,01	0,18	0,25
08.09.09	0,01	<0,01	0,02	0,03	0,02	<0,01	0,03	0,18	<0,01	<0,01	0,21	0,29
09.12.09	0,01	<0,01	0,02	0,02	<0,01	<0,01	0,02	0,10	<0,01	<0,01	0,12	0,17
29.03.10	0,01	<0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,02	0,06	<0,01	<0,01	0,08	0,12
21.09.10	<0,01	<0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,02	0,06	<0,01	<0,01	0,08	0,11
Sediment (sediment)												
01.08.08	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	48	<10	<10	48	48
04.03.09	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	56	<10	<10	56	56
06.05.09	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	55	<10	<10	55	55
08.09.09	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	34	<10	<10	34	34
09.12.09	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	43	<10	<10	43	43
29.03.10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	24	<10	<10	24	24
21.09.10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	32	<10	<10	32	32

Werte in µg/l (Wasser) bzw. in µg/kg (Sediment); Stand: 12/2010

5.2.5 Trinkwasser

Der Schadensfall infolge illegaler Abfallbeseitigung im Sauerland war von überragender Bedeutung für die Trinkwasserversorgung in Nordrhein-Westfalen (vgl. Kapitel 5.1). Am stärksten betroffen war das Wasserwerk Möhnebogen, das Teile der Stadt Arnsberg mit Trinkwasser versorgt.

Im Zeitraum Juni bis Juli 2006 wurden dort PFT-Spitzenbelastungen in einem Bereich von 0,5 bis 0,6 µg/l (PFOA) im Trinkwasser entdeckt. Aufgrund der festgestellten Überschreitung des Vorsorgemaßnahmenwertes für sensible Gruppen (VMW_s, vgl. Tabelle 3 in Kapitel 4.2.1) wurde auf Empfehlung der Trinkwasserkommission als erste Sofortmaßnahme ab Juni 2006 zunächst Trinkwasser in Flaschen an Säuglinge, stillende Mütter und Schwangere ausgegeben. Wenige Wochen später, bereits am 14. Juli 2006, konnte eine mobile Aktivkohlefilteranlage erfolgreich in Betrieb genommen werden, die später durch eine stationäre Anlage ersetzt wurde und nach wie vor zur Reduzierung der PFT-Belastungen des aus der Möhne entnommenen Oberflächenwassers dient (vgl. Kapitel 6.3). Die Trinkwasserleitwerte für PFOA, PFOS und PFBA und die gesundheitlichen Orientierungswerte der Trinkwasserkommission für weitere PFT, sowie der Beurteilungswert für PFT-Summen gemäß TRGS 403 (vgl. Tabelle 4 in Kapitel 4.2.1) wurden seither stets deutlich unterschritten. Abbildung 24 illustriert den Verlauf der PFT-Konzentrationen im Trinkwasser des Wasserwerks.

Bei den Trinkwasserwerken im Bereich der mittleren und unteren Ruhr wurden im Zeitraum März bis Mai 2006 ebenfalls sehr deutlich erhöhte PFOA-Konzentrationen festgestellt. Diese lagen teilweise zwischen 0,2 und 0,3 µg/l.

Die Betreiber der Wasserwerke an der Ruhr und an der Möhne müssen seit Bekanntwerden der PFT-Belastungen aufgrund eines Erlasses durch das MUNLV mindestens einmal pro Monat eine PFT-Kontrolle durchführen (bzw. veranlassen) und das Ergebnis der zuständigen Gesundheitsbehörde melden. Der Trinkwasserleitwert von 0,3 µg/l (Summe PFOA+PFOS) wird dank der verschiedenen Maßnahmen (vgl. Kapitel 6.3) seit Sommer 2006 bei allen Wasserwerken an der Möhne und Ruhr unterschritten. Der Zielwert von 0,1 µg/l wird in der Regel ebenfalls eingehalten bzw. lediglich temporär knapp überschritten (maximal 0,1 bis 0,2 µg/l). Tabelle 14 führt die statistischen Kenndaten der PFT-Konzentrationen im Trinkwasser der betroffenen Wasserwerke auf.

Die Ergebnisse der laufenden Trinkwasseruntersuchungen bei den Wasserwerken an der Ruhr und Möhne sind im Internet verfügbar (www.lanuv.nrw.de/wasser/pft_im_wasser.htm#trinkwasser).

Im Zeitraum August 2006 bis November 2007 wurde ein weiterer Fall mit Überschreitung des Trinkwasserleitwertes für PFOA+PFOS von 0,3 µg/l festgestellt. Neben erhöhten Befunden an PFOS und PFOA wurden dort auch kürzerkettige perfluorierte Verbindungen ermittelt.

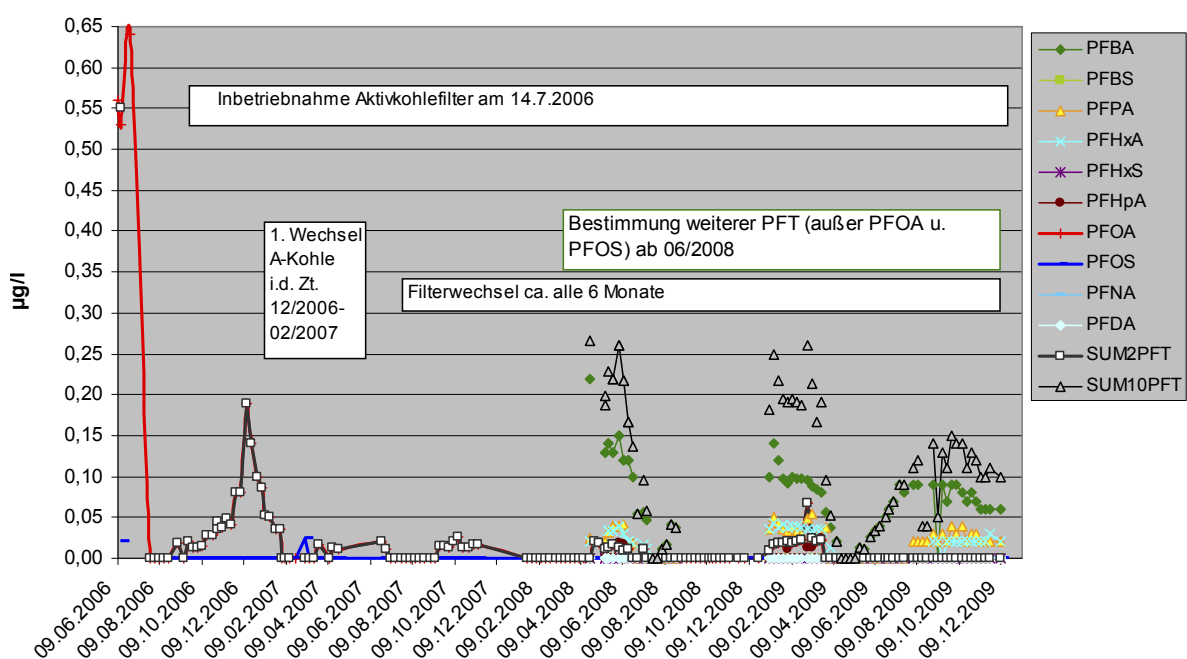


Abbildung 24: Verlauf der PFT-Konzentrationen im Trinkwasser des Wasserwerks Möhnebogen

Figure 24: Development of PFS-concentrations in drinking water of waterworks Möhnebogen with due regard to treatment measures (charcoal filtration since 2006/07/14) and filter change cycles; PFS other than PFOA and PFOS have not been analyzed before 2008/06

Tabelle 14: Statistische Kenndaten der PFT-Konzentrationen im Trinkwasser der Wasserwerke an der Ruhr und des Wasserwerks Möhnebogen

Table 14: Statistical values of the PFS-concentrations in drinking water from the waterworks at the river Ruhr and the waterworks Möhnebogen

	PFOA	PFOS	PFBA	PFBS	PFPA	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFNA	PFDA
Anzahl Messwerte	692	692	184	184	181	185	184	185	185	185
Anzahl <BG (%)	50 (7%)	256 (37%)	39 (21%)	94 (51%)	83 (46%)	95 (51%)	184 (100%)	182 (98%)	185 (100%)	185 (100%)
MIN	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
10-Perz	0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
25-Perz	0,017	<0,01	0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
50-Perz	0,023	0,015	0,019	<0,01	0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
75-Perz	0,033	0,028	0,023	0,020	0,014	0,013	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
90-Perz	0,044	0,046	0,039	0,027	0,020	0,019	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
MAX	0,083	0,100	0,066	0,065	0,036	0,040	<0,01	0,012	<0,01	<0,01
LW, GOW		0,3	7,0	3,0	3,0	1,0	0,3	0,3	<0,1	<0,1

Werte in µg/l; **Anzahl Messwerte**: number of analyses; **BG**: limit of quantitation (LOQ); **Perz.**: percentiles; **LW**: guide value (GV) for drinking water; **GOW**: Health Related Indicative Value (HRIV)

Zu diesen neuen Befunden musste zunächst die Trinkwasserkommission beim Umweltbundesamt nochmals um eine Bewertung gebeten werden (vgl. Tabelle 4 und 5 in Kapitel 4.2.1).

Das betroffene Grundwasserwerk Eikeloh im Kreis Soest befindet sich ebenfalls im Einflussbereich Terrafarm beaufschlagter Flächen (oberirdisches Einzugsgebiet der Lippe). Ein Markierungsversuch bestätigte die vermutete hydraulische Verbindung im Klufftgrundwasserleiter zu der etwa 12 km südlich gelegenen Hochbelastungsfläche in Rüthen, die Ende 2008 saniert wurde (vgl. Kapitel 6.2.2). Nach der ersten Überschreitung des Leitwertes wurde das Wasserwerk 2007 vorübergehend stillgelegt und eine Aktivkohlefilteranlage installiert (vgl. Kapitel 6.3).

Außerhalb der Einflusszone der mit Terrafarm beaufschlagten und PFT-belasteten Flächen sind in NRW bei den Trinkwasseruntersuchungen im Zeitraum 2006 – 2008 keine Überschreitungen des Trinkwasser-

leitwertes von 0,3 µg/l festgestellt worden. Auch Konzentrationen größer als 0,1 µg/l (PFOA+PFOS) wurden außerhalb der Einflussgebiete Terrafarm gedüngter Flächen nur vereinzelt gefunden. Im Herbst 2009 wurden jedoch im Rahmen von Grundwasseruntersuchungen, die von der Rhein-Energie Köln AG durchgeführt wurden, im Einzugsgebiet und weiteren Fassungsgebiet einer Trinkwassergewinnungsanlage erhebliche PFT-Belastungen (hier v.a. PFOS) festgestellt. Bei den betroffenen Wasserwerken (Wasserwerke Hochkirchen und Severin) werden seither zusätzliche Maßnahmen durchgeführt, um die PFT-Belastungen im Trinkwasser zu minimieren (vgl. Kapitel 6.3). Im Trinkwasser lag zum Zeitpunkt der Feststellung keine Überschreitung des Trinkwasserleitwertes vor, und aufgrund einer früheren Untersuchung der Rhein-Energie Köln AG im Jahr 2006, die noch ohne Befund war, wird angenommen, dass es auch vorher zu keiner Überschreitung gekommen war.

5.2.6 Roh- und Grundwasser

Grundwasseruntersuchungen auf PFT wurden in NRW ausschließlich risikoorientiert durchgeführt. Die Untersuchungen wurden von den Städten und Kommunen sowie im Rahmen der Selbstüberwachung von Betreibern und vom Land durchgeführt. Zu nennen sind Untersuchungen im Bereich von:

1. Ausbringungsflächen des Abfallgemisches Terrafarm: Grund- und Quellwasservorkommen im Einzugsgebiet von Möhne und Lippe (Untersuchungen durch das Land (LANUV und Vorgängerbehörden));
2. Sonstige Punktquellen: vor allem Löschplätze und Flächen von Großbrandereignissen, im Einzelfall: Deponien, Klärschlammplätze, Flughafengelände, Kläranlagen, bestimmte Industriebetriebe (z.B. Löschmittelhersteller), ehemalige Rieselfelder von Textilabwässern (Einzelfall) (Untersuchungen durch die Städte und Kommunen, teilweise LANUV, oder im Rahmen der Selbstüberwachung durch die Ermittler/Betreiber);
3. Entnahmebrunnen und Vorfelddmessstellen bei der Gewinnung von Grundwasser im potenziellen Einflussbereich der genannten Quellen, sowie von Uferfiltrat oder angereichertem Grundwasser aus belasteten Oberflächengewässern (Selbstüberwachung durch die Betreiber der Wasserwerke).

Ergebnisse

Die nordrhein-westfälischen Grundwasseruntersuchungen haben – ebenso wie die Untersuchungen in anderen Bundesländern – gezeigt, dass Grundwasserbelastungen mit PFT nur lokal festzustellen sind. Im Einzelfall können diese jedoch erheblich sein.

Die bis dahin höchste PFT-Belastung in einem nordrhein-westfälischen Grundwasser wurde im Herbst 2009 im Rahmen der bereits erwähnten Rohwasser- und Vorfeldduntersuchungen am Wasserwerk Hochkirchen (Rhein-Energie Köln) bekannt. Die seit September 2009 gemessenen Rohwasserkonzentrationen in dem am stärksten betroffenen Teilbereich der Gewinnungsanlage reichten bis ca. 5,3 µg/l Gesamt-PFT. Dabei dominieren insbesondere die beiden Verbindungen PFOS und PFHxS. Es wurden weitere Grundwassermessstellen im Zustrom zu den Brunnen beprobt und analysiert. Die Ergebnisse belegten einen Zustrom der Belastung aus Richtung eines Werksgeländes. Bei den Grundwasseruntersuchungen im Abstrom des betreffenden Betriebsgeländes wurden zusätzlich beträchtliche Anteile H₄PFOS (1H,1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonat) festgestellt. Dabei handelte es sich nach bisherigem Kenntnisstand um zwei Schadstoffarten unterschiedlicher Herkunft: Die Grundwasseruntersuchungen wiesen Konzentrationen von ca. 2,5 µg/l

Gesamt-PFT im westlichen Bereich, bis hin zu 68 µg/l im östlichen Bereich aus. Als denkbarer Schadensherd im Westen wird ein Brand im März 2000 vermutet, bei dem große Mengen an Löschschaum eingesetzt wurden. Im Osten wurde der Löschübungsplatz einer Werksfeuerwehr als Quelle identifiziert.

Intensive belastungsorientierte Grundwasseruntersuchungen wurden beispielhaft von der Stadt Düsseldorf durchgeführt. Im Bereich der städtischen Verdachtsflächen der Stadt Düsseldorf ähnelt das PFT-Muster den genannten Befunden aus dem Grundwassereinzugsgebiet beim Wasserwerk Hochkirchen. Als Hauptkomponente dominiert auch hierbei meist PFOS, zum Teil begleitet von PFHxS, H₄PFOS, PFBS sowie gelegentlich weiteren PFT. Die dargestellten belastungsorientierten Untersuchungen wurden von der Stadt Düsseldorf systematisch unter anderem im Bereich früherer Großbrandereignisse durchgeführt. Insofern ist davon auszugehen, dass die Befunde in den meisten Fällen auf den Einsatz PFT-haltiger Löschschaummittel zurückzuführen sind. Zum Teil handelt es sich dabei um Brandereignisse, die bereits mehrere Jahre zurückliegen. Im Hinblick auf die bekannt gewordenen Fälle ereigneten diese sich im Zeitraum 2000-2002; die Ausbreitung der belasteten Grundwasserfahnen dauert bis heute an und kann, wie im Fall der Kölner Wasserwerke festgestellt wurde, Einzugsgebiete entfernt liegender Trinkwassergewinnungsanlagen noch Jahre später erreichen.

Dieser Umstand macht deutlich, dass Grund- und Rohwässer, bei denen PFT-Einträge im Einzugsgebiet in den vergangenen Jahren bis Jahrzehnten stattgefunden haben, langfristig mit PFT belastet sein können. Im Grundwasser lässt sich mit H₄PFOS auch eine andere, bisher nicht im Routineumfang enthaltene organische Fluorverbindung nachweisen. H₄PFOS ist beispielsweise auch in PFOS-Ersatzstoffen für Netzmittel in der Galvanik enthalten und wird dort zunehmend eingesetzt.

Weitere Grundwasserbelastungen mit PFT-Konzentrationen im ein- bis zweistelligen µg/l-Bereich finden sich außerdem in Brunnen und Quellen im Einflussbereich der mit Abfallgemisch Terrafarm beaufschlagten Flächen im Regierungsbezirk Arnsberg (teilweise Detmold). Die Hauptkomponente ist hier in der Regel PFOA, wobei an einzelnen Messstellen auch andere PFT überwiegen.

Tabelle 15 führt die Ergebnisse der Grund- und Rohwasseruntersuchungen zum einen im Zusammenhang mit Bodenbelastungen durch Ausbringung von Terrafarm (Messnetz A), zum anderen an verschiedenen, seitens der Stadt Düsseldorf untersuchten Verdachtsflächen im Bereich ehemaliger Brandflächen (Messnetz B) auf. Die Ergebnisse zeigen eine unterschiedliche, für die Belastungsquellen charakteristische Verteilung der einzelnen PFT-Komponenten.

Tabelle 15: PFT-Belastungen des Grundwassers bei Grundwasserschäden in NRW
(Erläuterung unterhalb der Tabelle)

Table 15: PFS groundwater concentrations at contaminated groundwater sites in North Rhine Westphalia

Messtelle (Kurzname)	H ₄ - PFOS	PFBA	PFBS	PFPA	PFHpA	PFHxA	PFHxS	PFOA	PFOS	PFNA	PFDA	SUM 2PFT	SUM 10PFT*
Messnetz A													
B 2 R	k.A.	8,90	1,60	0,79	6,30	6,00	0,02	3,00	2,30	< 0,01	< 0,01	5,30	28,9
B.KAR	k.A.	0,77	1,01	0,37	0,20	0,41	0,46	5,80	0,23	< 0,01	< 0,01	6,03	9,2
Q 5 R	k.A.	0,03	0,21	0,20	0,13	0,75	0,06	1,06	0,04	< 0,01	< 0,01	1,10	2,5
B 1 R	k.A.	0,23	0,39	0,10	0,04	0,33	0,05	0,14	0,11	< 0,01	< 0,01	0,25	1,4
Br O	k.A.	0,05	0,03	0,22	0,03	0,17	0,03	0,62	0,01	< 0,01	< 0,01	0,63	1,2
W 7126	k.A.	0,13	0,05	0,08	0,09	0,18	0,03	0,38	0,13	< 0,01	< 0,01	0,51	1,1
G S	k.A.	0,02	0,01	0,04	< 0,01	0,08	< 0,01	0,12	0,08	< 0,01	< 0,01	0,21	0,35
Q E	k.A.	0,11	0,11	0,10	0,11	0,30	0,02	0,33	0,02	< 0,01	< 0,01	0,35	1,10
Q B	k.A.	0,16	0,06	0,06	0,11	0,21	0,01	0,12	0,04	< 0,01	< 0,01	0,16	0,77
TB 2 WE	k.A.	0,01	0,04	0,08	0,03	0,21	< 0,01	0,14	< 0,01	0,01	< 0,01	0,14	0,51
Messnetz B													
H. S.	< 0,01	k.A.	3,38	k.A.	< 0,01	< 0,01	0,08	0,01	6,11	< 0,01	< 0,01	6,1	9,6
A. H.1	0,36	< 0,01	0,52	0,52	0,16	0,73	2,37	0,14	2,83	< 0,01	< 0,01	3,0	7,3
A. H.2	k.A.	k.A.	0,15	k.A.	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,67	< 0,01	< 0,01	0,67	0,82
A.d.M	k.A.	k.A.	0,04	k.A.	< 0,01	0,05	0,21	0,54	0,70	< 0,01	< 0,01	1,24	1,5
P. S.	0,21	k.A.	0,16	k.A.	0,09	0,32	1,80	0,16	2,20	0,01	0,00	2,4	4,7
K. S.	< 0,01	k.A.	4,03	k.A.	< 0,01	< 0,01	0,05	0,01	1,04	< 0,01	0,14	1,0	5,3
B.S.1	k.A.	k.A.	0,23	k.A.	0,08	0,39	1,09	0,13	0,25	< 0,01	< 0,01	0,38	2,2
B. A.	k.A.	k.A.	1,03	k.A.	k.A.	< 0,01	0,02	< 0,01	0,62	k.A.	< 0,01	0,62	1,7
A.K.	k.A.	< 0,01	0,05	< 0,01	0,02	0,15	< 0,01	0,13	0,46	< 0,01	< 0,01	0,59	0,81
B.S.2	k.A.	k.A.	0,37	k.A.	k.A.	< 0,01	< 0,01	0,01	0,14	k.A.	< 0,01	0,15	0,53
F.S.	< 0,01	k.A.	0,05	k.A.	< 0,01	0,04	0,19	0,02	0,08	< 0,01	< 0,01	0,10	0,39
N. S.	< 0,01	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01	0,04	0,18	0,03	0,13	< 0,01	< 0,01	0,16	0,39
S. S.	k.A.	k.A.	0,04	k.A.	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	0,16	< 0,01	< 0,01	0,17	0,21
N. S.	k.A.	k.A.	0,05	k.A.	k.A.	< 0,01	< 0,01	0,03	0,08	k.A.	< 0,01	0,11	0,15

* SUM10PFT: H₄PFOS nicht mitgezählt
Werte in µg/l

Erläuterung / explanations: Exemplarisch dargestellt sind Messtellen mit mittleren PFT-gesamt-Konzentrationen > 1,0 µg/l bzw. Summe PFOA+PFOS > 0,1 µg/l (Auswahl); Untersuchungen im Zeitraum 2006-2009. / variety and PFS spectrum is shown for groundwater monitoring sites with PFS concentrations >1.0 µg/l (SUM 10 PFS) or PFOA+PFOS >0.1 µg/l; monitoring period 2006 – 2009.

Messnetz A: Untersuchungen im Zusammenhang mit Bodenbelastungen durch Ausbringung von Terraform (Schwerpunkt Hochsauerland). / groundwater hot-spot monitoring at polluted soils in Hochsauerland contaminated by Terraform application)

Messnetz B: Untersuchungen der Stadt Düsseldorf an verschiedenen Verdachtsflächen. / groundwater hot-spot monitoring at suspected urban sites in Düsseldorf presumably contaminated by fire foam applications in past

Untersuchungen des Sickerwassers und des Grundwassers wurden auch bei Deponien veranlasst, auf denen potenziell PFT-belastete Abfälle oder Schlämme gelagert werden, sowie bei Klärschlammdeponien und -lagerplätzen, auf denen Schlämme mit PFT-Gehalten $>100 \mu\text{g}/\text{kg}$ gelagert werden. Insbesondere wurde in diesem Zusammenhang geprüft, ob Trinkwassergewinnungsanlagen betroffen sein könnten. In einigen Fällen wurden Sickerwasser- oder lokale Grundwasserbelastungen im 3- bis 4-stelligen ng/l -Bereich (PFOA+PFOS) mitgeteilt. Signifikante Beeinträchtigungen der Trinkwasserversorgung waren bislang in keinem solchen Fall festzustellen.

Unterschiedliche PFT-Spektren bei Grundwasseruntersuchungen können sowohl auf unterschiedliche Ausgangsprodukte (Formulierungen der Löschschaumprodukte / Zusammensetzung der verschiedenen Chargen des Abfallgemisches Terrafarm) als auch auf die unterschiedliche Mobilität und Ausbreitungsgeschwindigkeit der verschiedenen PFT im Boden und im Grundwasser zurückzuführen sein.

5.2.7 Abwasser

Im Jahr 2006 wurden Abwasseruntersuchungen auf PFT zunächst im Auslauf einzelner kommunaler Kläranlagen in NRW untersucht. Dabei wurde teils stichprobenartig, teils auch anlassbezogen (beispielsweise nach Löschmitteleinsatz) vorgegangen. Hierbei wurden mitunter PFT-Konzentrationen im Abwasser nachgewiesen, die zu signifikanten Gewässerbelastungen führten. Ende 2006 wurde daher entschieden, die systematische Untersuchung sämtlicher Abwasserereinigungen von kommunalen Kläranlagen in NRW mit mehr als 2.000 Einwohnerwerten zu veranlassen. Über diese Untersuchungen an etwa 570 Kläranlagen hinaus wurden im Zeitraum 2006-2009 insgesamt 62 industrielle Direkteinleitungen und knapp 200 Indirekteinleitungen von Betrieben aus potenziell relevanten Wirtschaftszweigen auf PFOA und PFOS untersucht.

Bei allen kommunalen und industriellen Kläranlagen (**Direkteinleitungen**), bei denen relevante PFT-Emissionen oberhalb des genannten Orientierungswertes festzustellen waren, wurde eine Ursachenermittlung im Einzugsgebiet der Kläranlage durchgeführt. Die betreffenden Kläranlagen und Indirekteinleitungen werden seither vom LANUV weiterhin regelmäßig hinsichtlich PFT überwacht. Die Bestimmung der PFT-Konzentrationen im Abwasser erfolgt mittels qualifizierter Stichproben oder 2-Stunden-Mischproben. Zur Abschätzung der Frachten wird der mit der Probenahme korrespondierende Abwasservolumenstrom ermittelt.

In diesem Zusammenhang wurden im Jahr 2010 insgesamt 62 Direkteinleitungen und 78 Indirekteinleitungen im Hinblick auf PFT regelmäßig überwacht. Zusätzlich werden stichprobenhafte Überprüfungen bei Großkläranlagen (nach bestimmten Auswahlkriterien) sowie bei konkretem Verdacht (z.B. Löschmitteleinsatz im Einzugsgebiet einer Kläranlage) durchgeführt.

Ergebnisse

Bei den Ersterhebungen im Zeitraum 2006-2008 wurde zunächst bei 29 kommunalen Kläranlagen und acht industriellen Direkteinleitungen eine Überschreitung des Orientierungswertes von $0,3 \mu\text{g}/\text{l}$ für die Summe (PFOA+PFOS) im Abwasser festgestellt. Wie in Kapitel 4.2.2 wurden später weitere Orientierungswerte eingeführt, die sich zusätzlich auf die Summe der 10 PFT und auf die eingeleiteten Frachten beziehen.

Tabelle 16 führt die aktuelleren Untersuchungsergebnisse für kommunale Kläranlagen, Industriekläranlagen und direkt einleitende Deponiekläranlagen auf, bei denen im Zeitraum 2008-2009 PFT-Konzentrationen $> 0,3 \mu\text{g}/\text{l}$ (Summe PFOA+PFOS) oder $> 1,0 \mu\text{g}/\text{l}$ (Summe 10 PFT) im Abwasser gemessen wurden.

Tabelle 16: Kommunale Kläranlagen, Industriekläranlagen und direkt einleitende Deponiekläranlagen mit PFT-Konzentrationen > 0,3 µg/l (Summe PFOA+PFOS) oder > 1,0 µg/l (Summe 10 PFT) im Abwasser (Zeitraum 2008-2009)

Table 16: Municipal treatment plants, industrial treatment plants and direct discharging landfill site-treatment plants with PFS-concentrations > 0,3 µg/l (sum of PFOA+PFOS) or > 1,0 µg/l (sum of 10 PFS) in the sewage (period 2008-2009)

Kommunale Kläranlagen						
Bezirk	Gewässer	Kläranlage	SUM2PFT (PFOA + PFOS)		SUM10PFT	
			Mittelwert	Maximalwert	Mittelwert	Maximalwert
Arnsberg	Ruhr	Arnsberg-Neheim	0,11	0,33	0,20	0,42
Arnsberg	Lenne	Hagen-Fley	0,09	0,73	0,09	0,73
Arnsberg	Öse	Hemer	0,16	0,48	0,23	0,55
Arnsberg	Baarbach	Iserlohn-Baarbachtal	0,53	3,58	2,41	13,2
Arnsberg	Bermecke	KA Brilon-Scharfenberg	0,67	1,40	0,81	1,6
Arnsberg	Nuhne	KA Hallenberg	0,10	0,55	0,14	0,67
Arnsberg	Schlittenbach	Lüdenscheid-Schlittenbachtal	0,20	0,33	0,59	1,0
Arnsberg	Ruhr	Menden	0,32	1,62	0,39	1,62
Arnsberg	Rahmede	Rahmedetal	4,24	20	4,30	21
Arnsberg	Volme	Volmetal	0,10	0,31	0,15	0,45
Arnsberg	Möhne	Warstein-Belecke	0,10	0,36	0,10	0,43
Arnsberg	Lenne	Werdohl	1,24	3,30	1,3	3,3
Arnsberg	Salzach	Werl-Neu	0,77	3,80	1,0	4,2
Arnsberg	N.N.	Wickede	0,48	1,56	0,53	1,56
Arnsberg	Ruhr	Witten-Herbede	0,24	1,81	0,34	1,9
Detmold	Lutter	Abwasserverband Obere Lutter	0,07	0,21	0,96	2,5
Detmold	Werre	Herford, ZKA	1,47	15	1,8	15,5
Düsseldorf	Ruhr	Essen-Süd	0,40	1,2	0,43	1,4
Düsseldorf	Rinderbach	Heiligenhaus-Abtsküche	0,70	2,1	1,1	3,1
Düsseldorf	Rhein	Monheim	0,23	0,52	0,23	0,52
Düsseldorf	Itter	Ohligs K.A. (Solingen)	0,57	1,2	0,59	1,2
Düsseldorf	Hesperbach	Velbert-Hespertal	0,28	1,7	0,43	2,6
Köln	Dörspe	AV Bergneustadt-Schönenthal	0,21	1,3	0,34	2,5
Köln	Rur	DN-Merken	0,24	0,50	1,06	2,5
Köln	Wurm	Herzog.-Worm	1,54	4,3	3,05	5,5
Münster	Dreierwälder Aa	Ibbenbüren-Püsselbüren	1,48	2,9	2,28	4,7
Münster	Rheder Bach	Rhede	1,30	3,4	1,59	4,3
Münster	Ems	Telgte	0,21	0,48	0,26	0,53

Industriekläranlagen					
Bezirk	Gewässer	SUM2PFT (PFOA + PFOS)		SUM10PFT	
		Mittelwert	Maximalwert	Mittelwert	Maximalwert
Arnsberg	Lippe	0,25	0,49	0,26	0,49
Detmold	Reiherbach	0,44	0,78	1,62	3,6
Köln	Rhein	0,07	0,45	149	309
Köln	Kölner Südkanal	0,16	0,27	0,66	1,0

Direkteinleitende Deponien					
Bezirk	Gewässer	SUM2PFT (PFOA + PFOS)		SUM10PFT	
		Mittelwert	Maximalwert	Mittelwert	Maximalwert
Detmold	Ems	<0,01	<0,02	0,70	2,0
Detmold	Brokhauser Bach	1,2	3,2	19	47

Werte in µg/l, Stand: 12/2009

Da eine gesetzliche Grundlage zur Reduzierung der abwasserbürtigen PFT-Einträge in die Gewässer fehlte, wurden verschiedene Maßnahmen bzw. Maßnahmenprogramme auf der Grundlage freiwilliger Vereinbarungen in die Wege geleitet (vgl. Kapitel 6.7). Für das Ruhreinzugsgebiet ist auch die „Arnsberger Vereinbarung“ zu nennen, die im August 2006 von der Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr und dem Umweltministerium Nordrhein-Westfalens unterzeichnet wurde; seit 2008 läuft das Programm „Reine Ruhr“.

Als Ergebnis der Minderungsmaßnahmen bei den indirekt einleitenden Betrieben (vgl. Kapitel 6.7) ist bei einigen Kläranlagen, unter anderem im Ruhreinzugsgebiet, eine deutliche Reduzierung der PFT-Emissionen festzustellen. Überschreitungen des Orientierungswertes waren im Jahr 2009 noch bei zehn kommunalen Kläranlagen zu verzeichnen. Über PFOA und PFOS hinaus werden inzwischen acht weitere PFT als Gesamtsumme „Summe 10 PFT“ untersucht und aus den Ergebnissen die Frachten ermittelt. Überschreitungen des Orientierungswertes waren im Jahr 2009 ferner bei einer industriellen Direkteinleitung zu verzeichnen. Diese Direkteinleitung in den Rhein entstammt dem in Kapitel 5.2.3 genannten Produktionsbetrieb der chemischen Industrie. Hier wurden im Abwasser PFBS-Konzentrationen bis zu 130 µg/l und PFBA-

Konzentrationen bis zu 250 µg/l gemessen. Infolgedessen wurden auch hier geeignete weiter gehende Minderungsmaßnahmen erprobt, um diese schwer eliminierbaren Verunreinigungen zu entfernen. Im Jahr 2011 soll hier eine Ionenaustauschanlage den Betrieb aufnehmen.

Im Rahmen der Ursachenermittlung zu den relevanten Kläranlagen wurden in der ersten Untersuchungstranche im Zeitraum 2006-2009 insgesamt bei 120 **indirekt einleitenden Betrieben** im Abwasser – an der Übergabestelle zur Kläranlage – Konzentrationen oberhalb des Orientierungswertes gemessen. Knapp 90 dieser Betriebe – überwiegend aus der Galvanikbranche – lagen im Einzugsgebiet der Ruhr. Die im Rahmen dieser Untersuchungen bei den Indirekteinleitern identifizierten relevanten Branchen (nach Anhang der Abwasserverordnung) sind in Tabelle 17 aufgeführt. Zusätzlich ist die jeweilige Anzahl an indirekt einleitenden Betrieben sowie der jeweils gemessene Maximalwert der Summe PFOA+PFOS enthalten. Insgesamt wurden im Zeitraum 2006 – 2010 inzwischen (Stand 01/2011) 231 Indirekteinleitungen auf PFT untersucht; unter Anwendung der erweiterten Relevanzkriterien wie am Kapitelanfang angegeben wurden davon bei insgesamt 143 Betrieben auffällige Werte festgestellt.

Tabelle 17: Übersicht der relevanten PFT-Indirekteinleiter nach den Anhängen der Abwasserverordnung (AbwV) und Maximalwerte (Summe PFOA+PFOS)

Table 17: Overview on relevant indirect dischargers of PFS-containing sewage (differentiated by annexes of German wastewater order) and maximum concentrations

AbwV Anhang		Anzahl Indirekteinleiter	Maximalwert SUM2PFT (PFOA+PFOS)
27	Behandlung von Abfällen durch chemische und physikalische Verfahren (CP-Anlagen) sowie Altölaufarbeitung	8	456
31	Wasseraufbereitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung	1	6,9
38	Textilherstellung, Textilveredlung	2	1,7
40	Metallbearbeitung, Metallverarbeitung	80	49.000
49	Mineralölhaltiges Abwasser	2	212
51	Oberirdische Ablagerung von Abfällen	9	5,2
53	Fotografische Prozesse (Silberhalogenid-Fotografie)	2	230
55	Wäschereien	2	1,3
56	Herstellung von Druckformen, Druckerzeugnissen und grafischen Erzeugnissen	1	1,8
Sonstige		4	78

Werte in µg/l

Mengenabschätzungen: Auf der Grundlage stichprobenartig gemessener Abwassereinleitungen im Ruhreinzugsgebiet wurden für den Zeitraum Oktober 2007 bis April 2009 grobe Schätzungen zu den emittierten PFT-Mengen angestellt. Demnach wurden pro Tag etwa 201 g PFOS, 21 g PFOA und 128 g PFBS aus den untersuchten relevanten Kläranlagen in die Ruhr bzw. in Ruhrzuflüsse eingeleitet. Die bei den relevanten Indirekteinleitungen (17 Galvanikbetriebe und eine CPB-Anlage) zu diesen Kläranlagen abgeschätzten Frachten beliefen sich auf ca. 310 g PFOS und 112 g PFBS. PFOA war bei den Indirekteinleitungen nicht quantifizierbar. Dabei ist zu berücksichtigen, dass bei der Abwasserreinigung in der Kläranlage ein Teil (v.a. PFOS) in den Klärschlamm gelangt (Kapitel 5.2.8). Mengenabschätzungen auf Basis einzelner Stichproben bei den Indirekteinleitungen sind allerdings mit großen Unsicherheiten behaftet, so dass auch eine Überschätzung der in die Kanalisationen eingeleiteten PFOS-Mengen nicht auszuschließen ist.

Die Konzentrationen der Summe PFOA+PFOS im Abwasser indirekt einleitender Betriebe erreichten Werte von bis zu ca. 49.000 µg/l (vgl. Tabelle 17). Die höchsten Konzentrationen wurden überwiegend bei Galvanikbetrieben festgestellt. Bei anderen Betrieben mit chargenweisem, teilweise sehr geringem Abwasseranfall, konnten vereinzelt ebenfalls sehr hohe PFT-Konzentrationen gemessen werden (z.B. Löschabwässer aus einer Sprinkleranlage; die Verwendung solcher hochbelasteten Löschschaumprodukte ist inzwischen nicht mehr erlaubt (Kapitel 2.4.1 und 6.10)). Tabelle 18 zeigt das Konzentrationsspektrum der verschiedenen PFT-Substanzen anhand von Beispielproben aus dem Abwasser indirekt einleitender Betriebe, sortiert nach den Anhängen der Abwasserverordnung.

Die in vielen Galvanikbetrieben und Betrieben anderer Branchen eingeleiteten Minderungsmaßnahmen (vgl. Kapitel 6.7) haben inzwischen oft zu deutlichen Abnahmen der emittierten PFT-Mengen geführt.

Tabelle 18: PFT-Indirekteinleiter aus verschiedenen Branchen (sortiert nach den Anhängen der Abwasserverordnung AbwV); Beispielproben mit Konzentrationsspektrum der verschiedenen gemessenen PFT

Table 18: Indirect dischargers of PFS-containing sewage from different industrial sectors (assorted by annexes of German wastewater order); example assays with the concentration spectrum of the different measured PFS-substances

PFT-relevante Indirekteinleiter (Beispiele)		Beispielprobe [µg/l]									
Branche	AbwV Anh.	PFOA	PFOS	PFBS	PFBA	PFFA	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFNA	PFDA
Altfilmaufbereitung	27	5,39	0,293	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
CPB-Anlage	27	1,2	140	1300	<BG	<BG	<BG	2,4	<BG	<BG	<BG
Kabelummantelung	31	6,8	0,08	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Textilaustrüster	38	0,51	<BG	<BG	<BG	0,03	0,04	<BG	0,05	0,04	0,1
Galvanotechnik 1	40	<BG	13.000	150	8,4	<BG	100	8,5	160	<BG	<BG
Oberflächenveredlung	40	<BG	330	85	<BG	<BG	<BG	2	<BG	<BG	<BG
Galvanotechnik 2	40	<BG	390	14	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Galvanotechnik 3	40	<BG	61	4,1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Metallbehandlung	40	<BG	0,051	0,03	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Galvanik 1	40	<BG	260	19	<BG	<BG	<BG	1,1	<BG	<BG	<BG
Galvanik 2	40	<BG	0,36	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Metallverarbeitung 1	40	<BG	9	0,95	0,05	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Metallverarbeitung 2	40	<BG	43	4,5	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Großlager/Waschplatz	49	2,1	210	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Herst. Isoliermaterial/Waschplatz	49	0,1	0,32	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Abfall (Deponie)	51	0,69	0,095	0,6	0,08	<BG	0,054	<BG	<BG	<BG	<BG
Werkstoffprüflabor (Röntgen)	53	230	0,19	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Krankenhaus (Radiologie)	53	0,04	0,16	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Großwäscherei	55	0,18	0,07	0,06	0,02	0,02	0,05	0,02	0,04	0,02	0,02

Werte in µg/l; „k.A.“: keine Angabe (not indicated); „<BG“: kleiner Bestimmungsgrenze (<LOQ)

Der Erfolg der landesweit durchgeführten bzw. derzeit noch laufenden Minderungsmaßnahmen wird durch die laufenden Überwachungsergebnisse belegt. Die Ergebnisse der laufenden PFT-Untersuchungen bei den kommunalen und industriellen Direkteinleitungen in NRW sind im Internet veröffentlicht: www.pft.lua.nrw.de/owl/GIS/exhibit/pft_aw_start.php

Die Wirkung dieser PFT-Minderungsmaßnahmen kann am Beispiel der Ruhr und der Kläranlagen im Ruhreinzugsgebiet aufgezeigt werden.

Tabelle 19: Kumulative PFT-Frachten in der Ruhr [in kg/Jahr] (Ruhrverbands-Messstelle „Ü-Station Duisburg“)

Table 19: Cumulative PFS loads in the river Ruhr [kg/year] at the monitoring site "Ü-Station Duisburg" (Ruhrverband)

Jahre	PFOA	PFOS	SUMME
2007	91,6	67,0	158,6
2008	32,4	54,4	86,8
2009	22,1	42,5	64,6
2010	21,1	18,9	40,0

In der Ruhr ist inzwischen eine deutliche Abnahme der jährlichen Frachten festzustellen (Tab. 19, Abb. 25). Dies gilt einerseits für PFOA, was auf die 2006 – 2008 stark gesunkenen Emissionen aus den Bodenbelastungen im Hochsauerland zurückzuführen ist. Es gilt in zunehmendem Maße aber auch für PFOS, was auf die Minderungsmaßnahmen bei den Indirekteinleitern (Galvanik) im Bereich der mittleren und unteren Ruhr zurückgeführt werden kann. Seit 2007 sind die PFOS-Frachten in der Ruhr stetig gesunken, und im Jahr 2010 sind sie im Vergleich zu den Vorjahren besonders deutlich gesunken.

Die PFOS-Fracht der Ruhr (in Abb. 25 grün dargestellt) hat sich demnach im Jahr 2010 auf < 20 kg/Jahr verringert. Die aus dem oberen Ruhr- und Möhneeingzugsgebiet stammende PFOA-Fracht (blau dargestellt) liegt derzeit etwa in vergleichbarer Größenordnung und war v.a. im Anfangszeitraum stark rückläufig, mittlerweile ist sie mehr oder weniger stagnierend.

Diese Resultate korrelieren auch mit der Entwicklung der emittierten PFT-(v.a. PFOA-) Frachten aus den belasteten Böden im Hochsauerland einerseits (hier nicht dargestellt) sowie mit den emittierten PFT-(v.a. PFOS-) Frachten aus den Kläranlagen im Ruhreinzugsgebiet andererseits (Abb. 26).

Entwicklung der PFT-Jahresfrachten in der Ruhr (Ü-Station Duisburg)
(Messungen des Ruhrverbandes, Auswertung LANUV)
Bilanzzeitraum: 01.01.2007 bis 31.12.2010

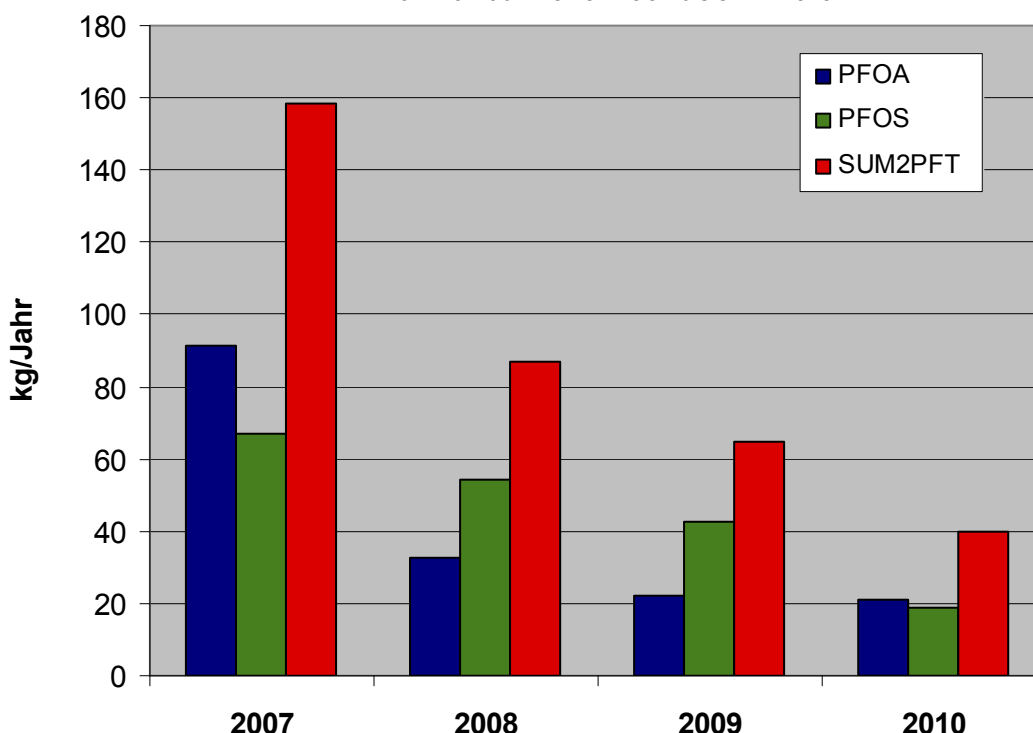
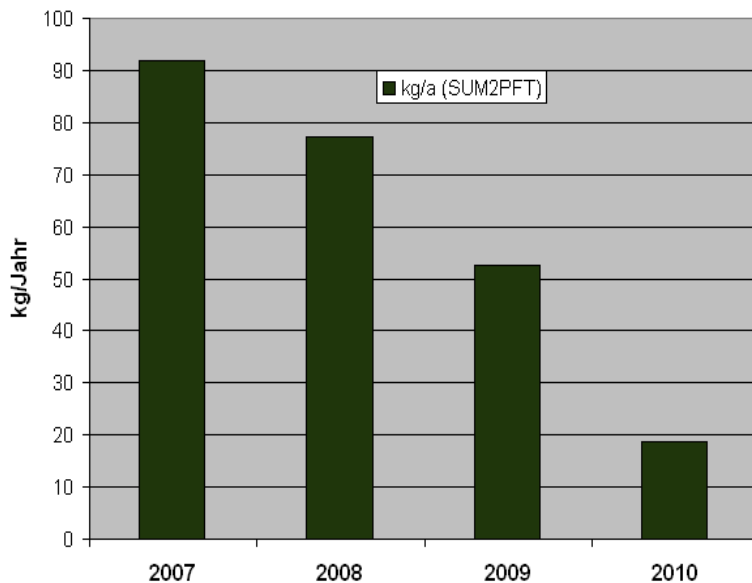


Abbildung 25: Entwicklung der jährlichen PFT-Frachten [kg/Jahr] 2007-2010 in der Ruhr bei Duisburg

Figure 25: Development of the annual PFS-loads [kg/year] measured in the river Ruhr 2007-2010 at Duisburg
Sampling and chemical Analysis: Ruhrverband; mathematical evaluation: LANUV

Jährliche PFT-Emissionen aus Kläranlagen im Ruhreinzugsgebiet (Datenauswertung LANUV / FIS-PFT, 1.12.2010)



PFS-emissions from waste water treatment plants into the river Ruhr system

Jahre	SUMME PFT PFOA+PFOS [kg/a]*
2007	92,0
2008	77,1
2009	52,7
2010	18,7

* mean PFS emissions (PFOS+PFOA) from waste water treatment plants summarized for the whole Ruhr system. Amount of PFOS in these waste water effluents is > 95%

Abbildung 26: Entwicklung der jährlichen PFT-Emissionen [kg/Jahr] aus den Kläranlagen im Ruhreinzugsgebiet 2007 – 2010

Figure 26: Development of annual PFS-emissions from waste water treatment plants into the river Ruhr system [kg/year]

Im Diagramm (Abbildung 26) ist dargestellt die Summe PFOS+PFOA aus sämtlichen untersuchten Kläranlagen im Ruhreinzugsgebiet (auf Basis der Jahresmittelwerte pro Kläranlage). Der PFOS-Anteil bei den Kläranlagenabflüssen im Ruhreinzugsgebiet beträgt > 95%.

Dazu muss angemerkt werden, dass es sich bei den dargestellten Frachten nur um grobe Abschätzungen auf der Basis stichprobenartiger Untersuchungen handelt.

5.2.8 Klärschlamm

Ab 2006 wurde eine grundlegende landesweite Erhebung der PFOA- und PFOS-Gehalte in Klärschlämmen aufgrund eines Erlasses durch das damalige MUNLV veranlasst. Die Untersuchungen wurden von den Betreibern der Kläranlagen im Rahmen der Selbstüberwachung durchgeführt und die Ergebnisse den zuständigen Überwachungsbehörden vorgelegt. Grundsätzlich müssen seither alle Klärschlämme, die landwirtschaftlich oder landschaftsbaulich verwertet werden, von den Kläranlagenbetreibern auf PFT untersucht werden.

Ergebnisse

Im Gesamtzeitraum 2006-2009 sind Überschreitungen des Orientierungswertes (100 µg/kg) hinsichtlich PFOA+PFOS bei insgesamt 45 von 391 untersuchten kommunalen Kläranlagen festgestellt worden (11,5%). Überwiegend wurde vor allem PFOS nachgewiesen, wobei die Höchstgehalte bei 6.300 µg/kg PFOS in der Kläranlage Werdohl und 6.180 µg/kg PFOS in der Kläranlage Bielefeld-Sennestadt lagen. Ab 2008 wurden Überschreitungen des Orientierungswertes nur noch bei 26 kommunalen Kläranlagen festgestellt. Die Höchstgehalte lagen bei 4.200 µg/kg (Rahmedetal) bzw. 3.700 µg/kg (Werdohl), jeweils hauptsächlich PFOS. Die Hauptquelle der PFOS-Einträge in kommunale Kläranlagen und Klärschlämme sind Betriebe aus dem Bereich Galvanik. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 zusammengefasst. Die Klärschlämme werden bei Überschreitung des Orientierungswertes thermisch entsorgt.

Tabelle 20: Entwicklung der PFT-Gehalte im Klärschlamm PFT-belasteter kommunaler Kläranlagen (belastungsorientierte Auswahl)

Table 20: Development of PFS-concentrations in sewage sludge from different PFS-contaminated municipal treatment plants (hot spot survey)

Kläranlage	Bezirk	Maximalwert [$\mu\text{g}/\text{kg}$]		Letzter Wert [$\mu\text{g}/\text{kg}$] (Ende 2009)		
		Datum	SUM2PFT	Datum	SUM2PFT	SUM10PFT
Arnsberg-Neheim II	Arnsberg	05-Dez-06	96	09-Sep-09	34	34
Bochum-Oelbachtal	Arnsberg	29-Nov-06	120	13-Jul-09	62	62
Brilon-Scharfenberg	Arnsberg	30-Nov-07	1900	10-Sep-09	360	360
Hagen Fley	Arnsberg	03-Dez-07	150	13-Jul-09	41	60
Hemer	Arnsberg	14-Dez-06	900	14-Jul-09	190	190
Iserlohn Baarbachtal	Arnsberg	01-Okt-07	1311	14-Jul-09	460	537
KA Hallenberg	Arnsberg	04-Jan-07	200	08-Sep-09	100	100
Lüdenscheid Schlittenbachtal	Arnsberg	01-Okt-07	3514	14-Jul-09	220	235
Menden	Arnsberg	01-Okt-07	1100	14-Jul-09	210	210
Neuenrade	Arnsberg	30-Nov-07	200	14-Jul-09	23	23
Plettenberg	Arnsberg	01-Okt-07	190	14-Jul-09	19	19
Rahmedetal	Arnsberg	30-Nov-07	5300	13-Jul-09	2600	2600
Sundern II Reigern	Arnsberg	04-Dez-06	150	16-Sep-09	75	75
Volmetal	Arnsberg	14-Mai-08	840	14-Jul-09	170	218
Warstein-Belecke	Arnsberg	09-Sep-08	370	10-Sep-09	67	67
Werdohl	Arnsberg	03-Dez-07	6300	06-Mai-09	1700	1729
Werl -Neu-	Arnsberg	09-Dez-08	1000	09-Sep-09	490	502
Wickede	Arnsberg	30-Nov-07	3000	09-Sep-09	390	403
Witten-Herbede	Arnsberg	01-Dez-06	1100	13-Jul-09	390	405
Abwasserverband Obere Lutter	Detmold	18-Jan-07	325	15-Jul-08	130	182
Bad Wünnenberg, Haaren	Detmold	20-Mrz-07	361	15-Jul-08	23	39
Bielefeld, Sennestadt	Detmold	18-Jan-07	6180	16-Jul-08	68	100
Borchen, Nordborchen	Detmold	04-Aug-06	469	15-Jul-08	< 20	< 100
Herford, ZKA	Detmold	02-Jan-07	1080	15-Jul-08	700	700
Hoevelhof	Detmold	03-Jan-07	2980	15-Jul-08	190	200
Paderborn, Sande	Detmold	20-Mrz-07	410	15-Jul-08	180	197
Rhede	Münster	23-Nov-06	1720	06-Jul-09	264	k.A.

SUM2PFT: Summe PFOA+PFOS

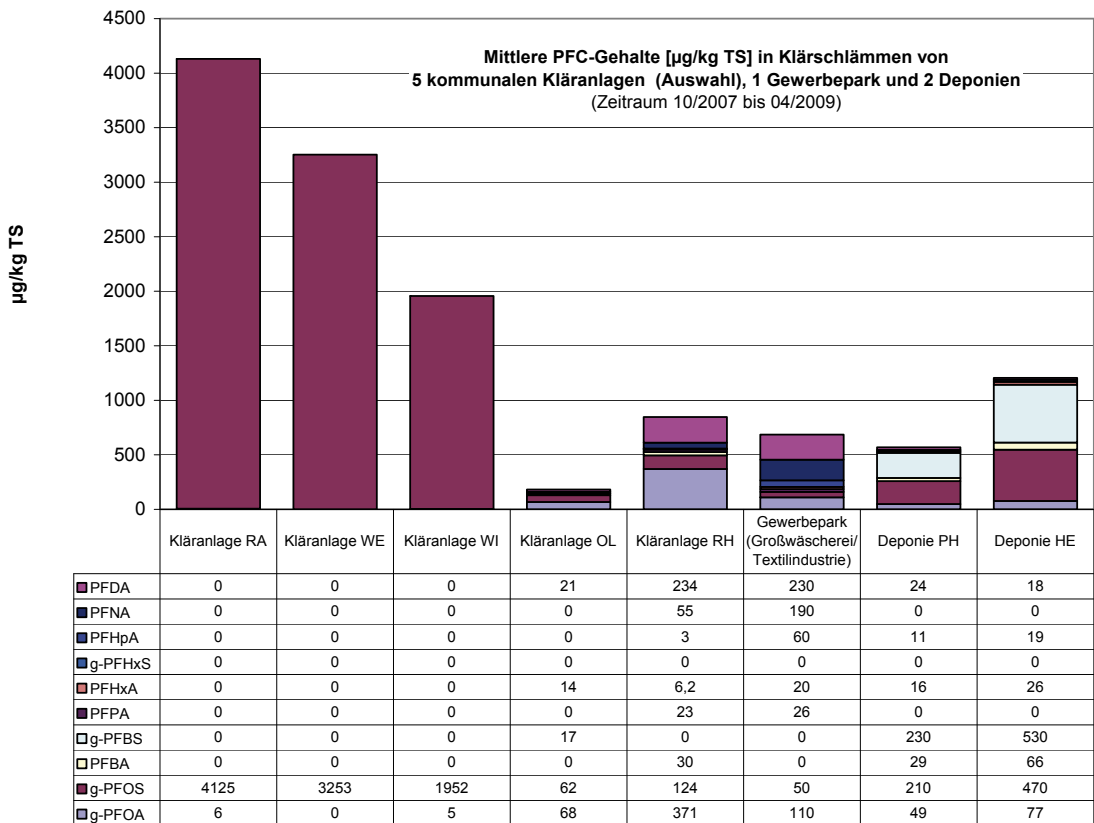
SUM10PFT: Summe der 10 ausgewählten PFT (gemäß Kapitel 3)

k.A.: keine Angabe / not indicated

Ferner liegen Ergebnisse von Klärschlämmen einer Industriekläranlage sowie dreier Deponiesickerwasserbehandlungsanlagen vor. Diese weisen gegenüber den kommunalen Kläranlagen zum Teil ein charakteristisch anderes PFT-Spektrum auf. Auch bei den kommunalen Kläranlagen hängt die jeweilige Zusammensetzung jedoch von der Branche der relevanten PFT-Indirekteinleiter ab. Beispielsweise wurden bei einem Gewerbepark im Regierungsbezirk Detmold, der Abwässer aus der Textilindustrie sowie einer Großwäscherei erhält, länger-kettige PFT wie z.B. die

Perfluordecansäure (PFDA) mit einem Wert von 230 $\mu\text{g}/\text{kg}$, PFNA mit 190 $\mu\text{g}/\text{kg}$ und PFOA mit einem Wert von 110 $\mu\text{g}/\text{kg}$ festgestellt.

Abbildung 27 zeigt neben diesem PFT-Profil auch die Zusammensetzungen in Klärschlämmen von fünf ausgewählten kommunalen Kläranlagen mit Indirekteinleitern unterschiedlicher Branchen sowie zweier Deponiesickerwasserbehandlungsanlagen.



Werte kleiner Bestimmungsgrenze sind mit Wert „0“ wiedergegeben.

Kläranlage RA, WE und WI: Kommunale Kläranlagen mit Indirekteinleitern (Galvanik, ANH ABVV 40)

Kläranlage OL: Kommunale Kläranlagen mit Indirekteinleitern (u.a. CPB-Anlage, ANH ABVV 27)

Kläranlage RH: Kommunale Kläranlagen mit Indirekteinleitern (Textilaustrüster; Altfilmaufbereitung)

Gewerbepark mit Indirekteinleitern (Großwäscherei, Textilindustrie)

Abbildung 27: PFT-Spektrum im Klärschlamm von fünf ausgewählten kommunalen Kläranlagen mit Indirekteinleitern unterschiedlicher Branchen, einem industriellen Direkteinleiter (Gewerbepark) und zwei Deponiesickerwasserbehandlungsanlagen („Deponie“)

Figure 27: PFS-spectrum in sewage sludge of five selected municipal treatment plants with indirect dischargers of different industrial sectors, one industrial direct discharger (Gewerbepark) and two landfill leachate treatment facilities (“Deponie”)

Zur Reduzierung der PFT-Einträge in kommunale Kläranlagen wurden verschiedene Minderungsmaßnahmen eingeleitet (vgl. Kapitel 6.7). Zur Erfolgskontrolle der eingeleiteten Maßnahmen wurde für 27 kommunale Kläranlagen mit zunächst nennenswerten PFT-Belastungen in Abwasser und/oder Klärschlamm ein Monitoring der PFT-Gehalte im Klärschlamm durchgeführt. Die Konzentrationen im Klärschlamm wurden mindestens einmal jährlich, in der Regel öfter, ermittelt. Dabei wurde in den Klärschlämmen eine – teilweise deutliche – Abnahme der Gehalte festgestellt (vgl. Tabelle 20). Abbildung 28 zeigt den Verlauf für eine beispielhaft ausgewählte Kläranlage.

Anhand ausgewählter Kläranlagen wurde das Verhältnis der in den Klärschlamm gegenüber der ins Abwasser (Kläranlagenauslauf) gelangenden PFT-Menge geschätzt. Die PFT-Mengen im Kläranlagenzulauf wurden nicht bestimmt. Demnach ergibt sich folgendes Bild:

Adsorption von PFT an Klärschlamm:

- Bei **PFOS** gelangt nach grober Schätzung für die dazu ausgewählten Kläranlagen im Mittel eine ca. 6,2- (maximal 10-) fach höhere Menge in das Abwasser.
- Bei **PFBS** (hier v.a. bei CPB-Anlagen relevant) kann dagegen eine ca. 340-fach höhere Menge in das Abwasser gelangen; nur bei sehr hohem PFBS-Input liegen überhaupt Nachweise im Klärschlamm vor.
- Auch bei **PFOA** scheint meist eine wesentlich größere Menge in das Abwasser zu gelangen (hier: 1- bis 36-fach). Es ist zu vermuten, dass sich lineare und verzweigte Isomere unterschiedlich verhalten; auch können bei den PFT (neben anlagenspezifischen Faktoren, Schlammalter, Verweilzeit etc.) auch Matrixeffekte, evtl. auch Vorläufersubstanzen, zu einer unterschiedlichen Verteilung führen.

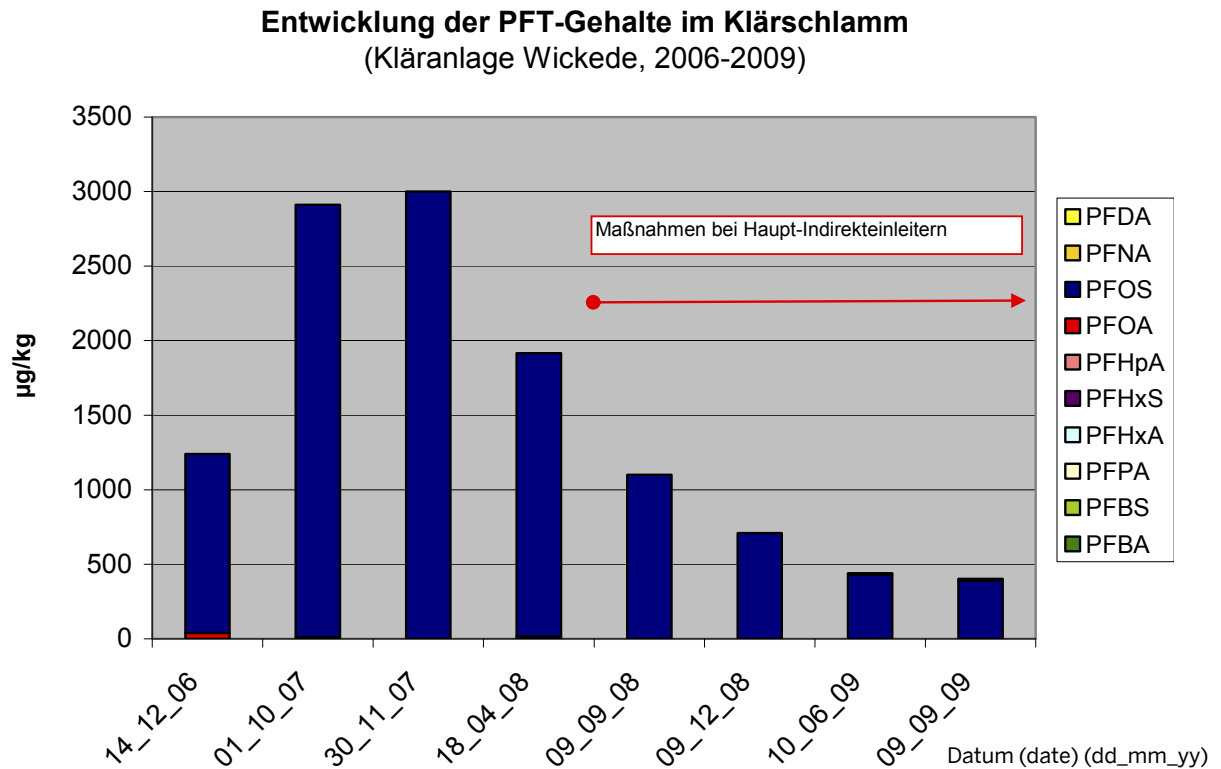


Abbildung 28: Entwicklung der PFT-Gehalte im Klärschlamm einer kommunalen Kläranlage, bei der seit August 2008 beim Hauptverursacher (Galvanik) und weiteren PFT-Einleitern Minderungsmaßnahmen ergriffen worden sind

Figure 28: Development of PFS-concentrations in sewage sludge of a municipal treatment plant where mitigation measures have been conducted (since august 2008) regarding the main polluter (electroplating) and other PFS-dischargers

■ Bei **längerkettigen PFT** wie bei PFDA scheinen die Mengen im Klärschlamm und im Abwasser in vergleichbarer Größenordnung liegen zu können (ggf. sogar Mengen im Klärschlamm > Abwasser). Die Konzentrationen im Abwasser bzw. in Wasserproben sind i.d.R. gering bzw. im Wasser nur selten nachweisbar. Langkettige PFT-Verbindungen (auch: Perfluorundecansäure PFUA, Perfluordodecansäure PFDoA) lassen sich im Wasser bzw. im Abwasser oftmals nicht oder nur in geringer Konzentration nachweisen, sind aber aufgrund der Bioakkumulierbarkeit in Fischen unterhalb von Einleitungen mit spezifischen Abwässern aus bestimmten Branchen bzw. Anwendungsgebieten festzustellen. Entsprechende Beobachtungen in Fischen (Kapitel 5.2.13) wurden beispielsweise unterhalb von Einleitungen mit Abwässern aus dem Bereich Großwäschereien / Textilausrüstung / Filmrecycling gemacht.

■ **Kurzkettige Perfluorcarbonsäuren** wie z.B. die Perfluorbutansäure (PFBA) sind im Klärschlamm selten bzw. in geringen Mengen nachweisbar. In das Abwasser können diese Verbindungen mitunter auch nach Behandlung mit Aktivkohle noch in signifikanter Menge emittiert werden.

Es zeigt sich also, dass bei den verschiedenen PFT nur ein vergleichsweise geringer Teil (Bruchteil) im Klärschlamm adsorbiert wird und die weit überwiegende Menge im ablaufenden Abwasser verbleibt, wenn keine weiter gehende Behandlung stattfindet.

5.2.9 Deponien

PFT können bzw. konnten in der Vergangenheit über Abfälle aus verschiedenen Wirtschaftszweigen in signifikanten Mengen in Abfalldeponien gelangen. Hierzu zählen im Wesentlichen:

- Abfälle aus der Herstellung und Verarbeitung von Zellstoff, Papier, Karton und Pappe (Abfallschlüssel nach AVV);
- Abfälle aus der Leder- und Pelzindustrie;
- Abfälle aus der Textilindustrie;
- Abfälle aus der chemischen Oberflächenbearbeitung und Beschichtung von Metallen und anderen Werkstoffen;
- Abfälle aus der physikalisch-chemischen Behandlung von Abfällen (einschließlich Dechromatisierung, Cyanidentfernung, Neutralisation);
- Schlämme aus der Behandlung von kommunalem Abwasser.

Diese Abfallgruppen wurden vorwiegend auf Deponien der Klassen II (Siedlungsabfalldeponien, Gewerbeabfalldeponien) und III (Sonderabfalldeponien) abgelagert. Betroffen sind dabei vor allem Deponien, die in Schwerpunktbereichen der genannten Wirtschaftszweige liegen. Ein Beispiel hierfür sind Galvanikbetriebe im Sauerland, bei denen durch die aktuellen Abwasseruntersuchungen PFT-Belastungen festgestellt worden sind und die ihre Schlämme in der Vergangenheit auf Deponien dieser Region beseitigt haben.

Abfalldeponien, die nach dem gegenwärtigen Stand der Technik errichtet worden sind, weisen eine Vielzahl von technischen Sicherungselementen auf, die im Regelfall die Gefahr eines Austrags von PFT in die Umwelt ausschließen. Deponien, die vor den 1990er Jahren errichtet worden sind, entsprechen jedoch nicht dem gegenwärtigen Stand der Technik. Diese Deponien weisen beispielsweise häufig keine Basisabdichtung auf, sodass PFT-haltiges Sickerwasser in das Grundwasser eingedrungen sein kann. Nach der Stilllegung dieser Deponien wird durch die Errichtung einer Oberflächenabdichtung der Austrag von PFT in das Grundwasser unterbunden. Die Behandlung des Deponiesickerwassers ist bei der Planung nicht gezielt auf die Elimination von PFT ausgerichtet worden; nur Anlagen mit Umkehrosmose oder geeigneter Aktivkohlefiltration sind in der Lage, PFT aus dem Sickerwasser zu entfernen.

Daher wurden Grundwasser- und Sickerwasseruntersuchungen an Deponien landesweit mit Prioritätensetzung nach folgenden Kriterien veranlasst:

- Auswahl nach Abfallarten (Abfallschlüssel);
- Basis- und Oberflächenabdichtung: bei fehlender oder unvollständiger Basisabdichtung wurden Grundwasseruntersuchungen empfohlen.
- Sickerwasserfassung und Sickerwasserbehandlung: bei Sickerwasserbehandlungsanlagen ohne Aktivkohleadsorption oder Umkehrosmose wurden Untersuchungen des eingeleiteten Abwassers empfohlen.
- Bei Lage im Wasserschutzgebiet bzw. im Einzugsgebiet eines Trinkwasserwerkes (hohe Priorität) wurden Grundwasser- und Sickerwasseruntersuchungen veranlasst und hinsichtlich möglicher Wirkungen auf die Trinkwassergewinnung überprüft.

Inzwischen liegen die Ergebnisse von etwa 200 Untersuchungen des Sickerwassers von über 40 Deponien vor. Besonders auffällig waren dabei die Ergebnisse folgender sechs Deponien:

- **Deponie Hellsiek (Detmold – Kreis Lippe):** Das Sickerwasser dieser Deponie wies eine Maximalbelastung von 47 µg/l in der Summe 10 PFT auf, die überwiegend auf hohe Konzentrationen von PFBS zurückzuführen ist. Ursache für die Belastung sind vermutlich Klärschlämme, z.B. aus der Textilindustrie, die auf der Deponie abgelagert wurden. Die Sickerwasserbehandlungsanlage ist inzwischen mit einer Aktivkohleadsorption versehen worden.
- **Deponie Alte Schanze (Detmold – Kreis Paderborn):** Das Sickerwasser dieser Deponie wies einen Wert von 57 µg/l für die Summe 10 PFT auf. Hierzu haben insbesondere PFBS, PFBA und PFHxA beigetragen. Als Ursache für die Belastung kommen Schlämme aus der Behandlung von Leder und aus der Oberflächenbehandlung von Metallen sowie Klärschlämme in Betracht, die in relevanter Größenordnung auf der Deponie abgelagert worden sind.
- **Deponie Arnsberg-Müschede (Arnsberg – Hochsauerlandkreis):** Das Sickerwasser dieser ehemaligen Siedlungsabfalldeponie wies bei mehreren Beprobungen PFOAWerte von mehr als 2 µg/l auf. Die Ursache dieser Belastung ist nicht mehr zu ermitteln, da die Deponie bereits seit den 1990er-Jahren nicht mehr zur Ablagerung von Siedlungsabfällen genutzt wird.
- **Klärschlammdeponie Griesenbrauck (Iserlohn – Märkischer Kreis):** Das Sickerwasser dieser Deponie wies bei zwei Beprobungen hohe Belastungen an PFBS mit 15 µg/l und PFOS mit 6,7 µg/l auf. Die Ursache dieser

Belastung sind die abgelagerten Galvanikschlämme und Metallhydroxidschlämme. Die Deponie ist inzwischen stillgelegt worden und erhält derzeit eine Oberflächenabdichtung.

- **Zentrale Reststoffdeponie des Hochsauerlandkreises (Meschede – Hochsauerlandkreis):** Im Sickerwasser dieser Deponie wurden bei mehreren Beprobungen PFOA-Konzentrationen von 24 – 32 µg/l gefunden. Die Ursache ist nicht mehr zu ermitteln. Zwar wurden in der Vergangenheit Galvanikschlämme abgelagert. Aber zumindest die Ablagerungsmengen der jüngeren Vergangenheit sind als zu gering einzustufen, als dass sie eindeutig als Freisetzungsquelle anzusehen wären.
- **Siedlungsabfalldeponie Westerwiehe (Rheda-Wiedenbrück – Kreis Gütersloh):** Hier wurden im Sickerwasser für die Summe PFOA+PFOS zwar Konzentrationen unterhalb des Orientierungswertes, für die Summe 10 PFT jedoch Maximalwerte von bis zu 2 µg/l nachgewiesen.

Die durchgeführten Minderungsmaßnahmen (Abdeckung, Abdichtung, weitergehende Behandlung des Sickerwassers) zielen auf eine Absenkung der Konzentrationen im Abwasser bzw. Sickerwasser, bzw. auf eine Vermeidung belasteter Sickerwasseraustritte. Als Orientierungswert für Maßnahmenentscheidungen gilt auch für diese Einleitungen der Wert von 0,3 µg/l für die Summe PFOA+PFOS und der Wert von 1,0 µg/l für die Summe 10 PFT im Sickerwasser bzw. im Abwasser. Gegebenenfalls immissionsseitig feststellbare Belastungen (Grundwasser, Gewässer) werden ebenfalls berücksichtigt.

5.2.10 Bilanzierung der PFT-Verunreinigungen im Ruhreinzugsgebiet

Enorme PFT-Mengen wurden aus den mit Terrafarm beaufschlagten Böden vor allem in das Gewässersystem der Ruhr eingetragen. Eine Bilanzierung der Mengen an den regelmäßig überwachten Vorflutern (Intensivmessstellen, vgl. Kapitel 5.2.3) ergibt, dass allein im Messzeitraum von Juni 2006 bis Mai 2008 mindestens etwa 91 kg PFOA und ca. 4 kg PFOS aus diesen Böden in das Ruhrsystem eingetragen worden sein dürften.

Zusätzlich lagert eine bedeutende Menge PFT (vor allem PFOS) noch immer in den Böden. Dies ergibt ein Vergleich der PFOA- und PFOS-Gehalte im Boden der Hochbelastungsfläche in Brilon-Scharfenberg im Zeitraum 2006 und 2008: Die im Jahr 2008 ermittelten PFOA+PFOS-Mengen waren etwa um 30-50% niedriger als im Jahr 2006. Die in Bodentiefen von mehr als 60 cm verlagerten und vor allem die bereits in das Grundwasser eingetragenen PFT-Mengen konnten dabei nicht quantifiziert werden.

Im entsprechenden Zeitraum wurden auch die Emissionen aus den Kläranlagen im Ruhreinzugsgebiet systematisch untersucht (vgl. Kapitel 5.2.3). Die Emissionen aus den relevanten PFT-Einleitungen von kommunalen Kläranlagen im Ruhreinzugsgebiet liegen den Berechnungen und groben Abschätzungen zufolge für den gleichen Zeitraum Juni 2006 bis Mai 2008 bei mindestens etwa 9 kg PFOA und 120 kg PFOS.

Abbildung 29 zeigt die eingetragenen Mengen für den genannten Zeitraum im Vergleich.

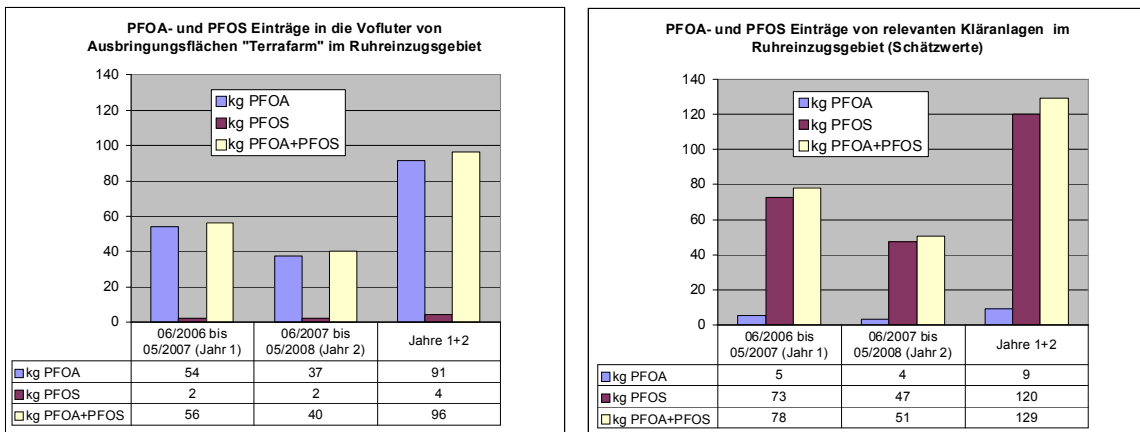


Abbildung 29: Abschätzung der in das Gewässersystem Ruhr eingetragenen PFT-Mengen im Zeitraum 06/2006 bis 05/2008 aus PFT-belasteten Terrafarm-Ausbringungsflächen (links) und von relevanten kommunalen Kläranlagen (rechts).

Figure 29: Estimation of the PFS-loads in the period 06/2006 to 05/2008 into the river system Ruhr from Terrafarm-charged sites (left) and relevant treatment plant (right)

Des Weiteren konnte auf Grundlage der in das Ruhrsystem eingetragenen PFT-Frachten abgeschätzt werden, welche PFT-Konzentrationen in den verschiedenen Gewässerabschnitten rechnerisch aus welchen Quellen ohne die ergriffenen Maßnahmen (in Brilon-Scharfenberg und Tal-sperrnenmanagement) ggf. resultiert hätten (Tab. 21, 22).

Es zeigt sich, dass die Ruhr aus den PFT-belasteten Böden im Hochsauerland vor allem mit PFOA (und einigen kürzerkettigen Perfluorcarbonsäuren) belastet wurde, während die PFOS-Belastungen (und teilweise Perfluorbutansulfonsäure PFBS) aus den Abwassereinleitungen stammten. Zwischen den aus gemessenen Emissionen berechneten Gewässerbelastungen und den im Fließverlauf der Ruhr tatsächlich gemessenen Gewässerkonzentrationen wurde (für den Zeitraum vor dem Ergreifen der Maßnahmen) eine gute Übereinstimmung festgestellt.

Die aus den Emissionen der Terrafarm-Flächen berechneten Gewässerbelastungen schlugen vor allem im oberen Gewässerabschnitt und in der Möhne zu Buche (Abb. 30) und führten hier, aufgrund der im Oberlauf niedrigeren Verdünnung, zu wesentlich höheren PFT-Konzentrationen im Vergleich zu den PFT-Belastungen aus Abwassereinleitungen (Abb. 31), die vor allem die mittlere und untere Ruhr betrafen. Tatsächlich waren die PFT-Emissionen aus den Bodenbelastungen im oberen Ruhr- und Möhne-einzugsgebiet so hoch, dass sie – rechnerisch – zu den festgestellten Überschreitungen der Vorsorgewerte (VMW, GOW bzw. LW; vgl. Kapitel 4.2.1) am Wasserwerk Möhnebogen und in der oberen / mittleren Ruhr führen konnten und diese auch qualitativ erklären (Hauptkomponente PFOA). Dagegen waren – trotz der vergleichbar hohen

PFT-Emissionen aus Abwassereinleitungen (Hauptkomponente PFOS) – auch bei ungünstigen hydrologischen Verhältnisse rechnerisch keine Überschreitungen des Trinkwasserleitwertes zu erwarten und konnten auch bei den Gewässer- und Trinkwasseruntersuchungen in den hiervon betroffenen Gewässerabschnitten / Wasserwerken zu keinem Zeitpunkt festgestellt werden. Beides konnte durch die Berechnungen aus den emittierten Frachten eindeutig gezeigt werden.

Die folgenden Tabellen und Abbildungen zeigen zum einen die aus den Emissionen der Belastungsflächen berechneten potenziellen PFT-Konzentrationen in verschiedenen Gewässerabschnitten im Bereich der Wasserwerke an Möhne und Ruhr bei unterschiedlichen Abflussszenarien (Tabelle 21 für PFOA, Tabelle 22 für PFOS). Dazu wurden die in den Vorflutern gemessenen Emissionen aus den Flächen - einschließlich der durch die Sanierungsanlage zurückgehaltenen Frachten – zugrundegelegt. Zum anderen werden zum Vergleich die aus den damaligen Emissionen von Abwassereinleitungen berechneten potenziellen PFT-Konzentrationen für dieselben Gewässerabschnitte in entsprechender Weise aufgeführt (Tabelle 23 für PFOA, Tabelle 24 für PFOS).

Emissionsseitige Schwankungen wurden dabei ebenfalls berücksichtigt: Daraus resultieren die dargestellten Perzentilwerte (10-Perz, Median, 90-Perz) bzw. Spannweiten (Min, Max, Mittelwert) pro Abflussszenario. Sie ergeben sich aus der Werteverteilung der ermittelten Quellstärken (Schwankungsbreite der Emissionen aus den Belastungsflächen einerseits, bzw. der Emissionen aus den Kläranlagen andererseits). Um realistische Abflussszenarien

Gesamtzeitraum (Zeitraum 06/06-05/08)

aus den Emissionen der Belastungsflächen berechnete potenzielle PFOA-Konzentration am WW	bei niedrigen Abflussverhältnissen am Bezugspegel zum Wasserwerk			bei mittleren Abflussverhältnissen am Bezugspegel zum Wasserwerk			bei erhöhten Abflussverhältnissen am Bezugspegel zum Wasserwerk		
	10-Perz	Median	90Perz	10-Perz	Median	90Perz	10-Perz	Median	90Perz
	PFOA_ng/L	PFOA_ng/L	PFOA_ng/L	PFOA_ng/L	PFOA_ng/L	PFOA_ng/L	PFOA_ng/L	PFOA_ng/L	PFOA_ng/L
Rohwasser, WW Möhnebogen	121	546	2657	27	121	587	11	50	243
Rohwasser, WW "Im Langel", WW Insel	<10	41	150	<10	23	83	<10	10	37
Rohwasser, WW Echthausen, Wickede	16	70	307	11	49	214	<10	17	76
WW Volmarstein, WWW Witten, WW Witten	<10	41	178	<10	20	87	<10	<10	26
Rohwasser, WW Stiepel	<10	39	170	<10	17	74	<10	<10	32
Rohwasser, WW Essen-Horst, WW Überry	<10	40	176	<10	16	69	<10	<10	24
[Ruhrmündung]	<10	37	162	<10	18	78	<10	<10	23

gelb: potenzielle Zielwertüberschreitungen des GOW = 100 ng/L; orange: VMW=500 ng/L; Maßnahmenwert
 grau: potenzielle PFOA-Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze (<10 ng/L)

Tabelle 21: Aus den Emissionen der Belastungsflächen berechnete potenzielle PFOA-Konzentrationen an Wasserwerken im Einzugsgebiet von Möhne und Ruhr für verschiedene reelle Abflussszenarien

Table 21: Potential PFOA-concentrations at waterworks within the watershed of Möhne and Ruhr, calculated from the emissions of the contaminated sites for different realistic water level szenarios

bilden zu können, wurden die im Untersuchungszeitraum an Bezugspegeln erhobenen Abflusswerte der Möhne und Ruhr statistisch ausgewertet (Einstufung: „niedriger Abfluss“, hier: 10-Perzentil, „mittlerer Abfluss“: 50-Perzentil, „erhöhter Abfluss“: 90-Perzentil).

Gesamtzeitraum (Zeitraum 06/06-05/08)

aus den Emissionen der Belastungsflächen berechnete potenzielle PFOS-Konzentration am WW	bei niedrigen Abflussverhältnissen am Bezugspegel zum Wasserwerk			bei mittleren Abflussverhältnissen am Bezugspegel zum Wasserwerk			bei erhöhten Abflussverhältnissen am Bezugspegel zum Wasserwerk		
	10-Perz	Median	90Perz	10-Perz	Median	90Perz	10-Perz	Median	90Perz
	PFOS_ng/L	PFOS_ng/L	PFOS_ng/L	PFOS_ng/L	PFOS_ng/L	PFOS_ng/L	PFOS_ng/L	PFOS_ng/L	PFOS_ng/L
Rohwasser, WW Möhnebogen	29	193	484	<10	43	107	<10	18	44
Rohwasser, WW "Im Langel", WW Insel	<10	20	37	<10	11	20	<10	<10	<10
Rohwasser, WW Echthausen, Wickede	<10	29	62	<10	20	43	<10	<10	15
WW Volmarstein, VWW Witten, WW Witten	<10	17	36	<10	<10	18	<10	<10	<10
Rohwasser, WW Stiepel	<10	16	35	<10	<10	15	<10	<10	<10
Rohwasser, WW Essen-Horst, WW Übrühr	<10	17	36	<10	<10	14	<10	<10	<10
[Ruhmündung]	<10	15	33	<10	<10	16	<10	<10	<10

gelb: potenzielle Zielwertüberschreitungen des GOW = 100 ng/L; orange: VMW=500 ng/L; Maßnahmenwert
 grau: potenzielle PFOS-Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze (<10 ng/L)

Die gemessenen PFOS-Emissionen im Möhneeinzugsgebiet, die bei niedrigen bis mittleren Abflusswerten theoretisch zu einer Zielwertüberschreitung im Rohwasser führen würden, sind zu einem hohen Anteil auf die Fläche Brilon-Scharfenberg zurückzuführen. Erhöhte PFOS-Emissionen sind dort erst ab 2007 aufgetreten und werden seither durch die Sickerwasser-Behandlungsanlage zurückgehalten. Infolgedessen sind die hier berechneten, auf verunreinigte Flächen rückführbaren potenziellen PFOS-Konzentrationen am WW Möhnebogen und an der mittleren bis unteren Ruhr in dieser Weise niemals aufgetreten.

Tabelle 22: Aus den Emissionen der Belastungsflächen berechnete potenzielle PFOS-Konzentrationen an Wasserwerken im Einzugsgebiet von Möhne und Ruhr für verschiedene reelle Abflusszenarien

Table 22: Potential PFOS-concentrations at waterworks within the watershed of Möhne and Ruhr, calculated from the emissions of the contaminated sites for different realistic water level szenarios

gesamter Messzeitraum (Zeitraum 11/06-04/08)

aus den Emissionen von Abwassereinleitungen berechnete potenzielle PFOA-Konzentration am WW:	bei niedrigen Abflussverhältnissen am Bezugspegel zum Wasserwerk			bei mittleren Abflussverhältnissen am Bezugspegel zum Wasserwerk			bei erhöhten Abflussverhältnissen am Bezugspegel zum Wasserwerk		
	MIN	MAX	Mittelwert	MIN	MAX	Mittelwert	MIN	MAX	Mittelwert
	PFOA_ng/L	PFOA_ng/L	PFOA_ng/L	PFOA_ng/L	PFOA_ng/L	PFOA_ng/L	PFOA_ng/L	PFOA_ng/L	PFOA_ng/L
Rohwasser, WW Möhnebogen	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Rohwasser, WW "Im Langel", WW Insel	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Rohwasser, WW Echthausen, Wickede	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
WW Volmarstein, VWW Witten, WW Witten	<10	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Rohwasser, WW Stiepel	<10	12	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Rohwasser, WW Essen-Horst, WW Übrühr	<10	14	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
bis WW Mülheim (-Döhne, -Styrum-Ost, -Styrum-West	<10	16	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
[Ruhmündung]	<10	17	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10

gelb: potenzielle Zielwertüberschreitungen des GOW = 100 ng/L; orange: VMW=500 ng/L; Maßnahmenwert
 grau: potenzielle PFOA-Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze (<10 ng/L)

Die Summenbildung erfolgte aus Mittel-, Min- und Max-Werten der gemessenen Abwasserkonzentrationen. Die Messungen erfolgten niemals zeitgleich, weshalb es sich bei den aufsummierten Min- und Max-Werten um hypothetische best- und worstcase-Daten handelt, deren Eintreten eher unwahrscheinlich ist, da wohl kaum bei allen Kläranlagen gleichzeitig die Höchst- bzw. Minimal-Emissionen auftreten werden.

Tabelle 23: Aus den Emissionen von Abwassereinleitungen berechnete potenzielle PFOA-Konzentrationen an Wasserwerken im Einzugsgebiet von Möhne und Ruhr für verschiedene reelle Abflusszenarien

Table 23: Potential PFOA-concentrations in waterworks within the watershed of Möhne and Ruhr, calculated from the emissions of sewage disposals for different realistic water level szenarios

gesamter Messzeitraum (Zeitraum 11/06-04/08)

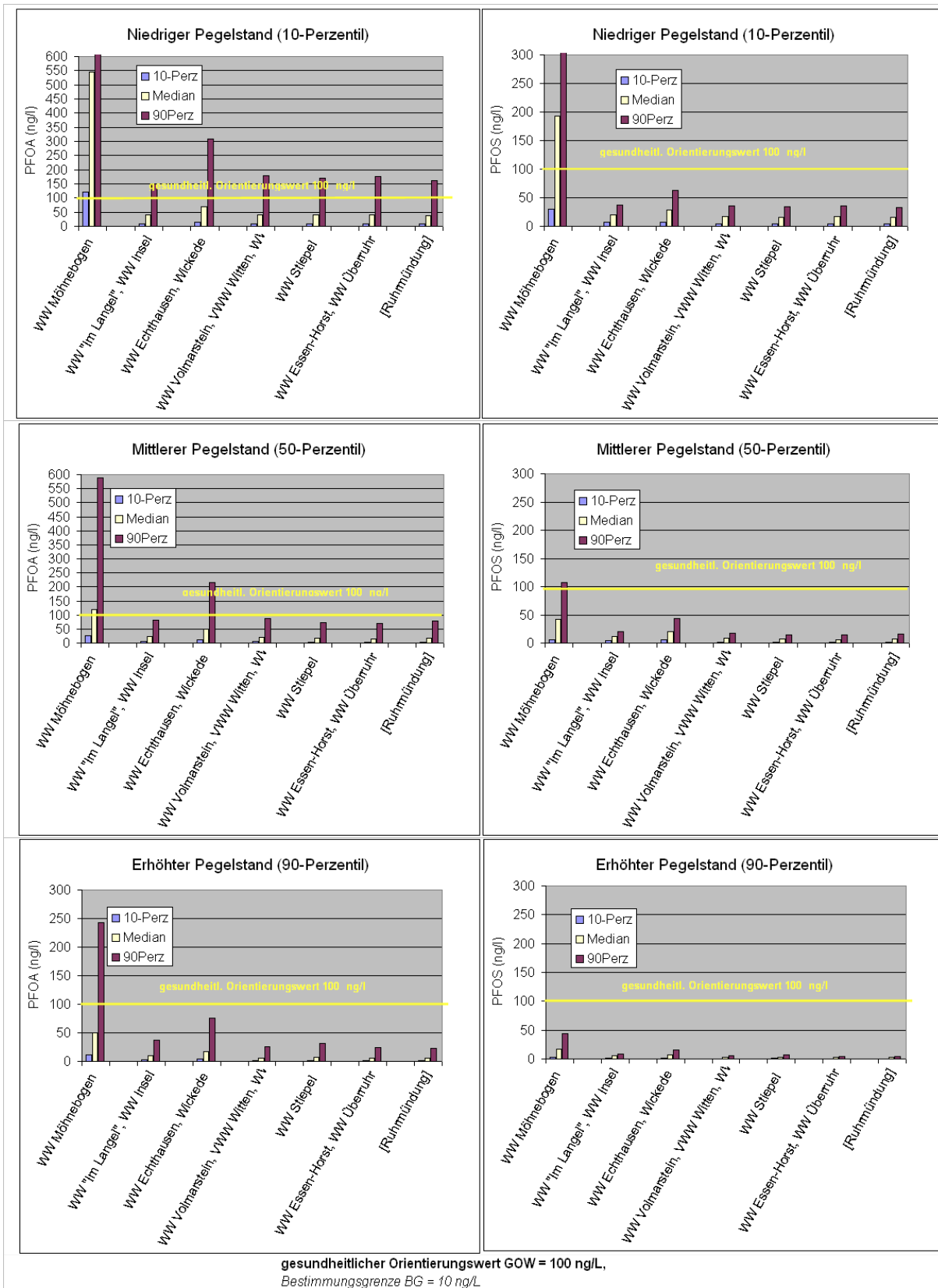
aus den Emissionen von Abwassereinleitungen berechnete potenzielle PFOS-Konzentration am WW:	bei niedrigen Abflussverhältnissen am Bezugspegel zum Wasserwerk			bei mittleren Abflussverhältnissen am Bezugspegel zum Wasserwerk			bei erhöhten Abflussverhältnissen am Bezugspegel zum Wasserwerk		
	MIN	MAX	Mittelwert	MIN	MAX	Mittelwert	MIN	MAX	Mittelwert
	PFOS_ng/L	PFOS_ng/L	PFOS_ng/L	PFOS_ng/L	PFOS_ng/L	PFOS_ng/L	PFOS_ng/L	PFOS_ng/L	PFOS_ng/L
Rohwasser, WW Möhnebogen	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Rohwasser, WW "Im Langel", WW Insel	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Rohwasser, WW Echthausen, Wickede	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
WW Volmarstein, VWW Witten, WW Witten	18	174	51	<10	85	25	<10	25	<10
Rohwasser, WW Stiepel	18	171	50	<10	74	21	<10	32	<10
Rohwasser, WW Essen-Horst, WW Überrauch	18	177	51	<10	70	20	<10	25	<10
bis WW Mülheim (-Dohne, -Styrum-Ost, -Styrum-West)	21	189	57	<10	74	22	<10	26	<10
[Ruhrmündung]	19	181	54	<10	87	26	<10	26	<10

gelb: potenzielle Zielwertüberschreitungen des GOW = 100 ng/L; orange: VMW=500 ng/L; Maßnahmenwert
 grau: potenzielle PFOS-Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze (<10 ng/L)

Die Summenbildung erfolgte aus Mittel-, Min- und Max-Werten der gemessenen Abwasserkonzentrationen. Die Messungen erfolgten niemals zeitgleich, weshalb es sich bei den aufsummierten Min- und Max-Werten um hypothetische best- und worstcase-Daten handelt, deren Eintreten eher unwahrscheinlich ist, da wohl kaum bei allen Kläranlagen gleichzeitig die Höchst- bzw. Minimal-Emissionen auftreten werden. Das Eintreten berechneten potenziellen Zielwertüberschreitungen bei summierter Maximalemission aller Kläranlagen und gleichzeitigem Niedrigwasserstand ist daher äußerst unwahrscheinlich.

Tabelle 24: Aus den Emissionen von Abwassereinleitungen berechnete potenzielle PFOS-Konzentrationen an Wasserwerken im Einzugsgebiet von Möhne und Ruhr für verschiedene reelle Abflusszenarien

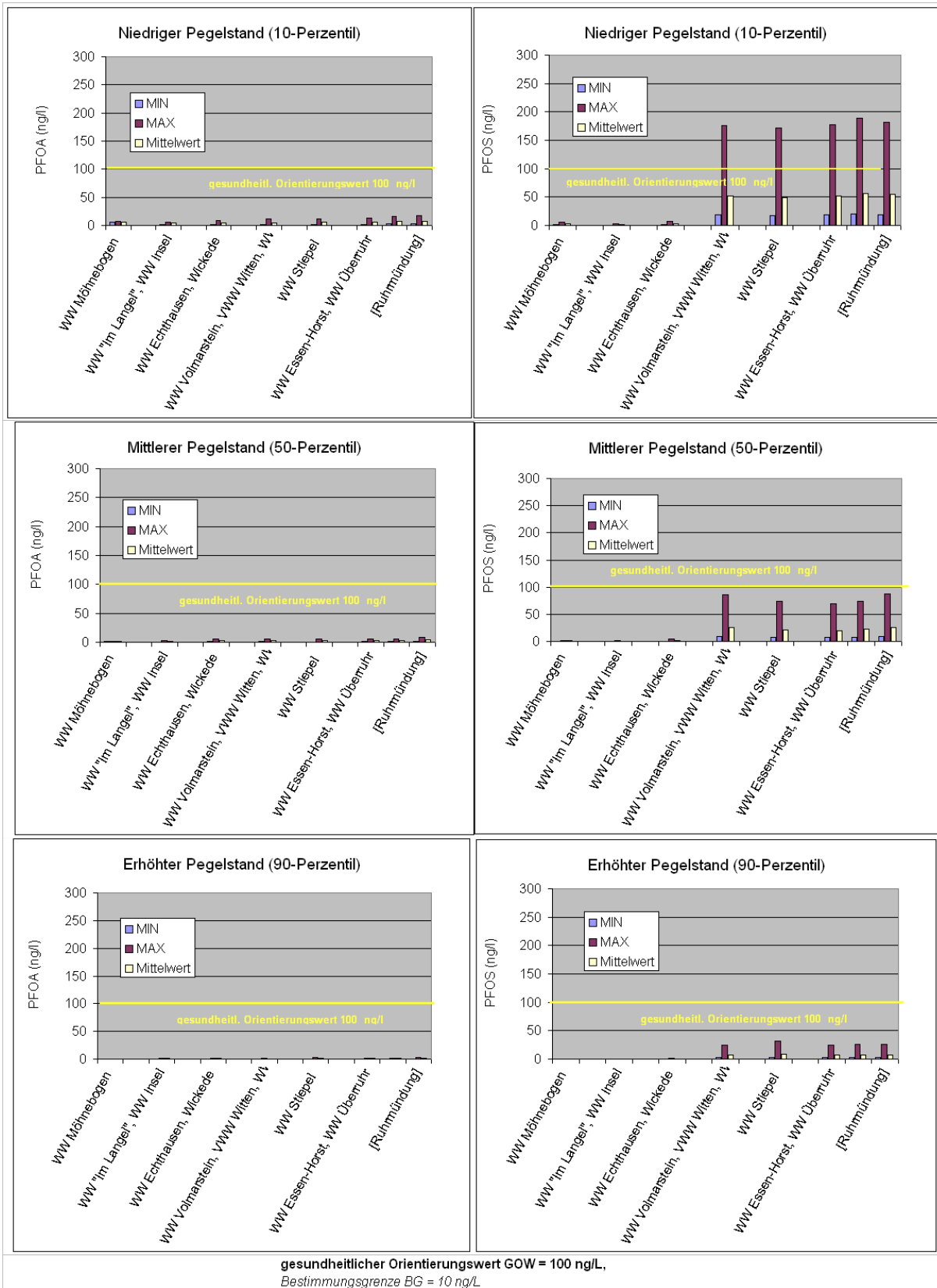
Table 24: Potential PFOS-concentrations in waterworks within the watershed of Möhne and Ruhr, calculated from the emissions of sewage disposals for different realistic water level scenarios



Die Wasserwerke (WW) sind im Fließverlauf der Ruhr von links nach rechts dargestellt.

Abbildung 30: Aus den Emissionen der Belastungsflächen berechnete potenzielle PFOA- und PFOS-Belastungen bei Wasserwerken (Auswahl) an Möhne und Ruhr (unter Berücksichtigung realistischer Abflussszenarien)

Figure 30: Potential PFOA- and PFOS-concentrations at waterworks within the watershed of Möhne and Ruhr, calculated from the emissions of the contaminated sites, regarding different water levels ('Pegelstand'; 10-, 50-, 90-percentiles) of Möhne / Ruhr.



Die Wasserwerke (WW) sind im Fließverlauf der Ruhr von links nach rechts dargestellt.

Abbildung 31: Aus den Emissionen von Abwassereinleitungen berechnete potenzielle PFOA- und PFOS-Belastungen bei Wasserwerken (Auswahl) an Möhne und Ruhr (unter Berücksichtigung realistischer Abflusssszenarien)

Figure 31: Potential PFOA- and PFOS-concentrations at waterworks within the watershed of Möhne / Ruhr, calculated from measured PFT-emissions of sewage water disposals, regarding different water levels ('Pegelstand'; 10-, 50-, 90-percentiles) of Möhne / Ruhr.

5.2.11 Futtermittel-/Aufwuchsuntersuchungen

Um einen ersten Überblick über mögliche PFT-Belastungen von Futterpflanzen und Erntegut zu erlangen, wurden in Veranlassung durch das LANUV im Zeitraum 2006 – 2007 von möglichen Verdachtsflächen zunächst 38 verschiedene Futterpflanzen (Futtermittelaufwuchsproben) untersucht. Als Verdachtsflächen wurden zum einen Terrafarm-Aufbringungsflächen, zum anderen Überschwemmungsflächen belasteter Fließgewässer (Ruhr und Möhne) einbezogen.

Beprobte wurden Mais, Weidegras, Weizen, Gerste und Raps. Dabei wurde in 13 Proben PFOA mit Werten im Bereich von 4-18 µg/kg und PFOS mit Werten von 3 – 164 µg/kg, jeweils bezogen auf die Originalsubstanz (Frischmasse), nachgewiesen. Eine intensivere Untersuchung von Aufwuchsproben erfolgte auf der hoch belasteten Terrafarm-Aufbringungsfläche in Rüthen. Hier wurde zum einen eine Mischprobe aus zehn Maispflanzen, zum anderen eine Mischprobe aus der Maissilage untersucht. In der Aufwuchsprobe lagen die Konzentrationen bei 104 µg/kg PFOS und 4 µg/kg PFOA (bezogen auf Frischmasse). In der Silage wurden Gehalte von 305 µg/kg PFOS und 54 µg/kg PFOA (bezogen auf 88% Trockenmasse) festgestellt. Die Verfütterung der Maissilage wurde daraufhin aus Vorsorgegründen untersagt.

Auf Grundlage dieser ersten Befunde wurden ab dem Jahr 2008 Futtermittel systematisch von allen bekannten Acker- und Grünlandflächen untersucht, deren PFT-Gehalte im Boden oberhalb von 500 µg/kg (Summe PFOA+PFOS) lagen. Betroffen waren die Futtermittel Weidegras, Maissilage, Futterrüben, Futterrübenblätter und Sommergerste. Die Proben von Weidegras und Maissilage zeigten keine nachweisbaren PFT-Belastungen. Bei Futterrüben wurden Belastungen nur im ungewaschenen Zustand nachgewiesen, die somit auf die Erdanhaftungen zurückzuführen waren. Lediglich bei der o.g., besonders hoch belasteten Fläche in Rüthen wurde in Sommergerste PFOS, nicht jedoch PFOA, nachgewiesen. Die Gehalte im Aufwuchs lagen bei 35 – 51 µg/kg PFOS, bezogen auf 88 % Trockenmasse. Die Konzentrationen im Boden dieser Fläche lagen bei etwa 21.000 – 35.000 µg/kg.

Im Jahr 2008 wurde darüber hinaus ein NRW-weites Monitoring zur Ermittlung einer etwaigen PFT-Hintergrundbelastung in verschiedenen Grundfuttermitteln gestartet. Hierzu wurden unter Berücksichtigung der regionalen Hauptnutzungsarten etwa 60 Proben von Futtermitteln entnommen:

- **Dauergrünland:** Weideaufwuchs (8), Wiesenheu (8) und Grassilage (10);
- **Ackerfutterbau:** Maissilage (24), Grassilage (1), Zuckerrübenschnitzel (7) als Nebenprodukt aus der Zuckerherstellung.

Bei der Probenentnahme wurden zusätzliche Daten (z.B. benachbarte Industrielage, Überschwemmungsgebiet, Geodaten wie Flurstücke oder Hoch-/Rechtswerte, Ausbringung von Klärschlamm, Bodenverbesserern oder Bodenhilfsstoffen) erhoben, um die Flächen, auf denen die Futtermittel erzeugt wurden, für die Beurteilung der Ergebnisse möglichst genau zu beschreiben.

Zur weiteren Erkundung etwaiger PFT-Belastungen in Futtermitteln wurden im Jahr 2009 von 13 Flächen im Umkreis von maximal 5 km in Hauptwindrichtung von ausgewählten Industriestandorten 13 Futtermittel (Maissilage (4), Weideaufwuchs (3), Wiesenheu (3), Gerste (2) und Hafer (1)) beprobt.

In diesen 2008 und 2009 durchgeführten Untersuchungen zu etwaigen PFT-Belastungen in Futtermitteln außerhalb mit Terrafarm beaufschlagter Böden wurden PFT-Verbindungen in keiner Probe nachgewiesen. Das Ergebnis des Monitorings zeigt, dass eine PFT-Hintergrundbelastung in Futtermitteln derzeit nicht messbar ist. Um bundesweit weitere Informationen insbesondere zu einer etwaigen Hintergrundbelastung zu sammeln, wurden vom Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) und dem damaligen MUNLV bundesweite Untersuchungen angeregt. Das daraus resultierende Untersuchungsprogramm, das im Zeitraum 2009/2010 durchgeführt worden ist, wurde vom Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) koordiniert. Die Ergebnisse aus Nordrhein-Westfalen (23 Proben) waren alle ohne Befund. Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR, 2010) sieht in diesem Zusammenhang – auch unter Berücksichtigung der bis dahin im Rahmen dieses Untersuchungsprogramms gewonnenen Futtermittelproben aus den anderen Ländern - daher kein gesundheitliches Risiko für die Verbraucherinnen und Verbraucher [56].

5.2.12 Lebensmitteluntersuchungen

Ab 2006 wurden durch das LANUV mehrere Untersuchungsprogramme zur PFT-Belastung unterschiedlicher Lebensmittel durchgeführt. Ziel war es zum einen, die Auswirkungen der Bodenbelastungen auf die Belastung von Lebensmitteln zu ermitteln (z.B. bei Wildschweinlebern). Zum anderen sollte für verschiedene Lebensmittel geprüft werden, ob und gegebenenfalls in welcher Höhe eine allgemeine „Hintergrundbelastung“ vorliegt. Inzwischen liegen für Kuhmilch, Kartoffeln, Wurzelgemüse, Fisch, Rindfleisch, Schweinefleisch und Wildschweinlebern Ergebnisse vor. Danach ergibt sich folgendes Bild.

- **Milch:** Im Jahr 2006 wurden neun Milchproben aus den Kreisen Soest, Hochsauerlandkreis, Borken, Köln und Höxter auf PFOS und PFOA untersucht. Die Proben bestanden vorwiegend aus Tankmilch, Rohmilch und Werkmilch. PFT wurden in keiner der analysierten Proben nachgewiesen.
- **Kartoffeln:** Im Jahr 2007 wurde zur Feststellung der Hintergrundbelastung in pflanzlichen Lebensmitteln ein Kartoffel-Monitoring in ganz NRW veranlasst. Die Proben wurden bei ortsansässigen Direktvermarktern aus eigenem Anbau gezogen. In den Regierungsbezirken Arnsberg und Detmold sollten unter Berücksichtigung der 2006 bekannt gewordenen Terrafarm-Aufbringungsflächen gezielt betroffene Betriebe beprobt werden. In keiner der 52 untersuchten Kartoffelproben wurden PFT nachgewiesen.
- **Wurzelgemüse:** Im Rahmen des „Bundesweiten Überwachungsplans“ wurde 2007 auch Wurzelgemüse untersucht. PFT wurden in keiner Probe nachgewiesen.
- **Fisch:** Im Jahr 2007 wurde in Großmärkten und bei Großhändlern aus ganz NRW ein Monitoring zur PFT-Belastung in Fisch durchgeführt. Ziel war – zwecks Einordnung der ermittelten Gehalte in Fischen aus Ruhr und Möhne (vgl. Kapitel 5.2.13) – die Ermittlung der Hintergrundbelastung von PFT in handelsüblichem Fisch. Untersucht wurden 74 Proben von Fischen aus dem Handel und unverpackten Fischzuschnitten, die aus Fischzuchtbetrieben, Fischfangbetrieben (Binnen), Binnenfischereibetrieben, aus Meeres- und Aquakulturen sowie Küsten- und Hochseefischereibetrieben stammten. Berücksichtigt wurden die Fischarten Karpfen, Forelle, Aal und Zander. Bei sechs Proben wurde PFOS in einer Größenordnung von $< 1 - 33 \mu\text{g}/\text{kg}$ nachgewiesen. Fünf dieser Proben stammten aus Deutschland. Hier lag der höchste Wert bei $9,5 \mu\text{g}/\text{kg}$ in einer Regenbogenforelle eines Erzeugers aus dem Märkischen Kreis. Von einer geringen PFT-Hintergrundbelastung ist bei Süßwasserfischen in NRW (ebenso wie in anderen Bundesländern) auszugehen. Unter Berücksichtigung der für Fisch vorliegenden Bewertungsmaßstäbe

(vgl. Kapitel 4.2.4) sind die bei handelsüblichen Fischen festgestellten Höchstgehalte jedoch unbedenklich.

- **Rindfleisch:** Im Rahmen des vom BVL jährlich durchgeführten Rückstandskontrollplans wurden im Jahr 2007 248 Rindfleischproben auf PFT untersucht. Nachweisbare Konzentrationen wurden dabei in 18 Proben festgestellt. Für PFOS wurden in Proben aus der Niere Gehalte von 1 bis $1332 \mu\text{g}/\text{kg}$, und in Proben aus Muskelfleisch Gehalte bis zu $154 \mu\text{g}/\text{kg}$ ermittelt. Sechs der Rinder mit Positivbefund wurden in NRW ermittelt, wobei nur bei einem Rind hohe Gehalte nachgewiesen wurden. Dieses Tier stammte von einem Betrieb in Niedersachsen, der seine für den Eigenanbau von Futtermitteln (v. a. Maissilage) genutzten Flächen mit Terrafarm beaufschlagt hatte.
- **Schweinefleisch:** Ebenfalls im Rahmen des Rückstandskontrollplans 2007 wurden 425 Proben von Schweinefleisch auf PFT untersucht. Hier wurden in lediglich vier Nierenproben nachweisbare Konzentrationen festgestellt. Mit Gehalten von $1,37 \mu\text{g}/\text{kg}$ PFOA und $1,15$ bis $2,59 \mu\text{g}/\text{kg}$ PFOS lagen nur geringe Belastungen vor.
- **Wildschweinleber:** Ebenso wie Wurzelgemüse waren auch Wildschweinlebern im Hinblick auf die Untersuchung auf PFT Gegenstand des „Bundesweiten Überwachungsplans“ 2007. Die 50 untersuchten Proben aus NRW stammten schwerpunktmäßig aus dem Hochsauerlandkreis und dem Kreis Soest und waren somit belastungsorientiert ausgewählt. Dabei wurden in allen Proben PFOS-Gehalte oberhalb der Nachweisgrenze festgestellt. Die ermittelten PFOS-Gehalte lagen überwiegend im Bereich $100 - 1.000 \mu\text{g}/\text{kg}$ und wiesen einen mittleren Gehalt von $432 \mu\text{g}/\text{kg}$ auf. Zwei Proben zeigten Gehalte von lediglich $4 - 5 \mu\text{g}/\text{kg}$, zwei Proben Gehalte im Bereich von $1.100 - 1.200 \mu\text{g}/\text{kg}$. PFOA wurde in 48 Proben nachgewiesen; der Maximalgehalt lag bei $38,2 \mu\text{g}/\text{kg}$.

Insgesamt ist festzuhalten, dass in *pflanzlichen* Nahrungsmitteln wie Kartoffeln und Wurzelgemüse keine PFT-Belastung feststellbar war. Auch in der Kuhmilch wurde keine PFT-Belastung festgestellt.

Eine geringe Belastung ist dagegen häufiger in handelsüblichen Fischproben und gelegentlich bei Rind- und Schweinefleisch zu verzeichnen. Weiter gehende Handlungserfordernisse oder Verzehrsempfehlungen resultieren hieraus nicht (vgl. Kapitel 4.2.5).

Wildschweinlebern hingegen können in erheblichem Maße mit PFT belastet sein. Aufgrund dessen hat das damalige MUNLV im Jahr 2008 empfohlen, auf den Verzehr von Wildschweinleber zu verzichten [30] (vgl. Kapitel 4.2.5). Hinsichtlich der vereinzelt hohen Befunde in Rindernieren ergab sich dagegen kein Handlungsbedarf, da diese nicht zum Verzehr angeboten werden.

5.2.13 Fischmonitoring

Im Zeitraum 2006 – 2007 wurden durch das LANUV zunächst Fische vor allem aus den PFT-belasteten Fließgewässern im Einzugsgebiet von Möhne und Ruhr untersucht. Ein landesweites, systematisches Fischmonitoring wurde 2008 gestartet und im Jahr 2009 fortgeführt. Die Fangstellen orientieren sich dabei einerseits an den Gewässergütemessstellen gemäß EU-Wasserrahmenrichtlinie (Überblicksmessstellen) und sind somit landesweit im Gewässernetz verteilt, berücksichtigen aber andererseits auch bekannte PFT-Belastungsschwerpunkte. Abbildung 32 zeigt die 110 Fangstellen aus dem landesweiten Fischmonitoring 2008 im Überblick. Untersucht wurden die PFT-Gehalte in der Fischmuskulatur. Die Gehalte werden nachfolgend stets bezogen auf das Frischgewicht angegeben.

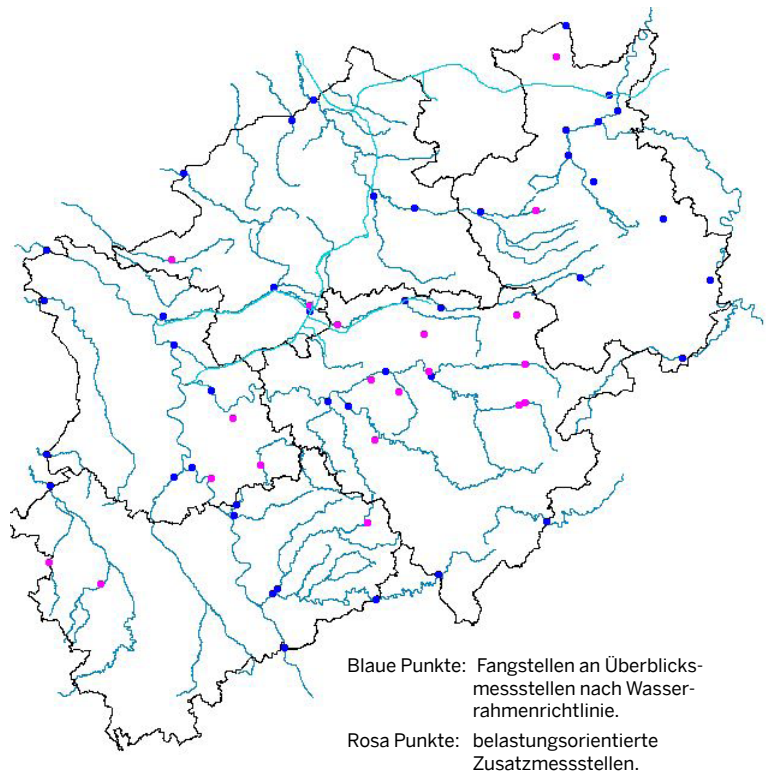


Abbildung 32: Verteilung der Fangstellen für das landesweite Fischmonitoring im Gewässernetz NRW

Figure 32: Allocation of catch points for fish monitoring in North Rhine Westphalia

Ergebnisse

Positivbefunde und verzehrrelevante Belastungen liegen vor allem für PFOS vor, das im Vergleich zu PFOA in wesentlich stärkerem Maße bioakkumuliert wird (vgl. Kapitel 2.2). Die Häufigkeitsverteilung der gefundenen PFT-Gehalte (Perzentilwerte) aus dem landesweiten Fischmonitoring 2008 (Überblicks- und Zusatzmessstellen) für PFOS ist in Tabelle 25 dargestellt. Im Datenkollektiv der Zusatzmessstellen sind die Belastungsmessstellen im Möhne- und Ruhreinzugsgebiet sowie einige andere Belastungsmessstellen enthalten, z.B. Messstellen im Einflussbereich von PFOS-haltigen Abwassereinleitungen und PFOS-belastete Villeseen. Andere PFT-Substanzen überstiegen meist nur in ihren Maximalwerten die jeweilige Bestimmungsgrenze, teilweise auch im 90. oder 95. Perzentil.

Die Perzentilwerte aus dem Datenkollektiv der 40 landesweiten WRRL-Überblicksmessstellen (208 Proben; Mittelwerte pro Fangstelle x Fischart) und den 70 Sondermessstellen (Belastungs- und Verdachtsstellen; 866 Proben) aus dem Jahr 2008 verteilen sich wie folgt (Tab. 25):

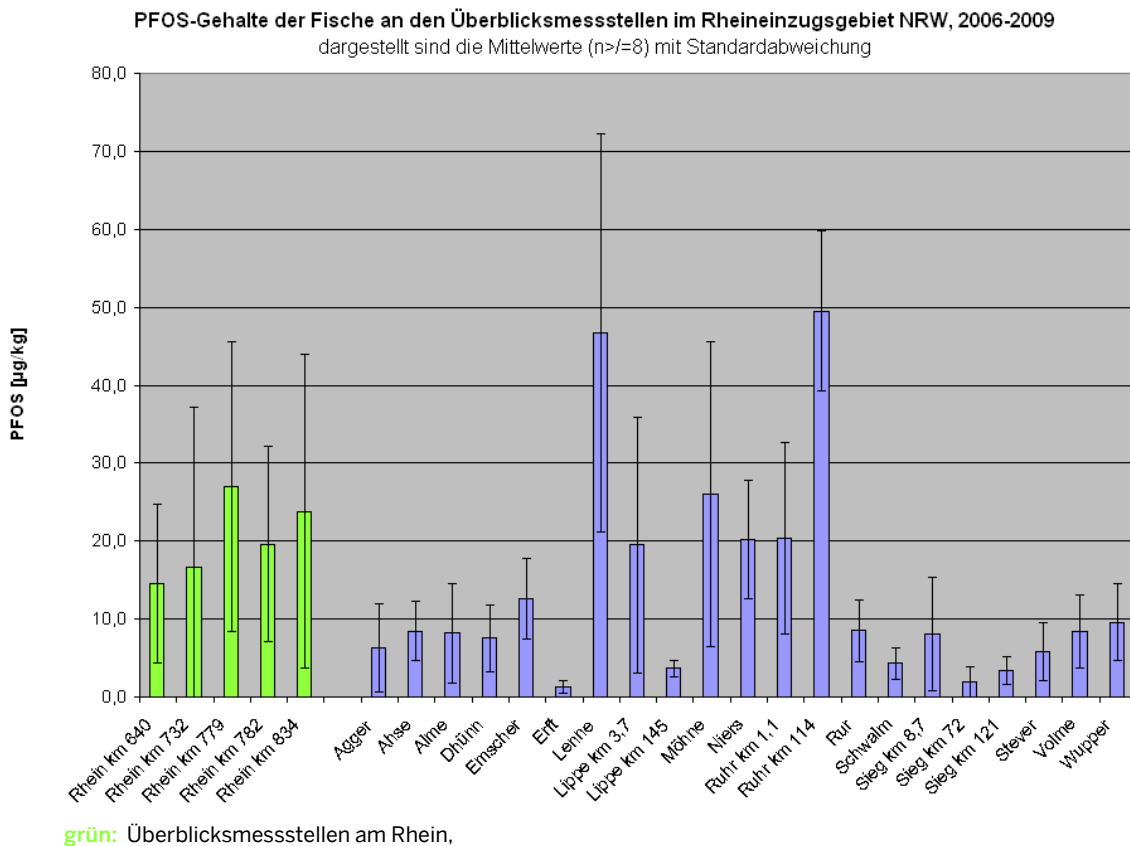
Mit der Aufnahme von PFOS in die Liste der prioritären Stoffe gemäß EU-Wasserrahmenrichtlinie (für 2011 geplant) ist derzeit die Festlegung einer spezifischen Umweltqualitätsnorm für Fische (Biota) unter dem Aspekt des Verzehr durch den Menschen (UQN_{biota human}) beabsichtigt (Kapitel 2.4.2). Der zurzeit (Stand 05/2011) vorgeschlagene Wert von 9,1 µg/kg würde bei den Fischen aus den Gewässern in Nordrhein-Westfalen häufig – und zum Teil deutlich – überschritten. Dies zeigt auch die Verteilung der PFOS-Gehalte von Fischen, die im Bereich von Überblicksmessstellen am Rhein und im Rheineinzugsgebiet in NRW gefangen worden sind (Abbildung 33):

Tabelle 25: Perzentilwerte von PFOS-Gehalten der Fische (Muskulatur) an Überblicks- und Zusatzmessstellen (Untersuchungen im Jahr 2008)

Table 25: Percentiles of PFOS-concentrations in fish musculature at monitoring points (overview points/Überblicksmessstellen and contamination/suspicion-oriented points/Belastungs- und Verdachtsmessstellen)

	10-P.	25-P.	50-P.	75-P.	90-P.	95-P.
Überblicksmessstellen	1,1	3,1	7,1	15,7	24,9	28,9
Belastungs- und Verdachtsmessstellen	1,3	5,2	24,4	56,4	198	299

Werte in µg/kg



grün: Überblicksmessstellen am Rhein,

blau: Überblicksmessstellen an Zuflüssen und Nebenflüssen im Rheineinzugsgebiet

Abbildung 33: PFOS-Gehalte der Fische an den EU-Überblicksmessstellen im Rheinzugsgebiet NRW 2006 – 2009

Figure 33: PFOS concentrations in fish sampled at EU-monitoring points in the watershed of river Rhine, North Rhine Westphalia, 2006 – 2009

Für den Verzehr relevante PFT-Belastungen von Fischen in Gewässern, die von Anglern genutzt werden, sind vor allem in der Möhne sowie in Zuflüssen zur Möhne, in Abschnitten der mittleren und unteren Ruhr, im Rhein, im Jahr 2008 auch in den Villesen (Rhein-Erft-Kreis) und im Jahr 2010 auch in den Immendorfer Seen (Köln) festgestellt worden. Die zunächst höchsten Gehalte bezüglich PFOS wurden in einer Forelle aus einer Teichanlage bei Brilon-Scharfenberg – und damit in unmittelbarer Nähe der dortigen Hochbelastungsfläche (vgl. Kapitel 5.2.1) – im Jahr 2006 gefunden (Maximum: 1180 µg/kg PFOS). Ein vergleichbar hoher Wert wurde im Jahr 2008 bei einer Bachforelle aus der Rahmede (Maximum: 1098 µg/kg) festgestellt. Tabelle 26 zeigt die Belastungssituation 2008 anhand der PFOS-Maximalwerte.

Im Jahr 2010 wurden in verschiedenen Fischarten aus den Immendorfer Seen noch höhere Gehalte an PFOS (> 1200 µg/kg) ermittelt. Die Einzelergebnisse sämtlicher PFT-Untersuchungen bei Fischen aus dem Gewässernetz in NRW sind im Internet veröffentlicht (www.lanuv.nrw.de/verbraucher/pft_in_lebensmittel.htm).

Entwicklung der PFT-Gehalte der Fische aus Gewässern mit besonderen PFT-Belastungen:

Die PFOS-Höchstgehalte in Fischen aus der oberen Möhne sind seit 2006 stark zurückgegangen, beispielsweise bei Döbeln von 112 µg/kg im Jahr 2006 auf 10 µg/kg im Jahr 2009, bei Aalen von 85 auf 31 µg/kg (Fangstelle Völinghausen / oberhalb der Mohnetalsperre). PFOA-Belastungen waren im Jahr 2008 bereits nicht mehr nachweisbar (s.u.). Eine besonders deutliche Abnahme im oberen Mohneneinzugsgebiet ist an der Fangstelle Steinbecke/Teichanlage seit Durchführung der Bodensanierungsmaßnahme der Hochbelastungsfläche in Brilon-Scharfenberg festzustellen: Bei Bachforellen sind die PFOS-Höchstgehalte hier von 527 µg/kg im Jahr 2006 auf 366 µg/kg im Jahr 2007 und bis auf 75 µg/kg im Jahr 2009 zurückgegangen. Die bei verbesserter Wasserqualität vergleichsweise rasche Abnahme deckt sich auch mit den Ergebnissen aus den experimentellen Untersuchungen zu den Verweilzeiten von PFOS bei Fischen (Kapitel 5.3.4).

Tabelle 26: Gewässer mit erhöhten PFOS-Befunden im Muskelfleisch von Fischproben im Jahr 2008

Table 26: Surface waters ('Gewässer') with high PFOS-concentrations in fish musculature (samples collected in 2008), and supposed origin ('Herkunft') of the water contamination

Gewässer	Maximalwert	mutmaßliche Herkunft der Belastung(*uh: unterhalb von...)
a) Höchstgehalt PFOS (Fischmuskulatur) im Jahr 2008 \geq 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$		
Lenne	101	uh Zufluss Rahmede / Kläranlage Werdohl
Inde	131	uh Kläranlage Stolberg-Steinfurt
Itter/Itterbach	182	uh Kläranlage Solingen-Ohligs
Möhne	146	uh Bodenbelastungen im Möhne-Einzugsgebiet, seit 2006 bekannt
Rahmede	1.098	uh Kläranlage Rahmedetal
Salzbach	189	uh Kläranlage Werl
Dinnendahl- / Roddersee	321	Stillgewässer (Ville-Seen); relevante PFOS-Einleitung ist seit 08/2008 verschlossen
Concordia See	336	Einleitung aus einer Abfallbehandlungsanlage
Köttinger See	174	
b) Höchstgehalt PFOS (Fischmuskulatur) im Jahr 2008 \geq 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, aber $<$ 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$		
Rhein	71	diverse Zuflüsse u. Einleitungen in den Rhein
Ruhr	50	uh Bodenbelastungen im Möhne- u. Ruhreinzugsgebiet, + Abwassereinleitungen mittlere/ untere Ruhr
Lutter (Ems)	55	uh Kläranlage AV Obere Lutter /Einmündung Reiherbach, Kläranlage der EVW Wasser- und Abw. GmbH, Öko-Tech-Park Windelsbleiche (+ Abwasserverrieselungen)
Oese	53	uh Kläranlage Hemer
Baarbach	80	uh Kläranlage Iserlohn-Baarbachtal
Gieseler Bach	95	uh Bodenbelastungen im Lippeinzugsgebiet, diese sind seit 2006 bekannt
Dörspe	76	uh Kläranlage AV Bergneustadt-Schönenthal
Lippe	58	uh Bodenbelastungen im Lippeinzugsgebiet, diese sind seit 2006 bekannt; + ggf. Zuflüsse u. Einleitungen

* Werte in $\mu\text{g}/\text{kg}$

Im Gegensatz dazu ist in der Möhnetalsperre selbst bislang noch kein eindeutiger Trend feststellbar (Abb. 34), wobei die aktuellen PFOS-Konzentrationen im Wasser bereits auf relativ niedrigem Level im Bereich bzw. knapp über der Bestimmungsgrenze stagnieren (vgl. Abbildung 16 in Kapitel 5.2.3). Die im Verhältnis zu den Wasserproben noch immer hohen PFOS-Belastungen der Fische sind (anders als bei PFOA) durch die sehr hohe Bioakkumulation von PFOS bedingt, was auch in anderen PFOS-kontaminierten Gewässern zu deutlichen Belastungen der Fische führt (s.u.). In der Möhne unterhalb der Talsperre, d.h. vor der Mündung in die Ruhr, sind dagegen keine auffälligen PFOS-Belastungen der Fische mehr festzustellen; auch im Wasser liegen die PFOS-Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze.

In einem ebenfalls seit 2006 untersuchten PFT-belasteten Zufluss zur Möhne, der bislang nicht von einer Bodensanierungsmaßnahme profitierte, war dagegen eine Zunahme festzustellen: Die PFOS-Gehalte bei Bachforellen aus der Bermecke sind von maximal 54 $\mu\text{g}/\text{kg}$ im Jahr 2006 auf 148 $\mu\text{g}/\text{kg}$ im Jahr 2007 und 294 $\mu\text{g}/\text{kg}$ im Jahr 2009 angestiegen.

In anderen Gewässern, bei denen im Wasser ein abnehmender Trend festzustellen ist (Villeseen im Rhein-Erft-Kreis, vgl. Kapitel 5.2.4), konnte im Jahr 2010 ebenfalls eine Abnahme der PFOS-Gehalte der Fische festgestellt werden, die bei zwei der betroffenen Seen die Aufhebung des strikten Angelverbotes ermöglichte (vgl. Kapitel 6.9). Vermutlich geht die Entwicklung in den Stillgewässern bzw. gestauten Gewässerabschnitten langsamer vonstatten als in Fließgewässern. Die Aufnahme von PFT aus der aquatischen Nahrungskette und aus dem Sediment kann dabei ebenfalls eine Rolle spielen.

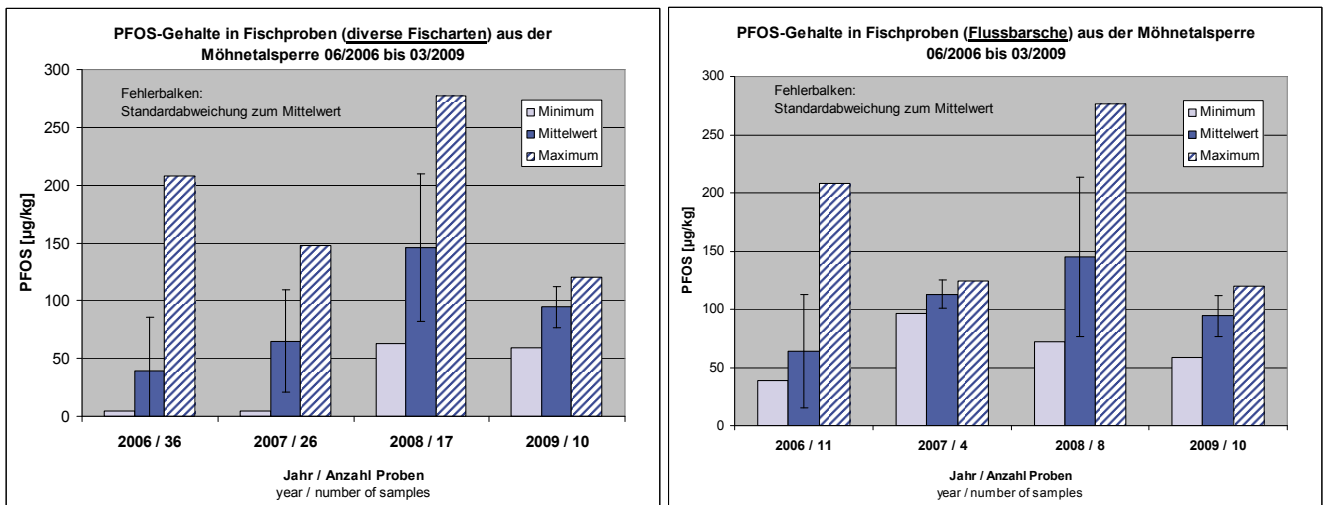


Abbildung 34: Entwicklung der PFOS-Belastungen von Fischen aus der Möhnnetalsperre 2006 – 2009

Figure 34: Development of minimal ('Minimum'), mean ('Mittelwert'; with standard deviation) and maximal ('Maximum') PFOS-contaminations in fish from Möhne barrage 2006 – 2009

Vorkommen anderer PFT außer PFOS: PFOA wurde in Fischproben lediglich im Zeitraum 2006-2007 in Fischen nachgewiesen, und zwar ausschließlich im Bereich der durch Bodenbelastungen in dieser Zeit noch hoch mit PFOA kontaminierten Gewässer. Im Jahr 2006 waren PFOA-Gehalte bis 54 µg/kg bei einer Bachforelle an der Fangstelle „Steinbecke/An Teichanlage“ (oberes Möhneinzugsgebiet) – und damit ebenfalls in direkter Nähe zu der Hochbelastungsfläche in Brilon-Scharfenberg – festzustellen. Im Jahr 2007 lagen Positivbefunde lediglich noch an drei Fangstellen und mit geringen Konzentrationen von 3-5 µg/kg vor. In den Jahren 2008-2009 war PFOA landesweit in keiner Probe mehr festzustellen.

Bei längererkettigen PFT-Verbindungen (PFNA, PFDA, PFUA, PFDoA; vgl. Kapitel 3) liegen ebenfalls Befunde oberhalb der Bestimmungsgrenze vor. Positivbefunde sind jedoch wesentlich seltener als bei PFOS; die Höchstkonzentrationen bei diesen PFT-Verbindungen liegen in einem Bereich von bis zu 60 µg/kg (PFUA) bei einer Fischprobe aus dem Jahr 2006 (Hasel) aus dem Rheder Bach (unterhalb der Kläranlage Rhede). 2009 lag der PFUA-Höchstgehalt an dieser Messstelle immer noch bei 34 µg/kg (ebenfalls Hasel). PFUA und PFDoA wurden allerdings auch bei Fischen aus anderen Gewässern gefunden, die Abwässer aus der Textil-/Papier-/Fotoindustrie aufnehmen. Bei anderen untersuchten PFT-Verbindungen („kürzerkettige PFT“: PFHxS, PFBS, PFHpA, PFHxA) liegen keine Befunde oberhalb der Bestimmungsgrenze vor.

Bioakkumulationsfaktoren bei Fischen: Zur Ermittlung artspezifischer Bioakkumulationsfaktoren (BAF) für PFOS wurden für die Fischarten Aal, Aland, Bachforelle, Barbe, Brasse, Döbel, Flussbarsch, Hecht und Rotaugen an jeweils mindestens zwölf verschiedenen Fangstellen die Konzentrationen in der Fischmuskulatur und im Wasser ermittelt. Der Bioakkumulationsfaktor (BAF) ist dimensionslos und stellt den Quotienten aus der PFOS-Konzentration in der Fischmuskulatur [µg/kg TS] und im Wasser [µg/kg Wasser] dar.

Der aus den vorliegenden Daten aller berücksichtigten Fangstellen und Fischarten aus NRW (2006-2008) berechnete mittlere, artunspezifische Bioakkumulationsfaktor für PFOS in der Fischmuskulatur liegt bei ~905 und variiert artspezifisch oder durch andere Einflüsse bedingt zwischen 539 (z.B. Döbel) und 2.284 (z.B. Flussbarsch). Tabelle 27 führt die berechneten Bioakkumulationsfaktoren auf.

Die gefundenen Wertebereiche stimmen in ihrer Größenordnung auch mit Literaturwerten überein. Wie in Kapitel 2.2 ausgeführt, wurde für den Blauen Sonnenbarsch ein PFOS-Bioakkumulationsfaktor von 2.796 ermittelt [11]. Bei Regenbogenforellen wurden Werte zwischen 690 (Skelett) und 3.100 (Blut) errechnet [20].

Tabelle 27: Berechnete mittlere Bioakkumulationsfaktoren für PFOS (Fischmuskulatur) bei verschiedenen Fischarten

Table 27: Calculated mean bioaccumulation factors for PFOS (fish musculature) in different fish species

	Anzahl Fangstellen / number of sampling sites	Anzahl Proben / number of samples	Bioakkumulationsfaktor [Mittelwert]
Flussbarsch	19	71	2.284
Aal	19	65	1.799
Brasse	16	48	1.731
Bachforelle	43	200	862
Rotauge	15	58	812
Hecht	13	27	797
Barbe	14	33	773
Aland	12	31	616
Döbel	46	152	539

5.2.14 Blutuntersuchung der Arnsberger Bevölkerung (Humanbiomonitoring)

Im Zusammenhang zur PFT-Belastung im Sauerland werden seit 2006 vom LANUV verschiedene umwelt-epidemiologische Studien konzipiert und wissenschaftlich begleitet. Als wesentliche bevölkerungsrelevante Belastungsquellen in der Region hat sich zum einen die Kontamination des Trinkwassers mit der PFT-Verbindung PFOA in einigen Arnsberger Stadtteilen und zum anderen die Belastung von Fischen im Bereich der Möhneseeregion mit der PFT-Verbindung PFOS ergeben.

Die PFT-Kontamination des Trinkwassers (PFOA) konnte bereits im Sommer 2006 binnen weniger Wochen durch entsprechende Trinkwasseraufbereitungsverfahren erheblich abgesenkt werden (s.o.). Die PFT-Belastung von Fischen aus der Möhneseeregion (PFOS) ist jedoch nur vergleichsweise langsam rückläufig.

Aus Arbeitsplatzstudien lag nahe, dass PFT nach ihrer Aufnahme über viele Jahre im menschlichen Körper verweilen können. Vergleichbare Erkenntnisse aus bevölkerungsbezogenen Untersuchungen mit entsprechender Umweltexposition lagen bisher nur vereinzelt aus dem US-Amerikanischen Raum vor. Aus diesem Grund wurden – erstmalig in Europa – vom LANUV mehrphasige umwelt-epidemiologische Studien zur Erfassung der PFT-Belastung über das Trinkwasser bzw. über Fische auf ausgewählte Bevölkerungskollektive konzipiert und gemeinsam mit dem Auftragnehmer der Studie durchgeführt.

Folgende Fragen zur PFT-Belastung über Trinkwasser sollten beantwortet werden:

Phase I (2006/2007)

- Wie hoch sind die Konzentrationen perfluorierter Verbindungen im Blutplasma bei den untersuchten Kindern, Frauen und Männern?
- Sind die Konzentrationen perfluorierter Verbindungen im Blutplasma bei den untersuchten Kindern, Frauen und Männern in den betroffenen Gebieten des Hochsauerlandkreises höher als in der Kontrollregion?
- Sind die Konzentrationen perfluorierter Verbindungen im Blutplasma mit den Konzentrationen im Trinkwasser und den Angaben zum Trinkwasserkonsum assoziiert (verbunden)?

Phase II (2007/2008)

- Wie hoch sind die Konzentrationen perfluorierter Verbindungen im Blutplasma bei den untersuchten Kindern, Frauen und Männern aus Arnsberg?
- In welchem Ausmaß ist die innere PFOA-Belastung der untersuchten Personen nach einem Jahr gesunken?

Phase III (2008/2009)

- Wie hoch sind die Konzentrationen perfluorierter Verbindungen im Blutplasma bei den untersuchten Kindern, Frauen und Männern aus Arnsberg?
- In welchem Ausmaß ist die innere PFOA-Belastung der untersuchten Personen im zweiten Beobachtungsjahr gesunken?

Die Studienergebnisse sind im Internet auf der Homepage des LANUV veröffentlicht (www.lanuv.nrw.de/gesundheit/epi-studien/pft.htm).

PFOA erwies sich von den sechs untersuchten Perfluorierten Verbindungen (PFOA, PFOS, PFPA, PFHxA, PFBS und PFHxS) als die dominierende Komponente im Blutplasma der untersuchten Arnberger Bevölkerungsgruppen. Diese Verteilung entsprach auch der PFT-Belastung im Trinkwasser des Wasserwerks Möhnebogen vor Installation des Aktivkohlefilters, aus dem dieser Personenkreis sein Trinkwasser bezogen hatte.

Ferner ließ sich ein deutlicher Bezug der PFOA-Belastung aller Arnberger Kollektive zu deren individuellem Trinkwasserkonsum herstellen. In den Siegener und Briloner Kontrollkollektiven ließ sich ein solcher Zusammenhang aufgrund der wesentlich geringeren Belastung weniger deutlich oder gar nicht nachweisen.

Insgesamt konnte die Querschnittsstudie zur PFT-Belastung über Trinkwasser zweifelsfrei belegen, dass die Verunreinigung des Trinkwassers mit PFOA zu deutlich erhöhten PFOA-Konzentrationen im Blutplasma der Arnberger Bevölkerung geführt hatte.

Die Ergebnisse der ersten Nachuntersuchung im Herbst 2007 zeigten, dass die innere Belastung mit PFOA (d.h. die Konzentrationen im Blutplasma) binnen eines Jahres nach Installation der Aktivkohlefilter insgesamt gesunken war. Die Ergebnisse der zweiten Nachuntersuchung im Herbst 2008 zeigten einen weiteren Rückgang. Weitere Folgeuntersuchungen befinden sich derzeit noch in der Auswertungsphase und werden dann ebenfalls wie o.a. veröffentlicht.

5.2.15 Blutuntersuchung von Anglern am Möhnesee

Im Rahmen der Untersuchungen zur inneren PFT-Belastung der Arnberger Bevölkerung (vgl. Kapitel 5.2.14) wurden Hinweise darauf gefunden, dass neben dem Trinkwasser auch der Fischkonsum Einfluss auf die PFOS-Konzentrationen im Blut haben könnte. Hiervon getrennte Untersuchungen zu den PFOS-Blutgehalten von Einzelpersonen mit hohem Fischkonsum bestätigten diesen Verdacht. Mit der Untersuchung eines Anglerkollektives sollte daher überprüft werden, ob der Verzehr von Fisch aus dem Möhnesee zu erhöhten PFOS-Konzentrationen im Blutplasma führt und wie hoch die innere PFOS-Belastung ist [37].

Fragestellungen zur PFT-Belastung über Möhnesee-Fische

- Wie hoch sind die PFOA- und PFOS-Gehalte im Blut von Möhnesee-Anglern? Zum Vergleich werden die Ergeb-

nisse der Blutuntersuchungen aus Arnberg und den Vergleichsgebieten Brilon und Siegen aus den Jahren 2006 und 2007 herangezogen.

- Steht die PFOS-Belastung im Blut von AnglerInnen in Zusammenhang mit dem Verzehr von belasteten Fischen?

Die Studienergebnisse sind ebenfalls im Internet auf der Homepage des LANUV veröffentlicht (www.lanuv.nrw.de/gesundheit/epi-studien/pft.htm).

Die PFOS-Konzentrationen im Blutplasma der untersuchten Angler/-innen waren deutlich erhöht und es konnte gezeigt werden, dass die PFOS-Konzentrationen im Blutplasma bei den untersuchten Angler/-innen mit zunehmendem Fischkonsum ansteigen. Im Vergleich dazu waren die PFOA-Konzentrationen im Blutplasma der untersuchten Angler/-innen nur wenig erhöht. Ein kontinuierlicher Anstieg der mittleren Blutkonzentrationen mit zunehmendem Fischverzehr aus dem Möhnesee war bei PFOA - im Gegensatz zu PFOS - nicht festzustellen. Auch bei den PFT-Untersuchungen der Fische aus dem Möhnesee (vgl. Kapitel 5.2.13) war PFOS als Hauptkomponente festzustellen.

Nach bisheriger Einschätzung geben die erhöhten PFT-Plasmakonzentrationen der betroffenen Bevölkerungsgruppen keinen Anlass zu einer gesundheitlichen Besorgnis. Sobald weitere Ergebnisse aus den Folgeuntersuchungen vorliegen, werde diese wie o.a. publiziert.

5.3 Einzel- und Sonderuntersuchungen

5.3.1 Freisetzbarkeit von PFT aus Böden

Um einschätzen zu können, in welchem Maße und innerhalb welcher Zeiträume PFOA und PFOS aus hoch belasteten Böden ausgezogen werden, hat das damalige Landesumweltamt Säulenversuche zur Freisetzbarkeit dieser Substanzen durchgeführt. Die Untersuchungen und Auswertungen wurden im Jahr 2006 von Dr. Bernd Susset, jetzt Universität Tübingen und Qualitätssicherungssystem Recycling-Baustoffe Baden-Württemberg e.V., vorgenommen und beschrieben.

Säulenversuche werden durchgeführt, um die Prozesse bei der Perkolation von Niederschlagswasser durch den Boden vergleichsweise realitätsnah zu simulieren. Verwendet wurde Bodenmaterial der Hochbelastungsfläche in Brilon-Scharfenberg (vgl. Kapitel 5.2.1). Auf Grundlage der Versuchsergebnisse wurden Aussagen zur Konzentrationsentwicklung, den Freisetzungsprozessen und den Sorptionskoeffizienten (K_d -Werte) abgeleitet. Darüber

hinaus wurden die Ergebnisse mit den örtlichen Boden- und Klimafaktoren verknüpft, um Modellprognosen zur Dauer der Schadstofffreisetzung aus dem Boden bzw. zum Langzeitfreisetzungsverhalten treffen zu können. Hierzu wurde ein mathematisch-analytisches Prognosemodell verwendet, das durch Übereinstimmungen zwischen gemessenen und berechneten Werten validiert wurde. Die Resultate waren auch für die Konzipierung der Sanierungsmaßnahmen für die Fläche in Brilon-Scharfenberg (vgl. Kapitel 6.2.1) von großer Bedeutung.

Durchführung

Das Untersuchungsmaterial wurde einer Perkolations mit Wasser im wassergesättigten Aufwärtsstrom ausgesetzt. Die Versuchsbedingungen, insbesondere die Fließrate des Elutionsmittels und die resultierende Kontaktzeit wurden so gewählt, dass anhand der Ergebnisse bewertet werden kann, welche Bestandteile einem raschen Auswaschungsverhalten unterliegen (Lösung) und welche Bestandteile unter dem Einfluss einer Wechselwirkung mit der Matrix freigesetzt werden (Sorption). Abbildung 35 zeigt die Versuchsanordnung schematisch.

Die Bodenproben (Mächtigkeit 25 cm; Bodenschichten 0,0 – 0,3 m; 0,3 – 0,6 m) aus der Ackerfläche Brilon-Scharfenberg wurden im feldfeuchten Zustand in die Säule eingebaut und innerhalb von 120 Minuten aufgesättigt. Anschließend wurde der Eluent im Aufwärtsstrom bei berechneter Fließrate so durch die Säule perkoliert, dass sich eine Kontaktzeit des Perkolates mit dem Untersuchungsmaterial von mindestens zehn Stunden einstellen kann, die eine Gleichgewichtseinstellung gewährleistet. Zur Erfassung möglicher Fehlerquellen aus der Säulenversuchsapparatur, dem Quarzsand und dem Eluenten Wasser wurde ein Kontrollversuch durchgeführt, bei dem die Säule ausschließlich mit Quarzsand befüllt wurde.

Aus den Ergebnissen des Säulenversuchs wurden ferner Sorptionskoeffizienten K_d abgeleitet, die die Verteilungsgleichgewichte zwischen den adsorbierten Anteilen und der Lösungskonzentration eines Stoffes beschreiben.

Die Modellierung zur Abschätzung des zeitlichen Konzentrationsverlaufs und der Freisetzungsdauer von PFOA und PFOS aus der kontaminierten Ackerfläche erforderte verschiedene vereinfachende Annahmen. Die beiden Bodenschichten wurden zu einer homogen kontaminierten Bodenschicht homogener Sorptionsqualität zusammengefasst. Für die Sickerwasserneubildungsraten wurden Jahresmittelwerte angenommen. Für die Abschätzung der PFT-Freisetzungsdauer wurden mittlere Sickerwasserneubildungsraten von 600 mm/a (Szenario A) bzw. von 800 mm/a (Szenario B) gewählt und dabei von einer mittleren Wassersättigung der Poren von 50 % ausgegangen. Szenario A stellt etwa die Untergrenze der unter standörtlichen Klimaverhältnissen zu erwartenden Sickerwasserneubildungsraten dar, sofern die Fläche von Pflanzenbewuchs freigehalten wird. Szenario B entspricht entweder noch wahrscheinlichen günstigen natürlichen Bedingungen oder könnte z. B. durch Zusatzberegnung erreicht werden. In einem weiteren Szenario C wurde der Extremfall einer ganzjährigen nahezu vollständigen Wassersättigung von 90 % modelliert.

Ergebnisse

Die Feststoffgehalte von PFOA waren in der oberen Bodenschicht mit 700 µg/kg höher als in der unteren Bodenschicht mit 400 µg/kg. Die PFOA-Konzentrationen im Säuleneluat des Bodenmaterials aus der oberen Schicht lagen mit 220 µg/l hingegen niedriger als im Säuleneluat des unteren Horizonts mit 420 µg/l. Bei PFOS lagen im Feststoff mit 6.600 µg/kg in der oberen und 1.500 µg/kg in der unteren Schicht insgesamt sehr viel höhere Konzen-

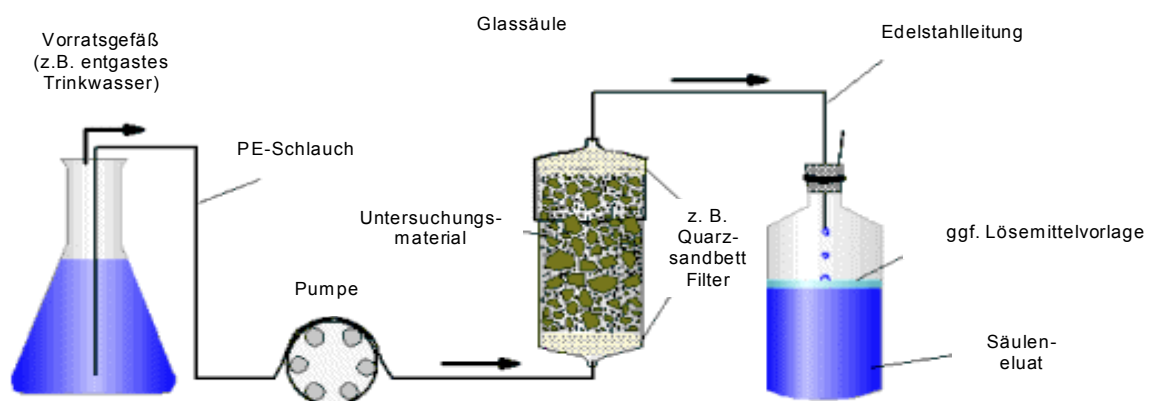


Abbildung 35: Schematische Darstellung des Säulenversuchs zur Freisetzung von PFT aus Böden

Figure 35: Schematic view of a column leaching experiment for exploring the release of PFS from soils

trationen vor. Im Säuleneluat der oberen Schicht befanden sich 1.100 µg/l und in der unteren Bodenschicht 900 µg/l. Diese Angaben weisen darauf hin, dass das Sorptionsverhalten der Stoffe auch von der Sorptionsqualität der Bodenmaterialien abhängt. Die obere Bodenschicht zeigt eine höhere Sorptivität als die untere Bodenschicht.

Im zeitlichen Verlauf zeigt PFOA einen deutlich rascheren Konzentrationsabfall als PFOS. Bei beiden Bodenschichten gehen die PFOA-Konzentrationen im Laufe der Versuchszeit deutlich zurück. Grundsätzlich ähnlich entwickeln sich die PFOS-Konzentrationen. Aufgrund der sehr hohen Anfangskonzentrationen und der langsameren Abreicherung sind bis Versuchsende noch höhere Konzentrationen als bei PFOA vorhanden. Abbildung 36 illustriert diese Verläufe.

PFOA und PFOS werden durch Gleichgewichtssorptions/-desorptionsprozesse in das Sickerwasser freigesetzt, indem sie zunächst unter Gleichgewichtsbedingungen desorbiert, retardiert ausgetragen und schließlich bei erfolgter Erschöpfung des Schadstoffvorrats verdünnt bzw. abgereichert werden.

Die Sorptionskoeffizienten von PFOA sind sowohl in der oberen als auch in der unteren Bodenschicht um den

Faktor von ca. 5 niedriger als die Sorptionskoeffizienten von PFOS. Die gemittelten Werte liegen bei $K_{d, PFOA} = 1,3 \text{ L/kg}$ und $K_{d, PFOS} = 6,15 \text{ L/kg}$. In der oberen Schicht liegt der K_d für beide Stoffe wesentlich über dem K_d der unteren Bodenschicht. Welche Bodenbestandteile und Stoffeigenschaften für das unterschiedliche Sorptionsverhalten verantwortlich sind, konnte mit Hilfe der durchgeführten Versuche nicht abschließend geklärt werden. Tenside weisen konzentrationsabhängig komplexe chemische Eigenschaften auf. Insoweit stellen die ermittelten K_d -Werte Verteilungskoeffizienten dar, die für den untersuchten Konzentrationsbereich und die untersuchten Böden gelten.

Die analytischen Szenariomodellierungen zur Abschätzung des Langzeitfreisetzungsverhaltens und der Freisetzungsdauer von PFOA und PFOS aus der kontaminierten Ackerfläche Brilon-Scharfenberg zeigten für den Referenzfall mit der Sickerwasserneubildungsrate von 600 mm/a eine relativ kurzfristige Abreicherung von PFOA auf die Hälfte des Ausgangswertes innerhalb von etwa zwei Jahren. Für das sorptivere PFOS ergibt sich eine mittelfristige Abreicherung auf die Hälfte des Ausgangswertes innerhalb von etwa zehn Jahren. Das Szenario B mit erhöhter Sickerwasserneubildungsrate von 800 mm/a und gleich bleibend ungesättigten Fließ-

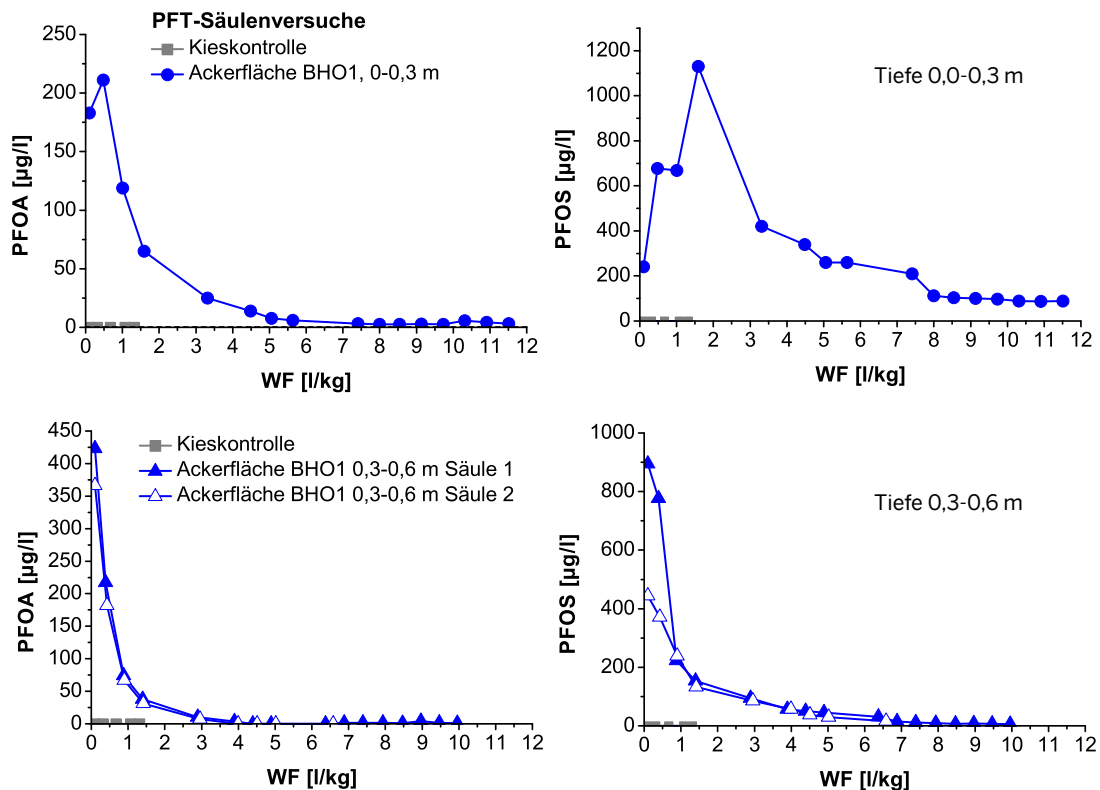


Abbildung 36: Zeitlicher Konzentrationsverlauf von PFOA und PFOS im Säuleneluat in Abhängigkeit vom Wasser-/Feststoffverhältnis

Figure 36: Development of PFOA- and PFOS-concentrations in column eluate as function of the water/solid proportion

Tabelle 28: Prognostizierte Freisetzungszeiträume von PFOA und PFOS aus der Ackerfläche Brilon-Scharfenberg (Säulenversuch)

Table 28: Predicted periods (years) for the release of PFOA and PFOS from the contaminated site in Brilon-Scharfenberg (column leaching experiment)

Abnahme der Anfangskonzentration um	Zeiträume [Jahre]					
	Szenario A		Szenario B		Szenario C	
	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS
50 % (PFOA = 200 µg/l; PFOS = 325 µg/l)	2,3	10,6	1,7	7,9	1,8	8,0
90 % (PFOA = 40 µg/l; PFOS = 65 µg/l)	4,9	21,8	3,6	16,3	3,8	16,4
99 % (PFOA = 4 µg/l; PFOS = 6,5 µg/l)	8,3	37,3	6,2	27,9	6,5	28,1

verhältnissen zeigt eine deutliche Herabsetzung der PFT-Freisetzungsdauer. Stellen sich bei hohen Sickerwasserneubildungsraten wassergesättigte Fließverhältnisse ein, schwächt sich dieser Effekt geringfügig ab. Tabelle 28 zeigt die prognostizierten Freisetzungszeiträume für die drei Szenarien bis zum Erreichen verschiedener Konzentrationsanteile der Anfangskonzentration.

Aufgrund der in den Säulenversuchen festgestellten raschen Freisetzung von PFOA und verzögerten Freisetzung von PFOS war, ausgehend vom Zeitpunkt der Untersuchungen (2006), in der Zukunft ein weiteres Abklingen der PFOA-Konzentrationen zu erwarten, gleichzeitig jedoch ein Anstieg der PFOS-Konzentrationen vorerst nicht auszuschließen. Aufgrund der höheren Sorptivität des PFOS ist davon auszugehen, dass ein möglicher Konzentrationsanstieg im Sickerwasser am unteren Ende der Bodenzone jedoch nicht schlagartig, sondern moderat erfolgen würde.

5.3.2 Transfer Boden-Pflanze

Um die weitere landwirtschaftliche Nutzung PFT-belasteter Flächen zu erkunden, wurde 2007 das Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und angewandte Oekologie (IME) mit der Durchführung von Untersuchungen zum Übergang aus PFT-belasteten Böden in Pflanzen beauftragt [38]. Diese Untersuchungen wurden 2008 ergänzt und in ihren Ergebnissen abgesichert [39].

Durchführung

Für den Anbauversuch wurden Großgefäße mit einer Fläche von 1 m² und einer Tiefe von 70 cm verwendet. Um eine konzentrationsabhängige Wirkung feststellen zu können, wurde ein Steigerungsversuch mit drei Belastungsniveaus angelegt:

- **Hoch belastete Variante:** unverdünntes Bodenmaterial aus der Hochbelastungsfläche in Brilon-Scharfenberg (mittlere Oberbodengehalte PFOA: 292 µg/kg; PFOS: 3350 µg/kg);
- **Mäßig belastete Variante:** Mischung der Böden „hoch belastet“ und „unbelastet“ im Verhältnis 10:1 (mittlere Oberbodengehalte PFOA: 77 µg/kg; PFOS: 463 µg/kg);
- **Unbelastete Kontrollvariante:** Bodenmaterial von einem der Hochbelastungsfläche in Brilon-Scharfenberg unmittelbar benachbarten Acker, der nicht mit Terrafarm beaufschlagt worden war; (mittlere Oberbodengehalte PFOA: 23 µg/kg; PFOS: 24 µg/kg).

Gegenstand der Untersuchung waren Kartoffeln, Mais (Nutzung als Silomais), Sommerweizen und deutsches Weidelgras. Die Pflanzenarten wurden in zweifacher Wiederholung praxisüblich angebaut, geerntet und aufbereitet. Von Gras und Getreide wurde jeweils der gesamte Flächenertrag, von Mais und Kartoffeln die Hälfte des Ertrages repräsentativ beerntet. Mais und Grasaufwuchs wurden etwa 10 cm oberhalb des Bodens abgeschnitten, um äußerliche Verschmutzungen weitestgehend ausschließen zu können. Von Grasaufwuchs wurde lediglich der zweite Schnitt analysiert. Es wurden die Haupternteerzeugnisse der jeweiligen Pflanzenarten untersucht, wobei Kartoffeln geschält zur Analyse kamen. Entsprechend lebensmittelrechtlicher Bewertungspraxis wurden die PFT-Gehalte in Kartoffeln in der Frischsubstanz analysiert. Für den Vergleich des Transferverhaltens mit den anderen Pflanzenarten wurden die Gehalte anschließend auf die Trockensubstanz umgerechnet.



Abbildung 37: Freilandlysimeteranlage des Fraunhofer-Instituts für Molekularbiologie und angewandte Oekologie (IME) in Schmallenberg

Figure 37: Outdoor lysimeter arrangement of the Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology (IME) in Schmallenberg

Für den zweiten Versuch 2008 wurden die Kastenlysimeter aus dem Vorjahr benutzt. Bei Weidelgras wurde der Bestand aus dem Vorjahr verwendet, bei Mais erfolgte Anfang Mai 2008 eine Neuansaat in die gleichen Lydimeter wie im Vorjahr.

Abbildung 37 zeigt die Großgefäße auf der Freilandlysimeteranlage des IME in Schmallenberg.

Ergebnisse

Die PFT-Gehalte in den Pflanzen zeigen eine deutliche Abhängigkeit von den Bodengehalten. Im Aufnahmeverhalten zwischen den einzelnen Pflanzenarten und zwischen PFOA und PFOS bestehen jedoch erhebliche Unterschiede:

- **Kartoffeln** zeigen bei beiden Substanzen die geringste Zunahme der Konzentrationen in Abhängigkeit steigender Bodenkonzentrationen. In der hoch belasteten Variante steigt die Konzentration für beide Substanzen etwa auf das Fünf- bis Sechsfache.

- Bei **Silomais** tritt eine stärkere Differenzierung zwischen PFOA und PFOS auf. Während die Konzentration an PFOA nur auf das ca. 3- bzw. 12-fache in der mäßig bzw. hoch belasteten Variante ansteigt, erhöhen sich die Konzentrationen für PFOS ca. um den Faktor 30 (mäßig belastet) bis 180 (hoch belastet).
- Im **Weizenkorn** wird PFOA stärker eingelagert. Dort steigt die Konzentration im Vergleich zur Kontrollvariante um den Faktor 2 (mäßig belastet) bis 90 (hoch belastet), während sich die Konzentration von PFOS nur um das 3- bis 40-fache erhöht.
- Bei **Gras** sind die stärksten Anreicherungen zu beobachten. Die Konzentrationen an PFOA und PFOS erhöhen sich in der hoch belasteten Variante um das 25- bzw. 430-fache, in der mäßig belasteten Variante noch um das 3,5- bzw. 25-fache.

Abbildung 38 illustriert diese Ergebnisse.

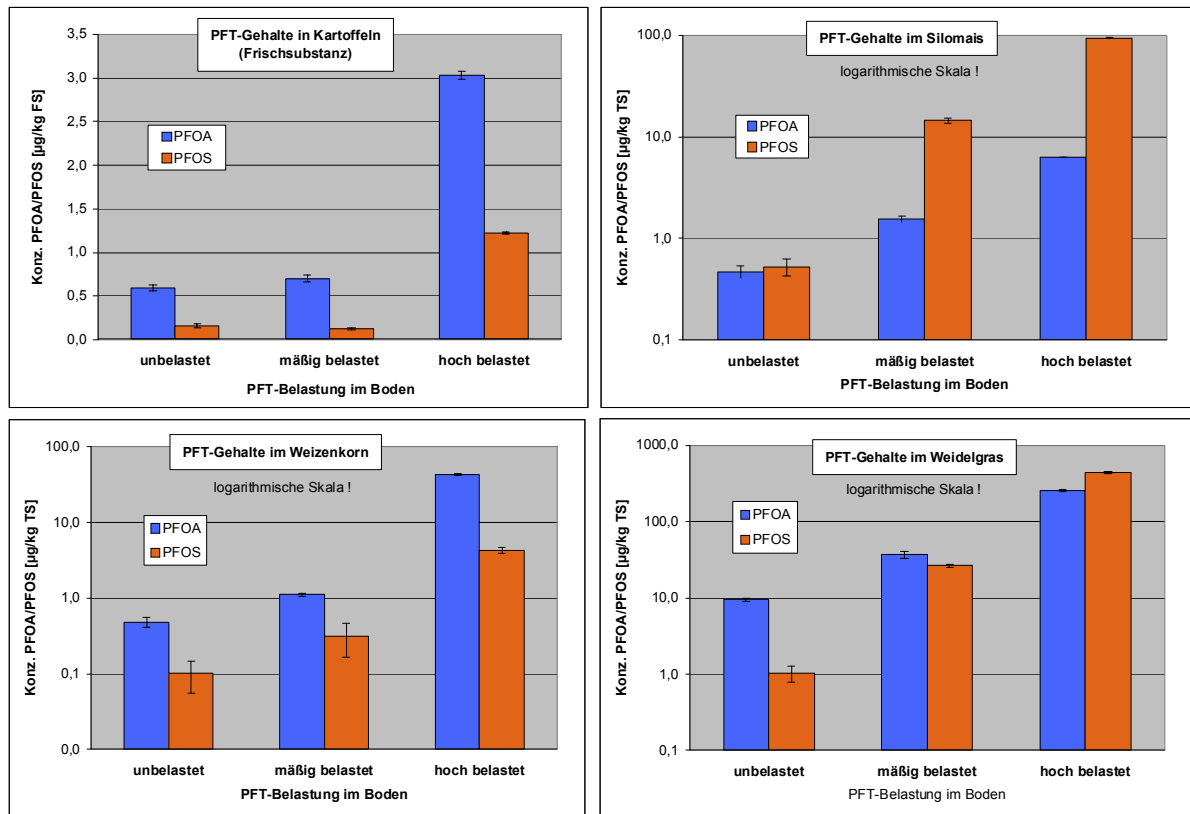


Abbildung 38: Ergebnisse der Untersuchungen zum PFT-Transfer in Pflanzen (2007)

Figure 38: Results of the research regarding the PFS-transfer into plants (2007) at not contaminated ('unbelastet'), moderate ('mäßig') and high contaminated sites. 'Kartoffeln': potato (fresh weight); 'Silomais': silage maize (dry matter; log scaled); 'Weizenkorn': wheat grain (dry matter; log scaled); 'Weidelgras': perennial ryegrass (dry matter; log scaled).

Auch im Hinblick auf die Transferfaktoren sind Unterschiede zwischen den Pflanzen und den beiden Substanzen festzustellen. Die Transferfaktoren wurden als Quotient zwischen Konzentration in der Pflanze (bezogen auf TS) und Konzentration im Boden ermittelt. Die berechneten Transferfaktoren sind in Tabelle 29 aufgeführt. Weizen, Kartoffeln und Gras nehmen demnach PFOA in weit höherem Maße auf als PFOS. Lediglich Mais akkumuliert beide Substanzen in ähnlichem Maße. Die Ursachen für die unterschiedliche Aufnahme der Stoffe ist unklar. Auf Grund der bevorzugten Proteinbindung der Stoffe ist ein Einfluss des Proteingehaltes der Pflanzen denkbar. Insbesondere beim Gras, der Pflanze, die von den untersuchten Arten die höchsten Rohproteingehalte aufweist, ist mit Schwankungen zu rechnen.

Bei den ermittelten Pflanzen-Konzentrationen und den berechneten Transferfaktoren kann davon ausgegangen werden, dass eine Aufnahme über die Wurzeln erfolgt ist. Eine Kontamination durch anhaftende Schmutzpartikel kann durch die Versuchsbedingungen weitgehend ausgeschlossen werden. Außerdem ließen sich selbst mit erheblichen Verschmutzungen (z.B. 3 % Bodenanhängung am Erntegut) die vorgefundenen Transferfaktoren nicht ausreichend erklären.

Tabelle 29: Berechnete Transferfaktoren Boden-Pflanze auf Grundlage der Untersuchungen 2007, bezogen auf TS-Gehalte der Pflanzen und gemittelte Oberbodenkonzentration

Table 29: Calculated transfer factors soil-plant based on the examinations 2007 at not contaminated ('unbelastet'), moderate ('mäßig') and high contaminated sites. 'Kartoffel': potato; 'Silomais': silage maize; 'Weizenkorn': wheat grain; 'Gras': perennial ryegrass.

Variante	PFOA	PFOS
Weizenkorn, unbelastet	0,021	0,004
Weizenkorn, mäßig belastet	0,014	0,001
Weizenkorn, hoch belastet	0,147	0,001
Silomais, unbelastet	0,021	0,022
Silomais, mäßig belastet	0,020	0,031
Silomais, hoch belastet	0,022	0,028
Gras, 2. Schnitt, unbelastet	0,417	0,043
Gras, 2. Schnitt, mäßig belastet	0,480	0,057
Gras, 2. Schnitt, hoch belastet	0,872	0,130
Kartoffel, geschält, unbelastet	0,130	0,035
Kartoffel, geschält, mäßig belastet	0,045	0,001
Kartoffel, geschält, hoch belastet	0,050	0,002

Bei PFOS nehmen die Transferfaktoren bei einigen Pflanzen mit zunehmender Kontamination tendenziell ab (Weizenkorn, Kartoffel) bzw. bleiben annähernd gleich (Silomais). Eine Erhöhung des Transferfaktors ist dagegen bei Gras festzustellen, das generell die höchsten Transferfaktoren für PFOS aufweist.

Beim zweiten Versuch im November 2008 hatte bei PFOA zum Teil eine Abnahme der Gehalte im Boden gegenüber den Konzentrationen zum Zeitpunkt des ersten Versuchs im Mai 2007 stattgefunden, wohingegen bei PFOS keine nennenswerten Veränderungen auftraten. Die PFT-Gehalte in den Pflanzen zeigten wie im Vorjahr eine deutliche Abhängigkeit von den Bodengehalten. Die stärksten Anreicherungen waren wiederum beim Weidelgras zu beobachten. Die Messergebnisse zwischen beiden Jahren zeigen trotz beobachteter Schwankungen keine großen Unterschiede. Die Veränderungen der PFOA- und PFOS-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Bodenbelastung bewegen sich in den gleichen Größenordnungen und bestätigen die Schlussfolgerung des Vorläufervorhabens, dass bei Anbau auf PFT-belasteten Flächen vor allem bei Futterpflanzen (Gras, Mais) mit einer erhöhten Belastung des Futters zu rechnen ist (vgl. Kapitel 5.2.11).

Fazit:

Die Untersuchungen zeigen insgesamt, dass es bei hoch kontaminierten Böden zu einer systemischen Aufnahme von PFT in Pflanzen kommen kann. Die Stoffe werden über das Wurzelsystem von Pflanzen aufgenommen und können über Transportprozesse im Pflanzeninneren verlagert werden. Dabei wird PFOA im Allgemeinen (außer beim Silomais) in weit höherem Maße als PFOS aufgenommen (vgl. Transferfaktoren). Nur beim Silomais ist für *beide* Stoffe und über alle Varianten hinweg ein vergleichbar hoher Transfer zu beobachten. Mit Abstand am höchsten waren die PFOA- und PFOS-Gehalte (Absolutgehalte) beim Weidelgras. Hier, sowie beim Mais, muss aufgrund der Untersuchungsergebnisse auf hoch kontaminierten Flächen in besonderem Maße mit erhöhten Pflanzengehalten (und ggf. resultierenden PFT-Einträgen in die Nahrungskette) gerechnet werden; dasselbe gilt für PFOA auch beim Weizenkorn. Dagegen findet bei Kartoffeln eine Aufnahme der beiden Stoffe in verzehrsfähige Pflanzenorgane nur in relativ geringem Umfang statt.

5.3.3 PFT-Verteilung im Organismus bei Mastbullen

Im Jahr 2006 wurde bekannt, dass ein Schlachtbetrieb in der Vergangenheit seine zum Futtermittelanbau (hier: Maisanbau) genutzten Flächen mit dem verunreinigten Abfallgemisch Terrafarm beaufschlagt hatte. Die von den betroffenen Flächen im Kreis Soest stammende Maissilage wurde an die Masttiere des Betriebs verfüttert. Die im Jahr 2006 untersuchten PFT-Gehalte im Boden der 2,5 Hektar großen Flächen betragen 48-110 µg/kg PFOA und 79-490 µg/kg PFOS. Die Maissilage vom Oktober 2007 wies einen Gehalt von 86 µg/kg PFOS und 15,1 µg/kg PFOA (Trockenmasse 24,8%) auf.

Weil zwischenzeitlich bekannt geworden war, dass PFT sich in der Nahrungskette sehr stark anreichern können, wurden Untersuchungen zur Klärung der Frage veranlasst, ob das Vieh noch als Schlachtvieh für den Verzehr geeignet ist. Die Ergebnisse sollten sowohl Aufschluss über die Ausgangsbelastung dieser Tiere, als auch über die Abreicherung in den verschiedenen Organen und der Muskulatur und über die Ausscheidung aus dem Tierkörper liefern.

Im Jahr 2008 wurden Rinder aus diesem Betrieb systematisch untersucht. Insgesamt wurden 15 Rinder in drei Gruppen unterteilt und im Abstand von etwa vier Wochen geschlachtet. Während dieser Zeit wurden die Tiere mit PFT-freiem Futter gefüttert. Die 15 Masttiere gehörten zu der ältesten Tiergruppe des Hofes und sind vor Beginn dieser Untersuchungen am längsten mit der belasteten Maissilage gefüttert worden. Untersucht wurden Plasma, Muskulatur, Leber, Niere, Kot und Urin.

Ausgangsgehalte und Abreicherung im Organismus:

In den Organen und in der Muskulatur der Tiere wurde lediglich PFOS, kein PFOA festgestellt. In der ersten Gruppe, die geschlachtet wurde, lag der höchste festgestellte Gehalt im Muskel bei 12,2 µg/kg PFOS bei einem Plasma-Gehalt von 246 µg/kg PFOS. In der zweiten Gruppe lag der höchste Wert bei 8,3 µg/kg PFOS im Muskel und der dazugehörige Plasma-Wert bei 255 µg/kg PFOS. Im Mittel zeigten die nachfolgenden Gruppen im Vergleich zu der zuerst geschlachteten Gruppe sowohl in der Muskulatur als auch im Plasma geringere PFOS-Gehalte. Bei den letzten fünf geschlachteten Rindern wurde ein Höchstgehalt von 8,5 µg/kg PFOS in der Muskulatur bei einem Plasma-Wert von 66 µg/kg PFOS ermittelt. Die PFOS-Gehalte in allen Gruppen lagen bis auf eine Ausnahme in der Muskulatur unter 10 µg/kg PFOS. Die Plasma-Werte reduzierten sich in der dritten Gruppe auf Werte unter 100 µg/kg PFOS.

Ausscheidungswege: In den Kot- und Urinproben wurden nur geringe PFOS-Gehalte gemessen. Der Höchstgehalt lag für Urin bei 2,8 µg/kg PFOS und für Kot bei 4,5 µg/kg PFOS. Diese Werte lassen eine sehr niedrige Ausscheidung von PFOS vermuten. Für die Ausbringung der Gülle ergaben sich somit keine Einschränkungen.

Bedeutung für den Verzehr: Für die Bewertung der Verzehrbarkeit relevant sind die Gehalte der Muskulaturproben. Mit Ergebnissen im Wertebereich unter 10 µg/kg, und lediglich einer Probe mit einem Wert von 12 µg/kg, konnten die PFT-Gehalte bei allen untersuchten Tieren aus den drei Gruppen als für den Verzehr unbedenklich eingestuft werden (vgl. Kapitel 4.2.5).

5.3.4 Verweilzeit von PFT in der Fischmuskulatur

Im Frühjahr 2007 wurden bei Fischen, die in hohem Maße PFOA und PFOS aufgenommen hatten, Untersuchungen zur Konzentrationsabnahme durchgeführt. Hierzu wurden Regenbogenforellen gleichen Alters und etwa gleicher Größe aus einer sehr belasteten Teichanlage bei Brilon-Scharfenberg entnommen, in ein mit unbelastetem Wasser gefülltes Fischbecken eingesetzt und mit unbelastetem Fischfutter ernährt. Die Muskulatur von jeweils fünf Fischen wurde zu Versuchsbeginn, nach 57 Tagen und nach 121 Tagen auf PFOS und PFOA untersucht. Die Analysen und Auswertungen wurden von Dr. Paul Just, Staatliches Veterinäruntersuchungsamt in Arnsberg (SVUA Arnsberg), vorgenommen und sind im Rahmen von Posterpräsentationen publiziert worden [52], [53].

Der Versuch zeigt deutlich eine Abnahme an PFOS und PFOA im zeitlichen Verlauf. Die bei PFOA zu Versuchsbeginn bereits eher geringen Konzentrationen von 5 – 13 µg/kg hatten bereits bis zur ersten Messung nach Versuchsbeginn (57. Tag) bei allen Tieren Werte unterhalb der Nachweisgrenze angenommen. Für PFOA konnte daher keine Halbwertszeit berechnet werden. Bei PFOS wurde eine Abnahme der Konzentrationen von 458 – 665 µg/kg zu Beginn über 48 – 81 µg/kg (57. Tag) auf 3 – 17 µg/kg (121. Tag) beobachtet. Hieraus wurde für PFOS eine Halbwertszeit von 20 Tagen errechnet. In der Literatur wird für junge Regenbogenforellen eine Halbwertszeit von $13 \pm 1,8$ Tagen angegeben [11]. Dabei wird davor gewarnt, diesen Wert auf erwachsene Forellen zu extrapolieren, da für andere Stoffe bekannt sei, dass die Halbwertszeit bei erwachsenen Fischen um das Zehnfache über der Halbwertszeit bei Jungfischen liegen könne.

Die bei den Versuchen in NRW ermittelten Ergebnisse sind allerdings nicht auf Freilandsituationen übertragbar, in denen zwar die PFT-Belastung eines Gewässers verringert,

PFT von den Fischen aber weiterhin über die Nahrung aufgenommen wird. Im Falle beispielsweise einer Umsetzung der Fische in PFT-freie Gewässer könnten die Ergebnisse jedoch von Bedeutung sein.

5.3.5 PFT-Emissionen einer Klärschlammverbrennungsanlage

In der Klärschlammverbrennungsanlage der WFA Elverlingsen, einer Wirbelschichtfeuerungsanlage in Werddohl (Märkischer Kreis) wurden 2006 etwa 1.600 t des Terraform-Materials verbrannt. Um zu untersuchen, ob PFOA und PFOS in der Anlage zerstört werden und die thermische Behandlung in dieser und vergleichbaren Verbrennungsanlagen einen geeigneten Entsorgungsweg für PFT-belastete Schlämme darstellt, wurde im Herbst 2006 die Verbrennung von unterschiedlich belasteten Schlämmen an drei Tagen durch das damalige LUA messtechnisch begleitet.

Der Feuerung zugeführt wurden Terraform-Gemische (so genannter „PFT-Schlamm“), „normaler“ Klärschlamm und Kohle. Die Mischprobe des PFT-Schlammes enthielt 87 µg/kg TS PFOA und 250 µg/kg TS PFOS. Der normale Klärschlamm war zum Teil höher mit PFOS belastet²⁾. Der Versuchsablauf wurde so gestaltet, dass zunächst eine Nullmessung vorgenommen wurde, bei der nur „normaler“ Klärschlamm verbrannt wurde. Bei den drei weiteren Belastungsversuchen wurde zuerst ein Anteil von 20 % PFT-Schlamm, beim zweiten Versuch 30 % PFT-Schlamm und beim dritten Versuch 50 % PFT-Schlamm der Feuerung zugeführt. Untersucht wurden die PFOA- und PFOS-Konzentrationen im angelieferten PFT-Schlamm, im „normalen“ Klärschlamm, im Brennstoff-/PFT-Schlammgemisch sowie Brennstoff-/Klärschlammgemisch als Eintrag in die Anlage. Weiterhin wurden PFOA und PFOS im Abgas der Schlammverbrennung sowie in der Elektrofilterasche, im Sprühprodukt, im REA-Gips und im ausgeschleusten Wäscherwasser (internes Produkt, wird im Sprühtrockner eingedampft) untersucht.

In allen vier Abgasproben konnten PFOA und PFOS bei einer Nachweisgrenze von jeweils 15 ng/m³ nicht nachgewiesen werden. Auch die Analyse der Verbrennungs-Endprodukte Elektrofilterasche, Sprühprodukt und REA-Gips ergab, dass in keiner Probe PFOA und PFOS nachgewiesen werden konnte (Nachweisgrenze 10 µg/kg TS). In den

²⁾ Normalerweise werden in der Verbrennungsanlage u.a. Klärschlämme des Ruhrverbandes verbrannt, die z.T. aus den (damals) hoch mit PFT belasteten Kläranlagen stammen (s. Tabelle 20). Die Heterogenität der PFT-Belastungen in den im Jahr 2006 noch vorfindlichen Gemischproben des Terraform-Produktes wurde in Kapitel 5.2.2 bereits angesprochen; die hier verwendeten Proben müssen daher nicht repräsentativ sein

während der Belastungsversuche genommenen Proben der ausgeschleusten Wäscherwässer konnte bei einer Nachweisgrenze von 25 ng/l ebenfalls kein PFOA und PFOS nachgewiesen werden. Dies lässt den Schluss zu, dass PFOA und PFOS in der Feuerung weitestgehend zerstört werden.

5.3.6 Feuerlöschmittel

Bei einer Löschübung in einem Chemiapark wurde die Schaumlöschanlage einem Probetrieb unterzogen. Dabei gelangten wegen eines technischen Defektes etwa 1,5 m³ Schaummittelkonzentrat in das mit 570 m³ Leitungswasser gefüllte Löschwasserbecken. Der Betreiber der Anlage musste für die Entsorgung des schaummittelhaltigen Wassers die Freigabe durch die zuständige Bezirksregierung erwirken. Seitens des Betreibers war zuvor erklärt worden, dass das eingesetzte Schaummittelkonzentrat „STHAMEX-AFFF 3 % 469“ weder PFOA noch PFOS und auch sonst keine perfluorierten Tenside (PFT) enthalten würde. Es wurde jedoch angegeben, dass im Schaummittelkonzentrat *poly*fluorierte Tenside enthalten sind, die in Bezug auf Toxizität, Bioakkumulierbarkeit und Mutagenität keinerlei Gemeinsamkeiten mit den *per*fluorierten Tensiden (PFT) hätten.

In Feuerlöschschaummitteln, in denen die PFT durch andere Fluortenside (sog. teil- bzw. polyfluorierte Tenside) ersetzt wurden (vgl. Kapitel 2.3.1 und 2.4.1), werden diese Fluortenside mit dem üblichen Parameterumfang der PFT-Analytik (vgl. Kapitel 3) nicht erkannt. Diese Stoffe, die in Schaummittelkonzentraten wie Capstone™ A und Capstone™ B enthalten sind, müssen mittels LC-MS/MS gezielt gesucht werden. Auch die neuartigen Feuerlöschschaummittel auf Basis polyfluorierter Tenside enthalten PFT, jedoch als Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess. Werden nach Anwendung der „neuen“ Feuerlöschschaummittel im Löschwasser analytisch nur PFT gesucht, werden voraussichtlich nur PFT-Konzentrationen im ng/l-Bereich ermittelt. Das Ergebnis suggeriert somit, dass zwar PFT vorhanden sind – aber lediglich in sehr geringer Konzentration. Die tatsächlich enthaltenen Fluortenside, möglicherweise mit Konzentrationen im µg/l-Bereich, werden hingegen nicht erkannt. Bei Bränden in der chemischen / petrochemischen Industrie oder allgemein bei Bränden der Klasse B muss damit gerechnet werden, dass vermehrt Feuerlöschschaummittel mit polyfluorierten Tensiden zum Einsatz kommen.

Das Schaummittelkonzentrat „STHAMEX-AFFF 3% 469“, welches bei der Löschübung eingesetzt wurde, ist ein Produkt der Fa. Dr. Sthamer, Hamburg. Das Unternehmen hat dem Bonner Labor des LANUV freundlicherweise die beiden Fluortensid-Produkte Capstone™ A und Capstone™ B als 40%ige bzw. 30 %-ige „Reinsubstanz-

lösungen“ überlassen, sodass die analytische Bestimmung von zwei polyfluorierten Tensiden möglich ist, und die Konzentrationen dieser beiden Tenside in Löschwässern gemessen werden können.

In einem Liter einzusetzenden Löschwassers können zum Beispiel ca. 600 mg polyfluorierte Tenside und etwa 50 µg PFT als Verunreinigung enthalten sein. Da poly- bzw. teilfluorierte Tenside zu perfluorierten Tensiden abgebaut werden können, müssen zur Klärung der Frage, ob bzw. unter welchen Voraussetzungen ein Löschwasser als Abwasser entsorgt werden kann, auch die enthaltenen polyfluorierten Tenside gemessen und hinsichtlich der Entscheidung über eine sachgemäße Entsorgung entsprechend berücksichtigt werden. Würde man die polyfluorierten Tenside entsprechend berücksichtigen, würde der in NRW bei Abwassereinleitungen in Oberflächengewässer einzuhaltende Orientierungswert für PFOA + PFOS von 0,3 µg/l (bzw. von 1,0 µg/l für die Summe der 10 PFT) vermutlich nur bei einer extremen Verdünnung des betreffenden Löschwassers eingehalten werden können.

Da poly- bzw. teilfluorierte Tenside zwar zu PFT abgebaut, PFT jedoch in konventionellen kommunalen Kläranlagen nicht entfernt werden, ergibt sich, dass Löschwasser mit Fluortensiden grundsätzlich – auch bei so genannten PFOS- oder PFT-freien Produkten – auf gesondertem Wege zu behandeln bzw. zu entsorgen ist [51] (vgl. Kapitel 6.10).

5.4 Fazit

Die im Jahr 2006 in der Ruhr gefundenen PFOA-Konzentrationen gaben zum einen Anlass für behördliche Untersuchungen und Untersuchungen des Ruhrverbandes und der Wasserwerke an der Ruhr, die als Grundlage für Maßnahmen der unmittelbaren Gefahrenabwehr dienen. Zum zweiten wurden vom Land NRW umfangreiche Untersuchungsprogramme veranlasst, die die Belastungssituation durch PFT in allen betroffenen Umweltmedien bis heute kontinuierlich weiterverfolgen. Zum dritten wurde eine Reihe von Sonder- und Einzeluntersuchungen durchgeführt, um spezielle Fragen zur PFT-Belastung und zum Umweltverhalten zu klären.

Das auf landwirtschaftlich genutzte Flächen in Teilen NRW's (hier vor allem im Sauerland) sowie in anderen Bundesländern aufgetragene Abfallgemisch Terrafarm wies sehr unterschiedliche PFT-Belastungen mit Konzentrationen bis über 2.000 µg/kg TS (Summe PFOA+PFOS) auf. Als hoch belasteter Standort wurde im Rahmen der Pilotuntersuchungen 2006 zunächst eine Ackerfläche in Brilon-Scharfenberg identifiziert. Hier gefundene Terrafarm-Reste enthielten PFT-Konzentrationen von bis zu 9.250 µg/kg (Summe PFOA+PFOS). Im Oberboden wurde

ein Gesamtgehalt von 6.300 µg/kg (Summe PFOA+PFOS) festgestellt. Das Depot dieses Standortes im Jahr 2006 wurde auf etwa 390 kg PFOA+PFOS geschätzt.

Eine zweite, noch höher belastete Fläche wurde im Rahmen der risikoorientierten Fortführung des Bodenmonitorings 2007 in der Nähe der Ortschaft Rüthen ermittelt. Hier wurde eine Spitzenbelastung im Oberboden von bis zu ca. 35.000 µg/kg TS (überwiegend PFOS) festgestellt. Im Rahmen ergänzender Bodenuntersuchungen 2008 – 2010 wurden keine weiteren Flächen mit relevanter Belastung ermittelt.

Die belastungsorientierten Gewässeruntersuchungen im Einflussbereich der PFT-belasteten Böden zeigten, dass mit Spitzenkonzentrationen bis 150 µg/l PFOA und bis 11 µg/l PFOS im Winter 2006/2007 die mit Abstand höchsten PFOA- und PFOS-Konzentrationen in dem kleinen Möhnezuffluss Steinbecke auftraten, die den unmittelbaren Vorfluter der Hochbelastungsfläche in Brilon-Scharfenberg darstellt. Die niedrigere Sorptivität und höhere Wasserlöslichkeit von PFOA hat zur Folge, dass PFOA mit dem Niederschlag besonders leicht aus dem Boden ausgewaschen wird, während das in den Böden meist in höheren Konzentrationen vorhandene PFOS nur verzögert und in geringeren Konzentrationen verlagert bzw. freigesetzt wird. Für die Hochbelastungsfläche in Brilon-Scharfenberg konnte auf Grundlage der Ergebnisse eines Säulenversuchs eine Abnahme der Anfangskonzentration (2006) im Sickerwasser um 50 % für PFOA innerhalb von etwa zwei Jahren und für PFOS innerhalb von acht bis elf Jahren prognostiziert werden. Für eine Abnahme um 90% ist demnach bei PFOA von etwa vier bis fünf Jahren und bei PFOS von etwa 16 bis 22 Jahren auszugehen.

Der Standort in Brilon-Scharfenberg hatte 2006 über Einträge aus seinem Vorfluter Steinbecke einen Anteil an der Belastung der Möhne von etwa 60 – 95 %. In der Steinbecke sind die Konzentrationen seit Inbetriebnahme der mobilen Behandlungsanlage (Ende Januar 2007) von Spitzenwerten (Summe PFOA+PFOS) bis zu ca. 150 µg/l auf Konzentrationen von 2 bis 6 µg/l und seit Inbetriebnahme der stationären Anlage (Juli 2007) auf 0,6 bis 3 µg/l zurückgegangen. Abgesehen von einem Einzelwert von 7,9 µg/l im Januar 2010 lag im Zeitraum 2009/2010 der Maximalwert bei 1,17 µg/l. In der Möhne lagen die PFT-Konzentrationen am Pegel Völlinghausen (vor der Talsperre) im Jahr 2006 im Median bei 0,38 µg/l PFOA und 0,033 µg/l PFOS (Messzeitraum Juni-Dezember). Im Jahr 2010 ist die Belastung auf weniger als 10 % zurückgegangen und lag im Median bei nur noch 0,034 µg/l für PFOA und weiterhin < 0,01 µg/l für PFOS (Stand 09.10.2010). Damit sanken auch die Konzentrationen in der Möhnetalsperre drastisch.

Im Zeitraum Juni bis Juli 2006 waren im Wasserwerk Möhnebogen PFT-Spitzenbelastungen in einem Bereich von 0,5 bis 0,6 µg/l (PFOA) im Trinkwasser entdeckt worden. Die in dieser Höhe festgestellten Konzentrationen konnten durch nachträgliche Frachtberechnungen auf die Emissionen der PFT-belasteten Böden im Möhneinzugsgebiet – quantitativ und qualitativ – zurückgeführt werden.

Des Weiteren konnte durch epidemiologische Untersuchungen eindeutig belegt werden, dass Personen aus den mit belastetem Trinkwasser versorgten Stadtteilen von Arnberg eine erhöhte interne Belastung mit PFOA aufwiesen. Die PFOA-Gehalte im Blutplasma lagen bei der Erstuntersuchung im Jahr 2006 im Mittel beim Fünf- bis Achtfachen der Werte von Personen aus unbelasteten Vergleichsregionen.

Durch eine zunächst mobile, dann stationäre Aktivkohlefilteranlage am Wasserwerk Möhnebogen werden die Trinkwasserleitwerte für PFOA, PFOS und PFBA und die gesundheitlichen Orientierungswerte der Trinkwasserkommission für weitere PFT, sowie der Beurteilungswert für PFT-Summen gemäß TRGS 403, seit Juli 2006 unterschritten. Den epidemiologischen Nachuntersuchungen zufolge sind die 2008 gemessenen PFOA-Konzentrationen im Blut der betroffenen Bevölkerungsteile gegenüber 2006 um 23 – 40% gesunken, waren allerdings noch immer als deutlich erhöht einzustufen.

Auffällige PFT-Konzentrationen wurden ferner in Wasserwerken an der mittleren und unteren Ruhr sowie im Grundwasserwerk Eikeloh (Einzugsgebiet Lippe) festgestellt, das in einer hydraulischen Verbindung mit der ehemaligen Hochbelastungsfläche in Rüthen steht. In der mittleren und unteren Ruhr liegen die PFT-Konzentrationen jedoch seit Beginn der Sanierungsmaßnahme in Brilon-Scharfenberg (und weiteren Maßnahmen) in der Regel unterhalb von 0,1 µg/l.

Die Ausbringung von Terrafarm betraf auch landwirtschaftlich genutzte Flächen im Einzugsgebiet der Lippe und hatte auch dort z.T. deutliche Gewässerbelastungen zur Folge. Anders als im Möhne- und Ruhreinzugsgebiet wird in diesem Abschnitt der Lippe bzw. deren Zuflüssen allerdings kein Oberflächenwasser oder Uferfiltrat für die Trinkwasserversorgung gewonnen, und die Belastungen waren in der Regel geringer.

PFT wurden und werden allerdings nicht allein aus mit Terrafarm beaufschlagten Böden in die Gewässer eingetragen. Ein umfassendes, landesweit systematisch durchgeführtes Untersuchungsprogramm der kommunalen und industriellen Abwassereinleitungen ab November 2006 ergab, dass PFT-Einträge auch aus einzelnen Kläranlagen in erheblichem Maße erfolgten. Im Zeitraum 2006 – 2008

wurde bei 29 kommunalen Kläranlagen und acht industriellen Direkteinleitungen eine Überschreitung des Orientierungswertes von 0,3 µg/l für die Summe (PFOA+PFOS) im Abwasser festgestellt. Neben PFOS kann vor allem auch PFBS in relevanten Konzentrationen über Abwässer eingetragen werden. Im Einflussbereich industriebürtiger Abwässer (vor allem aus Galvanik, CPB-Anlagen, Textilindustrie) traten in ganz NRW punktuell belastete Gewässer oder Gewässerabschnitte mit PFOA+PFOS-Mittelwerten oberhalb von 0,1 µg/l auf, in kleineren Gewässern unterhalb von Kläranlageneinleitungen vereinzelt auch Summen 10 PFT oberhalb von 1,0 µg/l. Verschiedene Maßnahmen haben inzwischen zu einer deutlichen Absenkung der PFT-Emissionen geführt. Eine allgemeine „diffuse“ PFT-Hintergrundbelastung in Fließgewässern wurde in NRW bei Bestimmungsgrenzen von 0,01 bis 0,025 µg/l pro Einzelkomponente nicht festgestellt. Relevante Befunde standen stets mit den genannten Punktquellen in Verbindung.

Die für die Trinkwassergewinnung in NRW bedeutendste PFT-Quelle waren dennoch die Einträge aus den belasteten Böden im Sauerland. Im Messzeitraum von Juni 2006 bis Mai 2008 wurden Abschätzungen zufolge mindestens etwa 91 kg PFOA und 4 kg PFOS aus belasteten Böden und mindestens etwa 9 kg PFOA und 120 kg PFOS aus kommunalen Kläranlagen in das Ruhrsystem eingetragen. Die Einträge aus den Böden und aus den belasteten Kläranlagenabwässern erfolgten jedoch in unterschiedlichen Ruhrabschnitten: Während die Einträge aus den Bodenbelastungen (v.a. PFOA) das obere Ruhreinzugsgebiet und die Möhne, sowie die Ruhr unmittelbar unterhalb der Einmündung der Möhne in besonderem Ausmaß betrafen und dort aufgrund der geringeren Verdünnung zu deutlichen Überschreitungen der Orientierungswerte führten, war dies bei den PFT-Einleitungen aus den kommunalen Kläranlagen im Ruhreinzugsgebiet nicht der Fall. Letztere betrafen die mittlere Ruhr (etwa ab Fröndenberg), das Lenneeeinzugsgebiet (einem Zufluss zur Ruhr) und die untere Ruhr. Aufgrund der höheren Verdünnung im betroffenen Ruhrabschnitt führten die im genannten Zeitraum ermittelten PFT-Frachten aus den Kläranlagen (v.a. PFOS und PFBS) in der Ruhr zu keinen Überschreitungen bezogen auf den Trinkwasserleitwert von 0,3 µg/l. Die unterschiedlichen Herkünfte ließen sich auch qualitativ unterscheiden (PFOA / PFOS, PFBS).

Ebenfalls nicht mit Bodenbelastungen in Zusammenhang standen erhöhte PFT-Konzentrationen in den „Ville-Seen“ im Rhein-Erft-Kreis. Die Belastung der Villeseen konnte auf den Fehlanchluss einer Einleitung aus einer Abfallbehandlungsanlage zurückgeführt werden. Wiederum andere PFT-Einträge wurden bei einem Grundwasserwerk (Wasserwerk Hochkirchen der RheinEnergie AG in Köln) im Herbst 2009 festgestellt. Diese lokal sehr erheblichen

Grundwasserbelastungen sind auf den Einsatz von PFT-haltigen Löschschäumen in der Vergangenheit zurückzuführen. In der Vergangenheit eingesetzte Löschmittel wurden auch bei Grundwasseruntersuchungen in Düsseldorf als relevante Eintragsquelle ermittelt und können offenbar zu langfristigen PFT-Belastungen (auch für H₄PFOS) führen. Durch PFT-Verunreinigungen und Abbauprozesse ist auch bei offiziell PFOS- oder PFT-freien Löschschäumen – soweit diese auf Fluorbasis hergestellt sind – weiterhin mit Einträgen in die Umwelt zu rechnen.

Erkannt wurden durch die systematisch durchgeführten Untersuchungen ab 2006 auch PFT-Belastungen von Klärschlämmen aus kommunalen Kläranlagen. Als Hauptkomponente wurde dabei PFOS nachgewiesen, und als Hauptquelle der PFOS-Einträge wurden Betriebe aus dem Bereich Galvanik ausgemacht. Überschreitungen des vorsorglich eingeführten Orientierungswertes waren jedoch vergleichsweise selten. Bei 45 von 391 untersuchten kommunalen Kläranlagen (11,5 %) wurden Überschreitungen des Orientierungswertes von 100 µg/kg festgestellt; die Höchstgehalte lagen bei über 6.000 µg/kg PFOS. Es wurden verschiedene Minderungsmaßnahmen eingeleitet. Klärschlämme, die den genannten Orientierungswert überschreiten, dürfen seither nicht mehr auf Böden ausgebracht werden und müssen thermisch entsorgt werden. Bei der Verbrennung PFT-haltiger Klärschlämme werden PFOA und PFOS weitestgehend zerstört. Der Frage der früheren bzw. bisherigen Verwertung und Lagerung von Klärschlämmen aus PFT-belasteten Kläranlagen und dem daraus ggf. resultierenden Eintrag der PFT in die Umwelt wurde bzw. wird aus Vorsorgegründen und nach einem risikoorientierten Ansatz ebenfalls nachgegangen.

Nach einem risikoorientierten Ansatz wurden landesweit auch an ausgewählten Deponien Untersuchungen zu möglichen PFT-Belastungen im Abwasser, Sickerwasser und ggf. im Grundwasser durchgeführt. Die Auswahl erfolgte nach vom LANUV festgelegten Kriterien. Bei fehlender Basisabdichtung oder nicht ausreichend effektiver Behandlung des Sickerwassers kann es im Einzelfall zu Grundwasserbelastungen oder Einträgen in Gewässer kommen. Auch hier erfolgen weitere Untersuchungen; in Einzelfällen wurden auch hier Minderungsmaßnahmen eingeleitet.

Neu war die im Zeitraum 2006 – 2008 bei Futtermittel- und Aufwuchsuntersuchungen gemachte Beobachtung, dass PFT bei stark erhöhten Bodengehalten auch über diesen Weg in die Nahrungskette gelangen können. Transferuntersuchungen belegen, dass es bei hoch kontaminierten Böden zu einer systemischen Aufnahme von PFT in Pflanzen kommen kann. Eine Hintergrundbelastung in Futtermitteln wurde allerdings nicht festgestellt: Futtermittelproben, die nicht von extrem hoch belasteten (hier: Terrafarm-)Flächen stammten, sowie Futterproben

aus dem Handel, waren ohne Befund. Dies gilt auch für pflanzliche Nahrungsmittel und Kuhmilch. Im Unterschied dazu war bei handelsüblichen Fischproben und gelegentlich bei Rind- und Schweinefleisch eine geringe, aber nicht verzehrrelevante Belastung zu verzeichnen.

Erhebliche Belastungen vor allem durch PFOS weisen hingegen Wildschweinlebern auf, sowie Fische aus den PFT-belasteten Gewässern. Die höchsten PFOS-Gehalte in Fischen liegen bei über 1200 µg/kg (bezogen auf das Frischgewicht). Eine epidemiologische Untersuchung ergab, dass die PFOS-Konzentrationen im Blutplasma von Angler/-innen am Möhnesee deutlich erhöht waren.

Diese wichtigsten Untersuchungsergebnisse zeigen zum einen, dass PFT-Einträge in Böden weit reichende Folgen insbesondere für die Trinkwassergewinnung hatten sowie in die Nahrungskette gelangt sind. Zum anderen wurde im Zuge der umfassenden Untersuchungen erkannt, dass PFT auch aus anderen Quellen – vor allem Abwassereinleitungen bestimmter Industriezweige und aus Feuerlöschmitteln – in relevantem Maße in die Umwelt eingetragen werden können, und vor allem in der Vergangenheit eingetragen wurden.

Die in NRW zur Gefahrenabwehr und zur Vorsorge eingeleiteten Maßnahmen wurden in verschiedenen Zusammenhängen bereits kurz angerissen. Das folgende Kapitel 6 stellt die Gesamtheit der Maßnahmen ausführlich zusammen.

6 Eingeleitete Maßnahmen in NRW

6.1 Übergeordnete Strategie

Die in NRW eingeleiteten Maßnahmen zur Reduzierung von PFT-Belastungen gehen von verschiedenen Prinzipien aus. Grundlegend wird eine risikoorientierte Vorgehensweise verfolgt: Ziel ist die Minderung von Risiken, die sich aus den identifizierten PFT-Belastungen ergeben. Dieses Prinzip ist im Hinblick auf die Versorgung der Bevölkerung mit Trinkwasser von besonderer Bedeutung.

Ein wichtiges Prinzip der Maßnahmen ist zudem das Ansetzen an der Quelle: PFT-Einträge in die Umwelt sollen so weit wie möglich vermieden werden. Dieses Prinzip umfasst auch das Bemühen, den Einsatz von PFT in den verschiedenen Produktionsprozessen und Anwendungsbereichen zu vermeiden oder zumindest zu vermindern. Dies gilt insbesondere vor dem Hintergrund, dass die Möglichkeiten der nachträglichen Entfernung aus dem Abwasser oder Rohwasser begrenzt und in jedem Falle recht aufwändig sind.

Im Fall bereits eingetretener Einträge sind allerdings teilweise nur noch Sanierungsmaßnahmen möglich. Wichtig ist jedoch das Vermeiden einer weiteren Ausbreitung. Im Hinblick auf PFT-Einträge in Gewässer wird eine kombinierte emissions-/immissionsseitige Vorgehensweise verfolgt: Emissionsseitig sollen die in Kapitel 4.2.2 aufgeführten Orientierungswerte eingehalten werden. Immissionsseitig wird eine Minimierung der Einträge und Einhaltung bzw. Unterschreitung des ebenfalls in Kapitel 4.2.2 genannten langfristigen Zielwertes angestrebt.

Insgesamt folgen die Maßnahmen dem Prinzip, die PFT-Einträge in die Umwelt so niedrig wie vernünftigerweise erreichbar („As Low As Reasonably Achievable“) zu halten.

Zur effektiven Aufklärung der Belastungsursachen und zur Vorbereitung und Begleitung von Maßnahmen zur Minderung der Gewässerbelastung durch PFT hat das Umweltministerium NRW im Jahr 2007 einen Arbeitskreis „PFT Fachgespräche“ eingerichtet. Neben der Umweltverwaltung (MKULNV, LANUV, Bezirksregierungen) sind auch Vertreter von Industrie und Gewerbe in diesen Arbeitskreis einbezogen. Neben Vereinbarungen zur Ermittlung von Belastungsquellen wird hier intensiv der Stand der Sanierungs- und Minderungsmaßnahmen diskutiert und zusätzlich notwendiger Monitoringbedarf abgesprochen. Ein wichtiges Ziel dieser Fachgespräche ist die Initiierung von freiwilligen Vereinbarungen mit der PFT-nutzenden Industrie zur Durchführung geeigneter Minderungsmaßnahmen (Ersatz dieser Stoffe, Abwasserbehandlung).

6.2 Boden: Sanierung hochbelasteter Flächen

6.2.1 Sanierung einer Fläche in Brilon-Scharfenberg (Hochsauerlandkreis)

Seit Januar 2007 wird die ca. 10 Hektar große ehemalige Ackerfläche in Brilon-Scharfenberg mit einem ursprünglichen PFT-Inventar von ca. 390 kg³⁾ aus Gründen der Gefahrenabwehr saniert. Die Sanierung verfolgt das Ziel, die Gewässerbelastung zu minimieren und umfasst die Fassung des im Nordteil auf gering durchlässigen Schichten abfließenden Sickerwassers mittels eines in das Festgestein einbindenden Dränagesystems, die Fassung des Abflusses im Südteil mittels Drainage bzw. vertieftem Graben und Brunnen, die Sammlung des Wassers in einem Speicherbecken und die anschließende Behandlung in einer eingehausten Reinigungsanlage mit Aktiv-

³⁾ Das Inventar wurde vor Sanierungsbeginn geschätzt. Konzentrationsangaben der nördlichen Teilfläche wurden auf die Gesamtfläche hochgerechnet.

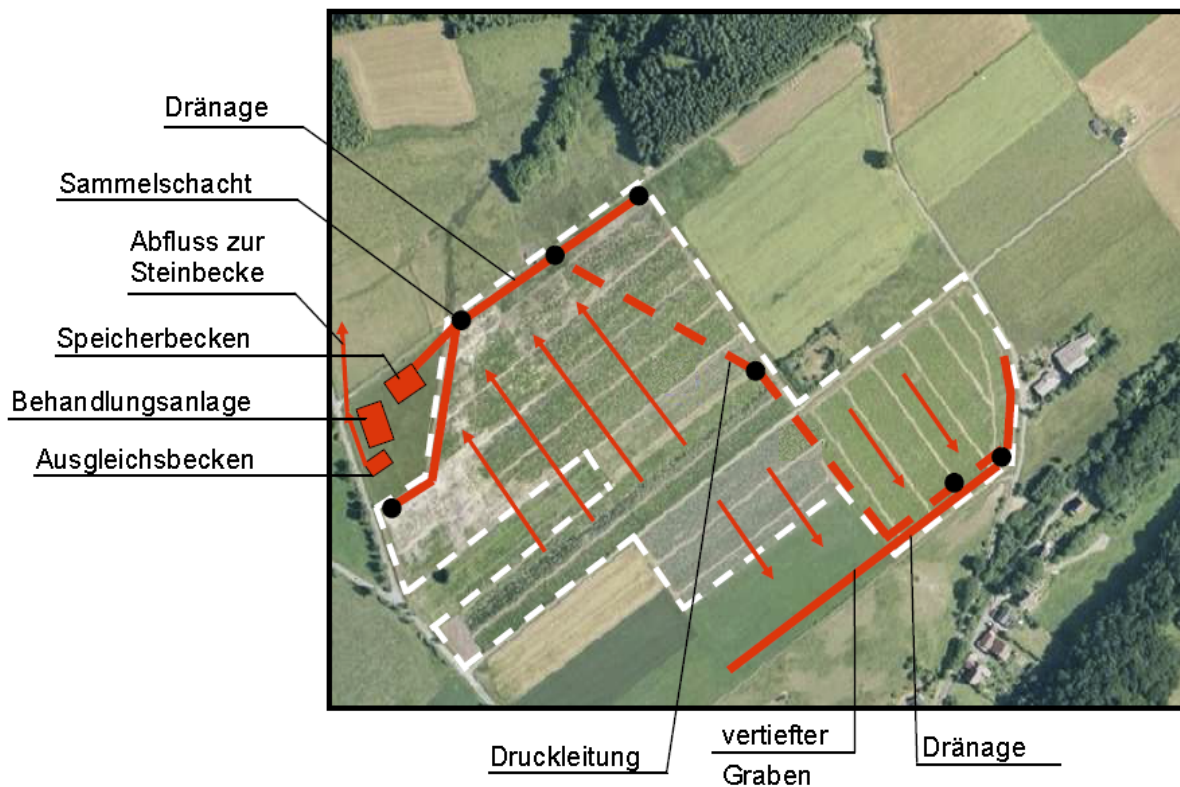


Abbildung 39: Lageplan der PFT-belasteten Fläche Brilon-Scharfenberg mit Anordnung der Dränagen und der Anlagenkomponenten

Figure 39: Plan of the PFS-contaminated site in Brilon-Scharfenberg with the arrangement of drainages and clean up-components

kohlefiltern und chemisch-physikalischer Vorbehandlung. Abbildung 39 zeigt die Anordnung der Dränagen und Anlagenkomponenten.

Die Inbetriebnahme einer temporären Aktivkohle-Behandlungsanlage (max. 12 m³/h) erfolgte bereits im Januar 2007, die stationäre Behandlungsanlage (max. 28 m³/h) wurde im Mai 2007 in Betrieb genommen. Seit Januar 2009 besteht die Möglichkeit, nach Niederschlagsspitzen zwei parallel installierte Filter zuzuschalten, so dass insgesamt ca. 80 m³/h durchgesetzt werden können. Die erforderliche Laufzeit der Sanierung wird durch das Freisetzungverhalten der PFT aus dem Boden bestimmt.

Während anfänglich PFOA im Vergleich zu PFOS verstärkt aus der Fläche freigesetzt wurde, liegen die PFOA- und PFOS-Konzentration im Zulauf der Behandlungsanlage seit August 2007 auf ähnlichem Niveau. Die weitere Entwicklung wird zeigen, ob es zu einer verzögerten Freisetzung von PFOS kommt, die durch einen vor Beginn der Sanierungsmaßnahmen durchgeführten Säulenversuch festgestellt wurde (vgl. Kapitel 5.3.1). Auch die weiteren PFT-Verbindungen werden aus dem Boden freigesetzt,

allerdings in wesentlich geringeren Konzentrationen als PFOA und PFOS. Abbildung 40 illustriert den Verlauf für PFOA und PFOS. Die geringe Freisetzung in den Sommermonaten 2008 und 2009 ist in geringen Sickerwassermengen während dieser Zeiträume begründet.

Im Regelbetrieb reinigt die Anlage jeden PFT-Einzelparame-ter überwiegend mit einem Reinigungsgrad von mehr als 99% bezogen auf den Anlagenzulauf und liefert Reinigungs- endwerte, die überwiegend unterhalb der Bestim- mungsgrenze liegen. Abbildung 41 zeigt die PFT-Konzent- rationen im Ablauf der Behandlungsanlage. Seit Mai 2007 sind drei Filter in Reihe hintereinandergeschaltet, wobei der dritte Filter lediglich als "Polizeifilter" dient (Gesamt- menge Aktivkohle der drei Filter: ca. 18.000 kg). Verwen- det wird Aktivkohle Filtrasorb 100 von Chemviron Carbon. Die Aktivkohle wurde im Jahr 2007 zweimal und seither 1x jährlich gewechselt. Anfang 2009 wurden zwei zusätzliche parallel geschaltete Filter in Betrieb genommen. Tabelle 30 führt auf, wann und in welcher Form die Aktivkohle- wechsel stattgefunden haben sowie in welcher Form die Aktivkohle beseitigt oder wiederverwendet wurde.

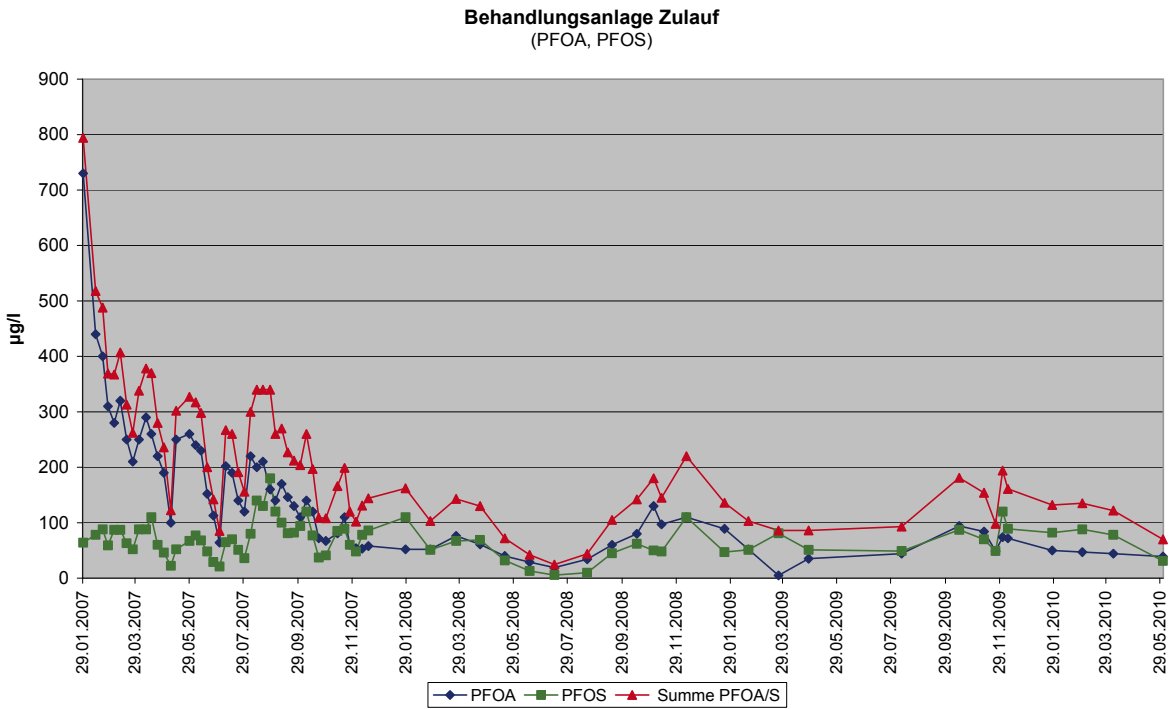


Abbildung 40: Konzentrationsganglinien von PFOA und PFOS im Zulauf der Behandlungsanlage in Brilon-Scharfenberg

Figure 40: Development of PFOA- and PFOS-concentrations in the influent flow of the clean up-plant in Brilon-Scharfenberg

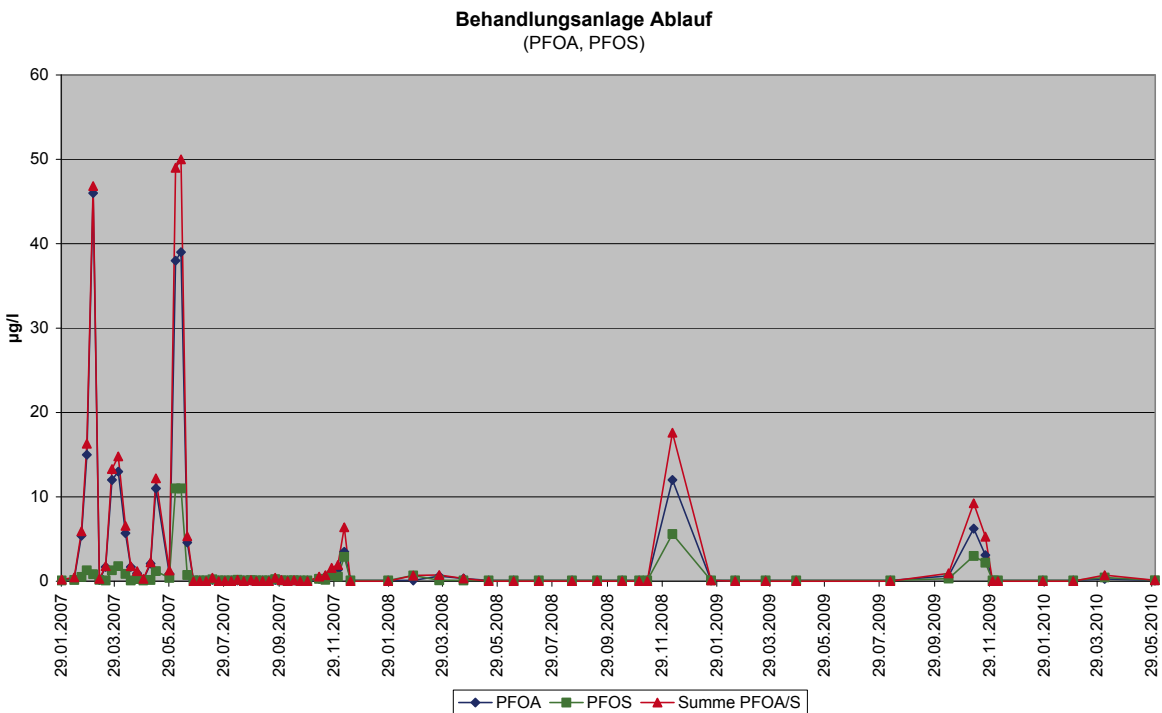


Abbildung 41: Konzentrationsganglinien für PFOA und PFOS im Ablauf der Behandlungsanlage in Brilon-Scharfenberg

Figure 41: Development of PFOA- and PFOS-concentrations in the effluent flow (after charcoal filtration) of the clean up-plant in Brilon-Scharfenberg

Tabelle 30: Aktivkohlewechsel in Brilon-Scharfenberg

Table 30: Change of active coal in Brilon-Scharfenberg

Aktivkohlewechsel	Erläuterung	Beseitigung/Wiederverwendung der Aktivkohle
02.05.2007	Inbetriebnahme der stationären Anlage	
29.06.2007	Austausch in Arbeits- und Polizeifilter wegen technischer Probleme	
14.12.2007	erster kompletter Wechsel in allen 3 Filtern. Es wurden 17660 kg A-Kohle ausgetauscht. Durchbruch war erfolgt.	Verbrennung
10.12.2008	Wechsel in allen 3 Filtern, regenerierte A-Kohle, ca. 18000 kg, Durchbruch war noch nicht erfolgt	Regeneration, Wiedereinbau zzgl. 10% Frischkohle
Dezember 2009/ Januar 2010	Wechsel in allen 3 Filtern	

Mengenreduzierung durch Aktivkohle-Behandlungsanlage

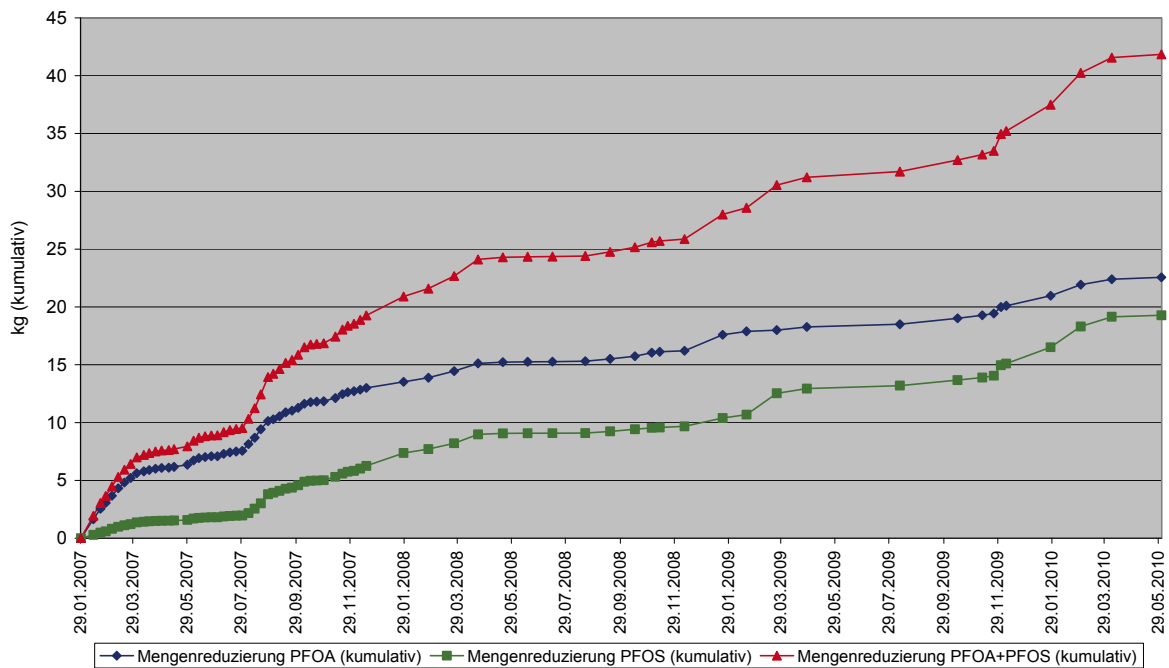


Abbildung 42: Durch die Behandlungsanlage in Brilon-Scharfenberg entfernte PFOA- und PFOS-Mengen (kumulativ)

Figure 42: PFOA- and PFOS-bulk eliminated by the clean up plant in Brilon-Scharfenberg (cumulative)

Der Filterdurchbruch der temporären Anlage im März 2007 und der stationären Anlage im Dezember 2007 und der Filterwechsel Ende 2008 und 2009 sowie die Einfahrphasen der temporären Anlage Anfang 2007 sowie der stationären Anlage im Juni 2007 sind unmittelbar aus den Konzentrationsverläufen im Ablauf der Anlage (Abb. 41) ablesbar.

Aus den PFT-Konzentrationen und dem Volumenstrom der Behandlungsanlage wurden die Zu- und Ablaufmengen berechnet. Demnach wurden von den zugeführten 42,3 kg PFT durch die Behandlungsanlage seit Inbetriebnahme im Januar 2007 41,8 kg PFT (Summe PFOA und PFOS) aus dem Wasser entfernt. Abbildung 42 zeigt die entfernten Mengen kumulativ. Grund für den nur geringen Anstieg der ausgetragenen Mengen in den Sommermonaten 2008 und 2009 sind die geringen Sickerwassermengen während dieses Zeitraums.

Die PFT-Konzentrationen und Frachten in den betroffenen Gewässern bzw. Gewässerabschnitten zeigen seit Beginn der Sanierung einen deutlich abnehmenden Trend (vgl. Kapitel 5.2.3).

Die Auswertung der Betriebsdaten aus dem Anlagenbetrieb wird durch das LANUV regelmäßig fortgeschrieben. Das LANUV ermittelt zudem in regelmäßigen Abständen die Entwicklung der Bodenbelastung differenziert nach nördlicher und südlicher Teilfläche. Dadurch werden Informationen zur Tiefenverlagerung und zum Austragsverhalten der PFT in Böden gesammelt.

Tabelle 31 zeigt die Wirkungsgrade der Aktivkohlefiltration für die verschiedenen PFT-Substanzen. Es zeigt sich, dass der Wirkungsgrad für die beiden Hauptkomponenten bei etwa 99% liegt.

Bedeutung der Sanierungsmaßnahme für die Gewässer und die Rohwasserqualität am Wasserwerk Möhnebogen (und im weiteren Fließverlauf der Ruhr)

Die Bedeutung der Sanierungsmaßnahme für die Qualität des Rohwassers im Wasserwerk Möhnebogen wurde durch das LANUV rechnerisch belegt. Zur Abschätzung der Wirkung der Sanierungsanlage wurden die potenziellen PFT-Konzentrationen im Gewässersystem berech-

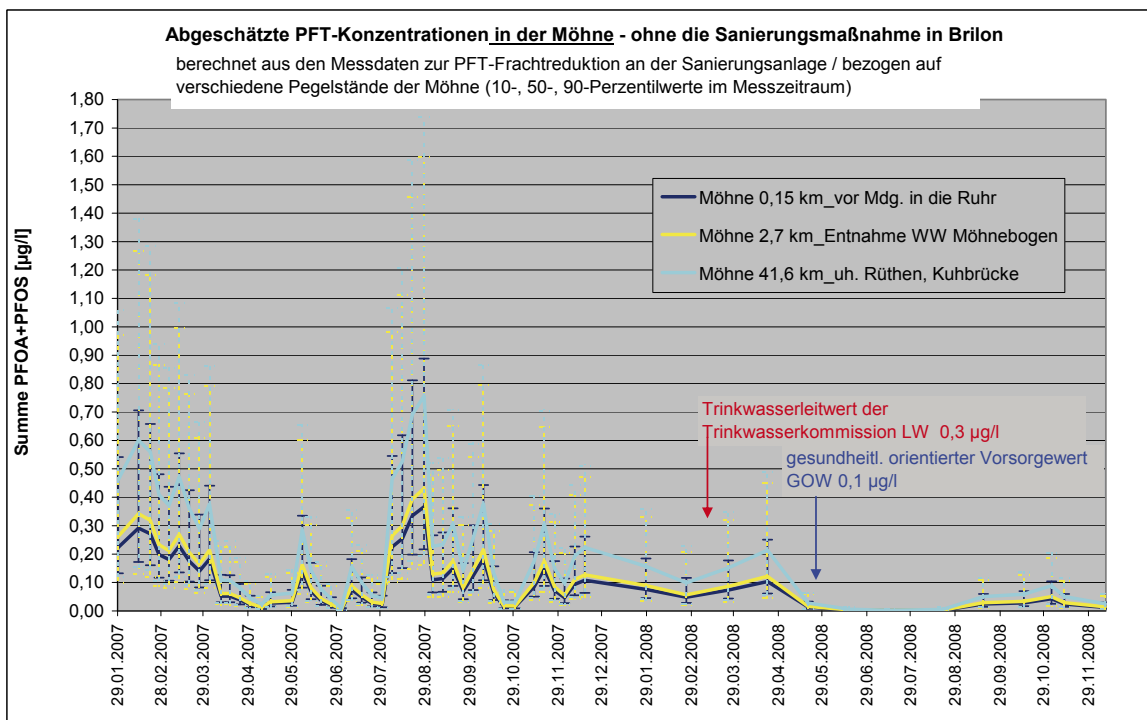
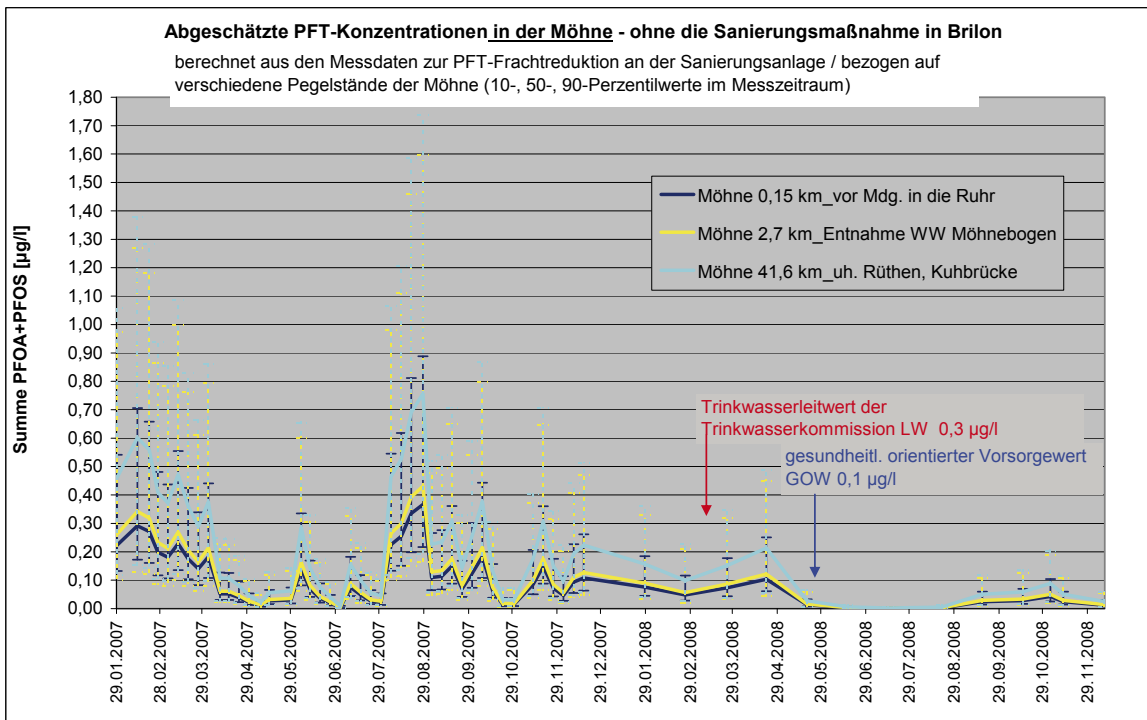
net, die sich beispielhaft im Zeitraum seit Inbetriebnahme der Anlage im Januar 2007 bis Ende 2008 allein aus den durch die Sanierungsanlage zurückgehaltenen PFT-Mengen ergeben hätten. Diese PFT-Belastungen wären zu den bestehenden PFT-Belastungen ohne die Wirkung der Anlage noch zusätzlich hinzugekommen. Es zeigt sich, dass es allein durch diese PFT-Mengen (ohne Talsperreneffekt) zu Überschreitungen der Vorsorgewerte gekommen wäre. Je nach Wasserführung der Möhne (ohne Talsperreneffekt) wären am Wasserwerk Möhnebogen allein durch diese Mengen noch Spitzenkonzentrationen von bis zu etwa 0,45 µg/l PFT (bei mittlerem Wasserstand) und 1,6 µg/l PFT (bei ungünstigen Abflussbedingungen) rechnerisch möglich gewesen. Abbildung 43 (oben) illustriert diese potenzielle Belastung für das Wasserwerk Möhnebogen sowie zwei andere Punkte im Verlauf der Möhne. Abbildung 43 (unten) zeigt diese potenzielle Belastung für sechs Punkte im weiteren Verlauf der Ruhr (Skalierung beachten!). Hier liegen die entsprechend ermittelten Werte aufgrund der stärkeren Verdünnung unterhalb des Trinkwasserleitwertes von 0,3 µg/l. Dargestellt ist jeweils die Summe PFOA+PFOS („PFT“). Die Berechnungen erfolgten pro Messpunkt jeweils für mittlere Abflusswerte (Median) am Bezugspegel (durchgezogene Linien) sowie für niedrige und hohe Abflusswerte (10. und 90. Perzentil; gestrichelte Balken).

Tabelle 31: Wirkungsgrad (%) der Aktivkohlefiltration in Brilon-Scharfenberg für die im gesammelten Dränagewasser enthaltenen PFT-Substanzen

Table 31: Effectiveness (%) of active coal filtration in Brilon-Scharfenberg for diverse PFS components present in collected drainage water

Zulaufkonzentrationen (= Dränagewasser) (in µg/l)										
	PFOA	PFOS	PFBA	PFPA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFNA	PFDA
MIN	4,9	5,5	0,55	< 0,1	< 0,1	0,67	0,86	< 0,1	< 0,1	< 0,1
MAX	730	190	9,6	6,4	2,5	9,5	13,0	1,1	1,2	1,1
MW	153,5	68,9	3,3	2,1	1,0	3,4	3,8	0,5	0,6	0,4
Wirkungsgrad [(Zulauf-Ablauf) / Zulauf] (%)										
%	98,7	99,4	84,9	95,6	94,0	96,9	97,1	88,0	90,1	84,7

* Untersuchungszeitraum Februar 2007 bis Oktober 2009; PFOA- und PFOS ab 02/2007 (n=63); alle übrigen PFC: ab 12/2007 (n=27)



Dargestellt sind die berechneten Gewässerkonzentrationen bzw. GOW-Überschreitungen an verschiedenen Messstellen, die sich **allein** aus den PFT-Mengen ergeben hätten, die durch die Sanierungsanlage Brilon-Scharfenberg an den angegebenen Messterminen entfernt worden sind. Die resultierenden Gewässerkonzentrationen sind abhängig vom Pegelstand bzw. vom aktuellen Abflusswert (m³/s) an der betreffenden Messstelle. Durchgezogene Linie: PFT-Konzentration bei mittlerem Pegelstand (**Median**); **Balken nach oben**: PFT-Konzentration bei niedrigem Pegelstand (**10-Perzentilwert**); **Balken nach unten**: PFT-Konzentration bei hohem Pegelstand (**90-Perzentilwert**)

Abbildung 43: Potenzielle PFT-Konzentrationen in der Möhne (oben) und in der Ruhr (unten), die sich allein durch die rückgehaltenen Frachten der Sanierungsanlage Brilon-Scharfenberg ergeben hätten (Summe PFOA + PFOS).

Figure 43: Potential PFS-(PFOA + PFOS) concentrations in river Möhne (above) and Ruhr (below) caused by the loads eliminated by the clean up-plant in Brilon-Scharfenberg. Results are calculated for different statistical water levels (10-, 50-, 90-percentiles, in bars) and different river stages (river kilometers in colours, see legend). Further explications: 'LW' 0.3 µg/l: guide value for drinking water; 'GOW' 0.1 µg/l: health related indicative value (HRIV); 'Bestimmungsgrenze' 0.01 µg/l lower quantification limit (LOQ).

6.2.2 Sanierung einer Fläche in Rüthen (Kreis Soest)

Eine weitere Fläche mit erheblichen PFT-Bodenbelastungen (überwiegend PFOS) wurde im Kreis Soest festgestellt. Die Maximalbelastung lag hier bei etwa 35.000 µg/kg, die mittlere Belastung bei etwa 9.000 µg/kg. Es handelt sich um eine Teilfläche von 2,5 Hektar einer landwirtschaftlich genutzten Fläche, die über die kleinen Vorfluter Kitzelbach und Küttelbecke zur Möhne entwässert. Handlungsbedarf ergab sich an diesem Standort zum einen aus den Nutzungseinschränkungen für den Futtermittelanbau, die aufgrund der hohen Bodenbelastung ausgesprochen werden mussten. Zum anderen waren die hohen PFT-Konzentrationen in den beiden genannten Vorflutern sowie die ungünstige unterirdische Ausbreitung unter anderem bis ins Grundwasserwerk Eikeloh ausschlaggebend.

Ziel der Sanierung war somit die Wiederherstellung der Nutzbarkeit des Ackers für den Futtermittelanbau sowie die Verhinderung der weiteren PFT-Ausbreitung aus dem Boden in das Grundwasser einschließlich Sicherung der Trinkwassergewinnung in Eikeloh sowie in die Möhne und insbesondere das Wasserwerk Möhnebogen.

Trotz des Erfolges und der vergleichsweise geringen Kosten bei der Sanierung der Fläche in Brilon-Scharfenberg wurde aufgrund abweichender Randbedingungen in diesem Falle eine andere Sanierungsvariante gewählt. Eine Drängelösung wie in Brilon-Scharfenberg erschien in Rüthen als weniger Erfolg versprechend, da hier aufgrund klüftiger Untergrundverhältnisse ein Teil des belasteten Sickerwassers in das Festgestein infiltriert und mittels einer Dränage nicht oder nur unzureichend gefasst werden könnte. Gegen eine Drängelösung sprach auch der im Vergleich zur Fläche in Brilon-Scharfenberg höhere Anteil des sorptiveren PFOS, der über das Sickerwasser nur sehr langsam ausgetragen wird und somit eine vergleichsweise lange Behandlungszeit erforderlich gemacht hätte. Auch handelt es sich um eine im Vergleich zu Brilon-Scharfenberg wesentlich kleinere Fläche mit entsprechend geringerer Menge belasteten Bodenmaterials. Auf Betreiben des Pächters sollte die Fläche möglichst bald für eine landwirtschaftliche Nutzung wieder hergestellt werden.

Nach einzelfallbezogener Bewertung geeigneter Sanierungsalternativen wurde bei den Randbedingungen dieses Falls die Entsorgung des belasteten Bodens als vorzugswürdig erachtet. Ein Teilbereich wurde 1 m, ein anderer Teilbereich 0,3 m bzw. 0,6 m tief ausgehoben. Es handelt sich um etwa 32.000 t belasteten Boden, der Ende 2008 mit etwa 1.300 Lkw-Transporten zur Zentraldeponie Emscherbruch in Gelsenkirchen transportiert und dort eingebaut wurde. Diese ca. 120 km entfernte Deponie

verfügt über geeignete Abdichtung und die erforderlichen Voraussetzungen zur Reinigung des Sickerwassers (Aktivkohle).

6.3 Trinkwasser: Talsperrensteuerung, Trinkwasseraufbereitung

Unmittelbar nach Bekanntwerden der PFT-Belastungen in Ruhr und Möhne wurden ab Frühsommer 2006 zunächst in Zusammenarbeit zwischen der Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr (AWWR), dem Ruhrverband (RV), der Bezirksregierung Arnsberg, dem damaligen LUA und dem damaligen MUNLV die PFT-Konzentrationen in dem für die Trinkwassergewinnung intensiv genutzten Abschnitt der Ruhr (mittlere und untere Ruhr) durch ein gezieltes **Talsperrenmanagement** reguliert und im Hinblick auf die Trinkwasserversorgung der Wasserwerke an der Ruhr ständig überwacht. Dazu wurde für das Rohwasser der belasteten Abschnitte der Ruhr sowie für das Trinkwasser ein „Warnwert“ von 0,25 µg/l für die Summe PFOA+PFOS als sofort meldepflichtiger Wert vereinbart und ein engmaschiges Fließgewässermonitoring als „Frühwarnsystem“ etabliert. Dieser „Warnwert“ liegt unterhalb des Trinkwasserleitwertes von 0,3 µg/l (vgl. Kapitel 4.2.1) und wurde als Ergebnis des Talsperrenmanagements bereits ab Mitte Juli 2006 – also zwei Monate nach Bekanntwerden der PFT-Belastungen – sowohl im Trinkwasser als auch im Rohwasser der Ruhr nicht mehr überschritten.

Als weitere Sicherungsmaßnahme wurden alle **Trinkwasserwerke an der Ruhr**, bei denen Oberflächenwasser aus der Ruhr entnommen wird, mit Aktivkohlepulver für den bedarfsgerechten Einsatz ausgerüstet, soweit sie nicht mit Aktivkohlefiltern ausgestattet sind.

Bei dem am stärksten betroffenen **Wasserwerk Möhnebogen**, welches Teile der Stadt Arnsberg mit Trinkwasser versorgt, wurde mit einem Spitzenwert von 0,56 µg/l im Trinkwasser der Vorsorgliche Maßnahmewert für Säuglinge und sensible Gruppe VMW_s von 0,5 µg/l (vgl. Kapitel 4.2.1) überschritten. Aufgrund dessen wurde aus Vorsorggründen vorübergehend Trinkwasser in Flaschen für die Zubereitung von Säuglingsnahrung ausgegeben. Bereits am 14. Juli 2006 wurde eine Aktivkohlefilteranlage in Betrieb genommen, durch die die PFOA- und PFOS-Werte im Trinkwasser der Stadt Arnsberg seither bei regulärem Betrieb meist unter der Bestimmungsgrenze liegen (vgl. Abbildung 24 in Kapitel 5.2.5). Verwendet werden 96 m³ Aktivkohle F 100 react der Krüger Wabag GmbH in acht Filtern. Der Austausch der Aktivkohle erfolgte anfangs nach sechs Monaten und derzeit nach zwölf Monaten.

Aus Abbildung 24 ist ersichtlich, dass die kürzerkettigen PFT nach dem Filterwechsel als erstes durchbrechen. Dazu ist allerdings zu berücksichtigen, dass das Auftreten von kürzerkettigen PFT (z.B. PFBA, PFBS, PFPA) im Trinkwasser aus toxikologischer Sicht anders zu bewerten ist als das von PFOS oder PFOA (vgl. Tabelle 5).

Im **Grundwasserwerk Eikeloh** wurde aufgrund der festgestellten PFT-Belastung (vgl. Kapitel 5.2.5) nach vorübergehender Stilllegung im Jahr 2007 ebenfalls eine Aktivkohlefilteranlage installiert.

In den **Wasserwerken Hochkirchen und Severin (Rhein-Energie Köln)** wird seit Herbst 2009 der Zustrom von unbelastetem Rohwasser aus angeschlossenen anderen Brunnen / Gewinnungsanlagen gezielt erhöht. Gleichzeitig dienen die vorhandenen Aktivkohlefilterstufen zur Reduzierung der PFT-Belastungen. Auch ohne diese Maßnahme wurde der Leitwert von 0,3 µg/l bei beiden Wasserwerken im Mischrohwasser bislang unterschritten. Beim Wasserwerk Hochkirchen lagen die durch die genannten Maßnahmen erzielten PFT-Konzentrationen (überwiegend PFOS) im Trinkwasser bei 0,11 µg/l und beim Wasserwerk Severin bei 0,13 µg/l (Stand: Januar 2010). Zusätzlich erfolgt eine Grundwassersanierung im Bereich des Belastungsherd (vgl. Kapitel 5.2.6 und 6.6).

Zur Minimierung von PFBS- und PFBA-Belastungen im Trinkwasser der **Uferfiltratwerke der Stadtwerke Düsseldorf**, die aus der PFT-Belastung im Rhein unterhalb von Leverkusen herrühren (vgl. Abbildung 22 in Kapitel 5.2.3), werden die vorhandenen Aktivkohlefilter genutzt. Die Konzentrationen liegen hier deutlich unter den nach Empfehlung der Trinkwasserkommission bei diesen Substanzen lebenslang duldbaren Konzentrationen (vgl. Tabelle 5).

6.4 Fließgewässer: Reduzierung der Einträge

Die in NRW ergriffenen Maßnahmen zur Reduzierung der PFT-Belastungen in Fließgewässern setzen an den verschiedenen Quellen an:

- Sanierung hoch belasteter Böden (vgl. Kapitel 6.2);
- Reduzierung der PFT-Einleitungen in das Abwasser (vgl. Kapitel 6.7);
- Unterbindung der landwirtschaftlichen und landschaftsbaulichen Verwertung belasteter Klärschlämme (vgl. Kapitel 6.8);
- Möglichst weit gehende Vermeidung des Einsatzes PFT-haltiger Löschmittel bzw. Maßnahmen zum Gewässerschutz bei ihrem Einsatz (vgl. Kapitel 6.10).

Die Programme zur Überwachung der PFT-Konzentrationen in den Fließgewässern Nordrhein-Westfalens (vgl. Kapitel 5) werden fortgeführt.

6.5 Seen: Einleitung in Ville-Seen gestoppt

Wie in Kapitel 5.2.4 dargestellt, wurden in drei miteinander verbundenen Tagebaurestseen im Rhein-Erft-Kreis („Ville-Seen“) im Jahr 2008 auffällige PFT-Belastungen festgestellt. Eine maßgebliche PFT-Kontamination entstammte einer Verbindungsrinne zum Roddersee (auch: „Dinnendahlsee“). Die betreffende Einleitung, die aufgrund eines Fehlschlusses von einem Betriebsgelände (Abfallbehandlungsanlage) stammte, wurde daraufhin im September 2008 verschlossen; später wurde auch das Schlammbecken geräumt. Der Schlamm wurde ordnungsgemäß entsorgt.

6.6 Grundwasser: Sanierung in Köln

Es sind verschiedene Fälle lokaler Grundwasserbelastungen mit PFT bekannt geworden. Die Entscheidung über eventuelle Sanierungsmaßnahmen und Sanierungsziele erfolgt unter Berücksichtigung der Umstände im Einzelfall.

Zur Sanierung der in Kapitel 5.2.6 dargestellten PFT-Grundwasserbelastung im Abstrom eines Betriebsgeländes in Köln wurden Abwehrbrunnen im Bereich des Werksgeländes errichtet, um die weitere Ausbreitung der Schadstofffahne in Richtung zum Wasserwerk zu verhindern. Das gefasste Grundwasser wird mittels Aktivkohle gereinigt und in den Vorfluter (Rhein) eingeleitet. Der Orientierungswert (0,3 µg/l für PFOA+PFOS bzw. von 1,0 µg/l für die PFT-Summe) wird dabei eingehalten bzw. in der Regel deutlich unterschritten. Wasserwerksseitig werden aus Vorsorgegründen ebenfalls Minderungsmaßnahmen durchgeführt (vgl. Kapitel 6.3).

6.7 Abwasser: Betriebsinterne Maßnahmen und Abwasserbehandlung

PFT-Minderungsprogramme sind bislang auf Basis freiwilliger Vereinbarungen unter anderem im Rahmen des Dialoges Wirtschaft & Umwelt des Landes NRW, in Kooperation mit dem Zentralverband für Oberflächentechnik (ZVO), mit der Textilindustrie sowie im Rahmen von Fördermaßnahmen des Landes mit den einzelnen Betrieben umgesetzt worden. Die Maßnahmen werden durch einen im Jahr 2007 beim Umweltministerium NRW gegründeten Arbeitskreis „PFT Fachgespräche“ regelmäßig überprüft und koordiniert. Neben der Umweltverwaltung (MKULNV, LANUV, Bezirksregierungen) sind auch Vertreter von Industrie und Gewerbe in diesen Arbeitskreis einbezogen.

In einigen Fällen wird ordnungsrechtlich vorgegangen. Hier werden Abwasserbescheide mit Begrenzungen der PFT-Emissionen versehen. Dies erfolgt zunächst bei Betrieben mit besonders hoher Priorität, soweit dort bislang noch keine bzw. keine ausreichenden Minderungsmaßnahmen auf freiwilliger Basis umgesetzt wurden.

Die Priorisierung erfolgte unter Berücksichtigung folgender Kriterien:

1. Überschreitung des Orientierungswertes⁴⁾ im Auslauf der Kläranlage;
2. Überschreitung des Orientierungswertes beim Indirekteinleiter;
3. Trinkwasserrelevante Gewässer/-einzugsgebiete (z.B. Ruhreinzugsgebiet; Direkteinleitungen in den Rhein);
4. Höhe der PFT-Emission (Konzentration und Menge) beim Indirekteinleiter

Durch bundesweit einheitlich verbindliche Regelungen in der Abwasserverordnung (AbwV) könnte die Gleichbehandlung der Betriebe sichergestellt werden; das betrifft alle hier aufgeführten Branchen bzw. Anhänge der AbwV. Hinsichtlich einer Grenzwertfestsetzung im Abwasser hat die Umweltministerkonferenz (UMK) auf der Basis eines LAWA-Berichtes zu PFT (74. Sitzung der LAWA, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) beschlossen, den Bund prüfen zu lassen, ob in einzelnen Anhängen der Abwasserverordnung (dies betrifft zunächst die Anhänge 40 (Metallindustrie) und 28 (Herstellung von Papier und Pappe)) Grenzwerte für PFT einzuführen sind. Für die Definition des derzeitigen „Stand der Technik“ zur Entfernung von PFT aus Galvanikabwässern laufen verschiedene Untersuchungen, die vom MKULNV begleitet bzw. gefördert werden. Der Verzicht auf PFT-haltige Tenside in Beiz- und Chromschwefelsäurebädern ist zum Teil möglich. Auch für den Anhang 27 (CP-Anlagen) strebt NRW eine derartige Ergänzung an.

Eine zeitnahe Änderung der Anhänge in der Bundes-Abwasserverordnung ist aber nicht absehbar. Aus Sicht von NRW sollten hier konkrete Mindestanforderungen an die Einleitungen formuliert und die diesbezüglichen Arbeiten kurzfristig zum Abschluss gebracht werden.

In NRW wurde von den untersuchten Emittenten (vgl. Kapitel 5.2.7) bei etwa 140 PFT indirekt einleitenden Betrieben aus unterschiedlichen Branchen der Handlungsbedarf für PFT-Minderungsmaßnahmen überprüft (Stand: Oktober 2010). Die erforderlichen bzw. bislang umgesetzten Maßnahmen, aber auch Gründe für bislang nicht

umgesetzte oder umsetzbare Maßnahmen wurden von den zuständigen Behörden laufend dokumentiert. Eine Auswertung dieser Dokumentationen ergibt folgendes Bild:

- **Kein Handlungsbedarf** wurde bei etwa 74 Betrieben gesehen. Entweder waren die PFT-Frachten zu gering, oder die PFT-Einleitung war ein einmaliges Ereignis und wurde bei späteren Messungen nicht mehr bestätigt, oder aber der Betrieb hatte seine Produktion eingestellt.
- **Durchgeführte bzw. bereits begonnene Minderungsmaßnahmen** sind bei ca. 50 indirekt einleitenden Betrieben bekannt (davon 37 Galvanikbetriebe). Bei zwei weiteren Betrieben ist bereits eine konkrete Maßnahme fest geplant (Stand: Oktober 2010).
- Bei elf Betrieben wird eine (weitere) Maßnahme oder nähere Untersuchung für erforderlich gehalten, ist seitens der Fa. bisher aber nicht geplant/nicht durchgeführt worden (davon neun Galvanikbetriebe).
- Bei neu hinzu gekommenen (aktuelle Anzahl: drei) Betrieben werden Relevanz und Maßnahmenbedarf noch geklärt.

Zur Vermeidung bzw. Verminderung von PFT-Emissionen in die Umwelt bestehen – branchenabhängig – eine Reihe von Möglichkeiten, beispielsweise:

- geschlossene Kreislaufführung, ggf. mit Rückgewinnung des Tensids innerhalb der Anlage bzw. des Betriebes,
- Abwasserbehandlung – vorzugsweise im „hoch“ belasteten Teilstrom – mit Adsorption an Aktivkohle oder an Ionenaustauscherharzen, Behandlung mit Membranfiltern,
- Ausschleusen des belasteten Teilstroms und geeignete Entsorgung (z. B. thermische Entsorgung) oder
- Vermeidung des Einsatzes von PFT, z.B. Einsatz von Ersatzstoffen.

In **Betrieben der galvanischen Oberflächenbehandlung** in NRW wurden bzw. werden folgende Maßnahmen durchgeführt:

- Aktivkohleadsorption hinter der letzten Spülung der Chomierungsstufe. Dies geschieht teilweise in Kombination mit dem Einsatz von Ersatzstoffen. Der Aktivkohlefilter entfernt das „nachblutende“ PFOS.
- Einsatz einer Vakuum-Eindampfanlage am Verchromungsbad (teilweise in Kombination mit Umstellung auf Ersatzstoff).
- Umstellung auf PFT-freie Ersatzstoffe, teilweise mit Badaustausch. Hier sollten bevorzugt fluorfreie Ersatzstoffe verwendet werden.

⁴⁾ Orientierungswerte für Abwassereinleitungen bei Direkt- und Indirekteinleitern: Summe PFOA+PFOS: 0,3 µg/l bzw. 10 g/d; Summe 10 PFT: 1,0 µg/l bzw. 35 g/d. (vgl. Kapitel 4.2.2)

- Verzicht auf PFT-haltiges Netzmittel bei der Kunststoffbeize durch Einsatz eines vorgeschalteten Tensidbades (herkömmliches, fluorfreies Tensid).
- Optimierung der Netzmitteldosierung und Rückführung (Reduzierungspotenzial um ca. 25 %):
 - Dosierungssteuerung durch Messung der Oberflächenspannung (Tensiometer),
 - Dosierungssteuerung über Ampèrestunden,
 - Verlängerung der Standzeiten der Spülen durch Optimierung der Abtropfzeiten.

In der **Textil- und Papierindustrie sowie anderen Branchen (z.B. Foto-/Filmrecycling)** wurden beispielsweise folgende Schritte eingeleitet und vorangetrieben:

- Die Hersteller und Formulierer sind bemüht, herstellungsbedingte PFT-Emissionen durch produktionsintegrierte oder technische Maßnahmen zu verringern. Darüber hinaus bringen insbesondere die Hersteller von Hilfsmitteln für die Textil- und Papierindustrie Produkte auf den Markt, die geringer durch PFT verunreinigt sind.
- Die Textilindustrie hält fluorcarbonharzhaltige Appreturflotten zurück und entsorgt diese getrennt als Abfall. Hier sind als Ersatzmittel z.B. Silikonbeschichtungen denkbar.
- Bei einem Abfallverwertungsbetrieb (Filmrecycler) wird das anfallende Abwasser mit Aktivkohle behandelt.

Die Möglichkeit eines Einsatzes von PFT-Ersatzstoffen ist im jeweiligen Anwendungsfall zu prüfen. Da in der Regel die toxischen und ökotoxischen Eigenschaften und das sonstige Umweltverhalten der Ersatzstoffe weniger bekannt sind als die von PFOS, ist von einem Einsatz fluorhaltiger Tenside (poly- bzw. teilfluorierte Tenside, Fluortelomere, Polyfluorverbindungen) abzuraten. Das LANUV führt eine Liste von bekannten Netzmitteln, recherchiert die verfügbaren Stoffinformationen und beobachtet ihren Einsatz (Erfolge / Misserfolge und Entwicklung der Emissionen) in nordrhein-westfälischen Betrieben.

6.8 Klärschlamm: Minderungsmaßnahmen und Verbrennung

Die Begrenzung der PFT-Belastungen in Klärschlämmen, die landwirtschaftlich oder landschaftsbaulich verwertet werden dürfen, erfolgte in NRW auf der Basis eines Erlasses des damaligen MUNLV NRW. Danach sind Klärschlämme mit einer Belastung von mehr als 100 µg/kg PFT (PFOA+PFOS) thermisch zu entsorgen (vgl. Kapitel 4.2.3). Zur Verringerung der PFT-Belastung der Klärschlämme dienen gleichzeitig die Minderungsmaßnahmen bei den PFT-Emittenten (vgl. Kapitel 6.7).

Nach bisher vorliegenden Erkenntnissen werden PFT bei einer Hochtemperaturverbrennung von mehr als 1.200 °C zerstört. Für die Entsorgung PFT-belasteter Feststoffe (v.a. Klärschlämme, Filtrückstände, Aktivkohle) wird daher die thermische Behandlung bevorzugt. Die Verbrennung PFT-haltiger Schlämme in einer Klärschlammverbrennungsanlage in NRW ist durch das LANUV messtechnisch begleitet und auf PFT-haltige Rückstände untersucht worden (vgl. Kapitel 5.3.5).

6.9 Fische: Verzehrsempfehlungen und Angelverbote

Im Möhne- und Ruhreinzugsgebiet wurden bereits 2006 Empfehlungen für den eingeschränkten Verzehr dort gefangener Fische ausgesprochen, die weiterhin Bestand haben (vgl. Kapitel 4.2.4).

Im Jahr 2008 wurden außerhalb des Möhneinzugsgebietes in zwei weiteren Gewässern entsprechende Belastungsschwerpunkte festgestellt. In drei Seen im Rhein-Erft-Kreis („Villesen“) wurde vorsorglich ein Angelverbot ausgesprochen und am Rahmeder Bach (Märkischer Kreis) musste das bereits bestehende Angelverbot bekräftigt werden [40].

Im Jahr 2010 wurden sehr hohe PFT-Belastungen in weiteren von Angelvereinen genutzten Seen bei Köln (Immendorfer Seen) festgestellt; auch dort musste ein Angelverbot ausgesprochen werden. Das strikte Angelverbot in zwei der genannten „Villesen“ (Concordia-See und Köttinger See) konnte dagegen im Jahr 2010 aufgrund einer Nachuntersuchung aufgehoben und durch eine Empfehlung zum eingeschränkten Verzehr ersetzt werden.

6.10 Löschwesen: Fluorhaltige Löschmittel ersetzen, vermeiden, entsorgen

Bis zum 27.06.2011 durften noch vorhandene PFOS-haltige Schaumlöschmittel „aufgebraucht“ werden, wenn sie vor dem 7.12.2006 beschafft wurden. Für die absehbare Zukunft ist auch nach Ablauf dieser Aufbrauchfrist weiterhin mit dem Anfall von PFT-haltigem Löschwasser zu rechnen, da

- das Verbot von PFOS in Feuerlöschmitteln noch PFOS-Konzentrationen von bis zu 0,001 % zulässt (was einer PFOS-Konzentration im Löschschaum von bis zu ca. 300 µg/l entspricht);
- sich das Einsatzverbot der Europäischen Union bislang auf PFOS beschränkt und nicht für die anderen PFT-Verbindungen gilt und
- sowohl „PFOS-freie“ als auch „PFT-freie“ Schaumlöschmittel poly- bzw. teilfluorierte Tenside enthalten können, die zu PFT abgebaut werden können.

NRW hat die Verwendung von PFOS- und PFOA-haltigen Feuerlöschmitteln bereits vor Inkrafttreten der EU-Richtlinie 2006/122/EG per Erlass eingeschränkt. Die Verwendung entsprechender Mittel ist seither nur noch zur echten Gefahrenabwehr und nicht mehr zu Übungszwecken erlaubt. Gemäß der EU-Richtlinie ist die Anwendung besonders PFOS-haltiger Löschmittel ab Juli 2011 (d.h. nach Ablauf der Aufbrauchfrist) grundsätzlich, also auch zur echten Gefahrenabwehr, nicht mehr erlaubt. Anfallende Löschwässer müssen zur Einhaltung der Vorsorgewerte in NRW jedoch auch bei den weiterhin in Gebrauch befindlichen fluorhaltigen Löschmitteln so weit wie möglich aufgefangen und bei Belastungen über 0,3 µg/l PFT (als Summe PFOA+PFOS) bzw. über 1,0 µg/l (als Summe aller gemessenen PFT) einer geeigneten Behandlung bzw. Entsorgung unterzogen werden. Durch entsprechende Überwachung ist sicher zu stellen, dass diese Werte bei der Einleitung in ein Oberflächengewässer, sei es direkt oder über eine kommunale Kläranlage, eine Niederschlagswassereinleitung oder eine Betriebskläranlage, nicht überschritten werden.

Für die Entsorgung PFT-haltiger Löschmittel und Löschwässer hat das LANUV im Jahr 2009 eine Handlungsempfehlung erarbeitet, die in NRW allen Kreisen und kreisfreien Städten als untere Katastrophenschutz- und untere Wasserbehörden sowie den Städten und Gemeinden als Träger des Feuerschutzes per Erlass bekannt gemacht und zur Beachtung empfohlen worden ist.

In dieser Handlungsempfehlung wird u.a. auf folgende Punkte hingewiesen:

1. Der Einsatz von PFT-haltigen Löschmittelschäumen sollte so weit wie möglich vermieden werden; stattdessen sollten PFT-freie Schaummittel vorgehalten und verwendet werden.
2. Restmengen der gemäß EU-Richtlinie 2006/122/EG ab Juli 2011 nicht mehr zulässigen Löschmittel sind ordnungsgemäß zu entsorgen. Ein Vergleich zwischen Löschwasserbehandlung und Entsorgung von Schaummittelbeständen in einer geeigneten Entsorgungsanlage hat ergeben, dass die *Entsorgung* der ökonomisch und ökologisch geeignetere Weg ist.
3. Werden PFT-haltige Schaummittel eingesetzt, sind vor Ort geeignete Maßnahmen zum Gewässerschutz erforderlich. Die Handlungsspielräume richten sich nach den im Einzelfall gegebenen Möglichkeiten zur Zurückhaltung des Löschwässers sowie nach dem verwendeten Schaummittel.

Das LANUV war 2008 und 2010 an Fachgesprächen zu Poly- und Perfluorierten Verbindungen im Umweltbundesamt beteiligt. Den aktuellen Erkenntnissen zufolge entwickelt sich die Herstellung der AFFF-Schaumlöschmittel immer mehr hin zu fluortelomerbasierten Schaumlöschmitteln. Wichtigster Inhaltsstoff sind Perfluoralkylcarboxybetaine (auf Basis der 6:2-Fluortelomerjodide). Diese können in der Umwelt zur 6:2 Fluortelomersulfonsäure (= H₄PFOS) und zur stabilen Perfluorhexansäure (PFHxA) abgebaut werden. Diese persistenten Verbindungen bleiben ein erhebliches Problem für den Gewässerschutz. Alternativen zu fluorhaltigen Löschmitteln liegen für die Brandbekämpfung in bestimmten Bereichen, beispielsweise Raffinerien, noch nicht vor. Das LANUV wird die weitere Entwicklung in diesem Bereich aufmerksam verfolgen und begleiten.

7 Zusammenfassung

Im Frühjahr 2006 wurden an der Einmündung der Ruhr in den Rhein sowie in der Ruhr auffällig hohe Konzentrationen an Perfluorooctansäure (PFOA), einem Vertreter der Perfluorierten Tensiden (PFT) entdeckt. PFT sind eine Gruppe von über 300 anthropogen erzeugten Substanzen, die aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften (zugleich lipophob und hydrophob) in vielen Industriebereichen und Produkten eingesetzt werden. Als Leitsubstanzen gelten Perfluorooctan(carbon)säure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS). Sie sind schwer abbaubar und stehen zum Teil im Verdacht, Krebs zu erzeugen. Die gefundenen Gewässerbelastungen stellten zunächst eine Gefahr für die Trinkwasserversorgung von über vier Millionen Menschen dar.

Als Ursache konnte die Beaufschlagung von Ackerflächen im Sauerland mit dem PFT-haltigen Abfallgemisch „Terra-farm“ ermittelt werden. Das damalige Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (MUNLV) NRW und das Landesumweltamt NRW (heutiges LANUV NRW) initiierten in Zusammenarbeit mit weiteren Behörden und Institutionen, dem Ruhrverband und den Wasserversorgungsunternehmen umfangreiche Untersuchungsprogramme für alle betroffenen Umweltmedien sowie die Entwicklung von Bewertungsmaßstäben und eines Analyseverfahrens.

Die Beprobung von Terra-farmresten auf beaufschlagten Ackerflächen ergab sehr unterschiedliche PFT-Belastungen mit Konzentrationen bis über 2.000 µg/kg TS (Summe PFOA+PFOS).

Als hoch belasteter Standort wurde 2006 zunächst eine Ackerfläche in Brilon-Scharfenberg (Hochsauerlandkreis) identifiziert. Hier gefundene Terra-farm-Reste enthielten PFT-Konzentrationen von bis zu 9.250 µg/kg (Summe PFOA+PFOS). Im Oberboden wurde ein Gesamtgehalt von 6.300 µg/kg (Summe PFOA+PFOS) festgestellt. Das Depot dieses Standortes im Jahr 2006 wurde auf etwa 390 kg PFOA+PFOS geschätzt. Die Fläche wird seit Januar 2007 durch Aktivkohlebehandlung des Sickerwassers erfolgreich saniert. Der Wirkungsgrad liegt für PFOA und PFOS bei etwa 99 %. Die PFT-Belastung der Möhne war vor Beginn der Sanierung zu etwa 60 bis 95 % auf diesen Standort zurückzuführen, der somit auch Hauptquelle der Verunreinigung des Trinkwassers im Wasserwerk Möhnebogen war.

Das Ausmaß der Belastung bei einer zweiten, noch höher belasteten Fläche wurde 2007 in der Nähe der Ortschaft

Rüthen näher ermittelt. Diese Fläche war allerdings für die Belastung in der Möhne weniger bedeutend im Vergleich zu der Fläche in Brilon-Scharfenberg, da sie sich jenseits einer unterirdischen Wasserscheide befindet und nur der Oberflächen- und Zwischenabfluss in das Möhnesystem gelangen konnte. Das Grundwasser hat keinen Anschluss an das Möhnesystem. Auf dieser Fläche wurde eine Spitzenbelastung im Oberboden von bis zu ca. 35.000 µg/kg TS (überwiegend PFOS) festgestellt. Auch diese Fläche wurde saniert. Aufgrund der geologischen Verhältnisse wurde hier der Boden abgetragen und entsorgt.

Die belastungsorientierten Gewässeruntersuchungen im Einflussbereich der PFT-belasteten Böden zeigten, dass mit Spitzenkonzentrationen bis 150 µg/l PFOA und bis 11 µg/l PFOS im Winter 2006/2007 die mit Abstand höchsten PFOA- und PFOS-Konzentrationen in dem kleinen Möhnezulufluss Steinbecke auftraten, die den unmittelbaren Vorfluter der Hochbelastungsfläche in Brilon-Scharfenberg darstellt. Die niedrigere Sorptivität und höhere Wasserlöslichkeit von PFOA hat zur Folge, dass PFOA mit dem Niederschlag besonders leicht aus dem Boden ausgewaschen wird, während das in den Böden meist in höheren Konzentrationen vorhandene PFOS nur verzögert und in geringeren Konzentrationen verlagert bzw. freigesetzt wird.

In der Steinbecke sind die Konzentrationen seit Inbetriebnahme der mobilen Behandlungsanlage (Ende Januar 2007) von Spitzenwerten (Summe PFOA+PFOS) bis zu ca. 150 µg/l auf Konzentrationen von 2 bis 6 µg/l und seit Inbetriebnahme der stationären Anlage (Juli 2007) auf 0,6 bis 3 µg/l zurückgegangen. Abgesehen von einem Einzelwert von 7,9 µg/l lag im Zeitraum 2009/2010 der Maximalwert bei 1,17 µg/l.

In der Möhne lagen die PFT-Konzentrationen am Pegel Völlinghausen (vor der Talsperre) im Jahr 2006 im Median bei 0,38 µg/l PFOA und 0,033 µg/l PFOS (Messzeitraum Juni-Dezember). Im Jahr 2010 ist die Belastung auf weniger als 10 % zurückgegangen. Damit sanken auch die Konzentrationen in der Möhnetalsperre drastisch.

Unmittelbar nach Bekanntwerden der PFT-Belastungen in Ruhr und Möhne wurden ab Frühsommer 2006 zunächst die PFT-Konzentrationen in dem für die Trinkwassergewinnung intensiv genutzten Abschnitt der Ruhr (mittlere und untere Ruhr) durch ein gezieltes Talsperrenmanagement reguliert und im Hinblick auf die Trinkwasserversorgung der Wasserwerke an der Ruhr ständig überwacht.

Im Zeitraum Juni bis Juli 2006 wurden PFT-Spitzenbelastungen im Trinkwasser des Wasserwerks Möhnebogen in einem Bereich von 0,5 bis 0,6 µg/l (PFOA) gemessen. Die in dieser Höhe festgestellten Konzentrationen konnten durch nachträgliche Frachtberechnungen auf die Emissionen der PFT-belasteten Böden im Möhneinzugsgebiet – quantitativ und qualitativ – zurückgeführt werden.

Des Weiteren konnte durch epidemiologische Untersuchungen eindeutig belegt werden, dass Personen aus den mit belastetem Trinkwasser versorgten Stadtteilen von Arnsberg eine erhöhte interne Belastung mit PFOA aufwiesen. Die PFOA-Gehalte im Blutplasma lagen bei der Erstuntersuchung im Jahr 2006 im Mittel beim Fünf- bis Achtfachen der Werte von Personen aus unbelasteten Vergleichsregionen.

Durch eine zunächst mobile, dann stationäre Aktivkohlefilteranlage im Wasserwerk Möhnebogen werden die Trinkwasserleitwerte für PFOA, PFOS und PFBA, die gesundheitlichen Orientierungswerte der Trinkwasserkommission für weitere PFT sowie der Beurteilungswert für PFT-Summen seit Juli 2006 unterschritten. Den epidemiologischen Nachuntersuchungen zufolge sind die 2008 gemessenen PFOA-Konzentrationen im Blut der betroffenen Bevölkerungsteile gegenüber 2006 um 23 – 40 % gesunken, allerdings noch immer als deutlich erhöht einzustufen.

Auffällige PFT-Konzentrationen wurden ferner in Wasserwerken an der mittleren und unteren Ruhr sowie im Grundwasserwerk Eikeloh (Einzugsgebiet Lippe) festgestellt, das in einer hydraulischen Verbindung mit der ehemaligen Hochbelastungsfläche in Rüthen steht. Hier wurde nach vorübergehender Stilllegung im Jahr 2007 ebenfalls eine Aktivkohlefilteranlage installiert.

Die Ausbringung von Terrafarm betraf auch landwirtschaftlich genutzte Flächen im Einzugsgebiet der Lippe und hatte auch dort z.T. deutliche Gewässerbelastungen zur Folge. Anders als im Möhne- und Ruhreinzugsgebiet wird in diesem Abschnitt der Lippe bzw. deren Zuflüssen allerdings kein Oberflächenwasser oder Uferfiltrat für die Trinkwasserversorgung gewonnen, und die Belastungen waren in der Regel geringer.

PFT wurden und werden allerdings nicht allein aus mit Terrafarm beaufschlagten Böden in die Gewässer eingetragen. Ein umfassendes, landesweit systematisch durchgeführtes Untersuchungsprogramm der kommunalen und industriellen Abwassereinleitungen ab November 2006

ergab, dass PFT-Einträge auch aus einzelnen Kläranlagen in erheblichem Maße erfolgten. Im Zeitraum 2006 – 2008 wurde bei 29 kommunalen Kläranlagen und acht industriellen Direkteinleitungen eine Überschreitung des Orientierungswertes von 0,3 µg/l für die Summe (PFOA+PFOS) im Abwasser festgestellt. Neben PFOS kann vereinzelt vor allem auch PFBS in relevanten Konzentrationen über Abwässer eingetragen werden.

Im Einflussbereich industriebürtiger Abwässer (vor allem aus Galvanik, CPB-Anlagen, Textilindustrie) traten in ganz NRW punktuell belastete Gewässer oder Gewässerabschnitte mit PFOA+PFOS-Mittelwerten oberhalb von 0,1 µg/l auf, in kleineren Gewässern unterhalb von Kläranlageneinleitungen vereinzelt auch Summen 10 PFT oberhalb von 1,0 µg/l. PFT-Minderungsprogramme auf Basis freiwilliger Vereinbarungen sowie vereinzelt ordnungsrechtliches Vorgehen haben inzwischen zu einer deutlichen Absenkung der Einleitungen geführt. Dabei kommen verschiedene, überwiegend betriebsinterne Maßnahmen zum Einsatz. Eine allgemeine „diffuse“ PFT-Hintergrundbelastung in Fließgewässern wurde in NRW bei Bestimmungsgrenzen von 0,01 bis 0,025 µg/l pro Einzelkomponente nicht festgestellt. Relevante Befunde standen stets mit den genannten Punktquellen in Verbindung.

Im Messzeitraum von Juni 2006 bis Mai 2008 wurden Abschätzungen zufolge mindestens etwa 91 kg PFOA und 4 kg PFOS aus belasteten Böden und mindestens etwa 9 kg PFOA und 120 kg PFOS aus kommunalen Kläranlagen in das Ruhrsystem eingetragen. Die Einträge aus den Böden und aus den belasteten Kläranlagenabwässern erfolgten jedoch in unterschiedlichen Ruhrabschnitten: Während die Einträge aus den Bodenbelastungen (v.a. PFOA) das obere Ruhreinzugsgebiet und die Möhne sowie die Ruhr unmittelbar unterhalb der Einmündung der Möhne in besonderem Ausmaß betrafen, und dort aufgrund der geringeren Verdünnung zu deutlichen Überschreitungen der Orientierungswerte führten, war dies bei den PFT-Einleitungen aus den kommunalen Kläranlagen im Ruhreinzugsgebiet nicht der Fall. Letztere betrafen die mittlere Ruhr (etwa ab Fröndenberg), das Lenneinzugsgebiet (einem Zufluss zur Ruhr) und die untere Ruhr. Aufgrund der höheren Verdünnung im betroffenen Ruhrabschnitt führten die im genannten Zeitraum ermittelten PFT-Frachten (v.a. PFOS und PFBS) aus den Kläranlagen in der Ruhr zu keinen Überschreitungen. Die unterschied-

lichen Herkünfte waren auch qualitativ (PFOA/PFOS, PFBS) voneinander unterscheidbar.

Ebenfalls nicht mit Bodenbelastungen in Zusammenhang standen erhöhte PFT-Konzentrationen in den „Vilse-Seen“ im Rhein-Erft-Kreis. Die PFT-Belastung der Vilseeseen konnte auf einen Fehlanschluss einer Einleitung aus einer Abfallbehandlungsanlage zurückgeführt werden. Diese wurde im September 2008 gestoppt. Eine PFT-Grundwasserbelastung im Abstrom eines Betriebsgeländes in Köln wurde durch Abwehrbrunnen eingegrenzt. Auch am Wasserwerk Hochkirchen (Rhein-Energie Köln) kam es zu anderweitigen Einträgen, die auf den Einsatz von Löschsäumen zurückzuführen sind. Diese Eintragsquelle (insbesondere auch für H_4 PFOS) wurde auch bei Grundwasseruntersuchungen in Düsseldorf als relevant ermittelt und kann offenbar zu langfristigen PFT-Belastungen führen. Durch PFT-Verunreinigungen und Abbauprozesse ist auch bei offiziell PFT-freien Löschsäumen weiterhin mit Einträgen in die Umwelt zu rechnen. Das LANUV hat eine Handlungsempfehlung zur Entsorgung PFT-haltiger Löschmittel und Löschwässer herausgegeben, die per Runderlass durch das damalige MUNLV und das Innenministerium NRW an die Feuerwehren weitergegeben wurde. Auf diese Weise wird weiterhin auf die Minderung von Einträgen aus diesem Anwendungsbereich hingewirkt.

Festgestellt wurden auch PFT-Belastungen von Klärschlämmen. Überwiegend wurde vor allem PFOS nachgewiesen, und als Hauptquelle der PFOS-Einträge wurden Betriebe aus dem Bereich Galvanik ausgemacht. Bei 45 von 391 untersuchten kommunalen Kläranlagen (11,5 %) wurden Überschreitungen des Orientierungswertes von 100 µg/kg festgestellt; die Höchstgehalte liegen bei über 6.000 µg/kg PFOS. Es wurden verschiedene Minderungsmaßnahmen eingeleitet. Bei der Verbrennung PFT-haltiger Klärschlämme werden PFOA und PFOS weitestgehend zerstört.

Weitere Untersuchungen zeigten, dass auch Sickerwässer bzw. Abwässer aus Deponien mit PFT belastet sein können. Bei fehlender Basisabdichtung oder nicht ausreichend effektiver Behandlung des Sickerwassers kann es in Einzelfällen auf diesem Weg zu Gewässerbelastungen kommen. Auch hier wurden bei festgestelltem Handlungsbedarf in einzelnen Fällen Minderungsmaßnahmen eingeleitet und es erfolgen weitere Nachprüfungen.

Neu war die im Zeitraum 2006 – 2008 bei Futtermittel- und Aufwuchsuntersuchungen gemachte Beobachtung, dass PFT bei stark erhöhten Bodengehalten auch über diesen Weg in die Nahrungskette gelangen können. Transferuntersuchungen belegen, dass es bei hoch

kontaminierten Böden zu einer systemischen Aufnahme von PFT in Pflanzen kommen kann. Eine Hintergrundbelastung in Futtermitteln wurde allerdings nicht festgestellt: Futtermittelproben, die nicht von extrem hoch belasteten (hier: Terrafarm-)Flächen stammten, sowie Futterproben aus dem Handel, waren ohne Befund. Dies gilt auch für pflanzliche Nahrungsmittel und Kuhmilch. Anders bei handelsüblichen Fischproben und gelegentlich bei Rind- und Schweinefleisch: Hier war eine geringe, aber nicht verzehrrelevante Belastung zu verzeichnen.

Erhebliche Belastungen vor allem durch PFOS weisen hingegen Wildschweinlebern auf sowie Fische aus den PFT-belasteten Gewässern. Die höchsten PFOS-Gehalte in Fischen liegen bei über 1200 µg/kg (bezogen auf das Frischgewicht). Eine epidemiologische Untersuchung ergab, dass die PFOS-Konzentrationen im Blutplasma von Angler/-innen am Möhnesee deutlich erhöht waren. Im Möhne- und Ruhreinzugsgebiet wurden für Fische aus diesen Gewässern Empfehlungen zum eingeschränkten Verzehr ausgesprochen, für zwei Vilseeseen galt ein zwischenzeitliches, für den Rahmeder Bach (Märkischer Kreis), den Roddersee und die Immendorfer Seen (bei Köln) besteht ein noch geltendes Angelverbot.

Insgesamt zeigt sich zum einen, dass PFT-Einträge in Böden weit reichende Folgen insbesondere für die Trinkwassergewinnung hatten sowie in die Nahrungskette gelangt sind. Zum anderen wurde im Zuge der umfassenden Untersuchungen erkannt, dass PFT auch aus anderen Quellen – vor allem aus Abwassereinleitungen bestimmter Industriezweige und aus Feuerlöschmitteln – in relevantem Maße in die Umwelt eingetragen werden, und vor allem in der Vergangenheit eingetragen wurden.

Die konsequente Aufarbeitung des ungewöhnlichen Schadensfalles in NRW hat einen entscheidenden Beitrag dazu geleistet, dass die Verbreitung einer lange Zeit weitgehend unbekanntem bzw. in ihrer Umweltrelevanz unterschätzten Substanzklasse – weit über diesen einen Schadensfall hinaus – aufgedeckt wurde. Darüber hinaus wurden die erforderlichen Kenntnisse zusammengetragen, um die weitere Verbreitung von PFT zu minimieren und nach Möglichkeit ganz zu unterbinden. Das MKULNV und das LANUV werden durch Fortführung umfassender Untersuchungs- und Maßnahmenprogramme auch weiterhin auf dieses Ziel hinarbeiten (vgl. Kapitel 8).

8 Ausblick

Infolge der 2006 entdeckten Gewässerbelastungen mit PFOA stand zunächst die Sicherung der Trinkwasserversorgung im Ruhreinzugsgebiet im Fokus. Prioritäre Maßnahmen waren demzufolge die Identifizierung und Sanierung von Eintragsquellen (Bodenbelastungen) sowie Trinkwasserbehandlung und Talsperrenmanagement. Sowohl die kontinuierliche Überwachung der Belastungssituation als auch die eingeleiteten Maßnahmen werden in den kommenden Jahren bis Jahrzehnten fortgesetzt werden.

Um die PFT-Belastung der Fließgewässer weiter zu mindern, wurden bereits in den vergangenen Jahren zunehmend Maßnahmen zur Reduzierung von PFT-Einleitungen mit dem Abwasser in die Wege geleitet. Die initiierten branchen- und betriebsbezogenen Maßnahmen haben bereits zu einer Minderung geführt. Um ihre Effektivität weiter zu steigern, werden auch diese Maßnahmen in den kommenden Jahren fortgesetzt werden.

Inzwischen wurden allerdings lokal auch erhebliche Grundwasserbelastungen (im Grundwasser und in Grundwasser-/Baggerseen) festgestellt: Vereinzelt können ganze Grundwasserkörper – teilweise mit wasserwirtschaftlicher Bedeutung für die Trinkwassergewinnung – in ihrer gesamten Ausdehnung betroffen sein, sowie von Anglern oder als Badegewässer genutzte Grundwasserseen. Die in Nordrhein-Westfalen gefundenen Fälle wurden durch risikoorientierte Untersuchungen im Bereich ehemaliger Brandflächen oder Löschübungsplätze entdeckt. Daher erscheinen systematische Untersuchungen von Löschplätzen bzw. Großbrandflächen der vergangenen Jahre bis Jahrzehnte vor allem im Bereich von Trinkwassergewinnungsanlagen ratsam. Die PFT-Belastungen können sich im Grundwasser über viele Jahre hinweg und sehr weiträumig ausbreiten und noch in mehreren Kilometern Entfernung zu Überschreitungen der Trinkwasservorsorgewerte führen. Dieses Thema wird – trotz des Anwendungsverbotes von PFOS bzw. der Anwendungsbeschränkungen – voraussichtlich auch in den kommenden Jahren bis Jahrzehnten von Bedeutung bleiben.

Darüber hinaus zeigt sich, dass auch die inzwischen (bzw. zunehmend) im Einsatz befindlichen Ersatzstoffe für PFOS und weitere PFT-Substanzen ökologisch und für die Trinkwassergewinnung nachteilige Stoffeigenschaften aufweisen können. Hier besteht weiterer Forschungs- und Untersuchungsbedarf, und es ist eine verbesserte Transparenz hinsichtlich der Produktzusammensetzungen seitens der Formulierer und Hersteller einzufordern.

Das MKULNV NRW hat Vorschläge für weitere legislative Maßnahmen etwa im Hinblick auf Umweltqualitätsnormen und andere Grenzwerte sowie für die Anhänge der Abwasserverordnung unterbreitet und wird sich in entsprechenden Gremien auch weiter aktiv einbringen. Neben PFOS müssen künftig auch weitere PFT-Substanzen in den Blick genommen werden. Nach Dafürhalten des LANUV sollten entsprechende Schritte nicht auf PFOS oder einzelne PFT beschränkt werden, sondern die gesamte Stoffgruppe der fluororganischen Verbindungen (PFC) einbeziehen.

Die in NRW eingeleiteten Maßnahmen zur Reduzierung von PFT-Belastungen gehen von verschiedenen Prinzipien aus. Ein wichtiges Prinzip der Maßnahmen ist das Ansetzen an der Quelle: PFT-Einträge in die Umwelt sollen so weit wie möglich vermieden werden. Im Fall bereits eingetretener Einträge sind teilweise nur noch Sanierungsmaßnahmen möglich. Wichtig ist jedoch das Vermeiden einer weiteren Ausbreitung. Im Hinblick auf PFT-Einträge in Gewässer wird eine kombinierte emissions-/immissionsseitige Vorgehensweise verfolgt: Emissionsseitig sollen die in NRW geltenden Abwasser-Orientierungswerte (PFOA+PFOS $\leq 0,3 \mu\text{g/l}$ bzw. $\leq 10 \text{ g/d}$; Summe aller gemessenen PFT/PFC: $\leq 1,0 \mu\text{g/l}$ bzw. $\leq 35 \text{ g/d}$) eingehalten werden. Immissionsseitig wird eine Minimierung der Einträge, Vermeidung der weiteren Ausbreitung (z.B. bei Grundwasserschäden) und Einhaltung bzw. Unterschreitung des langfristigen Zielwertes (Summe aller PFT/PFC $\leq 0,1 \mu\text{g/l}$) in allen Gewässern und Trinkwasserressourcen sowie im Grundwasser und im Trinkwasser angestrebt. Insgesamt folgen die Maßnahmen dem Prinzip, die PFT-Einträge in die Umwelt so niedrig wie vernünftigerweise erreichbar („As Low As Reasonably Achievable“) zu halten. Die im Zeitraum 2006 – 2010 gesammelten Ergebnisse zeigen, dass lokal z.T. erheblicher Handlungsbedarf bestand, teilweise auch noch immer besteht. Es zeigt sich aber auch, dass die ergriffenen Maßnahmen in die richtige Richtung weisen. Und es ist auch erkennbar, dass mit der konsequenten Fortführung dieser Strategie eine weitergehende Minderung der PFT-Belastungen in der Umwelt noch immer möglich und auch noch immer geboten ist. Die Strategie ist im Grundsatz auch auf andere anthropogene Spurenstoffe übertragbar (vgl. Strategie „Reine Ruhr“ des Umweltministeriums NRW).

9 Literaturverzeichnis

- [1] Co-Operation on existing chemicals: Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and its Salts: Joint Meeting of the Chemicals Committee and the Working Party on Chemicals, Pesticides and Biotechnology (OECD) ENV/JM/RD(2002)17/FINAL.
- [2] ECBI/41/05 Add.1 Data Sheet of the Commission of the European Communities DG XI for the Classification and Labelling of Dangerous Substances (Directive 67/548/EEC).
- [3] 3M Company (2003) Perfluorooctanoic acid – physicochemical properties and environmental fate data.
- [4] Ellis DA, Martin JW, De Silva AO, Mabury SA, Hurley MD, Sulbaek Andersen MP, Wallington TJ (2004): Environ. Sci. Technol 38, 3316–3321.
- [5] RICHTLINIE 2006/122/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTES UND DES RATES vom 12. Dezember 2006 zur dreißigsten Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedsstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen.
- [6] VERORDNUNG (EG) Nr. 552/2009 DER KOMMISSION vom 22. Juni 2009 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung.
- [7] VERORDNUNG (EG) Nr. 1907/2006 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTES UND DES RATES vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Agentur für chemische Stoffe, 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.
- [8] Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz – Chemikalien-Verbotsverordnung – ChemVerbotsV vom 13. Juni 2003, zuletzt durch die Verordnung vom 21. Juli 2008 (BGBl. I S. 1328) geändert.
- [9] UNEP (2010): Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). An introduction to the nine chemicals added to the Stockholm Convention by the Conference of the Parties at its fourth meeting.
- [10] RICHTLINIE 2008/105/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTES UND DES RATES vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG.
- [11] Environment Agency (2004): Environmental Risk Evaluation Report: Perfluorooctanesulphonate (PFOS). – Bristol.
- [12] National Library of Medicine (2010): HSDB – Hazardous Substances Data Bank: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>
- [13] RPS Advies [2010]: Analysis of the risks arising from the industrial use of Perfluorooctanoic acid (PFOA) and Ammonium Perfluorooctanoate (APFO) and from their use in consumer articles. Evaluation of the risk reduction measures for potential restrictions on the manufacture, placing on the market and use of PFOA and APFO. – Delft.
- [13a]: Kaiser, M.A., Larsen, B.S., Kao, C.P.C. & Buck, R.C. (2005): Vapour pressures of perfluorooctanoic, -nonanoic, -decanoic, -undecanoic, and -dodecanoic acids; J. Chem. Eng. Data 50, 1841-1843.
- [13b]: Barton, C.A., Botelho, M.A. & Kaiser, M.A. (2008): Solid Vapor Pressure and Enthalpy of Sublimation for Perfluorooctanoic Acid; J. Chem. Eng. Data 53(4), 939-941.
- [13c]: Kaiser, M.A., Dawson, B.J., Barton, C.A. & Botelho, M.A. (2010): Understanding potential exposure sources of perfluorinated carboxylic acids in the workplace; Ann. Occup. Hyg. 54(8) 915-922.
- [14] FRICKE, M., LAHL, U. (2005): Risikobewertung von Perfluortensiden als Beitrag zur aktuellen Diskussion zum REACH-Dossier der EU-Kommission. In: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 17 (1), S. 36-49.
- [15] 3M company (2000): Draft Initial Assessment Report Perfluorooctane Sulfonic Acid and its Salts, October 2, US EPA Public Docket AR 226-0978.
- [16] Umweltbundesamt (2009a): Per- und Polyfluorierte Chemikalien. Einträge vermeiden – Umwelt schützen. Dessau-Roßlau.
- [17] DIETER, H. (2007): Humantoxikologische Bewertung Perfluorierter Tenside (PFT) am Beispiel der Perfluorooctansäure (PFOA) und der Perfluorooctansulfonsäure (PFOS). Umweltmedizin in Forschung und Praxis, Band 12, Heft 2, S. 95-103.
- [18] OECD (2002): Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and its Salts. ENV/JM/RD(2002)17/FINAL.
- [19] Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flussbiologie, Band 58 (2008): Persistente Perfluorverbindungen – eine Gefahr für Mensch und Umwelt?, Hrsg: Bayerisches Landesamt für Umwelt in München, Oldenbourg-Verlag, München, 334 S.
- [20] Umweltbundesamt in Österreich: Internetveröffentlichung "fact sheet zur Perfluorierten Tensiden": Fact Sheet Perfluorierte Alkylsulfonsäuren: Perfluorooctansulfonate; http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/umwelt-themen/gesundheit/fact_sheets/Fact_Sheet_Perfluorierter_Tenside.pdf
- [21] LAWA-Expertenkreis „Stoffe“ (2010): Stoffdatenblatt PFOS. Erstellt von AL-Luhnstedt; [http://www.laenderfinanzierungsprogramm.de/cms/WaBoAb_prod/WaBoAb/Vorhaben/LAWA/Vorhaben_des_Ausschusses_Oberflaechengewasser_und_Kuestengewasser_\(AO\)/O_5.07/L28_db_PFOS_Datenblatt_UQN-Vorschlag_1003158708448628300909157.pdf](http://www.laenderfinanzierungsprogramm.de/cms/WaBoAb_prod/WaBoAb/Vorhaben/LAWA/Vorhaben_des_Ausschusses_Oberflaechengewasser_und_Kuestengewasser_(AO)/O_5.07/L28_db_PFOS_Datenblatt_UQN-Vorschlag_1003158708448628300909157.pdf)

- [21b] Umweltbundesamt (UBA, 2011): ETOX: Information System Ecotoxicology and Environmental Quality Targets. <http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/stoff/ziel.do?stoff=36164>
- [22] Bewertung von PFOA im Trinkwasser des Hochsauerlandkreises. Stellungnahme der Trinkwasserkommission vom 21.06.06/überarbeitet am 13.7.06; Vorläufige Bewertung von Perfluorierten Tensiden (PFT) im Trinkwasser am Beispiel ihrer Leitsubstanzen Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS). <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse/hintergrund/pft-im-trinkwasser.pdf>
- [23] Aktuelle gesundheitliche und gewässerhygienische Bewertung perfluorierter Verbindungen (PFC). Stellungnahme der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit. <http://www.umweltdaten.de/wasser/themen/trinkwasserkommission/fazit-hbm-studie-pft.pdf>
- [24] EFSA (2008): Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain. http://www.efsa.europa.eu/EFSA/efsa_locale-1178620753812_1211902012410.htm
- [25] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) (2006): Hohe Gehalte an perfluorierten organischen Tensiden (PFT) in Fischen sind gesundheitlich nicht unbedenklich. Stellungnahme Nr. 035/2006 des BfR vom 27. Juli 2006. http://www.bfr.bund.de/cm/208/hohe_gehalte_an_perfluorierten_organischen_tensiden_in_fischen_sind_gesundheitlich_nicht_unbedenklich.pdf
- [26] IFUA-Projekt-GmbH (2007) Pilotuntersuchungen zu Vorkommen und Auswirkungen von perfluorierten Tensiden (PFT) in Abfällen, die der BioAbfV unterliegen. http://www.lanuv.nrw.de/verbraucher/pdf/ifua_pft_bericht.pdf
- [27] Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen: Internetseite zur Umsetzung der europäischen Wasserrahmenrichtlinie in NRW, http://wiki.flussgebiete.nrw.de/index.php/Leitfaden_Monitoring_Oberfl%C3%A4chengew%C3%A4sser_Teil_D
- [28] Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen: „Gewässergüte online - neu: mit PFT-Messwerten stündlich aktualisiert“, Internetveröffentlichung der aktuellen Messwerte, <http://www.lanuv.nrw.de/aktuelles/umwdat.htm>
- [29] IFUA-Projekt-GmbH (2007): Vorläufige Bewertung von PFT in Klärschlamm. FKZ 3707 33 308; Abschlussbericht. – unveröffentl. Gutachten im Auftrag des Umweltbundesamtes. – Bielefeld.
- [30] Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (2008): Ministerium empfiehlt Verzicht auf Verzehr von Wildschweinleber. Pressemitteilung vom 18.09.2008. http://www.lanuv.nrw.de/verbraucher/pft_in_Lebensmittel/08-09-08%20PM%20PFT%20Wildschweinleber%20MUNLV%20VERZEHRSEMPFEHLUNG.pdf
- [31] Olsen GW, Burris JM, Ehresman DJ, Froehlich JW, Seacat AM, Butenhoff JL, Zobel LR (2007): Half-life of serum elimination of perfluorooctanesulfonate, perfluorohexanesulfonate, and per-fluorooctanoate in retired fluorochemical production workers. *Environ Health Perspect* 115(9): 1298-305.
- [32] Ubel FA, Sorenson SD, Roach DE. (1980): Health status of plant workers exposed to fluorochemicals--a preliminary report. *Am Ind Hyg Assoc J* 41(8): 584-9.
- [33] Hölzer, J., Wilhelm, M., Angerer, J., Midasch, O. (2007): Querschnittsstudie zur Untersuchung der inneren Belastung von Mutter-Kind-Paaren und Männern in Gebieten erhöhter Trinkwasserbelastung mit perfluorierten Verbindungen ("PFT"). Abschlussbericht, 1. Mai 2007, überarbeitet am 21.5.2007. http://www.lanuv.nrw.de/gesundheit/pdf/pft_abschlussbericht.pdf
- [34] Abteilung für Hygiene, Sozial- und Umweltmedizin, Ruhr-Universität Bochum (2008): Erste Folgestudie zur PFT-Belastung des Blutes von Personen aus Arnsberg. Abschlussbericht, 11.7.2008, überarbeitet am 10.9.2008. http://www.lanuv.nrw.de/gesundheit/pdf/langbericht_pft_phase2.pdf
- [35] Abteilung für Hygiene, Sozial- und Umweltmedizin, Ruhr-Universität (2010): Erweiterte Nachuntersuchungen im Rahmen der humanepidemiologischen Studie zur PFT-Belastung im Blut im Hochsauerlandkreis. Zweite Folgestudie zur PFT-Belastung des Blutes von Personen aus Arnsberg. Abschlussbericht, 15. Oktober 2009, überarbeitet: 19. April 2010. <http://www.lanuv.nrw.de/gesundheit/pdf/AbschlussberichtPFTfollowup2Stand%20190410.pdf>
- [36] Bartell, S. M., Calafat, A. M., Lyu, C., Kato, K., Ryan, P. B., Steenland, K. (2010). Rate of Decline in Serum PFOA Concentrations after Granular Activated Carbon Filtration at Two Public Water Systems in Ohio and West Virginia. *Environ Health Perspect* 118(2): 222-8.
- [37] Abteilung für Hygiene, Sozial- und Umweltmedizin, Ruhr-Universität (2009): Erweiterte Nachuntersuchungen im Rahmen der humanepidemiologischen Studie zur PFT-Belastung im Blut im Hochsauerlandkreis. Konzentrationen perfluorierter Verbindungen ("PFT") im Blutplasma von Anglern am Möhnesee Abschlussbericht 15.01.2009, überarbeitet: 13.8.2009. http://www.lanuv.nrw.de/gesundheit/pdf/angler_lang.pdf
- [38] Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME) (2008): Untersuchungen zum Übergang aus PFT-belasteten Böden in Pflanzen. Abschlussbericht. http://www.lanuv.nrw.de/verbraucher/pdf/transfer_pft.pdf
- [39] Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME) (2009): Untersuchungen zum Übergang aus PFT-belasteten Böden in Pflanzen. Ergebnisse der ergänzenden Untersuchungen 2008. Abschlussbericht. http://www.lanuv.nrw.de/verbraucher/pdf/transfer_pft_2008.pdf
- [40] LANUV (2008): Angelverbot im Rahmeder Bach bleibt bestehen. Neue Untersuchungen zu PFT-Belastung bestätigen bisherige Erkenntnisse – Maßnahmen bei Verursacher

- sind veranlasst. Pressemitteilung. http://www.lanuv.nrw.de/veroeffentlichungen/presse/pdf/2008/PM_PFT-in-Fischen_Rahmede.pdf
- [41] Moermond CTA, Verbruggen EMJ, Smit CE. 2010. Environmental risk limits for PFOS. A proposal for water quality standards conform the Water Framework Directive. RIVM Report 601714013/2010. – Bilthoven, Niederlande.
- [42] MacDonald, M. M., Warne, A. L., Stock, N. L., Mabury, S. A., Solomon, K. R., Sibley, P. K. (2004). Toxicity of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid to *Chironomus tentans*. *Environ. Toxicol. Chem.*, 23, 2116-2123.
- [43] Skutlarek, D.; Exner, M.; Färber, H. (2006a): Bestimmung von perfluorierten Tensiden (PFC) in der aquatischen Umwelt und Trinkwasser mittels HPLC-MS/MS. Poster auf der Tagung der Wasserchemischen Gesellschaft am 22.-24.05.2006 in Celle.
- [44] Skutlarek, D., Exner, M., Färber, H. (2006b): Perfluorierte Tenside (PFT) in der aquatischen Umwelt und im Trinkwasser. *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.*, 18 (3) 151-154.
- [45] Rhoads, K. R., Janssen, E. M.-L., Luthy, R. G., Criddle, C. S. (2008): Aerobic Biotransformation and Fate of N-Ethyl Perfluorooctane Sulfonamidoethanol (N-EtFOSE) in Activated Sludge. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 2873-2878.
- [46] Umweltbundesamt (2005): BVT-Merkblatt: Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung. Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen. – Dessau.
- [47] Umweltbundesamt (2003): Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht. Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission beim Umweltbundesamt. *Bundesgesundheitsblatt – Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz*, 46, 249-251.
- [48] Lange, F. T.; Schmidt, C.K.; Metzinger, M.; Wenz, M.; Brauch, H.-J. (2004): Determination of perfluorinated carboxylates and sulfonates from aqueous samples by HPLC-ESI-MSMS and their occurrence in surface waters in Germany. Proceedings "14th Annual Meeting SETAC Europe", 18.-22. April 2004, Prag, MOPO15/006, 150-151. TZW-Publikationen: http://www.tzw.de/de/index.php?nav_id=5
- [49] Delschen T., Barkowski D., Hachen J., Jungmann A., Leuchs W., Pape R., Raecke F., Schroers S., Susset B. (2007): Bodenbelastungen nach Aufbringung PFT-haltiger Abfälle in Nordrhein-Westfalen. *Bodenschutz digital*. Ausgabe 03/2007, 65-70.
- [50] Umweltbundesamt (2009): Referenzwerte für Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) im Blutplasma. Stellungnahme der Kommission Human-Biomonitoring des Umweltbundesamtes. *Bundesgesundheitsblatt*, 52: 878-875.
- [51] Hähnle, J., Arenholz, U. (2010): Ersatz von perfluorierten Tensiden (PFT) durch neue polyfluorierte Tenside in Feuerlöschschaummitteln – Nachweisproblematik und Umweltrelevanz. <http://www.mission-sicheres-zuhause.de/>
- [52] Just, P., Poschner, A., Staatliches Veterinäruntersuchungsamt Arnsberg (2007): PFT-Untersuchungen an Fisch aus belasteten Gewässern und Futterpflanzen von kontaminierten Anbauflächen. Präsentation: 36. Deutscher Lebensmittelchemikertag, 09.-12.09.2007, Nürnberg-Erlangen.
- [53] Just, P., Poschner, A., Staatliches Veterinäruntersuchungsamt Arnsberg (2008): Lebensmittelchemische Gesellschaft, Fachgruppe der GDCh, Regionalverband NRW, 05. März 2008, Wuppertal.
- [54] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion (F 42), Ausgabedatum: Entwurf 2010-05, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [55] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Teil 14: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Schlamm, Kompost und Boden - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) (S 14). Ausgabedatum: Entwurf 2010-11, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [56] Bundesinstitut für Risikobewertung BfR (2010): Expertengespräch bestätigt: PFC-Belastung des Verbrauchers durch Lebensmittel sehr gering. Information Nr. 015/2010 des BfR vom 30. März 2010. http://www.bfr.bund.de/cm/208/expertengespraech_bestaetigt_pfc_belastung_des_verbrauchers_durch_lebensmittel_sehr_gering.pdf
- [57] United States Environmental Protection Agency US EPA (2010): 2010/2015 PFOA Stewardship Program. <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/>
- [58] Bundesamt für Umwelt BAFU (2009): Substance flow analysis for Switzerland - Perfluorinated surfactants perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA). Federal Office for the Environment FOEN. <http://www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/01066/index.html?lang=en>.
- [59] Jessica Bots, Luc De Bruyn, Tom Snijkers, Bert Van den Branden & Hans Van Gossum (2010) Exposure to perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) adversely affects the life-cycle of the damselfly *Enallagma cyathigerum*; *Environmental Pollution* 158(3), 901-905
- [60] Bundesinstitut für Risikobewertung BfR (2008): Gesundheitliche Risiken durch PFOS und PFOA in Lebensmitteln sind nach dem derzeitigen wissenschaftlichen Kenntnisstand unwahrscheinlich. Stellungnahme 004/2009 des BfR vom 11. September 2008. http://www.bfr.bund.de/cm/343/gesundheitsliche_risiken_durch_pfos_und_pfoa_in_lebensmitteln.pdf.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Strukturformeln von PFOS ($C_8HF_{17}O_3S$) und PFOA ($C_8HF_{15}O_2$).....	10
Abbildung 2:	8:2 FTOH (Fluortelomeralkohol).....	11
Abbildung 3:	Abbauwege von polyfluorierten Alkylphosphaten.....	11
Abbildung 4:	Abbau von EtFOSE zu PFOS.....	12
Abbildung 5:	Probenahme eines Haufwerkes vom Abfallgemisch mit dem Handelsnamen „Terraform“ in Kellinghausen (Kreis Soest) im Jahr 2006	27
Abbildung 6:	Häufigkeitsverteilung der PFT-Gehalte (Summe PFOA+PFOS) im Oberboden (0 – 30 cm) von Ackerflächen der Pilotuntersuchungen aus dem Jahr 2006.....	31
Abbildung 7:	Tiefendifferenzierte PFOA- und PFOS-Gehalte ($\mu\text{g}/\text{kg}$) bei drei im Rahmen der Pilotuntersuchungen im Jahr 2006 beprobten Terraform-Ausbringungsflächen	31
Abbildung 8:	Tiefenprofil der 10 PFT in einer Terraform-Ausbringungsfläche in Rütten 2007.....	32
Abbildung 9:	Systemskizze der mittleren und oberen Ruhr mit den Zuflüssen, die im Hinblick auf PFT-Belastungen relevant sind	35
Abbildung 10:	Verteilung der PFT-Messstellen (Intensivmonitoring) im Einzugsgebiet von Ruhr und Möhne	36
Abbildung 11:	PFT-Konzentrationen im Ruhrlängsverlauf.....	38
Abbildung 12:	Entwicklung der PFT-Konzentrationen an der mittleren Ruhr (Beispiel Echthausen) 2006 – 2010.....	39
Abbildung 13:	Entwicklung der PFT-Konzentrationen an der unteren Ruhr (Beispiel Duisburg) 2006 – 2010.....	39
Abbildung 14:	Verlauf der PFT-Konzentrationen im Rohwasser des Wasserwerks Möhnebogen 2006 – 2010.....	40
Abbildung 15:	Verlauf der PFT-Konzentrationen in der Möhne, unterhalb des Pegels Völlinghausen 2006 – 2010.....	41
Abbildung 16:	Entwicklung der PFOA- und PFOS-Konzentrationen in der Möhnetalsperre 2006 – 2008.....	42
Abbildung 17:	Verlauf der PFT-Konzentrationen in der Steinbecke	43
Abbildung 18:	Verlauf der PFT-Konzentrationen im Silberbach	44
Abbildung 19:	Verlauf der PFT-Konzentrationen in der Küttelbecke.....	44
Abbildung 20:	Übersichtskarte der Monitoringmessstellen in dem durch Terraform-Bodenbelastungen betroffenen Teileinzugsgebiet der Lippe.....	45
Abbildung 21:	Verteilung aller seit 2006 auf PFT untersuchten Messtellen im Gewässernetz Nordrhein-Westfalens	47
Abbildung 22:	Mittlere PFT-Konzentrationen im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt Bad Honnef – Kleve-Bimmen im Zeitraum 2008 – 2009	48
Abbildung 23:	Verteilung der PFT-Messstellen im Gewässernetz Nordrhein-Westfalens im Zeitraum 2009 – 2010 mit jeweils letztem Messwert (Summe PFOA+PFOS)	49
Abbildung 24:	Verlauf der PFT-Konzentrationen im Trinkwasser des Wasserwerks Möhnebogen	51
Abbildung 25:	Entwicklung der jährlichen PFT-Frachten [kg/Jahr] 2007 – 2010 in der Ruhr bei Duisburg	59
Abbildung 26:	Entwicklung der jährlichen PFT-Emissionen [kg/Jahr] aus den Kläranlagen im Ruhreinzugsgebiet 2007 – 2010	60

Abbildung 27: PFT-Spektrum im Klärschlamm von fünf ausgewählten kommunalen Kläranlagen mit Indirekteinleitern unterschiedlicher Branchen, einem industriellen Direkteinleiter (Gewerbepark) und zwei Deponiesickerwasserbehandlungsanlagen („Deponie“)	62
Abbildung 28: Entwicklung der PFT-Gehalte im Klärschlamm einer kommunalen Kläranlage, bei der seit August 2008 beim Hauptverursacher (Galvanik) und weiteren PFT-Einleitern Minderungsmaßnahmen ergriffen worden sind	63
Abbildung 29: Abschätzung der in das Gewässersystem Ruhr eingetragenen PFT-Mengen im Zeitraum 06/2006 bis 05/2008 aus PFT-belasteten Terrafarm-Ausbringungsflächen (links) und von relevanten kommunalen Kläranlagen (rechts)	65
Abbildung 30: Aus den Emissionen der Belastungsflächen berechnete potenzielle PFOA- und PFOS-Belastungen bei Wasserwerken (Auswahl) an Möhne und Ruhr (unter Berücksichtigung realistischer Abflussszenarien)	70
Abbildung 31: Aus den Emissionen von Abwassereinleitungen berechnete potenzielle PFOA- und PFOS-Belastungen bei Wasserwerken (Auswahl) an Möhne und Ruhr (unter Berücksichtigung realistischer Abflussszenarien)	69
Abbildung 32: Verteilung der Fangstellen für das landesweite Fischmonitoring im Gewässernetz NRW	73
Abbildung 33: PFOS-Gehalte der Fische in den EU-Überblicksmessstellen im Rheineinzugsgebiet NRW 2006 – 2009	74
Abbildung 34: Entwicklung der PFOS-Belastungen von Fischen aus der Möhnetalsperre 2006 – 2009	76
Abbildung 35: Schematische Darstellung des Säulenversuchs zur Freisetzbarkeit von PFT aus Böden	79
Abbildung 36: Zeitlicher Konzentrationsverlauf von PFOA und PFOS im Säuleneluat in Abhängigkeit vom Wasser-/Feststoffverhältnis	80
Abbildung 37: Freilandlysimeteranlage des Fraunhofer-Instituts für Molekularbiologie und angewandte Oekologie (IME) in Schmallebenberg	82
Abbildung 38: Ergebnisse der Untersuchungen zum PFT-Transfer in Pflanzen (2007)	83
Abbildung 39: Lageplan der PFT-belasteten Fläche Brilon-Scharfenberg mit Anordnung der Dränagen und der Anlagenkomponenten	90
Abbildung 40: Konzentrationsganglinien von PFOA und PFOS im Zulauf der Behandlungsanlage in Brilon-Scharfenberg	91
Abbildung 41: Konzentrationsganglinien für PFOA und PFOS im Ablauf der Behandlungsanlage in Brilon-Scharfenberg	92
Abbildung 42: Durch die Behandlungsanlage in Brilon-Scharfenberg entfernte PFOA- und PFOS-Massen (kumulativ)	92
Abbildung 43: Potenzielle PFT-Konzentrationen in der Möhne allein durch die rückgehaltenen Frachten der Sanierungsanlage Brilon-Scharfenberg	94

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Umweltqualitätsnorm-Vorschläge des Umweltbundesamtes für PFOS (Stand: UBA, 01/2011).....	17
Tabelle 2:	Parameterumfang der PFT-Analytik.....	19
Tabelle 3:	Untere Anwendungsgrenzen der Analytik.....	19
Tabelle 4:	Bewertungsmaßstäbe für PFOA, PFOS und Summe PFT im Trinkwasser.....	22
Tabelle 5:	Bewertungsmaßstäbe für weitere PFT-Substanzen gemäß Trinkwasserkommission des Bundes und Umweltbundesamt aus dem Jahr 2009.....	23
Tabelle 6:	Verzehrempfehlungen für Fische aus der Ruhr und Möhne.....	25
Tabelle 7:	Übersicht der PFT-Untersuchungsprogramme.....	28
Tabelle 8:	PFT-Bodenuntersuchungen in NRW auf Terrafarm-beaufschlagten Flächen (Stand: 31.08.2010).....	33
Tabelle 9:	Überblick über die Datenlage zu PFT-Untersuchungen an Oberflächengewässern in NRW im Zeitraum 2006 – 2011.....	34
Tabelle 10:	Entwicklung der PFOA- und PFOS-Messwerte der Monitoringmessstellen im Ruhr- und Möhneinzugsgebiet im Bereich der Bodenbelastungen.....	37
Tabelle 11:	Durch PFT-haltige Abwassereinleitungen beeinflusste Fließgewässer, bei denen im Zeitraum 2008 – 2009 der Mittelwert PFOA+PFOS („SUM2PFT“) über 0,1 µg/l oder die Summe aller gemessenen PFT („SUM10PFT“) oberhalb von 1,0 µg/l lag.....	46
Tabelle 12:	PFT-Konzentrationen in Hauptgewässern in NRW, Mittelwerte im Zeitraum 2008-2009.....	48
Tabelle 13:	Entwicklung der PFT-Belastungen in einem Tagebaurestsee der Ville (Roddersee) nach Schließung einer PFT-haltigen Abwassereinleitung.....	50
Tabelle 14:	Statistische Kenndaten der PFT-Konzentrationen im Trinkwasser der Wasserwerke an der Ruhr und des Wasserwerks Möhnebogen.....	52
Tabelle 15:	PFT-Belastungen an Grundwassermessstellen in NRW (Erläuterung unterhalb der Tabelle).....	54
Tabelle 16:	Kommunale Kläranlagen, Industriekläranlagen und direkt einleitende Deponiekläranlagen mit PFT-Konzentrationen > 0,3 µg/l (Summe PFOA+PFOS) oder > 1,0 µg/l (Summe 10 PFT) im Abwasser (Zeitraum 2008 – 2009).....	56
Tabelle 17:	Übersicht der relevanten PFT-Indirekteinleiter nach den Anhängen der Abwasserverordnung (AbwV) und Maximalwerte (Summe PFOA+PFOS).....	57
Tabelle 18:	PFT-Indirekteinleiter aus verschiedenen Branchen (sortiert nach den Anhängen der Abwasserverordnung AbwV); Beispielproben mit Konzentrationsspektrum der verschiedenen gemessenen PFT.....	58
Tabelle 19:	Kumulative PFT-Frachten in der Ruhr [kg/Jahr] (Ruhrverbands-Messstelle „Ü-Station Duisburg).....	59
Tabelle 20:	Entwicklung der PFT-Gehalte im Klärschlamm PFT-belasteter kommunaler Kläranlagen.....	61
Tabelle 21:	Aus den Emissionen der Belastungsflächen berechnete potenzielle PFOA-Konzentrationen an Wasserwerken im Einzugsgebiet von Möhne und Ruhr.....	66
Tabelle 22:	Aus den Emissionen der Belastungsflächen berechnete potenzielle PFOS-Konzentrationen an Wasserwerken im Einzugsgebiet von Möhne und Ruhr.....	67

Tabelle 23:	Aus den Emissionen von Abwassereinleitungen berechnete potenzielle PFOA-Konzentrationen an Wasserwerken im Einzugsgebiet von Möhne und Ruhr	67
Tabelle 24:	Aus den Emissionen von Abwassereinleitungen berechnete potenzielle PFOS-Konzentrationen an Wasserwerken im Einzugsgebiet von Möhne und Ruhr	68
Tabelle 25:	Perzentilwerte von PFOS-Gehalten der Fische (Muskulatur) an Überblicks- und Zusatzmessstellen (Untersuchungen im Jahr 2008).....	73
Tabelle 26:	Gewässer mit PFOS-Befunden > 100 µg/kg bzw. > 50 µg/kg im Muskelfleisch von Fischproben im Jahr 2008	75
Tabelle 27:	Berechnete Bioakkumulationsfaktoren für PFOS (Fischmuskulatur)	77
Tabelle 28:	Prognostizierte Freisetzungszeiträume von PFOA und PFOS aus der Ackerfläche Brilon-Scharfenberg (Säulenversuch)	81
Tabelle 29:	Berechnete Transferfaktoren Boden-Pflanze auf Grundlage der Untersuchungen 2007, bezogen auf TS-Gehalte der Pflanzen und gemittelte Oberbodenkonzentration	83
Tabelle 30:	Aktivkohlewechsel in Brilon-Scharfenberg	91
Tabelle 31:	Wirkungsgrad der Aktivkohlefiltration in Brilon-Scharfenberg für die im gesammelten Dränagewasser enthaltenen PFT-Substanzen.....	93

List of Figures

Figure 1:	Chemical Structure of PFOS ($C_8HF_{17}O_3S$) and PFOA ($C_8HF_{15}O_2$).....	10
Figure 2:	8:2 FTOH (Fluorotelomer alcohol).....	11
Figure 3:	Degradation paths of polyfluorinated alkyl phosphates.....	11
Figure 4:	Degradation of EtFOSE to PFOS.....	12
Figure 5:	Sampling of a „biowaste mixture“-accumulation of „Terraform“ in Kellinghausen (District of Soest) 2006.....	27
Figure 6:	Frequency distribution of PFS-concentrations (sum of PFOA+PFOS) in top soil (0 – 30 cm) of agricultural sites (pilot investigations 2006).....	31
Figure 7:	PFOA- and PFOS-concentrations ($\mu\text{g}/\text{kg}$), differentiated by depth, of three Terraform-charged sites (pilot investigations 2006).....	31
Figure 8:	Depth profile of 10 PFS in a Terraform-charged site in Rütten 2007.....	32
Figure 9:	System view of upper river Ruhr with relevant tributaries (regarding PFS-contamination).....	35
Figure 10:	Allocation of PFS-monitoring points (intensive monitoring) in the Ruhr- and Möhne-watershed.....	36
Figure 11:	PFS-concentrations along the river Ruhr.....	38
Figure 12:	Development of PFS-concentrations in the middle Ruhr (example Echthausen) 2006 – 2010.....	39
Figure 13:	Development of PFS-concentrations in the lower Ruhr (example Duisburg) 2006 – 2010.....	39
Figure 14:	Development of PFS-concentrations in untreated water of waterworks Möhnebogen 2006 – 2010.....	40
Figure 15:	Development of PFS-concentrations in river Möhne downriver of water gauge Völlinghausen 2006 – 2010.....	41
Figure 16:	Development of PFOA- and PFOS-concentrations in the Möhne barrage 2006 – 2008.....	42
Figure 17:	Development of PFS-concentrations in river Steinbecke.....	43
Figure 18:	Development of PFS-concentrations in river Silberbach.....	44
Figure 19:	Development of PFS-concentrations in river Küttelbecke.....	44
Figure 20:	Survey map of monitoring points in the partial watershed of river Lippe affected by Terraform soil-contaminations.....	45
Figure 21:	Allocation of all monitoring points in North Rhine-Westphalia where PFS were analyzed since 2006... ..	47
Figure 22:	Mean PFS-concentrations in the North Rhine-Westphalian part of river Rhine Bad Honnef – Kleve-Bimmen in the period 2008 – 2009.....	48
Figure 23:	Allocation of PFS-monitoring points in North Rhine-Westphalia (2009 – 2010) with in each case last indicated value (sum PFOA+PFOS).....	49
Figure 24:	Development of PFS-concentrations in drinking water of waterworks Möhnebogen.....	51
Figure 25:	Development of the annual PFS-loads [kg/year] measured in the river Ruhr 2007 – 2010 at Duisburg.....	59
Figure 26:	Development of annual PFS-emissions from waste treatment plans into the river Ruhr system [kg/year].....	60

Figure 27:	PFS-spectrum in sewage sludge of five selected municipal treatment plants with indirect dischargers of different industrial sectors, one industrial direct discharger (Gewerbepark) and two landfill leachate treatment facilities ("Deponie")	62
Figure 28:	Development of PFS-concentrations in sewage sludge of a municipal treatment plant where mitigation measures have been conducted (since august 2008) regarding the main polluter (electroplating) and other PFS-dischargers	63
Figure 29:	Estimation of the PFS-loads in the period 06/2006 to 05/2008 into the river system Ruhr from Terrafarm-charged sites (left) and relevant treatment plant (right).....	65
Figure 30:	Potential PFOA- and PFOS-concentrations at waterworks within the watershed of Möhne and Ruhr, calculated from the emissions of the contaminated sites (regarding realistic water levels of Möhne / Ruhr)	70
Figure 31:	Potential PFOA- and PFOS-concentrations at waterworks within the watershed of Möhne and Ruhr, calculated from measured PFT-emissions of sewage water disposals regarding realistic water levels of Möhne / Ruhr).....	69
Figure 32:	Allocation of catch points for fish monitoring in North Rhine Westphalia.....	73
Figure 33:	PFOS concentrations in fish sampled at EU-monitoring points in the watershed of river Rhine, North Rhine Westphalia, 2006 – 2009.....	74
Figure 34:	Development of PFOS-contamination in fish from Möhne barrage 2006 – 2009.....	76
Figure 35:	Schematic view of a column leaching experiment for exploring the release of PFS from soils.....	79
Figure 36:	Development of PFOA- and PFOS-concentrations in column eluate as function of the water/solid proportion	80
Figure 37:	Outdoor lysimeter arrangement of the Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology (IME) in Schmallenberg.....	82
Figure 38:	Results of the research regarding the PFS-transfer into plants (2007)	83
Figure 39:	Plan of the PFS-contaminated site in Brilon-Scharfenberg with the arrangement of drainages and clean up-components.....	90
Figure 40:	Development of PFOA- and PFOS-concentrations in the influent flow of the clean up-plant in Brilon-Scharfenberg	91
Figure 41:	Development of PFOA- and PFOS-concentrations in the effluent flow of the clean up-plant in Brilon-Scharfenberg	92
Figure 42:	PFOA- and PFOS-masses eliminated by the clean up plant in Brilon-Scharfenberg (cumulative).....	92
Figure 43:	Potential PFS-concentrations in river Möhne caused by the loads eliminated by the clean up-plant in Brilon-Scharfenberg.....	94

List of Tables

Table 1:	Environmental Quality Standards for PFOS as suggested by UBA (UBA 2011/01)	17
Table 2:	Parameters of PFS-analysis	19
Table 3:	Lower detection limits of the analysis	19
Table 4:	Assessment criteria for PFOA, PFOS and sum of PFS in drinking water	22
Table 5:	Assessment criteria for other PFS-substances in accordance with the federal drinking water commission and federal environment agency (2009).....	23
Table 6:	Recommendations for the consumption of fish from rivers Ruhr and Möhne.....	25
Table 7:	Overview on PFS-research programme	28
Table 8:	PFS-Soil examinations in North Rhine Westphalia on Terrafarm-charged sites (2010/08/31)	33
Table 9:	Overview of PFS data from surface water sampling points NRW 2006 – 2010.....	34
Table 10:	Development of PFOA- and PFOS-concentrations at monitoring points in parts of the watershed Ruhr and Möhne affected by soil contaminations.....	37
Table 11:	Rivers affected by PFT-containing sewage discharges with a mean above 0,1 µg/l (PFOA+PFOS, „SUM2PFT“) or with a mean above 1,0 µg/l (sum of all measured PFT, „SUM10PFT“) ..	46
Table 12:	PFS-concentrations in main rivers in North Rhine-Westphalia (means) in the period 2008 – 2009.....	48
Table 13:	Development of the PFS-concentrations in an artificial lake (Roddersee) after the stop of a PFS-containing sewage discharge.....	50
Table 14:	Statistical values of the PFS-concentrations in drinking water from the waterworks at the river Ruhr and the waterworks Möhnebogen.....	52
Table 15:	PFS-concentrations at monitoring points for groundwater in North Rhine Westphalia.....	54
Table 16:	Municipal treatment plants, industrial treatment plants and direct discharging landfill site-treatment plants with PFS-concentrations > 0,3 µg/l (sum of PFOA+PFOS) or > 1,0 µg/l (sum of 10 PFS) in the sewage (period 2008 – 2009).....	56
Table 17:	Overview on relevant indirect dischargers of PFS-containing sewage (differentiated by annexes of German wastewater order) and maximum concentrations	57
Table 18:	Indirect dischargers of PFS-containing sewage from different industrial sectors (assorted by annexes of German wastewater order); example assays with the concentration spectrum of the different measured PFS-substances	58
Table 19:	Cumulative PFS loads in the river Ruhr [kg/year] at the monitoring site “Ü-Station Duisburg” (Ruhrverband).....	59
Table 20:	Development of PFS-concentrations in sewage sludge from PFS-contaminated municipal treatment plants.....	61
Table 21:	Potential PFOA-concentrations in waterworks within the watershed of Möhne and Ruhr, calculated from the emissions of the contaminated sites.....	66
Table 22:	Potential PFOS-concentrations in waterworks within the watershed of Möhne and Ruhr, calculated from the emissions of the contaminated sites.....	67
Table 23:	Potential PFOA-concentrations in waterworks within the watershed of Möhne and Ruhr, calculated from the emissions of sewage disposals	67

Table 24:	Potential PFOS-concentrations in waterworks within the watershed of Möhne and Ruhr, calculated from the emissions of sewage disposals	68
Table 25:	Percentiles of PFOS-concentrations in fish musculature at monitoring points (overview points/Überblicksmessstellen and contamination/suspicion-oriented points/ Belastungs- und Verdachtsmessstellen)	73
Table 26:	Surface waters with PFOS-concentrations > 100 µg/kg resp. > 50 µg/kg in fish musculature (2008)	75
Table 27:	Calculated bioaccumulation factors for PFOS (fish musculature)	77
Table 28:	Predicted periods for the release of PFOA and PFOS from the contaminated site in Brilon-Scharfenberg (column leaching experiment)	81
Table 29:	Calculated transfer factors soil-plant based on the examinations 2007.....	83
Table 30:	Change of active coal in Brilon-Scharfenberg	91
Table 31:	Effectiveness of active coal filtration in Brilon-Scharfenberg	93

Abkürzungsverzeichnis

AFFF	aqueous film forming foam
CPB-Anlage	Chemisch-physikalische Behandlungsanlage gefährlicher Abfälle
EC ₅₀	Effekt-Konzentration; EC50: Konzentration, bei der in 50% einer untersuchten Versuchspopulation eine definierte Wirkung festzustellen ist.
EtFOSE	Ethyl-Perfluorooctan-Sulfonamidoethanol
EZG	Einzugsgebiet
FCH	Fluorcarbonharze
FTOH	Fluortelomeralkohole
H ₄ PFOS	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonat = 6:2 Fluortelomersulfonsäure (6:2 FTS)
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz
LC ₅	Konzentration, bei der in 50% einer untersuchten Versuchspopulation eine tödliche (letale) Wirkung festzustellen ist
MeFOSE	Methyl-Perfluorooctan-Sulfonamidoethanol
MKULNV	Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz
MUNLV	Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz
NRW	Nordrhein-Westfalen
PAP	Polyfluorierte Alkylphosphate
PFAB	Polyfluoralkylbetaine
PFBA	Perfluorbutansäure
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PFDA	Perfluordekansäure
PFDoA	Perfluordodekansäure
PFDS	Perfluordekansulfonsäure
PFHpA	Perfluorheptansäure
PFHpS	Perfluorheptansulfonsäure
PFHxA	Perfluorhexansäure
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
PFNA	Perfluorononansäure
PFO	Perfluorooctanoat
PFOA	Perfluorooctan(carbon)säure
PFOS	Perfluorooctansulfonsäure
PFOSA	Perfluorooctansulfonsäureamid
PFPA	Perfluorpentansäure
PFPS	Perfluorpentansulfonsäure
PFS	perfluorinated surfactants
PFT	Perfluorierte Tenside
PTFE	Polytetrafluorethylen
PFUA	Perfluorundekansäure
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie

Landesamt für Natur, Umwelt
und Verbraucherschutz
Nordrhein-Westfalen
Leibnizstraße 10
45659 Recklinghausen
Telefon 02361 305-0
poststelle@lanuv.nrw.de

www.lanuv.nrw.de

