

Sorption und Verbreitung per- und polyfluorierter Chemikalien (PFAS) in Wasser und Boden

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
an der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von

Vanessa Gellrich

geb. in Coburg

Staatlich geprüfte Lebensmittelchemikerin

Eingereicht im Fachbereich 08 Biologie und Chemie

1. Gutachter: Prof. Dr. Hubertus Brunn

2. Gutachter: Prof. Dr. Gerd Hamscher

Tag der mündlichen Prüfung: 06.02.2014

**„Was wir wissen, ist ein Tropfen,
was wir nicht wissen, ein Ozean.“**

Sir Isaac Newton

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Publikationen:

Gellrich, V., Knepper, T.P., (2012) Sorption and Leaching Behavior of Perfluorinated Compounds in Soil. In: Knepper, Thomas P.; Lange, Frank T. (Hg.): Polyfluorinated Chemicals and Transformation Products. Springer Berlin / Heidelberg (*The Handbook of Environmental Chemistry*), Bd. 17, 63–72.

Gellrich, V., Stahl, T., Knepper, T. P., (2012) Behavior of perfluorinated compounds in soils during leaching experiments. *Chemosphere*, 87, 1052–1056.

Stahl, T., Gellrich, V., Brunn, H., (2012) PFC Contamination of Groundwater and Drinking Water. *Water and Waste*, 18–20.

Gellrich, V., Brunn, H., Stahl, T., (2013) Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in mineral water and tap water. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 48, 129–135.

Tagungsbeiträge:

12/2009: „Perfluorierte Tenside in der aquatischen Umwelt – Systematische Untersuchungen zum Sickerverhalten“; *GDCh-Fortbildung in Frankfurt: Neue Erkenntnisse über Perfluorinated Compounds (PFC)*

05/2010: „Eigenschaften und Verbreitung Perfluorierter Substanzen in der Umwelt - Modelle und Realität“; *Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft in Bayreuth*

06/2010: “Investigating the fate of perfluorinated compounds with leaching experiments”; *Fluorinated Surfactants: New Developments – 2nd International Workshop in Idstein*

Poster:

06/2008: "Leaching experiments: PFCs on their way to the groundwater", Gellrich, V., Stahl, T., Knepper, T. P.; *Fluorinated Surfactants: New Developments – 1st International Workshop in Idstein*

11/2008: „Perfluorierte Tenside in Wasser - Probenvorbereitung und Analyse“, Gellrich, V., Stahl, T., Knepper, T. P.; *Langenauer Wasserforum*

05/2009: „Perfluorierte Tenside in der aquatischen Umwelt - Untersuchungen zum Sickerverhalten“, Gellrich, V., Stahl, T., Knepper, T. P.; *Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft in Stralsund*

11/2012: "Monitoring and Balance of selected PFAS-Species in Germany", Gellrich, V., Brunn, H., Stahl, T.; *4th International Workshop on Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances - PFAS in Idstein*

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	VI
Abkürzungsverzeichnis	VII
1 Einleitung.....	1
1.1 Chemischer Aufbau	1
1.2 Herstellung	1
1.3 Eigenschaften und Verwendung	2
1.4 Eintrag und Verbreitung in der Umwelt	4
1.5 Toxikologie	6
1.6 Regulierung	8
2 Ziel der Arbeit	10
3 Analytik und Qualitätssicherung.....	12
3.1 Analytierte PFAS	12
3.2 Material und Methoden	13
3.2.1 Chemikalien.....	13
3.2.2 Standardböden	13
3.2.3 Standardlösungen.....	14
3.2.4 Probenvorbereitung	15
3.2.5 Instrumentelle Analyse.....	16
3.2.6 Quantifizierung	19
3.2.7 Analytik von Mineralwasserproben.....	21
3.3 Methodenentwicklung	21
3.4 Qualitätssicherung.....	23

3.4.1 Blindwert	24
3.4.2 Kenndaten der Methoden	24
3.4.3 Vergleichsmessungen	26
4 Sorptionseigenschaften der PFAS	28
4.1 Sickerverhalten	28
4.1.1 Einleitung	28
4.1.2 Versuchsaufbau	29
4.1.3 Ergebnisse	31
4.1.4 Zusammenfassung und Diskussion	37
4.2 Verteilungskoeffizient K_d	38
4.2.1 Einleitung	38
4.2.2 Versuchsaufbau	41
4.2.3 Ergebnisse	43
4.2.4 Zusammenfassung und Diskussion	49
4.3 Auswirkungen der verschiedenen Stufen einer Abwasserreinigungsanlage auf den Gehalt an PFAS in Deponiesickerwasser	50
4.3.1 Einleitung	50
4.3.2 Anlagenbeschreibung	51
4.3.3 Ergebnisse	53
4.3.4 Diskussion	55
4.4 Zusammenfassung und Diskussion	56
5 PFAS in verschiedenen wässrigen Umweltmatrizes	58
5.1 Einleitung	58
5.2 Deponiesickerwasser	59
5.2.1 Probenbeschreibung	59
5.2.2 Ergebnisse	60
5.3 Oberflächenwasser	60
5.3.1 Probenbeschreibung	60
5.3.2 Ergebnisse	60
5.4 Trinkwasser	62
5.4.1 Probenbeschreibung	62

5.4.2 Ergebnisse.....	62
5.5 Grundwasser	63
5.5.1 Probenbeschreibung.....	63
5.5.2 Ergebnisse.....	63
5.6 Mineralwasser, Roh- und Quellwasser	63
5.6.1 Probenbeschreibung.....	63
5.6.2 Ergebnisse.....	64
5.7 Zusammenfassende Darstellung der PFAS-Konzentrationen in den unter- suchten Wässern.....	65
5.8 Versuch einer gesundheitlichen Bewertung.....	66
6 Mögliche Zusammenhänge zwischen dem Sorptionsverhalten der verschie- denen PFAS und deren Vorkommen in Wasser	69
7 Zusammenfassung.....	72
8 Summary.....	75
Literaturverzeichnis	78
Anhang	89

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Übersicht, Beschreibung und Einordnung der umweltrelevanten PFAS mit Beispielen	2
Abbildung 1-2: Schematische Darstellung der möglichen Verbreitungswege von PFAS in der Umwelt.....	5
Abbildung 3-1: UPLC-MS/MS-Chromatogramm einer PFAS-Standardlösung (nach SPE-Aufarbeitung, 50 ng/L je Analyt; Peakzuordnung siehe Tabelle 3-5).....	17
Abbildung 3-2: Möglichkeiten der Integration der PFOS-Isomere: a) nur die linearen Isomere, b) lineare und verzweigte PFOS-Isomere sind integriert.....	21
Abbildung 3-3: Relativer Vergleich der PFAS-Peakflächen nach verschiedenen Aufarbeitungstechniken.....	23
Abbildung 4-1: Versuchsaufbau der Sickerversuche im Labor.....	30
Abbildung 4-2: Durchbruchskurven von PFBA und PFBS aus KK ₃₅ -Rohren a) als Durchgangskurve und b) als Summenkurve.	32
Abbildung 4-3: Durchbruchskurven aus a) PFOS ₃₅ -Rohren (n=3) und b) PFOA ₃₅ -Rohren.....	33
Abbildung 4-4: Durchbruchssummenkurven der MIX ₁₀₀ -Rohre.	33
Abbildung 4-5: Durchbruchssummenkurven aus a) KS 1 ₃₅ -Rohren und b) KS 2 ₃₅ -Rohren.....	34
Abbildung 4-6: Durchbruchssummenkurven der KK ₁₀₀ -Rohre mit drei aufeinanderfolgenden Dotierungen: a) Woche 0: je 10 µg PFBA und PFBS, b) Woche 21: je 10 µg PFBA und PFBS, c) Woche 40: je 10 µg PFHxA und PFHxS.....	36
Abbildung 4-7: Durchbruchskurven von PFBA und PFBS aus KK ₃₅ -Rohren a) als Durchgangskurve und b) als Summenkurve.	37
Abbildung 4-8: Adsorption an die Gefäßwand (PP) aus wässriger Lösung.	43
Abbildung 4-9: Sorption der verschiedenen PFAS an lehmigem Sand (Boden 2.2) in Prozent.	47
Abbildung 4-10: Sorption der Analyten an Standardboden.	49
Abbildung 4-11: Schema der Abwasserreinigungsanlage der Mülldeponie.....	52
Abbildung 4-12: PFAS Konzentrationen in ungereinigtem Deponiesickerwasser (Zulauf) und nach den Reinigungsschritten (Biologische Stufe mit Ultrafiltration und Aktivkohleadsorption) in µg/L.....	54

Abbildung 4-13: Anteil der verschiedenen PFAS an der Gesamtbelastung von Deponiesickerwasser im Zulauf zur Sickerwasserreinigungsanlage und nach der Aktivkohleadsorption, also beim Verlassen der Anlage.....	56
Abbildung 5-1: Summenkonzentrationen der Trinkwasserproben aus Soest in ng/L und Anteile der einzelnen PFAS.....	63
Abbildung 5-2: Häufigkeitsverteilung der PFAS-Summenkonzentrationen in 119 Mineralwasserproben.....	65
Abbildung 5-3: Darstellung der Summenkonzentrationen der verschiedenen Wasserarten in ng/L als Box-Plots.....	66
Abbildung 6-1: Mediankonzentrationen der untersuchten PFAS in den verschiedenen Wässern.....	70

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Analysierte PFAS.....	12
Tabelle 3-2: Spezifikationen der verwendeten Standardböden	14
Tabelle 3-3: Chromatographiebedingungen.....	16
Tabelle 3-4: Massenspektrometrische Bedingungen	17
Tabelle 3-5: Liste der Analyten, deren Massenübergänge und MS-Spezifikationen.....	18
Tabelle 3-6: Kalibrierpunkte bei Probenvorbereitung mit Anreicherung	19
Tabelle 3-7: Kalibrierpunkte bei Direktinjektion.....	20
Tabelle 3-8: Verfahrenskenndaten bei Probenvorbereitung mit Anreicherung und bei Direktinjektion.	25
Tabelle 3-9: Auswertung des Ringversuchs des LANUV NRW von 2008. Z _U - Scores ≤ 2 galten als bestanden.....	27
Tabelle 4-1: Beschreibungen der Versuchsansätze der Sickerversuche.	31
Tabelle 4-2: Zusammenfassung von in der Literatur angegebenen Verteilungskoeffi- zienten.....	40
Tabelle 4-3: Adsorptionskoeffizienten K _d und K _{oc} der PFAS in der Mischung	45
Tabelle 4-4: Adsorptionskoeffizienten K _d und K _{oc} der einzeln dotierten Analyten	46
Tabelle 4-5: Arithmetische Mittelwerte und Spannweiten der Konzentrationen der gemessenen PFAS an verschiedenen Entnahmepunkten der Abwasser- reinigungsanlage in µg/L.....	53
Tabelle 5-1: Übersicht über die Ergebnisse einer Monitoringstudie verschiedener Wasserarten	61
Tabelle 5-2: Mögliche tägliche Aufnahme von PFAS über Wasser und andere Nahrungsmittel in ng/kg Körpergewicht und Tag.....	68

Abkürzungsverzeichnis

6:2 FTOH	6:2 Fluortelomeralkohol; 1H,1H,2H,2H-Perfluorooktan-1-ol
6:2 FTSA	6:2 Fluorotelomer sulfonic acid; 1H,1H,2H,2H-Perfluorooktan-sulfonsäure
8:2 FTOH	8:2 Fluortelomeralkohol; 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecan-1-ol
Abb.	Abbildung
AK	Aktivkohle
BCF	Biokonzentrationsfaktoren
BG	Bestimmungsgrenze
CAS	Chemical Abstracts Service
Da	Dalton
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
ECF	Elektrochemische Fluorierung
EFSA	European Food Safety Authority
EG	Europäische Gemeinschaft
ESI	Electrospray Ionisation
EU	Europäische Union
FOSA	Perfluoroktansulfonsäureamid
FTOH	Fluortelomeralkohol
H PFHpA	7H-Dodecafluoroheptansäure
HLUG	Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IS	Interner Standard
K _d	Verteilungskoeffizient, Sorptionskoeffizient
KG	Körpergewicht
KK	Kurzketzig
K _{oc}	Verteilungskoeffizient normiert auf Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden
KS	Klärschlamm
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz
LC	Liquid Chromatography
LHL	Landesbetrieb Hessisches Landeslabor

log	dekadischer Logarithmus
LUFA	Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt
Me-FOSA	N-Methyl-perfluorooktansulfonamid
MIX	Mischung
MRM	Multiple Reaction Monitoring
MS	Massenspektrometrie
MW	Mittelwert
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung
PAP	PolyfluoroAlkyl Phosphoric acid monoesters and diesters
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PFAA	Perfluoralkyl Acids
PFAS	Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances (Per- und Polyfluoralkylverbindungen)
PFBA	Perfluorbutansäure
PFBA IS	Perfluor-n-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]butansäure
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PFC	Per- and Polyfluorinated Compounds
PFCA	perfluoroalkyl carboxylic acid
PFDA	Perfluordekansäure
PFDA IS	Perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]dekansäure
PFDoDA	Perfluordodekansäure
PFDoDA IS	Perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]dodekansäure
PFDS	Perfluordekansulfonsäure
PFHpA	Perfluorheptansäure
PFHxA	Perfluorhexansäure
PFHxA IS	Perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]hexansäure
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
PFNA	Perfluornonansäure
PFNA IS	Perfluor-n-[1,2,3,4,5- ¹³ C ₅]nonansäure
PFOA	Perfluoroktansäure
PFOA IS	Perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]oktansäure
PFOS	Perfluoroktansulfonsäure
PFOS IS	Perfluor-1-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]oktansulfonsäure
PFOSF	Perfluoroktansulfonylfluorid
PFPeA	Perfluorpentansäure

PFSA	perfluoroalkyl sulfonic acid
PFTeDA	Perfluortetradekansäure
PFUnDA	Perfluorundekansäure
POP	Persistent organic pollutants
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
SPE	Solid Phase Extraction, Festphasenextraktion
TDI	Tolerable Daily Intake
UBA	Umweltbundesamt
UF	Ultrafiltration
UK FSA	United Kingdom Food Standards Agency
UNEP	United Nations Environment Programme
UPLC	Ultra Performance Liquid Chromatography
US EPA	United States Environmental Protection Agency
USDA	United States Department of Agriculture
VO	Verordnung

1 Einleitung

Unter dem Begriff PFAS (= Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances) wird eine Gruppe anthropogener organischer Verbindungen zusammengefasst, die im folgenden Abschnitt näher beschrieben wird.

1.1 Chemischer Aufbau

Charakteristisch für PFAS ist der zweigeteilte Aufbau bestehend aus einer fluorierten hydrophoben Kohlenstoffkette und einer hydrophilen funktionellen Gruppe. Die Anzahl und Diversität der bislang bekannten PFAS ist groß: die OECD hat 2007 eine Zusammenstellung von 1070 PFAS herausgegeben (OECD 2007). Bei den PFAS, die derzeit im wissenschaftlichen Fokus stehen, besteht die hydrophile Kopfgruppe meist aus einer Carbon- oder Sulfonsäuregruppe (z.B. Perfluoroktansäure, PFOA oder Perfluoroktansulfonsäure, PFOS), aber auch zahlreiche andere funktionelle Gruppen wie Alkohole oder Sulfonamide sind möglich.

Die Substanzklasse der PFAS kann unterteilt werden in perfluorierte Alkylverbindungen, polyfluorierte Alkylverbindungen und Polymere (siehe Abbildung 1-1). Sind alle Wasserstoffatome der Kohlenstoffkette, die in der jeweiligen aliphatischen Verbindung existieren, von der der Name der PFAS abgeleitet ist, durch Fluor substituiert, wird von perfluorierten Substanzen gesprochen. Sind noch einzelne Wasserstoffatome oder CH_2 -Gruppen im Molekül vorhanden, werden die Verbindungen als „polyfluoriert“ bezeichnet.

1.2 Herstellung

Die Herstellung von PFAS erfolgt i.d.R. elektrochemisch oder durch Telomerisierung.

Die Elektrochemische Fluorierung (ECF) mit wasserfreiem Fluorwasserstoff war die erste in industriellem Maßstab genutzte Methode, PFAS herzustellen (3M Company 1999). Ausgangsstoffe sind hier meist Alkansulfonylfluoride ($\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_2\text{F}$). Diese werden in flüssigem wasserfreiem Fluorwasserstoff dispergiert, und per elektrochemischem Verfahren werden alle Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert. Bei dieser Methode kommt es häufiger zu Fragmentierungen und Umlagerungen, sodass die Produkte je nach Grad der Aufreinigung bis zu 30% Nebenprodukte (verzweigte Isomere oder andere PFAS verschiedener Kettenlängen) enthalten.

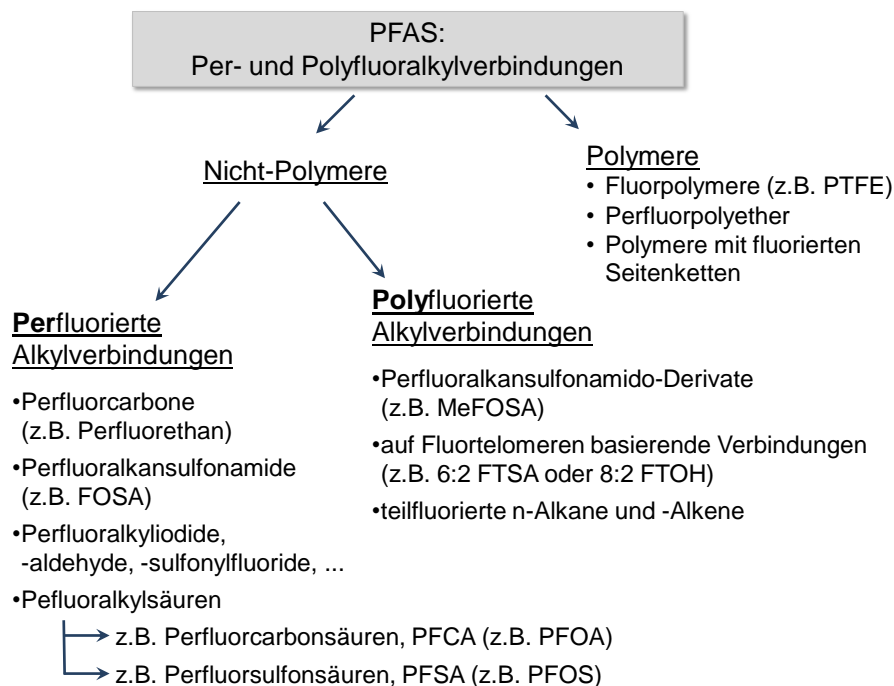


Abbildung 1-1: Übersicht, Beschreibung und Einordnung der umweltrelevanten PFAS mit Beispielen

(PTFE: Polytetrafluorethylen; MeFOSA: N-Methyl-perfluorooktansulfonamid; 6:2 FTSA: 6:2 Fluortelomer sulfonic acid; 8:2 FTOH: 8:2 Fluortelomeralkohol; FOSA: Perfluoroktansulfonsäureamid; PFCA: perfluoroalkyl carboxylic acid; PFSA: perfluoroalkyl sulfonic acid) (modifiziert nach Buck et al. 2011).

Bei der Telomerisierung von Tetrafluorethen mit z.B. Perfluorethyliodid entstehen Perfluoralkyliodide mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen, die direkt zu Perfluorcarbonsäuren (PFCA) hydrolysiert werden können oder durch die Addition von Ethen zu Fluortelomeren umgesetzt werden. Fluortelomere sind Ausgangsprodukte für eine Vielzahl polyfluorierter Alkylverbindungen (Buck et al. 2011). Über die Telomerisierung können auch PFAS mit einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffatomen oder Verzweigungen hergestellt werden.

1.3 Eigenschaften und Verwendung

PFAS sind thermisch und chemisch stabil, fett-, wasser- und schmutzabweisend, haben eine hohe Gleitfähigkeit und sind gute Emulgatoren. Wegen ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften kommen PFAS in einer Vielzahl von Anwendungen und Produkten zum Einsatz. Die weltweite Produktion wird allein für PFOS zwischen 1970 und 2002 auf 100 Kilotonnen geschätzt (Paul et al. 2009). Ein Großteil der produzierten PFAS wird zur Oberflächenbehandlung von Textilien (Outdoorbekleidung, Teppiche), Polstermöbeln,

Leder oder Papier eingesetzt (3M Company 1999). PFAS verringern die Oberflächenspannung in wässrigen Systemen und organischen Lösungsmitteln und haben dadurch eine stark benetzende Wirkung. Daher werden sie auch bei der Herstellung von Insektiziden oder Sprühlacken verwendet. Weitere Einsatzgebiete sind die Galvanische Industrie, die Fotoindustrie und die Herstellung von Skiwachs und industriellen Gleitmitteln (OECD 2011; Nilsson et al. 2010; UNEP 2006).

Unter den perfluorierten Alkylverbindungen sind die perfluorierten Säuren, zu denen auch PFOS und PFOA gehören, die industriell und nach derzeitiger Kenntnis auch toxikologisch bedeutendsten PFAS. Diese perfluorierten Chemikalien sind resistent gegen Abbau durch Hitze, Säuren und Basen, Oxidation oder Reduktion, Photolyse oder mikrobiologischen Abbau (Kissa 2001). PFOS als eine der meistgenutzten perfluorierten Säuren, und seine Salze wurden in der Neufassung der Stockholmer Konvention in die Liste der persistenten organischen Schadstoffe (POPs, Persistent Organic Pollutants) aufgenommen; vgl. auch Abschnitt 1.6 Regulierung. PFOS gehört weiterhin zu den PBT-Stoffen (persistent, bioakkumulativ und toxisch; Brooke et al. 2004). Auch PFOA und längerkettige Homologe sind bioakkumulativ und reichern sich entlang der Nahrungsketten an (Biomagnifikation). Im Gegensatz zu anderen organischen Kontaminanten akkumulieren sie in Mensch und Tier nicht im Fettgewebe, sondern binden offenbar über van der Waals Kräfte an Proteine und sind insbesondere im Blut und in der Leber nachzuweisen (Maestri et al. 2006; Han et al. 2003).

Ursprünglich wurden hauptsächlich die C8-Verbindungen PFOS und PFOA industriell verwendet. Nachdem Anfang des 21. Jahrhunderts die ubiquitäre Verbreitung dieser Substanzen in der Umwelt und deren Persistenz bekannt wurde, stellte der größte Produzent, die Firma 3M, die PFOS-Produktion ein. In der Folge wurden hauptsächlich kurzkettige PFAS wie Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) und Perfluorhexansäure (PFHxA) oder polyfluorierte Alkylverbindungen industriell hergestellt und eingesetzt (Ritter 2010; Daikin Industries 2009; Renner 2006). Diese Substanzen gelten als weniger akkumulierend und weniger toxisch (Rayne et al. 2009), jedoch liegen hierzu bislang noch keine hinreichend belastbaren Daten vor.

Polyfluorierte Alkylverbindungen sind häufig Telomerisierungsprodukte (vgl. Abschnitt 1.2 Herstellung), z.B. Fluortelomeralkohole oder deren Ester und Ether (Buck et al. 2011). Einige polyfluorierte Alkylverbindungen sind biologisch abbaubar (Wang et al. 2011a; Parsons et al. 2008), z.B. 8:2 FTOH. Häufig sind die Endprodukte des Abbaus jedoch wieder die persistenten Perfluoralkylcarbonsäuren und Perfluoralkylsulfonsäuren (PFSA) (Frömel und Knepper 2010; Arakaki et al. 2010). Fluortelomeralkohole sind flüchtig und werden in der Atmosphäre unter anderem zu Perfluoraldehyden oder PFCA abgebaut (Ellis et al. 2004). Auch in Kläranlagen können solche Vorläuferverbindungen durch Mikroorganismen zu persistenten PFAS degradiert werden (Lee et al. 2010).

Viele dieser polyfluorierten Verbindungen sind wichtige Ausgangssubstanzen für Produkte zur Oberflächenbehandlung, für spezielle Netzmittel oder Tenside und für filmbildende Feuerlöschschäume, in denen sie bis zu einem Anteil von 6% enthalten sein

können (Buck et al. 2011; UBA 2006). Lebensmittelverpackungen wie Tüten für Mikrowellenpopcorn, Pommes frites, sowie Back- oder Butterpapier werden z.B. häufig mit Phosphorsäureestern der Fluortelomeralkohole (polyfluoroalkyl phosphoric acid esters, PAPs) behandelt, um diese fett- und wasserabweisend zu machen (3M Company 1999).

Fluorpolymere können in Polymere mit fluoriertem Polymerrückgrat, z.B. Polytetrafluorethylen (PTFE, Teflon[®]) und in Polymere mit nicht fluoriertem Polymerrückgrat und fluorierten Seitenketten unterteilt werden. Wegen seiner hohen Beständigkeit und der guten Gleitfähigkeit der Oberfläche (niedriger Reibungskoeffizient) wird PTFE seit den 1950er Jahren eingesetzt, z.B. als Antihafbeschichtung für Kochgeschirr, aber auch in der Luftfahrt-, Militär- und Medizintechnik. Bei der Herstellung von Fluorpolymeren werden perfluorierte Alkylverbindungen, wie PFOA, als Hilfsstoffe, z.B. als Emulgatoren, verwendet. Diese gelangen in geringem Umfang aus der Produktion oder beim späteren Gebrauch in die Umwelt (Prevedouros et al. 2006). Polymere mit fluorierten Seitenketten können perfluorierte Alkylverbindungen als Abbauprodukte freisetzen (Russell et al. 2008).

1.4 Eintrag und Verbreitung in der Umwelt

PFAS gelangen über unterschiedliche Wege in die Umwelt. Abbildung 1-2 gibt einen schematischen Überblick über ihre Eintrags- und Verbreitungspfade. Hohe punktuelle Konzentrationen konnten beispielsweise nach Feuerlöscheinsätzen oder in der Nähe von Feuerlöschübungsplätzen nachgewiesen werden, wo große Mengen PFAS-haltiger Löschschäume versickerten oder abgeschwemmt wurden. Über Abwasser und auch über Abluft aus Industrieanlagen, in denen PFAS verarbeitet oder als Hilfsstoffe Verwendung finden, werden die persistenten Verbindungen ebenfalls freigesetzt (Oliaei et al. 2012; Wang et al. 2010). Weltweit wurden PFAS in diversen Matrices, z.B. in Wasser (Ahrens 2011), in der Luft (Fromme et al. 2009) in Hausstaub (Jogsten et al. 2012), Haushaltsabfällen (Busch et al. 2010), Abschwemmungen von Straßen (Murakami et al. 2009b), sowie in Tieren (Houde et al. 2006) und Pflanzen (Vestergren et al. 2012) nachgewiesen.

In Kläranlagen fließen PFAS aus verschiedenen Quellen, z.B. aus Oberflächenabflüssen, Abwässern oder Sickerwässern von Mülldeponien zusammen und können sich im Klärschlamm anreichern (Becker et al. 2008; Bossi et al. 2008; Higgins et al. 2005). Wenn ein solcher Klärschlamm als Dünger oder sogenannter Bodenverbesserer auf landwirtschaftlich genutzten Flächen ausgebracht wird, können damit große Mengen PFAS auf die Felder gelangen, wie es z.B. im Jahr 2006 im Sauerlandkreis geschehen ist (Wilhelm et al. 2008; Rhoads et al. 2008). Aus dem Boden können sich PFAS in Grund- oder Oberflächenwasser verlagern (Gellrich et al. 2012; Barkowski 2007; Moody und Field 1999). Wird dieses Wasser für die Trinkwassergewinnung genutzt, können PFAS ins Trinkwasser gelangen, da einige Aufbereitungstechniken nicht alle PFAS hinreichend effektiv zurückhalten (Eschauzier et al. 2011; Takagi et al. 2011; Loos et al. 2007). Aus dem Boden können PFAS auch in Pflanzen übergehen. Verschiedene Autoren (Stahl et

al. 2013; Lechner und Knapp 2011; Stahl et al. 2009; Weinfurter et al. 2008) wiesen eine konzentrationsabhängige Aufnahme hauptsächlich in die vegetativen Pflanzenteile nach. Für Feldfrüchte werden PFAS-Konzentrationen unter oder im niedrigen µg/kg-Bereich berichtet (Ericson Jogsten et al. 2009; Trudel et al. 2008). Über Pflanzen und Wasser gelangen PFAS in die Nahrungsketten und reichern sich dort entlang der trophischen Stufen an. Die stärksten Belastungen von Lebensmitteln mit PFAS wurden in Fisch, Fischprodukten und Meeresfrüchten nachgewiesen (Rylander et al. 2010; Fromme et al. 2009; Trudel et al. 2008). Diese Feststellungen unterstreichen wiederum die große Bedeutung des Wassers bei der globalen Verbreitung von PFAS.

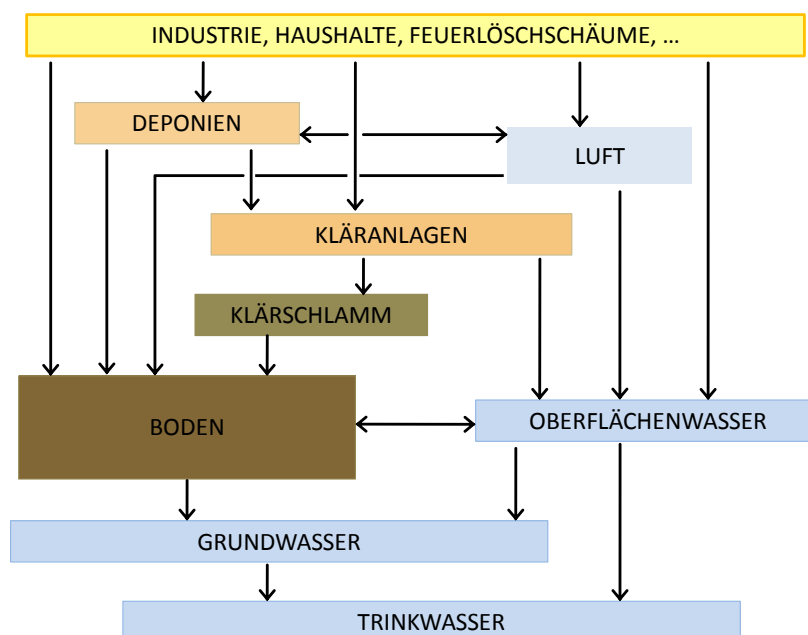


Abbildung 1-2: Schematische Darstellung der möglichen Verbreitungswege von PFAS in der Umwelt

Pflanzen und Tiere sind hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht einbezogen (modifiziert nach Gellrich und Knepper 2012).

PFAS gelangen hauptsächlich in den industrialisierten Gegenden der Erde in die Umwelt. Die weltweite Verbreitung von dort in entlegene Regionen wird seit langem diskutiert. Giesy konnte 2001 hohe PFAS-Konzentrationen in Eisbären und anderen arktischen Säugetieren nachweisen und schlussfolgerte, dass die marine Nahrungskette über die Verbreitung von PFAS mit den Meeresströmungen belastet wird (Giesy und Kannan 2001). Ellis et al. vermuteten, dass die flüchtigen Fluortelomeralkohole (FTOH) als Vorläuferverbindungen verschiedener PFCA für die Verbreitung in abgelegene Regionen

verantwortlich sind (Ellis et al. 2004). Modellbasierte Studien weisen jedoch darauf hin, dass der Transport von PFAS über die Ozeane in die Arktis weitaus wichtiger ist als der Abbau von FTOH in der Atmosphäre (Armitage et al. 2009; Wania 2007). Dietz et al. bedachten auch den Zeitfaktor in dieser Diskussion über die möglichen Verbreitungswege (Dietz et al. 2008). Der atmosphärische Transport kann vergleichsweise schnell vonstattengehen, d.h. in Tagen oder Wochen, während der Transport über Meeresströmungen in den arktischen Ozean Jahrzehnte oder gar Jahrhunderte dauern kann.

Die Verbreitung in der Umwelt ist unter Anderem von den physiko-chemischen Eigenschaften der PFAS abhängig. So kommen langkettige, lipophilere PFAS in anderen Kompartimenten, bevorzugt in festen Matrices, vor als die hydrophileren Kurzkettigen, die hauptsächlich in wässrigen Matrices nachgewiesen werden (Gellrich et al. 2013; Conder et al. 2008; Washington et al. 2008; Butt et al. 2008; Alzaga et al. 2005). Ahrens et al. untersuchten die Verteilung von 40 verschiedenen lang- und kurzkettigen PFAS in Schwebstoffen und in der gelösten Phase der Elbe (Ahrens et al. 2009b). Die PFAS-Fracht der Elbe wurde dabei auf 802 kg/Jahr über die gelöste Phase und 152 kg/Jahr für die Schwebstoff-Phase geschätzt. Die meisten PFAS wurden lediglich in der gelösten Phase detektiert, so PFOA in den höchsten Konzentrationen mit bis zu 4 ng/L. In einer anderen Arbeit untersuchten Ahrens et al. Sedimentkerne und deren Porenwasser (Ahrens et al. 2009c) und fanden eine Abhängigkeit der PFAS-Verteilung von der Kettenlänge und der funktionellen Gruppe. Kurzkettige PFCA ($C < 7$) konnten lediglich im Porenwasser nachgewiesen werden und langkettige PFCA ($C > 11$) nur im Sediment. Generell konnten PFCA eher in der Wasserphase nachgewiesen werden, während PFSA (Perfluorhexansulfonsäure, PFHxS und PFOS) am Sediment adsorbiert vorlagen. Weiterhin stellten Ahrens et al. eine stärkere Sorption bei niedrigerem pH-Wert und höherem Anteil an organischer Substanz fest, wie zuvor schon Higgins und Luthy (Higgins und Luthy 2006). In einem Übersichtsartikel von Rayne und Forest (Rayne und Forest 2009), der PFAS-Konzentrationen in Wasser aus verschiedenen Veröffentlichungen zusammenfassend darstellt, war Grundwasser die einzig untersuchte wässrige Matrix, in der keine PFAS mit einer Kettenlänge von mehr als zehn Kohlenstoffatomen gefunden wurden. In den anderen Matrices, wie Fluss-, See-, Trink- oder Abwasser konnten PFAS mit bis zu 12 C-Atomen detektiert werden. Die PFCA, die in den meisten Wasserarten in der höchsten Konzentration gefunden wurde, war PFOA. Bei den PFSA hingegen kamen PFBS und PFHxS häufig in ähnlich hohen Konzentrationen wie PFOS vor. Es wurden Höchstkonzentrationen von einigen mg/L berichtet.

1.5 Toxikologie

Eine Exposition von Mensch und Tier gegenüber PFAS kann inhalativ, transdermal oder oral erfolgen. Die inhalative Aufnahme kann besonders für bestimmte Berufsgruppen einen wichtigen Expositionspfad darstellen (Jogsten et al. 2012; Nilsson et al. 2010). Als Hauptaufnahmequelle gilt jedoch die orale Aufnahme von PFAS über die Nahrung und

das Trinkwasser (Domingo 2012; Ericson et al. 2008a; UK FSA 2006). Mehrere hundert Nanogramm PFOS, PFOA und anderer PFAS gelangen auf diese Weise täglich in den menschlichen Organismus (Fromme et al. 2009). Eine Hauptquelle für die alimentäre Aufnahme von PFOA scheinen Gemüse, Obst, Fisch und Getreideprodukte zu sein, während PFOS und länger-kettige PFAS vornehmlich aus tierischen Lebensmitteln wie Fleisch, Fisch und Meeresfrüchten aufgenommen werden (Vestergren et al. 2012; Noorlander et al. 2011). Über Trinkwasser werden hauptsächlich kurz-kettige PFAS aufgenommen (Gellrich et al. 2013; Vestergren et al. 2012). Für einen durchschnittlichen Konsumenten ergeben sich daraus mittlere Blutserumkonzentrationen von etwa 2 ng/mL bis 10 ng/mL für PFOA und 4 ng/mL bis 50 ng/mL für PFOS (Stahl et al. 2011). PFAS binden im Blut offenbar über van der Waals Kräfte an Proteine (Han et al. 2003) und akkumulieren hauptsächlich in Leber und Nieren (Ishibashi et al. 2008; Maestri et al. 2006).

Die Toxizität der PFAS für Tiere und den Menschen ist noch nicht vollständig untersucht und variiert sehr zwischen den einzelnen Verbindungen. Die beste Datenlage existiert für PFOA und PFOS. Mittlerweile werden auch wenige kurz-kettige Verbindungen wie PFBS und PFHxA hinsichtlich ihrer Toxizität eingehender untersucht (Chengelis et al. 2009).

PFOS und PFOA zeigen eine geringe akute Toxizität. Bei Langzeittierstudien konnten für PFOS und PFOA verschiedene chronisch toxische Effekte festgestellt werden. Nach der Gabe von PFOS an Ratten wurden z.B. Vergrößerungen der Leber und Leberzelladenome festgestellt (Butenhoff et al. 2012). Weiterhin wird in verschiedenen Übersichtsartikeln (Stahl et al. 2011; EFSA 2008; Lau et al. 2007; 3M Company 2003) von Auswirkungen auf den Hormonhaushalt, die Fortpflanzung und Entwicklung, sowie von Bauchspeicheldrüsen- und Leydigzell-Tumoren berichtet. PFOA ist reproduktionstoxisch (Kategorie 1B gemäß Artikel 57 REACH VO (EG) 1907/2006) und wurde als besonders besorgniserregender Stoff (Substances of Very High Concern) identifiziert (ECHA (European Chemicals Agency) 2013).

PFOS, PFOA und PFHxA haben beim Menschen biologische Halbwertszeiten von etwa vier bis acht Jahren (Olsen et al. 2007). Eine Übertragung der berichteten chronisch toxischen Effekte am Tier auf die Verhältnisse beim Menschen erscheint wegen der unterschiedlichen Toxikokinetik problematisch: im Tierversuch (Ratten, Javaneraffen) konnten biologische Halbwertszeiten von wenigen Wochen nachgewiesen werden (Chang et al. 2012). Dabei erfolgt die Elimination umso schneller, je kürzer die perfluorierte Kohlenstoffkette ist (Chengelis et al. 2009; Lau et al. 2007). Daher werden kurz-kettige PFAS wie PFBA, PFBS oder PFHxA bisher hinsichtlich ihrer Toxizität als weniger problematisch eingestuft; die wenigen, dazu bisher publizierten tierexperimentell-toxikologischen Arbeiten zeigen lediglich vergleichsweise schwach toxische Effekte (Newsted et al. 2008; Das et al. 2008). Wegen der Persistenz, der großen Mobilität (Gellrich et al. 2012) und dem ubiquitären Vorkommen (Llorca et al. 2012; Eschauzier et al. 2010) der kurz-kettigen PFAS sollte deren mögliches Gefährdungspotential für Mensch und Tier jedoch nicht unterschätzt werden.

Philips et al. vermuten ein höheres toxikologisches Potential von Fluortelomersäuren gegenüber Perfluoralkansäuren sowie eine Zunahme der Toxizität mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette (Phillips et al. 2007). Es wird vermutet, dass die für PFOS und PFOA vorliegenden Erkenntnisse zu deren Toxikologie auch für PFAS mit längerer perfluorierter Kohlenstoffkette gelten (US EPA 2012).

1.6 Regulierung

In der Stockholmer Konvention, einer Übereinkunft über völkerrechtlich bindende Verbots- und Beschränkungsmaßnahmen für bestimmte langlebige organische Schadstoffe (Persistent Organic Pollutants, POPs), die 178 Staaten unterzeichnet haben, sind PFOS und PFOSF (Perfluoroktansulfonylfluorid) in den Anhang B aufgenommen worden; die Konvention ist August 2010 in Kraft getreten. Dies bedeutet, dass die Produktion und Verwendung von PFOS und PFOSF nur noch für bestimmte Zwecke, beispielsweise in der Halbleitertechnik, für fotografische Beschichtungen oder in Hydraulikflüssigkeit für die Luftfahrt erlaubt ist (UNEP 2010). Diese Ausnahmen unterliegen einer Meldepflicht.

Auf europäischer Ebene wurden die Vorgaben der Stockholmer Konvention in der VO (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates umgesetzt (VO (EG) 850/2004). Nach dieser Verordnung dürfen PFOS und dessen Derivate in halbfertigen und fertigen Produkten nur in Konzentrationen bis zu 0,1 Gewichtsprozent vorkommen, in Stoffen und Zubereitungen dürfen es bis zu 0,001 Gewichtsprozent sein. In dieser Verordnung ist z.B. auch festgelegt, dass PFOS-haltige Feuerlöschschäume, die vor dem 27. Dezember 2006 in Verkehr gebracht wurden, nur noch bis zum 27. Juni 2011 verwendet werden durften.

Diese Regelungen betreffen bislang lediglich PFOS und dessen Salze, eine Regulierung von PFOA wird noch diskutiert (Vierke et al. 2012; UBA 2013). Die Vielzahl der anderen PFAS, die ebenfalls persistent und möglicherweise toxisch sind, ist bislang rechtlich bzw. regulatorisch nicht erfasst.

Für PFAS im Trinkwasser oder in Lebensmitteln gibt es zur Zeit keine gesetzlich geregelten Grenzwerte. Das Umweltbundesamt (UBA) und die Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit haben Leit- oder Orientierungswerte für verschiedene PFAS in Trinkwasser herausgegeben (UBA 2011). Die EFSA (European Food Safety Authority) empfiehlt für Lebensmittel vorläufige TDI-Werte (Tolerable Daily Intake) von 150 ng pro kg Körpergewicht und Tag für PFOS und 1500 ng pro kg Körpergewicht und Tag für PFOA (EFSA 2008).

In Deutschland sieht die Düngemittelverordnung (DüMV) sowie der Entwurf der Neufassung der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vor, dass Dünger bzw. Klärschlamm nur ausgebracht werden dürfen, wenn die Konzentrationen an PFOS und PFOA in der Summe nicht höher als 0,1 mg/kg Trockenmasse liegen.

Weiterhin gibt es freiwillige Einschränkungen einiger großer PFAS-Produzenten, so z.B. den Produktionsstop der Firma 3M für PFOS im Jahr 2001 (3M Company 2003), sowie das „2010/2015 PFOA Stewardship Program“ der US EPA, an dem acht große Produzenten von PFAS teilnehmen. Ziel dieses Programms ist die Reduktion der Emissionen von PFOA um 95% bis 2010 und um 100% bis 2015 (Rosen et al. 2009).

2 Ziel der Arbeit

PFAS können aus unterschiedlichen Quellen, z.B. aus der Industrie, aus Feuerlöschschäumen oder Haushaltsabfällen in die Umwelt gelangen (vgl. Abschnitt 1.4 Eintrag und Verbreitung in der Umwelt). Im Rahmen der vorliegenden Dissertation sollte die Frage geklärt werden, ob die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Verbindungen - besonders ihre Sorption an Boden - ihr Verhalten in der Umwelt beeinflussen. Es sollten Erkenntnisse darüber erlangt werden, welche Mechanismen für die Verbreitung verantwortlich sein können und ob das gewonnene Wissen genutzt werden kann, um PFAS aus wässrigen Matrices durch geeignete technische Prozesse zu entfernen oder ihre Verbreitung einzuschränken.

Sorption verschiedener PFAS an Boden und die Auswirkung auf ihre Verbreitung

Als ein möglicher Verbreitungsweg wurde die Bodenpassage, d.h. die Verlagerung von PFAS über den Boden zum Grundwasser untersucht. Dies ermöglicht eine Abschätzung der akuten und langfristigen Gefährdung des Grundwassers durch PFAS. Dazu wurden Lysimeterversuche im Labormaßstab durchgeführt. Weiterhin wurden die Adsorptionskoeffizienten der unterschiedlichen PFAS für Standardböden bestimmt, damit eine Aussage über die Verteilung der verschiedenen PFAS zwischen Wasser und Boden getroffen werden kann. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der PFAS können auch einen Einfluss darauf haben, ob bzw. inwieweit sich die verschiedenen Verbindungen bei Wasseraufbereitungsprozessen, z.B. durch Ultrafiltration oder Aktivkohlefilter, aus dem Wasserkreislauf entfernen lassen. Um diese Frage – vor allem für andere PFAS als die sogenannten „Leitsubstanzen“ PFOS und PFOA - beantworten zu können, wurden orientierend Wasserproben aus verschiedenen Stufen der Abwasserreinigungsanlage einer Mülldeponie untersucht. Durch den Vergleich der PFAS-Konzentrationen z.B. vor und nach der Aktivkohleadsorption der Abwasserreinigungsanlage konnte die Reinigungseffizienz dieses Aufarbeitungsschrittes bestimmt werden.

PFAS-Verteilungsmuster in der aquatischen Umwelt

Um das reale Verteilungsmuster und die Konzentrationen einzelner PFAS in der Umwelt zu untersuchen, wurden in verschiedenen Wasserarten PFAS bestimmt. Die Analyse von Realproben diente der Prüfung der Ergebnisse der Laborversuche, denn Sickerwasserversuche und Adsorptionskoeffizienten sollten die Generierung von Hypothesen zulassen, ob bzw. welche PFAS aus dem Boden durch Niederschlagsereignisse in Grund- oder Sickerwasser gelangen können. Dazu wurde Deponiesickerwasser, Oberflä-

chen- und Grundwasser untersucht. Darüber hinaus sollte die Analyse von Wasser, welches für den menschlichen Verzehr bestimmt ist, Aussagen über die innere Exposition des Verbrauchers mit PFAS durch den Konsum von Wasser ermöglichen. Dazu wurden Trink- und Mineralwässer auf Gehalte von PFAS untersucht.

Ein besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Analytik der kurzkettigen PFAS gelegt. Diese Verbindungen wurden in den vergangenen Jahren vermehrt als Ersatz für die beiden sogenannten Leitkomponenten PFOS oder PFOA eingesetzt und stehen deshalb inzwischen ebenfalls im Fokus des wissenschaftlichen Interesses; jedoch ist bislang vergleichsweise wenig über ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften und ihr Verhalten in der Umwelt bekannt.

Analytik

Für die Untersuchung der verschiedenen Wasserarten - Deponiesickerwasser, Oberflächenwasser, Trinkwasser, Grundwasser, Mineralwasser - und den damit verbundenen unterschiedlichen Matrixeffekten und PFAS-Konzentrationen musste zunächst eine selektive und sensitive Messmethode entwickelt, optimiert und validiert werden. Diese gestattete es, ein breites Spektrum verschiedener PFAS, d.h. 17 per- und polyfluorierte Substanzen, sowohl im niedrigen wie im hohen Konzentrationsbereich von wenigen ng/L bis mehrere µg/L in den verschiedenen Wasserarten zu erfassen und zu quantifizieren.

3 Analytik und Qualitätssicherung

3.1 Analytierte PFAS

Von der Vielzahl der bekannten PFAS wurden für diese Arbeit 17 Verbindungen ausgewählt. Diese Substanzpalette beinhaltet die am häufigsten eingesetzten und nachgewiesenen PFAS. Die zehn in der DIN Methode zur Bestimmung von PFAS in Wasser (DIN 38407-42) aufgeführten PFAS sind in diesem Untersuchungsspektrum ebenfalls enthalten. Die Liste der in dieser Arbeit analysierten PFAS umfasst zehn PFCA, vier PFSA, zwei polyfluorierte Carbonsäuren und ein Sulfonsäureamid, wie in Tabelle 3-1 aufgeführt.

Tabelle 3-1: Analytierte PFAS

Analyt	CAS-Nr.	Abkürzung
Perfluorbutansäure	375-22-4	PFBA
Perfluorpentansäure	2706-90-3	PFPeA
Perfluorhexansäure	307-24-4	PFHxA
Perfluorheptansäure	375-85-9	PFHpA
Perfluoroktansäure	335-67-1	PFOA
Perfluornonansäure	375-95-1	PFNA
Perfluordekansäure	335-76-2	PFDA
Perfluorundekansäure	2058-94-8	PFUnDA
Perfluordodekansäure	307-55-1	PFDoDA
Perfluortetradekansäure	376-06-7	PFTeDA
Perfluorbutansulfonsäure	29420-49-3	PFBS
Perfluorhexansulfonsäure	355-46-4	PFHxS
Perfluoroktansulfonsäure	56773-42-3	PFOS
Perfluordekansulfonsäure	335-77-3	PFDS
7H-Dodecafluoroheptansäure	1546-95-8	H PFHpA
6:2 Fluorotelomersulfonsäure	27619-97-2	6:2 FTSA
Perfluoroktansulfonsäureamid	754-91-6	FOSA

3.2 Material und Methoden

3.2.1 Chemikalien

PFAS (vgl. Tabelle 3-5), $\geq 98\%$	Wellington Laboratories (Guelph, Ontario, Canada)
^{13}C -markierte PFAS (vgl. Tabelle 3-5), $\geq 98\%$	Wellington Laboratories
PFOS, 98%	Sigma Aldrich (Steinheim)
PFOA, 96%	Sigma Aldrich
Methanol für UPLC, $\geq 99,99\%$	Biosolve BV (Valkenswaard, Niederlande)
Wasser für UPLC, $\geq 99,99\%$	Biosolve BV
Ammoniumacetat für UPLC, $\geq 99,99\%$	Biosolve BV
Ammoniaklösung, ca. 25%	Sigma Aldrich
Calciumchlorid Dihydrat, $\geq 99,5\%$	Merck (Darmstadt)
Magnesiumstearat	Sigma Aldrich

Die Standardsubstanzen von PFOS und PFOA sind sogenannte technische Standards, in denen Verunreinigungen anderer PFAS enthalten sind (vgl. Abschnitt 1.2 Herstellung). Die Reinheit ist von der Firma Sigma Aldrich für PFOA mit 96% und für PFOS mit 98% deklariert. Die Reinheit dieser Standards wurde über die Herstellung und Messung verschiedener Verdünnungen überprüft. Im PFOA-Standard wurden lediglich geringe Mengen PFHpA detektiert. Im PFOS-Standard hingegen wurden ca. 10% PFBS nachgewiesen, sowie geringe Mengen PFHxS.

3.2.2 Standardböden

Für die Sorptionsversuche und die Sickerwasserexperimente wurden Standardböden der landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt (LUFA) Speyer mit folgenden Spezifikationen verwendet:

Tabelle 3-2: Spezifikationen der verwendeten Standardböden

	Standardboden Nr. 2.1	Standardboden Nr. 2.2	Standardboden Nr. 2.4*
Bodenart	schluffiger Sand	lehmiger Sand	toniger Lehm
Organischer Kohlenstoff [%]	0,74 ± 0,14	2,16 ± 0,40	2,99
Partikel < 0,02 mm [%]	7,9 ± 1,1	13,9 ± 1,1	51,5
pH-Wert (0,01 M CaCl ₂)	5,1 ± 0,1	5,4 ± 0,1	7,2
Kationenaustauschkapazität [meq/100 g]	4 ± 1	10 ± 1	33,6
Wasserhaltevermögen [g/100g]	31,8 ± 3	48,2 ± 5	45,7
spezifisches Gewicht [g/100g]	1430 ± 67	1197 ± 60	1310
Korngrößerverteilung gemäß DIN [%]:			
< 0,002 mm (Ton)	2,8	6,4	28,7
0,002 - 0,006 mm (Feinschluff)	2,1	3,5	7,9
0,006 - 0,02 mm (Mittelschluff)	3	3,8	14,9
0,02 - 0,063 mm (Grobschluff)	5,8	5,4	21,6
0,063 - 0,2 mm (Feinsand)	27,2	35,4	19,3
0,2 - 0,63 mm (Mittelsand)	56,6	44,8	6
0,63 - 2 mm (Grobsand)	2,5	0,7	1,6
Korngrößerverteilung gemäß USDA [%]			
< 0,002 (Ton)	2,9 ± 0,8	6,4 ± 0,9	27,2
0,002 - 0,05 (Schluff)	9,1 ± 1,4	12,2 ± 0,6	40,6
0,05 - 2,0 (Sand)	88,0 ± 1,0	81,4 ± 1,2	32,2
Probenahmedatum	27.07.2009	27.03.2008	15.07.2009

Standardböden und Spezifikationen der landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt Speyer

* Ergebnisse einer Einzeluntersuchung

3.2.3 Standardlösungen

Alle Standardlösungen wurden in Methanol hergestellt und bei -18 °C aufbewahrt. Die analysierten PFAS sind unter diesen Bedingungen stabil und bleiben in Lösung, sorbieren also z.B. nicht an die Gefäßwand.

PFAS-Mischung ("MIX", 100 µg/L je Substanz): Die einzelnen PFAS-Standards wurden in 1 mL-Glasampullen (Konzentration 50 µg/mL Methanol) bezogen. Diese Standards wurden mit Methanol 1:10 verdünnt und als Stammlösungen (Konzentration 5 µg/mL Methanol) bei -18 °C aufbewahrt. Von PFOA und PFOS wurden aus den entsprechenden Feststoffen Stammlösungen der Konzentration 100 µg/mL Methanol hergestellt und bei -18 °C aufbewahrt. Von jeder Stammlösung wurden jeweils 1 mL bzw. 50 µL (PFOS und PFOA) vereinigt und mit Methanol auf 50 mL aufgefüllt, sodass die Endkonzentration jedes Analyten in der PFAS-Mischung 100 µg/L beträgt.

PFAS-Mischungen der Konzentrationen 10 µg/L und 1 µg/L wurden durch entsprechende Verdünnung der PFAS-Mischung mit Methanol hergestellt.

Interne Standardlösung (10 µg/L je Substanz): Die einzelnen ¹³C-markierten PFAS-Standards wurden in 1 mL-Glasampullen (Konzentration 50 µg/mL Methanol) bezogen. Analog der PFAS-Mischung werden die Stammlösungen der ¹³C-markierten PFAS (alle in der Konzentration 5 µg/mL Methanol) gemischt und mit Methanol verdünnt, sodass die Endkonzentration jeder Substanz in der internen Standardlösung 10 µg/L beträgt.

3.2.4 Probenvorbereitung

Bei der Aufarbeitung von Wasserproben ist in der Regel eine Anreicherung der Analyten nötig, da die PFAS-Konzentrationen wenige ng/L betragen und für eine direkte Messung mittels LC-MS/MS zu gering wären. Die Anreicherung erfolgte mittels Festphasenextraktion (SPE, Solid Phase Extraction) wobei auch unerwünschte Matrixbestandteile, die die Messung stören könnten, abgetrennt werden. Bei Proben mit vergleichsweise hohen PFAS-Konzentrationen, z.B. bei Abwasser oder Deponiesickerwasser, können die Konzentrationen so hoch sein, dass die Proben ohne Aufkonzentrierung der Analyten per Direktinjektion gemessen werden können (bei Konzentrationen > 200 ng/L). Eine zusätzliche Aufkonzentrierung könnte hier zu einer Überladung der Säule führen und die Messung wegen zu hoher PFAS-Gehalte negativ beeinflussen. Aufgrund von Erfahrungswerten oder Hintergrundwissen zu bestimmten Messstellen wurden Proben ausgewählt, die mittels Direktinjektion im Vergleich zu SPE weitaus weniger zeit- und kostenintensiv aufgearbeitet werden konnten. Die Abtrennung unerwünschter Matrixbestandteile erfolgte in diesem Fall durch einen Spritzenfilter.

Probenvorbereitung mittels Anreicherung:

Die Zielanalyten in den Wasserproben wurden mittels SPE an einem schwachen Anionentauscher um bis zu einem Faktor von 400 angereichert. Für die Konditionierung der SPE-Kartuschen (Strata X-AW, 60 mg, 3 mL, Phenomenex, Aschaffenburg) wurden 2 mL Methanol und anschließend 2 mL Wasser über die Säule gegeben, ohne diese trocken laufen zu lassen. Anschließend wurden maximal 100 mL der evtl. im Ultraschallbad entgasten¹ Wasserprobe mit 50 µL interner Standardlösung versetzt und langsam, mithilfe einer Vakuumkammer, über die zuvor konditionierten SPE-Kartuschen gegeben. Nach der Probenaufgabe wurde das Restwasser unter Vakuum von der Kartusche gesaugt und mit 0,5 mL Methanol nachgespült. Die Elution der Analyten erfolgte mit 2 mL Ammoniak in Methanol (0,1%ig V:V) in ein Probenröhrchen (15 mL Zentrifugenröhrchen aus PP). Der Extrakt wurde im Stickstoffstrom bei 39 °C bis zur Trockene eingengt und in 250 µL einer Wasser:Methanol-Lösung (50:50, V:V) aufgenommen. Die so hergestellte

¹ Eine Entgasung war nötig bei Mineralwasserproben mit Kohlensäure, aber auch bei anderen Wasserproben, die gelöste Gase enthielten.

Messlösung wurde in ein Kunststoff-Vial (0,3 mL Microvial aus PP mit Schraubdeckel; VWR, Darmstadt) überführt.

Probenvorbereitung für Direktinjektion:

Wässrige Proben mit erwarteten Einzelkonzentrationen über 200 ng/L wurden alternativ per Direktinjektion gemessen. Dazu wurden 100 µL Wasserprobe mit 50 µL interner Standardlösung und 50 µL Methanol versetzt, gemischt und über einen Spritzenfilter (PET 20/15 MS; Machery-Nagel, Düren) in ein Kunststoff-Vial (0,3 mL Microvial aus PP mit Schraubdeckel; VWR, Darmstadt) zur Messung überführt.

3.2.5 Instrumentelle Analyse

Die chromatographische Trennung erfolgte, unabhängig von der Art der Probenvorbereitung, mittels UPLC (Aquity von Waters, Eschborn) mit folgenden Einstellungen (Tabelle 3-3):

Tabelle 3-3: Chromatographiebedingungen

Injektionsvolumen	10 µL
Vorsäule	BEH C18, 1,7 µm, 2,1 x 5 mm, Waters (Eschborn)
Trennsäule	BEH C18, 1,7 µm; 2,1 x 50 mm, Waters
oder	Kinetex, C18, 2,6 µm, 100A, 100 x 2,1 mm, Phenomenex (Aschaffenburg)
Säulentemperatur	40 °C
Fließgeschwindigkeit	0,4 mL/Minute
Fließmittel A	20 mmol Ammoniumacetat in Methanol
Fließmittel B	20 mmol Ammoniumacetat in Wasser
Dauer eines Laufs	8 Minuten
Gradient	Start mit 55% Fließmittel A, 45% Fließmittel B (V:V) bis Minute 5 linear steigend auf 90% A von Minute 5 bis 6 halten bei 100% A von Minute 6 bis 8 in Startbedingungen

Die Detektion erfolgte mittels Tandem-Massenspektrometrie (TQ-Detektor von Waters, Eschborn), Tabelle 3-4.

Tabelle 3-4: Massenspektrometrische Bedingungen

Modus	ESI negativ (Electrospray Ionization) MRM (Multiple Reaction Monitoring)
Desolvation temperature	410 °C
Source temperature	80 °C
Desolvation gas flow	650 L/h
Cone gas flow	60 L/h
Capillary Voltage	2,8 kV
Dwell time	0,03 sek

Um eine größere Empfindlichkeit der massenspektrometrischen Messung zu erzielen, wurden in dieser Methode nicht über den Zeitraum der gesamten Messung (5 Minuten) alle Massenübergänge detektiert, sondern nur bestimmte Massenübergänge in bestimmten Zeitfenstern. Dies erlaubt eine niedrigere Dwell-Time und damit mehr Datenpunkte pro Peak. Abbildung 3-1 zeigt ein Beispielchromatogramm einer Standardlösung. Die verschiedenen Farben zeigen die Unterteilung der Messung in sechs Zeitfenster.

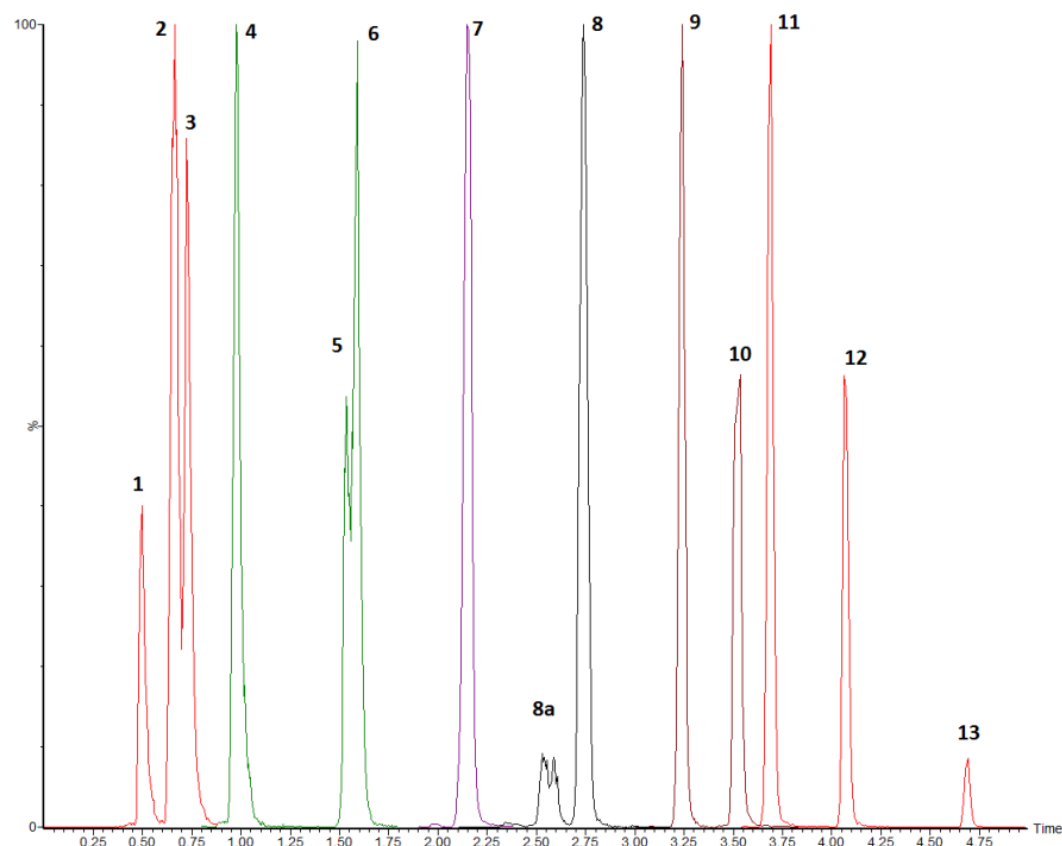


Abbildung 3-1: UPLC-MS/MS-Chromatogramm einer PFAS-Standardlösung (nach SPE-Aufarbeitung, 50 ng/L je Analyt; Peakzuordnung siehe Tabelle 3-5).

Tabelle 3-5: Liste der Analyten, deren Massenübergänge und MS-Spezifikationen.

Analyt	Abkürzung	zuge- ordneter IS	Vorläufer- ion [Da]	Produkt- ionen [Da]	Cone- Spannung [V]	Kollisions- Energien [eV]	Peaks in Abb. 3-1
Perfluorbutansäure	PFBA	PFBA IS	212,9	168,9	16	9	1
Perfluor-n-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]butansäure	PFBA IS	-	217,0	172,0	14	9	1
Perfluorpentansäure	PFPeA	PFHxA IS	262,9	219,0	20	9	2
Perfluorhexansäure	PFHxA	PFHxA IS	312,9	119,0	22	23	4
				q: 269,0		10	
Perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]hexansäure	PFHxA IS	-	315,0	118,9	18	24	4
				q: 270,0		10	
Perfluorheptansäure	PFHpA	PFOA IS	362,9	168,8	25	16	5
				q: 318,9		16	
Perfluoroktansäure	PFOA	PFOA IS	412,9	168,9	18	18	7
				q: 368,9		11	
Perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]oktansäure	PFOA IS	-	414,9	169,0	17	18	7
				q: 369,8		13	
Perfluornonansäure	PFNA	PFNA IS	462,9	219,0	17	18	8
				q: 418,9		12	
Perfluor-n-[1,2,3,4,5- ¹³ C ₅]nonansäure	PFNA IS	-	468,0	423,0	19	11	8
				q: 169,0		19	
Perfluordekansäure	PFDA	PFDA IS	512,9	169,0	25	23	9
				q: 469,0		11	
Perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]dekansäure	PFDA IS	-	514,9	219,0	17	19	9
				q: 469,0		13	
Perfluorundekansäure	PFUnDA	PFDA IS	562,9	269,0	25	18	11
				q: 519,0		11	
Perfluordodekansäure	PFDoDA	PFDoDA IS	612,9	319,0	27	18	12
				q: 569,0		12	
Perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]dodekansäure	PFDoDA IS	-	614,9	168,8	26	24	12
				q: 569,7		11	
Perfluortetradekansäure	PFTeDA	PFDoDA IS	712,9	169,0	30	28	13
				q: 269,0		23	
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	PFHxA IS	298,9	79,8	50	27	2
				q: 98,9		27	
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	PFOA IS	398,9	79,8	32	35	6
				q: 98,9		32	
Perfluoroktansulfonsäure	PFOS	PFOS IS	498,7	79,9	44	50	8 und 8a
				q: 98,9		38	
Perfluor-1-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]oktansulfonsäure	PFOS IS	-	502,9	80,0	50	43	8
				q: 99,0		43	
Perfluordekansulfonsäure	PFDS	PFDA IS	598,8	79,9	55	45	11
				q: 98,9		45	
7H-Dodecafluoroheptansäure	H PFHpA	PFBA IS	345,0	280,8	25	10	3
				q: 130,8		28	
6:2 Fluorotelomersulfonsäure*	6:2 FTSA	PFOA IS	427,0	406,8	53	22	7
				q: 80,75		40	
Perfluoroktansulfonsäureamid	FOSA	PFDA IS	498,0	77,8	50	30	10
				q: 168,8		30	

- IS: Interner Standard; jedem Analyten ist ein IS zugeordnet, über den er quantifiziert wird.

- Produkt-Ionen: Der jeweils erste angegebene Übergang erzeugt das intensivste Signal und wird zur Quantifizierung benutzt (*quantifier*). Der zweite Übergang dient der zusätzlichen Absicherung (*q: qualifier*). Die kleinen Moleküle PFBA und PFPeA zeigen keinen stabilen zweiten Zerfall.

- Cone-Spannung: angelegte Spannung an der Sampling Cone

- Kollisions-Energie: Energie der Kollisionszelle, optimiert für die Zerfälle von Vorläufer-Ion zu Produkt-Ion 1 bzw. 2

- Peaks in Abb. 3-1 gibt die Zuordnung des jeweiligen Analyten zum Peak im Chromatogramm in Abb. 3-1 an.

*: auch: 1H,1H,2H,2H-Perfluoroktansulfonsäure

3.2.6 Quantifizierung

Die Quantifizierung der PFAS erfolgte mithilfe ^{13}C -markierter interner Standards (IS) und mindestens fünf Kalibrierpunkten (Tabelle 3-6 und Tabelle 3-7). Der Einsatz isotope-markierter interner Standards ist notwendig, um Signalunterdrückungen oder -verstärkungen durch die Probenmatrix bei der Probenvorbereitung und der Analyse ausgleichen zu können. Ideal ist es, für jeden Analyten einen IS einzusetzen, der sich bei Probenvorbereitung und Chromatographie genau wie der Analyt verhält. Für viele PFAS existieren jedoch zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine isotope-markierten Standards. In der hier entwickelten Methode wurden sieben IS eingesetzt. Die Zuordnung, welche PFAS über welchen IS quantifiziert wurden, ist in Tabelle 3-5 (Spalte 3) angegeben.

Die alternativen Probenvorbereitungen - SPE oder Direktinjektion - decken unterschiedliche Arbeitsbereiche ab. Bei der Probenvorbereitung mit Anreicherung deckt die Kalibrierung den Bereich von 1 ng/L bis 100 ng/L ab (Tabelle 3-6), bei der Direktinjektion den Bereich von 200 ng/L bis 60000 ng/L (Tabelle 3-7). Linearität über diese Arbeitsbereiche ist gegeben: die Korrelationskoeffizienten der Kalibrierfunktionen lagen zwischen 0,980 und 0,999.

Tabelle 3-6: Kalibrierpunkte bei Probenvorbereitung mit Anreicherung

Kalibrierpunkt	Volumen Wasser [mL]	Konzentration Standardlösung* [$\mu\text{g/L}$]	Volumen zupipettierte Standardlösung [μL]	Volumen zupipettierte Interne Standardlösung* [μL]
Blindwert	100	-	0	50
1 ng/L	100	1	100	50
5 ng/L	100	10	50	50
20 ng/L	100	10	200	50
50 ng/L	100	100	50	50
100 ng/L	100	100	100	50

*: Herstellung der Standardlösungen vgl. Abschnitt 3.2.3

Zu 100 mL PFAS-freiem Wasser werden Standardlösung und interne Standardlösung pipettiert, um Kalibrierlösungen der Konzentrationen 1 ng/L bis 100 ng/L zu erstellen.

Tabelle 3-7: Kalibrierpunkte bei Direktinjektion

Kalibrierpunkt	Volumen Wasser [µL]	Volumen Methanol [µL]	Konzentration Standardlösung* [µg/L]	Volumen zupipettierte Standardlösung [µL]	Volumen zupipettierte Interne Standardlösung* [µL]
Blindwert	100	50	-	0	50
0,2 µg/L	100	30	1	20	50
0,6 µg/L	90	0	1	60	50
2 µg/L	100	30	10	20	50
6 µg/L	90	0	10	60	50
20 µg/L	100	30	100	20	50
60 µg/L	90	0	100	60	50

*: Herstellung der Standardlösungen vgl. Abschnitt 3.2.3

PFAS-freies Wasser, methanolische Standardlösungen und Methanol werden so vereinigt, dass Kalibrierlösungen der Konzentrationen 0,2 µg/L bis 60 µg/L entstehen. Das Lösungsmittelverhältnis (Wasser:Methanol) in der fertigen Kalibrierlösung soll möglichst 1:1 (V:V) betragen.

Für die Kalibrierungen wurde PFAS-freies Wasser wie in Tabelle 3-6 und Tabelle 3-7 beschrieben mit Standardlösungen versetzt und analog zu den Proben aufgearbeitet, d.h. mittels SPE angereichert bzw. über Spritzenfilter zur Direktinjektion vorbereitet (vgl. Abschnitt 3.2.4 Probenvorbereitung). Falls sich der Messwert einer Probe nicht im Arbeitsbereich der Kalibrierung befand, wurden die Proben mit Wasser verdünnt und neu aufgearbeitet und analysiert oder die Kalibrierung wurde bei einer folgenden Messung angepasst. Wenn möglich wurde das Wasser zur Herstellung der Kalibrierung so gewählt, dass es der Matrix der Probe möglichst ähnlich ist. Bestandteile der Probenmatrix können trotz Aufreinigung der Probe zu einer Beeinflussung der Messung, z.B. zu Signalunterdrückung oder zu Überlagerung von Peaks führen. Durch die Verwendung möglichst ähnlicher Wässer für Probe und Kalibrierung können solche Matrixeinflüsse ausgeglichen werden.

Die Auswertung erfolgt automatisiert über die Software Quanlynx von Waters (Berechnung der Kalibrierkurve über lineare Regression und Gewichtung $1/x$).

Bei PFOS werden die linearen und die verzweigten Isomere chromatographisch getrennt. Ausgewertet wurde das lineare PFOS (Abbildung 3-2a). Lediglich in den Fällen, bei denen die Unterschiede zwischen den linearen und den verzweigten PFOS-Isomeren untersucht werden sollten (z.B. bei den Sorptionsversuchen, Abschnitt 4.2 Verteilungskoeffizient K_d), wurden zusätzlich die Peaks der verzweigten Isomere integriert (Abbildung 3-2b). Die Quantifizierung erfolgte über den linearen PFOS-Standard.

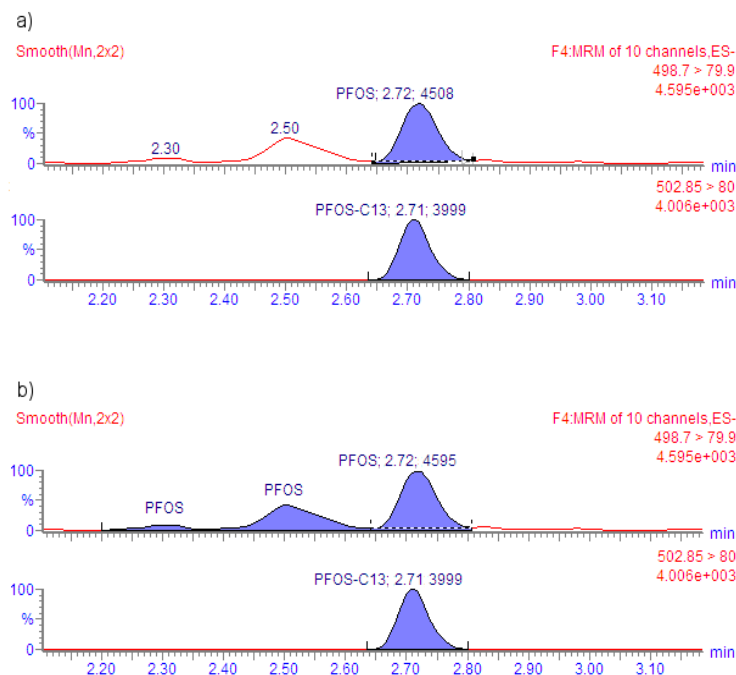


Abbildung 3-2: Möglichkeiten der Integration der PFOS-Isomere: a) nur die linearen Isomere, b) lineare und verzweigte PFOS-Isomere sind integriert.

3.2.7 Analytik von Mineralwasserproben

Die Mineralwasser- Quell- und Rohwasserproben wurden an einer anderen Messeinheit analysiert (Stahl et al. 2012). Die Anreicherung erfolgte mittels SPE wie im Abschnitt 3.2.4 Probenvorbereitung beschrieben. Für die instrumentelle Analyse wurde ein HPLC-MS/MS-System Alliance 2695 mit Quattro Micro Tandemmassenspektrometer (beides von Waters) verwendet. Das Injektionsvolumen betrug 20 µL. Als chromatographische Trennsäule wurde hier eine Luna C18 HPLC-Säule (150 x 3 mm, 3 µm Korngröße, Phenomenex) eingesetzt mit 0,3 mL/min Fließgeschwindigkeit der Eluenten. Die BG betrug ebenfalls 1 ng/L bei allen Verbindungen. Es wurden mit dieser Methode jedoch nur zehn perfluorierte Säuren erfasst (PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFDoDA, PFBS, PFHxS und PFOS).

3.3 Methodenentwicklung

Die bereits bestehende Methode des Hessischen Landeslabors wurde auf 17 PFAS ausgeweitet (zehn PFCA, vier PFSA, zwei teilfluorierte Carbonsäuren und ein Sulfonsäureamid, vgl. Tabelle 3-1), optimiert und validiert (siehe Abschnitt 3.4 Qualitätssicherung). Die Optimierung der Analytik der kurzkettigen PFAS stand dabei im Vorder-

grund. Diese kurzkettigen Verbindungen mit drei bis sechs perfluorierten Kohlenstoffatomen wurden in der Industrie in den letzten Jahren vermehrt als Ersatzstoffe für PFOS und PFOA eingesetzt, allerdings ist bisher wenig über ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften und ihr Verhalten in der Umwelt bekannt (vgl. Abschnitt 1.3 Eigenschaften und Verwendung).

Zunächst wurden mit Standardlösungen (vgl. Abschnitt 3.2.3 Standardlösungen) die massenspektrometrischen Bedingungen für die einzelnen Zielanalyten adaptiert. Unter anderem wurden die exakten Massenübergänge gemessen und diese mit den optimierten Kollisionsenergien eingestellt. Anschließend wurden die chromatographischen Bedingungen der HPLC-Einheit optimiert. Die Wahl der Trennsäule, die Injektionsbedingungen, die Säulentemperatur, die Fließgeschwindigkeit und der Gradient haben Einfluss auf die Qualität der Trennung und somit auf die Detektion der einzelnen PFAS. Die polareren kurzkettigen PFAS werden auf der C18-Säule kaum retardiert und daher schlechter chromatographisch getrennt als die langkettigen PFAS. Da Wasser im Vergleich mit Methanol das schwächere Lösungsmittel für polare kurzkettige PFAS ist, wird durch einen höheren Wasseranteil zu Beginn der Chromatographie eine bessere Auftrennung dieser Analyten erreicht. Die Wahl des für die Proben verwendeten Lösungsmittels ist ebenfalls von entscheidender Bedeutung für die Qualität der Peakauftrennung im Chromatogramm. Um Probleme durch unterschiedliche Elutionsstärken der Lösungsmittel zu vermeiden, wird empfohlen, die Probe in etwa dem Lösungsmittelverhältnis zu lösen und einzuspritzen, wie es das Fließmittel unter den Anfangsbedingungen aufweist (Kromidas 2006). Das Verhältnis von Wasser zu Methanol in dem für die Proben verwendeten Lösungsmittel beeinflusst jedoch nicht nur die chromatographische Trennung, sondern bei langkettigen PFAS auch mögliche Verluste durch Sorption. Eigene Vorversuche sowie die Sorptionsversuche (vgl. Abschnitt 4.2 Verteilungskoeffizient K_d) zeigten, dass in wässriger Lösung langkettige PFAS an die Gefäßwände sorbieren können. Unter Berücksichtigung dieser Einflussfaktoren erwies sich ein Wasser:Methanol-Gemisch von 50:50 (V:V) als optimales Lösungsmittelverhältnis zur Injektion.

Nach der Optimierung der instrumentellen Parameter auf die Zielanalyten (vgl. Tabelle 3-5) wurden die einzelnen Schritte der Probenvorbereitung optimiert.

Um eine möglichst optimale Anreicherung mittels SPE zu gewährleisten, wurden verschiedene Materialien zur Festphasenextraktion, die für die PFAS-Analytik empfohlen wurden, getestet: ein Umkehrphasenmaterial mit hydrophiler-lipophiler Balance (Oasis HLB, Waters) und ein schwacher Anionentauscher (Strata X-AW, Phenomenex), beide mit 60 mg Festphasenmaterial und 3 ml Fassungsvermögen. Die Aufarbeitung wurde nach den von den Herstellern der SPE-Kartuschen empfohlenen Bedingungen durchgeführt, und es wurden zwei Konzentrationsniveaus im unteren und mittleren Arbeitsbereich der Methode getestet (2,5 ng/L und 25 ng/L bei einem Arbeitsbereich von 1 ng/L bis 100 ng/L). Der schwache Anionentauscher erbrachte besonders für die kurzkettigen PFAS höhere Wiederfindungsraten (Abbildung 3-3). Im Weiteren wurde der

Elutionsschritt durch Ammoniak in Methanol am X-AW-Material optimiert. Dabei wurden Konzentrationsniveaus von 0,1%, 1% und 2% Ammoniak in Methanol (V:V) getestet (Abbildung 3-3), sowie die Menge an Elutionslösung, die für eine vollständige Desorption der Analyten vom Festphasenmaterial nötig ist. Die Elution mit 2 mL 0,1% NH₃ in Methanol (V:V) ergab die höchsten Wiederfindungsraten (Abbildung 3-3).

Die hier beschriebene eigene Methodenentwicklung war Teil der Entwicklung der DIN Methode zur Bestimmung von PFAS in Wasser (DIN 38407-42).

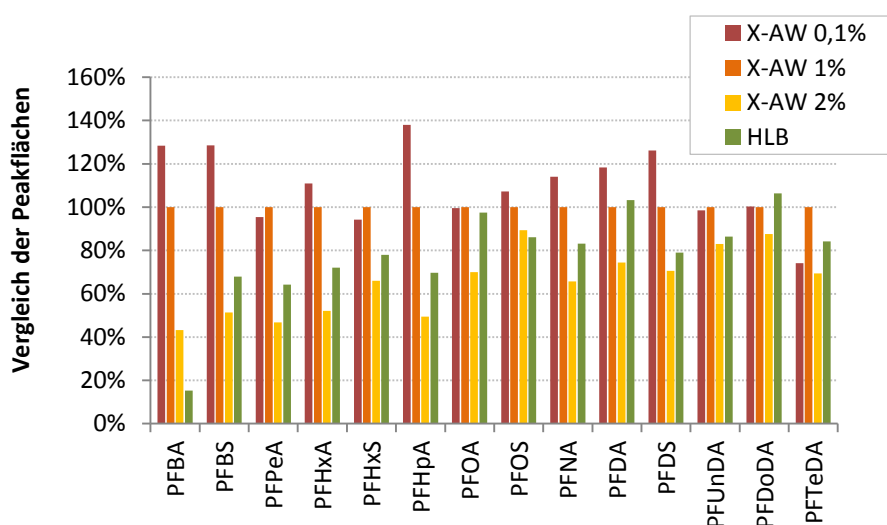


Abbildung 3-3: Relativer Vergleich der PFAS-Peakflächen nach verschiedenen Aufarbeitungstechniken.

Die Peakflächen der Analyten nach Anwendung von Kartusche X-AW und Elution mit 1% NH₃ in Methanol (V:V) zur Elution wurde auf 100% gesetzt. Verglichen wurde mit Peakflächen der Analyten nach Anwendung von X-AW-Material und Elution mit 0,1% NH₃ in Methanol (V:V) oder 2% NH₃ in Methanol (V:V) sowie nach Anwendung von HLB-Festphasenmaterial. Die Konzentration der Analyten in der Ausgangslösung betrug jeweils 2,5 ng/L.

3.4 Qualitätssicherung

Um die Qualität der Messergebnisse fortwährend sicherzustellen, muss die verwendete Methode sowohl bei der Etablierung als auch regelmäßig im Messbetrieb überprüft werden. Dazu dient neben der Blindwertüberprüfung auch das regelmäßige Messen von Qualitätskontrollstandards, um die Stabilität der instrumentellen Messung zu dokumentieren. Die Blindwerte und Kalibrierstandards werden bei jeder Messserie neu mit aufgearbeitet. Um Matrixeinflüsse, z.B. Signalunterdrückung oder Überlagerung von Peaks,

auszugleichen wird, wenn möglich, die Matrix der Kalibrierstandards so gewählt, dass sie der Matrix der Proben entspricht (vgl. 3.2.6 Quantifizierung).

3.4.1 Blindwert

Die Blindwertkontrolle ist gerade bei der Analyse von PFAS ein elementarer Bestandteil, um valide Ergebnisse zu gewährleisten (Yamashita et al. 2004). Verunreinigungen mit verschiedenen PFAS bei der Probenahme, Probenvorbereitung und Messung können von einer Vielzahl von Quellen herrühren. So ist z.B. darauf zu achten, dass alle benutzten Geräte und Materialien, besonders auch das LC-MS/MS-System, frei von PFAS-basierten Polymeren, wie Teflon[®], sind. Auch die verwendeten Lösungsmittel, Verunreinigungen am Arbeitsplatz oder die Kleidung des Laborpersonals können mögliche Kontaminationsquellen darstellen.

Daher wurden alle für die Versuchsaufbauten von Sickerwasser- und Sorptionsversuchen verwendeten Materialien getestet, ob sie PFAS emittieren. Bei jeder Aufarbeitungsserie wurde eine Blindwertprobe mit aufgearbeitet und auf PFAS analysiert. Bei Blindwertkonzentrationen, die über der Bestimmungsgrenze lagen, wurde die Messung und wenn nötig die Aufarbeitung wiederholt.

3.4.2 Kenndaten der Methoden

Zur Bestimmung der Verfahrenskenndaten der Methoden wurden fünf Standards im mittleren Arbeitsbereich² aufgearbeitet und gemessen. Diese Dotierungsversuche wurden sowohl für die Aufarbeitung mit Anreicherung als auch für die Direktinjektion durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-8 dargestellt. Die Bestimmungsgrenzen der Analyten wurden über die Kalibriergeradenmethode bestimmt³. Aus Gründen der Vereinfachung wurde eine einheitliche Bestimmungsgrenze festgelegt, die über dem höchsten bestimmten Wert lag. Da die Aufarbeitung der Kalibrierpunkte für die Direktinjektion anders ist als für die Aufarbeitung mittels SPE ergaben sich dafür unterschiedliche Bestimmungsgrenzen. Die festgelegten Bestimmungsgrenzen wurden als niedrigster Kalibrierpunkt definiert (siehe auch Abschnitt 3.2.6 Quantifizierung).

² Die Arbeitsbereiche erstrecken sich von 1 ng/L bis 100 ng/L beim Anreicherungsverfahren und 0,2 µg/L bis 60 µg/L bei der Direktinjektion.

³ Dazu wurden separate Kalibrierungen im jeweils unteren Arbeitsbereich mit je zehn äquidistanten Kalibrierpunkten aufgearbeitet.

Tabelle 3-8: Verfahrenskenndaten bei Probenvorbereitung mit Anreicherung und bei Direktinjektion.

<u>Kenndaten</u> <u>Anreicherung:</u>	Mittelwert* [ng/L]	Vertrauensbereich (95%) [ng/L]	Standardabweichung [ng/L]	Variationskoeffizient [%]	Wiederfindung [%]	BG*** [ng/L]
PFBA	20,7	±1	0,8	4	103	1,0
PFPeA	26,0	±2,4	2,0	8	130	1,0
PFHxA	21,7	±0,6	0,5	2	109	1,0
PFHpA	25,9	±1,3	1,0	4	129	1,0
PFOA	19,3	±2	1,6	8	97	1,0
PFNA	19,7	±1,4	1,1	6	98	1,0
PFDA	20,4	±0,6	0,5	2	102	1,0
PFUdA	20,0	±1,5	1,2	6	100	1,0
PFDoA	18,4	±2,4	1,9	11	92	1,0
PFTeDA	18,4	±3,3	2,7	14	92	1,0
PFBS	20,7	±1,1	0,9	4	104	1,0
PFHxS	22,1	±1,1	0,9	4	111	1,0
PFOS	16,2	±1,2	0,9	6	81	1,0
PFDS	17,7	±1,1	0,9	5	89	1,0
H PFHpA	21,7	±1,8	1,5	7	108	1,0
6:2 FTSA	22,0	±2,3	1,9	8	110	1,0
FOSA	28,6	±2,6	2,1	7	143	1,0

<u>Kenndaten</u> <u>Direktinjektion:</u>	Mittelwert** [µg/L]	Vertrauensbereich (95%) [µg/L]	Standardabweichung [µg/L]	Variationskoeffizient [%]	Wiederfindung [%]	BG*** [µg/L]
PFBA	1,9	±0,2	0,2	9	93	0,2
PFPeA	2,1	±0,3	0,1	6	104	0,2
PFHxA	2,1	±1,3	0,4	20	105	0,2
PFHpA	2,0	±0,8	0,2	11	99	0,2
PFOA	2,0	±0,7	0,2	8	102	0,2
PFNA	1,8	±1,3	0,2	13	89	0,2
PFDA	1,9	±1,2	0,2	10	97	0,2
PFUdA	2,0	±1,3	0,2	9	101	0,2
PFDoA	2,0	±0,7	0,1	5	99	0,2
PFTeDA	1,8	±2,7	0,3	18	92	0,2
PFBS	2,0	±0,5	0,3	13	101	0,2
PFHxS	2,0	±0,4	0,1	6	100	0,2
PFOS	2,0	±0,8	0,2	8	99	0,2
PFDS	2,0	±1,4	0,2	10	99	0,2
H PFHpA	2,1	±0,3	0,1	5	103	0,2
6:2 FTSA	1,9	±2	0,4	22	93	0,2
FOSA	2,0	±1,2	0,2	9	100	0,2

Es wurden jeweils fünf Proben aufgearbeitet und gemessen.

*: Bei der Aufarbeitung mit SPE-Anreicherung wurden 20 ng/L je Analyt dotiert.

** : Für die Direktinjektion wurden 2 µg/L je Analyt dotiert.

***: BG: Bestimmungsgrenze, bestimmt über die Kalibriergeradenmethode

3.4.3 Vergleichsmessungen

Die Validität der hier entwickelten Methode wurde durch die erfolgreiche Teilnahme an Interlaborvergleichen (durchgeführt vom LHL 2008 und 2009) und Ringversuchen bestätigt (S-01 2008, durchgeführt vom LANUV NRW). Der Ringversuch des LANUV NRW wurde nach DIN 38402 A45 ausgewertet, die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 3-9 dargestellt. Es waren drei nicht dotierte Wasserproben (ein Rohwasser und zwei Oberflächenwässer) zu untersuchen. Die Auswahl der Methodik war den Teilnehmern freigestellt, sofern als untere Grenze des Arbeitsbereichs 10 ng/L erreicht wurden. Abgefragt wurden zehn PFAS, wobei PFNA und PFDA nicht in den Wasserproben nachzuweisen waren. Ergebnisse mit $|Z_U| \leq 2$ galten als zufriedenstellend, Ergebnisse mit $|Z_U| \leq 1$ als besonders präzise.

Tabelle 3-9: Auswertung des Ringversuchs des LANUV NRW von 2008. $|Z_U\text{-Scores}| \leq 2$ galten als bestanden.

	Sollwert [ng/L]	Tolleranz- bereich [ng/L]	Rel. Sollwert- STD [%]	Anzahl teiln. Labore	eigene Ergebnisse	
					Labormittel- wert [ng/L]	Z_U -Score
<i>Wasserprobe 1</i>						
Perfluorbutansäure	1727	406 - 3999	50	32	1039	-1,04
Perfluorpentansäure	2471	650 - 5452	46	32	2940	0,31
Perfluorhexansäure	5089	1672 - 10241	40	33	6143	0,41
Perfluorheptansäure	1288	557 - 2301	32	34	1234	-0,15
Perfluoroktansäure	2682	1240 - 4637	30	37	2868	0,19
Perfluorbutansulfonsäure	356	196 - 561	25	33	399	0,42
Perfluorhexansulfonsäure	58	28 - 97	29	33	33	-1,70
Perfluoroktansulfonsäure	207	79 - 391	36	36	188	-0,30
<i>Wasserprobe 2</i>						
Perfluorbutansäure	33	7,9 - 77	50	27	12	-1,69
Perfluorpentansäure	16	5,6 - 33	39	27	13	-0,62
Perfluorhexansäure	31	9,1 - 66	43	33	29	-0,23
Perfluorheptansäure	24	8,5 - 46	37	33	19	-0,66
Perfluoroktansäure	448	233 - 729	27	37	534	0,61
Perfluorbutansulfonsäure	27	8,7 - 54	40	32	30	0,20
Perfluorhexansulfonsäure	12	7 - 17	22	23	11	-0,35
Perfluoroktansulfonsäure	427	160 - 815	36	37	437	0,05
<i>Wasserprobe 3</i>						
Perfluorbutansäure	97	23 - 224	50	30	58	-1,04
Perfluorpentansäure	72	18 - 163	48	32	78	0,14
Perfluorhexansäure	171	77 - 299	31	33	191	0,33
Perfluorheptansäure	45	16 - 87	37	34	37	-0,57
Perfluoroktansäure	307	139 - 536	31	37	367	0,53
Perfluorbutansulfonsäure	125	69 - 198	25	33	157	0,88
Perfluorhexansulfonsäure	34	17 - 59	29	33	39	0,34
Perfluoroktansulfonsäure	31	10 - 64	40	36	30	-0,09

- Sollwert: empirisch ermittelter Sollgehalt der Proben
- Die Toleranzgrenzen wurden als $|Z_U| = 2$ festgelegt.
- Rel. Sollwert-STD: Sollwertstandardabweichung; wurde auf max. 50% gesetzt.
- Der Labormittelwert wurde aus den Ergebnissen dreier Messungen berechnet.
- Z_U -Score = (Labormittelwert - Gesamtmittelwert) / Vergleichsstandardabweichung

4 Sorptionseigenschaften der PFAS

Um die Verbreitung von PFAS in der Umwelt besser verstehen zu können, sollte das Sickerverhalten ausgewählter PFAS und deren Sorption an Boden eingehend untersucht werden. Der Begriff „Sorption“ bezeichnet den Vorgang der Anreicherung eines Stoffes in einer Phase und beinhaltet sowohl die Adsorption (Anreicherung des Stoffes an der Grenzfläche des Sorbens) als auch die Absorption (Eindringen des Stoffes in das Sorbens).

Die Verlagerung von PFAS über den Boden zum Grundwasser ist ein bedeutender Verbreitungsweg, z.B. nach dem Aufbringen von PFAS-belastetem Klärschlamm oder sogenanntem Bodenverbesserer auf ackerbaulich genutzte Böden, wie es 2006 im Hochsauerlandkreis geschehen ist (Wilhelm et al. 2008) oder nach Feuerlöscheinsätzen, bei denen große Mengen PFAS-haltigen Löschschaums im Boden versickern können (Moody und Field 1999). Auch auf dem Luftweg gelangen PFAS auf den Boden (Wang et al. 2010). Daten über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der PFAS, wie die Sorptionskoeffizienten (K_d), können Aufschluss über die Verteilung der PFAS zwischen wässrigen und festen Umweltkompartimenten, z.B. zwischen Niederschlagswasser und Boden, geben. Der Sorptions- oder auch Verteilungskoeffizient K_d ist ein üblicher und geeigneter Parameter, um das Migrationspotential von Kontaminanten zu beschreiben, die in wässriger Lösung in Kontakt mit Boden vorliegen (OECD 2000). Das durch den K_d -Wert abschätzbare Verteilungsgleichgewicht zwischen Feststoff und wässriger Phase erlaubt auch Aussagen über die Wirkung von Wasseraufbereitungsprozessen, z.B. die Ultrafiltration oder die Verwendung von Aktivkohlefiltern, auf die verschiedenen PFAS. In welchem Ausmaß sich stark sorbierende Substanzen durch Filterprozesse leichter aus dem Wasserkreislauf entfernen lassen als schwach sorbierende, wurde durch die Analyse von Wasserproben aus verschiedenen Stufen der Abwasserreinigungsanlage einer Deponie überprüft.

4.1 Sickerverhalten

4.1.1 Einleitung

Die Reinheit und Qualität des Grundwassers ist, z.B. im Hinblick auf die Trinkwassergewinnung, ein wertvolles Gut, welches durch Umweltkontaminanten gefährdet werden kann. Viele PFAS unterliegen im Boden keinem Abbau und können unverändert versickern und somit über diesen Pfad ins Grundwasser gelangen (Moody et al. 2003).

Um mehr Informationen über den Verbleib und das Verhalten von PFAS im Boden zu generieren, wurden über einen Zeitraum von drei Jahren Sickerwasserversuche im Labormaßstab durchgeführt. Auf diese Weise sollte der Übergang von PFAS über den Boden zum Grundwasser simuliert und untersucht werden und dies sowohl für die langkettigen PFAS wie PFOA und PFOS, die bereits seit mehreren Jahrzehnten industriell eingesetzt werden, als auch für die kurzkettigen PFAS wie PFBS oder PFHxA, die in den letzten Jahren als Alternativen zu PFOS und PFOA vermehrt Verwendung finden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten die Sorptionseigenschaften der verschiedenen PFAS, ihre Mobilität und ihr Sickerverhalten untersucht werden; dies betrifft z.B. die Geschwindigkeit und die Vollständigkeit des Sickers durch den Boden sowie die Abhängigkeit des Sickerhaltens von Kettenlänge und funktioneller Gruppe. Die so gewonnenen Daten sind essenziell, um sowohl die akute als auch die langfristige Gefährdung des Grundwassers durch PFAS abschätzen bzw. kalkulieren zu können. Das hier untersuchte Sorptions- und Remobilisierungspotential dieser Verbindungen im Boden hat starken Einfluss darauf, in welchem Maß die verschiedenen PFAS an Boden oder an anderen festen Matrices zurückgehalten oder aber in der aquatischen Umwelt verbreitet werden.

4.1.2 Versuchsaufbau

Kunststoffrohre (Polypropylen (PP), 5 cm Durchmesser und 60 cm Länge) wurden bis zu einer Höhe von 50 cm mit Standardboden 2.2, einem lehmigen Sand, befüllt (ca. 1 kg Boden; Spezifikationen vgl. Abschnitt 3.2.2 Standardböden) und senkrecht im Labor aufgestellt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 4-1 dargestellt. An der Unterseite wurden die Rohre mit einem engmaschigen Netz (Fliegengitter aus Kunststoff, Porengröße ca. 1,5 mm) versehen, sodass der Boden zurückgehalten wurde und das Wasser dennoch abfließen konnte. Um die Verdunstung zu minimieren, wurden die Rohre am oberen Ende mit Uhrgläsern abgedeckt. Der befeuchtete Boden wurde mit wässrigen PFAS-Lösungen (Konzentrationen zwischen 2 µg und 1 mg je Substanz und Rohr) bzw. mit real kontaminierten Klärschlammproben dotiert (vgl. Tabelle 4-1). Vom feuchten Klärschlamm (Spezifikationen siehe Tabelle A-1 im Anhang) wurde diejenige Menge aufgetragen, die einem Verhältnis von 100 g Trockensubstanz pro 1 kg Boden entspricht. Durch das Auftragen von realem Klärschlamm anstelle von Standardlösungen entspricht der Versuch eher natürlichen Bedingungen und ermöglicht Aussagen über das Mobilisierungspotential von PFAS aus Klärschlamm. Zusätzlich gab es Ansätze ohne die Zugabe von PFAS für die Blindwertkontrolle („blank“). In einigen Ansätzen (vgl. Tabelle 4-1) wurde 0,12 mg Chlorid (NaCl) als Tracer zugesetzt, um die Sickergeschwindigkeit abschätzen zu können. Chlorid unterliegt im Boden keiner Retention (Käss und Behrens

1992). Durch die regelmäßige Zugabe von Wasser an vier bis fünf Tagen pro Woche⁴ wurde Niederschlag simuliert. Es wurden Sickergeschwindigkeiten von 35 mL/Woche und 100 mL/Woche eingestellt, wobei 35 mL pro Woche und Rohr etwa dem hessischen Durchschnittsniederschlag entsprechen (2,315 L pro m² pro Tag). Um die Abhängigkeit des Sickerhaltens von der Sickergeschwindigkeit untersuchen zu können, wurde für zwei Ansätze (MIX₁₀₀ und KK₁₀₀) ein höherer Wasserdurchsatz von 100 mL/Woche gewählt.



Abbildung 4-1: Versuchsaufbau der Sickerversuche im Labor.

Das Sickerwasser eines jeden Rohres wurde in einer 100 mL PE-Flasche gesammelt, die über einen PE-Trichter mit dem Rohr verbunden war. Diese Flaschen wurden regelmäßig⁵ gewechselt, das aufgefangene Volumen über die Füllhöhe in den Flaschen bestimmt und in einer abgedunkelten Klimakammer bei 6 °C bis zur Analyse gelagert. Das Sickerwasser wurde per Direktinjektion mittels LC-MS/MS analysiert (vgl. Abschnitt 3.2 Material und Methoden). Die Kalibrierungen wurden mit dem Wasser der „blank“-Rohre hergestellt, um bei Probe und Kalibrierung möglichst ähnliche Matrixeinflüsse zu gewährleisten.

⁴ Um zu gewährleisten, dass das Wasser durch den Boden versickert und nicht an den Rohrwandungen hinab läuft, sollten möglichst häufig kleine Wassermengen appliziert werden statt selten große Mengen.

⁵ Bei den Rohren, die mit 100 mL pro Woche gewässert wurden, wurden die Flaschen wöchentlich gewechselt. Bei den Rohren mit der langsameren Sickergeschwindigkeit von 35 mL/Woche wurden die Flaschen alle 3 Wochen gewechselt.

Tabelle 4-1: Beschreibungen der Versuchsansätze der Sickerversuche.

Bezeichnung	applizierte Wassermenge [mL/Woche]	zugesezte PFAS	Anzahl Rohre
MIX ₁₀₀	100	alle 10 PFCA und 4 PFSA, jeweils 2 µg	2*
KK ₁₀₀	100	PFBA und PFBS, jeweils 10 µg	2*
KK ₃₅	35**	PFBA und PFBS, jeweils 10 µg	2*
KS 1 ₃₅	35	ca. 20 µg Σ PFAS in Klärschlamm 1***	2
KS 2 ₃₅	35	ca. 20 µg Σ PFAS in Klärschlamm 2***	2
PFOS ₃₅	35	1 mg PFOS (mit Verunreinigungen)	3
PFOA ₃₅	35	1 mg PFOA (mit Verunreinigungen)	3
blank ₃₅	35	keine	1
blank ₁₀₀	100	keine	2

Angegeben sind die Bezeichnungen der Rohre, die Menge an Wasser, die pro Woche appliziert wurde, welche PFAS zu Beginn der Versuche dotiert wurden und wie viel identische Versuchsansätze es gab.

Erklärung der Bezeichnungen: MIX: Mischung; KK: Kurzkettig; KS: Klärschlamm; blank: Zur Blindwertkontrolle wurden Rohre ohne den Zusatz von PFAS bewässert.

*: Zugabe von Chlorid als Tracer bei einem der Rohre

** : 35 mL/Woche und Rohr entspricht dem hessischen Durchschnittsniederschlag

***: An feuchtem Klärschlamm wurde diejenige Menge aufgetragen, die einem Verhältnis von 100 g Trockensubstanz pro 1 kg Boden entspricht. Spezifikationen der Klärschlämme 1 und 2 sind in Tabelle A-1 im Anhang zu finden. Die Konzentrationen der einzelnen PFAS in den Klärschlämmen waren nicht bekannt, lediglich die PFAS-Summenkonzentration konnte durch Messungen verschiedener Labore abgeschätzt werden.

4.1.3 Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurden Informationen über das Sorptions- und Desorptionsverhalten von PFAS in einem standardisierten Boden gesammelt, um PFAS-Konzentrationen in Boden und Grundwasser abschätzen zu können. Da diese Experimente unter kontrollierten Bedingungen im Labor durchgeführt wurden, lassen sich die Ergebnisse nicht unmittelbar auf Umweltbedingungen übertragen.

4.1.3.1 Sickerverhalten

Die kurzkettigen Verbindungen PFBA und PFBS coeluierten schnell unter den gegebenen Bedingungen aus den KK₃₅-Rohren (vgl. Tabelle 4-1) mit dem Tracer Chlorid (Abbildung 4-2). Da bei Chlorid davon ausgegangen wird, dass es im Boden keiner Retention unterliegt (Käss und Behrens 1992), scheinen auch die kurzkettigen Verbindungen PFBA und PFBS nicht im Boden zu retardieren. Während PFBS zu 93% eluierte, wurden von PFBA lediglich 45% der eingesetzten Menge wiedergefunden (siehe auch Abschnitt 4.1.3.2 Massenbilanz).

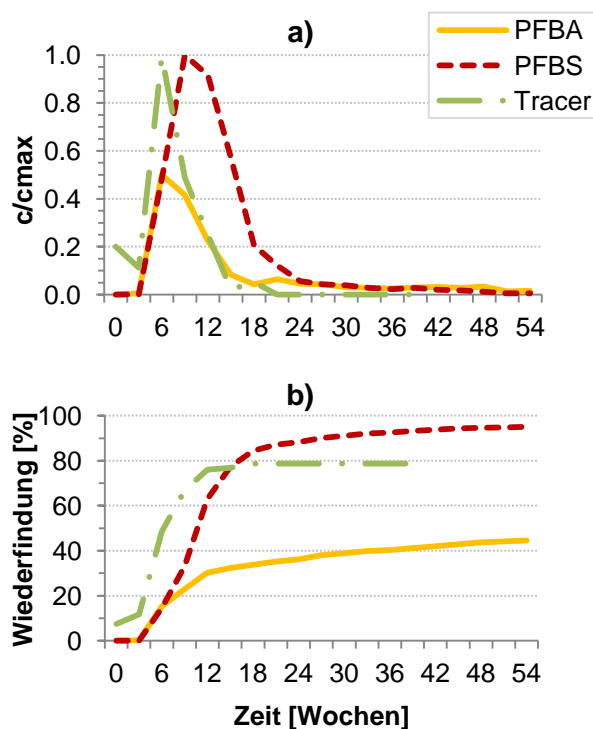


Abbildung 4-2: Durchbruchkurven von PFBA und PFBS aus KK₃₅-Rohren a) als Durchgangskurve und b) als Summenkurve.

Es wurden 10 µg pro Analyt dotiert. Dargestellt ist der arithmetische Mittelwert der Ergebnisse zweier Rohre.

Im Eluat der PFOS₃₅-Rohre konnte nach einem Jahr Versuchslaufzeit noch kein PFOS detektiert werden (Abbildung 4-3a). Erst nach 70 Wochen begannen die verzweigten PFOS-Isomere zu eluieren. Lineare PFOS-Isomere eluierten auch nach 160 Wochen nicht. Das als Verunreinigung im PFOS-Standard enthaltene PFBS (vgl. Abschnitt 3.2.1 Chemikalien), welches somit auch auf die PFOS₃₅-Rohre dotiert wurde, eluierte aus den PFOS₃₅-Rohren mit ähnlicher Durchbruchskurve wie aus den KK₃₅-Rohren (vgl. Abbildung 4-2a).

Der Durchbruch von PFOA aus den PFOA₃₅-Rohren begann nach 18 Wochen, 52 Wochen später war PFOA vollständig eluiert (Abbildung 4-3b). Geringe Mengen PFHpA, die als Verunreinigung im PFOA-Standard zu finden waren, konnten ebenfalls detektiert werden.

Einige Versuchsansätze wurden mit einem höheren Wasserdurchsatz betrieben (MIX₁₀₀ und KK₁₀₀, vgl. Tabelle 4-1). Die Durchbruchkurven der KK₁₀₀-Rohre entsprechen denen der KK₃₅-Rohre (vgl. Abbildung 4-2 und Abbildung 4-6a). Demnach war eine schnelle Elution von PFBA und PFBS innerhalb von zehn Wochen zu beobachten, wobei PFBA nicht vollständig eluierte.

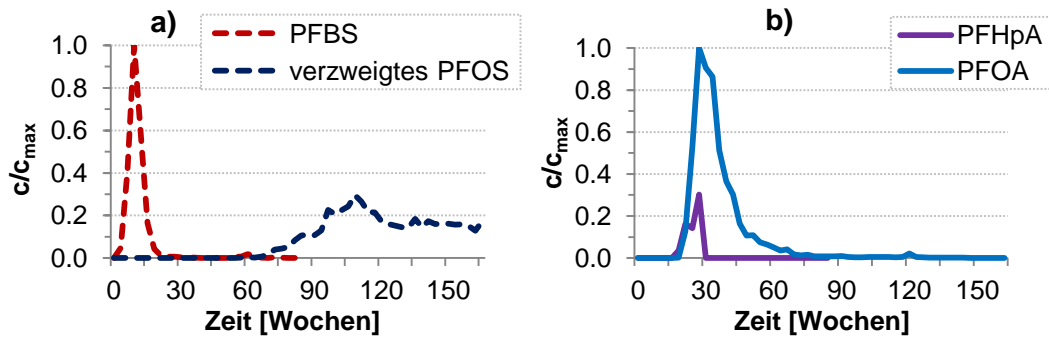


Abbildung 4-3: Durchbruchkurven aus a) PFOS₃₅-Rohren (n=3) und b) PFOA₃₅-Rohren.

Es wurden 1 mg PFOS mit Verunreinigungen bzw. 1 mg PFOA mit Verunreinigungen dotiert. Dargestellt ist der arithmetische Mittelwert der Ergebnisse dreier Rohre.

In den MIX₁₀₀-Rohren wurden PFBA, PFBS, PFPeA und PFHxA nicht im Boden retardiert und eluierten gemeinsam mit dem Tracer Chlorid (Abbildung 4-4). PFHxS und PFHpA, die beide sechs perfluorierte Kohlenstoffatome aufweisen, eluierten mit ähnlichen Durchbruchkurven über einen Zeitraum von ca. 70 Wochen. Lediglich zu Beginn der Elution wurden Unterschiede festgestellt: Für die Carbonsäure PFHpA konnte eine schnelle Desorption zu Anfang der Elution beobachtet werden, wohingegen die weitere Desorption langsamer und ähnlich der von PFHxS erfolgte.

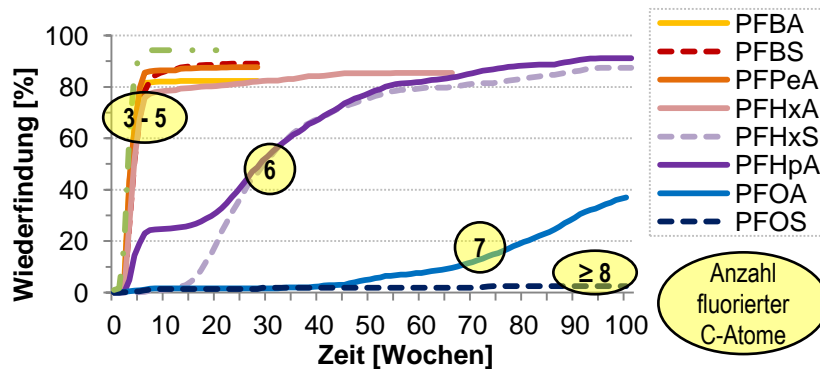


Abbildung 4-4: Durchbruchsummenkurven der MIX₁₀₀-Rohre.

Es wurden je 2 µg der 14 Analyten als Mischung dotiert. Dargestellt ist der arithmetische Mittelwert der Ergebnisse zweier Rohre.

Die Elution von PFOA aus den MIX₁₀₀-Rohren setzte nach 33 Wochen ein (Abbildung 4-4). PFOS und Analyten mit längerer Kohlenstoffkette (≥ 8) konnten auch nach 140 Wochen Versuchsdauer nicht im Sickerwasser detektiert werden.

Zusätzlich zu den Rohren, die mit wässrigen Standardlösungen dotiert wurden, wurden einige Rohre mit real kontaminierten Klärschlammproben dotiert (bezeichnet als KS 1₃₅ und KS 2₃₅, vgl. Tabelle 4-1). Die Elution von PFBA und PFBS aus den KS 1₃₅-Rohren setzte nach 9 Wochen ein (Abbildung 4-5a). Danach begann nacheinander die Elution von PFPeA, PFHxA, PFHpA und PFOA entsprechend ihrer zunehmenden Kettenlänge. Bis zum Durchbruch von PFOA verging ein Jahr. PFOS und längererkettige PFAS konnten nach 160 Wochen Versuchslaufzeit nicht im Sickerwasser detektiert werden, wie es bereits bei den MIX₁₀₀-Rohren beobachtet wurde. Die Elution von PFBA und PFBS war nach einem Jahr beendet (Konzentrationen im Eluat <BG) und hatte damit etwa doppelt so viel Zeit in Anspruch genommen wie die Elution dieser Verbindungen aus den KK₃₅-Rohren. Diese Ergebnisse deuten auf einen Zusammenhang zwischen der Retentionszeit und dem Gehalt an organischem Kohlenstoff im Klärschlamm hin, denn mit steigendem Gehalt des Bodens bzw. Klärschlamm an organischem Kohlenstoff stieg auch die Retentionszeit. Der in diesen Versuchen verwendete Boden weist einen organischen Kohlenstoffgehalt von 2% auf, der von KS 1 betrug 7% und der von KS 2 betrug 14% (Tabelle A-1 im Anhang). Aus den mit KS 2₃₅ dotierten Rohren konnten in den ersten 40 Wochen keine PFAS im Eluat detektiert werden (Abbildung 4-5b). Nach ca. 50 Wochen begann die Elution von PFBA, PFPeA und PFHxA und war innerhalb von 20 Wochen vergleichsweise schnell abgeschlossen. Die Elution von PFHpA und PFOA begann sechs Wochen nach dem Beginn der Elution von PFBA, PFPeA und PFHxA. PFOS und längererkettige PFAS konnten auch nach 160 Wochen Versuchsdauer nicht im Sickerwasser detektiert werden (Abbildung 4-5b).

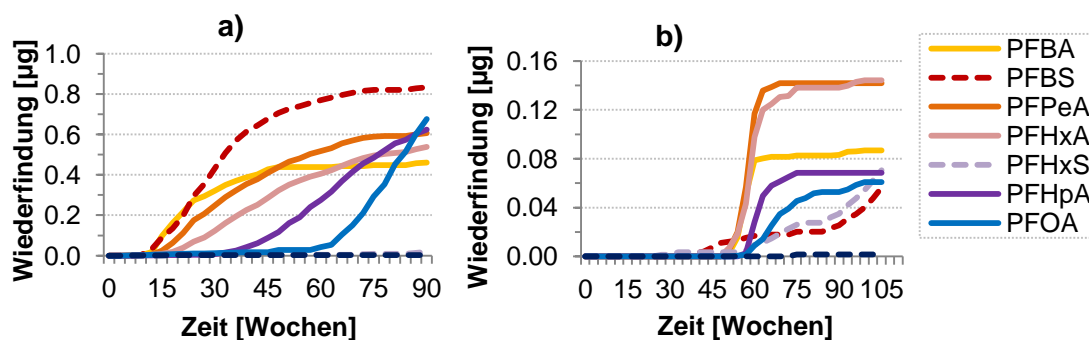


Abbildung 4-5: Durchbruchssummenkurven aus a) KS 1₃₅-Rohren und b) KS 2₃₅-Rohren⁶.

Dotiert wurden jeweils 20 μg Σ PFAS, vgl. Tabelle 4-1. Dargestellt ist der arithmetische Mittelwert der Ergebnisse zweier Rohre.

⁶ Die Wiederfindung (Ordinaten-Achse) wird hier nicht in Prozent angegeben, sondern in Mikrogramm, da die Analyt-Gehalte der Klärschlammproben nicht bekannt sind.

Im Gegensatz zur Elution aus den KS 1₃₅-Rohren konnte bei den KS 2₃₅-Rohren für die PFCA (Abbildung 4-5b, durchgezogene Linien) ein anderes Elutionsverhalten beobachtet werden als für die PFSA (gestrichelte Linien): Die Summenkurven der PFCA steigen schnell innerhalb von 20 Wochen an und erreichen ein Plateau; die Elution ist demnach abgeschlossen, während die Summenkurven der PFSA nur langsam über einen Zeitraum von mehr als 100 Wochen ansteigen. Das Sickerverhalten scheint also bei den KS 2₃₅-Rohren nicht nur von der Kettenlänge abzuhängen, sondern auch von der funktionellen Gruppe.

Die Ergebnisse der verschiedenen durchgeführten Sickerversuche, mit Ausnahme der Ergebnisse der KS 2₃₅-Rohre, lassen lediglich auf eine Abhängigkeit des Sickerhaltens von der Kettenlänge schließen. Die Abhängigkeit der Retentionszeit von der funktionellen Gruppe lässt sich nur bei KS 2 beobachten. Dies könnte beispielsweise an anderen Eigenschaften dieses Klärschlammes, wie einem höheren Gehalt an geladenen Partikeln oder einem anderen pH-Wert des Klärschlammes liegen.

4.1.3.2 Massenbilanz

Das Volumen des Sickerwassers wurde über das Ablesen der Füllhöhe in den Flaschen bestimmt und mithilfe der per LC-MS/MS ermittelten Konzentrationen wurde die Masse der eluierten PFAS berechnet. Diese Masse wurde mit den zu Beginn des Versuchs dotierten Mengen (vgl. Tabelle 4-1) verglichen. Die Wiederfindungsraten lagen nach abgeschlossener Elution, wenn der jeweilige Analyt also nicht mehr im Sickerwasser detektiert werden konnte, für alle Analyten mit Ausnahme von PFBA zwischen 80% und 90% (vgl. Abbildung 4-4). Für PFBA ergaben sich Wiederfindungsraten zwischen 45% und 57% (Abbildung 4-2 und Abbildung 4-6a), wenn lediglich PFBA und PFBS dotiert wurden (KK₃₅- und KK₁₀₀-Rohre, vgl. Tabelle 4-1). Für die MIX₁₀₀-Rohre, wenn also mehrere PFAS gleichzeitig dotiert wurden, betrug die Wiederfindungsrate von PFBA 82%. Um diesen Sachverhalt zu untersuchen, wurden auf die KK₁₀₀-Rohre ein zweites Mal je 10 µg PFBA und PFBS wie zu Versuchsbeginn dotiert (Abbildung 4-6b). Diesmal lag die Wiederfindung der bei der zweiten Dotierung zugegebenen Menge PFBA bei 91%. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass im verwendeten Boden eine bestimmte Anzahl Bindungsstellen zur Verfügung standen, die durch die erste Dotierung mit PFBA belegt wurden. Weitere PFBA-Moleküle aus der zweiten Dotierung konnten in der Folge den Boden ohne Retention passieren. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass in den MIX₁₀₀-Rohren (Dotierung von 14 PFAS) diese Bindungsstellen von anderen PFAS belegt waren und PFBA daher nicht adsorbiert werden konnte. Um diese Hypothese zu untersuchen, wurden PFHxA und PFHxS⁷ zu den KK₁₀₀-Rohren dotiert (Abbildung 4-6c). Eine

⁷ PFHxA und PFHxS wurden ausgewählt, weil sie eine längere perfluorierte Kohlenstoffkette als PFBA und PFBS aufweisen und weil sie aus den MIX₁₀₀-Rohren innerhalb von 50 Wochen eluierten.

Woche später begann PFBA zu eluieren, ohne dass PFBA diesmal erneut dotiert wurde. Innerhalb von vier Wochen war die nach der ersten Dotierung im Boden verbliebene Restmenge PFBA eluiert. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass längerkettige und lipophilere Verbindungen (hier PFHxA oder PFHxS) kurzkettige PFAS (hier PFBA) von ihren Bindungsstellen im Boden verdrängen können.

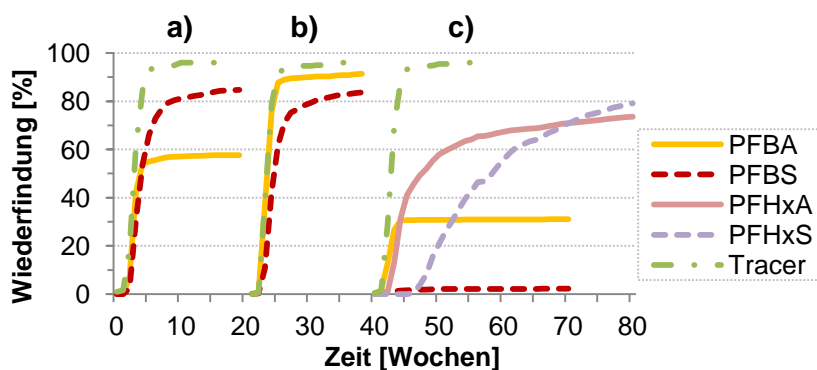


Abbildung 4-6: Durchbruchssummenkurven der KK₁₀₀-Rohre mit drei aufeinanderfolgenden Dotierungen: a) Woche 0: je 10 µg PFBA und PFBS, b) Woche 21: je 10 µg PFBA und PFBS, c) Woche 40: je 10 µg PFHxA und PFHxS.

*) die fehlende Menge an PFBA von der ersten Dotierung eluiert nach Zugabe von PFHxA und PFHxS (Details siehe Text). Dargestellt ist der arithmetische Mittelwert der Ergebnisse zweier Rohre.

In einem weiteren Versuch wurde eine andere langkettige und lipophile Verbindung, Magnesiumstearat, zu den KK₃₅-Rohren zudotiert um zu testen, ob auch andere längerkettige Verbindungen PFAS von ihren Sorptionsstellen verdrängen können. Auch hier begann das zuvor sorbierte PFBA zu eluieren (Abbildung 4-7). Die These, dass langkettige Verbindungen die kurzkettigen PFAS aus dem Boden verdrängen können wurde somit unterstützt.

Weiterhin sollte untersucht werden, ob auch PFOS, für welches in den bisherigen Versuchen eine starke Sorption beobachtet werden konnte, durch längerkettige Verbindungen aus dem Boden verdrängt werden kann. Dazu wurde zu einem der PFOS₃₅-Rohre (vgl. Tabelle 4-1) ebenfalls Magnesiumstearat gegeben (in Woche 130). Hier änderte sich das Elutionsverhalten von PFOS im Vergleich zu den Versuchsansätzen KK₃₅ oder KK₁₀₀ jedoch nicht. Eine Elution von bisher sorbiertem linearem PFOS (vgl. Abbildung 4-3a) setzte nicht ein. Die Sorption und damit späte Elution von langkettigen PFAS scheint also möglicherweise anderen Mechanismen zu unterliegen als die teilweise Sorption von kurzkettigen PFAS in Abwesenheit anderer PFAS.

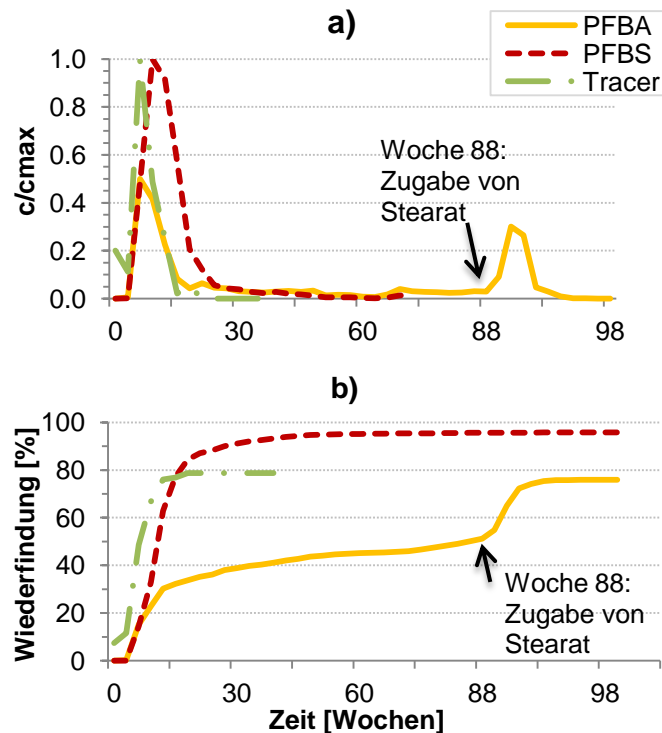


Abbildung 4-7: Durchbruchkurven von PFBA und PFBS aus KK₃₅-Rohren a) als Durchgangskurve und b) als Summenkurve.

In Woche 88 wurde Magnesiumstearat zu den Versuchsansätzen gegeben. Dargestellt ist der arithmetische Mittelwert der Ergebnisse zweier Rohre.

4.1.4 Zusammenfassung und Diskussion

Bei der Interpretation der Ergebnisse muss berücksichtigt werden, dass die Höhe der Bodensäule mit 50 cm sowie der Rohrquerschnitt mit 19,6 cm² auf natürliche Dimensionen bezogen sehr gering waren. Ergebnisse aus Lysimeterversuchen im Freiland bestätigen jedoch die Ergebnisse der Laborversuche (Stahl et al. 2013). Die im Laborversuch eingestellten PFAS-Konzentrationen entsprechen umweltrelevanten Konzentrationen und reichten von niedrigen Gehalten (2 µg/kg) bis zu sehr hohen Gehalten (1 mg/kg), wie sie nur an Punktquellen in der Umwelt nachgewiesen werden (Weinfurter et al. 2008).

Das beobachtete Sickerverhalten lässt auf eine Abhängigkeit der Retardierung von PFAS im Boden von der Länge der perfluorierten Kohlenstoffkette schließen. Je länger diese perfluorierte Kohlenstoffkette ist, desto länger werden die Stoffe im Boden retardiert. Unter den hier gewählten Versuchsbedingungen eluierten PFAS mit maximal fünf perfluorierten Kohlenstoffatomen ohne Retention schnell aus dem Boden, während die länger-kettigen PFAS mehrere Wochen bis Jahre retardiert wurden. Das Sorptionspotential der PFAS erhöht sich mit jeder weiteren CF₂-Einheit. Weitere Parameter, die das Sickerverhalten beeinflussen, sind die funktionelle Gruppe der PFAS, der Gehalt des

Bodens an organischem Kohlenstoff und die Gegenwart anderer sorbierender Substanzen, z.B. längerkettige PFAS oder langkettige Carbonsäuren. Die Massenbilanz (vgl. Abschnitt 4.1.3.2 Massenbilanz) zeigt, dass PFBA stark an den Boden binden kann, wenn keine PFAS mit längeren Kohlenstoffketten präsent sind. Maximal 57% der dotierten PFBA-Menge konnten im Sickerwasser nachgewiesen werden. Die im Rohr verbliebene Menge begann zu eluieren, nachdem PFAS mit längeren Kohlenstoffketten bzw. Stearat zum Versuchsansatz dotiert wurden. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass größere und lipophilere Moleküle kurzkettige PFAS von ihren Sorptionsstellen im Boden verdrängen können. Um zu verstehen, auf welche Art diese mobilen Verbindungen am Boden sorbieren oder gebunden werden, sind weitreichendere Untersuchungen zu dieser speziellen Fragestellung nötig.

Es wurde festgestellt, dass mindestens zwei Arten von Wechselwirkungen die Sorption von PFAS am Boden beeinflussen: Die fluoridierte Kohlenstoffkette geht offenbar hydrophobe Wechselwirkungen ein, z.B. mit dem organischen Kohlenstoffanteil im Boden; die funktionelle Gruppe unterliegt elektrostatischen Wechselwirkungen mit geladenen Anteilen des Bodens, wie Tonmineralien oder Huminstoffen.

Im Hinblick auf die Verbreitung von PFAS in der Umwelt kann aus den vorliegenden Untersuchungsergebnissen geschlossen werden, dass die kurzkettigen und mobilen PFAS schnell das Grundwasser erreichen können und vermutlich nicht lange im Boden verweilen. Längerkettige PFAS hingegen werden das Grundwasser entweder nur verzögert oder eventuell gar nicht erreichen. Um diese Hypothese eingehender zu erforschen, sind Langzeitstudien, wie von Stahl et al. (Stahl et al. 2013) begonnen, notwendig.

4.2 Verteilungskoeffizient K_d

4.2.1 Einleitung

PFAS wurden weltweit in verschiedenen Matrices, darunter auch Wasser und Boden (Wang et al. 2011b; Washington et al. 2007), nachgewiesen. Wie sich die Substanzen nach Eintritt in die Umwelt verhalten oder z.B. zwischen Wasser und Boden verteilen, hängt von ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften ab. Der Verteilungskoeffizient K_d ist ein wichtiger Parameter, um das Migrationspotential von Kontaminanten zu beschreiben, die in wässriger Lösung in Kontakt mit Feststoffen vorliegen (OECD 2000). Je niedriger der K_d , desto höher die Wasserlöslichkeit und Mobilität des jeweiligen Stoffes. Je höher der K_d , desto stärker wird die Substanz an Feststoffe sorbiert. Über K_d -Werte lässt sich das Sorptionsverhalten von PFAS untereinander, aber auch mit dem anderer Umweltkontaminanten vergleichen. Der Verteilungskoeffizient K_d ist einer der wichtigsten Parameter bei der Abschätzung des Migrationspotentials von Kontaminanten zwischen wässriger Phase und Boden (US EPA 1999). Er wird wie folgt berechnet:

$$K_d = \frac{C(\text{Boden})}{C(\text{Wasser})} [\text{L/kg}]^8$$

mit

$C(\text{Boden})$ = Konzentration des Analyten im Boden im Gleichgewichtszustand in ng/g, und

$C(\text{Wasser})$ = Konzentration des Analyten in der Lösung im Gleichgewichtszustand in ng/mL.

Der K_{oc} -Wert entspricht dem auf den organischen Kohlenstoff normierten Adsorptionskoeffizienten und wird wie folgt berechnet:

$$K_{oc} = K_d * \frac{100}{\%OC} [\text{L/kg}]$$

mit

$\%OC$ = Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden.

Untersuchungen zum Sorptionsverhalten verschiedener PFAS, hauptsächlich von PFOS und PFOA, sind in der Literatur zu finden (Tabelle 4-2). Higgins und Luthy bestimmten den auf organischen Kohlenstoff normierten Verteilungskoeffizienten K_{oc} von acht langkettigen PFAS (vier PFCA, zwei PFSA und zwei Perfluoroktansulfonsäureamide) mit der Schüttelmethode⁹ (Higgins und Luthy 2006). Die PFAS-Konzentrationen in der Wasserphase lagen vor der Gleichgewichtseinstellung zwischen 0,5 µg/L und 100 µg/L. Es wurden Sedimente als Adsorbens verwendet. Die Ergebnisse von Higgins und Luthy sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst und zeigen die Abhängigkeit der Sorption von der Kettenlänge der PFAS: Mit jeder weiteren CF_2 -Einheit steigt der log K_{oc} um 0,3 bis 0,6 log Einheiten. Der Vergleich der Verteilungskoeffizienten von Carbonsäuren und Sulfonsäuren mit gleicher Kettenlänge zeigt, dass die PFSA um ca. 0,2 log Einheiten stärker

⁸ Ein K_d -Wert von x L/kg entspricht einer Verteilung von x mg Substanz pro kg Boden, wenn gleichzeitig die Konzentration in der Bodenlösung 1 mg/L beträgt; $K_d = [\text{ng/g}] / [\text{ng/mL}] = [\text{mL/g}] = [\text{L/kg}]$; Gebräuchlich ist auch die Einheit cm^3/g .

⁹ Bei der Schüttelmethode (Englisch: Batch Equilibrium Method) werden Boden, Wasser und Analyt in einem Versuchsgefäß geschüttelt, um die Verteilung des Analyten zwischen Boden und wässriger Phase zu untersuchen (OECD 2000). Vergleiche auch Abschnitt 4.2.2 Versuchsaufbau.

adsorbieren als die PFCA. Außerdem stellten Higgins und Luthy fest, dass die Sorption nur langsam stattfindet. So dauerte es zehn Tage bis zur Gleichgewichtseinstellung zwischen sorbierten und gelösten PFAS. Zwei Arten von Wechselwirkungen scheinen eine Rolle zu spielen: Hydrophobe Wechselwirkungen zwischen dem organischen Kohlenstoff des Bodens und der perfluorierten Kohlenstoffkette, sowie elektrostatische Wechselwirkungen der funktionellen Gruppe mit geladenen Bodenbestandteilen. Mit fallendem pH-Wert und steigender Ca^{2+} -Konzentration wurde eine stärkere Sorption festgestellt.

Tabelle 4-2: Zusammenfassung von in der Literatur angegebenen Verteilungskoeffizienten

	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFBS	PFOS	PFDS	Quelle
log K_{oc}	2,06	2,39	2,76	3,3	n.b.	2,57	3,53	Higgins und Luthy 2006
	0,04 – 0,63	0,62 – 1,26	1,45 – 1,90	n.b.	-0,39 – -0,70	1,18 – 1,60	n.b.	Enevoldsen und Juhler 2010
	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	2,4 – 2,6	n.b.	Johnson et al. 2007
	2,63	3,69	n.b.	n.b.	n.b.	3,16	n.b.	Kwadijk et al. 2010
log K_d	1,83	2,89	2,87	n.b.	1,42	2,35	n.b.	Kwadijk et al. 2010
	0,04 – 0,26	0,62 – 0,89	1,45 – 1,52	n.b.	-0,39 – -1,15	1,18 – 1,23	n.b.	Enevoldsen und Juhler 2010
	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,45 – 0,95	n.b.	Johnson et al. 2007
	-0,22 – 0,30	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,48 – 0,97	n.b.	Barkowski 2007
	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,87 – 1,55	n.b.	3M Company 2003

n.b.: nicht bestimmt

Dargestellt ist der dekadische Logarithmus der Verteilungskoeffizienten bzw. der Bereich, in dem sich die Ergebnisse befanden.

Vergleichbare Schüttelversuche wurden von Enevoldsen und Juhler durchgeführt, allerdings mit Oberboden statt mit Sedimenten und mit höheren Ca^{2+} -Konzentrationen (100 mM CaCl_2 statt 0.5 mM; Enevoldsen und Juhler 2010). In den Experimenten wurden die K_d - und K_{oc} -Werte von PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFBS und PFOS bestimmt. Die Anfangskonzentrationen vor der Gleichgewichtseinstellung betragen zwischen 0,02 $\mu\text{g/L}$ und 1 $\mu\text{g/L}$. Im Vergleich mit den Ergebnissen von Higgins und Luthy waren die von Enevoldsen und Juhler bestimmten Verteilungskoeffizienten niedriger (Tabelle 4-2). Die Korrelation zwischen dem log K_{oc} und dem Molekulargewicht der PFAS wurde jedoch auch von Enevoldsen und Juhler bestätigt. Und auch hier zeigten die PFSA eine stärkere Sorption als die korrespondierenden PFCA, also die PFCA mit der gleichen Anzahl perfluorierter C-Atome. Weiterhin wurden Desorptionsexperimente durchgeführt, in denen

getestet wurde, ob die beobachtete Sorption von PFAS an Boden reversibel ist. Enevoldsen und Juhler stellten in diesen Versuchen fest, dass die Tendenz der PFAS am Boden zu sorbieren größer ist als die Tendenz wieder in Lösung zu gehen. Wenn PFAS stärker adsorbieren als desorbieren, könnte dies ein Hinweis dafür sein, dass der Boden zumindest zum Teil als natürliche Barriere vor Grundwasserverunreinigung durch PFAS schützt.

Johnson et al. untersuchten lediglich PFOS an fünf verschiedenen Materialien (Johnson et al. 2007; Tabelle 4-2). Sie stellten ebenfalls, wie bereits Higgins und Luthy, eine schwächere Adsorption bei steigenden pH-Werten fest und postulierten, dass sowohl der organische wie auch der anorganische Anteil des Bodens starken Einfluss auf die Sorptionsprozesse haben. Wissenschaftler von 3M stellten eine schnelle Gleichgewichtseinstellung von unter 24 Stunden zwischen PFOS und Adsorbens fest; untersucht wurden drei verschiedene Böden, ein Sediment und ein Schlamm (3M Company 2003; Tabelle 4-2). Die Autoren diskutierten, dass trotz der starken Adsorption PFOS im Gleichgewichtszustand in der wässrigen Phase mobil ist.

Die Ergebnisse der oben beschriebenen Arbeiten bestätigen die Abhängigkeit der Interaktion zwischen Boden und PFAS von der Kettenlänge und der funktionellen Gruppe, die in den in dieser Arbeit präsentierten Sickerversuchen beschrieben wurde (vgl. Abschnitt 4.1 Sickerverhalten). Auch machen die Ergebnisse der beschriebenen Arbeiten anderer Autoren deutlich, dass offenbar eine ganze Reihe von Faktoren die Sorption der PFAS beeinflussen kann und dass diesbezüglich noch weiterer Forschungsbedarf besteht. Besonders die kurzkettigen PFAS wurden bisher kaum hinsichtlich ihres Sorptionsverhaltens untersucht. Diese, häufig als Alternativen für PFOS und PFOA in industriellen Prozessen eingesetzten Verbindungen, gelangen vermehrt in die Umwelt (Lange et al. 2007) und sind im Hinblick auf ihr Umweltverhalten und ihre Toxizität noch wenig erforscht (vgl. Abschnitt 1.5).

Ziel der hier durchgeführten Versuche war es, das Sorptionsverhalten von 17 PFAS mit drei bis 13 perfluorierten Kohlenstoffatomen an drei Standardböden zu untersuchen und ihre K_d - und K_{oc} -Werte zu bestimmen. Mögliche Einflussfaktoren wie Kettenlänge, funktionelle Gruppe, um Bindungsstellen im Boden „konkurrierende“ PFAS und verschiedene Bodenarten wurden geprüft. Die Ermittlung dieser Daten stellt aus hiesiger Sicht eine wichtige Grundlage dar, um die möglichen Verbreitungswege verschiedener PFAS abschätzen zu können. Des Weiteren hat das Sorptionsverhalten vermutlich Einfluss darauf, wie gut sich verschiedene Wasseraufbereitungstechniken für die Entfernung von PFAS aus dem Wasser eignen.

4.2.2 Versuchsaufbau

Die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten K_d und K_{oc} erfolgte nach der Schüttelmethode entsprechend der OECD Prüfrichtlinie 106 „Adsorption - Desorption Using a Batch

Equilibrium Method“ (OECD 2000), die in der VO (EG) 440/2008 (VO (EG) 440/2008) übernommen wurde.

Alle Versuchsansätze wurden mindestens als Doppelbestimmung durchgeführt. Es wurden drei Boden-Lösungs-Verhältnisse und drei Standardböden - ein toniger Lehmboden, ein lehmiger Sandboden und ein schluffiger Sandboden (vgl. Abschnitt 3.2.2 Standardböden) - getestet. Zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten wurden Boden-Lösungs-Verhältnisse von 1:1, 1:2 und 1:10 eingestellt, indem jeweils 5 g, 12,5 g oder 1 g Boden (bezogen auf Trockensubstanz) in Zentrifugenröhrchen (PP, 50 mL) abgewogen und mit 5 mL, 25 mL oder 10 mL CaCl_2 -Lösung¹⁰ versetzt wurden. Nach einem Tag Equilibrierung wurden 20 μL bis 50 μL PFAS-Standardlösung zugesetzt, um Konzentrationen von 4 $\mu\text{g/L}$ je Analyt¹¹ einzustellen. Alle 17 in dieser Arbeit untersuchten PFAS (vgl. Tabelle 3-1) wurden als Mischung (vgl. Abschnitt 3.2.3 Standardlösungen) dotiert, und in weiteren Versuchsansätzen wurden 12 Substanzen (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFDoDA, PFTeDA, PFBS, PFHxS, PFOS) einzeln dotiert. Je Teströhrchen wurde hier demnach lediglich ein Analyt dotiert. Dadurch konnte untersucht werden, ob die PFAS-Sorption am Standardboden durch die Anwesenheit anderer „konkurrierender“ PFAS beeinflusst wird. Die Versuchsansätze wurden sieben Tage in einem Horizontalschüttler geschüttelt, da eigene Vorversuche (Ergebnisse nicht dargestellt) gezeigt haben, dass sich das Verteilungsgleichgewicht zwischen Standardboden und Lösung nach sieben Tagen eingestellt hat. Anschließend wurden die Röhrchen zentrifugiert (5 Min. bei 1800 G in einer 3k15-Zentrifuge von Sigma; Osterode am Harz). Der Überstand wurde mithilfe von Spritzenfiltern (PET 20/15 MS; Machery-Nagel, Düren) gereinigt und per Direktinjektion (vgl. Abschnitt 3.2 Material und Methoden) analysiert. Bei den Experimenten mit dem Boden-Lösungs-Verhältnis von 1:10 wurden aufgrund der geringeren Konzentrationen in der Wasserphase ein definiertes Volumen (1 mL Überstand verdünnt mit PFAS-freiem Wasser auf 6 mL) vom Überstand mittels SPE aufgearbeitet und analysiert. Aus der Differenz zwischen der dotierten Analytmenge und der in der Wasserphase ermittelten Analytmenge wurde die an den Standardboden sorbierte Analytmenge berechnet (aqueous loss method, OECD 2000). Um eine mögliche Sorption der PFAS an die Gefäßwände der Teströhrchen zu erfassen, wurden Kontrollröhrchen angesetzt, in denen mit PFAS dotierte CaCl_2 -Lösung ohne Standardboden geschüttelt und anschließend analysiert wurde. Um die PFAS-Freiheit aller eingesetzten Materialien zu testen, wurden Leerproben ohne Zusatz von PFAS geschüttelt (Blindwerttest).

¹⁰ Die über die CaCl_2 -Lösung (0,01 molar) eingestellte Ionenstärke entspricht den standardisierten Versuchsbedingungen der Vorschrift (OECD 2000).

¹¹ Die Anfangskonzentration von 4 $\mu\text{g/L}$ wurde gewählt, um die Schüttelversuche per Direktinjektion messen zu können. Die BG liegt hier bei 0,2 $\mu\text{g/L}$.

4.2.3 Ergebnisse

Leerproben: Wenn lediglich Boden und CaCl₂-Lösung ohne den Zusatz von PFAS geschüttelt wurden, konnten keine PFAS-Konzentrationen oberhalb der BG von 0,2 µg/L gemessen werden. Die hier eingesetzten Materialien stellen demnach keine Kontaminationsquelle für PFAS dar.

Kontrollröhrchen: In diesen Ansätzen wurde die mit der PFAS-Mischung dotierte CaCl₂-Lösung ohne Standardboden geschüttelt, um zu überprüfen, ob die PFAS an den Wänden der Versuchsgefäße (aus Polypropylen, PP) sorbieren. Für die langkettigen PFAS (PFNA, PFUnDA, PFDoDA, PFTeDA, PFOS, PFDS) konnte hier eine Abnahme der Konzentration von bis zu 93% in der Lösung beobachtet werden (Abbildung 4-8); demnach findet Sorption an der Gefäßwand statt. Die sorbierten Analyten konnten durch Abspülen der Gefäßwände mit Methanol desorbiert werden.

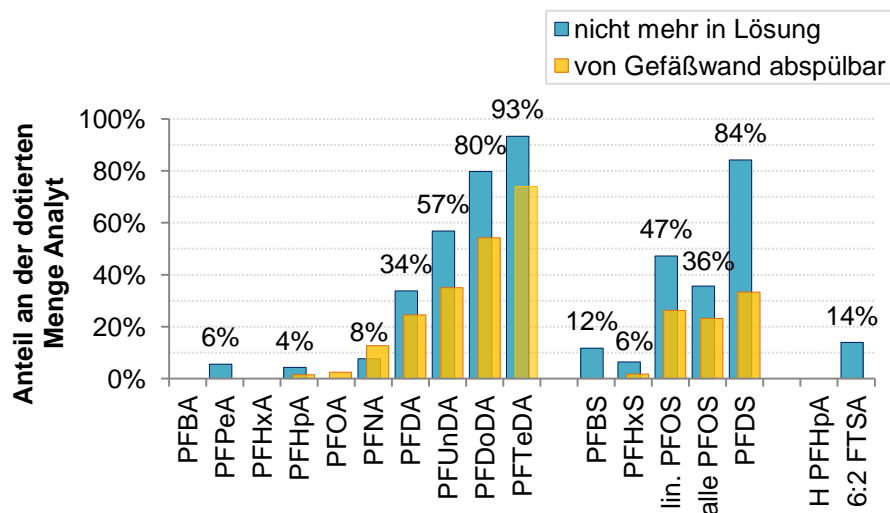


Abbildung 4-8: Adsorption an die Gefäßwand (PP) aus wässriger Lösung.

Dargestellt ist jeweils der Analytanteil, der nach sieben Tagen Inkubation nicht mehr in der wässrigen Lösung nachweisbar ist, sowie der Analytanteil, der sich nach der Inkubationszeit durch Spülen der Gefäßwände mit Methanol desorbieren lässt. Der Anteil des mit Methanol desorbierbaren PFTeDA war im Vergleich zu den anderen analysierten Parametern mit einer sehr großen Messunsicherheit (>100%) behaftet. FOSA wurde in diesem Versuch nicht bestimmt. Bei PFOS wurde bei der Auswertung zwischen den linearen PFOS-Isomeren (lin. PFOS) und allen PFOS-Isomeren differenziert (vgl. Abbildung 3-2).

Die OECD Prüfrichtlinie 106 empfiehlt in diesem Fall einen Materialwechsel. Als alternatives Material zu PP wurde Glas getestet, allerdings waren die sorbierten Analytmengen ebenfalls vergleichsweise hoch, jedoch mit höherer Streuung der Messwerte behaftet

verglichen mit Kunststoff. Da es im Rahmen dieses Experiments nicht möglich war, ein geeignetes Material zu finden, an dem die langkettigen PFAS nicht sorbieren, wurde die Sorption an den Kunststoff akzeptiert und bei der Bewertung der Ergebnisse bedacht. Die Möglichkeit der Sorption langkettiger PFAS aus wässriger Lösung an verschiedene Materialien ist ein bekanntes Problem bei der Analytik von PFAS (DIN 38407-42 Validierungsdokument) und wird auch bei der Probenvorbereitung beachtet. Laut OECD Prüfrichtlinie 106 verringert sich die Sorption an der Gefäßwand in der Gegenwart von Boden. In Anwesenheit der weitaus größeren Sorptionsfläche des Bodens wird die Sorption an die Gefäßwand als vernachlässigbar angesehen.

Der K_d -Wert wurde für die hier durchgeführten Schüttelversuche für jeden Analyten in jedem Boden-Lösungs-Verhältnis berechnet, sowohl für die Ansätze, welche die PFAS-Mischung enthielten als auch für die Ansätze, in denen jeweils lediglich ein Analyt dotiert wurde. Wenn mehr als 90% oder weniger als 10% der dotierten Analytmenge an Boden oder Gefäßwand sorbiert waren, wurde kein K_d -Wert berechnet. Gemäß der OECD Prüfrichtlinie ist die angewendete Methode nicht für K_d -Werte $< 0,3$ L/kg geeignet. Für PFBA und PFBS konnte selbst im Boden-Lösungs-Verhältnis 1:1 nahezu keine Sorption festgestellt werden ($<10\%$). Für PFDODA und PFTeDA wurden keine Verteilungskoeffizienten berechnet, da die Sorption dieser Analyten sowohl an den Boden als auch an die Gefäßwände zu hoch war ($>90\%$).

Die errechneten Sorptionskoeffizienten sind in Tabelle 4-3 und Tabelle 4-4 dargestellt. Neben den Verteilungskoeffizienten wurde ausgewertet, welche Anteile des Analyten durch Sorption an Boden oder Gefäßwand aus der Lösung entfernt wurden.

Tabelle 4-3: Adsorptionskoeffizienten K_d und K_{oc} der PFAS in der Mischung

Boden/ Lösungs- Verhältnis	Anzahl perf. C-Atome:	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFBS	PFHxS	lineares PFOS	PFOS mit allen det. Isomeren	PFDS	HPFHpA	6:2 FTSA	FOSA	
		3	4	5	6	7	8	9	10	4	6	8	8	10	5	6	8	
2.1 - schluffiger Sand	1 zu 1	Sorption:	0%	0%	0%	18%	0%	-	-	-	0%	26%	74%	74%	-	0%	12%	98%
	1 zu 1	K_d [L/kg]:	k.A.	k.A.	k.A.	<0,3*	k.A.	-	-	-	k.A.	0,35	2,8	2,9	k.A.	<0,3*	v.A.	
	1 zu 1	K_{oc} [L/kg]:	k.A.	k.A.	k.A.	-	k.A.	-	-	-	k.A.	47	379	394	k.A.	-	v.A.	
	1 zu 2	Sorption:	0%	6%	5%	14%	0%	30%	91%	95%	6%	25%	82%	79%	100%	0%	26%	91%
	1 zu 2	K_d [L/kg]:	k.A.	k.A.	k.A.	0,33	k.A.	0,84	v.A.	v.A.	k.A.	0,66	9,2	7,6	v.A.	k.A.	0,70	v.A.
	1 zu 2	K_{oc} [L/kg]:	k.A.	k.A.	k.A.	15	k.A.	39	v.A.	v.A.	k.A.	31	428	352	v.A.	k.A.	33	v.A.
	1 zu 10	Sorption:	4%	0%	0%	0%	0%	7%	53%	80%	0%	0%	-	42%	92%	0%	0%	84%
	1 zu 10	K_d [L/kg]:	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	11	41	k.A.	k.A.	-	7,4	v.A.	k.A.	k.A.	53
	1 zu 10	K_{oc} [L/kg]:	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	1526	5570	k.A.	k.A.	-	996	v.A.	k.A.	k.A.	7215
2.2 - lehmiger Sand	1 zu 1	Sorption:	0%	0%	0%	13%	10%	73%	93%	94%	0%	50%	100%	100%	90%	5%	64%	-
	1 zu 1	K_d [L/kg]:	k.A.	k.A.	k.A.	<0,3*	<0,3*	2,7	v.A.	v.A.	k.A.	0,99	v.A.	v.A.	v.A.	k.A.	1,7	-
	1 zu 1	K_{oc} [L/kg]:	k.A.	k.A.	k.A.	-	-	126	v.A.	v.A.	k.A.	46	v.A.	v.A.	v.A.	k.A.	84	-
	1 zu 2	Sorption:	0%	13%	21%	32%	13%	59%	94%	95%	17%	50%	93%	95%	98%	16%	63%	100%
	1 zu 2	K_d [L/kg]:	k.A.	0,30	0,52	0,94	0,31	2,9	v.A.	v.A.	0,40	2,0	v.A.	v.A.	v.A.	0,37	3,4	v.A.
	1 zu 2	K_{oc} [L/kg]:	k.A.	14	25	45	15	137	v.A.	v.A.	19	97	v.A.	v.A.	v.A.	18	162	v.A.
	1 zu 10	Sorption:	7%	1%	0%	2%	3%	13%	70%	90%	0%	8%	-	61%	94%	0%	42%	94%
	1 zu 10	K_d [L/kg]:	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	1,5	24	86	k.A.	k.A.	-	16	v.A.	k.A.	7,3	v.A.
	1 zu 10	K_{oc} [L/kg]:	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	70	1090	3999	k.A.	k.A.	-	731	v.A.	k.A.	338	v.A.
2.4 - toniger Lehm	1 zu 1	Sorption:	7%	0%	0%	58%	40%	-	-	-	0%	76%	92%	93%	-	31%	50%	97%
	1 zu 1	K_d [L/kg]:	k.A.	k.A.	k.A.	1,4	0,67	-	-	-	k.A.	3,2	v.A.	v.A.	-	0,44	1,0	v.A.
	1 zu 1	K_{oc} [L/kg]:	k.A.	k.A.	k.A.	45	22	-	-	-	k.A.	109	v.A.	v.A.	-	15	34	v.A.
	1 zu 2	Sorption:	0%	0%	0%	20%	0%	27%	88%	90%	5%	52%	79%	66%	95%	0%	86%	79%
	1 zu 2	K_d [L/kg]:	k.A.	k.A.	k.A.	0,49	k.A.	0,73	15	v.A.	k.A.	2,2	7,7	7,6	v.A.	k.A.	3,9	12
	1 zu 2	K_{oc} [L/kg]:	k.A.	k.A.	k.A.	16	k.A.	25	506	v.A.	k.A.	72	257	254	v.A.	k.A.	130	403
	1 zu 10	Sorption:	0%	0%	0%	4%	1%	31%	65%	83%	8%	23%	-	63%	91%	6%	83%	84%
	1 zu 10	K_d [L/kg]:	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	4,6	18	50	k.A.	2,9	-	17	v.A.	k.A.	50	54
	1 zu 10	K_{oc} [L/kg]:	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	153	618	1668	k.A.	98	-	562	v.A.	k.A.	1673	1808

- für Spezifikationen der Standardböden vgl. Tabelle 3-2

- Sorption: Anteil der dotierten Analytmenge, der durch Sorption an Boden oder Gefäßwand und aus der Lösung entfernt wurde

- : keine Daten

v.A.: nicht berechnet wegen vollständiger Adsorption

k.A.: nicht berechnet wegen zu geringer Adsorption

*: Die Methode ist nicht geeignet für K_d -Werte < 0,3 L/kg

Tabelle 4-4: Adsorptionskoeffizienten K_d und K_{oc} der einzeln dotierten Analyten

Boden	Boden/ Lösungs- Verhältnis		PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFHxS	lineares PFOS	PFOS mit allen det. Isomeren
Anzahl perfluorierter C-Atome:			3	4	5	6	7	8	9	4	6	8	8
2.1 - schluffiger Sand	1 zu 1	Sorption:	0%	0%	0%	30%	26%	-	-	0%	47%	-	-
	1 zu 1	K_d [L/kg]:	k.A.	k.A.	k.A.	0,42	0,34			k.A.	0,88		
	1 zu 1	K_{oc} [L/kg]:	k.A.	k.A.	k.A.	57	46			k.A.	119		
	1 zu 2	Sorption:	10%	12%	3%	25%	0%	61%	95%	12%	25%	87%	85%
	1 zu 2	K_d [L/kg]:	<0,3*	<0,3*	k.A.	0,66	k.A.	3,2	v.A.	<0,3*	0,68	14	11
	1 zu 2	K_{oc} [L/kg]:	-	-	k.A.	30	k.A.	146	v.A.	-	32	631	518
	1 zu 10	Sorption:	-	-	-	-	29%	30%	64%	-	-	-	62%
	1 zu 10	K_d [L/kg]:					4,1	4,2	18				16
	1 zu 10	K_{oc} [L/kg]:					556	568	2405				2184
2.2 - lehmiger Sand	1 zu 1	Sorption:	0%	0%	0%	34%	54%	-	-	19%	67%	-	-
	1 zu 1	K_d [L/kg]:	k.A.	k.A.	k.A.	0,51	1,2			<0,3*	2,0		
	1 zu 1	K_{oc} [L/kg]:	k.A.	k.A.	k.A.	23	54			-	94		
	1 zu 2	Sorption:	9%	1%	25%	38%	42%	78%	94%	24%	56%	95%	95%
	1 zu 2	K_d [L/kg]:	k.A.	k.A.	0,68	1,2	1,4	7,2	v.A.	0,62	2,6	v.A.	v.A.
	1 zu 2	K_{oc} [L/kg]:	k.A.	k.A.	32	57	66	332	v.A.	29	120	v.A.	v.A.
	1 zu 10	Sorption:	-	-	-	-	38%	45%	81%	-	-	-	82%
	1 zu 10	K_d [L/kg]:					6,2	8,0	42				47
	1 zu 10	K_{oc} [L/kg]:					288	372	1961				2168
2.4 - toniger Lehm	1 zu 1	Sorption:	0%	0%	36%	-	-	-	-	15%	-	-	-
	1 zu 1	K_d [L/kg]:	k.A.	k.A.	0,55					<0,3*			
	1 zu 1	K_{oc} [L/kg]:	k.A.	k.A.	19					-			
	1 zu 2	Sorption:	0%	2%	0%	37%	26%	82%	100%	0%	69%	89%	93%
	1 zu 2	K_d [L/kg]:	k.A.	k.A.	k.A.	1,2	0,71	9,0	v.A.	k.A.	4,3	17	v.A.
	1 zu 2	K_{oc} [L/kg]:	k.A.	k.A.	k.A.	40	24	302	v.A.	k.A.	145	563	v.A.
	1 zu 10	Sorption:	-	-	-	-	50%	53%	92%	-	-	-	78%
	1 zu 10	K_d [L/kg]:					9,9	11	v.A.				35
	1 zu 10	K_{oc} [L/kg]:					332	372	v.A.				1176

- für Spezifikationen der Standardböden vgl. Tabelle 3-2
- Sorption: Anteil der dotierten Analytmenge, der durch Sorption an Boden oder Gefäßwand und aus der Lösung entfernt wurde
- : keine Daten
v.A.: nicht berechnet wegen vollständiger Adsorption
k.A.: nicht berechnet wegen zu geringer Adsorption
*: Die Methode ist nicht geeignet für K_d -Werte < 0,3 L/kg

Diese Resultate lassen sich wie folgt interpretieren:

Sorption der langkettigen PFAS an die Gefäßwände: In Abwesenheit von Boden (Kontrollröhrchen) sorbieren die langkettigen PFAS an die Gefäßwände der PP-Versuchsgefäße. In Anwesenheit von Boden wird jedoch davon ausgegangen, dass im Vergleich zu der weitaus größeren Sorptionsfläche des Bodens die Sorption an die Gefäßwände vernachlässigbar gering ist und die K_d - und K_{oc} -Ergebnisse nicht beeinflusst.

Abhängigkeit der Sorption von der Länge der perfluorierten Kohlenstoffkette: Die Daten zeigen deutlich, dass die Sorption mit steigender Kettenlänge zunimmt (Abbildung 4-9). Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen der Sickerversuche (Abschnitt 4.1 Sickerverhalten) und den Daten von Higgins und Luthy (Higgins und Luthy 2006) überein.

Abhängigkeit der Sorption von der funktionellen Gruppe: Die Sorption der Sulfonsäuren (PFSA) an Boden ist stärker als die der korrespondierenden Carbonsäuren (PFCA). Vergleicht man homologe PFCA und PFSA, also PFPeA mit PFBS, PFHpA mit PFHxS, PFNA mit PFOS oder PFUnDA mit PFDS, so ist die Sorption der Sulfonsäuren um durchschnittlich 13 Prozentpunkte¹² (zwischen -2 und 53 Prozentpunkten) höher. Einen weiteren Vergleich der Auswirkung verschiedener funktioneller Gruppen auf die Sorption an Boden erlaubt FOSA, ein Sulfonsäureamid. FOSA zeigt mit durchschnittlich 91% (zwischen 79% und 100%) eine stärkere Sorption an Boden als die homologe Sulfonsäure PFOS mit durchschnittlich 80% (zwischen 42% und 100%). Die beiden Moleküle weisen die gleiche Anzahl perfluorierter Kohlenstoffatome auf.

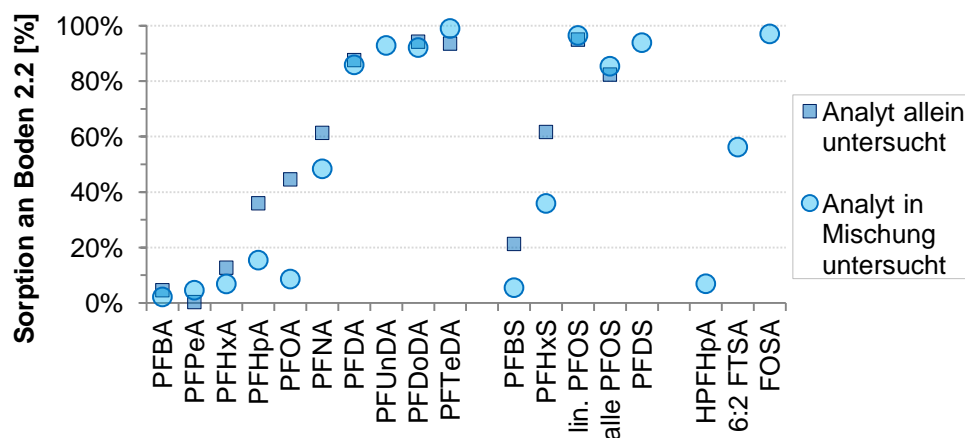


Abbildung 4-9: Sorption der verschiedenen PFAS an lehmigem Sand (Boden 2.2) in Prozent.

Dargestellt ist der Anteil der dotierten Analytmenge, der durch Sorption an Boden oder Gefäßwand aus der Lösung entfernt wurde. Bei PFOS wurde bei der Auswertung zwischen den linearen PFOS-Isomeren (lin. PFOS) und allen PFOS-Isomeren differenziert (vgl. Abbildung 3-2). Für Spezifikationen des Bodens vgl. Tabelle 3-2.

Abhängigkeit der Sorption von Bodeneigenschaften: Ein Einfluss der drei unterschiedlichen in diesen Versuchen eingesetzten Bodenarten auf die Sorption konnte nicht festgestellt werden.

Abhängigkeit der Sorption von der Gegenwart anderer sorbierender Substanzen: 12 der 17 untersuchten PFAS wurden sowohl in der Mischung, als auch einzeln dotiert hinsichtlich ihres Sorptionsverhaltens charakterisiert (vgl. Abbildung 4-9: dargestellt als Kreis bzw. Quadrat). Die Sorption ist durchschnittlich um 12 Prozentpunkte höher (zwischen -12% und 55%) wenn der Analyt einzeln dotiert wurde, sich also keine weiteren PFAS im

¹² Gemeint sind hier Prozentpunkte als Differenz zwischen Prozentzahlen.

Versuchsansatz befanden. Die geringere Sorption der Analyten aus der Mischung könnte darauf zurückzuführen sein, dass andere PFAS, die in der Mischung mit dotiert wurden, die zur Verfügung stehenden Sorptionsstellen des Bodens (oder der Gefäßwand) teilweise besetzen. Somit stünden für jeden Analyten aus der Mischung weniger Sorptionsstellen zur Verfügung, die Sorption wäre geringer. Bei den hier durchgeführten Experimenten konnten keine Abhängigkeiten der beobachteten Sorptionsdifferenz (im Vergleich Mischung - Einzelanalyt) von der Kettenlänge festgestellt werden.

Abhängigkeit der Sorption von der Molekülgeometrie: Bei der Auswertung der Chromatogramme von PFOS wurden zwei Arten der Peakintegration verwendet (vgl. Abbildung 3-2). Der Hauptpeak der linearen PFOS-Isomere wurde entweder alleine integriert, oder alle zu PFOS gehörigen Peaks, also lineare und verzweigte Isomere, wurden gemeinsam integriert. Die Auswertung der Kalibrierung erfolgte analog. Dadurch war es möglich, Unterschiede im Sorptionsverhalten von linearem PFOS und den verzweigten PFOS-Isomeren zu erkennen: Die Sorption der Summe aller PFOS-Isomere war bei allen drei Böden geringer als die der linearen PFOS-Isomere (Differenz der arithmetischen Mittelwerte: 10 Prozentpunkte). Die verzweigten PFOS-Isomere weisen demnach eine geringere Sorption am Boden auf. Dies deckt sich mit der Beobachtung der Sickerversuche, bei denen die verzweigten PFOS-Isomere bereits eluieren, während das lineare PFOS noch in der Bodensäule sorbiert (vgl. Abschnitt 4.1.3.1 Sickerverhalten und Abbildung 4-3a). Die Freilandlysimeterversuche von Stahl et al. (Stahl 2013) zeigen die gleichen Ergebnisse in Bezug auf die PFOS-Isomere (Ebel, M., persönliche Mitteilung zu neuen Erkenntnissen aus den Analysendaten aller bisher angefallenen und erneut untersuchten Lysimetersickerwässer von 2007 bis 2013 vor dem Hintergrund einer „Isomeren-Chromatographie“).

Abhängigkeit der Sorption vom Grad der Fluorierung: 7H-Dodecafluoroheptansäure (H PFHpA) unterscheidet sich von PFHpA lediglich in einem Atom: C7 ist nicht mit Fluor, sondern mit Wasserstoff besetzt. Aus den Ergebnissen der Sorptionsversuche lässt sich erkennen, dass H PFHpA schwächer adsorbiert als die perfluorierte Säure PFHpA (vgl. Abbildung 4-9). Von PFHpA sorbieren durchschnittlich 18% am Boden, während H PFHpA nur eine geringe Adsorption von durchschnittlich 10% an nur zwei der drei untersuchten Böden, an lehmigem Sand und tonigem Lehm (vgl. Tabelle 3-2), zeigt. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass für die Stärke der Sorption nicht die Länge der Kohlenstoffkette, sondern die Anzahl der CF_2 -Gruppen entscheidend ist. Diese Hypothese wird durch den Vergleich der Sorptionsstärken von 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonsäure (6:2 Fluorotelomer sulfonic acid, 6:2 FTSA) und PFOS bestätigt: 6:2 FTSA, die polyfluorierte Sulfonsäure, adsorbiert ebenfalls wesentlich schwächer an den untersuchten Böden als PFOS (Differenz der Mittelwerte: 40 Prozentpunkte), obwohl die Moleküle gleichlange Kohlenstoffketten und die gleiche funktionelle Gruppe aufweisen. Die Sorptionseigenschaften von 6:2 FTSA gleichen in diesem Versuch eher denen von PFHxS, welches die gleiche Anzahl an perfluorierten Kohlenstoffatomen aufweist.

4.2.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die Sorptionseigenschaften der PFAS sind offenbar stark von der Länge der perfluorierten Kohlenstoffkette abhängig. Die kurzkettigen Verbindungen PFBA und PFPeA sorbieren unter keiner der gewählten Versuchsbedingungen an Boden, während die langkettigen Verbindungen PFDoDA und PFTeDA vollständig an den Boden und/oder die PP-Oberfläche der Versuchsgefäße sorbieren. Bei den Analyten, die weder „zu stark“ noch „zu schwach“ adsorbieren¹³, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Anzahl der perfluorierten Kohlenstoffatome im Molekül und der Stärke der Sorption (Abbildung 4-10).

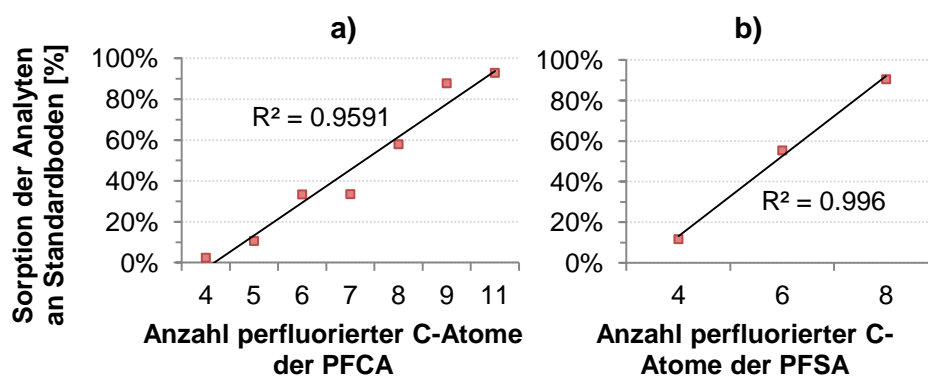


Abbildung 4-10: Sorption der Analyten an Standardboden.

Aufgetragen ist der Anteil der dotierten Analytmenge, der durch Sorption an Boden oder Gefäßwand aus der Lösung entfernt wurde (als arithmetische Mittelwert an den drei untersuchten Böden) gegen die Anzahl der perfluorierten C-Atome im Molekül. a) zeigt die Sorption der perfluorierten Carbonsäuren PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA und PFUnDA (alle einzeln dotiert), b) zeigt die perfluorierten Sulfonsäuren PFBS, PFHxS und PFOS (nur lineare Isomere, alle einzeln dotiert).

Die PFSA sorbieren bei gleichlanger perfluorierter Kohlenstoffkette stärker als die PFCA (Abbildung 4-10). Neben der Kettenlänge und der funktionellen Gruppe scheint die Anwesenheit anderer sorbierender Substanzen Einfluss auf den K_d zu haben: Wird der K_d -Wert einer einzeln dotierten Substanz bestimmt, ist der Wert höher als bei der Ermittlung des K_d -Werts nach Dotierung der PFAS-Mischung. Polyfluorierte PFAS zeigen eine deutlich schwächere Sorption als die korrespondierenden perfluorierten PFAS. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Sorption sowohl von der Kettenlänge des Moleküls, als auch von der Anzahl der CF_2 -Gruppen abhängig ist. Das schwächere Sorptionspotential

¹³ Waren mehr als 90% oder weniger als 10% des Analyten sorbiert, wurde kein K_d -Wert berechnet.

der verzweigten PFOS-Isomere im Vergleich zum linearen PFOS deutet jedoch auch auf einen Einfluss der Molekülstruktur hin, d.h. lineare Moleküle zeigen hier eine stärkere Sorption als die verzweigten Moleküle.

Es konnten K_d -Werte zwischen 0,3 L/kg, was gemäß OECD-Definition die Untergrenze der Methode darstellt, und 86 L/kg bestimmt werden. Substanzen mit K_d -Werten unter 1 L/kg gelten als mobil (OECD 2000); K_d -Werte zwischen 70 und 5000 L/kg sprechen für eine Immobilität der Substanzen im Boden (Tolls 2001).

4.3 Auswirkungen der verschiedenen Stufen einer Abwasserreinigungsanlage auf den Gehalt an PFAS in Deponiesickerwasser

4.3.1 Einleitung

PFAS werden in einer Vielzahl von Bedarfsgegenständen und Produkten verarbeitet und letztlich mit diesen auf Deponien entsorgt. Dringt Wasser aus Niederschlägen oder biochemischen Prozessen durch einen Deponiekörper, kommt es mit diversen Materialien in Kontakt und kann PFAS aus ihnen aufnehmen. Das aus dem Deponiekörper austretende Sickerwasser wird unterhalb der Deponie durch eine Basisabdichtung aufgefangen und gesammelt, um eine Verschmutzung des Grundwassers zu vermeiden. Dieses Sickerwasser wird direkt über das öffentliche Kanalnetz zur nächsten Kläranlage geleitet oder, bei manchen Deponien, zunächst vorgereinigt. Deponiesickerwasser stellt somit eine bedeutende Punktquelle für PFAS dar (Busch et al. 2010).

Ein Großteil der so in den Wasserkreislauf gelangten PFAS ist chemisch inert und nach derzeitiger Kenntnis nicht biologisch abbaubar. Eine Entfernung von PFAS aus dem Wasserkreislauf ist daher vornehmlich über Sorptionsprozesse, z.B. Aktivkohleadsorption, möglich (Eschauzier et al. 2011). Durch die gängigen Reinigungsstufen einer Kläranlage, wie mechanische Reinigung und Sedimentation, biologischer Abbau oder eventuell Flockung/Fällung können wasserlösliche PFAS kaum aus dem Abwasser entfernt werden. Vergleiche von Zu- und Ablaufkonzentrationen von PFAS in Kläranlagen wie sie z.B. von Guo et al. (Guo et al. 2010) durchgeführt wurden, zeigen durchschnittlich keine Konzentrationsabnahme. Die Abläufe von Kläranlagen enthalten daher oft erhebliche Mengen - meist in Bereichen zwischen 30 ng/L und 300 ng/L - sowohl lang- als auch kurzketziger PFAS (Ahrens et al. 2009a). Weiterführende Reinigungsprozesse als in Kläranlagen kommen bei der Trinkwasseraufbereitung zum Einsatz. Hier werden Verfahren wie Filtration, Chlorung oder Ozonierung genutzt. Die Wirkung dieser Prozesse auf die Eliminierung von PFAS ist sehr unterschiedlich (Rumsby et al. 2009). Chlorung und Ozonierung scheinen keinen Einfluss auf die PFAS-Konzentrationen zu haben (Takagi et al. 2011; Loos et al. 2007). Membranverfahren wie Nanofiltration oder Umkehrosmose können effektiv PFAS zurückhalten, wenn die Porengröße der Membran

klein genug gewählt wird (Molecular Weight Cut-Off kleiner 200 Da; Thompson et al. 2011; Busch et al. 2010; Tang et al. 2007). Die Effektivität einer Aktivkohleadsorption scheint von verschiedenen Faktoren abzuhängen. Frisch regenerierte Aktivkohle und lange Verweilzeiten führen zu einer verbesserten Abwasserreinigung. Ferner werden langkettige PFAS leichter an Aktivkohle gebunden als kurzkettige (Takagi et al. 2011; Hansen et al. 2010).

Zur Ermittlung der Sorptionseigenschaften ausgewählter PFAS (vgl. Tabelle 3-1) sollte nach der Untersuchung des Sickerverhaltens (vgl. Abschnitt 4.1 Sickerverhalten) und der Sorptionskoeffizienten (vgl. Abschnitt 4.2 Verteilungskoeffizient K_d) die Wirkung der verschiedenen Reinigungsstufen einer Abwasserreinigungsanlage auf die Entfernung von PFAS aus Deponiesickerwasser gepüft werden. Dazu wurden an verschiedenen Reinigungsstufen der Anlage Wasserproben entnommen und der Gehalt von 14 PFAS bestimmt. Durch den Vergleich der PFAS-Konzentrationen vor und nach den unterschiedlichen Stufen der Abwasserreinigungsanlage, z.B. der Aktivkohleadsorption, kann die Effektivität dieses Reinigungsschrittes bestimmt werden.

4.3.2 Anlagenbeschreibung

Die Auswirkungen der verschiedenen Stufen einer Abwasserreinigungsanlage auf den Gehalt an PFAS in Deponiesickerwasser wurden in einer hessischen Deponie untersucht. Bei der Anlage handelt es sich um eine Deponie der Klassen I und II, auf der nicht gefährliche Abfälle der Kategorien Hausmüll, Bauschutt, Industrie- und Gewerbeabfälle deponiert werden. Die Größe der genehmigten Ablagerungsfläche beträgt 27 ha. Die Deponie verfügt über eine Basisabdichtung wie sie gemäß Deponieverordnung für Deponiekategorie II vorgeschrieben ist. Eine Oberflächenabdichtung ist nur teilweise vorhanden, sodass bei einem Großteil der Deponiefläche Niederschlagswasser auf der offenen Fläche versickern kann. Die Basisabdichtung besteht aus einer geologischen Barriere (ein Lehmboden), einer mineralischen Abdichtungsschicht, Kunststoffdichtungsbahnen und einer Entwässerungs-/Drainageschicht. Die letztgenannte Schicht ist mit Drainageelementen und Sickerwasserrohren zur Sammlung und Ableitung des Sickerwassers ausgestattet. Das Sickerwasser wird in Abwasserströmen gebündelt und über einen Sammelablauf einem Speicherbecken zugeführt. Damit ist es möglich, Schwankungen in der Sickerwassermenge auszugleichen und die nachgeschaltete Abwasserreinigungsanlage mit einer relativ konstanten Leistung zu betreiben. Die Sickerwassermengen betragen im Jahr 2010 etwa 62000 m³ und 68000 m³ im Jahr 2011.

Die Abwasserreinigungsanlage beinhaltet eine Behälterbiologie, eine Ultrafiltration und einen Reinigungsschritt durch Aktivkohleadsorption (Abbildung 4-11). Des Weiteren enthält die Anlage eine den biologischen Stufen nachgeschaltete Abluftreinigung und eine sogenannte temporäre Aktivkohleadsorption, durch die das Sickerwasser geleitet wird, wenn die anfallenden Sickerwassermengen die Kapazität der Anlage temporär übersteigen. Das Sickerwasser aus dem Speicherbecken wird bis zu einer Menge von 115 m³/Tag der oben beschriebenen Hauptanlage zugeführt. Was über diese Menge

hinausgeht, wird der temporären Anlage zugeführt und ausschließlich über einen Aktivkohleadsorptionsschritt gereinigt.

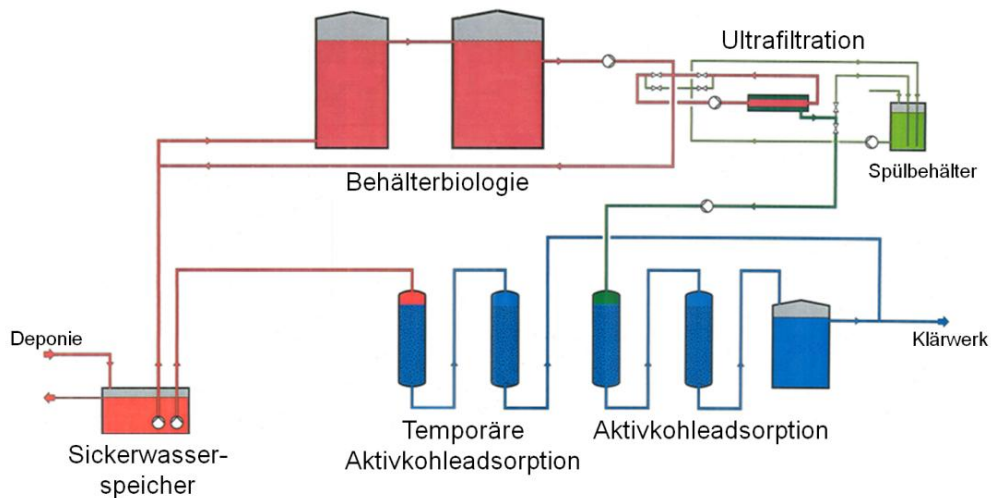


Abbildung 4-11: Schema der Abwasserreinigungsanlage der Mülldeponie

(Quelle: interne Dokumentation der Deponie, modifiziert)

In der sogenannten biologischen Stufe werden organische Bestandteile des Sickerwassers mithilfe von Bakterien abgebaut. Dazu wird das Sickerwasser bei der Nitrifikation mit Sauerstoff belüftet und das im Sickerwasser enthaltene Ammonium zu Nitrat umgesetzt. In der sauerstofffreien Denitrifikation wird das Nitrat in elementaren Stickstoff umgewandelt. Der anfallende Klärschlamm wird über die kommunale Kläranlage entsorgt. Zur Trennung des Schlamm-/Wassergemisches ist der biologischen Reinigung eine Ultrafiltration nachgeschaltet. Hier werden Partikel $> 0,1 \mu\text{m}$ mittels Membranfiltration von der wässrigen Phase abgetrennt und wieder der biologischen Stufe zugeführt. Das Wasser wird anschließend durch zwei je 26 m^3 fassende Tanks mit Aktivkohle gepumpt. Die Aktivkohle wird regelmäßig regeneriert. Das so vorgereinigte Sickerwasser wird schließlich über das öffentliche Kanalnetz in die kommunale Kläranlage geleitet.

Von Dezember 2010 bis September 2012 wurden monatlich Stichproben an folgenden vier Stufen der Sickerwasserreinigungsanlage entnommen:

- Zulauf zur Sickerwasserreinigungsanlage
- Nach der Ultrafiltration
- Nach der Aktivkohleadsorption (stationär)
- Nach der Aktivkohleadsorption (temporär)

Die insgesamt 88 Stichproben (je vier Entnahmepunkte über 22 Monate) wurden an den jeweiligen Entnahmepunkten in 250 mL PE-Flaschen abgefüllt und bis zur Analyse in

einer abgedunkelten Klimakammer bei +6 °C gelagert. Die Analytik erfolgte nach Direktinjektion (vgl. 3.2.4 Probenvorbereitung). Wegen der starken Matrixbelastung konnten lediglich die 14 perfluorierten Säuren (PFAA) ausgewertet werden¹⁴.

4.3.3 Ergebnisse

Im ungereinigten Deponiesickerwasser des Zulaufs zur Abwasserreinigungsanlage konnten hauptsächlich kurzkettige PFAS, in acht der 22 Proben (entspricht 36%) aber auch langkettige PFAS mit bis zu neun perfluorierten Kohlenstoffatomen, wie PFNA oder PFDA, nachgewiesen werden. Die höchste gemessene Konzentration lag bei 9,2 µg/L für PFBS. Die ausführliche Ergebnistabelle ist im Anhang (Tabelle A-2) aufgeführt. Die arithmetischen Mittelwerte und Bereiche, in denen sich die Ergebnisse befanden (Spannweiten) sind in Tabelle 4-5 dargestellt. Mittelwerte wurden nicht berechnet, wenn mehr als die Hälfte der Proben Ergebnisse unterhalb der BG von 0,2 µg/L aufwiesen. Die Konzentrationen von PFBA, PFPeA, PFHxA, PFOA und PFBS lagen bei über 50% der Proben oberhalb der BG von 0,2 µg/L, sodass nur für diese Analyten Mittelwerte berechnet und diese zur Auswertung herangezogen wurden.

Tabelle 4-5: Arithmetische Mittelwerte und Spannweiten der Konzentrationen der gemessenen PFAS an verschiedenen Entnahmepunkten der Abwasserreinigungsanlage in µg/L.

Anzahl perfluorierter C-Atome:	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUGA	PFDoA	PFTeDA	PFBS	PFHxS	PFOS	PFDS
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13	4	6	8	10
Zulauf [µg/L]	1,6	0,5	0,9	< 0,2	0,9	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	5,1	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Range	0,7-2,6	<0,2-1,4	0,5-1,5	<0,2-0,3	0,4-1,2	<0,2-0,7	<0,2-0,2	<0,2	<0,2	<0,2	2,5-9,2	<0,2-0,3	<0,2-1,0	<0,2
nach UF [µg/L]	1,4	0,4	1,0	< 0,2	0,8	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	4,4	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Range	0,7-2,5	<0,2-0,6	0,6-2,0	<0,2-0,3	0,4-1,1	<0,2-0,5	<0,2-0,2	<0,2	<0,2	<0,2	2,3-8,0	<0,2-0,3	<0,2-0,6	<0,2
nach AK stationär [µg/L]	1,0	0,3	0,5	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	1,6	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Range	0,6-1,5	<0,2-0,6	<0,2-1,0	<0,2	<0,2-0,6	<0,2-0,3	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2-3,2	<0,2-0,3	<0,2-0,5	<0,2
nach AK temporär [µg/L]	1,0	0,2	0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,4	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Range	<0,2-1,9	<0,2-0,5	<0,2-0,7	<0,2	<0,2-0,2	<0,2-0,5	<0,2-0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2-2,3	<0,2-0,3	<0,2-0,5	<0,2

Mittelwert über 22 Monate

Mittelwertbildung mit halber BG; wenn mehr als die Hälfte der Proben <BG wurde kein Mittelwert gebildet.

UF: Ultrafiltration

AK: Aktivkohle

¹⁴ Die Analytik der polyfluorierten Säuren und des Sulfonsäureamids (vgl. Tabelle 3-1) ist weniger robust als die der perfluorierten Säuren; aufgrund der außergewöhnlich starken Matrixbelastung des Abwassers konnten für diese Analyten keine validen Ergebnisse erzielt werden.

Die Reinigungsleistung der jeweiligen Reinigungsstufe wurde als die prozentuale Abnahme der PFAS-Konzentrationen gegenüber dem Zulauf aus den Mittelwerten der Konzentrationen wie sie in Tabelle 4-5 angegeben sind berechnet (Abbildung 4-12). Die Reinigungswirkung der biologischen Stufe und der Ultrafiltration beträgt je nach Analyt zwischen 14% und -8% (eine negative Reinigungswirkung bedeutet also eine Zunahme der Konzentration, siehe 4.3.4 Diskussion). Die Aktivkohleadsorption in der stationären Anlage hat eine Reinigungswirkung von 26% für PFBA, 34% für PFPeA, 45% für PFHxA, 64% für PFBS und von 87% bis 100% für PFOA (die PFOA-Konzentrationen nach AK war unterhalb der BG).

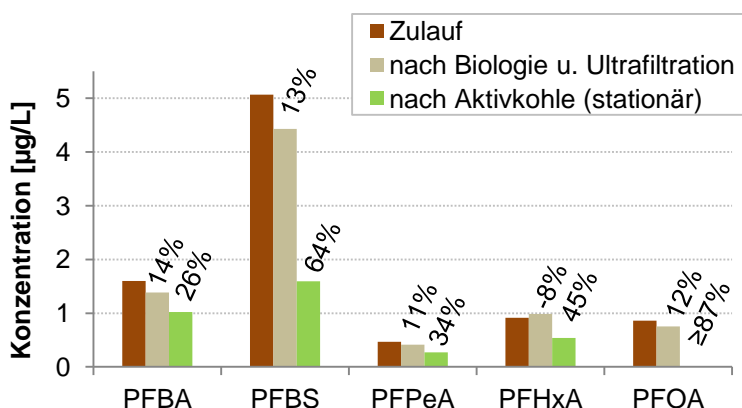


Abbildung 4-12: PFAS Konzentrationen in ungereinigtem Deponie-sickerwasser (Zulauf) und nach den Reinigungsschritten (Biologische Stufe mit Ultrafiltration und Aktivkohleadsorption) in µg/L.

Die Reinigungsleistung ist als Prozentsatz der Zulaufkonzentration angegeben. Für die neun hier nicht dargestellten PFAS lagen mehr als 50% der Messwerte unterhalb der BG von 0,2 µg/L, weshalb keine Mittelwerte berechnet wurden.

Die Aktivkohleadsorption an der temporären Anlage (Wasser aus dem „Überlauf“, welches nicht der Biologie und Ultrafiltration zugeführt wurde) zeigt eine um durchschnittlich 19 Prozentpunkte bessere Reinigungswirkung als diejenige an der stationären Anlage.

Aus den Ergebnissen der 14 analysierten PFAS kann rückgeschlossen werden, dass im Jahr 2011 über das Sickerwasser mindestens 2,7 kg PFAS¹⁵ emittiert wurden. Das

¹⁵ Die hier angegebenen Emissionsmengen sind berechnet aus der Summe der 14 analysierten PFAS und den bekannten Jahresabflüssen. Es ist anzunehmen, dass zur Emission auch weitere, nicht analysierte PFAS beitragen und die Summe daher höher ist.

Wasser aus dem „Überlauf“, welches ohne die Sickerwasserreinigungsanlage zu passieren zur kommunalen Kläranlage geleitet wurde, wurde diesbezüglich nicht berücksichtigt. Ohne die Sickerwasserreinigungsanlage hätte die Emission mindestens 8,4 kg PFAS pro Jahr betragen.

4.3.4 Diskussion

Weder die biologische Stufe noch die Ultrafiltration der Abwasserreinigungsanlage hat großen Einfluss auf die PFAS-Konzentration im Deponiesickerwasser (Reinigungswirkung < 14%; vgl. Abbildung 4-12). Die untersuchten PFAS sind nicht biologisch abbaubar. Die Ultrafiltration hält die PFAS-Moleküle aufgrund der Porengröße von 0,1 µm nicht zurück. Ein Abbau von Vorläuferverbindungen, z.B. Fluortelomeralkoholen, zu PFAS, wie es in Kläranlagen teilweise zu beobachten ist (Becker et al. 2008; Sinclair und Kannan 2006), hat hier anscheinend nicht oder nur in geringem Ausmaß stattgefunden. Die Konzentrationen von PFHxA sind nach der biologischen Stufe und der Ultrafiltration teilweise höher als davor, was möglicherweise für eine Bildung von PFHxA aus Vorläuferverbindungen, z.B. 6:2 FTOH sprechen könnte (Zhao et al. 2013).

Die Reinigungswirkung der Aktivkohle ist insbesondere für länger-kettige PFAS effektiv: In den Proben, die nach der Aktivkohleadsorption entnommen wurden, konnten langkettige PFAS mit sechs und mehr perfluorierten Kohlenstoffatomen nur in einem geringen Anteil von 6% der Proben nachgewiesen werden (vgl. Tabelle A-2). Für die kurzkettigeren PFAS liegt die Reinigungsleistung zwischen 26% (PFBA) und 64% (PFBS) für die stationäre Aktivkohleadsorption und zwischen 39% (PFBA) und 93% (PFBS) für die temporäre Aktivkohleadsorption (vgl. auch Abbildung 4-12). Die beste Reinigungswirkung wurde jeweils für PFBS erzielt, der einzigen Sulfonsäure, die in diesem Experiment ausgewertet werden konnte¹⁶. Diese Beobachtung spricht für eine Abhängigkeit der Reinigungsleistung von der funktionellen Gruppe. Die bessere Reinigungsleistung der temporären Anlage gegenüber der stationären Anlage kann an der unterschiedlichen Auslastung der Anlagen liegen. In der temporären Anlage wird weniger Wasser gereinigt, weshalb die Aktivkohle hier eventuell unverbraucht ist. Verschiedene Arbeiten belegen eine deutlich bessere Reinigungswirkung von frischer Aktivkohle in Bezug auf PFOS und PFOA (Thompson et al. 2011; Takagi et al. 2011). Da keine Angaben über die Reinigungsintervalle der Aktivkohle in der Anlage vorliegen, kann diese Aussage nicht verifiziert werden. Ferner könnte eine geringere Auslastung der temporären Anlage längere Verweilzeiten des Wassers zur Folge haben, wodurch eventuell ebenfalls eine bessere Reinigungswirkung erzielt werden kann (Yu et al. 2009).

Das hier untersuchte Deponiesickerwasser ist hauptsächlich mit kurzkettigen PFAS wie PFBA, PFBS, PFPeA oder PFHxA belastet (Tabelle 4-5 und Abbildung 4-13). Dieses

¹⁶ Für die anderen PFSA lagen nicht genügend Ergebnisse über der BG von 0,2µg/L.

Ergebnis kann durch die niedrigen Adsorptionskoeffizienten erklärt werden, die den leichten Übergang kurzkettiger PFAS in die Wasserphase, unter anderem die des Sickerwassers, beschreiben (Abbildung 4-9). Die Leitsubstanz PFOA macht lediglich einen kleinen Teil (10%) der PFAS-Belastung des ungereinigten Deponiesickerwassers aus (Abbildung 4-13) und kann durch die Aktivkohlefilter mit hoher Effektivität entfernt werden. Die kurzkettigen PFAS hingegen lassen sich nur mit sehr geringer Effektivität durch die Sickerwasserreinigungsanlage entfernen und sind hauptsächlich für die PFAS-Gesamtbelastung des Deponiesickerwassers, welches die Reinigungsanlage verlässt, verantwortlich (Abbildung 4-13 rechts).

Über weitere PFAS, die eventuell in Konzentrationen unter 0,2 µg/L (BG bei Direktinjektion) im Deponiesickerwasser vorkommen, konnte wegen der hier angewendeten Methode keine Aussage getroffen werden.

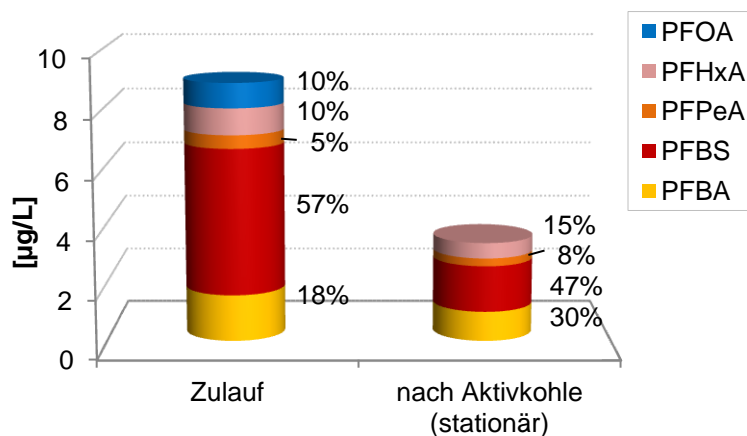


Abbildung 4-13: Anteil der verschiedenen PFAS an der Gesamtbelastung von Deponiesickerwasser im Zulauf zur Sickerwasserreinigungsanlage und nach der Aktivkohleadsorption, also beim Verlassen der Anlage.

4.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die Untersuchung der Bodenpassage von PFAS mithilfe der Sickerversuche zeigte, dass der Verbreitungsweg von PFAS über den Boden zum Grundwasser besonders für kurzkettige PFAS von Bedeutung ist. PFAS mit maximal fünf perfluorierten Kohlenstoffatomen können den Boden nahezu ohne Retention passieren. Mit jeder weiteren CF₂-Einheit erhöht sich das Sorptionspotential, die PFAS werden zunehmend retardiert (Abbildung 4-4). PFAS mit acht oder mehr perfluorierten Kohlenstoffatomen sorbieren stark am Boden und konnten im Versuch nach einem Versuchszeitraum von 140 Wochen nicht im Sickerwasser detektiert werden. Es besteht ein linearer Zusammenhang

zwischen der Anzahl der perfluorierten C-Atome und dem Sorptionspotential (Abbildung 4-10). Weiterhin wurde eine stärkere Sorption der PFSA im Vergleich zu den PFCA mit gleichlanger perfluorierter Kohlenstoffkette festgestellt. Neben der Kettenlänge und der funktionellen Gruppe scheint die Anwesenheit anderer sorbierender Substanzen Einfluss auf die Sorptionseigenschaften der PFAS zu haben. Die in dieser Arbeit bestimmten Sorptions- bzw. Verteilungskoeffizienten K_d und K_{oc} - dies sind gebräuchliche Größen um die Verteilung eines Stoffes zwischen Wasser und Boden zu beschreiben - stimmen mit den Ergebnissen der hier durchgeführten Sickerwasserversuche überein: Die kurzkettigen Verbindungen PFBA und PFPeA sorbierten unter keiner der gewählten Versuchsbedingungen an Boden, während die langkettigen Verbindungen PFDoDA und PFTeDA vollständig am Boden und/oder der PP-Oberfläche der Versuchsgefäße sorbierten (Abbildung 4-9). Die Tatsache, dass langkettige PFAS aus wässriger Lösung an die Gefäßwände sorbieren und somit der Lösung entzogen werden, ist ein Problem bei der Analytik dieser Verbindungen, das bei der Probenaufarbeitung und Messung bedacht werden sollte, z.B. durch Lagerung der Standards in Methanol.

Die hier vorgestellten Versuchsergebnisse, die sowohl eine Abhängigkeit der Sorption der PFAS von deren Kettenlänge als auch von der funktionellen Gruppe zeigen belegen, dass PFAS mindestens zwei Arten von Interaktionen mit dem Adsorbens eingehen: Hydrophobe Wechselwirkungen der fluorierten Kohlenstoffkette, z.B. mit dem organischen Kohlenstoff im Boden, und elektrostatische Wechselwirkungen der funktionellen Gruppe, z.B. mit den geladenen Tonmineralien des Bodens. Die Arbeiten anderer Autoren bestätigen diese Annahmen.

In Abhängigkeit der spezifischen Sorptionseigenschaften der PFAS wird in Wasseraufbereitungsprozessen, z.B. Aktivkohlefiltern, ein unterschiedlicher Reinigungsgrad erzielt. Schwach adsorbierende PFAS mit weniger als sechs perfluorierten Kohlenstoffatomen lassen sich nicht vollständig durch Aktivkohlefilter aus dem Wasser entfernen. So wurden in den hier untersuchten Deponiesickerwässern lediglich 26% des PFBA durch den Aktivkohlereinigungsschritt entfernt. Mit zunehmender Kettenlänge der PFAS steigt die Reinigungswirkung der Aktivkohlefilter. Über 87% der PFAS mit mehr als sechs perfluorierten Kohlenstoffatomen konnten in den hier untersuchten Proben durch AktivkohleadSORPTION aus dem Wasser entfernt werden (Tabelle 4-5).

In der vorliegenden Arbeit konnte eine Abhängigkeit der Verbreitung von PFAS in der Umwelt von deren Sorptionseigenschaften belegt werden. Je länger die perfluorierte Kohlenstoffkette der PFAS ist, desto stärker adsorbieren die Substanzen an Feststoffen wie Boden, Aktivkohle oder Gefäßwänden und desto weniger können sie über Wasser in der Umwelt verbreitet werden.

5 PFAS in verschiedenen wässrigen Umweltmatrizes

5.1 Einleitung

Wasser gilt nach derzeitigem Kenntnisstand, neben der Verbreitung flüchtiger Vorläuferverbindungen über die Luft (Prevedouros et al. 2006), als einer der Hauptverbreitungswege für PFAS (Armitage et al. 2009; Wania 2007). Die teils toxischen Verbindungen (vgl. Abschnitt 1.5 Toxikologie) wurden weltweit in Oberflächenwasser (Loos et al. 2010), Abwasser (Ahrens et al. 2009a), Grundwasser (Murakami et al. 2009a) und Trinkwasser (Mak et al. 2009), sowie in Regen und Schnee (Kim und Kannan 2007) nachgewiesen. Die ausschließlich anthropogenen PFAS besitzen teilweise Bioakkumulations- sowie Biomagnifikationspotential und sind bis zu einer Kettenlänge von acht perfluorierten Kohlenstoffatomen gut wasserlöslich (Conder et al. 2008; Prevedouros et al. 2006). Im Rohwasser vorhandene PFAS können durch gängige Trinkwasseraufbereitungstechniken wie Sandfiltration und Chlorierung kaum entfernt werden (Takagi et al. 2011; Loos et al. 2007).

Ein Ziel der Arbeit war es, für ausgewählte PFAS die Abhängigkeit der Umweltverbreitung von den physikalisch-chemischen Eigenschaften zu klären. Die Ergebnisse der verschiedenen durchgeführten Versuche zum Sorptionsverhalten der PFAS lassen vermuten, dass kurzkettige PFAS in der Umwelt sehr mobil sind und sich nicht oder nur schlecht durch Adsorption aus dem Wasser entfernen lassen (vgl. Abschnitt 4.4). Langkettige PFAS hingegen adsorbieren vergleichsweise stark; sie können bei Filterprozessen in der Trinkwasseraufbereitung oder bei der natürlichen Bodenpassage an Feststoffe adsorbieren und werden somit dem Wasserkreislauf entzogen. Diese These wurde durch die Analyse verschiedener wässriger Umweltmatrizes untersucht. Auch weitere Faktoren, z.B. die Art der funktionellen Gruppe oder die Anwesenheit anderer organischer Stoffe, wirken sich auf die Verteilung dieser Substanzen in der Umwelt aus.

Als ein möglicher Verbreitungsweg und offenbar bedeutende Punktquelle für PFAS (vgl. Abschnitt 4.3) wurde das Sickerwasser von verschiedenen Mülldeponien untersucht. Aus Abfällen können sich große Mengen PFAS im Niederschlagswasser lösen und durch Versickern in die Umwelt gelangen. Auch verschiedene andere Wasserarten wie Oberflächenwasser, Trinkwasser, Grundwasser und Mineralwasser wurden auf das Vorhandensein von PFAS hin untersucht. Durch die Untersuchung, welche PFAS sich in welchen Arten von Wasser nachweisen lassen, sollte es möglich sein, die Verbreitungswege verschiedener PFAS in der Umwelt nachvollziehen zu können. Dies kann dazu

beitragen, ein mögliches Gefährdungspotential für die Umwelt und die Nahrungsketten belastbarer als bisher abzuschätzen.

Im Rahmen des vorbeugenden gesundheitlichen Verbraucherschutzes wurden verschiedene, für den menschlichen Verzehr bestimmte Wässer auf ihren Gehalt an PFAS untersucht. Mineralwasser und Trinkwasser stellen einen nicht unerheblichen Teil der menschlichen Ernährung dar, sowohl direkt konsumiert als auch über die Nahrungszubereitung aufgenommen. Im Jahr 2009 wurden in der EU pro Kopf 104 Liter Trinkwasser aus Flaschen konsumiert (European Federation of Bottled Waters). Zwischen einer Verunreinigung von Trinkwasser mit PFOA und erhöhten PFOA-Konzentrationen im Blut besteht offenbar ein Zusammenhang (Bartell et al. 2010; Ericson et al. 2008a; Hölzer et al. 2008). Im folgenden Abschnitt wird daher auch auf den Beitrag von Wasser zur inneren humanen PFAS-Belastung eingegangen und ein mögliches, durch PFAS bedingtes gesundheitliches Risiko des Verbrauchers durch den Konsum von Mineralwasser und Trinkwasser abgeschätzt.

Das europäische Lebensmittelrecht definiert, dass natürliches Mineralwasser von ursprünglicher Reinheit ist und aus unterirdischen, vor Verunreinigungen geschützten Wasservorkommen stammt (RL 2009/54/EG). Quellwasser muss aus unterirdischen Vorkommen stammen, Trinkwasser wird hingegen auch aus Oberflächenwasser gewonnen. Obwohl Trinkwasser eines der am besten kontrollierten Lebensmittel in Europa ist, gibt es für PFAS im Trinkwasser bislang noch keine bindenden Grenzwerte, nur Empfehlungen für Richtwerte (UBA 2011; Drinking Water Inspectorate 2009).

Im Rahmen des Verbraucherschutzes wurden in der vorliegenden Arbeit, wegen des hohen Anteils von Mineralwasser innerhalb der Konsumgruppe der antialkoholischen Getränke in Mitteleuropa (European Federation of Bottled Waters), hauptsächlich Mineralwässer, jedoch auch Quellwässer, Rohwässer zur Mineralwasserherstellung und Trinkwässer beprobt und untersucht. Die Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt, eine mögliche Belastung des Menschen durch deren Konsum auf der Basis der empfohlenen TDI-Werte für PFAS diskutiert und mit Daten aus der Literatur verglichen.

5.2 Deponiesickerwasser

5.2.1 Probenbeschreibung

Im Jahr 2010 wurden 24 Stichproben aus 18 hessischen Deponien auf PFAS untersucht. Es handelte sich in fast allen Fällen um ungereinigtes Abwasser der gesamten Deponieanlage¹⁷. Vier der 18 Deponien wurden an mehreren Entnahmepunkten beprobt.

¹⁷ Die Proben trugen Bezeichnungen wie „Rohsickerwasser“, „Mischprobe der Sickerschächte“ oder „ungefiltertes Deponiewasser aus Auffangbassin“

Die stark verunreinigten Proben wurden sowohl per Direktinjektion als auch nach Aufreinigung einer geringen Menge Probe mittels SPE gemessen. Abhängig von der per Direktinjektion ermittelten Maximalkonzentration in der jeweiligen Probe wurden unterschiedliche Mengen Wasser angereichert, was zu unterschiedlichen BG führt (zwischen 10 ng/L und 200 ng/L statt sonst 1 ng/L, vgl. Abschnitt 3.2.4 Probenvorbereitung).

5.2.2 Ergebnisse

Keines der Deponiesickerwässer war frei von PFAS. Die kurzkettigen PFAS wurden deutlich häufiger und in höheren Konzentrationen nachgewiesen als die langkettigen PFAS. PFBA, mit nur drei perfluorierten Kohlenstoffatomen, war z.B. in 96% aller Proben nachzuweisen mit einer Maximalkonzentration von 45917 ng/L in der am stärksten belasteten Probe. PFAS mit zehn oder mehr perfluorierten Kohlenstoffatomen konnten nicht in Konzentrationen über 200 ng/L nachgewiesen werden. Die Summe der Konzentrationen der 17 analysierten Verbindungen beträgt in der am stärksten belasteten Probe 62441 ng/L. Mit Ausnahme dieser und einer lediglich gering belasteten Probe lagen die Summenkonzentrationen ca. zwischen 3000 ng/L und 34000 ng/L. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst, sowie ausführlich in Tabelle A-3 im Anhang aufgelistet.

5.3 Oberflächenwasser

5.3.1 Probenbeschreibung

Es wurden 72 Stichproben aus 29 verschiedenen hessischen Fließgewässern im Zeitraum von vier Jahren, von Januar 2008 bis September 2011, untersucht. Überwiegend wurden Gewässer beprobt, die einen hohen Abwasseranteil aufweisen.

5.3.2 Ergebnisse

In lediglich sechs der 72 Proben (entspricht 8%) konnten keine PFAS oberhalb der BG nachgewiesen werden. Die höchste Summenkonzentration (4132 ng/L) und die höchste Einzelkonzentration (2064 ng/L PFHxA) konnten in einem Wasser aus einem nordhessischen Bach nachgewiesen werden. Es gibt Hinweise darauf, dass die Kontamination von einem mit PFAS verunreinigtem Bodenverbesserer stammt, der auf den umliegenden Feldern ausgebracht wurde (Stahl, T., persönliche Mitteilung). In Oberflächengewässern konnten PFAS mit einer Kettenlänge von bis zu neun perfluorierten Kohlenstoffatomen nachgewiesen werden. Am häufigsten nachgewiesen wurden die Leitsubstanzen PFOA (in 83% der Proben) und PFOS (in 78% der Proben), sowie kurzkettige PFAS wie PFHxA in vergleichbar hohen Konzentrationen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst. Die Einzelergebnisse sind im Anhang in Tabelle A-4 zu finden.

Tabelle 5-1-1: Übersicht über die Ergebnisse einer Monitoringstudie verschiedener Wasserarten

Anzahl perfluorierter C-Atome:	FTBA	FFPeA	FFHxA	FFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	FTeDA	PFBS	FFHxS	PFOS	PFDS	H FFHpA	6:2 FTSA	FOSA
24 Deponiesickerwasserproben																	
Anteil der Proben > BG	96%	92%	92%	83%	88%	58%	42%	0%	0%	0%	88%	75%	83%	0%	63%	83%	0%
Median [ng/L]*	2920	590	1579	401	1160	25	39	-	-	-	2528	114	211	-	51	764	-
Maximalkonzentration [ng/L]	45917	1781	4256	961	3260	211	< 200	< 200	< 200	< 200	17686	537	1830	< 200	< 200	3200	< 200
72** Oberflächenwasserproben																	
Anteil der Proben > BG	72%	65%	79%	71%	83%	57%	40%	1%	1%	1%	49%	42%	76%	3%	4%	45%	10%
Median [ng/L]*	6,8	4,8	7,8	5,2	8,4	2,2	1,9	-	-	-	4,4	5,1	4,8	-	1,2	6,8	2,0
Maximalkonzentration [ng/L]	367	1004	2064	358	325	16	15	3,0	4,7	1,5	17	51	277	4,1	1,2	143	3,3
26 Trinkwasserproben																	
Anteil der Proben > BG	19%	19%	23%	12%	19%	4%	0%	0%	0%	0%	42%	12%	35%	0%	0%	4%	4%
Median [ng/L]*	2,0	2,0	2,0	1,5	2,6	1,4	-	-	-	-	2,7	1,1	1,3	-	-	1,5	1,1
Maximalkonzentration [ng/L]	4,4	5,2	6,4	1,5	6,1	1,4	< 1	< 1	< 1	< 1	5,8	12	4,7	< 1	< 1	1,5	1,1
277 Grundwasserproben																	
Anteil der Proben > BG	9%	8%	11%	8%	22%	1%	2%	0%	1%	0%	10%	10%	58%	0%	1%	34%	10%
Median [ng/L]*	4,2	5,9	3,4	2,5	2,8	-	-	-	-	-	1,6	2,7	1,5	-	-	1,7	1,0
Maximalkonzentration [ng/L]	44	48	45	10	21	6,4	7,1	< 1	1,9	3,4	13	72	50	< 1	1,6	10	15
119 Mineralwasserproben																	
Anteil der Proben > BG	n.a.	28%	0%	0%	26%	2%	0%	n.a.	0%	n.a.	16%	1%	9%	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Median [ng/L]*	-	1,7	-	-	1,6	-	-	-	-	-	2,6	-	1,5	-	-	-	-
Maximalkonzentration [ng/L]	-	7,8	< 1	< 1	3,7	3,3	< 1	-	< 1	-	13	1,4	6,0	-	-	-	-
14 Rohwasserproben																	
Anteil der Proben > BG	n.a.	64%	0%	0%	43%	0%	0%	n.a.	0%	n.a.	21%	0%	0%	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Median [ng/L]*	-	2,4	-	-	1,1	-	-	-	-	-	2,9	-	-	-	-	-	-
Maximalkonzentration [ng/L]	-	9,7	< 1	< 1	1,6	< 1	< 1	-	< 1	-	10	< 1	< 1	-	-	-	-
18 Quellwasserproben																	
Anteil der Proben > BG	n.a.	22%	0%	0%	22%	0%	0%	n.a.	0%	n.a.	6%	6%	0%	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Median [ng/L]*	-	2,3	-	-	1,4	-	-	-	-	-	3,2	2,3	-	-	-	-	-
Maximalkonzentration [ng/L]	-	4,5	< 1	< 1	7,4	< 1	< 1	-	< 1	-	3,2	2,3	< 1	-	-	-	-

n.a.: nicht analysiert

BG: Bestimmungsgrenze: 1 ng/L; bei Deponiesickerwasser zwischen 10 ng/L und 200 ng/L

*: Median der Konzentrationen >BG; der Median wurde nur berechnet, wenn mehr als 3% der Ergebnisse > BG waren

** : nur 49 Proben bei H FFHpA, 6:2 FTSA und FOSA

Für die Gewässer, die über den gesamten Untersuchungszeitraum von vier Jahren beprobt wurden, konnte keine Änderung des Substanzspektrums über die Zeit festgestellt werden.

5.4 Trinkwasser

5.4.1 Probenbeschreibung

Es wurden 24 hessische und 2 rheinland-pfälzische Trinkwasserproben im Zeitraum von 2009 bis 2011 untersucht. Es handelt sich um Stichproben von Leitungswasser verschiedener Haushalte. Die zuständigen Wasserwerke beziehen ihr Rohwasser aus Rheinuferfiltrat oder aus Quellen nahe liegender Wasservorkommen.

Zusätzlich wurden im Zeitraum von August 2008 bis Februar 2012 19 Trinkwasserproben aus Soest (im Regierungsbezirk Arnsberg, Einzugsgebiet der Möhne, Nordrhein-Westfalen) analysiert. Es handelt sich um Leitungswasserproben aus einem Privathaushalt.

5.4.2 Ergebnisse

54% aller Proben enthielten keine PFAS in Konzentrationen über 1 ng/L. Die höchste Einzelkonzentration konnte mit 12,1 ng/L für PFHxS gemessen werden. Die höchste Gesamtkonzentration (Summe der Konzentrationen der 17 analysierten Einzelverbindungen) betrug 43,8 ng/L. Kurzkettige PFAS wurden am häufigsten nachgewiesen. PFNA, mit acht perfluorierten Kohlenstoffatomen, konnte lediglich in einer Trinkwasserprobe detektiert werden, längerkettige PFAS wurden nicht nachgewiesen. Die Ergebnisse der Trinkwässer, mit Ausnahme der Proben aus Soest, sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst. Alle Ergebnisse sind im Anhang in Tabelle A-5 und Tabelle A-6 zu finden.

Die erste der Proben aus Soest, die etwa zwei Jahre nach dem Bekanntwerden der PFAS-Belastung in dieser Region genommen wurde, weist die höchsten Summen- sowie Einzelkonzentrationen auf. Die höchste Einzelkonzentration war hier 43 ng/L PFBA und die Gesamtkonzentration betrug 154 ng/L. Im Verlauf der dreieinhalbjährigen Probenahmen nahmen die Konzentrationen ab; die am geringsten belastete Probe aus dem Januar 2012 zeigte eine Gesamtkonzentration an PFAS von 34 ng/L (Abbildung 5-1; Tabelle A-6 im Anhang).

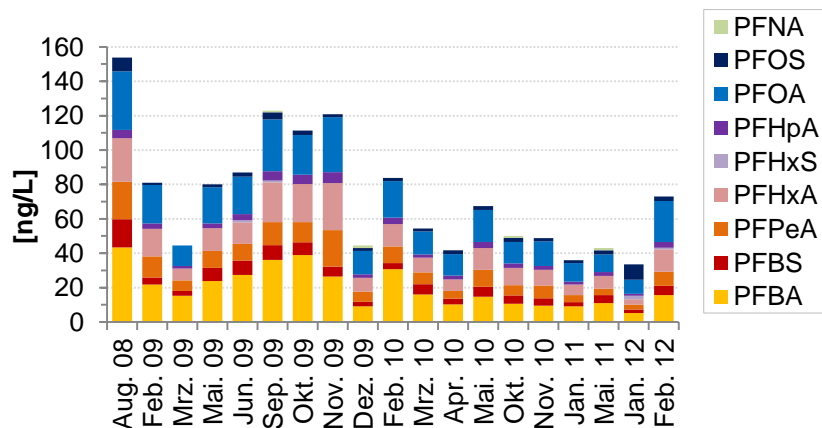


Abbildung 5-1: Summenkonzentrationen der Trinkwasserproben aus Soest in ng/L und Anteile der einzelnen PFAS

5.5 Grundwasser

5.5.1 Probenbeschreibung

Es wurden 277 Grundwasserproben aus Hessen analysiert. Die Proben stammen aus Monitoringprogrammen auf Grundlage der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) des Hessischen Landesamts für Umwelt und Geologie (HLUG) aus dem Jahr 2009.

5.5.2 Ergebnisse

In 81% aller Proben konnte mindestens eine PFAS-Einzelverbindung in Konzentrationen über 1 ng/L nachgewiesen werden. Die Summenkonzentrationen waren jedoch sehr gering, sie lagen lediglich in 13% aller Proben über 10 ng/L. Die höchste Summenkonzentration lag bei 151 ng/L und die höchste Einzelkonzentration wurde mit 72 ng/L für PFHxS gemessen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse findet sich in Tabelle 5-1, eine detaillierte Auflistung in Tabelle A-7 im Anhang.

5.6 Mineralwasser, Roh- und Quellwasser

5.6.1 Probenbeschreibung

Insgesamt wurden 151 Proben untersucht. Diese setzten sich zusammen aus 119 Mineralwasserproben aus Flaschen bzw. Fertigpackungen (76 davon aus Hessen, eine

aus Sachsen-Anhalt und 42 ausländische Mineralwässer), 18 Quellwasserproben (eine davon aus der Schweiz, eine aus Tschechien, alle anderen aus Hessen) und 14 Rohwasserproben zur Mineralwasserherstellung (davon sieben aus Hessen, drei aus Frankreich, vier aus Italien).

Diese Wasserproben wurden mit einem anderen Messsystem analysiert (vgl. Abschnitt 3.2.7 Analytik von Mineralwasserproben). Die BG betrug ebenfalls 1 ng/L bei allen Verbindungen. Es wurden methodenabhängig zehn perfluorierte Säuren erfasst: PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFDoDA, PFBS, PFHxS und PFOS.

5.6.2 Ergebnisse

Die nachgewiesenen Substanzen umfassen überwiegend die kurzkettigen PFAS (C4 – C7) sowie PFOS und PFOA. PFNA ist die einzige Verbindung mit einer Kettenlänge größer C8, die in zwei der 151 Proben oberhalb der BG nachgewiesen werden konnte. Eine Häufigkeitsverteilung der PFAS-Summenkonzentrationen (10 Komponenten) der insgesamt 119 untersuchten Mineralwasserproben ist in Abbildung 5-2 dargestellt. 49% aller Proben waren „unbelastet“, d.h. die Konzentration jeder gemessenen Komponente lag unterhalb der BG von 1 ng/L. Bei 41% der Proben wurden Konzentrationen zwischen 1 ng/L und 5 ng/L gefunden; die höchste gemessene Belastung einer Einzelprobe betrug 24,2 ng/L als Summe der 10 PFAS-Einzelkomponenten. Als die am häufigsten nachgewiesene Verbindung wurde PFPeA in 33 (28%) der Mineralwasserproben detektiert. Die höchste Einzelkonzentration wurde mit 13,3 ng/L PFBS in einem natürlichen Mineralwasser gefunden. In Mineral-, Quell- und Rohwasser konnten PFPeA und PFOA gefolgt von PFBS am häufigsten oberhalb der BG detektiert werden. So wurde z.B. in 64% aller Rohwasserproben PFPeA oberhalb der BG nachgewiesen. PFOS wurde in den untersuchten Quell- und Rohwasserproben nicht nachgewiesen, jedoch in 9% aller Mineralwasserproben. Die Ergebnisse der verschiedenen Wasserarten sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst, sowie ausführlich in Tabelle A-8 im Anhang aufgelistet.

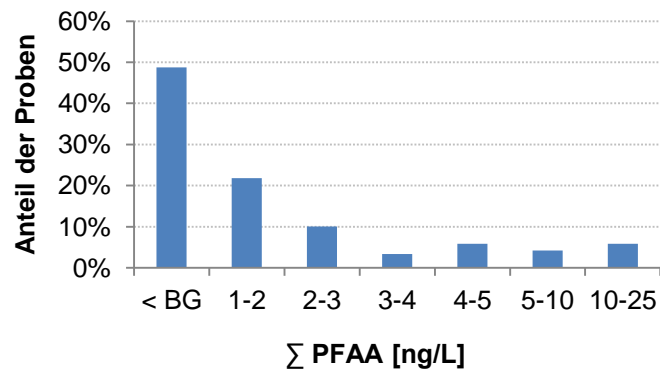


Abbildung 5-2: Häufigkeitsverteilung der PFAS-Summenkonzentrationen in 119 Mineralwasserproben.

Die Summenkonzentrationen wurden als Summe der Einzelkonzentrationen von PFBS, PFPeA, PFHxA, PFHxS, PFHpA, PFOA, PFOS, PFNA, PFDA und PFDoDA berechnet. Die BG betrug jeweils 1 ng/L.

5.7 Zusammenfassende Darstellung der PFAS-Konzentrationen in den untersuchten Wässern

Aufgrund unterschiedlicher Matrixbelastungen oder Anforderungen der Auftraggeber des Landeslabors wurden in den verschiedenen Wasserproben zwischen zehn und 17 PFAS analysiert. Um die Summenkonzentrationen vergleichen zu können, wurden in diesem Abschnitt 5.7 für alle Wasserarten die Summenkonzentrationen aus nur den zehn PFAS gebildet, die in allen Wasserarten gemessen wurden (PFBS, PFPeA, PFHxA, PFHxS, PFHpA, PFOA, PFOS, PFNA, PFDA und PFDoDA). Die Summen der PFAS-Konzentrationen der untersuchten Wasserarten sind in Abbildung 5-3 als Box-Plots dargestellt.

Die höchsten PFAS-Konzentrationen wurden mit bis zu 24760 ng/L in ungereinigten Deponiesickerwässern gemessen. Auch das gereinigte Deponiesickerwasser, welches nach der Sickerwasserreinigungsanlage entnommen wurde, weist noch Summenkonzentrationen von bis zu 5310 ng/L auf. Diese Ergebnisse zeigen, dass über Deponiesickerwässer vergleichsweise große Mengen PFAS in die Umwelt gelangen können (Tabelle A-2 und Tabelle A-3).

Oberflächengewässer, die direkt über Kläranlagen oder andere Punktquellen mit PFAS verunreinigt werden, weisen ebenfalls hohe Gehalte an PFAS auf. In Proben, die in der Nähe vermuteter Punktquellen genommen wurden, konnten Konzentrationen bis 3765 ng/L gemessen werden. In abwasserreichen Flüssen wurden Summenkonzentrationen im niedrigen dreistelligen ng/L-Bereich gefunden; in unbelasteten Flüssen und Bächen lagen die Summenkonzentrationen teils unter der Bestimmungsgrenze, teils bei wenigen ng/L (Tabelle A-4).

Trinkwässer, welche auch aus Oberflächenwasser gewonnen werden, wiesen Summenkonzentrationen von bis zu 39 ng/L auf. Nahe PFAS-Punktquellen, wie im Einzugsgebiet der Möhne, wurden auch Summenkonzentrationen von 110 ng/L erreicht. Diese Daten bestätigen, dass PFAS durch gängige Trinkwasseraufbereitungstechniken nicht immer vollständig aus dem Wasserkreislauf entfernt werden (Tabelle A-5 und Tabelle A-6).

In Grundwasserproben wurden PFAS-Summenkonzentrationen bis 135 ng/L gemessen, der Median liegt mit 1,4 ng/L jedoch nahe der Bestimmungsgrenze (Tabelle A-7).

In Mineralwässern, Roh- und Quellwässern wurden niedrige Konzentrationen von bis zu 24 ng/L gemessen (Tabelle A-8).

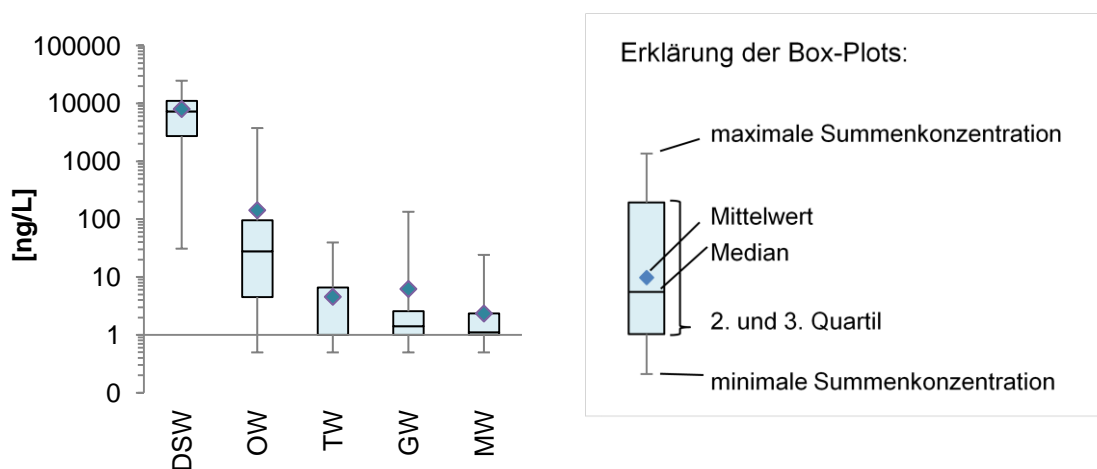


Abbildung 5-3: Darstellung der Summenkonzentrationen der verschiedenen Wasserarten in ng/L als Box-Plots.

Die Ordinatenachse ist logarithmisch skaliert. Die Summenkonzentrationen errechnen sich aus den gemessenen Einzelkonzentrationen von PFBS, PFPeA, PFHxA, PFHxS, PFHpA, PFOA, PFOS, PFNA, PFDA und PFDoDA. Das 2. und 3. Quartil beinhalten zusammen 50% der Daten. Die Minima liegen bei vier der fünf Wasserarten unter der BG von 1 ng/L. DSW: 24 Deponiesickerwässer; OW: 72 Oberflächenwässer; TW: 26 Trinkwässer ohne Proben aus Soest; GW: 277 Grundwässer; MW: 151 Mineral-, Roh- und Quellwässer

5.8 Versuch einer gesundheitlichen Bewertung

Von den verschiedenen analysierten wässrigen Matrizes sind Trinkwasser und Mineralwasser für die menschliche Ernährung relevant. Die Nahrung, inklusive Wasser, gilt als Hauptquelle für die humane innere Exposition gegenüber PFAS (Ericson et al. 2008a; Ericson et al. 2008b). Daher soll eine mögliche maximale tägliche Aufnahme von PFAS bei Konsum der hier untersuchten Wasserproben abgeschätzt und bewertet werden. Die

tägliche Aufnahme des Menschen von PFAS über Nahrungsmittel wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen auf der Basis der Messungen von PFOS und PFOA berechnet (Tabelle 5-2). Bisher fehlt es in der internationalen Literatur an Daten zu Mineralwasser, die auf der Basis einer hinreichend hohen Anzahl an Stichproben Modellrechnungen zur Abschätzung der Ausschöpfung des TDI gestatten. Auch beziehen sich die in der Literatur angegebenen Werte für die mögliche Aufnahme von PFAS über die Nahrung (Tabelle 5-2) lediglich auf PFOS und PFOA, die nach den hier erhaltenen Ergebnissen jedoch den geringeren Teil der PFAS-Gesamtbelastung des Mineralwassers ausmachen.

Der von der European Food Safety Authority vorgeschlagene TDI-Wert für PFOS ist 150 ng/kg Körpergewicht und Tag und für PFOA 1500 ng/kg Körpergewicht und Tag (EFSA 2008). Die am stärksten belastete untersuchte Wasserprobe, die für die menschliche Ernährung relevant ist, ist eine Trinkwasserprobe aus Soest mit einem Gehalt von 8 ng/L PFOS und 34 ng/L PFOA. Durch deren Konsum ergäben sich maximale Aufnahmemengen von 0,23 ng/kg Körpergewicht und Tag für PFOS und 0,97 ng/kg Körpergewicht und Tag für PFOA (Tabelle 5-2).

Die für diese Probe berechneten möglichen täglichen Aufnahmemengen für PFOS und PFOA liegen somit um mehrere Zehnerpotenzen unter den vorgeschlagenen TDI-Werten der EFSA und schöpfen diese zu weniger als 0,2% aus. Um eine 100%ige Ausschöpfung des TDI für PFOS zu erreichen, müsste ein erwachsener Mensch mit 70 kg Körpergewicht täglich 1313 Liter dieses Wassers konsumieren. Für einen Säugling mit 3 kg Körpergewicht wären es 56 Liter dieses Wassers. Um eine 100%ige Ausschöpfung des TDI für PFOA zu erreichen müssten von diesem Trinkwasser 3088 Liter pro Tag von einem Erwachsenen konsumiert werden bzw. 132 Liter von einem Säugling.

Die Wahrscheinlichkeit, durch den Konsum einer der hier untersuchten Wasserproben den vorgeschlagenen TDI für PFOS oder PFOA zu überschreiten, kann somit als vernachlässigbar bezeichnet werden; das heißt, dass eine gesundheitliche Gefährdung des Verbrauchers auf Grundlage der hier für PFOS und PFOA vorliegenden Daten auch unter Berücksichtigung der höchsten gemessenen Konzentrationen nicht anzunehmen ist. Aus den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wird allerdings deutlich, dass bei dem Versuch einer gesundheitlichen Bewertung auch die kürzerkettigen PFAS einbezogen werden müssten (Tabelle 5-2). Hier fehlen jedoch wegen mangelnder und/oder nicht veröffentlichter experimentell-toxikologischer Daten bislang TDI-Werte, weshalb sich die kurzkettingen PFAS derzeit einer gesundheitlichen Bewertung entziehen, obwohl sie im Vergleich zu PFOS und PFOA in teilweise deutlich höheren Konzentrationen gefunden wurden (vgl. Tabelle 4-5, Tabelle 5-1 und Abbildung 5-1).

Tabelle 5-2: Mögliche tägliche Aufnahme von PFAS über Wasser und andere Nahrungsmittel in ng/kg Körpergewicht und Tag.

Quelle	Datengrundlage	Ort der Studie	PFOS	PFOA	∑ PFAS*	berechnet mit
Ericson et al. 2008a	36 zusammengestellte Lebensmittelproben	Katalonien	1,06	nicht bestimmt		Mittelwert
UK FSA 2006	19 "total diet" Proben, jede davon bestehend aus 24 Proben	UK	100	70		Mittelwert
Thompsons et al. 2010	modelliert mit Serumlevel	Australien	2,7 oder 2,4	1,6 oder 1,3		Mittelwert; zwei verschiedene Beprobungszeiträume
Fromme et al. 2009	modellierte Daten; Aufnahme über Luft, Hausstaub, Lebensmittel und Trinkwasser	westliche Länder	8,8	12,6		höchste Konzentration
Fromme et al. 2009	modellierte Daten; Aufnahme nur über Trinkwasser	westliche Länder	0,13	0,09		höchste Konzentration
Ericson et al. 2008b	4 Trinkwasserproben (Leitungswasser)	Katalonien	0,025	0,18		höchste Konzentration
Kim et al. 2011	15 Trinkwasserproben (Leitungswasser)	Südkorea	0,08	0,73		höchste Konzentration
eigene Studie**	45 Trinkwasserproben (Leitungswasser)	Deutschland	0,23	0,97	3,69	höchste Konzentration
eigene Studie**	119 Mineralwasserproben	Deutschland	0,17	0,11	0,69	höchste Konzentration
eigene Studie**	14 Rohwasserproben	Deutschland	- ***	0,03	0,31	höchste Konzentration
eigene Studie**	18 Quellwasserproben	Deutschland	- ***	0,21	0,28	höchste Konzentration

*: Summe von 10 (bzw. 17 bei Trinkwasser) PFAS Einzelverbindungen, vgl. Text.

** : Die Werte aus diesen Untersuchungen errechnen sich aus den jeweils gefundenen Maximalkonzentrationen mit der Annahme, dass bei 70 kg Körpergewicht 2 L Wasser täglich konsumiert werden.

***: Es konnte kein PFOS oberhalb der BG nachgewiesen werden.

6 Mögliche Zusammenhänge zwischen dem Sorptionsverhalten der verschiedenen PFAS und deren Vorkommen in Wasser

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich kurzkettige PFAS, wie PFBS oder PFHxA, offenbar anders in der Umwelt verhalten als langkettige PFAS wie PFOS oder PFOA. Der Übergang von kurz- zu langkettig ist dabei fließend und schwer zu definieren, besonders da das Sorptionsverhalten nicht nur von der Länge der perfluorierten Kohlenstoffkette, sondern auch von anderen Faktoren wie der funktionellen Gruppe oder der Anwesenheit anderer sorbierender Substanzen abhängt. In den hier durchgeführten Versuchen zeigte sich, dass die unpolareren langkettigen PFAS mit mindestens acht perfluorierten Kohlenstoffatomen zum Teil starke adsorptive Wechselwirkungen im Kontakt mit Boden eingehen. Dies kann ihre Elution aus dem Boden ins Wasser verzögern oder gar verhindern. Kurzkettige PFAS mit weniger als sieben perfluorierten Kohlenstoffatomen sind weniger adsorptiv und deshalb mobiler. Sie können sich deshalb leichter über Wasser in der Umwelt verbreiten als die langkettigen PFAS. Die unterschiedlichen Sorptionseigenschaften der PFAS bedingen somit eine unterschiedliche Verteilung der Substanzen in der Umwelt, was durch die Untersuchungen verschiedener Wasserarten im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden konnte.

Die hier untersuchten Matrices Deponiesickerwasser, Grundwasser und Mineralwasser werden in erster Linie durch Versickerungsprozesse gebildet. Bei diesen Versickerungsprozessen können langkettige PFAS durch Sorption dem Wasser entzogen werden, die kurzkettigen PFAS bleiben in Lösung. Die Analysenergebnisse bestätigen diesen Zusammenhang: In Grund-, Mineral- und Deponiesickerwässern wurden vornehmlich kurzkettige PFAS nachgewiesen, die zu einem Großteil der PFAS-Belastung dieser Wasserarten beitragen (Abbildung 6-1, vgl. auch Tabelle 5-1). Dass diese mobilen Verbindungen auch in Grund- und Mineralwasser nachgewiesen werden, zeigt, dass kurzkettige PFAS offenbar auch durch tiefe Bodenschichten verlagert werden können. Die sogenannten „Leitsubstanzen“ PFOS und PFOA wurden zwar ebenfalls häufig nachgewiesen, jedoch oftmals in niedrigeren Konzentrationen als die kurzkettigen PFAS (vgl. Mediane in Tabelle 5-1).

6 Mögliche Zusammenhänge zwischen dem Sorptionsverhalten der verschiedenen PFAS und deren Vorkommen in Wasser

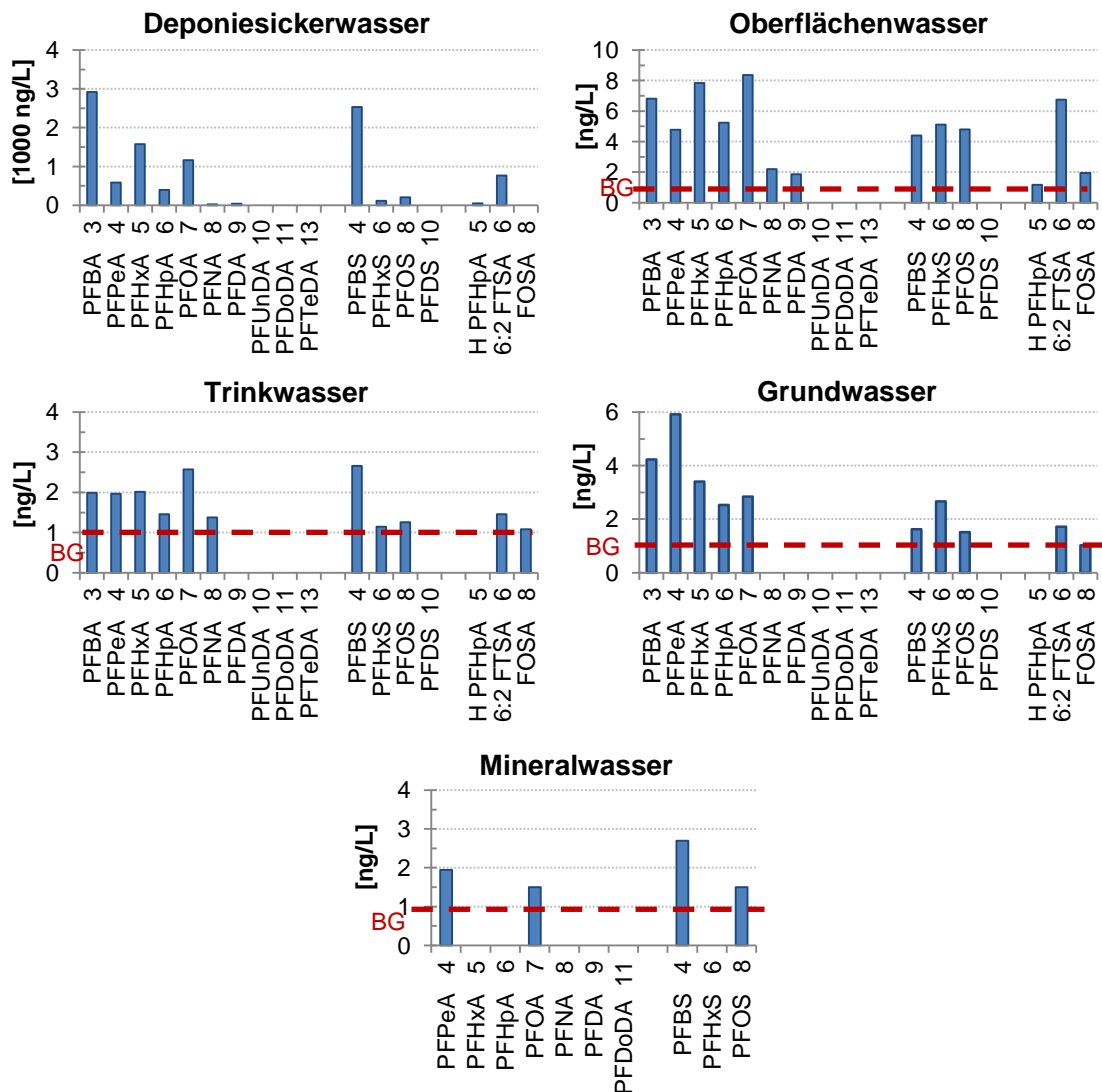


Abbildung 6-1: Mediankonzentrationen der untersuchten PFAS in den verschiedenen Wässern.

Die Anzahl der perfluorierten C-Atome ist unterhalb der Abszisse angegeben. Der Median wurde nur berechnet, wenn mehr als 3% der Ergebnisse > BG waren, vgl. auch Tabelle 5-1. BG: Bestimmungsgrenze von 1 ng/L, bei Deponiesickerwasser zwischen 10 ng/L und 200 ng/L. Untersucht wurden 24 Deponiesickerwässer, 72 Oberflächenwasserproben, 26 Trinkwasserproben, 277 Grundwasserproben, 119 Mineral-, 18 Quell- und 14 Rohwässer (die letztgenannten drei in einer Graphik unter "Mineralwasser" zusammengefasst).

Oberflächengewässer können direkt aus diversen Quellen, wie Kläranlagen oder Oberflächenabschwemmungen, mit PFAS verunreinigt werden. Daher sind hier auch länger-kettige PFAS mit bis zu neun perfluorierten Kohlenstoffatomen nachzuweisen

(Abbildung 6-1). PFAS mit mehr als neun perfluorierten Kohlenstoffatomen wurden, wie auch in den anderen untersuchten Wässern, nur selten gefunden (Abbildung 6-1); diese langkettigen PFAS adsorbieren stark an Feststoffen und liegen daher eher nicht in der Wasserphase vor. Das hier untersuchte Trinkwasser wurde teilweise auch aus Oberflächenwasser gewonnen. Hier sind PFAS mit drei bis acht perfluorierten Kohlenstoffatomen in Konzentrationen um 2 ng/L (<1 ng/L bis maximal 12 ng/L, vgl. Tabelle 5-1) zu finden. Der Nachweis von PFAS in Trinkwasser bestätigt, dass gängige Verfahren zur Trinkwasseraufbereitung PFAS offenbar nicht vollständig entfernen können. Die Analyse der Trinkwasserproben aus Soest zeigt, dass eine Ausbringung von verunreinigten sogenannten Bodenverbesserern für eine langanhaltende Verunreinigung der umliegenden Gewässer, in diesem Fall dem dort gewonnenen Trinkwasser, verantwortlich sein kann (Abbildung 5-1). Auch sechs Jahre nach dem Bekanntwerden der Verunreinigung können, im Vergleich zu anderen untersuchten Trinkwasserproben, vergleichsweise hohe Konzentrationen an PFAS mit bis zu 73 ng/L Summenkonzentration nachgewiesen werden. Dies spricht für eine Retention von PFAS im Boden über mehrere Jahre. Die Konzentrationen nahmen im Laufe der fast dreijährigen Beprobung um ca. 70% ab. Würde man versuchen, die Ergebnisse der Sickerwasserexperimente (vgl. Abschnitt 4.1) auf die dortige Situation zu übertragen, so wäre zu vermuten, dass sich in einigen Jahren längerkettige PFAS wie PFOS vermehrt aus dem Boden lösen und im Trinkwasser in höheren Konzentrationen zu finden sein werden.

7 Zusammenfassung

PFAS (= Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances) sind persistente organische Spurenstoffe, die weltweit in verschiedenen Umweltkompartimenten nachgewiesen werden konnten. Im Rahmen dieser Dissertation sollte die Frage geklärt werden, wie die physikalisch-chemischen Eigenschaften der PFAS - besonders ihre Sorption am Boden - ihr Verhalten und ihre Verbreitung in der Umwelt beeinflussen.

Dazu wurde zunächst eine Messmethode entwickelt, optimiert und validiert, mit der 17 per- und polyfluorierte Alkylverbindungen in einem Konzentrationsbereich von 1 ng/L bis mehreren µg/L erfasst und quantifiziert werden können.

Als ein möglicher Verbreitungsweg von PFAS in der Umwelt wurde die Verlagerung von PFAS durch den Boden zum Grundwasser im Labormaßstab nachgestellt und untersucht. Für diese Sickerwasserversuche wurden Kunststoffsäulen (5 cm x 60 cm) mit Standardboden befüllt und mit PFAS-Lösungen sowie kontaminiertem Klärschlamm dotiert. Die Säulen wurden regelmäßig manuell bewässert, um Niederschlagsereignisse zu simulieren. Das regelmäßig aufgefangene Sickerwasser wurde mittels LC-MS/MS auf PFAS analysiert. Die erfasste Sickergeschwindigkeit der PFAS hängt offenbar stark von der Länge der perfluorierten Kohlenstoffkette ab. PFAS mit bis zu fünf perfluorierten Kohlenstoffatomen können den Boden nahezu ohne Retention passieren, während PFAS mit acht oder mehr perfluorierten Kohlenstoffatomen stark am Boden sorbieren und auch nach Beendigung des Versuchs nach 140 Wochen nicht im Sickerwasser detektiert werden konnten. Weitere Parameter, die das Sickerverhalten beeinflussen können, sind z.B. die funktionelle Gruppe der PFAS (Carbonsäure, Sulfonsäure oder Sulfonsäureamid), der Gehalt des Bodens oder Klärschlammes an organischem Kohlenstoff und die Gegenwart anderer sorbierender Substanzen. Eine Massenbilanz zeigte, dass PFBA dann mit hoher Affinität an den Boden binden kann, wenn keine PFAS mit längerer Kohlenstoffkette zugegen sind. Lediglich 60% der dotierten PFBA-Menge konnte im Sickerwasser nachgewiesen werden. Die offenbar im Boden retardierte Restmenge begann erneut zu eluieren, als PFAS mit längerer Kohlenstoffkette oder Stearat zum Versuchsansatz gegeben wurden. Diese Befunde lassen darauf schließen, dass größere und lipophilere Moleküle kurzkettige PFAS von ihren Sorptionsstellen im Boden verdrängen können.

Um die Sorptionseigenschaften von PFAS untereinander oder mit denen anderer Kontaminanten vergleichen zu können, wurden die Sorptionskoeffizienten K_d und K_{oc} bestimmt, die hierfür eine gängige Größe darstellen. Die K_d -Werte stiegen mit zunehmender Anzahl perfluorierter C-Atome. Es konnten K_d -Werte zwischen 0,3 L/kg (für PFBS oder PFPeA, Untergrenze der Methode) und 86 L/kg (für PFUnDA) bestimmt werden.

Substanzen mit K_d -Werten unter 1 L/kg gelten als mobil. Die perfluorierten Sulfonsäuren adsorbieren stärker als die korrespondierenden Carbonsäuren. Weiterhin wurde eine stärkere Sorption beobachtet, wenn die K_d -Werte aus der Einzelsubstanz ermittelt wurden im Vergleich zur Bestimmung aus der PFAS-Mischung. Diese Ergebnisse stimmen mit denen der Sickerversuche überein.

Die beobachtete geringe Sorption kurzkettiger PFAS hat auch Auswirkungen auf die Reinigungswirkung von Wasseraufbereitungsprozessen, z.B. bei der Verwendung von Aktivkohlefiltern. Um diesen Zusammenhang zu untersuchen, wurden orientierend Wasserproben aus verschiedenen Stufen der Abwasserreinigungsanlage einer Mülldeponie untersucht. Die sogenannte biologische Stufe und die Ultrafiltration (Porengröße 0,1 μm) hatten kaum Einfluss auf den Gehalt an PFAS im Deponieabwasser. Die Reinigungswirkung der Aktivkohlefilter lag bei mindestens 87% für PFOA und zwischen 26% (PFBA) und 64% (PFBS) für die kurzkettigen PFAS. Langkettige PFAS konnten demnach gut aus dem Deponieabwasser entfernt werden, während kurzkettige PFAS nur teilweise an der Aktivkohle adsorbieren und somit nicht vollständig aus dem Abwasser entfernt werden konnten.

Über Deponiesickerwasser können offenbar große Mengen PFAS in die Umwelt gelangen. Es wurden Summenkonzentrationen von bis zu 62440 ng/L (Summe von 17 PFAS) in Deponiesickerwasser gemessen. Über Versickerungsprozesse oder Kläranlagen können PFAS auch in Grund- oder Oberflächenwasser gelangen. Die Untersuchung verschiedener Wässer auf PFAS sollte Auskunft über das reale Verteilungsmuster von PFAS in der Umwelt geben. Neben Deponiesickerwasser wurden Oberflächenwasser, Trinkwasser, Grund- und Mineralwasser auf ihre Gehalte an bis zu 17 PFAS untersucht. In Oberflächengewässern konnten Summenkonzentrationen zwischen wenigen ng/L und 4130 ng/L (Summe von 17 PFAS) gemessen werden. Diese hohen Konzentrationen wurden in Proben gemessen, die einen hohen Abwasseranteil bzw. PFAS-Punktquellen im Einzugsgebiet aufweisen. In Trink-, Grund- und Mineralwässern lagen die gemessenen Konzentrationen der einzelnen PFAS meist nahe der BG von 1 ng/L; Summenkonzentrationen erreichen bis zu 150 ng/L.

Die Analyse von Trink- und Mineralwässern als Wasser für den menschlichen Verzehr sollte Aussagen über die innere Exposition des Verbrauchers mit PFAS durch den Konsum von Wasser ermöglichen. Die von der EFSA vorgeschlagenen TDI-Werte (150 ng/kg Körpergewicht und Tag für PFOS bzw. 1500 ng/kg Körpergewicht und Tag für PFOA) würden auch durch Konsum der Mineral- oder Trinkwässer mit den höchsten hier gemessenen Konzentrationen zu weniger als 0,2% ausgeschöpft. Eine gesundheitliche Gefährdung der Verbraucher ist auf Grundlage dieser Daten somit nicht anzunehmen. Das Vorhandensein von PFAS in Trinkwasser zeigt jedoch, dass gängige Techniken zur Trinkwasseraufbereitung PFAS nicht immer vollständig aus dem Wasser entfernen können. Dieses Problem konnte ebenfalls an den Proben aus der Sickerwasserreinigungsanlage einer Mülldeponie beobachtet werden.

Die Ergebnisse der Sorptionsversuche wurden durch Monitoringergebnisse der verschiedenen Wasserproben unterstützt. Die Abhängigkeit des Sorptionsverhaltens der PFAS von der Länge der perfluorierten Kohlenstoffkette bedingt unterschiedliche Verteilungsmuster für die verschiedenen PFAS in der Umwelt. Je länger die perfluorierte Kohlenstoffkette ist, desto höher sind die Biokonzentrationsfaktoren (BCF) und desto größer ist die Tendenz, an Feststoffen zu sorbieren. Langkettige PFAS werden daher bei der Bodenpassage retardiert. Kurzkettige PFAS sind hingegen sehr mobil und können deshalb leicht in Grund-, Mineral- oder Sickerwasser gelangen. In diesen Wasserarten, die vornehmlich durch Versickerung gespeist werden, sind demnach kurzkettige PFAS für einen Großteil der PFAS-Belastung verantwortlich.

Bis vor wenigen Jahren wurden fast ausschließlich die beiden sogenannten Leitkomponenten PFOS und PFOA innerhalb der umfangreichen, nach derzeitiger Kenntnis mehr als 1000 Einzelkomponenten beinhaltenden Gruppe der PFAS analysiert. Die Konzentrationen der kurzkettigen PFAS, die inzwischen in der Industrie häufig als Ersatzstoffe für PFOS und PFOA eingesetzt werden, überschreiten in manchen Gewässern bereits die der beiden Leitkomponenten. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse verdeutlichen, dass eine Untersuchung von Wässern lediglich auf PFOS und PFOA nicht ausreicht, um verschiedene Wässer hinsichtlich einer möglichen PFAS-Belastung charakterisieren und bewerten zu können.

8 Summary

PFAS (= Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances) are persistent organic pollutants which can be found ubiquitously in different environmental compartments. In this thesis, the question should be clarified how the physico-chemical properties of the PFAS - in particular their sorption to soil - influences their behavior and their distribution in the environment.

For this purpose a method was developed, optimized and validated to determine both qualitatively and quantitatively 17 different per-and polyfluorinated alkyl compounds in the range of 1 ng/L to several µg/L.

In order to investigate the transport of PFAS in the environment, the transfer of PFAS through the soil into the groundwater was simulated and examined in the laboratory. For such leaching experiments, plastic columns (5 cm × 60 cm) were filled with standard soil and spiked with PFAS solutions or contaminated sewage sludge. The columns were watered regularly to simulate precipitation. The regularly collected leachate was analyzed by LC-MS/MS. The detected leaching velocity of the PFAS seems to depend strongly on the length of the perfluorinated carbon chain. PFAS with up to five perfluorinated carbon atoms may pass the ground with almost no retention. PFAS having eight or more perfluorinated carbon atoms absorb strongly to the soil and could not be detected in the leachate as long as the experiment was run (140 weeks). Other factors that additionally contribute to the leaching behavior are the functional group of the PFAS (e.g. carboxylic acid, sulfonic acid or sulfonamide), the organic carbon content of the soil and the presence of other adsorbates. A mass balance was set up which indicated that PFBA can bind strongly to the soil when no PFAS with longer carbon chains are present. Only 60% of the spiked PFBA amount was detected in the leachate. However, the retained material began to elute again as PFAS with a longer carbon chain or stearate were added. These findings suggest that larger and more lipophilic molecules could displace short-chain PFAS from their sorption sites in the soil.

In order to compare the sorption of different PFAS with each other or with those of other contaminants, the sorption coefficients K_d and K_{oc} were determined, which are common parameters for this purpose. The K_d values increased with increasing number of perfluorinated carbon atoms. K_d values between 0.3 L/kg (for PFBS or PFPeA, lower limit of the method) and 86 L/kg (for PFUnDA) could be determined. Substances with K_d values less than 1 L/kg are considered as mobile. The perfluorinated sulfonic acids adsorb more strongly than the corresponding carboxylic acids. Furthermore, a higher sorption was observed when the K_d values were determined from the single substance, in comparison

to the determination of the K_d out of the PFAS mixture. These results are consistent with those of the leaching experiments.

The observed low sorption of short-chain PFAS has also effects on the cleaning efficiency of some water treatment processes, such as activated carbon treatment. To investigate this relationship, water samples from various stages of a landfill leachate treatment plant were analyzed. The biological treatment and ultrafiltration (0.1 μm pore size) had hardly any influence on the concentration of PFAS in the landfill leachate. The cleaning efficiency of the activated carbon filter was between 26% (PFBA) and 64% (PFBS) for the short-chain PFAS and more than 87% for PFOA. Accordingly, long-chain PFAS could well be removed from the landfill leachates, while short-chain PFAS only partially adsorbed on the activated carbon and thus could not be completely removed from the wastewater.

With landfill leachates large amounts of PFAS can be released into the environment. Sum concentrations up to 62440 ng/L (sum of 17 PFAS) were measured in landfill leachates. PFAS in seepage water or in wastewater treatment plant effluents can reach surface- and groundwaters. The analysis of PFAS in various types of water should provide information on the real distribution patterns of PFAS in the environment. Therefore, in addition to leachate also surface water, drinking water, groundwater and mineral water were analyzed for their contents of up to 17 PFAS. In surface waters, total concentrations between a few ng/L and 4130 ng/L (sum of 17 PFAS) could be measured. These high concentrations were found in samples with a high percentage of wastewater discharge or with PFAS-point sources in the catchment area. In drinking water, groundwater and mineral waters, the measured concentrations of the individual PFAS were usually near the limit of detection of 1 ng/L with maximum total concentrations of 150 ng/L.

The analysis of drinking water and mineral water as water for human consumption should allow statements about the oral exposure of the consumer to PFAS by water consumption. The consumption of the mineral or drinking water with the highest measured concentrations would lead to a less than 0.2% exhaustion of the TDI values proposed by the EFSA (150 ng/kg body weight per day for PFOS and 1500 ng/kg body weight per day for PFOA). Therefore, a health risk for the consumer cannot be assumed on the basis of the available data. But the presence of PFAS in drinking water shows that common drinking water treatment processes cannot always remove PFAS completely as it has already been shown for the landfill leachate treatment plant.

The results of the sorption experiments were supported by the results of a water monitoring study. The dependency of the sorption strength on the length of PFAS' perfluorinated carbon chain results in different distribution patterns for different PFAS in the environment. The longer the perfluorinated carbon chain, the higher the bioconcentration factors (BCF) and the greater the tendency to adsorb to solids. Long chain PFAS are therefore retarded during soil passage. Short-chain PFAS are, however, very mobile and can reach groundwater or mineral water easily. In these types of water, which are primarily fed by seepage, short-chain PFAS are responsible for the majority of total PFAS concentration.

Until a few years ago, almost exclusively PFOS and PFOA were analyzed as lead substances in the extensive group of PFAS which consists of more than 1000 components. However, especially the concentrations of short-chain PFAS which today are often used in the industry as substitutes for PFOS and PFOA already exceed the concentrations of these two lead substances in some waters. The results presented here strongly support the development that the analysis of only PFOS and PFOA is not sufficient for evaluating the PFAS load in different types of water.

Literaturverzeichnis

- 3M Company, 2003. Environmental and Health Assessment Document for Perfluorooctane Sulfonate and its Salts. Herausgegeben von 3M Company.
- 3M Company, 1999. Fluorochemical use, distribution and release overview. USEPA Administrative Record AR226-0550. Available from: www.regulations.gov as document EPA-HQ-OPPT-2002-0051-0003.
- Ahrens, L., 2011. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *J. Environ. Monit.*, 13, 20–31.
- Ahrens, L., Felizeter, S., Sturm, R., Xie, Z., Ebinghaus, R., 2009a. Polyfluorinated compounds in waste water treatment plant effluents and surface waters along the River Elbe, Germany. *Mar Pollut Bull*, 58, 1326–1333.
- Ahrens, L., Plassmann, M., Xie, Z., Ebinghaus, R., 2009b. Determination of polyfluoroalkyl compounds in water and suspended particulate matter in the river Elbe and North Sea, Germany. *Front. Environ.Sci.Engin.China*, 3, 152–170.
- Ahrens, L., Yamashita, N., Yeung, L. W. Y., Taniyasu, S., Horii, Y., Lam, P. K. S., Ebinghaus, R., 2009c. Partitioning Behavior of Per- and Polyfluoroalkyl Compounds between Pore Water and Sediment in Two Sediment Cores from Tokyo Bay, Japan. *Environ Sci Technol*, 43, 6969–6975.
- Alzaga, R., Salgado-Petinal, C., Jover, E., Bayona, J. M., 2005. Development of a procedure for the determination of perfluorocarboxylic acids in sediments by pressurised fluid extraction, headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatographic-mass spectrometric determination. *J. Chromatogr. A*, 1083, 1–6.
- Arakaki, A., Ishii, Y., Tokuhisa, T., Murata, S., Sato, K., Sonoi, T. et al., 2010. Microbial biodegradation of a novel fluorotelomer alcohol, 1H,1H,2H,2H,8H,8H-perfluorododecanol, yields short fluorinated acids. *Appl. Microbiol. Biot.*, 88, 1193–1203.
- Armitage, J. M., MacLeod, M., Cousins, I. T., 2009. Comparative Assessment of the Global Fate and Transport Pathways of Long-Chain Perfluorocarboxylic Acids (PFCAs) and Perfluorocarboxylates (PFCs) Emitted from Direct Sources. *Environ Sci Technol*, 43, 5830–5836.
- Barkowski, D., 2007. Pilotuntersuchungen zu Vorkommen und Auswirkungen von perfluorierten Tensiden (PFT) in Abfällen, die der BioAbfV unterliegen. Abschlussbericht. Herausgegeben von Bezirksregierung Arnsberg - Institut für Umwelt-Analyse Projekt GmbH.
- Bartell, S. M., Calafat, A. M., Lyu, C., Kato, K., Ryan, P. B., Steenland, K., 2010. Rate of decline in serum PFOA concentrations after granular activated carbon filtration at two public water systems in Ohio and West Virginia. *Environ Health Perspect*, 118.

- Becker, A. M., Gerstmann, S., Frank, H., 2008. Perfluorooctane surfactants in waste waters, the major source of river pollution. *Chemosphere*, 72, 115–121.
- Bossi, R., Strand, J., Sortkjaer, O., Larsen, M. M., 2008. Perfluoroalkyl compounds in Danish wastewater treatment plants and aquatic environments. *Environ. Int.*, 34, 443–450.
- Brooke, D., Footitt, A., Nwaogu, T., 2004. Environmental Risk Evaluation Report: Perfluorooctanesulphonate (PFOS). Herausgegeben von Environment Agency UK.
- Buck, R. C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J. M., Cousins, I. T., Voogt, P. de et al., 2011. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Int. Environ. J. Ass. Man.*, 7, 513-541.
- Busch, J., Ahrens, L., Sturm, R., Ebinghaus, R., 2010. Polyfluoroalkyl compounds in landfill leachates. *Environ Poll*, 158, 1467–1471.
- Butenhoff, J. L., Chang, S.-C., Olsen, G. W., Thomford, P. J., 2012. Chronic dietary toxicity and carcinogenicity study with potassium perfluorooctanesulfonate in Sprague Dawley rats. *Toxicology*, 293, 1–15.
- Butt, C. M., Mabury, S. A., Kwan, M., Wang, X., Muir, D. C. G., 2008. Spatial trends of perfluoroalkyl compounds in ringed seals (*Phoca hispida*) from the Canadian Arctic. *Environ Toxicol Chem*, 27, 542–553.
- Chang, S.-C., Noker, P. E., Gorman, G. S., Gibson, S. J., Hart, J. A., Ehresman, D. J., Butenhoff, J. L., 2012. Comparative pharmacokinetics of perfluorooctanesulfonate (PFOS) in rats, mice, and monkeys. *Reproductive Toxicology*, 33, 428–440.
- Chengelis, C. P., Kirkpatrick, J. B., Myers, N. R., Shinohara, M., Stetson, P. L., Sved, D. W., 2009. Comparison of the toxicokinetic behavior of perfluorohexanoic acid (PFHxA) and nonafluorobutane-1-sulfonic acid (PFBS) in cynomolgus monkeys and rats. *Reprod Toxicol*, 27, 400–406.
- Conder, J. M., Hoke, R. A., Wolf, W. de, Russell, M. H., Buck, R. C., 2008. Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory lipophilic compounds. *Environ Sci Technol*, 42, 995–1003.
- Daikin Industries, 2009. Effort to reduce the Environmental Emissions of PFOA and to develop the Alternative Products. Contribution to the Workshop on Managing Perfluorinated Chemicals and Transitioning to Safer Alternatives. Geneva, Switzerland, 12-13 February 2009.
- Das, K. P., Grey, B. E., Zehr, R. D., Wood, C. R., Butenhoff, J. L., Chang, S.-C. et al., 2008. Effects of perfluorobutyrate exposure during pregnancy in the mouse. *Tox Sci*, 105, 173–181.
- Dietz, R., Bossi, R., Riget, F. F., Sonne, C., Born, E. W., 2008. Increasing perfluoroalkyl contaminants in east Greenland polar bears (*Ursus maritimus*): A new toxic threat to the Arctic bears. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 2701–2707.
- DIN 38407-42, 2011-03. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 42:

- Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest- Flüssig-Extraktion (F 42).
- Validierungsdokument zu DIN 38407-42 (Bestimmung ausgewählter polyfluorierter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion (F 42)) , 2011-10.
- Domingo, J. L., 2012. Health risks of dietary exposure to perfluorinated compounds. *Environ Int*, 40, 187–195.
- DWI (Drinking Water Inspectorate), 2009. Revision of guidance on the water supply (water quality) regulations 2000/2001 specific to PFOS and PFOA concentrations in drinking water. Information Letter 10/2009. Herausgegeben von Food and Rural Affairs Department for Environment.
- ECHA (European Chemicals Agency) 2013. Agreement of the member state committee on the identification of pentadecafluorooctanoic acid (PFOA) as a substance of very high concern. According to Articles 57 and 59 of Regulation (EC) 1907/2006.
- Ellis, D. A., Martin, J. W., Silva, A. O. de, Mabury, S. A., Hurley, M. D., Andersen, M. P., Wallington, T. J., 2004. Degradation of fluorotelomer alcohols: A likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids. *Environ Sci Technol*, 38, 3316–3321.
- Enevoldsen, R., Juhler, R. K., 2010. Perfluorinated compounds (PFCs) in groundwater and aqueous soil extracts: using inline SPE-LC-MS/MS for screening and sorption characterisation of perfluorooctane sulphonate and related compounds. *Anal. Bioanal. Chem.*, 398, 1161–1172.
- Ericson, I., Marti-Cid, R., Nadal, M., van Bavel, B., Lindstrom, G., Domingo, J. L., 2008a. Human exposure to perfluorinated chemicals through the diet: Intake of perfluorinated compounds in foods from the Catalan (Spain) Market. *J. Agric. Food Chem.*, 56, 1787–1794.
- Ericson, I., Nadal, M., van Bavel, B., Lindström, G., Domingo, J. L., 2008b. Levels of perfluorochemicals in water samples from Catalonia, Spain: is drinking water a significant contribution to human exposure. *Environ. Sci. Poll. Res.*, 614–619.
- Ericson Jogsten, I., Perello, G., Llebaria, X., Bigas, E., Marti-Cid, R., Karrman, A., Domingo, J. L., 2009. Exposure to perfluorinated compounds in Catalonia, Spain, through consumption of various raw and cooked foodstuffs, including packaged food. *Food Chem. Toxicol.*, 47, 1577–1583.
- Eschauzier, C., Beerendonk, E., Scholte-Veenendaal, P., Voogt, P. de, 2011. Impact of Treatment Processes on the Removal of Perfluoroalkyl Acids from the Drinking Water Production Chain. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 1708–1715.
- Eschauzier, C., Haftka, J., Stuyfzand, P. J., Voogt, P. de, 2010. Perfluorinated Compounds in Infiltrated River Rhine Water and Infiltrated Rainwater in Coastal Dunes. *Environ Sci Technol*, 44, 7450–7455.

- EU. Richtlinie 2009/54/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Juni 2009. über die Gewinnung von und den Handel mit natürlichen Mineralwässern, Nr. L 164/45.
- EU. Verordnung (EG) Nr. 440/2008 der Kommission vom 30. Mai 2008. zur Festlegung von Prüfmethode gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), Nr. L 142/1.
- EU. Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Agentur für chemische Stoffe, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission. VO (EG) 1907/2006, vom 30.12.2006, Nr. L 396/1.
- EU. Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 29. April 2004. über persistente organische Schadstoffe und zur Änderung der Richtlinie 79/117/EWG (zuletzt aktualisiert durch Verordnung (EU) Nr. 519/2012 der Kommission vom 19. Juni 2012).
- European Federation of Bottled Waters. Bottled waters facts. <http://efbw.eu>, zuletzt geprüft am 04.04.2013.
- European Food Safety Authority (EFSA), 2008. Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food chain on Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts. The EFSA Journal, 653, 1–131.
- Frömel, T., Knepper, T. P., 2010. Fluorotelomer ethoxylates: Sources of highly fluorinated environmental contaminants part I: Biotransformation. Chemosphere, 80, 1387–1392.
- Fromme, H., Tittlemier, S. A., Völkel, W., Wilhelm, M., Twardella, D., 2009. Perfluorinated compounds - Exposure assessment for the general population in western countries. Int J Hyg Environ Health, 212, 239–270.
- Gellrich, V., Brunn, H., Stahl, T., 2013. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in mineral water and tap water. J Environ Sci Health A, 48, 129–135.
- Gellrich, V., Knepper, T.P., 2012. Sorption and Leaching Behavior of Perfluorinated Compounds in Soil. In: Knepper, Thomas P.; Lange, Frank T. (Hg.): Polyfluorinated Chemicals and Transformation Products. Springer Berlin / Heidelberg (The Handbook of Environmental Chemistry), Bd. 17, 63–72.
- Gellrich, V., Stahl, T., Knepper, T. P., 2012. Behavior of perfluorinated compounds in soils during leaching experiments. Chemosphere, 87, 1052–1056.
- Giesy, J. P., Kannan, K., 2001. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. Environ Sci Technol, 35, 1339–1342.
- Guo, R., Sim, W. J., Lee, E. S., Lee, J. H., Oh, J. E., 2010. Evaluation of the fate of perfluoroalkyl compounds in wastewater treatment plants. Water Res, 44, 3476–3486.

- Han, X., Snow, T. A., Kemper, R. A., Jepson, G. W., 2003. Binding of perfluorooctanoic acid to rat and human plasma proteins. *Chem Res Toxicol*, 16, 775–781.
- Hansen, M. C., Borresen, M. H., Schlabach, M., Cornelissen, G., 2010. Sorption of perfluorinated compounds from contaminated water to activated carbon. *J Soils Sediments*, 10, 179–185.
- Higgins, C. P., Luthy, R. G., 2006. Sorption of Perfluorinated Surfactants on Sediments. *Environ Sci Technol*, 40, 7251–7256.
- Higgins, C. P., Field, J. A., Criddle, C. S., Luthy, R. G., 2005. Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge. *Environ Sci Technol*, 39, 3946–3956.
- Hölzer, J., Midasch, O., Rauchfuss, K., Kraft, M., Reupert, R., Angerer, J. et al., 2008. Biomonitoring of Perfluorinated Compounds in Children and Adults Exposed to Perfluorooctanoate-Contaminated Drinking Water. *Environ Health Perspect*, 16.
- Houde, M., Martin, J. W., Letcher, R. J., Solomon, K. R., Muir, D. C. G., 2006. Biological Monitoring of Polyfluoroalkyl Substances: A Review. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 3463–3473.
- Ishibashi, H., Iwata, H., Kim, E.-Y., Tao, L., Kannan, K., Amano, M. et al., 2008. Contamination and effects of perfluorochemicals in Baikal Seal (*Pusa sibirica*). 1. Residue level, tissue distribution, and temporal trend. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 2295–2301.
- Jogsten, I. E., Nadal, M., van Bavel, B., Lindstrom, G., Domingo, J. L., 2012. Per- and polyfluorinated compounds (PFCs) in house dust and indoor air in Catalonia, Spain: Implications for human exposure. *Environ. Int.*, 39, 172–180.
- Johnson, R. L., Anschutz, A. J., Smolen, J. M., Simcik, M. F., Penn, R. L., 2007. The adsorption of perfluorooctane sulfonate onto sand, clay, and iron oxide surfaces. *J. Chem. Eng. Data*, 52, 1165–1170.
- Käss, W., Behrens, H.; 1992. *Geohydrologische Markierungstechnik. Lehrbuch der Hydrogeologie, Bd.9.* Berlin/Stuttgart: Gebrüder Borntraeger.
- Kim, S.-K., Kho, Y. L., Shoeib, M., Kim, K.-S., Kim, K.-R., Park, J.-E., Shin, Y.-S., 2011. Occurrence of perfluorooctanoate and perfluorooctanesulfonate in the Korean water system: Implication to water intake exposure. *Environ Poll*, 159, 1167–1173.
- Kim, S.-K., Kannan, K., 2007. Perfluorinated acids in air, rain, snow, surface runoff, and lakes: Relative importance of pathways to contamination of urban lakes. *Environ Sci Technol*, 41, 8328–8334.
- Kissa, E.; 2001. *Fluorinated surfactants and repellents.* 2. ed., rev. and expanded. New York: Marcel Dekker (Surfactant science series, 97).
- Kromidas, S. (Hrsg.); 2006. *HPLC richtig optimiert. Ein Handbuch für Praktiker.* Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH.
- Lange, F., Schmidt, C., Brauch, H.-J., 2007. Perfluorierte Tenside: Der PFOS(Perfluoroctansulfonat)-Ersatzstoff PFBS (Perfluorbutansulfonat) beeinflusst

- zunehmend die Rohwasserqualität von Rheinwasserwerken. *GWF Wasser/Abwasser*, 148, 510–516.
- Lau, C., Anitole, K., Hodes, C., Lai, D., Pfahles-Hutchens, A., Seed, J., 2007. Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings. *Tox Sci*, 99, 366–394.
- Lechner, M., Knapp, H., 2011. Carryover of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from Soil to Plant and Distribution to the Different Plant Compartments Studied in Cultures of Carrots (*Daucus carota* ssp. *Sativus*), Potatoes (*Solanum tuberosum*), and Cucumbers (*Cucumis Sativus*). *J. Agric. Food Chem.*, 59, 11011–11018.
- Lee, H., D'eon, J., Mabury, S. A., 2010. Biodegradation of polyfluoroalkyl phosphates as a source of perfluorinated acids to the environment. *Environ Sci Technol*, 44.
- Llorca, M., Farre, M., Sebastian Tavano, M., Alonso, B., Koremblit, G., Barcelo, D., 2012. Fate of a broad spectrum of perfluorinated compounds in soils and biota from Tierra del Fuego and Antarctica. *Environ Poll*, 163, 158–166.
- Loos, R., Locoro, G., Contini, S., 2010. Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS2 analysis. *Water Res*, 44, 2325–2335.
- Loos, R., Wollgast, J., Huber, T., Hanke, G., 2007. Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylphenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy. *Anal. Bioanal. Chem.*, 387, 1469–1478.
- Maestri, L., Negri, S., Ferrari, M., Ghittori, S., Fabris, F., Danesino, P., Imbriani, M., 2006. Determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonate in human tissues by liquid chromatography/single quadrupole mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Sp*, 20, 2728–2734.
- Mak, Y. L., Taniyasu, S., Yeung, L. W., Lu, G. H., Jin, L., Yang, Y. L. et al., 2009. Perfluorinated Compounds in Tap Water from China and Several Other Countries. *Environ Sci Technol*, 43, 4824–4829.
- Moody, C. A., Hebert, G. N., Strauss, S. H., Field, J. A., 2003. Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA. *Journal of Environmental Monitoring*, 5, 341–345.
- Moody, C. A., Field, J. A., 1999. Determination of perfluorocarboxylates in groundwater impacted by fire-fighting activity. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2800–2806.
- Murakami, M., Kuroda, K., Sato, N., Fukushi, T., Takizawa, S., Takada, H., 2009a. Groundwater Pollution by Perfluorinated Surfactants in Tokyo. *Environ Sci Technol*, 43, 3480–3486.
- Murakami, M., Shinohara, H., Takada, H., 2009b. Evaluation of wastewater and street runoff as sources of perfluorinated surfactants (PFSSs). *Chemosphere*, 74, 487–493.

- Newsted, J. L., Beach, S. A., Gallagher, S. P., Giesy, J. P., 2008. Acute and chronic effects of perfluorobutane sulfonate (PFBS) on the mallard and northern bobwhite quail. *Arch Environ Contam Toxicol.*, 54, 535–545.
- Nilsson, H., Karrman, A., Westberg, H., Rotander, A., van Bavel, B., Lindstrom, G., 2010. A Time Trend Study of Significantly Elevated Perfluorocarboxylate Levels in Humans after Using Fluorinated Ski Wax. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 2150–2155.
- Noorlander, C. W., van Leeuwen, S. P., Biesebeek, J. D., Mengelers, M. J., Zeilmaker, M. J., 2011. Levels of Perfluorinated Compounds in Food and Dietary Intake of PFOS and PFOA in The Netherlands. *J. Agric. Food Chem.*, 59, 7496–7505.
- OECD, 2011. PFCS: Outcome of the 2009 Survey. OECD Environment, Health and Safety Publications, Series on Risk Management.
- OECD, 2007. Lists of PFOS, PFAS, PFOA, PFCA, related compounds and chemicals that may degrade to PFCA, 21.
- OECD, 2000. Test No. 106: Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method, 21.
- Oliaei, F., Kriens, D., Weber, R., Watson, A., 2012. PFOS and PFC releases and associated pollution from a PFC production plant in Minnesota (USA). *Environ Sci Pollut Res Int.*
- Olsen, G. W., Burriss, J. M., Ehresman, D. J., Froehlich, J. W., Am Seacat, Butenhoff, J. L., Zobel, L. R., 2007. Half-life of serum elimination of perfluorooctanesulfonate, perfluorohexanesulfonate, and perfluorooctanoate in retired fluorochemical production workers. *Environ Health Perspect*, 115, 1298–1305.
- Parsons, J. R., Saez, M., Dolfing, J., Voogt, P. de, 2008. Biodegradation of Perfluorinated Compounds. *Rev Environ Contam Toxicol.*, 196, 53–71.
- Paul, A. G., Jones, K. C., Sweetman, A. J., 2009. A First Global Production, Emission, And Environmental Inventory For Perfluorooctane Sulfonate. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 386–392.
- Phillips, M. M. M., Dinglasan-Panlilio, M. J. A., Mabury, S. A., Solomon, K. R., Sibley, P. K., 2007. Fluorotelomer acids are more toxic than perfluorinated acids. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 7159–7163.
- Prevedouros, K., Cousins, I. T., Buck, R. C., Korzeniowski, S. H., 2006. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environ Sci Technol*, 40, 32–44.
- Rayne, S., Forest, K., 2009. Perfluoroalkyl sulfonic and carboxylic acids: A critical review of physicochemical properties, levels and patterns in waters and wastewaters, and treatment methods. *J Environ Sci Health A*, 44, 1145–1199.
- Rayne, S., Forest, K., Friesen, K. J., 2009. Estimated bioconcentration factors (BCFs) for the C4 through C8 perfluorinated alkylsulfonic acid (PFSA) and alkylcarboxylic acid (PFCA) congeners. *J Environ Sci Health A*, 44, 598–604.
- Renner, R., 2006. The long and the short of perfluorinated replacements. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 12–13.

- Rhoads, K. R., Janssen, E. M. L., Luthy, R. G., Criddle, C. S., 2008. Aerobic biotransformation and fate of N-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (N-EtFOSE) in activated sludge. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 2873–2878.
- Ritter, S. K., 2010. Fluorochemicals go short. *Chem Eng News*, 88, 12–17.
- Rosen, M. B., Lau, C., Corton, J. C., 2009. Does Exposure to Perfluoroalkyl Acids Present a Risk to Human Health. *Tox Sci*, 111, 1–3.
- Rumsby, P. C., McLaughlin, C. L., Hall, T., 2009. Perfluorooctane sulphonate and perfluorooctanoic acid in drinking and environmental waters. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 367, 4119–4136.
- Russell, M. H., Berti, W. R., Szostek, B., Buck, R. C., 2008. Investigation of the biodegradation potential of a fluoroacrylate polymer product in aerobic soils. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 800–807.
- Rylander, C., Sandanger, T. M., Froyland, L., Lund, E., 2010. Dietary Patterns and Plasma Concentrations of Perfluorinated Compounds in 315 Norwegian Women: The NOWAC Postgenome Study. *Environ Sci Technol*, 44.
- Sinclair, E., Kannan, K., 2006. Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 1408–1414.
- Stahl, T., Riebe, R. A., Falk, S., Failing, K., Brunn, H., 2013. Long-Term Lysimeter Experiment To Investigate the Leaching of Perfluoroalkyl Substances (PFASs) and the Carry-over from Soil to Plants: Results of a Pilot Study. *J. Agric. Food Chem.*, 61, 1784–1793.
- Stahl, T., Falk, S., Failing, K., Berger, J., Georgii, S., Brunn, H., 2012. Perfluorooctanoic Acid and Perfluorooctane Sulfonate in Liver and Muscle Tissue from Wild Boar in Hesse, Germany. *Arch Environ Contam Toxicol.*, 62, 696–703.
- Stahl, T., Mattern, D., Brunn, H., 2011. Toxicology of perfluorinated compounds. *Environ Sci Europe*, 23, 38.
- Stahl, T., Heyn, J., Thiele, H., Hüther, J., Failing, K., Georgii, S., Brunn, H., 2009. Carryover of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from Soil to Plants. *Arch Environ Contam Toxicol.*, 57, 289–298.
- Takagi, S., Adachi, F., Miyano, K., Koizumi, Y., Tanaka, H., Watanabe, I. et al., 2011. Fate of Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in drinking water treatment processes. *Water Res*, 45, 3925–3932.
- Tang, C. Y., Fu, Q. S., Criddle, C. S., Leckie, J. O., 2007. Effect of Flux (Transmembrane Pressure) and Membrane Properties on Fouling and Rejection of Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes Treating Perfluorooctane Sulfonate Containing Wastewater. *Environ Sci Technol*, 41, 2008–2014.
- Thompson, J., Eaglesham, G., Reungoat, J., Poussade, Y., Bartkow, M., Lawrence, M., Mueller, J. F., 2011. Removal of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl acids at water reclamation plants in South East Queensland Australia. *Chemosphere*, 82, 9–17.

- Thompson, J., Lorber, M., Toms, L.-M. L., Kato, K., Calafat, A. M., Mueller, J. F., 2010. Use of simple pharmacokinetic modeling to characterize exposure of Australians to perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonic acid. *Environ Int*, 36.
- Johannes Tolls, 2001. Sorption of Veterinary Pharmaceuticals in Soils: A Review. *Environ Sci Technol*, 35, 3397-3406.
- Trudel, D., Horowitz, L., Wormuth, M., Scheringer, M., Cousins, I. T., Hungerbühler, K., 2008. Estimating consumer exposure to PFOS and PFOA. *Risk. Anal.*, 28, 251–269.
- UK FSA, 2006. Fluorinated chemicals: UK dietary intakes. Food survey information sheet 11/06. Herausgegeben von United Kingdom Food Standards Agency.
- Umweltbundesamt (UBA). Per- und polyfluorierte Chemikalien: C11-14-PFCA, PFOA und APFO. <http://www.reach-info.de/pfc.htm>, zuletzt geprüft am 04.04.2013.
- Umweltbundesamt (UBA), 2011. Grenzwerte, Leitwerte, Orientierungswerte, Maßnahmenwerte - Aktuelle Definitionen und Höchstwerte. Am 16.12.11 aktualisierte Fassung des Textes aus: *Bundesgesundheitsbl.* 52 (2009) 1202-1206.
- Umweltbundesamt (UBA), 2007. Perfluorierte Verbindungen: Falscher Alarm oder berechtigte Sorge?
- UNEP (United Nations Environment Programme). 2010. Stockholm Convention.
- UNEP (United Nations Environment Programme), 2006. Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its second meeting.
- US EPA; 2012. Perfluorooctyl Sulfonates and Long-Chain Perfluoroalkyl Carboxylate Chemical Substances; Proposed Significant New Use Rule. *Federal Register*, Vol. 77, Nr. 158.
- US EPA, 1999. Understanding variation in partition coefficient, K_d , values. Volume I: The K_d model, methods of measurement, and application of chemical reaction codes. Herausgegeben von US EPA.
- Vestergren, R., Berger, U., Glynn, A., Cousins, I. T., 2012. Dietary exposure to perfluoroalkyl acids for the Swedish population in 1999, 2005 and 2010. *Environ Int*, 49.
- Vierke, L., Staude, C., Biegel-Engler, A., Drost, W., Schulte, C., 2012. Perfluorooctanoic acid (PFOA) - main concerns and regulatory developments in Europe from an environmental point of view. *Environ Sci Europe*, 24, 16.
- Wang, N., Liu, J., Buck, R. C., Korzeniowski, S. H., Wolstenholme, B. W., Folsom, P. W., Sulecki, L. M., 2011a. 6:2 Fluorotelomer sulfonate aerobic biotransformation in activated sludge of waste water treatment plants. *Chemosphere*, 82, 853–858.
- Wang, T., Chen, C., Naile, J. E., Khim, J. S., Giesy, J. P., Lu, Y., 2011b. Perfluorinated Compounds in Water, Sediment and Soil from Guanting Reservoir, China. *B Environ Contam Tox*, 87, 74–79.
- Wang, Y., Fu, J., Wang, T., Liang, Y., Pan, Y., Cai, Y., Jiang, G., 2010. Distribution of Perfluorooctane Sulfonate and Other Perfluorochemicals in the Ambient Environment around a Manufacturing Facility in China. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 8062–8067.

- Wania, F., 2007. A Global Mass Balance Analysis of the Source of Perfluorocarboxylic Acids in the Arctic Ocean. *Environ Sci Technol*, 41, 4529–4535.
- Washington, J. W., Ellington, J. J., Jenkins, T. M., Evans, J. J., 2007. Analysis of perfluorinated carboxylic acids in soils: Detection and quantitation issues at low concentrations. *J. Chromatogr. A*, 1154, 111–120.
- Washington, J. W., Henderson, W. M., Ellington, J. J., Jenkins, T. M., Evans, J. J., 2008. Analysis of perfluorinated carboxylic acids in soils II: Optimization of chromatography and extraction. *J. Chromatogr. A*, 1181, 21–32.
- Weinfurter, K., Kördel, W., Bücking, M., 2008. Untersuchungen zum Übergang von PFT aus belasteten Böden in Pflanzen. *Bodenschutz*, 88–92.
- Wilhelm, M., Kraft, M., Rauchfuss, K., Hoelzer, J., 2008. Assessment and management of the first German case of a contamination with perfluorinated compounds (PFC) in the region Sauerland, North Rhine-Westphalia. *J.Toxicol.Env.Health Pt. a - current issues*, 71, 725–733.
- Yamashita, N., Kannan, K., Taniyasu, S., Horii, Y., Okazawa, T., Petrick, G., Gamo, T., 2004. Analysis of perfluorinated acids at parts-per-quadrillion levels in seawater using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 5522–5528.
- Yu, Q., Zhang, R., Deng, S., Huang, J., Yu, G., 2009. Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study. *Water Res*, 43, 1150–1158.
- Zhao, L., McCausland, P. K., Folsom, P. W., Wolstenholme, B. W., Sun, H., Wang, N., Buck, R. C., 2013. 6:2 Fluorotelomer alcohol aerobic biotransformation in activated sludge from two domestic wastewater treatment plants. *Chemosphere*, 92, 464–470.

Anhang

Tabelle A-1: Spezifikationen der in den Sickerversuchen verwendeten Klärschlämme

	\sum 13 PFAS [µg/kg TS]	TOC [%]	Trocken- masse [%]
Klärschlamm 1	190	7,0	31,2
Klärschlamm 2	160	14,2	19,6

Tabelle A-2: PFAS-Konzentrationen in Deponiesickerwasser von verschiedenen Entnahmestellen einer Abwasserreinigungsanlage in µg/L.

Probenahme- datum		PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTeDA	PFBS	PFHxS	PFOS	PFDS	Summe*
Dez 2010	Zulauf	2,0	<0,2	0,9	<0,2	0,9	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	3,0	<0,2	0,2	<0,2	6,9
	nach Ultrafiltration	1,5	<0,2	0,8	<0,2	0,7	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	3,1	<0,2	0,3	<0,2	6,4
	nach AK stationär	1,5	<0,2	0,4	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	1,4	<0,2	<0,2	<0,2	3,2
	nach AK temporär	1,3	<0,2	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,3	<0,2	<0,2	<0,2	1,9
Jan 2011	Zulauf	1,6	0,5	1,1	<0,2	1,0	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	5	<0,2	0,2	<0,2	9,5
	nach Ultrafiltration	1,4	0,4	1,2	<0,2	0,7	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	4,4	<0,2	0,2	<0,2	8,4
	nach AK stationär	1,0	0,3	0,5	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	1,6	<0,2	<0,2	<0,2	3,4
	nach AK temporär	1,0	0,2	0,7	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,4	<0,2	<0,2	<0,2	2,3
Feb 2011	Zulauf	1,7	0,7	1,3	<0,2	1,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	7,4	<0,2	<0,2	<0,2	12
	nach Ultrafiltration	0,9	0,4	1,4	<0,2	1,1	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	4,8	<0,2	<0,2	<0,2	8,5
	nach AK stationär	1,2	<0,2	0,3	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	1,3	<0,2	<0,2	<0,2	2,8
	nach AK temporär	0,3	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,3
Mrz 2011	Zulauf	1,2	<0,2	1,0	<0,2	0,8	<0,2	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	4,0	<0,2	<0,2	<0,2	7,2
	nach Ultrafiltration	1,4	0,6	0,9	<0,2	0,9	<0,2	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	2,9	<0,2	<0,2	<0,2	6,9
	nach AK stationär	0,7	0,2	0,4	<0,2	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	1,4	<0,2	<0,2	<0,2	3,0
	nach AK temporär	0,8	0,3	0,3	<0,2	<0,2	<0,2	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,5	<0,2	<0,2	<0,2	2,1
Apr 2011	Zulauf	0,8	<0,2	0,8	<0,2	1,1	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	4,6	<0,2	<0,2	<0,2	7,2
	nach Ultrafiltration	1,5	0,4	0,8	<0,2	0,9	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	4,3	<0,2	<0,2	<0,2	7,9
	nach AK stationär	1,4	0,4	0,3	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,5	<0,2	<0,2	<0,2	2,6
	nach AK temporär	0,3	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,3
Mai 2011	Zulauf	2,0	0,4	1,5	<0,2	1,0	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	7,9	<0,2	<0,2	<0,2	13
	nach Ultrafiltration	1,4	0,4	1,1	<0,2	0,9	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	8,0	<0,2	0,4	<0,2	12
	nach AK stationär	0,6	<0,2	0,5	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	1,9	<0,2	<0,2	<0,2	3,0
	nach AK temporär	0,4	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,4
Juni 2011	Zulauf	1,9	0,4	0,9	<0,2	0,8	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	6,6	<0,2	<0,2	<0,2	11
	nach Ultrafiltration	1,3	<0,2	1,1	<0,2	0,7	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	4,4	<0,2	<0,2	<0,2	7,6
	nach AK stationär	1,3	0,2	0,3	<0,2	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	1,9	<0,2	<0,2	<0,2	3,9
	nach AK temporär	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,3	<0,2	<0,2	0,5
Juli 2011	Zulauf	1,0	<0,2	0,7	<0,2	0,8	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	5,7	<0,2	0,5	<0,2	8,6
	nach Ultrafiltration	0,8	0,4	0,9	<0,2	0,6	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	4,6	<0,2	<0,2	<0,2	7,3
	nach AK stationär	1,3	<0,2	0,4	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,8	<0,2	<0,2	<0,2	2,5
	nach AK temporär	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Aug 2011	Zulauf	1,1	1,0	1,3	<0,2	0,9	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	9,2	<0,2	<0,2	<0,2	13
	nach Ultrafiltration	1,0	0,4	0,8	<0,2	0,5	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	5,5	<0,2	<0,2	<0,2	8,2
	nach AK stationär	1,0	0,2	0,5	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	2,3	<0,2	<0,2	<0,2	4,1
	nach AK temporär	0,5	0,4	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,9
Sep 2011	Zulauf	1,8	0,8	0,9	<0,2	1,1	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	6,8	<0,2	<0,2	<0,2	11
	nach Ultrafiltration	1,8	0,4	1,1	<0,2	0,8	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	6,3	<0,2	<0,2	<0,2	10
	nach AK stationär	0,7	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,7
	nach AK temporär	1,7	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	1,7

wird fortgesetzt

Tabelle A-2: Fortsetzung

Probenahme- datum		PFBA	PFPeA	PFHKA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTeDA	PFBS	PFHKS	PFOS	PFDS	Summe*
Okt 2011	Zulauf	1,2	0,9	0,7	<0,2	1,1	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	8,0	<0,2	<0,2	<0,2	12
	nach Ultrafiltration	1,6	0,4	2,0	<0,2	0,7	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	7,3	<0,2	<0,2	<0,2	12
	nach AK stationär	0,8	0,3	0,5	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,9	<0,2	<0,2	<0,2	2,6
	nach AK temporär	1,0	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	1,0
Nov 2011	Zulauf	2,1	1,4	1,2	<0,2	0,9	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	8,1	<0,2	<0,2	<0,2	14
	nach Ultrafiltration	0,8	0,3	1,5	<0,2	0,7	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	6,0	0,2	<0,2	<0,2	9,4
	nach AK stationär	1,2	0,4	0,7	<0,2	0,2	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	2,3	<0,2	<0,2	<0,2	5,0
	nach AK temporär	1,6	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,2	0,2	<0,2	<0,2	2,0
Dez 2011	Zulauf	0,7	<0,2	0,5	<0,2	0,6	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	3,4	<0,2	<0,2	<0,2	5,2
	nach Ultrafiltration	0,7	0,6	0,6	<0,2	0,7	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	2,5	<0,2	<0,2	<0,2	5,1
	nach AK stationär	1,0	0,6	1,0	<0,2	0,5	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	3,2	<0,2	<0,2	<0,2	6,3
	nach AK temporär	0,4	0,3	0,5	<0,2	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	2,3	<0,2	<0,2	<0,2	3,7
Jan 2012	Zulauf	1,3	<0,2	0,7	0,2	0,5	0,3	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	2,8	<0,2	<0,2	<0,2	5,9
	nach Ultrafiltration	2,5	0,4	0,8	<0,2	0,4	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	2,6	<0,2	<0,2	<0,2	7,0
	nach AK stationär	0,8	0,4	0,3	<0,2	<0,2	0,3	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	1,2	<0,2	<0,2	<0,2	3,0
	nach AK temporär	0,9	0,4	0,3	<0,2	<0,2	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	1,1	<0,2	<0,2	<0,2	3,0
Feb 2012	Zulauf	2,1	0,5	1,1	<0,2	0,9	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	3,9	0,3	<0,2	<0,2	8,6
	nach Ultrafiltration	1,6	0,5	1,0	0,2	1,0	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	5,4	<0,2	0,6	<0,2	11
	nach AK stationär	1,0	0,4	0,8	<0,2	0,3	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	2,7	0,3	0,5	<0,2	6,3
	nach AK temporär	1,5	0,5	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,5	<0,2	<0,2	<0,2	2,7
Mrz 2012	Zulauf	1,9	0,6	1,0	<0,2	0,8	0,3	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	4,6	<0,2	<0,2	<0,2	9,2
	nach Ultrafiltration	1,6	0,6	1,0	<0,2	0,7	0,5	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	4,4	0,3	<0,2	<0,2	9,2
	nach AK stationär	0,8	<0,2	0,6	<0,2	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	2,5	<0,2	0,2	<0,2	4,4
	nach AK temporär	1,7	0,5	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,5	<0,2	<0,2	<0,2	3,0
Apr 2012	Zulauf	1,6	0,4	0,6	<0,2	0,4	0,7	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	2,5	<0,2	1,0	<0,2	7,1
	nach Ultrafiltration	1,4	0,4	0,9	<0,2	0,7	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	3,3	<0,2	0,2	<0,2	7,1
	nach AK stationär	1,2	0,3	0,9	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,8	<0,2	<0,2	<0,2	3,2
	nach AK temporär	1,5	0,3	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,6	<0,2	<0,2	<0,2	2,6
Mai 2012	Zulauf	2,1	0,4	0,7	<0,2	0,7	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	3,5	0,3	<0,2	<0,2	8,0
	nach Ultrafiltration	1,8	0,5	0,7	0,3	0,5	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	3,7	<0,2	<0,2	<0,2	7,5
	nach AK stationär	1,1	0,3	0,6	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	2,3	<0,2	<0,2	<0,2	4,3
	nach AK temporär	1,9	0,5	0,2	<0,2	<0,2	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,4	<0,2	<0,2	<0,2	3,3
Jun 2012	Zulauf	0,8	0,3	0,8	<0,2	0,7	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	3,5	<0,2	<0,2	<0,2	6,0
	nach Ultrafiltration	1,2	0,3	0,6	<0,2	0,7	0,3	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	2,9	0,3	<0,2	<0,2	6,2
	nach AK stationär	0,9	0,4	0,8	<0,2	0,6	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	2,0	<0,2	<0,2	<0,2	4,6
	nach AK temporär	1,9	0,3	0,3	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,4	<0,2	<0,2	<0,2	2,9
Jul 2012	Zulauf	1,4	0,5	0,8	0,2	0,8	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	2,8	<0,2	<0,2	<0,2	6,8
	nach Ultrafiltration	1,0	0,5	0,6	<0,2	0,8	0,5	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	2,3	<0,2	0,2	<0,2	5,9
	nach AK stationär	0,6	0,3	0,9	<0,2	0,5	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	2,3	<0,2	<0,2	<0,2	4,6
	nach AK temporär	0,4	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,5	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,3	<0,2	1,2
Aug 2012	Zulauf	2,3	0,5	1,0	<0,2	1,1	0,3	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	3,7	<0,2	<0,2	<0,2	8,9
	nach Ultrafiltration	1,9	0,5	1,0	<0,2	1,0	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	4,5	0,3	0,3	<0,2	9,5
	nach AK stationär	1,1	0,3	0,4	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,7	<0,2	0,4	<0,2	3,0
	nach AK temporär	1,7	0,2	0,2	<0,2	<0,2	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,5	<0,2	2,8
Sep 2012	Zulauf	2,6	0,5	1,0	0,3	0,9	0,3	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	4,6	<0,2	<0,2	<0,2	10
	nach Ultrafiltration	1,7	0,5	1,0	0,2	0,7	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	4,1	0,3	<0,2	<0,2	8,7
	nach AK stationär	1,3	0,4	0,6	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,8	<0,2	<0,2	<0,2	3,0
	nach AK temporär	0,3	0,3	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,6
Mittelwerte**	Zulauf	1,6	0,5	0,9	<0,2	0,9	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	5,1	<0,2	<0,2	<0,2	8,9
	nach Ultrafiltration	1,4	0,4	1,0	<0,2	0,8	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	4,4	<0,2	<0,2	<0,2	8,0
	nach AK stationär	1,0	0,3	0,5	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	1,6	<0,2	<0,2	<0,2	3,4
	nach AK temporär	1,0	0,2	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,4	<0,2	<0,2	<0,2	1,8

*: Bei der Summenbildung sind die Werte < BG nicht einbezogen

**: Mittelwertbildung mit halber BG; w enn mehr als die Hälfte der Proben <BG, w urde kein Mittelwert gebildet

AK: Aktivkohle

Tabelle A-3: PFAS-Konzentrationen von Deponiesickerwässern aus 18 hessischen Deponien in µg/L. Die Zusätze a), b), c) stehen für verschiedene Entnahmepunkte innerhalb der Deponie. Unterschiedliche Bestimmungsgrenzen ergaben sich daraus, dass je nach Maximalkonzentration in der jeweiligen Probe unterschiedliche Mengeneinheiten an Sickerwasser der SPE anreichert wurden.

	PTBA	PTPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUNDA	PFODa	PTeDA	PFBS	PFHxS	PFOS	PFDS	H PFHpA	6:2 FTSA	FOSA	Summe*
Deponie 1	1,4	0,3	0,8	0,3	0,9	0,20	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	3,4	0,06	0,21	<0,02	<0,02	0,3	<0,02	7,9
Deponie 2	1,3	0,9	2,0	0,8	3,0	0,2	0,2	<0,02	<0,02	<0,02	1,3	0,04	0,5	<0,02	0,04	0,11	<0,02	10
Deponie 3	1,9	0,9	1,7	0,4	1,1	<0,05	0,03	<0,05	<0,05	<0,05	6,6	<0,05	0,3	<0,05	0,1	0,25	<0,05	13
Deponie 4	2,6	0,6	1,3	0,41	2,1	0,02	0,01	<0,02	<0,02	<0,02	3,1	0,06	0,2	<0,02	0,1	1,0	<0,02	11
Deponie 5	2,3	0,1	0,4	0,13	0,4	0,14	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,5	0,04	0,18	<0,02	0,03	0,08	<0,02	4,3
Deponie 6 a)	45,9	1,8	3,3	1,0	2,4	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	7,0	0,3	0,4	<0,2	<0,2	0,4	<0,2	62
Deponie 6 b)	4,8	0,5	0,2	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,2	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	5,7
Deponie 6 c)	9,6	0,8	3,6	0,5	1,3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,6	0,2	0,14	<0,1	0,1	1,3	<0,1	19
Deponie 7	8,4	0,8	2,9	0,6	2,1	<0,1	0,07	<0,1	<0,1	<0,1	17,7	0,2	0,4	<0,1	<0,1	0,9	<0,1	34
Deponie 8	4,2	1,1	4,3	0,8	3,3	0,2	0,1	<0,05	<0,05	<0,05	5,5	0,09	0,1	<0,05	0,1	0,9	<0,05	21
Deponie 9 a)	4,8	0,4	0,2	<0,05	0,3	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	5,7
Deponie 9 b)	4,4	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	4,4
Deponie 10	1,8	0,2	0,8	0,2	0,6	0,02	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	2,3	0,5	0,3	<0,01	0,01	0,8	<0,01	7,5
Deponie 11	1,6	0,3	0,8	0,19	0,7	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,5	0,14	0,03	<0,01	<0,01	0,17	<0,01	4,3
Deponie 12 a)	1,0	<0,01	0,4	0,12	0,9	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1,3	0,05	0,08	<0,01	0,04	0,8	<0,01	4,7
Deponie 12 b)	2,5	0,4	1,3	0,3	1,2	0,01	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	8,7	0,08	0,2	<0,02	0,2	3,1	<0,02	18
Deponie 13	5,6	1,2	3,7	0,5	2,9	0,03	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	8,0	0,1	0,5	<0,05	0,05	2,4	<0,05	25
Deponie 14	5,3	0,5	2,6	0,6	2,1	0,06	0,09	<0,05	<0,05	<0,05	3,1	<0,05	0,6	<0,05	0,1	0,2	<0,05	15
Deponie 15	0,4	0,2	0,5	0,15	0,4	0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1,4	0,01	0,10	<0,01	0,01	0,04	<0,01	3,1
Deponie 16	1,9	0,7	1,6	0,4	1,2	0,05	0,05	<0,01	<0,01	<0,01	2,1	0,2	0,4	<0,01	0,1	1,1	<0,01	10
Deponie 17 a)	2,9	0,9	1,6	0,3	1,0	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	1,7	0,1	0,2	<0,02	0,04	0,7	<0,02	9,4
Deponie 17 b)	4,4	0,6	2,3	0,5	1,1	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	2,5	0,1	0,2	<0,02	0,1	0,6	<0,02	12
Deponie 17 c)	<0,01	0,0	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Deponie 18	3,7	0,6	1,8	0,2	1,5	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	4,8	0,4	1,8	<0,2	<0,2	3,2	<0,2	18

*: Bei der Summenbildung sind die Werte <BG nicht einbezogen

Tabelle A-4: PFAS-Konzentrationen von Oberflächenwasserproben von 29 Fließgewässern aus Hessen in ng/L.

Gewässer- nummer	Probe- nahme- Datum	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFTeDA	PFBS	PFHxS	PFOS	PFDS	H PFHpA	6:2 FTSA	FOSA	Summe*
1	Feb. 08	< 1	< 1	2	< 1	6	1	< 1	< 1	< 1	< 1	2	< 1	3	< 1	n.a.	n.a.	n.a.	15
1	Feb. 09	2	< 1	1	< 1	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1	< 1	n.a.	n.a.	n.a.	6,4
1	Sep. 09	9	2	3	1	5	1	1	< 1	< 1	< 1	3	< 1	5	< 1	< 1	< 1	2	33
1	Jan. 10	2	< 1	2	< 1	3	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2	< 1	< 1	< 1	< 1	9,1
1	Aug. 10	3	3	2	10	5	< 1	1	< 1	< 1	< 1	1	< 1	3	< 1	< 1	1	< 1	28
2	Feb. 08	< 1	< 1	< 1	< 1	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	n.a.	n.a.	n.a.	1,7
2	Okt. 08	< 1	< 1	1	< 1	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	n.a.	n.a.	n.a.	3,1
2	Feb. 11	2	1	< 1	1	< 1	1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1	< 1	5,9
3	Jun. 08	19	14	43	9	28	3	2	< 1	< 1	< 1	11	9	69	< 1	n.a.	n.a.	n.a.	207
3	Nov. 08	3	8	16	5	30	2	< 1	< 1	< 1	< 1	13	35	98	< 1	n.a.	n.a.	n.a.	211
3	Jan. 09	26	4	9	4	19	2	3	< 1	< 1	< 1	9	4	17	< 1	n.a.	n.a.	n.a.	95
3	Jun. 09	25	58	48	37	38	6	3	< 1	< 1	< 1	11	41	277	< 1	< 1	50	3	597
4	Jan. 08	22	8	12	6	29	2	1	< 1	< 1	< 1	17	8	48	< 1	n.a.	n.a.	n.a.	153
4	Feb. 08	19	12	20	8	20	2	2	< 1	< 1	< 1	8	16	65	< 1	n.a.	n.a.	n.a.	172
4	Jun. 08	2	21	45	11	27	3	3	< 1	< 1	< 1	7	8	69	< 1	n.a.	n.a.	n.a.	196
4	Nov. 08	12	7	17	6	27	3	2	< 1	< 1	< 1	13	35	79	< 1	n.a.	n.a.	n.a.	201
4	Jan. 09	31	4	11	4	23	2	1	< 1	< 1	< 1	15	7	19	< 1	n.a.	n.a.	n.a.	117
4	Jun. 09	36	60	48	36	37	5	3	< 1	< 1	< 1	10	51	142	< 1	< 1	55	2	484
4	Jan. 11	172	15	14	11	10	3	1	< 1	< 1	< 1	6	5	12	< 1	< 1	24	< 1	272
4	Apr. 11	157	23	60	7	25	2	2	< 1	< 1	< 1	12	30	46	< 1	< 1	143	< 1	506
5	Jul. 08	8	6	11	3	19	4	2	< 1	< 1	< 1	< 1	1	7	< 1	n.a.	n.a.	n.a.	62
5	Sep. 08	7	2	4	1	11	2	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	4	< 1	n.a.	n.a.	n.a.	34
5	Jan. 11	7	5	2	1	3	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1	1	< 1	< 1	3	< 1	25
5	Feb. 11	7	2	3	2	3	1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2	1	< 1	< 1	4	< 1	24
6	Jun. 08	11	18	32	9	22	3	3	< 1	< 1	< 1	4	5	42	< 1	n.a.	n.a.	n.a.	149
6	Nov. 08	7	5	12	4	85	16	15	< 1	< 1	< 1	4	23	209	< 1	n.a.	n.a.	n.a.	380
6	Jan. 09	19	3	6	2	8	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	3	12	< 1	n.a.	n.a.	n.a.	54
6	Jun. 09	23	35	30	21	23	4	2	< 1	< 1	< 1	4	22	61	< 1	< 1	24	1	250
6	Sep. 09	28	15	16	8	15	2	2	< 1	< 1	< 1	3	8	36	< 1	< 1	7	2	141
6	Jan. 11	17	6	9	3	7	2	< 1	< 1	< 1	< 1	2	5	7	< 1	< 1	6	< 1	62
7	Jan. 08	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	n.a.	n.a.	n.a.	< 1
8	Feb. 08	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	n.a.	n.a.	n.a.	< 1
8	Feb. 11	2	< 1	< 1	33	2	1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1	< 1	39
9	Jul. 08	6	4	7	3	20	2	3	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	5	< 1	n.a.	n.a.	n.a.	51
9	Jan. 11	2	< 1	2	3	4	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	3	< 1	< 1	4	< 1	20
9	Feb. 11	19	1	2	12	6	2	1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2	< 1	< 1	15	< 1	60
9	Apr. 11	73	10	8	3	12	2	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	3	< 1	< 1	< 1	< 1	112
9	Sep. 11	64	16	9	7	22	3	3	< 1	< 1	< 1	3	< 1	5	< 1	< 1	< 1	< 1	131
10	Jun. 08	< 1	< 1	2	< 1	4	1	< 1	< 1	< 1	< 1	3	< 1	8	< 1	n.a.	n.a.	n.a.	18
11	Feb. 09	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	n.a.	n.a.	n.a.	1,6
12	Jun. 09	3	3	3	2	7	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1	< 1	2	< 1	< 1	< 1	< 1	20
13	Jun. 09	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1	< 1	< 1	< 1	< 1	1,3
13	Aug. 09	< 1	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1,6
14	Okt. 09	2	< 1	1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	3,2
15	Jan. 10	4	< 1	2	1	3	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1	< 1	< 1	< 1	< 1	11
15	Nov. 10	2	4	4	5	5	2	< 1	< 1	< 1	< 1	1	< 1	1	1	< 1	< 1	< 1	26
16	Jan. 10	7	1	10	2	16	4	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	12	< 1	< 1	19	< 1	74
16	Mai. 10	4	20	20	12	25	6	1	< 1	< 1	< 1	2	2	5	< 1	< 1	9	< 1	105
16	Nov. 10	4	23	27	6	11	5	2	< 1	< 1	< 1	2	3	25	< 1	< 1	30	< 1	137
17	Jan. 10	1	< 1	2	1	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	6,1
17	Nov. 10	< 1	1	< 1	1	1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	3,7
18	Jan. 10	< 1	1	4	< 1	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2	2	< 1	< 1	< 1	< 1	11
18	Aug. 10	4	7	10	60	8	2	2	< 1	< 1	< 1	11	1	18	< 1	< 1	7	< 1	130
19	Jan. 10	< 1	< 1	< 1	< 1	1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1,1
19	Apr. 10	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
20	Jan. 10	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
21	Apr. 10	5	4	8	5	13	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	5	< 1	11	< 1	1	2	< 1	54
21	Nov. 10	9	9	8	73	12	3	1	< 1	< 1	< 1	7	2	2	< 1	1	6	< 1	132

wird fortgesetzt

Tabelle A-4: Fortsetzung

Gewässer- nummer	Probe- nahme- Datum	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFTeDA	PFBS	PFHxS	PFOS	PFDS	H PFHpA	6:2 FTSA	FOSA	Summe*
22	Apr. 10	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
23	Apr. 10	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
23	Aug. 10	1	< 1	< 1	< 1	1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1	< 1	< 1	< 1	< 1	3,4
24	Apr. 10	< 1	< 1	1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1,0
24	Mai. 10	1	< 1	1	< 1	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1	2	< 1	< 1	< 1	< 1	7,7
24	Aug. 10	3	< 1	2	2	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1	3	< 1	< 1	< 1	< 1	14
25	Apr. 10	< 1	3	9	6	8	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	4	< 1	2	< 1	< 1	< 1	< 1	32
26	Apr. 10	< 1	4	5	4	16	1	< 1	< 1	< 1	< 1	3	< 1	2	< 1	< 1	< 1	< 1	35
26	Mai. 10	5	3	4	6	6	3	2	< 1	< 1	< 1	2	< 1	9	< 1	< 1	2	< 1	42
27	Mai. 10	4	3	3	16	3	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1	4	2	< 1	< 1	< 1	< 1	36
27	Nov. 10	< 1	3	5	2	2	2	< 1	3	5	1	< 1	7	4	4	< 1	18	< 1	56
28	Aug. 10	< 1	< 1	1	1	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1	< 1	< 1	< 1	< 1	5,5
29	Feb. 09	367	1004	2064	358	325	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	11	< 1	4,7	< 1	n.a.	n.a.	n.a.	4132
29	Jun. 09	186	502	1210	174	118	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	9,0	< 1	1,2	< 1	< 1	< 1	< 1	2200

*: Bei der Summenbildung sind die Werte < BG nicht einbezogen
n.a.: nicht analysiert

Tabelle A-5: PFAS-Konzentrationen von Trinkwasserproben (Leitungswasser) in ng/L.

Proben-Nr.	Herkunft	Probenahme-datum	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFTeDA	PFBS	PFHxS	PFOS	PFDS	H PFHpA	6:2 FTSA	FOSA	Summe*
1	Hessen	04.08.10	3,5	5,2	6,4	1,5	6,1	<1	<1	<1	<1	<1	3,2	12	4,7	<1	<1	<1	1,1	44
2	Hessen	06.08.10	1,5	2,4	2,3	1,3	2,3	1,4	<1	<1	<1	<1	3,0	1,1	2,6	<1	<1	<1	<1	18
3	Hessen	14.08.10	2,0	2,0	2,4	1,5	2,7	<1	<1	<1	<1	<1	2,7	1,1	2,4	<1	<1	<1	<1	17
4	Nordrhein-Westfalen	04.08.10	4,4	1,4	1,8	<1	2,6	<1	<1	<1	<1	<1	2,2	<1	1,0	<1	<1	<1	<1	13
5	Rheinland-Pfalz	18.01.11	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	5,8	<1	1,0	<1	<1	<1	<1	6,8
6	Rheinland-Pfalz	19.08.10	<1	<1	1,0	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4,5	<1	1,2	<1	<1	<1	<1	6,7
7	Hessen	02.08.10	<1	1,5	1,8	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,2	<1	1,0	<1	<1	<1	<1	6,4
8	Hessen	23.06.09	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3,4	<1	1,7	<1	<1	<1	<1	5,1
9	Hessen	16.09.09	1,6	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,3	<1	<1	<1	<1	4,3
10	Hessen	18.01.11	<1	<1	<1	<1	1,1	<1	<1	<1	<1	<1	1,6	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,7
11	Hessen	18.01.11	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,3
12	Hessen	23.08.10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,2
13	Hessen	13.12.10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
14	Hessen	14.08.10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
15	Hessen	08.08.10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
16	Hessen	18.01.11	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
17	Hessen	18.01.11	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
18	Hessen	14.09.09	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
19	Hessen	18.01.11	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
20	Hessen	18.01.11	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
21	Hessen	13.01.11	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
22	Hessen	18.01.11	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
23	Hessen	18.01.11	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
24	Hessen	18.01.11	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
25	Hessen	18.01.11	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
26	Rheinland-Pfalz	04.08.10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

*: Bei der Summenbildung sind die Werte < BG nicht einbezogen

Tabelle A-6: PFAS-Konzentrationen in ng/L von Leitungswasserproben aus Soest.

Probenahme-Datum	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFTeDA	PFBS	PFHxS	PFOS	PFDS	H PFHpA	6:2 FTSA	FOSA	Summe*
06.08.08	43	22	25	5	34	<1	<1	<1	<1	<1	16	<1	8	<1	n.a.	n.a.	n.a.	154
01.02.09	22	12	16	3	22	<1	<1	<1	<1	<1	4	<1	1	<1	n.a.	n.a.	n.a.	81
01.03.09	15	6	7	1	12	<1	<1	<1	<1	<1	3	<1	<1	<1	n.a.	n.a.	n.a.	45
01.05.09	24	10	13	3	21	<1	<1	<1	<1	<1	8	<1	2	<1	n.a.	n.a.	n.a.	80
01.06.09	27	10	13	4	22	<1	<1	<1	<1	<1	8	1	2	<1	n.a.	n.a.	n.a.	87
10.09.09	36	13	23	6	30	1	<1	<1	<1	<1	9	1	4	<1	<1	<1	<1	123
01.10.09	39	12	22	5	23	<1	<1	<1	<1	<1	7	<1	3	<1	<1	<1	<1	112
09.11.09	27	21	27	6	32	<1	<1	<1	<1	<1	6	<1	2	<1	<1	<1	<1	121
12.12.09	9	6	8	2	14	2	<1	<1	<1	<1	3	<1	2	<1	1	<1	<1	46
15.02.10	31	10	13	4	21	<1	<1	<1	<1	<1	3	<1	2	<1	<1	<1	<1	84
02.03.10	16	7	9	2	13	<1	<1	<1	<1	<1	6	<1	2	<1	<1	<1	<1	54
18.04.10	10	4	7	2	12	<1	<1	<1	<1	<1	3	<1	2	<1	<1	<1	<1	42
09.05.10	15	10	13	4	19	<1	<1	<1	<1	<1	6	<1	2	<1	<1	<1	<1	67
16.10.10	11	6	10	3	12	1	<1	<1	<1	<1	5	<1	3	<1	<1	<1	<1	50
14.11.10	9	7	9	2	14	<1	<1	<1	<1	<1	4	<1	2	<1	<1	<1	<1	49
11.01.11	9	4	6	2	11	<1	<1	<1	<1	<1	2	<1	2	<1	<1	<1	<1	36
10.05.11	11	4	7	2	10	1	<1	<1	<1	<1	5	<1	3	<1	<1	<1	<1	43
08.01.12	5	3	3	1	8	<1	<1	<1	<1	<1	2	2	9	<1	<1	<1	<1	34
10.02.12	16	8	13	3	24	<1	<1	<1	<1	<1	5	1	3	<1	<1	<1	<1	73

*: Bei der Summenbildung sind die Werte <BG nicht einbezogen
n.a.: nicht analysiert

Tabelle A-7: PFAS-Konzentrationen in 277 Grundwasserproben aus Hessen in ng/L.

Proben-Nr.	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFTeDA	PFBS	PFHxS	PFOS	PFDS	H PFHpA	H4 PFOS	PFOSA	Summe*
1	43	27	45	9,6	15	<1	<1	<1	<1	<1	6,6	2,7	1,3	<1	<1	<1	<1	151
2	<1	2,9	9,9	<1	2,3	<1	<1	<1	<1	<1	13	72	35	<1	<1	2,8	<1	137
3	44	12	30	<1	4,3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	9,7	<1	<1	<1	<1	100
4	2,6	7,0	15	9,3	16	5,0	1,3	<1	<1	<1	<1	1,8	34	<1	<1	1,3	<1	92
5	11	4,8	4,0	2,9	6,6	<1	<1	<1	<1	<1	3,7	16	37	<1	<1	4,5	<1	90
6	4,9	5,9	12	8,8	16	4,9	1,2	<1	<1	<1	<1	1,9	32	<1	<1	<1	2,3	90
7	1,2	12	16	8,3	15	6,4	1,8	<1	<1	<1	1,6	2,8	20	<1	<1	1,9	<1	87
8	8,7	1,4	3,4	1,2	2,9	<1	<1	<1	<1	<1	1,2	5,9	36	<1	<1	2,5	1,1	64
9	9,5	5,5	3,0	2,2	3,4	<1	<1	<1	<1	<1	3,5	11	21	<1	<1	3,2	<1	63
10	7,7	48	<1	<1	1,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,5	<1	<1	<1	<1	58
11	6,2	10	12	6,8	21	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,9	<1	<1	<1	<1	<1	57
12	7,2	9,3	12	6,1	21	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,1	<1	<1	<1	<1	1,0	57
13	7,9	9,1	13	6,2	19	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,2	1,3	<1	<1	<1	<1	57
14	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3,4	<1	<1	50	<1	<1	1,3	<1	54
15	1,6	16	12	3,1	7,1	<1	<1	<1	<1	<1	1,8	<1	3,2	<1	<1	1,5	<1	47
16	4,2	7,7	3,0	2,7	10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3,4	5,6	<1	<1	<1	<1	37
17	<1	<1	<1	<1	2,4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	14	<1	<1	<1	15	32
18	<1	<1	<1	<1	2,4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	18	<1	<1	<1	8,3	29
19	6,4	7,0	<1	1,0	6,1	1,5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	6,4	<1	<1	<1	<1	28
20	1,8	1,9	3,3	1,9	5,5	<1	<1	<1	<1	<1	6,6	2,8	2,4	<1	<1	<1	<1	26

wird fortgesetzt

Tabelle A-7: Fortsetzung

Proben-Nr.	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTeDA	PFBS	PFHxS	PFOS	PFDS	H PFHpA	H4 PFOA	PFOSA	Summe*
21	<1	4,1	<1	3,0	6,9	<1	<1	<1	<1	<1	1,9	7,1	3,0	<1	<1	<1	<1	26
22	<1	3,0	4,0	2,0	3,9	<1	<1	<1	<1	<1	2,4	6,5	1,4	<1	<1	2,1	<1	25
23	<1	<1	<1	<1	3,7	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	15	<1	<1	<1	5,0	23
24	<1	<1	1,9	1,0	6,4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,5	<1	<1	9,6	<1	20
25	1,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	19	<1	<1	<1	<1	<1	20
26	<1	<1	<1	<1	2,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	9,2	6,5	<1	<1	1,1	<1	19
27	1,5	2,0	5,0	2,2	3,8	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,5	<1	<1	<1	<1	16
28	4,1	<1	3,5	1,3	3,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,3	<1	<1	<1	1,6	1,0	16
29	1,8	<1	3,9	1,6	4,3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,4	<1	<1	<1	2,7	<1	16
30	<1	5,0	<1	<1	2,9	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,1	<1	<1	1,5	<1	11
31	<1	<1	1,7	<1	2,9	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	5,1	<1	<1	1,7	<1	11
32	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,0	<1	<1	<1	<1	9,3	<1	11
33	<1	<1	<1	<1	1,0	<1	<1	<1	<1	<1	2,2	5,7	<1	<1	<1	1,8	<1	11
34	<1	<1	1,3	2,4	5,0	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,3	<1	10
35	<1	<1	<1	<1	3,1	<1	<1	<1	<1	<1	4,7	<1	1,7	<1	<1	<1	<1	10
36	<1	5,1	<1	<1	2,2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,7	<1	<1	<1	<1	9,0
37	<1	<1	<1	<1	<1	<1	7,1	<1	<1	<1	<1	<1	1,3	<1	<1	<1	<1	8,4
38	<1	<1	3,1	<1	3,0	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,2	<1	<1	<1	<1	8,2
39	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	8,0	<1	<1	<1	<1	8,0
40	<1	<1	<1	<1	7,9	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	7,9
41	<1	1,2	<1	1,4	1,6	<1	<1	<1	<1	<1	2,1	<1	1,6	<1	<1	<1	<1	7,9
42	<1	<1	<1	<1	1,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,4	<1	<1	4,6	<1	7,1
43	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	6,0	<1	<1	<1	1,1	7,1
44	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4,9	<1	<1	<1	<1	<1	1,5	<1	<1	<1	<1	6,5
45	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,0	1,1	1,6	<1	<1	1,6	<1	6,3
46	<1	<1	2,7	<1	1,9	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,8	<1	<1	<1	<1	6,3
47	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,0	<1	2,2	<1	<1	3,2	<1	6,3
48	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	5,0	<1	<1	<1	1,1	6,0
49	<1	<1	2,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,5	<1	<1	2,3	<1	5,9
50	<1	<1	<1	<1	2,8	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,4	<1	<1	1,6	<1	5,8
51	1,8	<1	<1	<1	1,0	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3,0	<1	<1	<1	<1	5,8
52	<1	<1	1,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,3	<1	<1	3,3	<1	5,8
53	<1	<1	<1	<1	3,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,6	<1	<1	<1	<1	5,7
54	<1	<1	<1	<1	1,3	<1	<1	<1	<1	<1	1,0	<1	2,2	<1	<1	1,1	<1	5,5
55	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,6	3,8	<1	<1	<1	<1	<1	5,4
56	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,6	<1	<1	3,7	<1	5,3
57	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,5	<1	<1	3,7	<1	5,2
58	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3,3	<1	<1	1,9	<1	5,1
59	5,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	5,1
60	<1	<1	<1	<1	3,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,8	<1	<1	<1	<1	4,9
61	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,0	<1	1,6	<1	<1	2,1	<1	4,7
62	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,0	1,4	<1	<1	2,1	<1	4,6
63	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,6	<1	<1	2,9	<1	4,5
64	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,1	1,2	2,0	<1	<1	<1	<1	4,3
65	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,7	<1	<1	2,6	<1	4,3
66	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,1	<1	<1	<1	<1	<1	1,6	1,7	<1	4,3
67	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,6	<1	<1	2,5	<1	4,2
68	<1	<1	<1	<1	1,5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,2	<1	<1	1,5	<1	4,2
69	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,6	<1	<1	2,5	<1	4,1
70	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,5	<1	<1	2,6	<1	4,1

wird fortgesetzt

Tabelle A-7: Fortsetzung

Proben-Nr.	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTeDA	PFBS	PFHxS	PFOS	PFDS	H PFHpA	H4 PFOS	PFOSA	Summe*
71	<1	<1	<1	<1	1,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,4	<1	<1	1,4	<1	4,0
72	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,5	<1	<1	2,4	<1	3,9
73	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,5	<1	<1	2,5	<1	3,9
74	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,5	<1	<1	2,5	<1	3,9
75	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,4	<1	<1	2,6	<1	3,9
76	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,6	<1	<1	2,2	<1	3,8
77	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,1	<1	2,7	<1	<1	<1	<1	3,8
78	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3,8	<1	3,8
79	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,1	1,2	1,6	<1	<1	<1	<1	3,8
80	2,3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,4	<1	<1	<1	<1	3,7
81	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,4	<1	<1	2,3	<1	3,7
82	<1	<1	<1	<1	1,0	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,7	<1	3,7
83	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3,6	<1	<1	<1	<1	3,6
84	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,5	<1	<1	2,0	<1	3,6
85	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,5	<1	<1	2,0	<1	3,6
86	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,4	<1	<1	2,1	<1	3,5
87	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,5	<1	<1	<1	1,0	3,5
88	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,1	<1	<1	1,4	<1	3,5
89	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,4	<1	<1	1,9	<1	3,3
90	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,9	<1	<1	1,4	<1	3,3
91	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,5	<1	<1	1,8	<1	3,3
92	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,4	<1	<1	1,8	<1	3,2
93	<1	<1	<1	<1	1,0	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,2	<1	<1	<1	<1	3,2
94	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,4	<1	<1	1,8	<1	3,2
95	<1	<1	<1	<1	1,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,0	<1	<1	<1	1,0	3,2
96	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,3	<1	<1	1,8	<1	3,1
97	<1	<1	<1	<1	1,8	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,3	<1	<1	<1	<1	3,1
98	<1	<1	<1	<1	1,5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,7	<1	<1	<1	<1	3,1
99	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,6	<1	<1	1,5	<1	3,1
100	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,4	<1	<1	1,7	<1	3,1
101	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,4	<1	<1	1,7	<1	3,1
102	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,3	<1	<1	1,8	<1	3,1
103	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,5	<1	<1	1,6	<1	3,1
104	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,6	<1	1,4	<1	<1	<1	<1	2,9
105	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,9	<1	2,9
106	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,2	<1	1,7	<1	<1	<1	<1	2,9
107	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,5	<1	<1	<1	<1	<1	1,4	<1	<1	<1	<1	2,9
108	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,6	<1	<1	1,3	<1	2,8
109	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,5	<1	<1	1,4	<1	2,8
110	<1	<1	1,5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,3	<1	<1	<1	<1	2,8
111	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,4	<1	<1	<1	<1	1,4	<1	2,8
112	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,4	<1	<1	1,4	<1	2,8
113	<1	<1	1,0	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,7	<1	<1	<1	<1	2,7
114	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,6	<1	<1	1,1	<1	2,7
115	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,4	<1	<1	1,2	<1	2,7
116	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,4	<1	<1	1,3	<1	2,7
117	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,6	<1	<1	1,0	<1	2,6
118	2,6	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,6
119	<1	<1	1,0	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,5	<1	<1	<1	<1	2,6
120	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,3	<1	1,3	<1	<1	<1	<1	2,6

wird fortgesetzt

Tabelle A-8: PFAS-Konzentrationen in 119 Mineralwasserproben, 18 Quellwasserproben und 14 Rohwasserproben in ng/L.

Art der Probe	Herkunft Quellvorkommen	Probenahmedatum	Auslobung Säuglingsnahrung	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFDoDA	PFBS	PFHxS	PFOS	Summe*
MinW	Hessen	19.01.10	nein	7,8	<1	<1	1,6	<1	<1	<1	13	<1	1,5	24
MinW	Italien	26.05.10	nein	4,7	<1	<1	<1	<1	<1	<1	13	<1	<1	17
MinW	Hessen	19.01.10	nein	1,6	<1	<1	3,7	<1	<1	<1	3,4	<1	6,0	15
MinW	Hessen	12.01.10	nein	2,5	<1	<1	2,2	<1	<1	<1	5,6	<1	2,7	13
MinW	Malaysia	09.06.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	8,1	<1	3,7	12
MinW	Hessen	08.10.09	nein	3,9	<1	<1	<1	<1	<1	<1	6,0	<1	1,2	11
MinW	Hessen	05.01.10	nein	7,2	<1	<1	1,6	<1	<1	<1	<1	<1	1,7	11
MinW	Hessen	19.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	5,7	<1	1,5	7,2
MinW	Hessen	12.01.10	nein	7,0	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	7,0
MinW	Hessen	12.01.10	nein	1,6	<1	<1	2,7	<1	<1	<1	2,3	<1	<1	6,6
MinW	Hessen	11.01.10	nein	1,2	<1	<1	2,1	2,7	<1	<1	<1	<1	<1	6,0
MinW	Frankreich	26.01.10	ja	1,2	<1	<1	1,4	<1	<1	<1	2,7	<1	<1	5,3
MinW	Slowenien	07.01.10	nein	1,2	<1	<1	1,1	<1	<1	<1	2,6	<1	<1	4,9
MinW	Türkei	08.06.10	nein	2,2	<1	<1	1,3	<1	<1	<1	<1	<1	1,1	4,6
MinW	Türkei	26.05.10	nein	4,5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4,5
MinW	Luxemburg	06.01.10	nein	2,5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,9	<1	<1	4,4
MinW	Hessen	14.10.09	nein	2,6	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,7	<1	<1	4,3
MinW	Hessen	13.10.09	ja	4,2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4,2
MinW	Hessen	05.02.10	nein	1,5	<1	<1	1,1	<1	<1	<1	1,4	<1	<1	4,0
MinW	Hessen	01.10.09	nein	1,6	<1	<1	2,2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3,8
MinW	Hessen	08.10.09	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,0	1,4	<1	3,4
MinW	Hessen	13.10.09	nein	1,6	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,7	<1	<1	3,3
MinW	Türkei	08.06.10	nein	<1	<1	<1	<1	3,3	<1	<1	<1	<1	<1	3,3
MinW	Hessen	19.01.10	nein	1,7	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,2	2,9
MinW	Hessen	11.01.10	nein	1,3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,4	<1	<1	2,7
MinW	Frankreich	12.01.10	ja	1,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,5	<1	<1	2,6
MinW	Italien	26.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,6	<1	<1	2,6
MinW	Hessen	12.10.09	nein	2,5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,5
MinW	Türkei	10.06.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,2	<1	<1	2,2
MinW	Serbien	07.01.10	nein	2,2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,2
MinW	Italien	26.01.10	nein	<1	<1	<1	2,2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,2
MinW	Hessen	14.10.09	nein	2,0	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,0
MinW	Hessen	05.02.10	nein	2,0	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,0
MinW	Hessen	19.01.10	nein	<1	<1	<1	2,0	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,0
MinW	Italien	19.01.10	nein	<1	<1	<1	2,0	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,0
MinW	Türkei	25.01.10	nein	1,9	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,9
MinW	Hessen	13.10.09	nein	<1	<1	<1	1,9	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,9
MinW	Hessen	11.01.10	nein	<1	<1	<1	1,9	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,9
MinW	Hessen	07.01.10	ja	<1	<1	<1	1,9	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,9
MinW	Hessen	13.10.09	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,8	1,8
MinW	Hessen	18.01.10	nein	<1	<1	<1	1,8	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,8
MinW	Hessen	19.01.10	nein	<1	<1	<1	1,7	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,7
MinW	Hessen	05.01.10	nein	1,6	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,6
MinW	Hessen	26.01.10	nein	<1	<1	<1	1,6	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,6
MinW	Hessen	08.06.10	nein	<1	<1	<1	1,6	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,6
MinW	Hessen	01.10.09	nein	<1	<1	<1	1,5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,5
MinW	Hessen	06.10.09	nein	1,4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,4
MinW	Malaysia	09.06.10	nein	1,4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,4
MinW	Hessen	26.01.10	ja	1,3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,3
MinW	Hessen	13.01.10	nein	1,2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,2
MinW	Hessen	06.10.09	ja	1,2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,2
MinW	Hessen	05.01.10	nein	<1	<1	<1	1,2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,2

wird fortgesetzt

Tabelle A-8: Fortsetzung

Art der Probe	Herkunft Quellvorkommen	Probenahmedatum	Auslobung Säuglingsnahrung	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFDoDA	PFBS	PFHxS	PFOS	Summe*
MinW	Hessen	13.10.09	nein	<1	<1	<1	1,2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,2
MinW	Hessen	26.01.10	nein	<1	<1	<1	1,2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,2
MinW	Türkei	08.06.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,2	1,2
MinW	Frankreich	11.01.10	nein	<1	<1	<1	1,2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,2
MinW	Hessen	26.01.10	nein	<1	<1	<1	1,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,1
MinW	Hessen	14.10.09	nein	<1	<1	<1	1,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,1
MinW	Türkei	26.05.10	nein	<1	<1	<1	1,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,1
MinW	Türkei	26.05.10	nein	<1	<1	<1	1,0	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,0
MinW	Frankreich	09.06.10	nein	<1	<1	<1	1,0	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,0
MinW	Hessen	06.10.09	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	08.06.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	08.06.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	19.01.10	ja	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	05.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	11.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	14.10.09	ja	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	05.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	05.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	08.06.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	05.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	20.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	19.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	18.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	20.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	13.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	19.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	09.06.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	09.06.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	26.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	26.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	12.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	12.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	19.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	26.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	05.02.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Sachsen-Anhalt	18.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	08.06.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	08.06.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	13.10.09	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	14.10.09	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	26.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	12.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	07.10.09	ja	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	13.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	13.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Hessen	06.10.09	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Frankreich	01.06.12	ja	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Türkei	26.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Frankreich	07.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Luxemburg	26.05.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Türkei	08.06.10	ja	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Italien	06.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Türkei	01.06.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Kroatien	07.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

w ird fortgesetzt

Tabelle A-8: Fortsetzung

Art der Probe	Herkunft Quellvorkommen	Probenahmedatum	Auslobung Säuglingsnahrung	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFDoDA	PFBS	PFHxS	PFOS	Summe*
MinW	Frankreich	08.06.10	ja	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Frankreich	10.06.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Frankreich	27.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Niederlande	27.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Italien	06.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Italien	07.06.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Frankreich	26.05.10	ja	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Frankreich	14.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Frankreich	26.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Frankreich	12.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Frankreich	26.01.10	ja	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Griechenland	06.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MinW	Griechenland	27.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
QW	Hessen	05.01.10	nein	4,5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3,2	<1	<1	7,7
QW	Tschechien	08.06.10	nein	2,3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,3
QW	Hessen	05.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,3	<1	2,3
QW	Hessen	08.01.10	nein	1,0	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,0
QW	Hessen	18.01.10	nein	2,3	<1	<1	7,4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	9,7
QW	Hessen	06.01.10	ja	<1	<1	<1	1,6	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,6
QW	Schweiz	01.06.11	nein	<1	<1	<1	1,2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,2
QW	Hessen	05.01.10	nein	<1	<1	<1	1,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,1
QW	Hessen	14.10.09	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
QW	Hessen	18.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
QW	Hessen	19.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
QW	Hessen	19.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
QW	Hessen	06.10.09	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
QW	Hessen	13.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
QW	Hessen	08.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
QW	Hessen	13.10.09	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
QW	Hessen	05.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
QW	Hessen	06.10.09	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
RW	Hessen	08.01.10	nein	1,6	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,9	<1	<1	4,5
RW	Hessen	08.06.10	nein	2,5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,5
RW	Frankreich	15.06.10	ja	2,4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	10	<1	<1	12
RW	Italien	02.02.10	nein	2,4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,8	<1	<1	5,2
RW	Italien	26.05.10	nein	2,4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,4
RW	Frankreich	07.01.10	nein	9,7	<1	<1	1,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	11
RW	Hessen	05.01.10	ja	1,4	<1	<1	1,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,5
RW	Frankreich	08.06.10	ja	1,6	<1	<1	1,6	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3,2
RW	Italien	13.01.10	nein	1,1	<1	<1	1,2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,3
RW	Hessen	05.10.09	nein	<1	<1	<1	1,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,1
RW	Hessen	13.01.10	nein	<1	<1	<1	1,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,1
RW	Hessen	06.10.09	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
RW	Italien	26.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
RW	Hessen	06.01.10	nein	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

*: Bei der Summenbildung sind die Werte <BG nicht einbezogen

MinW: Mineralwasser

QW: Quellwasser

RW: Rohwasser für Mineralwasser

Ich erkläre:

Ich, Vanessa Gellrich, habe die vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Wiesbaden, den 29.10.2013
