

Per- und polyfluorierte Chemikalien



Hintergrundwerte und mögliche Eintragsquellen in Böden
in Nichtschadensfällen



Per- und polyfluorierte Chemikalien



Hintergrundwerte und mögliche Eintragsquellen in Böden
in Nichtschadensfällen

Diese Ausarbeitung wurde im Rahmen eines Berufspraktikums im B. Sc. Geoökologie des Karlsruher Instituts für Technologie angefertigt.

Das Praktikum fand im Zeitraum März/April 2016 an der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) im Referat 22 – Boden, Altlasten (Sachgebiet Boden) statt. Die vorliegende Arbeit wurde selbstständig verfasst. Die Ausarbeitung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

BEARBEITUNG LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg
Postfach 100163, 76231 Karlsruhe
Referat 22 – Boden, Altlasten
Autor: Virginia Keller

STAND April 2016

Nachdruck - auch auszugsweise - ist nur mit Zustimmung der LUBW unter Quellenangabe und Überlassung von Belegexemplaren gestattet.

ZUSAMMENFASSUNG		6
1	EINLEITUNG	7
2	HERSTELLUNG UND VERWENDUNG	8
3	EMISSIONSQUELLEN	11
4	PFC IN DER ATMOSPHERE & DEPOSITION	15
4.1	Atmosphärische Konzentrationen	16
4.2	Abbau von Vorläufersubstanzen in der Umwelt	17
4.3	Deposition	18
4.3.1	Gesamtdeposition	18
4.3.2	Konzentrationen in Niederschlägen	18
5	HINTERGRUNDWERTE VON BÖDEN & SCHADENSFALLUNABHÄNGIGE BODENBELASTUNGEN	20
6	QUELLEN	24
7	ANLAGENVERZEICHNIS	28
	Anlage 1: Chemisch-physikalische Eigenschaften	28
	Anlage 2: Eine Übersicht über Herstellung und Verwendung verschiedener PFC.	30
	Anlage 3: Aufbau der Perfluoroktane (s = 7).	31
	Anlage 4: Atmosphärischer Abbau von Fluortelomeralkoholen zu C5–C9-Perfluorcarbonsäuren.	32

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften von PFOS und PFOA.....	28
---	----

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturformeln von PFOA (C ₈ HF ₁₅ O ₂) und PFOS (C ₈ HF ₁₇ O ₃ S).....	7
Abbildung 2: Reaktionsfolge von POSF zu FOSE mit weiteren Syntheseprodukten. © 3M (1999).....	8
Abbildung 3: Ein möglicher Abbauweg von N-EtFOSE zu PFOS nach Rhoads et al. (2008).	13
Abbildung 4: Ein möglicher Abbauweg von PAP zu PFOA nach Ellis et al. (2004).	17

Abkürzungsverzeichnis

BG	Bestimmungsgrenze	s.	siehe
bzw.	beziehungsweise	TS	Trockensubstanz
Hrsg.	Herausgeber: Die Abkürzungen der im Text genannten Herausgeber sind im Literaturverzeichnis erläutert.	vgl.	vergleiche
NG	Nachweisgrenze	z. B.	zum Beispiel
RL	Richtlinie		

Liste der abgekürzten PFC (Per- und Polyfluorierte Chemikalien)

AFTP	Acrylate-Linked Fluorotelomer Polymer	PFAB	Polyfluoralkylbetaine
ECF	Elektrochemische Fluorierung	PFAl	Perfluoralkyliodid
FCH	Fluorcarbonharze (Polyacrylate)	PFAL	Perfluorierte Aldehyde
FOSA	Perfluoralkylsulfonamide	PFBA	Perfluorbutansäure
FOSE	Perfluoralkylsulfonamidethanole	PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
FSA	Fluorsulfonamide	PFCA	Perfluorierte Alkylcarbonsäuren
FTA	Fluortelomeracrylate	PFDA	Perfluordecansäure
FTAL	Fluortelomeraledehyde	PFDS	Perfluordecansulfonsäure
FTCA	Fluortelomercarbonsäuren	PFHpA	Perfluorheptansäure
FTI	Fluortelomeriodide	PFHpS	Perfluorheptansulfonsäure
FTO	Fluortelomerolefine	PFHxA	Perfluorhexansäure
FTOH	Fluortelomeralkohole	PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
FTolefin	Fluortelomerolefin	PFOA	Perfluorooctansäure
FTS	Fluortelomersulfonsäure	PFOS	Perfluorooctansulfonsäure
H4PFOS	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonsäure	PFOSA	Perfluorooctansulfonsäureamid
N-EtFOSA	N-Ethylperfluorooctansulfonamid	PFPeA	Perfluorpentansäure
N-EtFOSE	N-Ethylperfluorooctansulfonamidethanol	PFPeS	Perfluorpentansulfonsäure
N-MeFBSA	N-Methylperfluorbutansulfonamid	PFSA	Perfluorierte Alkylsulfonsäuren
N-MeFOSA	N-Methylperfluorooctansulfonamid	POCF	Perfluorooctan-carbonylfluorid
N-MeFOSE	N-Methylperfluorooctansulfonamidethanol	POSF	Perfluorooctansulfonylfluorid
PAP	Polyfluorierte Alkylphosphate		

Zusammenfassung

Diese Ausarbeitung soll eine Auswahl an Hintergrundwerten per- und polyfluorierter Chemikalien (PFC) weltweit zusammentragen und versucht, mögliche schadensfallunabhängige Eintragspfade in die Umwelt darzulegen. Der Schwerpunkt liegt dabei auf PFC-Konzentrationen in Böden, der Atmosphäre und der Deposition. Zudem werden Beispiele für diffuse Quellen angeführt, welche in der Literatur weniger Beachtung finden, wie beispielsweise die Emission durch Rückstände in Verbraucherprodukten. Diese könnten eine mögliche Quelle für PFC-Konzentrationen in der Atmosphäre darstellen, wie sie inzwischen weltweit nachgewiesen wurden.

In England beispielsweise wurde Perfluorooctansäure (PFOA) in der Außenluft in Konzentrationen bis zu 828 pg/m³, in Japan bis zu 919 pg/m³ gemessen (Barber et al., 2007; Harada et al., 2005). In unterschiedlichen Studien wurden auch Fluortelomeralkohole (FTOH) in Konzentrationen bis zu 243 pg/m³ bestimmt (England; Barber et al., 2007). Hintergrundwerte für 8:2 FTOH, welches unter den FTOH in den höchsten Konzentrationen vorlag, könnten in einem Konzentrationsbereich ähnlich der Nordatlantikkluft liegen, welcher durch Shoeib et al. (2006) mit 5,8–26 pg/m³ beschrieben wurde.

In Niederschlagsproben aus Norddeutschland konnten Dreyer et al. (2010) PFOA und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) in nahezu allen Proben nachweisen: PFOA mit 1,8 ng/l im Mittel und einem Höchstwert von 9,3 ng/l; die PFOS-Konzentrationen waren mit 0,1–3,3 ng/l insgesamt niedriger. Kaltenborn et al. (2004) fanden höhere PFOA-Konzentrationen in Finnland bzw. Schweden von im Mittel 13,8 ng/l bzw. 10,6 ng/l vor. Die PFOS-Konzentrationen lagen bei 1,9 ng/l bzw. 0,28 ng/l. An einem städtischen Hintergrund in Bayern konnten Gesamtdepositionsraten von bis zu 3,5 ng·m⁻²·d⁻¹ für PFOA und 9,3 ng·m⁻²·d⁻¹ für PFOS ermittelt werden (Bayerisches Landesamt für Umwelt, Hrsg., 2010). Häufig konnten neben PFOS und PFOA auch in die Analysen miteinbezogene Vorläufersubstanzen quantifiziert werden.

Durch die atmosphärische Deposition könnten PFC in Böden eingetragen und angereichert werden. Dies veranlasste die LUBW Proben von Oberböden und Auflagehorizonten auf eine mögliche Hintergrundbelastung mit PFC untersuchen zu lassen. In 17 von 28 Feststoffproben wurde PFOS in geringen Konzentrationen von 1 bis 8 µg/kg bestimmt. PFOA war in fünf Proben mit maximal 2 µg/kg, die langkettige Perfluordecansäure (PFDA) in 2 Proben mit je 1 µg/kg quantifizierbar (LUBW, Hrsg., 2016). In den wässrigen Schütteleluaten konnten fünf Alkylcarbonsäuren (darunter PFOA) und PFOS in allen Proben über der Bestimmungsgrenze von 0,001 µg/l nachgewiesen werden. Die PFC-Summenkonzentration im Eluat war auf Forstflächen mit im Mittel 0,6 µg/l am höchsten.

Insgesamt gibt es bisher nur wenige Studien zu PFC-Gehalten in Böden, aquatischen Systemen und der Atmosphäre, die nicht mit produzierenden Betrieben oder Schadensfällen (beispielsweise durch Löschmitteleinsätze) in Verbindung stehen.

1 Einleitung

Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) werden aufgrund ihrer wasser-, fett- und schmutzabweisenden Eigenschaften seit über 50 Jahren in zahlreichen Industriezweigen und Verbraucherprodukten eingesetzt. Sie bestehen aus Kohlenstoffketten verschiedener Längen, deren Wasserstoffatome durch Fluoratomer ersetzt sind. Bei den perfluorierten Chemikalien sind im Gegensatz zu den polyfluorierten alle Wasserstoffatome ersetzt (Umweltbundesamt, Hrsg., 2009). Die Bindungen zwischen den Kohlenstoff- und Fluoratomen sind sehr stabil und daher in der Umwelt nur schwer abbaubar (LANUV NRW, Hrsg., 2011). Inzwischen wurden beide Gruppen weltweit in Oberflächengewässern und Böden, in der Atmosphäre, in Pflanzen, Tieren und in menschlichem Blut nachgewiesen (LANUV NRW, Hrsg., 2011; Umweltbundesamt, Hrsg., 2009).

Die Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD) zählt insgesamt etwa 900 verschiedene PFC (OECD, Hrsg., 2007). Unter den perfluorierten Substanzen wird in perfluorierte Alkylcarbonsäuren (PFCA) und perfluorierte Alkylsulfonsäuren (PFSA) unterschieden. Die häufig untersuchten Substanzen Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) besitzen lebertoxische, krebserregende und reproduktionstoxische Eigenschaften (BfR, 2008). Das Inverkehrbringen und die Verwendung von PFOS sind aufgrund seiner hohen Bioakkumulierbarkeit und Umweltpersistenz in der EU inzwischen stark beschränkt (RL 2006/122/EG). Daten zur Persistenz und die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Stoffe sind in Anhang 1 beschrieben. Der Aufbau beider Substanzen ist Abbildung 1 zu entnehmen.

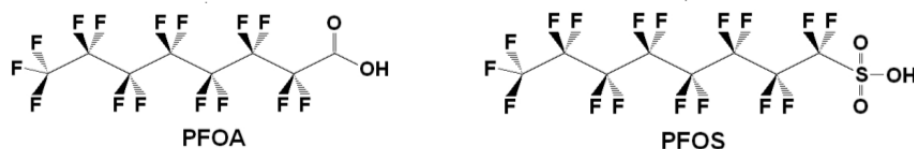


Abbildung 1: Strukturformeln von PFOA ($C_8HF_{15}O_2$) und PFOS ($C_8HF_{17}O_3S$).

© LANUV NRW, Hrsg., 2011

Im Rahmen einer Studie der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) wurden geringe PFC-Gehalte, darunter auch PFOS, an landesweit verteilten Standorten des Bodenmonitoring-Programms gemessen. Die Ergebnisse könnten Ausdruck einer ubiquitären Hintergrundbelastung sein (LUBW, 2016). Diese sowie weitere Studien zu möglichen Hintergrundgehalten sowie potentielle Quellen werden im Folgenden präsentiert.

2 Herstellung und Verwendung

PFC werden durch Telomerisation oder elektrochemische Fluorierung (ECF) hergestellt (vgl. Anhang 2). Bei der elektrochemischen Fluorierung werden aus Perfluorooctansulfonylfluoriden (POSF) neben PFOS unter anderem Sulfonamide und Sulfonamidethanole (z. B. {*N*-Methyl-/ *N*-Ethyl-} FO-SA/FOSE) hergestellt (3M, 1999; Wang et al., 2014a). Diese können beispielsweise zur Oberflächenbehandlung eingesetzt oder zu Polymeren mit fluorierten Seitenketten („side-chain fluorinated polymers“) weiterverarbeitet werden (Wang et al., 2014a). Eine Auswahl an weiteren Stoffklassen, die aus POSF synthetisiert werden können, zeigt Abbildung 2.

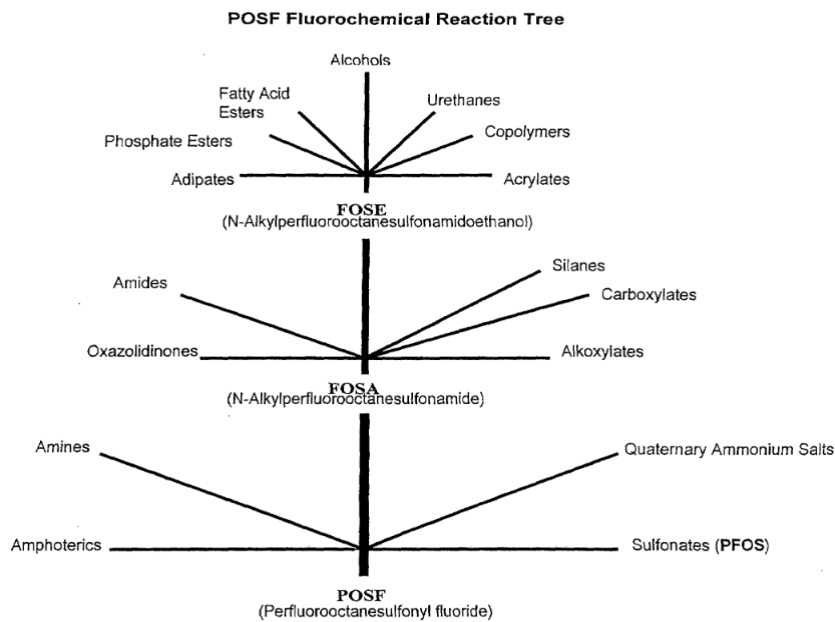


Abbildung 2: Reaktionsfolge von POSF zu FOSE mit weiteren Syntheseprodukten. © 3M (1999)

PFOA kann sowohl durch ECF aus Perfluorooctanocarbonylfluorid (POCF) als auch durch Telomerisation aus Perfluoralkyliodid (PFAI) synthetisiert werden (Wang et al., 2014a). Außerdem können aus PFAI über Fluortelomeriodide (FTI) weitere Verbindungen wie Fluortelomerolefine (FTO), Fluortelomersulfonsäuren (FTS) und Fluortelomeralkohole (FTOH) hergestellt werden (vgl. Anhang 2).

Das Umweltbundesamt schätzte 2009 die jährliche Produktion von FTOH auf 11.000 bis 14.000 Tonnen weltweit. FTOH werden zu einer Vielzahl weiterer oberflächenaktiver Chemikalien weiterverarbeitet und sind teils als Rückstände in Endprodukten enthalten (Umweltbundesamt, Hrsg., 2009). Beispielsweise werden aus FTOH Fluorcarbonharze (FCH, auch: fluorierte Polymere, Polyacrylate) und polyfluorierte Alkylphosphate (PAPs) synthetisiert, die ebenfalls zur Oberflächenbehandlung eingesetzt werden.

In der Textilindustrie wurde allein in Deutschland der Einsatz von Fluorcarbonharzformulierungen (FCHs zu 20–30% an Polymeren) auf ca. 1000 Tonnen pro Jahr geschätzt. PFOA wird dabei laut Schröder (2009) nicht eingesetzt, entsteht aber bei der Produktion wie auch 8:2 FTOH als Nebenprodukt im einstelligen ppm-Bereich. Der resultierende Abwassereintrag an PFOA aus textilen Restflotten wurde für Deutschland auf etwa 20 g pro Jahr geschätzt (Schröder, 2009). Auch Fluorpolymere wie z. B. Polytetrafluorethylen (PTFE) werden in Membranen atmungsaktiver Bekleidung eingesetzt. PTFE (z. B. Teflon®) wird des Weiteren als Antihafbeschichtung für

Pfannen und Töpfe, in Dichtungen, als Werkstoff für Kabelummantelungen, in der Luftfahrt-, Militär- und Medizintechnik und in der Optik verwendet.

PFOA ist in einigen Endprodukten als Verunreinigung zu finden (LANUV NRW, Hrsg., 2011). Bei fast allen synthetisierten PFC kann in der Regel von einer Verunreinigung mit Vorläufersubstanzen aus dem Herstellungsprozess ausgegangen werden (vgl. z. B. OECD, Hrsg., 2011; Schröder, 2009). Laut einer Studie der OECD (2011) wurden PFC in Produkten wie AFFF-Löschschäumen, Foto-/Film-Beschichtungen, Dichtungen, Membranen, Kabelummantelungen, Imprägnierungen, Schmierstoffen, Roh- und weiteren Materialien in Konzentrationen von 0,1 bis 80.000 ppm gefunden. Insgesamt ergab die Summe der in dieser Studie quantifizierten PFC 45 Tonnen. Viele Verbindungen wurden nicht gezielt eingesetzt, sondern waren als Verunreinigungen enthalten.

Neben den vorgenannten Einsatzbereichen werden PFC auch in der Galvanik, Metall- und Halbleiterindustrie, für Hydraulikflüssigkeiten, in der Papierbranche sowie in der Lack- und Farbenherstellung eingesetzt. In kleinen Mengen fand z. B. FOSA auch als Pestizid Verwendung (Wang et al., 2014a). In der Papierindustrie werden PFC beispielsweise als Beschichtungsmaterial von Lebensmittelverpackungen eingesetzt (LANUV NRW, Hrsg., 2011). Auch bei der Beschichtung von Produkten kann es zur Freisetzung von PFC in die Umwelt kommen (Xie et al., 2012).

Nach Bekanntwerden der hohen Bioakkumulationsfähigkeit der PFOS stieg das US-amerikanische Unternehmen 3M, bis dahin größter PFOS-Hersteller weltweit, zum Jahresende 2002 aus der Produktion und Verarbeitung von PFOS aus. Dies hatte einen erheblichen Rückgang der Nutzung in der EU zur Folge (OECD, Hrsg., 2011). In China beispielsweise stiegen die Produktionsmengen allerdings an. Inzwischen werden zwar weniger langkettige, aber mehr kurzkettige PFC, vor allem C₄-Verbindungen, in der Industrie eingesetzt (Wang et al., 2013).

PFOS waren bis 2008 unter anderem in AFFF-Löschschäumen enthalten (LANUV NRW, Hrsg., 2011). 2008 waren nach Angaben des Landesamts für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW) etwa 800 Tonnen Löschschaummittel mit einem PFOS-Gehalt von insgesamt etwa 6,3 Tonnen in Deutschland gemeldet. Nach Richtlinie 2006/122/EG dürfen Feuerlöschschäume mit einer PFOS-Konzentration von über 0,005 % inzwischen nicht mehr eingesetzt werden. Seither ersetzen polyfluorierte Tenside wie Polyfluoralkylbetaine (PFAB) die PFOS zunehmend in Feuerlöschmitteln (LANUV NRW, Hrsg., 2011). Bei Großbränden z. B. in einem Reifen- oder Kunststofflager können nach Recherchen des LANUV NRW 10 bis 20 Tonnen AFFF-Schaummittel mit einem Fluortensidgehalt von ca. 1–6 % zum Einsatz kommen – entsprechend bis zu über einer Tonne Fluortenside; bei Großbränden in der petrochemischen Industrie z. B. sogar über 20 Tonnen Fluortenside. Die Problematik des Abbaus zu perfluorierten Verbindungen ist auch hier gegeben. Außerdem können PFOA, PFOS und kürzerkettige perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren als Verunreinigung enthalten sein.

Die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung von PFOS und ihrer Derivate wurde durch die Europäische Richtlinie 2006/122/EG und deren Umsetzung in nationales Recht im Jahr 2008 auch allgemein beschränkt (BGBL, 2007: „Elfte Verordnung zur Änderung chemikalienrechtlicher Verordnungen“) und seit 2010 durch die EU-Verordnung Nr. 757/2010 verboten. Davon ausgenommen sind allerdings PFOS, die „als unbeabsichtigte Spurenverunreinigungen“ mit Konzentrationen von höchstens 10 mg/kg (0,001 Gewichtsprozent) in „Stoffen oder Zubereitungen“ und weniger als 0,1 Gewichtsprozent in „Halbfertigerzeugnissen oder Artikeln“ enthalten sind. Bei Textilien und anderen beschichteten Werkstoffen muss der PFOS-Anteil weniger als 1 µg/m² des beschichteten Materials betragen. Die Herstellung und das Inverkehrbringen von PFOS ist in der Fotoindustrie, z. B. für Foto-

resistlacke und Beschichtungen von Filmen, Papieren und Druckplatten, für bestimmte Prozesse der Verchromung und für Hydraulikflüssigkeiten in der Luftfahrt weiterhin erlaubt. Durch die aufgeführten Ausnahmen wurden in der Bundesrepublik Deutschland im Jahr 2010 etwa 28,5 Tonnen PFOS in Verkehr gebracht (Bundesregierung, 2015).

PFOA wird nach derzeitigem Kenntnisstand in der EU nicht hergestellt. Etwa 40 Tonnen PFOA und 100–1000 Tonnen PFOA-verwandte Stoffe werden jährlich in die EU importiert (Bundesregierung, 2015). Kurzkettige PFC würden als Alternative zu PFOA in Mengen bis etwa 2000 Tonnen pro Jahr eingesetzt. Die deutschen sowie norwegischen Behörden haben auch für PFOA, ihre Salze und PFOA-verwandte Stoffe einen Beschränkungsvorschlag bei der Europäischen Union eingereicht, eine Aufnahme in die Chemikalienverordnung (REACH) wird geprüft (Bundesregierung, 2015).

3 Emissionsquellen

Wang et al. (2014a) schätzen die Emission perfluorierter Alkylcarbonsäuren der Kettenlänge C₄–C₁₄ von 1951 bis 2015 auf insgesamt 2.610–21.400 Tonnen, für 2016 bis 2030 prognostizieren sie die Emission weiterer 20–6.420 Tonnen.

Beim Eintrag der PFC in die Umwelt wird zwischen direkten und indirekten Emissionsquellen unterschieden (OECD, Hrsg., 2013). Zu den direkten Quellen zählen neben den Produktionsprozessen der Gebrauch und die Entsorgung von Materialien, die PFC und deren Derivate enthalten. Unter indirekten Quellen wird der Abbau von Vorläufersubstanzen in der Umwelt verstanden. Dieser stellt einen wesentlichen Eintragspfad für perfluorierte Verbindungen in die Umweltmedien dar (Ellis et al., 2004). PFC werden sowohl punktuell als auch diffus in die verschiedenen Umweltmedien eingetragen. Diffuse Quellen sind nach der EG-Verordnung Nr. 166/2006 „die zahlreichen kleinen oder verteilten Quellen, aus denen Schadstoffe in Boden, Luft und Wasser freigesetzt werden können“. Zu diesen diffusen Quellen zählen der Verkehr, die Landwirtschaft, Privathaushalte und z. B. das Kleingewerbe (Umweltbundesamt (Thru.de), o. J.). Zu Schadensfällen durch die fluorchemische Industrie oder Löschmitteleinsätze (Punktquellen) gibt es, im Gegensatz zu den diffusen Quellen, zahlreiche in- und ausländische Studien. Auch hier gelangen die Chemikalien in der Regel ungezielt in die Umwelt.

Im Folgenden werden mögliche Punktquellen sowie diffuse Quellen im Detail erläutert. Da auch Punktquellen diffuse Belastungen hervorrufen können, gestaltet sich die Abgrenzung teilweise schwierig. Die aufgeführten Emissionsquellen sind nicht als abschließend zu betrachten. Zusätzlich wird auf Kapitel ‚Herstellung und Verwendung‘ verwiesen.

Nach Barton et al. (2006) können viele PFC direkt bei der Produktion und Verarbeitung in die Atmosphäre emittiert werden. Das kann mit stark erhöhten atmosphärischen PFOA-Konzentrationen in der Nähe PFC-produzierender Industrie belegt werden (z. B. Wasserwirtschaftsamt Traunstein, Hrsg., o. J. (Industriestandort Gendorf); Barber et al., 2007 (Nordamerika)). Für eine Studie der OECD in 2009 stellten sieben PFC-produzierende bzw. verarbeitende Unternehmen aus Industrieländern Daten von 18 Standorten zur PFC-Emission während der Produktion und Abfallverwertung bereit (OECD, Hrsg., 2011). Die Auswertung zeigte, dass innerhalb eines Jahres (2008) 38 der 42 erhobenen PFC freigesetzt wurden. Der größte Teil (< 225 Tonnen) wurde nach Angaben der Konzerne verbrannt, wiederverwendet oder recycelt. Manche PFC-Verbindungen könnten allerdings nur durch Hochtemperaturverbrennung zerstört und durch anschließende Abluftreinigung aus dem System entfernt werden (Umweltbundesamt, Hrsg.; 2009).

Bis zu 9 Tonnen gelangten nach Angaben der OECD während der Produktion in die Außenluft, davon etwa 2,2 Tonnen durch diffuse Emissionen, etwa 5 Tonnen wurden durch Kaminabluft in die Atmosphäre emittiert (OECD, Hrsg., 2011). Durch Deponierung gelang laut OECD (2011) der größte Anteil in die Umwelt, respektive in die Böden (OECD, Hrsg., 2011). Allerdings wurden dazu von den Konzernen keine Daten bereitgestellt. Per- und polyfluorierte Verbindungen könnten außerdem durch Sickerwasser von der Betriebsstätte in die Umwelt gelangen (Wang et al., 2014b). In Kläranlagen und Gewässer wurden laut OECD-Studie bis zu 7 Tonnen freigesetzt, darunter auch PFOA, PFOS und weitere PFSA. Diese gelangten nachweislich vor allem in lokale Fließgewässer, da perfluorierte Tenside nach aktuellen Informationen des Umweltbundesamts (2016) in Kläranlagen nicht abgebaut werden können. Polyfluorierte Verbindungen wie Fluortelomeralkohole und fluortelomerbasierte Polyme-

re werden nach Reinhardt (2010) jedoch unter aeroben Bedingungen in Kläranlagen ähnlich wie in Böden transformiert. Teilweise entstehen dabei persistente perfluorierte Verbindungen (Rhoads et al., 2008). Auch für *N*-alkylierte FOSA konnte Reinhardt Abbauprozesse nachweisen, die ebenso in Kläranlagen stattfinden könnten.

Wasserlösliche PFC können auch nach Reinhardt (2010) mit dem Abwasser in Fließgewässer ausgebracht werden. In Baden-Württemberg wurden im Kläranlagenablauf kommunaler Kläranlagen mit industrieller Indirekteinleitung PFC-Summenkonzentrationen von bis zu 9,6 µg/l bestimmt. PFOS war mit bis zu 3,7 µg/l in den höchsten Konzentrationen enthalten (LUBW, 2011). PFOA hat zwar eine geringere Affinität zu Schwebstoffen und Sedimenten als PFOS, könnte jedoch in geringeren Anteilen im Kläranlagenzulauf enthalten gewesen sein. Nach Schätzungen des LANUV NRW (2011) auf Basis von Untersuchungen in Kläranlagen ist der PFOA-Anteil im Abwasser gemittelt ein- bis 36-fach höher als der an Klärschlamm sorbierte Teil. Bei PFOS gelangten ‚nur‘ ca. 6,2- bis maximal 10-fach höhere Mengen ins Abwasser. Bei kurzkettigen PFC fände kaum nachweisbar Sorption an Klärschlamm statt. PFBS beispielsweise wurde daher in bis zu 340-fach höheren Mengen im Abwasser vorgefunden (LANUV NRW, 2011).

Bei einer Untersuchung des Bayerischen Landesamts für Umwelt (2010) wurden Abwässer von in Bayern ansässigen Firmen, die im Rahmen der Ausnahmeregelung der EU potentiell mit perfluorierten Verbindungen umgehen, analysiert. In 48 von insgesamt 110 Abwasserproben konnten PFC nachgewiesen werden. Die übliche PFOA-Konzentration lag bei unter 3 µg/l, für PFOS variierten die Werte zwischen < 0,1 µg/l und 2800 µg/l. Die Höchstwerte wurden in der metallverarbeitenden Industrie und Galvanikbranche erzielt (Bayerisches Landesamt für Umwelt, Hrsg., 2010).

In Baden-Württemberg wurden Klärschlämme von 157 kommunalen Kläranlagen untersucht, für die aufgrund von industriellen Indirekteinleitern oben genannter Branchen (z. B. Galvaniken) höhere PFC-Konzentrationen zu erwarten waren (Umweltministerium Baden-Württemberg, 2007). Von 18 untersuchten PFC wurden neben PFOA und PFOS vereinzelt höhere Konzentrationen (> BG) von PFBS, PFDA, PFHxS (Perfluorhexansulfonsäure), Perfluoronansäure, Perfluorundecansäure und H4PFOS festgestellt. 47 Anlagen zeigten eine „erhöhte“ PFC-Klärschlammbelastung mit Summenkonzentrationen über 100 µg/kg bis 5136 µg/kg, der Median der Konzentrationen lag bei 245 µg/kg (Umweltministerium Baden-Württemberg, 2007). Bis 2010 wurden die Untersuchungen fortgeführt, der Höchstwert wurde jedoch nicht mehr überschritten (LUBW, 2011). Die Auswertung zeigt, dass PFC landesweit in kommunalen Kläranlagen vorkommen. Die Klärschlämme aus 12 dieser Anlagen wurden vor der Untersuchung bodenbezogen verwertet. In Reaktion auf die hohen Gehalte wurde dies für Schlämme mit PFC-Summenkonzentrationen über 100 µg/kg sofort eingestellt (LUBW, 2011).

In den USA wurden in Klärschlämmen kommunaler Kläranlagen Summenkonzentrationen perfluorierter Alkyl- bzw. Sulfonsäuren von 5–152 µg/kg bzw. 55–3370 µg/kg TS (Trockensubstanz) gefunden, darunter PFOA mit etwa 11–29 µg/kg TS und PFOS mit 14–2610 µg/kg TS (Higgins et al., 2005).

Klärschlämme werden aufgrund ihres hohen Nährstoffgehalts oft als Dünger in der Landwirtschaft eingesetzt. Bei regelmäßiger Aufbringung belasteter Klärschlamm ist eine Kontamination der Böden nicht auszuschließen. Gemäß Düngemittelverordnung (DüMV) vom 5. Dezember 2012 bestehen eine Kennzeichnungspflicht bei einer PFOA- und PFOS-Summenkonzentration von 50 µg/kg Trockensubstanz und ein Grenzwert von 100 µg/kg. Der Grenzwert gilt auch für jeden Ausgangsstoff zur Herstellung des Düngemittels sowie für die Verwertung von Klärschlämmen gemäß den Bestimmungen nach Klärschlammverordnung (AbfKlärV) und der Verwertung von Bioabfällen nach Bioabfallverordnung (BioAbfV) (Bundesregierung, 2015).

2015 gab die Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V. (BGK) Untersuchungen an Kompost- und Gärresteproben aus Grünabfallkompostierungsanlagen in Auftrag. In den Anlagen wurden ausschließlich kommunale Grün- und Bioabfälle verarbeitet. Jeweils fünf Grüngutkompost- und Biogutkompost-Proben wurden untersucht. Im Grüngutkompost wurde PFOS in zwei von fünf Proben mit 2 µg/kg und 3 µg/kg quantifiziert, daneben 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonsäure (H4PFOS) in einer Probe mit 2 µg/kg TS. Die 16 weiteren untersuchten PFC wurden nur unterhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen (BG: 1 µg/(kg TS); BGK, 2015). Im Biogutkompost konnte PFOS in drei Proben > BG mit 1–2 µg/kg quantifiziert werden, PFBS (Perfluorbutansulfonsäure) in 3 Proben mit 1 µg/kg, H4PFOS in einer Probe mit 2 µg/kg, PFBA (Perfluorbutansäure) mit 4 µg/kg und PFHxA (Perfluorhexansäure) mit 1 µg/kg. PFOA lag in allen Proben unter der Bestimmungsgrenze (BGK, 2015). In Bezug auf die geringen Konzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze wurde von „natürlichen Hintergrundgehalten“ gesprochen (BGK, 2015; S.9). Wie diese zustande kamen, wurde nicht diskutiert.

Die Emission von PFC in die Atmosphäre kann neben punktuellm Eintrag, wie durch Barton (2006) und die OECD (2011) beschrieben, auch diffus, z. B. durch Rückstände in Verbraucherprodukten, erfolgen. (Heim-) Textilien und Haushaltschemikalien sowie zahlreiche weitere Produkte des täglichen Gebrauchs können flüchtige Verbindungen freisetzen. Ein Beispiel hierfür sind Imprägniersprays, Wachse und Farben. Ethylperfluorooctansulfonamidethanol (EtFOSE) und Methylperfluorooctansulfonamidethanol (MeFOSE) beispielsweise wurden unter anderem in Textilien sowie Tapeten und Teppichen eingesetzt (LANUV NRW, Hrsg., 2011). Diese Substanzen sind flüchtig und können in der Atmosphäre zu PFOS abgebaut werden. Untersuchungen der Innenraumluft von Wohnhäusern zeigten Konzentrationen nicht-ionischer perfluorierter Alkylsulfonsäuren (PFSA) in einigen Größenordnungen höher als in der Außenluft. Daher könnten Wohn- sowie Büroräume eine nicht zu vernachlässigende diffuse Quelle im städtischen Umfeld darstellen (Barber et al., 2007). In Abbildung 3 wird exemplarisch ein möglicher Abbauweg von N-EtFOSE zu PFOS gezeigt. Rhoads et al. beschrieben diesen Abbauweg für Belebtschlämme (Kläranlagen). In Anhang 3 kann der Aufbau der Verbindungen eingesehen werden. Für weitere mögliche Abbauwege polyfluorierter Substanzen in der Umwelt kann z. B. auf Liu & Avendano (2013) verwiesen werden.



Abbildung 3: Ein möglicher Abbauweg von N-EtFOSE zu PFOS nach Rhoads et al. (2008).

Bei der Reinigung PFC-behandelter Textilien können die Chemikalien aufgrund ihrer hohen Wasserlöslichkeit auch diffus in kommunale Kläranlagen gelangen (LANUV NRW, Hrsg., 2011). In einer Schweizer Pilotstudie konnte mit Hilfe von Abwassertracern (Carbamazepin und EDTA) nachgewiesen werden, dass der größte Teil der im Grundwasser nachgewiesenen PFC, insbesondere PFOS und PFOA, durch häusliche Abwässer in die Gewässer eingetragen wird (Reinhardt, 2010).

Weitere diffuse PFC-Quellen sind oft nur schwer zu erfassen. Neben Fließgewässern, Grundwasser und Zwischenabfluss (Interflow) stellen für partikulär gebundene bzw. in der Gasphase angereicherte PFC die trockene Deposition, Niederschläge, Abschwemmung und äolischer Abtrag belasteter Böden mögliche Eintragspfade dar (Umweltbundesamt, Hrsg.; 2009). In Meeresnähe sorgt z. B. die Gischt (sea spray) für einen wesentlichen diffusen Eintrag von PFC in die Atmosphäre (Filipovic et al., 2013). Die Uferfiltration von Fließgewässern wurde beispielsweise bereits als PFC-Quelle für Böden identifiziert (Umweltbundesamt, Hrsg.; 2009). Auch die Bewässerung kann einen relevanten Kontaminationspfad für Böden darstellen. Untersuchungen in Gärten zeigten erhöhte PFC-Konzentrationen

in Obst und Gemüse, das mit belastetem Wasser begossen wurde (Umweltamt Landeshauptstadt Düsseldorf, 2010).

Daneben kommt auch der biologische Abbau als potentielle diffuse Quelle für perfluorierte Verbindungen in der Umwelt in Frage. Dazu analysierten beispielsweise Russell et al. den Abbau von fluorierten Polymeren (FCH) in vier aeroben Böden über 2 Jahre. FTOH-Seitenketten konnten demnach durch biologische Aktivität umgewandelt werden. Die Halbwertszeiten der FCH betragen 1200–1700 Jahre. Mit Werten der Polymerproduktion sowie Verwendung und Entsorgung konnte global eine Freisetzung von 5 Tonnen pro Jahr an Perfluorooctanoaten (Salze und Ester der C₈-Alkylsäuren) berechnet werden (Russell et al., 2008).

4 PFC in der Atmosphäre & Deposition

In einer Studie 2007 diskutierten Theobald et al. den Wasserweg als ein wesentliches Transportmedium der PFC. Konzentrationsgradienten von PFOA und PFOS wiesen auf den Eintrag über Binnengewässer (Elbe) in die Meere (Nord- und Ostsee) und, neben der Anreicherung in Oberflächensedimenten (v. a. PFOS), auf die dortige Verteilung über Meeresströmungen hin. Aufgrund deutlich höherer PFC-Konzentrationen im Schnee einer Eisscholle vor der Grönländischen Küste als im Meerwasser wurde zudem ein Transport über den Luftpfad vermutet, der aufgrund der geringen Datenlage jedoch nicht belegt werden konnte. In den Schneeproben waren die Median-Konzentrationen von PFOA, PFOS, PFDA (Perfluordecansäure), PFOSA (Perfluorooctansulfonsäureamid) und PFHxS (Perfluorhexansulfonsäure) auffällig höher als im Meerwasser: PFOA beispielsweise wurde mit einer Median-Konzentration von 106 pg/l im Schnee quantifiziert (Meerwasser 46 pg/l), PFOS mit 87 pg/l (Meerwasser 22 pg/l). Die langkettige PFDA, die im Wasser nur im einstelligen Pikogramm-Bereich gefunden wurde, war im Schnee sogar mit bis zu 149 pg/l quantifizierbar (Theobald et al., 2007).

Nach dem heutigen Stand der Forschung hat der atmosphärische Transport zu einer globalen Verteilung der PFC beigetragen (Prevedourous et al., 2006). Ellis, Wallington und Young & Mabury haben z. B. den atmosphärischen Transport flüchtiger Vorläuferverbindungen wie FTOH, Fluortelomerolefinen (FTO), Fluortelomeracrylaten (FTA) und Fluorsulfonamiden (FSA) in ihren Studien dokumentiert. Wallington et al. (2006) vermuten eine weiträumige bis globale Verbreitung der perfluorierten Substanzen beispielsweise über FTOH. Der atmosphärische Langstrecken-Transport sowie Abbau der Vorläuferverbindungen in der Atmosphäre zu perfluorierten Alkylcarbon- und -sulfonsäuren stellen zudem die hauptsächlichen Quellen für PFC in entlegenen Gebieten dar (Kwok et al., 2013; Tan et al., 2014; Shoeib et al., 2006).

4.1 ATMOSPHERISCHE KONZENTRATIONEN

PFC können gasförmig, an Partikel adsorbiert sowie gelöst in Wolkenröpfchen, Nebelröpfchen oder Niederschlag in der Atmosphäre vorkommen (Arp & Goss, 2009). Barber et al. beschrieben 2007, dass nicht-volatile PFC beim Einsatz in der Industrie in großen Anteilen auch partikulär in die Atmosphäre gelangten; Barton et al. (2006) fanden bei einer Studie PFOA in der Außenluft vorwiegend partikulär gebunden vor. Eine Verbreitung auf dem Luftpfad liegt für PFOA auch daher nahe, da sie in der nicht dissoziierten Form schon bei niedrigen Temperaturen sublimieren kann (LANUV NRW, Hrsg., 2011). Für PFOS ist der Übergang aus der Wasserphase in die Luft aufgrund seiner hohen Wasserlöslichkeit weniger wahrscheinlich, ein Transport in der festen Phase als Aerosol ist jedoch denkbar (Giesy und Kannan, 2002).

2009 wurden PFC an zwei Standorten in der Nähe von Hamburg vorrangig in der Gasphase vorgefunden, davon vor allem FTOH; 8:2 FTOH z. B. in Konzentrationen bis zu 600 pg/m³ (Dreyer et al., 2009). In der partikulären Phase wurde PFOS mit bis zu 13 pg/m³ nachgewiesen. Die Konzentrationen in der Gasphase waren im Sommer höher als im Winter. Dies wurde mit der Temperaturabhängigkeit der Emission flüchtiger und halbflüchtiger PFC aus diffusen Quellen erklärt (Dreyer et al., 2009).

Barber et al. (2007) analysierten Luftproben von vier Standorten in ländlicher sowie städtischer Lage in Nordwesteuropa (England, Irland und Norwegen) und bestimmten verschiedene per- und polyfluorierte Verbindungen in der Gas- und der partikulären Phase. Partikulär gebunden lag nur PFOA in allen Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze mit maximal 828 pg/m³ (Hazelrigg) vor. Zur Erklärung der hohen PFOA-Gehalte schließen Barber et al. bei einer Entfernung zum Meer von nur 2 km, neben direkten Emissionsquellen, die „sea spray“-Hypothese nicht aus. Die mittleren Konzentrationen variierten zwischen verschiedenen Messkampagnen stark (vgl. Manchester: PFOA: 341 pg/m³ im Februar/März 2005 und 15,7 pg/m³ PFOA im November/Dezember 2005). Bei PFOS variierten die Mittelwerte am gleichen Standort von 46 pg/m³ bis 7,1 pg/m³, in Hazelrigg waren die Werte ähnlich. 8:2 FTOH, 6:2 FTOH und 10:2 FTOH waren in der Regel mit 11–243 pg/m³ bzw. 5–189 pg/m³ und 8–68 pg/m³ dominant in der Gasphase; 8:2 FTOH und 10:2 FTOH konnten an allen untersuchten Standorten bestimmt werden. Unter den quantifizierbaren FOSA/FOSE war N-MeFOSE mit 36–54 pg/m³ dominant, gefolgt von N-EtFOSE (16–33 pg/m³), N-MeFOSA (5–8 pg/m³) und N-EtFOSA (5–10 pg/m³) (Barber et al., 2007). Außerdem konnten in mehreren Proben 12:2 FTOH, N-MeFBSA, 8:2 FTolefin und 12:2 FTolefin erstmalig in der Atmosphäre bestimmt werden (Barber et al., 2007). Es war ein Konzentrationsgefälle aller atmosphärischen PFC mit abnehmender Verstädterung festzustellen (Barber et al., 2007).

Harada et al. veröffentlichten in einer japanischen Studie mit Barber vergleichbare PFOA-Konzentrationen von bis zu 919 pg/m³ (Harada et al., 2005). Je nach Standort wurden in dieser Studie auch Konzentrationen im einstelligen Pikogrammbereich pro Kubikmeter gefunden.

Shoeib et al. wiesen Fluortelomeralkohole (FTOH) in der Nordatlantikluft und im kanadisch-arktischen Archipel nach. Es wurden Konzentrationen von 5,8–26 pg/m³ für 8:2 FTOH, 1,9–17 pg/m³ für 10:2 FTOH und für 6:2 FTOH von unterhalb der Nachweisgrenze bis 6,0 pg/m³ gemessen (Shoeib et al., 2006). Litz & Kellner (2008) sahen darin einen Nachweis für eine weltweite atmosphärische Verbreitung der perfluorierten Alkylcarbon- und -sulfonsäuren über FTOH als mögliche Vorläuferverbindung. Sie berechneten zudem eine FTOH-Summenkonzentration der Troposphäre von 17–135 pg/m³ (in Abhängigkeit von der Nähe zu Emittenten; Litz & Kellner, 2008).

Neben FTOH konnten Shoeib et al. (2006) auch MeFOSE in Konzentrationen von 2,6–31 pg/m³ und EtFOSE mit bis zu 8,9 pg/m³ in der Atlantikluft nachweisen.

4.2 ABBAU VON VORLÄUFERSUBSTANZEN IN DER UMWELT

Leichtflüchtige Verbindungen wie FTOH werden auch nach Young & Mabury (2010) hauptsächlich in der Gasphase transportiert und könnten in der Atmosphäre zu weniger volatilen PFC, auch perfluorierten Verbindungen, abgebaut werden (Kirchgeorg et al., 2013). Sowohl POSF- als auch fluortelomerbasierte polyfluorierte PFC-Vorläuferverbindungen können biotisch und abiotisch unter aeroben Bedingungen transformiert werden (Young & Mabury, 2010; vgl. auch Frömel & Knepper, 2010).

Ein Abbau kann z. B. von 8:2 FTOH zu PFOA erfolgen (Ellis et al., 2004). Auch PAPs können auf diesem Wege beispielsweise abgebaut werden. So werden Fluortelomeralkohole in der Atmosphäre durch Oxidation photochemisch erzeugter Hydroxylradikale ($\cdot\text{OH}$) zu C₅–C₉-Perfluorcarbonsäuren umgewandelt (Ellis et al., 2004). Abbildung 4 zeigt schematisch einen möglichen Abbauweg über Fluortelomer-aldehyde (FTAL, polyfluoriert) und perfluorierte Aldehyde (PFAL) zu PFOA. Der gesamte Reaktionsmechanismus kann in Anhang 4 eingesehen werden.

z. B. PAP \Rightarrow z. B. 8:2 FTOH \Rightarrow FTAL \Rightarrow [Radikale] \Rightarrow PFAL \Rightarrow [Radikale] \Rightarrow PFOA
mit $\cdot\text{OH}$, O₂, HO₂

Abbildung 4: Ein möglicher Abbauweg von PAP zu PFOA nach Ellis et al. (2004).

Daneben könnte auch der PFC-Abbau in Böden eine Quelle perfluorierter Substanzen darstellen. Auch Fluortelomerpolymere (speziell ‚Acrylate-Linked Fluortelomer Polymer‘, AFTP) könnten dort neben weiteren PFC z. B. zu PFOA abgebaut werden (Washington et al., 2009).

Laut OECD-Bericht 2011 können auch aus anderen 8:2 fluortelomerbasierten Chemikalien wie 8:2 Iodid, 8:2 Methacrylaten und 8:2 Acrylaten beim Abbau in der Umwelt PFOA und deren Derivate entstehen. Fettsäuren der Kettenlänge C₇–C₁₃ sowie Ammoniumsalze könnten eine weitere Quelle für PFOA in der Umwelt sein (OECD, Hrsg., 2011).

4.3 DEPOSITION

Durch Deposition können sich PFC aus der Atmosphäre in Böden und Oberflächengewässern anreichern. Sie kann sowohl niederschlagsungebunden durch Ablagerung in der Luft vorhandener, fester und gasförmiger Teilchen auf Böden und Vegetation („trockene Deposition“) als auch durch Niederschlag („nasse Deposition“) oder beispielsweise Nebel („feuchte Deposition“) erfolgen. Die Gesamtdosition erfasst den gesamten Staubniederschlag von trockener und nasser Deposition. Sie wird mit einem ständig offenen Gefäß, dem Bulk-Sammler, erfasst.

4.3.1 GESAMTDEPOSITION

Um erste Hinweise zur atmosphärischen Deposition von PFC zu erhalten, wurde im Juli/August 2007 auf dem Betriebshof des Bayerischen Landesamts für Umwelt (LfU) im Außenbezirk von Augsburg die atmosphärische Gesamtdeposition an zwei Proben gemessen (städtischer Hintergrund; Bergerhoff-Methode, validiert). Die Gesamtdeposition betrug im Zeitraum von je 28 Tagen für PFOA 2,7 bzw. 3,5 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ und für PFOS 9,3 bzw. 5,8 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ (Bayerisches Landesamt für Umwelt, Hrsg., 2010). Oberhalb der Bestimmungsgrenze konnten zudem PFHxA mit 1,4 bzw. 1,7 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ und Perfluorheptansäure (PFHpA) in beiden Proben mit 1,2 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ gemessen werden.

Im gleichen Zeitraum wurden fünf ländliche Standorte in Bayern (Spessart, Waging, Königsbrunn, Anzing und Straubing) auf die PFC-Gesamtdeposition untersucht. Die Messungen zeigten PFOA-Konzentrationen von 15–46 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ (Mittelwert: 24,8 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) und wesentlich geringere PFOS-Konzentrationen von $< 3,0$ bis $< 8,1$ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ (Mittelwert: 5,0 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$). In einer Probe (Waging) war PFOS nicht nachweisbar (Bayerisches Landesamt für Umwelt, Hrsg., 2010). In allen fünf Proben wurden auch hier PFHxA mit 2,7–16, PFHpA mit 2,7–12 und PFDA mit 1,6–4,4 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ nachgewiesen. Die Ergebnisse der ländlichen Standorte sind mit anderen Studien aufgrund des abweichenden Messverfahrens mit eigens entwickelten Depositionssammlern eventuell nicht vergleichbar. Auch wurde die Methode bisher nicht validiert und es liegen keine Vergleichsuntersuchungen zur Bergerhoff-Methode vor.

Laut einer Studie von Filipovic et al. (2013) ist die atmosphärische Deposition auch eine der Haupteintragsquellen für PFC in die Meere. Der Anteil der atmosphärischen Deposition am Gesamtmasseeintrag betrug in der Ostsee für PFOA 34–43%, für PFOS 20–21%. Die atmosphärische Deposition beträgt dort nach Berechnungen pro Jahr 60,2–62,9 kg PFHxA, 365–367 kg PFOA, 141–144 kg PFDA und 238 kg PFOS (Filipovic et al., 2013). Einträge durch Oberflächengewässer sind daneben auch hier relevant.

4.3.2 KONZENTRATIONEN IN NIEDERSCHLÄGEN

Für eine weitere Studie von Dreyer et al. (2010) wurden über 7 Monate hinweg in 2007/2008 zwanzig Niederschlagsproben in eher ländlicher Gegend (Barsbüttel, 20 km von Hamburg entfernt) gesammelt. 34 PFC wurden im Niederschlag durch Festphasenextraktion und HPLC-MS/MS-Analyse mit einer PFC-Summenkonzentration von 1,6 ng/l bis 48,6 ng/l gefunden. In allen Regenwasserproben konnte PFOS nachgewiesen werden, PFOA in 90% der Proben. PFOA wurde, neben PFBA, mit 1,8 ng/l im Mittel und einem Höchstwert von 9,3 ng/l in den höchsten Konzentrationen gefunden. Die PFOS-Konzentrationen lagen zwischen 0,1 und 3,3 ng/l, der Mittelwert bei 1,1 ng/l. PFOS und PFOA mach-

ten zusammen mit PFBA 60% der detektierten PFC aus. Die Depositionsraten variierten für PFOS von 0,1 bis 11,9 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, gemittelt lagen sie bei 3,3 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. Für PFOA lagen sie zwischen 0,8 und 13,9 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, gemittelt bei 4,0 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ (Dreyer et al., 2010). Die berechnete Depositionsrates für die Summe aller analysierten PFC lag bei 2–91 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. Auch hier lassen die Ergebnisse die Schlussfolgerung zu, dass die gemessenen perfluorierten Verbindungen hauptsächlich partikulär mit dem Niederschlag aus der Atmosphäre ausgewaschen werden. Die Deposition hängt dabei stark von Niederschlagsverteilung und PFC-Luftkonzentration ab (Dreyer et al., 2010). Auch FOSE konnten in den Niederschlagsproben aus Norddeutschland in Konzentrationen von 0,6–0,7 ng/l nachgewiesen werden. FOSA wurden nicht nachgewiesen (Dreyer et al., 2010).

Prevedourous et al. (2006) verweisen auf ähnliche Konzentrationen in Analysen von Kallenborn et al. (2004) in Finnland und Schweden, welche PFOA-Konzentrationen in Niederschlägen von 8–17 ng/l zeigen. In Finnland ergaben sich im Mittel für PFOA ca. 13,8 ng/l und für PFOS 1,9 ng/l (Summe der PFC: 17,5 ng/l). In Schweden konnten Kallenborn et al. (2004) etwas geringere Werte von im Mittel 10,6 ng/l für PFOA und ca. 0,28 ng/l für PFOS ermitteln (Summe der PFC: 13,5 ng/l). Messungen von Loewen et al. (2005) in Winnipeg, Kanada, zeigten im Niederschlagswasser eine PFOS-Konzentration von 0,59 ng/l. PFOA konnte vermutlich nicht nachgewiesen werden, da die Bestimmungsgrenze mit 7,2 ng/l um ein Vielfaches höher lag als bei PFOS mit 0,39 ng/l (Loewen et al., 2005).

In abgelegenen Gebieten Kanadas (ohne Industriestandorte) wurden im Niederschlag PFOA-Konzentrationen von < 0,1 bis 6,1 ng/l gemessen, in ländlichen Gebieten Nordamerikas 0,1–7,6 ng/l. Ein Höchstwert wurde im Stadtgebiet von Toronto mit 11 ng/l gemessen, Niederschlag in Stadtgebieten im Nordosten der USA wies PFOA-Konzentrationen von 0,6–89 ng/l auf (Scott et al., 2006). Ferner konnten auch Fluortelomercarbonsäuren (FTCA) quantifiziert werden. 8:2 FTCA wurde in stadtnahen Gebieten der USA mit ca. 1,4 ng/l, in Kanada sogar mit 3,6 ng/l im Regenwasser nachgewiesen. In ländlichen Gebieten wurden Konzentrationen von etwa 0,39 ng/l gemessen (Litz & Kellner, 2008).

5 Hintergrundwerte von Böden & schadensfallunabhängige Bodenbelastungen

Baden-Württemberg

In einer aktuellen Untersuchung der LUBW wurden 28 Rückstellproben von Flächen des Basismessnetzes der Bodendauerbeobachtung Baden-Württemberg auf 20 per- und polyfluorierte Verbindungen im Feststoff und wässrigen Eluat auf eine mögliche Hintergrundbelastung von Böden untersucht. Von den landesweit verteilten Probenahmestellen wurden Acker-, Grünland- und Waldböden siedlungs- und industrieferner Standorte mit einer Bewirtschaftungshistorie ohne Düngung und Verwendung abfallbürtiger Dünger (Kompost, Klärschlamm) ausgewählt. Untersucht wurde jeweils der erste mineralische Oberbodenhorizont, bei den Waldflächen zudem die organische Auflage. Die analytische Bestimmung der PFC-Feststoffgehalte in den Bodenproben erfolgte nach DIN 38414-14, die Herstellung der wässrigen Eluate in Anlehnung an DIN 19529, die Analyse der Eluate nach DIN 38407-42 (LUBW, Hrsg., 2016).

Auf den untersuchten Ackerflächen lagen die Gehalte aller untersuchten PFC unter der Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg. In einer Grünland-Probe wurde ausschließlich PFOS mit 1 µg/kg bestimmt. In allen 16 Wald-Proben (je 8 Oberböden und organische Auflagen) wurde PFOS in geringen Konzentrationen von etwa 2 bis 8 µg/kg bestimmt. Dabei war ein leichter Gradient der PFOS-Konzentration von der Auflage (Mittel: 4,4 µg/kg) zu den Oberböden (Mittel: 2,9 µg/kg) erkennbar. PFOA wurde in fünf Wald-Proben bis maximal 2 µg/kg und PFDA in 2 Proben mit je 1 µg/kg quantifiziert (LUBW, Hrsg., 2016).

In den wässrigen Schütteleluaten wurden die Alkylcarbonsäuren PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA und PFOA in allen Proben über der Bestimmungsgrenze von 0,001 µg/l nachgewiesen. Von den Alkylsulfonsäuren konnte PFOS in allen Eluaten über der Bestimmungsgrenze quantifiziert werden, außerdem waren PFBS, PFHxS, PFPeS, PFHpS und H4PFOS teilweise quantifizierbar. Die PFC-Summenkonzentration der Eluate lag im Mittel bei 0,2 µg/l in den Ackerböden, bei 0,3 µg/l in den Grünlandböden und bei 0,6 µg/l in den Waldböden. Dabei wiesen auch Standorte, die nachweislich seit über 15 Jahren nicht gedüngt wurden, keine deutlich niedrigeren Summenkonzentrationen auf. Als Quelle der Hintergrundbelastung wird die atmosphärische Deposition vermutet (LUBW, Hrsg., 2016). Die höheren Konzentrationen in den Waldproben könnten auf Auskämmeffekte zurückzuführen sein. Um dies zu belegen, müssten allerdings standortbezogene Vorratsberechnungen über das gesamte Bodenprofil durchgeführt werden.

Bayern

In einem Screening-Programm des Bayerischen Landesamtes für Umwelt (LfU), der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL) und dem Wasserwirtschaftsamt Traunstein (WWA Traunstein) konnten PFC auf 6 landwirtschaftlichen Nutzflächen sowie einem Forststandort mit erhöhter ubiquitärer Immissionssituation nachgewiesen werden (Joneck & Müller, 2007).

Neben Sonderuntersuchungen in der Nähe eines PFC-Emittenten (Industriepark Gendorf), auf die hier nicht eingegangen werden soll, wurden 78 Bodenproben untersucht, die nicht in Verdacht standen, mit PFC belastet zu sein. Darunter befanden sich Oberbodenproben von 25 landwirtschaftlichen Nutzflächen aus dem LfU-Probenarchiv sowie Proben von zwei forstwirtschaftlichen Standorten (jeweils Auflage und Oberboden), die erhöhte EPA-PAK-Gehalte zeigten, und 49 Proben landwirtschaftlicher Flächen (Ober- und Unterboden), die in den letzten Jahren mehrfach mit (soweit bekannt PFC-unbelastetem) Klärschlamm oder Bioabfallkompost beaufschlagt wurden. Die erhöhten EPA-PAK-Gehalte wurden als Indikator für einen anthropogenen Zusatzeintrag verwandt. Die Bestimmungsgrenze der Analyse lag bei 10 µg/kg TS, die Nachweisgrenze bei 3 µg/kg TS (Joneck & Müller, 2007). In der Studie wurden nur PFOS und PFOA untersucht.

In der Auflage der Forstfläche mit erhöhten EPA-PAK-Gehalten wurde PFOS mit 15 µg/kg TS als einziger Wert über der Bestimmungsgrenze und PFOA mit 4,5 µg/kg TS knapp über der Nachweisgrenze ermittelt. In 6 von 25 Oberbodenproben der landwirtschaftlichen Nutzflächen aus dem LfU-Probenarchiv wurden PFOA und PFOS über der Nachweisgrenze, aber unter der Bestimmungsgrenze detektiert. Die nachgewiesenen Gehalte variierten von 3–4,5 für PFOA und 3,5–6,5 µg/kg TS für PFOS. Eine korrelative Beziehung zwischen den PFOA bzw. PFOS-Gehalten und den EPA-PAK-Gehalten war nicht erkennbar, was auf den hohen Anteil nicht nachweisbarer PFC zurückgeführt wurde (Joneck & Müller, 2007). In den Oberböden der mit Klärschlamm oder Bioabfallkompost beaufschlagten Flächen waren PFOA nicht, PFOS nur in 2 Proben der mit Bioabfallkompost beaufschlagten Flächen mit 3 µg/kg TS zu finden. In den Unterböden wurden PFOA und PFOS nicht nachgewiesen. Der Anteil organischer Substanz könnte die in der Regel höheren PFC-Gehalte in den humusreicheren Oberböden erklären. Nach Higgins & Luthy (2006) ist die PFC-Sorption an Sedimenten streng mit dem Anteil organischer Substanz korreliert. Das LANUV NRW bestätigte dies mit Elutionsversuchen in 2011. Auch hier war das Sorptionsverhalten primär vom Gehalt der organischen Substanz abhängig. Die vorliegenden Konzentrationsbereiche wurden insgesamt als unauffällig bewertet. Die Ergebnisse der Forstproben weisen laut Joneck & Müller (2007) auf ubiquitäre PFC-Vorkommen hin. Allerdings können die Ergebnisse dieser Studie aufgrund der Standortauswahl anhand erhöhter PAK-Gehalte und der Beaufschlagung mit Klärschlamm oder Komposten nicht zweifelsohne als Hintergrundwerte behandelt werden.

Nepal

2014 analysierten Tan et al. 14 Oberböden in Nepal auf PFC, um die Frage nach möglichen Hintergrundwerten in Böden zu klären. Für die Analyse wurde keine Bestimmungsgrenze angegeben, alle Werte über den Nachweisgrenzen wurden quantifiziert (NG von 0,03–0,30 µg/kg; substanzabhängig). Insgesamt konnten 10 von 16 untersuchten PFC nachgewiesen werden. Dominant waren PFOA, das in 57 % der Proben (8/14) über der Nachweisgrenze mit Werten von 0,10–0,26 µg/kg (Mittelwert: 0,15 µg/kg) nachgewiesen wurde, und PFBS, das in 43 % (6/14) über der Nachweisgrenze mit 0,12–0,38 µg/kg TS nachgewiesen werden konnte. PFOS wurde in nur 2 Proben mit 0,10 µg/kg bzw. 0,13 µg/kg detektiert. Die Nachweisgrenzen lagen für PFOS, PFOA und PFBS bei etwa 0,1 µg/kg.

In vier Proben wurden Vorläuferverbindungen (N-MeFOSE/N-EtFOSE) gefunden. Die PFC-Summenkonzentration war in Waldgebieten mit bis zu 1,78 µg/kg TS am höchsten (n = 5; 0,29–1,78 µg/kg; im Mittel 0,96 µg/kg TS). Die organische Auflage der Waldböden wurde als mächtig beschrieben. Daher könnte es in Verbindung mit möglichen Auskämmeffekten durch den Abbau der organischen Auflage und Bioturbation zu vergleichsweise hohen Konzentrationen im Oberboden kommen. Einen Zusammenhang zwischen der Menge der organischen Substanz im Boden und der PFC-Konzentration konnte hier nur für PFOA nachgewiesen werden. Daneben könnte auch die Verlagerung der PFC mit dem Sickerwasser eine mögliche Quelle für die Oberböden darstellen.

Tan et al. vermuten außerdem einen schnelleren PFC-Abbau durch landwirtschaftliches Eingreifen, wie z. B. durch Pflügen von Böden. In einer Reisfeld-Probe wurde eine PFC-Summenkonzentration von 1,06 µg/kg berechnet, auf Feldern mit Mais- und Gemüseanbau (n = 8) lagen die Werte mit bis zu 0,73 µg/kg und im Mittel 0,36 µg/kg TS deutlich niedriger.

Es wird von einem Zusammenhang zwischen dem Grad der Industrialisierung und der Höhe der PFC-Hintergrundkonzentrationen in Böden und Gewässern ausgegangen. In den Nachbarländern China und Indien werden PFC in großem Maße produziert. Die Hintergrundwerte kamen laut Tan et al. daher vor allem durch die atmosphärische Deposition und den Fernstreckentransport zustande. Da PFC in Teilen Nepals auch in der Industrie zum Einsatz kommen, stellt dies neben Konsumprodukten und Hausmülldeponierung eine mögliche weitere PFC-Quelle dar. Auf regionaler Ebene konnten Tan et al. zeigen, dass mit abnehmendem anthropogenen Einfluss die Hintergrundwerte ebenfalls zurückgingen.

Nord- und Südamerika, Nordostasien und Europa

2011 konnten Strynar et al. in ihrer Studie zu PFC-Hintergrundkonzentrationen weltweit die Verbreitung von PFC in Oberböden in den USA, Mexiko, Japan, China, Norwegen und Griechenland nachweisen. Dazu wurden 60 Zufallsstichproben (10 Bodenproben/Land) untersucht. Böden mit bekannter PFC-Kontamination sowie unter Verdacht stehende Flächen in der Nähe fluorchemischer sowie PFC-verarbeitender Industrie wurden bewusst ausgeschlossen. Die Methode ist der Aufbereitung nach DIN 38414-14 ähnlich (vgl. Aufbereitung der Feststoffproben, LUBW, 2016). Obwohl für die Analyse nur 2 g des Oberbodens (bis etwa 15 cm Tiefe) genutzt wurden und die Bestimmungsgrenze bei etwa 0,5 µg/kg TS lag, konnte mit dem Analyseverfahren nach Strynar et al. in 58,3 % der Proben mindestens eine der insgesamt 13 untersuchten PFC-Spezies über der Bestimmungsgrenze (BG) quantifiziert werden. PFOS konnte in 48% der Proben > BG mit einem Höchstwert von 10,1 µg/kg nachgewiesen werden, PFOA in 28% der Proben mit einer maximalen Konzentration von 31,7 µg/kg (Strynar et al., 2011). In jeder der zehn Proben aus den USA wurden Konzentrationen einzelner PFC über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen, in 9 Proben aus Mexiko, 7 aus Japan und 6 aus Norwegen. Der Höchstwert der PFC-Gesamtsumme lag bei 129 µg/kg TS in einer Probe aus den USA. Für PFOA wurde ein Mittelwert von 2,76 µg/kg und ein 95%-Perzentil von 8,76 µg/kg ermittelt; für PFOS ein Mittelwert von 1,17 µg/kg und ein 95%-Perzentil von 5,16 µg/kg. Der Median dieser Studie lag für PFOA bei einer Konzentration von 0,124 µg/kg, für PFOS bei 0,472 µg/kg (Strynar et al., 2011). Auf der Grundlage des Medians der Ergebnisse aller 60 Proben schätzen Strynar et al. das globale Vorkommen von PFOA und PFOS in Oberböden auf 1860 Tonnen PFOA und 7080 Tonnen PFOS. Weitere PFC blieben unberücksichtigt.

Die berechneten Mengen lassen keine direkten Rückschlüsse auf die Eintragungsmengen zu, da eine schnelle Verlagerung in das Grundwasser für PFOA wahrscheinlich ist. Es wurde in Elutionsversuchen wesentlich schneller freigesetzt als PFOS. Selbst verzweigte Isomere der PFOS, die wesentlich schneller eluierten als unverzweigte, waren in einem Versuch mit simulierten Niederschlägen von 850 mm/a erst nach 70 Wochen im Eluat nachweisbar (Gellrich, 2014; Held, 2015). PFOA hingegen war nach 18 Wochen erstmals nachzuweisen, 52 Wochen später war sie vollständig eluiert. Kürzerkettige PFC eluierten in der Regel sehr schnell, aber je nach Verbindung – zumindest im Laborversuch – nicht vollständig (z. B. PFBA; Gellrich, 2014).

Es wird deutlich, dass Böden als globale PFC-Senken in der Vergangenheit unterschätzt wurden. Um das Zustandekommen von Hintergrundwerten abschließend zu klären, werden weitere Studien zur atmosphärischen Deposition nötig sein. Im Besonderen gilt es, das Langzeitverhalten und den Abbau der PFC in Böden und wässrigen Medien zu beobachten, um beispielsweise Aussagen über die Persistenz der Einzelsubstanzen in den Umweltmedien treffen zu können.

6 Quellen

3M (1999): The science of organic fluorochemistry. Ohne Verlag.

Arp, H. P. & Goss, K.-U. (2009): Gas/Particle Partitioning Behavior of Perfluorocarboxylic Acids with Terrestrial Aerosols. In: Environ. Sci. Technol., 2009, 43 (22).

Barber J. L., Berger U., Chaemfa C., Huber S., Jahnke A., Temme C., Jones K. C. (2007): Analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in air samples from Northwest Europe. In: Journal of Environmental Monitoring, 2007, 9, 530–541.

Barton, C. A., Butler L. E., Zarzecki C. J., Flaherty J., Kaiser M. (2006): Characterizing Perfluorooctanoate in Ambient Air near the Fence Line of a Manufacturing Facility: Comparing Modeled and Monitored Values. Journal of the Air & Waste Management Association, 56:1, 48-55. DOI: 10.1080/10473289.2006.10464429

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU; Hrsg.) (2010): Bestimmung persistenten, bioakkumulierender Perfluoralkylverbindungen in verschiedenen Umweltmatrices.

BGBL (2007): Elfte Verordnung zur Änderung chemikalienrechtlicher Verordnungen vom 12. Oktober 2007, Bundesgesetzblatt (BGBL) Jahrgang 2007 Teil I Nr. 52 S.2382 (Artikel 1 Absatz 4).

Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V. (BGK) (Hrsg., 2015): Bedeutung perfluorierter Kohlenwasserstoffe (PFC) bei der Bioabfallverwertung. Ohne Verlag.

Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR, Hrsg.; 2008): Gesundheitliche Risiken durch PFOS und PFOA in Lebensmitteln sind nach dem derzeitigen wissenschaftlichen Kenntnisstand unwahrscheinlich. Stellungnahme 004/2009 des BfR vom 11. September 2008.

Bundesregierung (2015): Antwort der Bundesregierung auf die Kleine Anfrage der Abgeordneten Peter Meiwald, Oliver Krischer, Dr. Julia Verlinden, weiterer Abgeordneter und der Fraktion BÜNDNIS 90/DIE GRÜNEN – Drucksache 18/5708 – Per- und polyfluorierte Chemikalien in der Umwelt. Deutscher Bundestag. 18. Wahlperiode. 03.09.2015.

Dreyer A., Matthias V., Temme C., Ebinghaus R. (2009): Annual time-series of air concentrations of polyfluorinated compounds. In: Environmental Science & Technology / 2009, 43, 4029–4036. DOI: 10.1021/es900257w.

Dreyer A., Matthias V., Weinberg I., Ebinghaus R. (2010): Wet deposition of poly- and perfluorinated compounds in Northern Germany. In: Environmental Pollution 158, 2010, 1221–1227.

DüMV (2012): Düngemittelverordnung vom 5. Dezember 2012 (BGBl. I S. 2482), die durch Artikel 1 der Verordnung vom 27. Mai 2015 (BGBl. I S. 886) geändert worden ist

Ellis D. A., Martin J. W., De Silva A. O., Mabury S. A., Hurley M. D., Sulbaek Andersen M. P., Wallington T. J. (2004): Degradation of fluorotelomer alcohols: A likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids. Environmental Science & Technology/ 2004, 38, 3316–3321.

EPA (United States Solid Waste and Environmental Protection Agency; 2014): Emerging Contaminants – Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA). March, 2014. Ohne Verlag.

Filipovic M., Berger U., McLachlan M. S. (2013): Mass Balance of Perfluoroalkyl Acids in the Baltic Sea. In: Environmental Science & Technology/ 2013. 47, 4088–4095.

Frömel T., Knepper T. P. (2010): Biodegradation of fluorinated alkyl substances. Rev Environ Contam Toxicol. 2010, 208, 161–177.

Gellrich, V. (2014): Sorption und Verbreitung per- und polyfluorierter Chemikalien (PFAS) in Wasser und Boden. Dissertation; Justus-Liebig-Universität Gießen.

Giesy J. P. & Kannan K. (2002): Perfluorochemical Surfactants in the Environment. April 1, 2002 / Environmental Science & Technology. 147-152.

- Harada K., Nakanishi S., Saito N., Tsutsui T., Koizumi A. (2005): Airborne Perfluorooctanoate May Be a Substantial Source Contamination in Kyoto Area, Japan. In: *Environmental Contamination & Toxicology* (Springer Verlag), 2005 Jan;74(1):64-9.
- Held, T. (2015): Länderfinanzierungsprogramm „Wasser, Boden und Abfall“ - Boden- und Grundwasserkontaminationen mit PFC bei altlastverdächtigen Flächen und nach Löschmitteleinsätzen. Arbeitshilfe zur flächendeckenden Erfassung, standortbezogenen historischen Erkundung und zur Orientierenden Untersuchung (Projektstufe 1) (Projekt-Nr. B 4.14). LFP Projekt B4.14: PFC-Arbeitshilfe, Anlagen A – C. Hrsg: Geschäftsstelle des Länderfinanzierungsprogramms Wasser, Boden und Abfall - Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und Verbraucherschutz Mecklenburg-Vorpommern.
- Higgins C. P., Field J. A., Criddle C. S., Luthy R. G. (2005): Quantitative Determination of Perfluorochemicals in Sediments and Domestic Sludge. In: *Environmental Science & Technology*/ 2005, 39 (11), pp 3946–3956. DOI: 10.1021/es048245p.
- Higgins C. P. & Luthy R. G. (2006): Sorption of perfluorinated surfactants on sediments. In: *Environmental Science & Technology*/ 2006 Dec 1;40(23):7251-6.
- Joneck, M. & Müller, C. (2007): PFT in Böden ein Problem? PFT-Screening in bayerischen Böden. In: *Bodenschutz* 3 · 07. 71 - 74.
- Kallenborn R., Berger U., Järnberg U., Dam M., Glesne O., Hedlund B., Hirvi J.-P., Lundgren A., Mogensen B. B., Sigurdsson A. S. (2004): Perfluorinated alkylated substances (PFAS) in the Nordic environment. Nordic screening project report. Tema Nord, 2004: 552 Nordic Council of Ministers: Copenhagen.
- Kirchgeorg T., Annkatrin Dreyer A., Gabrieli J., Kehrwald N., Sigl M., Margit Schwikowski M., Claude Boutron C., Gambaro A., Barbante C., Ebinghaus R. (2013): Temporal variations of perfluoroalkyl substances and polybrominated diphenyl ethers in alpine snow. In: *Environmental Pollution* 178, 2013, 367-374.
- Kwok K. Y., Yamazaki E., Yamashita N., Sachi Taniyasu S., Margaret B. Murphy M. B., Yuichi Horii Y., Gert Petrick G., Roland Kallerborn R., Kurunthachalam Kannan K., Murano K., Lam P. K. S. (2013): Transport of Perfluoroalkyl substances (PFAS) from an arctic glacier to downstream locations: Implications for sources. In: *Science of the Total Environment*, 447, 2013, 46–55.
- Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW) (Hrsg., 2011): Verbreitung von PFT in der Umwelt. Ursachen – Untersuchungsstrategie – Ergebnisse – Maßnahmen. LANUV-Fachbericht 34. ISSN: 1864-3930 LANUV-Fachberichte.
- Litz, N. & Kellner, I. (2008): Perfluorierte Verbindungen. In: Litz - Wilcke - Wilke: Bodengefährdende Stoffe. 6. Ergänzungslieferung 4/08. Stoffdatenblätter.
- Liu J. & Avendano S. M. (2013): Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment: A review. *Environment International* 61 (2013) 98–114.
- Loewen M., Halldorson T., Wang F., Tomy G. (2005): Fluorotelomer Carboxylic Acids and PFOS in Rainwater from an Urban Center in Canada. In: *Environmental Science & Technology*, 2005, May 1.
- LUBW (2011): Perfluorierte Tenside (PFT): Vom Abwasser ins Wasser – Einträge in Baden-Württemberg. Fachvortrag von Andreas Heuser, Referat 31 – Luftreinhaltung, Umwelttechnik. Ohne Verlag.
- LUBW (2016): PFC – Hintergrundgehalte in Böden. Untersuchungen an Standorten des Bodendauerbeobachtungs-Programms Baden-Württemberg, Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, unveröffentlicht.
- OECD (Hrsg., 2007): Lists of PFOS, PFAS, PFOA, PFCA, Related Compounds and Chemicals that may degrade to PFCA. Environment, Health and Safety Publications. Series on Risk Management No. 21. ENV/JM/MONO(2006)15.
- OECD (Hrsg., 2011): Pfc's: Outcome of the 2009 survey. Survey on the production, use and release of pfos, pfas, pfoa pfca, their related substances and products/mixtures containing these substances. In: Series on Risk Management No.24. Env/JM/Mono(2011)1.
- OECD (Hrsg., 2013): OECD/UNEP Global PFC Group, Synthesis paper on per- and polyfluorinated chemicals (PFCs). Environment, Health and Safety, Environment Directorate, OECD.

Prevedourus K., Cousins I. T., Buck R. C., Korzeniowski S. H. (2006): Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates. In: *Environmental Science & Technology* / VOL. 40, NO. 1, 2006.

Reinhardt, M. (2010): Perfluorierte Chemikalien im Grundwasser. Grundlagen und Pilotstudie Schweiz. In: gwa 11/2010 967-978.

Rhoads K. R.; Janssen, E.M.-L.; Luthy, R. G.; Criddle, C. S. (2008): Aerobic Biotransformation and Fate of N-Ethyl Perfluorooctane Sulfo- namidoethanol (N-EtFOSE) in Activated Sludge. *Environ. Sci. Technol.* 42: 2873–2878.).

Richtlinie 2006/122/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. Dezember 2006 zur dreißigsten Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Perfluorooctansulfonate). *Amtsblatt der Europäischen Union*. Vom 27.12.2006.

Russell M. H., Berti W. R., Szostek B., Buck R. C. (2008): Investigation of the biodegradation potential of a fluoroacrylate polymer product in aerobic soils. In: *Environmental Science & Technology*/ 2008, 42 (3): 800–807. DOI: 10.1021/es0710499

Schröder, V. (2009): Abwassereinträge von per/polyfluorierten Chemikalien (PFC) in der Textilindustrie. Maßnahmen zur Verminderung der PFC – Einträge. Fachgespräch des MUNLV und UBA zu Polyfluorierten organischen Verbindungen. 19. Juni 2009 Berlin (Präsentation Verband TEGEWA e. V.).

Scott B. F., Moody C. A., Spencer C., Small J. M., Muir D. C. G., Mabury S. A. (2006): Analysis for Perfluorocarboxylic Acids/Anions in Surface Waters and Precipitation Using GC–MS and Analysis of PFOA from Large-Volume Samples. In: *Environmental Science & Technology* / 2006, 40 (20), pp 6405–6410. DOI: 10.1021/es061131o.

Shoeib M., Harner T., Vlahos P. (2006): Perfluorinated Chemicals in the Arctic Atmosphere. In: *Environmental Science & Technology* / 2006, 40 (24), pp 7577–7583. DOI: 10.1021/es0618999.

Starkov A. A. & Wallace K. B. (2002): Structural Determinants of Fluorochemical-Induced Mitochondrial Dysfunction. In: *Toxicological Sciences* 66, 244–252 (2002). S. 245.

Strynar M. J., Lindstrom A. B., Nakayama S. F., Egeghy P. P., Helfant L. J. (2011): Pilot scale application of a method for the analysis of perfluorinated compounds in surface soils. In: *Chemosphere* 86, 2012, 252–257.

Tan B., Wang T., Wang P., Luo W., Lu Y., Romesh K. Y., Giesy J. P. (2014): Perfluoroalkyl substances in soils around the Nepali Koshi River: levels, distribution, and mass balance. In: *Environmental Science and Pollution Research*, 2014. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. DOI 10.1007/s11356-014-2835-6.

Theobald N., Gerwinski W., Caliebe C., Haarich M. (2007): Entwicklung und Validierung einer Methode zur Bestimmung von polyfluorierten organischen Substanzen in Meerwasser, Sedimenten und Biota; Untersuchungen zum Vorkommen dieser Schadstoffe in der Nord- und Ostsee. Umweltbundesamt.

<http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3319.pdf>

Umweltamt Landeshauptstadt Düsseldorf (2010): Informationsblatt zu PFT und zur Schadenssituation in Gerresheim. Anlage 2. Ohne Verlag.

Umweltbundesamt (Hrsg., 2009): Per- und Polyfluorierte Chemikalien: Einträge vermeiden - Umwelt schützen. Ohne Verlag.

Umweltbundesamt (Hrsg., 2016): Per- und Polyfluorierte Chemikalien.

URL: <http://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/chemikalien-reach/stoffgruppen/per-polyfluorierte-chemikalien-pfc>. Letzter Abruf: 22.03.2016, 9:11.

Umweltbundesamt (Thru.de) (o. J.): Diffuse Quellen.

[http://www.thru.de/thrude/wissen/diffuse-](http://www.thru.de/thrude/wissen/diffuse-quellen/?%3Bamp%3Bamp%3Bamp%3Bamp%3Bamp%3BcHash=f424ac14fa0a6d3946e1af756bdb210&cHash=4df523684750aed2854f2cc8051754c9)

[quellen/?%3Bamp%3Bamp%3Bamp%3Bamp%3Bamp%3BcHash=f424ac14fa0a6d3946e1af756bdb210&cHash=](http://www.thru.de/thrude/wissen/diffuse-quellen/?%3Bamp%3Bamp%3Bamp%3Bamp%3Bamp%3BcHash=f424ac14fa0a6d3946e1af756bdb210&cHash=4df523684750aed2854f2cc8051754c9)

[4df523684750aed2854f2cc8051754c9](http://www.thru.de/thrude/wissen/diffuse-quellen/?%3Bamp%3Bamp%3Bamp%3Bamp%3Bamp%3BcHash=f424ac14fa0a6d3946e1af756bdb210&cHash=4df523684750aed2854f2cc8051754c9), letzter Zugriff: 20.04.2016, 13:50 Uhr.

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

Verordnung (EG) Nr. 166/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Januar 2006 über die Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters und zur Änderung der Richtlinien 91/689/EWG und 96/61/EG des Rates. Amtsblatt der Europäischen Union. 04.02.2006.

Verordnung (EU) Nr. 757/2010 der Kommission vom 24. August 2010 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe hinsichtlich der Anhänge I und III. Amtsblatt der Europäischen Union. [Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe und zur Änderung der Richtlinie 79/117/EWG. Vom 29. April 2004 (ABl. EU, L 158, S. 7), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 1. März 2016 (ABl. L 55, S. 4), in Kraft getreten am 22. März 2016.]

Wallington T. J., Hurley M. D., Xia J., Wuebbles D. J., Sillman S., Ito A., Penner J. E., Ellis D. A., Martin J., Mabury S. A., Nielsen O. J., Sulbaek Andersen M. P. (2006): Formation of C7F15COOH (PFOA) and other perfluorocarboxylic acids during the atmospheric oxidation of 8:2 fluorotelomer alcohol. *Environmental Science & Technology*/ 2006, 40, 924–930.

Wang P., Wang T., Giesy J. P., Lu Y. (2013): Perfluorinated compounds in soils from Liaodong Bay with concentrated fluorine industry parks in China. In: *Chemosphere* 91 (2013) 751–757.

Wang Z., Cousins I. T., Scheringer M., Buck R. C., Hungerbühler K. (2014a): Global emission inventories for C4 – C14 perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, Part I: production and emissions from quantifiable sources.

Wang Z., Cousins I. T., Scheringer M., Buck R. C., Hungerbühler K. (2014b): Global emission inventories for C4 – C14 perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, part II: The remaining pieces of the puzzle.

Washington, J. W., Ellington J. J., Jenkins T. M., Evans J. J., Yoo H., Hafner S. C. (2009): Degradability of an Acrylate-Linked, Fluorotelomer Polymer in Soil. In: *Environmental Science & Technology*/ 2009, 43, 6617–6623.

Wasserwirtschaftsamt Traunstein (Hrsg.; o. J.): Hydrogeologisches Basisgutachten. Grundwasserströmungsverhältnisse im Öttinger Forst. Ohne Verlag.

https://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/doc/hydrogeol_basisgutachten.pdf

Xie S., Wang T., Liu S., Jones K. C., Sweetman A. J., Lu Y. (2012): Industrial source identification and emission estimation of perfluorooctane sulfonate in China. In: *Environment international*. 12/2012; 52C:1-8. DOI: 10.1016/j.envint.2012.11.004.

Young C. J., Mabury, S. A. (2010): Atmospheric perfluorinated acid precursors: chemistry, occurrence, and impacts. *Rev Environmental Contamination & Toxicology* (Springer Verlag), 2010, 208, 1–109.

7 Anlagenverzeichnis

ANLAGE 1: CHEMISCH-PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN

PFOA und PFOS sind in Wasser als freie Säureanionen vollständig dissoziiert. Trotz relativ guter Wasserlöslichkeit sind sie hydrolytisch und photolytisch stabil (LANUV NRW, Hrsg., 2011; Held, 2015). Sie liegen, wie die meisten PFC, bei Umgebungstemperatur als Feststoffe vor. Der Schmelzpunkt von PFOA liegt bei 45–54 °C, für PFOS bei über 400 °C. Der Siedepunkt von PFOA ist mit 192 °C erheblich niedriger als bei PFOS.

Der Henry-Koeffizient (Maß der Flüchtigkeit eines Stoffes aus wässriger Lösung) von PFOS liegt mit $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ um einige Größenordnungen niedriger als bei PFOA mit $0,044 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (EPA, 2014; Held, 2015). Daher kann PFOA im Gegensatz zu PFOS in der nicht-dissoziierten Form bei Raumtemperatur sublimieren (LANUV NRW, Hrsg., 2011). PFOS ist nicht flüchtig. Die im Wasser vorliegenden Salze beider Substanzen sind ebenso nicht flüchtig. Bei anderen dissoziierbaren PFC ist dieses Verhalten ähnlich (Held, 2015). Weitere physikalische Eigenschaften sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften von PFOS und PFOA.

	PFOS	PFOA
Wasserlöslichkeit bei 25 °C [mg/l]	Aufbereitet: 550 – 570 (1)	Aufbereitet: 9500 (1)
	Süßwasser: 370 (1)	unbekannt
	Meerwasser (gefiltert): 25 (1)	unbekannt
	Ca. 500 (H ₂ O) (2)	Ca. 3400 (H ₂ O) (2)
Schmelzpunkt (2)	> 400 °C	45–54 °C
Siedepunkt (2)	unbekannt	192 °C
Dampfdruck bei 20 °C (1, 2)	$3,3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$	2,3 Pa
Henry-Koeffizient (1, 2)	$3,2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$0,044 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

(1) nach EPA (2014); PFOS als Kaliumsalz, PFOA als freie Säure

(2) nach Held (2015) und LANUV NRW, Hrsg., (2011)

Nach dem Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) sind PFOA und PFOS bei akuter Exposition durch Nahrung, Luft oder der Haut als „mäßig toxisch“ zu bewerten. Kritisch ist für beide Stoffe die lange Persistenz im Organismus von Säugetieren und die Toxizität nach subchronischer und chronischer Exposition. Zudem zeigen PFOS und PFOA im Tierversuch lebertoxische, krebserregende und reproduktionstoxische Eigenschaften (BfR, 2008).

Persistenz

Für PFOS wurde unter Laborbedingungen (bei 25 °C) eine Halbwertszeit von über 41 Jahren bei einem abiotischen Abbau durch Hydrolyse in Wasser dokumentiert, bei einem Abbau durch Photolyse wird die Halbwertszeit auf über 3,7 Jahre geschätzt (LANUV NRW, Hrsg., 2011). In der Atmosphäre beträgt die Halbwertszeit von PFOS 114 Tage (EPA, 2014). Bisher wurde nur PFOS gemäß EU-Richtlinie 2006/122/EG als „vP“-Substanz eingestuft (engl.: very persistent).

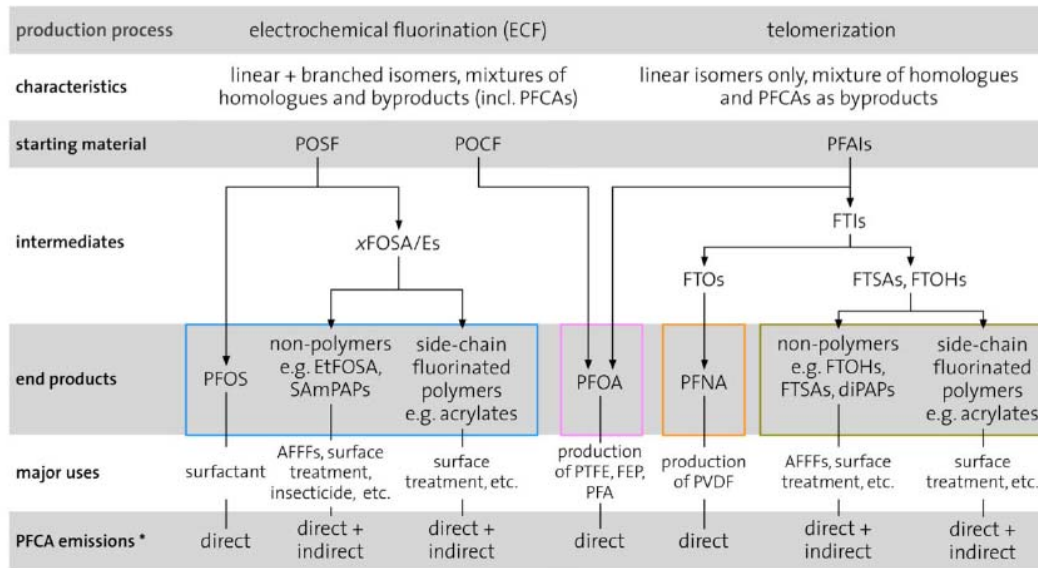
Auch PFOA gilt sowohl gegenüber abiotischem als auch biotischem Abbau als weitestgehend resistent. In Wasser beträgt die Halbwertszeit (bei 25 °C) für PFOA > 92 Jahre (EPA, 2014; nach diversen Quellen). In der Atmosphäre wird sie auf 90 Tage geschätzt.

Nach einer Studie von Theobald et al. (2007) adsorbiert PFOS in hohem Maße an Sedimente und Schlämme, PFOA adsorbiert hingegen eher gering an Böden und Sediment (LANUV NRW, Hrsg., 2011). Ein Großteil der Einträge verbleibt daher im Wasser – sowohl in Kläranlagen, als auch in den natürlichen Ökosystemen. Ob es natürliche Senken für PFC in der Umwelt gibt, ist nicht abschließend geklärt. Prevedourus et al. (2006) vermuten auf lange Sicht eine Akkumulation in Sedimenten und der Tiefsee. Theobald et al. erbrachten 2007 den Nachweis, dass PFOS und PFOA in Oberflächensedimenten der Ostsee bereits angereichert sind.

Polyfluorierte Chemikalien können im Gegensatz zu den perfluorierten Substanzen in der Umwelt abgebaut werden. Die Endprodukte dieser komplexen Reaktionsmechanismen sind häufig perfluorierte Alkylcarbon- und Sulfonsäuren (Umweltbundesamt, Hrsg., 2009). Polyfluorierte Chemikalien werden daher auch als Vorläufersubstanzen bezeichnet.

Die Fluortelomeralkohole (FTOH) sind unter den polyfluorierten Substanzen bisher am besten untersucht. FTOH dissoziieren bei Umweltbedingungen nicht. Sie sind flüchtig und bis zu einer Kettenlänge von acht Kohlenstoffatomen bei Raumtemperatur flüssig. Das häufig quantifizierte 8:2 FTOH kann als Feststoff bei Raumtemperatur sublimieren (Held, 2015).

ANLAGE 2: EINE ÜBERSICHT ÜBER HERSTELLUNG UND VERWENDUNG VERSCHIEDENER PFC.



* direct = PFCAs are emitted as ingredients or impurities; indirect = PFCAs are emitted as degradation products of precursors

 POSF-based products
 PFOA-based products
 PFNA-based products
 fluorotelomer-based products

PFCa = perfluoroalkyl carboxylic acid; POSF = perfluorooctane sulfonyl fluoride; POCF = perfluorooctane carbonyl fluoride;
 xFOSEA/Es = (N-methyl/ethyl) perfluorooctane sulfonamide / sulfonamidoethanol; SAmPAPs = EtFOSE-based diphosphate;
 PFAI = perfluoroalkyl iodide; FTI = fluorotelomer iodide; FTO = fluorotelomer olefins; FTSA = fluorotelomer sulfonic acid;
 FTOH = fluorotelomer alcohol; PFOS = perfluorooctane sulfonic acid; PFOA = perfluorooctanoic acid; PFNA = perfluorononanoic acid;
 diPAP = fluorotelomer diphosphate; AFFF = aqueous film-forming foam; PTFE = polytetrafluoroethylene;
 FEP = perfluorinated ethylene-propylene copolymers; PFA = perfluoroalkoxyl polymers; PVDF = polyvinylidene fluoride

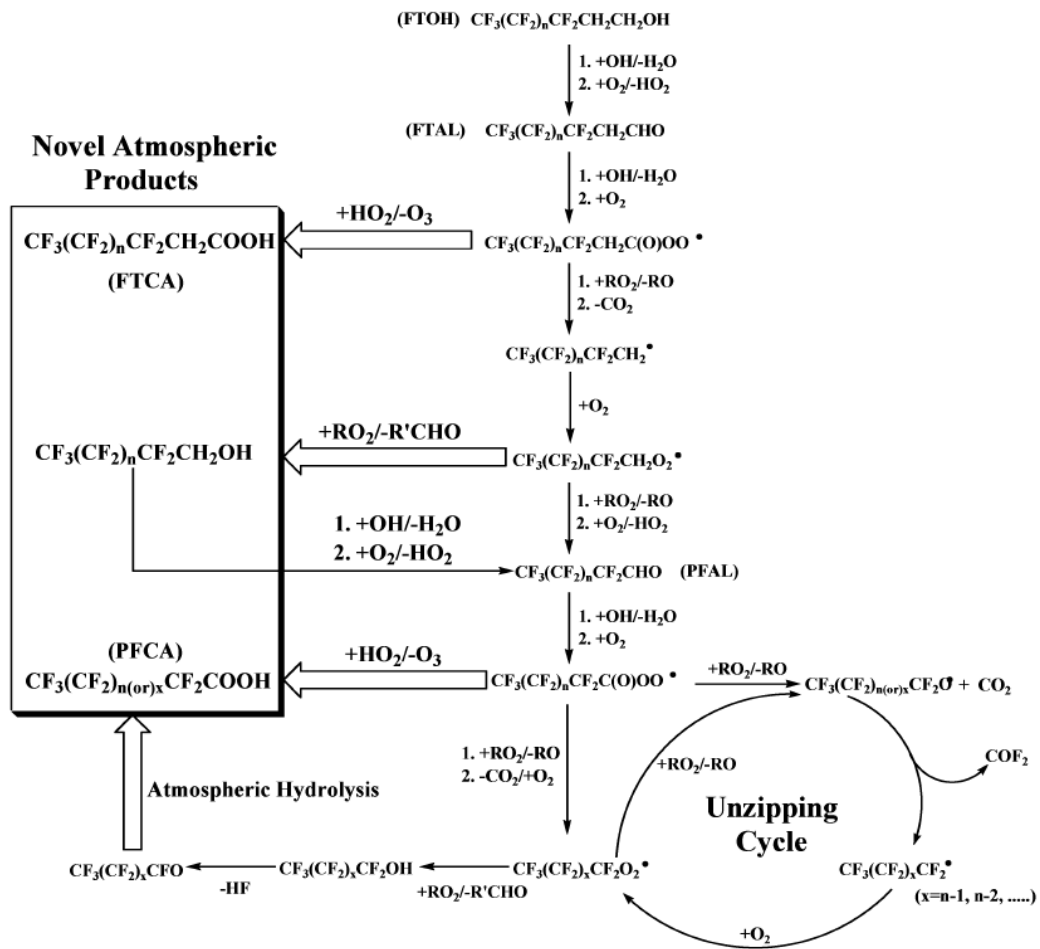
© Wang et al. (2014a)

ANLAGE 3: AUFBAU DER PERFLUOROKTANE (S = 7).

Compound name	Compound structure
PFOA	$C_7F_{15}-COOH$
PFOS	$C_8F_{17}-SO_3^-$
FOSA	$C_8F_{17}-SO_2-NH_2$
FOSAA	$C_8F_{17}-SO_2-N \begin{cases} H \\ CH_2COOH \end{cases}$
N-EtFOSA	$C_8F_{17}-SO_2-N \begin{cases} H \\ CH_2CH_3 \end{cases}$
N-EtFOSAA	$C_8F_{17}-SO_2-N \begin{cases} CH_2CH_3 \\ CH_2COOH \end{cases}$
N-EtFOSE	$C_8F_{17}-SO_2-N \begin{cases} CH_2CH_3 \\ CH_2CH_2OH \end{cases}$

© Starkov & Wallace (2002)

ANLAGE 4: ATMOSPHÄRISCHER ABBAU VON FLUORTELOMERALKOHOLEN ZU C5–C9-
PERFLUORCARBONSÄUREN.



© Ellis et al. (2004)

