

Oktober 2012

## Untersuchung niedersächsischer Oberflächengewässer auf die perfluorierten Tenside (PFT) PFOS und PFOA

### 1. Allgemeines

Die Industriechemikalien Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und Perfluoroktansäure (PFOA) werden den perfluorierten Tensiden (PFT) zugeordnet und gelten aufgrund ihrer hohen thermischen und chemischen Stabilität als sehr persistent. Sie weisen toxische Eigenschaften auf und akkumulieren in aquatischen Organismen. Dies gilt insbesondere für PFOS, welches mit einem Biokonzentrationsfaktor von etwa 10.000 wesentlich stärker bioakkumuliert als PFOA mit einem Biokonzentrationsfaktor von lediglich etwa 5.

Seit über 50 Jahren werden PFT chemisch hergestellt und verteilen sich seitdem langsam über verschiedene Wege über den gesamten Erdball. Aufgrund ihrer tensidischen Eigenschaften finden sie in zahlreichen Bereichen Anwendung, z.B. bei Antihalt-Beschichtungen für Pfannen, als Imprägniermittel für Bekleidung (z.B. Outdoor-Jacken), in Feuerlöschschäumen oder in der Papierindustrie. Verschiedene Studien weisen darauf hin, dass PFT über die Luft, über die Nahrung oder im Extremfall sogar über das Trinkwasser in den menschlichen Körper gelangen und sich dort anreichern können. PFOA hat dort eine Halbwertszeit von etwa 4 Jahren, während PFOS sogar eine Halbwertszeit von etwa 5 Jahren besitzt. Diese Tatsache ist insofern problematisch, da die beiden Stoffe und ihre Derivate in Verdacht stehen Krebs auszulösen und sie sich aufgrund ihrer möglicherweise endokrinen (hormonähnlichen) Wirkung negativ auf die Fruchtbarkeit auswirken können.

In Oberflächengewässer gelangen PFT hauptsächlich über Kläranlagen, da die PFT durch die in den Belebungsbecken vorhandenen Mikroorganismen praktisch nicht abgebaut werden. Lediglich über Aktivkohle- oder Membranfilter wären diese Stoffe aus dem Abwasser zu eliminieren. Auch über Altlasten können Emissionen in die Gewässer stattfinden. Ein weiterer Eintrag erfolgt über atmosphärisch verteilte flüchtige Vorläufer dieser Chemikalien, welche in PFOS oder PFOA umgewandelt und mit dem Niederschlag aus der Luft gewaschen werden können. Dadurch ist zu erklären, dass PFT inzwischen auch in den entlegensten Winkeln der Erde gefunden werden und somit als ubiquitär anzusehen sind.

Während PFOS seit 2008 europaweiten Einschränkungen unterliegt und nach der Einstufung als POP (Persistent Organic Pollutants) ebenfalls einem weltweiten Anwendungsverbot entgegengeht, ist PFOA gesetzlich noch nicht ausreichend in der Verwendung eingeschränkt worden. Es existieren jedoch Abkommen auf freiwilliger Basis mit einigen Fluorchemieherstellern, den Einsatz von PFOA schrittweise zu verringern und wenn möglich ganz einzustellen, bzw. Ersatzstoffe zu finden. Bisher greift die Industrie auf kurzkettingere Fluorchemikalien als Ersatzstoffe zurück, welche ebenfalls persistent sind und deren Gefahrenpotential für Mensch und Umwelt noch nicht abzuschätzen ist.

## 2. Veranlassung

Im Jahr 2006 sind in Nordrhein-Westfalen überraschend erhöhte PFT-Konzentrationen in den Gewässern Ruhr und Möhne ermittelt worden. Weitere vom Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW durchgeführte Untersuchungen konnten die Ursache ermitteln: durch die landwirtschaftliche Verwendung von illegal mit PFT kontaminiertem Dünger (Beimischung von importierten Klärschlämmen) gelangten die Schadstoffe diffus in die Gewässer. Daraufhin sind die Bundesländer von Seiten der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) aufgefordert worden ebenfalls entsprechende Untersuchungen durchzuführen. Der NLWKN führte im Jahr 2007 erste orientierende Untersuchungen in niedersächsischen Gewässern durch, wobei in den Oberflächengewässern keine Auffälligkeiten festgestellt werden konnten: die PFOA- und PFOS-Gehalte lagen in den untersuchten Wasser- und Sedimentproben durchweg unter den jeweiligen Bestimmungsgrenzen von  $< 0,05 \mu\text{g/L}$  und  $< 10 \mu\text{g/kg TS}$ .

Ende 2006 wurden auf EU-Ebene erste Maßnahmen zur Beschränkung des Einsatzes bestimmter PFT auf der Grundlage einer Risikobewertung getroffen. Mit der Richtlinie 2006/122/EG vom 12. Dezember 2006 wurde auf die Gefahren durch die Verwendung der Stoffe Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und Perfluoroktansäure (PFOA) und deren Verbindungen hingewiesen und die Verwendung von PFOS eingeschränkt. Die europäische Richtlinie wurde in das deutsche Chemikalienrecht übernommen (11. Verordnung zur Änderung chemikalienrechtlicher Vorschriften). Seit 2008 sind die Verwendung und das Inverkehrbringen von PFOS mit wenigen Ausnahmen verboten. Zusätzlich wird PFOS auf EU-Ebene als „Kandidatenstoff“, also als „Stoff, welcher einer Überprüfung zur möglichen Einstufung als „Prioritärer Stoff“ oder „Prioritär gefährlicher Stoff“ zu unterziehen ist“ (Richtlinie 2008/105/EG), geführt, wobei zunächst keine Empfehlung über entsprechende Umweltqualitätsnormen (UQN) vorgelegt wurden.

Zur Bewertung wurden auf LAWA-Ebene zunächst Orientierungswerte formuliert, später hat der LAWA-Expertenkreis „Stoffe“ erste Empfehlungen abgegeben und am 31.01.2012 hat die EU-Kommission einen konkreten Vorschlag hinsichtlich einer UQN für PFOS veröffentlicht, die deutlich niedriger als die bisher diskutierten sind, allerdings noch keine Rechtsverbindlichkeit aufweisen (siehe hierzu Kap. 3.: Umweltqualitätsnormen).

Die geschilderten Fakten hat der NLWKN zur Veranlassung genommen, in den Jahren 2010 und 2011 vorsorglich landesweite Untersuchungen, in der Fläche mit insgesamt 140 Messstellen, auf die beiden Stoffe PFOS und PFOA durchzuführen, um deren Relevanz einschätzen und ggf. mögliche hot-spots ermitteln zu können. Dabei war kein zusätzlicher Probenahme-Aufwand erforderlich, da die Untersuchungen mit den routinemäßigen Untersuchungen zur EG-WRRL kombiniert werden konnten.

Im Folgenden werden die Untersuchungsergebnisse dargestellt und bewertet.

### 3. Monitoringkonzept

#### Messstellen und Untersuchungsfrequenz

In den Jahren 2010 und 2011 wurden an insgesamt 140 Messstellen im Binnen- und Küstenbereich quartalsweise Wasserproben entnommen und auf PFOS und PFOA untersucht. Bei den im Tidebereich gelegenen Messstellen erfolgte die Probenahme bei Ebbestrom (ablaufend Wasser), bei den Küsten-(Nordsee)-Messstellen unter Einsatz eines Hubschraubers.

Die untersuchten Überblicksmessstellen können Tabelle 4 entnommen werden, die Lage der Messstellen geht aus Bild 1 hervor. Es wurden in die Untersuchungen somit Messstellen der Flussgebiete Ems, Elbe (siehe Bild 2), Weser und Rhein einbezogen, wobei 9 der 140 Messstellen der Kategorie der Übergangs-/Küstengewässer zuzuordnen sind. Darüber hinaus sind auch Stillgewässer in die Untersuchungen einbezogen worden, insbesondere der größte niedersächsische See, das Steinhuder Meer.

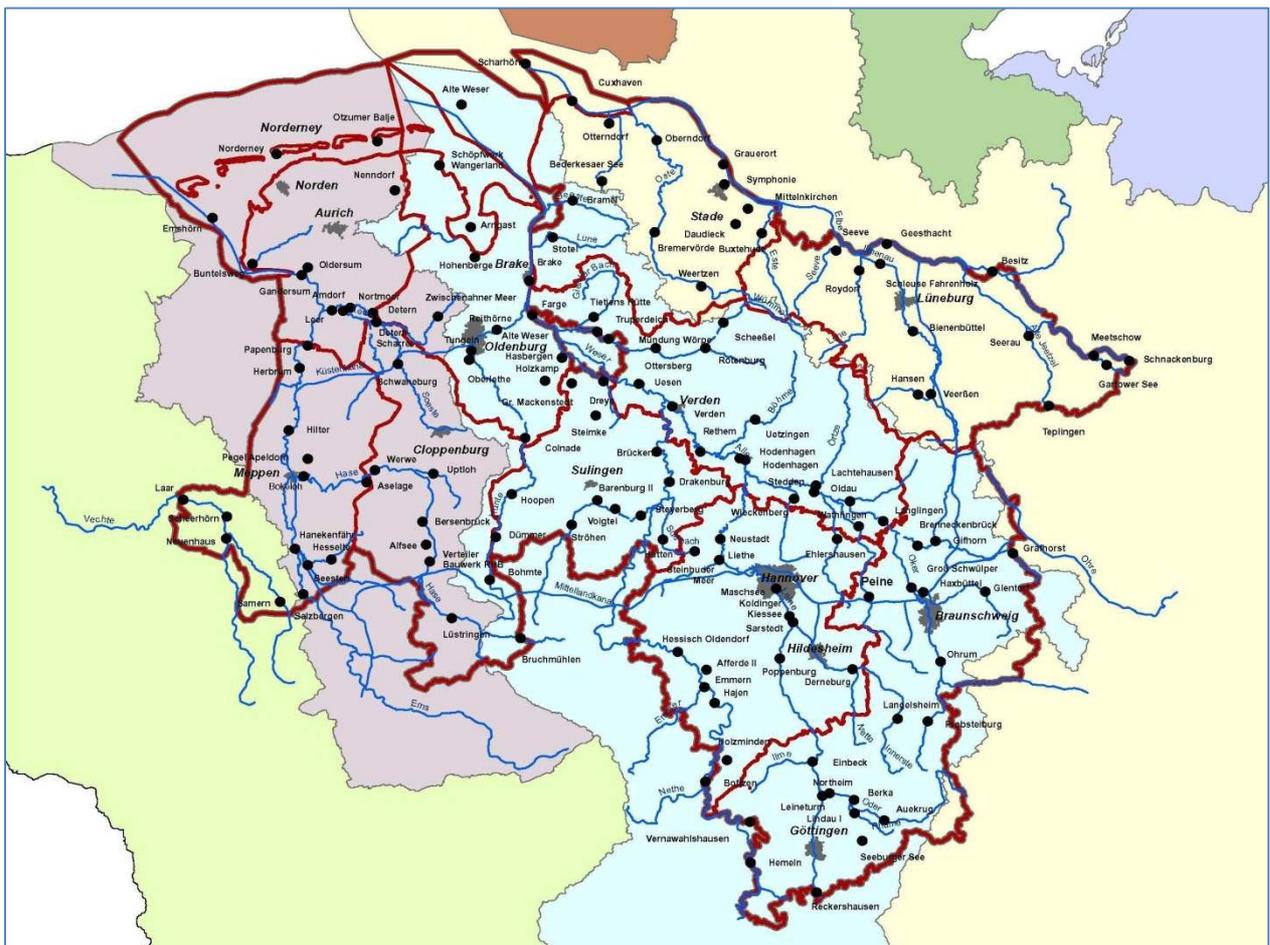


Bild 1: Lage der 140 untersuchten Messstellen.

## Analysenmethode

Es wurden die Gesamtwasserproben, einschließlich der Schwebstoffe, extrahiert und nach Derivatisierung mittels LLE-HPLC/MS detektiert. Die jeweilige Bestimmungsgrenze beträgt sowohl für PFOS als auch PFOA 0,01 µg/L.

## Umweltqualitätsnormen (UQN)

Vom Umweltbundesamt (UBA) wurde zur ersten Abschätzung ein Orientierungswert, definiert als „langfristige Mindestqualität“ für Oberflächengewässer, von 0,1 µg/l (Summe von PFOA+PFOS) formuliert.

Der LAWA-Expertenkreis „Stoffe“ hat im Jahr 2010 einen Entwurf eines Stoffdatenblattes für PFOS-Verbindungen herausgebracht, der die in Tab. 1 aufgeführten UQN-Vorschläge enthält.

**Tabelle 1:** UQN-Vorschläge der LAWA für PFOS.

<b>Schutzgut</b>	<b>UQN *)</b>
Aquatische Lebensgemeinschaften (Süßwasser)	JD-UQN: 2 µg/L ZHK-UQN: 36 µg/L
Aquatische Lebensgemeinschaften (Küsten- und Übergangsgewässer)	JD-UQN: 0,2 µg/L ZHK-UQN: 3,6 µg/L

\*) JD: Jahresdurchschnitt    ZHK: zulässige Höchstkonzentration eines Jahres

Am 31.01.2012 hat die EU-Kommission einen konkreten Vorschlag für 15 neue prioritäre Stoffe mit entsprechender UQN veröffentlicht, darunter PFOS mit gegenüber früher diskutierten wesentlich anspruchsvolleren UQN (siehe Tabelle 2). Neu ist, dass neben der Wasserphase auch eine UQN für Biota (üblicherweise Fische) vorgesehen ist. Zwar wurden vom NLWKN an einigen ausgesuchten Messstellen bereits entsprechende Biota-Untersuchungen durchgeführt, die aber in diesem Bericht nicht diskutiert werden.

**Tabelle 2:** UQN-Vorschläge der EU-Kommission für PFOS.

<b>Schutzgut</b>	<b>UQN *)</b>
Binnenoberflächenwasser	JD-UQN: 0,00065 µg/L ZHK-UQN: 36 µg/L
Sonstige Oberflächengewässer (Küsten- und Übergangsgewässer)	JD-UQN: 0,00013 µg/L ZHK-UQN: 7,2 µg/L
Biota	9,1 µg/kg

\*) JD: Jahresdurchschnitt    ZHK: zulässige Höchstkonzentration eines Jahres

Die von der EU-Kommission vorgeschlagenen JD-UQN von 0,00065 µg/L bzw. 0,00013 µg/L sind als sehr anspruchsvoll anzusehen. Die im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen verwendeten Bestimmungsgrenzen von 0,01 µg/L liegen deutlich darüber und entsprechen somit bei weitem nicht den Kriterien der Oberflächengewässerverordnung (OGewV aus 2011), nach der die Bestimmungsgrenzen mindestens 30 % der UQN betragen sollen. Eine verlässliche Bewertung nach diesen Kriterien kann streng genommen also nicht durchgeführt werden. Um jedoch in solchen Fällen doch eine Bewertung vornehmen zu können,

enthält die Anlage 8 der OGewV den folgenden Passus: „Liegt ...die Bestimmungsgrenze über der UQN und ist die JD-Konzentration/ZHK unter der Bestimmungsgrenze, gilt die UQN als eingehalten“. Nach diesem Verfahren wurde die Bewertung durchgeführt.

Für PFOA wurde zur Bewertung der vom Umweltbundesamt empfohlene Orientierungswert herangezogen (0,1 µg/L, sog. langfristige Mindestqualität), da weder die LAWA noch die EU-Kommission diesbezüglich UQN-Vorschläge gemacht haben.

#### 4. Ergebnisse und Bewertung der Befunde

Die im Rahmen dieser Untersuchungen ermittelten, statistisch zusammengefassten Befunde sind in Tabelle 3 aufgeführt, sowohl bezogen auf die Betrachtung der einzelnen Analysenwerte als auch auf die Mittelwerte je Messstelle.

**Tabelle 3:** Statistische Zusammenfassung der Ergebnisse.

Betrachtung der Einzelbefunde						
Anzahl Messwerte	Anzahl < 0,01 µg/L PFOS	Anzahl > 0,01 µg/L PFOS	Anzahl < 0,01 µg/L PFOA	Anzahl > 0,01 µg/L PFOA	Maximum µg/L PFOS	Maximum µg/L PFOA
554	513 (93 %)	41 (7 %)	541 (98 %)	13 (2 %)	0,16	0,02
Betrachtung der Jahresdurchschnittswerte je Messstelle						
Anzahl Messwerte	Anzahl < 0,01 µg/L PFOS	Anzahl > 0,01 µg/L PFOS	Anzahl < 0,01 µg/L PFOA	Anzahl > 0,01 µg/L PFOA	Maximum µg/L PFOS	Maximum µg/L PFOA
140	128 (91 %)	12 (9%)	139 (99 %)	1 (1 %)	0,076	0,013

Es zeigte sich, dass bei der weit überwiegenden Anzahl der betrachteten gesamten Messwerte die Bestimmungsgrenze unterschritten wurde: von den insgesamt 554 erhobenen Analysenwerten lagen bei PFOS 93 % und bei PFOA 98 % unter der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/L. Bei einer Bewertung der einzelnen Analysenwerte nach dem UQN-Vorschlag der EU-Kommission zeigte sich, dass dieser bei PFOS in 7 % der Fälle überschritten wurde. Bei einer Bewertung nach dem UBA-Orientierungswert von 0,1 µg/L ergaben sich für PFOA keine Überschreitungen. Während die maximal ermittelte Konzentration bei PFOS 0,16 µg/L betrug, lag sie bei PFOA mit 0,02 µg/L wesentlich niedriger. Somit wurde der jeweils für Binnenoberflächengewässer und „sonstige Oberflächengewässer“ (hierunter sind die Übergangs- und Küstengewässer zu verstehen) vorgeschlagene ZHK-Wert der EU-Kommission (siehe Tabelle 2) für PFOS nicht überschritten.

Aus den quartalsweise vorliegenden Analysenwerten wurde für jede der 140 Messstellen der Jahresdurchschnittswert errechnet (siehe Tab. 4). Lag hierbei ein Analysenwert unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/L, wurde näherungsweise mit der halben Bestimmungsgrenze (0,005 µg/L) gerechnet. Wenn der berechnete Jahresdurchschnitt unterhalb der Bestimmungsgrenze lag, wurde als Resultat „kleiner Bestimmungsgrenze“ angegeben. Im Jahresmittel lag die maximale Konzentration für PFOS bei 0,076 µg/L und für PFOA bei 0,013 µg/L.



**Bild 2: Elbe bei Gorleben.**

Des Weiteren wurden die jeweiligen Jahresdurchschnittswerte hinsichtlich des PFOS mit den UQN-Vorschlägen der EU-Kommission bewertet ( $0,00065 \mu\text{g/L}$  bzw.  $0,00013 \mu\text{g/L}$ ) und PFOA mit der Empfehlung des UBA, nämlich einem Orientierungswert von  $0,1 \mu\text{g/L}$  (Tab. 4). Überschreitungen der Jahresdurchschnittswerte sind rot markiert.

Die Ergebnisse lauten wie folgt:

Von den insgesamt 140 betrachteten Messstellen wurden hinsichtlich des PFOS an 12 Messstellen (entsprechend 9 %) Überschreitungen festgestellt, diese Messstellen würden somit keinen guten chemischen Zustand aufweisen. Bei PFOA waren keine Überschreitungen des Orientierungswertes von  $0,1 \mu\text{g/L}$  zu verzeichnen.

Die im Jahresdurchschnitt höchste PFOS-Konzentration wurde in der Ems bei Papenburg ermittelt ( $0,076 \mu\text{g/L}$ ), gefolgt von der Leda bei Leer ( $0,051 \mu\text{g/L}$ ), der Speller Aa bei Hesselte ( $0,050 \mu\text{g/L}$ ), der Ems bei Herbrum ( $0,049 \mu\text{g/L}$ ) und Gandersum ( $0,029 \mu\text{g/L}$ ) und der Leda bei Amdorf ( $0,023 \mu\text{g/L}$ ). Auffällig daran ist, dass die Mehrzahl der Überschreitungen im Einzugsgebiet der Ems zu finden waren und dort speziell am Unterlauf der Ems bzw. im Ems-Ästuarbereich. Im Wesereinzugsgebiet sind nur vereinzelt Überschreitungen zu verzeichnen gewesen (Hoopen/Hunte, Dreye/Ochtum, Wieckenberg/Wietze), während im Rhein- und Elbeeinzugsgebiet keine Auffälligkeiten zu erkennen waren.

Für PFOA wurde die höchste Konzentration in der Wietze bei Wieckenberg ( $0,013 \mu\text{g/L}$ ) gemessen, gleichzeitig stellt das den einzigen Positivbefund in ganz Niedersachsen dar.

**Tabelle 4:** Jahresdurchschnittswerte von PFOS und PFOA in µg/L (alphabetisch nach Gewässern geordnet).  
 Positivbefunde sind orange markiert; Überschreitungen bei PFOS (Bewertung nach JD-UQN-Vorschlag der EU-Kommission) und PFOA (UBA: 0,1 µg/L) sind rot gekennzeichnet.

Messstellennummer	Gewässer	Messstelle	Jahr	PFOS (µg/L)	PFOA (µg/L)
36332998	Alfsee	Alfsee	2011	<0,01	<0,01
48932018	Aller	Hodenhagen	2010	<0,01	<0,01
48592033	Aller	Oldau	2010	<0,01	<0,01
48192024	Aller	Brenneckenbrück	2010	<0,01	<0,01
48132055	Aller	Grafhorst	2011	<0,01	<0,01
48332010	Aller	Langlingen	2011	<0,01	<0,01
48992097	Aller	Verden	2011	<0,01	<0,01
38842189	Aper Tief	Detern	2011	<0,01	<0,01
38832017	Barssele Tief	Detern-Scharrel	2011	<0,01	<0,01
59922055	Berderkesaer See	Berderkesaer See	2011	<0,01	<0,01
48942215	Böhme	Uetzingen	2010	<0,01	<0,01
47962024	Bückener Mühlbach	Bücken	2011	<0,01	<0,01
49282155	Delme	Hasbergen	2010	<0,01	<0,01
49282075	Delme	Holzcamp	2011	<0,01	<0,01
92862250	Dinkel	Neuenhaus	2010	<0,01	<0,01
49612999	Dümmer	Dümmer	2011	<0,01	<0,01
59992055	Elbe	Cuxhaven	2010	<0,01	<0,01
59392014	Elbe	Geesthacht	2010	<0,01	<0,01
59152010	Elbe	Schnackenburg	2011	<0,01	<0,01
59752051	Elbe	Grauerort	2011	<0,01	<0,01
95102099	Elbe-Ästuar	Scharhörn	2011	<0,01	<0,01
46652032	Else	Bruchmühlen	2011	<0,01	<0,01
45692064	Emmer	Emmern	2010	<0,01	<0,01
35102018	Ems	Hanekenfähr	2010	<0,01	<0,01
37372035	Ems	Hilter	2010	<0,01	<0,01
33952011	Ems	Salzbergen	2010	<0,01	<0,01
39512011	Ems	Gandersum	2011	0,029	<0,01
37912019	Ems	Papenburg	2011	0,076	<0,01
37712010	Ems	Herbrum	2011	0,049	<0,01
93492099	Ems-Ästuar	Emshörn	2011	0,013	<0,01
59582213	Este	Buxtehude	2010	<0,01	<0,01
39462048	Fehntjer Tief	Oldersum	2011	0,015	<0,01
45722132	Fluthamel	Afferde II	2011	<0,01	<0,01
48452034	Fuhse	Peine	2010	<0,01	<0,01
48492040	Fuhse	Wathlingen	2011	<0,01	<0,01
59162040	Gartower See	Gartower See	2011	<0,01	<0,01
49922053	Geeste	Bramel	2010	<0,01	<0,01
59422206	Gerdau	Hansen	2010	<0,01	<0,01
34372017	Große Aa	Beesten	2010	<0,01	<0,01

Messstellennummer	Gewässer	Messstelle	Jahr	PFOS (µg/L)	PFOA (µg/L)
47652038	Große Aue	Ströhen	2010	<0,01	<0,01
47692123	Große Aue	Steyerberg	2011	<0,01	<0,01
36592014	Große Hase	Werwe	2011	<0,01	<0,01
49222062	Hache	Steimke	2010	<0,01	<0,01
36692203	Hahnenmoorkanal	Aselage	2011	<0,01	<0,01
49482303	Hamme	Tietjens Hütte	2011	<0,01	<0,01
93912880	Harle	Nenndorf	2011	<0,01	<0,01
36372018	Hase	Bersenbrück	2011	<0,01	<0,01
36152044	Hase	Lüstringen	2011	<0,01	<0,01
36332013	Hase	Verteiler-Bauwerk RHB	2011	<0,01	<0,01
36912024	Hase	Bokeloh	2011	<0,01	<0,01
45362050	Hasselbach	Holzminden	2010	<0,01	<0,01
94122175	Hohens Tief	Schöpfwerk Wangerland	2010	<0,01	<0,01
49652470	Hunte	Tungeln	2010	<0,01	<0,01
49632010	Hunte	Hoopen	2010	0,014	<0,01
49652163	Hunte	Colnrade	2011	<0,01	<0,01
49692157	Hunte	Reithörne	2011	<0,01	<0,01
49612127	Hunte	Bohmte	2011	<0,01	<0,01
48842265	Ilme	Einbeck	2011	<0,01	<0,01
59472190	Ilmenau	Schleuse Fahrenholz	2010	<0,01	<0,01
59432017	Ilmenau	Veerßen	2010	<0,01	<0,01
59452251	Ilmenau	Bienenbüttel	2011	<0,01	<0,01
48862105	Innerste	Langelsheim	2010	<0,01	<0,01
48862863	Innerste	Sarstedt	2011	<0,01	<0,01
48162282	Ise	Gifhorn	2011	<0,01	<0,01
94242144	Jade	Hohenberge	2010	<0,01	<0,01
94292950	Jadebusen	Arngast	2011	<0,01	<0,01
59252060	Jeetzel	Teplingen	2010	<0,01	<0,01
59292010	Jeetzel	Seerau	2011	<0,01	<0,01
38892021	Juemme	Nortmoor	2011	0,013	<0,01
49262089	Klosterbach	Groß Mackenstedt	2011	<0,01	<0,01
39892014	Knockster Tief	Buntelsweg	2011	<0,01	<0,01
48872900	Koldinger Kiessee	Koldinger Kiessee	2011	<0,01	<0,01
59362988	Krainke	Besitz	2010	<0,01	<0,01
48362328	Lachte	Lachtehausen	2010	<0,01	<0,01
36472012	Langer Hase	Uptloh	2011	<0,01	<0,01
38592181	Leda	Amdorf	2011	0,023	<0,01
38952019	Leda	Leer	2011	0,051	<0,01
92862410	Lee	Scheerhorn	2011	<0,01	<0,01
48892026	Leine	Neustadt	2011	<0,01	<0,01
48852542	Leine	Poppenburg	2011	<0,01	<0,01
48812210	Leine	Reckershausen	2011	<0,01	<0,01
48812661	Leine	Leineturm	2010	<0,01	<0,01

Messstellen-nummer	Gewässer	Messstelle	Jahr	PFOS (µg/L)	PFOA (µg/L)
49662123	Lethe	Oberlethe	2010	<0,01	<0,01
59482310	Luhe	Roydorf	2010	<0,01	<0,01
59692010	Lühe	Mittelnkirchen	2010	<0,01	<0,01
59652013	Lühe-Aue	Daudiek	2011	<0,01	<0,01
49872057	Lune	Stotel	2011	<0,01	<0,01
48872901	Maschsee	Maschsee	2011	<0,01	<0,01
59942126	Medem	Otterndorf	2011	<0,01	<0,01
48922950	Meiße	Hodenhagen	2011	<0,01	<0,01
48862557	Nette	Derneburg	2011	<0,01	<0,01
48542230	Neue Aue	Ehlershausen	2011	<0,01	<0,01
93632950	Nieders. Küste	Norderney	2011	<0,01	<0,01
93852950	Nieders. Küste	Otzumer Balje	2011	<0,01	<0,01
37232105	Nordradde	Pegel Apeldorn	2011	<0,01	<0,01
49232011	Ochtum	Dreye	2010	0,011	<0,01
48822552	Oder	Auekrug	2010	<0,01	<0,01
48252090	Oker	Ohrum	2010	<0,01	<0,01
48212100	Oker	Probsteiburg	2010	<0,01	<0,01
48292018	Oker	Groß Schwülper	2011	<0,01	<0,01
48692093	Örtze	Stedden	2010	<0,01	<0,01
59832208	Oste	Bremervörde	2010	<0,01	<0,01
59812200	Oste	Weertzen	2010	<0,01	<0,01
59872220	Oste	Oberndorf	2011	<0,01	<0,01
48822315	Rhume	Lindau I	2011	<0,01	<0,01
48822869	Rhume	Northeim	2011	<0,01	<0,01
48282207	Schunter	Glentorf	2010	<0,01	<0,01
48282500	Schunter	Harxbüttel	2010	<0,01	<0,01
59722130	Schwinge	Symphonie	2010	<0,01	<0,01
43692019	Schwülme	Vernawahlshausen	2011	<0,01	<0,01
48822555	Seeburger See	Seeburger See	2011	<0,01	<0,01
59162080	Seege	Meetschow	2011	<0,01	<0,01
59522280	Seeve	Hörsten	2010	<0,01	<0,01
47682141	Siede	Voigtei	2010	<0,01	<0,01
38812133	Soeste	Schwaneburg	2011	<0,01	<0,01
48822858	Söse	Berka	2010	<0,01	<0,01
34492030	Speller Aa	Hesselte	2010	0,050	<0,01
47812999	Steinhuder Meer	Seemitte	2011	<0,01	<0,01
47812098	Steinhuder Meerbach	Hütten	2010	<0,01	<0,01
47672046	Sule	Barenburg II	2010	<0,01	<0,01
92862013	Vechte	Samern	2010	<0,01	<0,01
92862534	Vechte	Laar	2011	<0,01	<0,01
49152502	Weser	Uesen	2010	<0,01	<0,01
45312017	Weser	Boffzen	2010	<0,01	<0,01
45512027	Weser	Hajen	2010	<0,01	<0,01

Messstellen-nummer	Gewässer	Messstelle	Jahr	PFOS (µg/L)	PFOA (µg/L)
49752022	Weser	Brake	2011	<0,01	<0,01
49572011	Weser	Farge	2011	<0,01	<0,01
45752064	Weser	Hessisch Oldendorf	2011	<0,01	<0,01
43352010	Weser	Hemeln	2011	<0,01	<0,01
47912026	Weser	Drakenburg	2011	<0,01	<0,01
94502099	Weser-Ästuar	Alte Weser	2011	<0,01	<0,01
48882394	Westaue	Liethe	2010	<0,01	<0,01
49442750	Wiedau	Rotenburg	2011	<0,01	<0,01
48722285	Wietze	Wieckenberg	2010	0,013	0,013
48962980	Wölpe	Rethem	2011	<0,01	<0,01
49462102	Wörpe	Mündung Wörpe	2010	<0,01	<0,01
49412192	Wümme	Scheeßel	2010	<0,01	<0,01
49472037	Wümme	Truperdeich	2010	<0,01	<0,01
49452244	Wümme-Nordarm	Ottersberg	2011	<0,01	<0,01
38822045	Zwischenahner Meer	Süd (vor Ablauf Aue)	2010	<0,01	<0,01

## 5. Fazit

Als Resultat der vorliegenden Untersuchungen ist festzuhalten, dass die in den Jahren 2010 und 2011 betrachteten Oberflächengewässer eine überwiegend eher mäßige Belastung mit PFOS und PFOA aufwiesen. Den Parameter PFOS betreffend wurde an 12 der 140 untersuchten Messstellen (entsprechend 9 %) die vorgeschlagene UQN der EU-Kommission überschritten. Für den Parameter PFOA hat sich herausgestellt, dass der verwendete Orientierungswert des UBA von 0,1 µg/L durchweg nicht überschritten wurde. Es ist jedoch zu beachten, dass im Fall von PFOS eine Auswertung erfolgte, bei der die angewandte Bestimmungsgrenze höher lag als die UQN. Hierbei erfolgte die Bewertung nach den Kriterien der OGewV (Anlage 8).

Werden die maximal gemessenen Gehalte der beiden Stoffe betrachtet, ergibt sich, dass sowohl bei PFOS mit 0,16 µg/L die vorgeschlagenen ZHK-Werte der EU-Kommission als auch bei PFOA mit einem Maximalwert von 0,02 µg/L der UBA-Orientierungswert nicht überschritten wurde. Die PFOS-Konzentrationen lagen um ein Vielfaches höher als die gemessenen PFOA-Konzentrationen. Folglich liegt der maximale Jahresdurchschnittswert von PFOS mit 0,076 µg/L ebenfalls höher und überschreitet die vorgeschlagene UQN um mehr als das Hundertfache. Der ermittelte Minimum-Wert von PFOS mit 0,011 µg/L überschreitet die UQN sogar noch um das Zehnfache. Bei der Ableitung von UQN nach EG-WRRL werden öko-toxikologische Daten verwendet, die sich sowohl auf Organismen als auch Flora und Fauna der Gewässer beziehen. Von daher ist, bei einer wissenschaftlich fundierten Ableitung der UQN-Vorschläge der EU-Kommission, die PFOS-Belastung bei den 12 Messstellen, bei denen eine Überschreitung festgestellt wurde, als deutlich problematisch für die aquatischen Lebensgemeinschaften anzusehen.

Im Zuge der Auswertung hat sich herausgestellt, dass es für den Parameter PFOS einen Schwerpunkt für Überschreitungen in Niedersachsen gibt. Dieser liegt im

Einzugsgebiet der Ems bis hin zum Emsästuar. In der Tab. 5 sind die im Jahr 2011 an den Ems-Messstellen Herbrum (oberhalb des Tidewehres), weiter stromabwärts Papenburg, Gandersum und Emshörn (süd-östlich Borkum) erhobenen PFOS-Gehalte aufgeführt (siehe auch Bild 1).

Auffällig ist, dass die PFOS-Befunde der im 1. Quartal 2011 (Anfang bis Mitte März) gemessenen Gehalte durchweg unter der Bestimmungsgrenze lagen, während im 2./3. bzw. teilweise 4. Quartal Positivbefunde zu verzeichnen waren. Der höchste PFOS-Gehalt mit 0,15 µg/L wurde in der Ems bei Herbrum in der am 09.05.2011 entnommenen Wasserprobe festgestellt.

Was kann die Ursache für dieses Phänomen sein?

Ein kausaler Zusammenhang mit der am 28. März 2011 in Lingen stattgefundenen Tankerexplosion, bei der 900.000 Liter Benzin verbrannt waren und notgedrungen massiv Löschschaum eingesetzt werden musste, scheint nicht abwegig zu sein. Dieser Löschschaum beinhaltete auch PFT. Somit ist nicht auszuschließen, dass das Löschwasser seine Spuren in der Ems bis hin zum Ästuar hinterlassen hatte. Da PFOS – wie oben beschrieben – sehr persistent und akkumulierend wirkt, auch an Schwebstoffen/Sedimenten, kann die negative Auswirkung auf die Ems durchaus über einen längeren Zeitraum zum Tragen kommen. Im Verlauf des Jahres 2011 konnte jedoch eine deutliche Abnahme der PFOS-Gehalte an allen betrachteten Ems-Messstellen beobachtet werden.

**Tabelle 5:** PFOS-Gehalte der Ems-Messstellen im Jahr 2011 in µg/L

Messst.-Nr.	Gewässer	Messstelle	Datum	PFOS (µg/L)
37712010	Ems	Herbrum	08.03.2011	< 0,01
			09.05.2011	0,15
			15.08.2011	0,02
			15.11.2011	0,02
37912019	Ems	Papenburg	14.03.2011	< 0,01
			23.05.2011	0,12
			09.08.2011	0,15
			14.11.2011	0,03
39512011	Ems	Gandersum	14.03.2011	< 0,01
			24.05.2011	0,06
			09.08.2011	0,02
			14.11.2011	0,03
93492099	Ems-Ästuar	Emshörn	16.03.2011	< 0,01
			12.05.2011	0,03
			10.08.2011	< 0,01

Wie bereits geschildert, konnte die Forderung der OGewV, dass die Bestimmungsgrenzen mindestens 30 % der UQN betragen sollen, bei den vorliegenden Untersuchungen nicht eingehalten werden. Vielmehr lag die PFOS-Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/L deutlich über den UQN-Vorschlägen der EU-Kommission mit 0,00013 µg/L (JD für Übergangs- und Küstengewässer).

Es ist daher notwendig, falls die UQN-Vorschläge der EU-Kommission letztlich auch einen gesetzlich bindenden Charakter haben werden, die analytischen Methoden in den nächsten Jahren soweit wie möglich zu optimieren. Bei der Anwendung empfindlicherer Analysenverfahren werden sehr wahrscheinlich deutlich mehr Positivbefunde und Überschreitungen zu verzeichnen sein.

Vor diesem Hintergrund wird es auch weiterhin notwendig sein, die beiden Parameter PFOS und PFOA regelmäßig in landesweite Untersuchungen einzubeziehen, um mögliche hot-spots erkennen und deren Verbreitung und Vorkommen dokumentieren zu können. Ferner wird es in Zukunft von Bedeutung sein, die mittlerweile auf dem Markt befindlichen Ersatzstoffe für PFOS und PFOA ins Visier zu nehmen und deren Relevanz für die Gewässer festzustellen, da deren Gefahrenpotential größtenteils noch nicht geklärt ist.

### Danksagung

Die Autoren danken allen an diesen Untersuchungen beteiligten Kolleginnen und Kollegen (Probenahme, Analytik) recht herzlich für die gute Zusammenarbeit und die Schaffung der Datengrundlage für diesen Aufsatz.

Verfasser:

Dr. Anna-Katharina Girbig  
Dr. Dieter Steffen  
Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft,  
Küsten- und Naturschutz (NLWKN)  
Betriebsstelle Hannover-Hildesheim  
An der Scharlake 39  
31135 Hildesheim

E-Mail: [Dieter.Steffen@nlwkn-hi.niedersachsen.de](mailto:Dieter.Steffen@nlwkn-hi.niedersachsen.de)  
[Anna-Katharina.Girbig@nlwkn-hi.niedersachsen.de](mailto:Anna-Katharina.Girbig@nlwkn-hi.niedersachsen.de)

Internet: [www.nlwkn.niedersachsen.de](http://www.nlwkn.niedersachsen.de)