



PFC - Einträge in Böden durch Kompost und Klärschlamm

 Bericht über die Probenahme- und Analysenkampagnen 2015/2016



Baden-Württemberg

PFC - Einträge in Böden durch Kompost und Klärschlamm

 Bericht über die Probenahme- und Analysenkampagnen 2015/2016

| | |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| HERAUSGEBER | LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg Postfach 10 01 63, 76231 Karlsruhe, www.lubw.baden-wuerttemberg.de |
| BEARBEITUNG | LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg Referat 35 – Kreislaufwirtschaft, Chemikaliensicherheit Kristin Sprösser, Dr. Carsten Schäfer, Dr. Rolf Hahn |
| REDAKTION | LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg Referat 35 – Kreislaufwirtschaft, Chemikaliensicherheit |
| BEZUG | Die Broschüre ist kostenlos erhältlich Download unter: www.lubw.baden-wuerttemberg.de |
| STAND | Februar 2017 |
| BILDNACHWEIS | Heinrich Hartig, LUBW; Kristin Sprösser, LUBW |

| | |
|-------------------------------------------------|-----------|
| ZUSAMMENFASSUNG | 7 |
| 1 AUSGANGSSITUATION | 10 |
| 2 PFC-EINTRAG IN BÖDEN DURCH KOMPOST | 11 |
| 2.1 Fragestellung und Zielsetzung | 11 |
| 2.2 Auswahl der Standorte | 11 |
| 2.3 Probenahme | 14 |
| 2.4 Untersuchungsumfang | 14 |
| 2.5 Methodik | 14 |
| 2.6 Ergebnisse | 15 |
| 2.6.1 Feststoff | 15 |
| 2.6.2 Eluat | 18 |
| 2.7 Diskussion der Ergebnisse | 24 |
| 3 PFC-EINTRAG IN BÖDEN DURCH KLÄRSCHLAMM | 27 |
| 3.1 Fragestellung und Zielsetzung | 27 |
| 3.2 Auswahl der Standorte | 28 |
| 3.3 Probenahme | 28 |
| 3.4 Untersuchungsumfang | 29 |
| 3.5 Methodik | 29 |
| 3.6 Ergebnisse | 30 |
| 3.6.1 Feststoff | 30 |
| 3.6.2 Eluat | 32 |
| 3.7 Diskussion der Ergebnisse | 36 |
| 4 LITERATUR | 38 |
| 5 ABBILDUNGEN | 40 |
| 6 TABELLEN | 41 |

Zusammenfassung

Im Jahr 2013 wurden im Landkreis Rastatt und im Stadtkreis Baden-Baden per- und polyfluorierte Verbindungen (PFC) im Trinkwasser nachgewiesen. Die Nachforschungen zur Verunreinigung des Trinkwassers ergaben PFC-Belastungen von landwirtschaftlich genutzten Böden in den Kreisen Rastatt und Baden-Baden, welche eine Verunreinigung des dortigen Grundwassers mit PFC verursacht haben. Später wurden auch in Mannheim Bodenbelastungen festgestellt.

Untersuchung des PFC-Eintrags in Böden durch Kompost

Die bisherigen Ergebnisse der Ursachenforschung zu den Belastungen von landwirtschaftlich genutzten Böden im mittel- und nordbadischen Raum mit per- und polyfluorierten Verbindungen (PFC) deuten darauf hin, dass die Aufbringung von Kompost mit Schlämmen aus der Papierherstellung maßgebliche Ursache für die PFC-Belastung der Böden ist. Um weitere Erkenntnisse hierzu zu erlangen, hat die LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg im Auftrag des Umweltministeriums Baden-Württemberg eine landesweite Probenahme- und Analysenkampagne zum PFC-Eintrag in Böden durch Aufbringung von Kompost durchgeführt. Dabei wurden im Wesentlichen folgende drei Fragestellungen betrachtet: (A) Können auch bekanntermaßen nicht mit papierschlammhaltigem Kompost beaufschlagte Flächen nur durch Kompostausbringung PFC-belastet sein? (B) Sind weitere Flächen in Baden-Württemberg, auf die bekanntermaßen Kompost mit zugesetztem Papierschlamm ausgebracht worden sind, PFC-belastet? (C) Gibt es PFC-Belastungen auf Flächen, auf denen Kompost mit zugesetzten Abfällen aus unbehandelten Textilfasern (Abfallschlüssel 04 02 21) ausgebracht wurde?

In enger Abstimmung mit den unteren Abfallrechts- und Landwirtschaftsbehörden schlugen die Regierungspräsidien geeignete Flächen zur Beprobung vor. Die Proben wurden mittels Bohrstock in Anlehnung an die Vorgaben der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) in den Beprobungstiefen 0-30 cm und 30-60 cm entnommen. Bodenproben von insgesamt 43 Untersuchungsflächen wurden vom DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe auf insgesamt 20 per- und polyfluorierte Verbindungen in enger Anlehnung an die DIN 38414-14 analysiert (Tabelle 7). Zudem wurden von allen Bodenproben wässrige Eluate in Anlehnung an DIN 19527 hergestellt und ebenfalls auf PFC analysiert.

Nur in insgesamt 6 der untersuchten 43 Bodenproben konnten PFC-Gehalte im Feststoff nachgewiesen werden und zwar ausschließlich PFOS. Die PFOS-Gehalte waren sehr gering und lagen nahe der analytischen Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg. In den wässrigen Eluaten gab es aufgrund der viel geringeren Bestimmungsgrenze von 0,001 µg/l deutlich mehr positive PFC-Befunde als in den Feststoffproben, jedoch wurden ebenfalls nur sehr geringe PFC-Gehalte gefunden. So waren in allen 43 Eluaten die perfluorierten Carbonsäuren PFBA, PFPA, PFHxA, PFHpA, PFOA und die perfluorierte Sulfonsäure PFOS nachweisbar. PFBS, PFNA und PFHxS konnten mit Ausnahme weniger Proben ebenfalls gemessen werden. In einzelnen Eluaten wurden darüber hinaus noch Spuren an PFDA oder PFPeS gefunden. In keiner Probe konnte PFUnA, PFDoA, PFHpS, PFDS, PFOSA, HPPHpA, H2PFDA, H4PFUnA oder H4PFOS bestimmt werden. Die höchsten Konzentrationen in den Eluaten wurden mit Werten bis rund 0,1 µg/l für die Perfluorcarbonsäuren PFBA, PFPA, PFHxA, PFHpA und PFOA gemessen. Die PFC-Quotientensumme der Eluatgehalte erreichte in einer Bodenprobe den im Erlass vom 17.06.2015

[UM 2015] festgelegten Grenzwert von 1. Die Quotientensummen der restlichen Proben lagen zwischen 0,1 und 0,8. Im Vergleich zu diesen Ergebnissen wurden in den PFC-belasteten Böden im Gebiet Rastatt/Baden-Baden um den Faktor 100 und mehr höhere Feststoff- und Eluatgehalte einzelner PFC gefunden.

Die PFC-Gehalte in den untersuchten wässrigen Eluaten lagen bei allen Bodenproben in der gleichen Größenordnung und zeigten ein ähnliches Verteilungsmuster. Dies gilt unabhängig von den PFC-Gehalten im Feststoff, von der Region, von den aufgebrauchten Kompostmengen sowie vom liefernden Kompostwerk und auch unabhängig davon, ob das Kompostwerk vorwiegend Biogut (aus der Biotonne) oder Grüngut (von Grüngutsammelplätzen) verarbeitet hat. Die Ergebnisse weisen daher auf einen sehr geringen flächigen, wahrscheinlich depositionsbedingten Hintergrundgehalt an PFC in Böden hin. PFC-Hintergrundgehalte in der gleichen Größenordnung wurden inzwischen auch in Messflächen der Bodendauerbeobachtung in Baden-Württemberg festgestellt [LUBW 2016a].

Zusammenfassend deuten die Erkenntnisse der vorliegenden Untersuchungskampagne darauf hin, dass Kompost ohne Zusatz von Papierschlamm oder Textilfaserabfällen nicht ursächlich ist für die hohen PFC-Belastungen von landwirtschaftlichen Nutzflächen, wie sie in den Gebieten Rastatt, Baden-Baden und Mannheim festgestellt wurden. Flächen mit Komposten aus 2 Kompostwerken, die bekanntermaßen in einem Fall Papierschlamm (auch aus Altpapier), im anderen Fall Textilfaserabfälle angenommen haben, zeigten ebenso geringe PFC-Gehalte wie die übrigen Flächen. Dies ist insoweit nachvollziehbar, dass die Papierfabrik und das Textilunternehmen, aus denen die Abfälle stammen, keine PFC einsetzen und auch früher nicht einsetzten. Dagegen gibt es bekanntermaßen Papierfabriken in Baden-Württemberg, die PFC einsetzen und demnach PFC-belastete Papierschlämme erzeugen können. Solche Papierschlämme sind weiterhin als Ursache für Boden- und Grundwasserbelastungen in Betracht zu ziehen.

Untersuchung des PFC-Eintrags in Böden durch Klärschlamm

Nach den bisherigen Untersuchungen zur PFC-Belastung im mittel- und nordbadischen Raum kann die landwirtschaftliche Verwertung von kommunalen Klärschlämmen als maßgebliche Eintragsquelle ausgeschlossen werden. Um hierzu weitere Erkenntnisse zu gewinnen, hat die LUBW im Auftrag des Umweltministeriums Baden-Württemberg landesweit stichprobenhaft Flächen beprobt, auf denen Klärschlamm von Kläranlagen ausgebracht wurde,

- bei denen im Rahmen der landesweiten Untersuchungen 2007 und 2008 eine PFC-Belastung im Klärschlamm festgestellt wurde und
- die bei diesen Untersuchungen unauffällig waren.

In Abstimmung mit den zuständigen Behörden wurden entsprechende Flächen ermittelt. Bei der Auswahl der Kläranlagen wurden ausschließlich kommunale Kläranlagen berücksichtigt, deren Klärschlamm bodenbezogen verwertet wurde. Die Proben wurden mittels Bohrstock in Anlehnung an die Vorgaben der BBodSchV in den Beprobungstiefen 0-30 cm und 30-60 cm entnommen. Bodenproben von insgesamt 11 Untersuchungsflächen wurden vom DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe auf insgesamt 20 per- und polyfluorierte Verbindungen in enger Anlehnung an die DIN 38414-14 analysiert. Zudem wurden von allen Bodenproben wässrige Eluate in Anlehnung an DIN 19527 hergestellt und ebenfalls auf PFC analysiert.

3 der 11 mit Klärschlamm beaufschlagten Flächen wiesen in der Feststoffprobe PFOS in sehr geringen Konzentrationen von $1\ \mu\text{g}/\text{kg}$ Trockensubstanz (TS) auf, was der analytischen Bestimmungsgrenze entspricht. Die anderen 19 analysierten PFC waren nicht nachweisbar. In den Eluatproben der 11 Bodenproben gab es aufgrund der viel geringeren Bestimmungsgrenze von $0,001\ \mu\text{g}/\text{l}$ deutlich mehr positive PFC-Befunde als in den Feststoffproben, jedoch wurden ebenfalls nur sehr geringe PFC-Gehalte gemessen. Im Vergleich zu diesen Ergebnissen wurden in den PFC-belasteten Böden im Gebiet Rastatt/Baden-Baden um den Faktor 100 und mehr höhere Feststoff- und Eluatgehalte einzelner PFC gefunden. Damit sind die Ergebnisse ein weiteres Indiz, dass die Ausbringung von Klärschlämmen nicht die maßgebliche Ursache dieser PFC-Belastungen ist.

Die Höhe der gemessenen Feststoff- und Eluatgehalte in den 11 Proben ist unabhängig davon, ob es sich um Flächen mit Klärschlamm von Kläranlagen handelt, die bei den landesweiten Untersuchungen 2007 und 2008 erhöhte PFC-Belastungen aufwiesen.

Die festgestellten PFC-Gehalte im Feststoff und im Eluat liegen in der gleichen Größenordnung wie die Hintergrundgehalte an PFC in Böden, die in aktuellen Untersuchungen der LUBW in Messflächen der Bodendauerbeobachtung Baden-Württemberg gemessen wurden [LUBW 2016a]. Wie schon bei den Untersuchungen zu den mit Kompost beaufschlagten Flächen deuten damit auch die hier festgestellten PFC-Gehalte in mit Klärschlamm beaufschlagten Flächen darauf hin, dass es sich um ubiquitäre Hintergrundgehalte von PFC in Böden handelt, die nicht maßgeblich durch den Klärschlamm verursacht sind.

1 Ausgangssituation

2013 wurden im Landkreis Rastatt und im Stadtkreis Baden-Baden per- und polyfluorierte Verbindungen (PFC) im Trinkwasser nachgewiesen. Die Nachforschungen zur Verunreinigung des Trinkwassers ergaben PFC-Belastungen von landwirtschaftlich genutzten Böden in den Kreisen Rastatt und Baden-Baden, welche eine Verunreinigung des dortigen Grundwassers mit PFC verursacht hatten. Später wurden auch in Mannheim Bodenbelastungen festgestellt. Im Rahmen der bisherigen Ursachenforschung zur PFC-Belastung von landwirtschaftlich genutzten Böden im mittel- und nordbadischen Raum wurden insbesondere in den betroffenen Gebieten zahlreiche Bodenproben entnommen und auf PFC untersucht. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse deuten darauf hin, dass die Aufbringung von Kompost mit Schlämmen aus der Papierherstellung maßgebliche Ursache für die PFC-Belastung der Böden ist.

In den Landkreisen Karlsruhe und Rastatt sowie im Stadtkreis Baden-Baden wurden im Rahmen eines vorangegangenen Projekts der LUBW insgesamt 12 Flächen auf PFC und andere, seit vielen Jahren im Zusammenhang mit

der Verwertung abfallbürtiger Düngemittel diskutierte Parameter untersucht [LUBW 2015a]. Ziel dieser Untersuchungen war es, neben PFC mögliche weitere in den Böden und im Grundwasser vorhandene Schadstoffe zu erfassen, ggf. zu quantifizieren, um damit zu ermöglichen, dass alle relevanten Schadstoffparameter in die Gefährdungsabschätzung gemäß BBodSchV einbezogen werden. Die Untersuchungen konzentrierten sich dabei auf bereits bekannte mit PFC belastete Flächen im Landkreis Rastatt und im Stadtkreis Baden-Baden. Ergänzend wurden 5 Flächen im Landkreis Karlsruhe beprobt. Auf 4 Flächen wurde Kompost ausgebracht, 1 Fläche wurde ausgewählt, da diese mutmaßlich (laut einer Umweltmeldung) mit Papierschlämmen beaufschlagt wurde. Diese Flächen wiesen nach den Untersuchungsergebnissen nur geringe PFC-Summengehalte (maximal $5 \mu\text{g}/\text{kg}$) auf.

Die Erkenntnisse der bisherigen regionalen Untersuchungen in Baden-Württemberg sollen durch die hier dargestellte landesweite Probenahme- und Analysenkampagne zu PFC-Gehalten in mit Kompost und Klärschlamm beaufschlagten Böden erweitert werden.

2 PFC-Eintrag in Böden durch Kompost

2.1 Fragestellung und Zielsetzung

Im Auftrag des Umweltministeriums Baden-Württemberg wurde die LUBW mit der Konzeption einer Bodenprobenahme- und Analysenkampagne zur Ursachenforschung der PFC-Belastung von Komposten beauftragt. Das Konzept wurde in Zusammenarbeit mit Referat 22 – Boden, Altlasten der LUBW entwickelt. Dabei wurden im Wesentlichen folgende 3 Zielsetzungen betrachtet:

- A) Um Hinweise zu erhalten, ob auch die bekanntermaßen nicht mit papierschlammhaltigem Kompost beaufschlagten Flächen nur durch Kompostausbringung PFC-belastet sein können (und damit andere PFC-Quellen im Kompost außer Papierschlamm in Frage kommen), wurden landesweit aus der aktuellen LUBW-Erhebung der rund 80 Kompostierungsanlagen in Baden-Württemberg [LUBW 2015b] geeignete Anlagen ausgewählt, für die ein Einsatz von Schlämmen aus der Papierherstellung mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden konnte und die langjährig größere Mengen Kompost in die Landwirtschaft abgegeben haben. Die Bodenproben wurden aus Flächen entnommen, auf die Kompost aus diesen Werken aufgebracht worden war. Weitere mögliche PFC-Eintragsquellen neben dem Kompost, wie z.B. Klärschlamm oder Löschmittel, konnten bei der Flächenauswahl nach derzeitigem Kenntnisstand ausgeschlossen werden.
- B) Zusätzlich wurden Flächen untersucht, auf die bekanntermaßen Kompost unter Verwendung von Papierschlämmen aufgebracht worden war. Damit sollten die bisherigen umfangreichen Erkenntnisse im Raum Mittel- und Nordbaden durch Untersuchungen in den anderen Landesteilen ergänzt werden. Dazu wurden diejenigen baden-württembergischen Kompostwerke ermittelt, die Papierschlamm von Papierfabriken in Baden-Württemberg angenommen haben.

- c) Ergänzend wurden Flächen beprobt, auf denen Kompost mit Abfällen aus unbehandelten Textilfasern (Abfallschlüssel 04 02 21) ausgebracht wurde, um mögliche PFC-Einträge durch diesen Abfall festzustellen.

2.2 Auswahl der Standorte

Die Ermittlung und Auswahl der zu beprobenden Flächen durch die Vollzugs- und Überwachungsbehörden erfolgte anhand eines von der LUBW erstellten Fragenkatalogs. In enger Abstimmung mit den unteren Abfallrechts- und Landwirtschaftsbehörden schlugen die Regierungspräsidien geeignete Flächen zur Beprobung vor. Bei der Auswahl der Untersuchungsstandorte wurden diejenigen Flächen bevorzugt, die möglichst langjährig mit Kompost beaufschlagt wurden. Zu den Fragestellungen A) bis C) gemäß Kapitel 2.1 wurde wie folgt vorgegangen:

- A) Auf Grundlage der LUBW-Erhebung zu den rund 80 Kompostierungsanlagen in Baden-Württemberg wurden 4 Anlagen ermittelt, welche im Jahr dieser Erhebung (2012) die größten Mengen an Kompost auf landwirtschaftliche Flächen ausgebracht und keine Genehmigung zur Annahme von Papier- oder Textilschlämmen hatten (Tabelle 1 bis Tabelle 4). Pro Anlage wurden 6 Beprobungsflächen im Umfeld der Kompostierungsanlagen durch die Vollzugsbehörden ausgewählt. Da sich 1 Fläche während der Probenahme als unzugänglich erwies, wurden insgesamt 23 Flächen beprobt.

Tab. 1: Kompostierungsanlage 2 (Regierungsbezirk Karlsruhe)

| Art der Anlage | Kompostierungsanlage vorwiegend für Biogut (aus der Biotonne) |
|----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Genehmigte Abfallschlüssel | 02 01 02, 02 01 03, 02 01 06, 02 01 07, 02 02 02, 02 02 03, 02 03 01, 02 03 04, 03 01 01, 03 03 01, 19 05 01, 19 05 02, 19 06 06, 20 01 08, 20 02 01, 20 03 02 |

Tab. 2: Kompostierungsanlage 3 (Regierungsbezirk Freiburg)

| Art der Anlage | Kompostierungsanlage vorwiegend für Biogut (aus der Biotonne) |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Genehmigte Abfallschlüssel | 02 01 03, 02 01 06, 02 03 04, 02 06 01, 19 05 03, 20 02 01 |

Tab. 3: Kompostierungsanlage 5 (Regierungsbezirk Stuttgart)

| Art der Anlage | Kompostierungsanlage vorwiegend für Grüngut (aus der Grünabfallsammlung) |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Genehmigte Abfallschlüssel | 02 01 03, 02 01 07, 03 03 01, 20 02 01, 20 02 03 |

Tab. 4: Kompostierungsanlage 6 (Regierungsbezirk Karlsruhe)

| Art der Anlage | Kompostierungsanlage vorwiegend für Biogut (aus der Biotonne) |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Genehmigte Abfallschlüssel | 02 01 03, 02 01 06, 02 01 07, 02 03 04, 02 06 01, 02 07 99, 03 01 01, 03 03 01, 19 05 01, 19 08 05, 20 01 08, 20 02 01, 20 03 01, 20 03 02 |

B) Die Überwachungsbehörden ermittelten Papierfabriken in Baden-Württemberg, die in der Vergangenheit Papierschlämme an Kompostierungsanlagen in Baden-Württemberg geliefert hatten. Auf Grundlage dieser Ermittlungen meldete nur das Regierungspräsidium Stuttgart 1 Kompostierungsanlage, die Papierschlämme eingesetzt hatte (Tabelle 5). Es wurden 10 Beprobungsflächen ausgewählt, die langjährig mit Kompost aus dieser Kompostierungsanlage beaufschlagt wurden. Ausgenommen von den Ermittlungen waren die Kompostierungsanlagen, die im Rahmen der bisherigen PFC-Schadensfälle in den Gebieten

Rastatt, Baden-Baden und Mannheim schon näher untersucht wurden.

C) Das Regierungspräsidium Karlsruhe ermittelte Flächen, die langjährig mit Kompost beaufschlagt wurden, dem Abfälle aus unbehandelten Textilfasern (Abfallschlüssel 04 02 21) zugesetzt wurden. Die Kompostfirma, die diese Abfälle einsetzt, ist zugleich auch Bewirtschafter und Eigentümer der beaufschlagten Flächen (Tabelle 6).

Tab. 5: Kompostierungsanlage 4 (Regierungsbezirk Stuttgart)

| Art der Anlage | Kompostierungsanlage vorwiegend für Grüngut (aus der Grünabfallsammlung) |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Genehmigte Abfallschlüssel | 002 01 01, 02 01 03, 02 01 06, 02 01 07, 02 01 99, 02 03 01, 02 03 04, 02 03 05, 02 03 99, 02 04 01, 02 04 02, 02 04 03, 02 04 99, 02 05 01, 02 05 02, 02 05 99, 02 06 01, 02 06 03, 02 06 99, 02 07 01, 02 07 02, 02 07 04, 02 07 05, 02 07 99, 03 01 01, 03 01 05, 03 01 99, 03 03 01, 03 03 07, 16 03 06, 19 05 01, 19 05 02, 19 05 03, 19 06 03, 19 06 04, 19 06 05, 19 06 06, 19 08 05, 19 08 12, 19 08 14, 19 09 01, 19 09 02, 19 09 03, 19 12 01, 19 12 07, 19 13 06, 20 01 01, 20 01 38, 20 02 01, 20 03 02, 02 01 02, 02 02 01, 02 02 02, 02 02 03, 02 02 04, 02 02 99, 04 01 02, 20 01 08, 20 03 01 |

Tab. 6: Kompostierungsanlage 1 (Regierungsbezirk Karlsruhe)

| Art der Anlage | Kompostierungsanlage vorwiegend für Grüngut (aus der Grünabfallsammlung) |
|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Genehmigte Abfallschlüssel | 20 01 07, 03 01 05, 20 02 01, 20 03 02, 02 03 04, 04 02 21, 07 05 99, 02 01 03, 02 01 06 |

Die nachfolgende Übersichtskarte (Abbildung 1) zeigt die räumliche Verteilung der 43 Untersuchungsstandorte in Baden-Württemberg. Da mehrere Untersuchungsstand-

orte in räumlicher Nähe lagen, sind in der Übersichtskarte nicht alle 43 Untersuchungsstandorte separat ersichtlich.

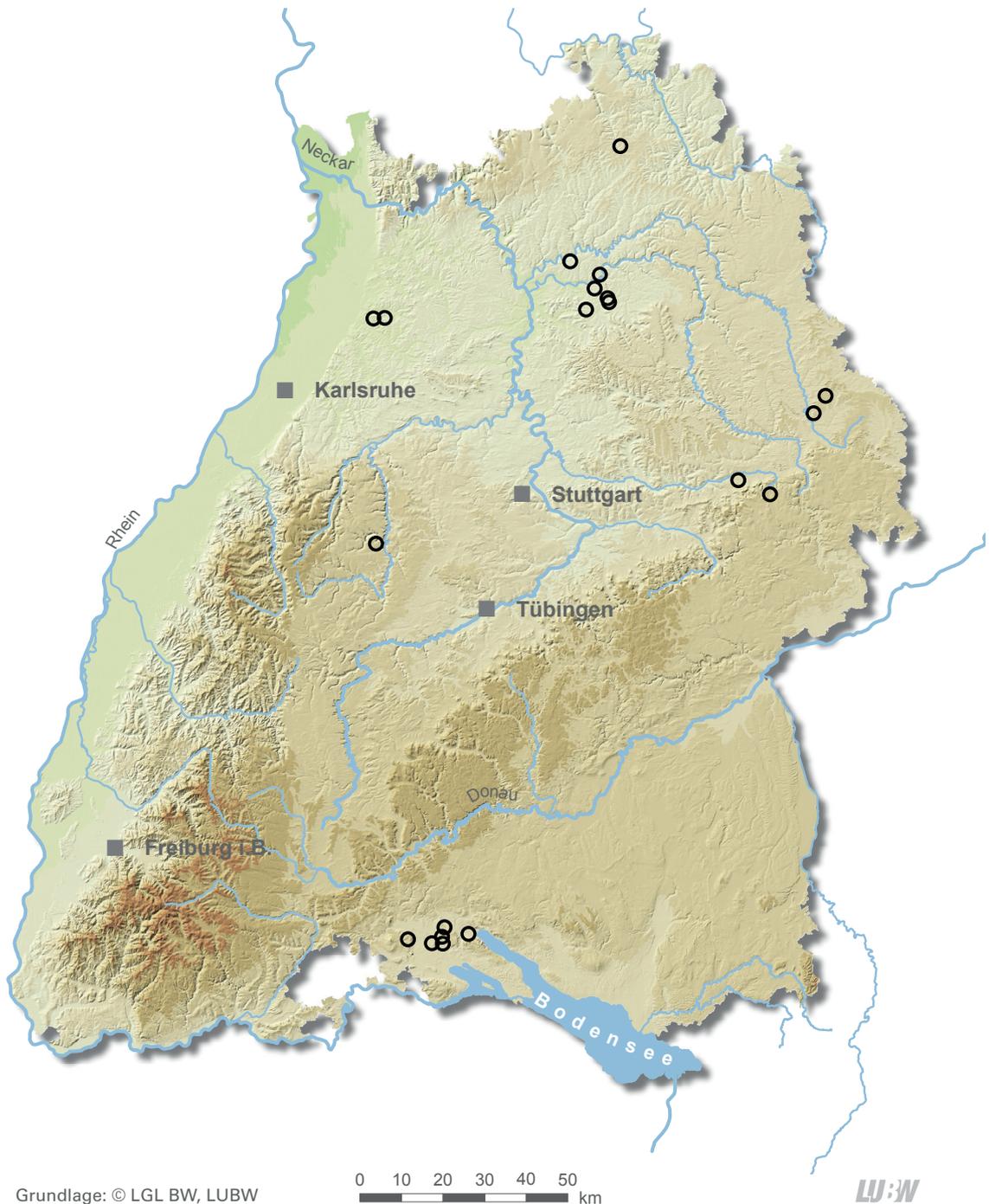


Abb. 1: Untersuchungsstandorte der mit Kompost beaufschlagten Flächen

Die Bewirtschafter beziehungsweise die Eigentümer der Flächen wurden im Vorfeld der Probenahme schriftlich über die Untersuchungskampagne informiert. Des Weiteren wurden mittels eines von der LUBW erstellten Datenblatts Hintergrundinformationen über die zu beprobenden Flächen (z.B. Jahr der Kompostausbringung, ausgebrachte Menge) abgefragt. Durch die Abfrage sollte zudem sichergestellt werden, dass keine sonstigen Abfälle, wie z.B. Klärschlamm, auf den Flächen ausgebracht wurde. Die erhaltenen Daten wurden mit den bei den unteren Verwaltungsbehörden oder den Regierungspräsidien vorliegenden Unterlagen abgeglichen und ergänzt.

2.3 Probenahme

Die Entnahme der Bodenproben mittels Bohrstock erfolgte in Anlehnung an die Vorgaben der BBodSchV in den Beprobungstiefen 0-30 cm und 30-60 cm. Aus jeder Beprobungstiefe wurde aus jeweils 20 Einzelein- stichen eine Bodenmischprobe entnommen. Für den Tiefenbereich 0-30 cm wurden 1 Laborprobe (1l) sowie 3 Rückstellproben (je 1l) durch fraktionierendes Teilen in Braunglasflaschen abgefüllt. Für den Tiefenbereich 30-60 cm wurden lediglich 3 Rückstellproben (je 1l) hergestellt, da vorerst nur der Bereich 0-30 cm untersucht wurde. Bei Flächen mit einer Größe von mehr als 0,5 ha erfolgte die Beprobung auf einer repräsentativen Teilfläche von maximal einem Hektar mit jeweils 20 Einzelein- stichen.

Die Dokumentation der Probenahme erfolgte für jede Untersuchungsfläche anhand des Geländeformblatts „Mindestdaten für Untersuchungen nach § 3 BBodSchV“ (Orientierende Untersuchung/Detailuntersuchung). Die Probenahme wurde durch Fotos dokumentiert.

Die Probenahme erfolgte vom 13.08.2015 bis 03.09.2015 durch eine nach §18 BBodSchG notifizierte Untersu- chungsstelle.

2.4 Untersuchungsumfang

Die Analyse der Bodenproben des Tiefenhorizonts 0-30 cm erfolgte durch das DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe. Die Bodenproben wurden auf insgesamt 20 per- und polyfluorierte Verbindungen analysiert (Tabelle 7). Der Untersuchungsumfang umfasste zahlreiche Perfluoralkylcarboxylate und Perfluoralkylsulfo- nate unterschiedlicher Kettenlängen sowie einige teilfluo- rierte (polyfluorierte) Verbindungen.

Tab. 7: Untersuchte per- und polyfluorierte Verbindungen (PFC)

| Substanz | Kürzel |
|------------------------------------|---------|
| Perfluorbutanoat* | PFBA |
| Perfluorpentanoat* | PFPA |
| Perfluorhexanoat* | PFHxA |
| Perfluorheptanoat* | PFHpA |
| Perfluoroctanoat* | PFOA |
| Perfluornonanoat* | PFNA |
| Perfluordecanoat* | PFDA |
| Perfluorundecanoat | PFUnA |
| Perfluordodecanoat | PFDoA |
| Perfluorbutansulfonat* | PFBS |
| Perfluorpentansulfonat* | PFPeS |
| Perfluorhexansulfonat* | PFHxS |
| Perfluorheptansulfonat* | PFHpS |
| Perfluoroctansulfonat* | PFOS |
| Perfluordecansulfonat | PFDS |
| Perfluoroctansulfonsäureamid | PFOSA |
| 7H-Dodecafluorheptanoat | HPFHpA |
| 2H,2H-Perfluordecanoat | H2PFDA |
| 2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat | H4PFUnA |
| 1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat* | H4PFOS |

* PFC, die im Erlass des Umweltministeriums Baden-Württemberg vom 17.06.2015 [UM 2015] geregelt sind.

2.5 Methodik

Die analytische Bestimmung der PFC-Feststoffgehalte in den Bodenproben erfolgte in enger Anlehnung an die in DIN 38414-14 (Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Schlamm, Kompost und Boden – Verfahren mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatogra- phie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/ MS)) beschriebene Vorgehensweise [DIN 2011a].

Die feuchteren Feststoffproben wurden zunächst gefriergetrocknet, gemahlen, gesiebt und homogenisiert. Anschließend wurden die trockenen Proben mit einem organischen Lösemittel (ammoniakalische Methanol-Lösung) extrahiert. Der Extrakt wurde in eine wässrige Vorlage gegeben und die resultierende Wasserprobe wurde in Anlehnung an DIN 38407-42 (Bestimmung von ausgewählten Perfluoroalkyl- und Polyfluoroalkyl-Verbindungen (PFASs) mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometrie (HPLC-MS/MS) nach Festphasenextraktion) analysiert [DIN 2011b]. Die Analyseergebnisse wurden immer auf die eingesetzte trockene Bodenprobe bezogen und die Ergebnisangabe erfolgt in µg/kg TS.

In einem zweiten Schritt wurden mittels Schüttelverfahren wässrige Eluate in Anlehnung an die in DIN 19527 (Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2l/kg) beschriebene Vorgehensweise hergestellt [DIN 2012]. Die wässrigen Eluate wurden dann wiederum mittels HPLC-MS/MS auf PFC analysiert [DIN 2011b].

Soweit möglich wurden für alle Schritte der Probenvorbereitung und der analytischen Bestimmung der PFC Gegenstände (z.B. Spatel, Siebe, Gefäße) aus Aluminium, Edelstahl oder Glas verwendet. Falls Hilfsmittel aus Kunststoff verwendet wurden, wurde in Vorversuchen sichergestellt, dass die Materialien keine PFC freisetzen.

2.6 Ergebnisse

2.6.1 Feststoff

Die Analyseergebnisse für die PFC-Feststoffgehalte in den Bodenproben der 43 Untersuchungsflächen sind in den Tabellen 8 bis 13 dargestellt.

A) Flächen (n = 23), auf die Kompost ohne andere Zusätze (Papierschlamm, Klärschlamm) ausgebracht wurde.

Tab. 8: PFC-Gehalte in Bodenproben – Kompostierungsanlage 2

| | Fläche | 2A1 | 2A2 | 2A3 | 2A4 | 2A5 | 2B6 |
|---------|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| PFBA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFPA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFHxA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFHpA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFOA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFNA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFDA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFUnA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFDoA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFBS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFPeS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFHxS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFHpS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFOS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFDS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFOSA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| HPFHpA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| H2PFDA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| H4PFUnA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| H4PFOS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |

Tab. 9: PFC-Gehalte in Bodenproben – Kompostierungsanlage 3

| | Fläche | 3A1 | 3B2 | 3B3 | 3C4 | 3D5 | 3E6 |
|---------|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| PFBA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFPA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFHxA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFHpA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFOA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFNA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFDA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFUnA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFDoA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFBS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFPeS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFHxS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFHpS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFOS | µg/kg | < 1 | 2 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFDS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFOSA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| HPFHpA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| H2PFDA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| H4PFUnA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| H4PFOS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |

Tab. 10: PFC-Gehalte in Bodenproben – Kompostierungsanlage 5

| | Fläche | 5A1 | 5B2 | 5D4 | 5E5 | 5F6 |
|---------|--------|-----|-----|-----|-----|-----|
| PFBA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFPA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFHxA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFHpA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFOA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFNA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFDA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFUnA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFDoA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFBS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFPeS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFHxS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFHpS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFOS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFDS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFOSA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| HPFHpA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| H2PFDA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| H4PFUnA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| H4PFOS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |

C) Flächen (n = 10), die mit Kompost ohne Papierschlamm, aber mit Abfällen aus unbehandelten Textilfasern beschickt wurden (Abfallschlüssel 04 02 21).

Tab. 13: PFC-Gehalte in Bodenproben – Kompostierungsanlage 1

| | Fläche | 1A1 | 1A2 | 1A3 | 1A4 | 1A5 | 1B6 | 1B7 | 1C8 | 1C9 | 1C10 |
|---------|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| PFBA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFPA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFHxA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFHpA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFOA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFNA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFDA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFUnA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFDoA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFBS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFPeS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFHxS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFHpS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFOS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFDS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFOSA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| HPFHpA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| H2PFDA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| H4PFUnA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| H4PFOS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |

Alle 43 Bodenproben wurden auf per- und polyfluorierte Verbindungen nach Tabelle 7 analysiert. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass nur in insgesamt 6 der untersuchten 43 Bodenproben PFC nachgewiesen werden konnten und in diesen 6 Proben von den 20 analysierten PFC ausschließlich PFOS gefunden wurde. Alle

Befunde lagen nahe der Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg. Die maximale Konzentration an PFOS wurde in der Probe 4C4 mit 4 µg/kg TS ermittelt. Die weiteren 5 positiven Nachweise an PFOS lagen bei 1 oder 2 µg/kg TS. Eine statistische Auswertung der Messergebnisse in Bezug auf die Kompostierungsanlagen zeigt Tabelle 14.

Tab. 14: Statistische Auswertung der Messergebnisse in Bezug auf die Kompostierungsanlagen

| Kompostierungsanlage | Zahl der Bodenproben | Zahl der Proben mit positivem Befund an PFOS | maximale PFOS-Konzentration in µg/kg TS* | maximale Konzentration der übrigen 19 Einzelsubstanzen in µg/kg TS* |
|----------------------|----------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 1 | 10 | 0 | < 1 | < 1 |
| 2 | 6 | 0 | < 1 | < 1 |
| 3 | 6 | 1 | 2 | < 1 |
| 4 | 10 | 2 | 4 | < 1 |
| 5 | 5 | 0 | < 1 | < 1 |
| 6 | 6 | 3 | 2 | < 1 |
| Gesamt | 43 | 6 | 4 | < 1 |

* Die Bestimmungsgrenze der einzelnen PFC liegt bei 1 µg/kg TS.

2.6.2 Eluat

Von den Bodenproben wurden wässrige Eluate nach dem in DIN 19527 beschriebenen Schüttelverfahren hergestellt.

Die Analysenergebnisse für die PFC-Feststoffgehalte im Eluat sind in den Tabellen 15 bis 20 dargestellt.

A) Flächen (n = 23), auf die Kompost ohne andere Zusätze (Papierschlamm, Klärschlamm) ausgebracht wurde.

Tab. 15: PFC-Gehalte in Eluat – Kompostierungsanlage 2

| | Fläche | 2A1 – Eluat | 2A2 – Eluat | 2A3 – Eluat | 2A4 – Eluat | 2A5 – Eluat | 2B6 – Eluat |
|---------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| PFBA | µg/l | 0,043 | 0,049 | 0,051 | 0,04 | 0,04 | 0,05 |
| PFPA | µg/l | 0,025 | 0,03 | 0,029 | 0,018 | 0,029 | 0,02 |
| PFHxA | µg/l | 0,03 | 0,036 | 0,034 | 0,019 | 0,031 | 0,025 |
| PFHpA | µg/l | 0,023 | 0,027 | 0,025 | 0,01 | 0,024 | 0,022 |
| PFOA | µg/l | 0,05 | 0,057 | 0,067 | 0,013 | 0,073 | 0,058 |
| PFNA | µg/l | 0,006 | 0,006 | 0,006 | < 0,001 | 0,009 | 0,007 |
| PFDA | µg/l | 0,001 | 0,001 | 0,002 | < 0,001 | 0,002 | 0,002 |
| PFUnA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFDoA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFBS | µg/l | 0,004 | 0,003 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,007 |
| PFPeS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFHxS | µg/l | < 0,001 | 0,002 | 0,004 | 0,001 | 0,004 | 0,004 |
| PFHpS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFOS | µg/l | 0,009 | 0,008 | 0,021 | 0,007 | 0,03 | 0,023 |
| PFDS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFOSA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| HPFHpA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| H2PFDA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| H4PFUnA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| H4PFOS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |

Tab. 16: PFC-Gehalte im Eluat – Kompostierungsanlage 3

| | Fläche | 3A1 – Eluat | 3B2 – Eluat | 3B3 – Eluat | 3C4 – Eluat | 3D5 – Eluat | 3E6 – Eluat |
|---------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| PFBA | µg/l | 0,099 | 0,095 | 0,049 | 0,036 | 0,027 | 0,038 |
| PFPA | µg/l | 0,11 | 0,11 | 0,045 | 0,008 | 0,013 | 0,024 |
| PFHxA | µg/l | 0,1 | 0,11 | 0,052 | 0,015 | 0,096 | 0,033 |
| PFHpA | µg/l | 0,063 | 0,068 | 0,043 | 0,005 | 0,02 | 0,025 |
| PFOA | µg/l | 0,12 | 0,14 | 0,13 | 0,005 | 0,13 | 0,036 |
| PFNA | µg/l | 0,008 | 0,013 | 0,015 | < 0,001 | 0,013 | 0,003 |
| PFDA | µg/l | 0,003 | 0,003 | 0,004 | < 0,001 | 0,013 | < 0,001 |
| PFUnA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFDoA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFBS | µg/l | 0,004 | 0,007 | 0,002 | 0,003 | 0,003 | 0,003 |
| PFPeS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFHxS | µg/l | 0,002 | 0,003 | 0,002 | < 0,001 | < 0,001 | 0,001 |
| PFHpS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFOS | µg/l | 0,011 | 0,021 | 0,021 | 0,003 | 0,014 | 0,008 |
| PFDS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFOSA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| HPFHpA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| H2PFDA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| H4PFUnA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| H4PFOS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |

Tab. 17: PFC-Gehalte im Eluat – Kompostierungsanlage 5

| | Fläche | 5A1 – Eluat | 5B2 – Eluat | 5D4 – Eluat | 5E5 – Eluat | 5F6 – Eluat |
|---------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| PFBA | µg/l | 0,05 | 0,059 | 0,017 | 0,044 | 0,043 |
| PFPA | µg/l | 0,011 | 0,016 | 0,004 | 0,011 | 0,012 |
| PFHxA | µg/l | 0,015 | 0,028 | 0,006 | 0,021 | 0,02 |
| PFHpA | µg/l | 0,009 | 0,022 | 0,01 | 0,019 | 0,02 |
| PFOA | µg/l | 0,016 | 0,036 | 0,02 | 0,042 | 0,039 |
| PFNA | µg/l | < 0,001 | 0,004 | 0,006 | 0,007 | 0,006 |
| PFDA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,001 |
| PFUnA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFDoA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFBS | µg/l | 0,004 | 0,004 | < 0,001 | 0,002 | 0,002 |
| PFPeS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFHxS | µg/l | < 0,001 | 0,001 | < 0,001 | 0,002 | 0,002 |
| PFHpS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFOS | µg/l | 0,008 | 0,005 | 0,012 | 0,013 | 0,01 |
| PFDS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFOSA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| HPFHpA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| H2PFDA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| H4PFUnA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| H4PFOS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |

Tab. 18: PFC-Gehalte im Eluat – Kompostierungsanlage 6

| | Fläche | 6A1 – Eluat | 6B2 – Eluat | 6C3 – Eluat | 6D4 – Eluat | 6E5 – Eluat | 6F6 – Eluat |
|---------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| PFBA | µg/l | 0,041 | 0,048 | 0,041 | 0,061 | 0,041 | 0,076 |
| PFPA | µg/l | 0,017 | 0,019 | 0,02 | 0,027 | 0,009 | 0,047 |
| PFHxA | µg/l | 0,031 | 0,029 | 0,024 | 0,031 | 0,014 | 0,055 |
| PFHpA | µg/l | 0,017 | 0,016 | 0,021 | 0,014 | 0,007 | 0,031 |
| PFOA | µg/l | 0,026 | 0,023 | 0,065 | 0,028 | 0,009 | 0,066 |
| PFNA | µg/l | 0,002 | < 0,001 | 0,006 | 0,002 | < 0,001 | 0,004 |
| PFDA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | 0,001 |
| PFUnA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFDoA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFBS | µg/l | 0,007 | 0,002 | 0,001 | 0,009 | 0,003 | 0,006 |
| PFPeS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFHxS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | 0,003 | 0,001 | < 0,001 | 0,002 |
| PFHpS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFOS | µg/l | 0,005 | 0,007 | 0,021 | 0,01 | 0,004 | 0,019 |
| PFDS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFOSA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| HPFHpA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| H2PFDA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| H4PFUnA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| H4PFOS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |

B) Flächen (n = 10), auf die Kompost unter Zusatz von Papierschlämmen ausgebracht wurde.

Tab. 19: PFC-Gehalte im Eluat – Kompostierungsanlage 4

| | Fläche | 4A1 - Eluat | 4B2 - Eluat | 4B3 - Eluat | 4C4 - Eluat | 4D5 - Eluat | 4D6 - Eluat | 4E7 - Eluat | 4F8 - Eluat | 4G9 - Eluat | 4H10 - Eluat |
|---------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| PFBA | µg/l | 0,032 | 0,041 | 0,042 | 0,05 | 0,041 | 0,05 | 0,043 | 0,042 | 0,038 | 0,034 |
| PFPA | µg/l | 0,008 | 0,009 | 0,02 | 0,02 | 0,018 | 0,019 | 0,01 | 0,009 | 0,009 | 0,024 |
| PFHxA | µg/l | 0,014 | 0,018 | 0,032 | 0,028 | 0,028 | 0,039 | 0,054 | 0,016 | 0,02 | 0,031 |
| PFHpA | µg/l | 0,011 | 0,018 | 0,027 | 0,026 | 0,024 | 0,023 | 0,018 | 0,016 | 0,016 | 0,027 |
| PFOA | µg/l | 0,023 | 0,045 | 0,058 | 0,045 | 0,044 | 0,046 | 0,045 | 0,029 | 0,031 | 0,043 |
| PFNA | µg/l | 0,002 | 0,008 | 0,006 | 0,005 | 0,005 | 0,006 | 0,003 | 0,004 | 0,003 | 0,003 |
| PFDA | µg/l | < 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | < 0,001 | < 0,001 | 0,002 |
| PFUnA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFDoA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFBS | µg/l | 0,018 | 0,002 | 0,006 | 0,003 | 0,005 | 0,006 | 0,003 | 0,003 | 0,002 | < 0,001 |
| PFPeS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFHxS | µg/l | 0,004 | 0,003 | 0,003 | 0,004 | 0,001 | 0,002 | 0,003 | 0,001 | 0,002 | 0,003 |
| PFHpS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFOS | µg/l | 0,017 | 0,021 | 0,02 | 0,016 | 0,012 | 0,015 | 0,013 | 0,01 | 0,004 | 0,008 |
| PFDS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFOSA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| HPFHpA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| H2PFDA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| H4PFUnA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| H4PFOS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |

C) Flächen (n = 10), die mit Kompost ohne Papierschlamm, aber mit Abfällen aus unbehandelten Textilfasern beschickt wurden (Abfallschlüssel 04 02 21).

Tab. 20: PFC-Gehalte im Eluat – Kompostierungsanlage 1

| | Fläche | 1A1 - Eluat | 1A2 - Eluat | 1A3 - Eluat | 1A4 - Eluat | 1A5 - Eluat | 1B6 - Eluat | 1B7 - Eluat | 1C8 - Eluat | 1C9 - Eluat | 1C10 - Eluat |
|---------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| PFBA | µg/l | 0,068 | 0,07 | 0,058 | 0,053 | 0,073 | 0,062 | 0,061 | 0,045 | 0,042 | 0,068 |
| PFPA | µg/l | 0,051 | 0,063 | 0,021 | 0,019 | 0,026 | 0,031 | 0,032 | 0,013 | 0,021 | 0,028 |
| PFHxA | µg/l | 0,048 | 0,054 | 0,029 | 0,024 | 0,034 | 0,037 | 0,04 | 0,023 | 0,025 | 0,038 |
| PFHpA | µg/l | 0,028 | 0,033 | 0,021 | 0,014 | 0,019 | 0,025 | 0,036 | 0,011 | 0,016 | 0,024 |
| PFOA | µg/l | 0,028 | 0,027 | 0,034 | 0,02 | 0,031 | 0,039 | 0,071 | 0,018 | 0,025 | 0,04 |
| PFNA | µg/l | 0,002 | 0,002 | 0,002 | < 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,006 | < 0,001 | 0,001 | 0,003 |
| PFDA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | 0,002 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFUnA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFDoA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFBS | µg/l | 0,004 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,006 | 0,005 | 0,007 | 0,007 | 0,004 | 0,011 |
| PFPeS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | 0,001 |
| PFHxS | µg/l | 0,004 | 0,004 | 0,005 | 0,003 | 0,005 | 0,005 | 0,004 | 0,003 | 0,004 | 0,004 |
| PFHpS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFOS | µg/l | 0,014 | 0,011 | 0,018 | 0,012 | 0,016 | 0,019 | 0,022 | 0,011 | 0,015 | 0,018 |
| PFDS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFOSA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| HPFHpA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| H2PFDA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| H4PFUnA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| H4PFOS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |

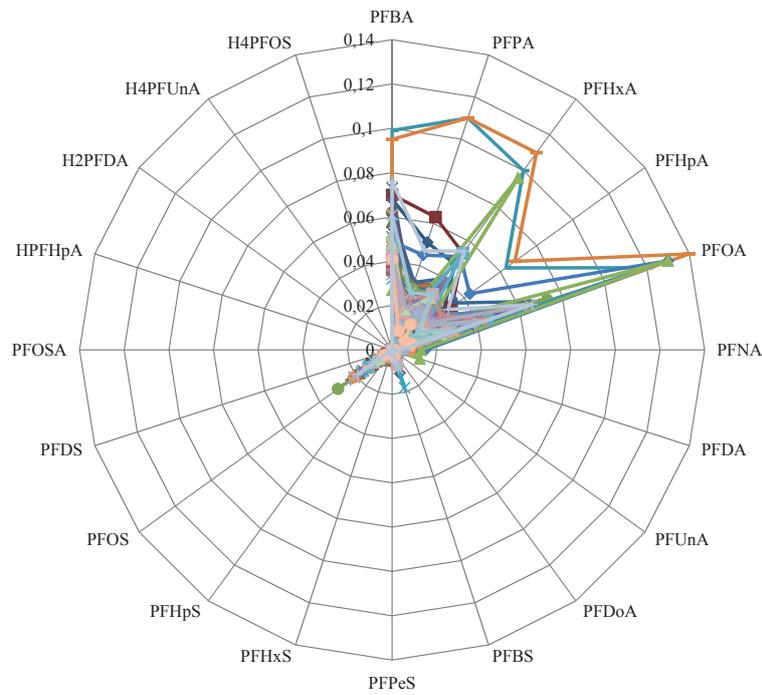


Abb. 2: Verteilungsmuster der gemessenen Konzentrationen der 20 PFC in den wässrigen Eluaten in µg/l

Die Anzahl an positiven Befunden in den wässrigen Eluaten ist deutlich höher als in den Feststoffproben. So wurden in allen 43 Eluaten die perfluorierten Carbonsäuren PFBA, PFPA, PFHxA, PFHpA, PFOA und die perfluorierte Sulfonsäure PFOS gemessen. PFBS, PFNA und PFHxS waren mit Ausnahme weniger Proben ebenfalls bestimmbar. In einzelnen Eluaten wurden darüber hinaus noch Spuren an PFDA oder PFPeS gefunden. In keiner Probe konnte PFUnA, PFDoA, PFHpS, PFDS, PFOSA,

HPFHpA, H2PFDA, H4PFUnA oder H4PFOS bestimmt werden. Die höchsten Konzentrationen in den Eluaten wurden mit Werten bis rund 0,1 µg/l für die Perfluorcarbonsäuren PFBA, PFPA, PFHxA, PFHpA und PFOA gemessen.

Abbildung 2 zeigt das Verteilungsmuster der gemessenen PFC in den wässrigen Eluaten. In allen Eluaten ist ein ähnliches Muster vorhanden.

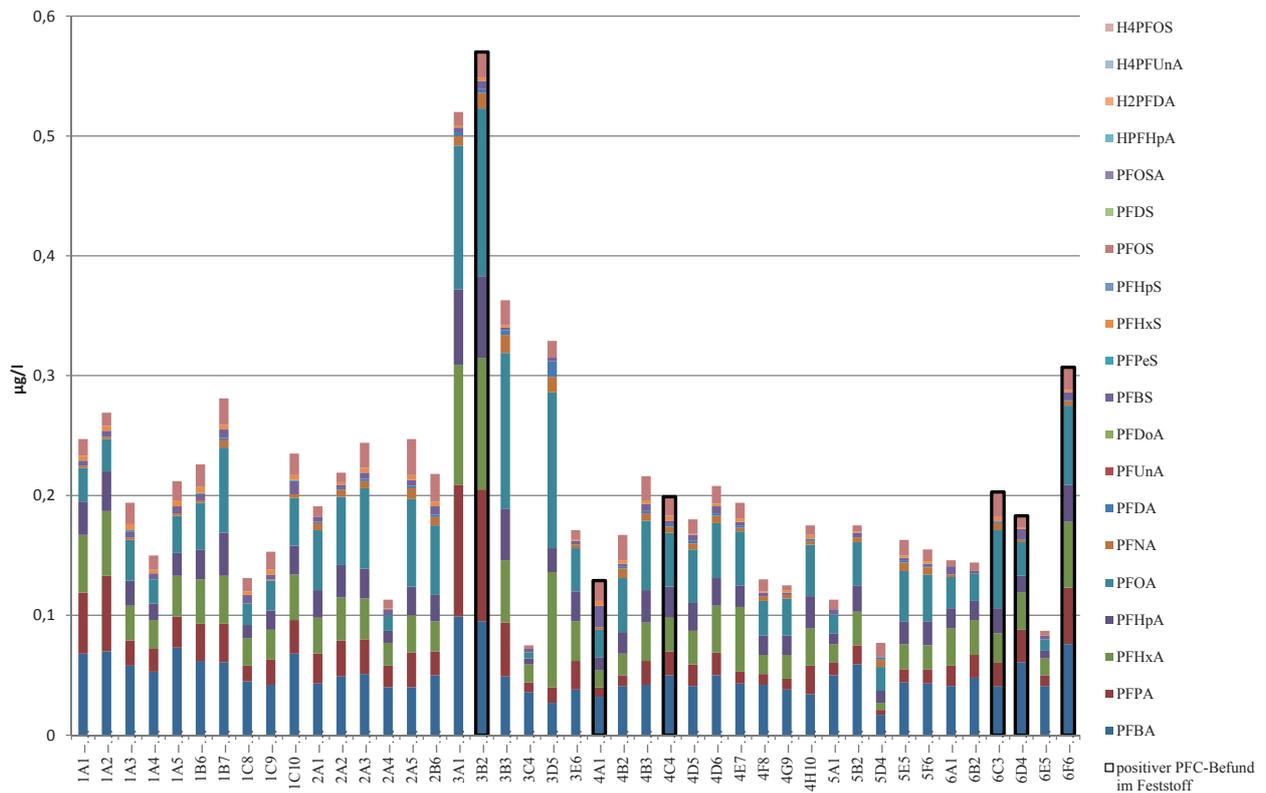


Abb. 3: PFC-Summenkonzentrationen in den wässrigen Eluaten und Anteile der einzelnen PFC in µg/l

Der Anteil der einzelnen Konzentrationen der 20 PFC an der jeweiligen PFC-Summenkonzentration in den wässrigen Eluaten wird in Abbildung 3 veranschaulicht. Die 6 Proben, die einen positiven PFC-Befund im Feststoff aufwiesen, sind schwarz umrandet.

Die Verteilung der Konzentrationen der 20 PFC-Einzelsubstanzen in den 43 Bodenproben werden als Boxplots in Abbildung 4 dargestellt. Dabei stellen die Boxgrenzen das 1. und 3. Quartil (25% und 75%) dar.

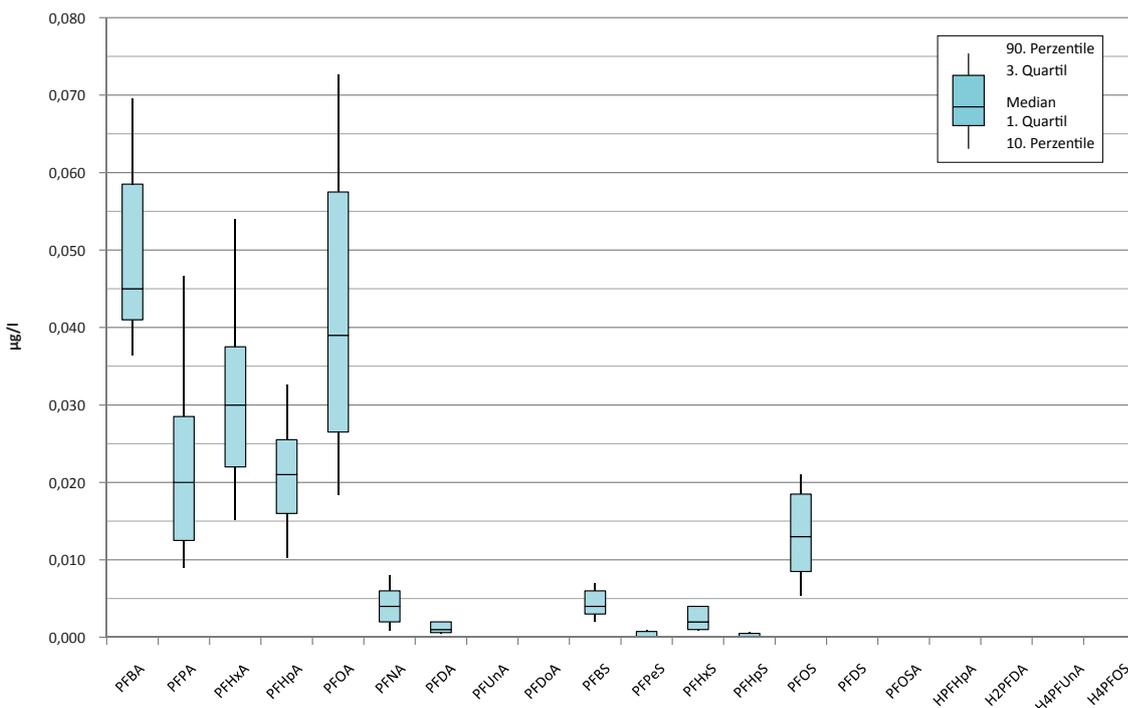


Abb. 4: Verteilung der Konzentrationen der 20 PFC-Einzelsubstanzen in den wässrigen Eluaten der 43 Proben

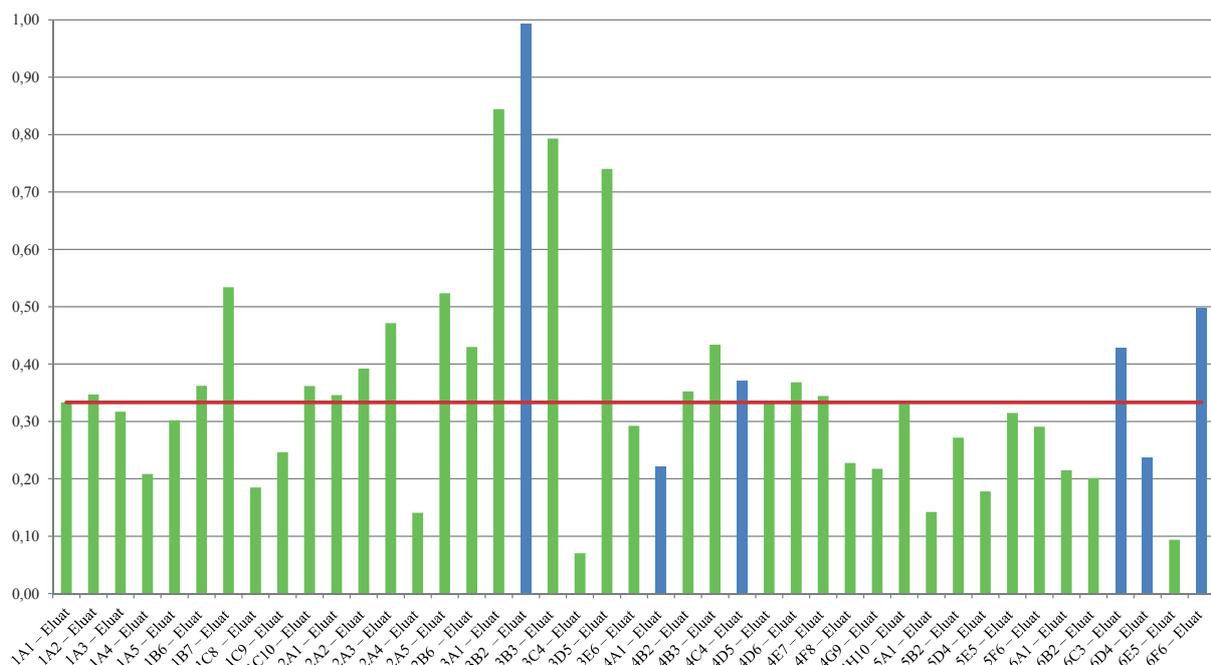


Abb. 5: PFC-Quotientensummen in den wässrigen Eluaten, berechnet nach UM-Erlass [UM 2015], sowie Median (rote Linie) der Quotientensummen. Die 6 Proben, die einen positiven PFC-Befund im Feststoff aufwiesen, sind blau gekennzeichnet.

Der Median (50. Perzentil) ist als Balken eingezeichnet. Die Whiskers (Antennen) stellen das 10 %ige und das 90%ige Quantil dar.

Abbildung 5 zeigt die berechneten Quotientensummen, die zur Bewertung des gemeinsamen Auftretens mehrerer PFC-Substanzen gemäß dem Erlass des Umweltministeriums Baden-Württemberg vom 17.06.2015 [UM 2015] heranzuziehen sind. Nach diesem Erlass gehen Parameter unterhalb der Bestimmungsgrenze mit der halben Bestimmungsgrenze, bei Unterschreitung der Nachweisgrenze mit Null in die Summenbildung ein. Im Eluat der Probe 3B2 erreicht die Quotientensumme gerundet den Grenzwert von 1. Für die übrigen Proben ergeben sich Quotientensummen zwischen 0,1 und 0,8. Der Median der Quotientensummen aller untersuchten Proben beträgt 0,33, das arithmetische Mittel der Quotientensummen beträgt 0,36.

2.7 Diskussion der Ergebnisse

6 der 43 mit Kompost beaufschlagten Flächen wiesen im Bodenhorizont 0-30cm PFOS in sehr geringen Konzentrationen (maximal 4 µg/kg TS) auf. Die Feststoffgehalte der anderen 19 analysierten PFC lagen unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg TS. Vergleichend hierzu wurden im Landkreis Rastatt PFOS-Gehalte

von bis zu 527 µg/kg TS nachgewiesen. Ein landesweites PFT-Screening des Bayerischen Landesamtes für Umwelt (LfU) und der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL) aus dem Jahr 2006 zeigte, dass Bioabfallkompost auf den untersuchten Flächen keine erheblichen Einträge an PFOS und PFOA verursacht hat [LfU 2006]. Lediglich in 2 der 13 mit Bioabfallkompost beaufschlagten Nutzflächen konnten im Oberboden (0-15 cm bzw. 0-25 cm) Spuren von PFOS (3 µg/kg TS (NG) ≤ x < 10 µg/kg TS (BG)) nachgewiesen werden.

Deutlich mehr positive PFC-Befunde als bei den Feststoffuntersuchungen, jedoch ebenfalls nur sehr geringe PFC-Gehalte, ergaben die Eluatuntersuchungen der Bodenproben. Die höchsten Konzentrationen in den Eluaten wurden mit Werten bis rund 0,1 µg/l für die Perfluorcarbon-säuren PFBA, PFPA, PFHxA, PFHpA und PFOA gemessen. Im Vergleich dazu wurden in den PFC-belasteten Böden im Gebiet Rastatt/Baden-Baden um ein Vielfaches höhere Eluatgehalte (bis zu Faktor >100) einzelner PFC gefunden.

Die Ursache für die unterschiedliche Befundlage in den wässrigen Eluaten und den Feststoffgehalten der Bodenproben liegt in den unterschiedlichen analytischen Bestimmungsmethoden. Während für die Untersuchung

der Bodenproben im Original nur 0,5 g trockenes Material eingesetzt wurden, sind es gemäß den normierten Untersuchungsvorschriften bei der Herstellung der wässrigen Eluate 250 g. Dies führt dazu, dass die Bestimmungsgrenze von 0,001 µg/l für die PFC-Gehalte in den wässrigen Eluaten deutlich niedriger ist als für die Feststoffgehalte (1 µg/kg). Aus diesem Grund kann es vorkommen, dass bei der Untersuchung der wässrigen Eluate Befunde registriert werden, obwohl die Untersuchungen der Bodenproben keine Hinweise auf eine Belastung gegeben haben. Das Verhältnis der Konzentration im Eluat (µg/l) zum Gehalt in der Bodenprobe (µg/kg) ermöglicht unter Gleichgewichtsbedingungen Rückschlüsse auf die Mobilität der PFC im Boden und folglich auf eine potenzielle Gefährdung des Grundwassers. Der Sachverhalt, dass beim Elutionsverfahren in allen untersuchten Proben insbesondere Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von acht oder weniger Kohlenstoffatomen bestimmt werden konnten, lässt sich auf deren gute Wasserlöslichkeit zurückführen.

Die in den wässrigen Eluaten gemessenen Konzentrationen können genutzt werden, um unter Berücksichtigung der für die Analyse eingesetzten Mengen und Volumina die Feststoffgehalte der Bodenproben abzuschätzen. Die so für die Bodenproben errechneten Feststoffkonzentrationen liegen für alle PFC deutlich unter 1 µg/kg, d.h. unter der Bestimmungsgrenze der Analysenmethode für die Feststoffe. Die Eluatergebnisse stehen damit nicht in Widerspruch zu den Resultaten der Feststoffanalysen.

Die gemessenen PFC-Gehalte in den wässrigen Eluaten lagen bei allen Bodenproben in der gleichen Größenordnung und zeigten ein ähnliches Verteilungsmuster. Dies gilt unabhängig von dem Befund im Feststoff, von der Region, von den aufgebrauchten Kompostmengen sowie vom liefernden Kompostwerk und auch unabhängig davon, ob das Kompostwerk vorwiegend Biogut (aus der Biotonne) oder Grüngut (von Grüngutsammelplätzen) verarbeitet hat.

Diese Ergebnisse weisen auf ubiquitäre Hintergrundgehalte an PFC in Böden hin. Bestätigt wurden diese Hinweise durch anschließende Untersuchungen von Referat 22--Boden, Altlasten der

LUBW, mit denen der Frage nach einer möglichen PFC-Hintergrundbelastung von Böden (weiter) nachgegangen wurde [LUBW 2016a]. Hierzu wurden 28 Rückstellproben von landesweit verteilten Messflächen der Bodendauerbeobachtung in Baden-Württemberg mit den Haupt-Bodennutzungen Acker, Grünland und Wald sowohl im Feststoff als auch im Eluat auf PFC untersucht. Die Proben stammten von siedlungs- und industriefernen Standorten, die eine Bewirtschaftungshistorie ohne Verwendung abfallbürtiger Dünger wie Kompost oder Klärschlamm aufwiesen und sich daher für die Ermittlung von Hintergrundgehalten eigneten. Im Feststoff konnten in 17 von 28 Proben PFOS über der Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg nachgewiesen werden (1 Grünlandboden, alle 16 Waldböden). In einzelnen Waldbodenproben waren zudem PFOA und PFDA quantifizierbar. Im wässrigen Schütteleuat wurden die Carbonsäuren PFBA, PFPA, PFHxA, PFHpA und PFOA sowie die Sulfonsäure PFOS in allen Rückstellproben, d.h. auch in den Ackerböden, über der Bestimmungsgrenze von 0,001 µg/l nachgewiesen. Die Ergebnisse weisen damit auf einen sehr geringen flächigen, wahrscheinlich depositionsbedingten Hintergrundgehalt an PFC in Böden hin.

Die Kenntnisse über die Eintragspfade von PFC in die Umwelt und die Ursachen einer mutmaßlich ubiquitären Verbreitung sind derzeit noch gering.

Als Möglichkeit eines ubiquitären Eintrags wird der atmosphärische Abbau von flüchtigen Vorläufersubstanzen, wie z.B. 8:2 FTOH (Fluortelomeralkohol) zu PFOA, gesehen [RPS Advies 2010]. Die bedeutende Rolle von Fluortelomeralkoholen wurde auch in Luftproben über Kläranlagen erkannt [UBA 2016]. Die Rekonstruktion des PFC-Eintrags in Böden wird erschwert durch das Austragsverhalten von PFC aus Böden, aber auch durch den Eintrag von Vorläufersubstanzen und deren Abbau im Boden zu stabilen Perfluoralkansäuren. Die Kenntnisse über die chemische Identität aller relevanten Vorläufersubstanzen in der Atmosphäre und ihr Verhalten in der Umwelt sind derzeit ebenfalls noch gering. Die LUBW hat einige Daten und Fakten zu Hintergrundwerten und möglichen Eintragsquellen in Böden im Rahmen einer Literaturrecherche zusammengetragen [LUBW 2016b].

In den 43 untersuchten Ackerbodenproben der hier vorliegenden Untersuchung lagen die Quotientensummen der PFC-Gehalte im Eluat zwischen 0,1 und 1,0, der Median lag bei 0,33. Die Quotientensummen wurden gemäß dem Erlass des Umweltministeriums Baden-Württemberg zu vorläufigen Geringfügigkeitsschwellenwerten (GFS-Werte) für PFC vom 17.06.2015 [UM 2015] ermittelt. In der gleichen Größenordnung lagen auch die Quotientensummen, die von der LUBW in Proben von Hintergrundflächen der Bodendauerbeobachtung bestimmt wurden [LUBW 2016a]. Dort wurden in bisher 28 Proben (Acker, Grünland und Wald) Quotientensummen von 0,2 bis 1,0 ermittelt (Median aller Proben: 0,51, Ackerflächen: 0,44 bei nur n = 6, diese Untersuchungen werden z.Zt. noch fortgesetzt). Damit wurde bei beiden Untersuchungen in einzelnen Böden der maximal zulässige Wert von 1 für die PFC-Quotientensumme gemäß dem UM-Erlass erreicht.

Aufgrund der in den 43 Bodenproben ermittelten geringen PFC-Gehalte, die in der Größenordnung von ubiquitären PFC-Hintergrundgehalten liegen, deuten die Ergebnisse insgesamt darauf hin, dass Kompost ohne Zusatz von Papierschlamm oder Textilfaserabfällen nicht ursächlich ist für die hohen PFC-Belastungen von landwirtschaftlichen Nutzflächen, wie sie in den Gebieten Rastatt, Baden-Baden und Mannheim festgestellt wurden.

Zu den untersuchten Flächen mit Komposten aus 2 Kompostwerken, die bekanntermaßen in einem Fall Papierschlamm (auch aus Altpapier), im anderen Fall Textilfaserabfälle angenommen haben, ist anzumerken, dass dort ebenso geringe PFC-Gehalte wie bei den übrigen Flächen ermittelt wurden. Dies ist insoweit nachvollziehbar, da die Papierfabrik und das Textilunternehmen, aus denen die Abfälle stammen, keine PFC einsetzen und auch früher nicht einsetzten. Dagegen gibt es bekanntermaßen Papierfabriken in Baden-Württemberg, die PFC einsetzen und demnach PFC-belastete Papierschlämme erzeugen können. Solche Papierschlämme sind weiterhin als Ursache für Boden- und Grundwasserbelastungen mit PFC in Betracht zu ziehen.

3 PFC-Eintrag in Böden durch Klärschlamm

3.1 Fragestellung und Zielsetzung

Ausgelöst durch den PFC-Skandal in Nordrhein-Westfalen wurde 2007 in Baden-Württemberg ein PFC-Messprogramm in Klärschlämmen durch das Umweltministerium initiiert. Hierbei wurden landesweit 157 kommunale Kläranlagen untersucht, die aufgrund der jeweiligen industriellen Indirekteinleiter und der damit vermuteten höheren PFC-Einleitungen ausgewählt wurden [UM 2007a]. 47 Anlagen wiesen bei dem PFC-Messprogramm in Klärschlämmen (18 Komponenten, Feststoffanalytik) eine PFC-Belastung von über 100 µg/kg auf. Mit dem Erlass vom 21.05.2007 fordert das Umweltministerium Baden-Württemberg, vor einer bodenbezogenen Verwertung des anfallenden Klärschlammes PFC-Analysen bei der für die Kläranlage zuständigen Behörde vorzulegen [UM 2007b]. Eine bodenbezogene Klärschlammverwertung ist demnach nur zulässig, wenn der PFC-Gehalt (neun Komponenten, Feststoffanalytik) des Klärschlammes 100 µg/kg TS nicht überschreitet, andernfalls muss der Klärschlamm der thermischen Behandlung zugeführt werden.

Die bisherigen Erkenntnisse zur Ursache der PFC-Belastung im mittel- und nordbadischen Raum weisen darauf hin, dass die landwirtschaftliche Verwertung von kommunalen Klärschlämmen nicht die maßgebliche Eintragsquelle von PFC ist. Um hierzu weitere Erkenntnisse zu gewinnen, hat die LUBW im Auftrag des Umweltministeriums Baden-Württemberg stichprobenhaft Flächen in Baden-Württemberg beprobt, auf denen Klärschlamm von Kläranlagen ausgebracht wurden,

- bei denen im Rahmen der landesweiten Untersuchungen 2007 und 2008 eine PFC-Belastung im Klärschlamm festgestellt wurde und
- die bei diesen Untersuchungen unauffällig waren.

Damit sollten einerseits möglichst stark PFC-belastete Klärschlämme, andererseits Klärschlämme ohne bekannte PFC-Belastungen einbezogen werden.

Tab. 21: Ausgewählte Flächen, die mit Klärschlamm von Kläranlagen beaufschlagt wurden, bei denen bei den landesweiten Untersuchungen 2007 und 2008 PFC-belastete Klärschlämme festgestellt wurden

| Kläranlage | PFC im Klärschlamm | | Fläche |
|--------------------------|--------------------|-------------|--------|
| | 2007 | 2008 | |
| Sigmaringendorf | 2.865 µg/kg | 2.557 µg/kg | K1A1 |
| Aichhalden | 1.926 µg/kg | 745 µg/kg | K2A1 |
| | | | K2A2 |
| Geislingen an der Steige | 4.177 µg/kg | 673 µg/kg | K3A1 |
| | | | K3A2 |

Tab. 22: Ausgewählte Flächen, die mit Klärschlamm von Kläranlagen beaufschlagt wurden, die bei den landesweiten Untersuchungen 2007 und 2008 und weiteren Folgeuntersuchungen unauffällig waren

| Kläranlage | PFC im Klärschlamm | | Fläche |
|--------------|--------------------|---------------|--------|
| | 2007 | 2008 | |
| Schelklingen | 6 µg/kg | keine Angaben | K4A1 |
| | | | K4B1 |
| Tennenbronn | 186 µg/kg* | keine Angaben | K5A1 |
| | | | K5A2 |
| Krauchenwies | keine Angaben | keine Angaben | K6A1 |
| | | | K6A2 |

* Für die Kläranlage Tennenbronn wurden im Jahr 2007 nach Auskunft der zuständigen Behörde keine PFC-Belastungen (nicht mehr als 100 µg/kg) im Klärschlamm vor der Ausbringung auf den untersuchten Flächen K5A1 und K5A2 festgestellt. Folglich war die landwirtschaftliche Verwertung des Klärschlammes zulässig.

3.2 Auswahl der Standorte

Die Auswahl der Kläranlagen erfolgte auf der Grundlage der Ergebnisse der landesweiten PFC-Untersuchungen von Klärschlämmen in den Jahren 2007 und 2008 [UM 2007a, UM 2008]. In Abstimmung mit den zuständigen Behörden wurden entsprechende Flächen ermittelt. Bei der Auswahl der Kläranlagen wurden ausschließlich kommunale Kläranlagen berücksichtigt, deren Klärschlamm bodenbezogen verwertet wurde. Pro ausgewählte Kläranlage wurden 2 Beprobungsflächen, für die Kläranlage Sigmaringendorf wurde lediglich 1 Fläche ausgewählt. Insgesamt wurden somit 11 landwirtschaftliche Flächen, die mit Klärschlamm beaufschlagt wurden, beprobt.

In Tabelle 21 sind die ausgewählten Flächen dargestellt, die mit Klärschlamm von Kläranlagen beaufschlagt wurden, bei denen bei den landesweiten Untersuchungen 2007 und 2008 PFC-Belastungen im Klärschlamm von über $100\ \mu\text{g}/\text{kg}$ festgestellt wurden. Entgegen den Angaben in der Übersicht der Anlagen mit bodenbezogener Klärschlammverwertung in Baden-Württemberg [UM 2007a] wurden laut Aussage der zuständigen Behörden die Klärschlämme der Anlagen Sigmaringendorf und Aichhalden ebenfalls bodenbezogen verwertet. Im Rahmen des PFC-Messprogramms 2007 ermittelten die zuständigen Wasserbehörden gemeinsam mit den Anlagenbetreibern und den für die Industriebetriebe zuständigen Aufsichtsbehörden die Eintragsquellen für die erhöhten PFC-Quellen [UM 2007a]. Da sich als Verursacher höherer PFC-Werte oftmals indirekte Einleiter wie z.B. Galvanikbetriebe erwiesen, kann angenommen werden, dass eine PFC-Belastung der ausgewählten Kläranlagen bereits vor dem Jahr 2007 vorlag.

Tabelle 22 zeigt die ausgewählten Flächen, die mit Klärschlamm von Kläranlagen beaufschlagt wurden, die bei den landesweiten Untersuchungen 2007 und 2008 und weiteren Folgeuntersuchungen unauffällig waren bzw. unter dem Grenzwert von $100\ \mu\text{g}/\text{kg}$ lagen. Die Auswahl der Kläranlage Krauchenwies erfolgte auf Grundlage der Rückmeldungen der zuständigen Behörde.

Die Übersichtskarte in Abbildung 6 zeigt die räumliche Verteilung der 11 Untersuchungsstandorte in Baden-Württemberg.

Die Bewirtschafter beziehungsweise die Eigentümer der Flächen wurden im Vorfeld der Probenahme schriftlich über die Untersuchungskampagne informiert. Des Weiteren wurden bei ihnen mittels eines von der LUBW erstellten Datenblatts Hintergrundinformationen über die zu beprobenden Flächen (z.B. Jahr der Klärschlammausbringung, ausgebrachte Menge) abgefragt. Durch die Abfrage sollte auch sichergestellt werden, dass keine sonstigen Abfälle, wie z.B. Kompost oder Papierschlamm, auf den Flächen ausgebracht wurden.

3.3 Probenahme

Die Entnahme der Bodenproben mittels Bohrstock erfolgte in Anlehnung an die Vorgaben der BBodSchV in den Beprobungstiefen 0-30 cm und 30-60 cm. Aus jeder Beprobungstiefe wurde aus 15 bis 25 Einzeleinstichen eine Bodenmischprobe entnommen. Für den Tiefenbereich 0-30 cm wurden 1 Laborprobe (1l) sowie 3 Rückstellproben (je 1l) durch fraktionierendes Teilen in Braunglasflaschen abgefüllt. Für den Tiefenbereich 30-60 cm wurden lediglich 3 Rückstellproben (je 1l) hergestellt, da vorerst nur der Bereich 0-30 cm untersucht wurde. Bei Flächen mit einer Größe von mehr als 0,5 ha erfolgte die Beprobung auf einer repräsentativen Teilfläche von maximal einem Hektar mit jeweils 15 bis 25 Einzeleinstichen.

Die Probenahme erfolgte vom 9. bis 12.08.2016 durch eine nach § 18 BBodSchG notifizierte Untersuchungsstelle und wurde entsprechend dokumentiert.

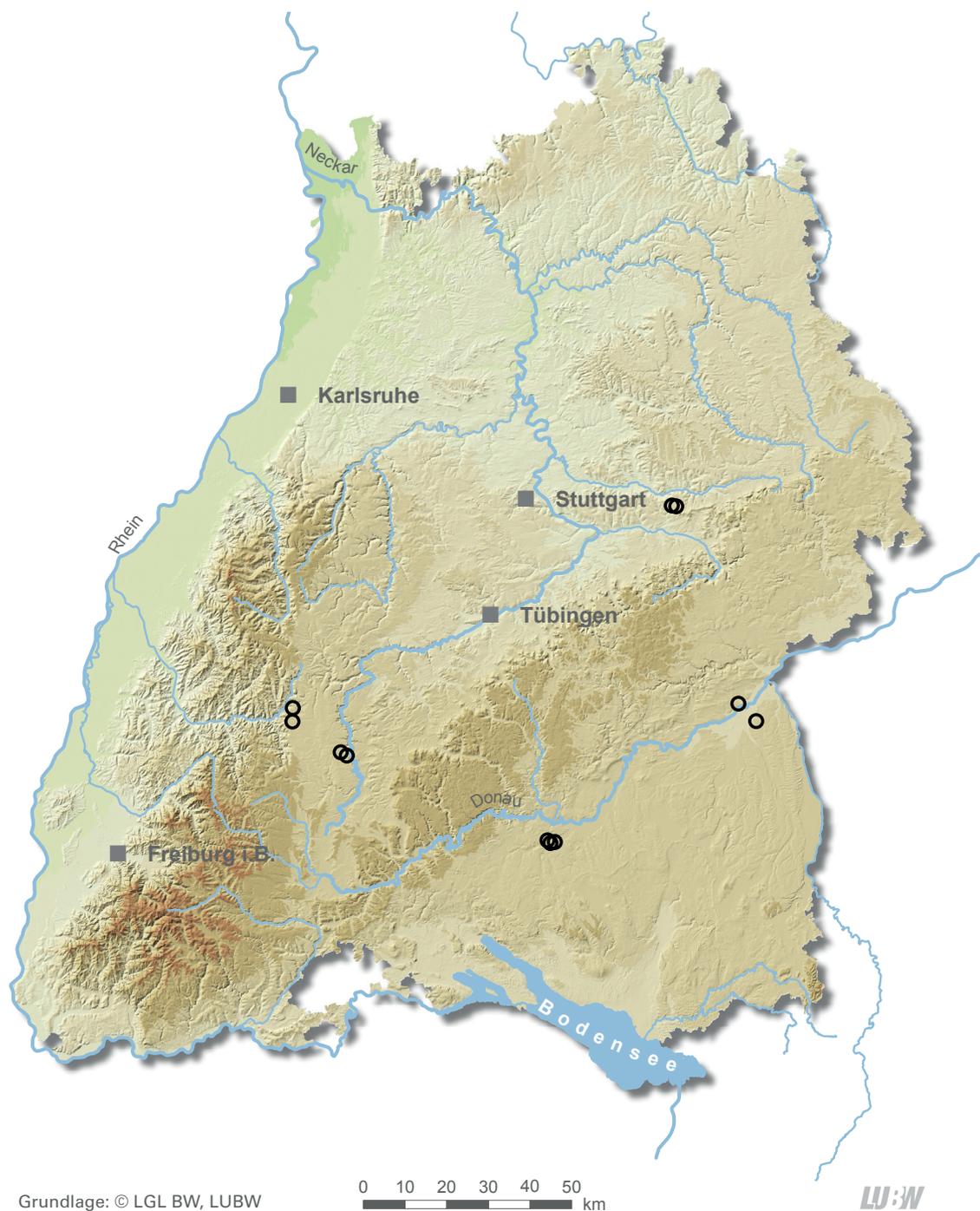


Abb. 6: Untersuchungsstandorte der mit Klärschlamm beaufschlagten Flächen

3.4 Untersuchungsumfang

Die Analyse der Bodenproben des Tiefenhorizonts 0 – 30 cm erfolgte durch das DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe. Die Bodenproben wurden auf insgesamt 20 per- und polyfluorierte Verbindungen analysiert (Tabelle 23). Der Untersuchungsumfang umfasste Perfluoralkylcarboxylate und Perfluoralkylsulfonate unterschiedlicher Kettenlängen sowie einige polyfluorierte Verbindungen.

3.5 Methodik

Die analytische Bestimmung der PFC-Feststoffgehalte in den Bodenproben erfolgte in enger Anlehnung an die in DIN 38414-14 (Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Schlamm, Kompost und Boden – Verfahren mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS)) beschriebene Vorgehensweise [DIN 2011a].

Tab. 23: Untersuchte per- und polyfluorierte Verbindungen (PFC)

| Substanz | Kürzel |
|------------------------------------|---------|
| Perfluorbutanoat* | PFBA |
| Perfluorpentanoat* | PFPA |
| Perfluorhexanoat* | PFHxA |
| Perfluorheptanoat* | PFHpA |
| Perfluoroctanoat* | PFOA |
| Perfluorononanoat* | PFNA |
| Perfluordecanoat* | PFDA |
| Perfluorundecanoat | PFUnA |
| Perfluordodecanoat | PFDoA |
| Perfluorbutansulfonat* | PFBS |
| Perfluorpentansulfonat* | PFPeS |
| Perfluorhexansulfonat* | PFHxS |
| Perfluorheptansulfonat* | PFHpS |
| Perfluoroctansulfonat* | PFOS |
| Perfluordecansulfonat | PFDS |
| Perfluoroctansulfonsäureamid | PFOSA |
| 7H-Dodecafluorheptanoat | HPFHpA |
| 2H,2H-Perfluordecanoat | H2PFDA |
| 2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat | H4PFUnA |
| 1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat* | H4PFOS |

* PFC, die im Erlass des Umweltministeriums Baden-Württemberg vom 17.06.2015 [UM 2015] geregelt sind.

Die feldfeuchten Feststoffproben wurden zunächst gefriergetrocknet, gemahlen, gesiebt und homogenisiert. Anschließend wurden die trockenen Proben mit einem organischen Lösemittel (ammoniakalische Methanollösung) extrahiert. Der Extrakt wurde in eine wässrige Vorlage gegeben und die resultierende Wasserprobe wurde in Anlehnung an DIN 38407-42 (Bestimmung von ausgewählten Perfluoroalkyl- und Polyfluoroalkyl-Verbindungen (PFASs) mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometrie (HPLC-MS/MS) nach Festphasenextraktion) analysiert [DIN 2011b]. Die Analyseergebnisse wurden immer auf die eingesetzte trockene Bodenprobe bezogen und die Ergebnisangabe erfolgt in µg/kg TS.

In einem zweiten Schritt wurden mittels Schüttelverfahren wässrige Eluate in Anlehnung an die in DIN 19527 (Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg) beschriebene Vorgehensweise hergestellt [DIN 2012]. Die wässrigen Eluate wurden dann wiederum mittels HPLC-MS/MS auf PFC analysiert [DIN 2011b].

Soweit möglich wurden für alle Schritte der Probenvorbereitung und der analytischen Bestimmung der PFC Gegenstände (z.B. Spatel, Siebe, Gefäße) aus Aluminium, Edelstahl oder Glas verwendet. Falls Hilfsmittel aus Kunststoff verwendet wurden, wurde in Vorversuchen sichergestellt, dass die Materialien keine PFC freisetzen.

3.6 Ergebnisse

3.6.1 Feststoff

Die Analyseergebnisse für die PFC-Feststoffgehalte in den 11 Bodenproben sind in den Tabellen 24 und 25 dargestellt.

A) Flächen (n = 5), die mit Klärschlamm von Kläranlagen beaufschlagt wurden, bei denen bei den landesweiten Untersuchungen 2007 und 2008 PFC-belastete Klärschlämme festgestellt wurden (vgl. Tab. 21).

Tab. 24: PFC-Gehalte in Bodenproben – Kläranlagen Sigmaringendorf, Aichhalden und Geislingen an der Steige

| | Fläche | K1A1 | K2A1 | K2A2 | K3A1 | K3A2 |
|---------|--------|------|------|------|------|------|
| PFBA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFPA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFHxA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFHpA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFOA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFNA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFDA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFUnA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFDoA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFBS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFPeS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFHxS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFHpS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFOS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | 1 | 1 |
| PFDS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFOSA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| HPFHpA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| H2PFDA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| H4PFUnA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| H4PFOS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |

B) Flächen (n = 6), die mit Klärschlamm von Kläranlagen beaufschlagt wurden, die bei den landesweiten Untersuchungen 2007 und 2008 und weiteren Folgeuntersuchungen unauffällig waren (vgl. Tab. 22).

Tab. 25: PFC-Gehalte in Bodenproben – Kläranlagen Schelklingen, Tennenbronn und Krauchenwies

| | Fläche | K4A1 | K4B1 | K5A1 | K5A2 | K6A1 | K6A2 |
|---------|--------|------|------|------|------|------|------|
| PFBA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFPA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFHxA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFHpA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFOA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFNA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFDA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFUnA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFDoA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFBS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFPeS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFHxS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFHpS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFOS | µg/kg | < 1 | < 1 | 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFDS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| PFOSA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| HPFHpA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| H2PFDA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| H4PFUnA | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| H4PFOS | µg/kg | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |

Nur in 3 der 11 untersuchten Proben konnten PFC nachgewiesen werden. Dabei konnte von den 20 analysierten PFC ausschließlich PFOS bestimmt werden. Die gemessene PFOS-Konzentration lag in allen 3 Proben bei nur 1 µg/kg, also genau bei der Bestimmungsgrenze. Eine statistische Auswertung der Messergebnisse in Bezug auf die einzelnen Kläranlagen zeigt Tabelle 26.

3.6.2 Eluat

Die Analysenergebnisse für die PFC-Gehalte im Eluat der elf Bodenproben sind in den Tabellen 27 und 28 dargestellt.

Tab. 26: Statistische Auswertung der Messergebnisse in Bezug auf die ausgewählten Kläranlagen

| Kläranlage | Zahl der Bodenproben | Zahl der Proben mit positivem Befund an PFOS | maximale PFOS-Konzentration in µg/kg TS* | maximale Konzentration der übrigen 19 Einzelsubstanzen in µg/kg TS* |
|--------------------------|----------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Sigmaringendorf | 1 | 0 | < 1 | < 1 |
| Aichhalden | 2 | 0 | < 1 | < 1 |
| Geislingen an der Steige | 2 | 2 | 1 | < 1 |
| Schelklingen | 2 | 0 | < 1 | < 1 |
| Tennenbronn | 2 | 1 | 1 | < 1 |
| Krauchenwies | 2 | 0 | < 1 | < 1 |
| Gesamt | 11 | 3 | 1 | < 1 |

* Die Bestimmungsgrenze der einzelnen PFC liegt bei 1 µg/kg TS.

A) Flächen (n = 5), die mit Klärschlamm von Kläranlagen beaufschlagt wurden, bei denen bei den landesweiten Untersuchungen 2007 und 2008 PFC-belastete Klärschlämme festgestellt wurden (vgl. Tab. 21).

Tab. 27: PFC-Gehalte im Eluat der Bodenproben – Kläranlagen Sigmaringendorf, Aichhalden und Geislingen an der Steige

| | Fläche | K1A1 – Eluat | K2A1 – Eluat | K2A2 – Eluat | K3A1 – Eluat | K3A2 – Eluat |
|---------|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| PFBA | µg/l | 0,003 | 0,001 | < 0,001 | 0,002 | 0,002 |
| PFPA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFHxA | µg/l | 0,002 | < 0,001 | < 0,001 | 0,002 | < 0,001 |
| PFHpA | µg/l | < 0,001 | 0,001 | < 0,001 | 0,002 | < 0,001 |
| PFOA | µg/l | 0,001 | 0,003 | 0,004 | 0,008 | 0,001 |
| PFNA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFDA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFUnA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFDoA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFBS | µg/l | < 0,001 | 0,001 | 0,002 | 0,002 | < 0,001 |
| PFPeS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFHxS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | 0,001 | 0,003 | < 0,001 |
| PFHpS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFOS | µg/l | 0,003 | 0,005 | 0,004 | 0,011 | 0,007 |
| PFDS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFOSA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| HPFHpA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| H2PFDA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| H4PFUnA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| H4PFOS | µg/l | 0,003 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |

B) Flächen (n = 6), die mit Klärschlamm von Kläranlagen beaufschlagt wurden, die bei den landesweiten Untersuchungen 2007 und 2008 und weiteren Folgeuntersuchungen unauffällig waren (vgl. Tab. 22).

Tab. 28: PFC-Gehalte im Eluat der Bodenproben – Kläranlagen Schelklingen, Tennenbronn und Krauchenwies

| | Fläche | K4A1 – Eluat | K4B1 – Eluat | K5A1 – Eluat | K5A2 – Eluat | K6A1 – Eluat | K6A2 – Eluat |
|---------|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| PFBA | µg/l | 0,005 | < 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,003 | 0,004 |
| PFPA | µg/l | 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | 0,002 | 0,002 |
| PFHxA | µg/l | 0,002 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | 0,004 | 0,004 |
| PFHpA | µg/l | 0,003 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | 0,006 | 0,005 |
| PFOA | µg/l | 0,008 | < 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,016 | 0,017 |
| PFNA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | 0,004 | 0,004 |
| PFDA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFUnA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFDoA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFBS | µg/l | 0,002 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | 0,003 | 0,003 |
| PFPeS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFHxS | µg/l | 0,002 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | 0,002 | 0,003 |
| PFHpS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFOS | µg/l | 0,013 | 0,002 | 0,007 | 0,007 | 0,015 | 0,027 |
| PFDS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| PFOSA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| HPFHpA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| H2PFDA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| H4PFUnA | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| H4PFOS | µg/l | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |

In den Eluaten von allen 11 Untersuchungs- bzw. Teilflächen wurden PFC in sehr geringen Konzentrationen gemessen. Der höchste Gehalt einer einzelnen PFC-Verbindung war die in der Probe K6A2 gemessene Konzentration von PFOS mit 0,027 µg/l. Die perfluorierten Carbonsäuren PFOA und PFBA waren mit Ausnahme von 2 Proben in allen Eluatproben nachzuweisen. In ein-

zelen Eluaten wurden darüber hinaus noch Spuren an PFPA, PFHxA, PFHpA, PFNA, PFBS, PFHxS und H4PFOS gefunden. In keiner Probe konnte PFDA, PFUnA, PFDoA, PFPeS, PFHpS, PFDS, PFOSA, HPFHpA, H2PFDA und H4PFUnA nachgewiesen werden.

Abbildung 7 zeigt das Verteilungsmuster der gemessenen PFC in den wässrigen Eluaten.

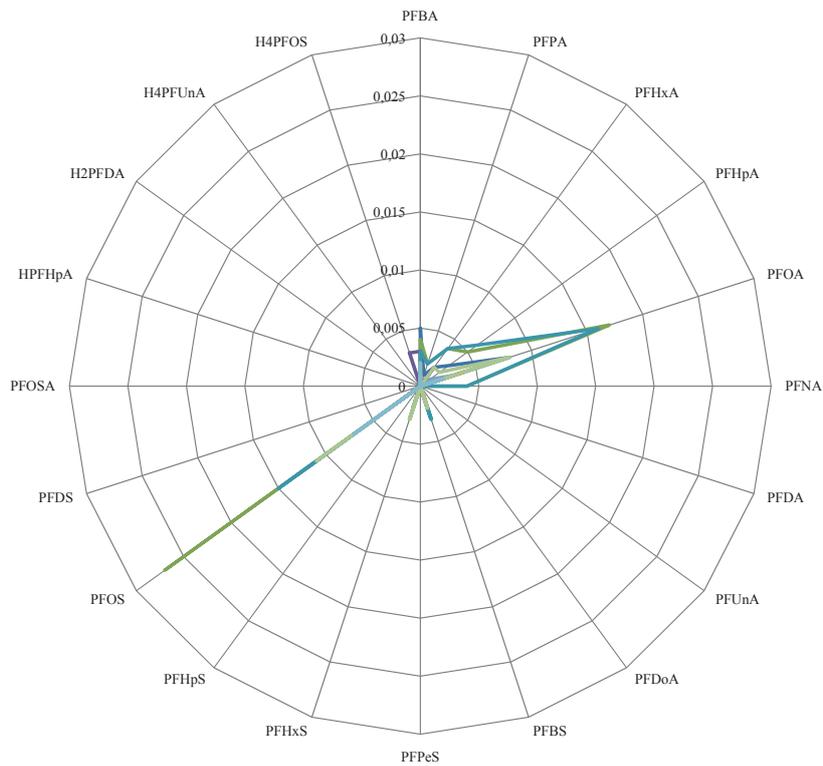


Abb. 7: Verteilungsmuster der Konzentrationen der 20 PFC in den wässrigen Eluaten in µg/l

Der Anteil der Konzentrationen der einzelnen 20 PFC an der Summenkonzentration der 11 Eluatproben wird in Abbildung 8 veranschaulicht. Die 5 Flächen, die mit Klärschlamm von Kläranlagen beaufschlagt wurden, bei denen

erhöhte PFC-Belastungen im Klärschlamm festgestellt wurden, sind schwarz umrandet.

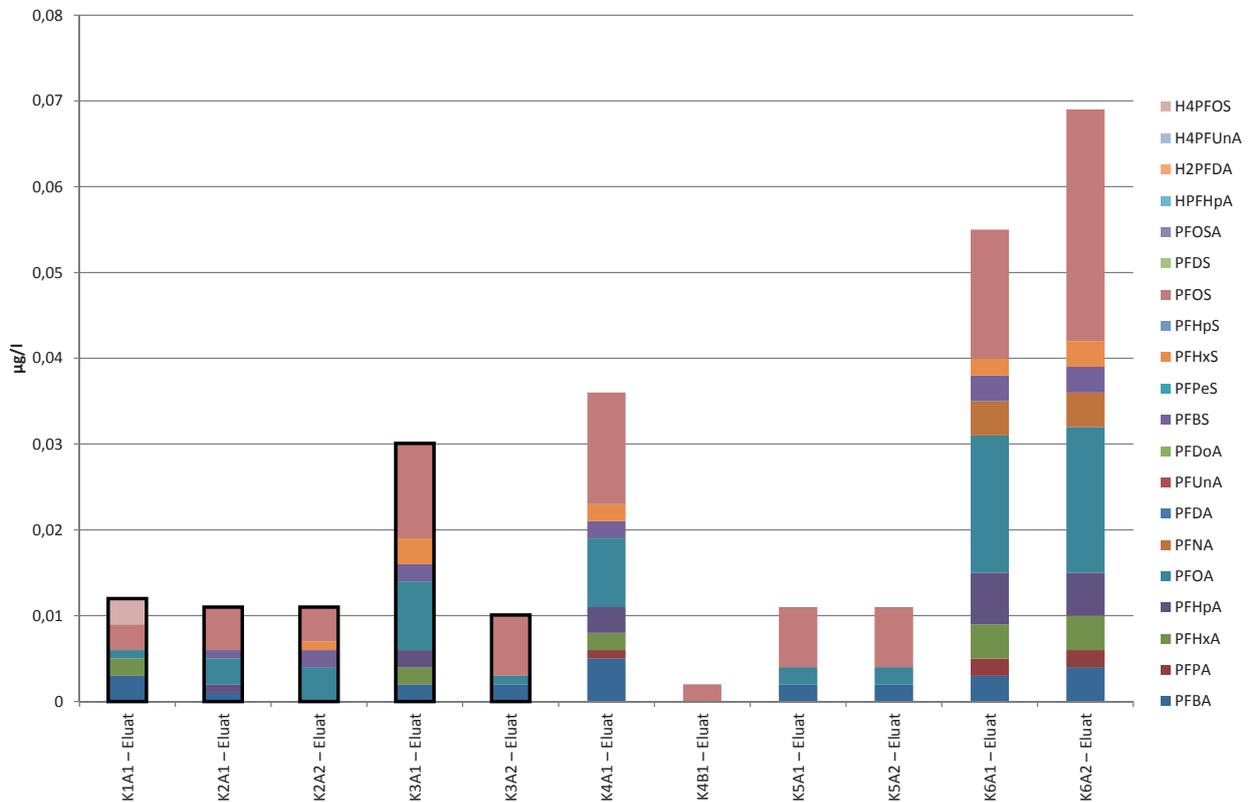


Abb. 8: PFC-Summenkonzentrationen der wässrigen Eluate und Anteile der einzelnen PFC in µg/l

Die Verteilung der Konzentrationen der 20 PFC-Einzelsubstanzen in den 11 Eluatproben sind als Boxplots in Abbildung 9 dargestellt. Dabei stellen die Boxgrenzen das 1. und 3. Quartil (25% und 75%) dar. Der Median

(50. Perzentil) ist als Balken eingezeichnet. Die Whiskers (Antennen) stellen das 10 %ige und das 90%ige Quantil dar.

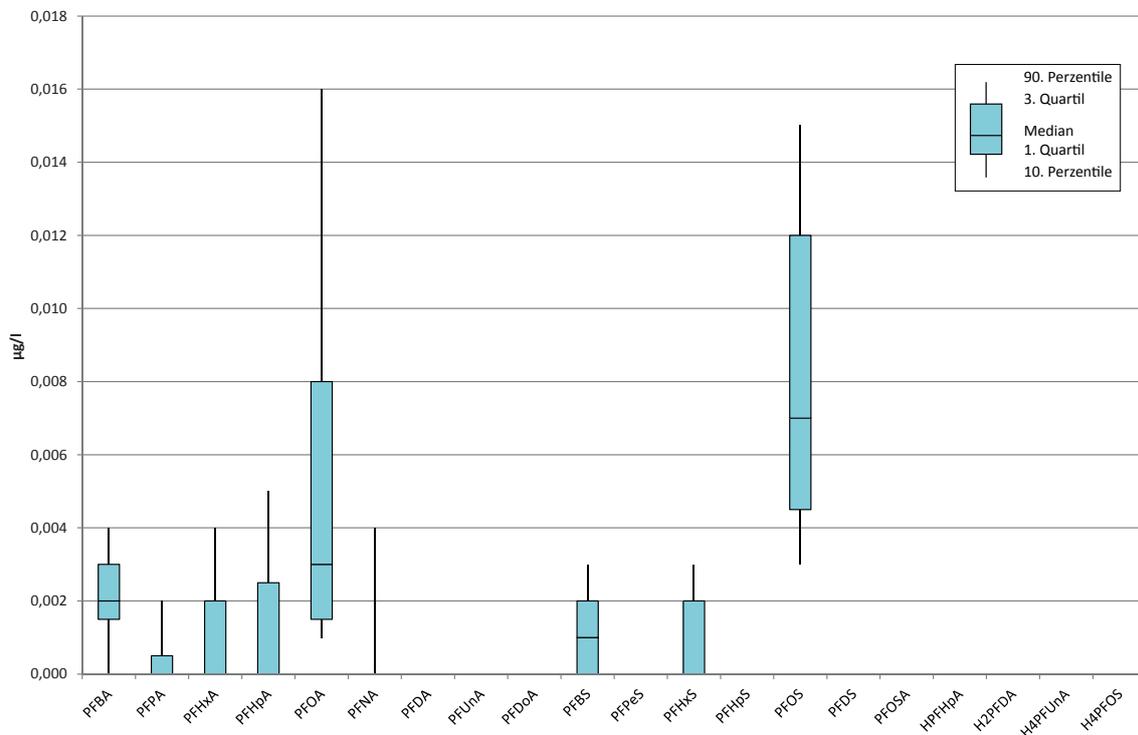


Abb. 9: Verteilung der Konzentrationen der 20 PFC-Einzelsubstanzen in den wässrigen Eluaten der 11 Proben

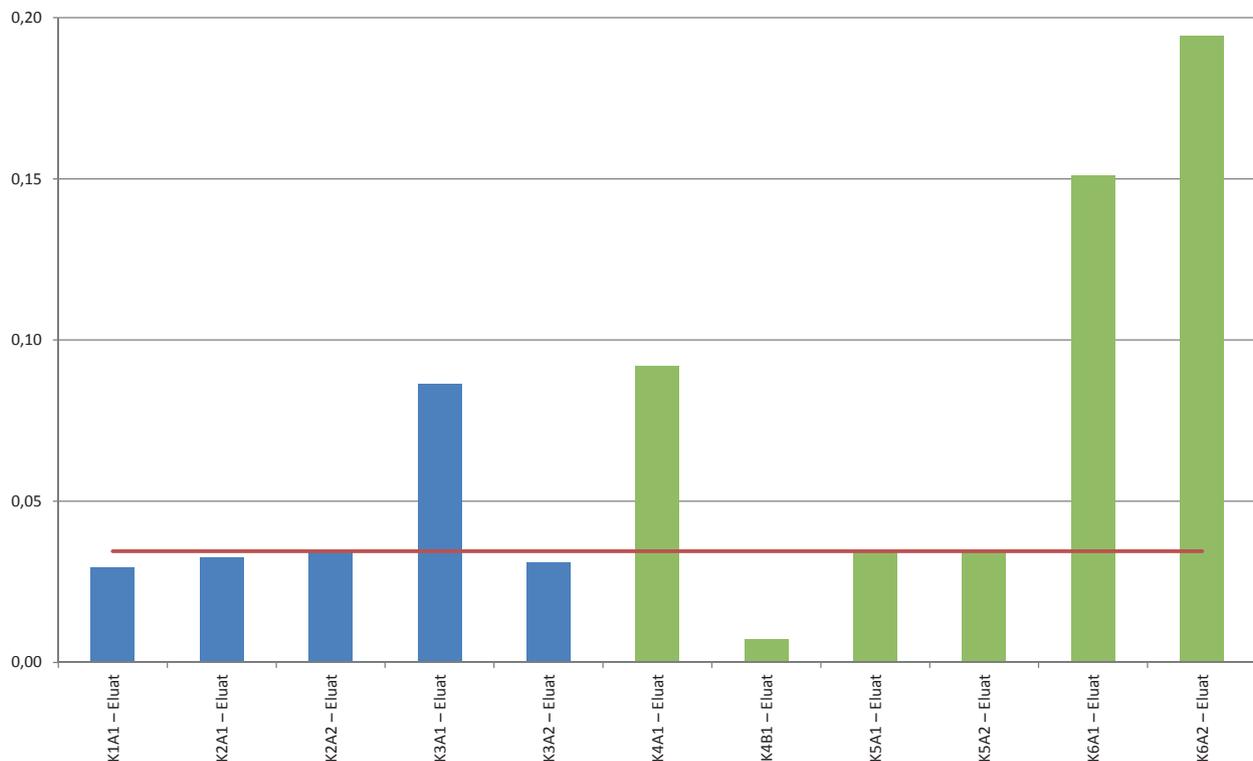


Abb. 10: PFC-Quotientensummen in den wässrigen Eluaten, berechnet nach dem UM-Erlass [UM 2015], sowie Median (rote Linie) der Quotientensummen. Die 5 Flächen, die mit Klärschlamm von Kläranlagen beaufschlagt wurden, bei denen bei den landesweiten Untersuchungen 2007 und 2008 PFC-belastete Klärschlämme festgestellt wurden, sind blau gekennzeichnet.

Abbildung 10 zeigt die berechneten PFC-Quotientensummen, die zur Bewertung des gemeinsamen Auftretens mehrerer PFC-Substanzen gemäß dem Erlass des Umweltministeriums Baden-Württemberg vom 17.06.2015 [UM 2015] heranzuziehen sind. Die PFC-Quotientensummen liegen zwischen 0,01 und 0,19 und damit deutlich unter dem Grenzwert von 1. Der Median der Quotientensummen aller untersuchten Proben beträgt 0,03, das arithmetische Mittel beträgt 0,06.

3.7 Diskussion der Ergebnisse

3 der 11 mit Klärschlamm beaufschlagten Flächen wiesen in der Feststoffprobe des Bodenhorizonts 0-30 cm PFOS in sehr geringer Konzentration (1 µg/kg TS) auf, was der Bestimmungsgrenze für PFC im Feststoff entspricht. Die Feststoffgehalte der anderen 19 analysierten PFC lagen unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg TS. Vergleichend hierzu wurden beispielsweise in Böden im Landkreis Rastatt PFOS-Gehalte von bis zu 527 µg/kg TS gefunden. In den Eluaten der 11 Bodenproben wurden mehrere PFC, jedoch ebenfalls nur in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen. Dass im Eluat mehr einzelne PFC nachweisbar sind, liegt daran, dass die Bestimmungsgrenze von 0,001 µg/l für die PFC-Gehalte in den wässrigen Eluaten deutlich niedriger ist als für die Feststoffgehalte (1 µg/kg). Die Höhe der gemessenen Feststoff- und Eluatgehalte in den 11 Proben ist unabhängig davon, ob es sich um Flächen mit Klärschlamm von Kläranlagen handelt, die bei den landesweiten Untersuchungen 2007 und 2008 erhöhte PFC-Belastungen aufwiesen. Die gemessenen PFC-Gehalte im Feststoff und im Eluat liegen in der gleichen Größenordnung wie die Hintergrundgehalte an PFC in Böden, die in aktuellen Untersuchungen der LUBW gemessen wurden [LUBW

2016a]. Wie schon in Kapitel 2.7 für die mit Kompost beaufschlagten Flächen ausführlich diskutiert, deuten damit auch die hier festgestellten PFC-Gehalte in mit Klärschlamm beaufschlagten Flächen darauf hin, dass es sich um ubiquitäre Hintergrundgehalte an PFC in Böden handelt.

Unterstützt wird dieses Indiz durch die Untersuchung von 2 Flächen in Baden-Württemberg im Jahr 2007, auf die bis zum Jahr 2006 wiederholt PFC-belasteter Klärschlamm aufgebracht wurde [Landtag von Baden-Württemberg 2008]. Auf beiden Flächen konnten keine PFC im Feststoff nachgewiesen werden. Weiterhin zeigte ein landesweites PFC-Screening des Bayerischen Landesamtes für Umwelt (LfU) und der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL) aus dem Jahr 2006, dass Klärschlamm auf den untersuchten Flächen keine Einträge an PFOS und PFOA verursacht haben [LfU 2006]. In keiner der 16 mit Klärschlamm beaufschlagten Nutzflächen konnten PFOS oder PFOA im Feststoff nachgewiesen werden. Eluatuntersuchungen wurden nicht durchgeführt.

Auch eine Frachtenbetrachtung zeigt, dass kommunaler Klärschlamm nicht die Ursache von hohen PFC-Belastungen in Böden sein kann. Im Rahmen der Ursachenermittlung für die PFC-Belastungen in Rastatt, Baden-Baden und Mannheim hat die LUBW ein Exceltool zur Berechnung der theoretischen PFC-Bodengehalte entwickelt. Demnach sind die PFC-Gehalte im Boden im Wesentlichen von der Einmischtiefe, der Dichte des Bodens, der Aufbringungsmenge an Kompost bzw. Klärschlamm und der PFC-Konzentration des Komposts bzw. Klärschlamm abhängig. In Tabelle 30 erfolgt eine rechnerische Abschätzung der jährlich zu erwartenden PFC-Aufbringungsmengen. Die Abschätzungen erfolgen auf

Tab. 29: Zulässige Aufbringungsmengen an Klärschlamm, Klärschlammkomposten und Bioabfällen

| | | Klärschlamm | Klärschlammkomposte | Bioabfälle (Anhang 1 Nummer 1 BioAbfV) |
|----------------------------------------------------|----------------------|--------------|---------------------|----------------------------------------|
| Rechtsgrundlage | | § 6 AbfKlärV | § 6 AbfKlärV | § 6 BioAbfV |
| zulässige Aufbringungsmenge innerhalb von 3 Jahren | kg TM/ha | 5.000 | 10.000 | 20.000 bzw. 30.000 |
| | kg TM/m ² | 0,5 | 1,0 | 2,0 bzw. 3,0 |
| Ø Aufbringungsmenge pro Jahr | kg TM/ha | 1.670 | 3.330 | 6.670 bzw. 10.000 |
| | kg TM/m ² | 0,167 | 0,333 | 0,667 bzw. 1,0 |

Tab. 30: Berechnung der maximal zulässigen jährlichen PFC-Aufbringung in $\mu\text{g}/\text{m}^2$ bzw. g/ha

| | | Klärschlamm | Klärschlammkomposte | Bioabfälle (Anhang 1 Nummer 1 BioAbfV) |
|-----------------------------------|--------------------------|-------------|---------------------|----------------------------------------|
| maximale PFC-Aufbringung pro Jahr | $\mu\text{g}/\text{m}^2$ | 16,7 | 33,3 | 66,7 bzw. 100 |
| | g/ha | 0,167 | 0,333 | 0,667 bzw. 1,0 |

Grundlage der maximal zulässigen Aufbringungsmengen an Klärschlamm, Klärschlammkomposten oder Bioabfällen gemäß Klärschlammverordnung (AbfKlärV) und Bioabfallverordnung (BioAbfV) (Tabelle 29) sowie auf Grundlage des PFC-Grenzwerts nach Düngemittelverordnung (DüMV) von $100 \mu\text{g}/\text{kg}$.

Im Rahmen des Landesmessprogramms wurde 2007 für die Kläranlage Geislingen an der Steige ein hoher PFC-Gehalt von $4.177 \mu\text{g}/\text{kg}$ im Klärschlamm festgestellt. Unter der Annahme einer solchen etwa 40-fachen Überschreitung des PFC-Grenzwerts nach DüMV und einer angenommenen jährlichen Ausbringungsmenge von Klärschlamm in Höhe von $1.670 \text{ kg TM}/\text{ha}$ ergäbe sich ein

potenzieller PFC-Eintrag von rund $6,68 \text{ g PFC}$ pro Hektar und Jahr. Im Raum Rastatt/Baden-Baden beträgt die spezifische PFC-Flächenbelastung im Durchschnitt bis zu $977 \text{ g}/\text{ha}$ [Landratsamt Rastatt 2015]. Rechnerisch ohne Berücksichtigung von Stoffverlagerungen müsste demzufolge eine Fläche rund 150 Jahre mit einem solchen stark belasteten Klärschlamm ($4.177 \mu\text{g}/\text{kg}$) beaufschlagt worden sein, um PFC-Belastungen in der festgestellten Größenordnung verursachen zu können. Da dies unrealistisch ist, kann die Ausbringung von Klärschlämmen als maßgebliche Ursache der hohen PFC-Belastungen der Böden im Raum Rastatt/Baden-Baden mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

4 Literatur

BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT (LfU) (2006):

www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/doc/pft_in_bodenproben.pdf,
13.11.2015.

DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (2011A):

DIN 38414-14. 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). Normenausschuss Wasserwesen (NAW). Berlin.

DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (2011B):

DIN 38407-42. Bestimmung von ausgewählten Perfluoroalkyl- und Polyfluoroalkyl-Verbindungen (PFASs) mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometrie (HPLC-MS/MS) nach Festphasenextraktion (F42). Normenausschuss Wasserwesen (NAW). Berlin.

DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (2012):

DIN 19527. Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg. Normenausschuss Wasserwesen (NAW). Berlin.

LANDRATSAMT RASTATT – UMWELTAMT (2015):

Vermerk: Klärschlammverwertung – Bodenuntersuchungen von Flächen im Landkreis Rastatt, die mit Klärschlammkompost beaufschlagt wurden. Zur Anfrage des RP Karlsruhe vom 11.September 2015. 13.11.2015. Rastatt.

LANDTAG VON BADEN-WÜRTTEMBERG (2008):

Drucksache 14/2467. Antrag der Abg. Dr. Gisela Splett u. a. GRÜNE und Stellungnahme des Umweltministeriums. Reduzierung der PFT-Einträge in Gewässer. Stuttgart.

LUBW LANDESANSTALT FÜR UMWELT, MESSUNGEN UND NATURSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (2015A):

Untersuchung von Boden, Grundwasser und Regenwürmern auf organische und anorganische Schadstoffe in den Landkreisen Karlsruhe und Rastatt sowie im Stadtkreis Baden-Baden – Abschlussbericht. Karlsruhe.

LUBW LANDESANSTALT FÜR UMWELT, MESSUNGEN UND NATURSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (2015B):

Kompostierungsanlagen zur Behandlung von kommunalen Bio- und Grünabfällen. Karlsruhe.

LUBW LANDESANSTALT FÜR UMWELT, MESSUNGEN UND NATURSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (2016A):

PFC – Hintergrundgehalte in Böden. Untersuchung an Standorten des Bodendauerbeobachtungs-Programms Baden-Württemberg. Karlsruhe.

LUBW LANDESANSTALT FÜR UMWELT, MESSUNGEN UND NATURSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (2016B):

Per- und polyfluorierte Chemikalien - Hintergrundwerte und mögliche Eintragsquellen in Böden in Nichtschadensfällen. Karlsruhe.

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.

UMWELTBUNDESAMT (UBA) (2016):

Investigations on the presence and behavior of precursors to perfluoroalkyl substances in the environment as a preparation of regulatory measures. Berlin.

UMWELTMINISTERIUM BADEN-WÜRTTEMBERG (UM) (2007A):

Presseinformation. Perfluorierte Tenside (PFT) im Klärschlamm in Baden-Württemberg -Hintergründe, Ergebnisse, Perspektiven- Pressekonferenz am 3. August 2007 in Stuttgart. Stuttgart.

UMWELTMINISTERIUM BADEN-WÜRTTEMBERG (UM) (2007B):

Perfluorierte Tenside (PFT) in kommunalen Klärschlämmen. Obligatorische PFT-Untersuchung nach § 3 Abs. 5 AbfKlärV. Stuttgart.

UMWELTMINISTERIUM BADEN-WÜRTTEMBERG (UM) (2008):

Zwischenbericht. Perfluorierte Tenside (PFT) in Baden-Württemberg. Ergebnisse und Perspektiven. Stand August 2008. Stuttgart.

UMWELTMINISTERIUM BADEN-WÜRTTEMBERG (UM) (2015):

Vorläufige GFS-Werte PFC für das Grundwasser und Sickerwasser aus schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten. Stuttgart.

5 Abbildungen

| | | |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abb. 1: | Untersuchungsstandorte der mit Kompost beaufschlagten Flächen | 14 |
| Abb. 2: | Verteilungsmuster der gemessenen Konzentrationen der 20 PFC in den wässrigen Eluaten in $\mu\text{g/l}$ | 23 |
| Abb. 3: | PFC-Summenkonzentrationen in den wässrigen Eluaten und Anteile der einzelnen PFC in $\mu\text{g/l}$ | 24 |
| Abb. 4: | Verteilung der Konzentrationen der 20 PFC-Einzelsubstanzen in den wässrigen Eluaten der 43 Proben | 24 |
| Abb. 5: | PFC-Quotientensummen in den wässrigen Eluaten, berechnet nach UM-Erlass [UM 2015], sowie Median (rote Linie) der Quotientensummen | 25 |
| Abb. 6: | Untersuchungsstandorte der mit Klärschlamm beaufschlagten Flächen | 30 |
| Abb. 7: | Verteilungsmuster der Konzentrationen der 20 PFC in den wässrigen Eluaten in $\mu\text{g/l}$ | 35 |
| Abb. 8: | PFC-Summenkonzentrationen der wässrigen Eluate und Anteile der einzelnen PFC in $\mu\text{g/l}$ | 35 |
| Abb. 9: | Verteilung der Konzentrationen der 20 PFC-Einzelsubstanzen in den wässrigen Eluaten der elf Proben | 36 |
| Abb. 10: | PFC-Quotientensummen in den wässrigen Eluaten, berechnet nach dem UM-Erlass [UM 2015], sowie Median (rote Linie) der Quotientensummen | 36 |

6 Tabellen

| | | |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tab. 1: | Kompostierungsanlage 2 (Regierungsbezirk Karlsruhe) | 13 |
| Tab. 2: | Kompostierungsanlage 3 (Regierungsbezirk Freiburg) | 13 |
| Tab. 3: | Kompostierungsanlage 5 (Regierungsbezirk Stuttgart) | 13 |
| Tab. 4: | Kompostierungsanlage 6 (Regierungsbezirk Karlsruhe) | 13 |
| Tab. 5: | Kompostierungsanlage 4 (Regierungsbezirk Stuttgart) | 13 |
| Tab. 6: | Kompostierungsanlage 1 (Regierungsbezirk Karlsruhe) | 14 |
| Tab. 7: | Untersuchte per- und polyfluorierte Verbindungen (PFC) | 15 |
| Tab. 8: | PFC-Gehalte in Bodenproben – Kompostierungsanlage 2 | 16 |
| Tab. 9: | PFC-Gehalte in Bodenproben – Kompostierungsanlage 3 | 17 |
| Tab. 10: | PFC-Gehalte in Bodenproben – Kompostierungsanlage 5 | 17 |
| Tab. 11: | PFC-Gehalte in Bodenproben – Kompostierungsanlage 6 | 18 |
| Tab. 12: | PFC-Gehalte in Bodenproben – Kompostierungsanlage 4 | 18 |
| Tab. 13: | PFC-Gehalte in Bodenproben – Kompostierungsanlage 1 | 19 |
| Tab. 14: | Statistische Auswertung der Messergebnisse in Bezug auf die Kompostierungsanlagen | 19 |
| Tab. 15: | PFC-Gehalte in Eluat – Kompostierungsanlage 2 | 20 |
| Tab. 16: | PFC-Gehalte im Eluat – Kompostierungsanlage 3 | 20 |
| Tab. 17: | PFC-Gehalte im Eluat – Kompostierungsanlage 5 | 21 |
| Tab. 18: | PFC-Gehalte im Eluat – Kompostierungsanlage 6 | 21 |
| Tab. 19: | PFC-Gehalte im Eluat – Kompostierungsanlage 4 | 22 |
| Tab. 20: | PFC-Gehalte im Eluat – Kompostierungsanlage 1 | 22 |
| Tab. 21: | Ausgewählte Flächen, die mit Klärschlamm von Kläranlagen beaufschlagt wurden, bei denen bei den landesweiten Untersuchungen 2007 und 2008 PFC-belastete Klärschlämme festgestellt wurden | 28 |
| Tab. 22: | Ausgewählte Flächen, die mit Klärschlamm von Kläranlagen beaufschlagt wurden, die bei den landesweiten Untersuchungen 2007 und 2008 und weiteren Folgeuntersuchungen unauffällig waren | 28 |
| Tab. 23: | Untersuchte per- und polyfluorierte Verbindungen (PFC) | 31 |
| Tab. 24: | PFC-Gehalte in Bodenproben – Kläranlagen Sigmaringendorf, Aichhalden und Geislingen an der Steige | 32 |
| Tab. 25: | PFC-Gehalte in Bodenproben – Kläranlagen Schelklingen, Tennenbronn und Krauchenwies | 32 |
| Tab. 26: | Statistische Auswertung der Messergebnisse in Bezug auf die ausgewählten Kläranlagen | 33 |
| Tab. 27: | PFC-Gehalte im Eluat der Bodenproben – Kläranlagen Sigmaringendorf, Aichhalden und Geislingen an der Steige | 33 |
| Tab. 28: | PFC-Gehalte im Eluat der Bodenproben – Kläranlagen Schelklingen, Tennenbronn und Krauchenwies | 34 |
| Tab. 29: | Zulässige Aufbringungsmengen an Klärschlamm, Klärschlammkomposten und Bioabfällen | 37 |
| Tab. 30: | Berechnung der maximalen jährlichen PFC-Aufbringung in $\mu\text{g}/\text{m}^2$ bzw. g/ha | 38 |

