

PFOS und andere perfluorierte organische Verbindungen im Klärschlamm in der Nähe von potenziellen Punktquellen

Schlussbericht einer im Jahr 2011 durchgeführten Messkampagne

im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt BAFU

Alfredo C. Alder und Juergen van der Voet
Dübendorf, Dezember 2012

Impressum

Auftraggeber: Bundesamt für Umwelt (BAFU), Abt. Luftreinhaltung und Chemikalien, CH-3003 Bern

Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK).

Auftragnehmer: Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (Eawag), CH-8600 Dübendorf

Autoren: Alfredo C. Alder und Juergen van der Voet

Begleitung BAFU: Josef Tremp, Sektion Industriechemikalien

Zitierung: Alder, A. C. und van der Voet, J. (2012). PFOS und andere perfluorierte organische Verbindungen im Klärschlamm in der Nähe von potenziellen Punktquellen, Schlussbericht einer im Jahr 2011 durchgeföhrten Messkampagne. Eawag, Dübendorf. 23 Seiten.

Hinweis: Dieser Bericht wurde im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) verfasst. Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich.

Inhaltsverzeichnis

1	Ausgangslage	4
2	Zielsetzung	5
3	Methoden	5
3.1	Probenahme	5
3.2	Analytik	6
3.2.1	Extraktion	6
3.2.2	Reinigung der Extrakte	7
3.2.3	Chromatographie	7
3.2.4	Detektion und Auswertung	7
3.2.5	Validierung und Qualitätskontrolle	8
4	Resultate	9
4.1	Perfluorierte Alkylsulfonate (PFSAs)	9
4.2	Perfluorierte Carboxylate (PFCAs)	10
4.3	Relativer Anteil von PFSAs und PFCAs im Klärschlamm	12
4.4	PFOS- und PFOA-Einträge pro Einwohner	14
4.5	Vergleich der PFOS-Konzentrationen 2008 und 2011	16
5	Zusammenfassung	16
6	Literatur	17
7	Anhang	18

1 Ausgangslage

Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFCs, oder *englisch perfluoroalkyl and polyfluoralkyl substances*, PFASs) vorgeschlagen in (Buck et al. 2011) finden, dank ihrer einzigartigen physikalisch-chemischen Eigenschaften, sowohl in unterschiedlichen industriellen Prozessen (z. B. Hilfsstoffe zur Herstellung von Fluorpolymeren, Galvanotechnik, photolithografische Prozesse, Halbleiterindustrie, Feuerlöschschäume) als auch in Konsumgütern (z. B. Imprägniermittel, Bodenpflegemittel, schmutz- und fettabweisende Beschichtungen von Papier, Textilien und Teppichen, Skiwachse) Anwendung. PFCs sind äusserst persistent und werden weder biotisch noch abiotisch abgebaut. Einige PFCs, insbesondere bestimmte perfluorierte Alkylsulfonate (PFSAs, engl. perfluorooctane sulfonic acids) und perfluorierte Carboxylate (PFCAs, engl. perfluoroalkyl carboxylates) sind toxisch (subchronische, chronische, reprotoxische und kanzerogene Eigenschaften im Tierversuch). Besonders die beiden wichtigsten Vertreter aus der Gruppe der PFCs, Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) und Perfluorooctan-carbonsäure (PFOA) sind problematisch und in der Umwelt und in Biota ubiquitär vorhanden.

PFOS sind im Stockholmer Übereinkommen über persistente organische Schadstoffe (POPs) geregelt und abgesehen von bestimmten Ausnahmen weltweit verboten. Die Schweiz ist als Vertragspartei der Stockholm Konvention verpflichtet, Massnahmen zur Elimination dieser Schadstoffe zu treffen. Der Bundesrat hat die Verbotsregelung von PFOS der Stockholm Konvention im Anhang 1.16 der Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung in Abstimmung mit der Regelung in der EU POP-Verordnung umgesetzt (ChemRRV 2012).

Faulschlamm ist ein gutes zeitintegriertes „Archiv“ für adsorbierende Verbindungen, welche kontinuierlich oder stossweise in eine Kläranlage fliessen. Unterschiede in der Verteilung zwischen Klärschlamm und gereinigtem Abwasser sind zu erwarten. Für Primärschlamm wurde für PFOS ein Verteilungskoeffizient $K_d \approx 1'400 \text{ L/Kg}$ abgeschätzt (Yu et al. 2009), was darauf hinweist, dass Sorption am Klärschlamm ein relevanter Eliminationsweg ist. Im Unterschied zu PFOS ist die Sorption von PFOA am Klärschlamm schwach. In der erwähnten Studie war der K_d von PFOS dreimal so gross wie der von PFOA (Yu et al. 2009). In einer Stoffflussanalyse für PFCs in einer ARA wurde abgeschätzt, dass ca. 10% der PFOS Fracht im Rohabwasser über den Primärschlamm eliminiert wird (Schultz et al. 2006).

Im Frühjahr 2008 wurde an der Eawag/Empa eine Bestimmungsmethode für PFCs im Klärschlamm entwickelt und angewendet (Sun et al. 2011). Diese Studie und eine weitere Untersuchung im Grundwasser (Reinhardt et al. 2010) gaben einige Hinweise auf Punktquellen von PFCs. Auch in der Studie von (Mueller et al. 2011) wurden Hinweise auf einzelne Punktquellen gefunden, welche zu lokal erhöhten Konzentrationen führen können. Die Daten dieser umfangreichen Studie in Oberflächengewässern deuten jedoch darauf hin, dass spezifische Punktquellen in einer integralen Bilanz eine untergeordnete Rolle spielen und dass die Gesamtemissionen von PFOS und PFOA durch diffuse Einträge in der Siedlungsentwässerung geprägt werden.

Mittels immissionsseitigen Messungen in Faulschlämmen soll das Wissen über das Vorhandensein und das Ausmass von Emissionen von PFCs von spezifischen Emittenten in die aquatische Umwelt der Schweiz erweitert werden. Dieses Projekt ist Teil von mehrjährigen Forschungsaktivitäten des BAFU und der Eawag zur Vertiefung der Kenntnisse über Vorkommen, Transformationsprozesse und Verteilungsverhalten von PFCs in der Umwelt.

Das Projekt wurde vom BAFU aus dem Kredit A2111.0239 Umweltforschung + Bildung finanziert und im Rahmen des Vertrags 11.0006.KP/K215-1084 durchgeführt.

2 Zielsetzung

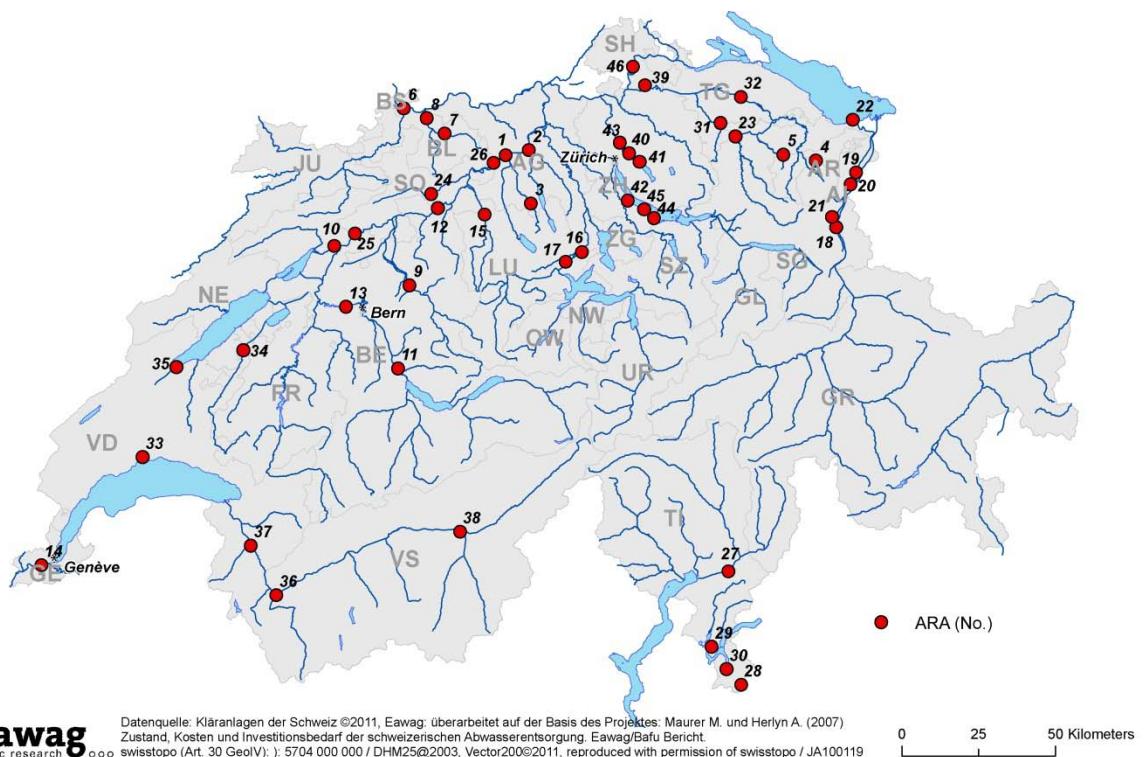
Die Eawag wurde vom BAFU beauftragt, in Kooperation mit der Empa (Abteilung für Analytische Chemie) und nach Bedarf mit weiteren Experten, einen Überblick über PFC-Konzentrationen in Faulschlämmen zu erarbeiten. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Untersuchung von Klärschlämmen aus Anlagen, in deren Einzugsgebiet potentielle spezifische gewerbliche oder industrielle Emittenten liegen. Als mögliche Punktquellen von PFC-Emissionen in die Umwelt stehen folgende Betriebe und Anlagen in Verdacht: Galvanikbetriebe, Textilindustrie, Papierindustrie, Herstellung/Ausrüstung von Teppichen, Halbleiterindustrie, Flughäfen, Übungsplätze zur Brandbekämpfung von Feuerwehren und Militär, Deponiesickerwässer von Reaktordepionen.

3 Methoden

3.1 Probenahme

Die Auswahl von 110 repräsentativen Klärschlammproben aus 46 Abwasserreinigungsanlagen (ARA) in 13 Kantonen (Fig. 1 und Anhang Tabelle A1), erfolgte in Absprache mit dem BAFU und in Zusammenarbeit mit den zuständigen kantonalen Stellen. Die Probenahme erfolgte im Jahr 2011 durch Mitarbeitende der Kläranlagen. Wo immer möglich, wurden stabilisierte Klärschlammproben aus dem Faulturm (ausgefault für 15 bis 20 Tage) gesammelt. Falls kein Faulturm vorhanden war, wurden aerobe Frischschlammproben entnommen. Bei den mehrfachen Probenahmen (2-3) wurde darauf beachtet, dass der zeitliche Abstand mindestens einen Monat betrug. Die flüssigen Proben wurden in 0.5-1 Liter Polyethylen Flaschen zur Analyse an die Eawag geliefert und bis zur Aufbereitung bei 4 °C gelagert. Einzelne Proben wurden im trockenen Zustand geliefert.

Die Klärschlammproben wurden bei 40 °C für ca. 7 Tage in Porzellanschalen getrocknet und anschliessend fein gemahlen (Maschenweite 0.5 mm).



Figur 1: Übersicht der untersuchten Kläranlagen. Die Nummern beziehen sich auf die Kläranlagen in der Tabelle A1 im Anhang.

3.2 Analytik

3.2.1 Extraktion

Die Extraktion nach (Sun et al. 2011) wurde leicht angepasst. Getrockneter Klärschlamm (500 mg) wurde in ein 15 ml Polypropylen-Zentrifugenröhren (TPP, Nr. 91015) überführt. Zur Kompensation von Substanzverlusten und Störungen bei der LC-MS/MS Messung wurden anschliessend 20 ng isotopenmarkierter Standards (Wellington Laboratories, Guelph ON, Canada) zu jeder Probe hinzugefügt. Zur Bestimmung der relativen Wiederfindung, wurden die Proben mit 20 ng nicht markierten Standards (Wellington Laboratories, Guelph ON, Canada) aufgestockt.

Die Proben wurden sequenziell mit 2.5, 1.5 und 1 ml Methanol drei Mal extrahiert. Für die Extraktion wurde die Probe zuerst mit dem Vortex verwirbelt (zur Verbesserung der Benetzung), während 10 min im 1D-Schüttler geschüttelt, anschliessend für 20 min im Ultraschallbad behandelt. Die Proben wurden dann für 8 min bei 3500 rpm zentrifugiert und der Überstand in ein neues Zentrifugenröhren übergeführt.

3.2.2 Reinigung der Extrakte

Die Reinigung der Extrakte wurde nach (DIN 38414-14 2011) durchgeführt. Zur Extrakte reinigung wurden Strata X-AW Kartuschen (schwacher Anionenaustauscher, 200 mg/6 ml, Phenomenex) verwendet. Das Festphasenmaterial (SPE) wurde nacheinander mit je 6 ml Methanol-Ameisensäure (0.1%), Methanol und Wasser gereinigt und konditioniert.

Der Extrakt wurde mit dem gleichen Volumen an Wasser-Ameisensäure (0.1 %) gemischt und die Mischung mit einem Durchfluss von höchstens 1 ml/min über die konditionierte SPE-Kartusche gegeben. Anschliessend wurde das SPE-Material mit je 6 ml Wasser, Waschlösung (Aceton/Acetonitril /Ameisensäure : 50/50/1, V:V:V) und Methanol gewaschen. Die auf dem SPE-Material angereicherten Analyten wurden mit 6 ml Elutionslösung (Methanol-Ammoniaklösung (0.1 %)) von den Kartuschen eluiert. Das Eluat wurde durch Einblasen eines leichten Stickstoffstroms bei 35 °C zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wurde in 1 ml Wasser-Methanol-Gemisch (90/10) gelöst und in ein 2 ml Probeflächchen überführt.

3.2.3 Chromatographie

Zur chromatographischen Trennung wurden 20 µl des Extraks auf eine HPLC-Säule (50 x 2.1 mm, 3.5 µm X-Bridge C18, Waters) mit einer Vorsäule (10 x 2.1 mm, 3.5 µm) eingespritzt. Das Laufmittel bestand aus Wasser mit 0.1% Ameisensäure (Eluent A) und Methanol mit 0.1% Ameisensäure (Eluent B), jeweils in HPLC Reinheit. Der LC-Gradient für die Trennung war wie folgt: von 0 bis 4 min 90% Eluent A, von 4 bis 17 min wurde der Anteil des Eluenten A von 90% auf 50% und anschliessend von 17 bis 25 min von 50% auf 5% linear reduziert. Vor der nächsten Injektion wurde die Säule bei den Anfangsbedingungen mit 90 % A und 10 % B während 4 min re-equilibriert. Die Flussrate betrug 0.2 ml/min bei einer Säulentemperatur von 30 °C.

3.2.4 Detektion und Auswertung

Für die Detektion der Substanzen wurde ein hochauflösendes Massenspektrometer (LTQ-Orbitrap) von Thermo Fisher Scientific Corporation verwendet. Die Ionisierung der Substanzen erfolgte mittels Elektrospray-Ionisation (ESI) im negativen Modus bei einer Quellenspannung von -4 kV und einer Kapillarentemperatur von 300 °C. Die massenspektrometrische Parameter sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Zur quantitativen Auswertung wurden die Chromatogramme der Zielanalyten mit einem Massenfilter von 10 ppm aus den HR-MS-Orbitrapspektren extrahiert. Zur Substanzidentifikation wurden die Retentionszeiten der resultierenden Peaks mit denen der Standards verglichen, die Abweichung der gemessenen von der theoretischen Masse überprüft (< 5 ppm) und wenn möglich das gemessene mit dem theoretischen Isotopenmuster abgeglichen. Für eine zweifelsfreie Bestätigung der positiven Substanzbefunde wurde die Übereinstimmung der MS/MS Spektren zwischen Probe und Standard kontrolliert. Die Quantifizierung erfolgte über interne Standards.

Tabelle 1: Name, Akronyme und substanzspezifische MS/MS Parameter der nachgewiesenen Substanzen

Analyt	Vorläufer-Ion (m/z)	Produkt-Ion (m/z)	LOQ (µg/kg)	Interner Standard
PFCAs				
Perfluorbutansäure (PFBA)	212.9792	168.99	0.9	¹³ C ₄ -PFBA
Perfluorpentansäure (PFPeA)	262.9760	218.99	0.6	¹³ C ₄ -PFBA
Perfluorohexansäure (PFHxA)	312.9728	268.98	0.6	¹³ C ₂ -PFHxA
Perfluoroheptansäure (PFHpA)	362.9696	318.98	0.8	¹³ C ₂ -PFHxA
Perfluorooctansäure (PFOA)	412.9664	368.98	0.8	¹³ C ₄ -PFOA
Perfluorononansäure (PFNA)	462.9632	418.97	0.8	¹³ C ₄ -PFOA
Perfluorodecansäure (PFDA)	512.9600	468.97	0.8	¹³ C ₂ -PFDA
PFSAs				
Perfluorobutansulfonsäure (PFBS)	298.9430	168.99	0.1	¹⁸ O _s -PFHxS
Perfluorohexansulfonsäure (PFHxS)	398.9366	168.99	0.1	¹⁸ O _s -PFHxS
Perfluorooctansulfonsäure (PFOS)	498.9302	168.99	1.0	¹³ C ₄ -PFOS

3.2.5 Validierung und Qualitätskontrolle

Mit jeder Analysenserie wurde 2-3 Proben aufgestockt und die Wiederfindungen bestimmt. Die relativen Wiederfindungen lagen im Allgemeinen zwischen 80 und 120%, mit Ausnahme von PFBS (65-95%). Die Wiederfindungen von PFNA und PFDA schwanken stark. Zur Bestimmung der Blindwerte wurde Seesand extrahiert. Nur für PFHxS konnte ein Blindwert von 0.04 µg/kg gemessen werden. Die Bestimmungsgrenzen (S/N ≥ 10/1) lagen unterhalb 1 µg/kg. Der lineare Kalibrierbereich betrug 0.1–100 und 0.5–300 ng/l.

Die Extraktionsausbeuten waren für folgende Verbindungen unbefriedigend bis schlecht: Perfluoroundecansäure (PFUnA), Perfluorododecansäure (PFDoA), Fluorotelomer carbonsäuren (6:2 FTUCA, 8:2 FTUCA), Sulfonamide (FOSA, MeFOSA, EtFOSA), Sulfonamid carbonsäuren (FOSAA, MeFOSAA, EtFOSAA), polyfluorierte Phosphatester (6:2 PAP, 8:2 PAP, 6:2 diPAP, 8:2 diPAP). Diese PFCs konnten mit der verwendeten analytischen Methode nicht sauber quantifiziert werden und wurden darum nicht berücksichtigt.

4 Resultate

4.1 Perfluorierte Alkylsulfonate (PFSAs)

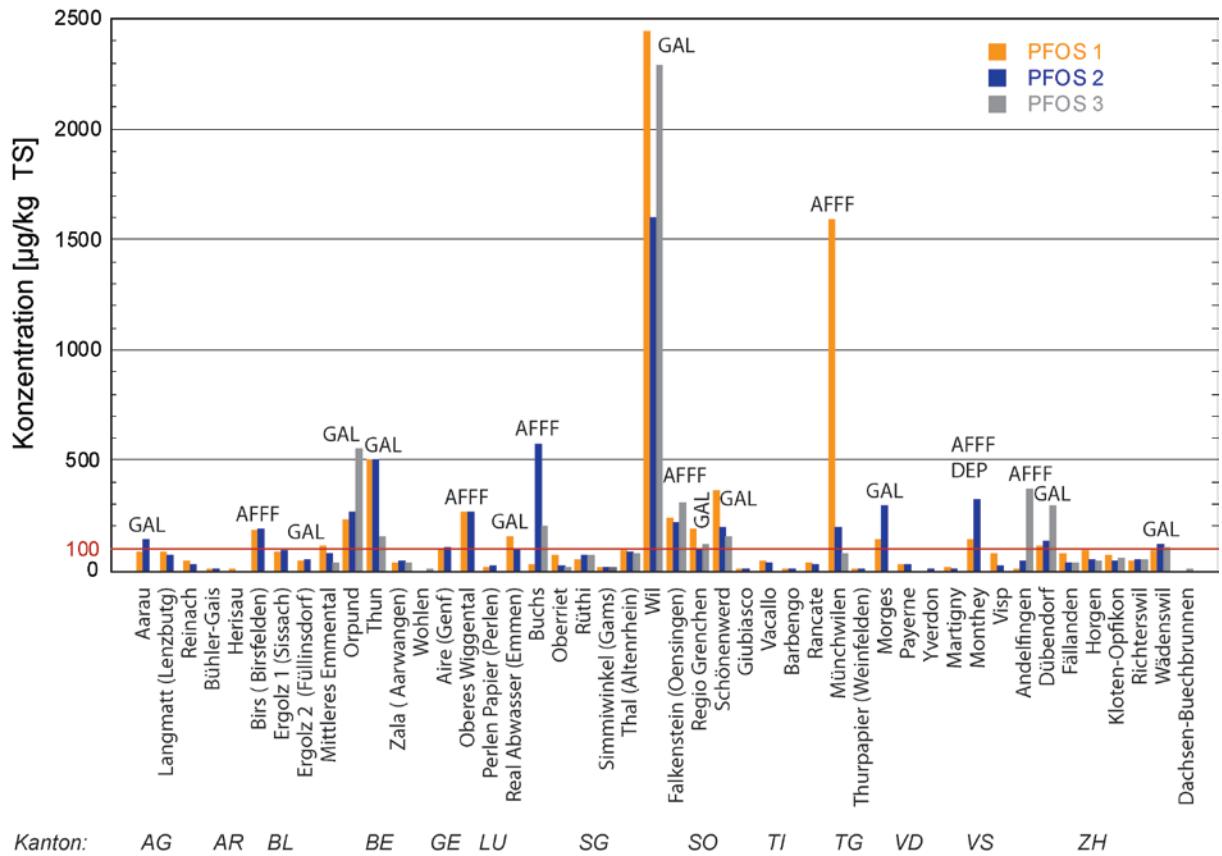
Im Jahr 2011 wurden 110 Klärschlammproben von 46 ausgewählten Kläranlagen untersucht, in deren Einzugsgebiet sich potentielle Einleiter von PFCs befinden. Klärschlämme bieten eine gute Möglichkeit um abzuschätzen, ob im Einzugsgebiet der Kläranlagen PFOS eingesetzt wird. In einer ersten Näherung entsprechen $\mu\text{g}/\text{kg}$ Konzentrationen im Klärschlamm Trockensubstanz einem Größenordnungsverhältnis von ng/L im Abwasser (Schultz et al. 2006).

In 19 von 46 untersuchten Kläranlagen (41%), resp. in 38 Klärschlammproben (35%) wurden PFOS Konzentrationen von über $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ bestimmt. In der deutschen Düngemittelverordnung existiert dieser Grenzwert für PFCs in Klärschlämmen, welche zur Düngung auf landwirtschaftliche Flächen eingesetzt werden (UBA 2009).

Galvanische Prozesse wie z.B. die Hartverchromung und AFFF-Feuerlöschschäumen, sind wichtige Quellen für PFOS in der Umwelt. Erhöhte PFOS-Konzentrationen traten vor allem in der Nähe von möglichen industriellen Punktquellen auf, wie beispielsweise Galvanikbetriebe und Halbleiterindustrie. PFOS wird als Antischleiermittel bei der Hartverchromung eingesetzt um die Nebelbildung über stark sauren und oxidierenden galvanischen Bädern zu unterbinden (Verhinderung der Aerosolbildung).

Die gemessenen Konzentrationen für PFSAs lagen zwischen 4 und $2'500 \mu\text{g}/\text{kg}$ (Fig. 3). Die höchsten Gehalte der Studie wurden im Faulschlamm der ARA in Wil gemessen, in welcher PFOS mit $1'600$ bis über $2'400 \mu\text{g}/\text{kg}$ hohen Konzentrationen nachgewiesen wurde. Mögliche Quellen sind Galvanisierungsverfahren im Einzugsgebiet der ARA. Erhöhte PFOS-Konzentrationen ($>100 \mu\text{g}/\text{kg TS}$) wurden auch im Klärschlamm folgender Kläranlagen nachgewiesen, in deren Einzugsgebieten galvanische Prozesse resp. Metallocberflächenbehandlungen durchgeführt werden (Aarau (AG), Mittleres Emmental (BE), Orpund (BE), Thun (BE), Emmen (LU), Regio Grenchen (SO), Schönenwerd (SO), Morges (VD), Dübendorf (ZH) und Wädenswil (ZH)) (Fig. 2). Allerdings korrelierte die Anwesenheit von Galvanik- und Verchromungsbetrieben im Einzugsgebiet nicht immer mit höheren PFOS-Konzentrationen. Je nach Einsatz von PFOS in den spezifischen Verfahren sowie bei Entsorgung der Chrombäder können die Emissionen in die Umwelt stark variieren. Bei einigen Kläranlagen waren die Konzentrationen im Klärschlamm konstant, bei anderen variierten die Gehalte signifikant, was auf eine diskontinuierlichen Entlastung hinweist. Zudem können sich auch weitere Konzentrationsunterschiede ergeben, je nachdem, ob die Prozessbäder vor Ort oder extern behandelt werden.

An verschiedenen Messstellen mit erhöhten PFOS-Konzentrationen kommt als mögliche Ursache der Einsatz von PFC-haltigen, wasserbasierten filmbildenden Feuerlöschschäumen (*Aqueous Film Forming Foams, AFFF*) an Produktionsstandorten, Übungsplätzen für die Brandbekämpfung von Feuerwehren, resp. der Einsatz im Ernstfall in Frage. Im Einzugsgebiet der ARA Münchwilen (TG) führte im Juni 2012 eine Havarie bei einem Ausrüster von Brandschutz-Schaumsystemen von Feuerwehrfahrzeugen zu einer hohen Einzelkonzentration im Faulschlamm. Übungsplätze für die Brandbekämpfung von Feuerwehren die zu erhöhten PFOS-Werten führten, waren im Einzugsgebiet folgender ARA vorhanden: Birs (BL), Oberere Wiggertal (LU), Buchs (SG), Falkenstein (SO), Monthey (VS) und Andelfingen (ZH). Die PFHxS-Konzentrationen waren oft leicht erhöht ($> 1 \mu\text{g}/\text{kg}$), wenn die PFOS-Werte über $\approx 200 \mu\text{g}/\text{kg}$ lagen.

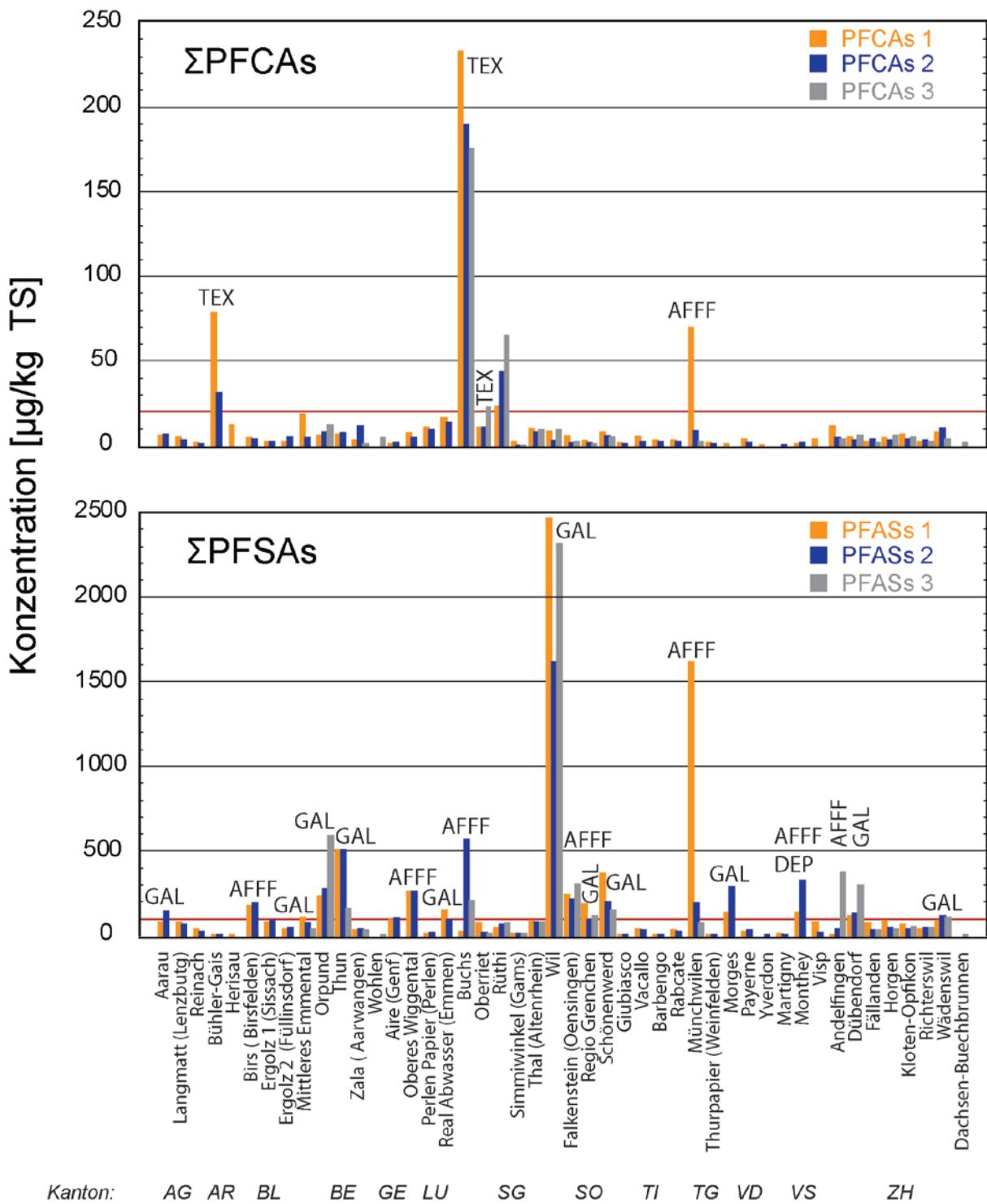


Figur 2: Vergleich der PFOS Konzentrationen [$\mu\text{g}/\text{kg TS}$] im Klärschlamm aus 46 ARA bei drei verschiedenen Probenahmen.

Potentielle Quellen im Einzugsgebiet: Galvanik- und Verchromungsbetriebe (GAL), Brandbekämpfung von Feuerwehren (AFFF) und Deponiesickerwässer (DEP).

4.2 Perfluorierte Carboxylate (PFCAs)

In den Klärschlämmen wurden PFCAs-Gesamtkonzentrationen von bis zu 233 µg/kg TS bestimmt. Erhöhte PFCAs (C_4 - C_8) Werte (>20 µg/kg TS) wurden in Bühler-Gais (AR), Buchs (SG), Oberriet (SG), Rüthi (SG), Münchwilen (TG, 1. Probenahme) gemessen (Fig. 3). Eine mögliche Quelle sind Textilveredelungsbetriebe im Einzugsgebiet der ARA, wie in Bühler-Gais (AR), Herisau (AR), Buchs (SG) und Oberriet (SG). Fluorotelomere werden oft in der Textilveredelung verwendet und können auch zu Fluorotelomer carbonsäuren (FTUCAs) und PFCAs umgewandelt werden. FTUCAs konnten nicht nachgewiesen werden, möglicherweise weil sie in der Kläranlage nicht stabil sind. Die Konzentrationen im Klärschlamm der ARA Rüthi (23–65 µg/kg TS) konnten nicht einer potentiellen Quelle zugeordnet werden. Nach Angaben der Gewässerschutzfachstelle des Kantons St. Gallen sind keine Textilveredelungsbetriebe angeschlossen.



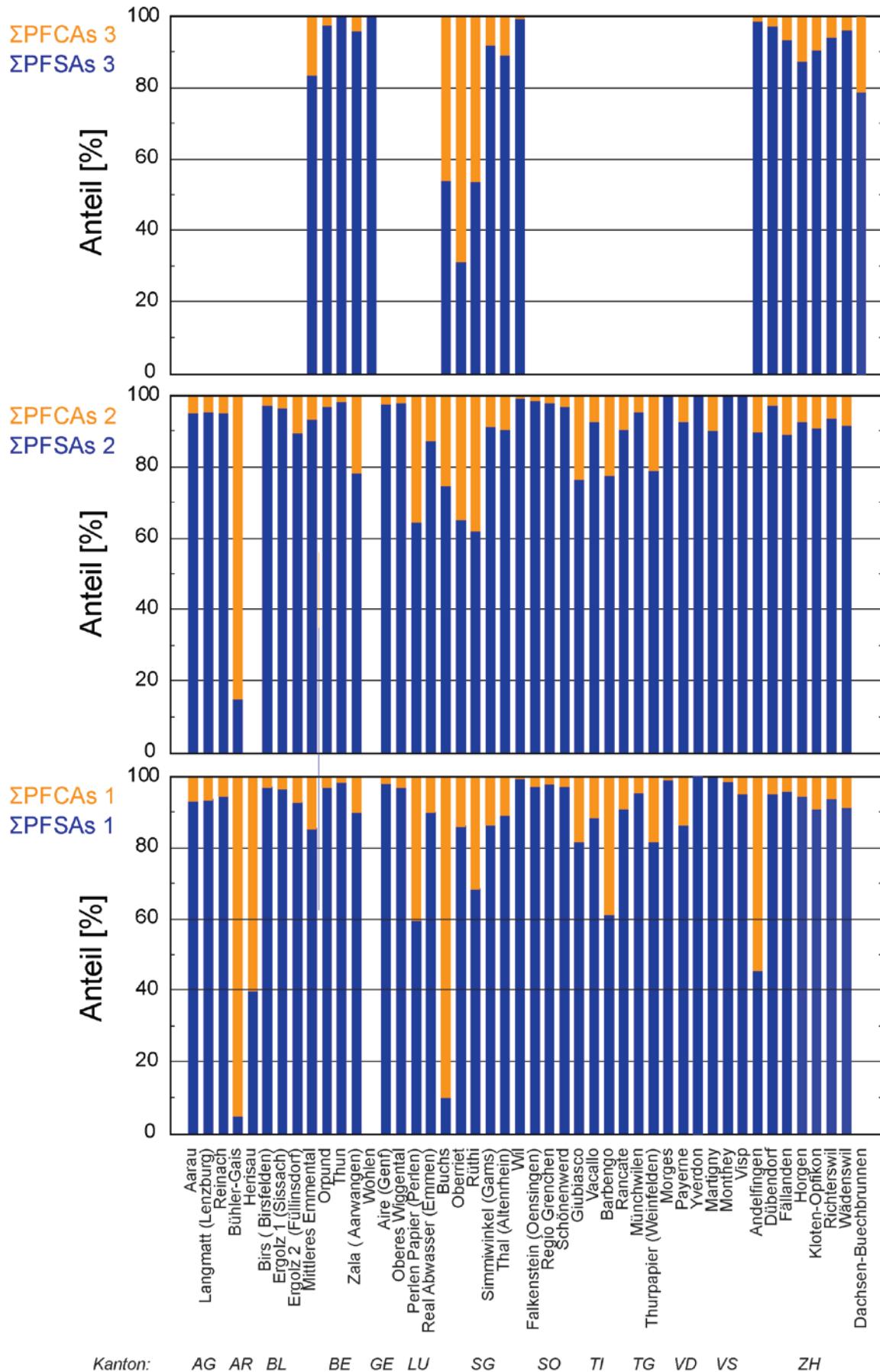
Figur 3: Vergleich der PFASs und PFCAs Gesamtkonzentrationen (C_4 - C_8) [$\mu\text{g}/\text{kg TS}$] im Klärschlamm bei drei verschiedenen Probenahmen.

Potentielle Quellen: Galvanik- und Verchromungsbetriebe (GAL), Brandbekämpfung von Feuerwehren (AFFF), Textilveredelung Industrie (TEX) und Deponiesickerwasser (DEP).

4.3 Relativer Anteil von PFSAs und PFCAs im Klärschlamm

Im grössten Teil der Proben überwog der Anteil von PFSAs im Vergleich zu PFCAs (Fig. 4). Diese Einzugsgebiete sind zum Teil stark durch Galvanik- und Verchromungsbetriebe beeinflusst. Zusätzliche Einträge stammen wahrscheinlich aus der Brandbekämpfung von Feuerwehren.

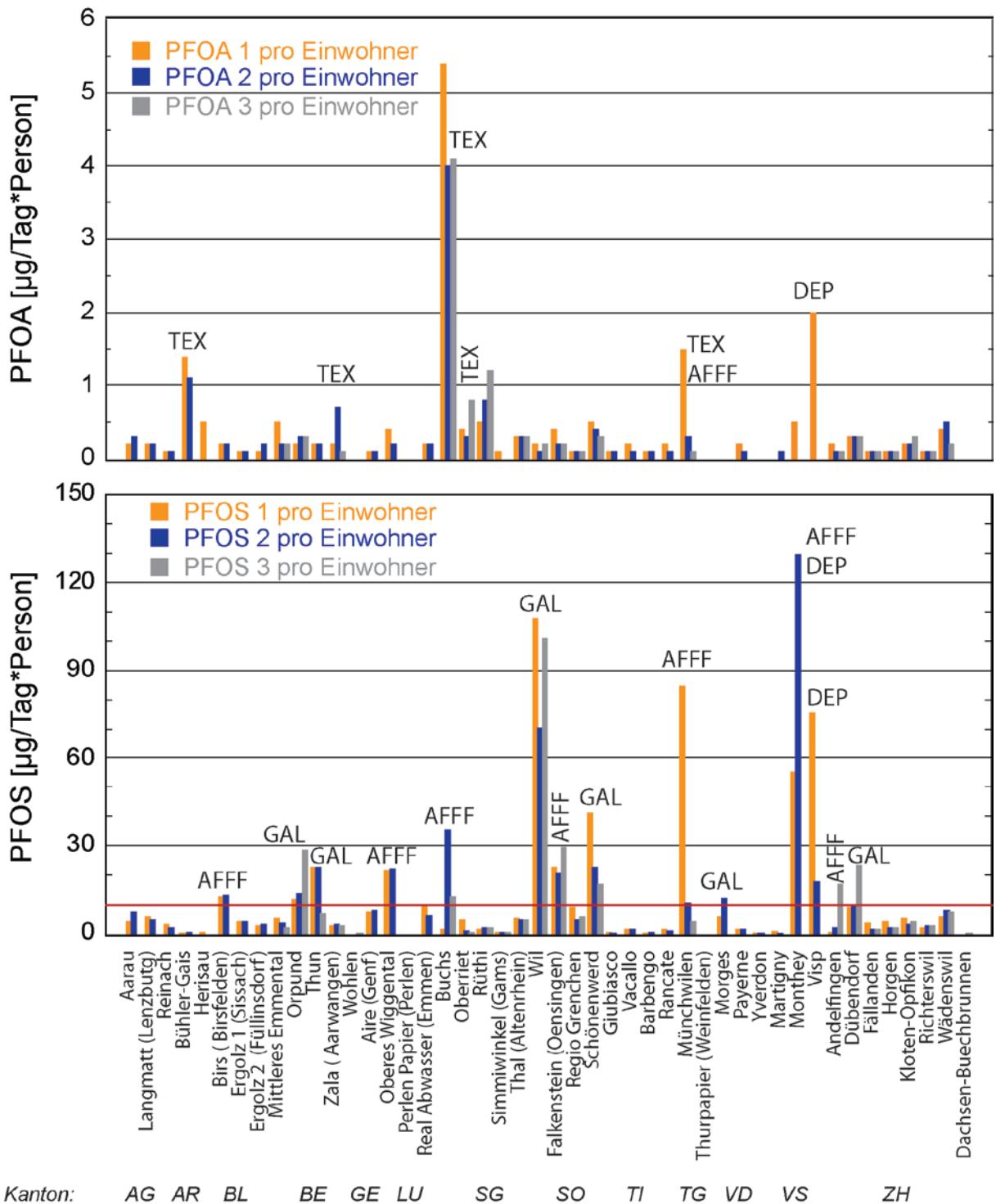
Einzelne Proben zeigen ein anderes Muster. Höhere relative Anteile ($> 40\%$) von PFCAs (C_4 - C_8) verglichen zu PFSAs (C_4 - C_8) wurden in Bühler-Gais, Herisau, Perlen Papier, Buchs, Oberriet, Rüthi, Figino und Andelfingen beobachtet. Fluorotelomere werden oft in der Textil und Textilveredelungsindustrie eingesetzt und können in der Kanalisation und in der ARA zu PFCAs umgewandelt werden. Im Einzugsgebiet der ARA Bühler-Gais, Herisau, Buchs und Oberriet sind solche Betriebe angesiedelt. Ausserdem scheinen die Papierherstellung und in einem kleineren Ausmass.



Figur 4: Prozentueller Anteil der PFSAs- und PFCAs-Gesamtkonzentrationen (C_4-C_8) im Klärschlamm bei drei verschiedenen Probenahmen.

4.4 PFOS- und PFOA-Einträge pro Einwohner

Die Normalisierung der PFOS-Konzentrationen und der Schlammproduktion bezogen auf die Bevölkerungszahl im Einzugsgebiet kann hilfreich sein, um zu ARA-spezifischen Erkenntnissen zu gelangen. Die Korrelation der PFOS-Frachten im Klärschlamm mit der Bevölkerungszahl im Einzugsgebiet zeigt eine hohe Streuung. Frachten über 10 µg/Tag*Person stimmen mehrheitlich mit dem Vorkommen von Galvanikbetriebe und dem Einsatz von Feuerlöschschäumen im Einzugsgebiet der jeweiligen Kläranlage überein. Industrielle Quellen (Galvanik) im Einzugsgebiet der ARA Wil führten zu hohen per capita Frachten (bis 108 µg/Tag*Person). Diese hohen Frachten korrelieren mit den hohen PFOS-Konzentrationen im Klärschlamm (bis > 2'400 µg/kg, siehe Fig. 2). Anders war das Bild im Fall der ARA Monthey und Visp, wo die Konzentrationen im Klärschlamm bedeutend tiefer (bis 320 µg/kg), aber die per capita Frachten höher (bis 130 µg/Tag*Person) waren. Der Industrieanteil des Abwassers beider ARA (inklusiv Einträge durch Deponiesickerwasser und eventuell aus einem Brandübungsplatz) beträgt > 90%, was zu höheren per capita Emissionen führte.



Figur 5: PFOS- und PFOA-Einträge pro Einwohner. Potenzielle Quellen: Galvanik- und Verchromungsbetriebe (GAL), Brandbekämpfung von Feuerwehren (AFFF), Textilveredelung Industrie (TEX) und Deponiesickerwässer (DEP).

4.5 Vergleich der PFOS-Konzentrationen 2008 und 2011

Tabelle 2 zeigt einen Vergleich der PFOS-Belastung in fünf verschiedenen Klärschlämmen im Kanton Zürich in den Jahren 2008 (Sun et al. 2011) und 2011. Im Jahr 2008 (je 1 Probe) lagen die Konzentrationen zwischen 130 und 600 µg/kg TS und im Jahr 2011 (je drei Proben) zwischen 33 und 294 µg/kg TS. Die Messungen in diesen ARA deuten an, dass zwischen 2008 und 2011 die PFOS-Belastung im Klärschlamm zurückgegangen ist. Der Rückgang ist möglicherweise auf den eingeschränkten Einsatz dieser Substanz zurückzuführen. Es bestehen aber Unsicherheiten bezüglich der Abläufe in den einzelnen Betrieben. Entscheidend für die Belastung des Klärschlammes sind in erster Linie die über das Abwasser von Industriebetrieben zugeführten PFOS-Mengen sowie der Zeitpunkt der Emissionen. Es muss berücksichtigt werden, dass Betriebe ihr Abwasser häufig diskontinuierlich, also in Chargen, ableiten. Bei PFOA sind die Konzentrationsunterschiede weniger ausgeprägt.

Tabelle 2: Vergleich der PFOS- und PFOA-Konzentrationen [µg/kg TS] in den Klärschlämmen die sowohl 2008 (Sun et al. 2011) als auch 2011 untersucht wurden.

Kläranlage	2008 März		2011 August - Dezember	
	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA
Dübendorf	600 ± 15	8 ± 1.5	115 – 294	3.2 – 4.2
Wädenswil	570 ± 10	17 ± 2.5	88 – 108	3.0 – 8.1
Horgen	440 ± 10	9 ± 1.4	42 – 88	2.4 – 2.8
Fällanden	130 ± 5	6 ± 1.0	33 – 77	1.3 – 2.4
Richterswil	130 ± 7	6 ± 0.4	41 – 51	2.1 – 2.6

5 Zusammenfassung

Die im Rahmen dieser Studie erhobenen Daten geben einen Überblick über das Vorkommen von PFOS und anderen perfluorierten Substanzen in ausgewählten Klärschlämmen in der Schweiz. Die Messungen zeigen, dass die Konzentrationen von PFCs in ausgewählten Schweizer ARA, beträchtliche Werte erreichen können. Die gemessenen Konzentrationen streuen dabei stark und reichen von Befunden knapp über der Bestimmungsgrenze bis zu maximalen Werten von 2'500 µg/kg TS für PFSAs, beziehungsweise 230 µg/kg TS für PFCAs.

Die Identifizierung von spezifischen Industriezweigen, die wichtige PFC-Emittenten in die aquatischen Umwelt sind, ist eine Voraussetzung für Massnahmen an der Quelle. Erhöhte PFOS-Konzentrationen im Klärschlamm treten vor allem in unmittelbarer Nähe von spezifischen industriellen Punktquellen auf. Galvanik- und Verchromungsbetriebe im Einzugsgebiet der Kläranlagen sowie der Einsatz von Feuerlöschschäumen für die Brandbekämpfung wurden als hauptsächliche potenzielle PFOS-Quellen identifiziert. Allein das Vorkommen von Betrieben im Einzugsgebiet von ARA ist aber nicht aussagekräftig. Vielmehr müssen auch die einzelnen Produktionsprozesse, in welchen die PFCs zum Einsatz kommen, betrachtet werden. Vor allem die Dynamik von Emissionen spezifischer Emittenten müsste bei der Probenahmestrategie künftiger Messungen berücksichtigt werden.

6 Literatur

- Buck RC, Franklin J, Berger U, Conder JM, Cousins IT, De Voogt P, Jensen AA, Kannan K, Mabury SA, Van Leeuwen S (2011): Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 7, 513-541
- ChemRRV (2012): (Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung);
<http://www.admin.ch/ch/d/sr/8/814.81.de.pdf>
- DIN 38414-14 (2011): 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). DIN Deutsches Institut für Normung e. V. , Berlin (www.din.de)
- Mueller CE, Gerecke AC, Alder AC, Scheringer M, Hungerbuehler K (2011): Identification of perfluoroalkyl acid sources in Swiss surface waters with the help of the artificial sweetener acesulfame. *Environmental Pollution* 159, 1419-1426
- Reinhardt M, Tremp J, Zoller O, Rupp H, Hoehn E (2010): Perfluorierte Chemikalien im Grundwasser - Grundlagen und Pilotstudie Schweiz. gwa 11/10, 967-978
- Schultz MM, Higgins CP, Huset CA, Luthy RG, Barofsky DF, Field JA (2006): Fluorochemical mass flows in a municipal wastewater treatment facility. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7350-7357
- Sun H, Gerecke AC, Giger W, Alder AC (2011): Long-chain perfluorinated chemicals in digested sewage sludges in Switzerland. *Environmental Pollution* 159, 654-662
- UBA 2009: Per- und Polyfluorierte Chemikalien: Einträge vermeiden – Umwelt schützen, Umweltbundesamt (UBA), 06844 Dessau-Roßlau.
<http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3818.pdf>
- Yu J, Hu JY, Tanaka S, Fujii S (2009): Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in sewage treatment plants. *Water Res.* 43, 2399-2408

7 Anhang

Tabelle A1: Übersicht der untersuchten Kläranlagen, mögliche PFC Quellen, Einwohnerwerte, Einwohnerzahl und PFOS Konzentrationen [$\mu\text{g}/\text{kg}$ TS].

Nr.	Kläranlage	mögliche PFC-Quellen ¹	EW 2011	Einwohnerzahl	KS Menge [t TS]	PFOS 1 [$\mu\text{g}/\text{kg}$] (Datum)	PFOS 2 [$\mu\text{g}/\text{kg}$] (Datum)	PFOS 3 [$\mu\text{g}/\text{kg}$] (Datum)
Aargau								
1	ARA Aarau	Galvanikbetriebe Halbleiter-industrie	keine Angaben	76'000	1'489	82 (06.07)	142 (26.09)	nb
2	ARA Langmat (Lenzburg)	Armeefahrzeug Park				82 (18.07)	70 (04.10)	nb
3	ARA Reinach	Metallindustrie Galvanik-betriebe	47'000	22'600	627	42 (05.07)	26 (29.09)	nb
Appenzell AR								
4	ARA Bühler-Gais	Textilveredler, Ausrüstung von Teppichen	8'400	3'800	101	4 (05.07)	6 (06.10)	nb
5	ARA Herisau	Textilveredelung Galvanik				8 (08.07)	nb	nb
Basel Land								
6	ARA Birs, Birsfelden	Spezialpapiere; AFFF-Anlagen	125'000	80'000	2'050	180 (05.09)	192 (28.10)	nb
7	ARA Ergolz 1, Sissach	keine PFOS-Quellen bekannt	39'000	28'000	480	84 (05.09)	90 (26.10)	nb
8	ARA Ergolz 2, Füllinsdorf	Galvanikbetriebe ohne Chrombäder	77'000	32'000	770	39 (05.09)	49 (26.10)	nb
Bern								
9	ARA Mittleres Emmental	57 % Industrieanteil Metallocberflächenbehandlung, Entsorgungsbetriebe, Textilbetriebe	35'000	25'100	444	109 (11.08)	75 (27.09)	38 (08.12)
10	ARA Orpund	38 % Industrieanteil; Metallocberflächenbehandlung	11'000	11'400	205	231 (11.08)	269 (30.09)	554 (08.12)
11	ARA Thun	57 % Industrieanteil, Metallocberflächenbehandlung, Deponien, Textilfärberei, Malerbetriebe (Ablaugerei, Industriemalerei)	160'000	118'000	1'936	504 (12.08)	503 (26.09)	157 (08.12)
12	ARA Zala (Aarwangen) (Frischschlamm)	60 % Industrieanteil; Brandübungsplatz, Metallocberflächenbehandlung, Textilbetriebe, Deponie, Entsorgungsbetriebe, Malerbetriebe (Karosserie)	64'000	39'900	1'140	32 (10.08)	42 (27.09)	34 (08.12)
13	ARA Wohlen	keine	12'000	5'800	142	nb	nb	5 (08.12)
Genf								
14	STEP du Aire	Verchromung	863'000	541'000	15'000	95 (05.09)	104 (29.11)	nb
Luzern								
15	ARA Oberes Wiggertal, Dagmersellen	Feuerwehrtechnik	57'000	30'000	908	264 (20.07)	267 (20.10)	nb
16	ARA Perlen Papier, Perlen (Frischschlamm)	Industrie-ARA mit Direkt-einleitung, Papierherstellung und Recycling	330'000	0	6'000	16 (11.07)	18 (13.09)	nb
17	ARA REAL Abwasser, Emmen	Galvanik, Metallverarbeitung, Grosswäscherei, Spezial-garne, Luftfahrttechnik, Militärflugplatz, Reaktordepo-nie (v.a. Schlagke), Stahlwerk, Luftfahrttechnik, Chemie, Entsorgung und Recycling, Druckerei, Kantonsspital, Metallschläuche	230'000	170'000	3923	154 (09.07)	98 (26.09)	nb

¹ Die Informationen stützten sich auf die zuständigen kantonale Stellen ab.

Nr.	Kläranlage	mögliche PFC-Quellen	EW 2011	Einwohnerzahl	KS Menge [t TS]	PFOS 1 [ng/g] (Datum)	PFOS 2 [ng/g] (Datum)	PFOS 3 [ng/g] (Datum)
	St. Gallen							
18	ARA Buchs	Textilveredler, Feuerwehr, Chemieproduktion	41'400	22'000	497	26 (12.07)	570 (13.09)	206 (02.11)
19	ARA Oberriet	Textilveredler, Galvanik	12'300	8'000	182	73 (11.07)	22 (12.09)	11 (04.11)
20	ARA Rüthi	Galvanik	2'800	2'500	28	50 (14.07)	70 (13.09)	73 (03.11)
21	ARA Simmiwinkel, Gams	unbekannt	4'200	3'000	51	16 (12.07)	11 (13.09)	11 (03.11)
22	ARA Thal-Altenrhein	Textilveredler, Galvanik	74'000	52'900	1152	88 (13.07)	81 (13.09)	80 (02.11)
23	ARA Wil	Galvanik, Verchromung	30'000	25'000	402	2442 (13.07)	1601 (12.09)	2294 (31.10)
	Solothurn							
24	ARA Falkenstein	Feuerwehrübungs-zentrum, Papierindustrie	23'000	18'700	1'418	237 (17.08)	215 (19.09)	308 (22.11)
25	ARA Regio Grenchen	Galvanik, Verchromung, Flugplatz (Überlauf Faulraum)	42'000	41'400	1'412	186 (30.08)	97 (29.11)	120 (13.12) 135
26	ARA Schönenwerd	Papierindustrie, Verchromung	50'000	19'400	1'060	363 (24.08)	199 (23.09)	151 (24.10)
	Tessin							
27	IDA Giubiasco		65'000	50'000	838	10 (05.11)	4 (02.11)	nb
28	IDA Vacallo		35'000	27'000	428	39 (01.10)	35 (11.11)	nb
29	IDA Barbengo		16400	10'300	190	6 (11.10)	9 (15.11)	nb
30	IDA Rancate		49'600	30'000	500	37 (13.10)	29 (15.11)	nb
	Thurgau							
31	ARA Münchwilen	Brandschutz (14.06.2011 Havarie mit Löschschaum), Textilindustrie, Galvanik	21'600	18'100	350	1591 (10.08)	196 (28.09)	79 (07.12)
32	ARA Thurpapier Model AG	Papierindustrie (Kartonver-pa-ckung), Aufbereitung Altpa-pier; Polyrecycling (Kunststoff)	90'000	-	910	8 (10.08)	7 (28.09)	nb
	Waadt							
33	STEP Morges	Galvanikbetriebee	39'700	32'500	492	139 (17.08)	292 (19.10)	nb
34	STEP Payerne		13'500	10'000	190	29 (12.08)	31 (25.10)	nb
35	STEP Yverdon		32'100	31'400	649	<LOQ (24.08)	5 (20.10)	nb
	Wallis							
36	STEP Martigny	Galvanikbetriebe	37'000	31'000	880	16 (03.08)	10 (05.10)	nb
37	STEP Monthey (Frisch-schlamm)	Deponiesickerwässer , Übungsplatz für die Brandbekämpfung von Feuerwehren (trocken)	234'400	18'300	2'702	137 (09.08)	320 (07.12)	nb
							761.0	
38	STEP Visp (Wochen-probe Klärschlamm)	Deponiesickerwässer	290'100	12'000	3'675	76 (15.08)	22 (13.10)	nb
	Zürich							
39	ARA Andelfingen	Übungsplatz Feuerwehr, Ausbildung & Zivilschutz Zentrum	8'900	6'200	179	10 (27.08)	41 (26.09)	373 (05.12)
40	ARA Dübendorf	Galvanik, Verchromung	95'000	43'000	1'600	115 (27.08)	130 (26.09)	294 (05.12)
41	ARA Fällanden	Galvanik, Verchromung	40'800	38'000	1'071	77 (27.08)	33 (26.09)	33 (05.12)
42	ARA Horgen	Galvanik, KVA	16'000	23'000	809	88 (27.08)	47 (26.09)	42 (05.12)
43	ARA Kloten-Opfikon	Flughafen	80'000	34'000	1'958	69 (28.08)	40 (26.09)	57 (05.12)
44	ARA Richterswil	Galvanik	14'000	13'900	381	41 (27.08)	49 (26.09)	50 (05.12)
45	ARA Wädenswil	Galvanik, Verchromung, Wäscherei	34'200	20'700	745	88 (27.08)	118 (26.09)	108 (05.12)
46	Dachsen-Buechbrunnen	keine PFOS-Quellen bekannt	3'200	3'500	94	nb	nb	8 (05.12)

Tabelle A2: Konzentrationen [µg/kg TS] der ausgewählten PFCs im Klärschlamm bei den verschiedenen Probenahmen.

Kläranlage	n	PFBA		PFPeA		PFHxA		PFHpA		PFOA		PFNA		PFDA		PFBS		PFHxS		PFOS									
Aarau																													
Aarau	2					1.5	2.2		1.0		3.4	5.0		1.3				0.9	1.9		82	142							
Langmatt	2			0.7		1.1	0.8		1.0		2.9	2.4		2.1				0.5	0.4		82	70							
Reinach	2					0.7					1.7	1.3						0.3	0.5		42	26							
Appenzell AR																													
Bühler-Gais	2	2.9	1.5		2.8	2.0		50.6	10.9		3.7	2.3		19.0	14.9		1.9		31.4			4	6						
Herisau	1					1.5			1.4		9.4			0.9					0.1			8							
Basel Land																													
Birs	2					1.6	1.3				3.4	3.2		3.1	2.2		17.2	15.9		0.7	0.7		180	192					
Ergolz 1	2					1.3	1.3				1.4	1.6		2.3	1.8						0.6	0.7		84	90				
Ergolz 2	2		1.6			1.2	1.8				1.8	2.4						0.2	0.3		0.6	0.8		39	49				
Bern																													
Mittl. Emmental	3	1.0		1.5		4.0	1.2	1.8	2.6	0.6	1.4	9.5	3.1	4.3	3.0			1.2	0.3	0.5	0.9	0.2	0.3	109	75	38			
Orpund	3			0.9		1.1	2.3	2.4	5.0		0.8	1.9	3.3	5.4	4.9	1.2	0.9	23.9	10.9	5.4	5.2	12.3	35.6	0.7	1.9	3.4	231	269	554
Thun	3					2.6	2.4			0.9		4.3	4.6		1.3	1.0		11.2		0.3	0.5		3.3	4.4	1.0	504	503	157	
Zala	3					1.6		0.7	1.1		2.8	8.9	1.4	2.4	22.5	2.7	36.4	73.0	14.6	0.2			0.2	0.3	0.4	32	42	35	
Genf																													
Aïre	2					0.9					1.5	1.3						0.1			0.9	1.8		95	104				
Luzern																													
Ober. Wiggertal	2			1.1	0.8		2.0	1.5			4.8	2.6		1.3	1.5			0.2			2.0	2.4		264	267				
Perlen Papier	2	1.4		2.0	1.7		1.5	1.4		1.5	1.1	4.4	5.4		8.0	8.1		16.0	17.4			0.4	0.2		16	18			
REAL Abwasser	2	1.0		3.6	3.1		9.2	8.2			3.1	2.6		1.0	1.3			0.6	0.7		0.5	0.6		154	98				
St. Gallen																													
Buchs	3	18.9	48.5	16.8	14.2	9.0	11.3	91.2	48.1	64.6	22.4	19.9	17.8	86.6	64.7	65.6	1.5			0.4	0.4	1.4	4.5	1.3	26	570	206		
Oberriet	3			0.9	1.0	1.0	1.1	2.5	4.3	4.3	1.6	0.8	3.4	6.4	5.3	13.4						0.3			73	22	11		
Rüthi	3		2.2	3.0	1.4	4.4	5.6	2.2	6.3	8.2	2.6	4.7	9.0	17.4	26.2	39.7		2.1		0.4	0.8	0.9	1.2	1.7	2.4	50	70	73	
Simiwickel																					0.1								
Gams	3							0.9						1.7	1.0	0.9									16	11	11		
Thal Altenrhein	3					0.8		0.6	2.8	3.0	2.9	1.6	0.9	1.7	5.4	4.3	4.5			0.3	0.4	0.4	0.6	0.9	0.7	88	81	80	
Wil	3					0.7		0.9	2.1	1.4	2.2	1.3		1.6	5.0	2.1	5.3			28.3	15.3	22.5	2.3	1.2	2.4	2442	1601	2294	

Kläranlage	n	PFBA		PFPeA		PFHxA		PFHpA		PFOA		PFNA		PFDA		PFBS		PFHxS		PFOS						
Solothurn																										
Falkenstein	3					1.7	0.8			4.6	2.4	2.1	1.1			0.3		6.0	2.7	2.9	237	215	308			
Regio Grechen	3					1.6	0.8			1.6	1.1	1.1				0.5		0.6	0.4	0.5	186	97	120			
Schönenwerd	3		0.7			2.7	2.4	1.9	1.0	0.9	4.3	3.6	2.6	2.2	2.4	2.0		1.7	0.4	0.4	4.5	1.9	1.6	363	199	151
Tessin																										
Giubiasco	2					0.8					1.4	1.3							0.3		10	4				
Vacallo	2	0.8				0.9	0.9				3.7	1.8					0.6	0.5		2.3	1.4		39	35		
Barbengo	2					0.8	0.7				2.8	1.9									6	9				
Rancate	2						0.6				3.6	2.3		2.9	2.3		15.3	12.9			0.3		37	29		
Thurgau																										
Münchwilen	3	3.1		4.7		25.1	2.3	1.1	8.9		28.2	6.6	1.7	1.9	1.0		2.9	0.3		27.1	1.7	0.5	1591	196	79	
Thurpapier	2										1.8	1.7		1.4	1.6		0.9	1.4		0.1		0.2		8	7	
Waadt																										
Morges	2					1.1											0.6	0.6		0.2	0.7		139	292		
Payerne	2					0.9		0.7			2.9	2.4							0.9	0.8		29	31			
Yverdon	2					0.9																	5			
Wallis																										
Martigny	2									1.0												16	10			
Cimo Monthey	1						2.0				1.3						0.4	1.3		3.7	11.1		137	320		
Visp	2					1.8					2.4				2.3		1.1		6.9	0.7		76	22			
Zürich																										
Andelfingen	3		1.3			6.2	2.2	1.9	1.3		0.8	3.3	2.5	1.7						0.2	0.7	5.6	10	41	373	
Dübendorf	3					1.6		2.4			3.8	3.2	4.2	1.7	2.1					0.9	0.9	5.6	115	130	294	
Fällanden	3					1.0	1.5	0.8			2.1	2.4	1.3				0.2		0.2	0.2		77	33	33		
Horgen	3				0.8	1.7	1.3	1.4	0.7		1.0	2.7	2.4	2.8		1.1			1.2	0.9	0.8	88	47	42		
Kloten-Opfikon	3		0.8			2.4	1.7	1.6	0.7		0.9	3.1	2.1	3.4			0.2		1.2	0.6	1.0	69	40	57		
Richterswil	3						0.9	0.8			2.6	2.3	2.1		1.1			0.2		0.2	0.2		41	49	50	
Wädenswil	3					1.7	2.0	1.0	1.1	0.7	5.4	8.1	3.0				1.2	2.4	2.6	0.2	0.2		88	118	108	
Dachsen-Buechbrunnen	1					0.9					1.3											8				

Tabelle A3: Summe der PFSAs und PFCAs Konzentrationen [$\mu\text{g}/\text{kg TS}$] und prozentueller Anteil an total PFCs bei den verschiedenen Probenahmen

Kläranlage	C4-C8			C4-C8			C4-C8			C4-C8			C4-C8			C4-C8			
	ΣPCAS1	ΣPFCA2	ΣPCAS3	ΣPFSA1	ΣPFSA2	ΣPFSA3	ΣPFC1	ΣPFC2	ΣPFC3	Total C4-C8									
Aargau																			
ARA Aarau	6	7	nb	83	144	nb	89	151	nb	7	5	nb	93	95	nb				
ARA Langmatt	6	3	nb	83	71	nb	89	74	nb	7	4	nb	93	96	nb				
ARA Reinach	2	1	nb	43	27	nb	45	28	nb	4	4	nb	96	96	nb				
Appenzell AR																			
ARA Bühler-Gais	79	32	nb	4	6	nb	83	38	nb	95	84	nb	5	16	nb				
ARA Herisau	12	nb	nb	8	0	nb	20	nb	nb	60	nb	nb	40	nb	nb				
Basel Land																			
ARA Birs,	5	4	nb	182	194	nb	187	198	nb	3	2	nb	97	98	nb				
ARA Ergolz 1	3	3	nb	85	91	nb	88	94	nb	3	3	nb	97	97	nb				
ARA Ergolz 2	3	6	nb	40	50	nb	43	56	nb	7	11	nb	93	89	nb				
Bern																			
Mittleres Emmental	19	5	8	111	76	39	130	81	47	15	6.2	17	85	94	83				
Orpund	6	9	12.9	237	283	593	243	292	606	3	3	2	97	97	98				
Thun	7	8	<LOQ	507	508	158	514	516	158	1	2	0.0	99	98	100.0				
Zala	3	12	1	32	43	35	35	55	36	9	22	3	91	78	97				
Genf																			
STEP du Aire	1	2	nb	96	106	nb	97	108	nb	1	2	nb	99	98	nb				
Luzern																			
ARA ober. Wiggental	8	5	nb	266	269	nb	274	274	nb	3	2	nb	97	98	nb				
ARA Perlen Papier	11	10	nb	16	17	nb	27	27	nb	41	37	nb	59	63	nb				
ARA REAL Abwasser	17	14	nb	155	99	nb	172	113	nb	10	12	nb	90	88	nb				
St. Gallen																			
Buchs	233	190	176	27	574	208	260	764	384	90	25	46	10	75	54				
Oberriet	11	11	23	74	22	11	85	33	34	13	33	68	87	67	32				
Rüthi	23	44	65	52	72	77	75	116	142	31	38	46	69	62	54				
Simiwinkel Gams	3	1	1	16	11	11	19	12	12	16	8	8	84	92	92				
Thal-Altenrhein	11	8	10	89	82	81	100	90	91	11	9	11	89	91	89				
Wil	9.0	3	10	2472	1618	2319	2481	1621	2329	0.4	0.2	0.4	99.6	99.8	99.6				

	C4-C8	C4-C8	C4-C8
	Σ_{PCAS1}	Σ_{PFCA2}	Σ_{PCAS3}
Solothurn			
ARA Falkenstein	6	2	3
ARA Regio Grenchen	3	2	1
ARA Schönenwerd	9	6.1	5
Tessin			
IDA Giubiasco	2	1	nb
IDA Vacallo	5	2	nb
IDA Barbengo	3	3	nb
IDA Rancate	4	3	nb
Thurgau			
ARA Münchwilen	70	9	3
ARA Thurpapier	2	2	nb
Waadt			
STEP Morges	1	<LOQ	nb
STEP Payerne	4	2	nb
STEP Yverdon	<LOQ	<LOQ	nb
Wallis			
STEP Martigny	<LOQ	1	nb
STEP Monthey	1	3	nb
STEP Visp	4	<LOQ	nb
Zürich			
ARA Andelfingen	12	5	5
ARA Dübendorf	5	3	6
ARA Fällanden	3	4	2
ARA Horgen	5	4	6
ARA Kloten-Opfikon	7	4	6
ARA Richterswil	3	3	3
ARA Wädenswil	8	11	4
ARA Dachsen-Buechbrunnen	nb	nb	2

	C4-C8	C4-C8	C4-C8
	Σ_{PFSA1}	Σ_{PFSA2}	Σ_{PFSA3}
	243	218	311
	187	97	120
	369	201	153

	Total	Total	Total
	C4-C8	C4-C8	C4-C8
	Σ_{PFC1}	Σ_{PFC2}	Σ_{PFC3}
	249	220	314
	190	99	121
	378	207	158

	[%]	[%]	[%]
	C4-C8	C4-C8	C4-C8
	Σ_{PCAS1}	Σ_{PFCA2}	Σ_{PCAS3}
	2	1	1
	2	2	1
	2	3	3
	17	20	
	11	6.9	
	33	25	
	10	9	
	4	4	4
	20	22	
	1	0.0	
	12	6	
	0.0		
	0.0	9	
	1	1	
	5	0.0	
	55	11	1
	4	2	2
	4	11	6
	5	8	12
	9	9	9
	7	6	6
	8	8	3
	20.8		

	[%]	[%]	[%]
	C4-C8	C4-C8	C4-C8
	Σ_{PFSA1}	Σ_{PFSA2}	Σ_{PFSAS3}
	98	99	99
	98	98	99
	98	97	97
	83	80	
	89	95	
	67	75	
	90	91	
	96	96	96
	80	78	
	99	100	
	88	94	
	100		
	100.0	91	
	99	99	
	95	100	
	45	89	99
	96	98	98
	96	89	94
	95	92	88
	91	91	91
	93	94	94
	92	92	97
			80