

Bedeutung perfluorierter Kohlenwasserstoffe (PFC) bei der Bioabfallverwertung

In 2014 sind in Baden-Württemberg in den Landkreisen Baden-Baden und Rastatt auf bestimmten landwirtschaftlichen Flächen hohe Gehalte an PFC-Verbindungen festgestellt worden. Die zuständigen Stellen gehen dem Verdacht nach, dass diese Verbindungen in den Jahren 2005 bis 2008 über Aufbringungen von Papierfaserschlämmen eingetragen wurden, die mit Komposten aus der Bioabfallverwertung vermischt waren.

Die Bundesgütegemeinschaft Kompost (BGK) e.V. hat die Vorfälle - die auch in der Presse eine breite Resonanz fanden - zum Anlass für dieses Themenpapier genommen. Das Papier soll Bioabfallbehandlern sowie der Öffentlichkeit Informationen zur Bewertung des Themas geben.

1. Was sind PFC bzw. PFT?

Perfluorierte organische Verbindungen sind eine Stoffklasse, an deren Kohlenstoffgerüst die Wasserstoffatome vollständig durch Fluoratome ersetzt sind. Dadurch verfügen diese Verbindungen über äußerst hohe chemische wie thermische Stabilität. Eine Gruppe innerhalb dieser Stoffklasse, die Perfluortenside (PFT), umfasst oberflächenaktive Substanzen, die aus einer hydrophoben Kohlenstoffkette und einer hydrophilen Kopfgruppe bestehen.

Die beiden bekanntesten und zugleich verbreitetsten Vertreter der PFT sind Perfluorooctansulfonat (PFOS) und Perfluorooctansäure (PFOA) [21].

PFT gehören zu der Stoffgruppe der Per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC), von denen insgesamt über 800 verschiedene Verbindungen bekannt sind [1].

Perfluorierte Kohlenwasserstoffe sind anthropogenen Ursprungs. Natürliche Quellen für diese Stoffklasse gibt es nicht. Heute lassen sie sich weltweit in Gewässern, in der Atmosphäre sowie in menschlichem und tierischem Gewebe und Blut nachweisen [21]. Sie weisen eine lange Persistenz im menschlichen und tierischen Organismus auf, stehen im Verdacht kanzerogen zu sein und werden als fortpflanzungsgefährdend eingestuft [2].

PFT sind zum Großteil gut wasserlöslich und können daher auch von Pflanzen aufgenommen werden [21]. Versuche des Fraunhofer-Instituts Schmallenberg mit Gras, Silomais, Kartoffeln und Weizen haben gezeigt, dass mit höherer Bodenbelastung auch die PFC-Gehalte in den Pflanzen steigen (hier PFOA und PFOS) [4].

Neuere Untersuchungen des Landwirtschaftlichen Technologiezentrum Karlsruhe (LTZ) auf kurzkettigere PFC-Verbindungen haben gezeigt, dass auch diese Verbindungen von Pflanzen aufgenommen werden können. Aktuell werden hierzu weitere Untersuchungen durchgeführt [5].

2. Wo und warum werden PFC eingesetzt

Wegen ihrer oberflächenaktiven Eigenschaften (wasser-, fett- und schmutzabweisend) werden PFT-Verbindungen in

zahlreichen Industrie- und Konsumprodukten verwendet. So werden sie bei der Textilindustrie beispielsweise zur Herstellung atmungsaktiver Jacken und in der Papierherstellung zur Produktion von schmutz-, fett- und wasserabweisenden Papieren eingesetzt. Aber auch bei der Herstellung von Teflonbeschichtungen, in Galvaniken, in der Fotoindustrie, zur Herstellung von Lacken und Farben sowie zur Herstellung von Feuerlöschschäumen werden PFT-Verbindungen verwendet.

Die langjährige industrielle Nutzung sowie die hohe Persistenz der Stoffe haben dazu geführt, dass PFT-Verbindungen mittlerweile in allen Umweltkompartimenten (Boden, Wasser, Luft) anzutreffen sind [3].

Das Inverkehrbringen und die Verwendung von PFOS ist - abgesehen von einigen Ausnahmen und Übergangsfristen - laut EU-Richtlinie 2006/122/EG seit dem 12. Dezember 2006 verboten.

3. PFC in der Umwelt

Böden

In Böden können PFC-Verbindungen etwa über Dünge- und Bodenverbesserungsmittel eingetragen werden. PFC-Verbindungen können im Boden versickern, oder aus belasteten Gewässern durch Versickern derselben im Randbereich in das Grundwasser gelangen.

In Tabelle 1 sind PFT-Gehalte für die Leitsubstanzen PFOA und PFOS sowie deren Summe für Böden mit unterschiedlichen Belastungen aufgeführt. Unbelastete Böden weisen Gehalte $< 10 \mu\text{g}/\text{kg TM}$ auf. In belasteten Böden können die Gehalte höher sein.

Trinkwasser

Als Hauptquellen für Verunreinigungen in Oberflächengewässern werden Abwässer aus der Industrie und aus Haushaltungen

Tabelle 1: Gehalte an PFOA und PFOS in Böden [10, soweit nicht anders angegeben]

Substrat	PFOA	PFOS	Summe PFT
	$\mu\text{g}/\text{kg TM}$		
Oberböden Landwirtschaft Bayern mit anthropogener Vorbelastung (Leitindikator PAK) (n=21)	< 10	< 10	< 10
Oberböden Landwirtschaft Bayern lange mit Klärschlamm oder Bioabfall beaufschlagt (n=29)	< 10	< 10	< 10
Oberböden Landwirtschaft Hessen PFC-Vorfall Hessen, 2003/4, 2006. Aufbringung von als Dünger deklarierter PFT-Chemieschlamm (n=6)	< 10 bis 32	< 10 bis 45	12,5 bis 78
Oberböden Landwirtschaft Baden-Württemberg [26] PFC-Vorfall Mittelbaden, 2014. Höchstwerte PFC-belasteter Flächen. Für die Belastungen ggf. verantwortliche Ursachen werden noch geprüft	keine Angabe	keine Angabe	22 bis 442 (PFC-Verbindungen)
Böden Landwirtschaft NRW [11] PFT-Vorfall Einzugsgebiet Ruhr, 2006. Aufbringung von als Dünger deklarierter PFT-Chemieschlamm	< 10 bis 910	< 10 bis 8600	< 10 bis 9250

sowie Abschwemmungen von landwirtschaftlichen Nutzflächen diskutiert, wie dies in 2006 in Nordrheinwestfalen im Ruhreinzugsgebiet der Fall war.

Eine UBA-Studie zu Rückständen perfluorierter Chemikalien in der Nord- und Ostsee weist die höchsten Konzentrationen an der Elbmündung bei Stade nach [22].

Die Studie zeigt, dass kommunale Abwässer, die hauptsächlich von Haushalten stammen, die wasserlöslichen PFC in die Elbe eintragen. Hier liegt der Schluss nahe, dass PFC-Verbindungen im Abwasser auch aus Verbraucherprodukten wie Textilien stammen.

Die PFC-Belastung des Rohwassers deutscher Trinkwasserbrunnen liegt meist im ein- bis zweistelligen ng/l-Bereich. Konzentrationen oberhalb des Vorsorgewertes der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit beim UBA sind die Ausnahme und die Folge eines Eintrags von PFC aus lokalen oder temporären Belastungsschwerpunkten [23].

4. Grenzwerte und Orientierungswerte

Düngemittel

Grenzwerte für PFC sind derzeit nur für Düngemittel bestimmt [6]. Nach § 3 Absatz 1 Nr. 3 der Düngemittelverordnung (DüMV) vom 05.12.2012 gilt für Düngemittel der in Anlage 2 Tabelle 1.4 DüMV genannte PFT-Grenzwert (hier: Summe aus PFOA und PFOS) von 100 µg/kg TM (= 0,1 mg/kg TM).

Tabelle 2: Grenzwert und Kennzeichnungsschwelle für PFT in Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln nach DüMV [6]

Grenzwerte der Düngemittelverordnung (DüMV) für PFT (Summe PFOA + PFOS)	
Grenzwert	Kennzeichnungsschwelle
100 µg/kg TM	50 µg/kg TM

Zugrunde liegt ein Maßnahmewert von jeweils 50 µg/kg TM für die Einzelsubstanzen PFOA und PFOS (in der Summe 100 µg/kg TM). Der Grenzwert gilt auch für jeden einzelnen Ausgangsstoff, der nach Anlage 2 Tabellen 6 bis 8 DüMV für die Herstellung des Düngemittels eingesetzt wurde.

Für das Inverkehrbringen von Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln sowie für Wirtschaftsdünger (soweit diese nicht nach Anlage 1 Abschnitt 3 DüMV als Düngemittel in Verkehr gebracht werden) gelten die vorgenannten Bestimmungen nach § 4 Absatz 1 Nr. 3 gleichermaßen.

Ab Gehalten von 50 µg/kg TM ist für alle vorgenannten Stoffe die Summe der perfluorierten Tenside (PFOA + PFOS) zu kennzeichnen.

Trinkwasser und Lebensmittel

Für Trinkwasser und Lebensmittel sind für PFC keine Grenzwerte definiert. Die Trinkwasserkommission des Umweltbundesamtes (UBA) hat jedoch Orientierungswerte herausgegeben, anhand derer eine Bewertung vorgenommen werden kann [8].

Der 'Trinkwasserleitwert' (LW) beträgt ≤0,3 µg/l Trinkwasser. Er gibt die Höhe an, bis zu welcher die lebenslange Aufnahme von PFOS und PFOA für alle Bevölkerungsgruppen nicht gesundheitsschädlich ist. Kurzzeitige Überschreitungen sind dabei noch nicht Besorgnis erregend [9].

Der 'Gesundheitliche Orientierungswert' (GOW) beträgt ≤0,1 µg/l Trinkwasser. Er gilt als langfristiges Mindest-Qualitätsziel und dient dem vorsorgeorientierten und generationsübergreifenden Trinkwasserschutz.

Der vorsorgliche Maßnahmenwert für Säuglinge und sensible Gruppen (VMW_s) beträgt 0,5 µg/l Trinkwasser. Wird der Wert überschritten, sollte das Trinkwasser nicht mehr für die Zubereitung von Säuglingsnahrung und von stillenden Müttern verwendet werden.

Ist der 'Maßnahmenwert für Erwachsene' (VMW₀) in Höhe von 5 µg/l Trinkwasser überschritten, sollte das Wasser weder als Trinkwasser, noch als Wasser für die Zubereitung von Lebensmitteln benutzt werden.

Die Werte sind, das betont die Trinkwasserkommission, niedriger angesetzt, als sie wissenschaftlich begründbar wären.

Angesichts der bestehenden Datenlücken und der Möglichkeit, dass derzeit noch nicht alle möglichen Belastungen durch weitere, kürzer- oder länger-kettigere PFC-Verbindungen erkannt sind, soll die Bevölkerung nach dem derzeitigen Kenntnisstand bestmöglich geschützt werden [21].

5. Gehalte an PFC in bestimmten Stoffen der Kreislaufwirtschaft

Papierfaserschlamm

Beim aktuellen PFC-Vorfall in Mittelbaden wird vermutet, dass die Einträge durch Papierfaserschlämme aus dem Altpapierrecycling verursacht sein könnten, die in den Jahren 2005 bis 2008 auf bestimmten Flächen ausgebracht worden sind. Schlämme aus der Erzeugung von Recyclingpapier sind als Ausgangsstoff für Dünger bereits damals unzulässig gewesen.

Tabelle 3: Orientierungswerte für PFC in Trinkwasser[8]

Orientierungswerte für Trinkwasser für PFT (Summe PFOA + PFOS)			
LW	GOW	VMW _s	VMW ₀
µg/l			
≤ 0,3	≤ 0,1	0,5	5,0

LW: Trinkwasser Leitwert

GOW: Gesundheitlicher Orientierungswert des UBA; Trinkwasser-Zielwert

VMW_s: Vorsorglicher Maßnahmenwert für Säuglinge

VMW₀: Maßnahmenwert für Erwachsene

Tabelle 4 zeigt Untersuchungsergebnisse von Frischfaserschlämmen aus der Weißpapierherstellung sowie von Faserschlämmen aus der Recyclingpapierherstellung. In beiden Fällen liegen die Gehalte unter dem Grenzwert der Düngemittelverordnung, in der Regel auch unter der Bestimmungsgrenze von 10 µg/kg TM.

Ob die in den Jahren 2005 bis 2008 in Mittelbaden ausgebrachten Schlämme aus der Recyclingpapierherstellung höhere PFC-Gehalte aufgewiesen haben, kann bisher nicht sicher nachvollzogen werden.

Bioabfall (Kompost und Gärprodukte)

Die getrennte Sammlung und Verwertung von Bioabfällen hat sich in Deutschland in den vergangenen 30 Jahren fest etabliert. Seit dem 1.1.2015 ist sie auch verpflichtend [24]. Die Behandlung der Bioabfälle erfolgt i.d.R.

Tabelle 4: PFC-Verbindungen in Papierfaserschlämmen [27]

Substrat	PFOA	PFOS	Summe PFT	Grenzwert Summe PFT
	µg/kg TM			
Frischfaserschlämme aus der Weißpapierherstellung (n=11)	< 10 bis 11	< 10	< 10 bis 11	100
Faserschlämme aus Papierherstellung mit Altpapier (n=8)	< 10	< 23	< 10 bis 23	

über die Kompostierung (zum Teil mit vorgeschalteter Vergärung). Rund 80 % der erzeugten Komposte werden heute als Dünge- und Bodenverbesserungsmittel auf Flächen verwertet.

Die Masse der Ausgangsstoffe sind organische Küchen- und Gartenabfälle (Biogut), die mittels Biotonne erfasst werden sowie Grüngut, das von Kommunen oder Privatanlieferern den Anlagen direkt zugeführt wird.

In Biogasanlagen ist das Spektrum eingesetzter Ausgangsstoffe i.d.R. größer als bei der Kompostierung. Hier werden auch gewerbliche Küchen- und Speiseabfälle, überlagerte Lebensmittel, Flotate und Fettabscheiderinhalte, Wirtschaftsdünger, Energiepflanzen und andere organische Reststoffe eingesetzt, die für eine energetische Verwertung (Biogasgewinnung) besonders geeignet sind.

Sowohl bei der Kompostierung als auch bei der Vergärung dürfen nur Ausgangsstoffe eingesetzt werden, die nach den Vorgaben der Bioabfallverordnung [18] bzw. der Düngemittelverordnung [6] unbedenklich und zulässig sind.

Gehalte an PFC-Verbindungen in Kompost sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

In den 62 Untersuchungen wurden PFOA und PFOS weder in Kompost aus Biogut, noch in Kompost aus reinem Grüngut gefunden.

Bei flüssigen Gärprodukten konnten in wenigen Fällen PFC-Verbindungen auch oberhalb der Bestimmungsgrenze festgestellt werden. Die Werte liegen deutlich unter dem Grenzwert der Düngemittelverordnung von 100 µg/kg TM (Tabelle 6).

Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze wurden bei 10 Untersuchungen festge-

Tabelle 5: PFC-Verbindungen in Komposten aus der Bioabfallverwertung [12, 14]

Substrat Kompost (n=62)	PFOA	PFOS	Summe PFT	Grenzwert Summe PFT
	µg/kg TM			
Biogutkompost (n=37)	< 10	< 10	< 10	100
Grüngutkompost (n=25)	< 10	< 10	< 10	
Kompost	< 10	< 10	< 10	

Tabelle 6: PFC-Verbindungen in flüssigen Gärprodukten aus der Bioabfallverwertung [12]

Substrat Gärprodukt flüssig (n=70)	Summe PFT	
	Proben Anzahl	Proben Anteil
Ergebnisse unter der Bestimmungsgrenze (< 10 µg/kg TM)	60	85 %
Ergebnisse unter der Kennzeichnungsschwelle DüMV (10 bis < 50 µg/kg TM)	8	11 %
Kennzeichnungspflichtig nach DüMV (ab 50 µg/kg TM)	2	4 %
Ergebnisse über dem Grenzwert der DüMV (> 100 µg/kg TM)	0	0 %

stellt. Von diesen lagen 8 Proben unter der Kennzeichnungsschwelle der Düngemittelverordnung ($< 50 \mu\text{g PFT/kg TM}$) und 2 Proben darüber. 60 Proben sind ohne Befund (Tabelle 6).

Aufgrund der breiten Palette der für eine Verwertung auf Flächen bzw. für die Herstellung von Düngern zulässigen Ausgangsstoffe stellt sich die Frage, ob alle Ausgangsstoffe im Hinblick auf PFC-Verbindungen tatsächlich unbedenklich sind.

Aufgrund des Wissens über den spezifischen Einsatz von PFC-Verbindungen kann zwar vermutet werden, dass in zulässigen Ausgangsstoffen relevante Gehalte an PFC nicht zu erwarten sind. Untersuchungen dazu liegen allerdings kaum vor.

Vor diesem Hintergrund sollte für eine sachorientierte Bewertung geklärt werden,

- ob bestimmte zulässige Ausgangsstoffe hinsichtlich PFC-Verbindungen nachweislich (d.h. nicht nur mutmaßlich) unbedenklich sind,
- ob die Untersuchung auf die Leitsubstanzen PFOA und PFOS weiterhin ausreichend ist, oder ob weitere PFC-Verbindungen qualitativ oder quantitativ von Bedeutung sind und in Untersuchungen einbezogen werden müssen und
- ob die derzeit übliche Bestimmungsgrenze von $10 \mu\text{g/kg TM}$ in Feststoffen wie Boden und Düngemittel zur Bewertung der Unbedenklichkeit ausreichend ist, oder abgesenkt werden muss (soweit dies ohne Verlust an der Vertrauenswürdigkeit der Ergebnisse möglich ist)

Unzulässige Einträge

Werden Stoffe auf Flächen aufgebracht, die nach den Vorgaben der abfall- und düngerechtlichen Bestimmungen unzulässig sind, kann es zu hohen Einträgen an PFC kommen. Ein Beispiel dafür ist der PFC-Vorfall 2006 im Einzugsgebiet der Ruhr.

Allerdings können erhöhte Einträge an PFC-Verbindungen nicht bereits deswegen angenommen werden, weil unzulässige Ausgangsstoffe, wie etwa Papierfaser-schlämme aus der Herstellung von Recyclingpapier eingesetzt wurden.

6. Verwertung von Papierfaserschlämmen auf Flächen

Verwertung zusammen mit Bioabfall

Bei der Herstellung von Kompost oder von Gärprodukten ist der Einsatz von Papierfaser-schlämmen stark eingeschränkt, aber nicht grundsätzlich ausgeschlossen.

Nach Düngemittelverordnung zulässige Papierschlämme sind ausschließlich Faserstoffe aus der Aufbereitung von Frischfasern aus der Weißpapierherstellung (ohne Zugabe von Altpapier) sowie bei diesem Prozess anfallender Papierschlamm. Fällungsmittel (ausgenommen Kalk) dürfen nicht zugesetzt werden.

Solche zulässigen Schlämme können wir folgt verwendet werden:

- als Hauptbestandteil zur Herstellung eines Bodenhilfsstoffes oder Kultursubstrates (Anlage 2 Tabelle 7.3.19 DüMV), d.h. nicht zur Herstellung eines Düngemittels, was Komposte und Gärprodukte fast immer sind
- als Kalkdünger nach Anlage 2 Tabelle 6.4.9 DüMV. Der hergestellte Kalkdünger muss mindestens 30 % CaO in der Trockenmasse aufweisen (Anlage 1 Tabelle 1.4.6 DüMV). Zugelassene Düngemittel (hier: Kalkdünger) dürfen ihrerseits anderen Düngemitteln (z.B. Kompost) zugemischt werden. Papierfaser-schlämme enthalten i.d.R. allerdings weniger als 30 % CaO
- als Nebenbestandteil nach Anlage 2 Tabelle 8.1.9 DüMV zur Herstellung von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen und Kultursubstraten, soweit die Zugabe gezielt wegen eines zusätzlichen produktionstechnischen Nutzens erfolgt (z.B. zur pH-Wert-Regulierung bei der Vergärung). Die zugegebene Menge

bemisst sich nach dem beabsichtigten Nutzen.

Geht man die vorgenannten Verwendungsmöglichkeiten durch, stellt man fest, dass die Möglichkeiten des Einsatzes zulässiger Papierfaserschlämme bei der Herstellung von Komposten oder Gärprodukten in der Praxis sehr eingeschränkt und nur in ganz wenigen Fällen überhaupt darstellbar sind.

Wenn Bioabfallbehandler nach ihrer Anlageneignung Papierfaserschlämme annehmen und verarbeiten dürfen, bedeutet dies noch nicht, dass die Verwendung solcher Schlämme nach den Vorgaben der Bioabfallverordnung und der Düngemittelverordnung auch zulässig ist.

Den einschlägigen Abfallschlüsselnummern 03 03 09 (Kalkschlammabfälle) und 03 03 10 (Faserabfälle, Faser-, Füller- und Überzugsschlämme aus der mechanischen Abtrennung) ist nicht zu entnehmen, ob diese Materialien z.B. düngerechtlich unzulässige Faserstoffe aus der Recyclingpapierherstellung enthalten.

Neben der Frage, ob es sich um zulässige Frischfasern aus der Weißpapierherstellung handelt, ist auch zu klären, ob Fällungsmittel (außer Kalk) oder Biozide enthalten sein könnten, die nach Düngemittelverordnung unzulässig sind.

Direkte Verwertung

Die direkte Verwertung von Papierfaserschlämmen (d.h. ohne Vermischung mit Bioabfall) ist grundsätzlich möglich. Papierfaserschlämme können in einigen Fällen den Anforderungen an einen Bodenhilfsstoff entsprechen und nach Maßgabe der Anlage 2 Tabelle 7.3.19 DüMV als solcher in Verkehr gebracht und auf Flächen aufgebracht werden.

Aber auch hier gilt, dass die o.g. Anforderungen (keine Fällungsmittel außer Kalk, keine Biozide) in Vorfeld geklärt sein müssen. Dies ist i.d.R. nur über eine Feststellung im jeweils betreffenden Papierwerk möglich. Bei einer solchen Feststellung ist auch die Beteiligung der zuständigen düngerechtlichen Behörde zu empfehlen.

Die Einbindung der zuständigen Behörde erscheint auch vor dem Hintergrund sinnvoll, weil im Fall der Direktverwertung weder die Bioabfallverordnung noch die Klärschlammverordnung gelten. Die Bioabfallverordnung ist nicht anwendbar, weil sie nur für den Fall der Herstellung eines Düngemittels und nicht eines Bodenhilfsstoffes gilt (§ 1 Absatz 1 Nr. 1 BioAbfV) und die Klärschlammverordnung nicht, weil Papierfaserschlämme keine Schlämme im Sinne dieser Verordnung sind. Die in den vorgenannten abfallrechtlichen Vorschriften vorgesehenen Untersuchungs- und Nachweispflichten gelten bei der Direktverwertung von zulässigen Papierfaserschlämmen nicht.

Eine weitere Einschränkung der Direktverwertung ergibt sich aus der Düngemittelverordnung noch insoweit, als dass Stoffe nicht als Bodenhilfsstoffe in Verkehr gebracht werden dürfen, wenn

- ein Gehalt an Gesamtnährstoffen von mehr als 1,5 % N, 0,5 % P₂O₅, 0,75 % K₂O, 0,3 % S, 0,07 % Cu, 0,5 % Zn, oder 30 % CaO in der Trockenmasse enthalten sind (die Überschreitung eines der genannten Nährstoffe reicht aus, was bei Papierfaserschlämmen häufig zutrifft), oder wenn
- auf das Produkt bezogene Anwendungsempfehlungen bei einer einmaligen Anwendung zur Aufbringung von mehr als 50 kg N, 30 kg P₂O₅, 50 kg K₂O, oder 15 kg S je Hektar führt.

7. Bisherige PFC-Vorfälle in Deutschland

Nordrhein-Westfalen

Im Jahr 2006 wurden in Nordrhein-Westfalen in den Flüssen Ruhr und Möhne sowie in einigen Zuflüssen der Ruhr im Rahmen einer wissenschaftlichen Untersuchung durch das Institut für Hygiene und öffentliche Gesundheit (IHÖG) der Universität Bonn erhöhte PFT-Gehalte nachgewiesen. Im Zuge dessen wurden in der betroffenen Region außerdem erhöhte Konzentrationen von PFT im Trinkwasser gefunden [8].

Ursache dieser PFT-Verunreinigungen der Gewässer im Hochsauerlandkreis war der illegale Einsatz von rund 6.700 Tonnen Bodenhilfsstoffen zur Bodenverbesserung auf insgesamt 50 landwirtschaftlichen Flächen. Die als Bioabfallgemisch deklarierten Materialien enthielten hohe Rückstände an perfluorierten Chemikalien. Diese stammten aus Abwasserschlämmen aus der Nahrungsmittelindustrie, die aus Belgien eingeführt worden sind und denen Schlämme aus der photochemischen Industrie untergemischt waren, die ursprünglich in einer Müllverbrennungsanlage hätten beseitigt werden sollen.

Als Folge der Düngung der Flächen mit dem PFT-belasteten Bioabfallgemisch wurden etwa 450 ha Bodenfläche im Einzugsgebiet von Ruhr und Möhne kontaminiert [15]. Auf einer Maisfläche in Brilon-Scharfenberg wurde eine Konzentration von mehr als 6.000 µg/kg gefunden [16].

Durch Regenereignisse und Erosion wurden die PFT-Verbindungen in die umliegenden Gewässer abgeschwemmt [1]. PFT-Gehalte im Trinkwasser lagen bei mehr als 0,56 µg/l.

Auf den stark belasteten Flächen wurden ab Januar 2007 Sanierungsmaßnahmen ergriffen, die aus der Fassung des belasteten Sickerwassers mit anschließender Aktivkohlebehandlung bestanden. Hierdurch konnte der Austrag von PFT-belastetem Sickerwasser wirkungsvoll reduziert werden [15]. Die Sanierung der belasteten Bodenpartien erfolgte durch Entsorgung des kontaminierten Bodenmaterials und anschließender Rekultivierung der Flächen.

Baden-Württemberg

In Baden-Württemberg wurden im Regierungsbezirk Karlsruhe PFT-Verbindungen auf landwirtschaftlichen Flächen sowie im Grundwasser nachgewiesen. Seit September 2013 liegen Informationen aus dem Landkreis Rastatt und dem Stadtkreis Baden-Baden zur Belastung von Grund- und Trinkwasser mit poly- und perfluorierten Chemikalien vor [5]. Die betroffenen Flächen weisen sehr unterschiedliche,

zum Teil aber hohe PFC-Gehalte auf, die auch zu einem Grundwasserschaden geführt haben.

Derzeit liegen noch keine eindeutigen Belege für die Ursache der Bodenverunreinigungen vor. Zunächst wurde vermutet, dass die PFC-Verbindungen in den Jahren 2005 - 2008 auf eine Düngung mit Bioabfallkomposten zurückzuführen sei, denen unzulässige Papierfaserschlämme beigemischt waren. Weiterhin sei nicht auszuschließen, dass PFT-belastete Papierfaserschlämme auf Flächen direkt ausgebracht wurden [17].

Die auf einigen Flächen gefundenen Gehalte an PFC-Verbindungen lassen sich mit einer Aufbringung von Papierschlämmen oder von Komposten, denen diese beigemischt worden wären, allerdings quantitativ nicht erklären. In Analysen von Papierschlämmen aus den Jahren 2011 - 2014 wurde ferner festgestellt, dass darin enthaltene PFC-Verbindungen in ihrer Größenordnung weit davon entfernt sind, eine Kontamination von dem Ausmaß zu bewirken, wie sie auf den landwirtschaftlichen Flächen Nordbadens gefunden wurden [5].

Auf Grund der PFC-Funde wurde durch das Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg (UMBW) eine Arbeitsgruppe mit dem Auftrag der "Prüfung und Bewertung von Randbedingungen und Optionen zur Verwertung von Papierschlämmen" eingerichtet.

Zusammengefasst ergeben sich aus den Ergebnissen der Datenerhebung bislang keine Anhaltspunkte, dass Papierschlämme oder gar Kompost die Ursache für die PFC-Verunreinigungen sein könnten. Allerdings wurden von der Arbeitsgruppe Empfehlungen abgegeben, die sich einerseits auf die Transparenz der einzelnen Stoffströme aus der Papierindustrie und andererseits auf die Optimierung von formalrechtlichen Anforderungen z.B. aus der BioAbfV und der DüMV beziehen. Dazu wird eine Änderung der Analytik im Hinblick auf eine Ausweitung der untersuchten PFC-Komponenten und eine Absen-



kung der Bestimmungsgrenze auf 1 µg/kg TS empfohlen. Auch sei noch nicht geklärt, ob die PFC-Gehalte der in 2005 bis 2008 eingesetzten Papierfaserschlämme nicht höher belastet gewesen sein könnten, heißt es aus der Arbeitsgruppe.

Um Sicherheit in Bezug auf die Empfehlungen der Arbeitsgruppe zu erhalten, wurden von der Gütegemeinschaft Kompost Region Süd e.V. (GKRS) weitere Analysen beauftragt, mit denen PFC-Verbindungen auch unterhalb der üblichen Bestimmungsgrenze von 10 µg/kg TM festgestellt werden können. Zudem wurde in den Untersuchungen ein breiteres Spektrum an PFC-Verbindungen untersucht. Einbezogen wurden Kompost- und Gärresteproben aus Anlagen in Baden-Württemberg, die ausschließlich kommunale Bioabfälle, entweder als Grüngut oder als Biogut verarbeiten. Die Untersuchungsergebnisse des DVGW - Technologiezentrum Wasser (TZW) sind für Grüngutkompost in Tabelle 7 und für Biogutkompost in Tabelle 8 dargestellt.

Die Ergebnisse bestätigen die Erwartungen, dass auch bei einem erweiterten PFC-Spektrum und einer Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg TS nur sehr geringe PFC-Gehalte ermittelt werden konnten, die den inzwischen natürlichen Hintergrundgehalten entsprechen (TZW, mündliche Mitteilung).

8. Schluss

Perfluorierte Chemikalien (PFC) werden aufgrund ihrer besonderen stofflichen Eigenschaften seit 50 Jahren in Industrie- und Konsumprodukten eingesetzt. Ihre Verbreitung in Umweltmedien ist inzwischen ubiquitär. So ist auch bei der Verwertung von Bioabfällen nicht auszuschließen, dass PFC-Verbindungen in der Größenordnung unvermeidbarer Hintergrundgehalte festgestellt werden können.

Bei der Erzeugung von Dünge- und Bodenverbesserungsmitteln aus der Kreislaufwirtschaft dürfen allerdings nur Stoffe verwendet werden, die nach den abfall- und düngerechtlichen Vorschriften zulässig, d.h. nützlich und grundsätzlich unbedenklich sind. Derzeit liegen keine Anhaltspunkte vor, dass mit zulässigen Ausgangsstoffen oder daraus erzeugten Komposten oder Gärprodukten höhere Mengen an PFC-Verbindungen in Böden eingebracht werden könnten.

Vielmehr ist anzunehmen, dass hohe Einträge an PFC-Verbindungen in den Boden mit illegalen Aufbringungen unzulässiger Stoffe in Verbindung stehen. Am Beispiel des PFC-Vorfalles im Einzugsgebiet der Ruhr (NRW) in 2006 ist dies sehr gut dokumentiert. Werden mit PFC kontaminierte Abfälle mit zulässigen Bioabfällen vermischt, kann sich der Fokus auch auf Komposte und Gärprodukte richten.

In Bezug auf die bodenbezogene Verwertung von Papierfaserschlämmen ist festzuhalten, dass sowohl die direkte Verwertung als auch die Verwertung zusammen mit Bioabfällen nach den geltenden Rechtsbestimmungen sehr stark eingeschränkt ist und in jedem Fall einer sorgfältigen Vorabprüfung der bestehenden Anforderungen bedarf.

Im Gegensatz zum PFC-Vorfall in Nordrhein-Westfalen 2006 konnten die Ursachen der Bodenverunreinigungen mit PFC-Verbindungen in Baden-Württemberg bislang noch nicht eindeutig geklärt werden.

Nach den bisherigen Ergebnissen sind die in den betreffenden Böden festgestellten

Tabelle 7: Gehalte an PFC-Verbindungen in Grüngutkompost in Baden-Württemberg bei einer Bestimmungsgrenze von > 1 µg/kg TM [25]

	PFC-Substanz	PFC Kürzel	Grüngut-Kompost 1	Grüngut-Kompost 2	Grüngut-Kompost 3	Grüngut-Kompost 4	Grüngut-Kompost 5
			Angaben in µg/kg TM				
1	Perfluorbutanoat	PFBA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
2	Perfluorpentanoat	PFPA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
3	Perfluorhexanoat	PFHxA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
4	Perfluorheptanoat	PFHpA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
5	Perfluoroctanoat	PFOA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
6	Perfluorononanoat	PFNA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
7	Perfluordecanoat	PFDA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
8	Perfluorundecanoat	PFUnA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
9	Perfluordodecanoat	PFDoA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
10	Perfluorbutansulfonat	PFBS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
11	Perfluorhexansulfonat	PFHxS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
12	Perfluoroctansulfonat	PFOS	< BG	< BG	3	< BG	2
13	Perfluordekansulfonat	PFDS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
14	Perfluoroktansulfonsäureamid	PFOSA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
15	7H-Dodecafluorheptanoat	HPFHpA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
16	2H,2H-Perfluordecanoat	H2PFDA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
17	2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat	H4PFUnA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
18	1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat	H4PFOS	< BG	< BG	< BG	< BG	2

< BG = Wert ist kleiner als die Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg TM (die übliche BG ist < 10 µg/kg TM)
PFOA, PFOS: Leitsubstanzen nach der Düngemittelverordnung (Grenzwert PFOA+PFOS 100 µg/kg TM)

hohen PFC-Gehalte weder durch den Einsatz von Papierschlämmen der bislang

Tabelle 8: Gehalte an PFC-Verbindungen in Biogutkompost in Baden-Württemberg bei einer Bestimmungsgrenze von $> 1 \mu\text{g}/\text{kg TM}$ [25]

	PFC-Substanz	PFC Kürzel	Biogut-Kompost	Biogut-Kompost	Biogut-Kompost	Biogut-Kompost	Biogut-Kompost
			1	2	3	4	5
			Angaben in $\mu\text{g}/\text{kg TM}$				
1	Perfluorbutanoat	PFBA	< BG	< BG	< BG	< BG	4
2	Perfluorpentanoat	PFPA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
3	Perfluorhexanoat	PFHxA	< BG	< BG	< BG	< BG	1
4	Perfluorheptanoat	PFHpA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
5	Perfluoroctanoat	PFOA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
6	Perfluornonanoat	PFNA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
7	Perfluordecanoat	PFDA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
8	Perfluorundecanoat	PFUnA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
9	Perfluordodecanoat	PFDoA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
10	Perfluorbutansulfonat	PFBS	< BG	< BG	1	1	1
11	Perfluorhexansulfonat	PFHxS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
12	Perfluoroctansulfonat	PFOS	2	2	< BG	< BG	1
13	Perfluordekansulfonat	PFDS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
14	Perfluoroktansulfonsäureamid	PFOSA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
15	7H-Dodecafluorheptanoat	HPFHpA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
16	2H,2H-Perfluordecanoat	H2PFDA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
17	2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat	H4PFUnA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
18	1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat	H4PFOS	< BG	< BG	< BG	< BG	2

< BG = Wert ist kleiner als die Bestimmungsgrenze von $1 \mu\text{g}/\text{kg TM}$ (übliche BG ist $< 10 \mu\text{g}/\text{kg TM}$)
 PFOA, PFOS: Leitsubstanzen nach der Düngemittelverordnung (Grenzwert PFOA+PFOS $100 \mu\text{g}/\text{kg TM}$)

bekanntes Qualität noch durch den Einsatz von Kompost zu erklären. Die zuständigen Stellen prüfen daher auch mögliche andere Quellen, etwa mögliche Aufbringungen von Klärschlamm aus mit PFC-belasteten Stoffen oder Einflüsse des Flughafens Baden-Airpark.

Desweiteren werden Fragen zur Unbedenklichkeit der breiten Palette der für die Bioabfallverwertung zulässigen Ausgangsstoffe aufgeworfen sowie Fragen über das zu analysierende Spektrum von PFC-Verbindungen (nicht nur PFOA und PFOS) und der Bestimmungsgrenze, die in Feststoffen derzeit üblicherweise bei 10 µg/kg TM liegt.

Zur Unterstützung der Ursachenforschung haben die Mitglieder der Gütegemeinschaft Kompost Region Süd (Baden-Württemberg) weitergehende Untersuchungen von Kompost in Auftrag gegeben, bei denen nicht nur 2 sondern 18 PFC-Verbindungen bei einer Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg TM untersucht wurden. Aus den Ergebnissen ergibt sich, dass trotz intensiver Analytik, auch in Bereichen, in denen PFC-Verbindungen in Feststoffen üblicherweise nicht gemessen werden, keine Anhaltspunkte für mögliche Einträge aus Bioabfällen (Kompost, Gärprodukte) in Böden vorliegen oder gefunden wurden.

Quellen

- [1] Umweltbundesamt (2009): Per- und Polyfluorierte Chemikalien. Einträge vermeiden – Umwelt schützen.
- [2] Bundesamt für Risikoforschung (BfR) (2008): Gesundheitliche Risiken durch PFOS und PFOA in Lebensmitteln sind nach dem derzeitigen wissenschaftlichen Kenntnisstand unwahrscheinlich, Stellungnahme 004/2009 des BfR. September 2008.

[4] Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und angewandte Ökologie (2008): Abschlussbericht zum Vorhaben „Untersuchungen zum Übergang aus PFT-belasteten Böden in Pflanzen“. Schmalenberg.

[5] Stellungnahme des Ministeriums für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft. Drucksache 15/6158 vom 20.22.2014. Landtag von Baden-Württemberg. 15. Wahlperiode

[6] DüMV – Düngemittelverordnung, Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln vom 26. November 2003 (BGBl. I Nr. S. 2373; 09.11.2004 S. 2767; 27.07.2006 S. 1818; 22.10.2007 S. 2494; 23.07.2008 S. 1410; 16.12.2008 S. 2524) Gl.-Nr.: 7823-5-13.

[7] BBodSchV–Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12.07.1999.

[8] Umweltbundesamt (UBA) (2003): Maßnahmenwerte (MW) für Stoffe im Trinkwasser während befristeter Grenzwert-Überschreitungen gem. § 9 Abs. 6-8 TrinkwV 2001. Empfehlungen des Umweltbundesamt nach Anhörung der Trinkwasserkommission beim Umweltbundesamt. Bundesgesundheitsblatt-Gesundheitsforschung-Gesundheitsschutz 46: 46 707-710.

[9] Umweltbundesamt (UBA) (2011): Grenzwerte, Leitwerte, Orientierungswerte, Maßnahmenwerte – Aktuelle Definitionen und Höchstwerte. Dessau-Roßlau.

[10] Umweltministerium Baden-Württemberg (2007): Perfluorierte Tenside (PFT) im Klärschlamm in Baden-Württemberg.

[11] Institut für Umwelt-Analyse (IFUA) (2007): Pilotuntersuchungen zu Vorkommen und Auswirkungen von perfluorierten Tensiden (PFT) in Abfällen, die der Bio-AbfV unterliegen – Abschlussbericht.

[12] Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V. (BGK): Ergebnisse von Untersuchungen im Rahmen des Programms Monitoring Spurenstoffe.

[13] Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V. (BGK e.V.) (2014): Liste zulässiger Ausgangsstoffe für die Herstellung gütesicherter Komposte und Gärprodukte. Aktueller Stand: 20.10.2014.

[14] Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL) (2007): Perfluorierte Tenside (PFT) in bayerischen Böden.

[15] TEGEWA (2006): Hintergrund: Perfluorierte Tenside. Jahresbericht 2006-2007. Verband TEGEWA e.V. Frankfurt am Main.

[16] Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW) (2011): Verbreitung von PFT in der Umwelt. Ursachen - Untersuchungsstrategie - Ergebnisse – Maßnahmen. LANUV-Fachbericht 34. Recklinghausen 2011.

[17] EUWID - Recycling und Entsorgung (2015): Für Umweltministerium besteht kein Zweifel an Ursache für PFC-Belastung in Mittelbaden. EUWID, Ausgabe 8.2015.

[18] BioAbfV – Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden (Bioabfallverordnung – BioAbfV) (1998), zuletzt geändert am 05.12.2013.

[19] AbfklärV - Klärschlammverordnung (1992).

[20] Landesamt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) (2010): Perfluorierte Tenside - Bedeutung für Mensch und Umwelt

[21] GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit in der Helmholtz-Gesellschaft und FLUGS – Fachinformationsdienst Lebenswissenschaften, Umwelt und Gesundheit „Perfluorierte Verbindungen – Mögliche Risiken für Mensch und Umwelt“

[22] Umweltbundesamt 2006, Entwicklung und Validierung einer Methode zur Bestimmung von polyfluorierten organischen Substanzen im Meerwasser, Sedimenten und Biota. Untersuchungen zum Vorkommen dieser Stoffe in der Nord- und Ostsee. (FKZ 202 22 213)

[23] DVGW, Perfluorierte Verbindungen in deutschen Rohwasserressour-

cen. DVGW energie-/wasserpraxis, 2008 (S. 46-51)

[24] KrWG Kreislaufwirtschaftsgesetz, Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen vom 24. Februar 2012, BGBl. Nr. 10 vom 29.02.2012, S. 212.

[25] Gütegemeinschaft Kompost Region Süd (Baden-Württemberg), Untersuchungen von Kompost aus Biogut und Grüngut auf Gehalte an 18 PFC-Verbindungen bei einer Bestimmungsgrenze von $> 1 \mu\text{g}/\text{kg TM}$. Untersuchungen am Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe, 2015.

[26] Stellungnahme des Ministeriums für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft. Drucksache 15/5575 vom 30.07.2014. Landtag von Baden-Württemberg. 15. Wahlperiode

[27] PFC-Verbindungen in Papierfaser-schlämmen. Angaben der Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V. über Gehalten in Frischfaser-schlämmen aus der Weißpapierherstellung und in Papierfaser-schlämmen mit Altpapier, 2015, unveröffentlicht.

IMPRESSUM

Herausgeber

Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V.

Bearbeitung

Dr. Bertram Kehres
(v.i.S.d.P.)

Anschrift

Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V.
Von-der-Wettern-Straße 25
51149 Köln-Gremberghoven
Tel.: 02203/35837-0
Fax: 02203/35837-12
Email: info@kompost.de
Internet: www.kompost.de

Datum

18.05.2015