

TEXTE

137/2020

Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS- Kontaminationen

Anhang A: Relevante Stoffeigenschaften

TEXTE 137/2020

Umweltforschungsplan des
Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3717 76 231 0
FB000332/ANH,A

Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS-Kontaminationen

Anhang A: Relevante Stoffeigenschaften

von

Dr. Thomas Held, Dr. Michael Reinhard
Arcadis Germany GmbH, Darmstadt

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

Durchführung der Studie:

Arcadis Germany GmbH
Europaplatz 3
64293 Darmstadt

Abschlussdatum:

November 2019

Redaktion:

Fachgebiet II 2.6 Maßnahmen des Bodenschutzes
Jörg Frauenstein

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Juli 2020

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	4
Tabellenverzeichnis	6
1 Herstellung.....	7
2 Übersicht zu Stoffgruppen (Nomenklatur)	9
3 PFOS/PFOA-Ersatzstoffe	15
4 Analytischer Nachweis.....	18
4.1 Probennahme und Probenvorbereitung	18
4.2 Genormte Verfahren (Übersicht)	22
4.3 Adsorbierbare organische Fluorverbindungen (AOF).....	25
4.4 Extrahierbare organische Fluorverbindungen (EOF)	26
4.5 Precursor-Oxidation.....	26
4.6 Weitere Analyseverfahren.....	29
5 Physikochemische Parameter.....	31
5.1 Struktur	31
5.2 Wasserlöslichkeit, Dissoziation und Aggregatzustand	33
5.3 Flüchtigkeit	34
5.4 Sorption	35
5.4.1 Übersicht.....	35
5.4.2 Hydrophobe Bindung.....	36
5.4.3 Elektrostatische Bindung	41
5.4.4 Einfluss des pH-Wertes und der Ionenstärke auf die Bindung	41
5.4.5 Elution.....	42
5.4.6 Anreicherung an der Luft-Wasser-Grenzfläche	47
6 Mikrobielle Biotransformation	48
7 Aufnahme in Pflanzen und Wirkungen auf Pflanzen	58
8 Bioakkumulation und Biomagnifikation	67
9 Ökotoxikologie und Humantoxikologie	70
10 Precursor.....	78
11 Einsatzmengen und Verwendung	80
11.1 Einleitung	80
11.2 Löschmittel	82
11.3 Galvaniken	86
11.4 Papierindustrie	87
12 PFAS in Beton.....	90

13	Hintergrundbelastung und Ursachen	90
14	Entstehung von Kontaminationen	95
15	Quellenverzeichnis.....	96

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Elektrochemische Fluorierung (ECF).....	7
Abbildung 2:	Telomerisierung.....	8
Abbildung 3	Strukturformel von PFOA und PFOS	9
Abbildung 4	Isomere von PFOS (linear und verzweigt).....	10
Abbildung 5	Beispiele unterschiedlich geladener Precursor	12
Abbildung 6	Struktur des 8:2 FTOH.....	13
Abbildung 7	Strukturformel von x:2/y:2 diPAP	13
Abbildung 8	Strukturformeln von Gen X, ADONA und Novec 1230 (von links nach rechts).....	13
Abbildung 9	Strukturformel eines Chlor-Perfluoralkansulfonates	14
Abbildung 10	Einteilung der PFAS.....	15
Abbildung 11	Fluorierte Ersatzstoffe in verschiedenen Industriebereichen	16
Abbildung 12	Ethercarbonsäuren als Nebenprodukte der GenX-Produktion	17
Abbildung 13	Analysegang nach DIN 38407-14 und DIN 38407-42 (IS: Interner Standard)	23
Abbildung 14	Analyse auf Gesamtmasse der oxidierbaren Precursor	26
Abbildung 15	Wiederfindung der PFAS nach Oxidation	28
Abbildung 16	Korrelation AOF und TOP.....	29
Abbildung 17	Tensidstruktur der PFAS	31
Abbildung 18	Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung in Fluortelomeralkoholen	32
Abbildung 19	Die Rolle der wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften (rot) bei der PFAS-Stoffverteilung in verschiedenen Umweltkompartimenten	32
Abbildung 20	Löslichkeit von 6:2 FTS (25 °C) in Abhängigkeit vom pH-Wert	34
Abbildung 21	Henry-Koeffizienten ausgewählter PFAS und konventioneller Schadstoffe bei 20 °C.....	35
Abbildung 22	Konzeptionelle Darstellung der möglichen Sorptionsmechanismen von PFAS an Böden oder Sedimenten	36
Abbildung 23	Sorption kurz- und längerketziger Perfluorcarbonsäuren an drei verschiedene Böden (A, B, C).....	38
Abbildung 24	Verteilungskoeffizient von PFOS and PFOA in Abhängigkeit der Salinität	42
Abbildung 25	Isotherme der linearen PFOS-Sorption (durchgezogene Linie) und der anschließenden Desorption (gestrichelte Linien).....	43
Abbildung 26	Verfrachtung von PFAS zur Tiefe innerhalb des ungesättigten Bodens (links: bodengebunden PFAS, rechts: PFAS im Bodeneluat.....	45

Abbildung 27	PFAS-Fingerprints im Boden (oben) und Grundwasser (unten) (Mittelwerte)	46
Abbildung 28	Schema der Biotransformation von 8:2 Fluortelomerderivaten (oben) und ausgewählter Perfluorooctansulfonamidderivate.	48
Abbildung 29	Vorgeschlagener aerober Biotransformationsweg von 6:2 FTOH.....	50
Abbildung 30	Vorgeschlagener aerober Biotransformationsweg von 4:3 UAcid	52
Abbildung 31	Vorgeschlagener Biotransformationsweg von N-EtFOSE	53
Abbildung 32	Abbau der Precursor im Grundwasser	55
Abbildung 33	Schematisches Polymerrückgrat und Freisetzung von N-MeFOSE.....	56
Abbildung 34	Abbau von 6:2-FTSAS.....	57
Abbildung 35	Konzeptionelles Modell der Aufnahme von Perfluorcarbonsäuren an einer Tomatenpflanze.....	59
Abbildung 36	Korrelation zwischen log BAF und der PFAS-Kettenlänge	60
Abbildung 37	Einfluss der Temperatur auf die Aufnahme von PFBA und PFOA	61
Abbildung 38	PFAS-Aufnahmen durch verschiedene Nutzpflanzen.....	66
Abbildung 39	Zusammenhang zwischen Δ log BAF und Bindungsaffinität (blaue Kurve) bzw. mit der perfluorierten Kettenlänge (orange Kurve)	68
Abbildung 40	RPF (und 90 % Konfidenzintervall) für PFAS	74
Abbildung 41	Internationale Anpassung des TDI für PFOS und PFOA.....	75
Abbildung 42	Verteilung der PFAS	78
Abbildung 43	Bildung von Perfluoralkansäuren aus AFFF	79
Abbildung 44	Zusammensetzung der PFAS-Verteilung im Grundwasser nach Einsatz von Löschmittel (Analyseumfang: 10 Substanzen nach DIN; sortiert nach steigender Konzentration)	84
Abbildung 45	Chemische Strukturen der Capstone™-Produkte A (oben) und B (unten)	85
Abbildung 46	Chemische Struktur von Novec™ 1230 (CAS-Nr. 756-13-8)	86
Abbildung 47	Chemische Struktur von SAMPAP.....	89
Abbildung 48	Mögliche Verteilungswege der PFAS in der Umwelt	91
Abbildung 49	Verteilung der PFAS-Belastung im Klärschlamm (in $\mu\text{g/kg TS}$) (Untersuchungszeitraum 11/06 - 12/09).....	92
Abbildung 50	PFAS-Fälle in NRW (Stand: 04/2017) nach Ursachen (oben, n = 93) und Löschmitteldifferenziert (unten, n = 66)	95

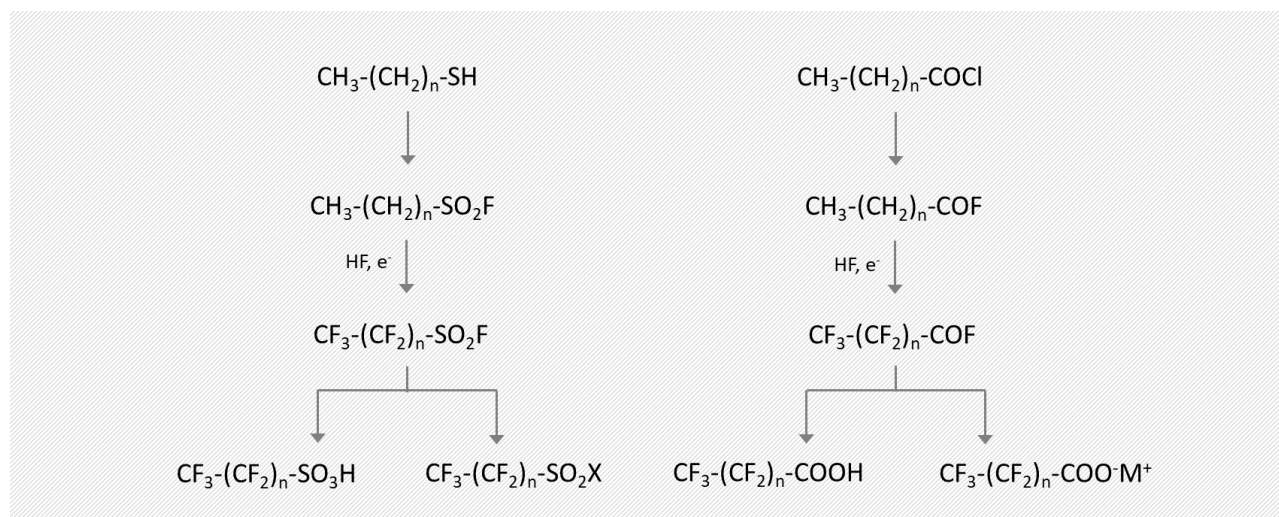
Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Wichtige Derivate des PFOSF.....	11
Tabelle 2	Struktur der wichtigsten chemischen Gruppen.....	11
Tabelle 3:	Übersicht der nicht zulässigen und zulässigen Gegenstände bei der PFAS-Probenahme	20
Tabelle 4:	Vor- und Nachteile des TOP-Verfahrens.....	28
Tabelle 5	Retardationsfaktoren für einige PFAS (Vierke et al., 2014).....	39
Tabelle 6:	Modellverbindungen	40
Tabelle 7	Prognose des Elutionsverlaufes PFAS-hochbelasteter Böden (NRW, 2011).....	44
Tabelle 8	Verteilung der PFAS in verschiedenen Teilen von Tomatenpflanzen (in % der gesamten aufgenommenen Menge) (Felizeter et al., 2014).....	62
Tabelle 9:	Fähigkeit von Pflanzen und Gemüse, PFAS zu absorbieren und aufzukonzentrieren.....	63
Tabelle 10	PNEC-Konzentrationen	72
Tabelle 11	Berechnete Aufnahme der Erwachsenen-Gesamtpopulation für PFOA (Fromme et al., 2009)	76
Tabelle 12	Abgeschätzte Halbwertszeiten für ausgewählte PFAS (ATSDR, 2018)	77
Tabelle 13	Anwendungsbeispiele für Capstone I-4® (DuPont™).....	81
Tabelle 14	Mengenmäßig domnierende Substanzen in den AFFF-Produkten eines deutschen Anbieters	85
Tabelle 15:	Organische nichtfluorierte Bestandteile von AFFF-Schäumen [Gew-%] (nach Angabe der Sicherheitsdatenblätter)	86

1 Herstellung

Für die industrielle Produktion poly- und perfluorierter Verbindungen gibt es zwei etablierte Verfahren: die elektrochemische Fluorierung (ECF) nach J. H. Simons (1941) (zitiert in: Schmeisser u. Sartori, 1964) (Abbildung 1) und die Fluortelomerisierung (Buck et al., 2011).

Abbildung 1: Elektrochemische Fluorierung (ECF)



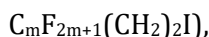
Quelle: Buck et al., 2011

Bei der elektrochemischen Fluorierung (ECF) wird das Ausgangssubstrat im wasserfreien Milieu unter Anlegung von Strom mit Hilfe von Fluorwasserstoff umgesetzt. Dabei wird jedes Wasserstoffatom durch Fluor ersetzt (Schmeisser u. Sartori, 1964).

Perfluoralkylsulfonylfluorid (PFOSF) bzw. Perfluoralkylcarbonylfluorid (PFOAF) sind bei der ECF die zentralen Zwischenprodukte. Die jeweilige Hydrolyse am Ende des Prozesses ersetzt schließlich das Fluor an der Säuregruppe und führt zu den bekannten Säuren Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) bzw. Perfluorooctansäure (PFOA), die durch Neutralisation in die entsprechenden Salze überführt werden können. Die Vorläuferverbindungen PFOAF und PFOSF sind darüber hinaus auch wichtige Ausgangsstoffe, die nach Standardverfahren derivatisiert werden können. Dabei wird anstelle des Fluoratoms an der Carbonyl- bzw. Sulfonylgruppe ein Rest (X) dem Molekül angehängt. Ausgehend von PFOSF werden insbesondere zwei zentrale Zwischenverbindungen synthetisiert. Die Reaktion mit Methyl- oder Ethylamin führt zu N-Methyl- oder N-Ethylperfluorooctanilsulfonamid (FOSA), welches zu N-Methyl- oder N-Ethylperfluorooctylsulfonamidethanol (N-MeFOSE, bzw. N-EtFOSE) umgesetzt werden kann (Fricke u. Lahl, 2005). Die Zwischenprodukte selbst werden nur in geringerem Umfang industriell eingesetzt (Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit, 2006), die Endprodukte sind jedoch von Bedeutung.

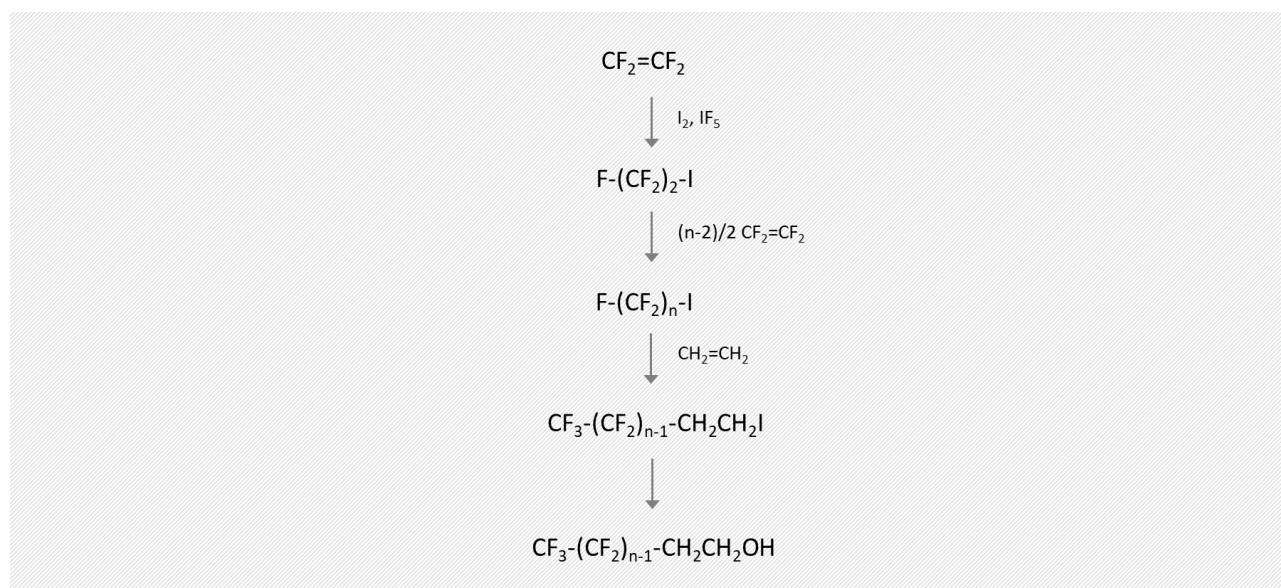
Da bei der ECF freie Radikale gebildet werden, können auch die Kohlenstoffketten aufbrechen und Umlagerungen gebildet werden. Im Ergebnis entstehen dabei neben linearen auch verzweigte Moleküle. Der Anteil an verzweigten Isomeren liegt bei Carbonsäuren meist unter 20 %, bei PFOS (Perfluorooctansulfonsäure) kann der Anteil bis zu 30 % betragen. Da zudem viele Nebenprodukte, wie kürzerkettige, längerkettige und zyklische Verbindungen entstehen, liegt die Ausbeute des Hauptproduktes bei dieser kostengünstigen Methode bei nur 30 – 45 %. Typische Kettenlängen liegen im Bereich von 4 - 9 C-Atomen. Ein Teil der Nebenprodukte und Verunreinigungen wird in einem Aufreinigungsschritt entfernt.

Als moderneres Verfahren wurde und wird noch überwiegend die Telomerisierung genutzt, da die Produktausbeute höher und die Bildung von Nebenprodukten geringer ist. Bei der Telomerisierung wird zunächst Tetrafluorethen mit Iod und Iodpentafluorid (IF₅) zu einem Pentafluoriodethan umgesetzt. Darauf aufbauend kann die Zielsubstanz schrittweise aufgebaut werden. Jede weitere Reaktion mit Tetrafluorethen erhöht das Grundgerüst um zwei weitere C-Atome. Eines dieser Produkte ist beispielsweise das Capstone® 4-I (Perfluorbutyljodid). Der Kettenaufbau kann durch eine Reaktion mit Ethen beendet werden; dies führt zu den Perfluoralkylethyljodiden (allgemeine Formel:



die als Ausgangssubstanz in Synthesen von Fluortelomeralkoholen (Hydroxylierung), -sulfonaten (nach Umsetzung mit Kaliumthiocyanat) und -carboxylaten verwendet werden (Fricke u. Lahl, 2005).

Abbildung 2: Telomerisierung



Quelle: Buck et al., 2011

Bei der Fluortelomerisierung entstehen ausschließlich lineare Moleküle. Neben dem Zielmolekül entstehen aber auch immer eine Reihe kürzer- oder längerer Verbindungen, die in einem Reinigungsschritt soweit wie möglich entfernt werden. Verzweigte oder ungeradzahlige Moleküllängen können, sofern gewünscht, durch die Wahl anderer Ausgangsprodukte als dem Tetrafluorethen synthetisiert werden, sind aber eher ungebräuchlich.

Die Anzahl der bislang bekannten PFAS ist sehr groß; bereits 2007 hat die OECD eine Zusammenstellung von 1.070 PFAS veröffentlicht (OECD, 2007). Die tatsächliche Anzahl der industriell eingesetzten Verbindungen dürfte diese Zahl jedoch noch übersteigen. Derzeit wird von rund 5.000 Verbindungen ausgegangen.

Die Produktion der PFAS begann in den 1950er Jahren (3M, DuPont), allerdings erfolgte ein umfangreicherer Einsatz der Chemikalien in der Industrie erst Jahre später, etwa ab Beginn der 1970er Jahre. Folgende Firmen gelten als die wichtigsten Produzenten von polyfluorierten Substanzen: DuPont, 3M/Dyneon, Clariant, Bayer, Ciba Speciality Chemicals, Daikin, Arkema, AGC Chemicals/Asahi Glass, Solvay Solexis und BASF SE (Danish Ministry of the Environment, 2008; 2010/2015 PFOA Stewardship Program).

PFAS-Herstellung (Zusammenfassung)

Für die industrielle Produktion poly- und perfluorierter Verbindungen gibt es zwei Verfahren: Die elektrochemische Fluorierung (ECF) und die Fluortelomerisierung. Während ECF nicht nur zu linearen, sondern auch zu verzweigten Molekülen führt, ist bei der moderneren, später überwiegend genutzten Telomerisierung die Produktausbeute höher und die Bildung von Nebenprodukten geringer. Die Produktion der PFAS begann in den 1950er Jahren, aber erst etwa ab Beginn der 1970er erfolgte ein umfangreicherer Einsatz der Chemikalien im industriellen Maßstab.

2 Übersicht zu Stoffgruppen (Nomenklatur)

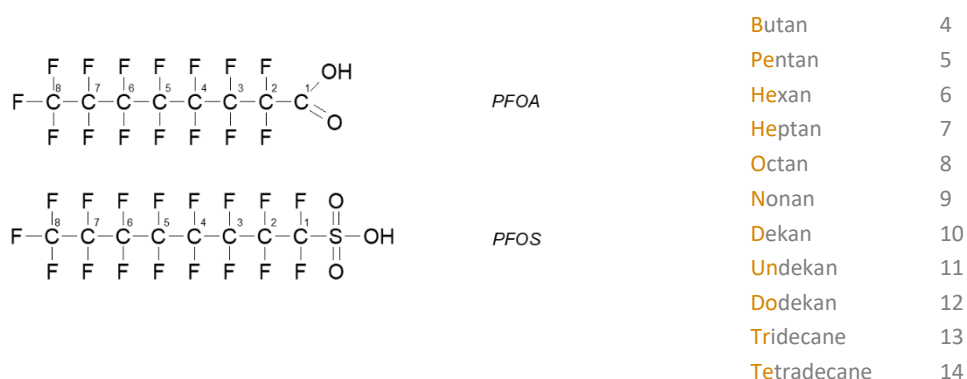
Die PFAS (Poly- und perfluorierte Alkylsubstanzen¹) umfassen eine große Gruppe von etwa 5.000 chemischen Substanzen (KEMI, 2015; Wang et al., 2017), die jeweils das gemeinsame Strukturelement einer oder mehrerer vollständig fluorierter Alkylreste (als Perfluoralkylgruppe bezeichnet) (C_nF_{2n+1}) enthalten (Buck et al., 2011). Das gesamte PFAS-Molekül kann entweder teilweise (poly-) oder vollständig (per-) fluoriert sein. Jede Verbindung enthält aber immer eine Perfluoralkylgruppe. Die polyfluorierten PFAS werden oft als **Precursor** (Vorläufer) bezeichnet, da sie mikrobiell zu den sehr persistenten perfluorierten Verbindungen biotransformiert werden können.

Die nachfolgend beschriebene Nomenklatur wurde von Buck et al. (2011) veröffentlicht. In Anbetracht der Tatsache, dass es eine hohe Zahl unterschiedlicher PFAS-Verbindungen gibt, ist es nicht verwunderlich, dass von Zeit zu Zeit immer neue Verbindungsklassen in Produkten und Umweltproben entdeckt werden. Insofern kann eine Stoffgruppenübersicht immer nur vorläufig sein.

Die prominentesten Verbindungen sind die Perfluoralkansäuren (PFAA), die sich unterteilen in Perfluoralkansulfonsäuren (PFSA) wie PFOS und Perfluoralkancarbonsäuren (PFCA) wie PFOA.

In der Nomenklatur werden endständig die Substanzklassen (Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe) mit „A“ bzw. mit „S“ angegeben. A steht für Säure (Acid), S für Sulfonsäure. Der dritte (bzw. auch vierte) Buchstabe steht für die Kettenlänge (Abbildung 3, Abbildung 4). So steht beispielweise bei PFOA das „O“ (Octan) für die Kettenlänge von 8 Kohlenstoffatomen.

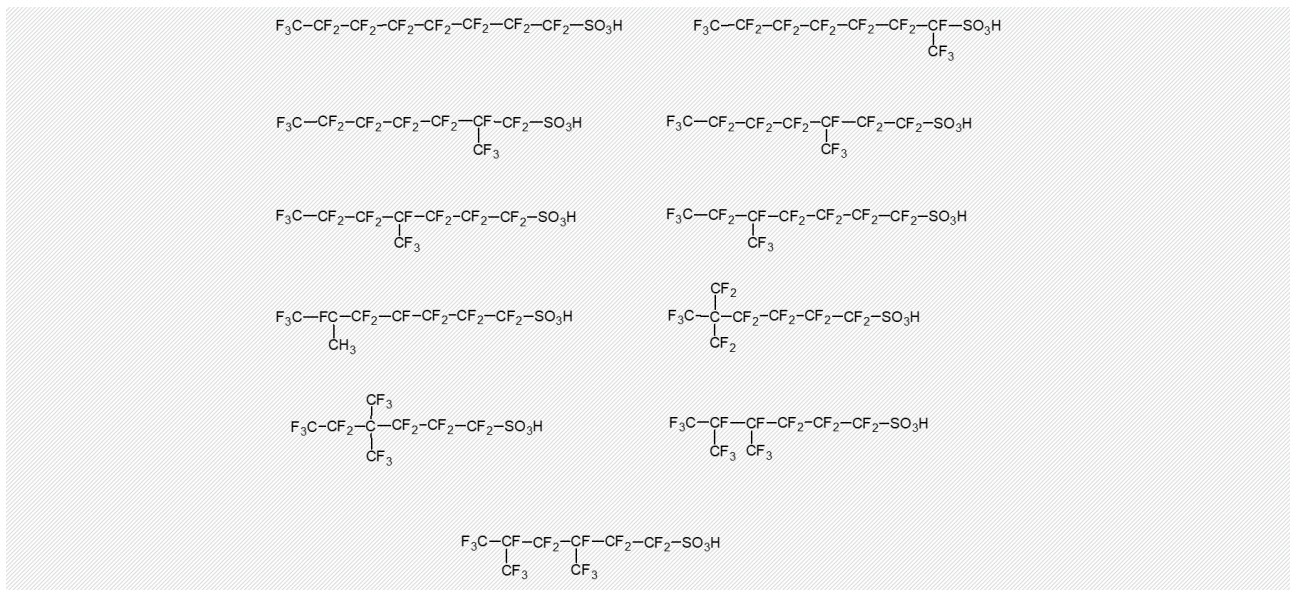
Abbildung 3 Strukturformel von PFOA und PFOS ²



¹ In Deutschen oft auch als PFC (Poly- und perfluorierte Chemikalien) bezeichnet.

² Die Säuren liegen bei Umweltbedingungen dissoziiert bzw. in Salzform vor; man spricht dann von Carboxylaten und Sulfonaten.

Abbildung 4 Isomere von PFOS (linear und verzweigt)



Quelle: NRW, 2011; Guo et al., 2009

Zu beachten ist, dass bei PFOS alle 8 C-Atome perfluoriert sind, während dies bei PFOA nur auf 7 C-Atome zutrifft, das 8. C-Atom wird zur Bildung der Carbonsäure benötigt.

Hinsichtlich der Kettenlänge teilt die OECD (2014) die PFAS in langkettige und kurzkettige Verbindungen ein. Die Unterscheidung wurde getroffen, da die langkettigen Verbindungen toxischer sind. Ob sich diese „scharfe“ Unterteilung mit zunehmendem Erkenntniszugewinn bei der toxikologischen Wirkung als zweckmäßig erweisen wird, ist unklar. Langkettige Verbindungen sind nach der OECD-Definition:

- ▶ Perfluorcarbonsäuren mit einer Kettenlänge $\geq \text{C}_8$ (z.B. PFOA),
- ▶ Perfluorsulfonsäuren mit einer Kettenlänge $\geq \text{C}_6$ (z.B. PFHxS und PFOS),
- ▶ Precursor der Perfluorcarbon- und Perfluorsulfonsäuren

Beide Substanzklassen, Perfluoralkancarbon- und Perfluoralkansulfonsäuren, mit Kettenlänge üblicherweise zwischen 2 und 18 Kohlenstoffatome, werden ab einer Kettenlänge von C_4 auch als perfluorierte Tenside bezeichnet.

Ausgehend von PFOA ($\text{F}(\text{CF}_2)_7\text{COO}^-$) oder PFOS ($\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{SO}_3^-$) können verschiedene Salze gebildet werden (Buck, 2011):

- ▶ $\text{F}(\text{CF}_2)_7\text{CO}_2\text{-Y}^+$ bzw.
- ▶ $\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{SO}_3\text{-Y}^+$

wobei Y^+ das Gegenion darstellt, beispielsweise mit $\text{Y}^+ =$

- ▶ M^+ Metallsalz,
- ▶ NH_4^+ Ammoniumsalz (z.B. APFO).

Aus den perfluorierten Sulfonyl- und Carbonylfluoriden können weitere Verbindungen derivatisiert werden mit $\text{Y} =$

- ▶ NR_2 Amid,
- ▶ R Alkylester.

Vor allem bei der elektrochemischen Fluorierung entstehen nicht nur lineare, sondern vor allem auch verzweigte Moleküle (Abbildung 4).

Vor Beginn der 2000er Jahre war Perfluorooctylsulfonylfluorid (PFOSF) ($\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{SO}_2\text{F}$) das wichtigste Ausgangssubstrat für die Herstellung einer Reihe von Chemikalien. Bereits in Anwesenheit von Wasser hydrolysiert PFOSF zu PFOS. Durch Derivatisierung können beispielsweise die in Tabelle 1 gezeigten Verbindungen synthetisiert werden.

Tabelle 1 Wichtige Derivate des PFOSF

Verbindungsgruppe	Allgemeine Strukturformel	Kettenlängen
Perfluoroalkylsulfonamide	$\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{SO}_2\text{NR}^1\text{R}^2$	mit R^1 und R^2 als Alkylgruppen unterschiedlicher Länge
Sulfonamidalkohole	$\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	mit $n = 1$ oder 2
Sulfonamidacrylate	$\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$	mit $n = 1$ oder 2

Die wichtigsten PFAS-Verbindungsklassen sind in Tabelle 2 zusammengestellt (Buck et al., 2011; Wang et al., 2013).

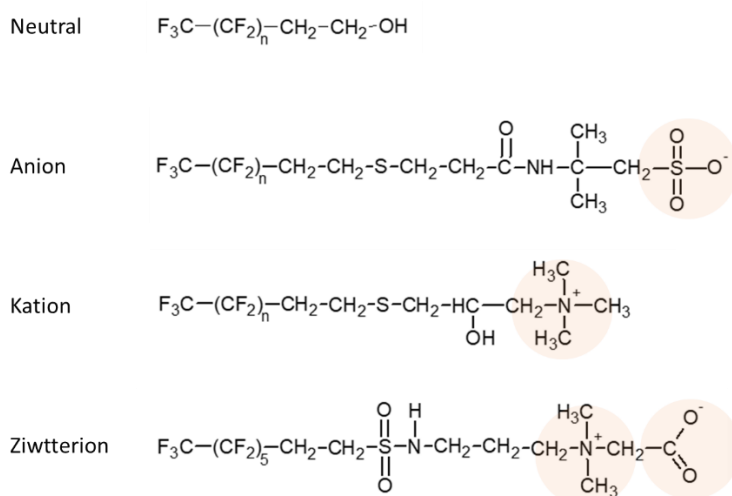
Tabelle 2 Struktur der wichtigsten chemischen Gruppen

Verbindungsgruppen	Kurzbezeichnung	Allgemeine Strukturformel	Kettenlängen
Perfluorierte Alkansäuren			
Perfluorierte Alkancarbonsäuren	PFCA	$\text{F}(\text{CF}_2)_x\text{COOH}$	$x = 2, 3, 4, \dots$
Perfluorierte Alkansulfonsäuren	PFSA	$\text{F}(\text{CF}_2)_x\text{SO}_3\text{H}$	$x = 2, 3, 4, \dots$
Perfluoroalkylsulfinsäuren	PFSiA	$\text{F}(\text{CF}_2)_x\text{S}(\text{OH})\text{O}$	$x = 4, 6, 8, \dots$
Perfluorierte Phosphorsäuren	PFPA	$\text{F}(\text{CF}_2)_x\text{PO}(\text{OH})_2$	$x = 4, 6, 8, \dots$
Perfluoroalkylphosphinsäuren	PFPIA	$\text{F}(\text{CF}_2)_x\text{PO}(\text{OH})(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$	$x, y = 6, 8$
Precursor			
Fluorotelomeralkohole	FTOH	$\text{F}(\text{CF}_2)_x\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$x = 2, 4, 6, \dots$
Fluorotelomerolefine	FTO	$\text{F}(\text{CF}_2)_x\text{CH}=\text{CH}_2$	$x = 4, 6, 8, \dots$
Fluorotelomersulfonsäuren	FTS	$\text{F}(\text{CF}_2)_x\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$	$x = 2, 4, 6, \dots$
Fluorotelomerjodide	FTI	$\text{F}(\text{CF}_2)_x\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$	$x = 4, 6, 8, \dots$
Perfluoroalkyljodide	PFAI	$\text{F}(\text{CF}_2)_x\text{I}$	$x = 4, 5, 6, \dots$
Perfluoroalkylsulfonamide	FASA	$\text{F}(\text{CF}_2)_x\text{SO}_2\text{NH}_2$	$x = 4, 5, 6, \dots$
N-Methyl-Perfluoroalkansulfonamide	MeFASA	$\text{F}(\text{CF}_2)_x\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_3)$	$x = 4, 5, 6, \dots$
N-Ethyl-Perfluoroalkansulfonamide	EtFASA	$\text{F}(\text{CF}_2)_x\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_3$	$x = 4, 5, 6, \dots$
Perfluoroalkylsulfonamidethanole	FASE	$\text{F}(\text{CF}_2)_x\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$x = 4, 5, 6, \dots$
N-Methyl-Perfluoroalkansulfonamidethanole	MeFASE	$\text{F}(\text{CF}_2)_x\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$x = 3, 4, 5, \dots$
N-Ethyl-Perfluoroalkansulfonamid-	EtFASE	$\text{F}(\text{CF}_2)_x\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$x = 2, 3, 4, \dots$

Verbindungsgruppen	Kurzbezeichnung	Allgemeine Strukturformel	Kettenlängen
ethanole			
Fluortelomerphosphatmonoester	monoPAP	$F(CF_2)_xCH_2CH_2OP(O)(OH)_2$	$x = 4, 6, 8, \dots$
Fluortelomerphosphatdiester	diPAP	$F(CF_2)_xCH_2CH_2OP(O)OCH_2CH_2(CF_2)_yF$	$x = 4, 6, 8, \dots$
Intermediate der Biotransformation (vgl. Kapitel 6)			
Fluortelomercarboxylsäure	FTCA	$F(CF_2)_xCH_2COOH$	$x = 2, 4, 6, \dots$
Fluortelomer ungesättigte Carboxylsäuren	FTUCA	$F(CF_2)_xCF=CHCOOH$	$x = 1, 3, 5, \dots$
Fluortelomeraldehyde	FTAL	$F(CF_2)_xCH_2CHO$	$x = 2, 4, 6, \dots$
Fluortelomer ungesättigte Aldehyde	FTUAL	$F(CF_2)_xCF=CHCHO$	$x = 3, 5, 7, \dots$
Perfluorierte Aldehyde	PFAL	$F(CF_2)_xCHO$	$x = 4, 5, 6, \dots$

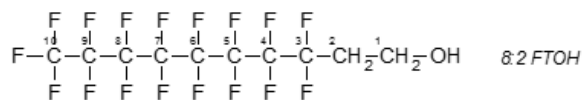
Der nicht-fluorierte Rest der Precursor kann sowohl negativ (anionisch) geladen (Carboxylate, Sulfonate, Phosphate), positiv (kationisch) geladen (quartäre Ammoniumverbindungen) oder neutral (Sulfonamide) sein (Abbildung 5).

Abbildung 5 Beispiele unterschiedlich geladener Precursor



Eine bedeutende Gruppe stellen die Fluortelomeralkohole (FTOH) dar. Sie zählen zu den polyfluorierten Verbindungen. FTOH bestehen aus einer geradzahligen Kette perfluorierter Kohlenstoffatome mit einer endständigen Ethanolgruppe. FTOH sind in der Regel unverzweigt, enthalten insgesamt eine gerade Anzahl C-Atome und dissoziieren nicht. Der Grund für die fehlende Verzweigung ist, dass die Stoffe bzw. die Ausgangsprodukte über Fluortelomerisierung hergestellt wurden. Die allgemeine Summenformel der FTOH lautet $F(CF_2)_{2n}CH_2CH_2OH$. Die Bezeichnung der Fluortelomeralkohole erfolgt der „X:Y FTOH“-Systematik. Dabei bezeichnet X die Anzahl der perfluorierten und Y die Anzahl der nicht-fluorierten Kohlenstoffatome. Der wichtigste Vertreter der Fluortelomeralkohole ist 8:2 FTOH (Abbildung 6).

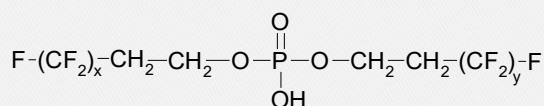
Abbildung 6 Struktur des 8:2 FTOH



Ausgehend von FTOH lassen sich eine große Anzahl Verbindungen herstellen, man spricht dann auch von fluortelomerbasierten Verbindungen. Beispiele sind Perfluoralkylbetaine³, die vermehrt in modernen Feuerlöschschäumen zur Anwendung gekommen sind.

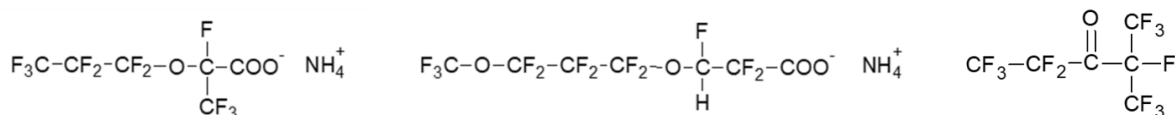
Zur Gruppe der Telomerverbindungen gehören auch die polyfluorierten Alkylphosphate (PAP). PAP können als Monoester (monoPAP), Diester (diPAP) und Triester (triPAP) vorkommen. Industrielle PAP-Gemische bestehen hauptsächlich aus diPAPs, mono- und triPAPs. Die Nomenklatur für PAP basiert, ähnlich wie bei FTOH, auf der Anzahl der perfluorierten Kohlenstoffatome im Verhältnis zu den fluorfreien Kohlenwasserstoffbindungen im Molekül. diPAPs mit zwei unterschiedlich langen perfluorierten Kohlenstoffketten werden mit der Nomenklatur x:2/y:2 diPAP dargestellt; dies wird aus Abbildung 7 deutlich.

Abbildung 7 Strukturformel von x:2/y:2 diPAP



Neben den Precursoren, die zu analytisch erfassbaren Verbindungen biotransformiert werden können (Kapitel 6), wurden in jüngerer Vergangenheit vermehrt auch sogenannte Non-Precursor eingesetzt. Beispiele dafür sind GenX (Ammonium-2,3,3,3-tetrafluor-2-(heptafluorpropoxy)propanoat, CAS-Nr. 62037-80-3) (Wang et al., 2013) und ADONA (Ammonium-4,8-dioxa-3H-perfluornonanoat, CAS-Nr. 958445-44-8) (Gordon, 2011) (Abbildung 8). Beide Verbindungen sind Polyfluorpolyethercarboxylate. Es ist davon auszugehen, dass die Etherbindung (Sauerstoffbrücke zwischen zwei Kohlenstoffatomen) ähnlich stabil ist wie die CF₂-CF₂-Bindung. Der in Feuerlöschschäumen eingesetzte Stoff Novec 1230 ist ebenfalls ein Non-Precursor.

Abbildung 8 Strukturformeln von Gen X, ADONA und Novec 1230 (von links nach rechts)



Die Non-Precursor werden vor allem als Ersatzstoffe für die inzwischen regulierten PFAS eingesetzt. So dient ADONA beispielsweise als Ersatz für PFOA (Wang et al., 2017).

³ Betaine sind eine quartäre Ammoniumverbindung (vgl. Abbildung 5).

Jüngere Untersuchungen haben eine Reihe weiterer PFAS-Verbindungen identifiziert (Baduel et al., 2017; Barzen-Hanson u. Field, 2015). Besonders bedeutsam scheinen in diesem Zusammenhang die ultrakurzkettigen Perfluoralkansulfonate⁴:

- ▶ Perfluorethansulfonate (PFEtS) (C₂)
- ▶ Perfluorpropansulfonate (PFPrS) (C₃)

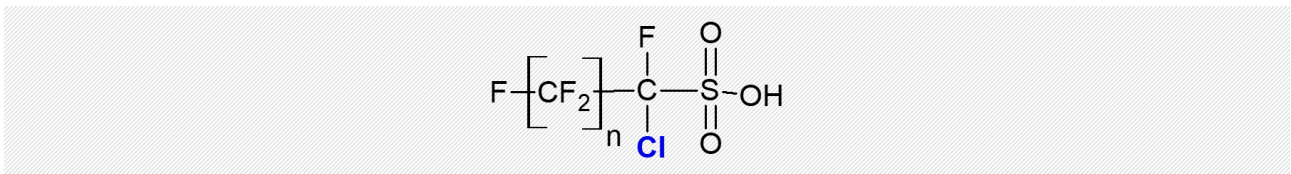
Diese wurden in fünf untersuchten Feuerlöschschäumen in Konzentrationen von max. 13 mg/L (PFEtS) bzw. 270 mg/L (PFPrS) nachgewiesen. Im Grundwasser wurden diese Verbindungen schon im zweistelligen µg/L-Bereich gefunden (Barzen-Hanson u. Field, 2015). Es ist nicht ausgeschlossen, dass die ultrakurzkettigen Verbindungen als Nebenprodukte im Produktionsprozess (ECF) entstehen. Es ist anzunehmen, dass diese Verbindungen keinerlei Sorption zeigen. Ericson Jogsten und Yeung (2017) zeigten, dass beide Verbindungen in vergleichsweise hohen Konzentrationen im Grundwasser schwedischer Flughäfen und Galvaniken nachgewiesen werden können.

Baduel et al. (2017) haben Extrakte des Betons einer Feuerlöschübungsgrube untersucht und 12 verschiedene PFAS-Klassen nachgewiesen, darunter auch bisher unbekannte Klassen wie:

- ▶ Chlorierte Perfluoroalkylsulphonate $C_nF_{2n}Cl-SO_3^-$ / $C_nF_{2n-1}Cl_2-SO_3^-$
- ▶ Perfluoroalkensulphonate $C_nF_{2n-1}SO_3^-$
- ▶ Keton-Perfluoroalkylsulphonate $C_nF_{2n-1}SO_4^-$

In einer Untersuchung von Barzen-Hanson et al. (2017) wurden in von Feuerlöschschäumen beeinträchtigtem Grundwasser sogar 40 PFAS-Klassen nachgewiesen. Das Vorkommen von chlorhaltigen PFAS wurde bestätigt. Die wahrscheinlichste Struktur einer dieser chlorhaltigen Verbindungen ist in Abbildung 9 gezeigt.

Abbildung 9 Strukturformel eines Chlor-Perfluoralkansulfonates

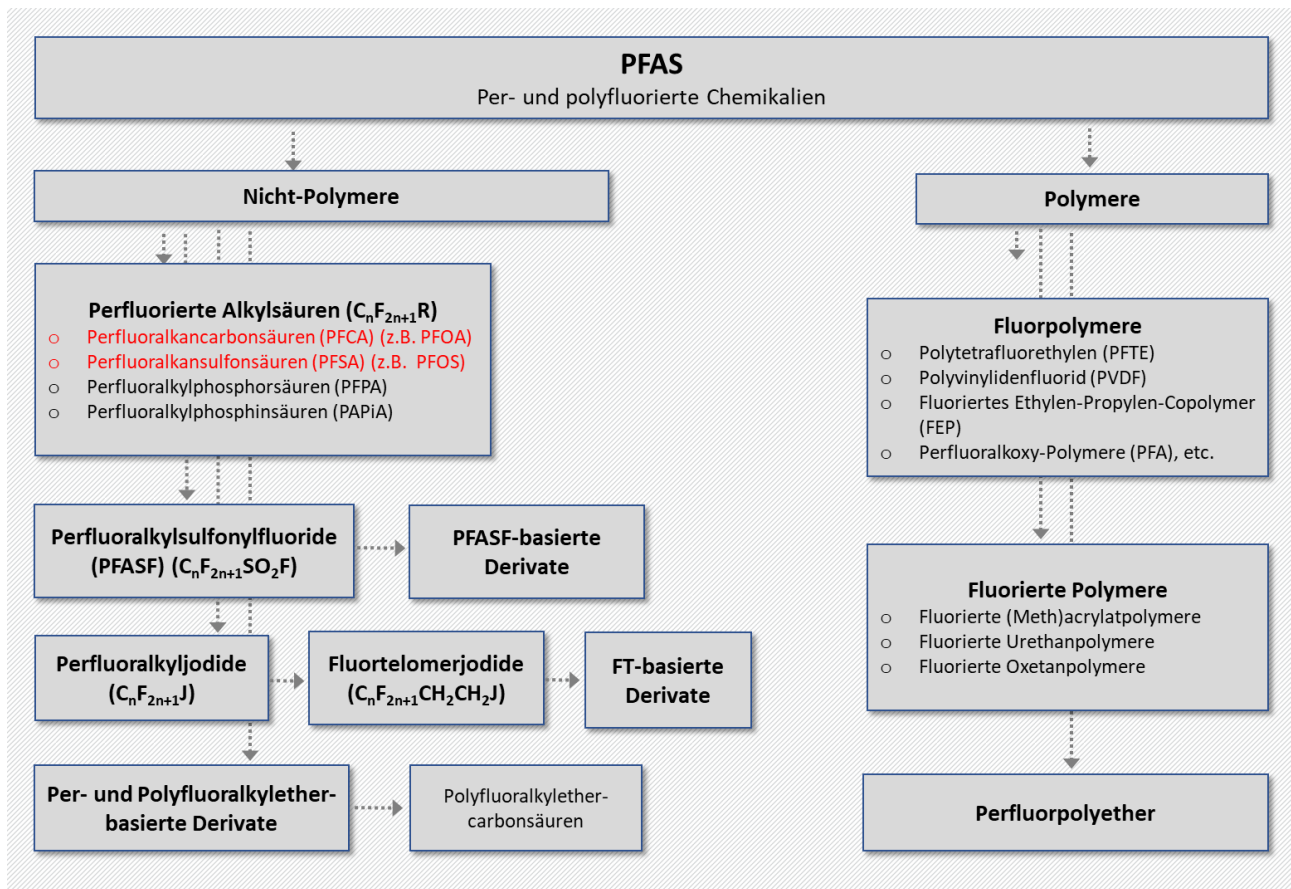


Ferner wurde mittels Non Target Analytik (NTA) an hoch belasteten Proben die Präsenz von 2H-Perfluorcarbonsäuren ($F(CF_2)_n-CH_2-COOH$) unterschiedlicher Kettenlänge ($n = 3...16$) nachgewiesen.

Neben Einzelmolekülen zählen auch Polymere (z.B. Teflon: Polytetrafluorethylen; PTFE) zu den PFAS (Teng, 2012). Einige fluorierte Polymere, wie z. B. bestimmte fluorierte Polyacrylate (auch als Fluorcarbonharze (FCH) bezeichnet), werden für eine wasser- und schmutzabweisende Behandlung von Textilien eingesetzt. Bei der Herstellung der Polymere werden weder PFOA noch PFOS verwendet. Eine zusammenfassende Einteilung der PFAS ist in Abbildung 10 gezeigt.

⁴ Analytische Nachweismethode: Flüssigkeitschromatographie mit Quadrupol Time-of-Flight Massenspektrometrie ohne Anreicherung/Reinigungsschritte (LC-QTOF-MS/MS).

Abbildung 10 Einteilung der PFAS



Quelle: Gellrich, 2014; Knepper et al., 2014

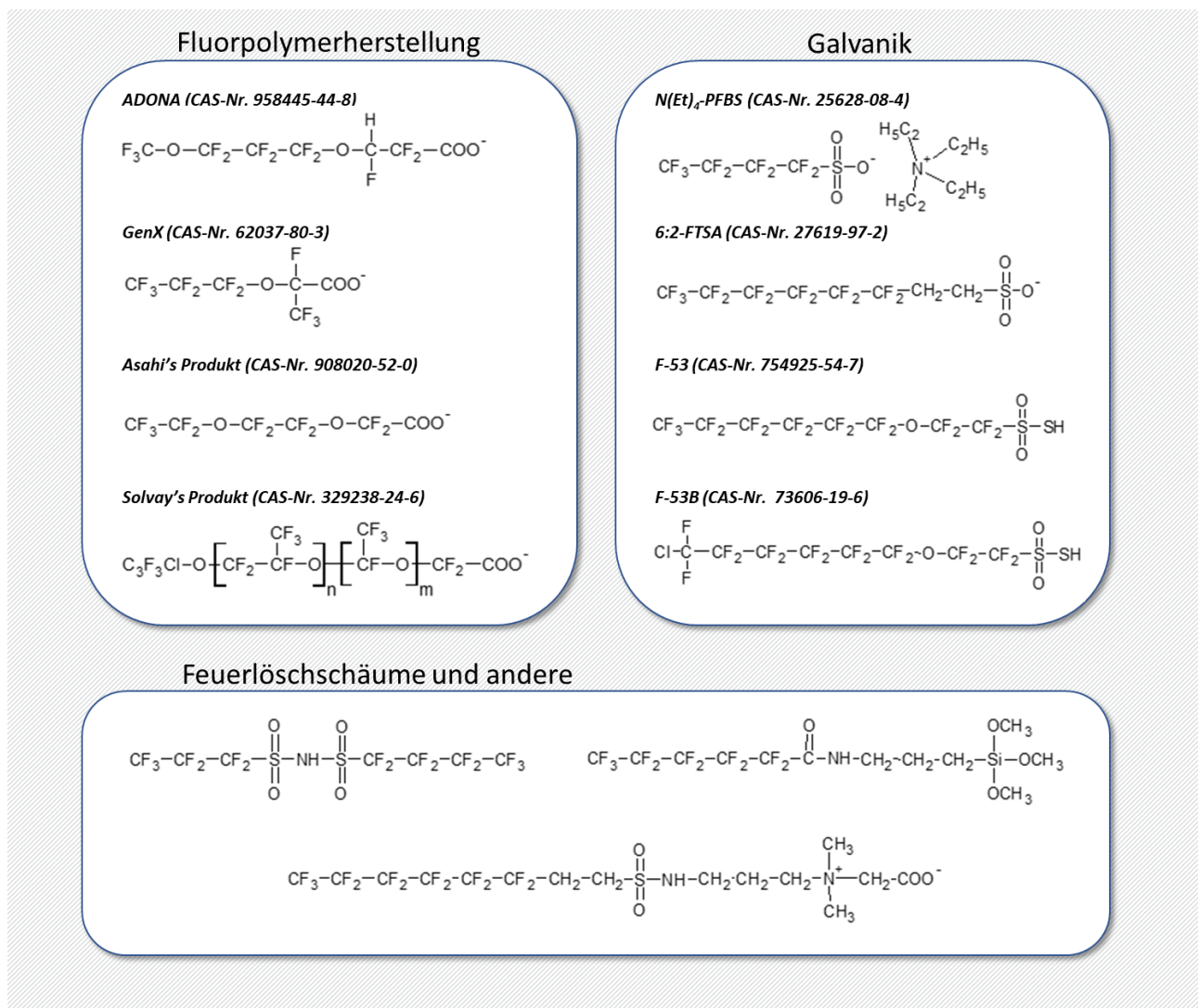
Übersicht über die Stoffgruppen und deren Nomenklatur (Zusammenfassung)

PFAS (Poly- und perfluorierte Alkylsubstanzen) umfassen etwa 5.000 chemische Substanzen. Die perfluorierten Verbindungen lassen sich in zwei Klassen einteilen: Perfluorcarbonsäuren und Perfluorsulfonsäuren. Die wichtigsten Vertreter dieser beiden Klassen sind PFOA und PFOS. Die sogenannten Precursor (Vorläufersubstanzen zu perfluorierten Verbindungen) besitzen neben der perfluorierten Kette unterschiedlicher Länge einen oder mehrere unterschiedlich große nicht-fluorierte Molekülreste. Die Precursor können im neutralen pH-Wert-Bereich nicht-ionisch, anionisch, kationisch oder zwitterionisch sein. PFAS sind auch Ausgangssubstanzen zur Herstellung von Polymeren mit Teflon als dem bekanntesten Produkt. Innerhalb der Polymere gibt es ebenfalls zahlreiche verschiedene Molekülklassen.

3 PFOS/PFOA-Ersatzstoffe

Mit dem Verbot, dem Auslaufen der Produktion sowie der Verwendung langkettiger PFAS wie PFOA und PFOS haben die Hersteller von Fluorchemikalien ihre Produktion auf PFAS mit kürzeren Ketten (z.B. Perfluorcarbonsäuren mit der Kettenlänge ≤ 6) und fluorierten Ersatzstoffen wie z.B. GenX, ADO-NA und 9 F53-B10 umgestellt (Kemi, 2015; Wang et al., 2013). Bei vielen handelt es sich um Perfluoralkylethersäuren (PFEA) (C-O-C-Verbindungen), die vermutlich genauso stabil sind wie die perfluorierten Kohlenstoffketten (Abbildung 11).

Abbildung 11 Fluorierte Ersatzstoffe in verschiedenen Industriebereichen



Quelle: Wang et al., 2013

ADONA wird seit dem Jahr 2008 statt PFOA als Ersatzprodukt (Prozessierungshilfe) eingesetzt. Aufgrund der bisher vorliegenden Kenntnisse zu ADONA muss von einem deutlich günstigeren toxikologischen Profil als PFOA und PFOS ausgegangen werden. Negative gesundheitliche Wirkungen, auch langfristige, sind somit nach derzeitigem Kenntnisstand nicht zu erwarten (Fromme et al., 2016).

GenX, als Ersatzstoff für PFOA, wird offensichtlich weltweit recht häufig eingesetzt. In einer Untersuchung von Flüssen in drei Ländern konnte er nachgewiesen werden (Deutschland: 108 ng/L, Niederlande: 91,5 ng/L, China: 3.830 ng/L). Detaillierte Untersuchungen des Rheins in der Nähe einer fluorchemischen Produktionsanlage in den Niederlanden ergaben eine maximale GenX-Konzentration von 812 ng/L an der ersten Probenahmestelle stromabwärts der Produktionsanlage (Gebbink et al., 2017). In den USA wurde GenX in Konzentrationen oberhalb des gesundheitlichen Orientierungswertes (vgl. Anhang B) in an die Bevölkerung abgegebenem Trinkwasser nachgewiesen (Hopkins et al., 2018).

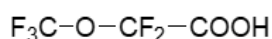
GenX ist der Handelsname für das Ammoniumsalz von Hexafluorpropylenoxididmersäure (HFPO-DA). GenX dient als Ersatz für Ammoniumperfluorooctanoat, dem Ammoniumsalz von PFOA und wird als Verarbeitungshilfsmittel bei der Herstellung von Fluorpolymeren wie Polytetrafluorethylen (PTFE) verwendet. GenX wird auch als

- ▶ HFPO-DA (2,3,3,3-Tetrafluoro-2-((1,1,2,2,3,3,3-heptafluorpropoxy)propansäure) (CAS-13252-13-6) oder
- ▶ (Ammonium) FRD-902 / FRD-903 (CAS-62037-80-3)

bezeichnet. Da alle Verbindungen bei neutralem pH dissoziieren, wird in der Umwelt wie bei den meisten PFAS lediglich das Anion detektiert.

Abbildung 12 Ethercarbonsäuren als Nebenprodukte der GenX-Produktion

Monoether-Carboxylsäuren



Beispiel:

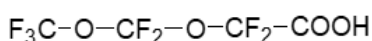
Perfluor-2-methoxyessigsäure (PFMOAA)

(C₃HF₅O₃)

Molekulargewicht: 180,0

CAS-Nr. 674-13-5

Multiether-Carboxylsäuren



Beispiel:

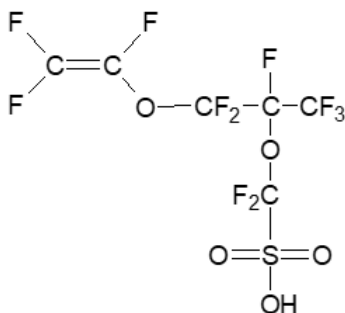
Perfluor-2-dioxahexansäure (PFO2HxA)

Molekulargewicht: 246,0

(C₄HF₇O₄)

CAS-Nr. 39492-88-1-5

Multiether-Sulfonsäuren



Beispiel:

Ethansulfonsäure, 2-[1-[[difluor[(1,2,2-trifluoroethoxy)methyl]-1,2,2,2-tetrafluoroethoxy]-1,2,2-tetrafluoroethyl]ethanesulfonic acid (Naphion-Nebeprodukt 1)

(C₇HF₁₃O₅S)

Molekulargewicht: 443,9

CAS-Nr. 29311-67-9

Quelle: Wang et al., 2013

Während für die industriellen Produkte (Säure, Salze) physikochemische Parameter bestimmt worden sind, liegen fast keine Daten für das Anion vor. Aus den Daten ist abzuleiten, dass GenX bei sehr geringen pH-Werten schon vollständig dissoziiert vorliegt, es sehr löslich ist und kaum an die Bodenmatrix bindet. Wie alle perfluorierten Verbindungen ist auch GenX nicht abbaubar. Insgesamt weist es im Grundwasserleiter eine hohe Mobilität auf (Hopkins et al., 2018).

Die Untersuchung eines hochbelasteten Standortes in den USA ergab eine Reihe weiterer Verbindungen, die in die folgenden drei Klassen fallen:

- ▶ Monoethercarbonsäuren (C₃₋₆),
- ▶ Multiethercarbonsäuren (mit bis zu vier Ether-Sauerstoffatomen),
- ▶ Multiethersulfonsäuren.

Beispiele dieser drei Gruppen sind in Abbildung 12 gezeigt. Es wird angenommen, dass diese Verbindungen Nebenprodukte sind, die bei der Herstellung von GenX und Nafion-Membranen⁵ anfallen.

Analytische Standards für die Analyse von GenX sind verfügbar, nicht aber für die in Abbildung 12 gezeigten Verbindungen.

PFOS/PFOA-Ersatzstoffe (Zusammenfassung)

Mit dem Verbot, dem Auslaufen der Produktion, sowie der Verwendung langkettiger PFAS wie PFOA und PFOS haben die Hersteller ihre Produktion auf PFAS mit kürzeren Ketten (z.B. PFAA $\leq C_6$) und auf fluoridierte Ersatzstoffe, wie z.B. GenX und ADONA umgestellt. Letztere gehören zu den Perfluoralkylethersäuren (PFEA). Daneben gibt es eine Reihe weiterer industriell eingesetzter Perfluoralkylether, wie beispielsweise Perfluoralkylethersulfonate.

4 Analytischer Nachweis

4.1 Probennahme und Probenvorbereitung

Die beiden PFAS-Analysenormen (DIN 38407-42 und DIN 38414-14) schreiben vergleichsweise wenig zur Probennahme vor. Aufgrund der Tatsache, dass PFAS jedoch in vielen Haushaltsprodukten vorkommen und angesichts der niedrigen Nachweisgrenzen für PFAS-Analysen, besteht die Befürchtung von Querkontaminationen bei der Probennahme. In der Folge wurden von einigen internationalen Organisationen Probennahmenvorschriften entwickelt, die sehr weit in das Verhalten der Probennehmer eingreifen (Tabelle 3) (Environmental Sciences Group, 2015; NGWA, 2017; Transport Canada, 2016; MTM Research Centre, 2017). Es wird dem Feldpersonal sicherheitshalber nahegelegt, diese Vorgaben einzuhalten. Darüber hinaus sollten folgende Maßnahmen ergriffen werden:

- ▶ Häufiger Wechsel der verwendeten Nitril-Handschuhe.
- ▶ Regelmäßige Reinigung der eingesetzten Gerätschaften: sämtliche Probenahmegeräte einschließlich Phasenmessgerät und Lichtlot, die an den Probenahmestellen benutzt worden sind, sind zwischen den Probenahmen zu reinigen. Seifen, die laut den entsprechenden Sicherheitsdatenblättern keine Fluor-Tenside enthalten, sind zur Reinigung geeignet. Das Wasser, welches zur Dekontamination der Probenahmegeräte genutzt wird, muss vom Labor als „PFAS-frei“ deklariert worden sein.
- ▶ Größere Gerätschaften (z.B. Bohrgeräte) sollten zunächst mit Trinkwasser unter hohem Druck abgewaschen und danach nochmals abgespült werden.

Grundwasser. Nach den beiden PFAS-Analysenormen sind zur Wasserprobennahme mit Methanol gereinigte und getrocknete Zentrifugenröhrchen aus Polypropylen (50 ml⁶) mit Schraubverschluss aus Polypropylen geeignet. Glasflaschen mit geeigneten Verschlüssen werden von dem genormten Verfahren (Kapitel 4.2) zugelassen.

Eine im Jahr 2019 durchgeführte Studie (Woudneh et al., 2019) zeigte, dass nicht nur Glas, sondern auch HDPE PFAS sorbieren (auch wenn die meisten offiziellen internationalen Richtlinien HDPE-Gefäße fordern). Deshalb sollte der gesamte Flaschenansatz aufgearbeitet werden.

⁵ Nafion ist ein perfluoriertes Copolymer, das als ionische Gruppe eine Sulfongruppe enthält. Es wurde in den späten 1960er-Jahren als eine Modifikation von Teflon entwickelt. Nafion gehört zu den Ionomeren und ist ein eingetragenes Warenzeichen.

⁶ In der Regel werden 0,5 Ltr. Probe entnommen.

Die Gefäße sind vollständig mit der Wasserprobe zu füllen und bis zur Aufarbeitung (nicht länger als 14 Tage) kühl (4 °C) zu lagern. Längere Lagerzeit kann durch erhöhte Adsorption der Verbindungen an die Gefäßwand zu Verlusten führen. Die Zugabe von 5 Vol.-% Methanol zur Probe verringert die Verluste durch Sorption. Die dadurch verursachte Verdünnung muss jedoch bei der Auswertung der Ergebnisse berücksichtigt werden. Ferner konnte gezeigt werden, dass auch bei 4 °C eine aerobe mikrobielle Transformation der (teilweise kommerziell analysierten) Precursor während der Probenlagerung auftritt (Woudneh et al., 2019). Es ist daher zu empfehlen, die Probe zu konservieren (Unterdrückung der mikrobiellen Aktivität beispielsweise mit Natriumazid). Es ist noch zu prüfen, ob diese Inaktivierung der mikrobiellen Aktivität mit der späteren Aufbereitung und Analyse interferiert.

Die beiden Analysenormen schreiben keine Vermeidung der Exposition der Proben gegenüber Sonnenlicht vor. Da einige polyfluorierte PFAS jedoch photokatalytisch umsetzbar sind, sollte dennoch eine Exposition gegenüber dem Sonnenlicht durch Verwendung braungefärbter Probenahmegefäße vermieden werden.

Beim Vorliegen von leichtflüchtigen Stoffen (z.B. FTOH) sind gasdichte Probengefäße zu verwenden und diese vollständig und ohne Gasphase zu befüllen und anschließend gasdicht zu verschließen. Die Lagerung muss bei 4 °C erfolgen. Untersuchungen haben gezeigt, dass bereits nach 24 h mit 10 % Verlust durch die Lagerung gerechnet werden muss (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2012). Die Probenahmegefäße sollten möglichst nur einmal geöffnet und rasch aufgearbeitet werden.

Neuere systematische Untersuchungen (Denly et al., 2019) haben mithilfe von Auslaugungstests (24 h, Trinkwasser) überprüft, inwieweit die in Tabelle 3 angegebenen strikten Vorgaben erforderlich sind. Viele Materialien (u.a. Aluminiumfolie, Tonpfropfen, Haftnotizen, Luftpolsterfolie, Passiv-Diffusionsbeutel, PVC, bestimmte Bänder der Grundwasserlote, wiederverschließbare Aufbewahrungsbeutel aus Kunststoff, Silikonschläuche und HDPE) eluierten keine PFAS. Dagegen eluierten beispielsweise Feldbücher (Einband und Seiten), Probenetiketten, Nitrilhandschuhe und PTFE-beschichtete Materialien (Polytetrafluorethylen) PFAS. Mit einigen Ausnahmen (u.a. Probennahmeschläuche, Messstellenausbaumaterial) ist bei klassischen Grundwasserprobenahmen die Kontaktzeit zwischen Probenahmeequipment und Probe sehr kurz, so dass die Gefahr einer Querkontamination gerade bei ergiebigen Grundwassermessstellen gering ist. Vorsicht geboten ist allerdings z.B. beim Einsatz von Passivsammlern.

Boden. Bodenproben werden mittels Rammkernsonde oder Liner gewonnen und in methanolgespülte Weithalsgefäße mit Schraubverschluss und Dichtung aus Polyethen abgefüllt. Die Ränder der Gefäße sind vor dem Verschließen auf Verunreinigungen zu prüfen.

Die notwendige Probenmenge richtet sich nach der Korngröße und muss ausreichend groß sein, damit nach der Probenvorbehandlung die Laboruntersuchung sowie gegebenenfalls die Bereitstellung von Rückstellproben gewährleistet werden können.

Die Probenahme bei diffusen Quellen (z. B. flächige Ablagerungen in der Landwirtschaft; angelehnt an das Beprobungsschema für landwirtschaftlich genutzte Flächen; Barth et al., 2000) unterscheidet sich von der Probenahme bei Punktquellen; es werden in der Regel Mischproben aus mehreren Einstichen hergestellt.

Für Bodenproben, die flüchtige PFAS enthalten, bietet sich nach Entnahme die Aufbewahrung in Schraubkappengläsern und Übersichtung mit Methanol an (entsprechend der Konservierung BTEX- und LCKW-kontaminierter Bodenproben). Diese Methode ist jedoch für PFAS nicht validiert.

Tabelle 3: Übersicht der nicht zulässigen und zulässigen Gegenstände bei der PFAS-Probenahme ⁷

Nicht zulässige Gegenstände	Zulässige Gegenstände
Ausrüstung, Feldarbeiten	
Teflon®-haltige Materialien (Rohre, Schöpfer, Klebebänder, Sanitärkleber)	Materialien aus Polyethylen (HDPE) oder Silikon (auch fluoridfrei, geeignet für AOF-Analytik)
Lagerung der Proben in LDPE-Behältern	Azetat-Liner (Direct-Push-Verfahren), Silikon-Verrohrungen
Wasserfeste Notizblöcke	Lose Papierblätter
Klemmbretter aus Plastik, Ordner, feste Spiralblöcke	Holzfaser- oder Aluminium-Klemmbretter
Eddings® und Filzstifte	Kugelschreiber
Post-It-Haftzettel	Lose Papierblätter
Chemische (blaue) Kühlakkus	„Reguläres“ Eis
Bekleidung und persönliche Schutzausrüstung	
Bekleidung oder wasserabweisende, wasserfeste oder mit Fleckenschutz behandelte Gore-Tex™-haltige Bekleidung	Merhfach gewaschene Bekleidung aus synthetischen und natürlichen Fasern (bevorzugt Baumwolle)
Mit Weichspüler behandelte Kleidung	Kleidung ohne Einsatz von Weichspüler
Gore-Tex™-Schuhe oder Jacken	Schuhe mit Polyurethan und Polyvinylchlorid (PVC)
Tyvek®-Overalls	Baumwollkleidung
Kosmetika, Feuchtigkeitscremes, Handcremes oder ähnliche Produkte am Morgen der Probenahme bei der Körperpflege/ beim Duschen	Sonnencremes und Insektensprays, in denen nachweislich keine PFAS enthalten sind.
Probenahmebehälter	
Behälter aus LDPE oder Glas	Behälter aus HDPE oder Polypropylen
Verschlusskappen mit Teflon®	Unbeschichtete Polypropylen-Verschlusskappen
Regenfälle	
Wasserfeste oder wasserabweisende Regenbekleidung	Regenbekleidung aus PU und gewachsenen Materialien. PFAS-freier Pavillon, der nur vor oder nach der Probenahme berührt oder umgesetzt wird
Dekontamination der Ausrüstung	
Decon 90	Alconox® und/oder Liquinox®
Wasser aus einem Brunnen im Untersuchungsbereich	Trinkwasser vom örtlichen Versorger
Lebensmittel	
Sämtliche Lebensmittel und Getränke (Ausnahmen sind in der rechten Spalte aufgeführt)	Wasser in Flaschen und isotonische Getränke dürfen nur in den Aufenthaltsbereich mitgenommen und auch nur dort konsumiert werden

⁷ Auch wenn manche Vorgaben in der Praxis nur schwer durchführbar erscheinen, wurden sie an dieser Stelle dennoch aufgenommen, vor allem auch um Möglichkeiten für Querkontaminationen aufzuzeigen.

Eluat. Die Eluierbarkeit der PFAS von Boden- oder anderen Feststoffproben können mittels des Säulenverfahrens nach DIN 19528 oder mit Schüttelverfahren geprüft werden. Allgemein empfohlen wird jedoch das Schüttelverfahren mit Wasser-/Feststoffverhältnis 2:1 nach DIN 19529.

Die DIN-gerechte Eluaterstellung lässt je nach apparativer Ausstattung des Labors sowie dem Verhalten der Probe bei der Aufbereitung Entscheidungsspielräume zu. Sinnvoll wäre es daher für die Zukunft, eine klare Anleitung auf Grundlage der DIN zur Herstellung von Eluaten für die PFAS-Analytik festzulegen

Bodenluft. Leichtflüchtige Telomeralkohole können im Prinzip auch in der Bodenluft auftreten. Untersuchungen zur Relevanz der PFAS in der Bodenluft oder gar Protokolle für die Entnahme von Bodenluftproben liegen derzeit jedoch noch nicht vor. Für die Außenluft und Innenraumluft ist ein Probenahmeverfahren beschrieben, das gegebenenfalls für die Beprobung der Bodenluft adaptiert werden kann. Hierbei werden Perfluoralkansäuren in einem Low-Flow Verfahren über methanolgespülte, bei 500 °C 2 h lang ausgeheizte Glasfaserfilter in Edelstahlkartuschen auf Polyurethan-Schäume (PU) sorbiert und dann im Labor eluiert (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2012). Flüchtige Verbindungen können mit C18-Festphasenextraktion-Patrone (SPE) oder XAD-2-Harze sorbiert werden. Beide Sorptionsmittel haben sich als hoch wirksam zur Probenahme flüchtiger und halbflüchtiger PFAS aus der Luft erwiesen (Liu u. Avendaño, 2013; Jahnke et al., 2007). Darüber hinaus sind auch PU-Schäume zur Sorption von Fluortelomeralkoholen geeignet.

Mit Extraktion mit Methanol und nachfolgender GC-PCI-MS-Analytik konnten Bestimmungsgrenzen von 0,2 – 2,5 pg/m³ je nach Verbindung erzielt werden.

In der Atmosphäre liegen PFOA, PFOS, deren Homologe und vermutlich auch der überwiegende Anteil der flüchtigeren PFAS (wegen deren hoher Tendenz zur Bindung an Boden) partikelgebunden vor. Diese werden vor allem auf dem bei der Luftprobennahme verwendeten Glasfaserfilter zurückgehalten. Daher ist eine Analyse des Filters unerlässlich. Da vor allem weniger stark sorbierende Verbindungen von den Partikeln desorbiert werden, ist eine nur vergleichsweise kurze Probenahmedauer empfehlenswert. Andernfalls muss auch der PU-Schaum extrahiert und analysiert werden. Nach dem Bayerischen Landesamt für Umwelt (2010) ist bei einer Probenahme von ≤ 3 Tagen die Analytik des Glasfaserfilters ausreichend für die Bestimmung von ≥ C₇-Perfluoralkancarbonsäuren und die Perfluoralkansulfonsäuren.

Probenvorbereitung. Bei Bodenproben werden die PFAS durch ultraschallunterstützte Extraktion mit Methanol aus der trockenen, homogenisierten Probe extrahiert. Proben mit höherem Wassergehalt (Sedimente, Klärschlamm) sind vorzugsweise durch Gefriertrocknung zu trocknen. Alternativ hierzu kann die Trocknung auch bei 40 °C erfolgen (höherer Zeitaufwand).

Zur Homogenisierung wird die trockene Probe mit einer Analysenmühle so weit zerkleinert, dass 95 % des Mahlgutes ein Sieb der Maschenweite von 250 µm passieren können. Unter diesen Bedingungen werden homogene Prüfproben erhalten, aus denen repräsentative Teilproben für die Analytik entnommen werden. Um eine möglichst hohe Ausbeute der Extraktion mit Methanol zu erzielen, wird Ultraschall (1 h, 40 °C) eingesetzt. Der Überstand (Extrakt) wird abgenommen. Zu beachten ist, dass ein längerer Aufschluss in der Kugelmühle zu PFAS-Minderbefunden führen kann.

Zur Analyse der nicht-polaren PFAS werden die Wasserproben im Rahmen der Probenvorbereitung einer Flüssig-Flüssig-Extraktion mit MTBE unterzogen. Der Extrakt wird mit Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer bei 40 °C und 400 mbar mit akzeptablen Verlusten eingeeengt (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2012). Bei der Aufkonzentrierung der Telomersäuren wird in der Regel auf den Waschschriff verzichtet, da die Verluste dabei zu groß sind.

Biologisches Gewebe wird mit einer Dichlormethan/Methanol-Mischung extrahiert. Pflanzenextrakte benötigen einen nachfolgenden Reinigungsschritt um die Matrixeffekte zu vermindern (Jahnke et al., 2007). Andere Studien verwenden ausschließlich Methanol als Extraktionsmittel (Theobald et al., 2007).

QA/QC. Zur Sicherstellung und Kontrolle der Qualität sind neben angemessenen Probennahmen auch die entsprechenden Probenlaufzettel (*Chain-of-Custody*) lückenlos zu generieren, zu überprüfen und dokumentieren.

Wegen der hohen Gefahr der Querkontamination empfiehlt sich vor allem bei PFAS die Herstellung von Qualitätskontrollproben:

- ▶ *Hintergrundprobe.* Eine Hintergrundprobe (in der Regel eine Stichprobe) wird aus einem Gebiet, Wasserkörper oder einer ähnlichen Stelle wie der untersuchten Stelle entnommen, befindet sich jedoch in einem Areal, das nachweislich keine, einem bekannten Eintrag zuordenbare Schadstoffe enthält.
- ▶ *Waschwasser.* Das bei der Dekontamination von Geräten anfallende Waschwasser wird am Ende des Dekontaminierungsvorgangs aufgefangen und analysiert (Stichproben, einmal pro Tag).
- ▶ *Doppelprobe.* Bei der Probennahme wird zunächst das doppelte Volumen gesammelt. Das Material wird nach dem Mischen in zwei Sätze von Behältern aufgeteilt (*Split Sample*). Beide Sätze von Behältern werden zur Analyse eingereicht, wobei ein Satz als *Originalprobe* bezeichnet wird, der andere als *Teilprobe*. Bei großen Studien (mehr als 20 Proben) werden ca. 5 % aller Proben als Doppelproben entnommen.

4.2 Genormte Verfahren (Übersicht)

Zur Analyse der polaren poly- und perfluorierten Verbindungen können folgende DIN-Verfahren angewendet werden:

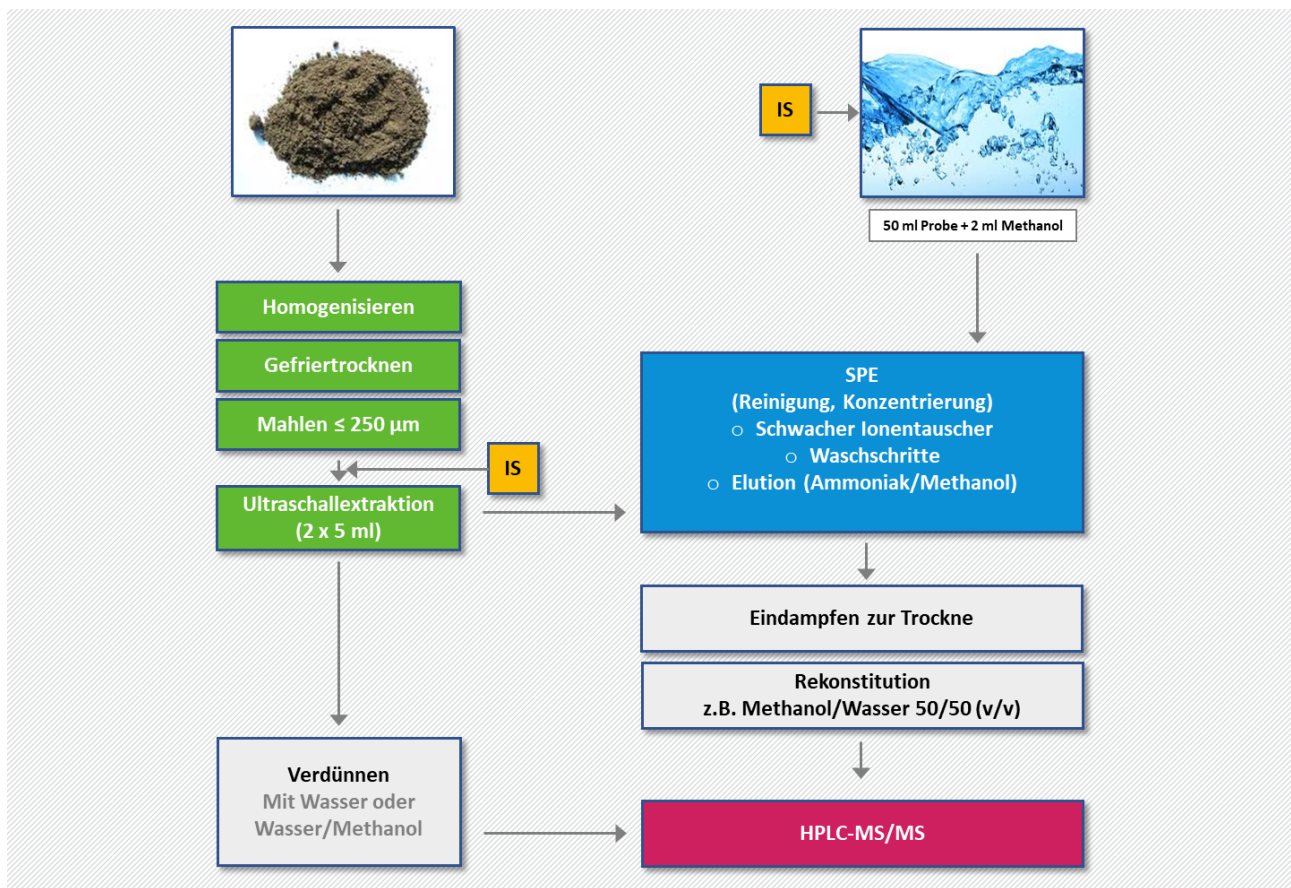
- ▶ Wasserproben: DIN 38407-42:2011-03 (F 42) Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFAS) in Wasser - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion (F42)⁸.
- ▶ Boden: DIN 38414-14 (S14) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Teil 14: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFAS) in Schlamm, Kompost und Boden – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) (S14)⁹.

Das S14-Verfahren eignet sich zur Analyse von Sediment, Klärschlamm, Kompost und Boden. Der generelle Analysengang beider Verfahren ist in Abbildung 13 gezeigt.

⁸ Validierungsdokument zu DIN 38407-42, Oktober 2011.

⁹ Validierungsdokument zu DIN 38414-14, Oktober 2011.

Abbildung 13 Analysegang nach DIN 38407-14 und DIN 38407-42 (IS: Interner Standard)



Quelle: Lange., 2014, verändert

Das Verfahren nach DIN 38407-42 unterteilt sich in drei Schritte: SPE-Anreicherung, HPLC-Trennung und MS-MS-Detektion. Es ist ausgelegt auf die Analyse polarer, gering konzentrierter Schadstoffe. Bei der Fest-Flüssig-Extraktion (SPE, *Solid Phase Extraction*) erfolgt durch die Wahl der Festphase (hier: Anionentauscher) eine Beschränkung auf polare, positiv geladene Stoffe, die an den Anionentauscher binden und nicht flüchtig sind. Die SPE dient zur Selektierung, Aufkonzentrierung der PFAS und Entfernung von Störkomponenten. Andere Perfluorverbindungen, die keine Säuregruppe im Molekül enthalten, wie z.B. das Perfluoroctansulfonsäureamid (PFOSA) und Fluortelomere, können mit diesem Verfahren, sofern ein Ionentauscher zu Anreicherung verwendet wird, nicht erfasst werden. Diese Verbindungen können nur aus der nicht-angereicherten Lösung analysiert werden.

Nach DIN 38414-14 können farblose und klare Bodenextrakte bzw. nach DIN 38407-42 hochkonzentrierte Wasserproben nach entsprechender Verdünnung auch ohne weitere Reinigung analysiert werden. Werden signifikante Matrixeinflüsse der Probe festgestellt, müssen die Proben über SPE gereinigt werden. Die Anwendbarkeit des genormten Analyseverfahrens auf andere Wasserarten, z. B. unbehandeltes Abwasser, wird nicht ausgeschlossen, sie muss jedoch im Einzelfall geprüft werden. Das gleiche gilt für die Feststoffuntersuchung. Auch in diesem Fall wird das Verfahren auf andere Probenarten, z.B. Düngemittel, nicht ausgeschlossen, muss jedoch im Einzelfall geprüft werden. In Verbindung mit der Festphasenextraktion kann das Verfahren grundsätzlich um Stoffe erweitert werden, die eine polare funktionelle Gruppe im Molekül aufweisen, z. B. um die Stoffe PFUnA, PFDoA, PFHpS, PFDoS und H4PFOS.

In dem Analysengang entstehen Verluste der Analyten bei verschiedenen Schritten der Analyse. Die „Wiederfindungsrate“ ist daher z.T. deutlich geringer als 100 %. Insbesondere bei der Analyse von Böden variiert zudem die Wiederfindungsrate von Boden zu Boden sehr stark. Daher wird der Probe in der Regel ein isotoopenmarkierter Vergleichsstandard (interner Standard¹⁰) zugegeben, wie z.B. ¹³C₄-PFBA. Dies bedeutet, dass vier Kohlenstoffatome des Moleküls durch das schwere ¹³C-Isotop¹¹ ausgetauscht sind. Beide verhalten sich hinsichtlich der Verluste bei der Aufarbeitung, Chromatographie und Ionisierung gleich, unterscheiden sich aber bei der Detektion durch die unterschiedlichen Molekulargewichte deutlich.

Die Trennung und quantitative Bestimmung der Schadstoffe erfolgt durch eine Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie, gekoppelt mit massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS). Bei der Quantifizierung wird das Verhältnis der Fläche des Analyten in der Probe zum entsprechenden internen Standard bestimmt. Für die Kalibrierung dürfen nach der Norm nur unverzweigte PFAS¹² eingesetzt werden. Bei der Auswertung wird als Konvention jeweils die gesamte Peakfläche des linearen und aller verzweigten, detektierten Isomere eines Analyten ermittelt und über die Kalibrierung der entsprechenden unverzweigten Komponente ausgewertet. Bei der Quantifizierung wird vorausgesetzt, dass die nichtlinearen Isomere, die unmittelbar vor dem linearen PFOS eluieren, den gleichen Response-Faktor zeigen wie das lineare PFOS, obwohl dies nicht hundertprozentig der Fall ist. Der analytische Fehler liegt bei ca. 20 %.

Diese Konvention wurde vereinbart, um die verzweigten Isomere bei der Quantifizierung berücksichtigen zu können, da ihre Anteile besonders bei PFOS maßgeblich sein können und eine chromatographische Trennung aller Isomere unter den üblichen Bedingungen nicht möglich ist. Hinzu kommt, dass die notwendigen Reinsubstanzen für die Kalibrierung für die meisten Isomere nicht zur Verfügung stehen.

Derzeit ist in kommerziellen Laboren die Analyse von ca. 30 Verbindungen möglich, einschließlich der in Feuerlöschschäumen in höheren Mengen vorkommenden Produkte Capstone A und Capstone B (BG jeweils 15 ng/l). Darüber hinaus sind eine Reihe weiterer polarer Verbindungen wie beispielsweise die Telomersäuren (Abbaumetabolite der Telomeralkohole) mit dieser Methode nachweisbar (Trier et al., 2011; Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2012). Dies hat jedoch bisher noch keinen Eingang in die kommerziellen Analysen gefunden.

Zwischenzeitlich gibt es auch Labore, die für sich in Anspruch nehmen, durch eine höhere Anreicherung PFAS (vor allem PFOS) mit einer Bestimmungsgrenze im Bereich der JD-UQN (Umweltqualitätsnorm, jährlicher Durchschnitt) analysieren zu können. Für PFOS wird eine BG von 0,2 ng/L angegeben.

Das Analyseverfahren lässt sich auch auf Eluate anwenden. Die DIN-Normen machen keine Aussagen dazu, wie das Eluat abfiltriert werden soll; es kommen die Vorschriften der jeweiligen Elutionsverfahren zum Tragen. Die meisten Labore verwenden Zentrifugation in Glasbechern anstatt der Filtration. Die Sorption an die Glasbecher wird rechnerisch ausgeglichen.

Die angegebenen Massenkonzentrationen (in µg/L bzw. µg/kg TS) werden auf die jeweilige Säure bezogen. Weitere Verfahren als die oben angegebenen wurde bisher noch nicht genormt.

¹⁰ Nach der DIN 38407-42:2011-03 (F 42) ist für die Untersuchung von Proben ausschließlich die interne Standardisierung zulässig. Dabei müssen mindestens für die Stoffe PFBA, PFHxA, PFOA und PFOS entsprechende ¹³C-markierte Verbindungen als interne Standards eingesetzt werden. Stoffe, für die kein eigener interner Standard eingesetzt wird oder für die kein Standard verfügbar ist, dürfen auf andere interne Standards bezogen werden, sofern die Wiederfindungsraten der Analyten im gleichen Bereich liegen, wie die der internen Standards. Diese Anforderung ist jedoch nicht immer erfüllt, so dass sich grundsätzlich die Verwendung weiterer interner Standards, besonders für Stoffe, die regelmäßig vorgefunden werden, empfiehlt.

¹¹ Alternativ zum Kohlenstoff kann auch der Sauerstoff isotopisch markiert sein. Das am häufigsten auftretende ¹⁶O-Isotop wird dann durch das schwerere ¹⁸O ersetzt.

¹² Verzweigte Isomere treten insbesondere bei den Verbindungen PFOA, PFHxS und PFOS auf.

4.3 Adsorbierbare organische Fluorverbindungen (AOF)

Gegenwärtig kann nur eine sehr kleine Anzahl von PFAA-Precursor wie beispielsweise N-Ethylperfluoroctansulfonamidoessigsäure und N-Methylperfluoroctansulfonamidoessigsäure durch kommerzielle Laboratorien quantitativ analysiert werden. Daher bestand besonderes Interesse an einem Summenparameter ähnlich dem AOX¹³. Die AOF-Methode basiert auf der Sorption der organischen Fluorverbindungen auf synthetischer Aktivkohle mit niedrigem Fluorgehalt (Lange, 2014). Die Kohle wird unter Zugabe von Wasser in einer Sauerstoffatmosphäre bei 950 – 1.000 °C vollständig ohne Rußbildung verbrannt (Hydropyrolyse). Die Verbrennungsgase (HF, CO₂ u.a.) werden in neutraler oder alkalischer Lösung adsorbiert, welche einem Ionenchromatographen aufgegeben wird. Die Analyse im Ionenchromatographen erfolgt auf Fluorid. Dieses als *Combustion Ion Chromatography* (CIC) bezeichnete Verfahren (Wagner et al., 2013; Lange, 2014, 2014A) erreicht eine Bestimmungsgrenze von 1,0 µg/L Fluor. Dies entspricht ausschließlich auf PFOS bezogen einer Bestimmungsgrenze von 1,54 µg/L. In Bezug auf die aktuell diskutierten Bewertungsmaßstäbe (der vorgeschlagene GFS-Wert für PFOS beträgt 0,23 µg/L) ist diese Bestimmungsgrenze sehr hoch. Das Verfahren ist auf Bodeneluate anwendbar. Der AOF mit einer BG von ≤ 5 µg/L wird bereits kommerziell angeboten.

Es lag bereits eine DIN-Norm im Entwurf aus dem Jahr 1996 vor (DIN 38409-29:1996-01, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) - Teil 29: Bestimmung der gelösten, adsorbierbaren organisch gebundenen Fluorverbindungen (AOF) (H 29) (*German standard methods for the examination of water, waste water and sludge - General measures of effects and substances (group H) - Part 29: Determination of dissolved, absorbable organically bound fluorine (AOF) (H 29)*). Dieser Entwurf beruhte jedoch auf einem vom oben beschriebenen etwas abweichenden Verfahren und wurde zurückgezogen.

Das oben beschriebene Verfahren befindet sich zurzeit im Normungsprozess. Es ist noch nicht abzusehen, wann dieser abgeschlossen sein wird. Es ist damit zu rechnen, dass sich das neue AOF-Verfahren spätestens nach Abschluss der Normung rasch bei den kommerziellen Laboren etablieren wird, auch wenn die dafür notwendigen Analysengeräte nicht zur Standardausrüstung gehören und derzeit nur bei wenigen Laboren bereits vorhanden sein dürften. Mit zunehmender Nachfrage wird vermutlich auch der Preis für diese Analytik sinken, so dass zu erwarten ist, dass es als flächenhafte Screening-Analytik eingesetzt werden kann.

Gegenwärtig dürfte die Anwendung auf ausgewählte Proben beschränkt bleiben, mit dem Ziel zu prüfen, ob neben den kommerziell bestimmbaren Verbindungen weitere PFAS, vor allem Precursor, vorliegen. Im Hinblick auf die Einhaltung von (noch nicht verbindlichen) Grenzwerten wird jedoch immer die Einzelstoffanalytik erforderlich sein.

Bei dem korrespondierenden Parameter AOX (*adsorbable organic halogenides*) ist bekannt, dass es zumindest in organikreichen Wässern (z.B. Deponiesickerwasser) zu einer Einbindung von Halogenen in die organische polymere Matrix (Huminstoffe) kommt. Dadurch kann der AOX-Wert sehr hoch werden, obwohl ihm keine entsprechende Konzentration an Einzelsubstanzen gegenübersteht. Ähnliches ist für den AOF zu vermuten. Das bedeutet, dass der AOF in organikreichen Wässern möglicherweise eingeschränkt geeignet ist für eine sichere Erfassung fluororganischer Verbindungen mit geringer Molekülgröße.

Da der erste Schritt eine Sorption an Aktivkohle ist, kann es zu AOF-Minderbefunden kommen, wenn die Proben einen vergleichsweise hohen Anteil kurzkettiger PFAS (vor allem PFBA) aufweisen.

¹³ Der AOX erfasst keine Fluorverbindungen.

Bei der Entnahme von Proben und der Analyse des AOF ist insbesondere auf Blindwertfreiheit zu achten. So schließen sich sämtliche teflonhaltigen Materialien aus. Die benutzten Materialien müssen nicht nur PFAS-, sondern auch fluorfrei sein. Für die Probenahmeschläuche und für Dichtungen bieten sich Silikone an.

Wegen der derzeit noch vergleichsweise hohen Bestimmungsgrenze (1 µg/L Fluor) und der Tatsache, dass sich die einzelnen PFAS-Verbindungen hinsichtlich ihres Gefährdungspotentials deutlich unterscheiden, aber beim AOF nur als Summe erfasst werden, soll der AOF zur Orientierung dienen und eine Einzelstoffanalytik nicht ersetzen. Daher ist der AOF wegen einer geringeren Empfindlichkeit nicht geeignet zur Überprüfung von Überschreitungen der Beurteilungswerte.

4.4 Extrahierbare organische Fluorverbindungen (EOF)

Analog zu dem AOF-Verfahren wurde das EOF-Verfahren für Böden und andere Feststoffmatrices entwickelt. Dabei werden die fluorierten Verbindungen mit Methanol aus einer Bodenprobe extrahiert. Anorganisches Fluorid wird mittels Ionenaustausch aus dem Extrakt entfernt. Die Fluorverbindungen werden verascht und das Fluor mittels einer Ionenchromatographie quantifiziert (*Combustion Ion Chromatography*). Die Bestimmungsgrenze liegt zwischenzeitlich bei 10 µg/kg. Ein Defizit der EOF-Analytik besteht in der für die Methode notwendigen Vortrocknung des Bodenmaterials, da hier bereits flüchtige Komponenten wie Fluortelomeralkohole aus der Probe entfernt werden.

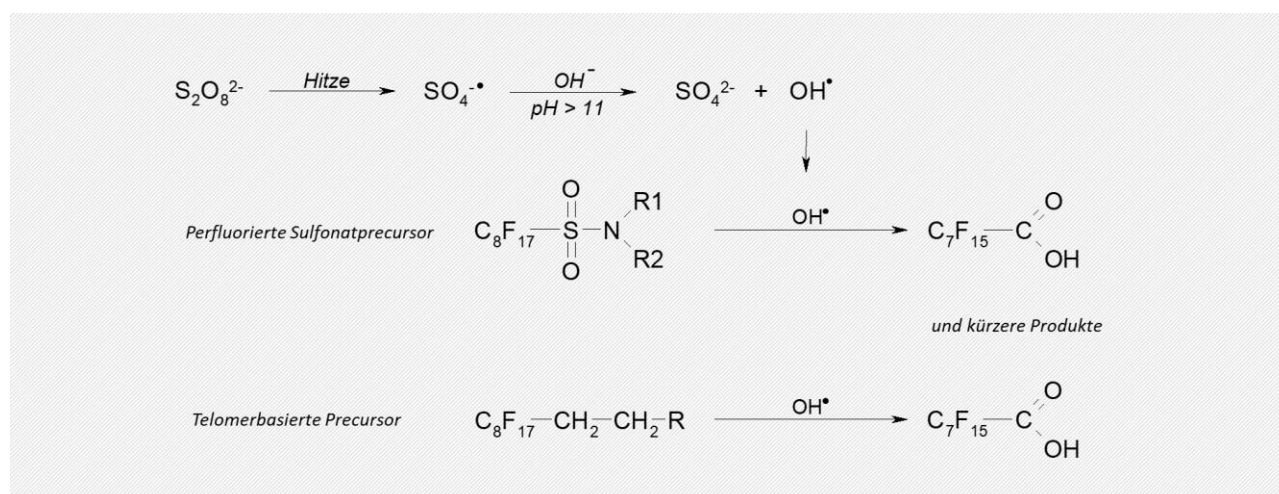
Die EOF-Analytik wurde bereits auf die Analyse von Pflanzenproben adaptiert (BG: 25 mg/kg) (Nürnberg et al., 2018b).

Bestrebungen, diese Methode zu normen, gibt es derzeit noch nicht.

4.5 Precursor-Oxidation

Ein anderes Verfahren zur Quantifizierung nicht analysierbarer unbekannter PFAS (als Summenparameter) besteht in der Oxidation sämtlicher Verbindungen mit Hilfe von Hydroxylradikalen (Houtz und Sedlak, 2012; Casson und Chiang, 2018) (Abbildung 14).

Abbildung 14 Analyse auf Gesamtmasse der oxidierbaren Precursor



Quelle: Houtz u. Sedlak, 2012

Dieses TOP-Verfahren (*Total Oxidizable Precursor*) ist auf Precursor der Perfluorcarbon- und -sulfonsäuren anwendbar. Die Hydroxylradikale werden durch Thermolyse von Persulfat im Basischen generiert. Die generierten Radikale führen zur Abspaltung sämtlicher funktioneller Gruppen und nichtfluorierter Reste unter Bildung von Perfluorcarbonsäuren. Allerdings kann auch die CF_2 -Kette des Precursors in dem Oxidationsschritt verkürzt werden, so dass eine Reihe unterschiedlicher, aber mit herkömmlichen Verfahren analysierbarer Verbindungen entsteht. Das Verfahren macht es erforderlich, die Probe einmal vor und einmal nach der Oxidation zu analysieren.

Das Verfahren ist sowohl für Böden als auch für Wasser geeignet. Der Probenvorbereitungs- und Analysengang für Böden umfasst zusammengefasst folgende Schritte:

- ▶ Zugabe von ^{13}C -markierten PFAS-Referenzsubstanzen (^{13}C -6:2-FTS; interner Standard).
- ▶ Zugabe von Methanol, Ultraschallbehandlung.
- ▶ Abzentrifugieren des Extrakts, Einengen bis ins Trockene.
- ▶ Rekonstituieren mit Acetonitril-Wasser-Gemisch.
- ▶ Analyse mit HPLC-MS/MS.

Zur Oxidation wird ein Teil des Methanolextrakts bis ins Trockene eingengt und folgender Behandlung unterzogen:

- ▶ Lösen mit wässriger Persulfat/Natriumhydroxid-Mischung (60 mM/125 mM).
- ▶ Erhitzen (90 °C für 6 Stunden).
- ▶ Abkühlen und neutralisieren (pH 7).
- ▶ Zugabe von Acetonitril und Analyse.

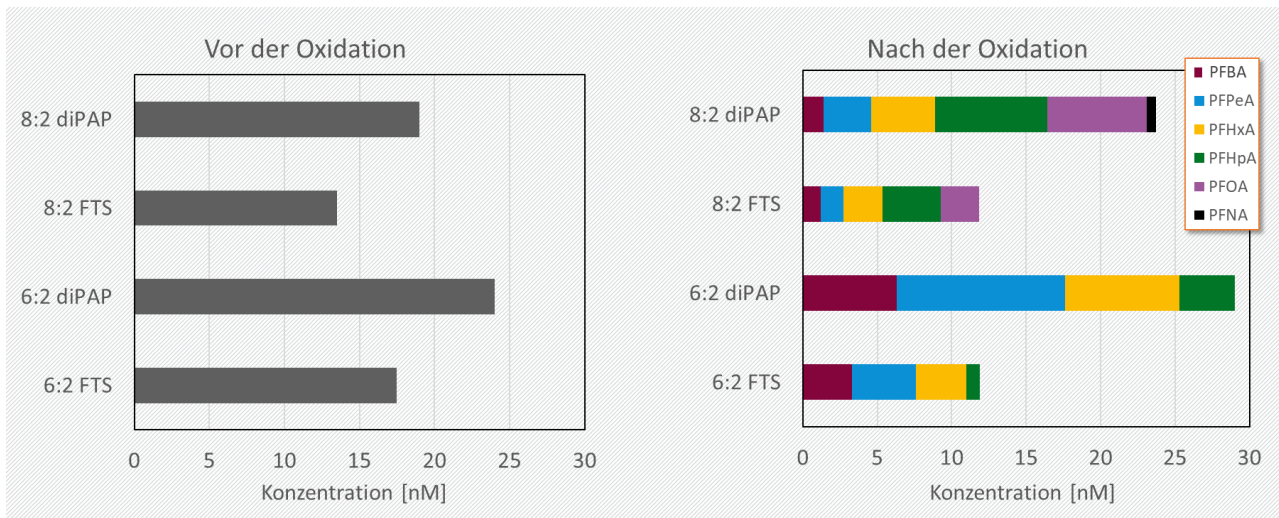
Die Wasserproben werden mit den internen Standards und Acetonitril versehen und direkt analysiert. Zur Oxidation wird ein Teil der Probe mit Persulfat/Natriumhydroxid versehen und wie die Bodenprobe erhitzt. Anschließend wird die Probe neutralisiert, Acetonitril zugegeben und analysiert.

Durch die Oxidation werden ausschließlich Perfluoralkancarbonsäuren und keine Perfluoralkansulfonsäuren gebildet.

Bei den Massenbilanzen des TOP-Assays werden bislang aufgrund der analytischen Begrenzung bei den PFCA nur Kettenlängen ab C_4 erfasst. Die Tatsache, dass jedoch auch PFAA $< \text{C}_4$ entstehen, wurde analytisch zwischenzeitlich nachgewiesen. Die Bildung von Perfluorpropansäure (PFPrA) (C_3) und Trifluoressigsäure (TFA) (C_2) findet jedoch nur in vergleichsweise geringem Umfang statt. Auf jeden Fall führt dies zu einem Minderbefund bei der TOP-Analytik. Daher besteht das Erfordernis, die kurzkettigen PFAA in die Analytik zu inkorporieren. Dies ist jedoch nicht trivial, da bei dem oxidativen Aufschluss hohe Mengen an Sulfat entstehen, die Matrixeffekte verursachen, welche die Quantifizierung der bei der HPLC-MS/MS-Bestimmung früh eluierenden sehr kurzkettigen PFAA behindert, so dass eine sichere Quantifizierung nicht gegeben ist (Nürnberg et al., 2018b).

Die Überprüfung des Verfahrens mit Reinsubstanzen (Abbildung 15) ergab bei den PAP nach der Oxidation eine höhere Konzentration an Perfluoralkancarbonsäuren als tatsächlich gebildet werden kann, vermutlich bedingt durch die schlechtere Wiederfindung der PAPs selbst. Bei den FTS war die Wiederfindung etwas geringer. Diese Ergebnisse zeigen eine hohe Genauigkeit des Verfahrens und den Umstand, dass vermutlich nur ein geringer Anteil der Verbindungen zu $< \text{C}_4$ -PFAA oxidiert werden.

Abbildung 15 Wiederfindung der PFAS nach Oxidation



Quelle: Houtz u. Sedlak, 2012

Der pH-Wert sollte nach der Oxidation > 3,5 betragen, damit die Wahrscheinlichkeit der Kettenverkürzung auf < C₄-Verbindungen gering bleibt. Unter Umständen können der Probe ¹³C-markierte Perfluoralkancarbonsäuren und -sulfonsäuren zugegeben werden (Stabilitätssurrogate). Wird die ¹³C-Markierung in der Summe der Perfluoralkancarbonsäuren und -sulfonsäuren (gegebenenfalls nach Kettenverkürzung) vollständig wiedergefunden, sind keine < C₄-Verbindungen entstanden. Wichtig ist dabei die Lage der ¹³C-Markierung (endständig).

Zur Überprüfung der Vollständigkeit der Oxidation wird eine Teilprobe (Boden bzw. Wasser) mit dem markierten internen Standard ¹³C-6:2 FTS (Precursor) versehen und wie die restlichen Proben behandelt. Aus der nach der Oxidation verbliebenen ¹³C-6:2 FTS-Konzentration wird das Ausmaß der Oxidation berechnet.

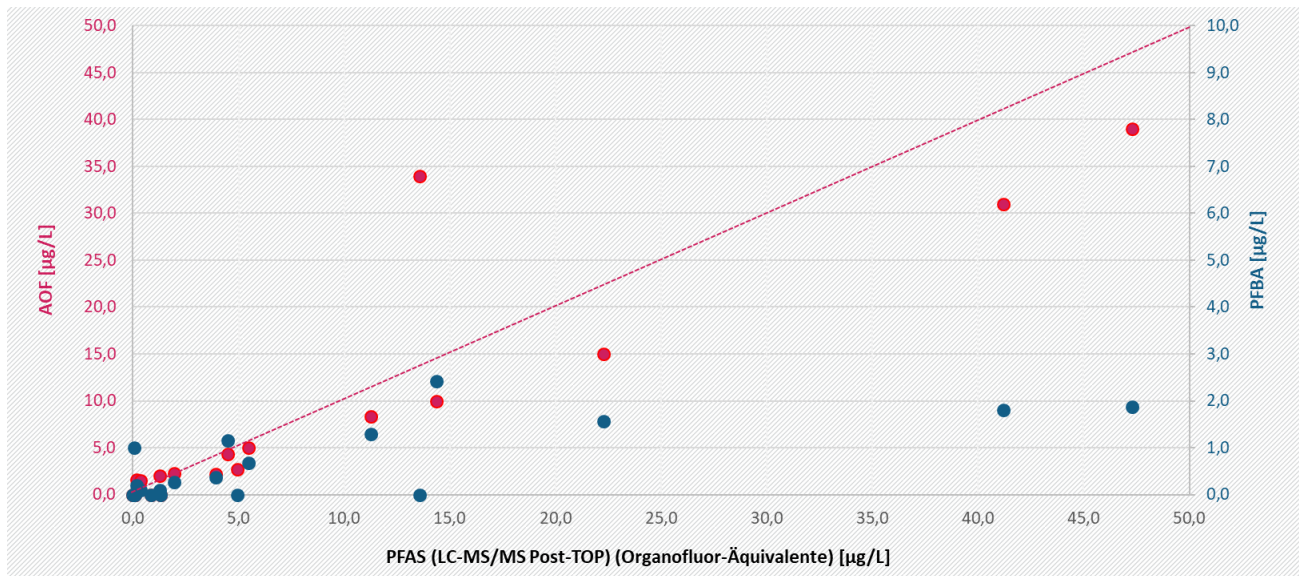
Matrixbestandteile der Proben (vor allem hohe C_{org}-Gehalte) können einen signifikanten Anteil der Oxidationskraft zehren. Unter Umständen muss der Oxidationsschritt wiederholt werden, um eine vollständige Precursor-Oxidation zu erreichen. Vor- und Nachteile der Analysenmethode sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Vor- und Nachteile des TOP-Verfahrens

Vorteile	Nachteile
Die Empfindlichkeit ist genauso hoch wie bei den normierten Analyseverfahren	Non-Precursor werden nicht erfasst
Das Verfahren erlaubt bedingt Aussagen über die Länge der perfluorierten Kette im Precursor	Die Oxidation führt partiell zu einer Verkürzung der perfluorierten Kette
Im Vergleich zum AOF geringere Minderbefunde im Bereich kurzkettiger PFAS (C4)	Totalverluste sind möglich durch Verkürzung auf < C ₄ , dadurch entstehen Minderbefunde nach der Oxidation

Abbildung 16 zeigt eine gute Korrelation des AOF mit dem TOP, der AOF führt jedoch systematisch zu Minderbefunden bei erhöhten PFBA-Konzentrationen. Der Vergleich TOP-Assay-EOF ergab weitgehend übereinstimmende Ergebnisse (Nürnberg et al., 2018b), bezogen auf den Fluorgehalt war die Relation TOP = 1,05·EOF.

Abbildung 16 Korrelation AOF und TOP



Quelle: Arcadis Germany GmbH, 2019

Das TOP-Verfahren wurde bereits auf Pflanzenproben adaptiert. Damit konnten signifikante Gehalte an Precursor in der Pflanze nachgewiesen werden (Nürnberg et al., 2018b).

4.6 Weitere Analyseverfahren

Speziell für die Bestimmung der Gruppe der polyfluorierten Alkylphosphate (PAP) in Bodenextrakten wurde von TZW, Karlsruhe ein halbquantitatives Verfahren entwickelt (Nürnberg et al., 2018a). Damit ist es möglich, die PAP von der Bodenmatrix zu extrahieren und mittels LC-MS-MS zu analysieren. Anwendbar ist das Verfahren auf die Verbindungen 6:2 di-PAP und 8:2 di-PAP (BG jeweils 5 µg/kg). Zur Quantifizierung verwendet werden die internen Standards ($^{13}\text{C}_4$)-6:2 di-PAP und ($^{13}\text{C}_4$)-8:2 di-PAP. Weitere Details zur Analyse finden sich u.a. bei Liu et al., 2013 und Gebbink et al., 2013.

Ein empfindlicher Nachweis von mono-PAP aus Bodenproben ist aufgrund ihrer inakzeptablen Wiederfindung bisher nicht möglich. Als Ursache dafür wird die Anfälligkeit dieser Verbindungen gegenüber enzymatischer Hydrolyse, hauptsächlich durch die Aktivität alkalischer Phosphatasen (AP) vermutet (Jackson und Mabury, 2012). Die Enzym-Inhibitoren 4-Nitrophenylphosphat und Bis-(p-Nitrophenyl)phosphat wurden eingesetzt, um mit Standard-Assays die Enzymaktivität von AP bestimmen zu können.

Telomeralkohole und andere nichtpolare PFAS können mit dem HPLC-MS/MS-Verfahren nicht erfasst werden. Zum einen werden sie unter den vorgegebenen Bedingungen der Festphasenextraktion nicht angereichert. Wesentlicher ist jedoch, dass das bei der HPLC-MS/MS verwendete Ionisierungsverfahren im Gegensatz zur GC-MS nicht zur Ionisierung der Telomeralkohole ausreicht. Für solche Verbindungen eignet sich daher die Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS). Erfahrungen liegen vor mit der Analyse von Abwässern. Die Extraktion und Anreicherung erfolgt mit guten Wiederfindungsraten mit hochreinem Methyl-tert-butylether (MTBE) (Flüssig/Flüssig-Extraktion). Die Bestimmungsgrenzen liegen nach Marzinkowski et al. (2013) bei 0,06 µg/L für 6:2-FTOH, 0,3 µg/L für 8:2 FTOH und 0,6 µg/L für 10:2 FTOH. Mit einem empfindlicheren Massenspektrometer lassen sich diese noch etwas verbessern.

Daneben wurde ein Headspace-GC-MS-Verfahren entwickelt, das ohne einen Anreicherungsschritt auskommt (Reagen, 2009). Die GC-PCI-MS (Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung mit positiver chemischer Ionisierung) eignet sich ebenfalls als ein robustes Analyseverfahren für flüchtige Verbindungen, wie z.B. FTOH, PFOSE und PFOSA. Zur Extraktion von Feststoffen und pastösen Proben kann auch das ASE-Verfahren¹⁴ verwendet werden. Nach ASE-Extraktion mit DCM (Dichormethan) (oder mit Methanol) kann ein Proben-Cleanup über SPE erfolgen. Ein Einengen sollte vermieden werden. Die Probe wird falls erforderlich mit einem Cellulosefilter (0,45 µm) filtriert. Mit der GC-PCI-MS nachweisbare Verbindungen sind z.B.:

- ▶ N-MeFOSA N-Methylperfluor-1-octansulfonamid
- ▶ N,N-Me2FOSA N,N-Dimethylperfluor-1-octansulfonamid
- ▶ N-EtFOSA N-Ethylperfluor-1-octansulfonamid
- ▶ N-MeFOSE 2-(N-Methylperfluor-1-octansulfonamid)ethanol
- ▶ N-EtFOSE 2-(N-Ethylperfluor-1-octansulfonamid)ethanol
- ▶ 4:2 FTOH 2-Perfluorbutylethanol
- ▶ 6:2 FTOH 2-Perfluorhexylethanol
- ▶ 8:2 FTOH 2-Perfluoroctylethanol
- ▶ 10:2 FTOH 2-Perfluordecylethanol
- ▶ 7:2 sFTOH 1-Perfluorheptylethanol.

Darüber hinaus gibt es eine Reihe weiterer Verfahren zur Quantifizierung der fluororganischen Verbindungen. Diese werden jedoch nur im Forschungsbereich eingesetzt (Gruber, 2011), es wird auf die jeweilige Fachliteratur verwiesen (Arsenault et al., 2008; Koc et al., 2011; Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2012; CRC, 2013).

Zwischenzeitlich ist es auch gelungen, das HPLC-MS/MS-Verfahren zu erweitern, so dass auch kürzerkettige Perfluorcarbonsäuren (C₂, C₃) nachgewiesen werden können (Nürnberg et al., 2018b).

Analytischer Nachweis (Zusammenfassung)

Zur Analyse der PFAS steht jeweils ein DIN-Verfahren (HPLC-MS-MS) für Boden und Grundwasser zur Verfügung. Diese Verfahren wurden erweitert, so dass derzeit etwa 30 Verbindungen kommerziell analysierbar sind. Wegen der großen Anzahl an PFAS wurden Summenparameter entwickelt wie das AOF-Verfahren (adsorbierbare organische Fluorverbindungen) für Grundwasser und das EOF-Verfahren (extrahierbare organische Fluorverbindungen) für Boden. Daneben gibt es noch das TOP-Verfahren (*Total Oxidizable Precursor*). Dabei wird die Probe (Boden oder Grundwasser) vor und nach einem Oxidations-schritt (der die vorhandenen Precursor in Perfluorcarbonsäuren umwandelt) analysiert. Die Konzentrationszunahme entspricht der Konzentration der Precursor.

Zahlreiche besondere Fragestellungen erfordern eine stetige Weiterentwicklung der Methoden. So wurden die meisten Methoden auf die Analyse von Pflanzen adaptiert. Daneben wurde eine Methode entwickelt, diPAP-Verbindungen quantitativ zu bestimmen. Das HPLC-MS/MS-Verfahren wurde erweitert um auch kurzkettige Perfluorcarbonsäuren (C₂, C₃) nachweisen zu können.

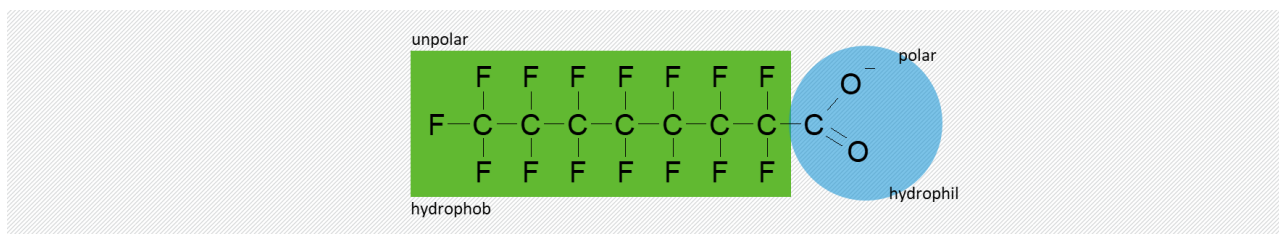
¹⁴ ASE = *Accelerated Solvent Extraction* (Extraktion mit erhöhtem Druck und Temperatur) (flüssig-fest-Extraktion)

5 Physikochemische Parameter

5.1 Struktur

Viele PFAS bestehen aus einer hydrophoben poly- oder perfluorierten Kohlenstoffkette und einem hydrophilen Kopf (z.B. einer Sulfonat- und bzw. Carboxylatgruppe) (Abbildung 17).

Abbildung 17 Tensidstruktur der PFAS



Quelle: LANUV NRW, 2011

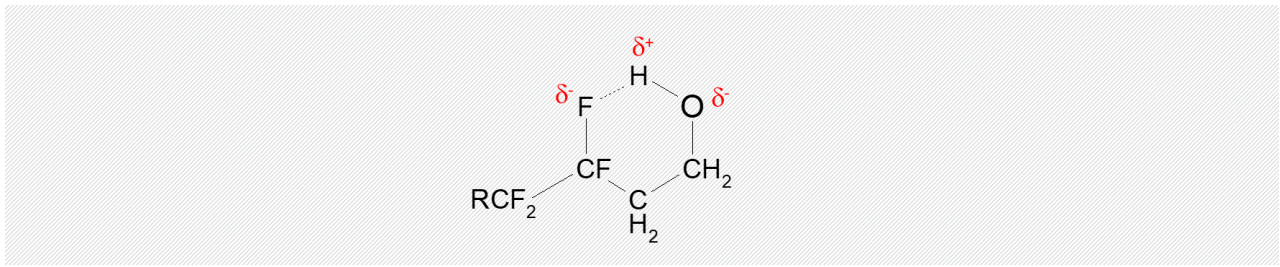
Aus diesem amphiphilen Charakter resultiert die Verwendung als Tensid. Im Gegensatz zu den üblichen Tensiden haben die PFAS zudem einen lipophoben Charakter. Sie weisen somit neben Wasser auch Öl, Fette und andere unpolare Verbindungen sowie Schmutzpartikel ab. Daher und auch wegen ihrer Stabilität sind sie für die Industrie interessant und werden in zahlreichen Industrie- und Konsumprodukten eingesetzt. Die Oberflächenaktivität ist höher als bei analogen Kohlenwasserstofftensiden. Diese Eigenschaft ist einer der Gründe für eine breite Anwendung der PFAS in der Industrie (Fricke u. Lahl, 2005). Grenzflächenaktive Eigenschaften der polyfluorierten Tenside können sowohl über die Länge der Kohlenstoffkette als auch durch die Art der polaren Kopfgruppe variiert werden, wodurch sich eine Vielzahl unterschiedlicher Stoffe und Eigenschaften ergibt (Albers, 2011).

Aber nicht alle PFAS weisen tensidische Eigenschaften auf. Perfluortenside haben die Fähigkeit, sich einerseits an Phasengrenzen anzureichern und andererseits Mizellen zu bilden (LANUV NRW, 2011).

Während PFOS und teilweise auch noch PFOA vergleichsweise gut untersucht sind, liegen zu den restlichen PFAS, wenn überhaupt, nur vereinzelt physikochemische Daten vor¹⁵. Zu beachten ist, dass die Angaben in der Literatur mitunter deutlich variieren, da die gemessenen Werte der physikochemischen Eigenschaften substanziell von den Versuchsbedingungen anhängen. Darüber hinaus ist oft zu beobachten, dass sich die physikochemischen Eigenschaften innerhalb einer homologen Reihe (gleiche Substanzen mit unterschiedlicher CF₂-Kettenlänge) nicht exakt linear ändern. Der Grund dürfte sein, dass sich mit zunehmender Kettenlänge die Geometrie der Moleküle ändert und sich mehr und mehr die sterische Hinderung durch das im Vergleich zum Wasserstoffatom größere Fluoratom bemerkbar macht. Bei bis zu 8 fluorierten C-Atomen bleibt das Molekül bevorzugt in der linearen gestreckten Konformation, bei mehr als 8 C-Atomen bildet sich eine Helixform aus. Die dadurch zunehmende Elektronendichte führt dazu, dass sich auch die physikochemischen Eigenschaften ändern (OECD, 2014). Eine solche Änderung der physikochemischen Eigenschaften kann auch durch eine vom umgebenden Milieu abhängige Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken, welche die OH-Funktion maskiert, verursacht werden (Abbildung 18).

¹⁵ Einige Eigenschaften, wie z.B. der K_{OW} sind bei manchen Substanzen aufgrund deren oberflächenaktiver Eigenschaften (Emulsionsbildung) experimentell nicht bestimmbar.

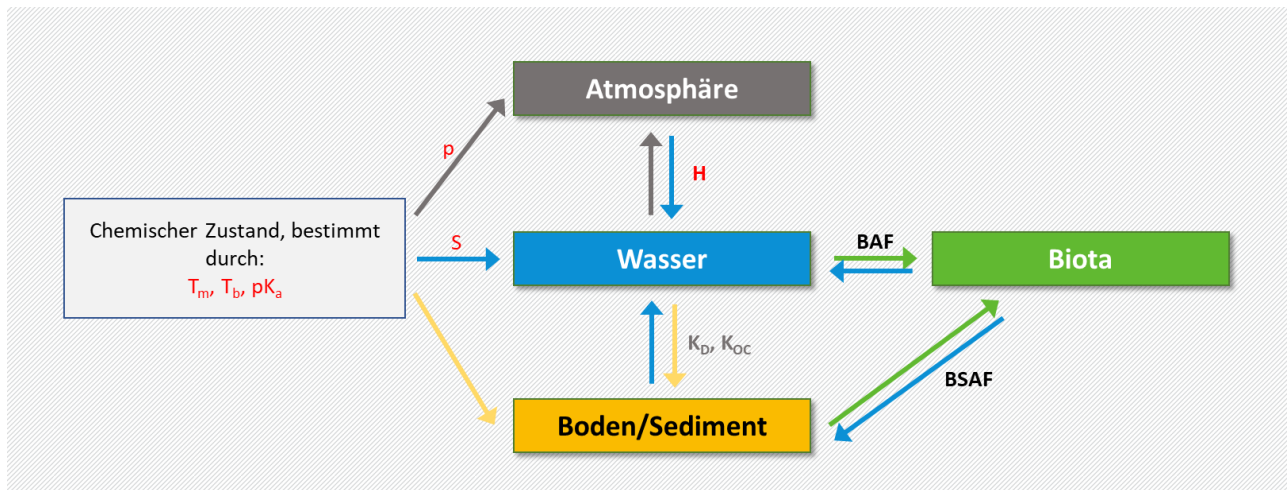
Abbildung 18 Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung in Fluortelomeralkoholen



Quelle: Buck et al., 2011

Fluor besitzt von allen Atomen die höchste Elektronegativität, hat ein hohes Ionisationspotential und eine sehr geringe Polarisierbarkeit (aufgrund der geringen Deformierbarkeit der äußeren Elektronenhülle). Im Vergleich zum Wasserstoff ist das Fluoratom größer; es besitzt neun Elektronen, die auf einem geringen Raum verteilt sind. Fluor weist daher eine höhere Ladungsdichte als Wasserstoff auf. Aufgrund der effektiven Überlappung der an der Bindung beteiligten Orbitale stellt die kovalente Kohlenstoff-Fluor-Bindung eine der stabilsten Bindungen in der organischen Chemie dar (450 kJ/mol). Darüber hinaus schützt die dichte Elektronenpackung des Fluors als eine Art Schutzschild die perfluorierten Verbindungen vor Angriffen von außen und verursacht somit die hohe thermische, chemische, photolytische (UV-Strahlung) und biologische Stabilität dieser Stoffe. Das Oxidationspotential des Fluorids ($2 \text{ F}^- \rightarrow \text{F}_2 + 2 \text{ e}^-$) ist außerordentlich hoch (2,87 V). Trotz ihrer geringen Tendenz zur Teilnahme an Reaktionen spielen Stoffverteilungsprozesse in der Natur eine wichtige Rolle. Eine Übersicht der Bedeutung der physikochemischen Parameter bei der Stoffverteilung findet sich in Abbildung 19.

Abbildung 19 Die Rolle der wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften (rot) bei der PFAS-Stoffverteilung in verschiedenen Umweltkompartimenten



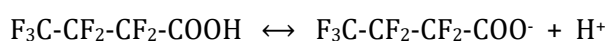
Bedeutende Verteilungskoeffizienten (in grauer Schrift) sind z. B. K_d , K_{oc} -Werte. T_m = Schmelzpunkt, T_b = Siedepunkt, pK_a = Säuredissoziationskonstante, p = Dampfdruck, S = Löslichkeit, H = dimensionslose Henry-Konstante, BAF = Bioakkumulationsfaktor und $BSAF$ = Biota-Sediment-Akkumulationsfaktor. Quelle: Gellrich, 2014, verändert

5.2 Wasserlöslichkeit, Dissoziation und Aggregatzustand

Löslichkeit. Kurzkettige perfluorierte Sulfon- und Carbonsäuren weisen eine relativ gute Löslichkeit im g/L-Bereich auf. Mit zunehmender Kettenlänge nimmt die Löslichkeit jedoch drastisch ab. Bei den Fluortelomeralkoholen dominiert die hydrophobe Eigenschaft, entsprechend sind diese schlechter wasserlöslich, sie dissoziieren auch nicht. Bereits Perfluorbutylethanol (4:2 FTOH) weist nur noch eine Löslichkeit von 0,97 g/L auf. Mit zunehmender Länge der perfluorierten Alkankette nimmt die Löslichkeit rasch ab. Die maximale Löslichkeit von 10:2 FTOH in Wasser beträgt nur noch 11 µg/L (Liu u. Lee, 2007).

Wie bei Tensiden auf Kohlenwasserstoffbasis ist anzunehmen, dass die Zusammensetzung des Grundwassers (vor allem der Gehalt an zweiwertigen Ionen) die Löslichkeit der PFAS beeinflusst.

Im wässrigen Milieu können die Verbindungen mit Säurefunktion ein Proton abspalten und liegen dann als Säureanion vor.



Perfluorbutansäure $\leftrightarrow$ Perfluorbutanoat (+ dissoziiertes Proton)

Dissoziation. Das Ausmaß dieser Dissoziation wird durch die Dissoziationskonstante (pK_a) beschrieben. Je kleiner der pK_a -Wert ist und je mehr er damit vom Neutralpunkt pH 7 abweicht, desto stärker dissoziiert ist die Verbindung bei pH 7. Mit einem pK_a von 0,5 (PFOA) bzw. < 0,3 (PFOS) (Vierke et al., 2013)¹⁶ liegen beide Verbindungen in wässrigen Lösungen bei pH 7 ausschließlich deprotoniert vor. Die Tendenz, ein Proton abzuspalten, ist eine typische Eigenschaft einer Säure. Die beiden Verbindungen, PFOS und PFOA, sind somit als starke Säuren zu betrachten (LANUV NRW, 2011).

Aufgrund der Dissoziation sind die Moleküle trotz des hydrophoben Restes gut wasserlöslich. In pH-neutralen aquatischen Systemen liegen die perfluorierten Alkancarbon- und Alkansulfonsäuren als gelöste Salzverbindungen vor. Fluortelomeralkohole dissoziieren dagegen bei Umweltbedingungen nicht.

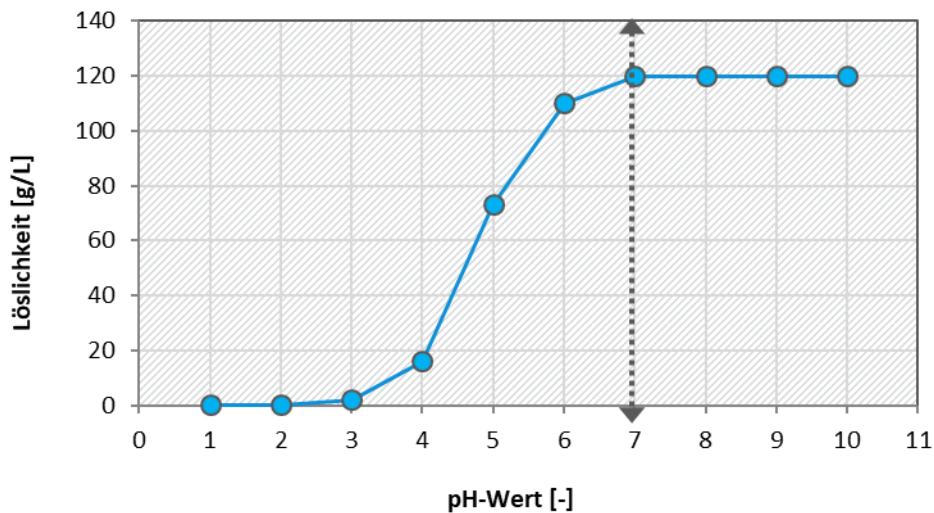
Die Dissoziation hat auch einen weiterführenden Einfluss. Die Salzverbindungen weisen gegenüber der freien Säure deutlich abweichende physikochemische Eigenschaften auf. So weist beispielsweise die Säure PFOA einen Schmelzpunkt von 59 - 60 °C auf, das Ammoniumsalz (APFO) dagegen von 130 °C, die Löslichkeit steigt von 3,4 g/L auf > 500 g/L beim Salz. Dagegen nimmt der Dampfdruck von 2,3 Pa (Säure, 20 °C) (European Chemicals Agency, 2013) auf 0,0081 Pa (Salz) ab (RPS Advies B.V., 2010), das heißt, dass das Salz nicht flüchtig ist, die Säure dagegen schon. Ähnliche Verhältnisse liegen bei den anderen dissoziierbaren PFAS vor.

Dies wird deutlich am Beispiel von H4-Perfluor-n-Octansulfonsäure (6:2 FTS) deutlich. Je mehr der pH-Wert unter pH 7 fällt, d.h. je stärker die Dissoziation ist, umso mehr nimmt die Löslichkeit ab (Abbildung 20) (Kawase et al., 2010).

6:2 FTS weist einen pK_a von 1,31 auf und liegt daher bereits weit unterhalb des Neutralpunktes (pH 7). Es wird nahezu vollständig dissoziiert bzw. liegt in Salzform vor. Beide Formen, Salz und Säure, unterscheiden sich in ihrer Löslichkeit. Im vorliegenden Fall ist die mit steigendem pH-Wert zunehmende Löslichkeit vermutlich nicht nur auf den Übergang von der Säure zum Salz zurückzuführen, da dann der Anstieg der Löslichkeit bereits bei einem viel niedrigeren pH hätte beginnen müssen.

¹⁶ Die Angaben des pK_a schwanken sehr stark, vielfach werden deutlich höhere Werte angegeben. Nach Vierke et al. (2013) dürfte dies an methodischen Schwierigkeiten liegen. Die Autoren haben den pK_a der C₄-C₁₁-Perfluorcarbonsäuren mit durchgehend < 1,6 abgeschätzt.

Abbildung 20 Löslichkeit von 6:2 FTS (25 °C) in Abhängigkeit vom pH-Wert



Quelle: Kawase et al., 2010

Aggregatzustand. Bei Umgebungstemperatur liegen die PFAS-Reinsubstanzen überwiegend als Feststoffe vor. Lediglich die kurzkettigen Telomeralkohole (bis 6:2 FTOH) sind flüssig, längerkettige dagegen fest. Die Schmelz- und Siedepunkte der PFAS liegen vergleichsweise hoch. PFOA weist noch einen relativ niedrigen Schmelz- (59 - 60 °C) und Siedepunkt (192 °C) auf. Bei PFOS liegen die Werte schon erheblich höher. Der Telomeralkohol 8:2 FTOH kommt bei Raumtemperatur zwar als Feststoff vor, kann jedoch aus offenen Gefäßen sublimieren.

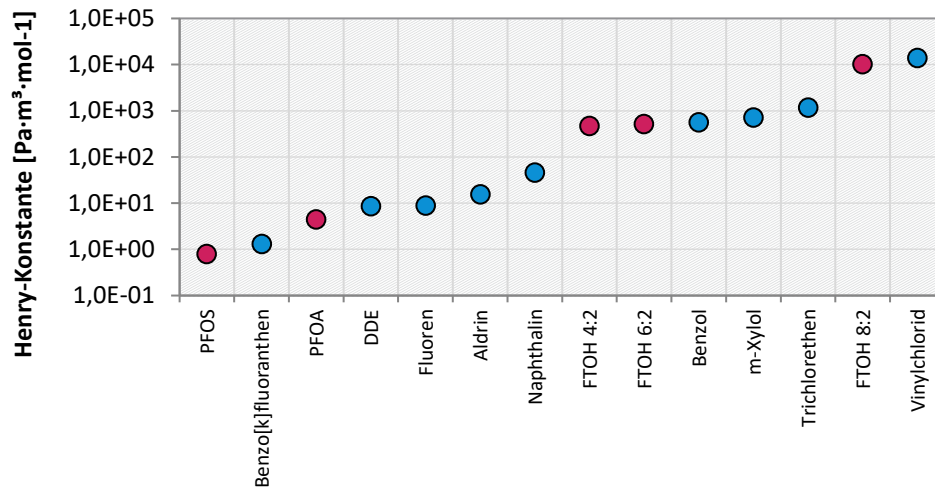
5.3 Flüchtigkeit

Perfluorierte Alkylcarbon- und Alkylsulfonsäuren weisen in ihrer im pH-Neutralbereich vorliegenden Salzform einen geringen bis sehr geringen Dampfdruck auf (Abbildung 21). Allerdings kann PFOA in der nicht dissoziierten Form bei Raumtemperatur wie auch beispielsweise 8:2-FTOH sublimieren. Somit ist theoretisch eine Verbreitung dieser Substanz direkt aus dem Produktionsprozess heraus auf dem Luftpfad möglich. Für FTOH und viele andere PFAS werden in der Literatur zwar variierende Dampfdrücke angegeben, gegenüber den perfluorierten Alkylcarbon- und Alkylsulfonsäuren weisen die FTOH aber wesentlich höhere Dampfdrücke auf und sind daher als flüchtig einzustufen (Liu u. Lee, 2007).

Es wird daher angenommen, dass sie aus dem Produktions-/Verarbeitungsprozess heraus überwiegend in die atmosphärische Gasphase übergehen können, sich dort verbreiten und über Niederschläge abgeschieden werden. Ein direkter Eintrag in Boden und Grundwasser am Ort der Produktion ist somit wenig wahrscheinlich.

Über verschiedene Umwandlungsprozesse können FTOH zu Perfluorcarbonsäuren biotransformiert werden (Kapitel 6), was durch Niederschläge zu einer diffusen Belastung von Oberflächen- und Grundwässern mit diesen Verbindungen führt. Der Umwandlungsprozess geht zudem mit einer deutlichen Abnahme des Dampfdrucks einher.

Abbildung 21 Henry-Koeffizienten¹⁷ ausgewählter PFAS und konventioneller Schadstoffe bei 20 °C



Quelle: Arcadis Germany GmbH, 2019

Die Tendenz der PFAS aus der Wasser- in die Gasphase (Luft) überzugehen, wird durch den Henry-Koeffizienten (k_H) beschrieben. Dieser variiert innerhalb der PFAS außerordentlich stark (Abbildung 21) mit PFOS ($0,79 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) als mittelflüchtige¹⁸ Substanz am unteren Ende und 8:2 FTOH als Substanz mit einer größeren Flüchtigkeit als TCE am oberen Ende der Skala. Für PFOS spielt der Übergang in die Gasphase somit keine Rolle während FTOH eher stark flüchtig sind.

Bei den Fluortelomeralkoholen ist der Henry-Koeffizient höher als bei den homologen Kohlenwasserstoffverbindungen. Er steigt nichtlinear mit Länge der C-Kette an.

Erste Untersuchungen beschäftigen sich bereits mit der Frage, ob PFAS in ausreichender Konzentration in Innenräume eindringen können. Das Potenzial wird als gering angesehen (Roth, 2019).

5.4 Sorption

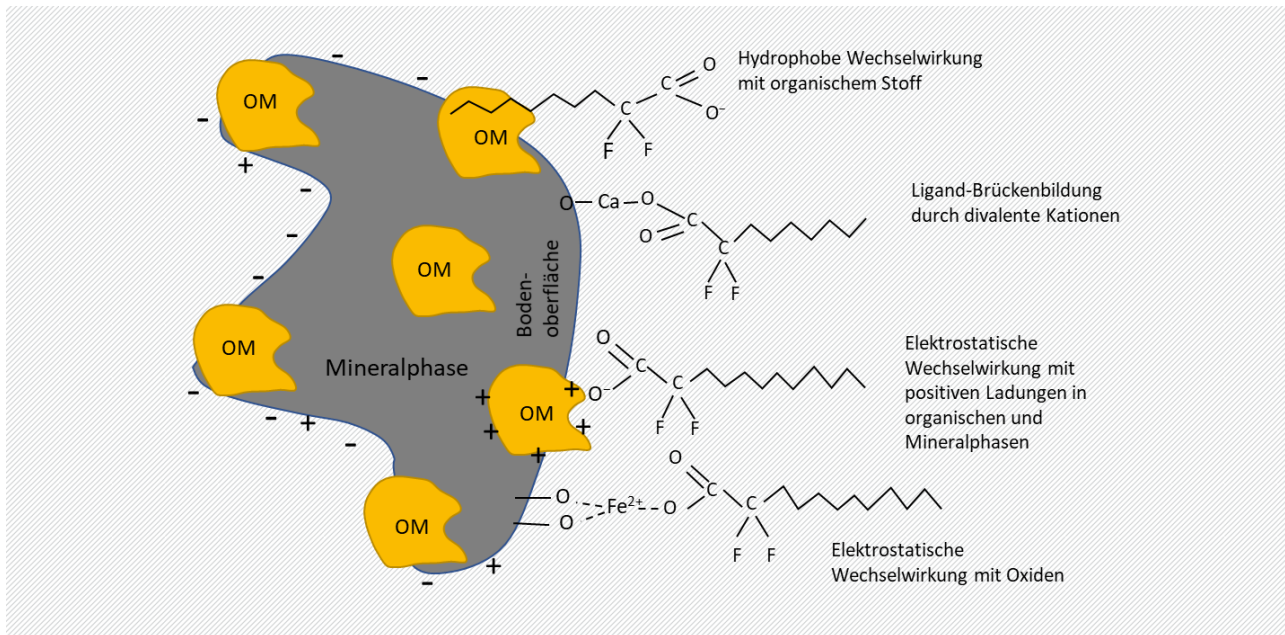
5.4.1 Übersicht

Die hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften von PFAS beeinflussen das Sorptionsverhalten. Die Molekülstrukturen deuten darauf hin, dass organischer Kohlenstoff vermutlich nicht der einzige die Sorption beeinflussende Faktor ist. Li et al. (2018) haben zahlreiche Studien ausgewertet. Danach war die Korrelation des Sorptionskoeffizienten (K_D) von PFOA und PFOS mit dem Gehalt an organischem Material (f_{oc}) nur schwach ($R^2 = 0,05 - 0,07$).

¹⁷ Literaturangaben zum Henry-Koeffizient variieren wie auch die für die anderen physikochemischen Parameter der PFAS sehr stark. So wurden für den Henry-Koeffizienten Unterschiede von mehr als dem Faktor 10 gefunden. Die Abbildung zeigt somit nicht absolute Werte, sondern eher die Flüchtigkeit im Verhältnis zu anderen bekannten Schadstoffen. Für die Abbildung wurden der Henry-Koeffizient aus Molmasse, Dampfdruck, Wasserlöslichkeit und allgemeiner Gaskonstante berechnet. Aber auch für Dampfdruck und Wasserlöslichkeit der PFAS können stark unterschiedliche Werte recherchiert werden. Dampfdrücke und Wasserlöslichkeit für 4:2 FTOH wurden aus Liu, und Lee, (2007), für 8:2 FTOH aus Climate and Pollution Agency, Norway (2010), für PAK und für andere Verbindungen aus Rippen (2014) entnommen.

¹⁸ Flüchtigkeitsstufen: (a) gering flüchtig: $H < 0,003 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{mol}$, (b) mittel flüchtig: $H = 0,003 - 100 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{mol}$, (c) stark flüchtig: $H > 100 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{mol}$.

Abbildung 22 Konzeptionelle Darstellung der möglichen Sorptionsmechanismen von PFAS an Böden oder Sedimenten



Quelle: Li et al., 2018. Die Mechanismen sind für eine Carbonsäure gezeigt. Sie gelten in gleicher Weise für eine Sulfonsäure.

Für ausschließlich im Labor abgeleitete K_D -Werte stiegen die R^2 -Werte für PFOA auf 0,24, für PFOS auf 0,38, für PFNA auf 0,77 und für PFDA auf 0,78. In ähnlicher Weise gab es für PFOS und PFOA keine signifikante Beziehung zwischen den K_D -Werten und dem pH-Wert über einen weiten Bereich von umweltrelevanten pH-Werten. Dies zeigt, dass das Sorptionsverhalten einer Reihe von PFAS nicht durch eine einzige Boden- oder Sedimenteigenschaft erklärt werden kann. Mit verschiedenen Regressionsmodellen konnte gezeigt werden, dass mindestens f_{OC} , pH- und der Tongehalt gemeinsam die Sorption bestimmen. Das wurde bestätigt durch die Tatsache, dass die aus der Analyse der Feststoff/Wasser-Verteilung von analogen Wasser- und Bodenproben erhaltenen $\log K_{OC}$ -Werte für Perfluorcarbonsäuren nicht vollständig mit den Ergebnissen aus Laborstudien übereinstimmten (McGuire, 2014). Eine Korrelation des K_D mit der Masse des organischen Materials im Boden wurde jedoch in vielen anderen Studien nachgewiesen (s.u.). Die konzeptionelle Darstellung der möglichen Sorptionsmechanismen von PFAS an Böden oder Sedimenten ist in Abbildung 22 gezeigt.

5.4.2 Hydrophobe Bindung

Die oberflächenaktiven Eigenschaften einiger PFAS beeinflussen ihre Sorption an die Bodenmatrix. Die PFAS kommen in kontaminierten Bereichen jedoch in vergleichsweise geringen Konzentrationen vor. Entsprechend wurden die meisten Laboruntersuchungen auch bei solchen Bedingungen, d.h. bei Konzentrationen, die sehr viel niedriger als die kritische Mizellenkonzentration sind, durchgeführt. Nur für solche Bedingungen bilden die PFAS auf den Sorbenten Monolayer und die nachfolgend beschriebenen Effekte haben Gültigkeit. Bei höheren Konzentrationen (> 1 mg/L) treten weitere Effekte auf, die je nach physikochemischem System stark unterschiedlich ausfallen können (Tang et al., 2010).

Auch Begleitschadstoffe (nicht-wässrige Produktphasen, nicht-fluorierte Tenside aus Feuerlöschschäumen) beeinflussen die Sorption in einer nur schwer vorhersagbaren Weise. Die Auswirkungen der nicht-fluorierten Tenside variieren mit der Art des Tensids und des Bodens, aber auch mit der Höhe der Konzentration der PFAS. HydroCo-Kontaminanten erhöhen dagegen in der Regel die Sorption der PFAS für alle Böden (Guelfo u. Higgins, 2013).

Sämtliche Untersuchungen zur Sorption der PFAS weisen den Gehalt des Bodens an organischem Kohlenstoff sowie die Kettenlänge der PFAS-Moleküle als die die Sorption dominant bestimmenden Parameter aus. Die Sorption erfolgt am Anfang sehr rasch und ist dann durch eine biexponentiale Gleichung zu beschreiben (Kinetik). Insgesamt dauert es bei den längerkettigen Verbindungen sehr lange (ca. 10 Tage) bis ein Sorptionsgleichgewicht ausgebildet ist. Die Sorption an den Boden kann mit verschiedenen Modellen beschrieben werden. Bei PFAS-Konzentrationen < 1 mg/L ist die Adsorptionsisotherme linear (Higgins u. Luthy, 2006). Der Verteilungskoeffizient (Boden-Wasser) (K_D) im Gleichgewicht hat dann die Einheit [L/kg]:

$$K_D = \frac{C_B}{C_W}$$

C_B = Konzentration im Boden [$\mu\text{g/kg}$] und C_W = Konzentration im Wasser [$\mu\text{g/L}$].

Erst bei höheren Konzentrationen nimmt der Boden/Wasser-Verteilungskoeffizient nicht mehr linear mit steigender PFAS-Konzentration zu und die Kurve flacht ab. Normiert auf den relativen Gehalt an organischem Kohlenstoff (f_{OC}) gilt zwar:

$$K_D = K_{OC} \cdot f_{OC}$$

mit K_{OC} = Verteilungskoeffizient Wasser-Organischer Kohlenstoff [L/kg].

Die meisten PFAS binden weniger an lipophile als viel mehr an proteinische Strukturen. Aber auch diese kommen im organischen Material des Bodens vor. Für die PFAS wird eine deutliche Korrelation der Sorption mit steigendem Gehalt an organischem Kohlenstoff festgestellt, dies wurde beispielsweise gezeigt an PFOS (Higgins u. Luthy, 2006) oder 8:2-FTOH (Liu u. Lee, 2007). Innerhalb einer homologen Reihe (z.B. Perfluoralkancarbonsäuren oder Perfluoralkansulfonsäuren) nimmt der $\log K_{OC}$ ¹⁹ um 0,87 Einheiten je CF_2 -Gruppe zu (Liu u. Lee, 2007). Bezogen auf den $\log K_D$ nimmt die Sorption der Perfluorcarbon- und -sulfonsäuren um 0,5 – 0,6 Einheiten je CF_2 -Gruppe zu (Higgins u. Luthy, 2006). Die Sulfonsäurefunktion erhöht den $\log K_D$ gegenüber der Carbonsäure um 0,23 Einheiten, vermutlich deswegen, weil die Sulfonsäure etwas größer ist, damit eine geringere Ladungsdichte und eine etwas höhere Hydrophobizität aufweist. Andere Untersuchungen weisen eine etwas abweichende Sorptionsstärke aus (u.a. Vierke et al, 2014).

Die funktionelle Gruppe Sulfonamidacetat erhöht die Sorptivität erheblich. Auch eine Aminogruppe erhöht die Sorption, z.B. sorbiert PFOSA stärker als PFOS. Lee und Mabury (2017) zeigten für Perfluoralkylphosphonate und Perfluoralkylphosphinate eine Zunahme der Sorptionsstärke mit zunehmender Anzahl der fluorierten C-Atome im gesamten Molekül.

Bei der Sorption ist die CF_2 -Gruppe stark dominierend und gegebenenfalls vorhandene CH_2 -Gruppen spielen eine deutlich untergeordnete Rolle. Dies wird deutlich am Vergleich der beiden Verbindungen 6:2 FTS und PFOS. Beide haben die gleiche Sulfonsäuregruppe und die gleiche Anzahl von C-Atomen in der Kette mit dem Unterschied, dass bei 6:2 FTS zwei C-Atome nicht fluoriert sind. Im Ergebnis sorbiert 6:2 FTS im Mittel um etwa 40 % schwächer und gleicht in der Sorptionstärke eher PFHxS, welche die gleiche Anzahl an perfluorierten Kohlenstoffatomen aufweist (Gellrich, 2014).

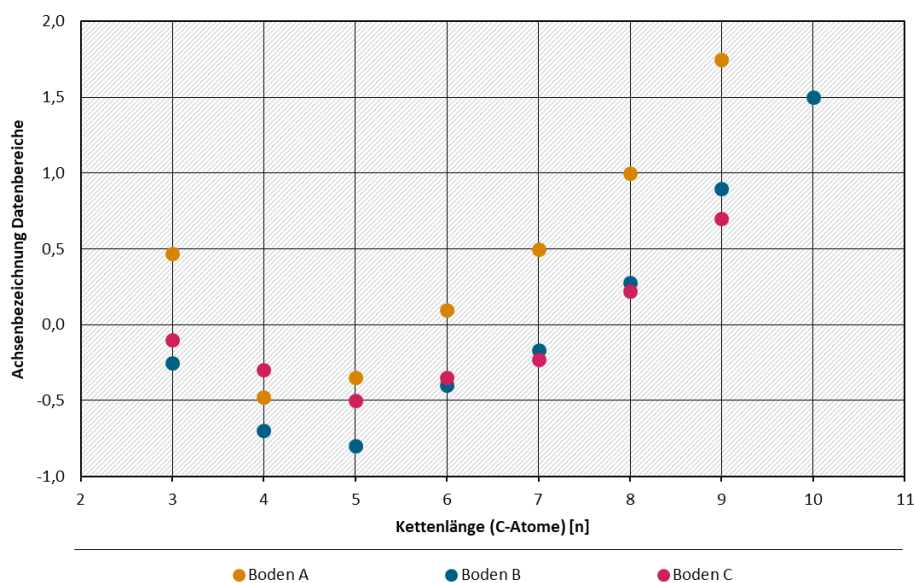
¹⁹ Der K_{OC} (in L/kg) ist das Verhältnis des an der Festphase sorbierten zu dem im Wasser gelösten Stoffanteil. Üblicherweise wird dieser auf den Anteil des organischen Kohlenstoffs (f_{OC}) in der Festphase normiert und als K_D bezeichnet.

Die Konkurrenz verschiedener PFAS-Verbindungen um die Bindungsplätze am Boden wird unterschiedlich bewertet. So wurde in einer Studie mit PFAS-Verbindungen $\geq C_8$ stets derselbe K_D -Wert gemessen, unabhängig davon, ob die Substanz einzeln oder in einer Mischung zugegeben wurde (Higgins u. Luthy, 2006). In einer anderen Studie, bei der auch kürzerkettige PFAS mituntersucht wurden, wurde bei Verwendung der zu untersuchenden Substanz allein ein höherer K_D -Wert gemessen als in der Mischung (Gellrich, 2014).

Zusätzlich erschwert werden die Vorhersagen der Sorption durch zwei weitere Effekte. Zum einen unterscheiden sich die organisch gebundenen Kohlenstoffe in ihren Eigenschaften²⁰. So weist der organische Kohlenstoff von Böden eine höhere Polarität und damit geringere Lipophilie auf als der organische Kohlenstoff von Sedimenten (Delle Site, 2001). Entsprechend sorbieren auch Böden besser. Ferner hängt der Anteil der proteinischen Strukturen im DOC auch von der Genese des DOC ab. Der DOC weist somit keine einheitlichen Eigenschaften auf. Zum anderen hängt die Adsorptionsstärke auch vom Grad der Verzweigung der perfluorierten Kette ab. Die verzweigten Isomere weisen eine geringere Sorption an den Boden auf als die korrespondierenden linearen Moleküle. Somit sind für die Sorption nicht nur die Anzahl der CF_2 -Gruppen, sondern auch sterische Verhältnisse entscheidend.

In den meisten Studien wurden kurzkettige Verbindungen nicht untersucht. Erstmals 2013 wurden auch C_3 - bis C_6 -Verbindungen geprüft (Guelfo u. Higgins, 2013) (Abbildung 23).

Abbildung 23 Sorption kurz- und längerkettiger Perfluorcarbonsäuren an drei verschiedene Böden (A, B, C)



Quelle: Guelfo u. Higgins, 2013

Die kürzerkettigen Verbindungen (u.a. PFBA und PFPeA) weisen eine stärkere Sorption auf, als es nach Extrapolation der Daten der Sorption der längerkettigen PFAS zu erwarten wäre. Es kann vermutet werden, dass bei diesen Verbindungen andere Sorptionsmechanismen (elektrostatische Bindung) eine größere Rolle spielen als bei den längerkettigen, hydrophoberen PFAS.

²⁰ Das kann die Sorbierbarkeit beeinflussen. Während Perfluorcarbonsäuren und -sulfonsäuren bevorzugt an Proteinstrukturen binden (die ebenfalls im natürlichen organischen Material vorkommen), dürfte die Beschreibung der Sorption über das K_{oc} -Modell insbesondere auf Fluorotelomeralkohole (z.B. 8:2 FTOH) zutreffen, bei denen die hydrophoben Eigenschaften einen stärkeren Einfluss haben und die eine starke Sorption an die Bodenmatrix aufweisen.

Tatsächlich sind die K_D -Werte von PFPeA und PFHxA bei positiv geladenen Böden ($f_{OC} = 0,008$) höher als bei negativ geladenen Böden²¹. Eine andere Erklärung wäre, dass es eine Untergruppe an Bindungsstellen gibt, die nur kleineren Molekülen zugänglich ist (sterische Effekte) (Guelfo u. Higgins, 2013). In anderen Untersuchungen (u.a. Chen et al., 2016) konnte das Verhalten der kurzkettigen Verbindungen nicht bestätigt werden, hier wurde für PFBA keine Sorption festgestellt.

Die Mobilität der PFAS im Aquifer kann über die Ermittlung des Retardationsfaktors (R) quantifiziert werden. Der Faktor ist dimensionslos und lässt sich wie folgt berechnen:

$$R = 1 + \frac{\rho_{Matrix} \cdot k_{OC} \cdot f_{OC}}{n_e}$$

ρ_{Matrix} = Trockenraumdichte der Aquifermatrix, n_e = durchflusswirksame Porosität, k_{OC} = Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und dem organischen Kohlenstoff des Bodens, f_{OC} = Gehalt des Bodens an Organik.

Einige von Vierke et al. (2014) experimentell bestimmte Retardierungswerte sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Bei einem Retardierungsfaktor von 1 wird ein gelöster Stoff mit der gleichen Geschwindigkeit wie das Grundwasser transportiert, bei einem Retardierungsfaktor von 2 nur halb so schnell.

Zusammengefasst kommen langkettige, lipophilere PFAS bevorzugt in festen Matrices, und die hydrophileren kurzkettigen Verbindungen hauptsächlich in wässrigen Matrices vor. Dies wird bestätigt durch die Untersuchungen an Sedimentkernen und deren Porenwasser. Kurzkettige PFAS ($< C_7$) konnten lediglich im Porenwasser nachgewiesen werden und langkettige PFAS ($> C_{11}$) nur im Sediment (Ahrens et al., 2009). In einer weiteren Untersuchung wurden im Grundwasser keine PFAS mit einer Kettenlänge $> C_{10}$ gefunden. In Fluss-, See-, Trink- oder Abwasser konnten jedoch PFAS mit bis zu 12 C-Atomen nachgewiesen werden. Dominierende Verbindungen in der Studie waren PFOA, PFBS und PFHxS (Rayne u. Forest, 2009).

Tabelle 5 Retardationsfaktoren für einige PFAS (Vierke et al., 2014)²²

Verbindung	Retardierungsfaktor (R) [-]
PFBS	2,6
PFHxS	2,1
PFBA	1,9
PFHxA	9,9
PFOA	31,5
PFNA	23,5

Da PFAS beim Grundwassertransport überwiegend nur gering retardiert werden, können sich lange Fahnen ausbilden. Die maximal erreichbare Länge der Fahne hängt im Wesentlichen von der Eintragsmenge ab und der Konzentrationsverminderung durch hydrodynamische Dispersion sowie Diffusion in hydraulisch kaum leitfähige Einschaltungen (Matrixdiffusion). Die Schadstoffe werden solange transportiert, bis sie auf Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze verdünnt bzw. durch Sorption vermindert werden.

²¹ Fast alle Bodenpartikel der mineralischen und organischen Bodensubstanz sind an ihren Ober- bzw. Grenzflächen elektrisch geladen. Oxide und Hydroxide verursachen negative Ladungen, Eisenminerale dagegen positive Ladungen. Bei Tonmineralen und Huminstoffen, die als wesentliche Ladungsträger und Ionenaustauscher gelten, überwiegen die negativen Ladungen.

²² Mittelwert aus zwei Bestimmungen

Da die Bestimmungsgrenzen bei den PFAS gegenüber vielen anderen organischen Schadstoffen um mindestens eine Größenordnung niedriger liegen, werden auch entsprechend längere Fahnen detektiert. Zumindest an einem hochkontaminierten Standort eines Produktionsbetriebes in Italien wurde von einer Fahnenlänge von > 45 km berichtet.

Entlang der Fahnausbreitung kommt es zu Chromatographieeffekten. Mobilere kürzerkettige Verbindungen werden rascher transportiert, ebenso die weniger stark als das lineare Molekül an den Boden sorbierenden verzweigten PFOS-Isomere. Aber auch PFOS kommt, wenn auch zeitverzögert, an der Fahnen Spitze an (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2012).

Bei sehr hohen Konzentrationen der PFAS im Grundwasser besteht prinzipiell die Möglichkeit der Mizellenbildung. Die kritische Mizellenkonzentration (CMC) für Lithium-Perfluorooctansulfonat liegt beispielsweise bei $6,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L (entsprechend 3,3 g/L). In dieser Konzentration wird der Transport von Begleitschadstoffen beschleunigt, jedoch in einem geringeren Maße als durch nichtfluorierte Tenside (Simmons u. McGuffin, 2007). Bei realen Schadensfällen treten solch hohe Konzentrationen i.d.R. nicht auf.

Da mit dem Einsatz der PFAS in Löschmitteln auch weitere Schadstoffe (aus der thermischen Zersetzung des Brandgutes) im Rahmen von Löscharbeiten in den Grundwasserleiter eingetragen werden können, wurde untersucht, inwieweit Begleitschadstoffe den Transport der PFAS unterhalb der CMC beeinflussen. Es wurde jedoch keine eindeutige Korrelation festgestellt (Guelfo u. Higgins, 2013).

Barzen-Hanson et al. (2017) untersuchten die Sorption von anionischen, zwitterionischen und kationischen PFAS an Böden. Als Modellsubstanzen wurden die in Tabelle 6 zusammengestellten Verbindungen verwendet. Die Sorption wies die Form einer log-transformierten Freundlich-Isotherme auf, sie zeigte jedoch keine substanzielle Korrelation, weder mit dem DOC, der effektiven Kationenaustauschkapazität, der Anionen-Austauschkapazität noch mit dem pH-Wert des Bodens.

Tabelle 6: Modellverbindungen

Verbindung	Abk.	Chemische Formel	Länge	Ion	pKa [-]
Fluortelomer-sulfonate	FTS	$F-(CF_2)_n-(CH_2)_2-SO_3^-$	n = 6,8	Anion	2,0
Fluortelomer-sulfonamidbetaine	FTSaB	$F-(CF_2)_n-(CH_2)_2-SO_2-NH-(CH_2)_3-(NH_2)^+-CH_2-CO_2^-$	n = 6,8,10,12	Zwitter	1,8
6:2 Fluortelomer-sulfonamidamin	FTSaAm	$F-(CF_2)_n-(CH_2)_2-SO_2-NH-(CH_2)_3-(NH)^+-(CO_3)_2$	n = 6	Kation	9,2

6:2 FTSaAm wurde mit Ausnahme von einem Boden vollständig sorbiert, was auf eine Kombination von elektrostatischen und hydrophoben Wechselwirkungen hindeutet. Die Sorption der FTS wird durch hydrophobe Wechselwirkungen gesteuert, während sich die FTSaB eher wie Kationen verhalten, die an den Boden binden. Daher sind die Sorptionsmechanismen der FTS, FTSaB und von 6: 2 FTSaAm komplexer als erwartet und können nicht durch generelle Bodeneigenschaften prognostiziert werden.

Da natürliche Böden negative Ladungen aufweisen und das Kation FTSaAm vollständig sorbiert wurde, kann vermutet werden, dass kationische generell sehr viel stärker retardiert werden als anionische PFAS.

Zur Sorption von Precursoren liegen derzeit nahezu keine Daten vor. Die verfügbaren Kenntnisse wurden aus dem Transport der Precursor im Grundwasser sowie aus deren Desorptionsverhalten abgeleitet. Nach Weber et al. (2017) werden die Precursor auf ähnliche Weise wie die Perfluoralkancarbonsäuren transportiert. Obwohl frühere Studien (Azzolini, 2014) nahelegten, dass Precursor weniger mobil sind als die PFAA, zeigten Untersuchungen an einem real kontaminierten Standort, dass die Precursor ähnlich verteilt waren wie PFOS.

Precursor desorbierten in Säulenversuchen mit 3- bis 15-mal geringeren Ratenkonstanten langsamer als PFAA (Azzolini, 2014). Die schlechtere Verfrachtung von Precursor wurde auch durch Standortuntersuchungen bestätigt (Kapitel 5.4.5). Trotz langsamerer Desorptionsraten können Precursor einen signifikanten Anteil potenziell mobiler PFAS an einem Standort darstellen.

5.4.3 Elektrostatische Bindung

Ladung des Sorbenten. Die bei Umweltbedingungen fast vollständig negativ geladenen Perfluoralkancarbonsäure- und -sulfonsäure-Moleküle können mit dem Boden auch elektrostatische Bindungen eingehen. Tonminerale und auch der organische Kohlenstoff weisen überwiegend eine negative Oberflächenladung auf und stoßen somit negativ geladene PFAS (Anionen) ab. Die dennoch in geringem Umfang vorkommende elektrostatische Bindung erfolgt offensichtlich an Eisenoxide, die eine positive Ladung aufweisen. Elektrostatische Bindungen spielen offensichtlich nur dann eine merkbare Rolle, wenn der f_{oc} sehr gering ist (Johnson et al., 2007).

Offensichtlich ist die elektrostatische Bindung für PFAS mit geringer bis mäßiger Sorption (C_5 - C_8 -PFCA) ausgeprägter als für länger-kettige. Die elektrostatische Bindung wird vom pH-Wert und dem Gehalt an Kationen im Grundwasserleiter beeinflusst, da beide die Nettoladung von Oberflächen (Boden, DOC) verändern. Aus den Untersuchungsergebnissen wurde geschlossen, dass die meisten langkettigen PFAS, ähnlich wie andere hydrophobe organische Verbindungen, bevorzugt an die hochkonzentrierten Domänen der Huminfraction sorbiert werden, während kürzerkettige PFAS in größerem Ausmaß an Huminsäure und Fulvosäure gebunden werden (Pereira et al., 2017).

5.4.4 Einfluss des pH-Wertes und der Ionenstärke auf die Bindung

pH-Wert. Sorptionsversuche mit PFDS, PFUnA und N-EtFOSAA zeigten im Bereich von pH 5,7 – 7,5 mit zunehmendem pH-Wert eine Abnahme der Sorption. Der $\log K_D$ -Wert nimmt um 0,37 Einheiten ab mit der Zunahme des pH-Wertes um 1 Einheit. Da der pK_a -Wert (Dissoziationskonstante) der Verbindungen so niedrig liegt, dass die Verbindungen im untersuchten pH-Wert-Bereich fast ausschließlich deprotoniert vorliegen, wird die Dissoziation als Ursache für diesen Effekt ausgeschlossen (Higgins u. Luthy, 2006). Vermutlich führt der sinkende pH-Wert (einhergehend mit einer Erhöhung der H^+ -Konzentration) zu einer Verminderung der negativen Ladung und damit zu einer Verminderung der elektrostatischen Abstoßung zwischen dem organischen Kohlenstoff und den ebenfalls negativ geladenen PFAS.

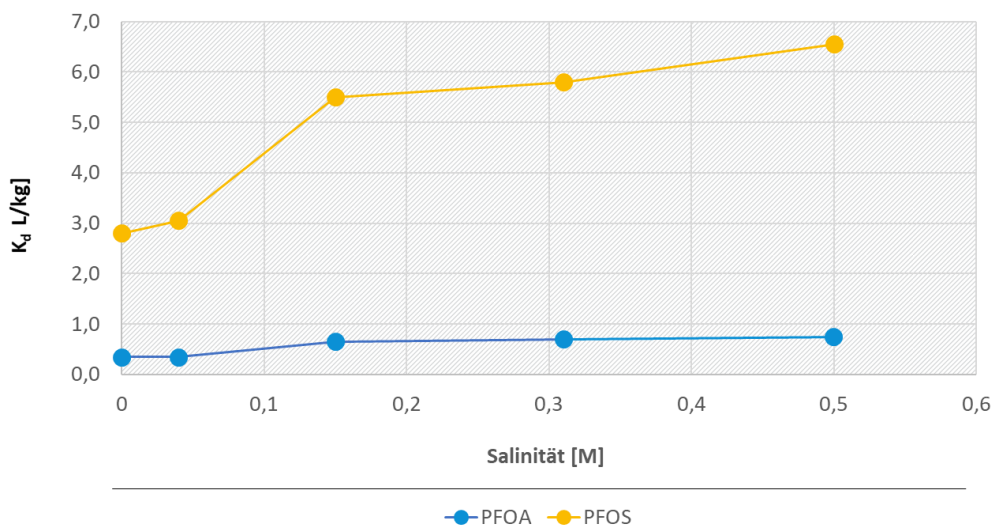
Zu beachten ist jedoch, dass mit der Änderung des pH-Wertes sich auch weitere Parameter als nur die Oberflächenladung des organischen Kohlenstoffs ändern. So nahm beispielsweise die Ca^{2+} -Konzentration von 22 mM bei pH 5,9 durch Sorption an den Boden auf 1,1 mM bei pH 7,5 ab, so dass nicht ausgeschlossen ist, dass der pH-Wert nur einen indirekten Einfluss auf die Sorptionsstärke hat, zumal einwertige Kationen (Na^+) keinen Effekt zeigen.

Ionenstärke. Die Konzentration der gelösten Kationen beeinflusst die Verteilung der anionischen PFAS zwischen Boden und Wasser. In den Sorptionsversuchen mit PFDS, PFUnA und N-EtFOSAA wurde eine Zunahme der Sorptionsstärke (K_D -Wert) mit zunehmender Ca^{2+} -Konzentration festgestellt (Higgins u. Luthy, 2006). Der $\log K_D$ -Wert nahm im Mittel um $0,36 \pm 0,04$ Einheiten zu mit der Zunahme der Ca^{2+} -Konzentration ($\log[Ca^{2+}]$ (M)) um 1 Einheit. Dies wird von Higgins und Luthy (2006) auf eine Verminderung der negativen Oberflächenladung des organischen Kohlenstoffs (ähnlich der Wirkung der Protonen; H^+) zurückgeführt. Allerdings hat Na^+ keinen Effekt auf die Sorption.

Eine andere Erklärung liegt in der gleichen elektrostatischen Ladung der sorbierenden Moleküle. Da sich die PFAS-Moleküle voneinander elektrostatisch abstoßen (PFAS-PFAS elektrostatische Interaktion) belegen zwei benachbarte Moleküle auf dem Sorbent in vergleichsweise weiter Entfernung voneinander die Bindungsplätze. Zweiwertige Kationen wie beispielsweise Calcium bilden eine Molekularbrücke (PFAS-Ca-PFAS), so dass die Entfernung zweier sorbierender Moleküle zueinander deutlich abnimmt und mehr PFAS sorbiert werden können.

Zu beachten ist dabei, dass die Ladungen auf der Oberfläche der Fluoratome im Vergleich zur positiven Ladung der Wasserstoffatome der KW-Analoga (Fettsäuren) negativ sind. Dies ergibt eine Gesamt-Negativ-Ladung der PFAS-Moleküloberflächen. Die elektrostatischen Wechselwirkungen sind folglich nicht allein auf die Säuregruppe begrenzt (Johnson, 2007). Insgesamt hat eine Lösung mit hoher Ionenstärke die Tendenz, die Adsorption der PFAS durch Unterdrückung der elektrostatischen Abstoßungskraft zu fördern (Tang et al., 2010).

Abbildung 24 Verteilungskoeffizient von PFOS und PFOA in Abhängigkeit der Salinität



Quelle: Jeon et al., 2011

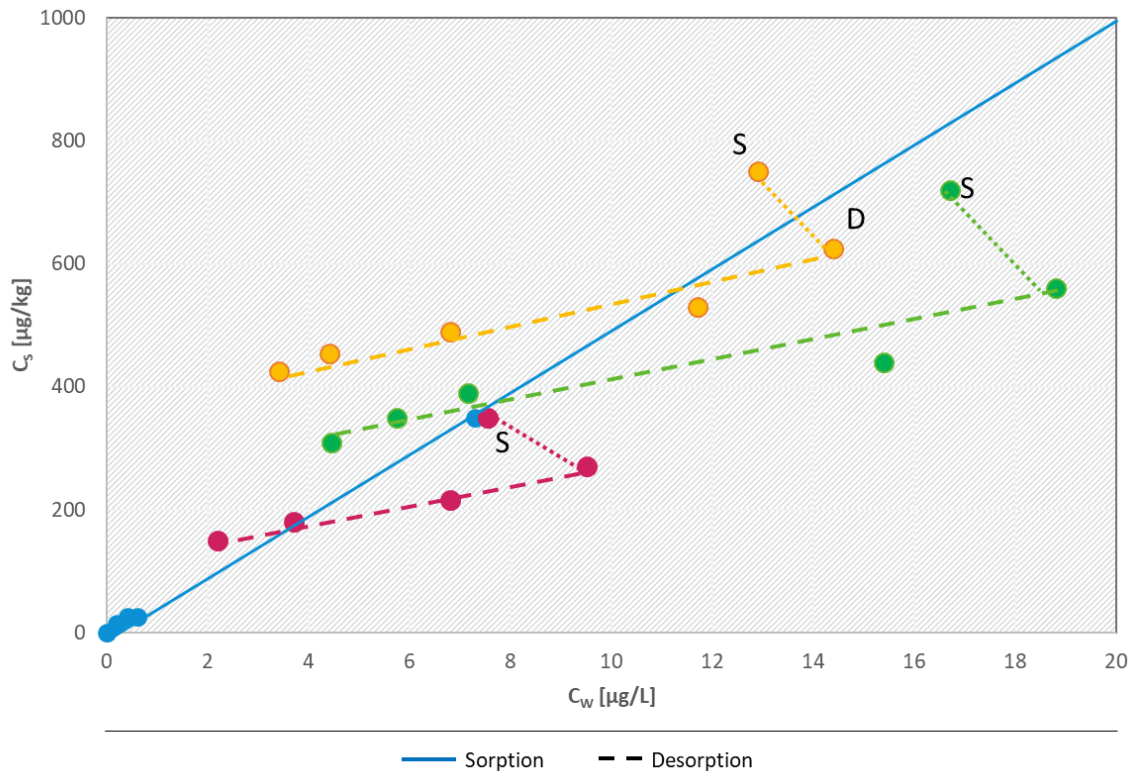
Untersuchungen mit Kaolinit (Ton) zeigten, dass der Anstieg des Verteilungskoeffizienten mit steigendem Salzgehalt für PFOS sehr viel deutlicher ausfällt als für PFOA (Jeon et al., 2011) (Abbildung 24).

5.4.5 Elution

Die Elution oder Desorption ist nicht nur die einfache Umkehr der Sorption. Schon Gellrich (2014) stellte fest, dass bei Experimenten mit Sorption und anschließender Desorption geringere Mengen desorbieren als zuvor sorbiert wurden. Die Tendenz der PFAS zur Sorption an den Boden ist daher offensichtlich größer als die Tendenz, wieder in Lösung zu gehen (Sorptionshysterese). Nach Guelfo u. Higgins (2013) sind zuvor abgeleitete organische Kohlenstoff-normalisierte Verteilungskoeffizienten keine genauen Prädiktoren für die Desorption von langkettigen PFAA von Böden. Die Desorption ist danach vor allem durch ein Nichtgleichgewichtsverhalten, insbesondere in Böden mit nennenswertem organischem Kohlenstoffgehalt und für längererkettige PFAA, gekennzeichnet. Zudem können Begleitschadstoffe aus Feuerlöschschäumen die Desorption beeinflussen.

Eine systematische Untersuchung der reversiblen und irreversiblen Sorption (genauer: kinetisch rest-ringierte Desorption) von mehreren PFAS (C_4 -, C_6 -, C_8 -, C_9 - und C_{10} -Perfluoralkanoate sowie PFOS und PFHxS) wurde von Chen et al. (2016) durchgeführt. Obwohl alle Sorptionsisothermen nahezu linear waren, zeigten Desorptionsversuche, dass ein Teil der sorbierten PFAS nicht desorbierten. Die Hysteresis-Desorptionskurven waren annähernd linear (Abbildung 25).

Abbildung 25 Isotherme der linearen PFOS-Sorption (durchgezogene Linie) und der anschließenden Desorption (gestrichelte Linien)



Gepunktete Linien: Verschiebung vom Sorptionspunkt (S) zum Desorptionsisothermenpunkt (D) durch Ersetzen des wässrigen Überstandes durch eine frische Lösung. Lange gestrichelte Linien: lineare Desorptionsisotherme. Quelle: Chen et al., 2016, verändert

Die Irreversibilität nahm mit der Kettenlänge zu und war für PFDA nahezu vollständig. Für die schwächer sorbierenden Verbindungen PFOA und PFHxS war die Sorption weitgehend reversibel. Daten legen nahe, dass:

- ▶ für die stark sorbierenden PFAS (z.B. PFNA, PFDA und PFOS) die Sedimente als irreversible Senken wirken,
- ▶ wässrige Konzentrationen der mäßig sorbierenden PFAS (PFOA und PFHxS) durch reversible Sorption an Feststoffe gepuffert werden
- ▶ und die kurzkettigen PFA (PFBA und PFHxA) nicht signifikant sorbiert werden.

Für irreversibel sorbierte Verunreinigungen sind feldbasierte K_D -Werte höher als die abgeleiteten K_D -Werte aus den Labor-Sorptionsversuchen.

Einen ersten, frühen Ansatz, den Transport der PFAS im Boden und Grundwasser zu beschreiben, lieferten experimentelle Untersuchungen. Mit hochkontaminiertem Material des NRW-Standortes Scharfenberg wurden Elutionsversuche unter Simulierung eines jährlichen Niederschlags von 600 bzw. 800 mm/a durchgeführt (NRW, 2011). Im Ergebnis war das Sorptionsverhalten der Stoffe primär vom f_{oc} -Wert abhängig. Die obere, an Humus und organischen Verbindungen reichere Bodenschicht, zeigt generell eine höhere Sorptivität als die untere, mehr mineralische Bodenschicht.

PFOA wird im Elutionsversuch rascher als PFOS freigesetzt und in das Grundwasser verlagert. Entsprechend ändern sich über die Zeit die Zusammensetzungen der PFAS im Boden wie auch im Grundwasser.

Es ist davon auszugehen, dass kurz nach Eintritt eines Schadenfalles bevorzugt die schlechter sorbierenden Verbindungen im Grundwasser zu finden sind (mit einer entsprechenden Verarmung im Boden). Zu einem späteren Zeitpunkt sind diese ins Grundwasser verlagerten Verbindungen bereits weitgehend abgeströmt und im Boden sowie Grundwasser des Schadensherdes werden bevorzugt die besser sorbierenden, längerkettigen PFAS-Verbindungen nachgewiesen. Auch wenn die erhaltenen Daten spezifisch für den untersuchten Boden sind, zeigt Tabelle 7 doch, dass auch viele Jahre nach Schadenseintritt PFOS noch im Bodeneluat und damit im Boden selbst nachweisbar ist. Ein mit der Tiefe abnehmender PFOS-Anteil am Gesamtgehalt deutet auf eine vergleichsweise geringe, zeitlich verzögerte Verlagerung dieser Substanz hin.

Tabelle 7 Prognose des Elutionsverlaufes PFAS-hochbelasteter Böden (NRW, 2011)²³

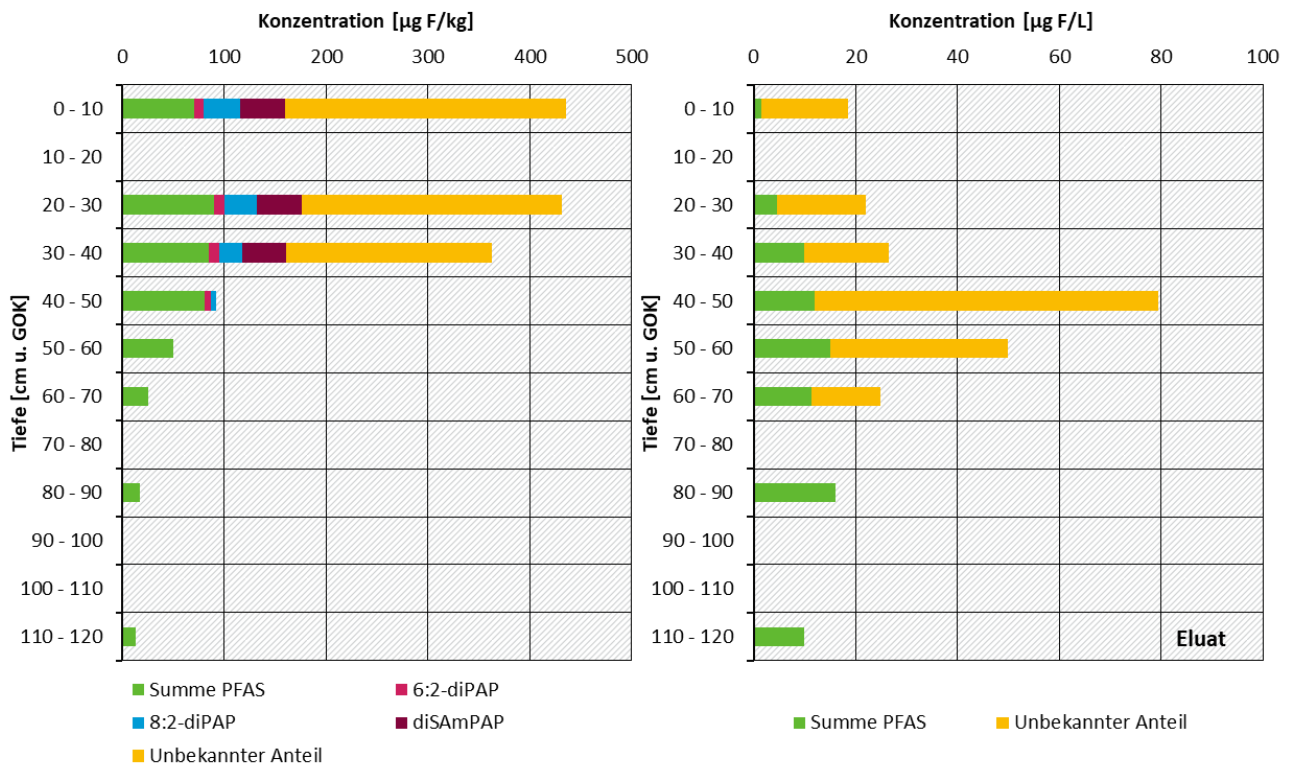
Relative PFAS-Konzentration im Bodeneluat [%]	PFOA [µg/L]	PFOS [µg/L]	Zeitdauer zum Erreichen der definierten Restelution [a]			
			600 mm		800 mm	
			PFOA	PFOS	PFOA	PFOS
100	400	650	0,0	0,0	0,0	0,0
50	200	325	2,3	10,6	1,7	7,9
10	20	65	4,9	21,8	3,6	16,3
1	4,0	6,5	8,3	37,3	6,2	27,9

Umfangreiche Untersuchungen gibt es auch zu einem Schadensfall, bei dem mit Papierschlämmen versetzter Kompost als Dünger auf den Boden aufgebracht wurde. Die Einarbeitung bezog sich im Wesentlichen auf den Bearbeitungshorizont (bis in 30 – 40 cm Tiefe). Die papierbürtige PFAS-Kontamination weist neben den Perfluoralkansäuren (Summe PFAS) auch eine Reihe von PAP-Verbindungen sowie einen großen Anteil unbekannter, aber mit der AOF-Methode nachweisbarer PFAS (im Wesentlichen dürfte es sich dabei um Precursor handeln) auf (Abbildung 26). Während die Perfluoralkansäuren im geringen Maße mit dem Niederschlag in größere Tiefen verfrachtet werden und dort resorbieren, trifft dies auf die PAP nicht zu. Precursor werden nur in untergeordnetem Maße verfrachtet und sind nicht im Boden, dagegen aber im Bodeneluat nachweisbar. PAP waren durchgängig im Eluat nicht nachweisbar (Landkreis Rastatt, 2019). Bei einer anderen Eintragscharakteristik (z.B. Feuerlöschwasser) können Precursor durchaus in das Grundwasser gelangen.

²³ Inwieweit Precursor des Elutionsgeschehen beeinflusst haben, wurde nicht untersucht

Weitere Elutionsversuche (Gellrich, 2014) zeigten, dass verzweigte PFOS schneller eluieren als unverzweigte Isomere. Bei einem mit PFOS aufdotierten Boden und einem simulierten (diskontinuierlichen) Niederschlag von 850 mm/a war PFOS (ausschließlich verzweigte Isomere) erstmals 70 Wochen nach Versuchsbeginn im Eluat nachweisbar, das unverzweigte PFOS war auch nach 160 Wochen im Eluat noch nicht nachweisbar. PFOA war nach rund 60 Wochen vollständig eluiert. Kürzerkettige Verbindungen (PFBA, PFBS) eluierten genauso schnell wie ein zugegebener konservativer Tracer, wobei jedoch PFBS im Gegensatz zu PFBA zu ca. 43 % vollständig auf der Bodensäule zurückgehalten wurde.

Abbildung 26 Verfrachtung von PFAS zur Tiefe innerhalb des ungesättigten Bodens (links: bodengebunden PFAS, rechts: PFAS im Bodeneluat)



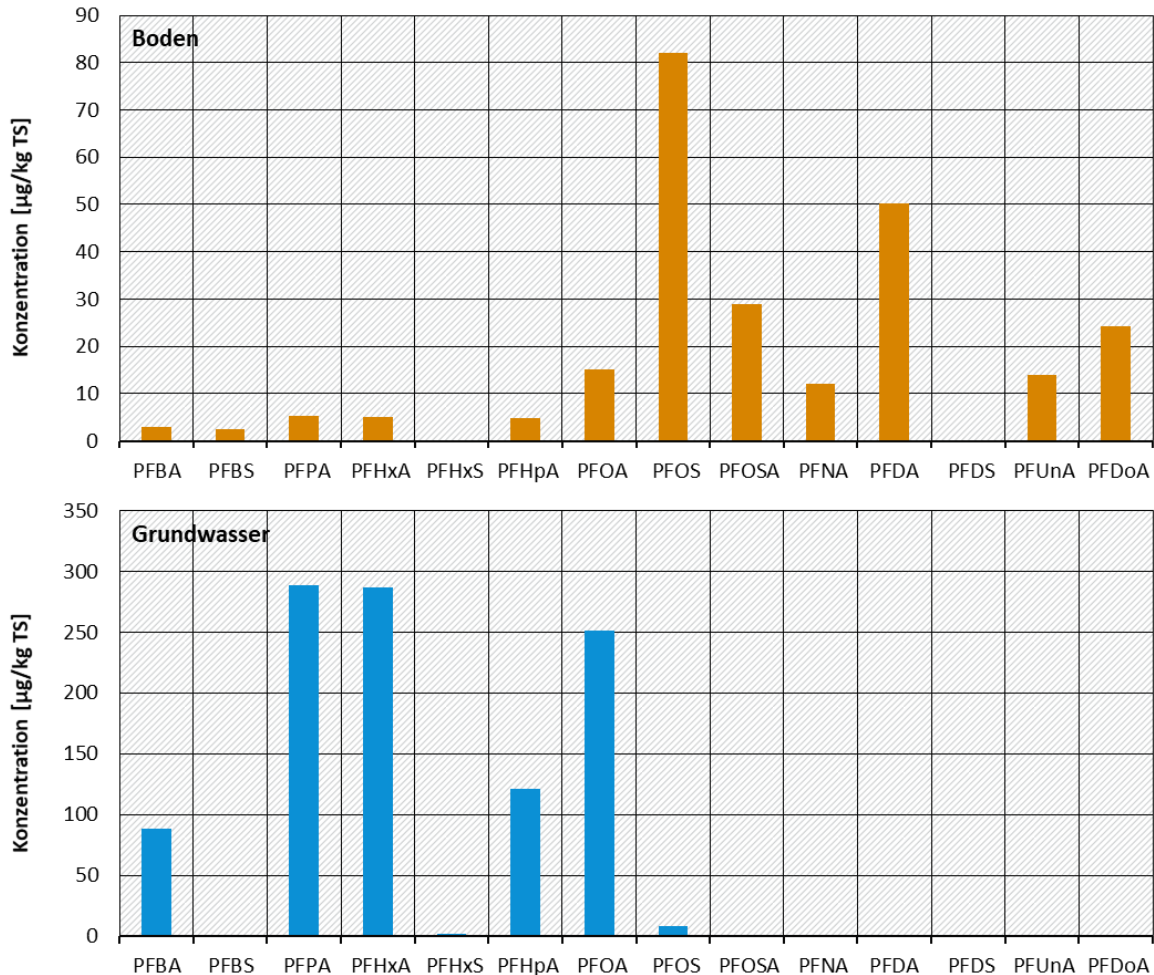
Bis zu einer Tiefe von 150 cm wurden in 10 cm-Schritten Bodenproben entnommen. Ausgewählte Bodenproben auf PFAS-Einzelsubstanzen im Feststoff und Eluat, einzelne analysierbare Vorläuferverbindungen aus der Stoffgruppe der Polyfluorierten Phosphatester (6:2 diPAP, 8:2 di-PAP und diSAmPAP) sowie auf die Summenparameter AOF untersucht. Quelle: Landkreis Rastatt, 2019.

Diese Befunde werden auch durch Versuche an aufdotierten und bepflanzten Freilandlysimetern festgestellt. Nach 5 Jahren anhaltender Elution von PFOA und PFOS (wobei die Konzentration von PFOS im Eluat während der Versuchszeit kontinuierlich anstieg) waren nur 3,12 % des PFOA- und 0,013 % des PFOS-Inventars durch Elution entfernt. Die niedermolekularen PFAS eluierten schneller. PFHxA, PFHxS, PFHpA waren nach 3 Jahren vollständig eluiert, andererseits war PFBS aber auch nach 5 Jahren noch im Eluat detektierbar (Stahl et al., 2013). Die Ursache für die langanhaltende PFBS-Elution ist unklar. Möglicherweise wurde PFBS in tiefere Schichten des Lysimeters verlagert, dort gebunden und mit der Zeit erst wieder aus seiner Bindung verdrängt.

Auch Untersuchungen an einem real kontaminierten Standort belegen weitgehend die Befunde der Laborversuche. Während bodengebunden bevorzugt die längerkettigen PFAS in höheren Konzentrationen nachzuweisen waren, wurden im Grundwasser vor allem die kürzerkettigen PFAS in höherer Konzentration gefunden (Abbildung 27).

Wegen der im Vergleich zu den höhermolekularen PFAS höheren Mobilität finden sich diese Verbindungen im Grundwasser in erhöhten Konzentrationen wieder, während PFOS und längerkettige Moleküle stärker retardiert wird.

Abbildung 27 PFAS-Fingerprints im Boden (oben) und Grundwasser (unten) (Mittelwerte)



Quelle: Arcadis Germany GmbH, 2019

Ähnliche Erfahrungen wurden auch an anderen Standorten gemacht. Die Elution einer Hochflutlehmprobe mittels Säulenversuch nach DIN 19528 ergab im Eluat eine deutlich andere PFAS-Zusammensetzung als im Boden. Während im Boden fast ausschließlich PFHxA und ca. 5 % PFOA nachweisbar waren, dominierten im Eluat PFHxS und PFOS. Bei einem Wasser-zu-Feststoffverhältnis von 32 L/kg waren rund 58 % der ursprünglichen Belastung eluiert. Auch aus Bodenproben, in denen die Feststoffkonzentrationen der PFAS unterhalb der Bestimmungsgrenze (10 µg/kg) lagen, ließen sich mit dem 2:1 Schüttelverfahren (DIN 19529) noch PFAS bis zu 4,4 µg bezogen auf 1 kg Feststoff eluieren (Bantz et al., 2011). Zur Beurteilung des Wirkungspfad es Boden → Grundwasser reichen daher Bestimmungen der Feststoffkonzentrationen nicht aus, sondern es sind Eluate (W/F 2:1) erforderlich.

5.4.6 Anreicherung an der Luft-Wasser-Grenzfläche

PFOS, PFOA und verwandte PFAS sind Tenside und werden sich von Natur aus an Luft-Wasser-Grenzflächen anreichern, wobei die Luft als hydrophobe Phase dient. Es ist daher zu erwarten, dass eine Adsorption an dieser Grenzflächen einen signifikanten Retardierungsmechanismus für diese PFAS in der ungesättigten Bodenzone darstellen kann²⁴. Die Retardierung (R) ist angegeben als:

$$R = 1 + \frac{K_{ai} \cdot A_{ai}}{\theta_w}$$

mit K_{ai} = Luft-Wasser-Adsorptionskoeffizient [cm^3/cm^2], A_{ai} = spezifische Luft-Wasser-Grenzfläche [cm^2/cm^3], θ_w = volumetrischer Wassergehalt [-]. Typische Werte sind für $K_{ai} = 0,0005 \text{ cm}$, $A_{ai} = 80 \text{ cm}^{-1}$ und $\theta_w = 0,26$.

Die Oberflächenaktivität bzw. das Luft-Wasser-Grenzflächenadsorptionspotential wird durch die Länge der perfluorierten Kette beeinflusst (Brusseau, 2018).

Lyu et al. (2018) untersuchten die Retardierung in partiell ungesättigten Bodensäulen. Die Retardierung der PFAS nahm mit abnehmenden Wassersättigungen und Korndurchmessern (d.h. zunehmender Größe der Luft-Wasser-Grenzfläche) zu. Bei niedrigen PFOA-Konzentrationen war die Retardierung höher. Dies spricht für eine nichtlineare Grenzflächenadsorption. Die Ergebnisse zeigten, dass die Adsorption an der Luft-Wasser-Grenzfläche eine signifikante Retentionsquelle für PFOA darstellt und etwa für 50 – 75 % der Gesamtretention in der Bodensäule verantwortlich ist,

Die Adsorption der PFAS an der Luft-Wasser-Grenzfläche hängt auch von der Ionenstärke der Bodenlösung ab. Sie nahm von 0 bis 6 mM Ionenstärke zu, danach war die weitere Adsorption gering (Silva et al., 2019).

Physikochemischen Eigenschaften (Zusammenfassung)

Die Perfluoralkansäuren liegen bei neutralen pH-Werten vollständig dissoziiert vor. Ihre Löslichkeit ist moderat und nimmt mit zunehmender Kettenlänge stark ab. Mit Ausnahme der Fluortelomeralkohole sind die PFAS nicht flüchtig.

Die Sorption findet bevorzugt an den TOC des Bodens statt. Im Gegensatz zu herkömmlichen Schadstoffen sorbieren sie weniger an hydrophobe als vielmehr an proteinische Strukturen. Dabei nimmt die Sorption mit zunehmender Kettenlänge zu. Sulfonate sorbieren bei gleicher Kettenlänge stärker als Carbonate. Erst bei sehr geringem TOC spielen auch elektrostatische Wechselwirkungen eine Rolle. Die elektrostatische Bindung ist auch bei kürzerkettigen PFAS bedeutender als bei längerkettigen. Darüber hinaus beeinflussen pH-Wert und Salinität die Sorption.

Die Desorption ist, vor allem bei längerkettigen PFAS nicht mehr vollständig, ein Teil der PFAS desorbiert deutlich schlechter und kann möglicherweise irreversibel gebunden bleiben. PFAS können sich auch an der Grenzfläche Wasser-Luft mit der Luft als dem hydrophoben Kompartiment anreichern. Dieser Prozess ist ebenfalls von mehreren Parametern abhängig und kann bis zu 75 % der Gesamtsorption ausmachen.

Damit sind die Chancen, eine Verfrachtung der PFAS in das Grundwasser zu prognostizieren, gering.

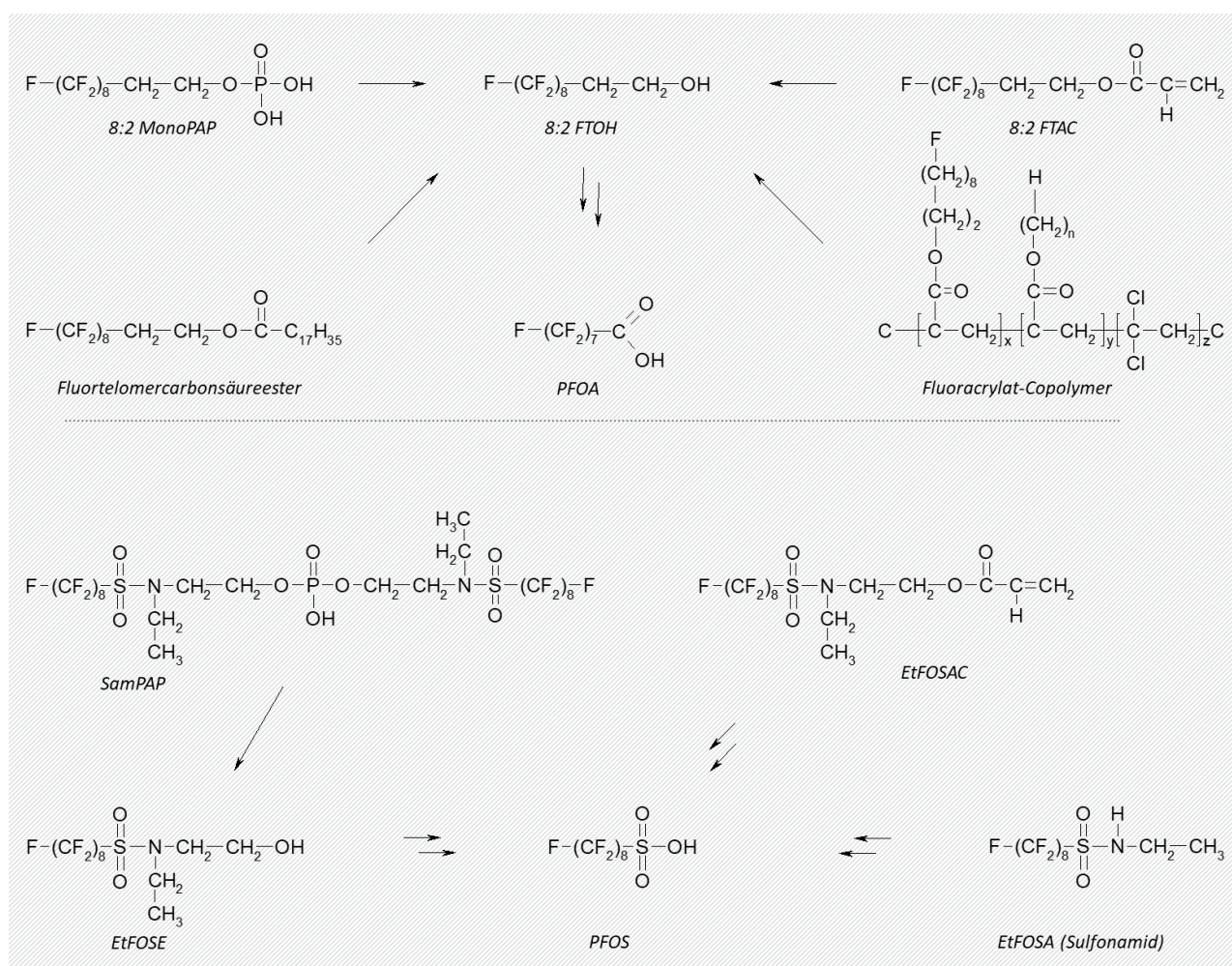
²⁴ Der Prozess ist ein Adsorptionmechanismus, keine Verteilung zwischen Luft und Wasser.

6 Mikrobielle Biotransformation

PFAS sind nicht vollständig abbaubar²⁵, d.h. mineralisierbar (Colosi et al., 2009; Ochoa-Herrera et al., 2008, 2016). Perfluorierte Alkansäuren unterliegen keinerlei mikrobieller Veränderung. Lediglich polyfluorierte Verbindungen unterliegen einer mikrobiellen Biotransformation (Umwandlung). Ähnliche Prozesse laufen auch in höheren Organismen ab. Durch den Angriff der Cytochrom-P450-Enzyme werden die Precursor biotransformiert (Vestergren et al., 2008).

Als terminale Produkte entstehen aus den Precursor Perfluoralkansäuren, die unter Umweltbedingungen nicht weiter transformieren und sehr persistent sind. Es soll betont werden, dass keine der mehr als 5.000 PFAS-Verbindungen biologisch mineralisiert wird.

Abbildung 28 Schema der Biotransformation von 8:2 Fluortelomerderivaten (oben) und ausgewählter Perfluorooctansulfonamidderivate.



Initiale Hydrolysereaktionen der Esterbindungen sind durch einfache Pfeile, komplexe Transformationswege durch Doppelpfeile gekennzeichnet. Die Biotransformation von EtFOSAC ist hypothetisch, der von EtFOSA bisher nur in Säugern nachgewiesen. Quelle: Liu und Avendaño, 2013.

²⁵ Abbau meint an dieser Stelle einen vollständigen Abbau zu den mineralsichen Endprodukten, somit eine Mineralisation. Der mikrobielle Umbau der Precursor zu den Perfluoralkansäuren als stabilen Endprodukten sollte daher immer als Biotransformation bezeichnet werden

Die PFAS sollten wegen ihres hohen Oxidationszustandes von Mikroorganismen als Elektronenakzeptoren zur Energiegewinnung in anaeroben Prozessen (ähnlich der reduktiven Dechlorierung von leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen) nutzbar sein. Obwohl diese Defluorierung thermodynamisch möglich ist, wurde sie bisher nicht nachgewiesen. Gründe dafür könnten das Fehlen geeigneter Enzyme, die hohe Bindungsstärke der C-F-Bindung oder das Fehlen von Strukturen sein, die für einen elektrophilen oder nucleophilen Angriff geeignet sind. Die Nichtabbaubarkeit wurde bestätigt durch eine Reihe von Abbauprobversuchen mit ^{14}C -markiertem PFOA ($\text{C}_7\text{F}_{15}^{14}\text{COOH}$) und mit verschiedenen bakteriellen Mischkulturen und verschiedenen Elektronendonatoren. In allen Versuchen konnte kein Abbau und auch keine Biotransformation von PFOA festgestellt werden (Liu und Avendaño, 2013)²⁶.

Polyfluorierte Verbindungen unterliegen dagegen durchaus einer Biotransformation. Die Reaktionen können sehr unterschiedlich sein. Bei der Hydrolyse werden Teile des Moleküls an bestimmten Stellen innerhalb des Moleküls (funktionelle Gruppen wie Ester, Ether, Urethane usw.) durch die Addition von Wasser abgespalten. Die Stabilität dieser Bindungen bestimmt die Biotransformierbarkeit der PFAS durch Hydrolyse. Abbildung 28 zeigt die hypothetische Spaltung einer Esterbindung in einem Fluor-telomerderivat. Das Spaltprodukt, hier 8:2 FTOH wird weiter über komplexe biologische Reaktionen zu PFOA und weiteren Produkten (s.u.) transformiert. Vergleichbare hydrolytische Spaltungen mit nachfolgenden komplexeren Abbaureaktionen werden für EtFOSE-Derivate, die hydrolysierbare funktionelle Gruppen enthalten, erwartet (Abbildung 28, unten).

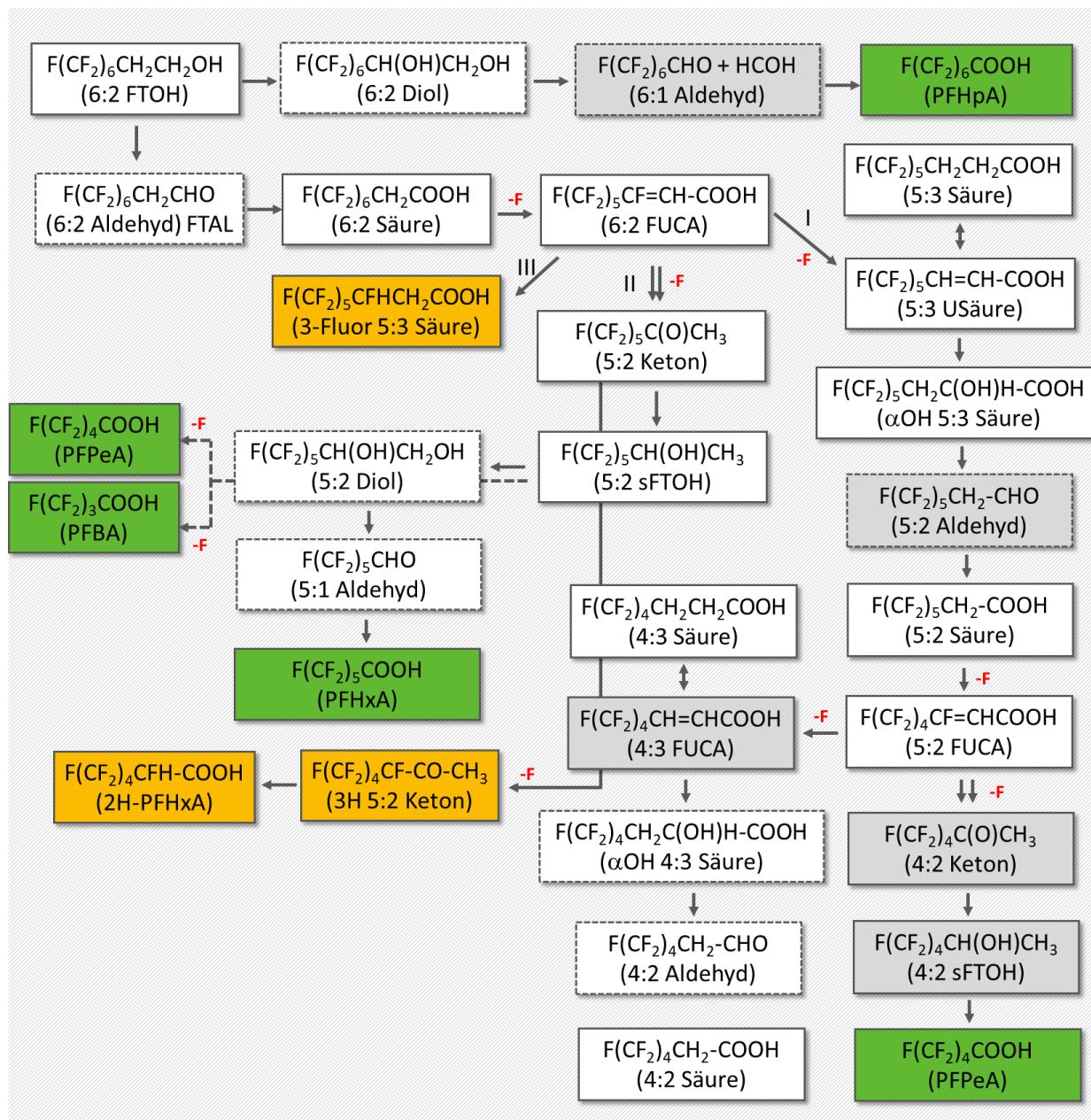
Neben der Hydrolyse findet eine sukzessive Abspaltung endständiger nicht-fluorierter Kohlenstoffatome statt (Benskin et al., 2013; D'Agostino und Mabury, 2017; Dasu et al., 2013; Dasu et al., 2012; Dinglasan et al., 2004; Frömel und Knepper, 2010; D'Eon und Mabury, 2010; Lee et al., 2014; Liu et al., 2010; Russell et al., 2010; Wang et al., 2005, 2009; Weiner et al., 2013). Um die Biotransformation von PFAS bewerkstelligen zu können, benötigen die transformierenden Bakterien für den initialen Angriff mindestens ein Wasserstoffatom an dem α -Kohlenstoff benachbart zu der Perfluoralkylkette (Key et al. 1998). Eine große Anzahl von polyfluorierten Precursoren wird zu PFAA biotransformiert, die eine Perfluoralkankette enthalten, die am Ende kürzer ist als in der Ausgangsverbindung (Harding-Marjanovic et al., 2015; Liu u. Avendaño, 2013). Die CF_2 -Gruppen sind somit nicht vollständig mikrobiell inert. Finden sich im Molekül CH_2 -Gruppen in unmittelbarer Nachbarschaft zu den CF_2 -Gruppen, so kann aus mindestens einer der CF_2 -Gruppen in der C-Kette das Fluor abgespalten werden. Offensichtlich ist es zum Lösen der C-F-Bindung erforderlich, dass dazu benachbarte, nicht-fluorierte Alkylreste vorliegen, über die das Molekül soweit aktiviert werden kann, dass die Kohlenstoff-Halogen-Bindung spaltbar wird. Die gesamte Biotransformation erfolgt über komplexe Mechanismen

So haben die Untersuchungen an verschiedenen Telomeralkoholen ($2n:2$ FTOH) gezeigt, dass sie uneingeschränkt biotransformierbar sind (Butt et al., 2014). Der Transformationsweg wird nachfolgend für die Verbindung 6:2 FTOH gezeigt (Abbildung 29) (Kim et al., 2013). Die Transformation von 6:2 FTOH unterscheidet sich signifikant vom Abbau der analogen nicht-fluorierten Kohlenwasserstoffverbindung. Während bei letzterer die Oxidation am zweiten C-Atom erfolgt (β -Oxidation) und nacheinander C_2 -Körper (aktivierte Acetyl-Reste: Acetyl-CoA) abgespalten werden, liegt im Fall der FTOH eine Oxidation am ersten C-Atom vor (α -Oxidation) und es werden nacheinander C_1 -Körper abgespalten. Diese *one-carbon removal pathways* stellen eine durchaus neuartige Reaktion im mikrobiellen Metabolismus dar. Die gesamte Biotransformation und Defluorierung erfolgt in mehreren Einzelstufen.

²⁶ Der Abbau durch Pilzenzyme ist in Anhang B diskutiert.

Während der PFAS-Weg (II) bei der Biotransformation von 6:2 FTOH mit der Bildung von PFHxA den Hauptabbauweg darstellt und von allen untersuchten Bakterien beschriftet wird, werden die restlichen Reaktionen (X:3-Weg)²⁷ (I) nur von bestimmten Bakterien katalysiert (Abbildung 29).

Abbildung 29 Vorgeschlagener aerober Biotransformationsweg von 6:2 FTOH



Die grau hinterlegten Verbindung sind vermutet, aber nicht nachgewiesen. Perfluoralkancarbonsäuren als Endprodukte sind grün hinterlegt und neuartige Metabolite lilafarben, -F kennzeichnen die Schritte, in denen Fluor abgespalten wird. Doppelpfeile kennzeichnen Reaktionen, die aus mehreren Schritten bestehen. Gestrichelte Kästchen und Pfeile sind vermutete, aber nicht nachgewiesene Metabolite/Reaktionen. sFTOH = sekundärer Fluortelomeralkohol, FTAL = Fluortelomeraledehyd, FTUCA = Ungesättigte Fluortelomercarbonsäuren, 5:3 UA-cid (= 5:3 USäure) bezeichnet eine Verbindung mit 5 vollständig fluorierten C-Atomen und 3 nicht-fluorierten C-Atomen. Das letzte C-Atom stellt die Carbonsäurefunktion. „U“ steht für ungesättigt (C-C-Doppelbindung). Die restlichen Bezeichnungen sind selbsterklärend. Quelle: Butt et al 2014, Liu et al., 2010, verändert.

²⁷ X steht für eine unbestimmte Anzahl an perfluorierten C-Atomen.

Erst kürzlich wurden weitere neuartige Abbauprodukte nachgewiesen. So führt die Sättigung der 6:2-FUCA (III; Abbildung 29) mit H_2 zur 3-Fluor-5:3-Säure. Ausgehend von 5:2-Keton entsteht über 3F-5:2-Keton letztlich 2H-PFHxA. Bereits eine Reihe solcher 2H-Perfluoralkansäuren mit sehr unterschiedlicher Kettenlänge konnte mittels Non-Target-Analytik nachgewiesen werden.

Während die Ausgangssubstanz rasch umgesetzt wurde ($t_{1/2}$: ca. 2 Tage; für 8:2 FTOH beträgt $t_{1/2}$ rund 7 Tage; Wang et al., 2009, 2005), konnten die Metabolite noch sehr lange nachgewiesen werden. Der Hauptbiotransformationsweg von 6:2 FTOH verläuft zu PFPeA und 5:3 Säure (15 %) (nach 180 Tagen Inkubation). Die Ausbeute des Hauptproduktes PFPeA reicht von 0,5 % in einer Bakterienmischkultur über 10,4 % in einem aeroben Flusssediment bis zu 30 % in aeroben Böden. Die Biotransformation von 8:2 FTOH erfolgt in sehr ähnlicher Weise (Parsons et al., 2008, Wang et al., 2009).

Transformationsuntersuchungen unter Verwendung der radioaktiv markierten Verbindungen [$3-^{14}C$] 8:2 FTOH zeigten eine Reihe weiterer wichtiger Ergebnisse (Wang et al., 2009). So waren nach 7 Monaten bis zu 35 % des ^{14}C irreversibel an den Boden gebunden und konnte nur durch Verbrennung des Bodens entfernt werden. Dieser vermutlich kovalent in die Bodenmatrix als sogenannte *Bound Residues* eingebaute Teil der PFAS hat dadurch sein toxikologisches Potential und seine chemische Identität verloren. Die Bildung der *Bound Residues* ist üblicherweise an eine mikrobielle enzymatische Katalyse gebunden. Die Bildung der *Bound Residues* wird dadurch bestätigt, dass freies Fluorid (F^-) nur einen Teil des „Massenverlustes“ ausmacht (Dinglasan et al., 2004): Neben PFOS traten auch kürzerkettige Perfluorcarbonsäuren auf wie PFHxA (ca. 4 %). Der Nachweis der ^{14}C -Markierung im $^{14}CO_2$ (6,8 % der initialen Menge) sowie in kürzerkettigen PFAS-Verbindungen ergab den unmittelbaren Beweis, dass mehrere CF_2 -Gruppen aus 8:2 FTOH mikrobiell entfernt und mineralisiert wurden.

Bei der Biotransformation der 2n:2-FTOH treten eine Reihe von Metaboliten auf, die unterschiedlich schnelle Umsetzungsraten aufweisen. Unter den sekundären Alkoholen zeigt 5:2-sFTOH eine schnellere Transformierbarkeit als 7:2-sFTOH. Auch bei den Ausgangsverbindungen (6:2 FTOH bzw. 8:2 FTOH) ist das kürzere Molekül rascher transformierbar. Die schnellere Biotransformierbarkeit wurde daher generell der geringeren Größe der zu transformierenden Moleküle bzw. der größeren Bioverfügbarkeit aufgrund der höheren Löslichkeit zugeordnet (Liu u. Avendaño, 2013).

Im Transformationsweg der fluortelomerbasierten Verbindungen treten neben den x:2-sFTOH²⁸ vor allem x:3-Säuren auf. Sie sind im Vergleich zu anderen transienten Metaboliten relativ stabil und können daher als Indikatorsubstanzen zur Identifizierung der eingetragenen Ausgangsprodukte verwendet werden.

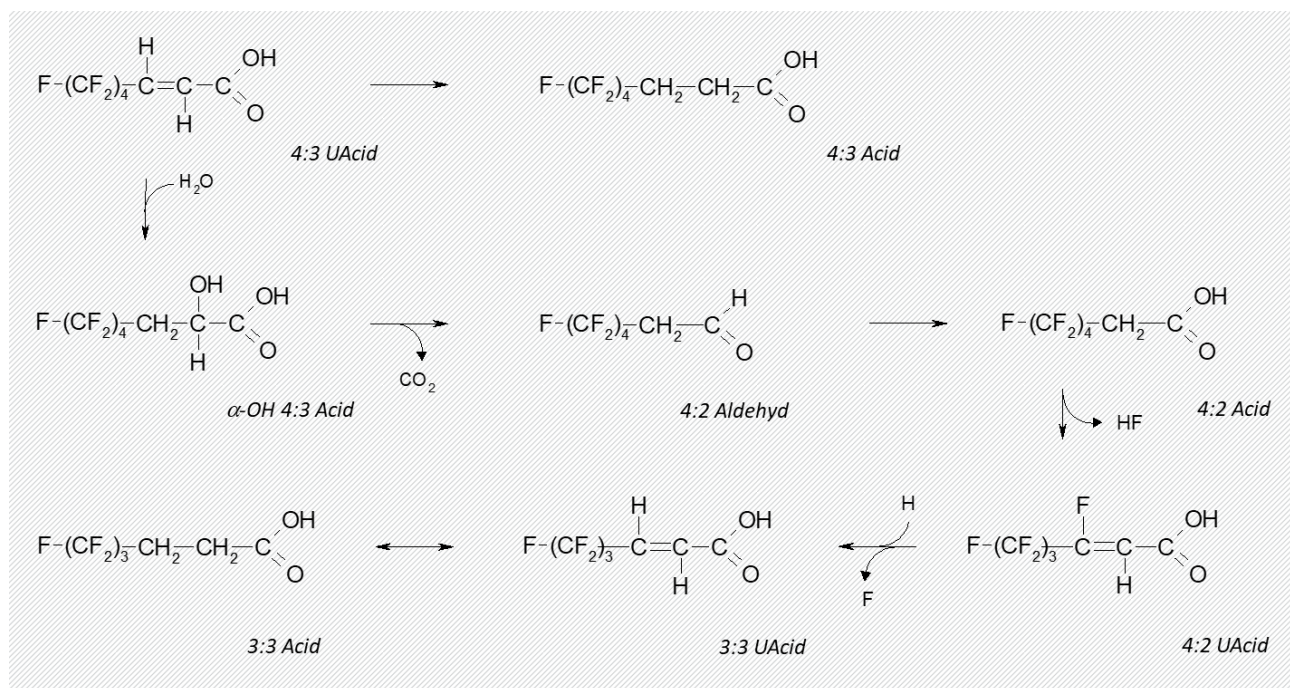
Unter den zentralen Metaboliten wurden beispielhaft 7:3-Säure (7:3 Acid) und 5:3-Säure hinsichtlich ihrer weiteren Biotransformation detaillierter untersucht. Während die 7:3-Säure mit Belebtschlamm in 90 Tagen kaum umgesetzt wurde (Produkt in geringer Menge: PFHxA) wurde die 5:3-Säure rasch zu 4:3-Säure, 3:3-Säure, PFPeA und PFBA transformiert (Wang et al., 2012).

Entgegen den vorherigen Untersuchungen endet die Transformation der ungesättigten 4:3-Säure (4:3 UAcid) nicht bei der 4:3-Säure, sondern es erfolgt eine weitere Abspaltung einer CF_2 -Gruppe nach dem gleichen Mechanismus wie bei längerkettigen Säuren unter Bildung einer 3:3-Säure (Abbildung 30). Dies lässt vermuten, dass im Prinzip eine Mineralisierung der FTOH möglich ist, auch wenn bisher der Beweis dafür aussteht. Die Vermutung, dass die Telomeralkohole (nach Biotransformation) eine substanzielle Quelle für Perfluorcarbonsäuren darstellen (Wang et al., 2009) ist somit nur eingeschränkt richtig, da der überwiegende Anteil der Moleküle zu gesättigten und ungesättigten Fluortelomersäuren transformiert wird.

²⁸ x:3-Säuren sind polyfluorierte Carbonsäuren mit x vollständig fluorierten C-Atomen mit in diesem Fall 3 nicht-fluorierten C-Atomen, bei den sFTOH steht das s für sekundäre Alkohole ($R-COH-CH_3$).

Untersuchungen mit einzelnen Alkan-oxidierenden Bakterien (*Pseudomonas sp.*, *Mycobacterium sp.*) und einem Fluoracetat-abbauenden Bakterium (*Pseudomonas sp.*) zeigten, dass diese Stämme 4:2, 6:2 und 8:2 FTOH zwar transformieren können, es wurde jedoch kein Wachstum mit diesen Substraten als einzige Kohlenstoffquelle festgestellt. Daraus kann geschlossen werden, dass die Biotransformation der FTOH cometabolisch erfolgte. Das scheint auch die Tatsache zu belegen, dass FTOH bis zu einer Konzentration von 2 g/L die mikrobielle Atmung im Belebtschlamm nicht hemmt, die PFAS somit nicht in den mikrobiellen Metabolismus eingreifen (Liu u. Avendaño, 2013).

Abbildung 30 Vorgeschlagener aerober Biotransformationsweg von 4:3 UAcid



Die Aldehyde wurden vermutet, aber nicht nachgewiesen. Quelle: Wang et al., 2012.

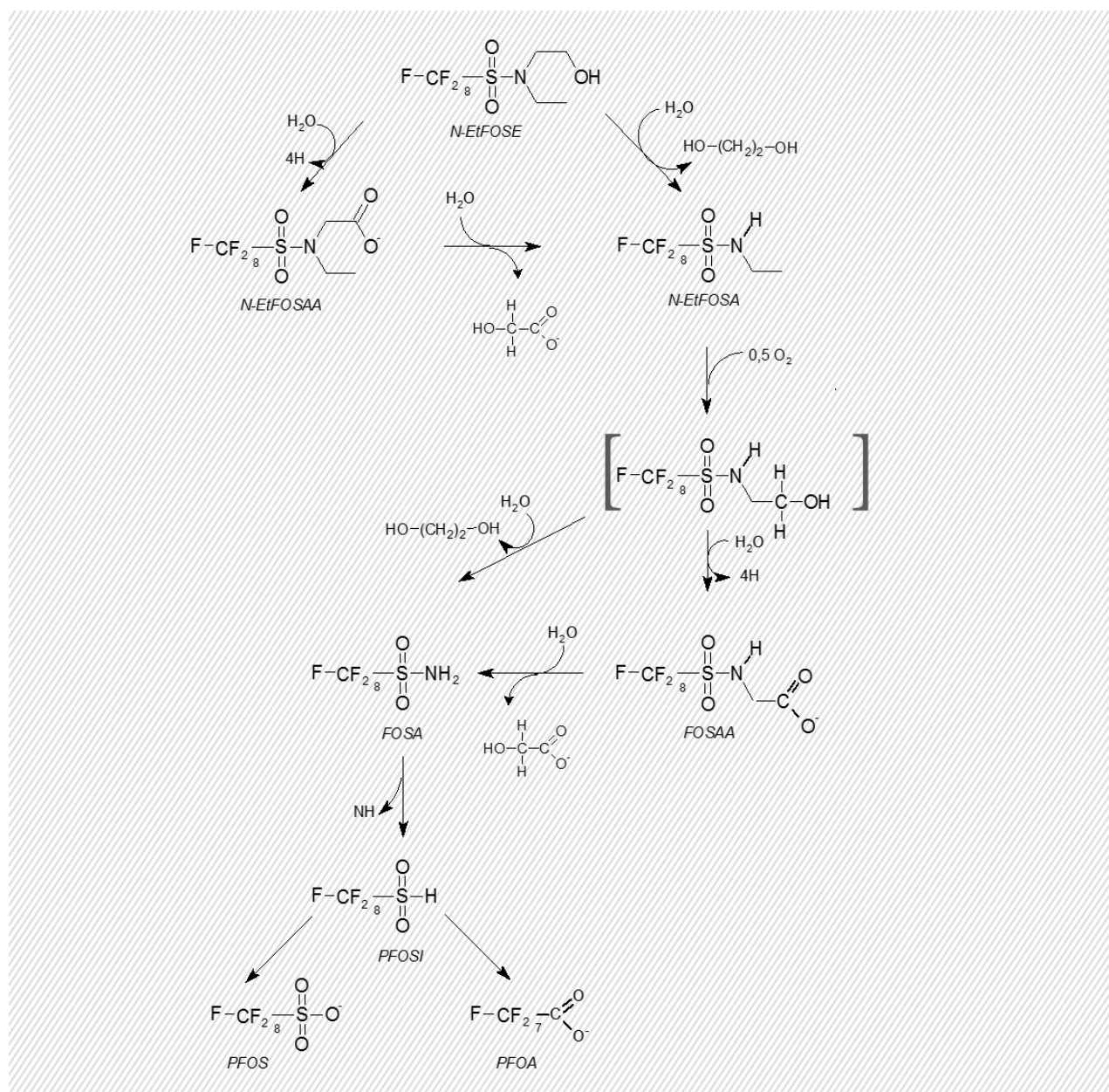
Während die mikrobielle PFAS-Transformation ausschließlich unter aeroben Bedingungen erfolgt, wurde unter *anaeroben (methanogenen)* Bedingungen erstmals im Jahr 2013 eine Biotransformation von 6:2 und 8:2 FTOH nachgewiesen. Die FTOH wurden hauptsächlich zu Polyfluoralkansäuren wie FTCA's, FTUCA's und X:3-Säuren transformiert, Perfluorcarbonsäuren machten nur ≤ 0,4 % der ursprünglichen Substratmasse aus. Die Biotransformation erfolgte im Vergleich zu aeroben Bedingungen sehr viel langsamer (Liu u. Avendaño, 2013).

Die Transformation geht auch einher mit einer substanziellen Veränderung der physikochemischen Eigenschaften der Verbindungen. So ist beispielsweise bei 8:2 FTOH der Dampfdruck der Ausgangssubstanz um den Faktor 20.000 höher als der des Transformationsprodukts PFOS. Die Wasserlöslichkeit der Ausgangsverbindung ist dagegen um den Faktor 100 niedriger.

Untersuchungen zur Biotransformation von 8:2 FTOH durch höhere Organismen (Ratte, Maus, Forelle), menschlichen Hepatozyten, menschlichen Lebermikrosomen und Cytosol deuten darauf hin, dass 8:2 FTOH anders als in niedrigeren Organismen im Menschen nur gering umgesetzt wird und 8:2 FTOH somit keine signifikante Quelle für die Bildung von PFOA oder anderen Perfluorcarbonsäuren ist (Nabb et al., 2007).

Höher substituierte Verbindungen wie N-EtFOSE (N-Ethyl-Perfluorooctansulfonamidethanol) und N-MeFOSE unterliegen unter aeroben Bedingungen einer für die nicht-fluorierten Strukturelemente typischen Biotransformation (Abbildung 31), beginnend mit einer Oxidation des Alkoholrestes zur Säure. Entsprechend wird 2-(N-Ethyl-Perfluorooctansulfonamid)acetat (N-EtFOSAA) als Haupttransformationsprodukt nachgewiesen. Dieses kann jedoch über weitere Oxidationsschritte metabolisiert werden. Im Ergebnis werden die Aminofunktion und die aliphatische nicht-fluorierte Kette aus dem Molekül entfernt unter Bildung einer Perfluorsulfonsäure (hier: PFOS). Wird zudem die Sulfatgruppe eliminiert, entsteht eine Perfluorcarbonsäure (hier: PFOA). Da der limitierende Schritt die Transformation von EtFOSAA ist, erscheint nicht PFOS, sondern EtFOSAA als das Hauptprodukt (Liu u. Avendaño, 2013). N-EtFOSE ist unter anaeroben Bedingungen nicht transformierbar.

Abbildung 31 Vorgeschlagener Biotransformationsweg von N-EtFOSE



Verbindung in Klammer wurden vermutet, aber nicht nachgewiesen. PFOSi = Perfluorooctansulfonat, die reduktive NH-Eliminierung unter aeroben Bedingungen erscheint zunächst unwahrscheinlich. Vermutlich liegt diesem hier verkürzt wiedergegebenen Schritt eine deutlich komplexere Transformationsreaktion zugrunde. Quelle: Parsons et al., 2008.

Mit dem Ausstieg aus der Produktion von PFOS erschien es notwendig, die potenzielle Freisetzung von PFOS aus Precursor zu quantifizieren, die früher in die Umwelt emittiert wurden. Die aerobe Biotransformation von EtFOSE wurde in zwei Böden (Waldschlufflehen, landwirtschaftlicher Boden) über ca. 200 Tage untersucht. Die Transformationsrate ($t_{1/2}$) des Ausgangsproduktes reichte von wenigen Tagen bis zu einem Monat. Die PFOS-Ausbeuten lagen am Versuchsende im Bereich von 1,1 - 5,5 Mol-% (Zhang et al., 2017). Dies zeigt, dass auch am Versuchsende noch PFOS in mit den Precursoren kontaminierten Böden generiert werden kann.

Die aerobe mikrobielle Transformation der polyfluorierten Alkylphosphate (PAP) erfolgt durch eine Hydrolyse der Phosphorsäureester-Bindung unter Freisetzung der jeweiligen FTOH, welche dann entsprechend den bekannten Transformationswegen umgesetzt werden können (Lee et al., 2010). Die Rate der Hydrolysierung der Esterbindung nimmt mit zunehmender Kettenlänge des Perfluorrestes kontinuierlich ab. Während im Laborversuch kurzkettige PAP innerhalb von wenigen Tagen vollständig umgesetzt waren, konnte bei 10:2 mono-PAP auch nach 90 Tagen noch keine vollständige Transformation beobachtet werden. PAPs können offensichtlich in höheren Organismen auf die gleiche Weise umgesetzt werden wie Experimente mit Ratten zeigten (D' Eon u. Mabury, 2007).

Die Tatsache, dass einige Precursor zu FTOH hydrolysieren, lässt vermuten, dass ein Teil der Schadstoffe durch Ausgasung in die ungesättigte Bodenzone bzw. in die Atmosphäre verloren gehen können. Dies wurde durch mikrobielle Säulenversuche bestätigt (Arcadis, 2018).

Der Frage nach den Abbaugeschwindigkeiten wurde in einer Reihe von Laborversuchen begegnet. Eine Zusammenstellung der Precursor-Abbaugeschwindigkeiten findet sich bei Held u. Reinhard (2016). Unter optimalen aeroben Laborbedingungen liegen die Halbwertszeiten für viele Verbindungen im Bereich von Tagen bis wenigen Monaten. Zusammenfassend ist festzustellen, dass monomere Verbindungen in der Regel aerob schnell biotransformierbar sind, wobei die Geschwindigkeit generell mit zunehmender Kettenlänge abnimmt. Lediglich 6:2-FTS wird vergleichsweise langsam biotransformiert. Dimere, wie beispielsweise 6:2-di-PAP, werden deutlich langsamer transformiert als die korrespondierenden Monomere (hier 6:2-PAP). Der Vergleich von 8:2-FTSME mit 8:2-FTCTE zeigt, dass das Trimer (Triester) gegenüber dem Monoester sehr viel langsamer transformierbar ist. Es stellt sich in diesem Zusammenhang die Frage, warum viele Jahre nach Schadenseintritt noch Precursor im ungesättigten (aeroben) Boden nachweisbar sind. Eine der Ursachen für den Nachweis von Precursor lange nach Schadenseintritt könnte in der Bildung langlebiger Metabolite liegen. Es wird vermutet, dass ein großer Teil der Metabolite mit den verfügbaren analytischen Methoden nicht erfasst werden. Allerdings zeigen auch zahlreiche TOP-Analysen, dass unter Umweltbedingungen auch die Ausgangsverbindung nicht rasch transformiert werden.

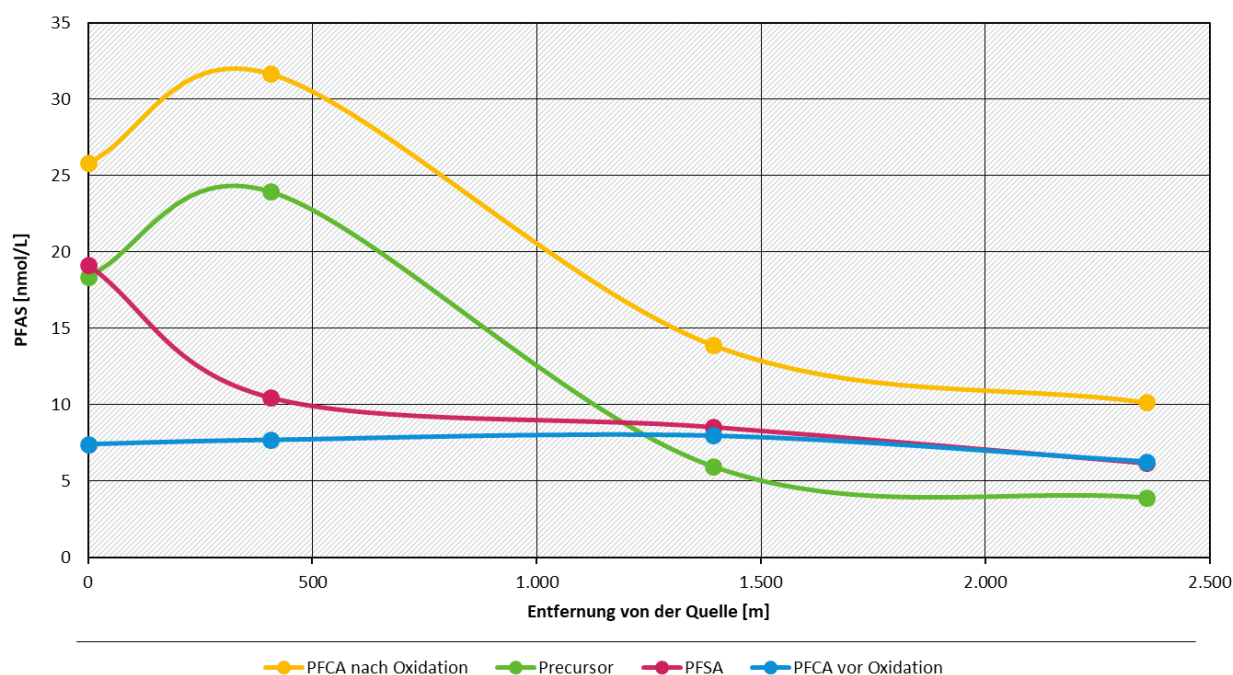
Aus den vorliegenden Daten kann bisher nicht auf die Dauer bis zu einer vollständigen Transformation zu den Perfluoralkansäuren geschlossen werden. So ergab beispielsweise die Biotransformation von 8:2 Fluorotelomerstearat ($t_{1/2} = 28,4$ d) am Ende der Versuchszeit (94. Tag) nur eine Bildung von 4 Mol-% PFOA, wobei der Bildungsverlauf noch kein Plateau erreicht hatte. Bei der aeroben Transformation von 8:2 FTOH wurden nach 7 Monaten weniger als 50 Mol-% als Perfluoralkancarbonsäuren wiedergefunden. Anscheinend ist der ein oder andere Schritt in der Transformationskaskade, die zu den stabilen Endprodukten führt, recht langsam, was vor allem auf die intermediär gebildeten 5:3-Säuren zutrifft. Insgesamt belegen diese Daten, dass die PFAS vermutlich über einen langen Zeitraum in Metaboliten (welche bisher nicht analysiert werden) „versteckt“ bleiben.

Die Transformationsprodukte zeigen zudem eine teilweise sehr starke Sorption an die Bodenmatrix, was deren Bioverfügbarkeit und wahrscheinlich die Biotransformierbarkeit deutlich herabsetzt. Daneben weisen einige Verbindungen wie beispielsweise SAmPAP (Sulfonamid-basierte Polyfluoralkylphosphat-Diester) sehr lange Halbwertszeiten auf. Auch N-EtFOSE zeigte bei Anwesenheit von Boden eine verringerte Transformationsgeschwindigkeit.

Vermutlich führt die hohe Hydrophobizität dieser Verbindungen zu einer starken Sorption an den Böden und damit zu einer die Biotransformation vermindern Bioverfügbarkeit. Dieser Effekt wird für die Langlebigkeit vieler Precursor in Sedimenten und Böden verantwortlich gemacht. Diese Ergebnisse lassen sich vor allem dadurch belegen, dass an Feuerlösch-Übungsflächen auch nach mehr als 20 Jahren nach Ende der Übungen noch erhebliche Gehalte an Precursor nachgewiesen wurden. Dies zeigt, dass isolierte Untersuchungen im Labor zur Abbaubarkeit von Precursor-Einzelsubstanzen unter Analyse ausschließlich deren Verschwindens nur wenig hilfreich sind.

Gelangen die PFAS-Precursor nach Desorption und Verfrachtung in das Grundwasser, so ist dort ein weiterer Abbau nur dann möglich, wenn das Grundwasser aerob ist und nicht durch den begleitenden Eintrag anderer organischer Schadstoffe anaerobisiert wurde. Mit Hilfe des TOP-Assays wurde damit die Abbaurate der Precursor 1. Ordnung an einem definierten aeroben Standort mit $0,0003 \text{ d}^{-1}$ bestimmt (Abbildung 32).

Abbildung 32 Abbau der Precursor im Grundwasser



Das TOP-Assay führt lediglich zur Bildung von PFCA. Aus der PFCA-Konzentration vor und nach der Oxidation lässt sich die Konzentration der Precursor berechnen. Dabei wird zugrunde gelegt, dass 1 Molekül Precursor zu einem Molekül PFSA degradiert²⁹. Damit lässt sich die Precursor-Konzentration [in $\mu\text{Mol/L}$] entlang der Grundwasserfließrichtung berechnen und damit auch die Transformationsratenkonstante (Transformation 1. Ordnung). Die Abnahme der inerten PFSA entlang der Grundwasserfließrichtung ist allein auf Verdünnung zurückzuführen. Diese wird von der Transformationsrate in Abzug gebracht. Quelle: Arcadis Germany, 2019.

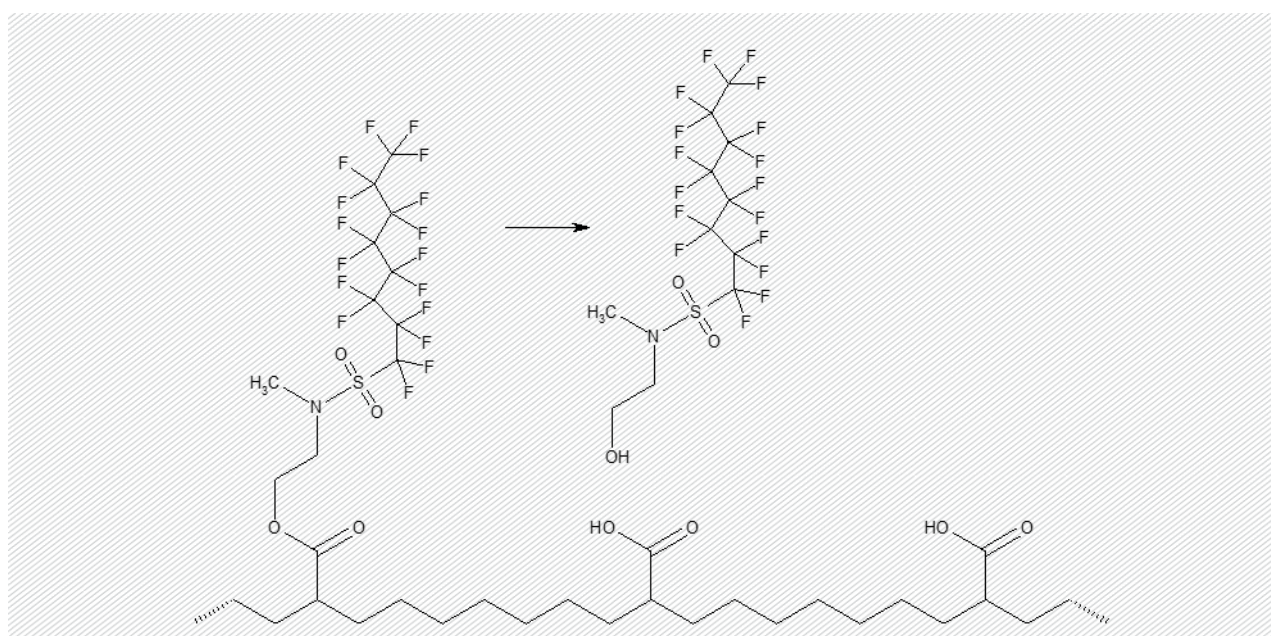
Polymere. Die Untersuchung der Biotransformation polymerer Verbindungen stellt eine besondere Herausforderung dar. Im Wesentlichen ist der Nachweis nur über die Bildung und Analyse erwarteter Metabolite möglich, was dazu führen kann, dass andere Transformationsreaktionen und auch die Spaltung des Polymerrückgrates unerkant bleiben. Zur Untersuchung der Biotransformation von Fluorpolymeren wurde ein synthetisches Fluoracrylatpolymer mit unterschiedlich langen FTOH-Seitenketten synthetisiert (Abbildung 33) und über 2 Jahre in Böden aerob inkubiert.

²⁹ Es gibt auch Ausnahmen zu dieser Regel. So können beispielsweise aus diPAPs zwei Perfluoralkansäuren gebildet werden. Dies ist jedoch in den meisten Fällen (mit Ausnahme solcher, bei denen die PFAS aus der Papierveredelung stammen) vernachlässigbar.

Die Halbwertszeit für die Spaltung der Esterbindung betrug hochgerechnet 1.200 - 1.700 Jahre (Russel et al., 2008). Andere Studien kommen zu Halbwertszeiten von nur ca. 10 - 17 Jahren für feinkörnige Polymere. Insgesamt spielt aber die mikrobielle Transformation von Polymeren nur eine untergeordnete Rolle im Hinblick auf die Freisetzung von PFAS in die Umwelt. Andere Autoren vermuten, dass es zur Freisetzung von überschüssigen, ungebundenen Verbindungen bei der Oberflächenveredelung und im weiteren Verlauf beispielsweise durch abiotischen Abbau der PFAS-haltigen Polymere während der Reinigung oder Abnutzung der polymerschichteten Materialien kommen kann. Inwieweit dies hinsichtlich der freigesetzten Massen eine signifikante Rolle spielt, ist noch offen.

Polymere wie Fluortelomeracrylate und -methacrylate (8:2 FTAC und 8:2 FTMAC) können unter Freisetzung von 8:2 FTOH hydrolysiert werden. Die Urethan-Bindung (-NH-CO-O-) ist eine weitere, oft zur Herstellung von Fluortelomerpolymeren verwendete Bindung. Obwohl die mikrobielle Hydrolyse der Urethanbindung ähnlich der Hydrolyse der Esterbindung verläuft, entstehen Perfluorcarbonsäuren nur in einem sehr geringen Umfang (≤ 1 Mol-%). Bei den Fluortelomerethoxylaten (FTEO, $F(CF_2CF_2)_x(CH_2CH_2O)_yH$ mit $x = 2$ bis 6, $y = 0 - 18$) sind die Hauptabbauprodukte die korrespondierenden Carboxylate (FTEOC, $F(CF_2CF_2)_x(CH_2CH_2O)_{y-1}CH_2COOH$).

Abbildung 33 Schematisches Polymerrückgrat und Freisetzung von N-MeFOSE

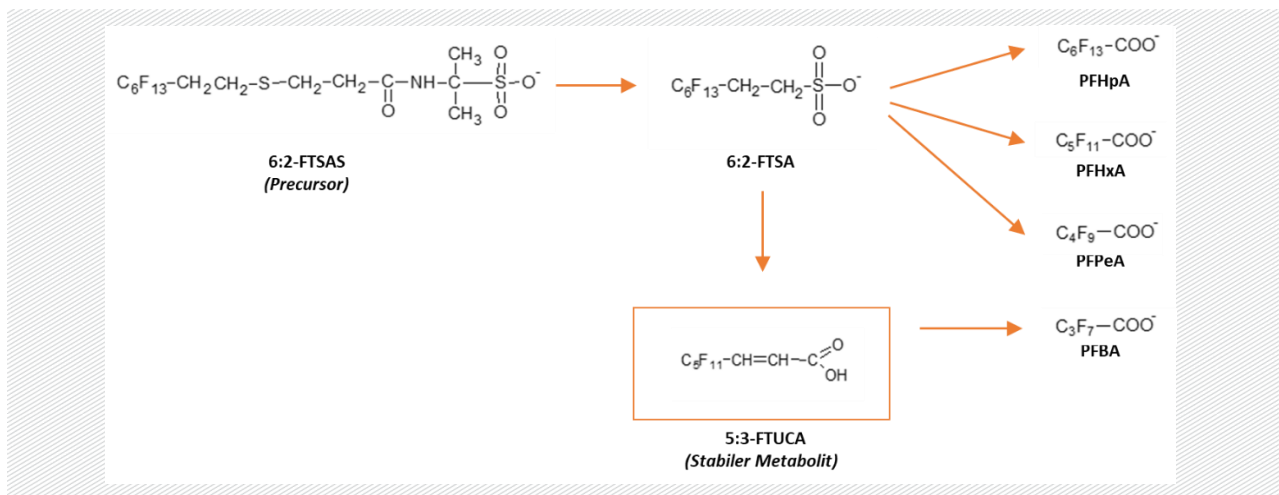


Quelle: Fricke und Lahl, 2005

Neben der mikrobiellen Transformation findet auch eine abiotische Transformation, vor allem in der Atmosphäre, statt. Insbesondere flüchtige Verbindungen, wie FTOH, reagieren mit Chloratomen, Sauerstoffmolekülen oder photochemisch erzeugten OH-Radikalen und werden dadurch oxidiert. Aus der Photooxidation mit Chlor-Atomen gehen überwiegend Fluortelomercarbonsäuren (FTCA), -aldehyde (FTAL), Perfluoraldehyde (PFAL), Carbonylfluorid (CF_2O), PFOA und PFNA hervor. Die Photooxidation von FTOH mit OH-Radikalen führt zu FTAL, PFAL und Carbonylfluorid (Houtz und Sedlak, 2012).

Stabile Metabolite. Viele Biotransformationswege führen über X:3-Säuren als zentrale Metabolite (z.B. 5:3-Fluortelomersäure beim Abbau von 6:2-FTSA). Wenn auch die erarbeiteten Schemata (beispielsweise Abbildung 29) eine weitergehende Biotransformation zu den stabilen Perfluorcarbonsäuren postulieren, haben Untersuchungen gezeigt, dass diese Metabolite offensichtlich eine hohe Stabilität aufweisen. Bei der Biotransformation von 6:2-FTSA wurde über den gesamten Versuchszeitraum (90 d) nahezu eine kontinuierliche Zunahme der Konzentration der 5:3-Säure parallel zur zunehmenden Bildung der Endprodukte (PFPeA, PFHxA, PFHpA) festgestellt (Zhang et al., 2017).

Abbildung 34 Abbau von 6:2-FTSAS



Quelle: Weiner et al., 2013

Weiner et al. (2013) fanden bei der Biotransformation von 6:2-FTSAS (6:2-Fluortelomermercaptoalkylamidodisulfonat), einem Bestandteil der AFFF-Schäume, eine Akkumulation von 6:3-FTUCA (6:3-Fluortelomer-ungesättigte-Carbonsäure) als stabilen Metaboliten.

Biotransformation (Zusammenfassung)

Perfluorierte Verbindungen sind nicht abbaubar im Sinne einer Mineralisierung oder Biotransformation. Precursor können zu perfluorierten Verbindungen transformiert werden. Als Endprodukte entstehen persistente Perfluoralkancarbonsäuren und Perfluoralkansulfonsäuren. Daneben können weitere (einer kommerziellen Analytik bisher nicht zugängliche) Produkte als stabile Endprodukte entstehen. Die Transformation erfolgt im Wesentlichen nur unter aeroben Bedingungen, unter methanogenen Bedingungen ist der Abbau außerordentlich langsam.

Die Biotransformation scheint in der Natur retardiert, vermutlich durch die geringe Bioverfügbarkeit der Verbindungen (einschließlich der Metabolite). Die Transformationsraten und -kinetiken sowie die Akkumulation unterschiedlicher Endprodukte sind damit nicht nur von der chemischen Struktur, sondern auch von den Umweltbedingungen abhängig. Über lange Zeiträume bleiben die Verbindungen als nicht-analytierte „Metabolite“ versteckt. Ein Teil der transformierten Verbindungen wird irreversibel an den Boden gebunden (Bound Residues), ein sehr geringer Teil zu CO_2 mineralisiert. Werden bei der Precursortransformation FTOH freigesetzt, können diese im Prinzip in die ungesättigte Bodenzone bzw. die Atmosphäre ausgasen.

Im Rahmen der Precursorbiotransformation kommt es zu einer Verkürzung der perfluorierten Kette. Damit erscheint eine Mineralisierung der FTOH-basierten Verbindungen prinzipiell möglich, sie wurde bisher aber noch nicht nachgewiesen.

Die Biotransformation führt zu Metaboliten mit substanziell verschiedenen physikochemischen Eigenschaften. Einige Metabolite scheinen sehr stabil zu sein.

7 Aufnahme in Pflanzen und Wirkungen auf Pflanzen

Die bisher durchgeführten Untersuchungen zum Transfer von PFAS aus Böden und wässrigen Lösungen in Pflanzen haben gezeigt, dass PFAS in Pflanzen aufgenommen werden und so entweder direkt oder indirekt über den Pfad Boden – Futtermittel – Nutztiere in die Nahrungskette gelangen können. Die durchschnittliche ernährungsbedingte PFAS-Exposition (7 Substanzen) von Erwachsenen und Kinder liegt bei ≤ 1 ng/d pro Kilogramm Körpergewicht. Es gibt von Region zu Region verschiedene ernährungsbedingte Expositionsmuster aufgrund unterschiedlicher Ernährungsgewohnheiten und Belastungen. Pflanzliche Lebensmittel (z.B. Obst und Gemüse) sind für die nahrungsbedingte Aufnahme von PFHxA, PFOA und PFHxS am wichtigsten, während der Verbrauch von Lebensmitteln tierischer Herkunft (vor allem Fisch und Meeresfrüchte) vor allem zur Aufnahme von PFDA und PFUnDA führt. PFNA und PFOS werden mit tierischen und pflanzlichen Lebensmitteln in gleicher Weise aufgenommen (Klenow et al., 2013).

Die Akkumulierung von PFAS in Pflanzen ist nicht nur von der Art der Pflanzen und der PFAS-Verbindung abhängig, sondern es können mehrere Faktoren (wie z.B. die Bodeneigenschaften) die Aufnahme aus dem Boden beeinflussen. Daher wurden neben den Versuchen zum Transfer aus Böden in Pflanzen auch Versuche zum Transfer aus PFAS-haltigen Nährlösungen durchgeführt, um bodenspezifische Effekte auszuschalten. Aus allen Versuchen lassen sich einige Gemeinsamkeiten ableiten.

Die PFAS werden aus der Bodenlösung mit dem Wasser über das Wurzelsystem aufgenommen, mit dem Transpirationsstrom innerhalb der Pflanze transportiert (systemische Aufnahme) und reichern sich bevorzugt in den Blättern an. Da die Kartoffeln in der Schale eine höhere Konzentration der PFAS (hier: PFOS und PFOA) aufwiesen als der Kartoffelkörper, wurde vermutet, dass die PFAS zunächst an das Wurzeloberflächengewebe sorbieren und dann aufgenommen werden. Bei Karotten wurden in der Schale aber keine erhöhten PFAS-Gehalte nachgewiesen. Im Gegensatz zur Kartoffel ist die Karotte nicht nur Speicherorgan, sondern hat auch die Funktion einer Wurzel. Daher wurde angenommen, dass die zunächst auf der Wurzeloberfläche sorbierten PFAS auch in die Pflanze aufgenommen werden und dort nicht wie bei der Kartoffel akkumulieren (Lechner u. Knapp, 2011).

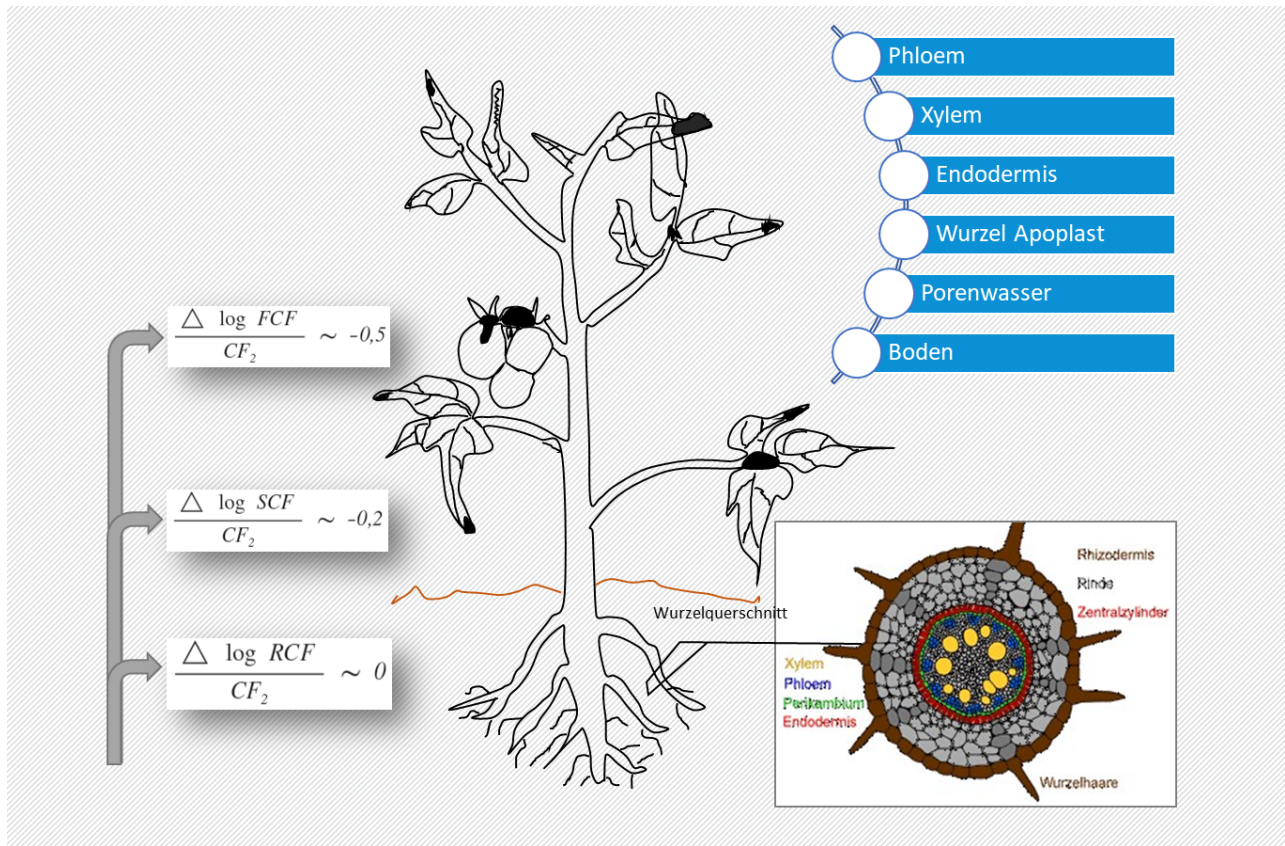
Diese Adsorption spielt damit anscheinend insbesondere für die längerkettigen unpolaren PFAS eine Rolle, während polare PFAS-Verbindungen in der Lage sind, die natürlichen Barrieren der Pflanzen zu durchdringen (Blaine et al., 2014). Sobald sie die Epidermis der Wurzel durchdrungen haben, werden sie innerhalb der Pflanze transportiert. Dazu müssen sie eine Zellmembran (den sogenannten Casparischen Streifen) durchdringen (Abbildung 35). Die Mechanismen hierzu sind unterschiedlich. Während PFOA aktiv transportiert wird, erfolgt der Transport von PFOS passiv (Wen et al. 2013). Entsprechend wurde für PFOS auch eine geringere Aufnahme als für PFOA gefunden (Chen et al., 2012).

Versuche mit Weizensetzlingen zeigten, dass mit Beginn der Exposition die Konzentration in der Pflanze rasch bis zu einem asymptotischen Wert ansteigt (Zhao et al., 2013). Andere Autoren finden einen linearen Anstieg der Gehalte in der Pflanze mit steigender PFAS-Belastung des Bodens.

Sehr hohe Konzentrationen können aber auch negative Effekte haben. So wurden bei hohen PFOA/PFOS-Konzentrationen im Boden bei Pflanzen³⁰ eine Gelbfärbung, vermindertes Wachstum und Nekrosen beobachtet (Hafer und Kartoffeln ab 25 mg/kg PFOA/PFOS im Boden). Mais zeigte bis zu 50 mg/kg PFOA/PFOS Boden keine signifikanten Reaktionen (LAUV NRW, 2011). Ab 50 mg/kg wurde bei Mais und Sommerweizen eine signifikante Abnahme der Erträge, bei Kartoffeln bereits ab 25 mg/kg festgestellt. Ein Einfluss des Bodengehaltes auf die Hafererträge war nicht erkennbar (Stahl et al., 2009), Hafer scheint somit weniger empfindlich zu sein. Anscheinend wirkt sich PFOS im Boden in geringer Konzentration vorteilhaft aus.

³⁰ Untersucht wurde Weizen, Hafer, Kartoffeln, Mais, und Weidelgras

Abbildung 35 Konzeptionelles Modell der Aufnahme von Perfluorcarbonsäuren an einer Tomatenpflanze



Die ungefähren Werte sind in log BCF pro CF₂-Gruppe angegeben. RCF, SCF und FCF bezeichnen Wurzel-, Spross- und Fruchtkonzentration. Der Aufnahmeweg ist rechts oben dargestellt. Quelle: Blaine et al., 2013.

Während bei Konzentrationen < 10 mg/L die Chlorophyll-Bildung stimuliert wird, wird oberhalb dieses Wertes eine Hemmung beobachtet. PFOS wirkt sich auf die Biomasse und die Verlängerung der Wurzeln und Blätterbildung aus (Zhao et al., 2010).

Insgesamt wurden deutliche pflanzenartspezifische Unterschiede hinsichtlich der Wachstumsbeeinträchtigungen und Pflanzenschäden und der Anreicherung und Verteilung innerhalb der exponierten Pflanze festgestellt.

Die Aufnahme in Pflanzen wird durch verschiedene Kenngrößen charakterisiert. Der Bioakkumulationsfaktor (BAF) beschreibt das Konzentrationsverhältnis von Boden zu Pflanze (Beek, 1991, Gobelius et al., 2016, Jørgensen et al., 1998). Mitunter wird diese Größe auch als Transferfaktor bezeichnet.

$$BAF_{Pflanze} = \frac{C_{Pflanze}}{C_{Boden}}$$

Der Begriff Transferfaktor (TF) kann auch auf die Wurzeln allein bezogen werden (RTF = *Root Transfer Faktor*) oder auf die Verteilung in verschiedenen Geweben der Pflanze.

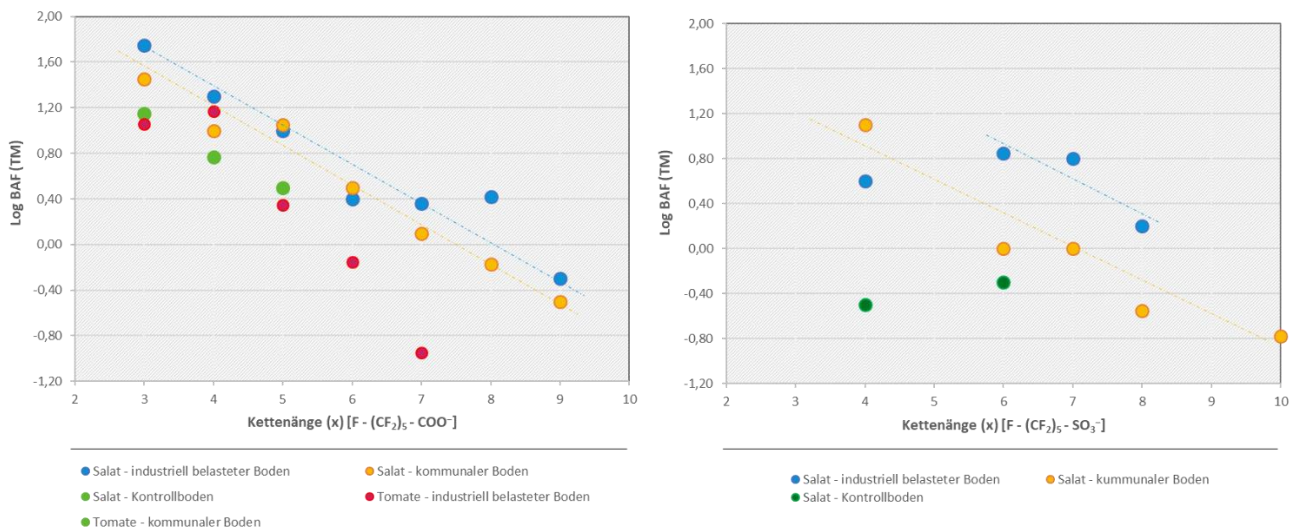
$$TF = \frac{C_{Wurzel}}{C_{Stamm}}$$

Im Folgenden wird der Begriff BAF für die Aufnahme aus dem Boden und Transferfaktor für die Verteilung innerhalb der Pflanze verwendet.

Kettenlänge. Kurzkettige PFAS mit einem Molekulargewicht < 300 g/mol können leicht über die Wurzeln aufgenommen werden. Sie zeigen eine hohe Aufnahmerate in Blättern, Stängeln und Früchten (Wang u. Cousins 2015). Da die Anzahl der biologischen Barrieren beim Transport innerhalb der Pflanze (von den Wurzeln zu den Sprossen und schließlich zu den Früchten) zunimmt, erfolgt eine immer stärkere Retardierung mit zunehmender Hydrophobizität (i.e.S. Kettenlänge) (Felizeter et al., 2014). Vermutlich ist die höhere Aufnahme der kurzkettigen PFAS auch durch ihre geringere Sorption an die Bodenmatrix begründet.

Dies wurde mit Untersuchungen an Salat (*Lactuca sativa*) und Tomaten (*Lycopersicon lycopersicum*) nachgewiesen (Abbildung 36). In Klärschlamm-beaufschlagten Böden wurden Konzentrationen bis zu 266 ng/g PFBA und 236 ng/g PFPeA (Salat) nachgewiesen. In Tomaten betrugen die Konzentrationen 56 ng/g PFBA und 211 ng/g PFPeA. Mit Feldstudien konnte gezeigt werden, dass bei einer einzigen Applikation von Klärschlamm die Konzentrationen der meisten PFAS in den Pflanzen unterhalb der Bestimmungsgrenze blieben (Blaine et al., 2013, 2014).

Abbildung 36 Korrelation zwischen log BAF und der PFAS-Kettenlänge



Quelle: Blaine et al., 2013

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Transfer in Pflanzen haben gezeigt, dass sich Perfluorsulfonsäuren um den Faktor 2 - 3 stärker anreichern als Perfluorcarbonsäuren gleicher Kettenlänge und dass in Gefäßversuchen die Gehalte von PFOS und PFOA in den Pflanzen (und vermutlich aller anderen PFAS) linear mit deren Konzentration im Boden ansteigen (Stahl et al., 2009).

Im Wesentlichen bestimmen drei Eigenschaften der PFAS ihre Fähigkeit, eine Membran zu passieren (Krippner et al. 2014).:

- Art der funktionellen Gruppen,
- Position der funktionellen Gruppen,
- Größe und Polarität des Moleküls.

Auch die Zusammensetzung des Bodens kann einen großen Einfluss auf die Bioverfügbarkeit der PFAS haben.

Unterwasserpflanzen verhalten sich grundsätzlich anders. Die BAF nehmen mit zunehmender Kettenlänge zu. Im Allgemeinen haben Wasserpflanzen die Absorptionspräferenz für langkettige PFAS, insbesondere PFOS.

Dies unterstreicht die Sorption als maßgeblichen Effekt für die Aufnahme (Zhou et al., 2017). Wenn die Matrix keine oder nur eine sehr geringe Adsorptionskraft aufweist, wie dies bei Wasser der Fall ist, dominiert die Adsorption an die Pflanze das Aufnahmegeschehen.

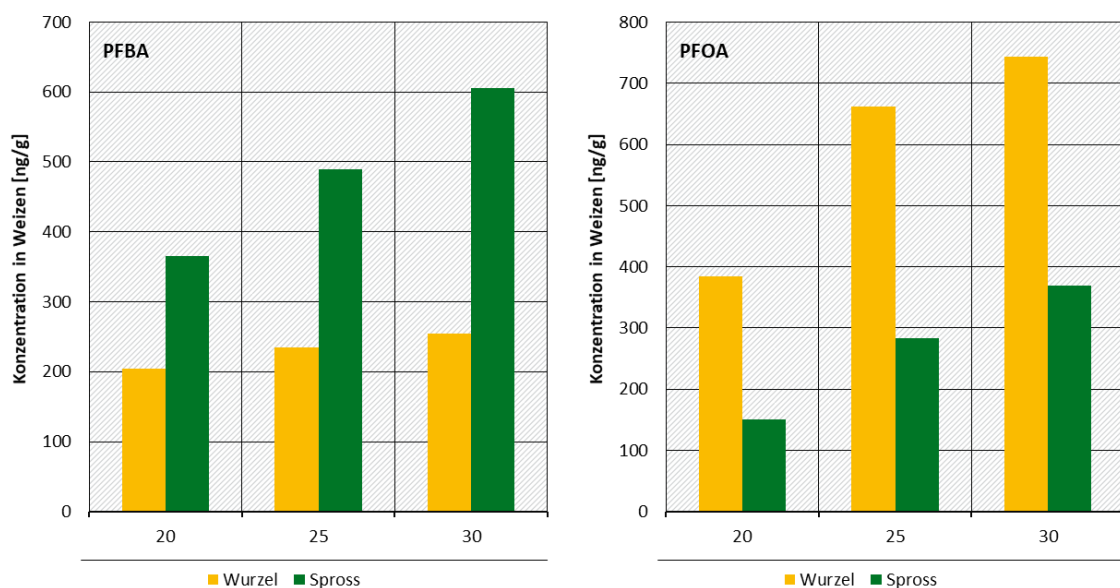
pH-Wert. Der Einfluss des pH-Wertes wurde in Bereich pH 5 – 7 an Mais untersucht. Für die meisten Verbindungen (PFPeA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFBS, PFHxS und PFOS) wurde keine pH-abhängige Aufnahme gefunden. Die Acidität des Bodens wirkte sich jedoch auf die Aufnahmerate von PFDA aus, die mit steigendem pH-Wert fiel. Die Autoren postulierten, dass PFDA bei niedrigen pH-Werten stärker protoniert ist, was dessen Aufnahme forciert (Krippner et al., 2014). Andere Untersuchungen an Weizen zeigten mit Abnahme des pH-Wertes auf pH 6 eine Zunahme der Aufnahmeraten von PFOS (Zhao et al., 2013). Der Grund für die Auswirkungen des pH-Werts liegt in der Bioverfügbarkeit der Schadstoffe (Higgins u. Luthy, 2006). Mit Zunahme der Ca^{2+} -Konzentration stieg die Sorption an Sedimenten der PFAS an den Boden, gleichzeitig nahm der pH-Wert ab

Sorption an den Boden. Von den meisten POP (*Persistent Organic Pollutants*) wird erwartet, dass sie an die organische Substanz des Bodens sorbieren, was ihre Bioverfügbarkeit und Aufnahme in Pflanzen verringert (Higgins et al. 2007, Higgins u. Luthy 2006, Jeon et al. 2011). Entsprechend ist zu erwarten, dass dies auch auf PFAS zutrifft. Insofern haben auch die Konzentrationen der zweiwertigen Kationen (Ca^{2+} , Mg^{2+}) und der pH-Wert des Bodens einen Einfluss (Ullberg, 2015) (Kapitel 5.4).

Temperatur. Der Temperatureinfluss wurden mit Weizen (*Triticum aestivum* L.) für zwei PFAS-Verbindungen mit verschiedenen Anreicherungsarten (PFOA: Wurzeln, PFBA: Stamm) untersucht (Abbildung 37). Die Erhöhung der Temperatur von 20 °C auf 30 °C verdoppelte die PFAS-Konzentrationen in der Pflanze. Dies gilt auch für den Transferfaktor, der für PFBA von 0.7 auf 1.2 bei zehn Grad Temperaturunterschied steigt (Zhao et al. 2013). Die Temperatur beeinflusst somit signifikant die Aufnahmeeffizienz von Wurzeln und Sprossen.

Akkumulierung in unterschiedlichen Organen. Nach der Aufnahme durch die Wurzeln erfolgt der Transport mit Hilfe des Transpirationsstroms durch die Pflanzen. Die ersten Organe, in denen PFAS gelagert werden, sind die Blätter und der Stamm. Früchte sind der letzte Speicherort (Blaine et al. 2014). Die Untersuchung landwirtschaftlicher Nutzpflanzen zeigte im Vergleich zu den Speicherorganen (Körner) eine höhere Anreicherung der PFAS in vegetativen Pflanzenteilen (Stahl et al. 2009). Das wurde für PFOA und PFOS bei einigen Gemüsesorten bestätigt (Lechner u. Knapp, 2011).

Abbildung 37 Einfluss der Temperatur auf die Aufnahme von PFBA und PFOA



Quelle: Zhao et al. 2013

In einer Studie mit PFAS-kontaminierten Lösungen (14 Verbindungen) und Tomatenpflanzen, Kohl und Zucchini zeigte sich trotz einiger Unterschiede in der Aufnahmeeffizienz, dass die Aufnahme aus der Lösung in die Wurzeln und die weitere Verteilung innerhalb der verschiedenen Pflanzenteile recht ähnlich verlief. In einigen Untersuchungen wurden PFOA und PFOS in signifikant höheren Konzentrationen in den vegetativen Pflanzenteilen nachgewiesen als in den Speicherorganen (Frucht). In einer Studie zum Transfer eines Gemisches mit mehreren PFAS-Verbindungen wurden nur PFAS bis C₁₁ in die Speicherorgane transportiert, allerdings in vergleichbar geringen Konzentrationen. Dies ist insofern verständlich, als dass die Speicherorgane kaum zur Transpiration beitragen (Felizeter et al., 2014). Die Konzentrationen der Schadstoffe in den Pflanzenteilen zeigen (beispielhaft für Tomatenpflanzen in Tabelle 8 dargestellt), dass die Aufnahme (respektive Einlagerung) in die Wurzel der Pflanze gegenüber dem Transfer in die vegetativen Pflanzenteile und in die Speicherorgane überwiegt.

Tabelle 8 Verteilung der PFAS in verschiedenen Teilen von Tomatenpflanzen (in % der gesamten aufgenommenen Menge) (Felizeter et al., 2014).

Verbindung	Wurzeln	Stamm	Zweige	Blätter	Frucht
PFBA	3	4	10	43	40
PFPeA	5	8	7	20	60
PFHxA	12	8	9	42	30
PFHpA	12	8	9	67	4
PFOA	29	7	9	53	1
PFNA	56	5	7	32	0
PFDA	72	5	5	17	0
PFUnA	88	4	5	5	0
PFDoA	90	5	3	2	0
PFTTrA	96	2	1	1	0
PFTeA	98	1	0	1	0
PFBS	21	4	9	65	1
PFHxS	38	5	7	49	0
PFOS, verzweigt	68	6	5	21	0
PFOS, linear	71	5	4	19	0

Essbare Pflanzen. Die Aufnahme von PFAS hängt stark von der Pflanzenart ab. Im Hinblick auf die menschliche Gesundheit ist es wichtig, die Risiken durch den Verzehr von Gemüse oder Pflanzen quantifizieren zu können. Ferner kann die Identifikation von Gemüse oder Früchten mit einem niedrigen Biokonzentrationsfaktor helfen, Nutzungsmöglichkeiten für PFAS-belastete Böden zu finden und die Risiken für den Menschen beim Konsum zu vermeiden. Kontaminierte Standorte umfassen nicht nur landwirtschaftliche Flächen, die durch belasteten Klärschlamm oder Kompost beeinflusst sind, sondern gegebenenfalls auch Gemüsegärten. In Tabelle 9 sind Biokonzentrations- und Transferfaktoren für mehrere in der Landwirtschaft und Küchengärten genutzten Pflanzenarten zusammengefasst. Wie bereits diskutiert werden PFAS besonders in den vegetativen Teilen und nicht so sehr in Früchten oder Körnern eingelagert (Stahl et al. 2009). Eine Pflanze mit einem hohen Biokonzentrationsfaktor würde somit kein hohes Risiko für den Verzehr durch Menschen oder Tiere bedeuten, wenn sich die PFAS ausschließlich in den Wurzeln anreichern und nur die Triebe essbar sind.

Dies trifft nicht auf Kohl und Tomaten zu, diese reichern PFAS stark in den essbaren Teilen. Besonders stark reichern Erdbeeren PFAS an (Landkreis Rastatt, 2017).

Tabelle 9: Fähigkeit von Pflanzen und Gemüse, PFAS zu absorbieren und aufzukonzentrieren

Pflanze	Verwendung	PFAS	BCF*	TF**	Versuchs- design	Referenz
Luzerne (<i>Medicago sativa</i>)	Landwirtschaft	PFOS PFOA	B/S = 0,407 B/S = 3,15	W/S = 0,131 W/S = 0,304	Labor ⁽¹⁾	Wen et al., 2016
Kohl (<i>Brassica oleracea</i>)	Küchengarten	PFBA PFPeA PFOA	B/E = 7,0 - 8,0 B/E = 7,0 - 8,1 B/E = 1,0 - 2,0		Labor ⁽²⁾	Felizeter et al., 2014
Karotte (<i>Daucus carota</i>)	Küchengarten	PFOS PFOA	B/E = 0,04 B/E = 0,05		Labor ⁽¹⁾	Lechner u. Knapp, 2011
Gurke (<i>Cucumis Sativus</i>)	Küchengarten	PFOS PFOA	B/E = < 0,01 B/S = 0,03		Labor ⁽¹⁾	Lechner u. Knapp, 2011
Salat (<i>Lactuca sativa</i>)	Küchengarten	PFOS PFOA PFPeA PFBA	B/S = 0,396 B/P = 0,1 B/S = 1,18 B/P = 16,3 B/F = 40,0	W/S = 0,102 W/S = 0,196	Labor ⁽¹⁾ Feldversuche Labor ⁽¹⁾ Feldversuche	Wen et al., 2016, Blaine et al., 2013
Mais (<i>Zea mays</i>)	Landwirtschaft	PFOS PFOA PFHxS PFBS PFBA	B/S = 0,17-0,80 B/S = 0,206 B/S = 0,02 B/B = 9,39 B/B = 4,0 B/P = 64,8 B/P = 2,5	W/S = 0,0624 W/S = 0,122	Labor ⁽¹⁾ Feldversuche Labor ⁽¹⁾ Feldversuche	Wen et al., 2016, Navarro et al., 2017, Liu et al., 2017, Blaine et al., 2013
Mungbohnen (<i>Vigna radiat</i>)	Küchengarten	PFOS PFOA	B/S = 0,683 B/S = 8,40	W/S = 0,165 W/S = 1,08	Labor ⁽¹⁾	Wen et al., 2016
Kartoffeln (<i>Solanum tuberosum</i>)	Landwirtschaft	PFOS PFOA	B/E = < 0,01 B/E = 0,01		Labor ⁽¹⁾	Lechner u. Knapp, 2011
Rettich (<i>Raphanus sativus</i>)	Küchengarten	PFOS PFOA	B/S = 0,468 B/S = 2,61 B/S = 5,34 B/S = 3,00	W/S = 0,179 W/S = 1,78	Labor ⁽¹⁾	Wen et al., 2016
Erdbeere (<i>Fragaria ananassa</i>)	Küchengarten	PFBA PFPeA PFOA	B/F = 202,56 B/F = 242,52 B/F = 1,95		Labor ⁽²⁾	Blaine et al., 2014
Sojabohne (<i>Glycine max</i>)	Landwirtschaft	PFOS PFOA	B/S = 0,251 B/S = 0,296	W/S = 0,0551 W/S = 0,093	Labor ⁽²⁾	Wen et al., 2016
Tomaten (<i>Lycopersicon lycopersicum</i>)	Küchengarten	PFBA	B/P = 18,2 B/E = 7,0 - 8,0		Feldbeprobung Labor ⁽²⁾	Blaine et al., 2013 Felizeter et al., 2014

Pflanze	Verwendung	PFAS	BCF*	TF**	Versuchsdesign	Referenz
Weizen (<i>Triticum aestivum</i>)	Landwirtschaft	PFPeA	B/P = 14,9	W/St = 0,2 -0,84 W/St = 0,19 -0,37	Feldbeprobung	Blaine et al., 2013
			B/E = 7,0 – 8,0		Labor ⁽²⁾	Felizeter et al., 2014
		PFOA	B/E = 0,4 – 0,5		Labor ⁽¹⁾	Wen et al., 2014
		PFAS				
		PFSA				
		PFAA	B/F = 0,06-1,00		Feldbeprobung	Liu et al., 2017
		PFBA	B/F = 33,1			
Zucchini (<i>Cucurbita pepo</i>)	Küchengarten	PFBA	B/E = 0,7 – 0,8		Labor ⁽²⁾	Felizeter et al., 2014
		PFPeA	B/E = 1,0 – 2,0			
		PFOA	B/E = 0,4 – 0,5			

* B/S = Boden-Stamm, B/E = Boden-essbarer Pflanzenanteil, B/F = Boden-Frucht, B/P = Boden/Pflanze, B/B = Boden-Blatt

** W/S = Wurzel-Stamm, W/St = Wurzel-Stroh

○ Boden mit Klärschlamm versetzt

○ Hydrokultur

Auf der Basis der vorliegenden Daten zur Konzentration von PFAS in Pflanzen kann eine mögliche Gefährdung des Menschen durch den Verzehr dieser Pflanzen ausgegangen betrachtet werden. Der aktuell gültige TDI-Wert (*tolerable daily intake*) beträgt für PFOS 0,15 µg/kg Körpergewicht und Tag und für PFOA 1,5 µg/kg Körpergewicht und Tag (Anhang B). Legt man beispielsweise die Analysedaten von auf PFAS-hochbelasteten Böden gewachsenem Mais (max. 6,4 µg/kg TS PFOA, max. 94 µg/kg TS PFOS), Weizenkorn (max. 43 µg/kg TS PFOA, max. 4,3 µg/kg TS PFOS) und Kartoffeln (geschält) (max. 15 µg/kg TS PFOA, max. 6 µg/kg TS PFOS) zugrunde, so müsste eine 70 kg schwere Person täglich rund 1,7 kg Kartoffel oder 2,4 kg Weizenprodukte (jeweils bezogen auf die Trockensubstanz; TS) verzehren, um den TDI-Wert für PFOS (oder PFOA) zu überschreiten unter der Annahme, dass dies der einzige Aufnahmepfad ist. Beim Mais würden allerdings schon 110 g ausreichen, um den TDI-Wert für PFOS zu überschreiten. Allerdings darf der TDI nicht schon durch ein einziges Lebensmittel ausgeschöpft werden da der Mensch i.d.R. mehrere Lebensmittel aufnimmt, die PFAS enthalten.

Das Risiko, den TDI für PFOA oder PFOS durch den Verzehr von belasteten Pflanzen zu überschreiten, ist als relativ gering anzusehen. Andererseits wurde gezeigt, dass besonders die vegetativen Anteile der Pflanzen PFAS aus dem Boden aufnehmen. Auf Grund dessen könnten Futtermittel eine Haupteintragsquelle in die Nahrungskette darstellen.

Nicht essbare Pflanzen. Nicht essbare Pflanzen wurden vor allem im Hinblick auf eine Dekontamination kontaminierter Flächen (Phytosanierung) untersucht. In einem Pilotversuch (Feuchtgebiet) in Taiwan wurde die Phytoextrahierbarkeit der PFAS mit vier verschiedenen Arten untersucht (Temperatur: 28 - 32 °C):

- ▶ *Hygrophila pogonocalyx* Hayata (Fam. Wasserfreunde),
- ▶ *Ipomoea aquatilis* Forssk (Fam. Prunkwinden),
- ▶ *Ludwigia (x) taiwanensis* (Fam. Heusenkräuter),
- ▶ *Eleocharis dulcis* (Chinesische Wasserkastanie).

Diese Pflanzen kommen hauptsächlich in Feuchtgebieten vor. Die Aufnahmekapazität war am höchsten bei *Hygrophila pogonocalyx* Hayata. Die Art hat nur eine kleine flach verteilte Wurzelbiomasse, zeigt aber eine große Verbreitung und wächst schneller als die anderen Arten. Die Aufnahme betrug 11,6 µg/g PFOA und 46 µg/g PFOS in 15 Tagen. Die schlechteste Aufnahme wurde mit *Eleocharis dulcis*, der einzigen Pflanze mit Knollenwurzeln erzielt. Frühere Studien zeigen, dass die Schadstoffaufnahme in Feuchtgebieten mit der Dichte und Größe der Wurzeln korreliert (Chen et al., 2012). Die vergleichsweise hohen Aufnahmeraten wurden in einem kleinen Versuchsmaßstab (0,5 kg Pflanzenmasse in 4 Tanks, 0,1 kg Boden je Tank, Zugabe von 90 Liter Wasser je Tank (5 mg/L PFOS/PFOA) unter rigiden Bedingungen erzielt.

In einer Studie mit einer Reihe unterschiedlicher Uferfeuchtpflanzen einschließlich Schilf wurde die PFOA-Akkumulation untersucht. Die höchste Anreicherung wurde mit der dickstieligen Wasserhyazinthe (*Eichhornia crassipes*) erreicht, die ein faseriges Bewurzelungssystem aufweist (38 ng/g, BAF = 0,37; Mudumbi et al., 2014).

In einer früheren Studie wurde das Abwasser aus einer Kläranlage in ein künstliches Feuchtgebiet eingeleitet. Die Gesamtkonzentration lag bei 100 - 170 ng/L, Hauptverbindungen waren N-EtFOSAA, PFDS und PFOS. Es wurde keine signifikante Entfernung der PFAS beobachtet. (Plumlee et al., 2008).

Um die Aufnahmefähigkeit von PFAS zu bewerten, wurden kleine Pflanzen und Bäume an einem Feuerlöschübungsplatz in Schweden beprobt. Σ_{26} PFAS wurden in Boden und Grundwasser im Bereich von 16 - 160 µg/kg bzw. 1,2 - 34 µg/L nachgewiesen. Proben von verschiedenen Pflanzenarten und Geweben (Wurzeln, Stamm, Kerne, Zweige, Blätter, Nadeln) der Arten Silberbirke (*Betula pendula*), Fichte (*Picea abies*), Vogelkirsche (*Prunus padus*), Eberesche (*Sorbus aucuparia*), Erdholer (*Aegopodium podagraria*), Langbuchen (*Phegopteris connectilis*) und Walderdbeere (*Fragaria vesca*) wurden untersucht. Die Pflanzen zeigten eine hohe Variabilität der Konzentrationen mit den höchsten Σ_{26} PFAS-Konzentrationen in vegetativen Pflanzenteilen mit bis zu 97 ng/g Feuchtgewicht (FG) und bis zu 94 ng/g FG in Birkenblättern bzw. Fichtennadeln. Die Biokonzentrationsfaktoren waren am höchsten für das Blattwerk. Diese Bäume haben die Fähigkeit, tiefe Wurzeln zu bilden und so die PFAS auch aus dem Grundwasser aufzunehmen (Gobelius et al., 2017). Nachteilig ist, dass die Birke ihre Blätter jeden Herbst abwirft und dieser Teil des Baumes ist genau derjenige mit der höheren PFAS-Konzentration. Die jährliche Laubsammlung muss so bewirtschaftet werden, dass es zu keiner Rekontamination des Bodens kommt (Gobelius et al., 2016).

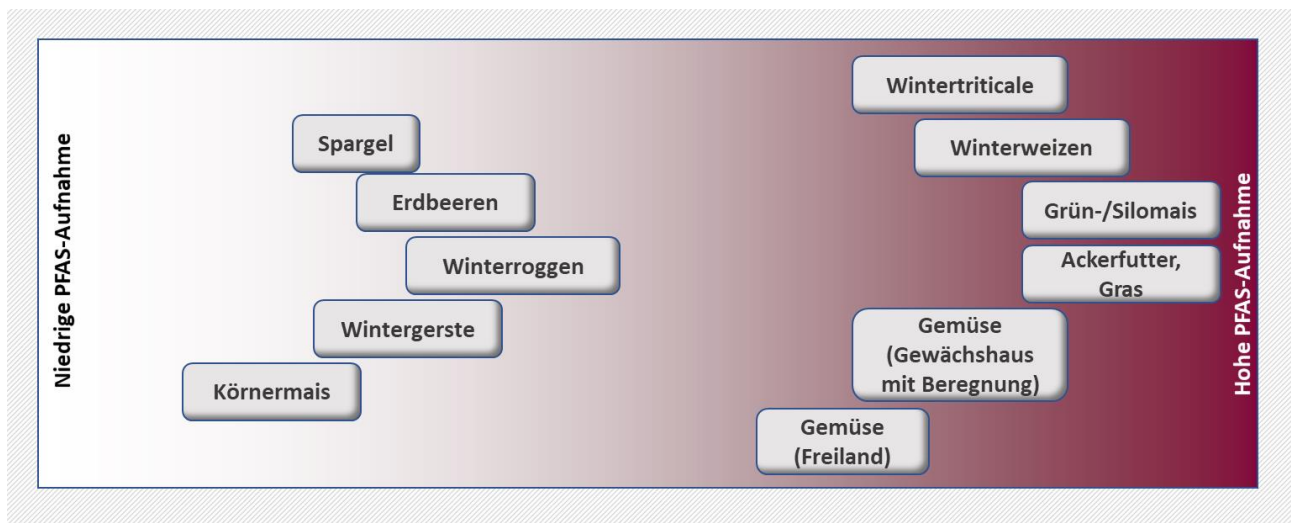
Betrachtet man einen Mischbestand aus Silberbirke und Fichte in Kombination mit einer regelmäßigen Ernte von Blättern und Birkensaft, ist es möglich, 1,4 g Σ_{26} PFAS pro Jahr und Hektar von (stark) kontaminierten Flächen zu entfernen. Ein alternativer Ansatz besteht in der Fällung der Birken in Kombination mit einer Entfernung der Unterholzschicht. Damit wären schätzungsweise 0,65 g/a/ha Σ_{26} PFAS zu entfernen. Eine einfache Wiese mit Bodenholunder würde dagegen 0,55 g/a/ha Σ_{26} PFAS entfernen.

Bei der o.g. Belastung weist 1 ha ein Σ_{26} PFAS-Inventar von 0,8 – 8,0 g auf (Ann.: Höhe der belasteten Schicht: 0,5 m). Die Dekontaminationsrate läge damit in einem überschaubaren Bereich. Lediglich die technische Umsetzbarkeit weist noch erhebliche Fragen auf.

Andere Untersuchungen haben dagegen gezeigt, dass die Aufnahme in Pflanzen nicht zu einer wesentlichen Entfrachtung des Bodens führt. Ein Langzeitversuch mit bepflanzten Freiland-Lysimetern, die mit einer technischen PFOS/PFOA-Mischung, welche als Verunreinigung auch kürzerkettige Perfluoralkansäuren enthielt, aufdotiert wurden, zeigten nach 5 Jahren eine Entfrachtung um 0,001 % PFOA und 0,004 % PFOS durch den Aufwuchs der Pflanzen. Die Pflanzen wurden regelmäßig abgeerntet, so dass es durch den Abbau der Biomasse nicht zu einer Rekontamination kam (Stahl et al., 2013).

Die Untersuchungen in Baden-Württemberg zu PFAS-Aufnahmen durch verschiedene Nutzpflanzen wurden, wie in Abbildung 38 gezeigt, zusammenfassend dargestellt.

Abbildung 38 PFAS-Aufnahmen durch verschiedene Nutzpflanzen



Quelle: https://rp.baden-wuerttemberg.de/rpk/Abt5/Ref541/PFAS/PublishingImages/pfc_anbauempfehl_ng_gross.jpg

Pflanzen als Indikatoren. In Untersuchungen von Pflanzen im Umfeld einer PFAS-Produktionsstätte konnte gezeigt werden, dass PFAS als Aerosole transportiert und sich mit Niederschlägen deponiert in Pflanzen (hier: Weizen und Mais) anreichern. Die Konzentration in den Pflanzen nahm logarithmisch mit der Entfernung zur PFAS-Quelle ab. Das Weizen-Korn zeigte eine um den Faktor 11,3 höhere Belastung als das Mais-Korn. Vermutlich trägt die um etwa den Faktor 2 höhere Transpirationsrate des Weizens zur höheren PFAS-Akkumulierung bei (Liu et al., 2017).

Precursor. Mit Hilfe des TOP-Assays konnte gezeigt werden, dass auch Precursor in Pflanzen aufgenommen werden (Nürnberg et al., 2018b).

Aufnahme in Pflanzen (Zusammenfassung)

Die Fähigkeit von Pflanzen, PFAS zu absorbieren, hängt von einer Reihe von Faktoren ab. Wesentlich ist die Länge der PFAS-Kohlenstoffkette. Je kürzer, desto besser werden die PFAS von den Pflanzen aufgenommen. Dies ist im Wesentlichen auf die Sorptionsfähigkeit des Bodens (Bioverfügbarkeit) zurückzuführen. Binden sich PFAS besser an den Boden, werden sie schlechter aufgenommen. Daher weisen Wasserpflanzen die umgekehrte Präferenz auf: Längerkettige, besser sorbierende PFAS werden besser aufgenommen als kurzkettige. Bei Landpflanzen sorbieren die längerkettigen bevorzugt im Wurzelbereich während die kürzerkettigen innerhalb der Pflanze transportiert werden.

Es spielen aber auch eine Reihe weiterer Faktoren eine Rolle wie beispielsweise Temperatur und Pflanzenart. Es kommt zu unterschiedlichen Anreicherungen in verschiedenen Pflanzenteilen. Die Untersuchung landwirtschaftlicher Nutzpflanzen zeigte im Vergleich zu den Speicherorganen (Körner) eine höhere Anreicherung der PFAS in vegetativen Pflanzenteilen.

Im Endergebnis lässt sich die PFAS-Konzentration in den Pflanzen (verwertete Anteile) kaum anhand anderer, leichter zu messenden Parameter (z.B. PFAS-Belastung des Bodens) vorhersagen.

Untersuchungen an nicht-essbaren Pflanzen beschränken sich bisher auf die Frage, inwieweit mit der Akkumulation der PFAS eine Entfrachtung des Bodens möglich ist. Dies scheint nur bei gering belasteten Böden gegeben zu sein.

8 Bioakkumulation und Biomagnifikation

Neben der Anreicherung in Pflanzen findet sich auch eine Anreicherung in tierischen/menschlichen Organismen. Daten liegen vor allem für PFOS und PFOA vor. Anders als bei den meisten persistenten organischen Schadstoffen (POP) kommt es weniger zu einer Anreicherung im Fett- und Muskelgewebe als vielmehr zu einer Bindung an Proteine (Plasmaproteine und β -Lipoproteine; Jones et al., 2003) und damit zu einer Anreicherung in proteinreichen Kompartimenten wie beispielsweise Blut und gut durchbluteten Organen wie der Leber, den Nieren und der Milz, aber auch in Hoden und im Gehirn. Sowohl bei Tieren als auch beim Menschen durchdringen sie die Plazenta, und werden unter anderem mit der Muttermilch, aber auch z.B. über den Urin wieder ausgeschieden (Stahl et al., 2011). Insgesamt reichern sie sich entlang der Nahrungskette an (Bioakkumulation). Es hat sich gezeigt, dass Tiere am oberen Ende der Nahrungskette höhere PFAS-Konzentrationen aufweisen als Tiere am unteren Ende.

Bioakkumulation ist somit die Anreicherung einer Substanz in einem Organismus durch Aufnahme aus dem umgebenden Medium (Gleichgewichtseinstellung) oder über die Nahrung (Akkumulierung). Aufgrund der Unkenntnis der genauen Bindestellen wurde die Bioakkumulation auf die PFAS-Konzentration im Feuchtgewicht der Organismen bezogen (Haukas et al., 2007). Insbesondere langkettige PFAS haben ein höheres Potenzial zur Bioakkumulation über trophische Ebenen hinweg (Asher et al., 2012; Awad et al., 2011). Die Bioakkumulation wird beschrieben durch den Bioakkumulationsfaktor (BAF):

$$BAF = \frac{C_o}{C_w}$$

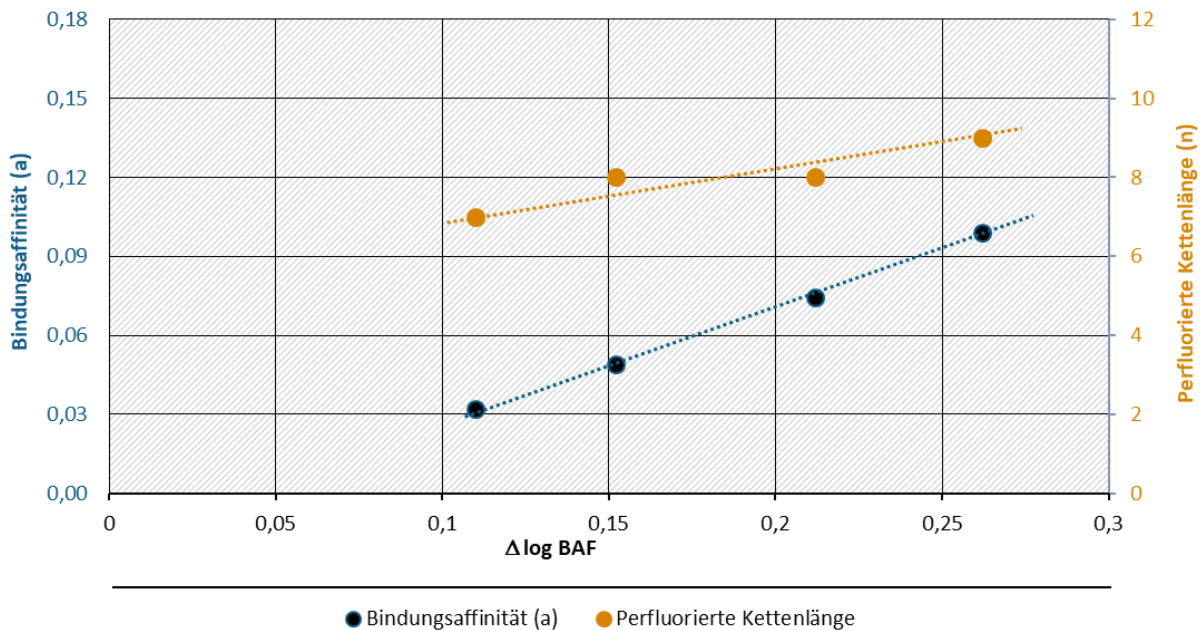
mit C_o = PFAS-Konzentration im Organismus ($\mu\text{g/kg}$) und C_w = PFAS-Konzentration im Wasser.

Der BAF hat damit die Einheit L/kg. Da insbesondere die Anreicherung in Fischen bekannt ist, konzentrierten sich viele Studien auf deren Untersuchung. Der $\log BAF_{\text{Fisch}}$ (Glanzfisch) reichte von 1,9 - 3,2 für PFSA und von 0,88-3,47 für PFAS, während der $\log BAF_{\text{Fischleber}}$ von 2,1 - 4,3 für PFAS und von 1,0 - 5,0 für PFSA höher liegt. Der PFA-Fingerprint in Fischen unterschied sich von dem im Wasser. Die kurzkettigen PFCA und PFSA wie PFHxS, PFHpA und PFOA wurden im Vergleich zu Wasser nicht oder nur in sehr geringer Konzentration im Fisch nachgewiesen. Im Allgemeinen war das PFAS-Profil in der Fischleber ähnlich dem des ganzen Fisches. Die Anreicherung von PFAS in der Fischleber wurde bestimmten Proteinfamilien zugeschrieben. Der genaue Mechanismus der Bioakkumulation und der Bindungsstellen von PFAS in Organismen ist jedoch unklar (Awad et al., 2011).

Liu et al. (2011) untersuchten die Bioakkumulation von PFOS, PFOA, PFNA und PFDA bei grünen Miesmuscheln (*Perna viridis*). Für alle Verbindungen war der BAF bei der niedrigeren PFAS-Konzentrationen in der Wasserphase höher, was durch einen nichtlinearen Adsorptionsmechanismus erklärt wurde. Auf den Ergebnissen basierend wurde ein neues kinetisches Modell für die Adsorption vorgeschlagen. Ferner wurde ein linearer Zusammenhang zwischen dem BAF und der Kettenlänge bzw. Bindungsaffinität festgestellt (Abbildung 39).

Die Bioakkumulation von PFAS variiert zwischen den Arten (Giesy et al., 2010). Dies zeigt, dass nicht nur die Bindung der PFAS an Proteine, sondern vermutlich auch die Hydrophobizität der Substanzen eine bedeutende Rolle spielen. Untersucht wurden u.a. Fische, Muscheln, Krebse, Gastropode, Garnele, Seesterne und Polychaeten hinsichtlich der Stärke und der Stoffverteilung. Während Fische und Garnelen bevorzugt PFOS akkumulierten, fanden sich in anderen Arten eine stärkere Gleichverteilung der akkumulierten PFAS. Hinsichtlich der organspezifischen Verteilungen wurden größere PFAS-Konzentrationen im Darm von Fischen (Grüner Aal) gefunden.

Abbildung 39 Zusammenhang zwischen $\Delta \log \text{BAF}$ und Bindungsaffinität (blaue Kurve) bzw. mit der perfluorierten Kettenlänge (orange Kurve)



Quelle: Liu et al., 2011

Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass PFAS hauptsächlich über eine ernährungsbedingte Exposition akkumuliert werden. Bei Muscheln (Austern) wurden dagegen nicht nur im Darm, sondern auch in den Kiemen erhöhte PFAS-Konzentrationen nachgewiesen, was darauf hindeutet, dass die Aufnahme sowohl über das Wasser als auch über die Nahrung erfolgte. Der Darm von Fischen enthielt im Vergleich zu anderen Organen und Geweben wie Leber, Kiemen und Filet höhere PFAS-Konzentrationen. Bei Muscheln dagegen waren die PFAS-Konzentrationen in Kiemen und Darm vergleichbar und im Mantel wurden relativ geringe Konzentrationen nachgewiesen. Bei Krabben wurden die höchsten PFAS-Konzentrationen in den Weichteilen gefunden, aber auch Schale und Beine enthielten etwa die Hälfte der PFAS-Konzentrationen der Weichteile, was auf eine mögliche direkte Absorption aus den umgebenden Gewässern hinwies (Hong et al., 2015).

Auch aufgrund der Tatsache, dass insbesondere langkettige Perfluorcarbonsäuren (C_{14} - C_{15}) weit entfernt von möglichen Quellen in Fischen, Invertebraten und Raubtieren an der Spitze der Nahrungskette (Robben, Eisbären) nachgewiesen wurden, lässt sich ein Bioakkumulationspotential für diese Verbindungen ableiten (US EPA, 2009). Entsprechend wurden die C_{11} - C_{14} -PFAS wegen ihrer Eigenschaft als vPvB (*very persistent, very bioaccumulative*) in die REACH Kandidatenliste aufgenommen³¹

Die in der Literatur beschriebenen $\log \text{BAF}$ für PFOS schwanken zwischen 2,85 und 4,0 und liegen damit teilweise unter dem Grenzwert von 3,7 ($\text{BAF} = 5.000$), ab dem Stoffe als *very bioaccumulative* (vB) eingestuft werden (Stockholm Convention, 2009, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, 2006). Dennoch wird PFOS in der Richtlinie 2006/122/EG als vB bezeichnet, vor allem, weil die „klassische“ Bestimmung der Bioakkumulationsrate im Fettgewebe von Organismen für PFOS unzureichend ist, da diese Substanz hauptsächlich an Proteine bindet und damit die Akkumulationsraten zunächst unterschätzt wurden.

³¹ <http://echa.europa.eu/de/candidate-list-table>.

Es erfüllt ebenfalls die Kriterien P (persistent) und T (toxisch) und ist im Annex XVII (Beschränkungen) der REACH-Verordnung gelistet (Commission Regulation (EC) No. 552/2009). Die Einstufung von PFOA (PBT-Substanz) als bioakkumulativ (B) erfolgte auf der Grundlage von *Weight-of-Evidence* Studien, da dieser Stoff in Organismen an der Spitze der Nahrungskette nachgewiesen wurde. Die Einstufung P und T erfolgte jeweils auf anderer Datengrundlage (ECHA, 2013, Vierke et al., 2013, 2014).

Eine systematische Studie mit Perfluorcarbon- und -sulfonsäuren der Kettenlänge C₄ - C₁₃ und drei Testorganismen (Regenbogenforelle, Sonnenbarsch, Dickkopfelritze) zeigte eine logarithmische Zunahme des Biokonzentrationsfaktors (BCF³²) mit der Kettenlänge, wobei sich Perfluorsulfonsäuren etwas stärker anreichern. Zusammengefasst gilt (Conder et al., 2008):

- ▶ Die Bioakkumulation und damit die Konzentration von Perfluoralkansäuren in den Organismen hängt direkt von der Länge der perfluorierten Kohlenstoffkette ab,
- ▶ PFSA bioakkumulieren stärker als PFCA der gleichen Länge der perfluorierten Kohlenstoffkette,
- ▶ PFAS mit ≤ 7 fluorierten Kohlenstoffatomen (PFOA und kürzerkettige PFCA) können als nicht bioakkumulativ bezeichnet werden (BCF < 5.000 L/kg). Der BAF von C₄₋₆-PFCA und PFBS beträgt < 1, der von PFHxS beträgt 10 und von PFOA 2 – 570 (Conder et al., 2008),
- ▶ PFAS mit ≤ 7 fluorierten Kohlenstoffatomen haben ein geringes Potential zur Biomagnifikation in der Nahrungskette,
- ▶ Die der Bioakkumulation zugrunde liegenden Prozesse, insbesondere die für langkettige Verbindungen (> 7 CF₂-Gruppen), sind noch nicht hinreichend verstanden.

Die terrestrische Nahrungskette zeigte eine etwa zweifach geringere Anreicherung als die marine Nahrungskette (Müller et al., 2011). Dies hat zur Folge, dass sich PFAS insbesondere in Meerestieren anreichern. Über die Nahrungskette gelangen die PFAS in den Menschen (Biomagnifikation) (Danish Ministry of the Environment, 2013). Daher sind die beiden Leitsubstanzen, PFOS und PFOA, im menschlichen Blut, sowohl bei der Allgemeinbevölkerung als auch bei Säuglingen nachweisbar (Kommission Human-Biomonitoring, 2009).

Die Biomagnifikation ist somit ein Teilaspekt der Bioakkumulation. Sie beschreibt die Anreicherung von Schadstoffen in Lebewesen lediglich über die Nahrung über den einheitslosen Biomagnifikationsfaktor (BMF):

$$BMF = \frac{C_{\text{Konsument}}}{C_{\text{Nahrung}}}$$

Dies erfolgt entweder mit Bezug auf den gesamten Körper oder mit Bezug auf einzelne Gewebe. Dann gilt, dass die Konzentration des gesamten Körpers der Summe der Konzentrationen der einzelnen Gewebe multipliziert mit deren Anteil ($f_{\text{Gewebe},n}$) ist:

$$C_{\text{Gesamtkörper}} = \sum_{n=1} C_{\text{Gewebe},n} \times f_{\text{Gewebe},n}$$

³² Der Bioakkumulationsfaktor (BSF) stellt eine dimensionslose Größe dar, die das Verhältnis der Konzentrationen im Organismus im Vergleich zum Wasser darstellt. Beispielsweise in Fischtests ist der BAF definiert als Verhältnis zwischen der Konzentration der Prüfschubstanz im Versuchsfisch und der Konzentration in Versuchswasser unter Gleichgewichtsbedingungen (Aufnahmerate durch Diffusion über Körperoberflächen gleicht der Eliminationsrate: Exkretion, Auswärtsdiffusion oder Abbau). Verbindungen mit einem BCF von > 2000 L/kg bzw. > 5000 L/kg bei aquatischen Spezies erfüllen das Teilkriterium für PBT- bzw. vPvB-Stoffe unter REACH.

Im Rahmen der Untersuchung der Biomagnifikation von perfluorierten Alkansäuren wurden in der terrestrischen Nahrungskette (Flechten → Pflanzen → Karibus → Wölfe) C₈-C₁₃-PFCA und PFOS regelmäßig in allen Spezies nachgewiesen. Die niedrigsten Konzentrationen wurden für die Vegetation gefunden. Die Wolfsleber zeigte die höchsten Konzentrationen, gefolgt von der Karibuleber. Die BMF waren stark gewebe- und substanzspezifisch. Daher wurden individuelle Ganzkörperkonzentrationen berechnet und zur Biomagnifikation und trophischen Vergrößerung verwendet (Müller et al., 2011).

Die trophischen Anreicherungsfaktoren (trophic magnification factor, TMF³³) waren am höchsten für C₉-C₁₁-PFCA³⁴ (TMF = 2,2 - 2,9) sowie PFOS (TMF = 2,3 - 2,6). Die TMF-Werte nehmen mit der PFAS-Kettenlänge bis C₁₀-PFAS zu, danach wieder ab (Müller et al., 2011). Houde et al. (2008) konnten zeigen, dass der TMF für lineares PFOS (4,6) höher ist als der für das einfach verzweigte Molekül (0,17 - 2,6). Dimethyl-PFOS zeigte keine Biomagnifikation.

Bioakkumulation und Biomagnifikation (Zusammenfassung)

Die Bioakkumulation ist die Anreicherung einer Substanz in einem Organismus (tierisch, menschlich) durch Aufnahme aus dem umgebenden Medium (Gleichgewichtseinstellung) oder über die Nahrung (Akkumulierung). Sie wird durch den Bioakkumulationsfaktor (BAF) beschrieben. Insbesondere langkettige PFAS haben ein höheres Potenzial zur Bioakkumulation über trophische Ebenen hinweg. PFAS binden eher an proteinische Strukturen als an Lipide.

Die Anreicherung innerhalb einer Nahrungskette bezeichnet man als Biomagnifikation, sie wird durch den einheitslosen Biomagnifikationsfaktor (BMF) beschrieben. Die Biomagnifikation ist somit ein Teilaspekt der Bioakkumulation.

Die terrestrische zeigte eine etwa zweifach geringere Anreicherung als die marine Nahrungskette. Dies hat zur Folge, dass sich PFAS insbesondere in Meerestieren anreichern. Über die Nahrungskette gelangen die PFAS in den Menschen.

9 Ökotoxikologie und Humantoxikologie

Aufgrund des ubiquitären Nachweises von PFAS in der Umwelt werden die toxikologischen Wirkungen der PFAS immer intensiver untersucht. Wegen ihrer bioakkumulierenden Eigenschaft steigt die Besorgnis, dass eine langfristige Exposition negative Auswirkungen auf Umwelt und Mensch haben könnte. Allerdings liegen derzeit zu vielen Verbindungen mit Ausnahme der Leitsubstanzen PFOS und PFOA kaum Daten zur Toxikologie und Ökotoxikologie vor.

Ökotoxikologie. Die meisten Studien zur Ökotoxizität der PFAS wurden anhand aquatischer (Fische: Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2011, Wirbellose, Algen) und weniger anhand terrestrischer Organismen durchgeführt. Es zeigten sich in den Studien deutliche Unterschiede zwischen der akuten und der chronischen Toxizität.

PFOS zeigt insgesamt eine mäßige akute Toxizität für aquatische Arten (LC₅₀ im Bereich von 33 – 91 mg/L für *Daphnia magna* (Großer Wasserfloh) bei 48 h Inkubation; Giesy et al., 2010). Andere Studien kommen zu ähnlichen Größenordnungen. Auch PFOA besitzt im Tiermodell eine moderate akute Toxizität (Bundesinstitut für Risikobewertung, 2008).

³³ Der TMF liefert Informationen über die durchschnittliche Veränderung der Schadstoffkonzentration pro relativer trophischer Ebene und berechnet sich aus dem natürlichen Logarithmus der Konzentration der einzelnen Organismen gegenüber ihrer trophischen Ebene.

³⁴ Keine Anreicherung für PFOA.

In Kurzzeit-Expositionen (akute Toxizität) reagieren Meerwasserfische und Wirbellose empfindlicher auf eine PFOS-Exposition als Süßwasserorganismen. Hinsichtlich der akuten Toxizität zeigten Wasserlinsen im subletalen Bereich ein Absterben der Wurzeln und einer Wölbung der Blätter unter der Wasseroberfläche insgesamt. Der IC_{50} wurde mit 46–144 mg PFOS/L bei 7 d Exposition angegeben³⁵. Frösche, Froschembryonen und Kaulquappen zeigten bei Expositionen gegenüber verschiedenen PFOS-Konzentrationen konzentrationsabhängige Fehlbildungen der Darmwindungen, Ödeme sowie Fehlbildungen der *Chorda dorsalis*³⁶ und des Gesichts. (Giesy et al., 2010)

PFOA zeigt in Kurzzeitstudien mäßige bis geringe Toxizität für aquatische Arten wie beispielsweise Fische (LC_{50} im Bereich von 70 bis 2.470 mg/L).

Im Allgemeinen scheint PFOS für Wasserorganismen zwar um etwa den Faktor 10 toxischer zu sein als PFOA, dennoch können PFOS, PFOA, deren Salze und die längeren Homologen im Hinblick auf eine akute Toxizität insgesamt als nicht sehr toxisch für Wasser- und andere Organismen eingestuft werden. Die niedrigste bekannte NOAEL (*No Observed Adverse Effect Level*) für PFOS liegt bei 2,3 µg/L für die Zuckmücke *Chironimus* (Moermond et al., 2010). Andererseits wurden sowohl PFOS als auch PFOA unter REACH als toxisch eingestuft. Bei PFOA erfolgte diese Einstufung aufgrund der Tatsache, dass die Substanz reproduktionstoxisch ist. PFOS wurde aufgrund seiner chronischen Toxizität als toxisch eingestuft. Es gibt Hinweise darauf, dass manche Verbindungen auch als endokrine Disruptoren wirken können (Danish Ministry of the Environment, 2013).

Werden die üblicherweise bei Umweltschäden gemessenen PFOS-Konzentrationen im Grundwasser zugrunde gelegt, ist zu erwarten, dass PFOS voraussichtlich keine Auswirkungen auf Mikroorganismengemeinschaften hat. So wurde beispielsweise für das Cyanobakterium *Anabaena flos aquae* ein EC_{50} von 131 mg/L bestimmt (96 h Inkubation, Bezug: Zelldichte) (Giesy et al., 2010).

Bei der Zusammensetzung der Zooplanktongemeinschaft wurde jedoch eine chronische Toxizität nach Exposition gegenüber PFOS und einer Abnahme der Gesamtzahl nachgewiesen. Fische, die gegenüber PFOS exponiert waren, zeigten keine signifikante Verringerung der Zeit bis zum Schlüpfen der Eier sowie des Bruterfolges. Auch Mortalität und Wachstum waren unbeeinflusst (Giesy et al., 2010).

Ein in der Ökotoxikologie gängiger Wert ist der PNEC (*predicted no effect concentration*, die Konzentration, unterhalb welcher aller Voraussicht nach keine nachteiligen Effekte eines umweltgefährlichen Stoffes auf das jeweilige Ökosystem auftreten). Der PNEC wird aus Toxizitätsuntersuchungen abgeleitet. Für die beiden Verbindungen PFOS und PFOA liegen im Rahmen der europäischen bzw. internationalen Chemikalienbewertung bereits PNEC-Werte für das aquatische System vor. Dieser Wert liegt für PFOS bei 0,23 µg/L (EU, 2011) und für PFOA bei 570 µg/L (OECD, 2008). Die LAWA-LABO Kleingruppe (2017) leitete im Zuge der „Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser – Per und polyfluorierte Verbindungen“ nach umfangreicher Datenrecherche und nach den Regeln der TGD (2011) auch aquatische PNEC-Werte für acht weitere PFC ab. Diese sind in Tabelle 10 dargestellt.

Untersuchungen zur Toxizität in terrestrischen Ökosystemen zeigen stark variierende Effekte mit Auswirkungen auf innere Organsysteme (erhöhtes Lebergewicht), Störungen des Hormonsystems (verringerte Serum-Cholesterinkonzentration) und Embryonalentwicklung (Goosey, 2010).

³⁵ Der IC_{50} bezeichnet eine mittlere inhibitorische Konzentration eines Inhibitors (Hemmstoff), bei der eine halbmaximale Inhibition (halbmaximale Hemmung) beobachtet wird.

³⁶ Die *Chorda dorsalis* ist das ursprüngliche innere Achsenskelett im Rückenbereich aller sogenannten Chordatiere. Bei allen Wirbeltieren wird sie embryonal angelegt und bildet sich im Laufe der Individualentwicklung meistens vollständig zurück.

Tabelle 10 PNEC-Konzentrationen

Name	Abkürzung	PNEC [$\mu\text{g/L}$]
Perfluorbutansäure	PFBA	1.260
Perfluorpentansäure	PFPeA	320
Perfluorhexansäure	PFHxA	1.000
Perfluornonansäure	PFNA	8
Perfluordecansäure	PFDA	10
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	3.700
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	250
H4-Polyfluorooctansulfonsäure	H4PFOS	870
Perfluorbutansäure	PFBA	1.260
Perfluorpentansäure	PFPeA	320

Der LD₅₀-Wert bei Ratten wurde durch die orale Aufnahme von 250 mg/kg PFOS bzw. 550 mg/kg PFOA erreicht (OECD, 2002). Ein 90-Tage-Fütterungsexperiment zur subchronischen Toxizität von PFOS an Ratten zeigte bereits bei Dosen ab 2 mg/kg/d Leberveränderungen. Ab einer Dosis von 6 mg/kg/d lag die Mortalität zwischen 50 und 100 %. Bei den meisten Studien war die Leber das primäre Zielorgan der toxischen Wirkungen. NOAEL-Werte wurden im Bereich von 0,06 bis 0,3 mg/kg/d beobachtet. Der niedrigste NOAEL für Wasserorganismen betrug für PFOS 0,25 mg/L.

An Vögeln ermittelte NOEC-Werte lagen für die meisten PFAS bei 10 mg/kg (Theobald et al., 2007). Die Ergebnisse der Tieruntersuchungen lassen vermuten, dass PFOS und PFOA eine mäßig akute orale Toxizität mit Auswirkungen auf den Magen-Darm-Trakt haben. Das primäre Zielorgan für PFOS und PFOA ist bei Nagern die Leber. Weil PFAS analoge Liganden zu natürlichen langkettigen Fettsäuren sind, können sie diese in biochemischen Prozessen verdrängen. Diese Interferenz kann die Toxizität dieser Chemikalien verstärken (Danish Ministry of the Environment, 2013).

Kürzerkettige PFAS weisen vermutlich die gleichen Toxizitäts-Mechanismen auf wie längerkettige, aber wegen der geringeren Bioakkumulierbarkeit auf einem deutlich niedrigeren Niveau, da die effektverursachende Wirkung in der chemischen Struktur der perfluorierten Kohlenstoffkette und nicht in der funktionellen Gruppe liegt (Liao et al., 2009). Allerdings liegen zu den kürzerkettigen Verbindungen insgesamt nur wenige Untersuchungen vor. In einer davon wurde gezeigt, dass PFBS nicht sehr giftig für Süßwasserorganismen ist. Effekte konnten erst bei einer Konzentration von > 700 mg/L PFBS beobachtet werden. Der LC₅₀-Wert für die Dickkopfelritze liegt bei 1.938 mg/L PFBS (Gisey et al., 2010).

Humantoxikologie. Die umfassendsten Erkenntnisse zu toxikologischen Wirkungen der PFAS auf den Menschen liegen aus einer Studie eines australischen Expertengremiums vor (Australian Government, 2018a, 2018b). Im Rahmen dieser Studie wurden zahlreiche internationale Veröffentlichungen ausgewertet. Zusammengefasst wurde festgestellt, dass, obwohl die wissenschaftlichen Belege für die Beziehung zwischen PFAS-Exposition und den gesundheitlichen Auswirkungen begrenzt sind, weitgehend konsistente Hinweise auf folgende gesundheitliche Auswirkungen von PFAS vorliegen:

- ▶ erhöhte Cholesterinwerte im Blut,
- ▶ erhöhte Harnsäurespiegel im Blut,
- ▶ reduzierte Nierenfunktion,
- ▶ Veränderungen in der Immunantwort,

- ▶ veränderte Spiegel von Schilddrüsenhormonen und Sexualhormonen,
- ▶ Verringerung der Fruchtbarkeit bei Frauen;
- ▶ späteres Alter für den Beginn der Menstruation bei Mädchen sowie frühere Menopause und
- ▶ geringeres Geburtsgewicht von Säuglingen.

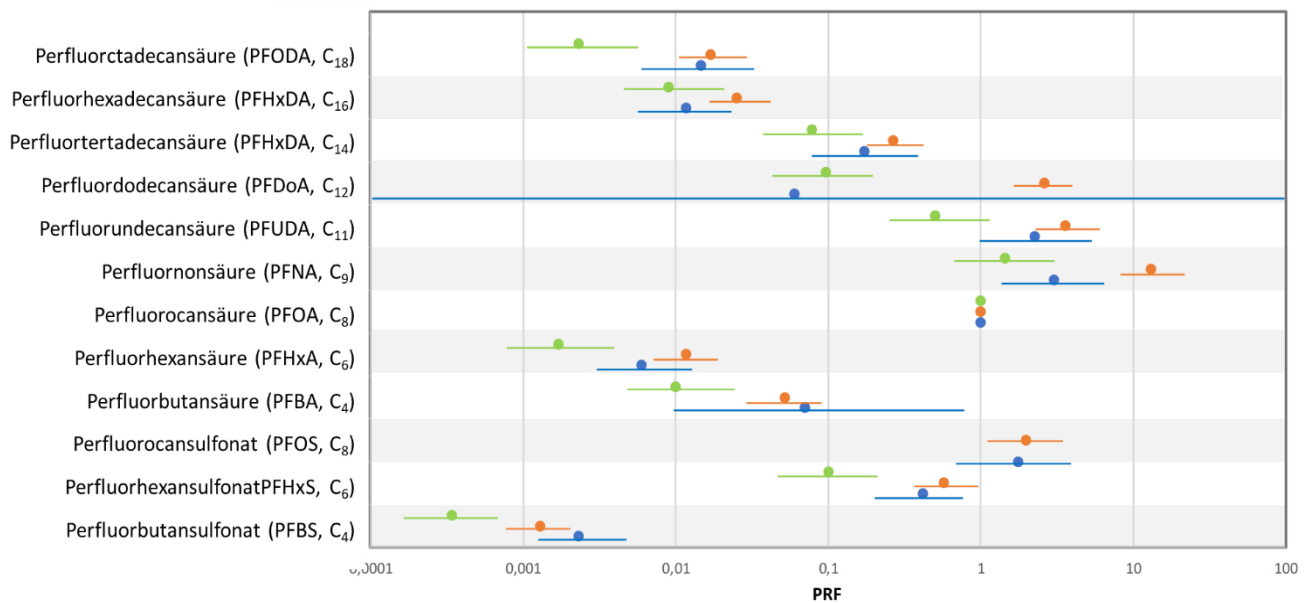
Für die genannten Auswirkungen sind die in den wissenschaftlichen Studien dokumentierten Unterschiede zwischen Personen mit der höchsten PFAS-Exposition gegenüber Personen mit geringer Exposition im Allgemeinen gering. Selbst die Personen mit der höchsten PFAS-Exposition zeigten im Allgemeinen nur Auswirkungen, die den der Gesamtbevölkerung vergleichbar waren. Daraus könne keine oder nur eine begrenzte Korrelation zwischen der Höhe der PFAS-Exposition und einer menschlichen Erkrankung abgeleitet werden. Trotz der sehr schwachen und inkonsistenten Belege für Auswirkungen auf die Gesundheit nach einer PFAS-Exposition können jedoch gesundheitliche Beeinträchtigungen nicht ausgeschlossen können. Viele der ausgewerteten Studien wurden als fachlich unzureichend bewertet und insgesamt wiesen die ausgewerteten Studien zahlreiche methodische Mängel auf. Es konnte beispielsweise nicht ausgeschlossen werden, dass eine umgekehrte Kausalität vorlag (d.h. ein gesundheitlicher Effekt verursacht eine scheinbare erhöhte Exposition) oder dritte Faktoren (z. B. Alter, Rauchen oder sozioökonomischer Status) die Ergebnisse der Studie beeinflussen. Auch waren die untersuchten Gruppen zu klein, um statistisch gesicherte Aussagen zu treffen und es bestehen Bedenken gegenüber der Auswahl der Untersuchungsgruppen. Ein weiterer erschwerender Faktor ist, dass es viele verschiedene PFAS-Verbindungen und verschiedene Umwelt- oder Arbeitsbedingungen gibt mit möglichen interagierenden Wirkungen, was es erschwert, genau zu bestimmen, welche Verbindung für welches Ergebnis verantwortlich ist.

In den Studien wurden für PFOS und PFOA bei Versuchstieren endokrine und toxische Auswirkungen auf die Leberfunktion, Entwicklung und Immunreaktion festgestellt (Lau, 2012). PFOA und PFOS verursachten bei Labortieren auch Geburtsfehler, verzögerte Entwicklung und Todesfälle bei Neugeborenen. Es gibt dabeisowohl Ähnlichkeiten als auch Unterschiede in den toxikologischen Wirkungen der verschiedenen PFAS. Im Allgemeinen sind die länger-kettigen PFAS toxischer als die kürzer-kettigen Verbindungen (Dickenson und Higgins, 2016; Lau, 2012). Menschen und Tiere reagieren jedoch unterschiedlich auf PFAS und nicht alle am Versuchstier beobachteten Wirkungen können auch beim Menschen auftreten. Die Daten eröffnen aber Möglichkeiten, abzuschätzen, inwieweit die Exposition und die Auswirkungen bei Tieren, mit denen beim Menschen vergleichbar sind (Australian Government, 2018b).

Das US National Toxicology Program hat die beiden Verbindungen PFOA und PFOS als *presumed to be immune hazards to humans* klassifiziert (NTP, 2016). Für andere PFAS-Verbindungen als PFOS und PFOA liegen relativ wenige Daten vor. Das niederländische Nationale Institut für öffentliche Gesundheit und Umwelt (RIVM) hat aufgrund von Literaturdaten zur Lebertoxizität an Ratten für eine Reihe von PFAS-Verbindungen (C₄ - C₁₆) relative Potenzfaktoren (RPF) unter Berücksichtigung einer additiven Toxizität beim Vorliegen mehrerer Verbindungen abgeleitet. PFNA beispielsweise hat demnach eine 10-fach höhere Potenz, Lebereffekte hervorzurufen als PFOA (Abbildung 40).

Die Kommission Human-Biomonitoring am Umweltbundesamt hat für PFOS und PFOA sogenannte HBM-I-Werte abgeleitet. Der HBM-I-Wert entspricht der Konzentration eines Stoffes in einem Körpermedium, bei dessen Überschreitung nach dem aktuellen Stand der Bewertung durch die Experten nicht mit einer gesundheitlichen Beeinträchtigung zu rechnen ist. Dieser Wert liegt für PFOS bei 5 und für PFOA bei 2 µg/L Blutplasma (Umweltbundesamt, 2018).

Abbildung 40 RPF (und 90 % Konfidenzintervall) für PFAS



PFOA wurde als Referenzsubstanz (RPF = 1) gewählt. Für jede PFAS-Verbindung wurden drei RPF abgeleitet: auf Basis des absoluten Lebergewichts (blau), des relativen Lebergewichts (orange) und der Hypertrophie³⁷ (grün). PFDoA zeigte keine dosisabhängige Antwort bei dem absoluten Lebergewicht, das Konfidenzintervall ist daher sehr groß. Quelle: Zeilmaker et al., 2018.

Karzinogenität. Im Hinblick auf Krebs liegen aktuell keine gesicherten Erkenntnisse vor, die auf eine Zunahme des Krebsrisikos schließen lassen. Ein möglicher Zusammenhang besteht jedoch mit der PFAS-Exposition und einem erhöhten Risiko für zwei seltene Krebsarten: Hodenkrebs und Nierenkrebs. Dieser Zusammenhang soll sich auf PFOA und weniger auf PFOS beziehen und ist statistisch noch nicht abgesichert, vor allem deswegen, weil andere Faktoren wie beispielsweise Rauchen nicht untersucht wurden (Australian Government, 2018a, 2018b).

Zudem wurden chronische toxikologische Studien zu PFOA und PFOS durchgeführt, wobei beide Verbindungen bei Ratten zu Krebs in Leber, Hoden, Bauchspeicheldrüse und Schilddrüse führten (ATSDR 2009; Lau 2012). Manche Wissenschaftler bezweifeln aber, dass Menschen die gleichen Krebsarten wie Tiere entwickeln.

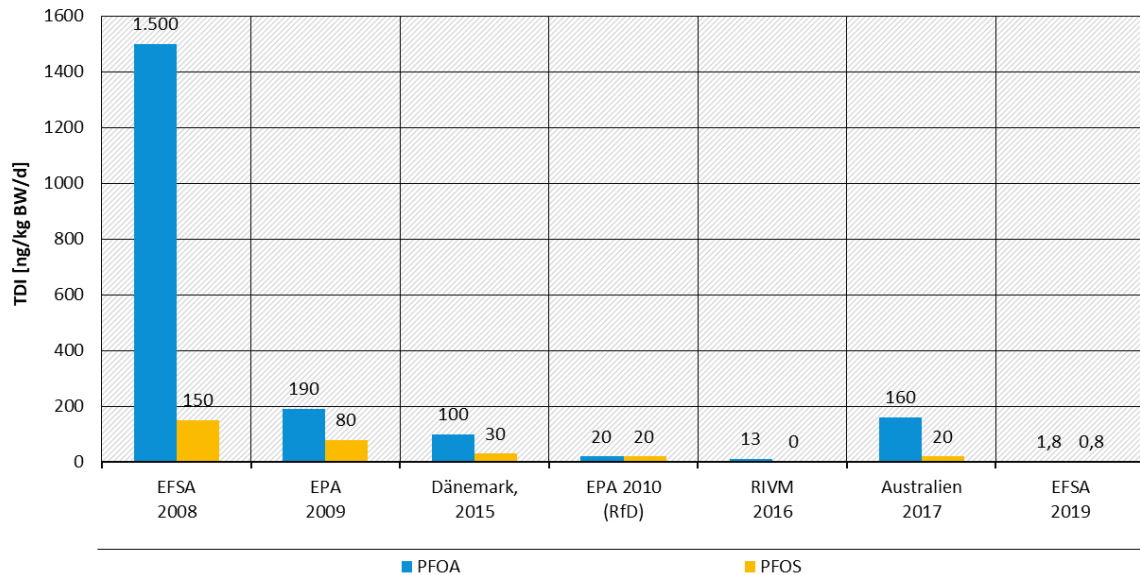
Schlussendlich stellt aber die Internationale Agentur für Krebsforschung fest, dass PFAS Multisystem-Giftstoffe seien, d. h. die Exposition gegenüber PFAS ist mit toxikologischen Befunden in vielen Arten von Geweben und Systemen verbunden. Tatsächlich seien die Beweise für PFOA ausreichend stark, so dass es als potenziell krebserzeugend für Menschen (Gruppe 2B) eingestuft wurde (IARC, 2018). Andere PFAS-Verbindungen wurden diesbezüglich noch nicht bewertet.

Tolerable Daily Intake (TDI). Der TDI (duldbare tägliche Aufnahmemenge von Schadstoffen) ist die Ableitung der Menge (Exposition) eines Stoffes, die über die gesamte Lebenszeit pro Tag aufgenommen werden kann, ohne spürbare Auswirkungen auf die Gesundheit des Verbrauchers zu haben. Zur Bestimmung des TDI wird aus Tierversuchen oder epidemiologischen Daten ein NOAEL (No observed adverse effect level) ermittelt. Dieser Wert wird durch einen Sicherheitsfaktor (meist 100) dividiert, der die unterschiedlichen Empfindlichkeiten zwischen dem Menschen und den Tieren und zwischen den einzelnen Individuen der menschlichen Bevölkerung berücksichtigen soll.

³⁷ Übermäßige Vergrößerung von Geweben und Organen durch Vergrößerung (nicht Vermehrung) der Zellen, besonders infolge erhöhter Beanspruchung.

Die TDI-Werte für PFOS und PFOA wurden in den letzten Jahren international immer wieder angepasst (Abbildung 41). Zuletzt wurden sie im Jahr 2018 von der EFSA auf einen Wert von 1,8 ng/kg BW/d für PFOS und 0,8 ng/kg BW/d für PFOA abgesenkt.

Abbildung 41 Internationale Anpassung des TDI für PFOS und PFOA



Quelle: EFSA, 2008; RIVM, 2017; Australian Government 2017; EFSA, 2018.

Die letzte Verminderung basierte auf Beobachtungen am Menschen. Die Verbindung mit erhöhten Konzentrationen von PFOS/PFOA im Serum mit mehreren Gesundheitsbeeinträchtigungen wurde als kausal angesehen. Zu den Gesundheitsbeeinträchtigungen gehörten (i) erhöhtes Serumcholesterin, (ii) erhöhte Antikörperantwort nach der Impfung und (iii) vermindertes Geburtsgewicht. Die Studien zu den toxikologischen Daten beim Menschen umfassten Auswertungen zu mehreren PFAS. Die Effekte der Einzelverbindungen konnten nicht separat erfasst werden. Daher kann der der PFOS zugeschriebene Effekt auch die Auswirkungen anderer PFAS beinhalten. Es wurde kein zusätzlicher Sicherheitsfaktor angewandt, da die Studien auf einer allgemeinen Population basieren, einschließlich potenziell empfindlicher Untergruppen.

Nahrungskette. Ausgehend von den einzelnen belasteten Umweltkompartimenten können PFAS auch in die Nahrungskette gelangen. PFOS und PFOA wurden bereits in Meeresvögeln, Eisbären, Robben, Fischottern, marinen Säugern und Fischen an den Küsten vieler Länder³⁸ gefunden (Jahnke, 2007).

Für PFOA wurde die tägliche Aufnahme der Erwachsenen-Gesamtpopulation berechnet (Tabelle 11). Daraus ist zu erkennen, dass die PFAS-Aufnahme vor allem über die Nahrung erfolgt und andere Quellen dagegen kaum ins Gewicht fallen.

Ein einfaches Einkompartimenten-Toxikokinetik-Modell zeigte, dass die Aufnahmen gut mit den PFOA-Konzentrationen im Plasma der gleichen Population korrelierten.

³⁸ Selbstverständlich werden die PFAS auch in küstenfernen Gewässern gefunden, die meisten Untersuchungen beschränken sich jedoch auf die Küstenbereiche.

Tabelle 11 Berechnete Aufnahme der Erwachsenen-Gesamtpopulation für PFOA (Fromme et al., 2009)

Aufnahmeweg	Tägliche Aufnahme [ng PFOA/kg Körpergewicht]	
	Mittelwert	Maximum
Innenraumluft	0,0009	0,0009
Außenluft	0,0013	0,012
Hausstaub	0,016	1,03
Nahrung	2,82	11,5
Trinkwasser	0,022	0,087
Gesamtaufnahme	2,9	12,6

Ausscheidungsraten. PFAS können im Blut fast aller Menschen nachgewiesen werden. Untersuchungen von 13 PFAS-Verbindungen im Serum von 786 erwachsenen Koreanern über 10 Jahre ergab, dass die PFAS-Konzentrationen von 2006 bis 2013 anstiegen und danach wieder sanken. Die PFAS-Konzentrationen waren bei Männern höher als bei Frauen (Seo et al., 2018).

Das Umweltbundesamt leitete für PFOS und PFOA Referenzwerte ab. Der Referenzwert wird aus Messwerten einer Stichprobe einer definierten Bevölkerungsgruppe gebildet und beschreibt die Konzentration eines Stoffes in einem bestimmten Körpermedium zum Zeitpunkt der Untersuchung. Der Referenzwert ist ein rein statistisch definierter Wert, dem per se keine gesundheitliche Bedeutung zukommt. Für PFOA liegt der Referenzwert für Frauen und Männer bei 10 (für Kinder bei 3) µg/L Blutplasma. Für PFOS liegt er für Männer bei 25, für Frauen bei 20 und für Kinder bei 5 µg/L Blutplasma (Umweltbundesamt, 2019)

Hinsichtlich der Toxikokinetik (u.a. Ausscheidungsraten) gibt es Unterschiede zwischen den Arten (Mäuse, Ratten, Affen und Menschen), geschlechtsspezifische Unterschiede und Unterschiede hinsichtlich der PFAS-Kettenlänge (Bull et al., 2014). PFOS wird hauptsächlich über den Urin und in einem geringeren Ausmaß über Fäzes (Kommission Human-Biomonitoring 2009), FTOH dagegen bevorzugt mit Fäzes ausgeschieden. Bei der Ausscheidung (mit Bezug auf die PFAS-Konzentration im Blut) sind die Halbwertszeiten der PFAS:

- ▶ bei Sulfonaten länger als bei Carboxylaten,
- ▶ kürzer bei verzweigten als bei linearen Isomeren,
- ▶ oft kürzer bei Frauen (Männer weisen generell höhere PFAS-Blutkonzentrationen auf als Frauen) und
- ▶ steigend mit der Kettenlänge.

Die biologische Halbwertszeit wurde bei Rentnern, die bis zur Rente mit Fluorchemikalien gearbeitet haben, ermittelt. Die Halbwertszeiten für PFOS betrugen 5,4 Jahre, für PFHxS 8,5 Jahre und für PFOA 3,8 Jahre (Olsen et al, 2007). Spätere Studien haben über Halbwertszeiten für die kurzkettigen Verbindungen von etwa 1 Monat für PFBS und 2 - 4 Tage für PFBA berichtet. Eine Zusammenstellung der humanen Halbwertszeiten im Vergleich zu Tieren findet sich in Tabelle 12.

Tabelle 12 Abgeschätzte Halbwertszeiten für ausgewählte PFAS (ATSDR, 2018)

Verbindung	Mensch	Nicht-humane Primaten	Ratten	Mäuse
PFOA	8 Jahre	20,1 – 32,6 Tage	♂: 44 – 322 Stunden ♀: 1,9 – 16,2 Stunden	
PFOS	5,4 Jahre	110 – 170 Tage	179 – 1968 Stunden	731 – 1027 Stunden
PFHxS	8,5 Jahre	87 – 141 Tage	♂: 382 – 688 Stunden ♀: 1,0 – 41,3 Stunden	597 – 643 Stunden
PFBS	665 Stunden	8 – 95,2 Stunden	2,1 – 7,2 Stunden	
PFBA	72 Stunden	40,3 – 41 Stunden	1,0 – 9,2 Stunden	2,8 – 13,3 Stunden

Precursor-Transformation. Die abiotische und metabolische Transformation von Precursor zu PFOS in Tieren kann ebenfalls zur Verteilung und Anreicherung beitragen. So wurde zum Beispiel in Ratten eine Transformation von Precursor in Lebermikrosomen und im Lebercytosol nachgewiesen. Als Endprodukt entstand meist PFOS (Stahl et al., 2011).

Offensichtlich wird 6:2-FTOH im menschlichen Körper transformiert und es wird eine 5:3-Säure akkumuliert. Der Nachweis dieser Säure kann als Biomarker für eine interne 6:2-FTOH-Exposition verwendet werden.

Zur Toxizität der Precursor ist relativ wenig bekannt. Da sie jedoch zu den Perfluorcarbon- und Sulfonsäuren abgebaut werden können, kann, solange keine besseren Beurteilungsverfahren zur Verfügung stehen, vereinfacht angenommen werden, dass sie die Toxizität des Endproduktes aufweisen.

GenX. Seit 2000 wurden langkettige Perfluoralkylsäuren (PFAA) und ihre jeweiligen Vorläufer durch zahlreiche fluorierte Alternativen ersetzt. Der Hauptgrund für diesen industriellen Übergang war, dass diese Alternativen als weniger bioakkumulativ und weniger toxisch als ihre Vorgänger angesehen wurden.

In einer Studie wurde untersucht, inwieweit Unterschiede bei den toxikologischen Wirkungsschwellen (Dosis) für PFAA und fluorierte Alternativen durch Unterschiede in der Verteilungs- und Eliminationskinetik beeinflusst wurden. Untersuchungen an männliche Ratten wurden unter Verwendung der Verbindungen PFBA, PFHxA, PFBS, PFOA, PFOS und GenX durchgeführt. Das Toxizitätsranking ergab für das Serum: GenX > PFOA > PFHxA > PFBA und für die Leber GenX > PFOA ≈ PFHxA ≈ PFBA. Daraus wurde geschlossen, dass GenX als fluorierte Alternativen eine ähnliche oder höhere toxische Potenz als ihre Vorläufersubstanzen haben (Gomis et al., 2018).

Für GenX wurde ein TDI von 21 ng/kg/d abgeleitet unter Verwendung eines Gesamtkorrekturfaktors von 4.752 (zum Vergleich: Der TDI für PFOA beträgt 0,8 ng/(kg BW·d). Dieser Wert basiert auf einem NOAEL von 0,1 mg/kg/d für die Störung des Serumverhältnisses Albumin/Globulin. Der NOAEL für Lebertoxizität betrug in dieser Studie 1 mg/kg/d (RIVM, 2017a). GenX weist basierend auf der Lebertoxizität einen RPF von 0,06 auf. Bei Nagern wurde nach GenX-Exposition die sogenannte "Tumor-Triade" (Vorhandensein von Tumoren in der Leber, der Bauchspeicheldrüse und den Hoden) festgestellt (Rae et al. 2015).

Ökotoxikologie und Toxikologie (Zusammenfassung)

Bislang ist die Datenlage zu ökotoxikologischen und toxikologischen Wirkungen der PFAS noch unzureichend. Lediglich die beiden Verbindungen PFOS und PFOA sind diesbezüglich ausreichend charakterisiert. Es verdichten sich aber die Hinweise auf zahlreiche negative Effekte der PFAS auf die menschliche Gesundheit.

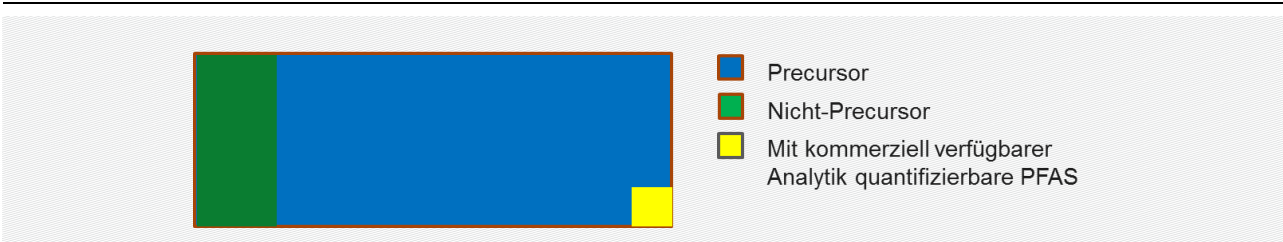
Entsprechend wurde auch der TDI-Wert (tolerable daily intake) im Laufe der Jahre stetig gesenkt auf zuletzt 1,8 ng/kg BW/d (PFOS) und 0,8 ng/kg BW/d (PFOA) (2018).

PFOA wurde als potenziell krebserzeugend für Menschen (Gruppe 2B) eingestuft. Andere PFAS-Verbindungen sind diesbezüglich noch nicht bewertet.

10 Precursor

Das Thema Precursor wurde bereits in verschiedenen Kapiteln angesprochen. Allen Precursoren ist gemein, dass sie eine perfluorierte Kette unterschiedlicher Länge besitzen sowie einen nicht-fluorierten Molekülrest³⁹. Nachfolgend werden zu den Precursor ergänzende, für das Sanierungsmanagement relevante, Informationen gegeben. Zusammengefasst sind Precursor Verbindungen, die das Potential haben zu Perfluoralkancarbonsäuren- und -sulfonsäuren⁴⁰ (zusammen als Perfluoralkansäuren bezeichnet) als stabile Abbauprodukte biotransformiert zu werden (Nielsen, 2014). Precursor machen unter allen verschiedenen PFAS-Verbindungen die größte Menge aus. Genaue Zahlen hierzu gibt es nicht, eine Einschätzung der Verteilung findet sich aber in Abbildung 42.

Abbildung 42 Verteilung der PFAS



Quelle: Held u. Reinhard, 2016

Der Hauptgrund, sich mit den Precursor zu beschäftigen war vermutlich die Tatsache, dass im Auslauf von PFAS-belasteten Abwasserbehandlungsanlagen höhere Konzentrationen an Perfluoralkansäuren gefunden wurden als im Zulauf. Zudem wurden im Zulauf potenzielle Precursor wie Fluortelomeralkohole (FTOH) und 6:2-FTS nachgewiesen, im Ablauf dafür Transformationsmetabolite wie ungesättigte Fluortelomercarboxylsäuren (FTUCA) und x:3-Säuren (Kapitel 6). Die Transformationsmetabolite sind *per se* Precursor und können beispielsweise mit Hilfe der TOP-Analytik (Kapitel 4.5) in Perfluoralkansäuren überführt werden.

Zudem können auch in der Luft Precursor vorkommen. In einer Studie wurden in allen untersuchten Luftproben (Innenraumluft) FTOH nachgewiesen (Frömel et al., 2015). Dies zeigt zudem, dass die Emission von flüchtigen FTOH ein ernstzunehmender Ausbreitungsweg ist.

³⁹ Bezieht sich nicht auf die funktionalen Gruppen (Carbon- und Sulfonsäuren).

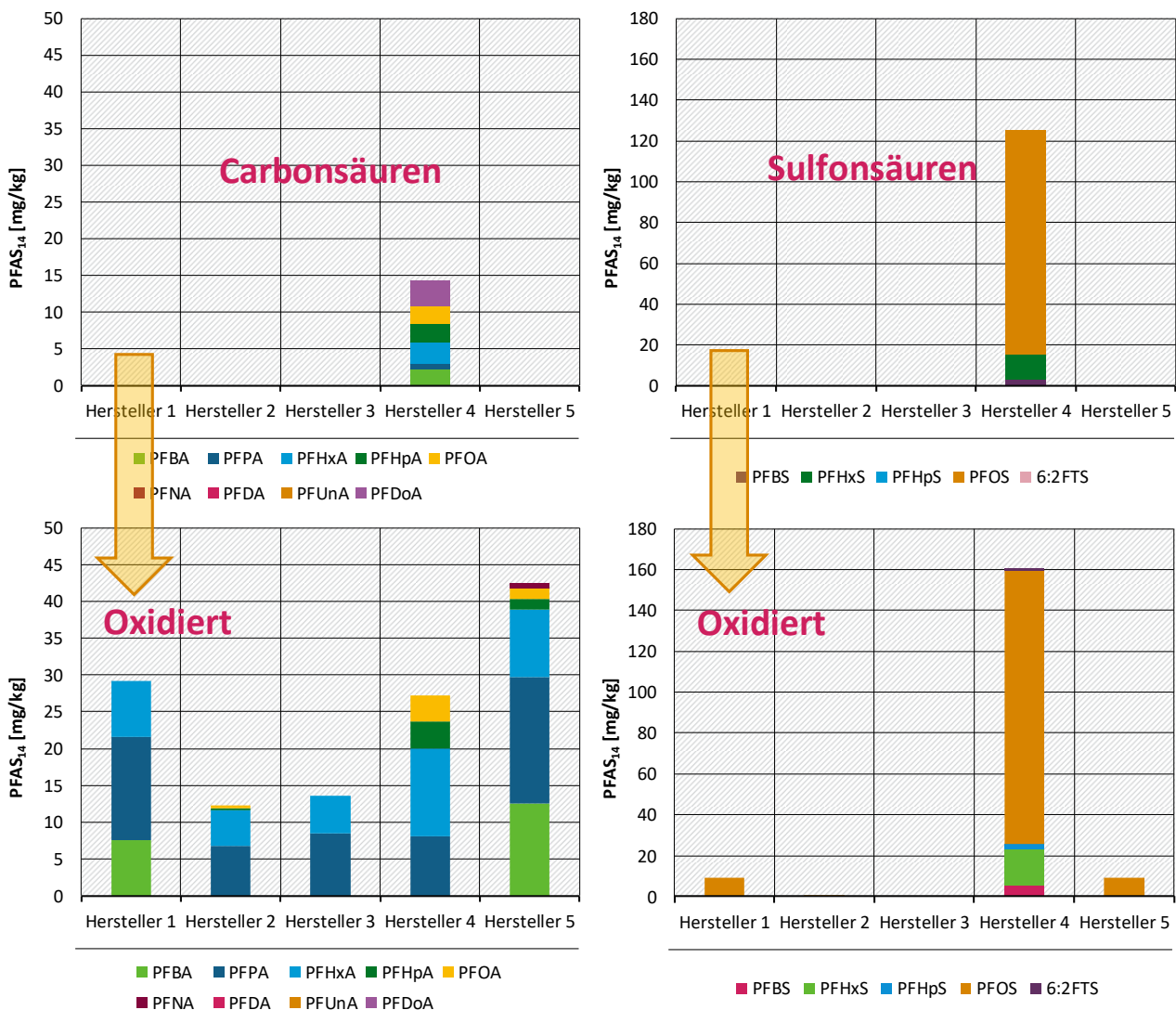
⁴⁰ Im Gegensatz zur mikrobiellen Biotransformation entstehen bei der TOP-Analytik ausschließlich Perfluorcarbonsäuren. Die TOP-Analytik und die mikrobielle Biotransformation ergeben nicht notwendigerweise exakt die gleichen Produkte.

Verschiedene Autoren haben Precursor auch in Umweltproben gefunden. Beispielsweise konnten in der Flussmündung in San Francisco Precursor (u.a. 8: 2-diPAP) im Sediment (Benskin et al., 2013) und in japanischen Flüssen im Wasser (Ye et al., 2014) nachgewiesen werden. In einer deutschen Studie wurden Wasserproben aus dem Rhein und der Körsch mit Hilfe der AOF-Analytik (Kapitel 4.3) untersucht. Die 17 nachgewiesenen PFAS-Einzelstoffe machten nur etwa 5 % des AOF aus, 95 % waren unbekannt. Es wurde spekuliert, dass dies zumindest teilweise auf eine Belastung mit ebenfalls nachgewiesenen fluorhaltigen Pestiziden zurückzuführen ist (Willach et al., 2016). Nach Jeschke (2004) werden mehr als die Hälfte der fluorierten Agrochemikalien als Herbizide verwendet, die üblicherweise drei bis fünf Fluoratome enthalten. Typische Vertreter sind Flurtamon, Diflufenican und Flufenacet.

Nach Ross et al. (2018) werden Precursor für länger-kettige Perfluoralkansäuren bevorzugt in Böden und Bioschlämmen (*Biosolids*) und solche für kürzer-kettige Perfluoralkansäuren bevorzugt in wässrigen Proben nachgewiesen.

Houtz et al. (2013) untersuchten verschiedene AFFF-Produkte. Auf molarer Basis machten die Precursor 41 – 100 % der Gesamtkonzentration der PFAS in den AFFF-Formulierungen aus (Abbildung 43).

Abbildung 43 Bildung von Perfluoralkansäuren aus AFFF



Quelle: Houtz et al., 2013, verändert

In dem Areal eines Feuerlöschübungsplatzes machten Precursor dagegen nur durchschnittlich 23 % (Grundwasserproben) bzw. 28 % (Bodenproben) der gesamten PFAS aus. Vermutete und analytisch erfasste Metabolite der Precursor-Biotransformation waren etwa für die Hälfte der Precursor in den untersuchten Grundwasser- und Bodenproben verantwortlich. Der relative Anteil der Perfluorcarbon- und -sulfonsäuren an dem Gesamt-PFAS-Gehalt war in den Umweltproben höher als in den am Standort verwendeten AFFF-Produkten, was nahelegt, dass ein Großteil der an der Stelle freigesetzten Precursor bereits in perfluorierte Carboxylate und Sulfonate umgewandelt war.

Sanierungsmaßnahmen, insbesondere solche, die mit einer Aerobisierung oder Oxidation des Grundwassers einhergehen, können zu einer forcierten Freisetzung der perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren aus den Precursor führen. McGuire (2014) beobachtete beispielsweise in der Nähe von Air-spargingmaßnahmen ein signifikant erhöhtes PFHxS : PFOS-Verhältnis im Grundwasser. Ein differenzieller Transport der beiden Stoffe kann dafür nicht verantwortlich sein, da PFHxS ($\log K_{OC} = 2,28$) geringer retardiert wird als PFOS ($\log K_{OC} = 3,14$ für PFOS). Ferner war die Konzentration eines möglichen PFHxS-Precursor in dem aerobisierten Bereich gegenüber dem Umfeld stark vermindert.

Precursor (Zusammenfassung)

Precursor können im Untergrund aufgrund natürlicher biologischer Transformationsvorgänge dort Perfluoralkansäuren freisetzen, wo der Aquifer aerob wird. Daher ist es evident, dass Sanierungsmaßnahmen, die mit einer Aerobisierung oder Oxidation des Grundwassers einhergehen, zu einer forcierten Freisetzung der perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren aus den Precursor führen sofern Precursor vorhanden sind. Besonders deutlich wird der Effekt bei fluorhaltigen Feuerlöschschäumen (AFFF). Einige moderne AFFF enthalten keine in der kommerziellen Analytik nachweisbaren PFAS. Erst einige Zeit nach deren Freisetzung und einer entsprechenden biologischen Transformation tauchen die nachweisbaren PFAS im Grundwasser auf.

Zu den Nicht-Precursor liegen derzeit kaum Erkenntnisse vor.

11 Einsatzmengen und Verwendung

11.1 Einleitung

PFAS sind im Vergleich zu vielen anderen umweltrelevanten Chemikalien keine Massenprodukte. In den meisten Einsatzbereichen werden nur wenige Kilogramm oder Tonnen an PFAS verwendet. Genaue Zahlen sind nicht verfügbar, soweit es Informationen zu den Einsatzmengen gibt, sind diese in Held (2015) zusammengestellt. Die Verwendungsgebiete der PFAS liegen hauptsächlich im Bereich der Oberflächenveredelung, der Papierbeschichtung und der Spezialchemie. Somit finden PFAS oder PFAS-Formulierungen in zahlreichen industriellen Produkten und Prozessen sowie in Produkten des Haushalts Anwendung:

- ▶ Feuerlöschmittel,
- ▶ Galvanische Industrie (Netzmittel, Nebelinhibitor),
- ▶ Papierindustrie (oberflächenveredelte Papiere),
- ▶ Textilindustrie (wasserdichte, atmungsaktive Membranen, Funktionsbekleidung, Schuhe, schmutzabweisende Teppiche, Tapeten, Ledermöbel),
- ▶ Halbleiterindustrie (elektronische Platinen),
- ▶ Fotoindustrie (Filme, Fotopapiere und Fotoplatten),
- ▶ Lack- und Farbenherstellung (spezielle Wandfarben),

- ▶ Hochleistungs-Hydraulikflüssigkeiten (z. B. für die Luftfahrt),
- ▶ Reinigungsmittel und Kosmetikartikel,
- ▶ Chemische Industrie (beispielsweise fettabweisende Lebensmittelverpackungen für Fast Food sowie Backpapiere, antihafbeschichtetes Kochgeschirr, Popcorn-Tüten, Pflanzenschutzmittel, Tinten, Lacke, Wachse (z.B. auch Ski-Wachs), Pestizide, wasserabweisende med. Produkte in der Chirurgie, Oberflächenveredlungs-/Imprägniermittel für Möbel, Textilien, Leder, Teppiche),
- ▶ Kunststoffherstellung (Emulgator).

Tabelle 13 Anwendungsbeispiele für Capstone I-4® (DuPont™)⁴¹

Anwendung	Patent-Nr
Tenside	
Sulfinsäuren und Sulfonsäuren als Tenside und Waschmittel	US4866190
Tenside für flüssige oder überkritische Kohlendioxid-Reaktionen	JP2003238473
Aromatische Sulfate als Tenside	JP2001097943, US5491257
Tertiäre Perfluoralkoxy-Tenside im PTFE-Dispersionspolymerisationsverfahren	US456466
Schmierstoffe	
Fluorcarbonwachse	US3956000
Phosphine als Öladditive	US3956000
Spirobiindan-Derivate als Öladditive	JP3824339
Fluoralkylsilane als Hydraulikflüssigkeiten	US5196614
Carboxylatsalze als Verschleißschutzadditive	US5202038
Carbonsäureester oder Amid für magnetische Aufzeichnungsmedien	JP09104881
Medizinische und biologische Anwendung	
Steroide	US7148213, US5719159, WO9313123
Peptidyl-Perfluoralkylketone als Inhibitoren der Elastase	US6008196
Carboxamide als Tensid-Zwischenprodukte und als Arzneimittel	FR2623497
Triazol-Antimykotika	US4727159
Hydroximsäurederivate als Pestizide	WO9967209
Phthalamide als Insektizide	WO2005095351
Perfluoroalkylaniline für Insektizide	US6717013
Anilinderivate als landwirtschaftliche Chemikalien	WO2002096882
Fluorinierte Polysiloxane für Kosmetika	JP09291010, JP09104757, JP3558410
Perfluorcarbonemulsionen als Blutersatzstoffe	US2004057906
Modifizierte Lipide für Arzneimittelabgabesysteme	US6090800, US6537246
Optoakustische Kontrastmittel für die medizinische Diagnostik	US6123923
Kosmetische Haut- oder Haarpflegezusammensetzungen	US5851544
Fluorierte Amphiphile- oder Steroid-enthaltende Propharmaka	WO9850041

⁴¹ Capstone®-Produktinfoblatt. [http://www2.dupont.com/Capstone/en_US/assets/downloads/Capstone\(R\)_4-I_K20131-1.pdf](http://www2.dupont.com/Capstone/en_US/assets/downloads/Capstone(R)_4-I_K20131-1.pdf)

Anwendung	Patent-Nr
Tensid für Perfluorcarbon-Mikroemulsionen für Blutersatzstoffe	US4975468
Neuartige Materialien	
Maleimidpolymere als Photoresist-Zusammensetzungen	US2002164541
Sulfonate und Polycarbonate als feuerfeste Mittel	JP2002265432
Fluorelastomere	WO2001081464
Fluorierte Azofarbstoffe für Thermotransferdruck	JP3009267
Fluoropolymer-Ionenaustausch-Membranen	JP58127738
Sulfate als wärmeveränderliche Gelzusammensetzungen	JP2006241379
Imidazolium-Verbindungen Als ionische Flüssigkeiten	WO2006051897
Phosphonsäuren zur Behandlung von metallbeschichteten Siliziumscheiben	US6824882
Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren	US2006257556
Poly(organosiloxane) für organisch-anorganischen Hybrid-Dielektrika	US714482
Organisch-anorganische Hybridmaterialien für optische Vorrichtungen	US2003235933
Phosphinsäuresalze für optische Geräte	WO2003082884
Fluoralkyl-substituierte Styrolpolymere für Gastrennungsmembranen	JP63097215

Eine Zusammenstellung der in jeder einzelnen Branche verwendeten PFAS-Verbindungen findet sich bei Held (2015). Am Beispiel der einfachen Verbindung Perfluorbutyliodid (PFBj), die unter dem Produktnamen Capstone® 4-I (DuPont™) vertrieben wird, wird deutlich, welche außerordentlich große (patentierte) Anwendungsbreite allein diese Verbindung in einer Vielzahl von industriellen Prozessen und Produkten hat (Tabelle 13). Zu den Anwendungsmengen liegen jedoch keine Zahlen vor. Die Anwendungsbreite lässt vermuten, dass die Fluorchemie weite Bereiche der modernen Herstellungsverfahren und Produkte durchdrungen hat.

Die weitaus größten PFAS-Mengen werden durch den Einsatz von Feuerlöschschäumen in die Umwelt eingetragen, gefolgt vermutlich von den Galvaniken. An dritter Stelle steht möglicherweise die Papierindustrie, nicht wegen lokaler Einträge, sondern vor allem wegen dem derzeit noch kontrovers diskutierten flächenhaften ausgedehnten Einsatz von Reststoffen der Papierindustrie in zur Düngung ausgearbeiteten Komposten. PFAS-haltige Feuerlöschschäume finden vor allem zum Löschen von Bränden flüssiger Medien Verwendung. Hierfür sensible Bereiche sind vor allem die Mineralölindustrie sowie Flughäfen. Wegen der herausragenden Bedeutung der drei Bereiche, Löschschäume, Galvaniken und Papierindustrie wird der dortige PFAS-Einsatz im Folgenden detaillierter erläutert.

11.2 Löschmittel

Historie. Es gibt zwei Hauptklassen von Brandbekämpfungsschäumen: Klasse A und Klasse B. In den 1980er Jahren wurden Löschschäume der Klasse A zur Bekämpfung von Waldbränden entwickelt. Löschschäume der Klasse B sind alle Schäume, die zum wirksamen Löschen brennbarer und entzündbarer Flüssigkeiten und Gase wie Erdöle, Fette, Teere, Benzin, Lösemittel und Alkohole bestimmt sind (ITRC, 2019)⁴².

⁴² Es gibt auch fluorfreie Klasse-B-Löschschäume.

Alle als AFFF oder AR-AFFF gekennzeichnete Schäume enthalten Perfluoralkyl- oder Polyfluoralkylverbindungen oder beides als Wirkstoffe. Diese Schäume wurden von den 1970er Jahren bis 2016 in den USA hergestellt und verkauft und umfassen neben 3M Lightwater alle anderen AFFF-Marken. Obwohl sie nicht mit PFOA hergestellt wurden, enthalten sie Precursor, die in der natürlichen Umgebung PFOA und andere PFCA freisetzen können. Sie können Spuren von PFOA als unvermeidbares Nebenprodukt des Herstellungsprozesses enthalten. AFFF-Schäume auf Fluorotelomerbasis enthielten in der Vergangenheit überwiegend kurzkettiges C₆-PFAS von etwa 50 – 98 %, der Rest waren langkettiges PFAS welche in der Umwelt möglicherweise PFOA und andere PFCA, nicht jedoch PFOS oder andere PFSA freisetzen. Moderne AFFF-Produkte enthalten ausschließlich kurzkettige PFAS (ITRC, 2019).

In Reaktion auf das freiwillige PFOA-Stewardship-Programm der amerikanischen Umweltschutzbehörde (US EPA) haben die meisten Hersteller inzwischen auf die Produktion von kurzkettigen C₆-PFAS umgestellt. Diese enthalten kein PFOS und keine anderen langkettigen PFAS wie PFHxS und PFOA. Obwohl einige der langkettigen PFAS reguliert oder auslaufen, sind kurzkettige PFAS mit ähnlichen Strukturen oder Verbindungen mit fluorierten Segmenten, die durch Etherbindungen verbunden sind, die häufigsten Substitute.

AFFF. Zusammengefasst sind Löschmittel komplexe Mischungen, bestehend aus einer Reihe verschiedener Substanzen. Die Löschmitteln welche unter anderem auch Fluorverbindungen werden entsprechend der Terminologie nach DIN EN 1568 (2010) eingeteilt in:

- ▶ AFFF Wasserfilmbildende Schaummittel
- ▶ AFFF (AR) Alkoholbeständige wasserfilmbildende Schaummittel
- ▶ FP Fluor-Proteinschaummittel
- ▶ FP (AR) Alkoholbeständige Fluor-Proteinschaummittel
- ▶ FFFP Wasserfilmbildende Fluor-Proteinschaummittel
- ▶ FFFP (AR) Alkoholbeständige wasserfilmbildende Fluor-Proteinschaummittel

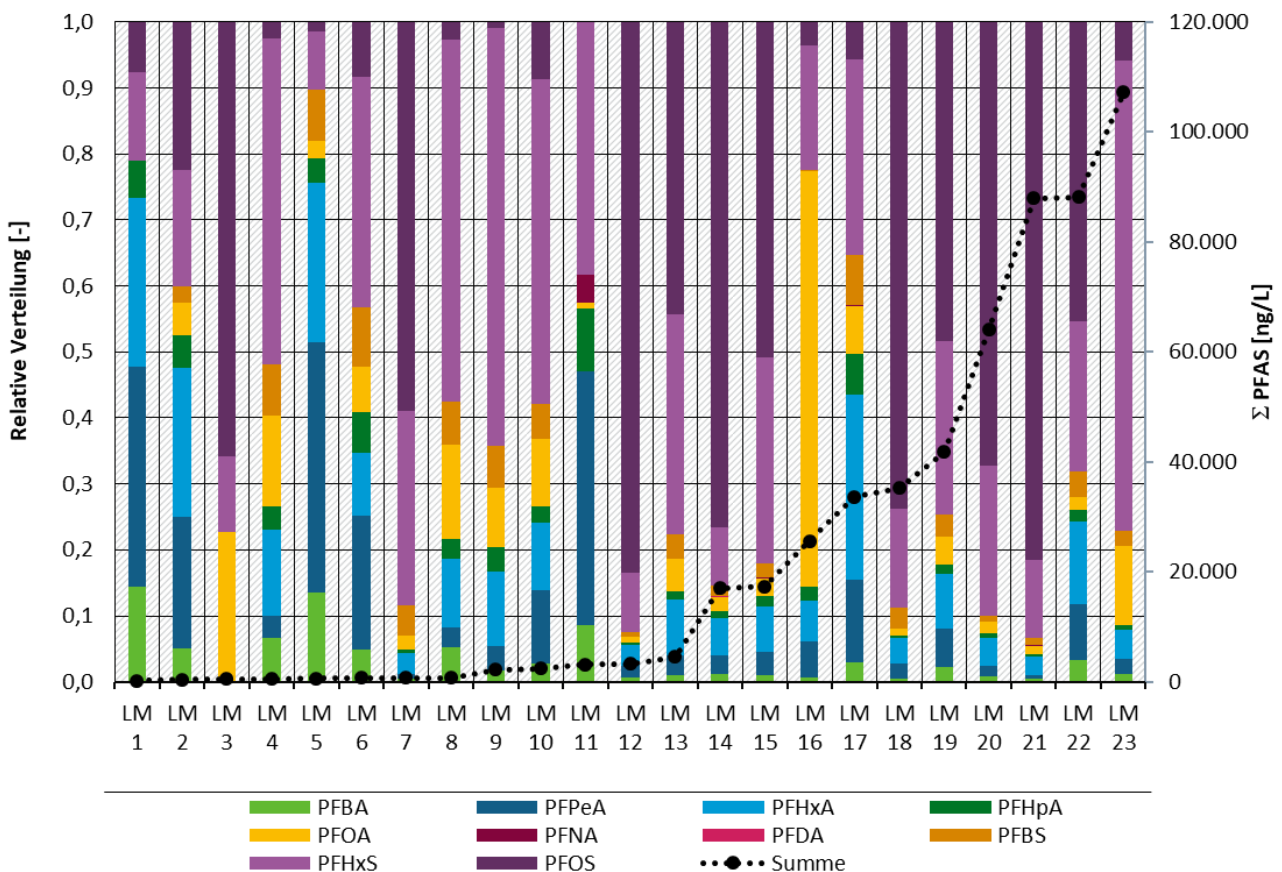
mit AFFF = *Aqueous Film Forming Foam*, FFFP = *Film Forming Fluoroprotein Foam* FP = Fluor-Proteinschaummittel und AR = *Alcohol Resistant*. Daneben gibt es noch eine Reihe fluorfreier Schaummittel. Fluorhaltige Schaumlöschmittel werden vorrangig zur Brandbekämpfung von brennbaren Flüssigkeiten wie beispielsweise Treibstoffen und schmelzenden Feststoffen eingesetzt. Bei Flüssigkeitsbränden kann es im Vergleich zu Feststoffbränden zu einer sehr schnellen Brandausbreitung kommen. Daneben kann die Bildung großer Mengen toxischer Brandgase solche Brände sehr gefährlich machen. PFAS in den AFFF-Schäumen sorgen dafür, dass sich zwischen der brennbaren Flüssigkeit und dem aufgetragenen Löschschaum ein wässriger Flüssigkeitsfilm bildet, der sich aufgrund der Erniedrigung der Oberflächenspannung durch die PFAS rasch auf der brennenden Flüssigkeit verteilt. Die nicht-fluorierten Tenside sind neben den AFFF-Schäumen unerlässlich, damit sich zwischen der hydrophoben brennbaren Flüssigkeit und dem Wasser ein Film ausbilden kann. Die Fluortenside richten sich dagegen mit ihrer polaren Gruppe zur Oberfläche des Wassers und mit der perfluorierten Kohlenstoffkette zur Luft hin aus. Dadurch entsteht auf der Oberfläche der brennbaren Flüssigkeit ein Film, der den Brand luftdicht abschließt. Zudem wird verhindert, dass die brennbare Flüssigkeit weiter ausgast. Dadurch kann ein rascherer Löscherfolg erzielt werden und die Gefahr einer Wiederentzündung wird minimiert. PFAS-haltige Löschschäume werden in Feuerlöschzügen, stationären Löschanlagen und Handlöschern eingesetzt. Bereits seit 1963 sind PFAS Hauptbestandteil leistungsfähiger Schaumlöschmittel (Tuve u. Jablonski, 1963). Weitere Details finden sich bei Held (2015).

Am bekanntesten im Bereich PFOS-haltiger AFFF-Feuerlöschschäume war lange Jahre (bis Jahr 2000) das Produkt *Lightwater*.

AFFF-Zusammensetzung. Trotz umfangreicher Analysen ist die genaue Zusammensetzung der AFFF, die als Firmengeheimnis behandelt wird, nicht bekannt. Zudem können die Bestandteile nicht nur von Hersteller zu Hersteller, sondern für ein bestimmtes Produkt auch über die Zeit variieren. Auch wenn die Zusammensetzung der AFFF geschützt ist, gibt es doch eine Reihe von Untersuchungen, die Auskunft über die Zusammensetzungen geben. Die Untersuchung auf kommerziell nachweisbare PFAS zeigte, dass im Grundwasser verschiedener Standorte neben PFOS durchaus eine Reihe der kürzerkettigen Perfluoralkancarbonsäure- und -sulfonsäuren nachweisbar sind (Abbildung 44). Ein typischer Fingerprint für löschschaumbeeinflusste Grundwässer kann jedoch nicht abgeleitet werden. Ähnliche Ergebnisse wurden durch Untersuchungen an norwegischen Flughäfen festgestellt. Es dominierten im Grundwasser die Verbindungen PFOS und PFHxS. In geringerer Konzentration waren PFHxA und PFBS nachweisbar. Längerkettige Verbindungen oder Sulfonamide waren nicht nachweisbar (Posner et al., 2013). Perfluoralkansäuren wurden in erhöhten Konzentrationen im Untergrund von zahlreichen AFFF-kontaminierten Standorten gefunden (Moody et al., 2003; de Solla et al., 2012).

Angaben der AFFF-Hersteller weisen vor allem aber auch Precursor aus. Die erstellten Sicherheitsdatenblätter lassen nur begrenzt Schlüsse auf die Inhaltsstoffe zu.

Abbildung 44 Zusammensetzung der PFAS-Verteilung im Grundwasser nach Einsatz von Löschmittel (Analyseumfang: 10 Substanzen nach DIN; sortiert nach steigender Konzentration)



Quelle: Schroers, 2015

In einer der universitären Studien wurden die Inhaltsstoffe von 19 vor 2001 produzierten AFFF-Schäumen von fünf Herstellern untersucht. Im Ergebnis wurde festgestellt, dass nur die 3M-Produkte perfluorierte Carbon- (PFCA) und Sulfonsäuren (PFSA) enthielten. Es konnten neben den linearen auch verzweigte Isomere nachgewiesen werden, was auf die elektrochemische Fluorierung als Produktionsprozess hinweist.

Nach 2001 findet man fast ausschließlich die Telomerisierung als Produktionsprozess. Dagegen wurden in den Produkten einer Firma Betaine mit einer ungeradzahligen CF_2 -Kette nachgewiesen (Place u. Field, 2012). Die restlichen Produkte enthielten vor allen Fluortelomerderivate (FTS, FTSA, Fluortelomerthioeter) (Houtz et al., 2013). Daraus wird deutlich, dass nur ein geringer Teil der Verbindungen derzeit durch die verfügbare chemische Analytik im Rahmen der Altlastenbearbeitung direkt erfasst wird.

PFOA wurde in AFFF bis etwa 1975 verwendet und kann als Nebenprodukt in PFOS-basierten AFFF auftreten. Nach dem Ausstieg aus der PFOS-Produktion in den 2000er Jahren enthalten Schaummittel, mit Ausnahme der in China hergestellten Produkte, heute nahezu kein PFOS mehr. Erlaubt ist aber ein Anteil von maximal 0,001 % PFOS, was beispielsweise bei einer 3-%igen Lösung einer Konzentration von ca. 300 $\mu\text{g/L}$ PFOS entspricht. PFOA und kürzerkettige PFAS können in den AFFF-Rezepturen jedoch als Verunreinigung in nicht vernachlässigbaren Mengen enthalten sein.

Mit Bekanntwerden der schädigenden Eigenschaften der langkettigen PFAS wurden anstelle von PFOS in der neuen Generation der AFFF-Löschmittel kürzerkettige PFAS, vor allem Fluortelomere oder Fluortelomer-basierte Verbindungen (im wesentlichen Fluortelomersulfate und Perfluorcarboxybetaine) mit 6 vollständig fluorierten Kohlenstoffatomen (z.B. 6:2-FTS) eingesetzt. Manche neueren AFFF-Rezepturen enthalten bis zu 90 % dieser C_6 -Perfluortenside (Place u. Field, 2012). Darüber hinaus finden sich in AFFF-Produkten zahlreiche weitere PFAS-Klassen (Herzke et al., 2012; D'Agostino u. Mabury, 2014) (Kapitel 2).

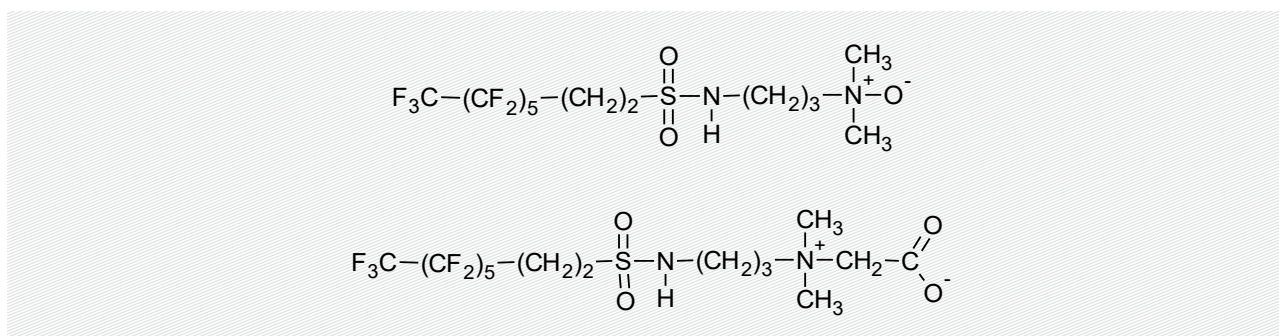
Neben den stark substituierten Verbindungen gilt 6:2 FTS (= H_4PFOS) als das Hauptersatzprodukt für PFOS in Löschschäumen. Die AFFF-Feuerlöschschaummittel der häufig in Deutschland eingesetzten Produkte enthalten neben einigen Perfluorcarbon- und -sulfonsäuren in geringer Konzentration die Verbindung 6:2 FTS und vor allem in hohen Anteilen die beiden in Tabelle 14 aufgelisteten Betaine (Abbildung 45).

Tabelle 14 Mengenmäßig domnierende Substanzen in den AFFF-Produkten eines deutschen Anbieters

Verbindung	Chemische Formel	CAS-Nr
Capstone A	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	80475-32-7
Capstone B	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{F}_{13}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	34455-29-3

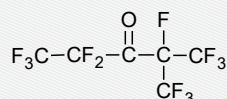
Nach Herstellerangaben vermindert der Zusatz von Perfluorethyl-Carboxybetainsulfonsäure im Vergleich zu AFFF auf PFOS-Basis die notwendige Gesamtmenge an teuren fluorierten Verbindungen, um die erwünschte gleiche Erniedrigung der Oberflächenspannung in den Löschschäumen zu erzielen (Bock u. Pabon, 2009). Alle neueren AFFF-Löschmittel enthalten somit 30 – 60 % weniger Fluor.

Abbildung 45 Chemische Strukturen der CapstoneTM-Produkte A (oben) und B (unten)



Daneben kommt eine Reihe weiterer neuartiger Substanzen zum Einsatz, die vor allem in der fluorierten Kohlenstoffkette eine Sauerstofffunktion besitzen. So verwendet einer der Hersteller zum Beispiel den Nicht-Precursor Dodecafluor-2-methylpentan-3-on ($\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-C(O)-CF(CF}_3)_2$) als Ersatz für PFOS (RPS Advies B.V., 2010). Auch das neue Feuerlöschmittel Novec™ 1230 (3M, 2015), das für den Einsatz in stationären Löschanlagen, also in geschlossenen Räumen vorgesehen ist, ist kein Precursor (Non-Precursor) (Abbildung 46).

Abbildung 46 Chemische Struktur von Novec™ 1230 (CAS-Nr. 756-13-8)



Neben den fluorierten Tensiden enthalten die AFFF-Löschschäume eine Reihe weiterer organischer Verbindungen, die bei einem Einsatz der Löschschäume in den Untergrund gelangen können. Die Bestandteile sind für vier beispielhaft ausgewählte Produkte in Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15: Organische nichtfluorierte Bestandteile von AFFF-Schäumen [Gew-%] (nach Angabe der Sicherheitsdatenblätter)

Verbindung	AFFF 1% F-15	Fomtec AFFF 1% A, 3%A	Fomtec AFFF 6%A	EXPYROL AFFF 3% F
1,2-Ethandiol	< 15			25 – 50
2-(2-Butoxyethoxy)ethanol	< 10	10 - 25	1 - 10	5 - 10
Octylsulfate	< 10			
Decylsulfate	< 10			
Natriumalkylethersulfat	< 5			
Alkylpolyglycoside	< 5			
Alkylamidobetaine	< 5			
Kohlenwasserstofftenside		5 - 15	2-5	
Polyethylenglykol		1 - 12	<5	
Monopropylenglykol		1 - 13	< 5	

11.3 Galvaniken

Bei der Galvanik erfolgt eine elektrochemische Oberflächenbehandlung von Werkstücken aus Metall oder Kunststoff mit dem Ziel der Verbesserung von Materialeigenschaften. Der Einsatz von PFAS erfolgt zur Verbesserung des Galvanisierungsprozesses und ein schnelles Abtropfen der Lösungen von den Werkstücken mit dem Ziel der Minimierung der Vermischung der Flüssigkeiten der einzelnen Bäder. Ein weiterer wichtiger Effekt ist die Vermeidung der Bildung von giftigen Chromaerosolen. Die jährlichen, früher in deutschen galvanischen Betrieben eingesetzten PFOS-Mengen belaufen sich auf ca. 3,4 t/a (Held, 2015).

Für die Galvanik wurde hauptsächlich PFOS (als Tetraethylammonium-Perfluoroctansulfonat, CAS-Nr. 56773-42-3) eingesetzt, da die aggressiven Milieubedingungen der Prozesslösungen nicht oder nur teilweise fluoridierte Verbindungen sehr schnell zerstören würden (UNIDO, 2012). Darüber hinaus kam PFOS in verschiedenen anderen Salzformen zum Einsatz (K-PFOS, Lithium-, Diethanolamin- oder Ammoniumsalz).

Vermutlich kamen und kommen über die genannten Stoffe hinaus eine größere Anzahl weiterer Stoffe zur Anwendung. In einer exemplarischen Untersuchung in NRW konnten im Grundwasser von real kontaminierten Galvanikstandorten unter 10 analysierten PFAS nur PFOS, PFBS und in Spuren PFHxS nachgewiesen werden. PFBS wird vom Hersteller der Prozesslösungen als Formulierungshilfsmittel zugesetzt (Schwarz et al., 2011).

Nach dem Verbot von PFOS wurden vermehrt Ersatzstoffe, wie beispielsweise 6:2 FTS eingesetzt, das aber nur für dekoratives Verchromen anwendbar ist. Weitere Ersatzstoffe sind beispielsweise (Danish Ministry of the Environment, 2013):

- ▶ PFBS
- ▶ Kalium-1,1,2,2-tetra-fluor-2-(perfluorhexyloxy)ethansulfonat ($\text{KO}-(\text{SO}_2)-(\text{CF}_2)_2-\text{O}-(\text{CF}_2)_6-\text{F}$)⁴³
- ▶ Kalium-2-(6-chlor-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-dodecafluorhexyloxy)-1,1,2,2-tetrafluorethansulfonat ($\text{KO}-(\text{SO}_2)-(\text{CF}_2)_2-\text{O}-(\text{CF}_2)_4-\text{CFCl}-\text{CF}_3$)
- ▶ 1H,1H, 2H,2H-Perfluoroctanesulfonsäure ($\text{HO}-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_6-\text{F}$)

Heute werden PFOS und dessen Derivat noch im Bereich der Hartverchromung verwendet (Ausnahmegenehmigung).

11.4 Papierindustrie

Die Oberflächenveredlung von Papieren dient dazu, sie wasser-, fett- und schmutzabweisend zu machen. Solche Eigenschaften sind fast ausschließlich bei Lebensmittelkontaktpapieren erforderlich. Innerhalb der EU kamen im Jahr 2000 ca. 160 Tonnen PFOS-verwandte Verbindungen in der Papierindustrie zum Einsatz (Rudiger et al, 2000).

Nach Auskunft des Verbandes Deutscher Papierfabriken (VDP)⁴⁴ werden PFAS auch nur dazu eingesetzt. Heute kommen nur Stoffe zur Anwendung, die in der Empfehlung des Bundesinstitutes für Risikobewertung (BfR) aufgeführt sind (Bundesinstitutes für Risikobewertung, 2016a). Dabei handelt es sich um Polymere der Gruppen:

- ▶ Phosphorsäureester des ethoxylierten Perfluorpolyetherdiols,
- ▶ Modifizierte Polyethylenterephthalate,
- ▶ Hochkomplexe fluoridierte Polymere⁴⁵,
- ▶ Perfluorpolyetherdicarbonsäure, Ammoniumsalz.

In der Vergangenheit kamen jedoch andere Verbindungen zum Einsatz. Mit papierschlammhaltigem Kompost beaufschlagte Flächen wiesen in den Bodeneluat PFBA, PFPA, PFHxA, PFHpA, PFOA und PFOS auf. PFBS, PFNA und PFHxS konnten mit Ausnahme weniger Proben ebenfalls gemessen werden. In einzelnen Eluat wurden darüber hinaus noch Spuren an PFDA und PFPeS gefunden (LUBW, 2017).

⁴³ Die beiden Kaliumsalze zählen zu den Nicht-Precursor.

⁴⁴ VDP (Verband Deutscher Papierfabriken) (2015). <http://www.vdp-online.de/de/>

⁴⁵ Beispielsweise Copolymer aus Acrylsäure-2-methyl-2-(dimethylamino)ethylester und γ,ω -Perfluor-(C₈-C₁₄)alkylacrylat, N-oxid, Acetat oder Copolymer aus Acrylsäure-2-methyl-2-(dimethylamino)ethylester und γ,ω -Perfluor-(C₈-C₁₄)-alkylacrylat, N-oxid.

Bei weiteren Untersuchungen von ausgewählten Böden, die vermutlich mit Papierabfällen belastet waren, konnte mit Hilfe der EOF-Methode gezeigt werden, dass die nachweisbaren Einzelsubstanzen Perfluoralkansäuren und 6:2/8:2-diPAP nur etwa 10 - 90 % der organischen Fluorverbindungen ausmachen (Nürnberg et al., 2018b). Daher liegt der Verdacht nahe, dass überwiegend Precursor vorliegen.

Als Ausgangsstoffe wurden im Wesentlichen ab den 1960er Jahren polyfluorierte Alkylphosphate (PAP einschl. N-EtFOSE) eingesetzt. Es wurden mono-, di- und tri-PAP (einfach, zweifach und dreifach veresterte Phosphorsäuren) in der Regel in Form von Gemischen verwendet (Department of Environment England and Wales, 2004; Posner et al., 2013). PFOS und PFOA werden in der Papierindustrie nicht direkt eingesetzt, sondern treten zusammen mit FTOH als Verunreinigung oder als Umwandlungsprodukte in den Produkten auf.

Während N-EtFOSE u.ä. Verbindungen bis ca. 2002 eingesetzt wurden, waren die PAP- und diPAP-Verbindungen bis ca. 2012 auf dem Markt verfügbar (Fraunhofer, 2018).

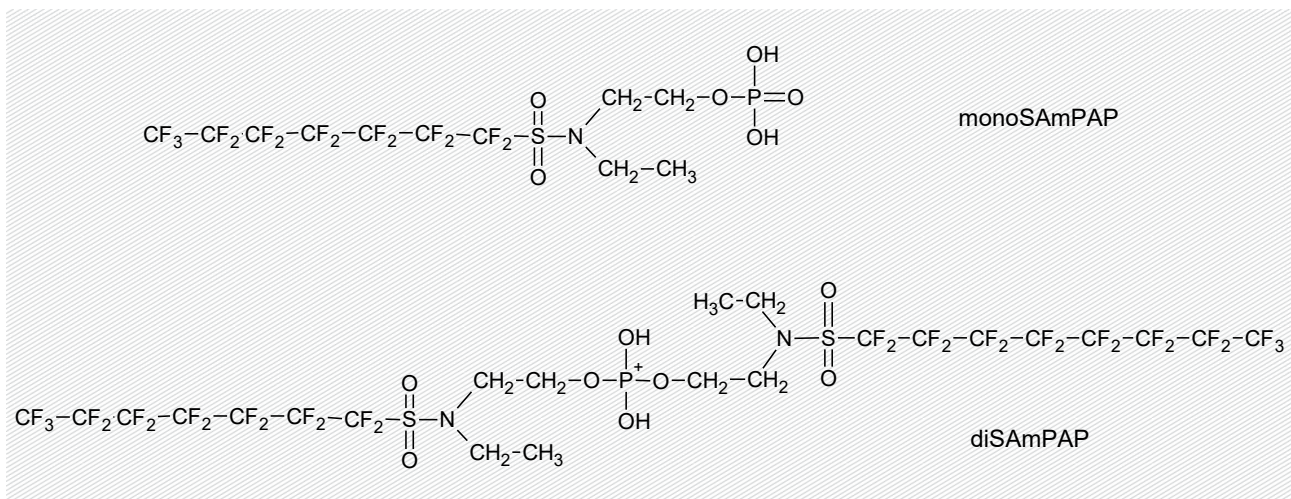
Als technisches Produkt kam zur Papierveredlung Zonyl® RP (*Paper Fluoridizer*) zur Anwendung. Die Analyse dieses Produktes ergab eine Reihe von mono-, di- und tri-PAP-Kongeneren, darunter alle quantifizierbaren PAP bis hin zu 12:2 monoPAP. SAMPAP war in Zonyl® RP nicht enthalten (Nürnberg, 2018b).

Die Anwendung der Analysenmethode auf eine Bodenprobe, welche mutmaßlich mit PFAS-haltigen Papierschlamm belastet war, zeigte, dass 6:2- und 8:2-diPAP einen wichtigen Anteil an der Gesamtmenge der diPAP darstellten, 6:2-triPAP war nur in geringen Konzentrationen nachweisbar. Das 6:2-triPAP war der kleinste Vertreter der detektierbaren triPAP-Kongeneren. Die nur qualitativ nachweisbaren monoPAP (12:2 und 14:2) stellen wahrscheinlich mengenmäßig eine wichtige Verbindung in den Bodenproben dar. Daneben wurde diSAMPAP in mehreren Bodenproben gefunden. In diesen Proben war auch sein Abbauprodukt PFOS und in manchen zusätzlich das Abbauprodukt FOSA (Sulfonsäureamid) enthalten. Es ist daher zu vermuten, dass die monoPAP auch bei der EOF-Analyse kaum erfasst werden, was jedoch noch zu überprüfen ist (Nürnberg, 2018b).

EtFOSE-basierende Phosphatester (Sulfonamidethanol-basierte Phosphate, SAMPAP) sind eine zweite Stoffgruppe in der Familie der Perfluoralkylphosphate, die zu den Precursor gezählt wird. SAMPAP (Abbildung 47) wurden seit 1974 für Papiere, die für den Kontakt mit Lebensmitteln zugelassen sind, genutzt und galten in Nordamerika bis zum Auslaufen der Produktion im Jahre 2002 als Chemikalien mit hohem Produktionsvolumen. Formulierungen bestanden meist aus 10 % mono-, 85 % di-, und 5 % trisubstituierten Phosphatestern von N-Ethyl-perfluoroktansulfonamidethanol, die gemeinschaftlich als SAMPAP bezeichnet werden. SAMPAP können in der Umwelt über mehrere Zwischenstufen zu PFOS transformiert werden. In Laborversuchen mit marinem Sediment konnte jedoch über 120 Tage kein Abbau von diSAMPAP festgestellt werden (Nürnberg et al., 2018a). Sie werden seit 2011 i.d.R. nicht mehr eingesetzt. Daneben kamen seit 2010 auch Polymere zum Einsatz (LUBW, 2017) wie polyfluorierte Polyether (PFPE). Das sind verschiedenen lange fluorierte Polyetherketten, deren Enden unterschiedliche funktionelle Gruppen haben können.

Fluoralkylacrylat-Polymere (auch Fluorcarbonharze genannt), sind Polymere der Acrylsäure, deren Seitenketten (Carboxylgruppen) mit polyfluorierten Alkoholen o.ä. verestert sind. Sie sind bereits seit den 1960er Jahren im Gebrauch (Posner et al., 2013, Reichart, 2009). 2012 erfolgte ein freiwilliger Verzicht der Hersteller von Papierhilfsmitteln mit fluorhaltigen Seitenkettenpolymeren mit Kettenlängen von C₈ oder länger. Kurzkettige Fluoralkylacrylat-Polymere sind dagegen weiter im Gebrauch.

Abbildung 47 Chemische Struktur von SAmPAP



Kürzliche Untersuchungen in Dänemark an Papieren und Kartonmaterialien, die für den Kontakt mit Lebensmitteln bei hohen Temperaturen bestimmt sind, ergaben mehr als 115 unterschiedliche PFAS-Verbindungen, die homologen Reihen den folgenden Klassen zugeordnet werden können (Trier et al., 2011):

- ▶ x:2 FTOH
- ▶ monoPAP, diPAP, triPAP
- ▶ S-diPAP (x:2/y:2 FTOH disubstituierte Thioether))
- ▶ SN-diPAP di(N-ethyl-2-perfluorooctan-sulfonamid-ethyl)phosphat)
- ▶ Alkyl-PAP (Perfluoralkyl-organische Phosphate)
- ▶ 3-[2-(perfluoroalkyl)ethylthio]propionat
- ▶ PFSA (Perfluoralkylsulfonat, Tetraethylammoniumsalz)
- ▶ PFOSF (Perfluorooctansulfonat-Fluorid)
- ▶ PFOSA (Perfluorooctan-sulfonamid)
- ▶ Et-PFOSA (Perfluorooctan-sulfonamid-N-ethylester)
- ▶ Alkyl-PFOSA (Alkylperfluorooctansulfonamid)
- ▶ Fluoroalkoxylate (Perfluoralkyl-polyethoxylatalkohol)
- ▶ Fluoroacrylate
- ▶ Polyfluoropolyether (PFPE)

Außer den Polymeren gehören alle anderen Verbindungen zu den Precursoren. Backpapiere enthalten nach dem Bundesinstitutes für Risikobewertung (2016b) eine Reihe komplexer polymerer PFAS:

- ▶ Ammoniumsalze von perfluoralkylsubstituierten Phosphorsäureestern (Reaktionsprodukt aus 2,2-Bis(α,ω-perfluoro-C4-C20-alkylthio)methyl]-1,3-propandiol, Polyphosphorsäure und Ammoniumhydroxid)
- ▶ Diethanolaminsalze der 4,4-Bis[(γ,ω-perfluor-C8-C20-alkyl)thio]pentansäure.
- ▶ Copolymer aus Perfluoralkylethylacrylat, Vinylacetat und N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat.
- ▶ Mischung aus Bis-(diethanolammonium)-mono-1H-1H, 2H-2H-perfluoralkylorthophosphat und Diethanolammonium-bis-(1H-1H, 2H-2H-perfluoralkyl)orthophosphat.

Einsatzmengen und Verwendung (Zusammenfassung)

Der Einsatz in Feuerlöschschäumen (AFFF) ist verantwortlich für die größte verwendete Menge an PFAS. Nach der Nutzung der Löschschäume gelangen die PFAS in die Umwelt. Die Schäume stellen eine besondere Herausforderung für die Analytik, Bewertung und Sanierung dar. Zum einen erhalten sie große Mengen verschiedener PFAS-Verbindungen und Verbindungsklassen, vor allem Precursor und zum anderen auch andere nicht-fluorierte Tenside.

In zweiter Reihe stehen Galvaniken. Viele dieser Anlagen haben zu Kontaminationen mit PFAS und anderen Schadstoffen im Boden und Grundwasser geführt. Zu beachten ist jedoch, dass PFAS insgesamt erst ab etwa den 1970er Jahren in Deutschland eingesetzt wurden.

Die ausgedehnte Belastung von Böden und Grundwässern mit PFAS, die mutmaßlich aus Papierschlamm herrührte, dürfte eine Umstand sein, der nach gegenwärtigem Wissensstand vornehmlich auf Deutschland beschränkt ist.

12 PFAS in Beton

Im Rahmen der Freisetzung von PFAS in die Umwelt werden nicht nur Böden und Grundwässer kontaminiert. Es ist vor allem auch damit zu rechnen, dass die PFAS in wässriger Lösung in den Beton über Mikro- und Makrorisse eindringen. Auf dem australischen Markt ist ein Produkt (X55) verfügbar, das zu einer Versiegelung der Betonoberfläche und der Risse führen und damit eine Elution der PFAS verhindern soll. Dessen Wirksamkeit ist jedoch noch nicht unabhängig bestätigt.

In einer Studie konnte ein Eindringen der PFAS in den Beton eines Löschtrainingsbeckens bis in 12 cm Tiefe nachgewiesen werden. Elutionversuche (Diffusionstests) zeigten eine erhebliche Rücklösung (Baduel et al., 2015). Eine Massenbilanz ergab, dass diese über Jahrzehnte anhalten wird.

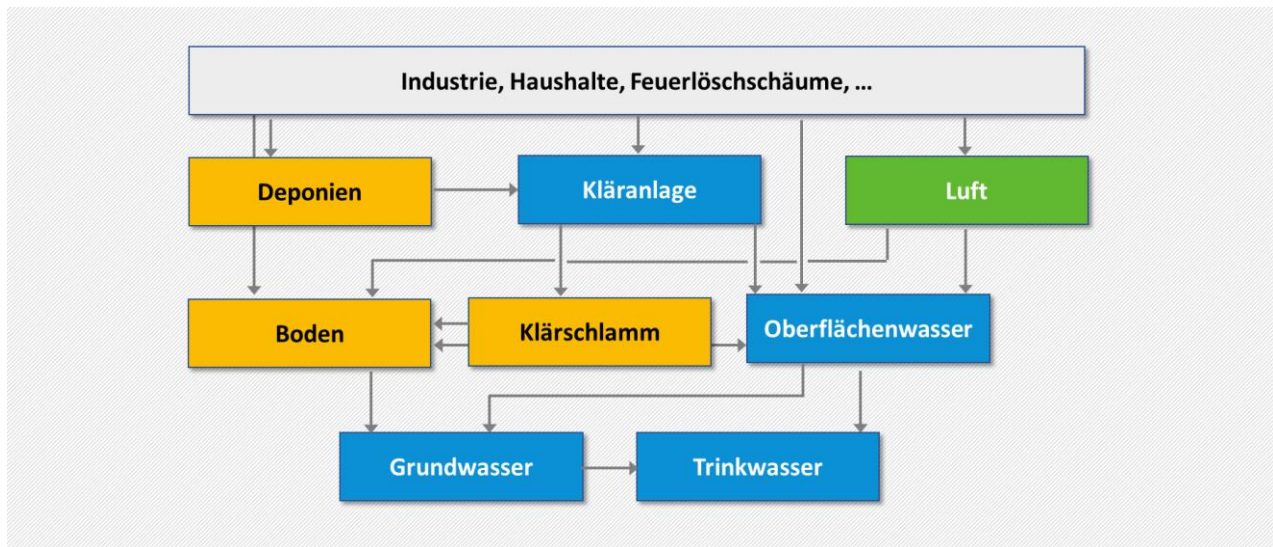
Bedeutsam sind die PFAS aber vor allem auch im Zusammenhang mit Rückbaumaßnahmen. PFAS-kontaminierte Betonböden können nicht auf Inertdeponien verbracht werden, sondern müssen separat entsorgt werden. Zur Einschätzung der Eluierbarkeit der PFAS helfen Elutionstests (NEN 7355). Die Eluierbarkeit organischer Schadstoffe kann in Anlehnung an diese Norm geprüft werden. Die Elutionsdauer beträgt 64 Tage. Zur Identifizierung der Bodenbereiche, an denen höhere PFAS-Belastungen des Betonbodens vorliegen, können „Wischtests“ vorgenommen werden.

13 Hintergrundbelastung und Ursachen

Durch die weit verbreitete Verwendung der PFAS ist es zu einem erheblichen Eintrag von PFAS in die Umwelt gekommen. Heute sind PFAS ubiquitär verbreitet und können im gesamten Wasserkreislauf (Niederschlagswasser - Oberflächenwasser - Grundwasser - Trinkwasser) nachgewiesen werden. Wegen der fehlenden Abbaubarkeit akkumulieren die PFAS global in der Umwelt. So konnten PFAS beispielsweise auch im Wasser der Schweizer Berge bis 2,25 ng/L nachgewiesen werden (Greenpeace, 2015). Die bisher noch nicht aufgeklärten Prozesse und physikalisch-chemischen Mechanismen, die die globale Verbreitung dieser Stoffe verursachen und verursacht haben, sind sehr komplex. Alle sich in der Umwelt befindlichen per- und polyfluorierten Verbindungen haben einen anthropogenen Ursprung. Als Schadstoffminderungsprozess kommt letztlich nur noch die Verdünnung in Frage.

PFAS können über viele Wege in der Umwelt diffus verteilt werden und zu ausschließlich anthropogen verursachte Hintergrundbelastungen führen (Abbildung 48). Das Ausmaß der Hintergrundbelastungen ist bei der Ableitung von Sanierungszielwerten von hoher Bedeutung.

Abbildung 48 Mögliche Verteilungswege der PFAS in der Umwelt



Quelle: Gellrich u. Knepper, 2012, verändert

Deponien. Da die PFAS für vielfältige Zwecke eingesetzt werden, gelangen zahlreiche Reststoffe aus dem Haushalt, aber auch aus der Industrie als Abfall zur Entsorgung in Deponien. Ein Beispiel dafür sind die häufig für die Beschichtung von Lebensmittelverpackungen eingesetzten PAP. Sie können nach der Entsorgung in die Umwelt gelangen und dort zu PFOA abgebaut werden. Somit sind in der Regel auch Deponien Quellen für PFAS. Bei nicht vollständig abgedichteten Deponien können die PFAS über das Sickerwasser direkt in das Grundwasser eingetragen werden (LANUV, 2011). Bei abgedichteten Deponien gelangen die PFAS über die Sickerwasserfassung in die lokale oder kommunale Kläranlage und von dort in die Oberflächengewässer, sofern kein oder kein ausreichend wirksames Aufbereitungsverfahren installiert ist.

Kläranlagen. Kommunale Kläranlagen sammeln und reinigen neben den häuslichen Abwässern auch die Abwässer von indirekt einleitenden Gewerbebetrieben. Wenn in gewerblichen Abwässern PFAS enthalten sind, gelangen sie so in die Kläranlagen. PFAS werden in mechanisch-biologischen Kläranlagen, die dem Stand der Technik entsprechen, nur teilweise zurückgehalten und sind daher sowohl in Kläranlagenabläufen als auch im Klärschlamm nachweisbar⁴⁶. Auch Privathaushalte kommen als PFAS-Quelle in Frage, da PFAS in vielen Verbraucherprodukten enthalten sind. Bei der Abwasserreinigung können auch Vorläuferverbindungen der PFAS zu den stabilen Endstufen biotransformiert werden. So ließ sich z.B. bei einer Kläranlage mit Textilabwässern eine Zunahme der PFAS, insbesondere der Perfluorcarbonsäuren innerhalb der Kläranlage nachweisen, d.h. die Ablaufwerte waren teils höher als die Zulaufwerte. Untersuchungen an fünf größeren kommunalen Kläranlagen⁴⁷ ergaben folgende Konzentrationen:

- ▶ PFOA 5 - 32 ng/l,
- ▶ PFOS 9 - 26 ng/l.

⁴⁶ https://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/pfc_belastung_abwasser_klaerschlamm/index.htm

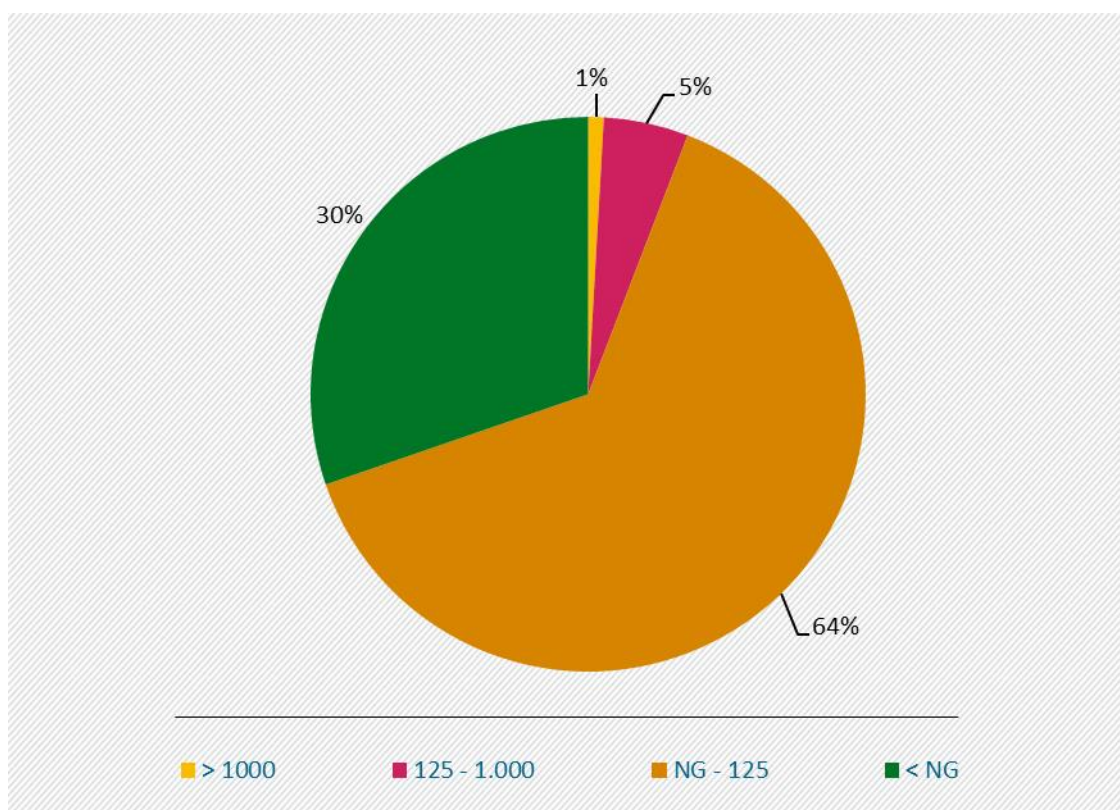
⁴⁷ 24-Stunden-Mischproben, 2006

PFHxA, PFHpA, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA und kürzerkettige PFAS lagen in nur geringen Konzentrationen (1-7 ng/L) vor. Der PFAS-Maximalwert im Kläranlagenablauf lag bei ca. 54.000 ng/L (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2010).

Klärschlamm. Klärschlämme akkumulieren PFAS und erlauben somit eine Aussage über längerfristige Belastungen. Die Untersuchung von 66 Kläranlagen (2007), in deren Einzugsgebiet es indirekt einleitende Gewerbebetriebe gibt, die möglicherweise mit PFAS umgehen, ergab dass 14 Klärschlämme den Vorsorgerichtwert von 100 µg/kg Trockensubstanz überschritten (max. 6.700 µg/kg TS) (Abbildung 49).

Die PFAS-Belastung des Klärschlammes besteht zum überwiegenden Teil aus PFDA, PFOA und PFOS. Klärschlamm wird wegen seines hohen Nährstoffgehaltes bei Einhaltung definierter Grenzwerte für Schadstoffe in der Landwirtschaft als Dünger verwendet. So können PFAS in geringen Konzentrationen über den Boden diffus verteilt in das Grundwasser gelangen. Seit 2008 besteht beispielsweise in Bayern bei einer beabsichtigten bodenbezogenen Verwertung von Klärschlamm eine Untersuchungspflicht für PFAS. Der Vorsorgerichtwert beträgt 100 µg/kg TS (zzgl. 25% Toleranz). Bei einer Überschreitung darf der Klärschlamm nur thermisch entsorgt werden.

Abbildung 49 Verteilung der PFAS-Belastung im Klärschlamm (in µg/kg TS) (Untersuchungszeitraum 11/06 - 12/09)



Quelle: Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2010

Kompost. Auch Komposte oder Biomasserückstände aus der Biogasproduktion können PFAS-Belastungen aufweisen, sie enthalten hauptsächlich PFOS (LANUV, 2011). In Bayern untersuchte Bioabfallkomposte wiesen einen Gehalt von max. 40 µg/kg PFAS auf. Deren Elution führt jedoch nur zu einer Belastung der Oberflächengewässer und Grundwässer im Spurenbereich (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2012).

Atmosphäre. Ein Transport der PFAS findet auch über die Atmosphäre statt. Trotz geringerer Volatilität sind die zwei Leitverbindungen PFOS und PFOA global verbreitet, insbesondere in fern liegenden Gebieten wie der Arktis. Da auch die flüchtigen Fluortelomeralkohole in der arktischen Atmosphäre nachgewiesen werden können, besteht die Vermutung, dass die Verbreitung in der Atmosphäre in Form von flüchtigen Precursoren erfolgt, die dann in der Luft unter abiotischen und biotischen Bedingungen zu den persistenten gut wasserlöslichen Perfluorcarbonsäuren transformiert werden, welche mit dem Niederschlag aus der Luft ausgewaschen werden und in Oberflächenwasser und Grundwässer gelangen. Modellrechnungen haben aber gezeigt, dass der langsame, Jahre bis Jahrzehnte benötigende Transport PFAS-belasteter Gewässer über Flüsse in die Meere und die dortige Verteilung durch die Meeresströmung über die gesamten Weltmeere bis in die Arktis eher zu einer globalen Verbreitung beitragen als der luftgetragene Transport, auch wenn dieser um Größenordnungen schneller verläuft (Armitage et al., 2009).

Dennoch scheint die Deposition über die Atmosphäre nicht vernachlässigbar zu sein. Dies ist insbesondere im Umfeld von PFAS-Produktionsanlagen der Fall. PFAS können gasförmig an Partikel adsorbiert sowie gelöst in Wassertröpfchen in die Atmosphäre emittiert werden. Nicht-volatile PFAS können beim Einsatz in der Industrie auch in großen Anteilen partikulär als Aerosol in die Atmosphäre gelangen (Barber et al. 2007). Untersuchungen an zwei Standorten in der Nähe von Hamburg ergaben in der Gasphase den Nachweis vor allem FTOH und 8:2 FTOH in Konzentrationen bis zu 600 pg/m^3 (Dreyer et al., 2009). In der partikulären Phase wurde PFOS mit bis zu 13 pg/m^3 nachgewiesen. Bei Untersuchungen in den USA wurde festgestellt, dass PFAS-Belastungen in der Atmosphäre über Niederschlagswasser und Sickerwasser ins Grundwasser gelangen und dort diffuse großflächige Belastungen hervorrufen können (Prevedouros et al., 2006). Die PFOA-Hintergrundkonzentration im Regenwasser betrug 2 - 53 ng/L (Baton et al., 2007).

Untersuchungen im ländlichen Raum (Deutschland, 2007) ergaben niederschlagsbedingte Depositionsraten (jeweils in $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) von max. 16 für PFHxA, 12 für PFHpA und 46 für PFOA. PFOS war nicht nachweisbar. In der Umgebung eines PFOA-Emittenten stieg die PFOA-Deposition auf 2.000 – 5.000 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. Daneben wurden auch deutlich höhere Werte für PFHxA und PFHpA gemessen (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2010). Neuere Untersuchungen weisen im Niederschlag 1,6 - 48,6 ng/L PFAS (34 Verbindungen) nach. PFOS konnte in allen Regenwasserproben, PFOA in 90 % der Proben nachgewiesen werden. Die zugehörigen Depositionsraten (nasse Deposition) variierten für PFOS von 0,1 - 11,9 $\text{ng/m}^2\text{d}$, gemittelt lagen sie bei 3,3 $\text{ng/m}^2\text{d}$. Für PFOA lagen sie zwischen 0,8 und 13,9 $\text{ng/m}^2\text{d}$, gemittelt bei 4,0 $\text{ng/m}^2\text{d}$. Die berechnete Depositionsrate für die Summe aller analysierten PFC lag bei 2–91 $\text{ng/m}^2\text{d}$ (LUBW, 2016).

Böden. Basierend auf der Ausbringung von Klärschlamm, Kompost und der Deposition aus der Atmosphäre können PFAS-Belastungen des Bodens⁴⁸ entstehen. In einer Studie in Baden-Württemberg wiesen nur 6 von 43 mit Kompost beaufschlagte Flächen im Bodenhorizont 0 - 30 cm PFOS in sehr geringen Konzentrationen (max. 4 $\mu\text{g/kg TS}$) auf. Ein landesweites PFAS-Screening in Bayern (2006) zeigte, dass Bioabfallkompost auf den untersuchten Flächen keine erhebliche Einträge an PFOS und PFOA verursacht hat. Lediglich in 2 der 13 mit Bioabfallkompost beaufschlagten Nutzflächen konnten im Oberboden PFOS (max. 6,5 $\mu\text{g/kg TS}$) und PFOA (max. 4,5 $\mu\text{g/kg}$) nachgewiesen werden (LfU, 2010). Allerdings ist zu beachten, dass im Eluat dieser Böden deutlich mehr positive Befunde, jedoch regelmäßig in geringen Konzentrationen, nachgewiesen wurden. Die höchsten Konzentrationen in den Eluaten wurden mit Werten bis rund 0,1 $\mu\text{g/l}$ für die Perfluorcarbonsäuren PFBA, PFPA, PFHxA, PFHpA und PFOA gemessen. Ähnliche Verhältnisse finden sich bei mit Klärschlamm beaufschlagten Flächen (LUBW, 2017).

⁴⁸ Ausgenommen ist an dieser Stelle die Ausbringung von Dünger/Bodenverbesserungsmitteln, die widerrechtlich mit PFAS-belasteten Industrieabfällen versetzt wurden.

Die Analyse (Boden, Eluat) von Rückstellproben von landesweit verteilten Messflächen der Bodendauerbeobachtung in Baden-Württemberg mit den Haupt-Bodennutzungen Acker, Grünland und Wald (siedlungs- und industrieferne Standorten, die eine Bewirtschaftungshistorie ohne Verwendung abfallbürtiger Dünger wie Kompost oder Klärschlamm aufwiesen) ergab im Feststoff in 17 von 28 Proben PFOS über der Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg (1 Grünlandboden, alle 16 Waldböden). In einzelnen Waldbodenproben waren zudem PFOA und PFDA quantifizierbar. Im wässrigen Schütteleluat wurden die Carbonsäuren PFBA, PFPA, PFHxA, PFHpA und PFOA sowie PFOS über der Bestimmungsgrenze von 1 ng/l nachgewiesen. Die Ergebnisse weisen damit auf einen sehr geringen flächigen, wahrscheinlich depositionsbedingten Hintergrundgehalt an PFAS in Böden hin.

Oberflächengewässer. Die in Oberflächenwässern nachweisbaren PFAS können aus verschiedenen Quellen, wie Abflüsse aus Kläranlagen, Deposition aus der Atmosphäre oder oberflächige Abschwemmung PFAS-belasteten Boden herrühren. Wegen den nur geringen PFAS-Konzentrationen und der hohen Bioakkumulation werden nicht Oberflächengewässer, sondern bevorzugt Fische oder andere aquatische Organismen untersucht. So wurde beispielsweise bei Untersuchungen von Karpfen im Jahr 2008 aus Fischteichen im Umfeld einer PFAS-Quelle eine maximale Belastung der Fische mit 666 µg/kg PFOS nachgewiesen. Die Konzentration von PFOA und PFHxS lag unterhalb der Bestimmungsgrenze (LANUV, 2008). Bei Untersuchungen in Bayern an Fischen verschiedener Fließgewässer ergaben eine variierende Grundbelastung der Fische mit PFOS (max. 140 µg/kg im Muskelgewebe). Nur bei Fischen unterhalb der Einleitstelle eines Produktionsstandortes wurde neben PFOS auch eine Belastung der Fische mit PFOA (max. 48 µg/kg im Muskelgewebe) beobachtet⁴⁹.

Untersuchungen im Rhein, Weser, Ems und der Elbemündung ergaben max. ca. 110 ng/L PFAS nördlich von Köln (Rhein) und ca. 17 ng/L in der Elbemündung. Vor allem nördlich von Köln machte der Non-Precursor HFPO-DA⁵⁰ den größten Anteil der PFAS aus. Weiter abstromig war er nicht mehr nachweisbar. Ansonsten waren in den Fließgewässern alle perfluorierten Carbonsäuren, von PFBA bis PFDA sowie PFBS, PFHxS und PFOS, jeweils in wechselnden Zusammensetzungen nachweisbar.

Über belastete Böden und Oberflächengewässer können die PFAS in das Grundwasser, in Nutzpflanzen, Nutztiere und damit letztlich über die Nahrungskette zum Menschen gelangen.

Hintergrundbelastung und Ursachen (Zusammenfassung)

Aufgrund des vielfältigen Einsatzes der PFAS und deren nicht-Abbaubarkeit in der Umwelt haben sich die PFAS nahezu ubiquitär verbreitet. Man findet sie in geringen Hintergrundkonzentrationen in Oberflächengewässern und z.T. im Grundwasser und im Boden.

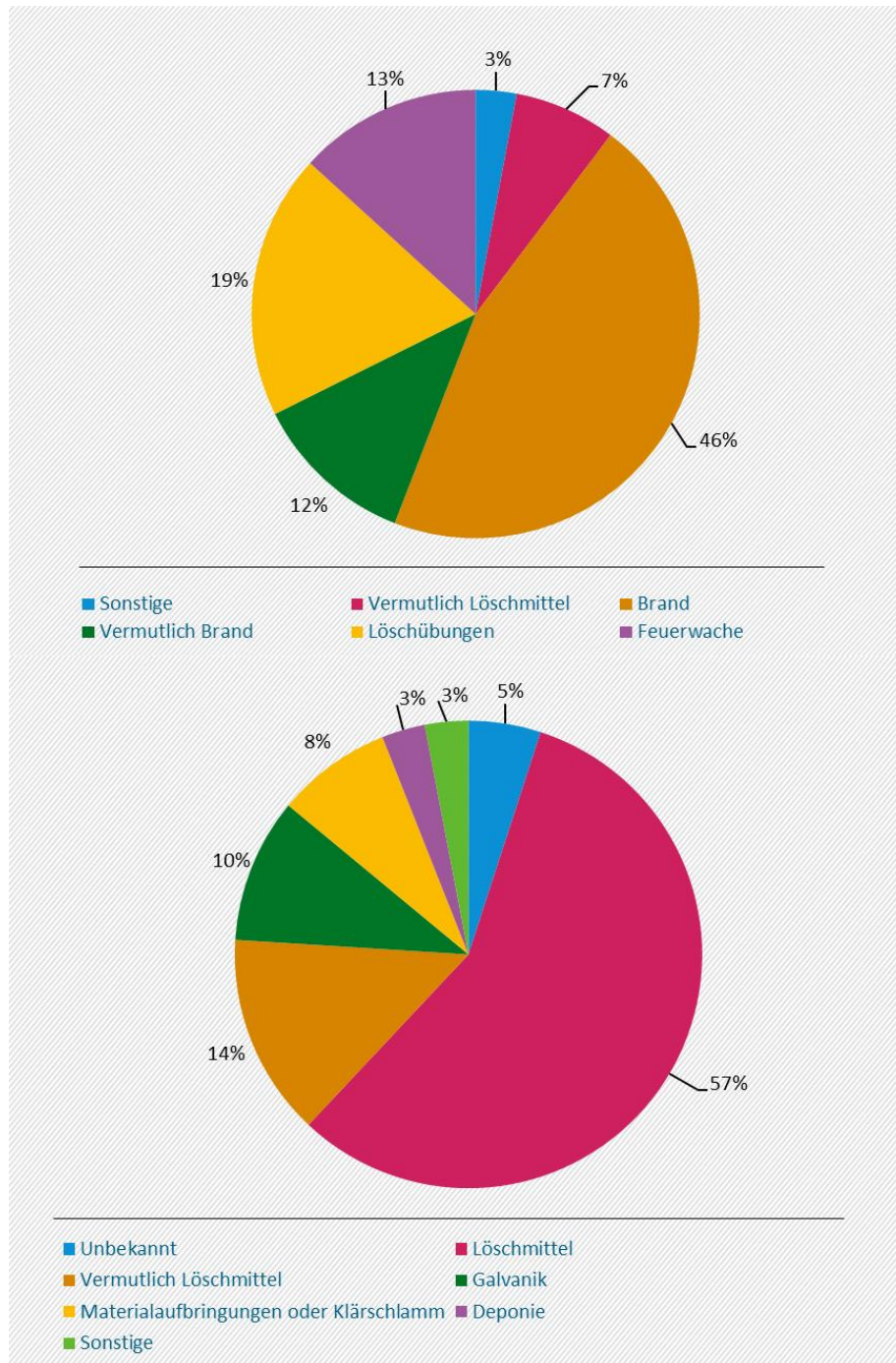
⁴⁹ https://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/pfc_belastung_fische_muscheln/index.htm.

⁵⁰ 2,3,3,3-Tetrafluor-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluorpropoxy)propansäure = GenX

14 Entstehung von Kontaminationen

Punktkontaminationen können immer dort entstehen, wo mit PFAS in größeren Mengen umgegangen wurde (Kapitel 11). Die Wahrscheinlichkeit einer Kontamination ist jedoch nicht bei allen Branchen gleich hoch.

Abbildung 50 PFAS-Fälle in NRW (Stand: 04/2017) nach Ursachen (oben, n = 93) und Löschmitteldifferenziert (unten, n = 66)



Quelle: LANUV NRW, 2017, verändert

Wie Abbildung 50 zeigt wird die überwiegende Anzahl von Schäden durch Löschmitteleinsatz und Galvaniken verursacht, unter den Löschmitteleinsätzen dominieren Fälle mit Brandlöschung.

15 Quellenverzeichnis

- 3M (2015): Umwelteigenschaften von Novec 1230 Feuerlöschmittel (Technische Informationen). <http://multimedia.3m.com/mws/media/795514O/3mtm-novectm-1230-fire-protection-fluid-environmental-char.pdf?fn=1230EnvChar.pdf> (13.04.2018)
- Albers, M. (2011): Analytik und Elimination von perfluorierten Tensiden aus Prozesswässern der Galvanik, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal. <http://elpub.bib.uni-wuppertal.de/servlets/DerivateServlet/Derivate-2096/dc1105.pdf> (09.04.18).
- Arcadis Germany GmbH (2019): Eigen Daten / eigene Abbildungen
- Armitage, J.M., MacLeod, M., Cousins, I.T. (2009): Comparative assessment of the global fate and transport pathways of long-chain perfluorocarboxylic acids (PFCAs) and perfluorocarboxylates (PFASs) emitted from direct sources. *Environ. Sci. Technol.* 43, 5830–5836.
- Arsenault, G., Chittim, B., Gu, J., McAlees, A., McCrindle, R., Robertson, V. (2008): Separation and fluorine nuclear magnetic resonance spectroscopic (19F NMR) analysis of individual branched isomers present in technical perfluorooctanesulfonic acid (PFOS). *Chemosphere* 73, 53–59.
- Asher, B. J., Wang, Y., De Silva, A. O., Backus, S., Muir, D. C., Wong, C. S., Martin, J. W. (2012): Enantiospecific perfluorooctane sulfonate (PFOS) analysis reveals evidence for the source contribution of PFOS-precursors to the Lake Ontario foodweb. *Environ. Sci. Technol.* 46(14), 7653–7660.
- ATSDR (2015): Perfluoroalkyls - ToxFAQsTM. <https://www.atsdr.cdc.gov/Toxfaqs/TF.asp?id=1116&tid=237> (18.08.2018).
- ATSDR (2018): Toxicological Profile for Perfluoroalkyls. Agency for Toxic Substances and Disease Registry - Division of Toxicology and Human Health Sciences - Environmental Toxicology Branch. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/TP.asp?id=1117&tid=237> (18.08.2018).
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). (2009): Toxicological profile for per-fluoroalkyls. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp200.pdf>
- Australian Government (2017): Department of Health: Health Based Guidance Values for PFAS. [https://www.health.gov.au/internet/main/publishing.nsf/Content/2200FE086D480353CA2580C900817CDC/\\$File/fs-Health-Based-Guidance-Values.pdf](https://www.health.gov.au/internet/main/publishing.nsf/Content/2200FE086D480353CA2580C900817CDC/$File/fs-Health-Based-Guidance-Values.pdf) (19.08.2018)
- Australian Government (2018a): Department of Health - Expert Health Panel for Per- and Poly-Fluoralkyl Substances (PFAS). <http://www.health.gov.au/internet/main/publishing.nsf/Content/ohp-pfas-expert-panel.htm>
- Australian Government (2018b): Department of Health - Expert Health Panel PFAS - Summary. <http://www.health.gov.au/internet/main/publishing.nsf/Content/ohp-pfas-expert-panel.htm>.
- Awad, E., Zhang, X., Bhavsar, S. P., Petro, S., Crozier, P. W., Reiner, E. J., Fletcher, R., Tittlemier, S.A., Braekevelt, E. (2011): Long-term environmental fate of perfluorinated compounds after accidental release at Toronto airport. *Environ. Sci. Technol.* 45(19), 8081–8089.
- Azzolini, D.C. (2014): Desorptive behavior of perfluoroalkyl acids and perfluoroalkyl acid precursors from aqueous film-forming foam impacted soils and aquifer materials. Colorado School of Mines, MSc-Thesis. https://dspace.library.colostate.edu/bitstream/handle/11124/10634/Azzolini_mines_0052N_10548.pdf?sequence=1 (16.04.2018).
- Baduel, C., Mueller, J.F., Rotander, A., Corfield, J., Gomez-Ramos, M.-J. (2017): Discovery of novel per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) at a firefighting training ground and preliminary investigation of their fate and mobility. *Chemosphere* 185, 1030–1038.
- Baduel, C., Paxman, C.J., Mueller, J.F. (2015): Perfluoroalkyl substances in a firefighting training ground (FTG), distribution and potential future release. *Journal of Hazardous Materials* 296, 46–53.
- Bantz, I., Klumbies, M., Schellartz, G., Valentin, I. (2011): PFC-Belastung nach einem Brandfall - Risikoabschätzung und Maßnahmen. Per- und polyfluorierte Verbindungen und kein Ende. Fachtagung, 24 - 25. Mai 2011, München, Bayrischen Landesumweltamt.
- 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. *Journal of Environmental Monitoring* 9, 530–541.
- Barth, N., Brandtner, W., Cordsen, E., Dann, T., Emmerich, K.-H., Feldhaus, D., Kleefisch, B., Schilling, B., Utermann, J. (2000): Boden-Dauerbeobachtung – Einrichtung und Betrieb von Boden-Dauerbeobachtungsflächen. In: Rosenkranz, D., Bachmann, G., König, W., Einsele, G. (Hrsg.): *Handbuch Bodenschutz*, Bd. 3, 32. Lfg. XI/00, Erich Schmidt Verlag.

- Barton, C. A., Kaiser, M.A., Russell, M.H. (2007): Partitioning and removal of perfluorooctanoate during rain events: the importance of physical-chemical properties. *J. Environ. Monit.* 9(8), 839-346.
- Barzen-Hanson, K.A., Field, J.A. (2015): Discovery and implications of C₂ and C₃ perfluoroalkyl sulfonates in aqueous film-forming foams and groundwater. *Environ. Sci. Technol. Let.* 2, 95-99.
- Barzen-Hanson, K.A., Roberts, S.C., Choyke, S., Oetjen, K., McAlees, A., Riddell, N., Field, J. A. (2017): Discovery of 40 classes of per- and polyfluoroalkyl substances in historical aqueous film-forming foams (AFFFs) and AFFF-impacted groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 51, 2047-2057.
- Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (2006): Umweltmedizinische Bedeutung perfluorierter Kohlenwasserstoffe (PFAS), Erlangen.
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (2010): Perfluorierte Chemikalien in bayerischen Klärschlämmen.
https://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/fachtagungen/doc/05_klaeschlam_m.pdf (10.04.2018).
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (2011): Auswirkungen der Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) auf Regenbogenforellen.
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (2012): Medienübergreifende Umweltanalytik persistenter Perfluortenside und Bestimmung (semi)flüchtiger Vorläuferverbindungen: PFAS in der Umwelt.
- Benskin, J. P., Ikonomou, M. G., Gobas, F. A., Begley, T. H., Woudneh, M. B., Cosgrove, J. R. (2013): Biodegradation of N-ethyl perfluorooctane sulfonamido ethanol (EtFOSE) and EtFOSE-based phosphate diester (SAMPAP diester) in marine sediments. *Environ. Sci. Technol.* 47(3), 1381-1389.
- Blaine, A. C., Rich, C. D., Sedlacko, E. M., Hyland, K. C., Stushnoff, C., Dickenson, E. R., Higgins, C. P. (2014): Perfluoroalkyl acid uptake in lettuce (*Lactuca sativa*) and strawberry (*Fragaria ananassa*) irrigated with reclaimed water. *Environ. Sci. Technol.* 48(24), 14361-14368.
- Blaine, A.C., Rich, C.D., Hundal, L.S., Lau, C., Mills, M.A., Harris, K.M., Higgins, C.P. (2013): Uptake of perfluoroalkyl acids into edible crops via land applied biosolids: field and greenhouse studies. *Environ. Sci. Technol.* 47, 14062-14069.
- Blaine, A.C., Rich, C.D., Sedlacko, E.M., Hundal, L.S., Kumar, K., Lau, C., Mills, M.A., Harris, K.M., Higgins, C.P. (2014): Perfluoroalkyl acid distribution in various plant compartments of edible crops grown in biosolids-amended soils. *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014), 7858–7865.
- Blaine, A.C., Rich, C.D., Sedlacko, E.M., Hyland, K.C., Stushnoff, C., Dickenson, E.R.V., Higgins, C.P. (2014): Perfluoroalkyl acid uptake in lettuce (*Lactuca Sativa*) and strawberry (*Fragaria Ananassa*) irrigated with reclaimed water. *Environ. Sci. Technol.* 48, 14369-14368.
- Bock, R., Pabon, M. (2009): Schaumlöschmittel. Rezepturen und Anwendungen in Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft. s+s Report, 17 (3), 31-33.
- Bonefeld-Jørgensen, E.C., Ghisari, M., Gunnlaugsdóttir, H., Herzke, D., Jensen, A.A., Jensen, S., Jönsson, C., Jörundsdóttir, H.O., Katsogiannis, A.A., Pedersen, G.A., Posner, S., Poulsen, P.B., Roos, S., Trier, D.X. (2013): Per- and polyfluorinated substances in the nordic countries. Use, occurrence and toxicology. Hgb: Nordic Council of Ministers. https://www.oecd-ilibrary.org/environment/per-and-polyfluorinated-substances-in-the-nordic-countries_tn2013-542 (11.04.2018).
- Brooke, D., Footitt, A., Nwaogu, T.A. (2004): Environmental risk evaluation report: perfluorooctansulphonate (PFOS). Environmental Agency, UK.
https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290857/scho1009brbl-e.pdf (16.04.2018).
- Brusseau, M.L. (2018): Assessing the potential contributions of additional retention processes to PFAS retardation in the subsurface. *Science of the Total Environment* 613–614, 176–185.
- Buck, R.C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J.M., Cousins, I.T., de Voogt, P., Jensen, A.A., Kannan, K., Mabury, S.A., van Leeuwen, S.P. (2011): Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. In: *Environ. Assess. Manag.* 7, 513 - 541.
- Bull, S., Burnett, N., Vassaux, K., Ashdown, L., Brown, t., Rushton, L. (2014): Extensive literature search and provision of summaries of studies related to the oral toxicity of perfluoroalkylated substances (PFASs), their precursors and potential replacements in experimental animals and humans. EFSA supporting publication EN-572.
- Bundesinstitut für Risikobewertung (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.
https://www.bfr.bund.de/cm/343/gesundheitsliche_risiken_durch_pfos_und_pfoa_in_lebensmitteln.pdf (08.12.2019).

- Bundesinstitut für Risikobewertung (2016a): Empfehlung XXXVI. Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt (Stand vom 01.09.2017). <https://bfr.ble.de/kse/faces/resources/pdf/360.pdf> (10.04.2018).
- Bundesinstitut für Risikobewertung (2016b): Empfehlung XXXVI/2. Papiere, Kartons und Pappen für Backzwecke (Stand vom 01.09.2017). <https://bfr.ble.de/kse/faces/resources/pdf/362.pdf> (10.04.2018).
- Butt, C.M., Muir, D.C.G., Mabury, S.A. (2014): Biotransformation pathways of fluortelomerbased polyfluoralky substances: a review. *Environmental Toxicology and Chemistry* 33, 243–267.
- Casson, R., Chiang, S.-Y. (2018): Integrating total oxidizable precursor assay data to evaluate fate and transport of PFASs. *Remediation* 28, 71–87.
- Chen, H., Reinhard, M., Nguyen, V.T., Yew-Hoong Gin, K. (2016): Reversible and irreversible sorption of perfluorinated compounds (PFCs) by sediments of an urban reservoir. *Chemosphere* 144, 1747–1753.
- Chen, Y.-C., Lo, S.-L., Lee, Y.-C. (2012): Distribution and fate of perfluorinated compounds (PFASs) in a pilot constructed wetland. *Desalination and Water Treatment* 37, 178–184.
- Climate and Pollution Agency, Norway (2010): 8:2 Fluortelomer alcohol. CAS No 678-39-7. Proposal for harmonized classification. CLH Report. https://echa.europa.eu/documents/10162/13626/clh_axvrep_norway_ftoh_en.pdf (10.04.2018).
- Colosi, L. M., Pinto, R. A., Huang, Q., Weber, W. J., Jr. (2009): Peroxidase-mediated degradation of perfluorooctanoic acid. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28(2), 264–271.
- Conder, J.M., Hole, R.A., de Wolf, W., Russel, M.H., Buck, R.C. (2008): Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 42, 995–1003.
- Contamination Assessment and Remediation of the Environment (CRC) (2013): Technical Report No. 24. Analytical methods for priority and emerging contaminants – a literature review. https://www.crccare.com/files/dmfile/CRCCARETechReport24-Analyticalmethodsforpriorityandemergingcontaminants_aliteraturereview6.pdf (10.04.2018).
- Cooperative Research Centre for Contamination Assessment and Remediation of the Environment (CRC Care) (2017): Assessment, Management and Remediation for PFOS and PFOA. Part 5: Management and Remediation of PFOS and PFOA. https://www.crccare.com/files/dmfile/CRCCARETechReport38Part3_AssessmentmanagementandremediationforPFOSandPFOA_ESLs2.pdf (10.04.2018).
- D' Eon, J.C., Mabury, S.A. (2007): Production of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) from the biotransformation of polyfluoroalkyl phosphate surfactants (PAPS): exploring routes of human contamination. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4799–4805.
- D'Agostino, L.A., Mabury, S.A. (2014): Identification of novel fluorinated surfactants in aqueous film forming foams and commercial surfactant concentrates. *Environ. Sci. Technol.*, 121–129.
- Danish Ministry of Environment (2015): Perfluoroalkylated substances: PFOA, PFOS and PFOSA. Evaluation of health hazards and proposal of a health-based quality criterion for drinking water, soil and ground water. Environmental project No. 1665, 2015. Environmental Protection Agency. <https://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2015/04/978-87-93283-01-5.pdf> (19.08.2018).
- Danish Ministry of the Environment (2008): Survey and environmental/health assessment of fluorinated substances in impregnated consumer products and impregnating agents. <https://www2.mst.dk/udgiv/publications/2008/978-87-7052-845-0/pdf/978-87-7052-846-7.pdf> (10.04.2018).
- Danish Ministry of the Environment (2013): Survey of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances. Environmental Project No. 1475. <http://www.pharosproject.net/uploads/files/sources/1828/1398272495.pdf> (10.04.2018).
- Danish Ministry of the Environment (2013): Survey of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances. Environmental Project No. 1475. <http://www.pharosproject.net/uploads/files/sources/1828/1398272495.pdf>.
- Dasu, K., Lee, L. S., Turco, R. F., Nies, L. F. (2013): Aerobic biodegradation of 8:2 fluorotelomer stearate monoester and 8:2 fluorotelomer citrate triester in forest soil. *Chemosphere* 91(3), 399–405.
- Dasu, K., Liu, J., Lee, L. S. (2012): Aerobic soil biodegradation of 8:2 fluorotelomer stearate monoester. *Environ. Sci. Technol.* 46(7), 3831–3836.
- de Solla, S. R., De Silva, A. O., Letcher, R. J. (2012): Highly elevated levels of perfluorooctane sulfonate and other perfluorinated acids found in biota and surface water downstream of an international airport, Hamilton, Ontario, Canada. *Environment International* 39, 19–26.

- Delle Site, A. (2001): Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A Review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 30, 187–439.
- Denly, E., Occhialini, J., Bassignani, P., Eberle, M., Rabah, N. (2019): Per- and polyfluoroalkyl substances in environmental sampling products: Fact or fiction? *Remediation* 29, 65–76.
- Department of Environment England and Wales (2004): Risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks for perfluorooctane sulphonate (PFOS).
https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/183154/pfos-riskstrategy.pdf (10.04.2018).
- Dewitt, J. C., Copeland, C. B., Luebke, R. W. (2009): Suppression of humoral immunity by perfluorooctanoic acid is independent of elevated serum corticosterone concentration in mice. *Toxicological Sciences* 109, 106–112.
- Dickenson, E.A., Higgins, C. (2016): Treatment mitigation strategies for poly- and perfluorinated chemicals. Project #4322. Denver, Colorado. Water Research Foundation.
- DIN 19528:2009-01: Elution von Feststoffen – Perkulationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen. Beuth-Verlag GmbH, Berlin. <https://www.beuth.de/de/norm/din-19528/104285985> (10.04.2018).
- DIN 19529:2015-12 (2015): Titel (Deutsch): Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg. Beuth Verlag GmbH, Berlin. <https://www.beuth.de/de/norm/din-19529/242302445> (10.04.2018).
- DIN 38407-42 (2011): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F), Teil 42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFAS) in Wasser – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion (F 42). Beuth-Verlag GmbH, Berlin. <https://www.beuth.de/de/norm/din-38407-42/137282966> (10.04.2018).
- DIN 38414-14:2011-08: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFAS) in Schlamm, Kompost und Boden. Beuth-Verlag GmbH, Berlin. <https://www.beuth.de/de/norm/din-38414-14/142612398> (10.04.2018).
- DIN EN 1568-3 Berichtigung 1:2010-07: Feuerlöschmittel - Schaummittel - Teil 3: Anforderungen an Schaummittel zur Erzeugung von Schwertschaum zum Aufgeben auf nicht-polare (mit Wasser nicht mischbare) Flüssigkeiten, EN 1568-3:2008/AC:2010. <https://www.beuth.de/en/standard/din-en-1568-3-berichtigung-1/129008066> (10.04.2018).
- Dinglasan, M. J. A., Ye, Y., Edwards, E. A., Mabury, S. A. (2004): Fluorotelomer alcohol biodegradation yields poly- and perfluorinated acids. *Environ. Sci. Technol.* 38(10), 2857–2864.
- Dreyer, A., Matthias, V., Weinberg, I., Ebinghaus, R. (2010): Wet deposition of poly- and perfluorinated compounds in northern Germany. *Environmental Pollution* 158, 1221–1227.
- Dreyer, A., Weinberg, I., Temme, C., Ebinghaus, R. (2009): Polyfluorinated compounds in the atmosphere of the atlantic and southern oceans: Evidence for a global distribution. *Environ. Sci. Technol.* 43, 6507–6514.
- EA NEN 7375:2004 (2005): Leaching Characteristics of moulded or monolithic building and waste materials. Determination of leaching of inorganic components with the diffusion test. The tank Test. Environment Agency, UK.
http://webarchive.nationalarchives.gov.uk/20140328113741/http://www.environment-agency.gov.uk/static/documents/Business/ea_nen_7375__2004_1026071.pdf (16.02.2018).
- EFSA (2008): Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain. (Question No EFSA-Q-2004-163), Adopt-ed on 21 February 2008. *The EFSA Journal* 653, 1–131. European Food Safety Authority.
- EFSA (2018): Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM): Risk to human health related to the presence of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid in food. *EFSA Journal* 6(5), 5194
- Environmental Sciences Group, Royal Military College, Kingston, Ontario (2015): Investigation of environmental PFAS contamination: sampling and analysis.
https://www.researchgate.net/publication/275344322_Investigation_of_Environmental_PFAS_Contamination_Sampling_and_Analysis (10.04.2018).
- Ericson Jogsten, I., Yeung, L. (2017): Analysis of ultra-short chain perfluoroalkyl substances in Swedish environmental waters. Örebro universitet, Forskningscentrum Människa-Teknik-Miljö (MTM).
<https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1156390/FULLTEXT01.pdf> (16.02.2018).

- EU (2011): PFOS EQS dossier: Perfluorooctane sulphonate. Priority substances, Communication & Information Resource Centre Administrator (CIRCA), Brussels, 19.01.2011.
<https://circabc.europa.eu/sd/d/027ff47c-038b-4929-a84c-da3359acecee/PFOS%20EQS%20dossier%202011.pdf> (08.12.2019)
- Europäisches Parlament und Rat (2006): Richtlinie 2006/122/EG. Amtsblatt der Europäischen Union, L 372/32 DE, 27.12.2006
- European Chemicals Agency (ECHA) (2013): Substance Name: Pentadecafluorooctanoic Acid (PFOA) - EC Number: 206-397-9 - CAS Number: 335-67-1. Member State Committee, support document for identification of Pentadecafluorooctanoic Acid (PFOA) as a substance of very high concern because of its CMR and PBT properties. <http://echa.europa.eu/documents/10162/1b26b219-6783-4981-9acf-154d620937b4> (13.04.2018).
- European Food Safety Authority (2008): Perfluorooctane sulfonate (PFOS), Perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts - scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain. EF-SA Journal 653, 1–131.
- European Parliament and Council (2009): Commission regulation (EC) No 552/2009 of 22 June 2009 amending Regulation (EC) No 1907/2006 on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XVII. Official Journal of the European Union, L 164/7 EN, 26.6.2009.
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32009R0552> (16.04.2018).
- Felizeter, S., McLachlan, M. S., De Voogt, P. (2014): Root uptake and translocation of perfluorinated alkyl acids by three hydroponically grown crops. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62(15), 3334–42.
- Fricke, M., Lahl, U. (2005): Risikobewertung von Perfluortensiden als Beitrag zur aktuellen Diskussion zum REACH-Dossier der EU-Kommission. *UWSF – Z. Umweltchem. Qkotox.* 17, 36 – 49.
- Frömel, T., Gremmel, C., Dimzon, I.K., Weil, H., Knepper, T.P., de Voogt, P. (2015): Untersuchungen zum Vorkommen und Verhalten von Vorläuferverbindungen perfluorierter Chemikalien (PFC) in der Umwelt zur Vorbereitung regulatorischer Maßnahmen. Environmental Research of the Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety. Project No. (FKZ) 3712 65 415/01, Final Report. <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/investigations-on-the-presence-behavior-of> (17.08.2018).
- Frömel, T., Knepper, T. P. (2010): Biodegradation of fluorinated alkyl substances. *Rev Environ Contam Toxicol*, 208, 161-177.
- Fromme, H., Roscher, E., Völkel, W. (2016): Sachstandsbericht ADONA und perfluorierte Substanzen. Hrgb.: Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL), Sachgebiet Chemikaliensicherheit und Toxikologie.
https://www.lgl.bayern.de/downloads/gesundheitsarbeitsplatz_umwelt/doc/adona_sachstandsbericht.pdf (14.08.2019).
- Fromme, H., Tittlemier, S.A., Völkel, W., Wilhelm, M., Twardella, D. (2009): Perfluorinated compounds - exposure assessment for the general population in western countries. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 212, 239-270.
- Gebbink, W. A., Ullah, S., Sandblom, O., Berger, U. (2013): Polyfluoroalkyl phosphate esters and perfluoroalkyl carboxylic acids in target food samples and packaging-method development and screening. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 7949-7958.
- Gebbink, W.A.; van Asseldonk, L.; & van Leeuwen, S.P.J., 2017. Presence of Emerging Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in River and Drinking Water Near a Fluorochemical Production Plant in the Netherlands. *Environ. Sci. Technol.* 51, 11057-11065.
- Gellrich, V. (2014): Sorption und Verbreitung per- und polyfluorierter Chemikalien (PFAS) in Wasser und Boden. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen. <http://docplayer.org/14112233-Sorption-und-verbreitung-per-und-polyfluorierter-chemikalien-pfas-in-wasser-und-boden.html> (09.04.2018).
- Gellrich, V., Knepper, T.P. (2012): Sorption and leaching behavior of perfluorinated compounds in soil. In: Knepper, T.P., F.T. (Hrg.): Polyfluorinated chemicals and transformation products. *The Handbook of Environmental Chemistry* 17, 63–72. Springer Berlin, Heidelberg.
- Giesy, J. P., Naile, J. E., Khim, J. S., Jones, P. D., Newsted, J. L. (2010): Aquatic toxicology of perfluorinated chemicals. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 1202, 1-52.
- Giesy, J. P., Naile, J. E., Khim, J. S., Jones, P. D., Newsted, J. L. (2010): Aquatic toxicology of perfluorinated chemicals. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 1202, 1-52.
- Gobelius, L., Ahrens, L., Wiberg, K. (2016): Uptake of per- and polyfluoroalkyl substances by plants.
https://stud.epsilon.slu.se/9787/1/gobelius_l_161108.pdf (09.04.2018).
- Gobelius, L., Lewis, J., Ahrens, L. (2017): Plant uptake of per- and polyfluoroalkyl substances at a contaminated fire training facility to evaluate the phytoremediation potential of various plant species. *Environ. Sci. Technol.* 51, 12602-12610.
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.est.7b02926> (09.04.2018).

- Gomis, M.I., Vestergren, R., Borg, D., Cousins, I.T. (2018): Comparing the toxic potency in vivo of long-chain perfluoroalkyl acids and fluorinated alternatives. *Environment International* 113, 1–9.
- Goosey, E.R. (2010): Towards understanding the fate of perfluoroalkyl compounds (PFCs) within ur-ban environments: implications for human exposure. Ph.D. thesis, University of Birmingham.
- Gordon, S.C. (2011): Toxicological evaluation of ammonium 4,8-dioxa-3H-perfluorononanoate, a new emulsifier to replace ammonium perfluorooctanoate in fluoropolymer manufacturing. *Reg. Tox. Pharm.* 59, 64–80.
- Greenpeace e. V. (2015): Footprints in the snow. Hazardous PFASs in remote locations around the globe. http://detox-outdoor.org/assets/uploads/Report%20RAE/RAE_report_08_2015_english_final.pdf (09.04.2018).
- Gruber, L., Fraunhofer IVV (2011): Analysenverfahren für polyfluorierte Vorläuferverbindungen. Fachtagung „Per- und polyfluorierte Verbindungen und kein Ende“. https://www.ifu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/fachtagungen/doc/03_analysenverfahren_polyfluorierte_vorlaeuferverbindungen.pdf (10.04.2018).
- Gruber, L., Schlummer, M., Fiedler, D. (2018): Literaturrecherche zum historischen und aktuellen Einsatz fluorierter Papierbeschichtungen. Stand: 13.02.2018. Hrg.: Fraunhofer Institut, Verfahrenstechnik und Verpackung IVV, Freising.
- Guelfo, J.L., Higgins, C.P. (2013). Subsurface transport potential of perfluoroalkyl acids at aqueous film-forming foam (AFFF)-impacted sites. *Environmental Science & Technology*, 47(9), 4164–4171.
- Guo, Z., Liu, X., Krebs, K. A., Roache, N. F. (2009): Perfluorocarboxylic acid content in 116 articles of commerce. <http://www.oecd.org/env/48125746.pdf> (10.04.2018).
- Harding-Marjanovic, K. C., Houtz, E. F., Yi, S., Field, J. A., Sedlak, D. L., Alvarez-Cohen, L. (2015): Aerobic biotransformation of fluorotelomer thioether amido sulfonate (Lodyne) in AFFF-amended microcosms. *Environ. Sci. Technol.* 49(13), 7666–7674.
- Haukas, M., Berger, U., Hop, H., Gulliksen, B., Gabrielsen, G. W. (2007): Bioaccumulation of per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) in selected species from the Barents Sea food web. *Environ. Pollut.* 148, 360–371.
- Held, T. (2015): Boden- und Grundwasserkontaminationen mit PFAS bei altlastverdächtigen Flächen und nach Löschmitteleinsätzen - Arbeitshilfe zur flächendeckenden Erfassung, standortbezogenen historischen Erkundung und zur orientierenden Untersuchung (Projektstufe 1) (Projekt-Nr. B 4.14). Auftraggeber: Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und Verbraucherschutz Mecklenburg-Vorpommern, Schwerin (Länderfinanzierungsprogramm „Wasser, Boden und Abfall“, 2014). http://www.laenderfinanzierungsprogramm.de/cms/WaBoAb_prod/WaBoAb/Vorhaben/LABO/B_4.14/index.jsp (17.02.2018).
- Held, T. Reinhard, M. (2016): Analytierte PFAS – die Spitze des Eisbergs? *Altlasten Spektrum* 25 (05/16), 169 – 208.
- Herzke, D., Olsson, E., Posner, S. (2012): Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in consumer products in Norway – A pilot study. *Chemosphere* 88, 980–987.
- Heydebreck, F., Tang, J., Xie, Z., Ebinghaus, R. (2015): Alternative and legacy perfluoroalkyl substances: Differences between European and chinese river/estuary systems. *Environ. Sci. Technol.* 49, 8386–8395.
- Higgins, C.P., Luthy, R.G. (2006): Sorption of perfluorinated surfactants on sediments. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 7251–7256.
- Higgins, C.P., Mcleod, P.B., Macmanus-Spencer, L.A., Luthy, R.G. (2007): Bioaccumulation of perfluorochemicals in sediments by the aquatic *oligochaete lumbriculus variegatus*. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4600–4606.
- Hong, S., Kim, J.S., Wang, T., Naile, J.E., Park, J., Kwon, B.-O., Song, S.J., Ryu, J., Codling, G., Jones, P.D., Lu, Y., Giesy, J.P. (2015): Bioaccumulation characteristics of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in coastal organisms from the west coast of South Korea. *Chemosphere* 129, 157–163.
- Hopkins, Z.R., Sun, M., Dewitt, J.C., Knappe, D.R.U. (2018): Recently detected drinking water contaminants: GenX and other per- and polyfluoroalkyl ether acids. *Journal AWWA* 110:7, 13–28.
- Houde, M., Czub, G., Small, J.M., Backus, S., Wang, X., Alaee, M., Muir, D.C.G (2008): Fractionation and bioaccumulation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) isomers in a Lake Ontario food web. *Environ. Sci. Technol.* 42, 9397–9403.
- Houtz, E. F., Higgins, C. P., Field, J. A., Sedlak, D. L. (2013): Persistence of perfluoroalkyl acid precursors in AFFF-impacted groundwater and soil. *Environ. Sci. Technol.* 47, 8187–8195.
- Houtz, E.F., Sedlak, D.L. (2012): Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. *Environ. Sci. Technol.* 46, 9342–9349.
- IARC (2018): Agents classified by the IARC Monographs, Volumes 1–117. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer. Perfluorooctanoic acid. <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono110-01.pdf> (18.08.2018).

- ITRC (2019): Aqueous Film-Forming Foam (AFFF). <https://pfas-1.itrcweb.org/wp-content/uploads/2019/03/pfas-fact-sheet-afff-10-3-18.pdf> (16.08.2019).
- Jackson, D.A., Mabury, S.A. (2012): Enzymatic kinetic parameters for polyfluorinated alkyl phosphate hydrolysis by alkaline phosphatase. *Environ Toxicol Chem.* 31, 1966-1971.
- Jahnke, A. (2007). Polyfluorinated alkyl substances (PFAS) in the marine atmosphere – Investigations on their occurrence and distribution in coastal regions (Dissertation, Universität Lüneburg). Hgb.: GKSS-Forschungszentrum Geesthacht.
- Jahnke, A., Ahrens, L., Ebinghaus, R., Berger, U., Barber, J.L., Temme, C. (2007): An improved method for the analysis of volatile polyfluorinated alkyl substances in environmental air samples. *Anal. Bioanal. Chem.* 387, 965–975.
- Janda, J., Lange, T., Riegel, M. (2017): Weitergehende Erfassung von PFC-Quellen im Einzugsbereich von Wasserwerken und Entfernung von kurzkettenigen, persistenten PFC. Hrsg.: DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V., Bonn.
- Jeon, J., Kannan, K., Lim, B.J., Guk An, K., Don Kim, S. (2011): Effects of salinity and organic matter on the partitioning of perfluoroalkyl acid (PFAs) to clay particles. *Journal of Environmental Monitoring* 13, 1803-1810. <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0em00791a> (10.04.2018).
- Jeschke, P. (2004): The unique role of fluorine in the design of active ingredients for modern crop protection. *ChemBioChem* 5, 570 - 589.
- Johnson, A.C., Jones, K., Khan, K., Liu, Z., Lu, X., Lu, Y., Sarvajayakesavaluc, S., Shi, Y., Su, C., Sweetman, A.J., Wang, P., Zhang, M., Zhou, Y. (2017): Crop bioaccumulation and human exposure of perfluoroalkyl acids through multi-media transport from a mega fluorochemical industrial park, China. *Environment International* 106, 37–47.
- Johnson, R.L., Anschutz, A.J., Smolen, J.M., Simcik, M.F., Penn, R.L. (2007): The adsorption of perfluorooctane sulfonate onto sand, clay, and iron oxide surfaces. *J. Chem. Eng. Data* 52, 1165-1170.
- Jones, P. D., Hu, W., De Coen, W., Newsted, J. L., Giesy, J. P. (2003): Binding of perfluorinated fatty acids to serum proteins. *Environ. Toxicol. Chem.* 22, 2639–2649.
- Jørgensen, S.E., Halling-Sørensen, B., Mahler, H (1998): Handbook of estimation methods in ecotoxicology and environmental chemistry. Lewis Publishers.
- Kabadia, S.V., Fisher, J., Aungst, J., Rice, P. (2018): Internal exposure-based pharmacokinetic evaluation of potential for biopersistence of 6:2 fluorotelomer alcohol (FTOH) and its metabolites. *Food and Chemical Toxicology* 112, 375–382.
- Kawase, T., Iidzuka, J., Oida, T. (2010): A novel synthesis of SO₃H type gemini surfactant having semifluoroalkyl group as hydrophobic group. *Journal of Oleo Science* 59, 483-493.
- KEMI, S. C. A. (2015): Occurrence and use of highly fluorinated substances and alternatives. Report 7-15 <https://www.kemi.se/en/global/rapporter/2015/report-7-15-occurrence-and-use-of-highly-fluorinated-substances-and-alternatives.pdf> (10.04.2018).
- Key, B. D., Howell, R. D., Criddle, C. S. (1998): Defluorination of organofluorine sulfur compounds by pseudomonas sp. strain D2. *Environ. Sci. Technol.* 32(15), 2283-2287.
- Kim, M.H., Wang, N., Chu, K.H. (2013): 6:2 Fluorotelomer alcohol (6:2 FTOH) biodegradation by multiple microbial species under different physiological conditions. *Appl Microbiol Biotechnol.* 98(4), 1831-1840.
- Klenow, S., Heinemeyer, G., Brambilla, G., Dellatte, E., Herzke, D., de Voogt, P. (2013): Dietary exposure to selected perfluoroalkyl acids (PFAAs) in four European regions. *Food Additives and Contaminants: Part A* 30(12), 2141-2151.
- Knepper, T.B., Frömel, T., Gremmel, C., van Driezum, I., Weil, H., Vestergren, R., Cousins, I. (2014): Understanding the exposure pathways of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) via use of PFASs-containing products – risk estimation for man and environment. UBA-Texte 47/2014. <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/understanding-the-exposure-pathways-of-per> (10.04.2018).
- Koc, M., Donten, M.A., Musijowski, J., Guo, X., Fauland, A., Lankmayr, E., Trojanowicz, M. (2011): Application of gas chromatography to determination of total organic fluorine after defluorination of perfluorooctanoic acid as a model compound. *Croat. Chem. Acta* 84, 399–406.
- Kommission Human-Biomonitoring (2009): Referenzwerte für Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) im Blutplasma. *Bundesgesundheitsblatt* 52, 878-885.
- Kommission Human-Biomonitoring (2009): Referenzwerte für Perfluorooctansäure (PFOA) und Per-fluorooctansulfonsäure (PFOS) im Blutplasma. *Bundesgesundheitsblatt* (2009) Band 52, S. 878-885.

- Krippner, J., Brunn, H., Falk, S., Georgii, S., Schubert, S., Stahl, T. (2014): Effects of chain length and pH on the uptake and distribution of perfluoroalkyl substances in maize (*zea mays*). Chemosphere 94, 85–90.
- Landkreis Rastatt (2017): PFAS Problematik Im Regierungsbezirk Karlsruhe. PFAS-Infoabend. http://www.landkreis-rastatt.de/site/kreis-rastatt/get/documents_E304861418/kreis-rastatt/Objekte/03_Aktuelles/PFAS/2_Landwirtschaft.pdf. (10.04.2018)
- Landkreis Rastatt (2019): Untersuchung der Tiefenverlagerung von PFC und potentiellen Vorläufersubstanzen auf landwirtschaftlich genutzten Flächen im Raum Rastatt / Baden-Baden. <https://www.landkreis-rastatt.de/Lde/PFC.html> (12.08.2019).
- Lange, F.T. (2013): AOF – ein neuer Gruppenparameter für Organofluorverbindungen im Wasserkreislauf. In: Handlungsstrategien bei sich ändernden Rahmenbedingungen. Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser 60, ISSN 1434-5765, 47-59.
- Lange, F.T. (2014): Stand der PFAS-Analysentechnik: Einzelstoffanalytik und Entwicklung/ Normung des Gruppenparameters AOF. PFAS-Schadensfälle – Fachliche Grundlagen und Einzelfallbearbeitung, Workshop, Heidelberg, 04.06.2014.
- LANUV NRW (2008): PFT in Fischen aus einigen Tagebaurestseen - Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz bekräftigt Verzehrsempfehlung des Kreises. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen.
- LANUV NRW (2011): Verbreitung von PFT in der Umwelt: Ursachen – Untersuchungsstrategie – Ergebnisse – Maßnahmen. LANUV-Fachbericht 34. Hrgb.: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz, Recklinghausen. https://www.lanuv.nrw.de/publikationen/details/?tx_cart_product%5Bproduct%5D=53&cHash=30aa5fabb2417ee9b2bd387f78264dec (11.04.2018).
- LANUV NRW (2017): PFAS in Boden und Grundwasser. Ergebnisbericht des Workshops am 25.09.2017. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen. https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/altlast/20171214_Ergebnisbericht_PFAS_in_Boden_und_Grundwasser.pdf (10.04.2018).
- Lau, C. (2012): Perfluorinated compounds. EXS 101, 47-86.
- LAWA-LABO-Kleingruppe (2017): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser – Per und polyfluorierte Verbindungen. LAWA-Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser. https://www.lawa.de/documents/03_anlage_3_bericht_gfs_fuer_pfc_endfassung_22_11_2017_2_1552302208.pdf (08.12.2019).
- Lechner, M., Knapp, H. (2011): Carryover of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from soil to plant and distribution to the different plant compartments studied in cultures of carrots (*daucus carotasp. sativus*), potatoes (*solanum tuberosum*), and cucumber. Journal of agricultural and food Chemistry, 11011–11018.
- Lee, H., D'Eon, J., Mabury, S. A. (2010): Biodegradation of polyfluoroalkyl phosphates as a source of perfluorinated acids to the environment. Environ. Sci. Techn. 44(9), 3305-3310.
- Lee, H., Mabury, S.A. (2017): Sorption of perfluoroalkyl phosphonates and perfluoroalkyl phosphinates in soils. Environ. Sci. Technol. 51, 3197–3205
- Lee, H., Tevlin, A.G., Mabury, S.A., Mabury, S.A. (2014): Fate of polyfluoroalkyl phosphate diesters and their metabolites in biosolids-applied soil: Biodegradation and plant uptake in greenhouse and field experiments. Environ. Sci. Technol. 48, 340-349.
- Li, L., Oliver, D.P., Kookana, R.S. (2018): A critical analysis of published data to discern the role of soil and sediment properties in determining sorption of per and polyfluoroalkyl substances (PFASs). Science of the Total Environment 628–629, 110–120.
- Liao, C., Wang, T., Cui, L., Zhou, Q., Duan, S., Jiang, G. (2009): Changes in synaptic transmission, calcium current, and neurite growth by perfluorinated compounds are dependent on the chain length and functional group. Environ. Sci. Technol. 43, 2099-2104.
- Liu, J., Avendaño, S.M. (2013): Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment: A review. Environment International 61, 98–114.
- Liu, J., Lee, L.S. (2007): Effect of fluorotelomer alcohol chain length on aqueous solubility and sorption by soils. Environ. Sci. Technol. 41, 5357-5362.
- Liu, J., Wang, N., Buck, R. C., Wolstenholme, B. W., Folsom, P. W., Sulecki, L. M., Bellin, C. A. (2010): Aerobic biodegradation of [14C] 6:2 fluorotelomer alcohol in a flow-through soil incubation system. Chemosphere 80(7), 716-723.
- Liu, J., Wang, N., Szostek, B., Buck, R. C., Panciroli, P. K., Folsom, P. W., Sullecki, L.M., Bellin, C. A. (2010): 6-2 Fluorotelomer alcohol aerobic biodegradation in soil and mixed bacterial culture. Chemosphere, 78(4), 437-444.

- Liu, R., Ruan, T., Wang, T., Song, S., Yu, M., Gao, Y., Shao, J., Jiang, G. (2013): Trace analysis of mono-, di-, tri-substituted polyfluoroalkyl phosphates and perfluorinated phosphonic acids in sewage sludge by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Talanta* 111, 170–177.
- Longstaffe, J.G., Courtier-Murias, D., Soong, R., Simpson, A.J. (2012) In-situ molecular-level elucidation of organofluorine binding sites in a whole peat soil. *Environ. Sci. Technol.* 46(19), 10508–10513.
- LUBW (2016): Per- und polyfluorierte Chemikalien. Hintergrundwerte und mögliche Eintragsquellen in Böden in Nichtschadensfällen. http://www.fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/118068/pfc_hgw_v_keller_finale01.pdf?command=downloadContent&filename=pfc_hgw_v_keller_finale01.pdf (10.04.2018).
- LUBW (2016): PFAS – Hintergrundgehalte in Böden. Untersuchung an Standorten des Bodendauerbeobachtungs-Programms Baden-Württemberg. <http://www.fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/118077/?COMMAND=DisplayBericht&FIS=199&OBJECT=118077&MODE=METADATA> (10.04.2018).
- LUBW (2017): PFAS-Einträge in Böden durch Kompost und Klärschlamm. Bericht über die Probenahme- und Analysenkampagnen 2015/2016. <http://www4.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/270547/> (10.04.2018).
- LUBW (2017): Recherche fluorhaltiger Einsatzstoffe in der Papierindustrie. https://rp.baden-wuerttemberg.de/rpk/Abt5/Ref541/PFAS/Documents/1_pfc_forsch_einsatzstoffe.pdf (10.04.2018).
- Lyu, Y., Brusseau, M.L., Chen, W., Yan, N., Fu, X., Lin, X. (2018): Adsorption of PFOA at the air–water interface during transport in unsaturated porous media. *Environ. Sci. Technol.* 52, 14, 7745–7753.
- Marzinkowski, J.M., Wienand, N., Constapel, M., Frie, H. (2013): Entwicklung einer GC-MS-Analysemethode für Fluortelomeralkoholen aus Textilabwasserteilströmen (Abschlussbericht). Hgb: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen. <https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/forschung/wasser/stoff/FTOH-Projekt%20Abschlussbericht%20BUW.pdf> (10.04.2018).
- Moermond, C.T.A., Verbruggen, E.M.J., Smit C.E. (2010): (Environmental risk limits for PFOS. RIVM Report 601714013/2010
- Mogensen, U.B., Grandjean, P. (2015): Breastfeeding as an exposure pathway for perfluorinated alkylates. *Environ. Sci. Technol.* 49, 10466–10473.
- Mohammadi, M.M. (2015): The bioavailability of perfluoroalkyl substances (PFASs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil to *eisenia fetida* and *cucurbita pepo*. https://stud.epsilon.slu.se/7598/7/moshfeghi_m_150206.pdf (10.04.2018).
- Moody, C.A., Hebert, G.N., Strauss, S.H., Field, J.A. (2003): Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a firetraining area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA. *Journal of Environmental Monitoring* 5, 341–345.
- MTM Research Centre (2017): Protocol for the sampling of water as a core matrix in the UNEP/GEF GMP2 projects for the analysis of PFOS. Component 2. Abiotic Samples. Eds. Chemicals and Waste Branch: Economy Division, United Nations Environment Program. <https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/21022/SOP%20Water%20Sampling%202017%20En.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (17.02.2018).
- Mudumbi, J.B., Ntwampe, S.K., Muganza, M., Okonkwo, J.O. (2014): Susceptibility of riparian wetland plants to perfluorooctanoic acid (PFOA) accumulation. *Int J Phytoremediation* 16, 926–36.
- Müller, C. E., De Silva, A.O., Small, J., Williamson, M., Wang, X., Morris, A., Katz, S., Gamberg, M., Muir, D.C.G. (2011): Biomagnification of perfluorinated compounds in a remote terrestrial food chain: Lichen - Caribou - Wolf. *Environ. Sci. Technol.* 45, 8665–8673.
- Nabb, D.L., Szostek, B., Himmelstein, M.W., Mawn, M.P., Gargas, M.L., Sweeney, L.M., Stadler, J.C., Buck, R.C., Fasano, W.J. (2007): In vitro metabolism of 8-2 fluortelomer alcohol: interspecies comparison and metabolic pathway refinement. *Toxicol Sci.* 100.2, 333–44.
- Navarro, I., de la Torre, A., Sanz, P., Porcel, M.A., Pro, J., Carbonell, G., de los Angeles Martinez, M. (2017): Uptake of perfluoroalkyl substances and halogenated flame retardants by crop plants grown in biosolids-amended soils. *Environmental Research* 152, 199–206.
- NGWA (National Ground Water Association) (2017): Groundwater and PFAS: State of knowledge and practice: Field sampling and analyses. Section 5. <http://comments.ngwa.org/wp-content/uploads/2017/06/pfas-doc-section-5-field-draft.pdf> (10.04.2018).

- Nielsen, C.J. (2014): Potential PFOA precursors. Literature study and theoretical assessment of abiotic degradation pathways leading to PFOA. M-231/2014, CTCC, Department of Chemistry, University of Oslo.
<http://www.miljodirektoratet.no/Documents/publikasjoner/M231/M231.pdf> (16.04.2018).
- Noorlander, C.W., Biesebeek J.D., van Leeuwen S.P.J., Zeilmaker M.J. (2010): Intake of PFOS and PFOA from food and drinking water in the Netherlands. <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/320126001.pdf> (10.04.2018).
- NTP (2016): Systematic review of immunotoxicity associated with exposure to perfluorooctanoic acid (PFOA) or perfluorooctane sulfonate (PFOS). National Toxicology Program.
https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/about_ntp/monopeerreview/2016/july/draftsystematicreviewimmunotoxicityassociatedpfoa_pfos_508.pdf
- Nürnberg, G., Nödler, K., Lange, T.F., Schäfer, C., Huber, K., Scheurer, M., (2018a): Nachweis von polyfluorierten Alkylphosphatestern (PAP) und Perfluoroktansulfonamidoethanol-basierten Phosphatestern (SAmPAP) in Böden. Mitt Umweltchem Ökotox 24, 28-32.
- Nürnberg, G., Nödler, K., Scheurer, M., Lange, T.F. (2018b): Weiterentwicklung und Validierung einer Methode zum spurenanalytischen Nachweis von polyfluorierten Alkylphosphaten (PAP) im Boden unter Einbeziehung von Perfluoroktansulfonamidoethanol-basierten Phosphatestern (SAmPAP). DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe.
- Ochoa-Herrera, V., Field, J.A., Luna-Velasco, A., Sierra-Alvarez, R. (2016): Microbial toxicity and biodegradability of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and shorter chain perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs). Environ Sci Process Impacts 18, 1236-1246.
- Ochoa-Herrera, V., Sierra-Alvarez, R., Somogyi, A., Jacobsen, N.E., Wysocki, V.H., Field, J.A. (2008): Reductive defluorination of perfluorooctane sulfonate. Environ. Sci. Technol. 42 (9), 3260–3264
- OECD (2002): Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts. ENV/JM/RD(2002)17/FINAL.
- OECD (2007): Lists of PFOS, PFAS, PFOA, PFCA, related compounds and chemicals that may degrade to PFCA. https://www.oecd-ilibrary.org/economics/preliminary-lists-of-pfos-pfas-pfoa-and-related-compounds-and-chemicals-that-may-degrade-to-pfca_oecd_papers-v6-art38-en (11.04.2018).
- OECD (2008): SIDS Initial Assessment Profile -Ammonium Perfluorooctanoate & Perfluorooctanoic Acid.
<http://webnet.oecd.org/hpv/ui/handler.axd?id=c4b4700f-48f3-4aca-b6a7-6606b1a4fa48> (08.12.2019).
- OECD (2014): OECD Portal on Perfluorinated Compounds. <http://www.oecd.org/ehs/pfc/> (10.04.2018).
- Olsen, G.W., Burris, J.M., Ehresman, D.J., Froehlich, J.W., Seacat, A.M., Butenhoff, J.L., Zobel, L.L. (2007): Half-life of serum elimination of perfluorooctanesulfonate, perfluorohexanesulfonate, and perfluorooctanoate in retired fluorocarbon production workers. Environ Health Perspect 115, 1298-1305.
- Pancras, T., Schrauwen, G., Held, T., Baker, K., Ross, I., Slenders, H. (2016): Environmental fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) Concawe-Report No. 08/16. https://www.concawe.eu/wp-content/uploads/2016/06/Rpt_16-8.pdf (11.04.2018).
- Parsons, J. R., Sáez, M., Dolfing, J., de Voogt, P. (2008): Biodegradation of perfluorinated compounds. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 196, 53-71. Springer Science +Business Media US.
- Peine, M., Ehwald, F. (2015): Abfalltechnische Anforderungen im Rahmen der Sanierungsmaßnahme Ehemalige Chemische Fabrik Biebrich, von der Mücke zum Elefanten und wieder zurück. Altlasten-Annual 2015, 75- 77.
- Pereira, H.C., Ullberg, M., Kleja, D.B., Gustafsson, J.P., Ahrens, L. (2017): Sorption of perfluoroalkyl substances (PFASs) to an organic soil horizon - Effect of cation composition and pH. Chemosphere 207, 183-191.
- PFOA Stewardship Program (2010/2015): <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/>
- Pichersky, E., Jansson, S. (1996): The light-harvesting chlorophyll a/b-binding polypeptides and their genes in angiosperm and gymnosperm species. Oxygenic Photosynthesis: The Light Reactions, 507–21. http://link.springer.com/10.1007/0-306-48127-8_28 (March 26, 2018).
- Place, B., Field, J.A. (2012): Identification of novel fluorochemicals in aqueous film-forming foams (AFFF) used by the US Military. Environ. Sci. Technol. 46, 7120-7127.
- Plumlee, M.H., Larabee, J., Reinhard, M. (2008): Perfluorochemicals in water reuse. Chemosphere 72, 1541–1547.
- Posner, S., Roos, S., Brunn Poulsen, P., Ólína Jörundsdóttir, H., Gunnlaugsdóttir, H., Xenia Trier, D., Astrup Jensen, A., A. Katsogiannis, A., Herzke, D., Bonefeld-Jørgensen, E.C., Jönsson, C., Alsing Pedersen, G., Ghisari, M., Jensen, S. (2013): Per- and

- polyfluorinated substances in the Nordic Countries. Use, occurrence and toxicology. Nordic Council of Ministers, 228.
<http://norden.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A701876&dsid=-8887> (16.04.2018).
- Prevedouros, K., Cousins, I.T., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H. (2006): Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environ. Sci. Technol.* 40, 32-44.
- Rae, J.M.C., Craig, L., Slone, T.W., Frame, S.R., Buxton, L.W., Kennedy, G.L. (2015): Evaluation of chronic toxicity and carcinogenicity of ammonium 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(heptafluoropropoxy)-propanoate in Sprague–Dawley rats. *Toxicology Reports* 2, 939–949.
- Rayne, S., Forest, K. (2009): An assessment of organic solvent-based equilibrium partitioning methods for predicting the bioconcentration behavior of perfluorinated sulfonic acids, carboxylic acids, and sulfonamides.
<http://precedings.nature.com/documents/3256/version/1> (16.04.2018).
- Reagen, W.K. (2009): Overview of the analysis of perfluorinated acids.
http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/Analytical%20Methods-Reagen_finalrev1.pdf. (11.04.2018).
- Reichart, A. (2009): Perfluorierte organische Verbindungen (PFAS) in der Papierindustrie sowie Weiterentwicklung des Anhang 28 AbwV. Fachgespräch des MKUNLV und UBA zu PFAS, 19.06.2009, Berlin (Vortrag).
- Rippen, G. (2014): Umweltchemikalien: Eigenschaften, Vorkommen, Wirkung, Literatur, Grenz- und Richtwerte, Losebl.-Ausg., Ecomed, Landsberg/Lech, 2. Aufl. (Stand 2014).
- RIVM (2017a): Onderzoek naar indicatieve waterkwaliteitsnormen voor stoffen in de GenX-technologie. Briefrapport 2017-0045.
<https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2017-0045.pdf>
- RIVM (2017b): Water quality standards for PFOA. A proposal in accordance with the methodology of the Water Framework Directive. RIVM Letter report 2017-0044. <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2017-0044.pdf> (19.08.2018)
- Ross, I., McDonough, J., Miles, J., Storch, P., Kochunaryanan, P.T., Kalve, E., Hurst, J., Dasgupta, S.S., Burdick, J. (2018): A review of emerging technologies for remediation of PFASs. *Remediation Journal* 28 (2), 101-126.
- Roth, J. (2019): Are per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) a vapor intrusion concern? RemTEC Summit, February 26-28, 2019, Denver, Colorado. <https://www.remtecsummit.com/ext/resources/Static-Pages/presentations/Julia-Roth.pdf> (14.08.2019)
- RPS Advies B.V. (2010): Analysis of the risks arising from the industrial use of perfluorooctanoic acid (PFOA) and ammonium perfluorooctanoate (APFO) and from their use in consumer articles. Evaluation of the risk reduction measures for potential restrictions on the manufacture, placing on the market and use of PFOA and APFO. Final Report (20.12.2008 – 20.10.2009).
<http://fluoridealert.org/news/european-commission-final-report-on-risks-from-the-industrial-use-of-pfoa-and-apfo/> (11.04.2018).
- Rudiger, S., Gross, U., Kemnitz, E. (2000): Perfluorocarbons - useful tools for medicine. *European Journal of Medical Research* 5, 209-216.
- Russel, M.H., Berti, W.R., Szostek, B., Buck, R.C. (2008): Investigation of the biodegradation potential of a fluoroacrylate polymer product in aerobic soils *Environ. Sci. Technol.* 42, 800–807.
- Russell, M. H., Berti, W. R., Szostek, B., Wang, N., Buck, R. C. (2010): Evaluation of PFO formation from the biodegradation of a fluorotelomer-based urethane polymer product in aerobic soils. *Polymer Degradation and Stability* 95(1), 79-85.
- Schmeisser, M., Sartori, P. (1964): Die elektrochemische Fluorierung. *Chemie Ingenieur Technik* 36 (1), 9 -14.
- Schroers, S. (2015): Einführung. PFAS in Boden und Grundwasser: Erfassung, Erkundung und Sanierung. BEW, Duisburg, 22.02.2015 (Vortrag).
- Schwarz, R., Schiffer, A., Frischwasser, K. (2011): Vermeidung von PFT-Emissionen in der Oberflächenveredelung. Per- und polyfluorierte Verbindungen und kein Ende – Daten, Trends und neue Erkenntnisse. 24./25.05.2011, LfU, München, Tagungsband.
https://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/fachtagungen/doc/19_oberflaecheveredelung.pdf (11.04.2018).
- Seo, S.-H., Son, M.-H., Choib, S.-D., Lee, D.-H., Chang, Y.-S. (2018): Influence of exposure to perfluoroalkyl substances (PFASs) on the Korean general population: 10-year trend and health effects. *Environment International* 113, 149–161.
- Silva, J.A.K., Martin, W.A., Johnson, J.L., McCray, J.E. (2019): Evaluating air-water and NAPL-water interfacial adsorption and retention of perfluorocarboxylic acids within the vadose zone. *Journal of Contaminant Hydrology* 223, 103472.
- Simmons, R.N., McGuffin, V. I. (2007): Modeling transport effects of perfluorinated and hydrocarbon surfactants in groundwater by using micellar liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta* 603, 93–100.

- Stahl, T., Heyn, J., Thiele, H., Hüther, J., Failing, K., Georgii, S., Brunn, H. (2009): Carryover of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from soil to plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 57(2), 289–98.
- Stahl, T., Mattern, D., Brunn, h. (2011): Toxicology of perfluorinated compounds. *Environmental Sciences Europe. Bridging Science and Regulation at the Regional and European Level* 23, 38
- Stahl, T., Mattern, D., Brunn, H. (2011): Toxicology of perfluorinated compounds. *Environmental Sciences Europe* 2011, 23:38.
- Stahl, T., Riebe, R.A., Falk, S., Failing, K., Brunn, H. (2013): Long-term lysimeter experiment to investigate the leaching of perfluoroalkyl substances (PFASs) and the carry-over from soil to plants: results of a pilot study. *J. Agric. Food Chem.* 61, 1784-1793.
- Stockholm Convention (2009): Governments unite to step-up reduction on global DDT reliance and add nine new chemicals under international treaty. Press Release 9 May 2009.
- Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (2006): Report of the persistent organic pollutants review committee on the work of its second meeting. Addendum: Risk profile on perfluorooctane sulfonate.
<http://www.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC2/tabid/284/mctl/ViewDetails/EventModID/871/EventID/7/xmid/919/Default.aspx> (16.04.2018).
- Tang, C.Y., Shiang Fu, Q., Gao, D., Criddle, C.S., Leckie, J.O. (2010): Effect of solution chemistry on the adsorption of perfluorooctanesulfonate onto mineral surfaces. *Water Res.* 44, 2654-2662.
- Teng, H. (2012): Overview of the development of the fluoropolymer industry. *Appl. Sci.* 2, 496-512.
- TGD (2011): Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report -2011-055, Guidance Document No. 27 (2011) 1-203
- Theobald N., Gerwinski W., Caliebe C. (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, Dessau-Roßlau. <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/entwicklung-validierung-einer-methode-zur> (18.08.2018).
- Transport Canada (2016): Per- and polyfluorinated alkyl substances. Field sampling guidance.
- Trier, X., Granby, K., Christensen, J. (2011): Polyfluorinated surfactants (PFS) in paper and board coatings for food packaging. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 18, 1108-1120.
- Tuve, R.L., Jablonski, E.J. (1963): Method of extinguishing liquid hydrocarbon fires. US-Patent 3,258,423 A.
- Ullberg, M. (2015): Effects of pH and cation composition on sorption of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) to soil particles. http://www.w-program.nu/filer/exjobb/Malin_Ullberg.pdf (11.04.2018).
- Umweltbundesamt (2018): Ableitung von HBM-I-Werten für Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) – Stellungnahme der Kommission „Humanbiomonitoring“ des Umweltbundesamtes. *Bundesgesundheitsblatt* 61, 474-487.
- Umweltbundesamt (2019): Referenzwerte (RV95) für PFOA und PFOS im Blutplasma.
https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/4031/dokumente/tab._referenzwerte_-_pfoa_pfos_30._september_2019_aktualisiert.pdf (26.11.2019).
- Umweltbundesamt (UBA) 2019: Referenzwerte (RV95) für PFOA und PFOS im Blutplasma.
https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/4031/dokumente/tab._referenzwerte_-_pfoa_pfos_30._september_2019_aktualisiert.pdf (26.11.2019).
- UNIDO (2012): Guidance for the inventory of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and related chemicals listed under the Stockholm convention on Persistent Organic Pollutants.
<http://chm.pops.int/Implementation/NationalImplementationPlans/Guidance/GuidancefortheinventoryofPFOS/tabid/3169/Default.aspx> (11.04.2018).
- US EPA (2009): Long-chain perfluorinated chemicals (PFCs) action plan. https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-01/documents/pfcs_action_plan1230_09.pdf (16.04.2018).
- Vestergren, R., Cousins, I. T., Trudel, D., Wormuth, M., Scheringer, M. (2008): Estimating the contribution of precursor compounds in consumer exposure to PFOS and PFOA. *Chemosphere* 73(10), 1617-1624.
- Vierke, L., Berger, U., Cousins, I.T. (2013): Estimation of the acid dissociation constant of perfluoroalkyl carboxylic acids through an experimental investigation of their water-to-air transport. *Environ. Sci. Technol.* 47, 11032 – 11039.
- Vierke, L., Möller, A., Klitzke, S. (2014): Transport of perfluoroalkyl acids in a water-saturated sediment column investigated under near-natural conditions. *Environmental Pollution* 186, 7 – 13.

- Wagner, A., Raue, B., Brauch, H.-J., Worch, E., Lange, F.T. (2013): Determination of absorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography. *J. Chromatogr. A*, 1295, 82-89.
- Wang, N., Buck, R.C., Szostek, B., Sulecki, L.M., Wolstenholme, B.W. (2012): 5:3 Polyfluorinated acid aerobic biotransformation in activated sludge via novel "one-carbon removal pathways". *Chemosphere* 87(5), 527–534.
- Wang, N., Szostek, B., Buck, R. C., Folsom, P. W., Sulecki, L. M., Gannon, J. T. (2009): 8-2 fluorotelomer alcohol aerobic soil biodegradation: Pathways, metabolites, and metabolite yields. *Chemosphere* 75(8), 1089-1096.
- Wang, N., Szostek, B., Buck, R.C., Folsom, P.W., Sulecki, L.M., Capka, V., Berti, W.R., Gannon, J.T. (2005): Fluorotelomer alcohol biodegradation - direct evidence that perfluorinated carbon chains breakdown. *Environ. Sci. Technol.* 39(19), 7516-7528.
- Wang, Z., Cousins, I.T. (2015): Hazard assessment of fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl acids (PFAAs) and their precursors: Status quo, ongoing challenges and possible solutions. *Environment International* 75, 172–79.
- Wang, Z., Cousins, I.T., Scheringer, M., Hungerbühler, K. (2013): Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCA), perfluoroalkane sulfonic acids (PFSA) and their potential precursors. *Environment International* 60, 242–248.
- Wang, Z., DeWitt, J. C., Higgins, C. P., Cousins, I. T. (2017). A never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)? *Environ. Sci. Technol.* 51, 2508-2518.
- Weber, A., Barber, L.B., LeBlanc, D.R., Sunderland, E.M., Vecitis, C.D. (2017): Geochemical and hydrologic factors controlling subsurface transport of poly- and perfluoroalkyl substances, Cape Cod, Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.* 51, 4269–4279.
- Weiner, B., Yeung, L. W. Y., Marchington, E. B., D'Agostino, L. A., Mabury, S. A. (2013): Organic fluorine content in aqueous film forming foams (AFFFs) and biodegradation of the foam component 6:2 fluorotelomermercaptoalkylamido sulfonate (6:2 FTSAS). *Environmental Chemistry* 10(6), 486.
- Wen, B., Li, L., Liu, Y., Zhang, H., Hu, X., Shan, X.-q., Zhang, S. (2013): Mechanistic studies of perfluorooctane sulfonate, perfluorooctanoic acid uptake by maize (*Zea Mays* L. Cv. TY2). *Plant and Soil* 370(1–2), 345–54.
- Wen, B., Li, L., Zhang, H., Mab, Y., Shan, X.-Q., Zhang, S. (2014): Field study on the uptake and translocation of perfluoroalkyl acids (PFAAs) by wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in biosolids-amended. *Environmental Pollution* 184, 547-554.
- Wen, B., Wu, Y., Zhang, H., Liu, Y., Hu, X., Huang, H., Zhang, S. (2016): The Roles of protein and lipid in the accumulation and distribution of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in plants grown in biosolids-amended soils. *Environmental Pollution* 216, 682–88.
- Whitacre, D.M. (2009): Reviews of environmental contamination and toxicology. Vol. 201. Springer.
https://books.google.de/books?id=fVUXpYe67IYC&dq=biomagnification+factor+definition&hl=de&source=gbs_navlinks_s
 (February 16, 2018).
- Willbach, S., Brauch, H.-J., Lange, F.T. (2016): Contribution of selected perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances to the adsorbable organically bound fluorine in German rivers and in a highly contaminated groundwater. *Chemosphere* 145, 342-350.
- Woudneh, M.B., Chandramouli, B., Hamilton, C., Grace, R. (2019): Effect of sample storage on the quantitative determination of 29 PFAS: Observation of analyte interconversions during storage. *Environ. Sci. Technol.* 53, 21, 12576-12585.
- Ye, F., Tokumura, M., Islam, MD. S., Zushi, Y., Oh, J., Masunaga, S. (2014): Spatial distribution and importance of potential perfluoroalkyl acid precursors in urban rivers and sewage treatment plant effluent – Case study of Tama River, Japan. *Water Research* 67, 77-85.
- Zeilmaker, M.J., Fragki, S., Verbruggen, E.M.J., Bokkers, B.G.H., Lijzen, J.P.A. (2018): Mixture exposure to PFAS: A Relative Potency Factor approach. Hrgeb.: RIVM: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu. [http://nl.sitestat.com/rivm/rivm-nl/s?2018-0070&ns_type=pdf&ns_url=\[http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2018-0070.pdf\]](http://nl.sitestat.com/rivm/rivm-nl/s?2018-0070&ns_type=pdf&ns_url=[http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2018-0070.pdf])
- Zhang, L., Lee, L.S., Niu, J., Liu, J. (2017): Kinetic analysis of aerobic biotransformation pathways of a perfluorooctane sulfonate (PFOS) precursor in distinctly different soils. *Environmental Pollution* 229, 159-167.
- Zhao, H., Guan, Y., Zhang, G., Zhang, Z., Tan, F., Quan, X., Chen, J. (2013): Uptake of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by wheat (*Triticum aestivum* L.) plant. *Chemosphere* 91, 139–144.
- Zhou, Y., Wang, T., Jiang, Z. Kong, X. Li, Q. Sun, Y., Wang, P., Liu, Z (2017): Ecological effect and risk towards aquatic plants induced by perfluoroalkyl substances: Bridging natural to culturing flora. *Chemosphere* 167, 98-106.