

Masterarbeit



**Umweltverbleib und -auswirkungen von  
per- und polyfluorierten  
Alkylsubstanzen (PFAS) – potenzielle  
Expositionspfade und Senken in der  
Abfallwirtschaft**

**Mathias Karl SABITZER**  
Stud Kennz.: 427/ Matr. Nr.: 00940960

Institut für Abfallwirtschaft  
Universität für Bodenkultur Wien

Ich erkläre eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbständig angefertigt, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt und alle aus ungedruckten Quellen, gedruckter Literatur oder aus dem Internet im Wortlaut oder im wesentlichen Inhalt übernommenen Formulierungen und Konzepte gemäß den Richtlinien wissenschaftlicher Arbeiten zitiert, bzw. mit genauer Quellenangabe kenntlich gemacht habe.

# Abkürzungsverzeichnis

10:2 FTOH	10:2 Fluortelomeralkohol
6:2 FTOH	6:2 Fluortelomeralkohol
8:2 FTOH	Perfluorooctylethanol
6:2 PFESA	6:2 Polyfluoralkylether
ADONA	Ammoniumsalz der Perfluor-4,8-dioxa-3H-nonansäure
AFFF	Aqueous Film Forming Foam
AFFF	Aqueous Foam Forming Films
APCI	chemische Ionisation bei Atmosphärendruck
APPI	Fotoionisation bei Atmosphärendruck
APFO	Ammoniumperfluoroktanoat
BAT	Best available technique
BCF	Biokonzentrationsfaktor
BEP	Best environmental practice
BLGL	Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit
CCD-Farbfilter	charge coupled Device-Farbfilter
Cl-PFESA	chloriertes polyfluoriertes Ethersulfonat
CLP	Classification, Labelling, Packaging
DLLME	dispersive liquid – liquid microextraction
ECHA	European Chemicals Agency
EFSA	European Food Safety Authority
(est.)	estimated (geschätzt)
EtFOSA	N-Ethylperfluoroktansulfonamid
EtFOSE	N-Ethylperfluoroktansulfonamidoethanol
FASA	Perfluoralkansulfonamid
FASE	Perfluoralkansulfonamidoethanol
FBP	Fluortelomer-basierte Produkte
FBSA	Perfluorbutansulfonamid
FOSA	Perfluoroktansulfonamid
GAC	granulated active carbon
GC-PCI-MS	Gaschromatographie-positive chemische Ionisation-Massenspektrometrie (Gas chromatography-positive chemical ionization mass spectrometry)
HPLC-ESI-MS/MS	High performance Flüssigchromatographie-Elektrospray Ionisation- Massenspektrometrie/Massenspektrometrie (High performance liquid chromatography-electrospray ionisation mass spectrometry/mass spectrometry)

GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (gas chromatography with coupling to mass spectrometry)
GOW <sup>a</sup>	Gesundheitliche Orientierungswerte
H4PFOS	H4-Polyfluoroktansulfonsäure
HFPO	Hexafluorpropylenoxid
HFPO-TA	Hexafluorpropylenoxid-Trimersäure
HPLC MS/MS	high performance Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie/Massenspektrometrie (high performance liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry)
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie (High resolution mass spectrometry)
IX Medium	synthetisch polymeres Medium
LC-MS/MS	Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie/Massenspektrometrie (liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry)
LOD	Limit of Detection
LOQ	Limit of Quantification
mM	millimolar
MeFOSA	N-Methylperfluoroktansulfonamid
MeFOSE	N-Methylperfluoroktansulfonamidoethanol
MF	microfiltration
micro-SPE	micro-solid phase extraction
NF	nanofiltration
OSPAR-Konvention	Übereinkommen zum Schutz der Meeresumwelt im Nordost-Atlantik
PAC	powdered active carbon
PAH	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PBT	persistent, bioakkumulativ, toxisch
PFAS	per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen
PFBS	Perfluorbutansäure
PFBuS	Perfluorbutansulfonsäure
PFCAs	Perfluorcarbonsäuren
PFDA	Perfluordekansäure
PFDoDA	Perfluordodekansäure
PFHpA	Perfluorheptansäure
PFHxA	Perfluorhexansäure

PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
PFNA	Perfluornonansäure
PFOA	Perfluoroctansäure
PFOS	Perfluoroctansulfonsäure
PFOSA	Perfluoroctansulfonamid
PFOSF	Perfluoroctansulfonylfluorid
PFPA	Pentafluorpropionsäureanhydrid
PFPA	Perfluorphosphonsäure
PFPeA	Perfluorpentansäure
PFSAs	Perfluoralkansulfonsäuren
PFTA	Perfluortetradekansäure
PFTTrA	Perfluortridekansäure
PFUnA	Perfluorundekansäure
POCISs	Polar Organic Chemical Integrative Samplers
POPs	persistent organic pollutants
PP-Röhrchen	Polypropylen-Röhrchen
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon)
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of chemicals
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (Nationales Institut für Volksgesundheit und Umwelt)
RO	reverse osmosis
rpm	revolution per minute
SCFP	Seitenkettenfluorierte Polymere
(S/N)	Signal-Rausch-Verhältnis
SPE	Solid Phase Extraction
SVHC	substances of very high concern
TOC	total organic carbon
TOF	time of flight
TW <sub>LW</sub>	Trinkwasser Leitwerte
UF	Ultrafiltration
UPLC-ESI-QTOF-MS	Ultra high performance Flüssigchromatographie gekoppelt mit Elektrospray Ionisation mit Quadrupol-Flugzeit-Massenspektrometrie (ultra-high performance liquid chromatography coupled with electrospray ionization-quadrupole-time of flight-mass spectrometry)
VALLE	vortex assisted liquid – liquid extraction
vPvB	very persistent, very bioaccumulative

# Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildung 1: per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen	8
Abbildung 2: Produktionsmengen von PFOSF	11
Abbildung 3: Verwendung von PFAS in Europa	13
Abbildung 4: Telomerisierung	14
Abbildung 5: elektrochemische Fluorierung	15
Abbildung 6: Expositionspfade	32
Tabelle 1: KOH-Werte und molekulare Massen von PFAS	10
Tabelle 2: Mögliche Analysemethoden zum Nachweis von PFAS in der Umwelt	27
Tabelle 3: Min/Max Messergebnisse Sickerwasser	35
Tabelle 4: Gemessene Konzentrationen von FBSA in Fisch der im Handel erhältlich war	40
Tabelle 5: Trinkwasserleitwerte ( $TW_{LW}$ ) und gesundheitliche Orientierungswerte ( $GOW^a$ ) für 13 PFAS in Trinkwasser	43
Tabelle 6: PFSA Konzentrationen in Milch und Milchprodukten	44
Tabelle 7: PFSA Konzentrationen in Milch und Milchprodukten in $\mu\text{g}/$	45
Tabelle 8: Sanierungsmethoden im Überblick	56

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Personen bedanken die mich während der Anfertigung dieser Masterarbeit unterstützt, motiviert und begleitet haben.

Zuerst gebührt mein Dank Frau Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.nat.techn. Marion Huber-Humer für die Betreuung und Begutachtung meiner Masterarbeit. Für die hilfreichen Anregungen und die konstruktive Kritik bei der Erstellung dieser Arbeit möchte ich mich ganz herzlich bedanken. Sie haben mich oft auf den richtigen Weg geführt!

Herr Dipl.-Ing. Dr. Florian Part der mir im Laufe der Arbeit oft weitergeholfen und mir wichtige Denkanstöße gegeben hat möchte ich in diesem Zusammenhang auch herzlich danken. Er hatte für Fragen immer ein offenes Ohr und seine Beiträge und Tipps waren für die Erstellung dieser Arbeit von unschätzbarem Wert.

Dem Umweltbundesamt in Wien, im speziellen Herrn Dipl.-Ing. Timo Dörrie möchte ich für seine ausführlichen Informationen und die wichtigen Literaturtipps sehr herzlich danken.

Ebenfalls möchte ich mich bei meinem lieben Freund, langjährigen Mitbewohner und Studienkollegen Thomas Georg Ferstner herzlich bedanken, für die interessanten Gespräche und die emotionale Unterstützung und die vielen gemeinsamen Stunden, die schließlich zu dieser Masterarbeit geführt haben.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, deren finanzielle Unterstützung, Geduld und Liebe mir dieses Studium ermöglicht haben. Vielen Dank dafür!

---

# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis .....	3
Abbildungs- und Tabellenverzeichnis .....	6
Inhaltsverzeichnis .....	8
1. Einleitung .....	5
1.1 Problemstellung .....	5
1.2 Aufbau und Ziele der Arbeit .....	6
2. Material und Methoden .....	8
3. Grundlagen .....	9
3.1 Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen .....	9
3.2 Entwicklung der Produktionsmengen .....	13
3.3 Herstellungsmethoden .....	15
3.3.1 Telomerisierung .....	15
3.3.2 Elektrochemische Fluorierung .....	16
3.4 Umweltverhalten und gefährliche Eigenschaften .....	17
3.4.1 Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität .....	18
3.5 Rechtliche Grundlagen .....	21
3.5.1 Stockholmer Übereinkommen .....	21
3.5.2 Europäisches Chemikalienrecht .....	24
3.5.3 Zukünftige Entwicklungen .....	27
4. Analysemethoden .....	28
4.1 Methodenüberblick .....	28
4.1.1 Boden .....	29
4.1.2 Aquatische Matrices .....	29
4.1.3 Tierwelt und Mensch .....	30
4.2 Beschreibung eines ausgewählten Analyseverfahrens .....	30
4.2.1 Probennahme .....	30
<u>Wasserproben:</u> .....	30
<u>Pflanzenproben:</u> .....	30
<u>Bodenproben:</u> .....	31
4.2.2 Probenaufbereitung .....	31
4.2.3 Angewandte analytische Methode .....	32
5. Expositionspfade und Nachweis in Umweltproben .....	32
5.1 Potenzielle Expositionspfade im Überblick .....	32
5.1.1 Produktionsphase .....	33
5.1.2 Nutzungsphase .....	34
5.1.3 End-of-Life-Phase .....	35
5.2 Potenzielle Umweltauswirkungen .....	37
5.2.1 Nachweis nach Ölkatastrophe .....	37
5.2.2 Nachweis in ausgewählten Bodenorganismen .....	38
5.2.3 Nachweise in Fischmehl, -futtermittel, -öl und Fischen .....	39

---

5.3	Potenziell gesundheitliche Auswirkungen .....	42
5.3.1	Nachweis in Trinkwasser zur Festlegung von Leitwerten .....	43
5.3.2	Nachweis in Milchprodukten .....	45
5.3.3	Verpackungen .....	47
5.3.4	Biomonitoring in Dänemark .....	47
5.3.5	Untersuchung möglicher Zusammenhänge mit Erkrankungen .....	48
5.3.5.1	<i>Schilddrüsenerkrankungen</i> .....	48
5.3.5.2	<i>Asthma und Allergien</i> .....	49
5.3.5.3	<i>Knochendichte</i> .....	49
5.3.5.4	<i>PFAS und vermindertes Geburtsgewicht</i> .....	49
5.3.5.5	<i>Auswirkungen von PFAS auf Kinder in der Pubertät</i> .....	50
5.3.5.6	<i>Brustkrebsrisiko</i> .....	50
5.3.6	Untersuchung geographischer Unterschiede und Lebensgewohnheiten .....	50
6.	Behandlungs-, Sanierungs- und Sicherungsmethoden .....	52
6.1	Allgemeines .....	52
6.2	Sanierungsmethoden für Boden .....	53
6.2.1	Verschluss kontaminierter Kompartimente .....	53
6.2.2	Bodenaustausch und -behandlung .....	53
6.2.3	Sorption und Stabilisierung .....	53
6.2.4	Thermische Behandlung .....	54
6.3	Sanierungsmethoden aquatischer Matrices .....	54
6.3.1	Sorption .....	54
6.3.2	Pflanzkohle (Biochar) .....	55
6.3.3	Ionen Austauschverfahren .....	55
6.3.4	Fällung, Flockung, Koagulation .....	56
6.3.5	Redox-Manipulation .....	56
6.3.6	Membranfiltration .....	56
6.3.6.1	<i>Umkehrosmose</i> .....	57
6.3.6.2	<i>Nanofiltration</i> .....	57
6.4	Gegenüberstellung der Sanierungsmethoden .....	57
7.	Fazit und Ausblick .....	58
	Literaturverzeichnis .....	63

---

## Zusammenfassung

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen werden unter anderem aufgrund ihrer fett-, wasser- und schmutzabweisenden Eigenschaften in einer Reihe von Industrie- und Konsumprodukten verwendet. In dieser Arbeit wurden PFAS und deren physikalisch-chemischen Eigenschaften näher untersucht, allerdings nicht in Bezug auf ihre Nützlichkeit, sondern im Zusammenhang mit den Gefahren und Problemen, die entstehen, sollten sie entlang ihres Lebenszyklus in die Umwelt gelangen. Eine umfassende Literaturrecherche über PFAS-Gehalte, die in Umweltkompartimenten, Lebensräumen für Tiere und Lebensmitteln oder im menschlichen Organismus nachgewiesen werden konnten, lieferte erste Indizien, um das Risiko bezüglich PFAS und deren Umweltauswirkungen abschätzen zu können.

Die rechtlichen Rahmenbedingungen im Zusammenhang mit PFAS konnten in den letzten Jahrzehnten im Hinblick auf die gefährlichen Eigenschaften mittels Stoffverboten gestrafft werden, allerdings nur für zwei Vertreter dieser Stoffgruppe: der Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) sowie der Perfluorooctansäure (PFOA). PFOS und PFOA, gelistet in Anhang A bzw. B der Stockholm Konvention, unterliegen einer Stoffbeschränkung bzw. einem Stoffverbot geknüpft an Fristen und Ausnahmen. Diese Vorgaben sind auf europäischer Ebene in der REACH- und CLP-Verordnung umgesetzt worden. Die Wissenschaft fordert jedoch, dass in naher Zukunft ebenso Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) im Rahmen der „Stockholm Konvention“ beurteilt und schließlich rechtlich geregelt wird. Zukünftige wünschenswerte Entwicklungen sollten vor allem kurzkettige Verbindungen adressieren und deren Regulierung vorantreiben. In diesem Zusammenhang wird darauf hingewiesen, dass die Industrie die langkettigen, verbotenen Substanzen bzw. PFOS und PFOA aufgrund der Stoffbeschränkungen durch kurzkettige PFAS substituiert, die wiederum sehr mobil in der Umwelt sind.

Die Fähigkeit zur Bioakkumulation konnte bereits in einer Reihe von Organismen nachgewiesen werden, vor allem in proteinhaltigem Gewebe, wie z.B. Lebergewebe in Fischen. Auch in verschiedenen Pflanzenteilen konnten bereits Akkumulationen festgestellt werden, wobei sich langkettige PFAS vor allem in Wurzeln anreichern und kurzkettige vornehmlich in Blättern. Die Persistenz und Bioakkumulation von PFAS haben direkte Auswirkungen auf den menschlichen Organismus und daher sind ein Biomonitoring sowie die zuvor genannten Stoffbeschränkungen sehr wichtig. An dieser Stelle soll noch erwähnt werden, dass die festgestellten Konzentrationen in den Gewässern und jene im Lebergewebe der untersuchten Tiere nachweislich korrelieren. Eine schwache Korrelation wurde auch zwischen Muskelgewebe und Schadstoffbelastung im Lebensraum festgestellt.

In Hinblick auf die gesundheitlichen Auswirkungen hat die gegenständliche Literaturzusammenfassung gezeigt, dass bis dato keine besorgniserregenden Konzentrationen in den untersuchten Umweltmedien bzw. Organismen festgestellt werden konnten. Weder in Lebensmitteluntersuchungen noch in Untersuchungen des menschlichen Organismus waren Konzentrationen im Gefahrenbereich feststellbar. Der Einfluss von PFAS auf eine Reihe von menschlichen Erkrankungen konnte jedoch nachgewiesen werden. Laut den analysierten Untersuchungen zeigte sich ein erhöhtes Risiko für physiologische bzw. hormonelle Veränderungen im menschlichen Organismus. Das Risiko zu erkranken bzw. hormonelle sowie physiologische Veränderungen aufzuweisen, ist nachweislich erhöht. Zusammenhänge zwischen der Exposition mit PFAS und eines erhöhten Risikos an

Brustkrebs zu erkranken sowie eines verminderten Geburtengewichts konnten nicht eindeutig festgestellt werden.

Die zusammengefassten Studien haben auch gezeigt, dass derzeit angewandte Analysemethoden für PFAS weiterentwickelt werden müssen, um verlässlichere Daten generieren zu können. Für verschiedene Umweltkompartimente sind auch unterschiedliche Analysemethoden, wie chromatografische kombiniert mit massenspektrometrischen Techniken notwendig, um repräsentative Ergebnisse erreichen zu können. In Zukunft etablierte Standardisierungen von Analyseverfahren könnten zu einer deutlichen Verbesserung der Vergleichbarkeit einzelner Ergebnisse beitragen.

Sollen kontaminierte Böden und Abwässer in Zukunft gesichert und saniert werden, bieten sich verschiedene Behandlungs- und Sanierungsmethoden an. Die Entscheidung, ob PFAS-belastete Böden entweder saniert (z. B. mittels Bodenaustausch und thermischer Behandlung) oder gesichert (z. B. mittels eingebrachter Sorptionsmittel stabilisiert) werden, ist in Abhängigkeit der örtlichen Gegebenheiten fallweise zu entscheiden. Die Behandlung und Sanierung von Wasser ist so wie bei Böden eine Kostenfrage und muss ebenfalls individuell angepasst werden. Herausforderungen sind in diesem Zusammenhang die vollständige Entfernung, Stabilisierung bzw. Zerstörung von PFAS und die ordnungsgemäße Entsorgung sowie wirtschaftliche Aspekte (Kostenminimierung).

In Zukunft sind weitere Studien nötig, um potenzielle Umweltauswirkungen durch PFAS-haltige Produkte näher untersuchen und Risiken bewerten zu können. Wissenslücken im Bereich Umweltverhalten, langfristiger Auswirkungen auf den Menschen und seine Umwelt sollten geschlossen sowie robuste und genaue Analysemethoden etabliert werden, um eine Risikobewertung zu erleichtern. Des Weiteren sollten Behandlungs- und Sanierungsmethoden weiterentwickelt werden – insbesondere hinsichtlich Kostenreduktion sowie Effektivität. Da das Wissen rund um die Umweltauswirkungen von PFAS stetig wächst, sollten gesetzliche Regelungen laufend an den aktuellsten Stand des Wissens angepasst werden (z. B. Grenzwerte bzw. Stoffverbote/-beschränkungen für kurz-kettige Verbindungen).

---

## Abstract

Per- and polyfluorinated alkyl substances are used in a number of industrial and consumer products, among other things, because of their grease, water and dirt repellent properties. In this masterthesis, PFAS and their physico-chemical properties have been studied in more detail, but not in terms of their usefulness, but in relation to the risks and problems that arise if they are released into the environment along their life cycle. An extensive literature review of PFAS levels found in environmental compartments, animal and food habitats, or the human body has provided preliminary evidence to assess the risk of PFAS and their environmental impact.

In recent decades, it has been possible to streamline the legal framework in connection with PFAS with regard to its hazardous properties by means of substance bans, but only for two representatives of this substance group: perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA). PFOS and PFOA, listed in Annex A and B of the Stockholm Convention, are subject to substance restrictions and bans, respectively, linked to deadlines and exceptions. These requirements have been implemented at European level in the REACH and CLP regulations. However, science demands that in the near future perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS) will also be evaluated and finally regulated within the framework of the "Stockholm Convention". Future desirable developments should primarily address short-chain compounds and promote their regulation. In this context, it should be noted that due to substance restrictions, industry is substituting long-chain banned substances or PFOS and PFOA with short-chain PFAS, which are highly mobile in the environment.

The ability to bioaccumulate has already been demonstrated in a number of organisms, particularly in protein-containing tissues, such as liver tissue in fish. Accumulation has also been observed in various parts of plants, with long-chain PFAS accumulating mainly in roots and short-chain PFAS accumulating mainly in leaves. The persistence and bioaccumulation of PFAS have direct effects on the human organism and therefore biomonitoring and the above mentioned substance restrictions are very important. At this point it should also be mentioned that the detected concentrations in the aquatic environment and those in the liver tissue of the animals studied have been shown to correlate. A weak correlation was also found between muscle tissue and pollution levels in the habitat.

With regard to the health effects, the literature review has shown that to date no concentrations of concern have been found in the environmental media or organisms investigated. Neither in food tests nor in tests of the human organism were concentrations in the danger zone detectable. However, the influence of PFAS on a number of human diseases could be proven. According to the studies analysed, there was an increased risk of physiological or hormonal changes in the human organism. The risk to fall ill or show hormonal and physiological changes is demonstrably increased. The correlation between exposure to PFAS and an increased risk of breast cancer and reduced birth weight could not be clearly established.

The summarized studies have also shown that current analytical methods for PFAS need to be further developed to generate more reliable data. For different environmental compartments, different analytical methods, such as chromatographic combined with mass spectrometric techniques, are necessary to achieve representative results. Standardisation of analytical methods established in the future could contribute to a significant improvement in the comparability of individual results.

If contaminated soil and wastewater are to be secured and remediated in the future, various treatment and remediation methods are available. The decision whether PFAS-contaminated soils are either remediated (e.g. by soil exchange and thermal treatment) or secured (e.g. stabilised by means of introduced sorbents) must be made on a case-by-case basis, depending on the local conditions. As with soils, the treatment and remediation of water is a cost issue and must also be adapted individually. Challenges in this context are the complete removal, stabilisation or destruction of PFAS and their proper disposal as well as economic aspects (cost minimisation).

In the future, further studies will be necessary to further investigate potential environmental effects of PFAS-containing products and to assess risks. Knowledge gaps in the field of environmental fate, long-term effects on humans and their environment should be closed and robust and accurate analytical methods should be established to facilitate risk assessment. Furthermore, treatment and remediation methods should be further developed - especially with regard to cost reduction and effectiveness. Since knowledge about the environmental effects of PFAS is constantly growing, legal regulations should be continuously adapted to the latest state of knowledge (e.g. limit values or substance bans/restrictions for short-chain compounds).

---

# 1. Einleitung

## 1.1 Problemstellung

In der vorliegenden Arbeit werden potenzielle Umweltgefahren sowie Expositionspfade von PFAS-haltigen Produkten näher betrachtet. Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) werden schon seit mehreren Jahrzehnten in Industrie- und Konsumprodukten für verschiedene Zwecke verwendet. Sie werden zur Beschichtung von Textilien, Kochgeschirr und für industrielle Zwecke herangezogen, wie auch als Zusatzstoffe in Hydraulikfluiden und als Emulgatoren um nur ein paar Verwendungszwecke zu benennen. Man ging bei der Verwendung dieser Substanzen häufig davon aus, dass diese biologisch inert sind und somit keine Gefahr für Mensch und Umwelt darstellen (Noé et al. 2019).

Untersuchungen wie die von Oliaei et al. (2013) stellten Emissionen von PFAS von der Produktion bis hin zur Entsorgung von PFAS-haltigen Produkten fest. Welche Faktoren hier eine Rolle spielen und wie diese Emissionen vermindert, beziehungsweise verhindert werden können wird in dieser Arbeit erläutert. PFAS gehören zu den SVHC-Stoffen (substance of very high concern) und die Zuordnung zu dieser Kategorie war auch der Grund für die Regulation einzelner Vertreter dieser Stoffgruppe. PFOS (Perfluorooctansulfonsäure) und PFOA (Perfluorooctansäure) sind mittels REACH-Verordnung und CLP-Verordnung reguliert worden. Diese Regulation ist geknüpft an Ausnahmen und Fristen, was bedeutet diese Stoffe werden weiterhin verwendet und zwar in Bereichen, in denen es keine entsprechenden Alternativen gibt. PFHxS (Perfluorhexansulfonsäure) wird höchstwahrscheinlich als nächstes durch die Stockholmkonvention gelistet und schließlich durch REACH und CLP in der europäischen Union reguliert.

Die PBT- (persistent, bioaccumulative, toxic) Kriterien sind bei vielen PFAS erfüllt und Untersuchungen zeigen auch, dass viele Vertreter dieser Stoffgruppe zum Beispiel in Kläranlagen, aber auch allgemein in der Umwelt, Umwandlungsprozesse durchlaufen. Das bedeutet polyfluorierte Alkylverbindungen wandeln sich in perfluorierte Alkylverbindungen um, was bedeutet, dass deren Persistenz steigt, wie Knepper et al. (2014) ebenfalls argumentieren.

Der Nachweis der Fähigkeit zur Bioakkumulation, der Toxizität und der Persistenz dieser Stoffgruppe wird anhand mehrerer Untersuchungen in dieser Arbeit dokumentiert und erläutert. Ghisi et al. (2019) betrachteten die Problematik der Biomagnifikation von PFAS im speziellen die Anreicherung in landwirtschaftlichen Nutzpflanzen. Cervený et al. (2016) untersuchten die Anreicherung von PFAS in Fisch. Im Zusammenhang mit Bioakkumulation gibt es Unterschiede innerhalb der Stoffgruppe und zwar stehen diese in Verbindung mit dem chemischen Aufbau von PFAS. Die Länge der Kohlenstoffkette von PFAS entscheidet unter anderem über deren Umweltverhalten. Kurzkettige Verbindungen sind sehr mobil in Wasser und akkumulieren, was Pflanzen betrifft in anderen Organen als langkettige PFAS (Ghisi et al. 2019). Langkettige Verbindungen sind weniger mobil in Wasser und verbleiben sehr lange im Boden (Gellrich, 2014) und auch im menschlichen Organismus, dort vor allem in proteinreichem Gewebe (Fromme, 2006). Das variable Umweltverhalten, die große Anzahl von verschiedenen PFAS und die Fragestellungen, rechtlicher und

---

abfallwirtschaftlicher Natur, die sich daraus ergeben waren auch Grundlage für die Erstellung dieser Masterarbeit.

Kontaminierte Standorte können mit unterschiedlichen Sorptionsmitteln wie GAC (granulierter Aktivkohle) behandelt werden, das passiert auch in der Praxis. Boden wird auch abgegraben und dementsprechend behandelt oder entsorgt, außerdem gibt es die Möglichkeit Böden zu verschließen und so das durchsickern von Wasser zu verhindern. Die thermische Behandlung vor Ort also in situ ist ein Konzept, das zwar schon mit hohen Reinigungsleistungen durchgeführt werden konnte, allerdings ist in diesem Zusammenhang noch Forschung nötig. Die Reinigung bzw. Sanierung von aquatischen Medien erfolgt ebenfalls mit GAC oder anderen Sorptionsmitteln wie zum Beispiel Ionenaustauscherharzen, sogenannten IX-Medien. Die Membranfiltration oder die Fällung, Flockung oder Koagulation von aquatischen Medien, wie auch die Kombination einzelner Verfahren sind in der Praxis gängige Verfahren (Mueller und Yingling, 2018). Spezielle Verfahren wie die Elektrokoagulation sind noch Verfahren in der Entwicklungsphase (Held et al. 2019).

Zukünftige, notwendige Entwicklungen, einerseits im Zusammenhang mit rechtlichen Rahmenbedingungen, andererseits in Bezug auf Behandlungs-, Sanierungs- und Sicherungsmethoden von Böden und aquatischen Matrices und effektive, vergleichbare Analyseverfahren werden im Kapitel [„Fazit und Ausblick“](#) zusammengefasst. Die Grundlagen für diese Empfehlungen finden sich unter anderem in den Untersuchungen von Biegler-Engler et al. (2017a) und Biegler-Engler et al. (2017) wieder.

## 1.2 Aufbau und Ziele der Arbeit

Diese Masterarbeit wird die Stoffgruppe der per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen aus verschiedenen Blickwinkeln betrachten und Forschungsfragen aus verschiedensten Bereichen versuchen zu beantworten. Die Entwicklung der produzierten Mengen im Laufe der Zeit und die hauptsächliche Verwendung von PFAS wird einen Teil dieser Arbeit darstellen. Ein weiterer Punkt, der im Zusammenhang mit dieser Stoffgruppe übersichtlich und verständlich dargestellt werden soll, ist der Ursprung von PFAS. Die Herstellungsverfahren, einerseits die Telomerisierung und andererseits die elektrochemische Fluorierung werden beschrieben und erklärt, um ein besseres Verständnis für diese Stoffe zu entwickeln. Weiters werden in diesem ersten Themenblock die Substanzen identifiziert, die hauptsächlich für Konsum- und Industrieprodukte verwendet werden. Aus diesen Zielen ergeben sich folgende Forschungsfragen, die in den Kapiteln [„Grundlagen“](#) und [„Potentielle Umweltauswirkungen“](#) beantwortet werden:

- Welchen Verlauf nahm die Produktion von PFAS von Beginn der 1970er bis heute? Wie wird der Umgang mit PFAS in Europa reguliert?
- Welche Substanzen der Stoffgruppe der per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen sind am häufigsten in Industrie- und Konsumprodukten vorzufinden? Welche gefährlichen Eigenschaften weisen PFAS auf?

---

In der vorliegenden Arbeit werden PFAS im Hinblick auf ihre physikochemischen Eigenschaften erklärt und beschrieben. Die potentiellen Gefahren, die von PFAS ausgehen, wie die Persistenz in der Umwelt, die Toxizität und die Fähigkeit zur Bioakkumulation werden näher beschrieben und zum besseren Verständnis werden Beispiele präsentiert. Die Bereiche und Sparten, in denen PFAS verwendet werden, werden im Laufe dieser Arbeit genannt, um daraus resultierend, die am häufigsten verwendeten PFAS zu identifizieren. Der geschichtliche Hintergrund dieser Substanzen ist Teil dieser Arbeit, um einen Überblick über die Produktionsmengen im Laufe der Jahre zu erhalten. Die Veränderung der Produktionsmengen wird auch graphisch dargestellt, um den LeserInnen einen besseren Überblick zu verschaffen.

Der zweite Themenblock beantwortet Fragen bezüglich der Auswirkungen dieser Chemikalien auf die Umwelt, im speziellen werden hier die Expositionspfade von PFAS entlang ihres gesamten Lebenszyklus identifiziert. Die Relevanz der einzelnen Expositionspfade im Vergleich zu den Gesamtemissionen, die bei den Expositionspfaden anfallen, wird analysiert. Die physikochemischen Eigenschaften von PFAS werden beschrieben und erklärt und die Bedeutung dieser Eigenschaften für die Umwelt soll im Zuge dessen auch geklärt werden. Die Frage welche PFAS am häufigsten in der Umwelt vorkommen wird in diesem Kapitel ebenfalls geklärt. Für diesen Themenblock haben sich folgende Forschungsfragen ergeben welche im Kapitel „[Grundlagen](#)“ bearbeitet werden.

- Welche Expositionspfade sind für PFAS entlang des gesamten Lebenszyklus bekannt (von der Herstellung bis zur Entsorgung)? Stellen Deponien eine Senke dar?
- In welchen Umweltkompartimenten und mit welchen Methoden können PFAS nachgewiesen werden? Wo findet eine Anreicherung statt?

Es wird ebenfalls versucht die möglichen Alternativen zu PFAS vorzustellen und diese im Hinblick auf ihre praktische Anwendung hin zu beleuchten. Am Beispiel der Firma „Gore TEX“ wird dieser Versuch unternommen und in weiterer Folge werden auch die Alternativen in Bezug auf ihre Umweltverträglichkeit kurz bewertet. Die Stockholm-Konvention bietet in diesem Zusammenhang einen Leitfaden und Empfehlungen, welche auch in der vorliegenden Masterarbeit dokumentiert werden und als Grundlage für die Schlussfolgerungen am Ende der Arbeit dienen. Die Stoffverbote, die im Zusammenhang mit persistenten organischen Schadstoffen (POPs) durch die Stockholm Konvention vorgeschlagen und laufend erweitert werden, betreffen auch PFAS. Die Vertreter dieser Stoffgruppe die davon betroffen sind und in Zukunft betroffen sein werden, sollen im Kapitel „[Rechtliche Grundlagen](#)“ vorgestellt werden.

Die bekannten Expositionspfade, die es für PFAS gibt, werden schließlich auf die in der verwendeten Literatur gemessenen Konzentrationen in verschiedenen Umweltkompartimenten und Lebensmitteln analysiert und verglichen und auf ihre Relevanz in Bezug auf die Gesamtemissionen bewertet. Diese Arbeit beschäftigt sich schließlich mit den in verschiedenen Umweltmedien vorgefundenen Konzentrationen dieser Stoffgruppe. Es wird darauffolgend über die bekannten Auswirkungen auf den menschlichen, tierischen und pflanzlichen Organismus berichtet und auf einzelne Untersuchungen in diesem Zusammenhang näher eingegangen. Messergebnisse von PFAS-Konzentrationen in einer Reihe von wichtigen Lebensmitteln wie

---

Milchprodukten, Fisch und Käse sind ebenfalls Teil dieser Arbeit und sollen einen Eindruck der derzeitigen Situation in unterschiedlichen Ländern vermitteln. Die bereits bekannten Folgen einer langfristigen Exposition mit bestimmten Vertretern dieser Stoffgruppe, sowie die vermuteten Folgen werden ebenfalls in dieser Masterarbeit vorgestellt.

Der letzte Themenblock, der in dieser Masterarbeit bearbeitet wird, soll Auskunft über die Situation in Bezug auf gängige Analysemethoden für per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen geben. Behandlungs- und Sanierungsmethoden für mit PFAS kontaminierte Umweltmedien, die bereits in der Praxis verwendet werden und Methoden, die sich noch in der Konzeptphase befinden, sollen ebenfalls im Laufe dieses Themenblocks vorgestellt werden. Nicht nur die Anwendung und Theorie dieser beiden Bereiche soll erläutert werden. Die Frage nach Effektivität und Praktikabilität in beiden Bereichen soll ebenso eine Rolle bei der Bearbeitung dieser Themen spielen wie die Beschreibung der einzelnen Methoden. Die Relevanz von PFAS in Verbindung mit Deponien und Kläranlagen soll schließlich auch mithilfe von Messergebnissen verschiedener Studien dargestellt und beschrieben werden. Im Zusammenhang mit dem letzten Themenblock haben sich folgende Forschungsfragen ergeben die im Kapitel [„Behandlungs- und Sanierungsmethoden“](#) adressiert werden.

- Welche Behandlungs- bzw. Sanierungsmethoden können auf Abwässer, kontaminierte Böden, Altlasten oder -ablagerungen angewandt werden?

Im abschließenden Kapitel des Ergebnisteils werden Behandlungs- und Sanierungsmethoden im Zusammenhang für mit PFAS kontaminierte Standorte vorgestellt. Es soll ein Überblick über in Verwendung stehende Methoden und noch in der Konzeptphase befindliche Methoden gegeben werden, um die Herausforderungen dieses Themas besser zu verstehen. Aufgrund des hohen Kosten- und Energieaufwands sind die Möglichkeiten in der Praxis sehr eingeschränkt. Eignung und Effektivität sowie die Herausforderungen, die es im Zusammenhang mit Analysemethoden und Sanierungs- und Behandlungsmethoden gibt, sollen verständlich gemacht werden.

Den Schlusspunkt dieser Arbeit stellt ein Fazit und Ausblick dar, wobei an dieser Stelle beschrieben werden soll, welche Entwicklungen es geben wird, oder könnte und wie sich diese auf den Umgang mit PFAS in Konsum- und Industrieprodukten auswirken würden. Der derzeitige Umgang und der Umgang in der Vergangenheit mit PFAS wird schließlich beschrieben und eventuelle Kritikpunkte werden angeführt.

## 2. Material und Methoden

Die vorliegende Masterarbeit wurde am Institut für Abfallwirtschaft an der Universität für Bodenkultur Wien erstellt. Diese Arbeit wurde ausschließlich mittels Literaturrecherche verfasst, es wurde keinerlei Primärforschung durchgeführt. Diese Arbeit beruht auf online abrufbaren Buchteilen und Fachartikeln sowie Präsentationen, die unter anderem mittels spezialisierten Suchplattformen wie „BOKU-LIT-Search“, „Science Direct“ und „Google Scholar“ abrufbar sind. Es wurde schließlich je nach Thema und Kapitel mithilfe des Schneeballsystems, Literatur gesucht und nach Inhalt

und Qualität bewertet und ausgewählt. Es wurde nach einschlägiger Recherche und Einarbeitung der für diese Arbeit relevanten Themen, eine weitere, vertiefende Literaturrecherche zum Thema durchgeführt, um die Arbeit zu finalisieren. Zusätzlich ermöglichten persönliche Mitteilungen von Mitarbeitern des Umweltbundesamtes Österreich einen Einblick auf aktuelle Entwicklungen in Bezug auf Gesetzgebung und Forschungsstand. Informationen von den Firmen ARCADIS und GORE-TEX ermöglichten es zusätzliche Hintergrundinformation in Bezug auf Behandlungs- und Sanierungsmethoden und Alternativen für PFAS einfließen zu lassen.

## 3. Grundlagen

### 3.1 Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen oder kurz PFAS werden mittlerweile seit mehr als 50 Jahren industriell produziert und finden sich in verschiedensten Bereichen wieder (BMU, 2019). Die Besonderheiten dieser Stoffgruppe prädestinieren sie für die Verwendung in verschiedensten Sparten und mittlerweile sind sie in vielen Lebensbereichen ständige Begleiter. Die Gründe hierfür sind vielfältig und als erstes sei hier die hohe thermische und chemische Stabilität erwähnt. Durch die hohe Stabilität der Kohlenstoff-Fluor-Bindung, welche eine der stabilsten Bindungen in der organischen Chemie ist, wird diese Stoffgruppe mit den oben erwähnten Eigenschaften für die Verwendung in Industrie- und Konsumprodukten, zum Beispiel als Zusatzstoff in Feuerlöschschäumen und als Beschichtung oft herangezogen (Fromme, 2018). Die folgenden Strukturformeln sollen den Aufbau dieser Substanzen verdeutlichen.

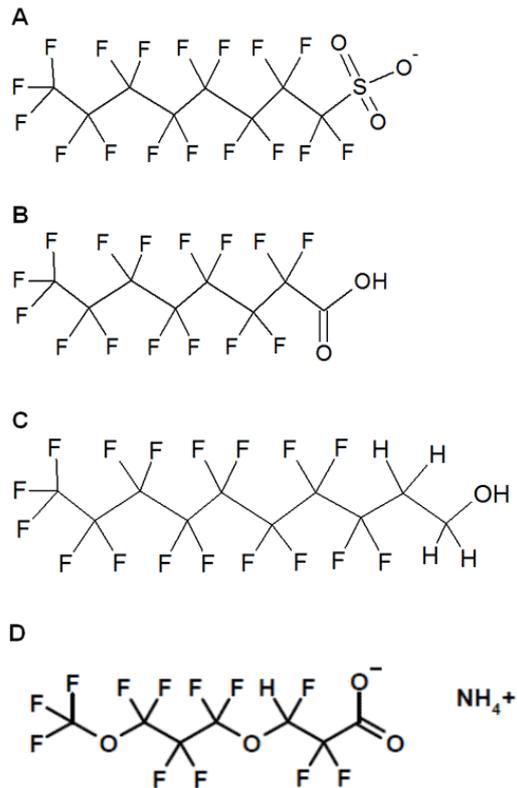


Abbildung 1: per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (Fromme, 2018)

Die einzelnen Buchstaben in dieser Abbildung bezeichnen unterschiedliche Vertreter dieser Stoffgruppe. Buchstabe A bildet Perfluorooctansulfonat (PFOS) ab, Buchstabe B zeigt die Perfluorooctansäure (PFOA). Buchstabe C stellt Perfluorooctylethanol (8:2 FTOH) dar und Buchstabe D zeigt das Ammoniumsalz der Perfluor-4,8-dioxa-3H-nonansäure (ADONA) (Fromme, 2018).

Weitere Eigenschaften, die die breite Anwendung dieser Stoffe ermöglichen sind die fett-, wasser- und schmutzabweisenden Eigenschaften, die hohe Gleitfähigkeit und die gute Eignung als Emulgatoren bei verschiedenen Prozessen. Die Verwendung zur Oberflächenbehandlung von Textilien macht den Großteil der Einsatzgebiete aus, außerdem werden PFAS zur Verringerung der Oberflächenspannung in wässrigen Systemen und Sprühlacken verwendet. Durch diese Eigenschaft haben PFAS eine stark benetzende Wirkung, was den Einsatz im Bereich der Insektizide, also Spritzmitteln und außerdem bei Sprühlacken erklärt. Die galvanische Industrie und die Fotoindustrie verwenden ebenfalls PFAS für ihre Zwecke (Gellrich, 2014). Es folgt eine Auflistung der Industriezweige und Bereiche in denen PFAS verwendet werden, allerdings ohne Anspruch auf Vollständigkeit:

- Imprägnierung von Textilien
- Imprägnierung von Teppichen und Möbeln
- Optimierung von Feuerlöschschäumen
- Beschichtung von Papier oder Verpackung

- 
- Tenside
  - Emulgatoren bei unterschiedlichen Prozessen
  - Fotoindustrie
  - galvanische Industrie
  - Luft- und Raumfahrt

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen sind organische Verbindungen aus verschiedenen langen Kohlenstoffketten. Man unterscheidet hier zwischen vollständig fluorierten, also perfluorierten und teilweise fluorierten Verbindungen, den sogenannten polyfluorierten Alkylsubstanzen (Gellrich, 2014). Als Fluorierung bezeichnet man den Austausch von Wasserstoffatomen durch Fluoratome. Die Bezeichnung PFAS, also per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen, ist als Oberbegriff zu verstehen, man spricht im Zusammenhang mit dieser Stoffgruppe oft von PFC, perfluorierten Chemikalien, oder PFT, perfluorierten Tensiden, wobei in diesem Zusammenhang meist nur die Rede von PFOS, oder PFOA die Rede ist (Stahl, 2013). Aus Gründen der Einfachheit wird in dieser Arbeit vorwiegend die Bezeichnung PFAS verwendet.

Die Länge der Kohlenstoffketten ist eine weitere wichtige Unterscheidung innerhalb der Stoffgruppe, welche Auskunft über das jeweilige Umweltverhalten von PFAS gibt. In Abbildung 1 ist die unterschiedliche Länge der Kohlenstoffketten gut ersichtlich und die Bedeutung dieser Unterscheidung soll nun erläutert werden. Kurzkettige Verbindungen sind sehr mobil, das heißt diese Stoffe sind, einmal in der Umwelt freigesetzt, in der Lage sehr schnell durch den Boden ins Grundwasser zu diffundieren und gegebenenfalls große Entfernungen zurückzulegen (UBA, 2018). Gellrich (2014) spricht von kurzkettigen Verbindungen bei weniger als 7 Kohlenstoffketten und definiert langkettige PFAS, als Verbindungen mit mehr als 11 Kohlenstoffketten. Langkettige Verbindungen adsorbieren im Gegensatz zu kurzkettigen sehr stark an Boden und verbleiben dort für lange Zeit. In der Literatur spricht man in diesem Zusammenhang von Retention (UBA, 2018). Diese Aussagen werden außerdem durch das Vorfinden von unterschiedlichen PFAS bestätigt, kurzkettige Verbindungen werden vor allem in Wasser vorgefunden und langkettige hauptsächlich in Sedimenten. Eine wichtige Unterscheidung innerhalb der Stoffgruppe ist auch die Erscheinungsform, in der diese Verbindungen auftreten können. Hierbei wird zwischen polymeren und die nichtpolymeren Formen unterschieden. PTFE, oder besser bekannt unter dem Markennamen Teflon, ist ein häufig eingesetzter Vertreter der polymeren Erscheinungsform. PFOS und PFOA, allgemein die bekanntesten Vertreter von PFAS sind Vertreter der nichtpolymeren Erscheinungsform (Gellrich, 2014).

Durch die bereits in diesem Kapitel dargestellten Strukturformeln und die allgemeine Beschreibung dieser Stoffgruppe, kann jetzt auf den grundsätzlichen Aufbau dieser Verbindungen kurz eingegangen werden. PFAS bestehen wie schon erwähnt aus verschiedenen langen Kohlenstoffketten, welche hydrophob sind. PFT weisen zusätzlich eine hydrophile Kopfgruppe auf, wie in Abbildung 1, Buchstabe A, ersichtlich. Das Vorhandensein einer hydrophoben Kohlenstoffkette und einer hydrophilen Kopfgruppe, verleiht diesen Stoffen amphiphilen Charakter (Wildner, 2012). Die Strukturformel von PFOS, Abbildung 1, Buchstabe A, zeigt die vollständige Fluorierung

und die Kohlenstoffkettenlänge, wie auch die hydrophile Kopfgruppe dieser Verbindung.

**Tabelle 1:** KOH-Werte und molekulare Massen von PFAS

Substanz	K <sub>ow</sub> -Wert	molekulare Masse
<b>PFOS</b>	n.b. (Reinhardt, 2010), 4,4 (est.) (Wildner, 2012)	500,130 g*mol <sup>-1</sup>
<b>PFOA</b>	n.b. (Reinhardt, 2010)	414,068 g*mol <sup>-1</sup>
<b>PFOSA</b>	5,8 (Larson und Giovalle, 2015)	499,14 g*mol <sup>-1</sup>
<b>PFHxS</b>	3,16 (est.) (Pubchem, 2019)	400,115 g*mol <sup>-1</sup>
<b>8:2 FTOH</b>	4,88-6,14 (Reinhardt, 2010)	464,119 g*mol <sup>-1</sup>

Die in Tabelle 1 angeführten Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten, kurz K<sub>ow</sub>-Werte geben die Wasser- und Fettlöslichkeit der Chemikalie an, beziehungsweise wie schnell sich die untersuchte Substanz in Fettgewebe von Lebewesen anreichert. Dieser Wert ist verknüpft mit dem Biokonzentrationsfaktor (BCF). In diesem Zusammenhang gilt:

- Je fettlöslicher die Substanz ist, desto eher akkumuliert sie in Lebewesen, vor allem in proteinreichem Gewebe.
- Je wasserlöslicher die Substanzen sind, umso schneller werden sie aus dem Körper ausgeschieden, daher besitzen sie ein geringeres Bioakkumulationspotential.

Für die Beurteilung von persistenten organischen Schadstoffen (POPs) spielt dieser Wert eine wichtige Rolle ("Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient," 2019). Der K<sub>ow</sub>-Wert hat große Bedeutung im Bereich der Ökotoxikologie und wird häufig als Maß für die Lipophilie einer Substanz verwendet, außerdem liefert er in Bezug auf die Fähigkeit zur Bioakkumulation von Substanzen wichtige Informationen. Außerdem gibt er über die akute Toxizität vieler Chemikalien Auskunft. Niedrige Kow-Werte bedeuten eine höhere Wasserlöslichkeit (Hydrophilie), höhere hingegen ansteigende Fettlöslichkeit (Lipophilie) (Fent, 2013). Im Zusammenhang mit Bioakkumulation gibt es noch weiterführende Informationen im weiteren Verlauf der Arbeit.

### 3.2 Entwicklung der Produktionsmengen

Für den Zeitraum zwischen 1970 und 2002 geben Busch et.al eine Gesamtproduktion von PFCA von 122.500t an, wobei im Jahr 2000 die höchste Produktionsmenge, mit 4650t erreicht wurde. Paul et al. (2009) geben in ihrer Arbeit für die Jahre zwischen 1970 und 2002, allein für PFOFS, eine Gesamtproduktionsmenge von mehr als 100.000t an. In Abbildung 3 sind die Produktionsmengen PFOSF in den Jahren zwischen 1970 und 2002 ersichtlich (Paul et al. 2009). An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass Perfluorooctansulfonylfluorid (PFOSF) als Ausgangsprodukt für viele PFAS verwendet wurde bzw. wird (Busch et al. 2009). Die grafische Darstellung der Produktionsmengen von PFOSF soll den LeserInnen einen Überblick über die Entwicklung der Produktionsmengen im Laufe der Jahre geben.

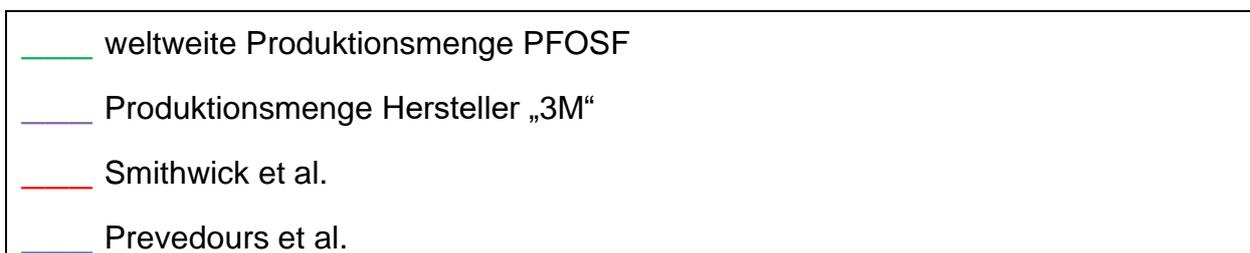
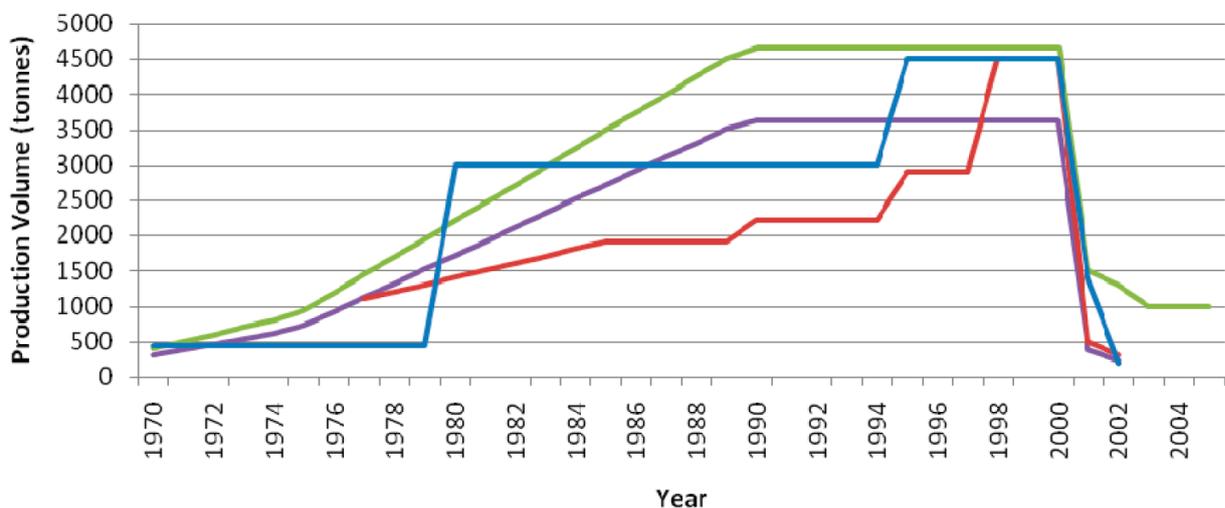


Abbildung 2: Produktionsmengen PFOSF

Wie man in der Grafik von Paul et al. (2009) sehen kann ist die Produktion von PFOSF bis 1990 konstant gestiegen und zwar um ca. 25% pro Jahr (weltweite Produktionsmenge PFOSF) und blieb dann bis zur Produktionseinstellung im Jahre 2001 konstant. Der weltweit größte Produzent von PFOSF, das Unternehmen 3M, traf in diesem Jahr die Entscheidung die Produktion einzustellen und das spiegelt sich in

der Grafik wider. Die grüne Linie zeigt die weltweite Produktion von PFOSF und die violette Linie zeigt die Produktionsmenge von 3M. Der rote und blaue Verlauf zeigt die Untersuchungen von Smithwick et al. und Prevedouros et al. Diese Wissenschaftler gingen allerdings von einem Ende der Produktion von PFOSF aus, was den unterschiedlichen Verlauf nach 2001 erklärt (Paul et al. 2009). Die Entscheidung zur Einstellung der Produktion von PFOSF erfolgte auf freiwilliger Basis (Gellrich, 2014). Seit dem Jahr 2002 produziert das italienische Unternehmen Miteni den größten Anteil dieser Substanz (UBA, 2009).

Die jährliche Produktion von PFCA beläuft sich auf 4400-8800t und diese Substanzen zeichnen sich auch durch die oben erwähnten Eigenschaften aus, die sie für Industrie- und Konsumprodukte so interessant machen. Busch et al. (2009) erwähnen in ihrer Arbeit, dass 3200-7300t von der jährlichen Gesamtproduktion durch direkte Emissionen wieder in die Umwelt gelangen, dazu im Kapitel „[Expositionspfade und Nachweis in Umweltproben](#)“ mehr.

Der weltweite Verbrauch von fluorierten Polymeren, wie zum Beispiel PTFE, Markenname Teflon™, betrug im Jahr 1997 rund 80.000t, wobei die jährliche Wachstumsrate bei ca. 7 % lag (Fromme et al. 2006).

Abschließend soll nun die Häufigkeit der Verwendung von PFAS in verschiedenen Bereichen grafisch dargestellt werden, damit soll die Frage beantwortet werden wofür PFAS verwendet werden und in welchem Ausmaß.

Wie bereits erwähnt ist die Oberflächenbeschichtung von Textilien das häufigste Anwendungsgebiet für PFAS, die Beschichtung von Papier und Verpackungsmaterialien ist mit 33% ebenfalls ein wichtiger Verwendungszweck. Die Verwendung im Bereich der Tenside und bei Beschichtungen im industriellen Bereich ist mit 15% ebenfalls ein häufiger Verwendungszweck.

Mit 3% ist die Verwendung als Zusatzstoff in Feuerlöschschäumen, auch auf Grund gesetzlicher Rahmenbedingungen der seltenste Verwendungszweck (Busch et al. 2009).

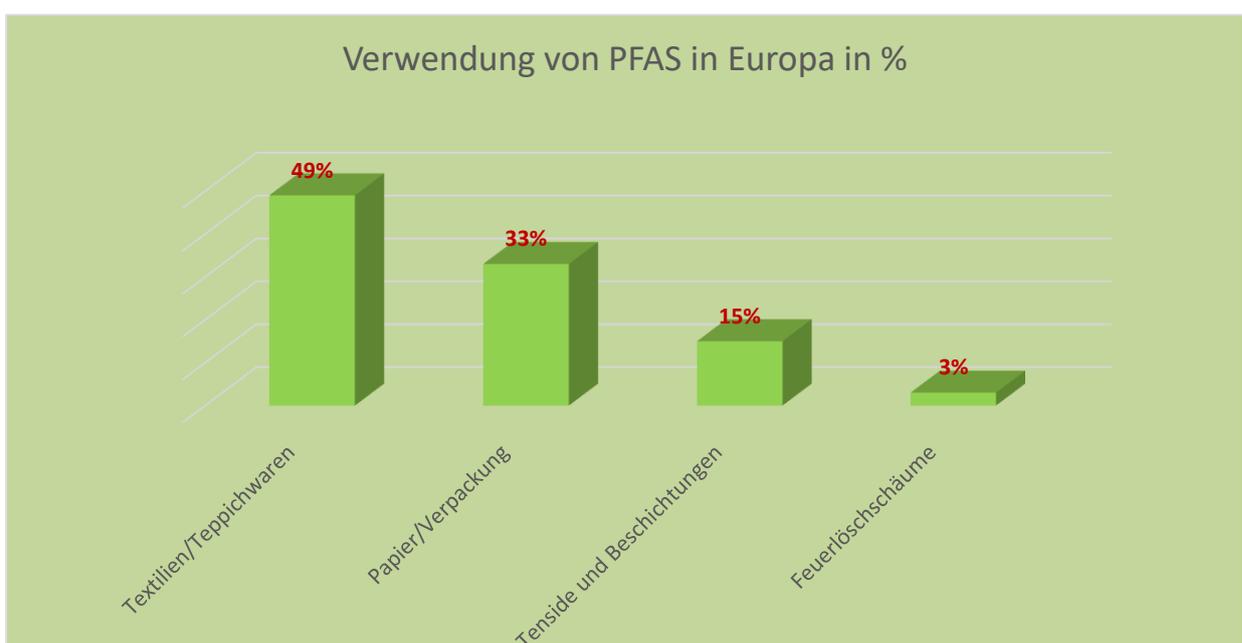


Abbildung 3: Verwendung von PFAS in Europa auf Basis von Schultz et al. (2003)

### 3.3 Herstellungsmethoden

Im Folgenden werden zwei der gängigsten Herstellungsverfahren näher beschrieben, deren Ablauf soll schematisch dargestellt werden und die jeweiligen Zwischen- und Endprodukte sind in den Darstellungen angeführt.

#### 3.3.1 Telomerisierung

Die Telomerisierung, beziehungsweise Telomerisation ist ein spezielles chemisches Syntheseverfahren, das ausgehend von Tetrafluorethylen ( $C_2F_4$ ) vor allem fluoriierte Monomere herstellt (UBA, 2009). Tetrafluorethylen wird im ersten Schritt des Verfahrens mit Jod und Jodpentafluorid umgesetzt. Daraus entsteht schließlich das Telomer, Pentafluoriodethan, welches darauffolgend mehrere Male mit Tetrafluorethylen reagiert. Die linear aufgebauten Jodalkane, die aus diesen Reaktionen hervorgehen, unterscheiden sich in Bezug auf die Alkylkettenlängen um jeweils 2 Kohlenstoffatome (Fromme et al. 2006).

Abschließend wird Ethylen zugegeben, um schließlich Perfluoralkyljodide zu erhalten, welche Zwischenprodukte für die Herstellung einer Reihe von PFAS sind. Die Reaktion erfolgt gezielt so, dass mehrheitlich Substanzen mit Alkylketten besetzt mit 8 Kohlenstoffatomen als Ergebnis am Ende des Prozesses stehen (Fromme et al. 2006). Gellrich (2014) schreibt in ihrer Dissertation, dass bei der Telomerisierung auch Substanzen mit einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffatomen hergestellt werden können. In Abbildung 4 ist der Prozess der Telomerisierung mit Zwischen- und Endprodukten dargestellt.

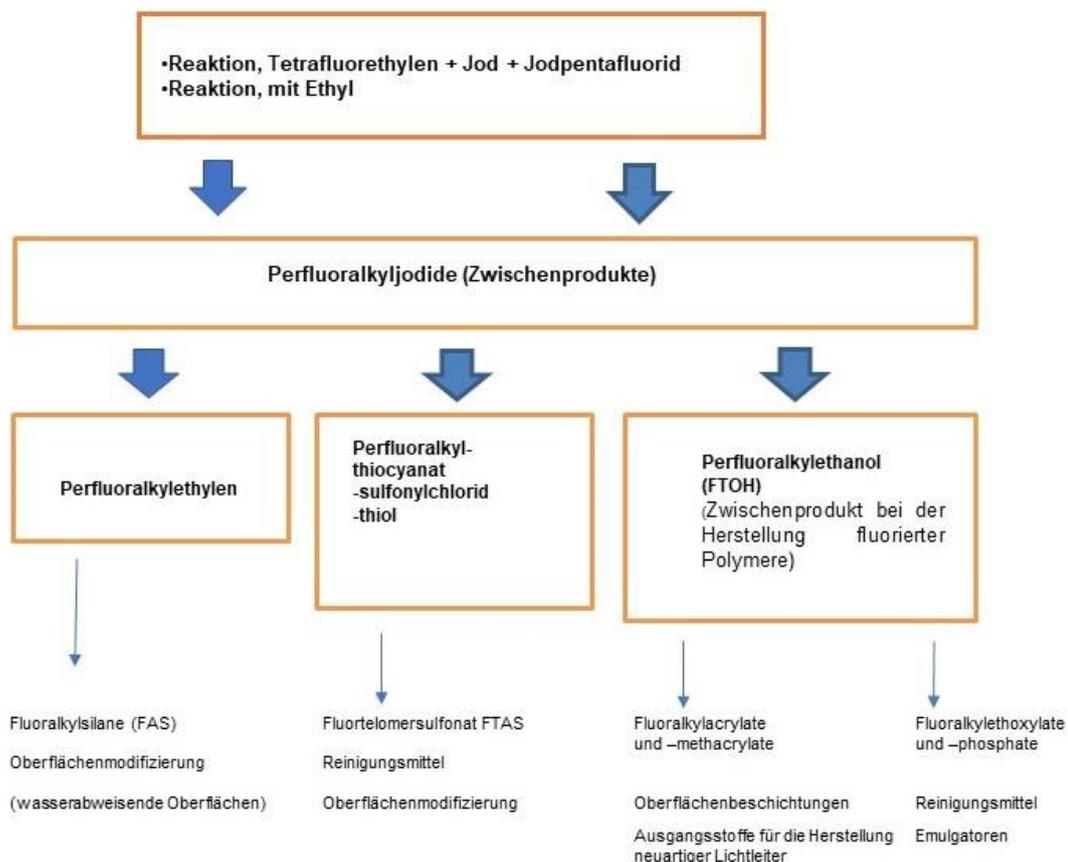


Abbildung 4: Telomerisierung auf Basis von Fromme et al. (2006)

### 3.3.2 Elektrochemische Fluorierung

Die elektrochemische Fluorierung ist neben der Telomerisierung das zweite Verfahren mit dem PFAS hergestellt werden können (Gellrich, 2014). Die elektrochemische Fluorierung mit wasserfreiem Fluorwasserstoff war die Methode mit der erstmalig PFAS im industriellen Maßstab hergestellt wurden. Diese Methode wurde bereits 1941 von J.H. Simmons entwickelt und ist eine Elektrolyse von organischen Substraten in Verbindung mit einer Nickelanode in wasserfreier Flusssäure (Fromme, 2006). Als Ausgangsstoffe dienen im Zusammenhang mit der elektrochemischen Fluorierung meist Alkylsulfonfluoride, welche in flüssigem und wasserfreiem Fluorwasserstoff dispergiert werden und mittels elektrochemischem Verfahren erfolgt schließlich der Austausch der Wasserstoffatome durch Fluoratome (Gellrich, 2014). Dieses Verfahren bietet mehrere Vorteile, zu diesen zählen trotz einer relativ geringen Ausbeute von 35-40%, die Kosten-Nutzen-Relation, sowie das Bestehenbleiben der funktionellen Gruppen (Fromme et al. 2006).

Gellrich (2014) hält in ihrer Dissertation auch fest, dass es im Zusammenhang mit der elektrochemischen Fluorierung öfters zu Fragmentierungen und Umlagerungen kommt. Die Endprodukte enthalten bis zu 30% Nebenprodukte, wie zum Beispiel verzweigte Isomere und PFAS verschiedener Kettenlängen, wobei der Anteil der Nebenprodukte vom Grad der Aufreinigung abhängt. Fromme et al. (2006), sprechen in ihrer Arbeit von einer Degradation der Alkylkette im Zusammenhang mit den entstehenden Nebenprodukten. Es folgt nun, wie schon bei der Beschreibung des Verfahrens der Telomerisierung eine Veranschaulichung des Verfahrens der elektrochemischen Fluorierung mit dem Ausgangsstoff Octansulfonfluorid.

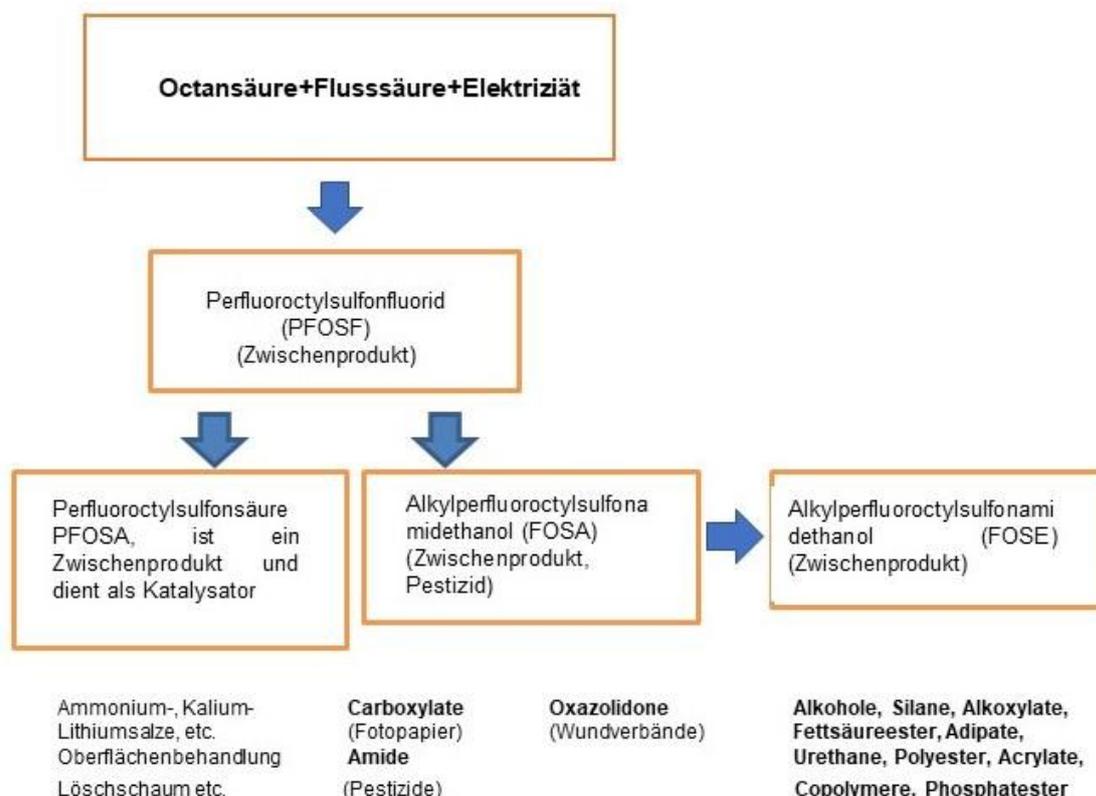


Abbildung 5: elektrochemische Fluorierung auf Basis von Fromme et al. (2006)

### 3.4 Umweltverhalten und gefährliche Eigenschaften

Ein Problem für den Umgang mit PFAS ist die große Anzahl an Vertretern dieser Stoffgruppe und der mangelhafte Informationsstand, der für die meisten PFAS zutrifft. Über 4000 Stoffe sind bekannt und nur 25 wurden in den letzten Jahren genauer untersucht. Unter anderem sind auch PFOS und PFOA unter diesen Stoffen, deren Umweltverhalten und Toxizität bereits bekannt sind (Scheringer, 2018). Die Verwendung von PFAS in vielen Konsum- und Industrieprodukten bringt mit sich, dass einerseits durch Produktionsprozesse, andererseits durch die Verwendung und Entsorgung, PFAS in die Umwelt gelangen können und dort aufgrund ihrer Eigenschaften nachhaltigen Schaden anrichten (Gellrich, 2014). In Kapitel 5 „[Expositionspfade und Nachweis in Umweltproben](#)“ werden die Medien in welchen PFAS gefunden wurden beschrieben, an dieser Stelle sollen ausschließlich die Umweltauswirkungen näher erläutert werden. Laut Gellrich, (2014), sind PFOS und PFOA toxikologisch am relevantesten, deswegen beschränkt sich dieser Teil der Arbeit hauptsächlich auf diese zwei Vertreter der Stoffgruppe der per und polyfluorierten Alkylsubstanzen.

Im Zusammenhang mit dem Umweltverhalten von PFAS spielen mehrere Faktoren eine Rolle die ebenfalls kurz zusammengefasst werden sollen. Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen zählen zu den persistenten organischen Schadstoffen, wie im Kapitel „[Rechtliche Grundlagen](#)“ noch erläutert wird. Die einzelnen Unterteilungen sollen an dieser Stelle zum besseren Verständnis nochmal kurz aufgelistet werden.

- sehr persistent, sehr bioakkumulativ (vPvB)
- persistent, bioakkumulativ, toxisch (PBT)
- krebserregend
- mutagen
- ebenso besorgniserregende Eigenschaften (Biegler-Engler et al. 2017a)

Laut ECHA sind die Bedenken bezüglich PFAS, im speziellen in Bezug auf die Vertreter der Stoffgruppe, welche die vPvB-Kriterien erfüllen groß. Kurzfristig konnten unter Laborbedingungen zwar keine nachteiligen Auswirkungen festgestellt werden, allerdings bleibt die Möglichkeit von langfristigen unvorhersehbaren Folgen („PBT assessment,“ 2020).

Das Umweltverhalten von PFAS ist nicht nur auf Grund der Kohlenstoffkettenlänge und der funktionellen Gruppe, der sie angehören variabel, unter anderem eine wichtige Rolle spielt der  $K_{ow}$ -Wert der bereits anhand von Tabelle 1 im Kapitel „[Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen](#)“ kurz beschrieben wurde. Konkret gibt dieser Wert Auskunft über das Verhältnis von Lipophilie und Hydrophilie, was Auskunft darüber gibt wie hoch das Bioakkumulationspotential einer Substanz ist (Wildner, 2012). Ist dieser Wert niedrig löst sich der Stoff gut in Wasser, ist er hoch löst sich die Substanz gut in proteinreicher, fettiger Umgebung und reichert sich somit eher in Organismen an („Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient,“ 2019). Dieser Wert ist bei PFAS häufig nicht bestimmbar, oder es existieren nur Schätzwerte, das ist der Fall, wenn eine dritte Phase hinzukommt, das ist bei PFAS der Fall (Wildner, 2012). Die hohe thermische und chemische Stabilität, die die Persistenz dieser Stoffgruppe ermöglicht, sowie die

---

Toxizität und die Einflussfaktoren auf die Bioakkumulation, sowie deren Folgen sollen im folgenden Kapitel nun näher erläutert werden.

### 3.4.1 Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität

PFAS können beispielsweise in Kläranlagen während der biologischen Reinigung nicht abgebaut werden, an dieser Stelle kommt es zu Umwandlungsprozessen, die eventuell abbaubare Vorläuferverbindungen, sogenannte polyfluorierte Substanzen, in perfluorierte Substanzen, also nicht abbaubare Substanzen transformieren. Die Persistenz dieser Stoffgruppe stellt ein Problem im Umgang mit PFAS dar (UBA, 2018). Die Nichtabbaubarkeit von PFAS kommt durch den Abschirmungseffekt der Fluoratome, die den Platz der Wasserstoffatome eingenommen haben, zustande. Fluoratome blockieren nukleophile Angriffe auf die Kohlenstoffketten. Zu den stabilsten organischen Verbindungen in diesem Zusammenhang zählen hochfluorierte Alkane (Biegler-Engler et al. 2017). Es gibt keine andere Stoffgruppe, die so häufig und vielfältig verwendet wird, die so eine hohe chemische Stabilität aufweist wie PFAS (Scheringer, 2018).

Der Nachweis in belebter und unbelebter Natur von PFAS erfolgte bereits in vielen Untersuchungen und PFOA und PFOS gefolgt von FOSA sind die Vertreter der Stoffgruppe die am häufigsten festgestellt werden konnten. PFOS wurde am häufigsten in biologischen Proben nachgewiesen und PFOA wurde vor allem in Ozeanen festgestellt, in Luftuntersuchungen wurden vor allem Fluortelomere und Sulfonamidethanole festgestellt (Fromme, 2006). Die Verbindungen sind so stabil, dass sie, zum Teil über sehr lange Zeiträume nicht, oder nur kaum abgebaut werden (Scheringer, 2018). Die Unterschiede in Bezug auf die Fundorte können mit dem variablen Umweltverhalten und den unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften der einzelnen Stoffe erklärt werden (Fromme, 2006).

Neben der Persistenz, die viele PFAS aufweisen, ist die Fähigkeit zur Bioakkumulation sowie der Biomagnifikation einiger Vertreter dieser Stoffgruppe ein weiteres Problem, das an dieser Stelle erläutert werden soll (UBA, 2009). Einmal in der Umwelt freigesetzt akkumulieren PFOS und PFOA in Lebewesen und das vor allem an Proteinen in Leber und Blutplasma, sie wurden ebenfalls vielfach in aquatischen Systemen nachgewiesen (Fromme, 2006). Die Anreicherung entlang der Nahrungskette, die sogenannte Biomagnifikation und die Anreicherung im menschlichen, tierischen und pflanzlichen Organismus, sowie in aquatischen Systemen bieten PFAS vielfältige Verbreitungswege und sind Grund für das weltweite Vorkommen dieser Chemikalien (UBA, 2018, Gellrich, 2014).

Das unterschiedliche Verhalten von kurz- und langkettigen PFAS wurde bereits einleitend erwähnt und soll an dieser Stelle nochmal hervorgehoben und präzisiert werden. Kurzkettige Verbindungen sind sehr mobil in Wasser, was den Nachweis von PFAS in unbesiedelten Gebieten, Polarregionen und der Tiefsee erklärt (Scharf et al. 2019). Verbindungen mit weniger als 7 Kohlenstoffketten zählen zu den kurzkettigen PFAS und diese, so stellt es Gellrich (2014) in ihrer Dissertation fest, aufgrund mehrerer Faktoren schneller durch den Boden in das Grundwasser gelangen. Einerseits ist, wie bereits erwähnt die Länge der Kohlenstoffkette entscheidend was konkret bedeutet, dass PFAS mit einer Kettenlänge von zum Beispiel 5 C-Einheiten, sehr schnell ins Grundwasser diffundieren. Verbindungen mit einer längeren Kohlenstoffkette verbleiben mehrere Wochen bis Jahre im Boden. Die funktionelle



- 
- Oberflächenwasser PFOA
  - Boden PFOS
  - Pflanzen PFHpA, PFOA

Die gemessenen Konzentrationen fielen geringer aus, als in industrialisierten Ländern. Vergleichbare Untersuchungen in Deutschland, oder den USA stellten in diesem Zusammenhang höhere PFAS-Konzentrationen fest (Dalahmeh et al. 2018).

Die Fähigkeit von PFAS zur Bioakkumulation, das heißt zur Anreicherung in Organismen unter anderem auch landwirtschaftlichen Nutzpflanzen birgt die Gefahr, dass PFAS in den menschlichen Nahrungskreislauf gelangen. Ghisi et al. (2019) haben aus diesem Grund untersucht, ob und warum sich verschiedene PFAS in Pflanzen anreichern. Der direkte Zusammenhang zwischen Konzentrationen im Boden und der Akkumulation in Pflanzen wird laut den Wissenschaftlern bereits in bestehender Literatur nahegelegt. Weiters spielt die Kettenlänge der Verbindungen, die dazugehörige funktionelle Gruppe und die Pflanzenart, sowie das Pflanzenorgan eine Rolle im Zusammenhang mit diesem Thema (Ghisi et al. 2019).

Niedrige Konzentrationen von PFOA und PFOS wurden in geschälten Kartoffeln gefunden, sowie in Getreidesamen. In Bezug auf die Kettenlänge der PFAS konnte festgestellt werden, dass kurzkettige Vertreter dieser Stoffgruppe vor allem in Blattgemüse akkumulieren und das in hohen Konzentrationen. Unterschiede wurden ebenfalls im Zusammenhang mit dem Aufbau der untersuchten Böden festgestellt, vor allem der organische Anteil im Boden scheint hier eine Rolle zu spielen. Die AutorInnen prognostizieren hier eine Reihe von Herausforderungen für die Versorgung zukünftiger Generationen mit sicheren Lebensmitteln (Ghisi et al. 2019).

Der erste Schritt, um sicherere landwirtschaftliche Produkte zu erzeugen ist laut den Verantwortlichen dieser Untersuchung die Expositionspfade von PFAS zu identifizieren die ins Wasser für die Bewässerung führen und somit in den Boden. Die Wissenschaftler erwähnen in diesem Zusammenhang ebenfalls die Problematik, dass im Falle einer Nähe zu Flughäfen, Feuerlöschübungsplätzen, Industriebetrieben und Deponien der landwirtschaftlichen Flächen, ein erhöhtes Risiko einer Kontamination besteht. Die Verwendung von Klärschlämmen zur Düngung von landwirtschaftlichen Böden, sollte als mögliche Quelle der Verunreinigungen im Zusammenhang mit PFAS in Betracht gezogen werden. Die Verfütterung von Pflanzenrückständen wie Mais, trägt ebenfalls zu Kontamination der Nahrungsmittel bei, wie die Erzeugung von Gemüse mithilfe von Hydrokulturen in belasteten Gebieten. Diese Faktoren und Maßnahmen zu vermeiden, sollte einen Beitrag dazu leisten Konzentrationen von PFAS im menschlichen Nahrungskreislauf zu minimieren (Ghisi et al. 2019).

Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung der Belastung landwirtschaftlicher Böden mit PFAS ist laut Ghisi et al. (2019), die Implementierung von Phytoremediation, das heißt die Bepflanzung mit Bäumen, welche die PFAS aufnehmen und somit die Konzentrationen im Boden verringern (Ghisi et al. (2019). Die Ergebnisse der Studie zeigen, dass die Kontamination landwirtschaftlicher Böden, unter anderem durch mit PFAS belastetem Bewässerungswasser erfolgt. Die Verwendung von Klärschlamm zu Düngungszwecken, oder die Verwendung von Industrieabfällen als

---

Bodenverbesserungsmittel, sind weitere potenzielle Ursachen für die Belastung mit PFAS (Ghisi et al. (2019).

Die Aufnahme von PFAS durch Pflanzen wird durch mehrere Faktoren beeinflusst: (Ghisi et al. 2019)

- Kettenlänge
- Funktionelle Gruppe (Carbonsäure, Sulfonsäure, Sulfonsäureamid) (Gellrich, 2014)
- Pflanzenart
- Wachstumsmedium (Hydrokultur, Boden)

Der organische Bodenanteil spielt bei der Aufnahme von PFAS laut den Verantwortlichen eine wichtige Rolle. Die als Ersatz für langkettige PFAS, nun verwendeten kurzkettigen Verbindungen siehe auch „[Nachweise in Fischmehl, -futtermittel, -öl und Fischen](#)“, reichern sich vor allem in Blättern von Pflanzen an, langkettige hingegen vor allem in Wurzeln. Ghisi et al. (2019), halten abschließend fest, dass die Komplexität dieses Themas, im Speziellen, die Interaktionen zwischen PFAS und Boden, sowie zwischen PFAS und Pflanzen, weitere Forschung notwendig macht. Die Rolle der einzelnen Faktoren, die die Aufnahme von PFAS durch Pflanzen beeinflussen, müssen genauer abgeklärt werden um die Belastung des Menschen durch PFAS zu reduzieren (Ghisi et al. 2019).

Das folgende Kapitel soll nun darüber aufklären wie der beschriebenen Problematik in Bezug auf PFAS aus rechtlicher Sicht begegnet wird und welche Mechanismen hier entscheidend sind. Außerdem soll über konkrete Regelungen in Bezug auf PFAS berichtet werden, etwaige Herausforderungen für zukünftige Entscheidungen sollen ebenfalls kurz skizziert werden.

### 3.5 Rechtliche Grundlagen

Mittlerweile werden 2 PFAS, PFOS und PFOA durch das Stockholmer-Übereinkommen geregelt und zwar aufgrund ihrer persistenten, bioakkumulativen und toxischen Eigenschaften. Weitere besorgniserregende Eigenschaften, wie Auswirkungen auf die Fortpflanzung, sowie kanzerogene Eigenschaften, werden nicht nur durch das Stockholmer-Übereinkommen geregelt, sondern auch durch die europäische Chemikalienverordnung (REACH), sowie durch die CLP-Verordnung. Internationale Bemühungen der OECD/UNEP global PFC group (“Portal on Per and Poly Fluorinated Chemicals,” 2020), umweltfreundlichere und weniger bedenkliche Alternativen voranzutreiben werden auch von nationalen Organisationen wie vom deutschen Umweltbundesamt unterstützt (UBA, 2018a

#### 3.5.1 Stockholmer-Übereinkommen

Das Stockholmer-Übereinkommen für persistente organische Schadstoffe (POPs) ist ein Übereinkommen von internationalem Ausmaß in Bezug auf Verbots- und Beschränkungsmaßnahmen für POPs. Diese stellen aufgrund ihrer biologischen und

physikalisch-chemischen ein globales Problem dar, sodass der Umgang mit diesen gefährlichen Stoffen auch nur auf internationaler Ebene gelöst werden kann. Die UNEP, das Umweltprogramm der Vereinten Nationen, arbeitete bereits seit 1998 an einem internationalen Übereinkommen bezüglich dieser Schadstoffe. Im Jahr 2001 wurde das Stockholmer Übereinkommen beschlossen, bevor es schließlich 2004 in Kraft trat. Alle Staaten, die es unterzeichneten, erkannten somit dessen rechtliche Gültigkeit an.

180 Staaten haben das Übereinkommen bisher unterzeichnet, wobei alle 2 Jahre eine Vertragsstaatenkonferenz stattfindet, bei der über die Aufnahme weiterer Stoffe entschieden wird. Die Staaten haben nationale Berichtspflichten über die bestehenden Emissionen zu erfüllen und nationale Aktionspläne müssen ausgearbeitet werden.

Die EU hat das Stockholm Übereinkommen mittels Verordnung (EU) 2019/1021 umgesetzt. Unter Anhang A fallen jene Stoffe deren Verwendung und Herstellung im EU-Raum verboten sind, für diese Arbeit ist an dieser Stelle PFOA relevant, das in diesem Anhang zu finden ist (UBA, 2019). Bei der 9. Vertragsstaatenkonferenz im Jahr 2019 wurde PFOA, dessen Salze und verwandte Stoffe in Anhang A gelistet (Stockholm Convention<sup>2</sup>, 2019). In Anhang B gelistete Chemikalien müssen unter bestimmten Vorgaben und Beschränkungen verwendet und produziert werden, in diesem Anhang ist PFOS gelistet. Im Anhang C (unbeabsichtigte Herstellung) gelistete Chemikalien unterliegen einer Verpflichtung zur Überwachung, sowie einer Verringerung der Freisetzung in die Umwelt (UBA A, 2019).

Das Wissen über diese Art von Schadstoffen, die eine wachsende Bedrohung für den Menschen und die Umwelt darstellen, war Grundlage für dieses internationale Vorgehen (Stockholm Convention, 2019). Für PFOS, deren Salze, sowie PFOSF sind in Anhang B (Beschränkung), zulässige Verwendungszwecke, sowie spezifische Ausnahmen aufgelistet.

Für PFOS gilt laut Stockholmer Übereinkommen folgendes:

- **Zugelassene Verwendungszwecke**
  - fototechnische Anwendungen
  - photoresistente und entspiegelnde Beschichtungen für Halbleiter
  - Ätzmittel für Verbundhalbleiter und Keramikfilter
  - Hydraulikflüssigkeiten für die Luftfahrt
  - Metallgalvanisierung (Hartmetallgalvanisierung) nur in geschlossenen Kreisläufen
  - Bestimmte medizinische Geräte (wie Ethylentetrafluorethylen Copolymer (ETFE) -Schichten und strahlenundurchlässige ETFE-Herstellung, In-vitro-Diagnostika und CCD-Farbfilter)
  - Feuerlöschschäume
  - Insektenköder zur Bekämpfung von Blattschneidameisen von *Atta spp.* und *Acromyrmex spp.*
- **Spezielle Ausnahmen:**
  - Fotomasken in der Halbleiter- und Flüssigkristallanzeige (LCD) Branche
  - Metallgalvanisierung (Hartmetallgalvanisierung)

- 
- Metallgalvanisierung (Dekorativgalvanisierung)
  - Elektrische und elektronische Teile für einige Farbdrucker und Farbkopierer
  - Insektizide für die Kontrolle von importierten roten Ameisen und Termiten
  - Chemisch betriebene Ölförderung
  - Leder und Bekleidung
  - Textilien und Polsterung
  - Papier und Verpackung
  - Beschichtung und Beschichtungszusätze
  - Gummi und Kunststoffe

Die Produktion und die Verwendung von PFOS, dessen Salze und PFOSF soll von jedem, der nicht die oben vorgegebenen Punkte erfüllt, eingestellt werden. Diese Vorgaben werden laufend aktualisiert und sollen für die Öffentlichkeit zugänglich sein. Unternehmen, die diese Substanzen verwenden, sollen BAT (engl. best available technique) und BEP (engl. best environmental practice) zur Grundlage ihres Handelns machen. Alle 4 Jahre sollen die Fortschritte in Bezug auf die fortschreitende Eliminierung von PFOS und den oben genannten Komponenten an die Konvention übermittelt werden. Das Ziel soll sein, die Verwendung, sowie die Produktion dieser Chemikalien schließlich einzustellen, daher sollten die Anwender und Produzenten, dazu motiviert werden nach Alternativen zu suchen. Forschung in Richtung sicherer alternativer Chemikalien, oder umweltfreundlicherer Produkte und Prozesse, sollten Risiken für die menschliche Gesundheit berücksichtigen, sowie auch Risiken die Umwelt betreffend (Stockholm Convention, 2009).

Für PFOA gelten im Zusammenhang mit der Stockholm Konvention folgende Ausnahmen, die in Anhang A definiert sind (Stockholm-Convention4, 2020):

- **Spezifische Ausnahmen bei der Produktion von**

- Feuerlöschschäumen
- Für die Produktion anderer Produkte, wie sie für die im Register angeführten Parteien, gemäß den Bestimmungen von Teil X von Anhang A zulässig ist.

- **Spezifische Ausnahmen bei der Verwendung:**

- Photolithographie- oder Ätzprozesse in der Halbleiterherstellung
- Fotografische Beschichtungen auf Filmen
- Öl- und wasserabweisende Textilien zum Schutz von ArbeitnehmerInnen vor gefährlichen Flüssigkeiten, die eine Gefahr für ihre Gesundheit und Sicherheit darstellen
- Invasiven und implantierbaren medizinische Geräten

- Lösschaum zur Unterdrückung von Flüssigbrennstoffdämpfen und Bränden mit Flüssigbrennstoff (Klasse B) in installierten Systemen, einschließlich mobiler und fester Systeme, gemäß Teil X Absatz 2 dieses Anhangs
- Verwendung von Perfluorooctyljodid zur Herstellung von Perfluorooctylbromid zur Herstellung von Arzneimitteln gemäß Teil X Absatz 3 dieses Anhangs
- Herstellung von Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polyvinylidenfluorid (PVDF) zur Herstellung von:
  - Hochleistungsfähigen, korrosionsbeständigen Gasfiltermembranen, Wasserfiltermembranen und Membranen für medizinische Textilien
  - Industrieabwärmetauscher
  - Industriedichtmittel, die das Austreten von flüchtigen organischen Verbindungen und PM<sub>2,5</sub>-Partikeln verhindern können
- Herstellung von Polyfluorethylenpropylen (FEP) zur Herstellung von elektrischen Hochspannungsdrähten und -kabeln für die Energieübertragung
- Herstellung von Fluorelastomeren zur Herstellung von O-Ringen, Keilriemen und Kunststoffzubehör für den Autoinnenraum (Stockholm Convention<sup>3</sup>, 2019).

PFHxS ist in die Kandidatenliste der Stockholmkonvention aufgenommen worden und die Aufnahme dieses Vertreters der Stoffgruppe wird geprüft (Stockholm Convention, 2018).

### 3.5.2 Europäisches Chemikalienrecht

Das europäische Chemikalienrecht ist unter anderem durch REACH und die CLP-Verordnung geregelt, im weiteren Verlauf dieses Teils der Arbeit soll darüber aufgeklärt werden, welche gesetzlichen Rahmenbedingungen für PFAS gelten ("Rechtsvorschriften zum Chemikalienrecht Liste aller österreichischen und EU-Vorschriften samt Verknüpfungen zum vollständigen Rechtstext," 2020).

**In der europäischen Union gelten laut den Verordnungen 756/2010/EU und 757/2010/EU folgende Beschränkungen für PFOS:**

- „Stoffe oder Gemische mit einem PFOS-Gehalt von > 0,001%
- Neue Erzeugnisse oder Teile davon mit einem PFOS Gehalt von 0,1% und mehr
- Neue Textilien oder andere neue beschichtete Werkstoffe mit einem Gehalt von 1 µg/m<sup>2</sup>, oder mehr dürfen nicht hergestellt, nicht in Verkehr gebracht und nicht verwendet werden
- Im Anhang IV der Liste der Stoffe, die den Abfallbewirtschaftungsbestimmungen gemäß Artikel 7 unterliegen, wurden PFOS und seine Derivate mit der Konzentrationsgrenze von 50 mg/kg neu aufgenommen

---

**Folgende Ausnahmen gibt es für PFOS laut den Verordnungen 756/2010/EU und 757/2010/EU:**

- *Fotoresistlacke und Antireflexbeschichtungen für fotolithographische Prozesse*
- *Fotographische Beschichtungen von Filmen, Papieren und Druckplatten • Mittel zur Sprühnebelunterdrückung für nicht dekoratives Hartverchromen (Chrom VI) in geschlossenen Kreislaufsystemen*
- *Hydraulikflüssigkeiten für Luft- und Raumfahrt*“ (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2018).

Diese Ausnahmen sind gültig so lange keine entsprechenden Alternativen verfügbar sind. Wie oben schon erwähnt ist PFOS im Anhang B des Stockholmer-Übereinkommens gelistet, was die Vertragsstaaten, wie schon erwähnt dazu verpflichtet, PFOS im jeweiligen Staat zu beschränken. Im Jahr 2003 wurde PFOS bereits in der OSPAR-Konvention gelistet und dort als prioritärer Stoff aufgenommen (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2018). PFOA und AFPO wurden im Jahr 2013 als substances of very high concern (SVHC) in der Kandidatenliste der ECHA nach Artikel 59 der REACH-Verordnung gelistet. Diese beiden Vertreter der Stoffgruppe wurden zuvor als PBT-Stoffe eingestuft und in der Folge können sie in Anhang XIV der REACH-Verordnung aufgenommen werden was sie zu zulassungspflichtigen Stoffen machen würde, oder weiteren Beschränkungen unterwirft (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2018).

Am 4.07.2020 tritt für PFOA eine EU-weite Beschränkung in Bezug auf Herstellung, Vermarktung, sowie Import und Verwendung in Kraft. Diese Beschränkung betrifft nicht nur PFOA, sondern auch, deren Salze und Vorläuferverbindungen (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2018)

REACH schreibt ein Beurteilungsverfahren in Bezug auf die Eigenschaften PBT und vPvB vor und zwar für alle Substanzen deren chemische Sicherheit untersucht werden muss. Das bedeutet, alle Substanzen ab einer hergestellten oder importierten Menge ab 10t pro Jahr müssen auf diese Weise beurteilt werden, außer sie stellen eine Ausnahme der Regelung dar (“PBT assessment,” 2020).

**In diesem Zusammenhang gelten für folgende Zwecke längere Übergangsfristen (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2018):**

- *„Latexdruckfarben und Ausrüstung für die Fertigung von Halbleitern, spätestens bis 04.07.2022*
- *Arbeitsschutztextilien spätestens bis 04.07.2013*
- *Membranen für medizinische Textilien, sowie für die Filterung bei der Wasseraufbereitung, bei Herstellungsverfahren und bei der Abwasserbehandlung spätestens bis 04.07.2023*
- *Plasma-Nanobeschichtungen spätestens bis 04.07.2023*
- *Medizinische Produkte (ausgenommen implantierbare Materialien) spätestens bis 04.07.2032*

---

**Generelle Ausnahmen gelten für (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2018):**

- *Unvermeidliche Nebenprodukte die bei der Herstellung von Fluorchemikalien anfallen*
- *Transportierte isolierte Zwischenprodukte*
- *Implantierbare medizinische Produkte*
- *Fotographische Beschichtungen für Filme, Papier und Druckplatten*
- *Fotolithografische Verfahren für Halbleiter, oder in Ätzverfahren für Verbindungshalbleiter*
- *Feuerlöschschaumgemische die vor dem 04.07.2020 auf dem Markt waren“*

Die Risiken, die von PFAS ausgehen, werden laufend, national sowie international bewertet und bereits seit Dezember 2012 befinden sich weitere Carbonsäuren mit Kettenlängen von C11 bis C14 in der Kandidatenliste der ECHA (europäische Chemikalienagentur). Diese Stoffe weisen eine sehr hohe Persistenz auf, sowie ein hohes Potential in Bezug auf die Fähigkeit zur Bioakkumulation in Organismen. Diese Eigenschaften werden als vPvB-Eigenschaften (very persistent, very bioaccumulative) bezeichnet. Im Jahr 2016 erfolgte die Aufnahme von PFNA und PFDA als SVHC in die Kandidatenliste der ECHA. Im Zusammenhang mit diesen beiden Stoffen wurden die C9- und die C10-Carbonsäure in die Kandidatenliste aufgenommen, welche ebenfalls die vPvB-Eigenschaften aufweisen (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2018).

Dass Stoffe als SVHC, oder PBT-Stoffe, oder auch als vPvB beziehungsweise als reproduktionstoxisch eingestuft werden ist damit begründet, dass kein Schwellenwert, der als sichere Konzentration in der Umwelt verstanden werden kann, nach derzeitigem Stand des Wissens ableitbar ist. Stoffe, die unter REACH eine Zulassung erhalten, weisen Eigenschaften auf, die in Bezug auf das Risiko, das für Mensch und Umwelt besteht, angemessen beherrscht werden kann. Eine Zulassung für Stoffe die als vPvB-Stoffe, oder PBT-Stoffe eingestuft wurden, oder für Stoffe, für die kein Schwellenwert abgeleitet werden kann, kann nur unter bestimmten Bedingungen erfolgen. Die sozioökonomischen Vorteile müssen die Risiken überwiegen und zusätzlich dürfen keine passenden Alternativstoffe oder Alternativtechnologien vorhanden sein. Bis Zulassungen erfolgen können, sollen unter Berücksichtigung der technischen und wirtschaftlichen Möglichkeiten, die Emissionen der betroffenen Substanzen so gut es geht minimiert werden. Im Hinblick auf das Thema dieser Arbeit, sind derzeit Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von C8-C14 und PFOS von dieser Regelung betroffen (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2018).

**Folgende Eigenschaften sind für eine Einstufung als SVHC maßgeblich (Biegler-Engler et al. 2017a)**

- sehr persistent, sehr bioakkumulativ (vPvB)
- persistent, bioakkumulativ, toxisch (PBT)
- krebserregend
- toxisch
- mutagen
- ebenso besorgniserregende Eigenschaften

### 3.5.3 Zukünftige Entwicklungen

Biegler-Engler et al. (2017a), halten in ihrem Vortrag fest, dass ein Verbot in Bezug auf die Herstellung und die Verwendung von langkettigen PFAs auf EU-Ebene, sowie international in Sicht ist. Diese Entwicklung hätte einen Umstieg auf Alternativen innerhalb dieser Stoffgruppe zur Folge, den kurzkettigen Verbindungen welche Biegler-Engler et al. (2017a), als ebenfalls besorgniserregend beurteilen, sie halten dies folgendermaßen in ihrem Vortrag fest:

- *„Transport über weite Distanzen*
- *Erreichen entlegene Regionen*
- *(fast) kein Rückhalt in Boden und Sediment*
- *Nachweise in Oberflächenwasser, Grundwasser, Trinkwasser und Leitungswasser*
- *Anreicherung in Pflanzen*
- *Exposition des Menschen über den Umweltpfad*
- *Vorkommen in der Umwelt irreversibel*
- *Anreicherung in der Umwelt“*

Diese Anmerkungen bestätigen, die bisher in dieser Arbeit erwähnten Eigenschaften dieser Vertreter der Stoffgruppe. Im Zusammenhang mit kurzkettigen Verbindungen, steht der Gesetzgeber jedoch vor einigen Hürden, die nun kurz erläutert werden sollen.

Die kurzkettigen Spezies – im Gegensatz zu den langkettigen – erfüllen nicht die bisher angewandten Kriterien bezüglich Toxizität, außerdem wurde noch kein Nachweis von Bioakkumulation in Organismen erbracht. Es besteht zwar bei einer ähnlich schwerwiegenden Besorgnis die Möglichkeit einer Regulierung durch vorhandene Vorschriften, jedoch ist diese Besorgnis schwer zu beweisen. Die Notwendigkeit von weiteren wissenschaftlichen Untersuchungen und Erkenntnissen sowie eine Anpassung der bisherigen Gesetzgebung wird nötig sein, um diesem Problem angemessen zu begegnen. Die Vorbereitungen für diese Maßnahmen sind bereits im Gange (Biegler-Engler et al. 2017a).

## 4. Analysemethoden

### 4.1 Methodenüberblick

In Tabelle 2 werden mögliche analytische Methoden zusammengefasst, die im Zuge der zuvor beschriebenen Beispiele sowie der detaillierten Beschreibung eines Analyseverfahrens im Kapitel „[Beschreibung eines ausgewählten Analyseverfahrens](#)“ herangezogen wurden. Vor allem die Unterschiede der einzelnen Methoden im Zusammenhang mit der Nachweisgrenze für PFAS (engl. *limit of detection* – kurz LOD) sollen in folgender Tabelle zusammengefasst dargestellt werden.

**Tabelle 2:** Mögliche Analysemethoden zum Nachweis von PFAS in der Umwelt (modifiziert nach Nakayama et al, 2019)

Matrix	Instrument	Nachweisgrenze	Referenz
Trinkwasser	UPLC-ESI-QTOF-MS	~2,6 ng/l	Tröger et al. (2018)
Flusswasser	HPLC-APCI/APPI-MS/MS	0,3-6 ng/l	Ayala-Cabrera et al. (2018)
Abwasser	HPLC-ESI-MS/MS	0,1-0,5 ng/l	Gallen et al. 2018
Innenluft	GC-PCI-MS HPLC-ESI-MS/MS	0,9-26,3 pg	Yao et al. 2018
Außenluft	GC-PCI-MS	0,9-1,85 pg/m <sup>3</sup>	Li et al. 2018
Boden	HPLC-ESI-MS/MS	0,0049-8,78 ng/g	Kikuchi et al. 2018
Sediment	HPLC-ESI-MS/MS	PFOA: 0,09 ng/g PFOS: 0,27 ng/g	Pignotti et al. 2018
Pflanzen	UHPLC-ESI-MS/MS	-	Zhang et al. 2018
marine Organismen	HPLC-ESI-MS/MS	0,056-0,093 ng/g	Chen et al. 2018
Blutserum	HPLC-ESI-MS/MS	PFCA: 0,013-0,089 ng/ml	Gao et al. 2018

Auf Grund der Tatsache, dass PFAS gefährliche Eigenschaften für Mensch und Umwelt haben können, ist die Verlässlichkeit und Genauigkeit von Analysemethoden ein wichtiger Punkt, der sichergestellt werden muss. Die Herausforderungen im Hinblick auf das Vorkommen dieser Stoffgruppe in verschiedenen Matrices sind nicht zu unterschätzen, da PFAS aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften so gut wie überall vorzufinden sind (Jahnke und Berger, 2019). An dieser Stelle der Arbeit sollen jene Untersuchungsmethoden, die in den vorgestellten Studien verwendet wurden.

Bisherige Untersuchungen im Zusammenhang mit PFAS fokussierten sich auf die Verbreitung dieser Stoffgruppe und auf die Auswirkungen auf Ökosysteme, sowie auf die menschliche Gesundheit. Infolge von gesetzlichen Regulierungen in Bezug auf PFAS und der erhöhten öffentlichen Aufmerksamkeit, gab es eine Reihe von Entwicklungen im Zusammenhang mit der Produktion dieser Stoffgruppe, welche Auswirkungen auf deren chemische Struktur hatten. Diese neuen Verbindungen, vor allem neue kurzkettige Varianten, wurden in der Umwelt bereits festgestellt und erhielten infolgedessen weltweite Aufmerksamkeit. Für das Risikomanagement dieser Stoffgruppe ist es entscheidend, effiziente Analysemethoden anzuwenden, die eine genaue Identifikation, sowie Quantifizierung der vorhandenen Stoffe ermöglichen (Nakayama et al. 2019).

#### 4.1.1 Boden

Die am häufigsten verwendete Methode für die Analyse von volatilen PFAS in Feststoffen ist Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS). Für ionische PFAS werden ähnliche Instrumente verwendet wie für Wasser, wie zum Beispiel High performance Flüssigchromatographie Elektrospray Ionisation Massenspektrometrie/Massenspektrometrie (HPLC ESI-MS/MS). Einige Studien haben in diesem Zusammenhang auch Orbitrap-MS oder Time of flight-Massenspektrometrie (TOF-MS) verwendet. Die LC-Bedingungen sind für zum Beispiel Boden ähnlich wie für Luft und aquatische Matrices (Nakayama et al. 2019). Es wird darauf hingewiesen, dass an der Weiterentwicklung von Extraktionsmethoden derzeit intensiv geforscht wird.

#### 4.1.2 Aquatische Matrices

Die Analyse von aquatischen Matrices hat sich im letzten Jahrzehnt nicht wesentlich verändert. So war die High performance Flüssigchromatographie Massenspektrometrie/Massenspektrometrie (HPLC-MS/MS) die Methode, die am häufigsten bei Studien zu diesem Thema verwendet wurde. Hochauflösende Massenspektrometer (HRMS), wie zum Beispiel Orbitrap- oder TOF, wurden ebenfalls in manchen Studien für die quantitative oder qualitative Analyse verwendet. Die meisten Ziel-PFAS sind anionisch, das ist auch der Grund für die Tatsache, dass das Massenspektrometer mit einer Elektrospray-Ionenquelle im sogenannten Negativ Ionen Modus betrieben wird (Nakayama et al. 2019). Auch im Kapitel „[Beschreibung eines ausgewählten Analyseverfahrens](#)“ beschriebenen Ablauf der instrumentellen Analyse wird dieser Bestandteil der Untersuchung hervorgehoben (Dalameh et al. 2018). Für neutral geladene PFAS wie, FASA, FASE oder FTOH wurden auch die chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI) und die Fotoionisation bei Atmosphärendruck (APPI) getestet (Nakayama et al. 2019).

Die wichtigste Entwicklung im Zusammenhang mit Wasserproben im letzten Jahrzehnt ist die Miniaturisierung und Automatisierung des Extraktionsprozederes. Dieser Schritt war wichtig um die Spezies beziehungsweise Moleküle in Lösung/Dispersion zu bringen und somit effizienter auftrennen zu können. So wurde beispielsweise an verschiedenen Extraktionsmethoden, wie DLLME (engl. *Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*), VALLE (engl. *vortex assisted liquid – liquid extraction*) oder micro-SPE (engl. *micro-solid phase extraction*) geforscht Diese Anwendungen verringerten die notwendigen Probengrößen sowie das notwendige Volumen der

---

Extraktionslösung. Neue PFAS die bereits mehrfach in dieser Arbeit erwähnt wurden erhöhten außerdem die Aufmerksamkeit in Bezug auf die instrumentellen Möglichkeiten zur Detektion eben dieser. Neu entwickelte PFAS, wie 6:2 CI-PFESA, HFPO und HFPO-TA, führten auch zu neuen Herausforderungen in Hinblick auf ihre Identifikation und Quantifizierung. (Nakayama et al. 2019).

#### **4.1.3 Tierwelt und Mensch**

Die Methoden in diesem Zusammenhang müssen verbessert werden, ebenfalls auf Grund der neuen PFAS, da diese sich in Bezug auf ihre chemischen Eigenschaften von den ursprünglich verwendeten PFAS unterscheiden. Doch auch innerhalb der ursprünglichen PFAS die in Industrie- und Konsumprodukten verwendet werden und wurden, variieren die chemischen Eigenschaften zum Teil sehr stark. In den letzten Jahrzehnten gab es eine Reihe von Publikationen zu diesem Thema, welche bei den dazugehörigen Untersuchungen zur Analyse der PFAS im menschlichen und tierischen Organismus vor allem LC-MS/MS verwendeten (Nakayama et al. 2019).

## **4.2 Beschreibung eines ausgewählten Analyseverfahrens**

Derzeit gibt es für PFAS keine Analyseverfahren, die routinemäßig durchgeführt werden, um die Analyten zu detektieren, spezifizieren und quantifizieren zu können. Da in der Arbeit von Dalameh et al. (2018) in allen relevanten Matrices PFAS nachgewiesen wurden, wird diese Studie exemplarisch herangezogen, um ein Analyseverfahren Schritt für Schritt zu dokumentieren.

### **4.2.1 Probennahme**

#### **Wasserproben:**

Die Probennahme erfolgte an zwei Terminen innerhalb einer Woche im Jahr 2015, die Abwasserproben wurden doppelt vom Zu- und Abfluss der Kläranlage entnommen. Es wurden in diesem Zusammenhang insgesamt 8 Proben genommen. Die Oberflächenwasserproben wurden 50 cm unter der Wasseroberfläche doppelt gezogen und zwar mittels eines Seils und einem Kübel. Zum Vergleich wurden an anderer Stelle ebenfalls Oberflächenwasserproben doppelt entnommen. Insgesamt wurden 20 Oberflächenwasserproben in den betroffenen Gebieten entnommen. Die Proben wurden in Plastikflaschen gelagert, welche im Vorhinein mit destilliertem Wasser und Ethanol gereinigt wurden. Alle Proben wurden bei -20 °C eingefroren und wurden in diesem Zustand nach Schweden transportiert, um dort in weiterer Folge im Labor analysiert zu werden. Es wurden jeweils 4 Proben vom Zu- und Abfluss der Kläranlage genommen und 20 Oberflächenwasserproben. (Dalameh et al. 2018).

#### **Pflanzenproben:**

Es wurden während jeder Probennahme neun pflanzliche Proben von jeder Pflanze genommen. Zu den beprobten Pflanzenteilen zählen Yamwurzeln, Maiskolben und Zuckerrohrstämme. Die Pflanzen wurden in mit Ethanol vorgewaschenen

Plastikbeuteln gelagert. Nachdem die Proben im Labor in Uganda angelangt waren, wurden die Pflanzen gründlich mit destilliertem Wasser gereinigt und in kleine Stücke zerschnitten, und in kleinen PP-Röhrchen bei  $-20^{\circ}\text{C}$  eingefroren, bis sie nach Schweden zur Analyse transportiert wurden (Dalameh et al. 2018).

### **Bodenproben:**

Zusätzlich zu den Pflanzenproben wurden an denselben Standorten Bodenproben entnommen. Die Bodenproben wurden von der obersten Bodenschicht entnommen (0-25 cm Tiefe). Unterproben wurden aus der Mitte des Bodenkerns entnommen und in mit Ethanol vorgewaschenen 50 ml PP-Röhrchen gelagert. Wiederum wurden diese Proben bei  $-20^{\circ}\text{C}$  gelagert, bis sie schließlich zur Analyse nach Schweden transportiert wurden (Dalameh et al. 2018).

### **4.2.2 Probenaufbereitung**

Die zuvor gezogen Proben wurden im Labor charakterisiert, wofür eine weitere Probenaufbereitung von Nöten war. Hierfür wurden 500 ml von jeder Flüssigprobe mittels eines Glasmikrofaserfilters gefiltert ( $0,7\ \mu\text{m}$ ,  $\varnothing\ 47\ \text{mm}$ ). Das Filtrat wurde mit  $100\ \mu\text{l}$  isotonenmarkiertem Standardgemisch versetzt ( $c= 20\text{pg}/\mu\text{l}$ ). Nach der Vorkonditionierung der Festphasenextraktionspatronen (SPE) ( $6\ \text{m}^3$ ,  $150\ \text{mg}$ ,  $30\ \mu\text{m}$ ) mit  $4\ \text{ml}$   $0,1\%$ igem Ammoniumhydroxid in Methanol, gefolgt von  $4\ \text{ml}$  Methanol und schließlich  $4\ \text{ml}$  Reinstwasser, wurden die Kartuschen mit einer Fließgeschwindigkeit von einem Tropfen pro Sekunde gefüllt ( $500\ \text{ml}$ ). Die Kartuschen wurden schließlich gewaschen und mit einem  $4\ \text{ml}$   $25\ \text{mM}$  Ammoniumacetatpuffer in Reinstwasser bei  $3000\ \text{U}/\text{min}$   $2\ \text{Minuten}$  lang zentrifugiert. Die PFAS wurden anschließend mit  $4\ \text{ml}$  Methanol, gefolgt von  $4\ \text{ml}$   $0,1\%$ igem Ammoniumhydroxid in Methanol, aus den Kartuschen eluiert. Die Proben wurden unter sanftem Stickstoffdampf auf  $1\ \text{ml}$  konzentriert und in Fläschchen aus braunem Bernstein für die nachfolgende instrumentelle Analyse überführt. Blindproben ( $n= 6$ ) und Matrixwiederherstellungsproben, bestehend aus  $100\ \text{ml}$  Abwasserzufluss ( $n= 3$ ) und  $100\ \text{ml}$  Abwasserabfluss ( $n= 3$ ), versetzt mit  $50\ \mu\text{l}$  PFAS-Standardmischung ( $c= 5\ \mu\text{g}/\text{ml}$ ), wurden auf dieselbe Weise extrahiert wie die natürlichen Proben. Boden- und Pflanzenproben wurden für  $72\ \text{h}$  trockengefroren auf  $-38^{\circ}\text{C}$ . Schließlich wurden die Proben homogenisiert, das heißt mittels Mörser zerkleinert. Die neun Bodenproben, die auf den Feldern entnommen wurden, wurden zufällig zusammengeführt, bis  $3$  Proben übrigblieben.

Die  $9$  Pflanzenproben wurden auf dieselbe Weise zusammengeführt. Diese Maßnahme hatte den Zweck, homogene Proben zu erhalten. Für die Feststoffextraktion wurden schließlich  $3\ \text{g}$  der zusammengeführten Proben gewogen und in ein  $50\ \text{ml}$  PP-Röhrchen gefüllt. Im nächsten Schritt wurde eine  $100\ \text{mM}$  Natriumhydroxid in Methanol/Millipore-Wasserlösung ( $80/20$ , v/v) zum Inhalt der Röhrchen hinzugefügt. Diese Mischung ruhte nun für  $30\ \text{min}$  und anschließend wurden  $20\ \text{ml}$  Methanol und  $100\ \mu\text{l}$  IS Mischung ( $c= 20\ \text{pg}/\mu\text{l}$ ) hinzugefügt. Die Mischung wurde dann für  $60\ \text{min}$  bei  $200\ \text{rpm}$  geschüttelt und dann mit  $3000\ \text{rpm}$  für  $5\ \text{min}$  zentrifugiert. Der Überstand wurde dann in ein neues PP-Röhrchen dekantiert.

In das ursprüngliche Röhrchen wurde schließlich  $10\ \text{ml}$  Methanol eingefüllt und der Vorgang des Schüttelns und Zentrifugierens wurde unter gleichen Bedingungen

wiederholt. Der Überstand dieses Durchgangs wurde wiederum in ein neues PP-Röhrchen dekantiert und 0,1 ml 4M Salzsäure wurde hinzugefügt und per Hand geschüttelt, anschließend wurde das Gemisch für 5 min bei 3000 rpm zentrifugiert. Ein Volumen von 8,3 ml der Probe wurde in ein weiteres PP-Röhrchen (15 ml) überführt und unter sanftem Stickstoffdampf auf 1 ml konzentriert. Die konzentrierte Probe wurde in ein vorbereitetes 1,7 ml Eppendorf Zentrifugenröhrchen dekantiert und mit 25 mg ENVI-Carb, sowie 50 µl Essigsäure versehen, um die Probe zu reinigen. Das Röhrchen wurde fest verschlossen, verwirbelt und zentrifugiert bei 4000 rpm für 15 min. Der Überstand wurde dann mittels eines 25 mm Spritzenfilters ( $\varnothing = 0,45 \mu\text{m}$ ), mit einer Polypropylen Membran gefiltert. Es wurden schließlich 0,5 ml Extrakt in ein braunes Glasfläschchen überführt für die nun folgende instrumentelle Analyse. Die Wiederherstellungsproben ( $n = 3$ ) wurden mit 50 µl der 5 µg/ml PFAS-Standardmischung versetzt und auf dieselbe Weise extrahiert wie die natürlichen Proben (Dalameh et al. 2018).

#### 4.2.3 Angewandte analytische Methode

Die Probenextrakte wurden mittels Flüssigkeitschromatographie analysiert, gekoppelt an ein Tandem- Massenspektrometer mit einer Elektrospray Ionenquelle im Negativ-Ionen Modus (LC-MS/MS, 6460 Triple Quad LC/MS). Gemäß den Trennbedingungen wurde eine Hypersil Gold-Vorsäule (10 x 2,1 mm), gekoppelt an eine Betasil C18-Säule (50 x 2,1 mm) verwendet (Dalameh et al. 2018).

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze (engl. kurz LOD) und der Bestimmungsgrenze (engl. kurz LOQ) wurden bei einem Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) von 3 und 10 festgelegt. Bei Wasserproben betragen die Nachweisgrenze beziehungsweise die Bestimmungsgrenze 0,05 – 1,79 ng/l und 0,17 – 5,89 ng/l. Für Feststoffe, also Pflanzen- und Bodenproben betrage die Nachweisgrenze 20 – 2700 pg/g Trockengewicht und die Bestimmungsgrenze 67 – 8800 pg/g Trockengewicht. Die Wiederfindungsrate von PFAS reichte von 39–113% in Wasser und Abwasserproben und von 42%-126% in Bodenproben, sowie von 74%-200% in Pflanzenproben (Dalameh et al. 2018).

Auf Basis dieser ausgewählten Studie und zuvor beschriebenen Methoden kann zusammenfassend festgestellt werden, dass die Identifikation und Quantifizierung von PFAS und deren Abbauprodukte sehr komplex ist. Die Nachweisgrenzen liegen im Ultraspuren- bzw. pg- und ng-Bereich und die Wiederfindungsraten weichen derzeit stark von 100% ab. Somit sind weitere Studien zum Monitoring nötig, um die Genauigkeit und Verlässlichkeit von den vorhandenen Analysemethoden festzustellen. Im folgenden Kapitel „[Expositionspfade und Nachweis in Umweltproben](#)“ wurden die zuvor beschriebenen Analysemethoden teilweise eingesetzt, um PFAS und PFAS-ähnliche Spezies in Umweltproben nachweisen zu können.

## 5. Expositionspfade und Nachweis in Umweltproben

### 5.1 Potenzielle Expositionspfade im Überblick

Entlang des gesamten Lebenszyklus von PFAS gibt es Expositionspfade, die nun näher betrachtet werden sollen. Von der Produktion, über die Verwendung, bis zur

Deponierung können PFAS unbeabsichtigt in die Umwelt freigesetzt werden. Gellrich (2014) erwähnt in ihrer Dissertation, die erhöhten Konzentrationen im Umfeld von Feuerlöscheinsätzen, sowie Feuerlöschübungsplätzen. Dauchy et al. 2017 erwähnen in ihrer Arbeit ebenfalls die erhöhten Konzentrationen im Umfeld dieser Standorte. Industrieanlagen in denen PFAS produziert werden zählen ebenfalls zu den Expositionspfaden, sowie Deponien, wo Sickerwasser entsteht, dass in vielen Fällen nicht, oder nur unzureichend von PFAS befreit wird. PFAS wurden bereits in Wasser, Luft, Hausstaub, Abschwemmungen von Straßen, sowie Pflanzen und Tieren festgestellt (Gellrich, 2014). Im Zusammenhang mit dem menschlichen Organismus, wurden PFAS auch in Blut und Muttermilch festgestellt (Kotthoff et al. 2015). An dieser Stelle sollen, die eben beschriebenen Expositionspfade noch grafisch dargestellt werden (Oliaei et al. 2013).

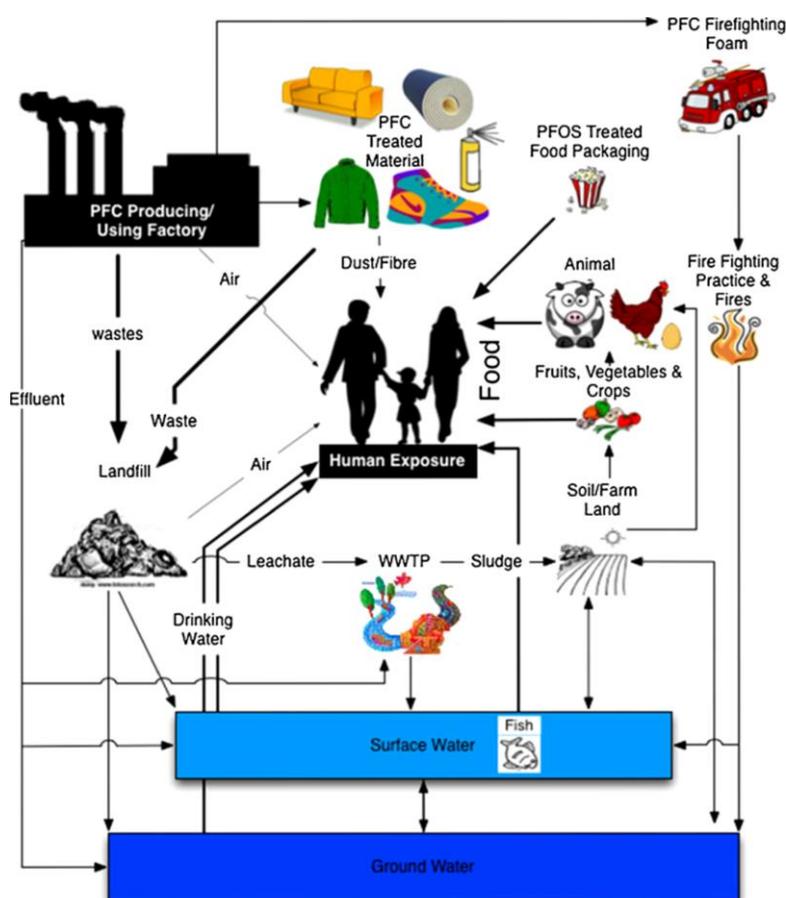


Abbildung 6: Expositionspfade nach Oliaei et al. (2013)

### 5.1.1 Produktionsphase

Während der Produktionsphase können PFAS bereits unbeabsichtigt freigesetzt werden, aus diesem Grund haben Oliaei et al. (2013) in diesem Zusammenhang Untersuchungen angestellt. Bei diesen Untersuchungen wurden erhöhte Konzentrationen in Grund- und Oberflächengewässern sowie in Fischen nachgewiesen, auch im menschlichen Organismus konnten erhöhte PFAS-Konzentrationen festgestellt werden, welche durch den Konsum von belastetem Trinkwasser, kontaminiert durch den Produktionsstandort, zustande kamen. Das

Unternehmen 3M hatte eine Produktionsstätte an diesem Standort, bekannt unter dem Namen „3M Chemolite plant“. Zwischen 1950 und 2002 wurden dort per- und polyfluorierte Chemikalien produziert, wobei hier laut Oliaei et al. (2013) der gesamte Produktions- und Entsorgungsvorgang noch weitgehend unreguliert war.

Dauchy et al. (2017) haben ebenfalls Untersuchungen im Norden Frankreichs durchgeführt und berichten in ihrer Arbeit über eine tägliche durchschnittliche Durchflussmenge von industriellem Abwasser von ungefähr 900m<sup>3</sup> für die untersuchte Region. Dieses Abwasser von verschiedenen Industrieanlagen wird in einen großen Fluss eingeleitet der durchschnittlich 110 m<sup>3</sup>/s führt. 4 der Anlagen leiten ihr Abwasser direkt in Kläranlagen, wobei nur ein Fluortelomer basiertes Produkt (FBP) produziert wurde. Seitenkettenfluorierte Polymere (SCFP), welche in Feuerlöschschäumen und Imprägniermitteln für Papier, Teppichen und Textilien verwendet werden, wurden ebenfalls produziert. Es wurden PFCA und 9 Fluortelomere in den Abwässern festgestellt, wobei die Konzentrationen von PFCA (0,6 – 8,6 g/Tag) vernachlässigbar waren, im Vergleich zu gemessenen Konzentrationen von den eben erwähnten Fluortelomeren (647 – 2892 g/Tag), welche Dauchy et al. (2013) als überwältigend bezeichnen.

### 5.1.2 Nutzungsphase

An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass unter Emissionen während der Nutzungsphase alle Emissionen verstanden werden, die zwischen Produktion und Deponierung, Behandlung oder Sanierung erfolgen. Hinsichtlich der Nutzungsphase von PFAS-haltigen Produkten untersuchten Knepper et al. (2014) im Auftrag vom Umweltbundesamt Deutschland 16 Funktionsjacken, die mit 5 verschiedenen Imprägniermitteln behandelt wurden. In allen Jacken konnten PFAS festgestellt werden. Die Gesamtkonzentrationen von PFAS betragen demnach zwischen 0,03 – 719 µg/m<sup>2</sup>, wobei PFOA mit Konzentrationen zwischen 0,02 – 172 µg/m<sup>2</sup> in den höchsten Konzentrationen vorhanden war. Die „Vorläufersubstanzen“ welche sich durch verschiedenste Umwandlungsprozesse von poly- in perfluorierte Alkylsubstanzen weiterentwickeln könnten sowie PFCA und FTOH konnten mit Konzentrationen zwischen < 0,001 – 698 µg/m<sup>2</sup> nachgewiesen werden. In Bezug auf PFASs, zum Beispiel FOSA wurden weitaus niedrigere Konzentrationen festgestellt und zwar nur Konzentrationen bis 5 µg/m<sup>2</sup>. Die Ergebnisse dieser Arbeit belegen, dass mit PFAS behandelte Funktionskleidung zur Belastung der Umwelt und des Menschen potenziell einen Beitrag leisten kann, wobei es vor allem durch Lagerung und Waschvorgänge zur Freisetzung kommen kann (Knepper et al., 2014).

Die Verwendung von sogenannten AFFF bei Löscheinsätzen ist ein weiteres Thema, das nun näher beschrieben werden soll. Es handelt sich hierbei um spezielle Löschschäume die per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen enthalten, die verbesserte Eigenschaften, insbesondere bei Industrieunfällen aufweisen. In vielen industriellen Bereichen werden Löschmittel benötigt, die zum Beispiel bei Flüssigkeitsbränden in der chemischen Industrie, der Mineralölindustrie, oder auf Flughäfen besonders gute Löscheigenschaften besitzen. AFFF bilden auf brennenden Flüssigkeiten einen Film, der eine weitere Ausgasung des Brennstoffes verhindert und die Sauerstoffzufuhr verhindert (Noé et al. 2019). Der Gehalt von PFAS in AFFF beträgt laut Gellrich (2014) bis zu 6%.

Bei einer Untersuchung, durchgeführt von Houtz et al. (2013) wurden unter anderem mehrere Vorläufersubstanzen von perfluorierten Carboxylaten- und Sulfonaten in

AFFF festgestellt. Um die Persistenz der Folge- beziehungsweise Abbauprodukte von den in die Umwelt gelangten AFFF festzustellen, wurde ein Übungsplatz der U.S. Air Force untersucht, auf dem zwischen 1970 und 1990 regelmäßig AFFF verwendet wurden. PFAS wurden hier im Boden und Grundwasser, sowie in Grundwassersedimenten festgestellt, außerdem wurde eine Umwandlung der Vorläufersubstanzen in perfluorierte Carboxylate und Sulfonate an diesem Standort nahegelegt (Houtz et al. 2013).

Zu Beginn der Nutzung dieser speziellen Löschschäume ging man davon aus, dass diese aufgrund der hohen thermischen und chemischen Stabilität biologisch inert sind. Diese Vermutung erwies sich später als falsch, da sich herausstellte, dass viele PFAS, vor allem perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren, sich vornehmlich an Proteinstrukturen binden (Noé et al. 2019). Die Untersuchungen von Houtz et al. (2013) und Barzen-Hansen et al. (2017), welche ähnliche Fragen zu beantworten versuchten, kamen zu ähnlichen Ergebnissen bezüglich der gemessenen Konzentrationen. Die negativen Umweltauswirkungen im Zusammenhang mit AFFF wurden nochmal unterstrichen und die Umwandlungsprozesse von PFAS, einmal in der Umwelt angelangt, wurden in ihren Ergebnissen festgehalten (Houtz et al. 2013, Barzen-Hansen et al. 2017). Auf dieses Thema wird im Kapitel „[Potentielle Umweltauswirkungen](#)“ genauer eingegangen.

Busch et al. (2009) haben in ihrer Bearbeitung zu diesem Thema festgehalten, dass die Gesamtproduktionsmenge von PFCA in den Jahren zwischen 1972 und 2002 ca. 122.500t betrug. Weiters gehen sie davon aus, dass jährlich zwischen 4.400t und 8000t PFCA produziert wurden. Sie geben in diesem Zusammenhang an, dass 3.200-7.300 t als direkte Emissionen zu verstehen sind, was bedeutet, dass diese Menge auf direktem Wege in die Umwelt gelangt. Hierbei untersuchten Busch et al. (2009) die Emissionspfade Fluorpolymerherstellung und -verarbeitung sowie die Verwendung von PFCA in Feuerlöschschäumen und Konsum- sowie Industrieprodukten. Demnach können indirekte Emissionen von PFAS während der Gebrauchs- sowie Entsorgungsphase entstehen.

In dieser Studie wurden PFAS-Messungen vom Straßen- bzw. Oberflächenabfluss durchgeführt, da durch solche potenziellen Expositionspfade PFAS direkt ins aquatische System eingetragen werden können. Die Messungsergebnisse ergaben eine PFAS-Konzentration zwischen 1,1 und 81,8 ng/L (Busch et al. 2018).

Weitere relevante Expositionspfade bezüglich der Verwendung von PFAS verschieben sich aufgrund der Bindung an die Produkte, in denen sie verwendet werden, auf das Ende des Lebenszyklus dieser Produkte. Potenzielle Expositionspfade während der Abfallbehandlung und Entsorgung PFAS-haltiger Konsumprodukte werden im Folgenden näher erläutert.

### 5.1.3 End-of-Life-Phase

In der End-of-Life-Phase können PFAS-haltige Abwässer oder Abfälle nach der Abwasserreinigung (industrielle oder kommunale Kläranlagen) beziehungsweise nach der Abfallbehandlung und Deponierung in die Umwelt freigesetzt werden. Es wurden weltweit bereits zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, die sich mit dem Expositionspfad der Deponierung, genauer gesagt, Emissionen von PFAS durch Sickerwasser beschäftigten. Bei jeder dieser Untersuchungen wurden unterschiedliche Deponiestandorte untersucht sowie verschiedene analytische

Methoden angewandt, die auch zu unterschiedlichen Ergebnissen führten. Die Sickerwassermenge die jährlich anfällt und den Deponiekörper passiert, ist stark abhängig von den vorherrschenden jährlichen Niederschlagsmengen und variieren je nach geografischer Lage der jeweiligen Deponie. Ein weiterer Faktor, der in diesem Zusammenhang eine Rolle spielt, sind Sickerwasserbehandlungsmethoden beziehungsweise die Sanierungsmethoden für aquatische Systeme, die im Kapitel „[Sanierungsmethoden aquatischer Matrices](#)“ näher beschrieben werden. Darüber hinaus haben die Abfallherkunft sowie das Alter der Ablagerungen ebenso eine Auswirkung auf die Messergebnisse (Lang et al., 2017). Gallen et al. (2018) heben hervor, dass durch unterschiedliche Nutzungstrends, eine eventuelle vorhergehende Filterung beziehungsweise Behandlung des Sickerwassers, die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen stark beeinflussen können. Sie bestätigten allerdings das Vorkommen von vor allem kurzkettigen PFAS in Sickerwässern.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Untersuchungen in Bezug auf die Konzentrationen von PFAS in Sickerwässern von Gallen et al. (2018), in Form von Maximalbeziehungsweise Minimalwerten dargestellt.

**Tabelle 3:** Min/Max Messergebnisse Sickerwasser

	PFOA	PFOS	PFHxA	PFHpA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDODA	PFHxS
<b>Min ng/l</b>	17	13	73	18	*	*	*	*	56
<b>Max ng/l</b>	7500	2700	25000	4400	*	*	*	*	16000
<b>Ø ng/l</b>	690	310	1700	430	*	*	*	*1	1200

Das Sickerwasser gelangt schließlich in kommunale, oder industrielle Kläranlagen und auch in Bezug auf diese Thematik wurden Messungen vorgenommen, es wurden hier Konzentrationen zwischen 30.5–266.3 ng/l festgestellt. Die Menge an PFAS die durch Kläranlagen in das aquatische System gelangt, wird in g/Tag/Person angegeben und in der Literatur werden 80 µg/Tag/Person angenommen (Busch et al 2009).

Zusammenfassend muss an dieser Stelle festgehalten werden, dass die Abflüsse von Kläranlagen relevante Punktquellen von PFAS darstellen, da ein großer Teil, der in Abbildung 6 zusammengefassten Expositionspfade zu den kommunalen Kläranlagen führt. Bei einer Untersuchung dieser wichtigen Punktquelle wurden 21 Anlagen auf PFAS untersucht, wobei die Hälfte der untersuchten Kläranlagen fast ausschließlich Zuflüsse aus Haushalten erhalten. Die Ergebnisse zeigten erhöhte Konzentrationen von:

- PFOS 340 ng/l
- PFOA 220 ng/l

- PFHxA 280 ng/l

wobei diese Werte Maximalwerte darstellen (Clara et al. 2008). Ma und Shih, (2010), bestätigen das hauptsächliche Vorkommen von PFOS in Kläranlagenabflüssen, konnten jedoch in ihrer Untersuchung nur bei einer Probe PFOA feststellen, sie begründen diese Tatsache damit, dass Industriebetriebe in den untersuchten Gebieten nicht, oder kaum vorhanden sind.

Abschließend soll noch zwischen direkten und indirekten Quellen unterschieden werden, wobei zu den direkten Quellen die Produktionsanlagen von PFAS und die Verwendung fertiger Produkte gehören und mit indirekten Quellen, die Umwandlungsprozesse in der Umwelt gemeint sind (Prevedours et al. 2006).

## 5.2 Potenzielle Umweltauswirkungen

Für dieses Kapitel wurde wissenschaftliche Literatur zusammengefasst, die sich mit dem Nachweis von PFAS der Umwelt beschäftigt. Untersuchungen aus verschiedenen Blickwinkeln sollen dem besseren Verständnis dieser Thematik dienen und einem besseren Überblick über die Problematik bezüglich PFAS vermitteln. Das Risiko, das von PFAS ausgeht, soll in den folgenden Unterkapiteln erläutert werden, die folgenden Informationen könnten ebenfalls für eine Risikobewertung herangezogen werden.

### 5.2.1 Nachweis nach Ölkatastrophe

De Vries et al. (2017) untersuchten in Washington im Slagbaai Nationalpark die Folgen eines Öllagerbrandes und dessen Löschung. Der Slagbaai Nationalpark ist eine sehr bedeutende Vogel- und Biodiversitätszone und beherbergt unter anderem den karibischen Flamingo. Die Bonair Petroleum Corporation (BOPEC) besitzt ganz in der Nähe dieses Standorts ein Öllager und ein Versandterminal und im Jahr 2010 kam es während eines Unwetters zu einem Brand der zwei Öllager betraf. Ein Tank beinhaltete 14.500m<sup>3</sup> und ein zweiter beinhaltete 22.300m<sup>3</sup> Öl. Bei den mehrtägigen Löscharbeiten kamen 6 verschiedene Löschsäume zum Einsatz und die Gesamtmenge an verwendeten Löschsäumen wird auf 145.000l geschätzt (de Vries et al. 2017).

Es wurde in den Tagen nach dem Brand ein verändertes Verhalten der Flamingos festgestellt und daraufhin wurde eine ökotoxikologische Ursache vermutet. Man nahm an, dass polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH), durch das verbrannte Öl und PFAS durch die Löschsäume sowie Metalle von den Tanks in die Umwelt gelangten. Durch eine Beurteilung der Situation durch das RVIM (Nationales Institut für Volksgesundheit und Umwelt), stellte sich heraus, dass PFAS in diesem Zusammenhang das größte Problem darstellten (de Vries et al. 2017). Angemessene Brandschutzsysteme in Fällen wie diesen sind von größter Wichtigkeit, das Brandschutzmanagement muss allerdings auch die Umweltauswirkungen des Einsatzes berücksichtigen. Brände, wie in diesem Fall, in der Mineralölindustrie stellen die Verantwortlichen vor eine nicht zu unterschätzende Herausforderung (Noé et al. 2019). Die in solchen Fällen verwendeten AFFF, die bereits im Kapitel „[Nutzungsphase](#)“ näher erläutert wurden, beinhalten PFAS und durch die Verwendung

---

dieser Löschsäume, gelangen die problematischen Inhaltsstoffe, durch den Löscheinsatz in die Umwelt (Barzen-Hansen et al. 2017).

Wie vermutet, fand man bei Untersuchungen des betroffenen Gebiets PAH und PFAS in verschiedenen Matrices und die Konzentrationen waren innerhalb des Nationalparks besonders hoch. Die Konzentrationen von PAH und PFAS konnten in Relation zu der Entfernung zur Brandstelle festgestellt werden, wobei die Konzentration von PAH, als nicht umweltgefährlich eingestuft wurden (de Vries et al. 2017). Noé et al. (2019) weisen in ihrer Arbeit darauf hin, dass infolge des Einsatzes von AFFF, an den betroffenen Standorten im Nachhinein vielfach Kontaminationen von Boden und Grundwasser feststellbar sind und sich kilometerlange Schadstoffbahnen bilden.

Wie bereits erwähnt, waren nur die Konzentrationen von PFAS für die AutorInnen besorgniserregend. Die zunehmende Abwesenheit von Flamingos innerhalb von 4 Monaten nach dem Brand und die nur zufälligen Sichtungen der Tiere in den Jahren nach dem Brand waren der Anlass für diese Untersuchung. Die Fragestellung war, ob die Freisetzung von AFFF mit der Abwesenheit der Flamingos in Zusammenhang steht. In der Studie von de Vries et al. (2017) konnte diese Frage nicht beantwortet werden.

Der Annahme, dass Flamingos aufgrund der in die Umwelt gelangten PFAS im betroffenen Gebiet ausblieben, stand die Tatsache gegenüber, dass während und nach dem Brand schwere Regenfälle niedergingen und somit den lokalen Wasserspiegel anhoben, was die Flamingos dazu veranlassen könnte das Gebiet zu meiden. Die Ergebnisse legen nahe, dass soziale Verhaltensmuster und die verminderte Nahrungsverfügbarkeit durch den Brand, sowie indirekte Effekte durch PFAS die Flamingos dazu veranlassten 4 Jahre nicht zurückzukehren. Da die Vögel jetzt wieder am Standort zu finden sind, ist die Situation nun so, dass sie jetzt PFAS durch die Nahrung aufnehmen werden, was weitere Untersuchungen notwendig machen wird, was allerdings durch den besonderen Schutzstatus der Flamingos erschwert wird (de Vries et al. 2017).

### **5.2.2 Nachweis in ausgewählten Bodenorganismen**

In der Untersuchung, die nun vorgestellt wird, wurden die ökotoxikologischen Effekte von PFAS, im speziellen von PFBS, PFHxS, PFNA und PFHpA auf Regenwürmer untersucht (Karnjanapiboonwong et al. 2018). Regenwürmer sind typische saprozoische Organismen und spielen eine wichtige Rolle in Böden (Karaca, 2011). Die durchgeführte Studie sollte klären, wie hoch die Ökotoxizität von PFAS ist. Außerdem sollte die Aufnahme von PFAS von höheren Organismen über den Boden untersucht werden (Karnjanapiboonwong et al. 2018).

Die Untersuchungen zeigten im Vergleich zur Kontrollprobe keine erhöhte Mortalität der Regenwürmer, man stellte ausschließlich Gewichtsverluste von bis zu 29% fest, allerdings bei sehr hohen Konzentrationen. Die Ergebnisse der Untersuchung zeigten eine erhöhte Bioakkumulation, sowie Ökotoxizität der PFAS mit steigender Anzahl der Kohlenstoffketten, es wurde auch festgestellt, dass PFASs eine höhere Toxizität aufweisen als PFCAs bei gleicher Kohlenstoffkettenlänge. Die Untersuchungen zeigten, dass PFNA und PFHxS in Regenwürmern bereits bei geringen Konzentrationen festgestellt werden können. Die Fähigkeit dieser

---

Stoffgruppe, in Organismen zu akkumulieren wurde aufgrund dieser Ergebnisse bestätigt (Karnjanapiboonwong et al. 2018).

Eine Untersuchung von kontaminierten Böden unter natürlichen Bedingungen durchgeführt von Rich et al. (2014) zeigte niedrigere Konzentrationen von PFAS in Regenwürmern bei vergleichbaren Konzentrationen der Böden. Dieser Unterschied kann mit einer unterschiedlichen Bodenstruktur und dem Gehalt von organischem Kohlenstoff im Boden erklärt werden, da diese Faktoren die Bioakkumulation beeinflussen. ((Karnjanapiboonwong et al. 2018; Rich et al. 2014).

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass PFAS wie PFBS, PFHxS, PFNA und PFHpA eine Ökotoxizität aufweisen, im Gegensatz zu PFNA und PFHpA, allerdings bei hohen Konzentrationen von 100.000 µg/kg Boden. Die Ökotoxizitätsstudie an Regenwürmern hat gezeigt, dass eine Gewichtsabnahme von bis zu 29% erst ab einer Konzentration von 100.000 µg/kg festgestellt werden konnte. In den Konzentrationsbereichen zwischen 0,1-1000 µg/kg konnte im Vergleich zur Kontrollprobe (Boden ohne gespikete Substanzen) kein Unterschied festgestellt werden (Karnjanapiboonwong et al. 2018).

### 5.2.3 Nachweise in Fischmehl, -futtermittel, -öl und Fischen

Fisch gilt als wichtiger Bestandteil der menschlichen Ernährung und ist aus vielen Speiseplänen nicht wegzudenken, allerdings gelangen mit der Konsumation von Fisch eine Reihe von Schadstoffen in den menschlichen Körper. Neben weiteren bedenklichen Substanzen, gelangen unter anderem auch PFAS durch die Nahrung in den menschlichen Organismus (Suominen et al. 2011). In den letzten Jahren wurden viele Untersuchungen in Bezug auf die Konzentrationen von PFAS in Fisch durchgeführt, jedoch wurde keine einheitliche Herangehensweise verwendet, was die Vergleichbarkeit der bereits existierenden Ergebnisse erschwert (Cervený et al. 2016).

Auf Grund der erschwerten Vergleichbarkeit, werden sich die Beschreibungen der einzelnen Untersuchungen zu diesem Thema, auf Messergebnisse und die Interpretationen der untersuchenden Wissenschaftler beschränken. Im Kapitel „[Analysemethoden](#)“ wurde bereits auf diese Problematik eingegangen.

In der ersten Untersuchung, die im Zusammenhang mit Fisch durchgeführt wurde, wurden 25 Proben gesammelt, die in den Jahren 2002 und 2007-2008 genommen wurden. Diese Proben beschränkten sich auf Fischfuttermittel, Fischöl und Fischmehl, wobei 10 der Fischmehlproben, 2 der Fischfuttermittelproben und 2 der Fischölproben Konzentrationen von PFAS aufwiesen, neben einer Reihe anderer Chemikalien, die an dieser Stelle nicht näher beschrieben werden (Suominen et al. 2011).

#### **Konzentrationen von PFAS in den untersuchten Proben (Suominen et al. 2011):**

- Fischmehl: 0,9 µg/kg – 20 µg/kg
- Fischfuttermittel: 1,5 µg/kg – 4,2 µg/kg
- Fischöl: keine Ergebnisse

---

Die Wissenschaftler stellten fest, dass neben PFOS, auch langkettige perfluorierte Carboxylate, PFUnA und PFTrA die Stoffe waren, die am häufigsten gemessen wurden, andere PFAS waren nur in geringen Konzentrationen vorhanden. In der Diskussion der Arbeit hielten die untersuchenden Wissenschaftler fest, dass vor allem Fische aus Gewässern, in die kommunales und industrielles Abwasser eingeleitet wird erhöhte Konzentrationen von PFAS aufweisen. Ein weiterer Punkt, der angeführt wird, sind die Messunsicherheiten in der PFAS-Bestimmung in unterschiedlichen Fischarten, die in denselben Gewässern leben, was die unterschiedlichen Messergebnisse erklärt. Abschließend wurde noch festgehalten, dass langkettige PFAS die Messungen dominierten, diese Tatsache bestätigte vorangegangene Studien anderer WissenschaftlerInnen (Suominen et al. 2011).

Eine Untersuchung an 36 Kaulbarschen, die aus 6 verschiedenen Standorten in der Tschechischen Republik entnommen wurden, zeigte den Zusammenhang zwischen den Konzentrationen im Lebensraum der Fische und den Konzentrationen, die in den Fischen selbst vorgefunden wurden. Untersucht wurden die Muskeln der Tiere, sowie Lebergewebe. Neben den Messungen, die bei den Tieren durchgeführt wurden, nahmen die AutorInnen gleichzeitig Proben des aquatischen Lebensraumes Polar Organic Chemical Integrative Samplers (POCIS). Der Grund für diese Maßnahme war, die Konzentrationen der beiden Faktoren, Lebensraum und Fisch, zu vergleichen und in Bezug zu setzen. Bei den begleitenden Untersuchungen konzentrierte man sich auf das Wasser, also den Lebensraum der Fische (Cerveny et al. 2016).

Die Ergebnisse zeigten, dass im Muskelgewebe der Fische nur die Konzentrationen von PFOS über der Bestimmungsgrenze lagen, was vor allem für Fischkonsumenten eine Rolle spielt. 52% der untersuchten Individuen erreichten Werte, die über denen lagen, die in der Umweltqualitätsnorm für Biota festgelegt wurden (2013/39/EU, 2013). Die Konzentrationen im Lebergewebe der Kaulbarsche korrelierten stark mit denen die bei der separaten Untersuchung (POCISs) des Lebensraumes der Tiere gemessen wurden. Die Schadstoffmuster unterschieden sich jedoch stark zwischen POCISs und Lebergewebe, was laut Cerveny et al. (2016) vermutlich auf den Metabolismus des lebendigen Individuums zurückzuführen sei. Es gibt hier jedoch Unterschiede, wie Galatius et al. (2013), in ihrer Arbeit erwähnen. Am Beispiel von PFOSA und PFOS wird beschrieben, dass fleischfressende Spezies PFOSA eher in PFOS umwandeln als Walarten (Galatius et al. 2013)

Es wird schließlich angemerkt, dass es erst wenige Untersuchungen in Tschechien zu diesem Thema gab und die Herangehensweisen in den anderen Studien zu keinen zuverlässigen Ergebnissen führten. Einerseits wurden die untersuchten Fische mit unterschiedlichen Futtermitteln versorgt und andererseits war die Anzahl der Proben unzureichend. Allerdings heben sie in weiterer Folge die allgemein festgestellten erhöhten Konzentrationen von PFOS hervor und bezeichnen diesen Vertreter der Stoffgruppe als relevanten Schadstoff in der Tschechischen Republik (Cerveny et al. 2016).

Abschließend werden einige wesentliche Punkte festgehalten, die für weitere Untersuchungen in diese Richtung wichtig sind, wie zum Beispiel die laut Cerveny et al. (2016), sehr unterschiedlichen Konzentrationen von PFAS in Gewässern. Weiters wird angemerkt, dass die Höhe der Konzentrationen stark von umliegenden urbanen Zentren und Industrie abhängen. Die bessere Eignung von Lebergewebe als Untersuchungsobjekt, begründeten die Wissenschaftler damit, dass 5 der 7 Zielanalyten über der Bestimmungsgrenze im Lebergewebe festgestellt werden

konnten und im Muskelgewebe konnte nur PFOS festgestellt werden. Die begleitende Untersuchung des Lebensraums der Tiere (POCISs) bewerten die AutorInnen als allgemein bessere Monitoringmaßnahme von aquatischen Lebensräumen, als die Untersuchung von Fischen direkt. Die starke Korrelation zwischen den bei POCISs gemessenen Werten und den Ergebnissen, die im Lebergewebe der Tiere gemessen wurden, ist ebenfalls kein Grund für Cerveny et al. (2016) die Untersuchungen bei Fischen fortzusetzen. Weitere Gründe die Untersuchungen auf die aquatische Umwelt zu beschränken sind außerdem monetärer, ökologischer und ethischer Natur. Für Konsumenten ist es jedoch weiterhin wichtig das Muskelgewebe von Fischen zu untersuchen, um hier Risiken einschätzen zu können (Cerveny et al. (2016)).

Die Regulierung beziehungsweise die Stoffverbote von langkettigen PFAS, wie PFOS, hatte zur Folge, dass die Produktion und Verwendung von kurzkettigen PFAS (als Substitut) forciert wurde. Das Verhalten und die Auswirkungen von kurzkettigen Verbindungen in der Umwelt, ist noch nicht ausreichend erforscht. Um Indizien hinsichtlich Bioakkumulation und Biomagnifikation festzustellen, wurden in der Studie von Cha et al. (2015) Fische untersucht, die im Handel erhältlich sind. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse dieser Messungen festgehalten bei denen Konzentrationen der kurzkettigen Substitute festgestellt werden konnten. In einer Flunder wurde eine Konzentration von FBSA in der Höhe von ca. 80 ng/g Nassgewicht festgestellt. Das Messergebnis der Alternativsubstanz in der Flunder wurde nur von der Konzentration von PFOS übertroffen.

Die Analyse von Lebergewebe mit Muskelgewebe hat bestätigt, dass PFAS vor allem in proteinreichem Gewebe akkumulieren. In Lebergewebe findet man mehr PFAS als in Muskelgewebe, und Cha et al. (2015) erwähnen im Zusammenhang mit den vorgefundenen Konzentrationen in Fisch, die Relevanz von Fisch als Quelle von PFAS durch Nahrungsaufnahme. Im Zusammenhang mit dieser Feststellung stellen die Verantwortlichen verschiedene Messergebnisse von verschiedenen Fischarten, die in Supermärkten in Ottawa erworben wurden, zur Verfügung (Cha et al. 2015)

**Tabelle 4:** Gemessene Konzentrationen von FBSA in Fisch der im Handel erhältlich war (Cha et al. 2015).

<b>Fischart</b>	<b>Konzentrationen im Lebergewebe</b>	<b>Konzentrationen im Muskelgewebe</b>
<b>Tilapia</b>	<NG	0,3 ng/g
<b>Weißbarsch</b>	0,79 ng/g	0,29 ng/g
<b>Percalates novemaculeata (australischer Barsch))</b>	0,04 ng/g	<NG

Das Bayerische Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (BLGL) hat ebenfalls Fische aus dem Handel auf PFAS untersucht und die Ergebnisse veröffentlicht. Im Vergleich zu den oben angeführten Ergebnissen fielen die

Ergebnisse des BLGL etwas geringer aus. Die AutorInnen untersuchten geräucherte Aale und Pangasius, der hauptsächlich in Aquakulturen gezüchtet wurde. Nachweisen konnten die Wissenschaftler Konzentrationen von PFOA in den ebenfalls hauptsächlich aus Aquakulturen stammenden Räucheraalen. Die Konzentrationen von PFOS lagen in den Räucheraalen unter, oder nur knapp über der Nachweisgrenze. Nur eine Probe, aus der Ostsee stammend, wies Konzentrationen von PFOS von 20,9 µg/kg auf, die AutorInnen wiesen allerdings darauf hin, dass falls dieser Fisch aus belastetem Gewässer stammte, die Höhe dieser Konzentration als unbedenklich anzusehen sei. Bei den Messungen in Bezug auf Pangasius der hauptsächlich aus asiatischen Aquakulturen stammte, stellten die AutorInnen bei allen Proben nur Spuren von PFOS fest und kein PFOA (Knapp and Zimmermann, 2019).

Wie in der Untersuchung von Cerveny et al. (2011) sind die Konzentrationen von PFAS allgemein in Lebergewebe höher als in Muskelgewebe. Am Beispiel von FOSA, das ein Zwischenprodukt bei der Herstellung von PFAS ist, wird angemerkt, dass es als Übergangsverbindung gesehen werden kann, welches schließlich zu PFOS metabolisieren kann. In diesem Zusammenhang stellen die AutorInnen nun eine Verbindung zwischen FBSA und PFBS her und stellen fest, dass FBSA die vorletzte Vorläuferverbindung von PFBS darstellt. Diese Aussage wurde allerdings nicht durch die Untersuchungsergebnisse untermauert und legt nahe, dass PFBS nicht so stark in Fisch akkumuliert wie zum Beispiel PFOS. Abschließend halten die Wissenschaftler fest, dass die Feststellung von FBSA kein Zufall war, sondern bisherige Studien haben sich nicht auf diesen Vertreter der Stoffgruppe konzentriert. Weitere Untersuchungen sollten durchgeführt werden, um diesen neuen Schadstoff zu beobachten (Cha et al. (2015)).

Die Wissenschaftler kritisieren in ihrer Arbeit die kurzketten Alternativen, da nur wenig Informationen über diese Stoffe vorhanden sind. Es gibt keine ausreichenden Informationen bezüglich ihres Umweltverhaltens, sowie ihrer Sicherheit. Weiters betonen Cha et al. (2015), dass Fragen bezüglich der Abbaubarkeit, der Fähigkeit zur Bioakkumulation und der Toxizität dieser Substanzen, wie zum Beispiel PFBS noch fehlen (Cha et al. (2015)).

### 5.3 Potenziell gesundheitliche Auswirkungen

Die Aufnahme von PFAS in den menschlichen Körper erfolgt hauptsächlich über den Konsum von Lebensmitteln, sowie über die Aufnahme von kontaminiertem Trinkwasser (UBA, 2019). Eine mögliche Hauptursache für die Aufnahme von PFAS durch den Menschen ist die Ernährung, einerseits durch die Kontamination der Lebensmittel direkt und andererseits durch Verpackung und verwendetes Kochgeschirr. Die meisten europäischen Staaten führen nationale Lebensmittelkorbstudien durch und analysieren die vorhandenen Schadstoffe. Für PFAS geschieht das unkoordiniert, das heißt die Ergebnisse der einzelnen Länder sind schwer miteinander zu vergleichen (Herzke et al., 2013). Auf Grund der Persistenz vieler PFAS kam es zu Reaktionen aus der Wissenschaft und folglich zu human- und ökotoxikologischen Untersuchungen. Vor allem PFOS und PFOA und deren Salze standen im Fokus der Untersuchungen. Nationale und internationale Organisationen befassten sich mit diesem Thema, unter anderem auch die EFSA (europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit) (Federal Institute for Risk Assessment, 2014). Im Folgenden werden ausgewählte Studien zusammengefasst und näher erläutert, in

---

denen versucht wurde, PFAS in Lebensmitteln und Lebensmittelkontaktmaterialien, wie Verpackungen, nachzuweisen.

### 5.3.1 Nachweis in Trinkwasser zur Festlegung von Leitwerten

Die EU Trinkwasserrichtlinie (RICHTLINIE 98/83/EG, 1998) schreibt derzeit keine Grenzwerte für PFOS, PFOA und andere PFAS vor, im Laufe einer Überarbeitung der Richtlinie wurden in diesem Zusammenhang einige Vorschläge gemacht. Es war die Rede von einer maximalen Konzentration von 0,1 µg/l für einzelne Verbindungen und weiters wurde darüber diskutiert ob eine Konzentration von 0,5 µg/l für die gesamten im Trinkwasser vorkommenden PFAS sinnvoll ist. Es war auch die Rede von 0,1 µg/l in Bezug auf die Gesamtkonzentration (UBA A, 2019).

Im Gegensatz zu diesen Zielwerten wurden in Indien von Sharma et al. (2016) weitaus höhere Konzentrationen festgestellt. In der Region, die die Wissenschaftler untersuchten, wurden das untersuchte Flusswasser, sowie das Grundwasser als Trinkwasser verwendet. PFHxA und PFBS waren die beiden PFAS, welche die höchsten Konzentrationen aufwiesen. Für PFHxA war der höchste gemessene Wert 4,7 ng/l und für PFBS war 10,2 ng/l die höchste nachgewiesene Konzentration.

Die AutorInnen merkten ebenfalls an, dass die Substitution der beiden Leitsubstanzen PFOS und PFOA in den Proben ersichtlich war (Sharma et al. 2016). Die kurzkettigen Substitute wurden bereits im Kapitel [„Nachweise in Fischmehl, -futtermittel, -öl und Fischen“](#) erwähnt. Den erbrachten Umweltnachweis von PFOS in den untersuchten Gewässern brachten die Wissenschaftler mit dem städtischen Einzugsgebiet in Verbindung, jedoch waren die Konzentrationen geringer als in vielen entwickelten Ländern (Sharma et al. 2016).

Die Konzentrationen von PFAS in den untersuchten Grundwässern waren den Werten, die in den Oberflächengewässern festgestellt wurden, ähnlich. Die Vermutung, dass die Grundwasserleiter durch mit Abwasser verschmutzten Fließgewässern gespeist wurden, wurde schließlich noch von den Wissenschaftlern abschließend erwähnt. Die Konzentrationen wurden als nicht gesundheitsgefährdend bewertet (Sharma et al. 2016). Eine Gesundheitsgefährdung liegt laut Reinhardt (2010) bei den oben angeführten Konzentrationen nicht vor, sie erwähnt in ihrem Artikel einen lebenslang duldbaren Leitwert von PFOA und PFOS von 300 ng/l und ebenfalls einen Vorsorgewert von 100 ng/l, wenn täglich 2l Wasser konsumiert wird (Reinhardt, 2010). Trinkwasser ist neben der generellen Ernährung des Menschen eine relevante Quelle von PFAS. Staub und Luft sind im Zusammenhang mit der Aufnahme in den menschlichen Körper weniger relevant (Domingo and Nadal, 2019).

Die Kontamination von Trinkwasser mit PFAS birgt eine Reihe von gesundheitlichen Risiken, die bereits im Kapitel [„Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität“](#) erwähnt wurden. Ein weiterer Punkt, der ebenfalls im Kapitel [„Nutzungsphase“](#) vorgestellt wurde, ist der Zusammenhang von Militärübungsplätzen, Industrie und Kläranlagen mit der Kontamination von Trinkwasser (Hu et al. 2016). Es soll nun nochmal speziell in Verbindung mit Trinkwasser darauf eingegangen werden.

Zwischen 2013 und 2015 untersuchten Hu et al. (2016) Trinkwasser auf PFAS in den USA. Die entscheidende Rolle von Industriebetrieben, die PFAS verwenden, die Relevanz von Militärübungsplätzen die Löscheinsätze simulieren und die Rolle von industriellen, sowie kommunalen Kläranlagen ist signifikant bei der Verbreitung von

PFAS in der Umwelt. Diese Standorte tragen stark dazu bei, dass PFAS häufiger in der öffentlichen Wasserversorgung festgestellt werden. In ihrer Arbeit halten Hu et al. (2016) auch fest, dass das Trinkwasser von 6 Millionen Bewohnern den von der US EPA lebenslangen Leitwert für die Konzentration von PFAS in Trinkwasser überschreiten. Dieser beträgt 70 ng/l für PFOS und PFOA, dieser Wert unterscheidet sich von dem von Reinhardt (2010) angegebenen Wert um 30 ng/l (Hu et al. 2016).

Eine große Menge an Daten und Informationen zu diesem Thema sind im Zusammenhang mit PFOS und PFOA vorhanden, hauptsächlich wurden die Untersuchungen in der EU, den USA und China durchgeführt. Domingo and Nadal (2019), haben im Zusammenhang mit PFAS in Trinkwasser eine Zusammenfassung der Ergebnisse der letzten 10 Jahre verfasst. Zusammenfassend halten die Verantwortlichen fest, dass die momentan vorgefundenen Konzentrationen aus humantoxikologischer Sicht, akzeptabel seien. Sie berufen sich in diesem Zusammenhang auf verschiedene Aufsichtsbehörden die Konzentrationen von PFAS in Trinkwasser analysieren und bewerten (Domingo and Nadal, 2019).

Das deutsche Umweltbundesamt (UBA, 2017), hielt fest, dass nach Untersuchung mehrerer Einzelfälle, 13 PFAS in Bezug auf Grundwasser als wichtig in diesem Zusammenhang bewertet wurden. Für diese 13 PFAS konnten Leitwerte im Sinne der Trinkwasserversordnung in Deutschland abgeleitet werden. Eine Untersuchung mit einer Expositionszeit von 90 Tagen in Bezug auf die einzelnen Substanzen, bildet die Grundlage für die Risikobewertung und Festlegung der Leitwerte. Eine Ausnahme war PFHxS, da bei dieser Substanz der Leitwert nur auf Grund einer 42-tägigen Expositionszeit festgelegt. Die Festlegung des Leitwertes, trotz der geringeren Expositionszeit, wurde damit erklärt, dass hoher Bedarf für Leitwerte bestand. In der folgenden Tabelle sind nun die Werte für die einzelnen Substanzen angeführt (UBA, 2017).

**Tabelle 5:** Trinkwasserleitwerte ( $TW_{LW}$ ) und gesundheitliche Orientierungswerte ( $GOW^a$ ) für 13 PFAS in Trinkwasser (basierend auf UBA, 2017)

PFAS	$TW_{LW}$ ( $\mu\text{g/l}$ )	$GOW^a$ ( $\mu\text{g/l}$ )
PFBA	10	-
PFPeA	-	3
PFHxA	6	-
PFHpA	-	0,3
PFOA	0,1	-
PFNA	0,06	-
PFDA	-	0,1
PFBS	6	-
PFHxS	0,1	-

<b>PFHpS</b>	-	0,3
<b>PFOS</b>	0,1	-
<b>H4PFOS</b>	-	0,1
<b>PFOSA</b>	-	0,1

Den niedrigsten Wert im Zusammenhang mit den oben aufgelisteten Trinkwasserleitwerten, wurde für Perfluorononansäure (PFNA) bei 0,06 µg/l festgelegt. Die reproduktionstoxischen und krebserregenden Eigenschaften von PFNA, waren der Grund für diesen niedrigen Wert. Der höchste TW<sub>LW</sub> wurde für Perfluorbutansäure (PFBA) festgelegt, wobei zu erwähnen ist, dass dieser empfohlene Leitwert zuvor 7 µg/l betrug (UBA, 2017).

Der GOW<sup>a</sup> ist ein Ersatzwert für den TW<sub>LW</sub>, dieser Wert wird verwendet, wenn keine humantoxikologischen Daten für die Bewertung mit einem TW<sub>LW</sub> vorhanden waren. Der GOW<sup>a</sup> wird über Evidenzkriterien wie zum Beispiel beim Vorliegen von Gentoxizität und etwaigem Erfahrungswissen begründet. Die Sicherheit dieses Wertes ist nicht so hoch wie die des TW<sub>LW</sub>, im Grunde genommen ist er allerdings als protektiv anzusehen. Die Tatsache, dass PFAS weder zur Gewinnung noch zur Verteilung von trinkbarem Wasser nötig sind, sind sie als Verunreinigungen anzusehen, die die Qualität des Trinkwassers verschlechtern. Auf Grund dieser Tatsache, muss Trinkwasser im Falle einer Kontamination mit PFAS oder anderen Schadstoffen, die gleiche Kriterien erfüllen, nach allgemein anerkannten Regeln der Technik behandelt werden. Die Konzentrationen von PFAS im Trinkwasser sind nach diesem Grundsatz niedrig zu halten (UBA, 2017).

### 5.3.2 Nachweis in Milchprodukten

Milch und Milchprodukte gelten als sehr wichtiger Bestandteil der menschlichen Ernährung und die Schadstoffgehalte in den Lebensmitteln sind daher von großem Interesse. Es gab bereits eine Vielzahl an Studien, die sich mit den Gehalten von PFAS in Milch und Milchprodukten beschäftigt haben, allerdings gab es noch keine Untersuchung, die so eine große Produktpalette wie in der Studie von Sznajder-Katarzynska et al. (2019) analysierte. In dieser wurden Milch, Hüttenkäse, Naturjoghurt, Butter, Kefir, Sauerrahm und Camembert untersucht, siehe Tabelle 5.

**Tabelle 6: PFCA Konzentrationen in Milch und Milchprodukten in µg/kg** (basierend auf Sznajder-Katarzynska et al. (2019))

PFCA	Milch	Hüttenkäse	Naturjoghurt	Kefir	Sauerrahm	Camembert	Butter
<b>PFBA</b>	0,12-0,98	0,11-0,18	0,37-2,56	0,23-0,56	-	-	0,20-1,00
<b>PFPeA</b>	-	-	0,07	0,07-0,16	-	-	0,04-0,06

<b>PFHxA</b>	-	0,02-0,03	0,06-0,08	0,06-0,07	-	-	0,05-0,07
<b>PFHpA</b>	0,02-0,25	0,02-0,03	0,06-0,10	0,05-0,07	-	-	-
<b>PFOA</b>	0,07-0,32	0,08-0,17	0,14-0,20	0,12-0,18	0,32-0,35	0,31-0,50	0,05-0,34
<b>PFNA</b>	0,04-0,09	0,03-0,06	0,07-0,10	0,07	0,03-0,05	-	-
<b>PFDA</b>	0,02-0,04	0,03-0,08	0,06	-	0,07	-	-
<b>∑ PFCA</b>	<b>3,34</b>	<b>1,81</b>	<b>7,27</b>	<b>3,47</b>	<b>1,85</b>	<b>2,16</b>	<b>3,79</b>

**Tabelle 7: PFSA Konzentrationen in Milch und Milchprodukten in µg/kg (basierend auf Sznajder-Katarzynska et al. (2019))**

<b>PFSA</b> s	<b>Milch</b>	<b>Hüttenkäse</b>	<b>Naturjoghurt</b>	<b>Kefir</b>	<b>Sauerrahm</b>	<b>Camembert</b>	<b>Butter</b>
<b>PFBS</b>	-	-	-	-	-	-	0,01-0,02
<b>PFHxS</b>	0,01	0,04-0,05	0,01-0,02	0,01-0,02	-	-	0,02-0,03
<b>PFOS</b>	0,02-0,47	0,03-0,10	0,02-0,04	0,02-0,03	0,17-0,24	-	0,27
<b>∑ PFSA</b> s	<b>0,57</b>	<b>0,48</b>	<b>0,12</b>	<b>0,09</b>	<b>1,00</b>	<b>0</b>	<b>0,39</b>

Werden die Konzentrationen der beiden Leitsubstanzen PFOA und PFOS mit den Ergebnissen vom Bayerischen Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (BLGL) verglichen, unterscheiden sich die Ergebnisse in Bezug auf das Vorkommen von PFAS. Das BLGL hat Untersuchungen von Roh und Konsummilch, sowie von Hart- und Schnittkäse vorgenommen. Es konnten nur Konzentrationen von PFOS in Roh- und Konsummilch festgestellt werden, wobei die höchste Konzentration in Rohmilch vorgefunden wurde, welche bei 0,04 µg/kg. Bei Konsummilch lag die maximale Konzentration von PFOS bei 0,03 µg/kg (Zimmermann, 2010). Sznajder-Katarzynska et al. (2019), heben hervor, dass die Untersuchungsergebnisse, den Ergebnissen von ähnlichen Untersuchungen in anderen Teilen der Welt ähneln. Die Wichtigkeit, weitere Aufmerksamkeit auf kurzkettige PFAS zu richten, die immer häufiger verwendet werden und noch ungenügend verstanden werden, wird ebenfalls abschließend hervorgehoben. Das mangelnde Verständnis in Bezug auf das Verhalten in der Umwelt und in Bezug auf die Auswirkungen auf den Menschen, sind Grund für die Empfehlung, in diese Richtung weitere Untersuchungen anzustreben (Sznajder-Katarzynska et al. 2019).

Das BLGL hält in seinem Bericht (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2018), in dem ebenfalls eine Reihe von Lebensmitteln auf PFAS untersucht wurden fest, dass es bisher zu eher geringfügigen Belastungen von tierischen Lebensmitteln gekommen sei. Ebenfalls wird angemerkt, dass auch in stärker belasteten Gebieten, die Konzentrationen von PFAS in einer Höhe vorliegen, die keine Gesundheitsgefährdung

---

für Konsumenten bedeutet (Zimmermann, 2010). Das weitere Monitoring von PFAS-Gehalten in Lebensmitteln ist laut Sznajder-Katarzynska et al. (2019) außerdem wichtig, um konkrete Risiken zu erkennen.

### 5.3.3 Verpackungen

Wie in dieser Arbeit bereits beschrieben, wurden PFAS in Milch und Milchprodukten in niedrigen Konzentrationen festgestellt. Der Einfluss industrieller Milchverarbeitung im Zusammenhang mit Konzentrationen von PFAS ist noch nicht ausreichend erforscht. Still et al. (2013) haben in Bezug auf Milch und Milchproduktverarbeitung eine Untersuchung durchgeführt, die zeigte, dass höhere Fettgehalte in den untersuchten Produkten auch höhere Konzentrationen von PFAS bedeuteten. Die Lagerung von zum Beispiel Butter in fluorierten Verpackungsmaterialien, erhöhte die Konzentrationen von PFAS im Lebensmittel ebenfalls (Still et al. 2013).

Die Verarbeitung von Milch und Milchprodukten einerseits und die Verpackung von diesen Produkten sind Wege für PFAS in den Nahrungskreislauf. AutorInnen stellen allerdings fest, dass die Verwendung von nicht fluoriertem Verpackungsmaterial, das bereits vielfach verwendet wird, einen großen Beitrag dazu leisten würde die Belastung des Menschen durch PFAS zu verringern. Die Konzentrationen, die im Zusammenhang mit der Verarbeitung gebracht wurden, kann man laut den Wissenschaftlern nur verringern, indem man die Exposition der Milchkühe verringert (Still et al. 2013).

### 5.3.4 Biomonitoring in Dänemark

Im Rahmen einer Untersuchung, die in Dänemark durchgeführt wurde, sind 116 Kinder zwischen 6 und 11 Jahren und 143 Mütter an 2 verschiedenen Standorten untersucht worden. Es wurde gezielt auf 6 PFAS untersucht, nämlich auf:

- PFOA
- PFHxS
- PFNA
- PFNA
- br-PFOS
- n-PFOS

Die Unterscheidung br-PFOS und n-PFOS wird hier getroffen, da bei der elektrochemischen Fluorierung zwei Arten von PFOS entstehen. Es entstehen an dieser Stelle 70% n- PFOS, also lineares PFOS und 30% br- PFOS, verzweigtes PFOS. Diese zwei Verbindungen sind Isomere der Substanz PFOS und unterscheiden sich in Bezug auf ihre chemischen Eigenschaften und somit auch in ihrem Umweltverhalten (van Hees, n.d.). Das Verfahren der elektrochemischen Fluorierung wurde bereits im Kapitel Herstellungsverfahren näher beschrieben.

Bei der Untersuchung der Schulkinder und der Mütter erfolgten Blutuntersuchungen, die Ergebnisse der Blutuntersuchungen zeigten, dass alle PFAS die untersucht

wurden, im Blut der ProbandInnen vorhanden waren. Nur ein Kind wies keine, beziehungsweise Konzentrationen unter der Nachweisgrenze in Bezug auf PFHxS auf. Die Ergebnisse von Kindern und Müttern korrelierten stark miteinander, was auf eine familienbasierte Exposition schließen lässt. Die Konzentrationen von PFOA, PFNA, PFDA, br-PFOS und PFOS im Allgemeinen, waren signifikant höher bei den untersuchten Kindern im Vergleich zu den Müttern. Gründe dafür könnten der vermehrte Kontakt der Kinder mit Erde und Staub sein, sowie auch die geringere Körpergröße und das geringere Blutvolumen des kindlichen Körpers. Die AutorInnen stellten außerdem eine Verbindung zwischen den Blutplasmaspiegeln und dem Alter der Mütter und höheren PFAS-Konzentrationen im Blutplasma fest. Der Wohnort und die Essensgewohnheiten konnten nicht mit erhöhten Konzentrationen von PFAS in Verbindung gebracht werden. Die Ergebnisse dieser Studie entsprechen den Ergebnissen anderer Untersuchungen in westlichen Ländern (Still et al. 2013).

Die Wissenschaftler merken auch an, dass die vorgefundenen Konzentrationen nicht auf bestimmte Tätigkeiten oder sonstiges zurückzuführen sind, sondern Menschen generell PFAS ausgesetzt sind. Die Verbindung, die am häufigsten vorgefunden wurde ist PFOS, mit 66% bei den Kindern und 73% bei den Müttern, im Vergleich zu den gesamten PFAS die festgestellt wurden. Die vorgefundenen Konzentrationen von PFOA waren in den Kindern größer mit 23%, als bei den Müttern mit einem Anteil an den gesamten vorgefundenen PFAS von 15%. Abschließend wird wiederum die Vergleichbarkeit dieser Ergebnisse mit ähnlichen Studien hervorgehoben, die Blutplasma von schwangeren Frauen auf PFAS untersucht haben. Auch hier war das Verhältnis von PFOS und PFOA im Blutplasma ungefähr gleich (Still et al. 2013).

### **5.3.5 Untersuchung möglicher Zusammenhänge mit Erkrankungen**

Die Risiken vor allem im Zusammenhang mit PFOS und PFOA werden laufend neu bewertet und erforscht. Da diese Substanzen jedoch vielfach kombiniert zur Anwendung in Industrie- und Konsumprodukten kommen, beschäftigen sich Wissenschaftler ebenfalls mit anderen PFAS und deren Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit (EFSA, 2018).

#### *5.3.5.1 Schilddrüsenerkrankungen*

Eine Reihe von Untersuchungen in diesem Zusammenhang wurden bereits veröffentlicht, einen Extremfall stellt die Studie von Anderrson et al. (2019) dar. Im Jahr 2013 wurden sehr hohe Konzentrationen von PFOS und PFHxS in einem der beiden Wasserwerke der schwedischen Gemeinde Ronneby. Es wurde festgestellt wieviele Personen zumindest ein Jahr in dem Ort wohnten und zwar innerhalb des relevanten Zeitraums. Von 1980 bis 2013 lebten dort ca. 63000 Personen, über die schwedische Personenummer konnten Diagnosen und Rezepte, betreffend Hyper- und Hypothyreose ausgeforscht werden (Anderrson et al. 2019).

Die Schilddrüsenüber- beziehungsweise -unterfunktion (Hyper- und Hypothyreose) wird in Verbindung mit einer PFOS-, oder PFOA-Exposition gebracht (Knutsen et al. 2018). Nach der Überprüfung standen 16.150 Personen stand fest, dass die Betroffenen der erhöhten Belastung ausgesetzt waren. Unter diesen Personen wurde kein erhöhtes Risiko in Bezug auf eine Schilddrüsenüberfunktion festgestellt, allerdings wurde ein erhöhtes Risiko für eine Schilddrüsenunterfunktion ermittelt.

---

Dieses Risiko betraf Frauen und keine Männer. Die verschriebenen Medikamente waren Grundlage für diese Feststellung (Anderrson, 2019). Das EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), bestätigt die Aussage, dass vor allem Frauen ein höheres Risiko haben an einer Schilddrüsenunterfunktion zu erkranken, die Wissenschaftler sehen hier einen Zusammenhang zwischen PFOA und Schilddrüsenunterfunktion bei Frauen (Knutsen et al. 2018).

#### 5.3.5.2 *Asthma und Allergien*

Eine weitere Untersuchung in Bezug auf die gesundheitlichen Auswirkungen wurde von Averina et al. (2019), durchgeführt, wobei diese sich mit dem Asthmarisiko und verschiedenen Allergien im Zusammenhang mit PFAS auseinandergesetzt hat (Averina et al. 2019).

Die Blutserumkonzentration von PFAS konnte in Verbindung mit Asthma gebracht werden, konkret heißt das, dass PFOS, inklusive linearem PFOS und linearem PFHxS mit einem bis zu doppelt so hohem Risiko an Asthma zu erkranken in Verbindung gebracht werden konnte. Nickelallergie konnte ebenfalls mit PFOS-Konzentrationen in Verbindung gebracht werden. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass eine Verbindung zwischen Asthma und einer Reihe von PFAS festgestellt werden konnte und im speziellen mit PFOS und einer Nickelallergie (Averina et al. 2019).

#### 5.3.5.3 *Knochendichte*

Cluett et al. (2019) haben den Zusammenhang von PFAS-Konzentrationen im Blutplasma und der Knochendichte bei Kindern untersucht. Die Wissenschaftler stellten fest, dass Kinder mit erhöhten Werten von PFAS im Blutplasma eine niedrigere Knochendichte während ihrer Kindheit aufwiesen. In diesem Zusammenhang stellten die AutorInnen auch fest, dass jüngere Kinder die höchsten PFOA-Konzentrationen aufwiesen und in Haushalten mit einem über dem Median liegenden Einkommen wohnten. Außerdem konsumierten Kinder mit den höchsten PFOA-Konzentrationen mehr Milchprodukte und die Mütter dieser Kinder waren mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit älter und hatten einen akademischen Abschluss. Weitere Effekte in Bezug auf das Skelett von Erwachsenen wurden ebenfalls festgestellt, allerdings würde die Beschreibung dieser Folgen von PFAS den Umfang dieser Arbeit überschreiten (Cluett et al. 2019).

#### 5.3.5.4 *PFAS und vermindertes Geburtsgewicht*

Eine Studie deren Ergebnis sich mit vielen anderen deckt, wurde von Ashley-Martin et al. (2017) durchgeführt. Es wurden kanadische Frauen auf PFOA und PFOS untersucht und die Auswirkungen der vorgefundenen Konzentrationen sollten in Verbindung mit einem verminderten Geburtsgewicht der Kinder gebracht werden. Wie schon erwähnt, deckt sich das Ergebnis mit bereits erfolgten Studien und es konnte dieser Zusammenhang festgestellt werden. Allerdings verweisen die AutorInnen an dieser Stelle auf Unsicherheiten statistischer Natur und medizinischer Signifikanz (Ashley-Martin et al. 2017). Verner et al. (2015) verweisen in diesem Zusammenhang auf eine mögliche Überschätzung bisheriger Ergebnisse und sehen hier keine starke Verbindung zwischen PFAS-Konzentration und vermindertem Geburtsgewicht. Die Studie von Verner et al. (2015) wurde unterstützt von DUPont und 3M.

#### 5.3.5.5 *Auswirkungen von PFAS auf Kinder in der Pubertät*

Ziel der vom deutschen Umweltbundesamt in Auftrag gegebenen Studie, war es die Auswirkungen von perfluorierten Substanzen auf die kindliche Gesundheit, vor allem in der Phase der Pubertät zu untersuchen. In einzelnen Untersuchungen wurden Zusammenhänge zwischen PFOA- und PFOS-Konzentrationen und einem niedrigeren Testosteronspiegel bei Jungen festgestellt, der gleiche Effekt wurde bei Mädchen in Bezug auf die vorgefundene Estradiolkonzentration und PFOS festgestellt. Die meisten Assoziationen, die im Zusammenhang mit PFAS und Pubertätsmarkern festgestellt wurden, waren plausibel und die AutorInnen hoben die hohe Praktikabilität ihrer Methodik und Herangehensweise in diesem Zusammenhang hervor (Joswig et al. 2015).

#### 5.3.5.6 *Brustkrebsrisiko*

Nur marginale statistische Relevanz weisen die Ergebnisse von Hurley et al. (2018) im Zusammenhang zwischen Brustkrebsrisiko und PFAS-Konzentrationen im Blutserum auf. Zusammenfassend halten die AutorInnen fest, dass keine Verbindung zwischen diesen Faktoren hergestellt werden konnte. Für zukünftige Untersuchungen raten Hurley et al. (2018), den Verantwortlichen, Informationen über die genetische Veranlagung, die Feststellung des endogenen Östrogenspiegels und PFAS-Messungen vor der Diagnose und der Behandlung (Hurley et al. 2018).

### **5.3.6 Untersuchung geographischer Unterschiede und Lebensgewohnheiten**

Die bereits im Kapitel „[Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität](#)“ erfolgte Auflistung von den möglichen Folgen für die menschliche Gesundheit wurde an dieser Stelle noch einmal konkretisiert. Die wissenschaftlichen Untersuchungen zu einzelnen Themen in diesem Zusammenhang, sollen einen besseren Überblick und besseres Verständnis ermöglichen.

Obwohl Still et al. (2013) in ihrer Arbeit hervorheben, dass keine Zusammenhänge zwischen Wohnort und PFAS-Konzentration im Blutplasma festgestellt werden konnten, gibt es in diese Richtung Untersuchungen, die hier gegensätzliche Aussagen treffen. Die AutorInnen Park et al. (2019) merkten an, dass das Verzehren von salzigen Snacks, wie Popcorn in Verbindung mit erhöhten Konzentrationen von linearem PFOA, PFOS und weiteren Substanzen in Verbindung gebracht werden konnte. Fettleibigkeit war ein weiterer Faktor, der in Verbindung mit höheren Konzentrationen von PFAS im Blutserum der Probandinnen gebracht werden konnte. In diesem Zusammenhang erwähnten Park et al. (2019) nochmal die Bedeutung von Lebensmittelverpackungen in Bezug auf die erhöhten PFAS-Konzentrationen, die gemessen wurden (Park et al. 2019).

Cho et al. (2015) haben zwischen 2006 und 2007, 319 Blutproben auf mehrere PFAS untersucht. Die Untersuchung fand in Korea statt, 3 verschiedenen Standorte wurden herangezogen, um hier mögliche Unterschiede feststellen zu können. In Seoul, Busan und Yeosu wurde menschliches Blut auf folgende PFAS untersucht:

- 
- PFOS
  - PFOA
  - PFNA
  - PFHxS
  - PFOSA

Die ProbandInnen wurden in 7 Altersklassen eingeteilt und zwar von 8 bis 82 Jahren, außerdem wurden zwischen Lebensstilen unterschieden, der sozioökonomische Statur der ProbandInnen war ebenfalls ein weiterer Faktor, der berücksichtigt wurde. Die höchsten Konzentrationen wurden im Zusammenhang mit PFOS festgestellt. Die folgende Auflistung zeigt die festgestellten Konzentrationen der einzelnen PFAS nach der Höhe der Messergebnisse, wobei der Wert von PFOS einen Maximalwert darstellt und in Bezug auf die anderen PFAS der Median verwendet wird (Cho et al. 2015).

- **PFOS** 4,15 ng/ml
- **PFOA** 1,30 ng/ml
- **PFNA** 0,85 ng/ml
- **PFHxS** 0,47 ng/ml
- **PFOSA** 0,12 ng/ml

Geographische Unterschiede konnten in Bezug auf fünf der Zielsubstanzen festgestellt werden, außerdem spielte das Alter der ProbandInnen ebenfalls eine Rolle im Zusammenhang mit den vorgefundenen Konzentrationen. Was das Geschlecht der ProbandInnen anbelangte, konnten in Bezug auf die Konzentrationen von PFOA, PFNA und PFHxS und PFOSA Unterschiede festgestellt werden. Der Lebensstil der Studienteilnehmer konnte nicht mit erhöhten Konzentrationen in Verbindung gebracht werden, genau wie sozioökonomische Faktoren, welche Trinkverhalten, Einrichtungsgegenstände, oder Teppiche in den Wohnungen beziehungsweise Häusern der Menschen betrafen. Auch das monatliche Einkommen konnte nicht mit PFAS-Konzentrationen im Blut in Verbindung gebracht werden. Das Beschäftigungsverhältnis der ProbandInnen, konnte wiederum mit den Konzentrationen von PFNA und PFHxS in Verbindung gebracht werden, sowie die Rauchgewohnheiten der untersuchten Menschen, allgemein mit Konzentrationen von PFAS im Blut in Verbindung gebracht werden konnten (Cho et al. 2015).

Cho et al. (2015) heben ebenfalls die Bedeutung von PFOS und die vorgefundenen Konzentrationen dieser Substanz in den Blutproben hervor. Die Wissenschaftler merken auch an, dass PFOS nicht nur in der von ihnen durchgeführten Studie, die am häufigsten und in den höchsten Konzentrationen vorkommende Substanz ist. Die einzelnen Konzentrationen korrelierten alle miteinander, wenn auch teilweise nur schwach, wie zum Beispiel die von PFOS und PFOSA. Die Korrelation der Konzentrationen legt nahe, dass es gemeinsame Expositionspfade von PFAS gibt, die in einer Vielzahl von Produkten verwendet werden (Cho et al. 2015)

Betrachtet man nun die Blutproben in Bezug auf ihre Herkunft, sind wie schon erwähnt, geographische Unterschiede erkennbar. In den Proben aus Busan waren höhere Konzentrationen von PFOS, PFOA und PFHxS erkennbar, als in den anderen

Untersuchungsgebieten. Die Messergebnisse von PFOSA in Seoul waren signifikant höher als die vorgefundenen Konzentrationen in Busan und Yeosu, allerdings waren die Konzentrationen von PFNA in Busan und Seoul vergleichbar. Die AutorInnen attestieren, dass die relativ höheren Konzentrationen von PFAS, die bei ProbandInnen aus Busan festgestellt wurden, einer erhöhten Exposition zuzuschreiben sind. Der Grund für diese Tatsache ist, dass in Busan das Trinkwasser, durch viele Kläranlagen mit industriellem Zufluss verschmutzt wird.

Abschließend halten Cho et al. (2015), fest, dass die geographischen Unterschiede, die bereits in mehreren Studien, in China, Australien und Japan ebenfalls festgestellt wurden, unter anderem mit der Kontamination von Trinkwasser zusammenhängen. Ernährung und Kontakt mit Staub, sowie lokale Unterschiede, sind ebenfalls Faktoren, die hier eine Rolle spielen (Cho et al. 2015).

## **6. Behandlungs-, Sanierungs- und Sicherungsmethoden**

### **6.1 Allgemeines**

Der Nachweis von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen in der Umwelt erfolgte bereits in den 1970er Jahren (Cornelsen, 2012). Wie in dieser Arbeit bereits mehrfach erwähnt und mit Zahlen untermauert, wurden PFAS in verschiedensten Matrices nachgewiesen und die zeitliche Entwicklung der vorgefundenen Konzentrationen erregt Aufmerksamkeit nicht nur in wissenschaftlichen Kreisen. Studien im Zusammenhang mit Konzentrationen in Böden, aquatischen Lebensräumen, sowie in Bezug auf den menschlichen und tierischen Organismus, spiegeln die Besorgnis in Bezug auf diese Stoffgruppe wider. Wie ebenfalls bereits erwähnt gelangen PFAS entlang ihres gesamten Lebenszyklus in die Umwelt und ihr Verhalten ist abhängig von mehreren Umweltfaktoren. Die Sanierung von Boden und Grundwasser sind größtenteils kostenintensiv und technisch sehr aufwändig. Die Verhältnismäßigkeit der Kosten der Sanierung sowie die Effektivität der Sanierungsmaßnahmen sind entscheidende Faktoren, die bei der Planung solcher Maßnahmen eine große Rolle spielen. Die Sanierung von mit PFAS kontaminierten Böden und aquatischen Systemen erfordert innovative, neue Sanierungstechnologien, oder eine intelligente Kombination bewährter Sanierungsmethoden. Die Implementierung von geeigneten gesetzlichen Rahmenbedingungen, sowie ein entsprechendes Risikomanagement sind weitere Voraussetzungen, die in diesem Zusammenhang eine entscheidende Rolle spielen (Mueller and Yingling, 2018). Eine große Herausforderung im Zusammenhang mit der Sanierung von Boden und aquatischen Matrices, ist die Umstellung von lang- auf kurzkettige PFAS für die Behandlung von Industrie- und Konsumprodukten, da hier unterschiedliche Anforderungen im Zusammenhang mit der Sanierung von verschiedenen Matrices bestehen (Frauenstein, 2018). Im folgenden Kapitel sollen nun mehrere Sanierungsmethoden vorgestellt werden, die in der Praxis bereits relevant sind und es sollen ebenfalls ausgewählte Sanierungs- und Behandlungsmethoden angeführt werden, die sich noch in der Test- beziehungsweise in der Konzeptphase befinden. Die einzelnen Sanierungsmethoden sollen

---

abschließend in Tabelle 8 zusammengefasst werden und anhand verschiedener Faktoren bewertet werden.

## 6.2 Sanierungsmethoden für Boden

### 6.2.1 Verschluss kontaminierter Kompartimente

Diese Maßnahme wird zum Beispiel bei Deponien angewendet. Konkret wird eine spezielle Folie auf dem kontaminierten Bereich angebracht. Diese Methode dient nicht dazu PFAS zu entfernen oder zu zerstören, sie dient hauptsächlich dazu ein weiteres Vordringen der Kontaminanten ins Grundwasser zu verhindern, beziehungsweise eine weitere Kontamination des betroffenen Bereichs zu verhindern. Durch den Verschluss betroffener Böden zum Beispiel mittels einer hydraulisch dichten Deponieoberflächenabdeckung, werden einerseits die Kontaminanten von der Umwelt isoliert und ein weiterer Eintrag in Grund- oder Oberflächenwasser oder naheliegende Böden wird verhindert. Die Wiederherstellung der ursprünglichen Qualität des Bodens ist durch den Verschluss des betroffenen Standorts allerdings nur begrenzt möglich. Betroffene Standorte müssen langfristig beobachtet werden, vor allem im Hinblick auf Standortveränderungen wie zum Beispiel durch einen Anstieg des Grundwasserspiegels und Zustand der Folie (Mueller und Yingling, 2018), welche häufig Teil der Oberflächenabdeckung ist.

### 6.2.2 Bodenaustausch und -behandlung

Bei dieser Methode wird betroffenes Erdreich abgegraben und anschließend in einer berechtigten Deponie abgelagert, oder bei hoher Temperatur thermisch behandelt. Das entfernte Erdreich wird durch sauberes Material ersetzt (Mueller und Yingling, 2018). Frauenstein (2018), hebt in seiner Präsentation die Notwendigkeit von sehr hohen Verbrennungstemperaturen hervor, um PFOS und PFOA zu zerstören. Mueller und Yingling (2018), erwähnen die unterschiedlichen Temperaturbereiche die notwendig sind, um PFAS zu verbrennen, welche je nach thermischer Stabilität der Substanz von 300°C bis über 1000°C reichen. In diesem Zusammenhang erwähnen sie ebenfalls, dass oftmals nur kommerzielle Verbrennungsanlagen für diese Zwecke herangezogen werden können. Bei der Kombination von Ausgrabung und Deponierung des kontaminierten Erdreichs muss die potentielle Anreicherung des Deponiesickerwassers mit PFAS mitberücksichtigt werden (Mueller und Yingling, 2018).

### 6.2.3 Sorption und Stabilisierung

Bei dieser Methode werden dem Boden Stoffe zugesetzt, die das Potenzial von PFAS ins Grundwasser zu diffundieren vermindern oder beseitigen. Es sind bereits einige speziell für PFAS entwickelte Sorptionsmittel erhältlich, die PFAS adsorbieren beziehungsweise stabilisieren. Diese Sorptions- beziehungsweise Stabilisierungstechniken werden in der Literatur als „demonstrated technologies“ bezeichnet, das heißt dass sie bereits vielfach, unter unterschiedlichen Bedingungen erprobt wurden und ihre Wirksamkeit zum größten Teil bekannt ist. Sowohl granuliert

---

Aktivkohle (GAC), als auch PAC, pulverförmige Aktivkohle entfernen PFAS sehr schnell aus Grundwasser, Oberflächenwasser und Boden. Ihre Wirksamkeit wird jedoch durch das Vorhandensein von organischem Material vermindert. Weitere Faktoren, die die Wirksamkeit dieser Sanierungstechnik beeinflussen, sind die Länge der Kohlenstoffketten, sowie die funktionelle Gruppe der PFAS (Mueller und Yingling, 2018).

Zur Sorption von PFAS können ebenfalls biologische Materialien herangezogen werden, wie Chitosan, Stroh und quaternisierte Baumwolle, welche allerdings nicht die Wirksamkeit anderer Sorptionsstoffe aufweisen. Zusätzlich zur verminderten Wirksamkeit bauen sich biologische Materialien eventuell ab. In Bezug auf Sorption und Stabilisierung von PFAS ist ebenfalls zu erwähnen, dass kein Abbau von PFAS erfolgt. Außerdem ist die Langzeitwirkung der Sorptionsmittel nicht ausreichend dokumentiert (Mueller und Yingling, 2018). Frauenstein (2018), hält in diesem Zusammenhang fest, dass hier noch Entwicklungspotential vorhanden ist und erwähnt ebenfalls die Bedenken im Hinblick auf die Langfristigkeit der Wirkungsweise.

#### **6.2.4 Thermische Behandlung**

Durch die direkte Erhitzung des kontaminierten Bodens können die Chemikalien entweder zerstört, oder vaporisiert werden. Die vaporisierten PFAS können durch spezielle Abgasbehandlung erfasst und schließlich zerstört werden (Mueller und Yingling, 2018). PFOA und PFOS können nur mittels Hochtemperaturverbrennung zerstört werden (Frauenstein, 2018). Bei einem Test dieser Methode wurde festgestellt, dass die komplette Entfernung von 9 am Teststandort vorhandenen PFAS, innerhalb von 30 Minuten möglich war. Dieses Ergebnis konnte allerdings nur mit Temperaturen von über 900°C erreicht werden. Im Zusammenhang mit der Verbrennung von PFAS gibt es noch viele Unsicherheiten, die durch weitere Forschung und eingehendere Untersuchungen beseitigt werden sollen (Mueller und Yingling, 2018).

### **6.3 Sanierungsmethoden aquatischer Matrices**

#### **6.3.1 Sorption**

Es gibt viele organische Verbindungen die, wenn sie Wasser kontaminiert haben, durch spezielle Sorptionsmethoden behandelt werden können. Die Technologie, die angewendet wird, ist abhängig vom Kontaminanten, den vorhandenen Konzentrationen und dem kontaminierten Medium. Eine Sorption in Wasser durch GAC kann in nahezu allen für die Wasserreinigung verwendeten Technologien angewendet werden (Mueller und Yingling, 2018). So können für kontaminierte Oberflächengewässer oder Abwässer folgende Sanierungsmethoden herangezogen werden:

- Extraktion und Sorption mit GAC oder Anionenaustauscherharz
- Extraktion und Membranfiltration/umgekehrte Osmose
- Extraktion und Fällung/Flockung von zum Beispiel kommunalem Trinkwasser

GAC kann für viele Anwendungen im Bereich der Wasserreinigung angewendet werden. Für die meisten Anwendungen kann sowohl noch nicht verwendetes GAC als auch recyceltes GAC verwendet werden, allerdings wird für die Trinkwasserreinigung noch nicht verwendetes GAC bevorzugt (Mueller und Yingling, 2018). Diese Methode zur Reinigung aquatischer Matrices wird in der Präsentation von Held et al. (2019), als am Markt etablierte Methode geführt, was Mueller und Yingling, (2018), in ihrer Arbeit ebenfalls so festhalten. Cornelsen (2012) erwähnt, dass GAC nicht als kostengünstige Methode zu Sanierung von aquatischen Medien angesehen werden kann, vor allem im Zusammenhang mit komplexeren Kontaminationen.

Den Prozess der Sorption in aquatischen Medien kann man als Adsorptionsprozess angesehen werden, der keinen chemischen Abbau beinhaltet. Die Adsorptionskapazität von GAC variiert, wie weiter oben schon erwähnt, in verschiedenen Medien und im Hinblick auf unterschiedliche Kontaminanten. Das Adsorptionsmedium, in diesem Fall GAC muss ab einem gewissen Zeitpunkt ausgetauscht werden und schließlich weiterbehandelt werden, oder auch zur Wiederverwendung vorbereitet werden. Die Effektivität der Sorption mittels GAC in Wasser ist sehr hoch und reduziert die Konzentration von PFAS so effizient, dass sie zum Teil nicht mehr feststellbar sind. Die immer häufigere Verwendung von kurzkettigen PFAS, macht einen Austausch von GAC öfter notwendig, das heißt die Sanierungskosten steigen auf Grund der kurzkettigen PFAS an. Diese Sanierungsmethode gilt jedoch nach wie vor als kosteneffektiv, wenn die Konzentrationen von langkettigen Verbindungen höher sind, als die von kurzkettigen (Mueller und Yingling, 2018).

### 6.3.2 Pflanzenkohle (Biochar)

Die Eigenschaften von Pflanzenkohle (engl. Biochar) sind denen von GAC ähnlich, sie kann organische Kontaminanten adsorbieren. Die Verwendung von Pflanzenkohle zum Zweck der Sanierung aquatischer Matrices muss noch eingehender untersucht werden, um die Eignung und die Kosten dieser Methode vollständig zu belegen. In Laboruntersuchungen wurden zwar bereits ausreichende Sanierungseffekte erzielt, allerdings sind diese Untersuchungen laut Mueller und Yingling, (2018), nicht umfangreich genug gewesen um ihre Effizienz belegen zu können. Die Variabilität in Bezug auf die Beschaffenheit von Pflanzenkohle, ist laut derzeitigen Untersuchungen ein Grund für die wahrscheinlich schlechtere Zuverlässigkeit dieser Sorptionsmethode (Mueller und Yingling, 2018).

### 6.3.3 Ionen Austauschverfahren

Bei dieser Methode werden synthetische polymere Medien sogenannte IX-Medien<sup>2</sup> verwendet, diese Methode wird ähnlich wie GAC angewendet. Es gibt recyclebare und nicht recyclebare IX-Medien, wobei die nicht recyclebaren IX-Medien nur einmal verwendet werden können und schließlich entsorgt werden müssen (Mueller und Yingling, 2018). Held et al. (2019), führen das Ionen Austauschverfahren gleich wie Mueller und Yingling, (2018), als in der Praxis verwendetes Verfahren an. Held et al. (2019), erwähnen ebenfalls die geringere Effizienz in Verbindung mit kurzkettigen

---

<sup>2</sup> IX-Medien ermöglichen den Austausch von Ionen einer Substanz mit ähnlich geladenen Ionen einer anderen Substanz (Mueller und Yingling, 2018)

---

PFAS. Ein weiterer Nachteil, der im Zusammenhang mit diesem Verfahren erwähnt wird, sind die hohen Kosten für die Regeneration von wiederverwendbaren IX-Medien (Held et al. 2019). Wenn man von IX-Medien spricht ist die Rede von Harzen, genauer gesagt Ionenaustauscherharzen. Die Effektivität dieser Methode ist als hoch einzuschätzen (Mueller und Yingling, 2018).

#### **6.3.4 Fällung, Flockung, Koagulation**

Diese Herangehensweise ist in vielen Kläranlagen eine übliche Vorbehandlung, um eine Reihe von unerwünschten Partikeln und gelösten Stoffen zu entfernen. Durch die Koagulationsmittel wird eine Gerinnung von unerwünschten Stoffen herbeigeführt, damit diese leichter entfernt werden können. Die Entfernung von zum Beispiel PFAS erfolgt schließlich durch Sedimentation oder durch Filtration, eventuell auch mittels einer Kombination dieser Prozesse (Mueller und Yingling, 2018). Darüber hinaus wird derzeit an alternativen Methoden, wie der Elektrokoagulation geforscht (Held et al. 2019).

#### **6.3.5 Redox-Manipulation**

Bei dieser Methode wird in das Reduktions- und Oxidationsverhalten von Wasser eingegriffen. Durch die Zugabe von Oxidations- beziehungsweise Reduktionsmitteln werden oxidierende oder reduzierende freie Radikale erzeugt, welche die Mobilität und Struktur von PFAS beeinflussen können. Diese Sanierungsmethode betrifft auch andere Kontaminanten und außerdem wird der organische Anteil im Wasser beeinflusst, was wiederum einen Einfluss auf die Mobilität von PFAS hat. In weiterer Folge eingesetzte Behandlungs- und Sanierungsmethoden könnten somit unter Umständen effektiver eingesetzt werden. Diese Methode ist allerdings noch nicht in der Praxis angewendet worden (Mueller und Yingling, 2018).

#### **6.3.6 Membranfiltration**

Es gibt im Zusammenhang mit dem Verfahren der Membranfiltration von Wasser verschiedene Technologien, welche an dieser Stelle zwar nicht alle beschrieben werden, aber kurz aufgelistet werden sollen (Mueller und Yingling, 2018).

- Umkehrosmose (RO)
- Nanofiltration (NF)
- Mikrofiltration (MF)
- Ultrafiltration (UF)

Die Leistungsfähigkeit der Verfahren MF und UF ist auf Grund der Porengröße der Filteranlagen nicht für PFAS geeignet (Mueller und Yingling, 2018). Der Vollständigkeit halber werden diese Filtrationsmethoden dennoch in der gegenständlichen Arbeit erwähnt. Held et al. (2019) fassen in ihrer Arbeit zusammen, dass Membranfiltrationsverfahren, im speziellen die Nanofiltration und die Umkehrosmose, nahezu Marktreife erreicht haben. Aus diesem Grund werden diese beiden Verfahren im Folgenden näher beschrieben:

### 6.3.6.1 Umkehrosmose

Bei diesem Verfahren trennt eine semipermeable Membran unerwünschte Bestandteile vom Wasser, welches unter Druck die Membran durchfließt beziehungsweise passiert. Abgetrenntes Wasser wird schließlich gesammelt und dementsprechend entsorgt oder behandelt (Mueller und Yingling, 2018).

Ein Problem mit diesem Verfahren ist der Verlust der Reinigungsleistung durch die Anreicherung von Stoffen auf der Membran, die nicht mehr entfernt werden können (Mueller und Yingling, 2018).

PFOS konnte bei einer Reihe von Studien fast vollständig >99%, aus dem behandelten Wasser entfernt werden, wobei hier spezielle Anordnungen verschiedenster Membranen zur Anwendung kamen. Die Verwendung dieser Technologien in der Praxis kommt laut Mueller und Yingling, (2018), noch nicht allzu häufig vor, diese Methoden zeigten allerdings in vielen Untersuchungen hohe Reinigungsleistungen.

### 6.3.6.2 Nanofiltration

Dieses Verfahren zeichnet sich durch niedrigen Betriebsdruck und ähnliche Reinigungsleistungen wie bei der Umkehrosmose aus. Eine nanometergroße Membran hält unerwünschte Kontanten zurück, die größer als Natrium- und Chloridionen sind. Im Zusammenhang mit Nanofiltration gab es wenig Untersuchungen in Bezug auf Leistungsfähigkeit oder Schwächen der Methode, allerdings konnte man eine Filterung von >95% der PFAS feststellen, wobei es hier Unterschiede zwischen PFAS gibt (Mueller und Yingling, 2018).

In der folgenden Tabelle sollen noch mal alle beschriebenen Sanierungsmethoden angeführt werden und ihr Verwendungszweck, sowie ihre Leistungsfähigkeit und ihre Praxistauglichkeit übersichtlich dargestellt werden. Die nun folgende Tabelle soll als Zusammenfassung der beschriebenen Sanierungsmethoden einen abschließenden Überblick bieten.

## 6.4 Gegenüberstellung der Sanierungsmethoden

In Tabelle 8 werden die zuvor beschriebenen Sanierungsmethoden hinsichtlich des Verwendungszwecks sowie der Leistungsfähigkeit und Praxistauglichkeit gegenübergestellt.

**Tabelle 8:** Sanierungsmethoden im Überblick (basierend auf Mueller und Yingling 2018)

Sanierungsmethode	Verwendungszweck	Reinigungsleistung	Praxistauglichkeit
Verschluss	Boden	-	mögliche Eignung
Ausgrabung und Entsorgung (Verbrennung)	Boden	Zerstörung von PFAS (temperaturabhängig)	Gut bei anschließender Verbrennung
Sorption und Stabilisierung	Boden	-	offene Fragen

<b>Thermische Behandlung</b>	Boden	Zerstörung oder Mobilisierung von PFAS	Entwicklungsphase
<b>Sorption GAC</b>	Wasser	Adsorption von PFAS	Am häufigsten verwendet
<b>Pflanzkohle (biochar)</b>	Wasser	Adsorption von PFAS	Variabilität der Pflanzkohle (Leistungsfähigkeit)
<b>Ionenaustausch</b>	Wasser	Entfernung von PFAS, evtl. anschließende Verbrennung	Geringere Effektivität bei kurzkettigen PFAS, Kosten
<b>Fällung, Flockung, Koagulation</b>	Wasser	Agglomerationsbildung, Sedimentation, Filtration	speziellere Verfahren besser geeignet
<b>Redoxmanipulation</b>	Wasser	Beeinflusst Mobilität und Struktur von PFAS	Noch keine Verwendung
<b>Membranfiltration NF, UF</b>	Wasser	hohe Reinigungsleistung	Membranverstopfung, Forschung im Gange

## 7. Fazit und Ausblick

Die Forschungsfragen, die am Anfang der Arbeit bereits vorgestellt wurden, sollen nun abschließend beantwortet werden. Wissenslücken in Bezug auf vorhandene Literatur oder Mangel an entsprechenden wissenschaftlichen Untersuchungen werden aufgezeigt, ebenso wie repräsentative und aussagekräftige wissenschaftliche Erkenntnisse und positive Trends, die im Laufe der Recherchen festgestellt wurden.

Die Produktion von PFOSF, einem wichtigen Ausgangsstoff für PFAS, war bis zum Jahr 2002 ansteigend, da bis dahin so gut wie nichts in Bezug auf PFAS reguliert wurde. PFOS ist einer der wichtigsten Vertreter dieser Stoffgruppe. Auf Grund des steigenden Bewusstseins über potenzielle Umweltauswirkungen und der befürchteten Regulierung stiegen große Produzenten aus diesem Geschäft aus und verlagerten ihre Produktion dementsprechend. Heutzutage werden andere Verbindungen hergestellt, die noch nicht reguliert sind und deswegen als Alternativen für PFOS und PFOA verwendet werden, um Industrie- und Konsumprodukte damit zu behandeln. Genaue Zahlen in Bezug auf die Herstellung von einzelnen PFAS gibt es nur vereinzelt. Im Laufe der Recherchen, die für diese Arbeit durchgeführt wurden, konnten die Produktionsmengen zwischen 1970 und 2002, für PFCAs und PFOSF, sowie Verbrauchsmengen für PTFE aus dem Jahr 1997 gefunden werden. 122.500t PFCAs wurden zwischen 1970 und 2002 produziert, 100.000t PFOSF wurden zwischen 1970 und 2002 produziert, um wie anfangs erwähnt weitere PFAS herzustellen. 80.000t PTFE oder Teflon wurden im Jahr 1997 verbraucht für Kochgeschirrbeschichtungen und weitere Verwendungszwecke in Industrie- und Konsumprodukten.

Seit 2009 werden PFAS in Europa durch REACH und CLP reguliert, zurzeit sind von dieser Regulation allerdings nur PFOS und PFOA betroffen, deren Verwendung an

---

Fristen und Ausnahmen geknüpft wurde. Grundlage für diese Gesetzgebung ist das Stockholmer Übereinkommen für persistente organische Schadstoffe. PFHxS hat es mittlerweile auf die Kandidatenliste des Stockholmer Übereinkommens geschafft und wird in nächster Zeit ebenfalls höchstwahrscheinlich in einem der Anhänge des Stockholmer Übereinkommens gelistet. Kurzkettige Vertreter und neue PFAS stellen die nächsten großen Herausforderungen für den Gesetzgeber dar, da hier Ausweichstrategien von Industrie und Produzenten forciert werden. Das Wissen in Bezug auf die kurzkettigen Vertreter dieser Stoffgruppe und in Bezug auf die neuen Verbindungen lässt zu wünschen übrig und eine Verwendung dieser Substanzen in Produkten birgt Gefahren in sich, die kaum abzuschätzen sind.

PFOS und PFOA sind mit Abstand die Verbindungen, die am häufigsten verwendet wurden, um gewünschte Produkteigenschaften zu erzielen und deswegen werden diese Stoffe auch nach wie vor am häufigsten in verschiedensten Umweltkompartimenten beziehungsweise -proben vorgefunden. Allerdings muss man in diesem Zusammenhang auch erwähnen, dass in der Literatur immer häufiger über PFOS- und PFOA-Substitute berichtet wird, die bereits in der Umwelt nachgewiesen werden konnten. Die in dieser Arbeit beschriebenen Risikobewertungen, deuten darauf hin, dass die gefährlichen Eigenschaften von PFAS, ausschließlich bei einer längeren Exposition des Menschen oder Tieren relevant sind. Mit anderen Worten, wirken viele PFAS, nach derzeitigem Stand des Wissens, nicht akut öko- oder humantoxisch. Eine Reihe von Risiken und tatsächlichen gesundheitlichen Auswirkungen sind bereits gut dokumentiert und weitere Verdachtsmomente sind derzeit Gegenstand der Diskussion. Die Bioakkumulation langkettiger Verbindungen in Lebensmitteln ermöglicht PFAS ihre negativen Eigenschaften in Menschen und Tieren zu entfalten und die Folgen einer dauerhaften Exposition mit kurzkettigen Verbindungen ist Gegenstand zukünftiger Untersuchungen. Die dissipative Verteilung kurzkettiger Substitute über den Globus mithilfe von Wasser und die Anreicherung von langkettigen Verbindungen in Böden und Pflanzen, sowie Tieren und Menschen, sind wohl gleichermaßen unerwünscht und somit zu unterbinden.

Während ihres gesamten Lebenszyklus gelangen PFAS in die Umwelt, sei es bei der Produktion über anfallendes Abwasser und Abluft, oder während ihrer Verwendung in Produkten des täglichen Bedarfs wie Kochgeschirr und Funktionsjacken. Bei der Verwendung solcher Produkte spielen Faktoren wie Alterung, Abrieb und Waschvorgänge eine wesentliche Rolle bei der Freisetzung dieser Substanzen. PFAS werden allerdings auch nach wie vor bei der Löschung von Industriebränden oder vergleichbaren Katastrophen verwendet und hier gelangen Löschschäume, die bis zu 6% PFAS enthalten, in Grund- und Oberflächenwasser oder Boden. Die Verwendung in diesem Zusammenhang wurde allerdings wesentlich reduziert. Am Ende ihres Lebenszyklus werden Produkte, die mit PFAS behandelt wurden, schließlich deponiert oder verbrannt.

Bei der Deponierung muss man dem anfallenden Sickerwasser große Aufmerksamkeit widmen, um hier eventuell aus dem Deponiekörper gelöste PFAS zu erkennen und dementsprechend zu behandeln. Das passiert in der Praxis vielfach nicht zufriedenstellend, wie Untersuchungen von Gewässern rund um den Globus nahelegen und deswegen sollte man sich hier auf effektive Sickerwasserreinigung und -behandlung konzentrieren. Die Reinigung mittels GAC oder Umkehrosmose und Nanofiltration seien an dieser Stelle kurz erwähnt. Dasselbe gilt für Kläranlagen, welche ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Verbreitung von PFAS spielen. Abwasser von Produktionsstätten und Sickerwasser aus Deponien, beide Ströme führen zu

---

Kläranlagen, die hier wichtige Aufgaben zu erfüllen haben. Die Reinigung mittels effektiver Technologien zur Entfernung unerwünschter Schadstoffe soll hier garantiert sein. Wie bei der Sickerwasserreinigung gibt es Möglichkeiten, die vielfach in der Praxis nicht eingesetzt werden und somit eine Verbreitung von PFAS ermöglichen. Die ordnungsgemäße Reinigung von Abwasser in einer Kläranlage verhindert die Freisetzung von PFAS in Wasser, das wieder in den aquatischen Kreislauf zurückgeführt wird und dann für Bewässerung oder ähnliches verwendet wird.

Im Zusammenhang mit Kläranlagen ist auch die eventuelle Düngung von landwirtschaftlichen Nutzpflanzen mit Klärschlamm ein wichtiges Thema, das an dieser Stelle noch kurz erwähnt werden soll. Bei einer eventuellen Kontamination des Klärschlammes ermöglicht man die Bioakkumulation von PFAS in landwirtschaftlichen Nutzpflanzen. So gelangen PFAS entweder direkt in den menschlichen Nahrungskreislauf (Biomagnifikation), oder über Umwege, durch die Verfütterung an Nutztiere.

Deponien stellen unter Umständen eine Senke für PFAS dar, da die Schadstoffe im Deponiekörper verbleiben, oder durch entsprechende Sickerwasserbehandlung eine Freisetzung von PFAS verhindert wird. Ist das nicht der Fall, sind Deponien auf jeden Fall als Quelle von PFAS anzusehen. Der Umgang mit Sickerwasser und die dementsprechende Behandlung davon sei an dieser Stelle noch einmal besonders hervorgehoben. Weltweit bestehen hier noch massive Mängel und passende Strategien sind noch nicht im Einsatz. Das gilt für die Sickerwasserbehandlung, sowie für Kläranlagen. Ein dementsprechendes Bild wird in einer Reihe von Untersuchungen vermittelt.

Nachgewiesen wurden PFAS bereits in Wasser, Boden und im menschlichen, sowie im tierischen Organismus. Lebensmittel wie Butter, Käse, Milch und auch Gemüse wiesen bereits Konzentrationen von PFAS auf. Eine Anreicherung von PFAS erfolgt im menschlichen und tierischen Organismus vor allem in proteinreichem Gewebe und in Pflanzen, wobei hier Unterschiede zwischen Pflanzen und Pflanzenteilen bestehen. Im Grunde genommen sind PFAS allgegenwärtig und sollten daher genau überwacht werden.

Es gibt eine Reihe von Sanierungs- und Behandlungsmethoden, die sich für PFAS mehr oder weniger gut eignen. Für Boden gibt es eine Reihe von Herangehensweisen, die nun kurz aufgelistet werden sollen:

- **Verschluss kontaminierter Kompartimente**
- **Ausgrabung und Entsorgung**
- **Sorption und Stabilisierung**
- **Thermische Behandlung**

In der Praxis angewandte Verfahren sind die ersten drei, die sich mehr oder weniger bewährt haben. Beim Verschluss von kontaminiertem Erdreich findet nur ein Abschluss der Schadstoffe statt und eine weitere Kontamination wird verhindert, was eine ständige Beobachtung des betroffenen Standorts zur Folge hat. Die Ausgrabung und Entsorgung oder Verbrennung von betroffenem Erdreich ist ebenfalls praxiserprobt und stellt ein effektives Verfahren dar, wenn entsprechende Deponierung in Kombination mit ordnungsgemäßer Sickerwasserbehandlung

---

stattfindet. Bei einer eventuellen Verbrennung ist es wichtig, dass das bei hohen Temperaturen stattfindet, um PFAS tatsächlich zu zerstören. Bei der Sorption und Stabilisierung mittels GAC oder PAC, oder entsprechenden Sorptionsmitteln muss man sich die Frage stellen wie langfristig und effektiv der Effekt der Sorption anhält. Die thermische Behandlung stellt ein Verfahren dar, das zwar in Versuchen vielversprechende Ergebnisse erzielen konnte, sich allerdings noch in der Entwicklungsphase befindet.

Für aquatische Matrices gibt es folgende Sanierungsmethoden:

- **Sorption**
- **Ionen Austauschverfahren**
- **Fällung, Flockung, Koagulation**
- **Redox-Manipulation**
- **Membranfiltration**

Die Sorption von Schadstoffen in Wasser ist ein erprobtes Verfahren, das die Möglichkeit bietet, Sorptionsmittel auszutauschen und zu recyceln oder dementsprechend zu entsorgen. Sorption mittels GAC ist derzeit die am häufigsten in der Praxis verwendete Sanierungsmethode für aquatische Matrices. Das Ionenaustauschverfahren wird in der Praxis ähnlich wie Wasserreinigung mit GAC angewendet und ist eine häufig in der Praxis angewandte Sanierungsmethode, die sich ebenfalls durch die Möglichkeit des Recyclings der verwendeten IX-Medien auszeichnet. Die Fällung, Flockung und Koagulation von Schadstoffen ist eine übliche Herangehensweise bei Kläranlagen und bietet spezialisierte Variationen der genannten Verfahren, wie zum Beispiel die Elektrokoagulation, welche allerdings als experimentell anzusehen ist. Die Redox-Manipulation greift direkt in das Oxidations- und Reduktionsverhalten von Wasser ein und verändert somit die Struktur und Mobilität von Schadstoffen, was wiederum für nachgelagerte Sanierungsverfahren ein Vorteil sein kann. Die Membranfiltration unterteilt sich in vier Verfahren, wobei nur zwei für die Entfernung von PFAS geeignet sind. Die Umkehrosmose und die Nanofiltration sind die beiden Verfahren die geeignet wären, um PFAS zu entfernen, sie werden allerdings laut den Verantwortlichen noch nicht allzu häufig verwendet. Wie schon erwähnt, würden diese sich allerdings gut eignen, um zum Beispiel Sickerwasser in Deponien, oder Abwasser aus Kläranlagen zu reinigen.

Die zukünftigen Entwicklungen vor allem rechtlicher Natur, sollten das gesamte Spektrum von PFAS abdecken, um hier weitere Schäden zu verhindern. Wenn man bedenkt, dass PFAS über einen so langen Zeitraum unreguliert produziert, verwendet und entsorgt wurden, kann man sich angesichts der oben angeführten Produktionsmengen vorstellen, welche Mengen bereits in die Umwelt gelangt sind. Diese Schäden müssen identifiziert werden und dementsprechend behandelt werden. Gesetzgebung, Analysemethoden und Behandlungs- und Sanierungsmethoden müssen sich den neuen Herausforderungen anpassen, um eine erfolgreiche Verhinderung, Detektion und Behandlung von bereits entstandenen und noch entstehenden Schäden zu garantieren. Wirtschaftliche Interessen, Umweltschutzinteressen und politische Interessen, sowie gesellschaftliche Belange sollten die potenziellen Gefahren, die von dieser Stoffgruppe ausgehen, anerkennen,

um Entscheidungsprozesse zu beschleunigen und Umwelt und Menschen zu schützen.

Die Stoffgruppe der per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen kann als abfallwirtschaftliches Problem angesehen werden, da sie hauptsächlich durch Abwässer aus Produktionsanlagen, Sickerwässer aus Deponien und durch die Rückstände von Feuerlöschschäumen in die Umwelt gelangten beziehungsweise gelangen. Eine sehr wichtige Rolle im Zusammenhang mit der Freisetzung in die Umwelt spielen auch Kläranlagen, die durch unsachgemäße Abwasserbehandlung die Verbreitung von PFAS ermöglichen. Das vollständige Verständnis der chemischen Eigenschaften unterschiedlicher PFAS, unabhängig davon ob sie kurz- oder langkettig sind, welche funktionelle Gruppe sie aufweisen und welchen Verwendungszweck sie haben, muss ein Ziel sein, das konsequent verfolgt wird. Laufendes Monitoring der in dieser Arbeit erläuterten Matrices, sowie die Konkretisierung der rechtlichen Rahmenbedingungen und die Verbesserung von Analyse-, sowie Behandlungs- und Sanierungsmethoden sollten im Fokus der weiteren Entwicklung stehen. Eine weitere Auseinandersetzung mit dem Thema PFAS muss erfolgen, da in vielen Bereichen noch Forschungsbedarf und Wissenslücken vorhanden sind, die Herausforderungen in der Praxis beeinflussen und die Lösung von Problemen in Bezug auf PFAS erschweren.

---

## Literaturverzeichnis

- Anderrson, E.M., Scott, K., Xu, Y., Li, Y., Olsson, D.S., Fletcher, T., Jakobsson, K., 2019. High exposure to perfluorinated compounds in drinking water and thyroid disease. A cohort study from Ronneby, Sweden☆, in: *Environmental Research*. Elsevier, pp. 1–8.
- Ashley-Martin, J., Dodds, L., Arbuckle, T.E., Bouchard, M.F., Fisher, M., Morriset, A.-S., Monnier, P., Shapiro, G.D., Ettinger, A.S., Dallaire, R., Taback, S., Fraser, W., Platt, R.W., 2017. Maternal Concentrations of Perfluoroalkyl Substances and Fetal Markers of Metabolic Function and Birth Weight The Maternal-Infant Research on Environmental Chemicals (MIREC) Study, in: *American Journal of Epidemiology*. Oxford University Press, pp. 185–193.
- Averina, M., Brox, J., Huber, S., Furberg, A.-S., Sørensen, M., 2019. Serum perfluoroalkyl substances (PFAS) and risk of asthma and various allergies in adolescents. The Tromsø study Fit Futures in Northern Norway, in: *Environmental Research*. Elsevier, pp. 114–121.
- Ayala-Cabrera, J.F., Santos, J.F., Moyano, E., 2018. Negative-ion atmospheric pressure ionisation of semi-volatile fluorinated compounds for ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry analysis, in: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. Springer-Verlag, pp. 4913–4924.
- Barzen-Hanson, K.A., Roberts, S.C., Choyke, S., Oetjen, K., McAlees, A., Riddell, N., McCrindle, R., Ferguson, P.L., Higgings, C.P., Field, J.A., 2017. Discovery of 40 Classes of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Historical Aqueous Film-Forming Foams (AFFFs) and AFFF-Impacted Groundwater, in: *Environmental Science & Technology*. ACS Publications, pp. 2047–2057.
- Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2018. Detaillierte Informationen zu Beschränkungen von PFOS und PFOA in der EU. Ifu-Bayern, Augsburg.
- Biegler-Engler, A., Vierke, L., Apfel, P., Fetter, É., Staude, C., 2017. Mitteilungen des Umweltbundesamtes zu per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) in Trinkwasser. Umweltbundesamt, Dessau-Resslau.
- Biegler-Engler, A., Staude, C., Vierke, L., 2017a. Regulierung von PFC: aktueller Stand, künftige Entwicklungen.
- Busch, J., Ahrens, L., Sturm, R., Ebinghaus, R., n.d. Polyfluoroalkyl compounds in landfill leachates, in: *Environmental Pollution*. Elsevier, pp. 1467–1471.
- Cervený, D., Grabič, R., Fedorova, G., Grabičová, K., Turek, J., Kodes, V., Golovko, O., Zlabek, V., Randak, T., 2016. Perfluoroalkyl substances in aquatic environment-comparison of fish and passive sampling approaches, in: *La*. Elsevier, pp. 92–98.
- Chen, H., Han, J., Cheng, J., Sun, R., Wang, X., Han, G., Yang, W., He, X., 2018. Distribution, bioaccumulation and trophic transfer of chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonic acids in the marine food web of Bohai, China., in: *Environmental Pollution*. Elsevier, pp. 504–510.

- 
- Cho, C.R., Lam, N.H., Cho, B.M., Kannan, K., Cho, H.S., 2015. Concentration and correlations of perfluoroalkyl substances in whole blood among subjects from three different geographical areas in Korea, in: *Science of the Total Environment*. Elsevier, pp. 397–405.
- Chu, S., Letcher, R.J., McGoldrick, D.J., Backus, S.M., 2015. A New Fluorinated Surfactant Contaminant in Biota: Perfluorobutane Sulfonamide in Several Fish Species, in: *Environmental Science & Technology*. ACS Publications.
- Clara, M., Scheffknecht, S., Scharf, S., Weiss, S., Gans, O., 2008. Emissions of perfluorinated alkylated substances (PFAS) from point sources - identification of relevant branches, in: *Water Science & Technology - WST*. IWA Publishing, pp. 59–66.
- Cluett, R., Seshasayee, S.M., Rokoff, L.B., Rifas-Shiman, S.L., Ye, X., Calafat, A.M., Gold, D.R., Coull, B., Gordon, C.M., Rosen, C.J., Oken, E., Sagiv, S.K., Fleisch, A.F., 2019. Per- and Polyfluoroalkyl Substance Plasma Concentrations and Bone Mineral Density in Midchildhood: A Cross-Sectional Study (Project Viva, United States), in: *Environmental Health Perspectives*. Maine Medical Center Research Institute, USA.
- Cornelsen, M., 2012. Möglichkeiten zur kostenoptimierten Reinigung PFT-kontaminierter Grundwässer - technische Aufbereitungsverfahren und Betriebskostenrelevante Randbedingungen. Presented at the Altlastensymposium 2012, Hamburg.
- Dalahmeh, S., Tirgani, S., Komakech, A.J., Niwagaba, C.B., Ahrens, L., 2018. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in water, soil and plants in wetlands and agricultural areas in Kampala, Uganda, in: *Science of the Total Environment*. Elsevier, pp. 660–667.
- Dauchy, X., Boiteux, V., Bach, C., Colin, A., Hemard, J., Rosin, C., Munoz, J.-F., 2017. Mass flows and fate of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the wastewater treatment plant of a fluorochemical manufacturing facility, in: *Science of the Total Environment*. Elsevier, pp. 549–558.
- de Vries, P., Slijkerman, D.M.E., Kwadijk, C.J.A.F., Kottermann, M.J.J., Posthuma, L., de Zwart, D., Murk, A.J., Foekema, E.M., 2017. The toxic exposure of flamingos to per- and Polyfluoroalkyl substances (PFAS) from firefighting foam applications in Bonaire, in: *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier, pp. 102–111.
- Domingo, J.L., Nadal, M., 2019. Human exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) through drinking water: A review of the recent scientific literature, in: *Environmental Research*. Elsevier, pp. 1–10.
- EFSA, Medienstelle, 2018. Aktuelles zu Schadstoffen: erstes von zwei Gutachten zu PFAS in Lebensmitteln. efsa.
- Fent, K., 2013. *Ökotoxikologie, Umweltchemie - Toxikologie - Ökologie*, 4th ed. Thieme, Stuttgart.
- Frauenstein, J., 2018. PFC – nur eine neue Herausforderung für die Sanierung von Boden und Grundwasser ?

- 
- Fromme, H., 2018. Per- und polyfluorierte Verbindungen (PFAS) (einschl. Ersatzprodukte). Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit.
- Fromme, H., Schlummer, M., Ungewiss, J., Roscher, E., Lepper, H., 2006. Materialien zur Umweltmedizin - umweltmedizinische Bedeutung perfluorierter Kohlenwasserstoffe (PFC). Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit, Erlangen.
- Galatius, A., Bossi, R., Sonne, C., Farso Rigét, F., Kinze, C.C., Lockyer, C., Teilmann, J., Dietz, R., 2013. PFAS profiles in three North Sea top predators: metabolic differences among species?, in: *Environmental Science and Pollution Research*. Springer-Verlag, pp. 8013–8020.
- Gallen, C., Drage, D., Eaglesham, G., Grant, S., Bowman, M., Mueller, J.F., 2017. Australia-wide assessment of perfluoroalkyl substances (PFASs) in landfill leachates, in: *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier, pp. 132–141.
- Gallen, C., Eaglesham, G., Drage, D., Nguyen, H.T., Mueller, J.F., 2018. A mass estimate of perfluoroalkyl substance (PFAS) release from Australian wastewater treatment plants, in: *Chemosphere*. Elsevier, pp. 975–983.
- Gao, K., Fu, J., Xue, Q., Li, Y., Liang, Y., Pan, Y., Zhang, A., Jiang, G., 2018. An integrated method for simultaneously determining 10 classes of per- and polyfluoroalkyl substances in one drop of human serum. Elsevier, pp. 76–86.
- Gellrich, V., 2014. Sorption und Verbreitung per- und polyfluorierter Chemikalien (PFAS) in Wasser und Boden. Justus-Liebig-Universität-Gießen, Gießen.
- Ghisi, R., Vamerali, T., Manzetti, S., 2019. Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review, in: *Environmental Research*. Elsevier, pp. 326–341.
- Held, T., Pancras, T., Reinhard, M., Frauenstein, J., 2019. Evaluation of Established and Upcoming Remediation Technologies.
- Herzke, D., Huber, S., Bervoets, L., D'Hollander, W., Hajslova, J., Pulkrabova, J., Brambilla, G., De Filippis, S.P., Klenow, S., Heinemeyer, G., de Vogt, P., 2013. Perfluorinated alkylated substances in vegetables collected in four European countries; occurrence and human exposure estimations, in: *Environmental Science & Pollution Research*. Springer-Verlag, pp. 7930–7939.
- Hill, P.J., Taylor, M., Goswami, P., Blackburn, R.S., 2017. Substitution of PFAS chemistry in outdoor apparel and the impact on repellency performance. *Chemosphere*, pp. 500–507.
- Houtz, E.F., Higgings, C.P., Field, J.A., Sedlak, D.L., 2013. Persistence of Perfluoroalkyl Acid Precursors in AFFF-Impacted Groundwater and Soil, in: *Environment Science & Technology*. ACS Publications, pp. 8187–8195.  
<http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/History/Overview/tabid/3549/Default.aspx>  
(zuletzt abgerufen am 24.9.2019).
- Hu, X.C., Andrews, D.Q., Lindstrom, A.B., Bruton, T.A., Schaidler, L.A., Grandjean, P., Lohmann, R., Carignan, C.C., Blum, A., Balan, S.A., Higgins, C.P., Sunderland, E.M., 2016. Detection of Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) in U.S. Drinking Water Linked to Industrial

---

Sites, Military Fire Training Areas, and Wastewater Treatment Plants, in: *Environmental Science & Technology LETTERS*. ACS Publications, pp. 344–350.

- Hurley, S., Goldberg, D., Wang, M., Park, J.-S., Petreas, M., Bernstein, L., Anton-Culver, H., Nelson, D.O., Reynolds, P., 2018. Breast cancer risk and serum levels of per- and polyfluoroalkyl substances: a case-control study nested in the California Teachers Study, in: *Environmental Health*. BMC, Kalifornien, pp. 1–19.
- Huset, C.A., Barry, K.M., 2018. Quantitative determination of perfluoroalkyl substances (PFAS) in soil, water, and home garden produce, in: *MethodsX*. Elsevier, pp. 697–704.
- Jahnke, A., Berger, U., 2009. Trace analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in various matrices—How do current methods perform?, in: *Journal of Chromatography A*. Elsevier, pp. 410–421.
- Joswig, N., Goeken, N., Mogwitz, U., Schaub, S., Wilhelm, M., Hölzer, J., 2015. Beobachtung der gesundheitlichen Entwicklung von Kindern und Müttern nach hoher Belastung mit PFOA – Arnsberg Kohorte, in: *Umwelt & Gesundheit*. Umweltbundesamt.
- Karaca, A., 2011. *Biology of Earthworms, Soil Biology*. Springer-Verlag.
- Karnjanapiboonwong, A., Deb, S.K., Subbiah, S., Wang, D., Anderson, T.A., 2018. Perfluoroalkylsulfonic and carboxylic acids in earthworms (*Eisenia fetida*): Accumulation and effects results from spiked soils at PFAS concentrations bracketing environmental relevance, in: *Chemosphere*. Elsevier, pp. 168–173.
- Kikuchi, J., Wiberg, K., Stendahl, J., Ahrens, L., 2018. Analysis of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in soil from Swedish background sites [WWW Document]. URL <http://naturvardsverket.diva-portal.org/smash/get/diva2:1200024/FULLTEXT01.pdf> (zuletzt abgerufen am 14.11.19).
- Knapp, H., Zimmermann, B., 2019. Perfluorierte Chemikalien (PFAS) in Lebensmitteln - Untersuchungsergebnisse 2013. Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit, Bayern.
- Knepper, T.P., Frömel, T., Gremmel, C., van Drietzum, I., Weil, H., 2014. Understanding the exposure pathways of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) via use of PFASs-containing products – risk estimation for man and environment. Federal environment agency (Umweltbundesamt), Dessau-Resslau.
- Knutsen, H.K., Alexander, J., Barregard, L., Bignami, M., Brüschweiler, B., Ceccatelli, S., Cottrill, B., Dinovi, M., Edler, L., Grasl-Kraupp, B., Hogstrand, C., Hoogenboom, L., Nebbia, C.S., Oswald, I.P., Petersen, A., Rose, M., Roudot, A.-C., Vleminckx, C., Vollmer, G., Wallace, H., Bodin, L., Cravedi, J.-P., Halldorsson, T.I., Smastuen Haug, L., Johansson, N., van Loveren, H., Gergelova, P., Mackay, K., Levorato, S., van Manen, M., Schwerdtle, T., 2018. *EFSA Journal*. efsa.
- Kotthoff, M., Müller, J., Jürling, H., Schlummer, M., Fiedler, D., 2015. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in consumer products, in: *Environmental Science and Pollution Research*. Springer-Verlag, pp. 14456–14559.

- 
- Lang, J.R., Allred, B.M., Field, J.A., Levis, J.W., Barlaz, M.A., 2017. National Estimate of Per- and Polyfluoroalkyl Substance (PFAS) Release to U.S. Municipal Landfill Leachate, in: Environmental Science & Technology. ACS Publications, pp. 2197–2205.
- Larsen, P.B., Giovalle, E., 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. The Danish Environmental Protection Agency, Dänemark.
- Li, J., Del Vento, S., Schuster, J., Zhang, G., Chakraborty, P., Kobara, Y., Jones, K.C., 2011. Perfluorinated Compounds in the Asian Atmosphere, in: Environmental Science and Technology. ACS Publications, pp. 7241–7248.
- Rechtsvorschriften zum Chemikalienrecht Liste aller österreichischen und EU-Vorschriften samt Verknüpfungen zum vollständigen Rechtstext [WWW Document], 2020. URL [https://www.wko.at/service/umwelt-energie/Rechtsvorschriften\\_zum\\_Chemikalienrecht.html#heading\\_EU\\_Chemikalienrecht](https://www.wko.at/service/umwelt-energie/Rechtsvorschriften_zum_Chemikalienrecht.html#heading_EU_Chemikalienrecht) (zuletzt abgerufen am 06.03.2020).
- Ma, R., Shih, K., 2010. Perfluorochemicals in wastewater treatment plants and sediments in Hong Kong, in: Environmental Pollution. Elsevier, pp. 1354–1362.
- Morck, T.A., Nielsen, F., Nielsen, J.K.S., Siersma, V.D., Grandjean, P., Knudsen, L.E., 2015. PFAS concentrations in plasma samples from Danish school children and their mothers, in: Chemosphere. Elsevier, pp. 203–209.
- Mueller, R., Yingling, V.L., 2018. Remediation Technologies and Methods for Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). ITRC, Washington.
- Nakayama, S.F., Yoshikane, M., Onoda, Y., Nishikama, Y., Iwai-Shimada, M., Takagi, M., Kobayashi, Y., Isobe, T., 2019. Worldwide trends in tracing poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment, in: Trends in Analytical Chemistry. Elsevier, pp. 1–20.
- Noé, K., Held, T., Ernhofer, W., 2019. Feuerwehr: AFFF, PFAS, PFOS & Co. Fluorhaltige Lösungschäume - eine kontroverse Diskussion. Vogel Communications Group.
- Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient [WWW Document], 2019. URL <https://www.chemie.de/lexikon/Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient.html> (zuletzt abgerufen am 18.12.2019)
- Park, S.K., Peng, Q., Ding, N., Mukherjee, B., Harlow, S., 2019. Determinants of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in midlife women: Evidence of racial/ethnic and geographic differences in PFAS exposure, in: Environmental Research. Elsevier, pp. 186–199.
- Paul, A.G., Jones, K.C., Sweetman, A.J., 2009. A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate, in: Environmental Science & Technology. Lancaster University, pp. 386–392.

- 
- PBT assessment [WWW Document], 2020. ECHA European chemicals agency. URL <https://echa.europa.eu/de/understanding-pbt-assessment> (zuletzt abgerufen am 05.03.2020).
- Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances (PFAS): Status Quo of consumer health assessment on PFAS, 2014. . Federal Institute for Risk Assessment, Berlin.
- Perfluorierte Alkylsubstanzen - PFAS, 2019. Umweltbundesamt, Wien.
- Perfluorierte Chemikalien - Was ist das Problem?, 2019. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit, Berlin.
- Pignotti, E., Dinelli, E., 2018. Distribution and partition of endocrine disrupting compounds in water and sediment: Case study of the Romagna area (North Italy), in: Journal of Geochemical Exploration. Elsevier, pp. 66–77.
- Pirovano, M., 2019. Case 00092429 - GORE-TEX Brand Services [ ref:\_00Dw0mOcB.\_5002X2UDNdG:ref ].
- Portal on Per and Poly Fluorinated Chemicals [WWW Document], 2020. OECD better policies for better lives. URL <https://www.oecd.org/chemicalsafety/portal-perfluorinated-chemicals/> (zuletzt abgerufen am 05.03.2020).
- Prevedours, K., Cousins, I.T., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H., 2006. Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates., in: Environmental Science & Technology. Stockholm University, pp. 32–44.
- PubChem Perfluorohexanesulfonic acid (Compound) [WWW Document], 2019. Pubchem. URL <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Perfluorohexanesulfonic-acid#section=Octanol-Water-Partition-Coefficient> (zuletzt abgerufen am 7.12. 2019).
- Reinhardt, M., 2010. Perfluorierte Chemikalien im Grundwasser - Grundlagen und Pilotstudie Schweiz. gwa, Schweiz.
- Rich, C.D., Blaine, A.C., Hundal, L., Higgins, C.P., 2014. Bioaccumulation of Perfluoroalkyl Acids by Earthworms (*Eisenia fetida*) Exposed to Contaminated Soils, in: Environmental Science & Technology. ACS Publications, pp. 881–888.
- RICHTLINIE 2013/39/EU DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik, 2013., 2013/39/EU.
- RICHTLINIE 98/83/EG DES RATES vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, 1998. , 98/83EG.
- Scharf, S., Perthen-Palmisano, B., Hartmann, C., Clara, M., Uhl, M., Hauzenberger, I., 2019. Perfluorierte Alkylsubstanzen PFAS zwischen Nutzen und Risiko.

- 
- Schellenberger, S., Hill, P.J., Levenstam, O., Gillgard, P., Cousins, I.T., Taylor, M., Blackburn, R.S., 2019. Highly fluorinated chemicals in functional textiles can be replaced by re-evaluating liquid repellency and end-user requirements, in: *Journal of Cleaner Production*. Elsevier, pp. 134–143.
- Scheringer, M., 2018. Toxisch, extrem persistent und häufig verwendet. ETH Zürich, Zürich.
- Schultz, M.M., Barofsky, D.F., Field, J.A., 2003. Fluorinated alkyl surfactants, in: *Environmental Engineering Science*. pp. 487–501.
- Sharma, B.M., Bharat, G.K., Tayal, S., Larssen, T., Becanová, J., Karásková, P., Whitehead, P.G., Futter, M.N., Butterfield, D., Nizzetto, L., 2016. Perfluoroalkyl substances (PFAS) in river and ground/drinking water of the Ganges River basin: Emissions and implications for human exposure, in: *Environmental Pollution*. Elsevier, pp. 704–713.
- Smithwick, M., Norstrom, R.J., Mabury, S.A., Solomon, K., Evans, T.J., Stirling, I., Taylor, M.K., Muir, D.C.G., 2006. Temporal trends of perfluoroalkyl contaminants in polar bears (*Ursus maritimus*) from two locations in north american arctic, 1972-2002. *Environment Science and Technology*, pp. 1139–1143.
- Stahl, T., 2013. Poly- und perfluorierte Chemikalien – Eigenschaften, Verwendung, Verhalten in der Umwelt und Nachweis in verschiedenen Matrices.
- Stahl, T., Hofmann, A., Cöllen, M., Falk, S., Brunn, H., 2013. Analysis of selected perfluoroalkyl substances (PFASs) in beer to evaluate the effect of beer consumption on human PFAS exposure: a pilot study, in: *European Food Research and Technology*. Springer-Verlag, pp. 443–449.
- Still, M., Schlummer, M., Gruber, L., Fiedler, D., Wolz, G., 2013. Impact of Industrial Production and Packaging Processes on the Concentration of Per- and Polyfluorinated Compounds in Milk and Dairy Products, in: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. ACS Publications, pp. 9052–9062.
- Stockholm Convention, 2009. SC-4/17: Listing of perfluorooctane sulfonic acid, its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride [WWW Document]. URL <http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-COP.4-SC-4-17.English.pdf> (zuletzt abgerufen am 25.9.2019).
- Stockholm Convention, 2018. POPS/POPRC.14/6/Add.: Risk profile on perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS), its salts and PFHxS-related compounds, in: Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its fourteenth meeting. UNEP.
- Stockholm Convention, 2019. History of the negotiations of the Stockholm Convention [WWW Document]. Stockholm Convention - Protecting human health and the environment from persistent organic pollutants. URL
- Stockholm Convention2, 2019. Chemicals listed in Annex A [WWW Document]. Stockholm Convention - Protecting human health and the environment from persistent organic pollutants. URL
-

---

<http://chm.pops.int/Implementation/Alternatives/AlternativestoPOPs/ChemicalslistedinAnnexA/tabid/5837/Default.aspx> (zuletzt abgerufen am 24.09.2019).

- Stockholm Convention<sup>3</sup>, 2019. POPRC-14/2: Perfluorooctanoic acid (PFOA), its salts and PFOA-related compounds.
- Stockholm Convention<sup>4</sup>, 2020, SC-9/12: Listing of perfluorooctanoic acid (PFOA), its salts and PFOA-related compounds.
- Stempel, S., Scheringer, M., A. Ng, C., Hungerbühler, K., 2012. Screening for PBT Chemicals among the “Existing” and “New” Chemicals of the EU, in: Environmental Science & Technology. ACS Publications, pp. 5680–5687.
- Suominen, K., Hallikainen, A., Ruokojärvi, P., Airaksinen, R., Koponen, J., Ranniko, R., Kiviranta, H., 2011. Occurrence of PCDD/F, PCB, PBDE, PFAS, and Organotin Compounds in Fish Meal, Fish Oil and Fish Feed, in: Chemosphere. Elsevier, pp. 300–306.
- Sznajder-Katarzynska, K., Surma, M., Wiczowski, W., Cieslik, E., 2019. The perfluoroalkyl substance (PFAS) contamination level in milk and milk products in Poland, in: International Dairy Journal. Elsevier, pp. 73–84.
- Tröger, R., Klöckner, P., Ahrens, L., Wiberg, K., 2018. Micropollutants in drinking water from source to tap - Method development and application of a multiresidue screening method, in: Science of The Total Environment. Elsevier, pp. 1404–1432.
- Umweltbundesamt A, 2019. Die Stockholm Konvention. URL [https://www.umweltbundesamt.at/ms/pops\\_impact/stockholmkonvention/](https://www.umweltbundesamt.at/ms/pops_impact/stockholmkonvention/) (zuletzt abgerufen am 24.09.2019).
- Umweltbundesamt, 2017. Fortschreibung der vorläufigen Bewertung von per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) im Trinkwasser - Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission. Bundesgesundheitsblatt 350–352.
- Umweltbundesamt, 2018. Besorgniserregende Eigenschaften von PFC [WWW Document]. URL <https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/chemikalien-reach/stoffe-ihre-eigenschaften/stoffgruppen/per-polyfluorierte-chemikalien-pfc/besorgniserregende-eigenschaften-von-pfc> (zuletzt abgerufen am 12.07.2019).
- Umweltbundesamt, 2018., [WWW Document]. URL <https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/chemikalienreach/stoffgruppen/per-polyfluorierte-chemikalien-pfc#textpart-1> (zuletzt abgerufen am 12.07.2019)
- Umweltbundesamt, 2018a. Risikomanagementmaßnahmen für PFC [WWW Document]. URL <https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/chemikalien-reach/stoffe-ihre-eigenschaften/stoffgruppen/per-polyfluorierte-chemikalien-pfc/risikomanagementmassnahmen-fuer-pfc> (zuletzt abgerufen am 12.10.2019).
- Umweltbundesamt, 2009. Per- und polyfluorierte Chemikalien Einträge vermeiden - Umwelt schützen [WWW Document]. URL

---

<https://www.umweltbundesamt.de/presse/pressemitteilungen/per-polyfluorierte-chemikalien-eintraege-vermeiden> (zuletzt abgerufen am 05.03.2020).

- van Hees, P., n.d. Branched and linear forms of PFAS – A means of a more comprehensive assessment of environmental impacts [WWW Document]. URL [https://www.eurofins.se/media/809455/branched\\_pfas\\_short\\_facts.pdf](https://www.eurofins.se/media/809455/branched_pfas_short_facts.pdf) (zuletzt abgerufen am 8.9.2019).
- Verner, M.-A., Loccisano, A.E., Morken, N.-H., Yoon, M., Wu, H., McDougall, R., Maisonet, M., Marcus, M., Kishi, R., Miyashita, C., Chen, M.-H., Hsieh, W.-S., Andersen, M.E., Clewell III, H.J., Longnecker, M.P., 2015. Associations of Perfluoroalkyl Substances (PFAS) with Lower Birth Weight: An Evaluation of Potential Confounding by Glomerular Filtration Rate Using a Physiologically Based Pharmacokinetic Model (PBPK), in: Environmental Health Perspectives. Research, pp. 1317–1325.
- VERORDNUNG (EU) 2019/1021 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 20. Juni 2019 über persistente organische Schadstoffe (Neufassung), 2019.
- VERORDNUNG (EU) Nr. 756/2010 DER KOMMISSION vom 24. August 2010 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe hinsichtlich der Anhänge IV und V, 2010.
- VERORDNUNG (EU) Nr. 757/2010 DER KOMMISSION vom 24. August 2010 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe hinsichtlich der Anhänge I und III, 2010.
- Wildner, L., 2012. Perfluorierte Tenside (PFT) - Bedeutung für Mensch und Umwelt. Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Baden-Württemberg.
- Xiao, F., Halbach, T.R., Simcik, M.F., Gulliver, J.S., 2012. Input characterization of perfluoroalkyl substances in wastewater treatment plants: Source discrimination by exploratory data analysis, in: Water Research. Elsevier, pp. 3101–3109.
- Yao, Y., Zhao, Y., Sun, H., Chang, S., Zhu, L., Alder, A.C., Kannan, K., 2018. Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Indoor Air and Dust from Homes and Various Microenvironments in China: Implications for Human Exposure, in: Environmental Science and Technology. ACS Publications, pp. 3156–3166.
- Zhang, H., Wen, B., Wen, W., Ma, Y., Hu, X., Wu, Y., Luo, L., Zhang, S., 2018. Determination of perfluoroalkyl acid isomers in biosolids, biosolids-amended soils and plants using ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, in: Journal of Chromatography B. Elsevier, pp. 25–33.
- Zhao, S., Zhu, L., Liu, L., Liu, Z., Zhang, Y., 2013. Bioaccumulation of perfluoroalkyl carboxylates (PFCAs) and perfluoroalkane sulfonates (PFASs) by earthworms (*Eisenia fetida*) in soil, in: Environmental Pollution. Elsevier, pp. 45–52.
- Zimmermann, B., 2010. Untersuchung von Lebensmitteln tierischen Ursprungs auf PFT – Untersuchungsergebnisse 2007–2010 [WWW Document]. Bayerisches Landesamt für

Gesundheit und Lebensmittelsicherheit. URL

[https://www.lgl.bayern.de/lebensmittel/chemie/kontaminanten/pfas/ue\\_2010\\_pft\\_lebensmittel\\_tierisch.htm](https://www.lgl.bayern.de/lebensmittel/chemie/kontaminanten/pfas/ue_2010_pft_lebensmittel_tierisch.htm) (zuletzt abgerufen am 10.12.2019).