

Anlage A

Grundlagen

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite	
A. 1	Produktion	3
A. 2	Nomenklatur	5
A. 3	Stoffeigenschaften und Umweltverhalten	10
A. 3.1	Physikochemische Eigenschaften	10
A. 3.2	Abbaubarkeit, Biotransformation	14
A. 3.3	Transport- und Mobilisierungsverhalten in Böden und Grundwasser	22
A. 3.3.1	PFC-Elution	22
A. 3.3.1	Einfluss der hydrophoben Wechselwirkungen	25
A. 3.3.2	Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkungen	28
A. 4	Analyseverfahren und Referenzmaterialien	30
A. 4.1	Genormte Verfahren (Übersicht)	30
A. 4.2	Probenahme	33
A. 4.3	Probenvorbereitung	35
A. 4.4	Analytische Auftrennung	35
A. 4.5	Kalibrierung und Quantifizierung	36
A. 4.5	Analyseverfahren für polyfluorierte Vorläuferverbindungen	37
A. 4.6	Adsorbierbare organische Fluorverbindungen (AOF)	38
A. 4.7	Precursor-Oxidation	39
A. 5	Vorkommen von PFC in der Umwelt	41
A. 6	Potentielle Expositionswege	45
A. 7	Ökotoxikologie und Toxikologie der PFC	47
A. 7.1	Einleitung	47
A. 7.2	Aufnahme in Pflanzen und Wirkungen auf Pflanzen	47
A. 7.3	Bioakkumulation und Biomagnifikation	51
A. 7.4	Ökotoxikologie	52
A. 7.5	Humantoxikologie	54
A. 8	Verwendung und Einsatzmengen	55
A. 8.1	Löschmittel	55
A. 8.1.1	Aufgabe der Löschmittel	55
A. 8.1.2	Produzenten	56
A. 8.1.3	Inhaltsstoffe	56
A. 8.1.4	Ausblick	62
A. 8.2	PFC-haltige Produkte	63
A. 8.2.1	Übersicht	63
A. 8.2.2	Monomere	65
A. 8.2.3	Polymere	69
A. 8.2.4	Einsatzmengen	72
A. 9	Welche per- und polyfluorierten Verbindungen (PFC) sind relevant?	73
A. 10	Literatur	75

A. 1 Produktion

Für die industrielle Produktion poly- und perfluorierter Verbindungen gibt es zwei etablierte Verfahren: die elektrochemische Fluorierung¹ (ECF) nach J. H. Simons (1941) [1] (Abbildung 1) und die Fluortelomerisierung (Abbildung 2) [2].

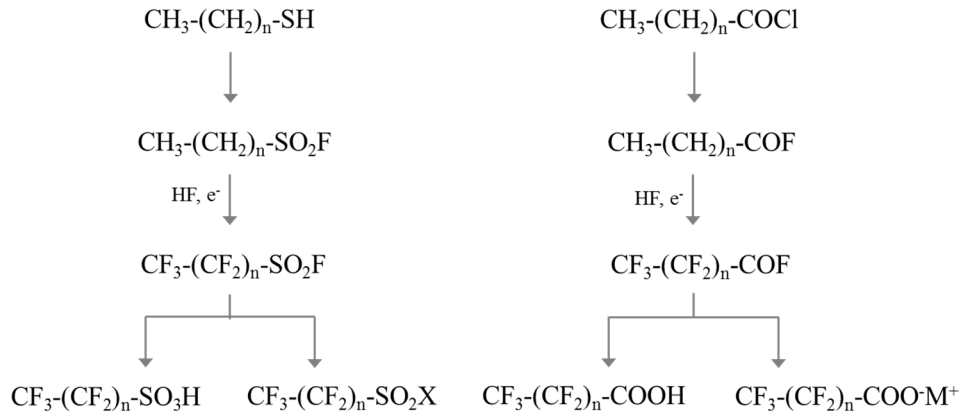


Abbildung 1 Elektrochemische Fluorierung (ECF)

Bei der elektrochemischen Fluorierung [1] wird das Ausgangssubstrat im wasserfreien Milieu unter Anlegung von Strom mittels Fluorwasserstoff umgesetzt. Dabei wird jedes Wasserstoffatom durch Fluor ersetzt.

Perfluoralkylsulfonylfluorid (PFOSF) bzw. Perfluoralkylcarbonylfluorid (PFOAF) sind bei der ECF die zentralen Zwischenprodukte. Die jeweilige Hydrolyse führt zu den bekannten Säuren Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) bzw. Perfluorooctansäure (PFOA), die durch Neutralisation in die entsprechenden Salze überführt werden können. Die Vorläuferverbindungen PFOAF und PFOSF sind des Weiteren wichtige Ausgangsstoffe, die nach Standardverfahren derivatisiert werden können, dabei wird anstelle des Fluoratoms an der Carbonyl- bzw. Sulfonylgruppe ein Rest (X) dem Molekül angehängt. Ausgehend von PFOSF werden insbesondere zwei zentrale Zwischenverbindungen synthetisiert. Die Reaktion mit Methyl- oder Ethylamin führt zu N-Methyl- oder N-Ethylperfluorooctanysulfonamid (FOSA), welches zu N-Methyl- oder N-Ethylperfluorooctanysulfonamidoethanol (N-MeFOSE, bzw. N-EtFOSE) umgesetzt werden kann [3]. Die Zwischenprodukte selbst werden nur in geringerem Umfang industriell eingesetzt [4].

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

¹ Elektrochemische Fluorierung z.B. bei 3M Antwerpen, Telomerisierung z.B. bei Dyneon (Tochter von 3M, in Gendorf- Bayern).

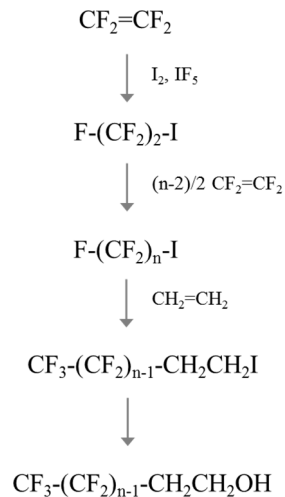


Abbildung 2 **Telomerisierung**

Heute wird überwiegend die Telomerisierung genutzt, da die Produktausbeute höher und die Bildung von Nebenprodukten geringer ist. Bei der Telomerisierung wird zunächst Tetrafluorethen mit Iod und Iodpentafluorid (IF₅) zu einem Pentafluoriodethan umgesetzt. Darauf aufbauend kann die Zielsubstanz schrittweise aufgebaut werden. Jede weitere Reaktion mit Tetrafluorethen erhöht das Grundgerüst um zwei weitere C-Atome. Eines dieser Produkte ist beispielsweise das von der Fa. DuPont vertriebene Capstone[®] 4-I (Perfluorbutyljodid). Der Kettenaufbau kann durch eine Reaktion mit Ethen beendet werden; dies führt zu den Perfluoralkylethyliodiden (allgemeine Formel: C_mF_{2m+1}(CH₂)₂I), die als Ausgangssubstanz in Synthesen von Fluortelomeralkoholen (Hydroxylierung), -sulfonaten (nach Umsetzung mit Kaliumthiocyanat) und -carboxylaten verwendet werden [3].

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

Die Anzahl der bislang bekannten PFC ist sehr groß; bereits 2007 hat die OECD eine Zusammenstellung von 1.070 PFC veröffentlicht [5]. Die tatsächliche Anzahl der industriell eingesetzten Verbindungen dürfte diese Zahl jedoch noch übersteigen.

Die Produktion der PFC begann in den 1950er Jahren (3M, DuPont), aber erst etwa ab Beginn der 1970er, also Jahre später, erfolgte ein umfangreicherer Einsatz der Chemikalien in der Industrie. Folgende Firmen gelten als die wichtigsten Produzenten von polyfluorierten Substanzen [6][7]:

DuPont	3M/Dyneon	Clariant
Bayer	Ciba Speciality Chemicals	Daikin
Arkema	AGC Chemicals/Asahi Glass	Solvay Solexis
BASF SE ²		

² Nachfolger von Ciba

A. 2 Nomenklatur

Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC)³ enthalten organische Kohlenstoffketten, bei denen die Wasserstoffatome vollständig (per) oder teilweise (poly) durch Fluoratome ersetzt sind. Neben Einzelmolekülen zählen dazu auch Polymere (z.B. Teflon: Polytetrafluorethylen; PTFE). Bei den Einzelmolekülen werden perfluorierte (alle H-Atome durch Fluor ersetzt) und polyfluorierte Verbindungen (einige C-Atome sind nicht fluoriert) unterschieden (Abbildung 3). Die wichtigsten PFC-Verbindungsklassen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

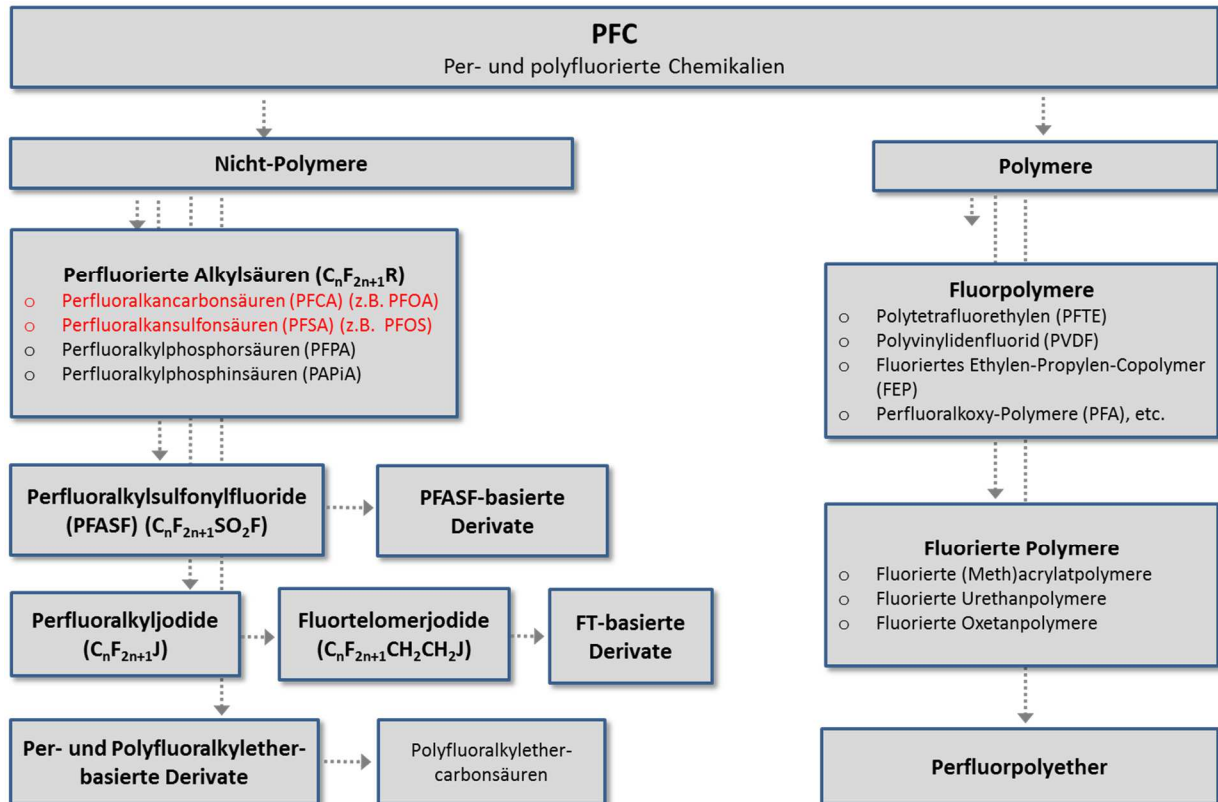


Abbildung 3 Einteilung der PFC [8][9]

Die verfügbare Norm zur Analyse der PFC umfasst ausschließlich Verbindungen aus der Gruppe der Perfluoralkancarbonsäuren und Perfluoralkansulfonsäuren (kurz: Perfluorcarbonsäuren und Perfluorsulfonsäuren) (Kapitel 0).

Im Folgenden sind immer die nicht-dissoziierten Verbindungen angegeben, auch wenn einige bei Umweltbedingungen (pH 7) bevorzugt in der ionischen Form bzw. der Salzform vorliegen.

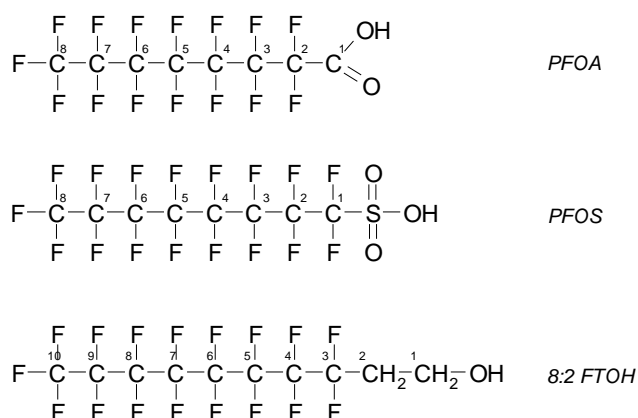
Einige fluorierte Polymere, wie z. B. bestimmte fluorierte Polyacrylate werden als Fluorcarbonharze (FCH) bezeichnet und z.B. für eine wasser- und schmutzabweisende Behandlung von Textilien, eingesetzt. Bei der Herstellung der Polymere werden weder PFOA noch PFOS eingesetzt.

³ In [2] wird als Überbegriff zwar PFAS (Per- und Polyfluorierte Alkyl-Substanzen) vorgeschlagen. Da sich in Deutschland aber der Begriff PFC weitgehend schon eingebürgert hat, wird er weiterhin verwendet. Im Übrigen wird weitgehend auf die in [2] veröffentlichte Nomenklatur zurückgegriffen.

Tabelle 1 Struktur der wichtigsten chemischen Gruppen

Verbindungsgruppen	Kurzbezeichnung	Allgemeine Strukturformel	Kettenlängen
Perfluorierte Fettsäuren			
Perfluorierte Carbonsäuren	PFCA	$F(CF_2)_xCOOH$	$x = 2, 3, 4, \dots$
Perfluorierte Sulfonsäuren	PFSA	$F(CF_2)_x-SO_3H$	$x = 2, 3, 4, \dots$
Perfluoralkylsulfinsäuren	PFSiA	$F(CF_2)_x-S(OH)O$	$x = 4, 6, 8, \dots$
Perfluorierte Phosphorsäuren	PFPA	$F(CF_2)_xPO(OH)_2$	$x = 4, 6, 8, \dots$
Perfluoroalkylphosphinsäuren	PFPIA	$F(CF_2)_xPO(OH)(CF_2)_yCF_3$	$x, y = 6, 8$
Precursor			
Fluorotelomerkohole	FTOH	$F(CF_2)_xCH_2CH_2OH$	$x = 2, 4, 6, \dots$
Fluorotelomerolefine	FTO	$F(CF_2)_xCH=CH_2$	$x = 4, 6, 8, \dots$
Fluorotelomersulfonsäuren	FTS	$F(CF_2)_xCH_2CH_2SO_3H$	$x = 2, 4, 6, \dots$
Fluorotelomerjodide	FTI	$F(CF_2)_xCH_2CH_2I$	$x = 4, 6, 8, \dots$
Perfluoroalkyljodide	PFAI	$F(CF_2)_xI$	$x = 4, 5, 6, \dots$
Perfluoroalkylsulfonamide	FASA	$F(CF_2)_xSO_2NH_2$	$x = 4, 5, 6, \dots$
N-Methyl-Perfluoralkansulfonamide	MeFASA	$F(CF_2)_xSO_2NH(CH_3)$	$x = 4, 5, 6, \dots$
N-Ethyl-Perfluoralkansulfonamide	EtFASA	$F(CF_2)_xSO_2NHCH_2CH_3$	$x = 4, 5, 6, \dots$
Perfluoralkylsulfonamidethanole	FASE	$F(CF_2)_xSO_2NHCH_2CH_2OH$	$x = 4, 5, 6, \dots$
N-Methyl-Perfluoralkansulfonamidethanole	MeFASE	$F(CF_2)_xSO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$	$x = 3, 4, 5, \dots$
N-Ethyl-Perfluoralkansulfonamidethanole	EtFASE	$F(CF_2)_xSO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2OH$	$x = 2, 3, 4, \dots$
Fluortelomerphosphatmonoester	monoPAP	$F(CF_2)_xCH_2CH_2OP(O)(OH)_2$	$x = 4, 6, 8, \dots$
Fluortelomerphosphatdiester	diPAP	$F(CF_2)_xCH_2CH_2OP(OH)OCH_2CH_2(CF_2)_yF$	$x = 4, 6, 8, \dots$
Intermediate			
Fluortelomercarboxylsäure	FTCA	$F(CF_2)_xCH_2COOH$	$x = 2, 4, 6, \dots$
Fluortelomer ungesättigte Carboxylsäuren	FTUCA	$F(CF_2)_xCF=CHCOOH$	$x = 1, 3, 5, \dots$
Fluortelomer aldehyde	FTAL	$F(CF_2)_xCH_2CHO$	$x = 2, 4, 6, \dots$
Fluorotelomer ungesättigte Aldehyde	FTUAL	$F(CF_2)_xCF=CHCHO$	$x = 3, 5, 7, \dots$
Perfluorierte Aldehyde	PFAL	$F(CF_2)_xCHO$	$x = 4, 5, 6, \dots$

PFOA entsteht jedoch bei der Produktion zum Teil im ppm-Bereich als nicht beabsichtigtes Nebenprodukt. Fluorcarbonharze sind somit fast immer mit PFOA verunreinigt [10]. Fluorcarbonharze zählen zu den polyfluorierten Verbindungen.

**Abbildung 4****Strukturformel von PFOA, PFOS und 8:2 FTOH (lineare Moleküle)**

Zu den perfluorierten Alkanverbindungen zählen die bekanntesten Vertreter der PFC, die perfluorierten Alkancarbonsäuren (PFCA) mit PFOA als wichtigstem Vertreter sowie die perfluorierte Alkansulfonsäuren (PFSA) mit PFOS als wichtigste Vertreter.

Deren Strukturformel sowie die von 8:2 FTOH sind in Abbildung 4 gezeigt, Abbildung 5 zeigt eine Auswahl nachgewiesener verzweigter PFOS-Isomere. Diese Substanzklassen tragen endständig die Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe. Bei gleicher C-Kettenlänge weisen die Carbonsäuren eine CF_2 -Gruppe weniger auf, da eines der C-Atome zur Bildung der Säuregruppe benötigt wird.

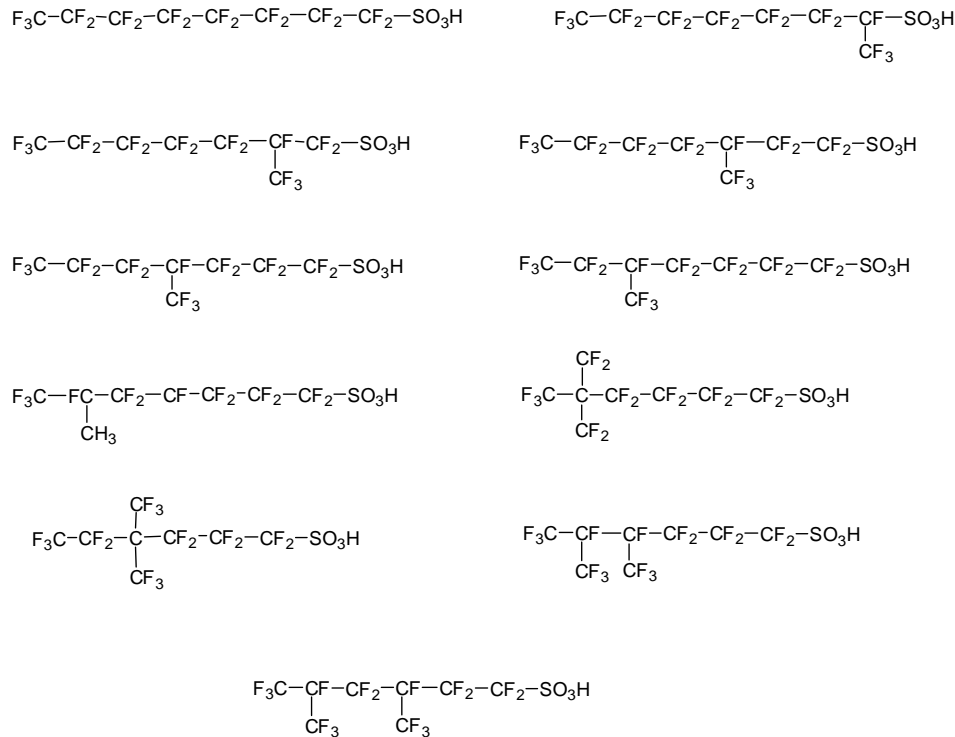


Abbildung 5 Isomere von PFOS (linear und verzweigt) [11]

Vor dem Zeitraum 2000 – 2002 war Perfluorooctylsulfonylfluorid (PFOSF) ($\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{SO}_2\text{F}$) das wichtigste Ausgangssubstrat für die Herstellung einer Reihe von Chemikalien. Bereits in Anwesenheit von Wasser hydrolysiert PFOSF zu PFOS.

Durch Derivatisierung können beispielsweise folgende Verbindungen synthetisiert werden:

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

Beide Substanzklassen, Perfluorcarbon- und Perfluorsulfonsäuren, werden ab einer Kettenlänge von C_4 als perfluorierte Tenside bezeichnet (Kapitel A. 3). Ausgehend von PFOA ($\text{F}(\text{CF}_2)_7\text{COO}^-$) oder

PFOS ($\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{SO}_3^-$) können verschiedene Salze [3] gebildet werden ($\text{F}(\text{CF}_2)_7\text{CO}_2^- \text{Y}^+$ bzw. $\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{SO}_3^- \text{Y}^+$), wobei Y^+ das Gegenion darstellt:

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

Aus den perfluorierten Sulfonyl- und Carbonylfluoriden können weitere Verbindungen derivatisiert werden, wobei anstelle des Fluors der Sulfonyl- bzw. Carbonylgruppe die Stoffgruppe Y eingeführt wird unter Bildung von R-COY bzw. $\text{R-SO}_2\text{Y}$, mit $\text{Y} =$

- NR_2 Amid,
- R Alkylester.

Der hydrophile Rest kann sowohl negativ (anionisch) geladen (Carboxylate, Sulfonate, Phosphate), positiv (kationisch) geladen (quartäre Ammoniumverbindungen) oder neutral (Sulfonamide) sein. Die Säuren liegen bei Umweltbedingungen dissoziiert bzw. in Salzform vor; man spricht dann von Carboxylaten und Sulfonaten. Neben der Art der funktionellen Gruppe können sich die Substanzklassen unterscheiden nach:

- Kettenlänge und
- Verzweigungsgrad (unverzweigt vs. verzweigt).

Hinsichtlich der Kettenlänge teilt die OECD [12] die PFC in langkettige und kurzkettige Verbindungen ein, wobei sich beide Gruppen deutlich hinsichtlich Toxizität und Bioakkumulierbarkeit unterscheiden (Kapitel A. 7). Langkettige Verbindungen sind demnach:

- Perfluorcarbonsäuren mit einer Kettenlänge $\geq \text{C}_8$ (z.B. PFOA),
- Perfluorsulfonsäuren mit einer Kettenlänge $\geq \text{C}_6$ (z.B. PFHxS und PFOS),
- Precursor⁴ der Perfluorcarbon- und Perfluorsulfonsäuren.

Zur Gruppe der polyfluorierten Stoffe zählen Verbindungen, die im Wesentlichen auf den Fluortelomeralkoholen (FTOH) basieren, so z. B. auch polyfluorierte Alkylphosphate (PAP). FTOH bestehen aus einer geradzahligem Kette perfluorierter Kohlenstoffatome mit einer endständigen Ethanolgruppe. FTOH sind in der Regel unverzweigt, enthalten insgesamt eine gerade Anzahl C-Atome und dissoziieren nicht. Die allgemeine Summenformel der FTOH lautet $\text{F}(\text{CF}_2)_{2n}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Die Bezeichnung der Fluortelomeralkohole erfolgt oft auch nach der „X:Y FTOH“-Systematik. Dabei bezeichnet X die Anzahl der perfluorierten und Y die Anzahl der nicht-fluorierten Kohlenstoffatome. Der wichtigste Vertreter der Fluortelomeralkohole ist 8:2 FTOH. Ausgehend von FTOH lassen sich eine große Anzahl Verbindungen herstellen, man spricht dann auch von fluortelomerbasierten Verbindungen⁵. Beispiele sind Perfluoralkylbetaine (Abbildung 6), die vermehrt in modernen Feuerlöschschäumen zur Anwendung kommen.

⁴ Precursor sind PFC-Verbindungen, die zu Perfluorocarboxy- und Perfluorosulfonsäure der genannten Kettenlänge abgebaut werden können

⁵ Bezieht sich auf Bildungsprozess. Gegensatz: EFC-basierte (elektrochemische Fluorierung).

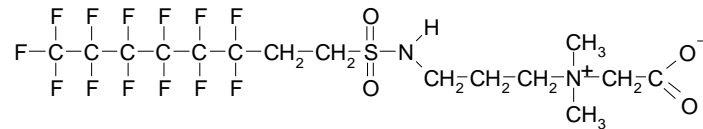


Abbildung 6 Perfluoralkylbetain (CAS 34455-29-3)⁶

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

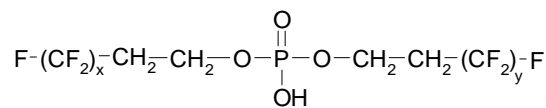


Abbildung 7 Strukturformel von x:2/y:2 diPAP

Derivate des PFOS oder einige fluortelomerbasierte Verbindungen können in der Atmosphäre, im Körper höherer Organismen oder mikrobiell zu PFOS als Endprodukt abgebaut werden. Diese Gruppe von Verbindungen wird unter dem Begriff „PFOS-Precursor“ (zum Teil auch als „PreFOS“) zusammengefasst. Wichtige Stoffklassen sind hierbei „PreFOS“ wie PFOSE und PFOSA. Verbindungen wie FTOH, FTA und PAP degradieren zu den entsprechenden Perfluorcarbonsäuren.

⁶

Als Betaine wird eine Stoffklasse organischer Verbindungen bezeichnet, die in ihrem Molekül sowohl eine positive als auch eine negative Ladung tragen, insgesamt somit nach außen hin ungeladen sind. In Betainen können sich diese Ladungen, anders als bei Zwitterionen, nicht durch Protonenwanderung ausgleichen. Einige derartige Betaine werden in amphoteren Tensiden eingesetzt.

A. 3 Stoffeigenschaften und Umweltverhalten

A. 3.1 Physikochemische Eigenschaften

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

Viele PFC bestehen aus einer hydrophoben poly- oder perfluorierten Kohlenstoffkette und einem hydrophilen Kopf (z.B. einer Sulfonat- und bzw. Carboxylatgruppe) (Abbildung 8). Aus diesem amphiphilen Charakter resultiert die Verwendung als Tensid. Im Gegensatz zu den üblichen Tensiden haben die PFC zudem einen lipophoben Charakter. Sie weisen somit neben Wasser auch Öl, Fette und andere unpolare Verbindungen sowie Schmutzpartikel ab. Die Oberflächenaktivität ist höher als bei analogen Kohlenwasserstofftensiden. Diese Eigenschaft ist einer der Gründe für eine breite Anwendung der PFC in der Industrie [3]. Grenzflächenaktive Eigenschaften der polyfluorierten Tenside können sowohl über die Länge der Kohlenstoffkette als auch durch die Art der polaren Kopfgruppe variiert werden, wodurch sich eine Vielzahl unterschiedlicher Stoffe und Eigenschaften ergibt [13]. Aber nicht alle PFC weisen tensidische Eigenschaften auf. Perfluortenside haben die Fähigkeit, sich einerseits an Phasengrenzen anzureichern und andererseits Micellen zu bilden [10].

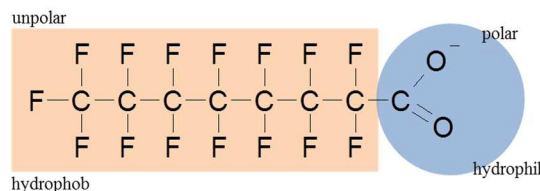


Abbildung 8 Tensidstruktur der PFC

Während PFOS und teilweise auch noch PFOA vergleichsweise gut untersucht sind, liegen zu den restlichen PFC, wenn überhaupt, nur vereinzelt Daten vor. Soweit die physikochemischen Daten zu recherchieren waren⁷, sind sie in Anlage C zusammengestellt⁸. Zu beachten ist dabei, dass die Angaben in der Literatur mitunter deutlich variieren. Sofern die Versuchsbedingungen angegeben waren, wurden die bei Umweltbedingungen (pH 7, 10 – 20 °C, Normaldruck) ermittelten Werte angegeben. Der Einfluss der Milieubedingungen wird am Beispiel von H4-Perfluor-n-Octansulfonsäure (6:2 FTS) deutlich. Je mehr der pH-Wert unter pH 7 fällt, umso mehr nimmt die Löslichkeit ab (Abbildung 9) [14].

⁷ Einige Daten finden sich unter [15], [16] und [17].

⁸ Einige Eigenschaften wie z.B. der K_{ow} sind bei manchen Substanzen aufgrund deren oberflächenaktiver Eigenschaften (Emulsionsbildung) experimentell nicht bestimmbar. In manchen Fällen wurden unter Verwendung des Programms COSMOtherm mittels SPR (*Structure Property Relationship*) die physikochemischen Eigenschaften berechnet [16]. Diese sind in der Tabelle des Anhangs C rot gedruckt.

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

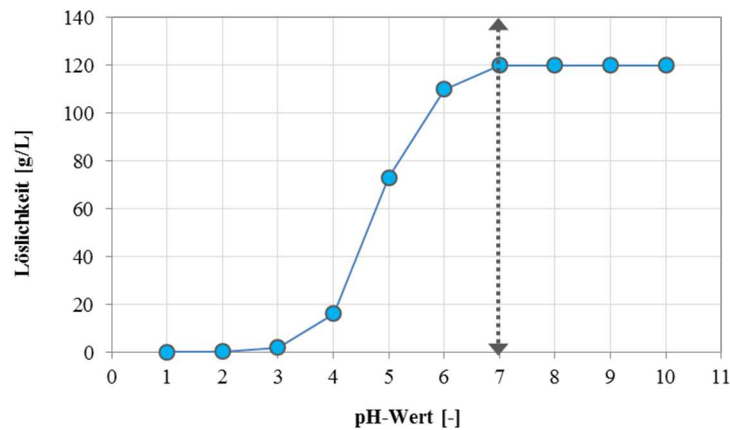


Abbildung 9 Löslichkeit von 6:2 FTS (25 °C) in Abhängigkeit vom pH-Wert [14]

Darüber hinaus ist oft zu beobachten, dass sich die physikochemischen Eigenschaften innerhalb einer homologen Reihe (gleiche Substanzen mit unterschiedlicher CF_2 -Kettenlänge) nicht exakt linear ändern. Der Grund dürfte sein, dass sich mit zunehmender Kettenlänge die Geometrie der Moleküle ändert und sich mehr und mehr die sterische Hinderung durch das im Vergleich zum Wasserstoffatom größere Fluoratom bemerkbar macht. Bis zu 8 fluorierten C-Atomen bleibt das Molekül bevorzugt in der linearen gestreckten Konformation, bei mehr als 8 C-Atomen bildet sich eine Helixform aus. Die dadurch zunehmende Elektronendichte führt dazu, dass sich auch die physikochemischen Eigenschaften ändern [12]. Eine solche Änderung der physikochemischen Eigenschaften kann auch durch eine vom umgebenden Milieu abhängige Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken, welche die OH-Funktion maskiert, verursacht werden (Abbildung 10).

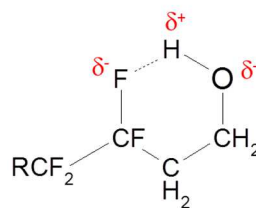


Abbildung 10 Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung in Fluortelomeralkoholen [3]

Wasserlöslichkeit. Perfluorierte Sulfon- und Carbonsäuren weisen eine relativ gute Löslichkeit im g/L-Bereich auf. Bei den Fluortelomeralkoholen dominiert die hydrophobe Eigenschaft, entsprechend sind diese schlechter wasserlöslich, sie dissoziieren auch nicht. Bereits Perfluorbutylethanol (4:2 FTOH) weist nur noch eine Löslichkeit von 0,97 g/L auf. Mit zunehmender Länge der perfluorierten Alkankette nimmt die Löslichkeit rasch ab. Die maximale Löslichkeit von 10:2 FTOH in Wasser beträgt nur noch 11 $\mu\text{g/L}$ [22].

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

Dissoziation. Im wässrigen Milieu können die Verbindungen mit Säurefunktion ein Proton abspalten und liegen dann als Säureanion vor. Das Ausmaß dieser Dissoziation wird durch die Dissoziationskonstante (pK_a) beschrieben. Je kleiner der pK_a -Wert ist und je mehr er damit vom Neutralpunkt pH 7 abweicht, desto stärker dissoziiert ist die Verbindung bei pH 7. Mit einem pK_a von 0,5 (PFOA) bzw. < 0,3 (PFOS) [19]⁹ liegen beide Verbindungen in wässrigen Lösungen bei pH 7 ausschließlich deprotoniert vor. Die Tendenz, ein Proton abzuspalten, ist eine typische Eigenschaft einer Säure. Die beiden Verbindungen, PFOS und PFOA, sind somit als starke Säuren zu betrachten [10]. Aufgrund der Dissoziation sind die Moleküle trotz des hydrophoben Restes gut wasserlöslich. In pH-neutralen aquatischen Systemen liegen die perfluorierten Alkylcarbon- und Alkylsulfonsäuren als gelöste Salzverbindungen vor. Fluortelomeralkohole dissoziieren dagegen bei Umweltbedingungen nicht.

Die Dissoziation hat auch einen weiterführenden Einfluss. Die Salzverbindungen weisen gegenüber der freien Säure deutlich abweichende physikochemische Eigenschaften auf. So weist beispielsweise die Säure PFOA einen Schmelzpunkt von 59 - 60 °C auf, das Ammoniumsalz (APFO) dagegen von 130 °C, die Löslichkeit steigt von 3,4 g/L auf > 500 g/L beim Salz. Dagegen nimmt der Dampfdruck von 2,3 Pa [155] (Säure, 20 °C) auf 0,0081 Pa (Salz) ab [20], das heißt, dass das Salz nicht flüchtig ist, die Säure dagegen flüchtig ist. Ähnliche Verhältnisse liegen bei den anderen dissoziierbaren PFC vor.

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

Dampfdruck. Perfluorierte Alkylcarbon- und Alkylsulfonsäuren weisen in ihrer Salzform einen geringen bis sehr geringen Dampfdruck auf (Anlage C). Allerdings kann PFOA in der nicht dissoziierten Form bei Raumtemperatur wie auch beispielsweise FTOH 8:2 sublimieren. Somit ist theoretisch eine Verbreitung dieser Substanz direkt aus dem Produktions-/Verarbeitungsprozess heraus auf dem Luftpfad möglich. Für FTOH und viele andere PFC werden in der Literatur zwar variierende Dampfdrücke angegeben, gegenüber den perfluorierten Alkylcarbon- und Alkylsulfonsäuren weisen die FTOH aber wesentlich höhere Dampfdrücke auf und sind daher als flüchtig einzustufen [21]. Es wird daher angenommen, dass sie aus dem Produktions-/Verarbeitungsprozess heraus überwiegend in die atmosphärische Gasphase übergehen können und dort verbreitet werden. Ein direkter Eintrag in Boden und Grundwasser am Ort der Produktion ist somit wenig wahrscheinlich. Über verschiedene Umwandlungsprozesse können FTOH zu PFOA abgebaut werden (Kapitel A. 3.2), was durch Niederschläge zu einer diffusen Belastung von Oberflächen- und Grundwässern mit PFOA führt. Der Umwandlungsprozess geht zudem mit einer deutlichen Abnahme des Dampfdrucks einher.

⁹ Die Angaben des pK_a schwanken sehr stark, vielfach werden deutlich höhere Werte angegeben. Nach [19] dürfte dies an methodischen Schwierigkeiten liegen. In [19] wurde der pK_a der C4–11 Perfluorcarbonsäuren mit durchgehend < 1,6 abgeschätzt.

Henry-Koeffizient (k_H). Die Tendenz der PFC von der Wasser- in die Gasphase (Luft) überzugehen, variiert innerhalb der PFC außerordentlich stark (Abbildung 11) mit PFOS ($0,79 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) als mittel flüchtige¹⁰ Substanz am unteren Ende und 8:2 FTOH als Substanz mit einer größeren Flüchtigkeit als TCE am oberen Ende der Skala. Für PFOS spielt der Übergang in die Gasphase somit keine Rolle während FTOH eher stark flüchtig sind. Bei den Fluortelomeralkoholen ist der Henry-Koeffizient höher als bei den homologen Kohlenwasserstoffverbindungen. Er steigt nichtlinear mit Länge der C-Kette an.

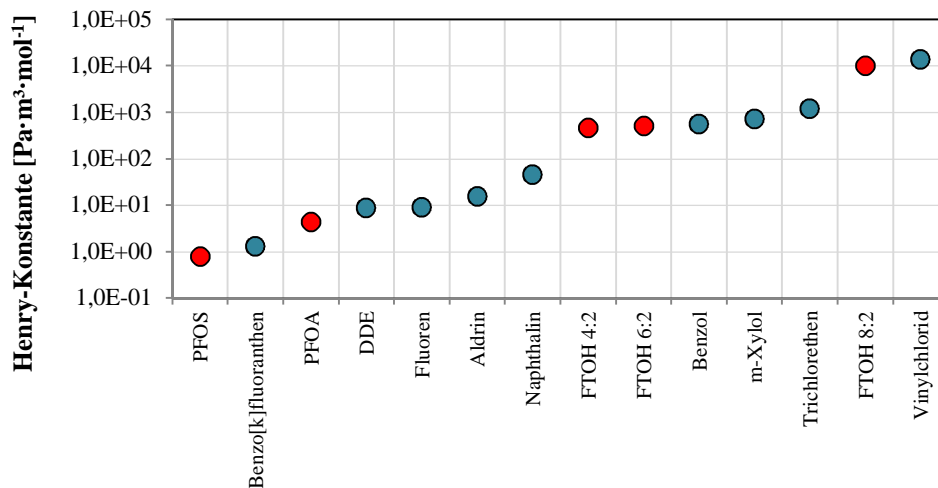


Abbildung 11 Henry-Koeffizienten¹¹ ausgewählter PFC und konventioneller Schadstoffe bei 20 °C

n-Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient ($\log K_{OW}$). Der $\log K_{OW}$ wird oft zur Abschätzung der Bioakkumulation (passive Anreicherung) herangezogen, wobei Octanol als Modellsubstanz für Fettgewebe steht. Da PFC eher an Proteine binden als sich im Fettgewebe anzureichern, ist dieser Parameter nur von begrenztem Nutzen.

Zusammengefasst sind PFC organische Verbindungen, die eine hohe Oberflächenaktivität aufweisen und sich durch eine sehr hohe thermische und chemische Stabilität ausweisen. Da die Gruppe der PFC zahlreiche verschiedene Verbindungen beinhaltet, ist es offensichtlich, dass den PFC keine einheitlichen physikochemischen Eigenschaften zugeordnet werden können. Vielmehr können sich die Einzelverbindungen innerhalb der Gruppe der PFC hinsichtlich ihrer physikochemischen Eigenschaften sehr stark unterscheiden. Den meisten PFC gemeinsam ist, dass sie schmutz-, farb-, fett-, öl- und gleichzeitig wasserabweisende Eigenschaften aufweisen. Daher und auch wegen ihrer Stabilität sind sie für die Industrie interessant und werden in zahlreichen Industrie- und Konsumprodukten eingesetzt.

¹⁰ Flüchtigkeitsstufen: (a) gering flüchtig: $H < 0,003 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$, (b) mittel flüchtig: $H = 0,003\text{-}100 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$, (c) stark flüchtig: $H > 100 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$.

¹¹ Literaturangaben zum Henry-Koeffizient variieren wie auch die für die anderen physikochemischen Parameter der PFC sehr stark. So wurden für den Henry-Koeffizienten Unterschiede von mehr als dem Faktor 10 gefunden. Die Abbildung zeigt somit nicht absolute Werte, sondern eher die Flüchtigkeit im Verhältnis zu anderen bekannten Schadstoffen. Für die Abbildung wurden der Henry-Koeffizient aus Molmasse, Dampfdruck, Wasserlöslichkeit und allgemeiner Gaskonstante berechnet. Aber auch für Dampfdruck und Wasserlöslichkeit der PFC können stark unterschiedliche Werte recherchiert werden. Dampfdrücke und Wasserlöslichkeit für 4:2 FTOH wurden aus [22], für 8:2 FTOH aus [25] und [24], für PAK aus [23] und für andere Verbindungen aus [24] entnommen.

A. 3.2 Abbaubarkeit, Biotransformation

Die PFC sollten wegen ihres hohen Oxidationszustandes von Mikroorganismen als Elektronenakzeptoren zur Energiegewinnung in anaeroben Prozessen (ähnlich der reduktiven Dechlorierung von leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen) nutzbar sein. Obwohl diese Defluorierung thermodynamisch möglich ist, wurde sie bisher nicht nachgewiesen. Gründe dafür könnten das Fehlen geeigneter Enzyme, die hohe Bindungsstärke der C-F-Bindung oder das Fehlen von Strukturen sein, die für einen elektrophilen oder nucleophilen Angriff geeignet sind. Die Nichtabbaubarkeit wurde bestätigt durch eine Reihe von Abbauprobungen mit ^{14}C -markiertem PFOA ($\text{C}_7\text{F}_{15}^{14}\text{COOH}$) und mit verschiedenen bakteriellen Mischkulturen, verschiedenen Elektronendonatoren und der Möglichkeit zum Cometalismus in einem Milieu des reduktiven Abbaus von Trichlorethen. In allen Versuchen konnte kein Abbau von PFOA festgestellt werden [26]. Es liegen aber Hinweise vor, dass lignolytische (holzzeretzende) Pilze, also solche, die den Abbau von Stoffen über die Bildung unspezifischer Radikale initiieren, in der Lage sind, perfluorierte Verbindungen zumindest zu kleineren Molekülen zu spalten, nicht aber vollständig zu mineralisieren [27][28]. Derartige Pilze spielen im tieferen, ungesättigten Boden kaum, im Grundwasser gar keine Rolle.

Daher wurde davon ausgegangen, dass die perfluorierte Kette einem, wenn überhaupt, nur sehr eingeschränkten mikrobiellen Abbau unterliegt. Dies trifft jedoch nicht auf den nicht-fluorierten Rest des polyfluorierten Moleküls zu. Polyfluorierte Verbindungen unterliegen durchaus einer raschen Biotransformation, sie weisen vergleichsweise kurze Halbwertszeiten auf. Da es nicht zu einer Mineralisierung, sondern nur zu einem Teilabbau kommt, ist es eher richtig, von einer Biotransformation als von einem Abbau zu sprechen.

Die Abbaureaktionen können sehr unterschiedlich sein. Bei der Hydrolyse werden Teile des Moleküls an bestimmten Stellen innerhalb des Moleküls (funktionellen Gruppen wie Ester, Ether, Urethane usw.) durch die Addition von Wasser abgespalten. Die Stabilität dieser Bindungen bestimmt die Biotransformierbarkeit der PFC durch Hydrolyse. Abbildung 12 zeigt die hypothetische Spaltung einer Esterbindung in Fluortelomerderivate. Das Spaltprodukt, hier 8:2 FTOH wird weiter über komplexe Abbaureaktionen zu PFOA und weiteren Produkten (s.u.) abgebaut. Vergleichbare hydrolytische Spaltungen mit nachfolgenden komplexeren Abbaureaktionen werden für EtFOSE-Derivate, die hydrolysierbare funktionelle Gruppen enthalten, erwartet (Abbildung 12, unten).

Neben der Hydrolyse findet eine sukzessive Abspaltung endständiger nicht-fluorierter Kohlenstoffatome statt. Diese endet jedoch nicht zwangsläufig bei den perfluorierten Kohlenstoffen. Die CF_2 -Gruppen sind somit nicht vollständig mikrobiell inert. Finden sich im Molekül CH_2 -Gruppen in unmittelbarer Nachbarschaft zu den CF_2 -Gruppen, so kann aus mindestens einer der CF_2 -Gruppen in der C-Kette das Fluor abgespalten werden. Offensichtlich ist es zum Lösen der C-F-Bindung erforderlich, dass dazu benachbarte, nicht-fluorierte Alkylreste vorliegen, über die das Molekül soweit aktiviert werden kann, dass die Kohlenstoff-Halogen-Bindung spaltbar wird. Die gesamte Biotransformation erfolgt über komplexe Mechanismen, die letztlich zu kürzerkettigen Perfluorcarbonsäuren, aber auch zu anderen Metaboliten führen.

So haben die Untersuchungen zum Abbau verschiedener Telomeralkohole ($2n:2$ FTOH) gezeigt, dass sie uneingeschränkt biotransformierbar sind [29]. Der Abbauweg wird nachfolgend für die Verbindung 6:2 FTOH gezeigt (Abbildung 13) [30].

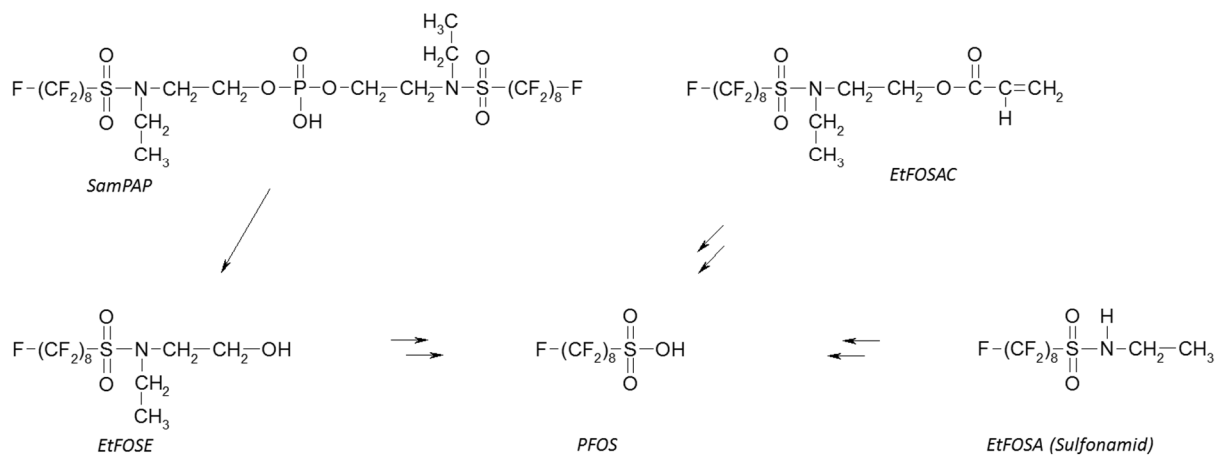
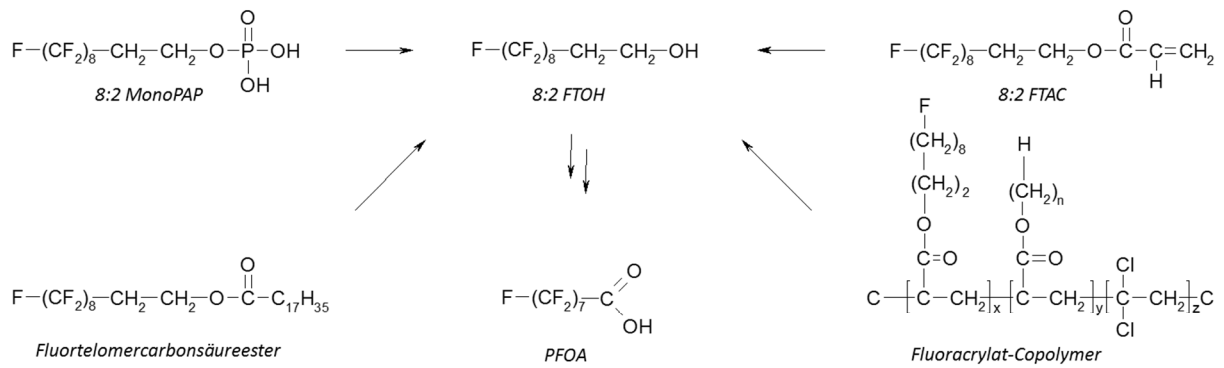


Abbildung 12 Schema des Abbaus von 8:2 Fluortelomerderivaten (oben) und ausgewählter Perfluoroctansulfonamidderivate. Initiale Hydrolysereaktionen der Esterbindungen sind durch einfache Pfeile, komplexe Abbauewege durch Doppelpfeile gekennzeichnet. Der Abbau von EtFOSAC ist hypothetisch, der von EtFOSA bisher nur in Säugern nachgewiesen [26]¹²

Der Abbau von 6:2 FTOH unterscheidet sich signifikant vom Abbau der analogen nicht-fluorierten Kohlenwasserstoffverbindung. Während bei letzterer die Oxidation am zweiten C-Atom erfolgt (β -Oxidation) und nacheinander C_2 -Körper (aktivierte Acetyl-Reste: Acetyl-CoA) abgespalten werden, liegt im Fall der FTOH eine Oxidation am ersten C-Atom vor (α -Oxidation) und es werden nacheinander C_1 -Körper abgespalten. Diese *one-carbon removal pathways* stellen eine durchaus neuartige Abbaureaktion im mikrobiellen Metabolismus dar. Die gesamte Biotransformation und Defluorierung erfolgt in mehreren Einzelstufen.

Während der PFCA-Weg bei der Biotransformation von 6:2 FTOH mit der Bildung von PFHxA den Hauptabbaueweg darstellt und von allen untersuchten Bakterien beschriftet wird, werden die restlichen Reaktionen (X:3-Weg)¹³ nur von bestimmten Bakterien katalysiert (Abbildung 13).

¹² Hier: FTS = Fluortelomer-Stearatmonoester, FTAC = Fluortelomeracrylat, EtFOSCA = N-Ethylperfluorooctan-Sulfonamidethylacrylat, SAmPAP = Sulfonamidethanol-basierte Phosphate.

¹³ X steht für eine unbestimmte Anzahl an perfluorierten C-Atomen.

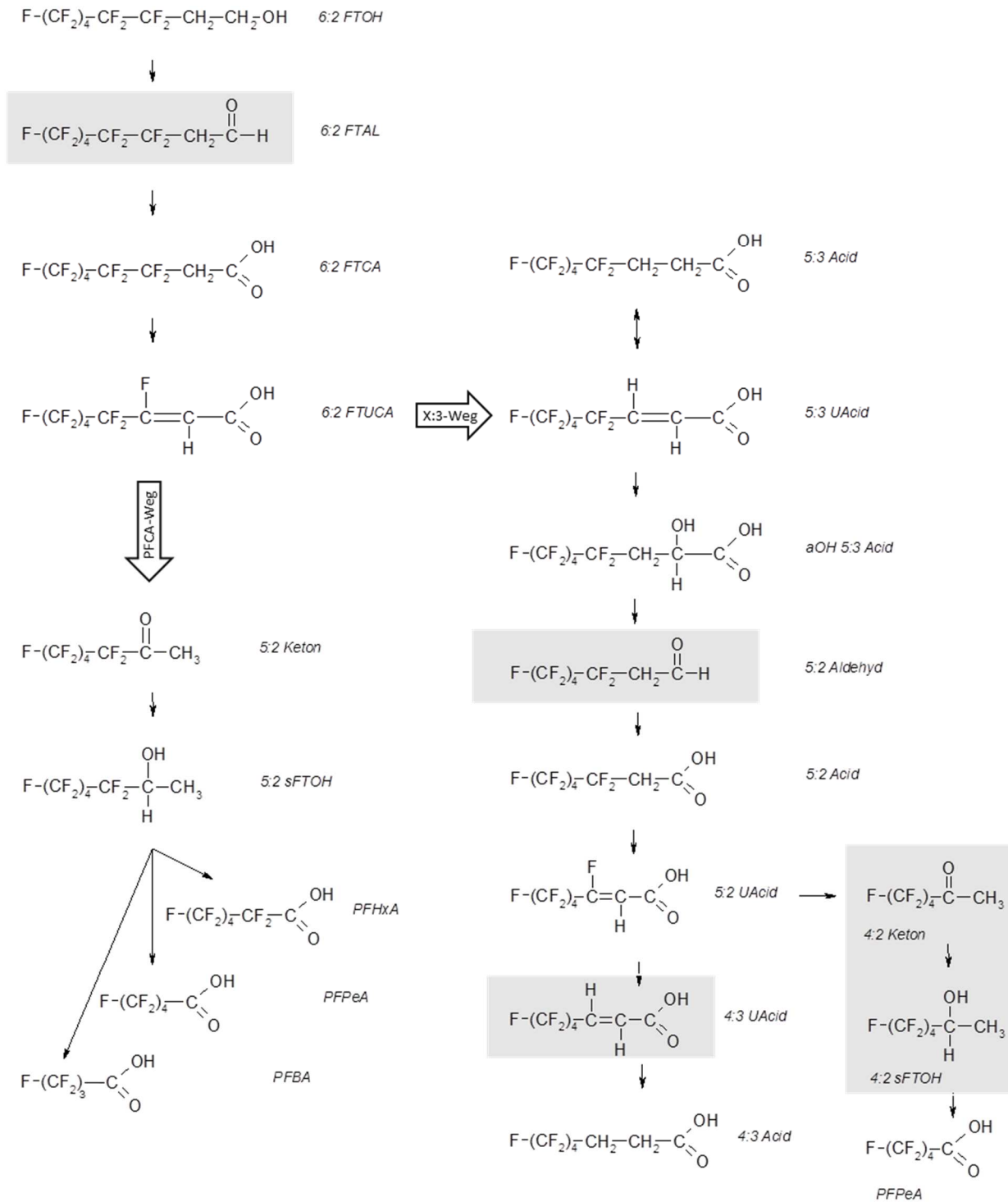


Abbildung 13 Vorgeschlagerener aerober Biotransformationsweg von 6:2 FTOH ([29][31], grau hinterlegte Verbindung vermutet, aber nicht nachgewiesen)¹⁴

¹⁴ sFTOH = sekundärer Fluortelomeralkohol, FTAL = Fluortelomeralehd, FTUCA = Ungesättigte Fluortelomercarbonsäuren, 5:3 UAcid (= 5:3 USäure) bezeichnet eine Verbindung mit 5 vollständig fluorierten C-Atomen und 3 nicht-fluorierten C-Atomen. Das letzte C-Atom stellt die Carbonsäurefunktion. „U“ steht für ungesättigt (C-C-Doppelbindung). Die restlichen Bezeichnungen sind selbsterklärend.

Während die Ausgangssubstanz rasch umgesetzt wurde ($t_{1/2}$: ca. 2 Tage; für 8:2 FTOH ist $t_{1/2} = 7$ Tage [33]), konnten die Metabolite noch sehr lange nachgewiesen werden. Der Hauptabbauweg von 6:2 FTOH verläuft zu PFPeA und 5:3 Säure (15 %) (nach 180 Tagen Inkubation). Die Ausbeute des Haupttransformationsproduktes PFPeA reicht von 0,5 % in einer Bakterienmischkultur über 10,4 % in einem aeroben Flusssediment bis zu 30 % in aeroben Böden. Die Biotransformation von 8:2 FTOH erfolgt in sehr ähnlicher Weise [32][33].

Abbauuntersuchungen unter Verwendung der radioaktiv markierten Verbindungen [$3\text{-}^{14}\text{C}$] 8:2 FTOH zeigten eine Reihe weiterer wichtiger Ergebnisse [33]. So waren nach 7 Monaten bis zu 35 % des ^{14}C irreversibel an den Boden gebunden und konnte nur durch Verbrennung des Bodens entfernt werden. Dies wird dadurch bestätigt, dass freies Fluorid (F^-) nur einen Teil des „Massenverlustes“ ausmacht [34]. Neben PFOS traten auch kürzerkettige Perfluorcarbonsäuren auf wie PFHxA (ca. 4 %). Der Nachweis der ^{14}C -Markierung im $^{14}\text{CO}_2$ (6,8 % der initialen Menge) sowie in kürzerkettigen PFC-Verbindungen ergab den unmittelbaren Beweis, dass mehrere CF_2 -Gruppen aus 8:2 FTOH mikrobiell entfernt und mineralisiert wurden.

Bei der Biotransformation der 2n:2 FTOH treten eine Reihe von Metaboliten auf, die unterschiedlich schnelle Umsetzungsraten aufweisen. Unter den sekundären Alkoholen zeigt 5:2 sFTOH eine schnellere Transformierbarkeit als 7:2 sFTOH. Auch bei den Ausgangsverbindungen (6:2 FTOH bzw. 8:2 FTOH) ist das kürzere Molekül rascher transformierbar. Die schnellere Biotransformierbarkeit wurde daher generell der geringeren Größe der zu transformierenden Moleküle bzw. der größeren Bioverfügbarkeit aufgrund der höheren Löslichkeit zugeordnet [26].

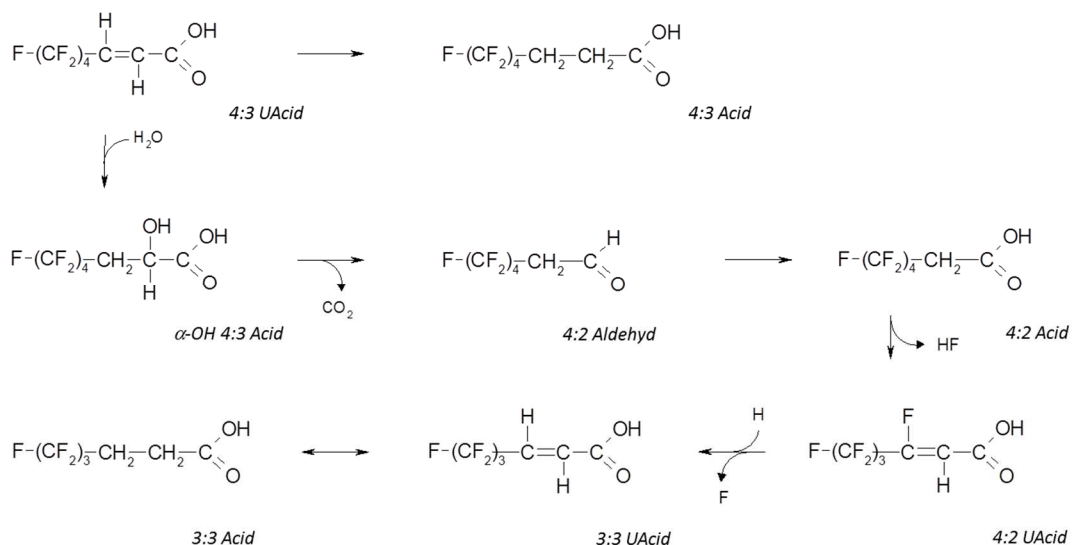


Abbildung 14 Vorgeschlagener aerober Biotransformationsweg von 4:3 UAcid ([35], die Aldehyde wurden vermutet, aber nicht nachgewiesen)

Im Abbauweg der fluortelomerbasierten Verbindungen treten neben den x:2 sFTOH¹⁵ vor allem x:3-Säuren auf. Sie sind im Vergleich zu anderen transienten Metaboliten relativ stabil und können daher als Indikatorsubstanzen zur Identifizierung der eingetragenen Ausgangsprodukte verwendet werden.

¹⁵ x:3-Säuren sind polyfluorierte Carbonsäuren mit x vollständig fluorierten C-Atomen und in diesem Fall 3 nicht-fluorierten C-Atomen, bei den sFTOH steht das s für sekundäre Alkohole ($\text{R}-\text{COH}-\text{CH}_3$).

Unter den zentralen Metaboliten in den Abbauwegen wurden beispielhaft 7:3-Säure (7:3 Acid) und 5:3-Säure hinsichtlich ihrer weiteren Biotransformation detaillierter untersucht. Während die 7:3-Säure mit Belebtschlamm in 90 Tagen kaum umgesetzt wurde (Produkt in geringer Menge: PFHxA) wurde die 5:3-Säure rasch zu 4:3-Säure, 3:3-Säure, PFPeA und PFBA transformiert [35].

Entgegen den vorherigen Untersuchungen endet der Abbau der ungesättigten 4:3-Säure (4:3 UAcid) nicht bei der 4:3-Säure, sondern es erfolgt eine weitere Abspaltung einer CF_2 -Gruppe nach dem gleichen Abbaumechanismus wie bei längererkettigen Säuren unter Bildung einer 3:3-Säure (Abbildung 14). Dies lässt vermuten, dass im Prinzip eine Mineralisierung der FTOH möglich ist, auch wenn bisher der Beweis dafür aussteht. Die Vermutung, dass die Telomeralkohole (nach Biotransformation) eine substantielle Quelle für Perfluorcarbonsäuren darstellen [33] ist somit nur eingeschränkt richtig, da der überwiegende Anteil der Moleküle zu gesättigten und ungesättigten Fluortelomersäuren transformiert wird.

Untersuchungen mit einzelnen Alkan-oxidierenden Bakterien (*Pseudomonas sp.*, *Mycobacterium sp.*) und einem Fluoracetat-abbauenden Bakterium (*Pseudomonas sp.*) zeigten, dass diese Stämme 4:2, 6:2 und 8:2 FTOH zwar transformieren können, es wurde jedoch kein Wachstum allein mit diesen Substraten als einzige Kohlenstoffquelle festgestellt. Daraus kann geschlossen werden, dass die Biotransformation der FTOH cometabolisch erfolgte. Das scheint auch die Tatsache zu belegen, dass FTOH bis zu einer Konzentration von 2 g/L die mikrobielle Atmung im Belebtschlamm nicht hemmt, die PFC somit nicht in den mikrobiellen Metabolismus eingreifen [26].

Unter *anaeroben (methanogenen)* Bedingungen wurde erstmals im Jahr 2013 eine Biotransformation von 6:2 und 8:2 FTOH nachgewiesen. Die FTOH wurden hauptsächlich zu Polyfluoralkansäuren wie FTCA's, FTUCA's und X:3-Säuren transformiert, Perfluorcarbonsäuren machten nur $\leq 0,4$ % der ursprünglichen Substratmasse aus. Die Biotransformation erfolgte im Vergleich zu aeroben Bedingungen sehr viel langsamer [26].

Das derivatisierte FTOH, 6:2 FTS (Fluorotelomersulfonsäure), welches beispielsweise in Feuerlöschschäumen vorkommt, wird unter aeroben Bedingungen zunächst zu 6:2 FTAL (Fluorotelomeraldehyd) unter Abspaltung von Sulfonat (HSO_3^-) unter Umgehung der Bildung von 6:2 FTOH transformiert. Die weitere Transformation erfolgt wie oben beschrieben [26].

Untersuchungen zur Biotransformation von 8:2 FTOH durch höhere Organismen (Ratte, Maus, Forelle), menschlichen Hepatozyten, menschlichen Lebermikrosomen und Cytosol deuten darauf hin, dass 8:2 FTOH anders als in niedrigeren Organismen im Menschen nur gering umgesetzt wird und 8:2 FTOH somit keine signifikante Quelle für die Bildung von PFOA oder anderen Perfluorcarbonsäuren ist [36].

Höher substituierte Verbindungen wie N-EtFOSE (N-Ethyl-Perfluoroctansulfonamidethanol) und N-MeFOSE unterliegen unter aeroben Bedingungen einem für die nicht-fluorierten Strukturelemente typischen Abbau, beginnend mit einer Oxidation des Alkoholrestes zur Säure. Entsprechend wird 2-(N-Ethyl-Perfluoroctansulfonamid)acetat (N-EtFOSAA) als Hauptabbausubstanz nachgewiesen. Dieses kann jedoch über weitere Oxidationsschritte metabolisiert werden. Im Ergebnis werden die Aminofunktion und die aliphatische nicht-fluorierte Kette aus dem Molekül entfernt unter Bildung einer Perfluorsulfonsäure (hier: PFOS). Wird zudem die Sulfatgruppe eliminiert, entsteht eine Perfluorcarbonsäure (hier: PFOA). Da der abbaulimitierende Schritt die Transformation von EtFOSAA ist,

erscheint nicht PFOS sondern EtFOSAA als das Hauptabbauprodukt [26]. N-EtFOSE ist unter anaeroben Bedingungen nicht transformierbar.

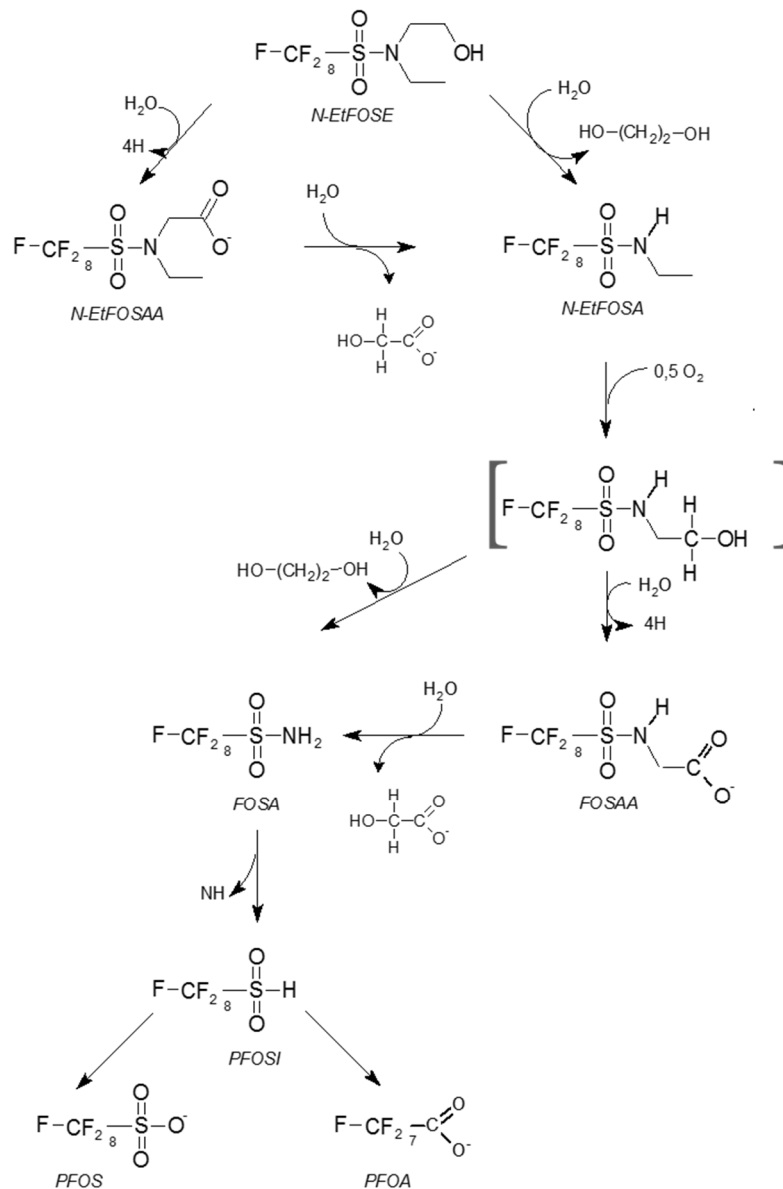


Abbildung 15 Vorgeschlagerter Biotransformationsweg von N-EtFOSE (aus [37], Verbindung in Klammern nicht nachgewiesen)¹⁶

6:2 Fluortelomermercaptoalkylamidodisulfonat (6:2 FTSAS), eine weitere stark substituierte polyfluorierte Verbindung wird nach vorliegendem Kenntnisstand aerob zu den korrespondierenden Perfluorsulfon- und -carbonsäuren abgebaut. Daneben wurde auch der korrespondierende Fluortelomeralkohol nachgewiesen [38]. 6:2 FTS, ein wichtiger Ersatzstoff für PFOS, wird ebenfalls über die Telomersäuren abgebaut, allerdings sind die Umsatzraten eher gering, da der erste Schritt der Desulfonierung nur langsam verläuft [39].

¹⁶ PFOSi = Perfluorooctansulfinat, die reduktive NH-Eliminierung unter aeroben Bedingungen erscheint zunächst unwahrscheinlich. Vermutlich liegt diesem hier verkürzt wiedergegebenen Abbauschritt eine deutlich komplexere Transformation zugrunde.

Der aerobe mikrobielle Abbau der polyfluorierten Alkylphosphate (PAP) erfolgt durch eine Hydrolyse der Phosphorsäureester-Bindung (vgl. Abbildung 12) unter Freisetzung der jeweiligen FTOH, welche dann entsprechend den bekannten Transformationswegen umgesetzt werden können [40].

Die Rate der Hydrolysierung der Esterbindung nimmt mit zunehmender Kettenlänge des Perfluorrestes kontinuierlich ab. Während im Laborversuch kurzkettenige PAP innerhalb von wenigen Tagen vollständig umgesetzt waren, konnte bei 10:2 mono-PAP auch nach 90 Tagen noch keine vollständige Transformation beobachtet werden. PAPs können offensichtlich in höheren Organismen auf die gleiche Weise umgesetzt werden, wie Experimente mit Ratten zeigten [41].

Die Untersuchung des Abbaus polymerer Verbindungen stellt eine besondere Herausforderung dar. Im Wesentlichen ist der Nachweis des Abbaus nur über die Bildung und den Nachweis erwarteter Metabolite möglich, was dazu führen kann, dass andere Abbaureaktionen und auch die Spaltung des Polymerrückgrates unerkannt bleiben. Zur Untersuchung des Abbaus von Fluorpolymeren wurde ein synthetisches Fluoracrylatpolymer mit unterschiedlich langen FTOH-Seitenketten synthetisiert (Abbildung 16) und über 2 Jahre in Böden aerob inkubiert. Die Halbwertszeit für die Spaltung der Esterbindung betrug hochgerechnet 1.200 - 1.700 Jahre [42]. Andere Studien kommen zu Halbwertszeiten von nur ca. 10 - 17 Jahren für feinkörnige Polymere. Insgesamt spielt aber der mikrobielle Abbau von Polymeren nur eine untergeordnete Rolle im Hinblick auf die Freisetzung von PFC in die Umwelt.

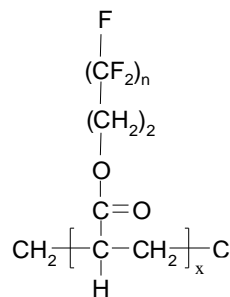


Abbildung 16 Synthetisches fluoriertes Polymer

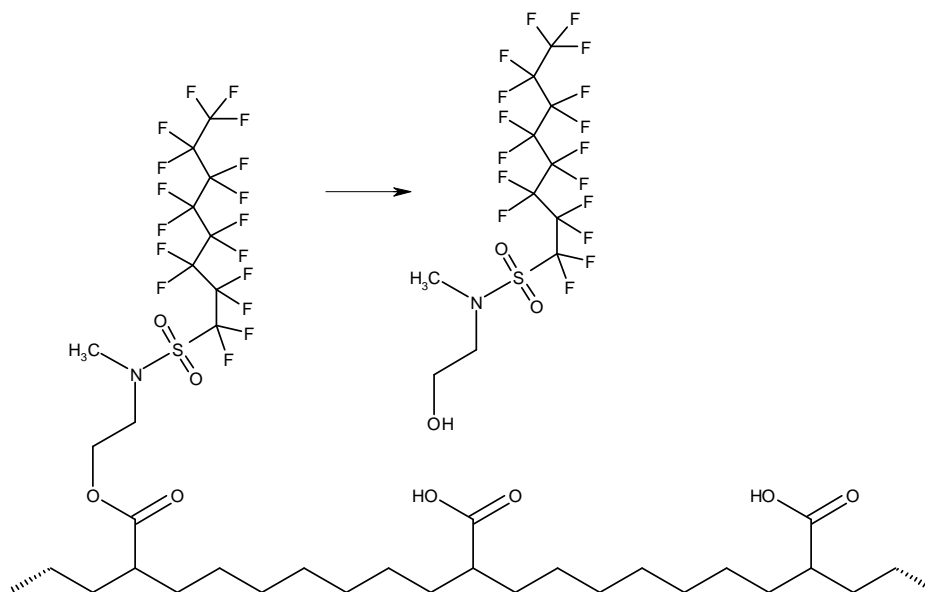


Abbildung 17 Schematisches Polymerrückgrat und Freisetzung von N-MeFOSE [3]

Andere Autoren vermuten, dass es zur Freisetzung von überschüssigen, ungebundenen Verbindungen bei der Teppichveredelung (Abbildung 17: N-MeFOSE) und im weiteren Verlauf beispielsweise durch abiotischen Abbau der Teppichfasern während der Reinigung oder Abnutzung kommen kann. Inwieweit dies hinsichtlich der freigesetzten Massen eine signifikante Rolle spielt, ist noch offen.

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

Neben der mikrobiellen Transformation findet auch eine abiotische Transformation vor allem in der Atmosphäre statt. Insbesondere flüchtige Verbindungen, wie FTOH, reagieren mit Chloratomen, Sauerstoffmolekülen oder photochemisch erzeugten OH-Radikalen und werden dadurch oxidiert. Aus der Photooxidation mit Chlor-Atomen gehen überwiegend Fluortelomercarbonsäuren (FTCA), -aldehyde (FTAL), Perfluoraldehyde (PFAL), Carbonylfluorid (CF_2O), PFOA und PFNA hervor. Die Photooxidation von FTOH mit OH-Radikalen führt zu FTAL, PFAL und Carbonylfluorid [43].

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

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass:

- perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren keinem mikrobiellen Abbau und keiner Transformation unterliegen,
- die aerobe Transformation von polyfluorierten Verbindungen bei perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren enden kann,
- zum Teil aber auch zur Bildung von kürzerkettigen Polyfluorcarbonsäuren führt,
- es noch unklar ist, ob die als Metabolite gebildeten kurz-kettigen Polyfluorcarbonsäuren dauerhaft akkumulieren können,
- eine Mineralisierung der FTOH-basierten Verbindungen möglich erscheint, aber noch nicht nachgewiesen wurde,
- offensichtlich eine substantielle Transformation unter anaeroben Bedingungen nicht möglich ist,
- die Transformationsraten und -kinetik und die Akkumulierung unterschiedlicher Endprodukte nicht nur von der chemischen Struktur, sondern auch von den Umweltbedingungen abhängt,
- die Biotransformation zu einer substantiellen Änderung der physikochemischen Eigenschaften führt.

Der Abbau der PFC ist noch vergleichsweise gering untersucht. Es ist damit zu rechnen, dass die Zukunft weitere wichtige Erkenntnisse bringen wird [26].

A. 3.3 Transport- und Mobilisierungsverhalten in Böden und Grundwasser

Trotz des hydrophoben Molekülanteils sind die PFC sehr mobil. Zur Frage, inwieweit PFC den Beton von Bauwerken durchdringen können, liegen keine Daten vor.

A. 3.3.1 PFC-Elution

Einen ersten Ansatz, den Transport der PFC im Boden und Grundwasser zu beschreiben, lieferten experimentelle Untersuchungen. Mit hochkontaminiertem Material des NRW-Standortes Scharfenberg wurden Elutionsversuche unter Simulierung eines jährlichen Niederschlags von 600 bzw. 800 mm/a durchgeführt [10]. Im Ergebnis war das Sorptionsverhalten der Stoffe primär vom f_{OC} -Wert abhängig. Die obere, an Humus und organischen Verbindungen reichere Bodenschicht, zeigt generell eine höhere Sorptivität als die untere, mehr mineralische Bodenschicht.

PFOA wird im Elutionsversuch rascher als PFOS freigesetzt und in das Grundwasser verlagert. Entsprechend ändern sich über die Zeit die Zusammensetzungen der PFC im Boden wie auch im Grundwasser. Es ist davon auszugehen, dass kurz nach Eintritt eines Schadenfalles bevorzugt die schlechter sorbierenden Verbindungen im Grundwasser zu finden sind (mit einer entsprechenden Verarmung im Boden). Zu einem späteren Zeitpunkt sind diese ins Grundwasser verlagerten Verbindungen bereits weitgehend abgeströmt und im Boden sowie Grundwasser des Schadensherdes werden bevorzugt die besser sorbierenden, länger-kettigen PFC-Verbindungen nachgewiesen. Auch wenn die erhaltenen Daten spezifisch für den untersuchten Boden sind, zeigt Tabelle 2 doch, dass auch viele Jahre nach Schadenseintritt PFOS noch im Bodeneluat und damit im Boden selbst nachweisbar ist. Ein mit der Tiefe abnehmender PFOS-Anteil am Gesamtgehalt deutet auf eine vergleichsweise geringe, zeitlich verzögerte Verlagerung dieser Substanz hin.

Tabelle 2 Prognose des Elutionsverlaufes PFC-hochbelasteter Böden [10]

Relative PFC-Konzentration im Bodeneluat [%]	PFOA [µg/L]	PFOS [µg/L]	Zeitdauer zum Erreichen der definierten Restelution [Jahre]			
			600 mm/a		800 mm/a	
			PFOA	PFOS	PFOA	PFOS
100	400	650	0,0	0,0	0,0	0,0
50	200	325	2,3	10,6	1,7	7,9
10	40	65	4,9	21,8	3,6	16,3
1	4,0	6,5	8,3	37,3	6,2	27,9

Elutionsversuche einer anderen Untersuchung [8] zeigten, dass verzweigte PFOS schneller eluieren als unverzweigte Isomere. Bei einem mit PFOS aufdotierten Boden und einem simulierten (diskontinuierlichen) Niederschlag von 850 mm/a war PFOS (ausschließlich verzweigte Isomere) erstmals 70 Wochen nach Versuchsbeginn im Eluat nachweisbar, das unverzweigte PFOS war auch nach 160 Wochen im Eluat nicht nachweisbar. PFOA war nach rund 60 Wochen vollständig eluiert. Kürzerkettige Verbindungen (PFBA, PFBS) eluieren genauso schnell wie ein zugegebener konservativer Tracer, wobei jedoch PFBA im Gegensatz zu PFBS zu ca. 43 % vollständig auf der Bodensäule zurückgehalten wurde. Diese Schadstoffmenge konnte durch besser sorbierende Verbindungen (PFC und andere nicht-fluorierte Verbindungen) von ihren Bindungsstellen im Boden verdrängt und damit remobilisiert werden.

Diese Befunde werden auch durch Versuche an aufdotierten und bepflanzten Freilandlysimetern festgestellt. Nach 5 Jahren anhaltender Elution von PFOA und PFOS (wobei die Konzentration von PFOS im Eluat während der Versuchszeit kontinuierlich anstieg) waren nur 3,12 % des PFOA- und 0,013 % des PFOS-Inventars durch Elution entfernt. Die niedermolekularen PFC, die als Verunreinigung in der technischen PFOS/PFOA-Lösung auftraten, eluierten schneller. PFHxA, PFHxS, PFHpA waren nach 3 Jahren vollständig eluiert. Andererseits war PFBS auch nach 5 Jahren noch im Eluat detektierbar [46].

Auch Untersuchungen an einem real kontaminierten Standort 6 Jahre nach Schadenseintritt (einmaliger Einsatz von Löschschaum) belegen die Befunde der Laborversuche weitgehend. Bodengebunden konnte vor allem PFOS und PFOA, untergeordnet PFHxS nachgewiesen werden. Die Konzentrationen der kürzerkettigen Perfluorcarbon- und -sulfonsäuren lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze (Abbildung 18). Es ist zu vermuten, dass wiederholte PFC-Einträge, beispielsweise im Rahmen von andauernden Tropfverlusten zu einem abweichenden Bild führen. In diesem Fall sollten auch kürzerkettige PFC im Boden über einen langen Zeitraum nachweisbar sein.

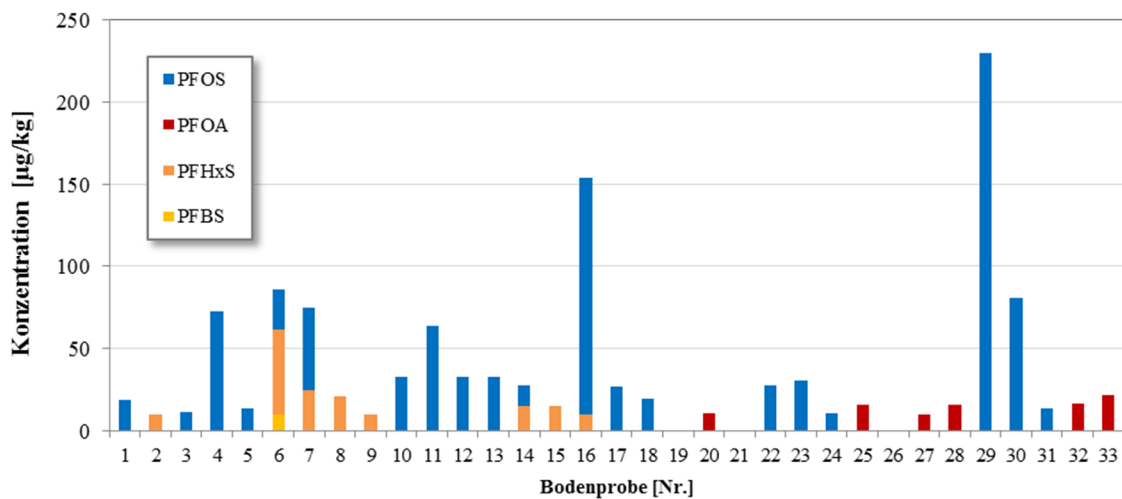


Abbildung 18 PFC-Belastung ausgewählter Bodenproben [47]

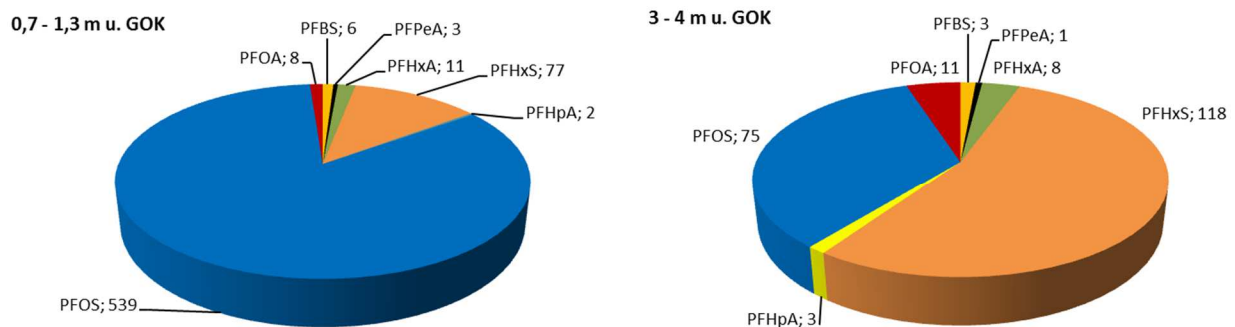


Abbildung 19 PFC-Verteilung im Boden in unterschiedlichen Tiefen (in µg/kg) [47]

Mit zunehmender Tiefe nimmt der relative Gehalt an PFOS wegen höherer Retardierung ab, während PFHxS offensichtlich im Oberboden bereits teilweise ausgewaschen ist und in tieferen Bodenschichten (vorübergehend) akkumuliert. Mit zunehmender Tiefe nimmt die PFC-Gesamtbelastung ab (Abbildung 19). Zum Teil kommt es auch zu einer erheblichen Verfrachtung in die Tiefe.

In besonderen Fällen kann auch eine oberflächliche Verlagerung des Bodens durch Wassererosion eine Anreicherung PFC-belasteter Oberböden am Hangfuß (Schwemmfächer) verursachen.

Bei einem anderen Schadensherd wurden die Konzentrationen einzelner PFC in sämtlichen Bodenanalysen und Grundwasseranalysen gemittelt. Während bodengebunden bevorzugt die länger-kettigen PFC in höheren Konzentrationen nachzuweisen waren, wurden im Grundwasser vor allem die kürzer-kettigen PFC in höherer Konzentration gefunden (Abbildung 20). Wegen der im Vergleich zu den höhermolekularen PFC höheren Mobilität finden sich diese Verbindungen im Grundwasser in erhöhten Konzentrationen wieder, während PFOS stärker retardiert wird. Vermutlich wird sich auch eine unterschiedliche Retardierung der Einzelverbindungen im Grundwasser entlang der Fließrichtung ergeben.

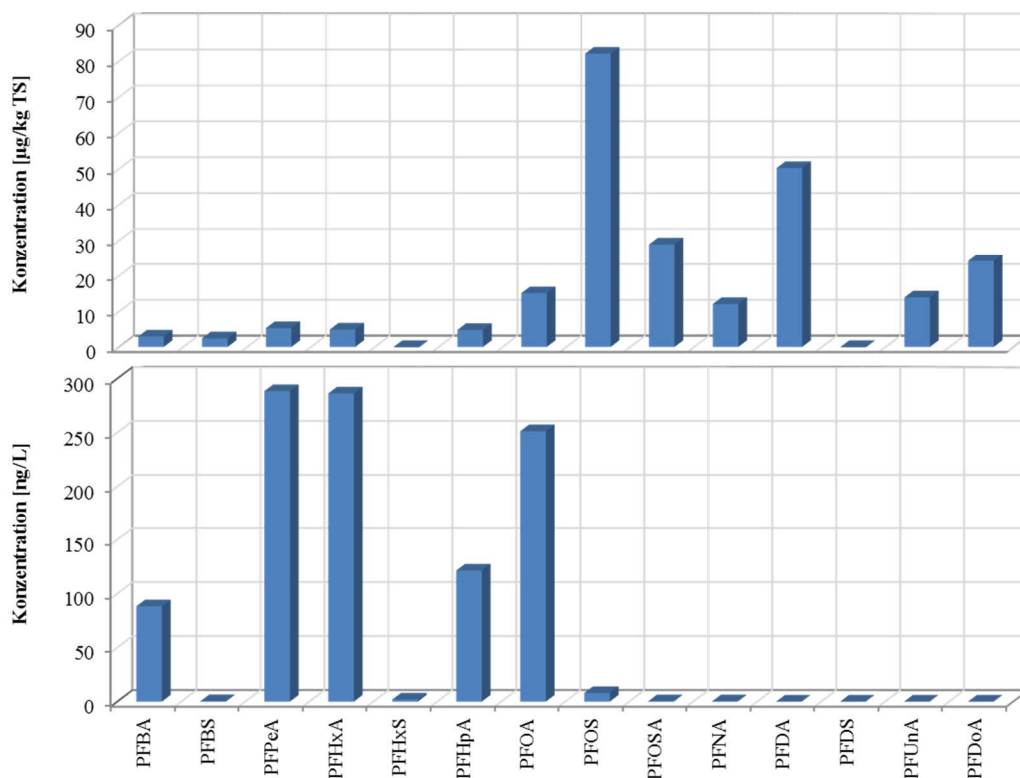


Abbildung 20 PFC-Fingerprints im Boden (oben) und Grundwasser (unten) (Mittelwerte)

Ähnliche Erfahrungen wurden auch an anderen Standorten gemacht. Die Elution einer Hochflutlehmprobe mittels Säulenversuch nach DIN 19528 ergab im Eluat eine deutlich andere PFC-Zusammensetzung als im Boden. Während im Boden fast ausschließlich PFHxA und ca. 5 % PFOA nachweisbar waren, dominierten im Eluat PFHxS und PFOS. Bei einem Wasser-zu-Feststoffverhältnis von 32 L/kg waren rund 58 % der ursprünglichen Belastung eluiert. Auch aus Bodenproben, in denen die Feststoffkonzentrationen der PFC unterhalb der Bestimmungsgrenze (10 µg/kg) lagen, ließen sich mit dem 2:1 Schüttelverfahren (DIN 19527) noch PFC bis zu 4,4 µg bezogen auf 1 kg Feststoff eluieren [151]. Zur Beurteilung des Wirkungspfades Boden → Grundwasser reichen daher Bestimmungen der Feststoffkonzentrationen nicht aus, sondern es sind Eluate (W/F 2:1, vgl. Kapitel A 4.2) erforderlich.

Zusammengefasst kommen langkettige, „lipophilere“ PFC bevorzugt in festen Matrices, und die „hydrophileren“ kurzkettigen Verbindungen hauptsächlich in wässrigen Matrices vor.

A. 3.3.1 Einfluss der hydrophoben Wechselwirkungen

Generell ist zu beachten, dass alle nachfolgend beschriebenen Effekte nur im Bereich vergleichsweise geringer Schadstoffkonzentrationen, d.h. wenn die Konzentration sehr viel niedriger als die kritische Mizellenkonzentration ist, gültig sind. Nur in diesem Bereich bilden die PFC auf den Sorbenten Monolayer aus. Bei höheren Konzentrationen ($> 1 \text{ mg/L}$) treten weitere Effekte auf, die je nach physiko-chemischem System stark unterschiedlich ausfallen können [48].

Auch Begleitschadstoffe (nicht-wässrige Produktphasen, nicht-fluorierte Tenside) beeinflussen die Sorption in einer nur schwer vorhersagbaren Weise. Die Auswirkungen der nicht-fluorierten Tenside variiert mit der Art des Tensids und des Bodens, aber auch mit der Höhe der Konzentration der PFC. Co-Kontaminanten erhöhen dagegen in der Regel die Sorption der PFC für alle Böden [49].

Sämtliche Untersuchungen zur Sorption der PFC weisen den Gehalt des Bodens an organischem Kohlenstoff sowie die Kettenlänge der PFC-Moleküle als die die Sorption dominant bestimmenden Parameter aus. Die Sorption erfolgt am Anfang sehr rasch und ist dann durch eine biexponentiale Gleichung zu beschreiben. Insgesamt dauert es bei den länger-kettigen Verbindungen sehr lange (ca. 10 Tage) bis ein Sorptionsgleichgewicht ausgebildet ist. Die Sorption an den Boden kann mit verschiedenen Modellen beschrieben werden. Bei PFC-Konzentrationen $< 1 \text{ mg/L}$ ist die Adsorptionsisotherme linear [50]. Erst bei höheren Konzentrationen nimmt der Boden/Wasser-Verteilungskoeffizient nicht mehr linear mit steigender Konzentration zu und die Kurve flacht ab.

Für die PFC wird eine deutliche Korrelation der Sorption mit steigendem Gehalt an organischem Kohlenstoff festgestellt, dies wurde beispielsweise gezeigt an PFOS [50] oder 8:2-FTOH [51]. Innerhalb einer homologen Reihe (z.B. Perfluoralkancarbonsäuren oder Perfluoralkansulfonsäuren) nimmt der $\log K_{OC}^{17}$ um 0,87 Einheiten je CF_2 -Gruppe zu [51]. Bezogen auf den $\log K_D$ nimmt die Sorption der Perfluorcarbon- und -sulfonsäuren um 0,5 – 0,6 Einheiten je CF_2 -Gruppe zu [50]. Die Sulfonsäurefunktion erhöht den $\log K_D$ gegenüber der Carbonsäure um 0,23 Einheiten, vermutlich deswegen, weil die Sulfonsäure etwas größer ist, damit eine geringere Ladungsdichte und eine etwas höhere Hydrophobizität aufweist. Andere Untersuchungen weisen eine etwas abweichende Sorptionsstärke aus (u.a. [53]). Die funktionelle Gruppe Sulfonamidacetat erhöht die Sorptivität erheblich.

Bei der Sorption ist die CF_2 -Gruppe stark dominierend und gegebenenfalls vorhandene CH_2 -Gruppen spielen eine deutlich untergeordnete Rolle. Dies wird deutlich am Vergleich der beiden Verbindungen 6:2 FTS und PFOS. Beide haben die gleiche Sulfonsäuregruppe und die gleiche Anzahl der C-Atome in der Kette mit dem Unterschied, dass bei 6:2 FTS zwei C-Atome nicht fluoriert sind. Im Ergebnis sorbiert 6:2 FTS im Mittel um etwa 40 % schwächer und gleicht in der Sorptionstärke eher PFHxS, welche die gleiche Anzahl an perfluorierten Kohlenstoffatomen aufweist [8].

Die Konkurrenz verschiedener PFC-Verbindungen um die Bindungsplätze am Boden wird unterschiedlich bewertet. So wurde in einer Studie mit PFC-Verbindungen $\geq C_8$ stets derselbe K_D -Wert gemessen, unabhängig davon, ob die Substanz einzeln oder in einer Mischung zugegeben wurde [50]. In einer anderen Studie, bei der auch kürzerkettige PFC mituntersucht wurden, wurde bei Verwendung der zu untersuchenden Substanz alleine ein höherer K_D -Wert gemessen als in der Mischung [8]. Zusätzlich erschwert werden die Vorhersagen der Sorption durch zwei weitere Effekte.

¹⁷ Der K_{OC} (in L/kg) ist das Verhältnis des an der Festphase sorbierten zu dem im Wasser gelösten Stoffanteil. Üblicherweise wird dieser auf den Anteil des organischen Kohlenstoffs (f_{OC}) in der Festphase normiert und als K_D bezeichnet.

Zum einen unterscheiden sich die organisch gebundenen Kohlenstoffe in ihren Eigenschaften¹⁸. So weist der organische Kohlenstoff von Böden eine höhere Polarität und damit geringere Lipophilie auf als der organische Kohlenstoff von Sedimenten [52]. Entsprechend sorbieren auch Böden besser. Zum anderen hängt die Adsorptionsstärke auch vom Grad der Verzweigung der perfluorierten Kette ab. Die verzweigten Isomere weisen eine geringere Sorption an den Böden auf als die korrespondierenden linearen Moleküle. Somit sind für die Sorption nicht nur die Anzahl der CF₂-Gruppen, sondern auch sterische Verhältnisse entscheidend.

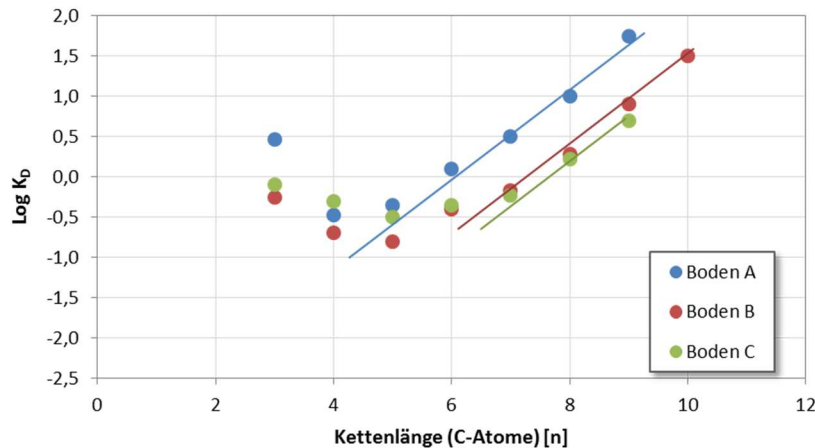


Abbildung 21 Sorption kurz- und längerkettiger Perfluorcarbonsäuren an drei verschiedene Böden (A, B, C) (entnommen aus [49])

In den meisten Studien wurden kurzkettige Verbindungen nicht untersucht. Erstmals 2013 wurden auch C₃- bis C₆-Verbindungen geprüft [49] (Abbildung 21). Die kürzerkettigen Verbindungen (u.a. PFBA und PFPeA) weisen eine stärkere Sorption auf, als es nach Extrapolation der Daten der Sorption der längerkettigen PFC zu erwarten wäre¹⁹. Es kann vermutet werden, dass bei diesen Verbindungen andere Sorptionsmechanismen (elektrostatische Bindung; Kapitel A. 3.3.2) eine größere Rolle spielen als bei den längerkettigen, hydrophoberen PFC. Tatsächlich sind die K_D-Werte von PFPeA und PFHxA bei positiv geladenen Böden (f_{OC} = 0,008) höher, als bei negativ geladenen Böden²⁰. Eine andere Erklärung wäre, dass es eine Untergruppe an Bindungsstellen gibt, die nur kleineren Molekülen zugänglich sind (sterische Effekte) [49].

Anhand von Experimenten mit Sorption und anschließender Desorption wurde festgestellt, dass geringere Mengen desorbieren als zuvor sorbiert wurden. Die Tendenz der PFC zur Sorption an den Böden ist daher offensichtlich größer als die Tendenz, wieder in Lösung zu gehen (Sorptionshysterese) [8].

Die Mobilität im Aquifer kann über die Ermittlung des Retardationsfaktors (R) quantifiziert werden.

¹⁸ Das kann die Sorbierbarkeit beeinflussen. Während Perfluorcarbonsäuren und -sulfonsäuren bevorzugt an Proteinstrukturen binden (die ebenfalls im natürlichen organischen Material vorkommen), dürfte die Beschreibung der Sorption über das KOC-Modell insbesondere auf Fluortelomeralkohole (z.B. 8:2 FTOH) zutreffen, bei denen die hydrophoben Eigenschaften einen stärkeren Einfluss haben und die eine starke Sorption an die Bodenmatrix aufweisen.

¹⁹ In eigenen Untersuchungen konnte das Verhalten der kurzkettigen Verbindungen nicht bestätigt werden.

²⁰ Fast alle Bodenpartikel der mineralischen und organischen Bodensubstanz sind an ihren Ober- bzw. Grenzflächen elektrisch geladen. Oxide und Hydroxide verursachen negative Ladungen, Eisenminerale dagegen positive Ladungen. Bei Tonmineralen und Huminstoffen, die als wesentliche Ladungsträger und Ionenaustauscher gelten, überwiegen die negativen Ladungen.

Der Faktor R ist dimensionslos und lässt sich wie folgt berechnen (mit ρ_{Matrix} = Trockenraumdichte der Aquifermatrix, n_e = durchflusswirksame Porosität, k_{OC} = Verteilungskoeffizient Wasser/Boden (bezogen auf den Gehalt des Bodens an organischem Kohlenstoff), f_{OC} = Gehalt des Bodens an Organik):

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

Einige in [53] experimentell bestimmte Retardierungswerte sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Bei einem Retardierungsfaktor von 1 wird ein gelöster Stoff mit der gleichen Geschwindigkeit wie das Grundwasser transportiert, bei einem Retardierungsfaktor von 2 nur halb so schnell.

Tabelle 3 Retardationsfaktoren für einige PFC [53]²¹

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

Zusammengefasst kommen langkettige, lipophilere PFC bevorzugt in festen Matrices, und die hydrophileren kurzkettigen Verbindungen hauptsächlich in wässrigen Matrices vor. Dies wird bestätigt durch die Untersuchungen an Sedimentkernen und deren Porenwasser. Kurzkettige PFCA (< C₇) konnten lediglich im Porenwasser nachgewiesen werden und langkettige PFCA (> C₁₁) nur im Sediment [54]. In einer weiteren Untersuchung wurden im Grundwasser keine PFC mit einer Kettenlänge von > C₁₀ gefunden. In Fluss-, See-, Trink- oder Abwasser konnten jedoch PFC mit bis zu 12 C-Atomen nachgewiesen werden. Dominierende Verbindungen waren PFOA, PFBS und PFHxS [55].

Da PFC beim Grundwassertransport überwiegend nur gering retardiert werden, können sich lange Fahnen ausbilden. In vielen Fällen liegen noch keine Untersuchungen zur Fahnenlänge vor. Die maximal erreichbare Länge der Fahne hängt im Wesentlichen von der Eintragsmenge ab und der Konzentrationsverminderung durch hydrodynamische Dispersion sowie Diffusion in hydraulisch kaum leitfähige Einschaltungen (Matrixdiffusion).

Entlang der Fahnenausbreitung kommt es zu Chromatographieeffekten. Mobilere, kürzerkettige Verbindungen werden rascher transportiert, ebenso wie die verzweigten PFOS-Isomere, die im Vergleich zum linearen Molekül weniger stark an den Boden adsorbieren und daher rascher transportiert werden. Aber auch PFOS kommt, wenn auch zeitverzögert, an der Fahnen Spitze an [56].

Bei sehr hohen Konzentrationen der PFC im Grundwasser besteht prinzipiell die Möglichkeit der Micellenbildung. Die kritische Micellenkonzentration (CMC) für Lithium-Perfluorooctansulfonat liegt beispielsweise bei $6,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L (entsprechend 3,3 g/L). In dieser Konzentration wird der Transport von Begleitschadstoffen beschleunigt, jedoch in einem geringeren Maße als durch nichtfluorierte Tenside [59].

²¹ Mittelwert aus zwei Bestimmungen

Da mit dem Einsatz der PFC in Löschmitteln auch weitere Schadstoffe im Rahmen von Löscharbeiten in den Grundwasserleiter eingetragen werden können, wurde untersucht, inwieweit Begleitschadstoffe den Transport der PFC unterhalb der CMC beeinflussen. Es wurde jedoch keine eindeutige Korrelation festgestellt [49].

A 3.3.2 Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkungen

Ladung des Sorbenten. Die bei Umweltbedingungen fast vollständig negativ geladenen PFC-Moleküle können mit dem Boden auch elektrostatische Bindungen eingehen. Tonminerale und auch der organische Kohlenstoff weisen überwiegend eine negative Oberflächenladung auf und stoßen somit negativ geladene PFC ab. Die dennoch in geringem Umfang vorkommende elektrostatische Bindung erfolgt offensichtlich an Eisenoxide, die eine positive Ladung aufweisen. Elektrostatische Bindungen spielen offensichtlich nur dann eine merkliche Rolle, wenn der f_{OC} sehr gering ist [58].

Einfluss des pH-Wertes auf den Verteilungskoeffizienten. Sorptionsversuche mit PFDS, PFUnA und N-EtFOSAA zeigten im Bereich von pH 5,7 – 7,5 mit zunehmendem pH-Wert eine Abnahme der Sorption. Der $\log-K_D$ -Wert nimmt um 0,37 Einheiten ab mit der Zunahme des pH-Wertes um 1 Einheit.

Da der pK_a -Wert (Dissoziationskonstante) der PFC in diesem Bereich so niedrig liegt, dass die Verbindungen fast ausschließlich deprotoniert vorliegen, wird die Dissoziation als Ursache für diesen Effekt ausgeschlossen [50]. Die Oberflächen des organischen Kohlenstoffs (und auch der Mineralien) sind üblicherweise negativ geladen. Vermutlich führt der sinkende pH-Wert (Erhöhung der H^+ -Konzentration) zu einer Verminderung der negativen Ladung und damit zu einer Verminderung der elektrostatischen Abstoßung zwischen dem organischen Kohlenstoff und den ebenfalls negativ geladenen PFC.

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

Einfluss der Ionenstärke auf den Verteilungskoeffizienten. Die Konzentration der gelösten Kationen beeinflusst die Verteilung der anionischen PFC zwischen Boden und Wasser. In den Sorptionsversuchen mit PFDS, PFUnA und N-EtFOSAA wurde eine Zunahme der Sorptionsstärke (K_D -Wert) mit zunehmender Ca^{2+} -Konzentration festgestellt [50]. Der $\log-K_D$ -Wert nimmt im Mittel um $0,36 \pm 0,04$ Einheiten zu mit der Zunahme der Ca^{2+} -Konzentration ($\log[Ca^{2+}]$ (M)) um 1 Einheit.

Dies wird in [50] auf eine Verminderung der negativen Oberflächenladung des organischen Kohlenstoffs (ähnlich der Wirkung der Protonen; H^+) zurückgeführt. Allerdings hat Na^+ keinen Effekt auf die Sorption. Eine andere Erklärung liegt in der gleichen elektrostatischen Ladung der sorbierenden Moleküle. Da sich die PFC-Moleküle voneinander elektrostatisch abstoßen (PFC-PFC elektrostatische Interaktion) belegen zwei benachbarte Moleküle auf dem Sorbent in vergleichsweise weiter Entfernung voneinander die Bindungsplätze. Zweiwertige Kationen wie beispielsweise Calcium bilden eine Molekularbrücke (PFC-Ca-PFC), so dass die Entfernung zweier sorbierender Moleküle zueinander deutlich abnimmt und mehr PFC sorbiert werden können.

Zu beachten ist dabei, dass die Ladungen auf der Oberfläche der Fluoratome im Vergleich zur positiven Ladung der Wasserstoffatome der KW-Analoga (Fettsäuren) negativ sind. Dies ergibt eine Gesamt-Negativ-Ladung der PFC-Oberflächen. Die elektrostatischen Wechselwirkungen sind folglich nicht allein auf die Säuregruppe begrenzt [58]. Insgesamt hat eine Lösung mit hoher Ionenstärke die Tendenz, die Adsorption der PFC durch Unterdrückung der elektrostatischen Abstoßungskraft zu fördern [48]. Dies erklärt auch, warum Na^+ keinen Effekt hat.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass:

- die Sorption der PFC von sehr gering bis sehr stark reicht,
 - für die Retardierung neben der Kettenlänge und funktionellen Gruppe vor allem der f_{OC} des Bodens wesentlich ist und
 - es entlang der Migration im Grundwasser zu einem Chromatographieeffekt kommt (weniger mobile PFC werden stärker retardiert).
-

A. 4 Analysenverfahren und Referenzmaterialien

A. 4.1 Genormte Verfahren (Übersicht)

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

- Wasserproben: DIN 38407-42:2011-03 (F 42) Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest- Flüssig-Extraktion (F42) [60].
- Boden: DIN 38414-14 (S14) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung- Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Teil 14: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Schlamm, Kompost und Boden – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) (S14) [67].

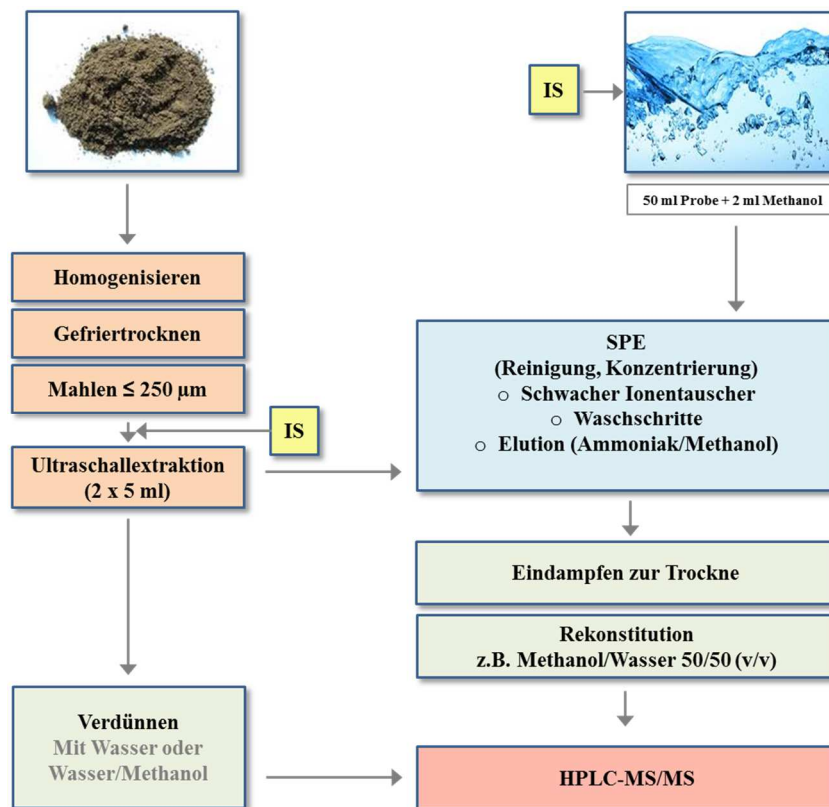


Abbildung 22 Analysegang nach DIN 38407-14 und DIN 38407-42 (IS: Interner Standard)

Das S14-Verfahren eignet sich zur Analyse von Sediment, Klärschlamm, Kompost und Boden. Der generelle Analysegang beider Verfahren ist in Abbildung 22 gezeigt. Das Verfahren nach DIN 38407-42 unterteilt sich in drei Schritte: SPE-Anreicherung, HPLC-Trennung und MS-MS-Detektion [60]. Es ist ausgelegt auf die Analyse polarer, gering konzentrierter Schadstoffe. Bei der Fest-Flüssig-Extraktion (SPE, *Solid Phase Extraction*) erfolgt durch die Wahl der Festphase (hier: Anionentauscher) eine Beschränkung auf polare, positiv geladene Stoffe, die an den Anionentauscher binden und nicht flüchtig sind. Die SPE dient zur Selektierung, Aufkonzentrierung der PFC und Entfernung von Störkomponenten. Andere Perfluorverbindungen, die keine Säuregruppe im Molekül enthalten, wie z.B. das Perfluorooctansulfonsäureamid (PFOSA) und Fluortelomere, können mit diesem Verfahren nicht erfasst werden.

Die Trennung und quantitative Bestimmung der Schadstoffe erfolgt durch eine Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie, gekoppelt mit massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS). Die Trennung selbst erfolgt in der Flüssigchromatographie an einer Umkehrphase (*Reversed Phase*). Die verzweigten Isomere eluieren meist unmittelbar vor der unverzweigten Verbindung. Bei PFOS werden mehrere verzweigte Isomere detektiert [60].

Die Identifizierung und Quantifizierung erfolgt mittels der sehr selektiven und empfindlichen Elektrospray-Tandem-Massenspektrometrie (ESI-MS-MS) (Abbildung 23) [61].

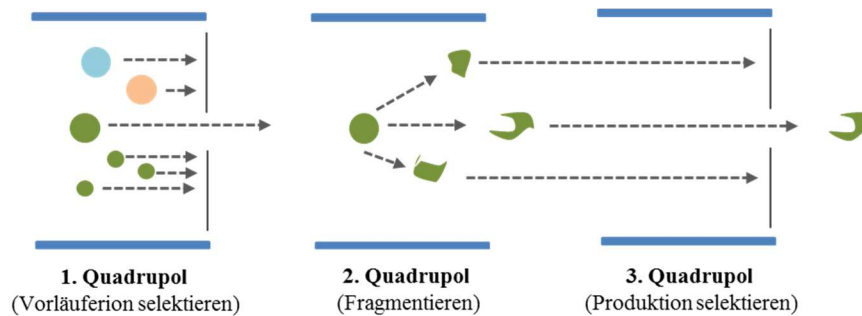


Abbildung 23 Prinzip MS-MS-Kopplung

Das ESI-Interface verbindet die handelsübliche HPLC-Anlage mit dem Tandem-MS. Hier wird der Eluent aus der HPLC-Anlage mit dem zu untersuchenden Stoffgemisch vernebelt, das Lösungsmittel verdampft und die Analyten ionisiert [62]. Das Tandem-MS umfasst meist drei Quadrupole, wobei im ersten und im dritten die Selektion der Ionen erfolgt. Quadrupol-Trennsysteme bestehen aus vier Stabelektroden. Durch die Anlegung einer definierten Spannung werden Ionen eines ganz bestimmten Masse-zu-Ladung-Verhältnisses (der zu analysierende Analyt) beschleunigt und durch den Stabzwischenraum durchgeschleust. Alle anderen Ionen werden damit neutralisiert und können den Quadrupol nicht passieren. Durch Veränderung der angelegten Spannungen ist es möglich, ein Abtasten eines ausgewählten Massenbereichs zu erreichen.

Das zu analysierende Ion wird dann in eine Kollisionszelle (Quadrupol Q2) eingeleitet, in der dem Molekül durch Zusammenstöße mit einem Inertgas wie Stickstoff oder Argon Energie zugeführt wird, wodurch das Ion sehr spezifisch zu leichteren Ionen zerfällt (Fragmentierung). Jeder Analyt zerfällt in ein charakteristisches Fragmentmuster, wobei üblicherweise ein bis zwei dominierende Fragmente (Produktionen) gebildet werden. Aus dem Muster der verschiedenen Massenfragmente lassen sich Rückschlüsse auf die Struktur und die Identität des Analyten ziehen.

Verbindung	Ausgangs-Ion	1. Produkt-Ion	2. Produkt-Ion
PFOA	$\text{F}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O}^- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ m/z = 412,97	$\text{F}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{F} \\ \parallel \\ \text{C}^{\ominus} \\ \parallel \\ \text{F} \end{array}$ m/z = 368,98	$\text{F}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{F} \\ \parallel \\ \text{C}^{\ominus} \\ \parallel \\ \text{F} \end{array}$ m/z = 168,99
PFOS	$\text{F}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{S} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O}^-$ m/z = 498,93	$\text{S} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O}^-$ m/z = 79,96	$\text{F}-\text{S} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O}^-$ m/z = 98,96

Abbildung 24 Beispiel für typische Fragmentierungen von PFOA und PFOS [60]

Tabelle 4 Erfasste Verbindungen (HPLC-MS/MS-Verfahren), beispielhafte Bestimmungsgrenze (BG) kommerzieller Labore und verfügbare interne und externe Standards für HLPC-MS/MS und GC-MS [60][56] (blau gedruckt sind die in der DIN explizit genannten Verbindungen)²²

Verbindung	Kürzel	Interner Standard	BG (Wasser) [µg/L]	BG (Boden) [µg/kg]
Perfluor-n-butansäure	PFBA	¹³ C ₄ -PFBA	0,01	2
Perfluor-n-pentansäure	PFPeA	¹³ C ₄ -PFHxA	0,01	2
Perfluor-n-hexansäure	PFHxA	¹³ C ₂ -PFHxA	0,01	2
Perfluor-n-heptansäure	PFHpA	¹³ C ₄ -PFOA	0,01	2
Perfluor-n-octansäure	PFOA	¹³ C ₄ -PFOA	0,01	2
Perfluor-n-nonansäure	PFNA	¹³ C ₄ -PFOA	0,01	2
Perfluor-n-decansäure	PFDA	¹³ C ₂ -PFDA	0,01	2
Perfluor-n-undecansäure	PFUnA	¹³ C ₂ -PFUnA	0,01	2
Perfluor-n-dodecansäure	PFDoA	¹³ C ₄ -PFOA	0,01	2
Perfluor-n-tridecansäure	PFTrA	¹³ C ₄ -PFOA	0,01	2
Perfluor-n-tetradecansäure	PFTA	¹³ C ₄ -PFOA	0,01	2
Perfluor-n-butansulfonsäure	PFBS	¹³ C ₄ -PFBA	0,015	3
Perfluor-n-hexansulfonsäure	PFHxS	¹³ C ₄ -PFOS	0,015	3
Perfluor-n-heptansulfonsäure	PFHpS	¹³ C ₄ -PFOS	0,01	2
Perfluor-n-octansulfonsäure	PFOS	¹³ C ₄ -PFOS	0,01	2
Perfluor-n-decansulfonsäure	PFDeS	¹³ C ₄ -PFOA	0,01	2
1H,1H,2H,2H-Perfluor-n-octansulfonsäure	H4PFOS (6:2FTS; H.H PFOS)	¹³ C ₄ -PFOS	0,01	2
Perfluorooctansulfonamid	PFOSA	¹³ C-MeFOSA	0,01	2
1H,1H,2H,2H-Perfluor-n-decansulfonsäure	H4-PFDeS (8:2FTS)	¹³ C ₄ -PFOS	0,01	2
2H,2H-Perfluordecansäure	H2PFDA	¹³ C ₄ -PFOS	0,01	2
7H-Dodecafluorheptansäure	HPFHpA	¹³ C ₄ -PFOA	0,01	2
Perfluor-3,7-dimethyloctan-säure	PF37DMOA	¹³ C ₄ -PFOA	0,01	2
2H,2H,3H,3H-Perfluorundecansäure	H4PFUnA	¹³ C ₄ -PFOA	0,01	2
2H,2H-Perfluorhexansäure	4:2 FTCA	¹³ C ₂ -4:2-FTCA	k.A.	k.A.
2H,2H-Perfluorooctansäure	6:2 FTCA	¹³ C ₂ -6:2-FTCA	k.A.	k.A.
2H,2H-Perfluordecansäure	8:2 FTCA	¹³ C ₂ -8:2-FTCA	k.A.	k.A.
2H,2H-Perfluordodecansäure	10:2 FTCA	¹³ C ₂ -10:2-FTCA	k.A.	k.A.
2-Perfluorhexylethanol	6:2 FTOH	¹³ C ₂ D ₂ -6:2-FTOH	k.A.	k.A.
2-Perfluorocylethanol	8:2 FTOH	¹³ C ₂ D ₂ -8:2-FTOH	k.A.	k.A.
2-Perfluordecylethanol	10:2 FTOH	¹³ C ₂ D ₂ -10:2-FTOH	k.A.	k.A.
2H,2H-Perfluordecylacrylat	8:2 FTA	--	k.A.	k.A.
2H,2H-Perfluordecylmethacrylat	8:2 FTMA	--	k.A.	k.A.
2H,2H-Perfluoroc-1-en	6:2 FTen	--	k.A.	k.A.
2H,2H-Perfluordec-1-en	8:2 FTen	--	k.A.	k.A.

k.A. = keine Angabe

Die charakteristischen Fragmente gelangen in den 3. Quadrupol (Q3), in dem wie im ersten Quadrupol eine Selektion anhand des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses erfolgt. Die Messdaten aus Q1/Q3 können zur Identifizierung des Analyten verwendet werden, da diese Massenkombination nahezu einzigartig für jeden Analyten ist. Abbildung 24 zeigt am Beispiel von PFOA und PFOS die nach der Fragmentierung aus dem Analyten (Vorläuferion) gebildeten wichtigsten Ionen (Produkt-Ionen). Das erste Produkt-Ion dient zur Quantifizierung der Verbindung, das zweite zur Identifizierung. Für die Verbindungen PFBA wird nur ein Produkt-Ion erhalten und bei den Stoffen PFPeA und PFHxA ist die Intensität des 2. Produkt-Ions für eine Absicherung zu gering.

²² Wenn kein interner Standard angegeben ist, steht dieser nicht zur Verfügung und die Quantifizierung erfolgt deshalb über eine externe Kalibrierung. Die angegebenen Bestimmungsgrenzen für Böden ist das, was von einigen Laboren erzielt wird. Die DIN-Norm fordert eine Bestimmungsgrenze von 10 µg/kg je Verbindung.

Die Anwendbarkeit des genormten Analyseverfahrens auf andere Wasserarten, z. B. unbehandeltes Abwasser, wird nicht ausgeschlossen, sie muss jedoch im Einzelfall geprüft werden [60]. Das gleiche gilt für die Feststoffuntersuchung. Auch in diesem Fall wird das Verfahren auf andere Probenarten, z.B. Düngemittel, nicht ausgeschlossen, muss jedoch im Einzelfall geprüft werden.

In Verbindung mit der Festphasenextraktion kann das Verfahren grundsätzlich um Stoffe erweitert werden, die eine polare funktionelle Gruppe im Molekül aufweisen, z. B. um die Stoffe PFUnA, PFDoA, PFHpS, PFDoS und H4PFOS. Derzeit ist in kommerziellen Laboren die Analyse der 23 in Tabelle 4 aufgelisteten Verbindungen möglich. Darüber hinaus sind eine Reihe weiterer polarer Verbindungen wie beispielsweise die Telomersäuren (Abbaumetabolite der Telomeralkohole) mit dieser Methode nachweisbar [63][56]. Dies hat jedoch bisher noch keinen Eingang in die kommerziellen Analysen gefunden.

A. 4.2 Probenahme

Im Allgemeinen gelten die üblichen Vorschriften zur Entnahme von kontaminierten Wasser- und Bodenproben. Die beiden Normen S-14 und F-42 schreiben keine Vermeidung der Exposition der Proben gegenüber Sonnenlicht vor. Da einige polyfluorierte PFC photokatalytisch umsetzbar sind, sollte dennoch eine Exposition gegenüber dem Sonnenlicht durch Verwendung braungefärbter Probenahmegefäße vermieden werden. Einige der zwischenzeitlich kommerziell analysierten Verbindungen sind im Aeroben auch rasch mikrobiell umsetzbar. Daher sollten Wasserproben mit Natriumazid sterilisiert werden. Es ist noch zu prüfen, ob diese Inaktivierung der mikrobiellen Aktivität mit der späteren Aufbereitung und Analyse interferiert.

Wasser. Für die Probenahme können hochreine Teflonschläuche verwendet werden. Diese sind im Gegensatz zu herkömmlichen Teflonschläuchen blindwertfrei. Sicherer ist jedoch die Verwendung beispielsweise von Silikonschläuchen, insbesondere dann, wenn anschließend eine Analyse auf AOF (s.u.) erfolgen soll. Für die Entnahme von Wasserproben sind methanolgewaschene braune Flaschen aus Polypropylen mit Schraubverschlüssen aus PE geeignet. Für eine Analyse werden in der Regel 50 ml Probe benötigt, entnommen werden aber ca. 0,5 Liter Probe.

Die Lagerzeit beträgt maximal 2 Wochen bei etwa 4 °C. Längere Lagerzeit kann durch erhöhte Adsorption der Verbindungen an die Gefäßwand zu Verlusten führen [60]. Die Zugabe von 5 Vol.-% Methanol zur Probe verringert die Verluste durch Sorption an die Gefäßwand. Die dadurch verursachte Verdünnung muss bei der Auswertung der Ergebnisse berücksichtigt werden.

Bei leichtflüchtigen Stoffen (z.B. FTOH) sind als Probengefäße gasdicht verschließbare, gasdichte Gefäße (möglichst kein Glas) zu verwenden, die vollständig und ohne Gasphase gefüllt werden müssen. Die Lagerung muss bei 4 °C erfolgen. Untersuchungen haben gezeigt, dass bereits nach 24 h mit 10 % Verlust durch die Lagerung gerechnet werden muss [56]. Die Probenahmegefäße sollten möglichst nur einmal geöffnet und rasch aufgearbeitet werden.

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

Die notwendige Probenmenge richtet sich gemäß DIN 18123:1996-11 nach der Korngröße und muss ausreichend groß sein, damit nach der Probenvorbehandlung die Laboruntersuchung sowie gegebenenfalls die Bereitstellung von Rückstellproben gewährleistet werden können.

Für Bodenproben, die flüchtige PFC enthalten, bietet sich nach Entnahme die Aufbewahrung in Schraubkappengläsern und Überschichtung mit Methanol²³ an (entsprechend der Konservierung BTEX- und LCKW-kontaminierter Bodenproben). Diese Methode für diese PFC ist jedoch nicht validiert.

Die Probenahme bei diffusen Quellen (z. B. flächige Ablagerungen in der Landwirtschaft; angelehnt an das Beprobungsschema für landwirtschaftlich genutzte Flächen [64]) unterscheidet sich von der Probenahme bei Punktquellen; es werden in der Regel Mischproben aus mehreren Einstichen hergestellt.

Eluat. Die Eluierbarkeit der PFC von Boden- oder anderen Feststoffproben können mittels des Säulenverfahrens nach DIN 19528 oder mit Schüttelverfahren geprüft werden. Aufgrund der realitätsnäheren Versuchsbedingungen ist das Schüttelverfahren mit Wasser-/Feststoffverhältnis 2:1 nach DIN 19527 zu empfehlen. Allerdings sind diese beiden Methoden zur Elution der PFC noch nicht validiert.

Bodenluft. Leichtflüchtige Telomeralkohole können im Prinzip auch in der Bodenluft auftreten (vgl. Anhang A). Untersuchungen zur Relevanz der PFC in der Bodenluft oder gar Protokolle für die Entnahme von Bodenluftproben liegen derzeit jedoch noch nicht vor. Für die Außenluft und Innenraumluft ist ein Probenahmeverfahren beschrieben, das gegebenenfalls für die Beprobung der Bodenluft adaptiert werden kann. Hierbei werden Perfluoralkansäuren in einem Low-Flow Verfahren über methanolgespülte, bei 500 °C 2 h lang ausgeheizte Glasfaserfilter in Edelstahlkartuschen auf Polyurethan-Schäume (PU) sorbiert und dann im Labor eluiert [56]. Flüchtige Verbindungen können mit C18-Festphasenextraktion-Patrone (SPE) oder XAD-2-Harze sorbiert werden. Beide Sorptionsmittel haben sich als hoch wirksam zur Probenahme flüchtiger und halbflüchtiger PFAS aus der Luft erwiesen [26] [65]. Darüber hinaus sind auch PU-Schäume zur Sorption von Fluortelomeralkoholen geeignet. Mit Extraktion mit Methanol und nachfolgender GC-PCI-MS-Analytik konnten Bestimmungsgrenzen von 0,2 – 2,5 pg/m³ je nach Verbindung erzielt werden.

In der Atmosphäre liegen PFOA, PFOS, deren Homologe und vermutlich auch der überwiegende Anteil der flüchtigeren PFC (wegen deren hohen Tendenz zur Bindung an Boden) partikelgebunden vor. Diese werden vor allem auf dem Glasfaserfilter zurückgehalten. Daher ist eine Analyse des Filters unerlässlich. Da vor allem weniger stark sorbierende Verbindungen von den Partikeln desorbiert werden, ist eine nur vergleichsweise kurze Probenahmedauer empfehlenswert. Andernfalls muss auch der PU-Schaum extrahiert und analysiert werden. Nach [66] ist bei einer Probenahme von ≤ 3 Tagen die Analytik des Glasfaserfilters ausreichend für die Bestimmung von $\geq C_7$ -Perfluoralkancarbonsäuren und die Perfluoralkansulfonsäuren.

²³ Untersuchungen hierzu sind noch nicht vorhanden. Diese Vorgehensweise wurde als Ergebnis der Diskussion der projektbegleitenden Arbeitsgruppe (Hr. Dr. Brodsky und Hr. Dr. Haehnle) festgelegt.

A. 4.3 Probenvorbereitung

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

Zur Homogenisierung wird die trockene Probe mit einer Analysenmühle so weit zerkleinert, dass 95 % des Mahlgutes ein Sieb der Maschenweite von 250 µm passieren können. Unter diesen Bedingungen werden homogene Prüfproben erhalten, aus denen repräsentative Teilproben für die Analytik entnommen werden. Um möglichst hohe Ausbeute der Extraktion mit Methanol zu erzielen, wird Ultraschall (1 h, 40 °C) eingesetzt [67]. Der Überstand (Extrakt) wird abgenommen.

Farblose Extrakte werden nach Verdünnung mit Wasser (Methanol-Wasser 4:6) direkt gemessen. Farbige oder trübe Extrakte (meist bei Klärschlamm, Kompost und Sedimenten) oder solche, in denen die Schadstoffe zu gering konzentriert vorliegen, werden einer Festphasenextraktion unterzogen. Vorher muss der Extrakt mit Wasser verdünnt werden. Die PFC aus dem Bodenextrakt (Abbildung 22) werden durch Festphasenextraktion (*Solid Phase Extraction*, SPE) an einem schwachen Anionenaustauscher angereichert. Die Festphasen werden mit Wasser und Lösemittel zur Abtrennung des überwiegenden Anteils an Begleitstoffen gewaschen und die adsorbierten Substanzen anschließend mit ammoniakhaltigem Methanol eluiert.

Die Eluate werden z. B. durch Abblasen des Lösemittels mit Stickstoff bei 40 °C zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird durch eine Methanol-Wasser-Mischung wieder gelöst. Die Messlösung kann bei Bedarf klarfiltriert werden, Verluste der Analyten treten dabei nicht auf [67].

Zur Analyse der nicht-polaren PFC werden die Wasserproben im Rahmen der Probenvorbereitung einer Flüssig-Flüssig-Extraktion mit MTBE unterzogen. Der Extrakt wird mit Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer bei 40 °C und 400 mbar mit akzeptablen Verlusten eingengt [56]. Bei der Aufkonzentrierung der Telomersäuren wird in der Regel auf den Waschschrift verzichtet, da die Verluste dabei zu groß sind.

Biologisches Gewebe wird mit einer Dichlormethan/Methanol-Mischung extrahiert. Pflanzenextrakte benötigen einen nachfolgenden Reinigungsschritt um die Matrixeffekte zu vermindern [68]. Andere Studien verwenden ausschließlich Methanol als Extraktionsmittel [61].

A. 4.4 Analytische Auftrennung

Bei der Untersuchung der gewonnenen Extrakte mittels HPLC werden die auf die Trennsäule aufgegebenen PFC durch Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial unterschiedlich stark zurückgehalten. Durch die Elution der Säule mit z.B. Methanol werden die einzelnen Verbindungen wieder eluiert. Indem die Methanolkonzentration im Säulenlaufmittel langsam erhöht wird, wird eine Trennung der Verbindungen erreicht. Die am besten wasserlöslichen PFC eluieren zuerst und die am ehesten in Methanol löslichen zum Schluss. Besondere Anforderungen hinsichtlich der Chromatographie bestehen nicht. Eine vollständige Trennung der einzelnen Substanzen ist nicht notwendig, da sich die Massenübergänge ausreichend voneinander unterscheiden.

Nach DIN 38414-14 können farblose und klare Bodenextrakte bzw. nach DIN 38407-42 oder hochkonzentrierte Wasserproben nach entsprechender Verdünnung auch ohne weitere Reinigung analysiert werden. Hierzu ist ein Teilvolumen des Extraktes oder der Wasserprobe mit Wasser ausreichend zu verdünnen, wobei der Anteil an Methanol nicht unter 40 % liegen darf. Zu beachten ist, dass Verfahren mit direkter Injektion nur dann angewendet werden dürfen, wenn die Gleichwertigkeit zu dem genormten Verfahren nachgewiesen und dokumentiert wurde.

Bei einer Injektion rein wässriger Messlösungen können hohe Verluste auftreten, insbesondere bei den Stoffen PFOS, PFNA und PFDA [67]. Werden signifikante Matrixeinflüsse der Probe festgestellt, müssen die Proben über SPE gereinigt werden.

A. 4.5 Kalibrierung und Quantifizierung

In dem Analysengang entstehen Verluste der Analyten bei verschiedenen Schritten der Analyse. Die „Wiederfindungsrate“ ist daher z.T. deutlich geringer als 100 %. Insbesondere bei der Analyse von Böden variiert zudem die Wiederfindungsrate von Boden zu Boden sehr stark. Daher wird der Probe in der Regel ein isotoopenmarkierter Vergleichsstandard (interner Standard²⁴) zugegeben, wie z.B. ¹³C₄-PFBA. Dies bedeutet, dass vier Kohlenstoffatome des Moleküls durch das schwere ¹³C-Isotop²⁵ ausgetauscht sind. Da dieses gegenüber dem häufigeren ¹²C ein Neutron mehr enthält, unterscheiden sich die Massen der nicht-markierten und der markierten Verbindung um 4 Masseneinheiten (*u*; *unified atomic mass unit*). Beide verhalten sich hinsichtlich der Verluste bei der Aufarbeitung, Chromatographie und Ionisierung gleich, unterscheiden sich aber bei der Detektion durch die unterschiedlichen Molekulargewichte deutlich.

Bei der Quantifizierung wird das Verhältnis der Fläche des Analyten in der Probe zum entsprechenden internen Standard bestimmt. Dies bedeutet, dass für jede zu analysierende Verbindung ein interner isotoopenmarkierter Standard zur Verfügung stehen muss. Für einige PFC ist dies jedoch nicht der Fall. Es wird dann zur Quantifizierung ein anderer isotoopenmarkierter Standard herangezogen, der sich zu dem gesuchten Analyten weitgehend gleich verhält was die Probenaufbereitung und Analytik angeht. Beispielsweise ist für PFBS kein isotoopenmarkierter Standard verfügbar. Als interner Standard wird ¹⁸O₂-PFHxS verwendet. Im schlechtesten Fall fehlen für die Quantifizierung nicht nur die internen Standards, sondern sogar die nicht-markierten Reinsubstanzen als Referenzverbindungen [69]. So stehen beispielsweise für die wichtigen Metabolite 5:3 FTCA und 7:3 FTCA keine Referenzsubstanzen (Standards) zur Verfügung [56].

Die angegebenen Massenkonzentrationen (in µg/L bzw. µg/kg TM) werden auf die jeweilige Säure bezogen.

²⁴ Nach der DIN 38407-42:2011-03 (F 42) ist für die Untersuchung von Proben ausschließlich die interne Standardisierung zulässig. Dabei müssen mindestens für die Stoffe PFBA, PFHxA, PFOA und PFOS entsprechende ¹³C-markierte Verbindungen als interne Standards eingesetzt werden. Stoffe, für die kein eigener interner Standard eingesetzt wird oder verfügbar ist, dürfen auf andere interne Standards bezogen werden, sofern die Wiederfindungsraten der Analyten im gleichen Bereich liegen, wie die der internen Standards. Diese Anforderung ist jedoch nicht immer erfüllt, so dass sich grundsätzlich die Verwendung weiterer interner Standards, besonders für Stoffe, die regelmäßig vorgefunden werden, empfiehlt.

²⁵ Alternativ zum Kohlenstoff kann auch der Sauerstoff isotopisch markiert sein. Das am häufigsten auftretende ¹⁶O-Isotop wird dann durch das schwerere ¹⁸O ersetzt.

Für die Kalibrierung dürfen nach der Norm nur unverzweigte PFC²⁶ eingesetzt werden [60]. Bei der Auswertung wird als Konvention jeweils die gesamte Peakfläche des linearen und aller verzweigten, detektierten Isomere eines Analyten ermittelt und über die Kalibrierung der entsprechenden unverzweigten Komponente ausgewertet. Bei der Quantifizierung wird vorausgesetzt, dass die nichtlinearen Isomere, die unmittelbar vor dem linearen PFOS eluieren, den gleichen Response-Faktor zeigen wie das lineare PFOS, obwohl dies nicht hundertprozentig der Fall ist. Der analytische Fehler liegt bei ca. 20 %.

Diese Konvention wurde vereinbart, um die verzweigten Isomere bei der Quantifizierung zu berücksichtigen, da ihre Anteile besonders bei PFOS maßgeblich sein können und eine chromatographische Trennung aller Isomere unter den üblichen Bedingungen nicht möglich ist. Hinzu kommt, dass die notwendigen Reinsubstanzen für die Kalibrierung für die meisten Isomere nicht zur Verfügung stehen [60].

A. 4.5 Analyseverfahren für polyfluorierte Vorläuferverbindungen

Telomeralkohole und andere nichtpolare PFC können mit dem HPLC-MS/MS-Verfahren nicht erfasst werden. Zum einen werden sie unter den vorgegebenen Bedingungen der Festphasenextraktion nicht angereichert. Wesentlicher ist jedoch, dass das bei der HPLC-MS/MS verwendete Ionisierungsverfahren im Gegensatz zur GC-MS nicht zur Ionisierung der Telomeralkohole ausreicht. Für solche Verbindungen eignet sich daher die Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS). Erfahrungen liegen vor mit der Analyse von Abwässern. Die Extraktion und Anreicherung erfolgt mit guten Wiederfindungsraten mit hochreinem Methyl-tert-butylether (MTBE) (Flüssig/Flüssig-Extraktion).

Die Bestimmungsgrenzen liegen bei 0,06 µg/L für 6:2 FTOH, 0,3 µg/L für 8:2 FTOH und 0,6 µg/L für 10:2 FTOH. Mit einem empfindlicheren Massenspektrometer lassen sich diese noch etwas verbessern. Diese Bestimmungsgrenzen beziehen sich auf die Auswertung des Massenfragmentes 31 m/z, das in den Massenspektren das größte Signal darstellt. Nachteilig ist jedoch, dass das Fragment weniger selektiv für die Fluortelomeralkohole ist als größere bzw. fluorhaltige Fragmente. Daher ist besonders bei Matrix-belasteten Proben die Wahl eines anderen Fragmentes zu empfehlen. Da die Matrix von Abwasserproben sehr unterschiedlich sein kann, wird ein isotopenmarkierter Standard genutzt, um Stoffmengenverluste der Analyten während der Probenvorbereitung zu korrigieren [70].

Daneben wurde ein Headspace-GC-MS-Verfahren entwickelt, das ohne einen Anreicherungsschritt auskommt. Die GC-PCI-MS (Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung mit positiver chemischer Ionisierung; PCI) eignet sich ebenfalls als ein robustes Analyseverfahren für flüchtige Verbindungen, wie z.B. FTOH, PFOSE und PFOSA [71]. Zur Extraktion von Feststoffen und pastösen Proben kann auch das ASE-Verfahren²⁷ verwendet werden. Nach ASE-Extraktion mit DCM (Dichlormethan) (oder mit Methanol) kann ein Proben-Cleanup über SPE erfolgen. Ein Einengen sollte vermieden werden. Die Probe wird falls erforderlich mit einem Cellulosefilter (0,45 µm) filtriert [71]. Mit der GC-PCI-MS nachweisbare Verbindungen sind z.B.:

²⁶ Verzweigte Isomere treten insbesondere bei den Verbindungen PFOA, PFHxS und PFOS auf.

²⁷ ASE = *Accelerated Solvent Extraction* (Extraktion mit erhöhtem Druck und Temperatur) (flüssig-fest-Extraktion)

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

A. 4.6 Adsorbierbare organische Fluorverbindungen (AOF)

Da viele PFC analytisch nicht mit verhältnismäßigen Mitteln identifiziert werden können, bestand besonderes Interesse an einem Summenparameter ähnlich dem AOX²⁸. Die derzeit sich in der Normung befindliche AOF-Methode basiert auf der Sorption der Fluorverbindungen auf synthetischer Aktivkohle mit niedrigem Fluorgehalt. Die Kohle wird unter Zugabe von Wasser in einer Sauerstoffatmosphäre bei 950 – 1.000 °C vollständig ohne Rußbildung verbrannt (Hydropyrolyse). Die Verbrennungsgase (HF, CO₂ u.a.) werden in neutraler oder alkalischer Lösung adsorbiert, welche einem Ionenchromatograph aufgegeben wird. Die Analyse im Ionenchromatograph erfolgt auf Fluorid. Dieses als *Combustion Ion Chromatography* (CIC) bezeichnete Verfahren [72][73] erreicht eine Bestimmungsgrenze von 1,0 µg/L Fluor. Dies entspricht ausschließlich auf PFOS bezogen einer Bestimmungsgrenze von 1,54 µg/L. In Bezug auf die aktuell diskutierten Bewertungsmaßstäbe (Der vorgeschlagene GFS-Wert für PFOS beträgt 0,23 µg/L) ist diese sehr hoch. Das Verfahren ist derzeit noch nicht auf Bodenproben, jedoch auf deren Eluate anwendbar.

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

Das oben beschriebene Verfahren befindet sich zurzeit im Normungsprozess. Es ist damit zu rechnen, dass sich das neue AOF-Verfahren nach Abschluss der Normung²⁹ rasch bei den kommerziellen Laboren etablieren wird, auch wenn die dafür notwendigen Analysengeräte nicht zur Standardausrüstung gehören und derzeit nur bei wenigen Laboren bereits vorhanden sein dürften. Mit zunehmender Nachfrage wird vermutlich auch der Preis für diese Analytik sinken, so dass zu erwarten ist, dass es als flächenhafte Screening-Analytik eingesetzt werden kann.

Gegenwärtig dürfte die Anwendung auf ausgewählte Proben beschränkt bleiben, mit dem Ziel zu prüfen, ob neben den 23 kommerziell bestimmbareren Verbindungen weitere PFC vorliegen. Im Hinblick

²⁸ Der AOX erfasst keine Fluorverbindungen.

²⁹ Diese wird frühestens für 2016 erwartet

auf die Einhaltung von (noch nicht verbindlichen) Grenzwerten wird jedoch immer die Einzelstoffanalytik erforderlich sein.

Bisher liegen auch kaum Erfahrungen vor, inwieweit der AOF tatsächlich mit der Summe der PFC korreliert. Dies ist im Wesentlichen dadurch bedingt, dass die PFC-Einzelsubstanzen nicht vollumfänglich analysiert werden können.

Erste Untersuchungen haben ergeben, dass die mit herkömmlichen Methoden analysierbaren PFC anscheinend 5 % (Oberflächengewässer) – 50 % (Grundwässer) des AOF ausmachen. Entlang einer PFC-Fahne nahm der Anteil der identifizierbaren PFC am AOF deutlich ab. Dies wird damit erklärt, dass die identifizierbaren Substanzen deutlich besser retardiert werden und somit an der Fahnen Spitze bevorzugt unbekannte Verbindungen vorliegen [74].

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

Bei der Entnahme von Proben und der Analyse der AOF ist insbesondere auf Blindwertfreiheit zu achten. So schließen sich sämtliche Teflon-haltigen Materialien aus, da die nutzbaren Materialien nicht nur PFC-, sondern auch fluorfrei sein müssen. Für die Probenahmeschläuche und für Dichtungen bieten sich Silikone an.

Zusammenfassend erscheint die Analyse des Parameters AOF zwar vielversprechend, sie kann aber zurzeit noch nicht in jedem Fall als Screening-Verfahren empfohlen werden. Wegen der derzeit vergleichsweise hohen Bestimmungsgrenze (1 µg/L Fluor) und der Tatsache, dass sich die einzelnen PFC-Verbindungen hinsichtlich ihres Gefährdungspotentials deutlich unterscheiden, aber beim AOF nur als Summe erfasst werden, soll der AOF zur Orientierung dienen und eine Einzelstoffanalytik nicht ersetzen. Daher ist der AOF wegen einer geringeren Empfindlichkeit nicht geeignet zur Überprüfung von Überschreitungen der Beurteilungswerte.

Darüber hinaus gibt es eine Reihe weiterer Verfahren zur Quantifizierung der Summe fluororganischer Verbindungen. Diese werden jedoch nur im Forschungsbereich eingesetzt [69].

A. 4.7 Precursor-Oxidation

Ein anderes Verfahren zur Quantifizierung nicht analysierbarer unbekannter PFC (als Summenparameter) besteht in der Oxidation sämtlicher Verbindungen mit Hilfe von Hydroxylradikalen. Das Verfahren ist lediglich auf Precursor der Perfluorcarbon- und -sulfonsäuren anwendbar. Die Hydroxylradikale werden durch Thermolyse von Persulfat im Basischen generiert. Die generierten Radikale führen zur Abspaltung sämtlicher funktioneller Gruppen und nichtfluorierter Reste unter Bildung von Perfluorcarbonsäuren. Allerdings kann auch die CF₂-Kette des Precursors in dem Oxidationsschritt verkürzt werden, so dass eine Reihe unterschiedlicher, aber mit herkömmlichen Verfahren analysierbarer Verbindungen entsteht (Abbildung 25).

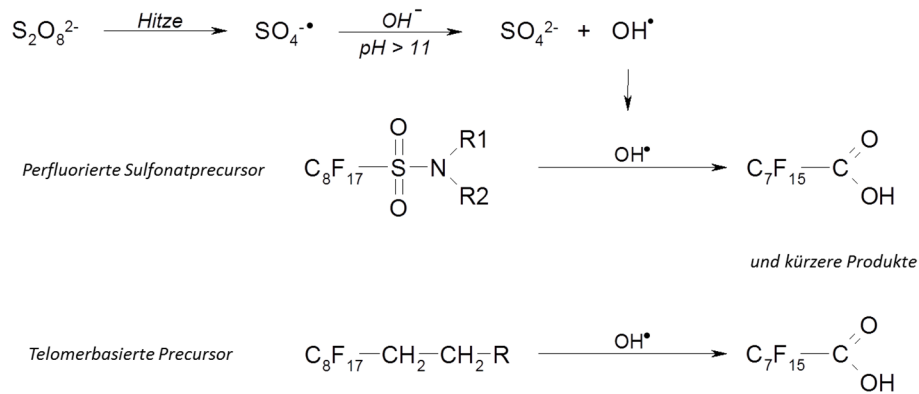


Abbildung 25 Analyse auf Gesamtmasse der oxidierbaren Precursor [43]

Dies macht es erforderlich, die Probe einmal ohne und einmal nach der Oxidation zu analysieren. Bisher ist noch nicht geklärt, ob alle Precursor vollständig zu den Perfluorcarbonsäuren oxidiert werden können.

Da für die meisten PFC-Verbindungen entsprechende Nachweismethoden fehlen, wird diese Frage wohl auch nicht kurzfristig klärbar sein. Eine Möglichkeit wäre die Ausbeute über eine Fluorbilanz zu prüfen. Das Verfahren ist derzeit in Deutschland noch nicht verfügbar.

A. 5 Vorkommen von PFC in der Umwelt

Durch die weit verbreitete Verwendung der PFC ist es zu einem erheblichen Eintrag von PFC in die Umwelt gekommen. Heute sind PFC ubiquitär verbreitet und können im gesamten Wasserkreislauf (Niederschlagswasser - Oberflächenwasser - Grundwasser - Trinkwasser) nachgewiesen werden. Die bisher noch nicht aufgeklärten Prozesse und physikalisch-chemischen Mechanismen, die die globale Verbreitung dieser Stoffe verursachen und verursacht haben, sind sehr komplex. Alle sich in der Umwelt befindlichen per- und polyfluorierten Verbindungen haben einen anthropogenen Ursprung. Hinsichtlich der Verteilung der PFC in der Umwelt wird auf weiterführende Literatur verwiesen [10][75]. Im Folgenden soll lediglich ausschnitthaft und ohne Anspruch auf Vollständigkeit die Belastung einzelner Umweltkompartimente andiskutiert werden. Ausgehend von den Eintragsquellen (Punktquellen oder diffusive Quellen) findet eine Verbreitung der PFC statt. Die wesentlichen Eintrags- und Verteilungsmechanismen (ohne Beeinflussung der Biota) ist in Abbildung 26 zusammenfassend dargestellt.

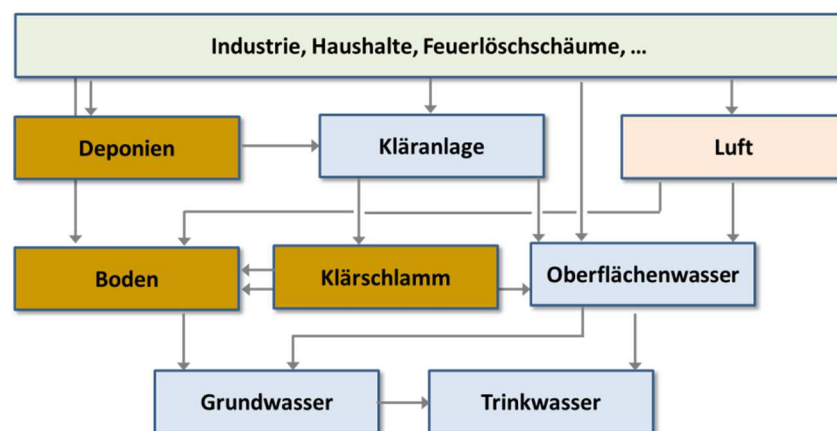


Abbildung 26 Mögliche Verteilungswege der PFC in der Umwelt (verändert) [76]

Atmosphäre. Prinzipiell können PFC auch über die Atmosphäre transportiert werden. Trotz geringerer Volatilität sind die zwei Leitverbindungen PFOS und PFOA global verbreitet, insbesondere in fern liegende Gebiete wie die Arktis. Da auch die flüchtigen Fluortelomeralkohole in der arktischen Atmosphäre nachgewiesen werden können, besteht die Vermutung, dass die Verbreitung in der Atmosphäre als flüchtige Precursor erfolgt, die dann in der Luft unter abiotischen und biotischen Bedingungen zu den persistenten gut wasserlöslichen Perfluorcarbonsäuren transformiert werden, welche mit dem Niederschlag aus der Luft ausgewaschen werden und in Oberflächenwässer und ins Grundwasser gelangen. Bei Untersuchungen in den USA wurde festgestellt, dass PFC-Belastungen in der Atmosphäre über Niederschlagswasser und Sickerwasser ins Grundwasser gelangen und dort diffuse großflächige Belastungen hervorrufen können [77]. Die PFOA-Hintergrundkonzentration im Regenwasser betrug 2 - 53 ng/L **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** Der Transport geringflüchtiger Verbindungen (u.a. Perfluorcarbonsäuren) erfolgt im Wesentlichen in der Atmosphäre über Aerosole. Untersuchungen im ländlichen Raum (Deutschland, 2007) ergaben niederschlagsbedingte Depositionsraten (jeweils in $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) von max. 16 für PFHxA, 12 für PFHpA und 46 für PFOA. PFOS war nicht nachweisbar. In der Umgebung eines PFOA-Emittenten stieg die PFOA-Deposition auf 2.000 – 5.000 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. Daneben wurden auch deutlich höhere Werte für PFHxA und PFHpA gemessen [66].

Kläranlagen. PFC gelangen meist durch die Eintragspfade der Industrie und deren Abwässer in kommunale Kläranlagen und werden nur zum Teil am Klärschlamm sorbiert.

Auch Privathaushalte kommen als Quelle in Frage, da PFC in vielen Verbraucherprodukten enthalten sind. Bei der Abwasserreinigung können auch Vorläuferverbindungen der PFC zu den stabilen Endstufen abgebaut werden. So ließ sich z.B. bei einer Kläranlage mit Textilabwässern eine Zunahme der PFC, insbesondere der Perfluorcarbonsäuren innerhalb der Kläranlage nachweisen, d.h. die Ablaufwerte waren teils höher als die Zulaufwerte [154].

Deponien. Da die PFC für vielfältige Zwecke eingesetzt werden, gelangen zahlreiche Reststoffe als Abfall zur Entsorgung in Deponien. Ein Beispiel dafür sind die häufig für die Beschichtung von Lebensmittelverpackungen eingesetzten PAP. Sie können nach der Entsorgung in die Umwelt gelangen und dort zu PFOA abgebaut werden. Somit sind in der Regel auch Deponien Quellen für PFC. Bei nicht vollständig abgedichteten Deponien können die PFC über das Sickerwasser direkt in das Grundwasser eingetragen werden [10]. Bei abgedichteten Deponien gelangen die PFC über die Sickerwasserfassung in die lokale oder kommunale Kläranlage und von dort in die Oberflächengewässer, sofern kein oder kein ausreichend wirksames Aufbereitungsverfahren installiert ist.

Klärschlamm. Klärschlamm wird wegen seines hohen Nährstoffgehaltes bei Einhaltung definierter Grenzwerte für Schadstoffe in der Landwirtschaft als Dünger verwendet. So können PFC über den Boden diffus verteilt in das Grundwasser gelangen. Derzeit weisen viele Klärschlämme (aus kommunalen Kläranlagen stammend enthält er hauptsächlich PFOS [10]), auch viele Komposte oder Biomasserückstände aus der Biogasproduktion PFC-Belastungen auf. In Bayern untersuchte Bioabfallkomposte wiesen einen Gehalt von max. 40 µg/kg PFC auf. Deren Elution führt jedoch nur zu einer Belastung der Oberflächengewässer und Grundwässer im Spurenbereich [56]. Andererseits können sie aus dem Boden in Pflanzen aufgenommen werden.

Boden. Die Ausbringung von Dünger/Bodenverbesserungsmitteln (widerrechtlich mit PFC-belasteten Industrieabfällen hergestellt) auf landwirtschaftlich genutzte Flächen kann zu einer lokal ausgedehnten hohen PFC-Belastung des Bodens führen. Auch jeder punktuelle Eintrag von PFC in den Untergrund (meist aufgrund industrieller Nutzung) führt zu Bodenbelastungen Schadstoffquelle. Zu den punktuellen Einträgen zählen alle Freisetzungen in industriellen Bereichen, Havarien oder Einsätzen von Feuerlöschmitteln. Flächige, niedrige Belastungen entstehen durch Deposition mit PFC-belastetem Niederschlag.

Oberflächengewässer. Die in Oberflächenwässern nachweisbaren PFC können aus verschiedenen Quellen stammen. Zu nennen ist der Eintrag aus den Kläranlagen, die den größten Anteil an der PFC-Fracht haben. Auch die oberflächige Abschwemmung PFC-belasteten Bodens (sofern die Bereiche im Einzugsgebiet der Flüsse und Seen liegen) kann zu einer Belastung der Oberflächenwässer führen.

Der atmosphärische Transport hat zu globaler Verteilung der PFC beigetragen [77]. Modellrechnungen haben aber gezeigt, dass der Transport PFC-belasteter Gewässer über Flüsse in die Meere und die dortige Verteilung durch die Meeresströmung über die gesamten Weltmeere eher zu einer globalen Verbreitung beitragen als der luftgetragene Transport, auch wenn dieser um Größenordnungen schneller verläuft. Die hohe PFC-Belastung von arktischen Lebewesen wurde auf die Aufnahme der PFC aus dem umgebenden Medium oder über die Nahrung zurückgeführt.

Grundwasser. Der Eintrag in das Grundwasser erfolgt entweder punktuell in hohen Konzentrationen oder flächig in vergleichsweise niedrigen Konzentrationen.

Zu den punktuellen Einträgen zählen alle Freisetzungen in industriellen Bereichen, Havarien oder Einsätzen von Feuerlöschmitteln.

Bereiche mit flächig verteilter PFC-Belastung entstehen durch die Elution von aufgebrachtem PFC-haltigen Klärschlamm, der Elution von über PFC-haltige Niederschläge verunreinigten Böden sowie der Wechselwirkung mit effluenten PFC-belasteten Oberflächengewässern.

Auch der durch Niederschläge verursachte Austrag von PFC aus widerrechtlich aufgetragenen PFC-belasteten Bodenverbesserern und der nachfolgende Transport und Eintrag in das Grundwasser können dessen Qualität beeinträchtigen. Die Problematik des PFC-Eintrags kann auch im Trinkwasser relevant sein, insbesondere nach Heben von belastetem Grundwasser für Trinkwasserzwecke [80] oder bei der Rohwassergewinnung aus belasteten Uferfiltraten.

Nahrungskette. Ausgehend von den einzelnen belasteten Umweltkompartimenten können die PFC in die Nahrungskette gelangen. Dieser Transportweg ist nicht auf kleinräumige Bereiche beschränkt. PFOS und PFOA wurden in Meeressäugern, Eisbären, Robben, Fischottern, marinen Säugern und Fischen an den Küsten vieler Länder³⁰ gefunden [68].

Tabelle 5 Berechnete Aufnahme der Erwachsenen-Gesamtpopulation für PFOA [81]

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

Die höchsten Konzentrationen von PFOS und PFOA wurden aber in marinen Säugetieren und fischfressenden Tieren in industrialisierten Gebieten gemessen. Durch die Nahrungskette (d.h. durch wandernde PFC-belastete Fische, die ihrerseits am Zielort als Nahrung dienen können) werden die PFC besonders schnell in aquatischen Systemen transportiert. PFC mit langen biologischen Halbwertszeiten hinsichtlich der Wiederausscheidung können bis zu den Endgliedern der Nahrungskette sehr stark akkumulieren. Die Anreicherung bestimmter PFC in der Nahrungskette stellt letztlich einen möglichen Expositionspfad für den Menschen dar. Die Verbreitung und Anreicherung der PFC in der Umwelt geht so weit, dass diese Verbindungen bei jeder untersuchten Probe von Wildtieren bereits nachweisbar sind.

Für PFOA wurde die tägliche Aufnahme der Erwachsenen-Gesamtpopulation berechnet (Tabelle 5) [81]. Daraus ist zu erkennen, dass die PFC-Aufnahme vor allem über die Nahrung erfolgt und andere Quellen dagegen kaum ins Gewicht fallen.

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

³⁰ Selbstverständlich werden die PFC auch in küstenfernen Gewässern gefunden, die meisten Untersuchungen beschränken sich jedoch auf die Küstenbereiche.

Die abiotische und metabolische Transformation von Vorläufer-Verbindungen zu PFOS in Tieren kann ebenfalls zur Verteilung und Anreicherung beitragen. So wurde zum Beispiel in Ratten eine Transformation von Precursoren in Lebermikrosomen und im Lebercytosol nachgewiesen. Als Endprodukt entsteht meist PFOS. Die Aufnahme in die Nahrungskette wird im Folgenden etwas näher betrachtet [99].

Aquatische Organismen. Die Tatsache, dass sowohl Süßwässer als auch Meerwässer mit PFC belastet sein können, sowie die zumindest für PFOS hohe Bioakkumulation (Kapitel 7.3) führen dazu, dass in erster Linie aquatische Organismen gegenüber PFC exponiert sind. Die Bioakkumulation von PFOS kann in betroffenen Teichanlagen so groß sein, dass normale Mengen Fisch nicht mehr konsumiert werden dürfen. So wurde beispielsweise bei Untersuchungen von Karpfen im Jahr 2008 aus Fischteichen im Umfeld einer PFC-Quelle eine maximale Belastung von 666 µg/kg PFOS nachgewiesen. Die Konzentration von PFOA und PFHxS lag unterhalb der Bestimmungsgrenze [82].

Nutztiere. Als Folge der flächigen Ablagerung von PFC über die Atmosphäre, insbesondere in der Nähe von PFC-Produktionsstätten, weisen viele Oberböden geringe PFC-Gehalte auf. Werden Nutztiere im Freien gehalten, nehmen sie die PFC mit der pflanzlichen Nahrung bzw. mit dem Boden auf. Das wurde bei Untersuchungen an privat gehaltenen³¹ Hühnern und Eiern bestätigt. PFOS wurde mit 53 – 3.885 ng/g im Ei nachgewiesen, andere PFC dagegen nur untergeordnet [83]. In den Eiern reichern sich PFOA und PFOS fast vollständig im Eigelb an, in geringerem Umfang kommt es zu einer Anreicherung im Plasma und Gewebe. Mit Fütterungsstudien wurde nachgewiesen, dass PFC-kontaminiertes Futter auch bei Mastschweinen zu einer Anreicherung von PFOA und PFOS im Plasma und Gewebe führt [78] [89]. Da sich länger-kettige PFC eher in tierischem Gewebe anreichern, weisen tierische Abfälle bevorzugt PFOS auf [78].

Lebensmittel. Die Anreicherung bestimmter PFC in der Nahrungskette stellt einen möglichen Expositionspfad für den Menschen dar [84]. Die Exposition kann zum einen direkt über einen Verzehr von PFC-belasteten Pflanzen (Kapitel A 7.2) oder indirekt erfolgen. Dabei werden die PFC-belasteten Pflanzen zunächst als Tierfutter verwendet, die nachfolgend PFC-belasteten Tiere dienen dann der Produktion von Nahrungsmitteln. Insbesondere Lebensmittel auf Fischbasis können hohe Gehalte an PFOS, PFHxS und Perfluorcarbonsäuren enthalten. Die Aufnahme über Nahrungsmittel scheint aufgrund der langen Halbwertszeit im menschlichen Körper die PFC-Blutgehalte der Durchschnittsbevölkerung im unteren µg/L-Bereich zu erklären [85].

Darüber hinaus können auch PAP aus Lebensmittelverpackungen in die Lebensmittel diffundieren und sie damit kontaminieren. Auch aus fettabweisendem Papier können PFC in Lebensmittel übergehen. Die Aufnahme aus Koch-, Brat- und Backgeschirr mit Antihafbeschichtung ist jedoch vernachlässigbar, da der PFC-Übertrag in Lebensmittel sehr gering ist [84].

Inwieweit der Übertritt von PFC aus imprägnierter oder beschichteter Kleidung (z.B. Goretex[®]) und Schuhen über die Haut in den Menschen von Relevanz ist, entzieht sich einer Bewertung; hierzu liegen kaum Daten vor. Das gilt auch für den Übergang der PFC von PFC-veredelten Heimtextilien (Teppiche, Polstermöbel, Sitzbezüge usw.) mit wasser- bzw. schmutzabweisender Wirkung in die Luft. Deren Beitrag zur PFC-Belastung der Innenraumluft (gasförmig) und des Hausstaubs (partikel-

³¹ Bei kommerzieller Eiproduktion wird wegen der Stallhaltung ein Einfluss PFC-belasteter Böden als gering erachtet.

gebunden) ist noch nicht quantifiziert. Gleichwohl liegen Erkenntnisse zur PFC-Belastung des Menschen durch die Aufnahme belasteter Hausstäube vor.

Hausstaub ist vermutlich nach der Nahrung und dem Trinkwasser die an dritter Stelle stehende Quelle für die PFC-Aufnahme (Tabelle 5; Mittelwerte).

Muttermilch Daten zur Muttermilch weisen in einer Untersuchung PFOS-Konzentrationen von 28 - 309 ng/L auf. PFOA wurde nur in 11 von 70 Proben (201 - 460 ng/L) nachgewiesen. Insofern gelangen die PFC auch in die Muttermilch [86].

A. 6 Potentielle Expositionswege

Der Nachweis von PFC in verschiedenen Umweltkompartimenten und deren Verteilung (Kapitel 0) lässt erkennen, dass es für den Eintrag von PFC in Boden und Grundwasser zwei grundlegend verschiedene Eintragsmechanismen gibt: es sind generell punktuelle Quellen und ein diffuser, flächendeckender Eintrag zu unterscheiden. Punktuelle Einträge in den Untergrund können an einer Reihe von Stellen auftreten. Allem voran bei Firmen, die PFC herstellen oder in ihrem Produktionsprozess weiterverwenden. Prinzipiell sind auch Lager mögliche Orte des PFC-Eintrags. Weitere Punktquellen können sein:

- Abfalldeponien ohne bzw. ohne vollständige Fassung des Sickerwassers oder nicht ausreichende Sickerwasseraufbereitung
- Hochbelastete „Bodenverbesserer“
- Brände, Brandübungsplätze und Brandwachen

Als diffuse Eintragsquellen³² dienen in erster Linie Kläranlagen, denen u.a. auch Abwässer aus der industriellen Produktion zufließen. Da die PFC in der Kläranlage nur zum geringen Teil zurückgehalten werden, fließen sie mit dem Kläranlagenauslauf den verschiedenen Vorflutern und letztlich den Meeren zu. Auch im Sickerwasser von Abfalldeponien treten PFC auf und passieren die Sickerwasserreinigung auf gleiche Weise. Da sich die PFC zum Teil im Klärschlamm anreichern, führt auch eine Ausbringung von Klärschlamm als Dünger auf landwirtschaftlich genutzte Flächen zu einem diffusen PFC-Eintrag in Boden und Grundwasser. Wegen der meist nur moderaten Belastung des Klärschlammes muss der Klärschlamm den diffusen Quellen zugeordnet werden.

Die Rezeptoren sind vielfältig (Abbildung 27). Wird das belastete Grundwasser für die Trinkwassergewinnung genutzt, können PFC ins Trinkwasser gelangen, da einige Aufbereitungstechniken nicht alle PFC hinreichend effektiv zurückhalten [87]. Hauptsächlich können Menschen PFC über tierische Lebensmittel einer höheren trophischen Ebene (z.B. Fische), pflanzliche Lebensmittel, Lebensmittelverpackungen, Verbrauchsmaterialien (z.B. Textilien) und der Inhalation von Innenraumluft und Stäuben aufnehmen.

Pflanzen können PFC aus dem Boden aufnehmen, Fische aus belastetem Oberflächengewässer. Über die Pflanzen und das Wasser gelangen PFC in die Nahrungsketten und reichern sich dort entlang der

³² Im Auslauf der Kläranlage ist es zunächst noch eine Punktquelle. Nach Einleitung in den Vorfluter und möglicherweise Eintritt in das Grundwasser verteilt sich die Belastung diffus.

trophischen Stufen an. Die stärksten Belastungen von Lebensmitteln mit PFAS wurden in Fisch, Fischprodukten und Meeresfrüchten nachgewiesen [8].

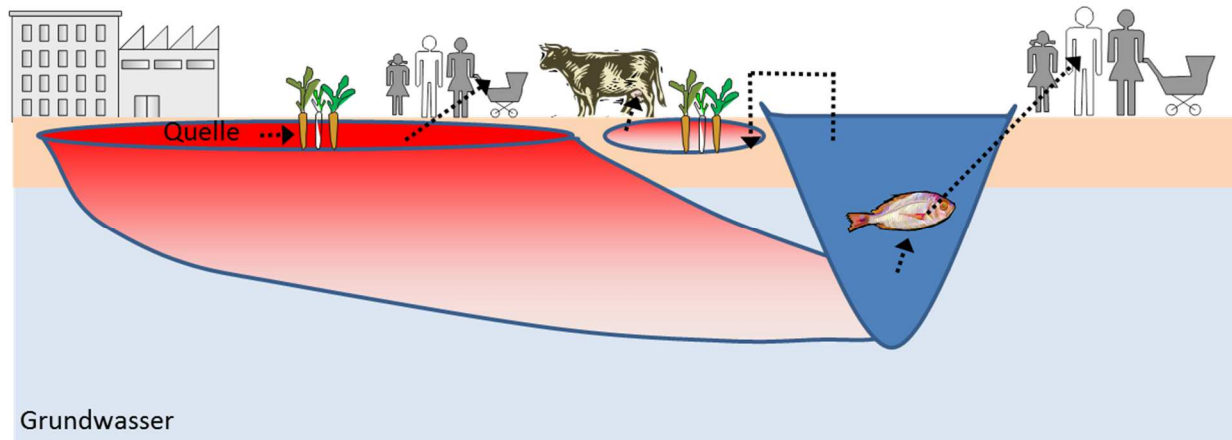


Abbildung 27 **Expositionspfade**

Ein Transport der PFC findet auch über die Atmosphäre statt. So sind die FTOH-Verbindungen zum Teil flüchtig, werden mit der Atmosphäre rasch über lange Strecken transportiert und gelangen mit Niederschlägen, entweder als FTOH selbst oder als deren Transformationsprodukt, wieder in den Boden, Oberflächengewässer und das Grundwasser. Unter Verwendung von Transportmodellen wurde berechnet, dass der langsame, Jahre bis Jahrzehnte benötigende Transport über die Meere (bis in die Arktis) der dominierende Weg für die ubiquitäre Verteilung der PFC ist [88].

A. 7 Ökotoxikologie und Toxikologie der PFC

A. 7.1 Einleitung

Aufgrund des ubiquitären Nachweises der PFC in der Umwelt werden die toxikologischen Wirkungen der PFC immer intensiver untersucht. Aufgrund ihrer bioakkumulierenden Eigenschaft steigt die Besorgnis, dass eine langfristige Exposition negative Auswirkungen auf Umwelt und Mensch hat. Allerdings liegen derzeit zu vielen Verbindungen mit Ausnahme der Leitsubstanzen PFOS und PFOA noch kaum Daten vor. Da der Hauptanreicherungs Pfad die Nahrung darstellt³³, wird im Folgenden die Aufnahme in Pflanzen sowie die Bioakkumulation vertieft.

A. 7.2 Aufnahme in Pflanzen und Wirkungen auf Pflanzen

Die bisher durchgeführten Untersuchungen zum Transfer von PFC aus Böden und wässrigen Lösungen in Pflanzen haben gezeigt, dass PFC in Pflanzen aufgenommen werden und so entweder direkt oder indirekt über den Pfad Boden – Futtermittel – Nutztiere in die Nahrungskette gelangen können. Die durchschnittliche ernährungsbedingte PFC-Exposition (7 Substanzen) von Erwachsenen und Kinder liegt bei ≤ 1 ng/d pro Kilogramm Körpergewicht. Es gibt verschiedene ernährungsbedingte Expositionsmuster von Region zu Region aufgrund unterschiedlicher Ernährungsgewohnheiten und Belastungen. Pflanzliche Lebensmittel (z.B. Obst und Gemüse) sind für die nahrungsbedingte Aufnahme von PFHxA, PFOA und PFHxS am wichtigsten, während der Verbrauch von Lebensmitteln tierischer Herkunft (vor allem Fisch und Meeresfrüchte) vor allem zur Aufnahme von PFDA und PFUnDA führt. PFNA und PFOS werden mit tierischen und pflanzlichen Lebensmitteln in gleicher Weise aufgenommen [90].

Die Anreicherung in der Pflanze hängt von der Pflanzenart, der PFC-Verbindung und weiteren Faktoren wie z.B. den Bodeneigenschaften ab. Daher wurden neben den Versuchen zum Transfer aus Böden in Pflanzen auch Versuche zum Transfer aus PFC-haltigen Nährlösungen durchgeführt, um bodenspezifische Effekte auszuschalten. Aus allen Versuchen lassen sich einige Gemeinsamkeiten ableiten.

Die PFC werden aus der Bodenlösung mit dem Wasser über das Wurzelsystem aufgenommen, mit dem Transpirationsstrom innerhalb der Pflanze transportiert (systemische Aufnahme) und reichern sich bevorzugt in den Blättern an. Da die Kartoffeln in der Schale eine höhere Konzentration der PFC (hier: PFOS und PFOA) aufwiesen als der Kartoffelkörper, wurde vermutet, dass die PFC zunächst an das Wurzeloberflächengewebe sorbieren und dann aufgenommen werden. Das spielt anscheinend insbesondere für die längerkettigen PFC eine Rolle. Bei Karotten wurden in der Schale keine erhöhten PFC-Gehalte nachgewiesen. Im Gegensatz zur Kartoffel ist die Karotte nicht nur Speicherorgan, sondern hat auch die Funktion einer Wurzel. Daher wurde angenommen, dass die zunächst auf der Wurzeloberfläche sorbierte PFC auch in die Pflanze aufgenommen werden und dort nicht wie bei der Kartoffel akkumulieren [91].

Die Aufnahme wird definiert über Transferfaktoren³⁴ ($TF = C_{PFC, Pflanze [\mu g/kg FG]} / C_{PFC, Boden [\mu g/kg TG]}$). Der Transferfaktor kann auch auf die Wurzeln alleine bezogen werden: $RTF = C_{PFC, Wurzel [\mu g/kg FG]} / C_{PFC, Bodenlösung [\mu g/L]}$). Die Transferfaktoren sind nicht für alle Pflanzen und Verbindungen gleich. PFOA wird im Allgemeinen in weit höherem Maße als PFOS aufgenommen.

³³ Bei bestimmten PFC ist für aquatische Organismen auch die Aufnahme über die Wasserphase relevant.

³⁴ FG = Feuchtgewicht, TG = Trockengewicht, RTF = Root Transfer Factor

Silomais beispielsweise reichert dagegen PFOS stärker an als PFOA. In Studien mit Salat wurde gezeigt, dass der RTF in Abhängigkeit der Substanzen z. T. um mehr als den Faktor 100 variiert.

Auch wenn kürzerkettige PFC deutlich schneller von der Pflanze aufgenommen werden als längerkettige, werden längerkettige bevorzugt in der Wurzel angereichert. Der RTF nahm exponentiell bis zur Kettenlänge von PFUnA zu und blieb dann bei den längerkettigen Verbindungen PFDoA, PFTrA, PFTeA auf gleicher Höhe [92]. Zwischen der Aufnahme der PFC in Pflanzen und der Hydrophobizität der Verbindungen ist ein linearer Zusammenhang erkennbar.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Transfer in Pflanzen haben gezeigt, dass sich Perfluorsulfonsäuren um den Faktor 2-3 stärker anreichern als Perfluorcarbonsäuren gleicher Kettenlänge und dass in Gefäßversuchen die Gehalte von PFOS und PFOA in den Pflanzen (und vermutlich aller anderen PFC) linear mit deren Konzentration im Boden ansteigen [93]. Versuche mit Weizensetzlingen zeigten, dass mit Beginn der Exposition die Konzentration in der Pflanze rasch bis zu einem asymptotischen Wert ansteigt. Steigende Salinität und steigende Temperatur (jeweils im physiologischen Bereich) erhöhen die Aufnahme [94]. Der Einfluss des pH-Wertes ist noch unklar. Die höchste Aufnahme fand in dem auch für die Pflanze optimalen Bereich von pH 6 – 8 statt. Möglicherweise handelt es sich bei dem Aufnahmemechanismus um eine Ionenfalle: nur nicht ionische Moleküle können durch Diffusion die Zellmembran passieren, nach einer Dissoziation im Zellinnern ist der Rücktransport durch die Membran gehemmt. Allerdings sind PFOS und PFOA starke Säuren und bei neutralem pH-Wert bereits fast vollständig dissoziiert [94].

Während die längerkettigen PFC in der Wurzel akkumulieren, findet man die kürzerkettigen bevorzugt in den vegetativen Teilen, allerdings in deutlich geringerer Konzentration [95]. In einer Studie mit PFC-kontaminierten Lösungen (14 PFC-Verbindungen) und Tomatenpflanzen, Kohl und Zucchini zeigte sich trotz einiger Unterschiede in der Aufnahmeeffizienz, dass die Aufnahme aus der Lösung in die Wurzeln und die weitere Verteilung innerhalb der verschiedenen Pflanzenteile recht ähnlich verlief [92].

In den bisher durchgeführten Untersuchungen wurden PFOA und PFOS in signifikant höheren Konzentrationen in den vegetativen Pflanzenteilen nachgewiesen als in den Speicherorganen (Frucht). In einer Studie zum Transfer eines Gemisches mit mehreren PFC-Verbindungen wurden nur PFC bis C₁₁ in die Speicherorgane transportiert, allerdings in vergleichbar geringen Konzentrationen. Dies ist insofern verständlich, als dass die Speicherorgane kaum zur Transpiration beitragen [92]. Die Konzentrationen der Schadstoffe in den Pflanzenteilen zeigen, beispielhaft für Tomatenpflanzen dargestellt (Tabelle 6), dass die Aufnahme respektive Einlagerung in die Wurzel der Pflanze dem Transfer in die vegetativen Pflanzenteile und in die Speicherorgane deutlich überwiegt [96].

In einer weiteren Studie wurde gezeigt, dass beispielsweise im Weizenkorn PFOA stärker eingelagert wird als PFOS. Dort steigt die Konzentration im Vergleich zur Kontrollvariante um den Faktor 2 (mäßig belastet) bis 90 (hoch belastet), während sich die Konzentration von PFOS nur um das 3- bis 40-fache erhöht [10].

Bei hohen PFC-Konzentrationen im Boden (hier: PFOA/PFOS) wurden bei Pflanzen³⁵ Gelbfärbung, vermindertes Wachstum und Nekrosen beobachtet (Hafer und Kartoffeln ab 25 mg/kg PFOA/PFOS im Boden). Mais zeigte bis zu 50 mg/kg PFOA/PFOS Boden keine signifikanten Reaktionen.

Ab 50 mg/kg wurde bei Mais und Sommerweizen eine signifikante Abnahme der Erträge, bei Kartoffeln ab 25 mg/kg festgestellt. Ein Einfluss des Bodengehaltes auf die Hafererträge war nicht erkennbar [93], Hafer scheint somit weniger empfindlich zu sein. Insgesamt wurden deutliche pflanzenartspezifische Unterschiede hinsichtlich der Wachstumsbeeinträchtigungen und Pflanzenschäden und der Anreicherung und Verteilung innerhalb der exponierten Pflanze festgestellt.

Tabelle 6 Verteilung der PFC in verschiedenen Teilen von Tomatenpflanzen (in % der gesamten aufgenommenen Menge) [92]

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

Auf der Basis der vorliegenden Daten zum Transfer von PFC in Pflanzen kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht von einer Gefährdung des Menschen durch den Verzehr dieser Pflanzen ausgegangen werden. Der TDI-Wert (*tolerable daily intake*) beträgt für PFOS 0,15 µg/kg Körpergewicht und Tag und für PFOA 1,5 µg/kg Körpergewicht und Tag [96]. Legt man beispielsweise die Analysedaten von auf PFC-hochbelasteten Böden gewachsenem Mais (max. 6,4 µg/kg TS PFOA, max. 94 µg/kg TS PFOS), Weizenkorn (max. 43 µg/kg TS PFOA, max. 4,3 µg/kg TS PFOS) und Kartoffeln (geschält) (max. 15 µg/kg TS PFOA, max. 6 µg/kg TS PFOS) [10] zugrunde, so müsste eine 70 kg schwere Person täglich rund 1,7 kg Kartoffel oder 2,4 kg Weizenprodukte (jeweils bezogen auf die Trockensubstanz; TS) verzehren, um den TDI-Wert für PFOS (oder PFOA) zu überschreiten unter der Annahme, dass dies der einzige Aufnahmepfad ist. Beim Mais würden allerdings schon 110 g ausreichen, um den TDI-Wert für PFOS zu überschreiten. Allerdings darf der TDI nicht schon durch ein einziges Lebensmittel ausgeschöpft werden da der Mensch i.d.R. mehrere Lebensmittel aufnimmt, die PFC enthalten.

Die Aufnahme in Pflanzen führt auch nicht zu einer wesentlichen Entfrachtung des Bodens. Ein Langzeitversuch mit bepflanzten Freiland-Lysimetern, die mit einer technischen PFOS/PFOA-Mischung, welche als Verunreinigung auch kürzerkettige Perfluoralkansäuren enthielt, aufdotiert wurden, zeigten nach 5 Jahren eine Entfrachtung um 0,001 % PFOA und 0,004 % PFOS durch den Aufwuchs der Pflanzen. Die Pflanzen wurden abgeerntet, so dass es durch den Abbau der Biomasse nicht zu einer Rekontamination kam [46].

³⁵

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

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Aufnahme von der Bodenart, von der Pflanzenart und von der jeweiligen Substanz abhängt. Das Risiko, den TDI für PFOA oder PFOS durch den Verzehr von belasteten Pflanzen zu überschreiten, ist als relativ gering anzusehen. Andererseits wurde gezeigt, dass besonders die vegetativen Anteile der Pflanzen PFC aus dem Boden aufnehmen. Auf Grund dessen könnten Futtermittel eine Haupteintragsquelle in die Nahrungskette darstellen.

A. 7.3 Bioakkumulation und Biomagnifikation

Bioakkumulation ist die Anreicherung einer Substanz in einem Organismus durch Aufnahme aus dem umgebenden Medium (Gleichgewichtseinstellung) oder über die Nahrung (Akkumulierung). Die Biomagnifikation ist ein Teilaspekt der Bioakkumulation. Sie beschreibt die Anreicherung von Schadstoffen in Lebewesen lediglich über die Nahrung.

Neben der Anreicherung in Pflanzen findet sich auch eine Anreicherung in tierischen/menschlichen Organismen. Daten liegen vor allem für PFOS und PFOA vor. Andere PFC, insbesondere längerkettige flüchtige FTOH und kürzerkettige Perfluorcarbon- und -sulfonsäuren, können sich unter Umständen von dem nachfolgend beschriebenen Verhalten unterscheiden. Anders als bei den meisten persistierenden organischen Schadstoffen (POP) kommt es weniger zu einer Anreicherung im Fett- und Muskelgewebe als vielmehr zu einer Bindung an Proteine (Plasmaproteine und β -Lipoproteine) und damit zu einer Anreicherung in proteinreichen Kompartimenten wie beispielsweise Blut und gut durchbluteten Organen wie der Leber, Nieren und Milz, aber auch in Hoden und im Gehirn. Sowohl bei Tieren als auch bei Menschen durchdringen sie die Plazenta, und werden unter anderem mit der Muttermilch, aber auch z.B. über den Urin wieder ausgeschieden [99]. Insgesamt reichern sie sich entlang der Nahrungskette an. Es hat sich gezeigt, dass Tiere am oberen Ende der Nahrungskette höhere Konzentrationen aufweisen, als Tiere am unteren Ende [100]. Zudem liegt das Bioakkumulationspotential im Kompartiment Boden deutlich niedriger als im marinen Milieu [101]. Dies hat zur Folge, dass sich PFC insbesondere in Meerestieren anreichern. Über die Nahrungskette gelangen die PFC in den Menschen (Biomagnifikation) [101]. Daher sind die beiden Leitsubstanzen, PFOS und PFOA, im menschlichen Blut, sowohl bei der Allgemeinbevölkerung als auch bei Säuglingen nachweisbar [102].

Auch aufgrund der Tatsache, dass andere langkettige Perfluorcarbonsäuren (C_{14} - C_{15}) weit entfernt von möglichen Quellen in Fischen, Invertebraten und Raubtieren an der Spitze der Nahrungskette (Robben, Eisbären) nachgewiesen wurden, lässt sich ein Bioakkumulationspotential für diese Verbindungen ableiten [103]. Entsprechend wurden die C_{11} - C_{14} PFC wegen ihrer Eigenschaft als vPvB in die REACH Kandidatenliste aufgenommen (<http://echa.europa.eu/de/candidate-list-table>).

Die in der Literatur beschriebenen Bioakkumulationsfaktoren³⁶ für PFOS schwanken zwischen 720 und 10.964 und liegen damit teilweise unter dem Grenzwert von 5.000, ab dem Stoffe als *very bioaccumulative* (vB) eingestuft werden [104][105]. Dennoch wird PFOS in der Richtlinie 2006/122/EG als vB bezeichnet, vor allem weil die „klassische“ Bestimmung der Bioakkumulationsrate im Fettgewebe von Organismen für PFOS unzureichend ist, da diese Substanz hauptsächlich an Proteine bindet und damit die Akkumulationsraten zunächst unterschätzt wurden. Es erfüllt ebenfalls die Kriterien P (persistent) und T (toxisch) und ist im Annex XVII (Beschränkungen) der REACH Verordnung gelistet (Commission Regulation (EC) No. 552/2009).

Die Einstufung von PFOA (PBT-Substanz) als bioakkumulativ (B) erfolgte auf der Grundlage von *Weight-of-Evidence* Studien, da dieser Stoff in Organismen an der Spitze der Nahrungskette nachgewiesen wurde. Die Einstufung P und T erfolgte jeweils auf anderer Datengrundlage [106][107].

³⁶ Der dimensionslose Bioakkumulationsfaktor ist das Verhältnis zwischen der Konzentration im Körper und einem Bezugsmedium, etwa dem umgebenden Boden, dem umgebenden Wasser oder der aufgenommenen Nahrung. Beispielsweise heißt ein volumenbezogener Bioakkumulationsfaktor von 1.000 gegenüber Wasser, dass die Konzentration im Organismus tausendmal größer ist als im umgebenden Wasser, wenn beide Vergleichswerte auf die jeweiligen Volumina bezogen sind.

Eine systematische Studie mit Perfluorcarbon- und –sulfonsäuren der Kettenlänge C₄ - C₁₃ und drei Testorganismen (Regenbogenforelle, Sonnenbarsch, Dickkopfelritze) zeigte eine logarithmische Zunahme des Biokonzentrationsfaktors (BCF³⁷) mit der Kettenlänge, wobei sich Perfluorsulfonsäuren etwas stärker anreichern. Auch bezüglich der einzelnen Spezies gab es Unterschiede [108]. Diese Untersuchungen zeigen, dass nicht nur die Bindung der PFC an Proteine, sondern auch die Hydrophobizität der Substanzen eine bedeutende Rolle spielen.

Modellrechnungen zeigen, dass kurzkettige Perfluorcarbon- und –sulfonsäuren wie PFBS und PFBA etwa um 3 Größenordnungen weniger akkumulierbar sind als die entsprechenden C₈-kettigen Verbindungen (PFOS und PFOA). Zusammengefasst gilt, dass:

- Die Bioakkumulation und damit die Konzentration von perfluorierten Säuren in den Organismen direkt von der Länge der perfluorierten Kohlenstoffkette abhängt,
- PFAS stärker bioakkumulieren als PFCA der gleichen Länge der perfluorierten Kohlenstoffkette,
- PFAS mit ≤ 7 fluorierten Kohlenstoffatomen (PFOA und kürzerkettige PFCA) als nicht bioakkumulativ bezeichnet werden können ($BCF < 5.000 \text{ L/kg}$),
- PFAS mit ≤ 7 fluorierten Kohlenstoffatomen ein geringes Potential zur Biomagnifikation in der Nahrungskette haben und
- dass die der Bioakkumulation zugrunde liegenden Prozesse, insbesondere die für langkettige Verbindungen ($> 7 \text{ CF}_2$ -Gruppen), noch nicht hinreichend verstanden sind [109].

A. 7.4 Ökotoxikologie

Die meisten Studien zur Toxizität wurden zu den biologischen Auswirkungen auf aquatische (Fische [152], Wirbellose, Algen) und nur wenige auf terrestrische Organismen durchgeführt, da aquatische Ökosysteme das höchste Potenzial zur Exposition (die im Wasser lebenden Arten sind im Kontaminationsfall ständig in Kontakt mit den PFC) gegenüber PFC aufweisen. Es gibt einen deutlichen Unterschied zwischen der akuten und der chronischen Toxizität.

In Kurzzeit-Expositionen (akute Toxizität) reagieren Meerwasserfische und Wirbellose empfindlicher auf eine PFOS-Exposition als Süßwasserorganismen [111]. Hinsichtlich der akuten Toxizität zeigten Wasserlinsen trotz eines Absterbens der Wurzeln und einer Wölbung der Blätter unter der Wasseroberfläche insgesamt subletale Effekte. Frösche, Froschembryonen und Kaulquappen zeigten bei Expositionen gegenüber verschiedenen PFOS-Konzentrationen konzentrationsabhängige Fehlbildungen der Darmwindungen, Ödeme sowie Fehlbildungen der *Chorda dorsalis*³⁸ und des Gesichts [111].

PFOA zeigt in den herkömmlichen Kurzzeitstudien mäßige bis geringe Toxizität für aquatische Arten wie beispielsweise Fische (LC₅₀ im Bereich von 70 bis 2.470 mg/L).

³⁷ Der Biokonzentrationsfaktor (BCF) stellt eine dimensionslose Größe dar, die das Verhältnis der Konzentrationen im Organismus im Vergleich zum Wasser darstellt. Beispielsweise in Fischtests ist der BCF definiert als Verhältnis zwischen der Konzentration der Prüfsubstanz im Versuchsfisch und der Konzentration in Versuchswasser unter Gleichgewichtsbedingungen (Aufnahmerate durch Diffusion über Körperoberflächen gleicht der Eliminationsrate: Exkretion, Auswärtsdiffusion oder Abbau). Verbindungen mit einem BCF von $> 2000 \text{ L/kg}$ bzw. $> 5000 \text{ L/kg}$ bei aquatischen Spezies erfüllen das Teilkriterium für PBT- bzw. vPvB-Stoffe unter REACH.

³⁸ Die *Chorda dorsalis* ist das ursprüngliche innere Achsenskelett im Rückenbereich aller sogenannten Chordatiere. Bei allen Wirbeltieren wird sie embryonal angelegt und bildet sich im Laufe der Individualentwicklung meistens vollständig zurück.

Im Allgemeinen scheint PFOS für Wasserorganismen zwar um etwa den Faktor 10 toxischer zu sein als PFOA, dennoch können PFOS, PFOA, deren Salze und die längeren Homologen im Hinblick auf eine akute Toxizität insgesamt als nicht sehr toxisch für Wasser- und andere Organismen eingestuft werden. Die niedrigste bekannte NOEC für PFOS liegt bei 2,3 µg/L für die Zuckmücke *Chironimus* [110]. Andererseits wurden sowohl PFOS als auch PFOA unter REACH als toxisch eingestuft. Bei PFOA erfolgte diese Einstufung aufgrund der Tatsache, dass die Substanz reproduktionstoxisch ist. PFOS wurde aufgrund seiner chronischen Toxizität als toxisch eingestuft. Es gibt Hinweise darauf, dass manche Verbindungen aber als Endokrine Disruptoren wirken können [101].

Werden die gemessenen PFC-Konzentrationen in der Umwelt zugrunde gelegt, ist zu erwarten, dass PFOS voraussichtlich keine Auswirkungen auf Mikroorganismengemeinschaften hat. Bei der Zusammensetzung der Zooplanktongemeinschaft wurde jedoch eine chronische Toxizität nachgewiesen. Die Zusammensetzung des Zooplanktons änderte sich nach Exposition gegenüber PFOS signifikant und die Gesamtzahlen nahmen ab. Fische, die gegenüber PFOS exponiert waren, zeigten keine signifikante Verringerung der Zeit bis zum Schlüpfen der Eier sowie des Bruterfolges. Auch Mortalität und Wachstum waren unbeeinflusst [111].

Untersuchungen zur Toxizität in terrestrischen Ökosystemen zeigen stark variierende Effekte mit Auswirkungen auf innere Organsysteme (erhöhtes Lebergewicht), Störungen des Hormonsystems (verringerte Serum-Cholesterinkonzentration) und Embryonalentwicklung [112].

Der LD₅₀-Wert bei Ratten wurde durch die orale Aufnahme von 250 mg/kg PFOS bzw. 550 mg/kg PFOA erreicht [113]. Ein 90-Tage-Fütterungsexperiment zur subchronischen Toxizität von PFOS an Ratten zeigte bereits bei Dosen ab 2 mg/kg/Tag Leberveränderungen. Ab einer Dosis von 6 mg/kg/Tag lag die Mortalität zwischen 50 und 100 %. Bei den meisten Studien war die Leber das primäre Zielorgan der toxischen Wirkungen. NOAEL-Werte wurden im Bereich von 0,06 bis 0,3 mg/kg/Tag beobachtet. Der niedrigste NOEC für Wasserorganismen betrug für PFOS 0,25 mg/L.

An Vögeln ermittelte NOEC-Werte lagen für die meisten PFC bei 10 mg/kg [61]. Die Ergebnisse der Tieruntersuchungen lassen vermuten, dass PFOS und PFOA eine mäßig akute orale Toxizität mit Auswirkungen auf den Magen-Darm-Trakt haben. Das primäre Zielorgan für PFOS und PFOA ist bei Nagern die Leber. Weil PFC analoge Liganden zu natürlichen langkettigen Fettsäuren sind, können sie diese in biochemischen Prozessen verdrängen. Diese Interferenz kann die Toxizität dieser Chemikalien verstärken [101]. Zudem wird den PFC als Folgeerkrankung leichte Haut- und Augenirritationen zugeschrieben [114].

Im Allgemeinen zeigen kürzerkettige PFC vermutlich die gleichen Mechanismen wie längerkettige hinsichtlich der Toxizität, aber wegen der geringeren Bioakkumulierbarkeit auf einem deutlich niedrigeren Niveau, da die effektverursachende Wirkung in der chemischen Struktur der perfluorierten Kohlenstoffkette und nicht in der funktionellen Gruppe liegt [115]. Allerdings liegen insgesamt zu den kürzerkettigen Verbindungen nur wenige Untersuchungen vor. In einer davon wurde gezeigt, dass PFBS nicht sehr giftig für Süßwasserorganismen ist. Effekte konnten erst bei einer Konzentration von > 700 mg/L PFBS beobachtet werden. Der LC₅₀-Wert für die Dickkopfelritze liegt bei 1.938 mg/L PFBS [108].

A. 7.5 Humantoxikologie

Auf der Basis von vorliegenden Studien am Menschen, an Labortieren sowie aufgrund mechanistischer Studien zur Karzinogenität und Genotoxizität von PFOA wurde festgestellt, dass die verfügbaren Daten zu PFOA und dessen Salze nicht ausreichend sind zur Einstufung als krebserzeugend (Kategorie 3). Ein Review der vorliegenden Daten kommt zu dem Schluss, dass ein kausaler Zusammenhang zwischen einer PFOA oder PFOS-Exposition und Krebs beim Menschen nicht herstellbar sei [116]. Andere Studien kommen zu abweichenden Ergebnissen. So wird in [99] aus Versuchen mit Ratten auf eine krebserregende Wirkung von PFOS geschlossen.

Hinsichtlich der Toxikokinetik (u.a. Ausscheidungsrate) gibt es Unterschiede zwischen den Arten (Mäuse, Ratten, Affen und Menschen) sowie geschlechtsspezifische Unterschiede auf der einen Seite und der PFC-Kettenlänge auf der anderen Seite [117]. PFOS wird hauptsächlich über den Urin und in einem geringeren Ausmaß über Fäzes [118], FTOH dagegen bevorzugt mit Fäzes ausgeschieden. Aus der Ausscheidungsrate ergibt sich für die Halbwertszeiten der PFC, beispielsweise im Blut, folgendes:

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

Die biologische Halbwertszeit wurde bei Rentnern, die mit Fluorchemikalien gearbeitet haben, ermittelt. So betragen die Halbwertszeiten für PFOS 5,4 Jahre, für PFHxS 8,5 Jahre und 3,8 Jahre für PFOA [119]. Spätere Studien haben über Halbwertszeiten für die kurzkettigen Verbindungen von etwa 1 Monat für PFBS und 2 - 4 Tage für PFBA berichtet [101].

Der TDI-Wert (*tolerable daily intake*) beträgt für PFOS 0,15 µg/kg Körpergewicht und Tag und für PFOA 1,5 µg/kg Körpergewicht und Tag [96]. Das bedeutet, dass eine 60 kg schwere Person täglich 9 µg PFOS bzw. 90 µg PFOA aufnehmen könnte, ohne Nachteile für die Gesundheit befürchten zu müssen.

A. 8 Verwendung und Einsatzmengen

A. 8.1 Löschmittel

A. 8.1.1 Aufgabe der Löschmittel

Löschmittel sind komplexe Mischungen, bestehend aus einer Reihe verschiedener Substanzen. Unter den verwendeten Löschmitteln gibt es zahlreiche Produkte, die unter anderem auch Fluorverbindungen enthalten. Diese werden entsprechend der Terminologie nach DIN EN 1568-3:2008-06 [120] eingeteilt in:

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

mit AFFF = *Aqueous Film Forming Foam*, FFFP = *Film Forming Fluoroprotein Foam* FP = Fluor-Proteinschaummittel und AR = *Alcohol Resistant*.

Daneben gibt es noch eine Reihe fluorfreier Schaummittel. Fluorhaltige Schaumlöschmittel werden vorrangig zur Brandbekämpfung von brennbaren Flüssigkeiten wie beispielsweise Treibstoffen und schmelzenden Feststoffen eingesetzt. Bei Flüssigkeitsbränden kann es im Vergleich zu Feststoffbränden zu einer sehr schnellen Brandausbreitung kommen. Daneben kann die Bildung großer Mengen toxischer Brandgase solche Brände sehr gefährlich machen. Solche Brände gehören zur Brandklasse B, die weiter unterschieden wird in Brände von:

- brennbaren, mit Wasser nicht mischbaren (unpolare) Flüssigkeiten, z.B. Benzin, Heizöl,
- brennbaren, mit Wasser mischbaren (polare) Flüssigkeiten, z.B. Alkohol, Aceton,
- schmelzende (flüssigwerdende) Feststoffe, z.B. Wachs, Fett, thermoplastische Kunststoffe.

Bei Feststoffbränden (Brandklasse A; brennbare, nicht schmelzende Feststoffe, z.B. Holz, Gummi, duroplastische Kunststoffe) werden keine Schaummittel benötigt, da deren Eigenschaft der Filmbildung nicht zum Löscherfolg beiträgt. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass Schaummittel dennoch eingesetzt werden, vor allem wenn die Brandursache nicht hinreichend geklärt ist.

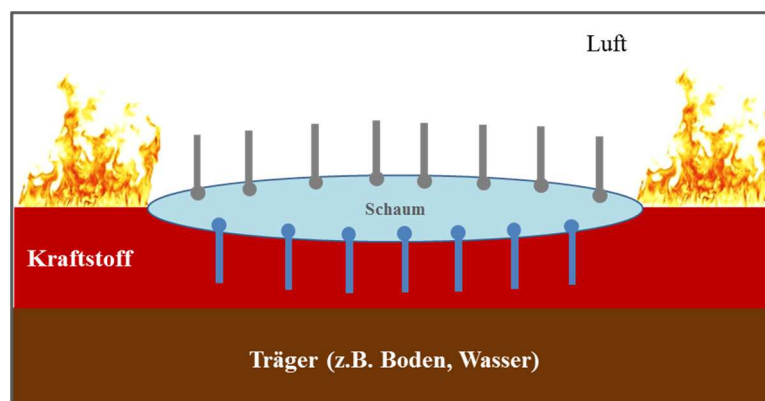


Abbildung 28 Wasserfilmbildung durch Fluortenside (grau) und kohlenwasserstoffbasierten Tensiden (blau) bei Bränden von Flüssigkeiten

PFC in den AFFF-Schäumen sorgen dafür, dass sich zwischen der brennbaren Flüssigkeit und dem aufgebrachtten Löschschaum ein wässriger Flüssigkeitsfilm bildet, der sich aufgrund der Erniedrigung der Oberflächenspannung durch die PFC rasch auf der brennenden Flüssigkeit verteilt (Abbildung 28). Die nicht-fluorierten Tenside, die sich zwischen der hydrophoben brennbaren Flüssigkeit und dem Wasser ausrichten, sind zur Ausbildung der AFFF-Schäume unerlässlich. Die Fluortenside richten sich dagegen mit ihrer polaren Gruppen zur Oberfläche des Wassers und mit der perfluorierten Kohlenstoffkette zur Luft hin aus. Dadurch entsteht auf der Oberfläche der brennbaren Flüssigkeit ein Film, der den Brand luftdicht abschließt. Zudem wird verhindert, dass die brennbare Flüssigkeit weiter ausgast. Dadurch kann ein rascherer Löscherfolg erzielt werden und die Gefahr einer Rückzündung wird minimiert. PFC-haltige Löschschäume werden in Feuerlöschzügen, stationären Löschanlagen und Handlöschern eingesetzt.

A. 8.1.2 Produzenten

Bereits seit 1963 sind PFC (nach einem Patent eingereicht durch das National Research Laboratory in Zusammenarbeit mit 3M [124]) Hauptbestandteil leistungsfähiger Schaumlöschmittel. In den Jahren 1970 bis 1980 fand die Verwendung von PFC Eingang in internationale Normen wie ISO 7203-1 (*Fire extinguishing media - Foam concentrates - Part 1: Specification for low-expansion foam concentrates for top application to water-immiscible liquids*, Stand: 2011) und EN 1568. In den USA dominieren 7 Hersteller (3M, National Foam, Ansul, Angus, Chemguard, Buckeye, Fire Service Plus) den Markt für AFFF. Einige produzieren seit 1976, andere begannen erst später mit der Herstellung von AFFF [125]. In Deutschland sind keine Hersteller, sondern nur Formulierer bekannt.

A. 8.1.3 Inhaltsstoffe

Trotz umfangreicher Analysen ist die genaue Zusammensetzung der AFFF, die als Firmengeheimnis behandelt wird, nicht bekannt. Zudem können die Bestandteile nicht nur von Hersteller zu Hersteller, sondern auch über die Zeit variieren. Somit kann ein bestimmtes Produkt (z.B. 3M AFFF, Chemguard AFFF, National Foam AFFF, etc.) heute andere Bestandteile enthalten als früher. Darüber hinaus scheinen im militärischen Bereich eingesetzte AFFF³⁹ leicht anders zusammengesetzt zu sein als die im nicht-militärischen Bereich verwendeten AFFF.

Auch wenn die Zusammensetzung der AFFF geschützt ist, gibt es doch eine Reihe von Untersuchungen im Rahmen der Altlastenbearbeitung, die Auskunft über die Zusammensetzungen geben. Zu Beginn wurden vor allem Boden und Grundwasser durch AFFF kontaminierte Areale untersucht. So ergab beispielsweise eine Studie in NRW, dass im durch Löschmittel verunreinigten Grundwasser verschiedener Standorte neben PFOS durchaus eine Reihe der kürzerkettigen Perfluoralkancarbonsäuren nachweisbar sind. An allen Standorten ist PFHxS nachweisbar (Abbildung 29); ein typischer Fingerprint für löschschaumbeeinflusste Grundwässer kann jedoch nicht abgeleitet werden [121].

³⁹ In den USA sind die Ansprüche an im militärischen Bereich eingesetzten AFFF hinsichtlich Löschezit, Korrosionsraten, Umwelteinflüsse in der Vorschrift MIL-F-24385 (Mil-Spec) spezifiziert, für nicht-militärischen Einsatz gelten andere Bestimmungen.

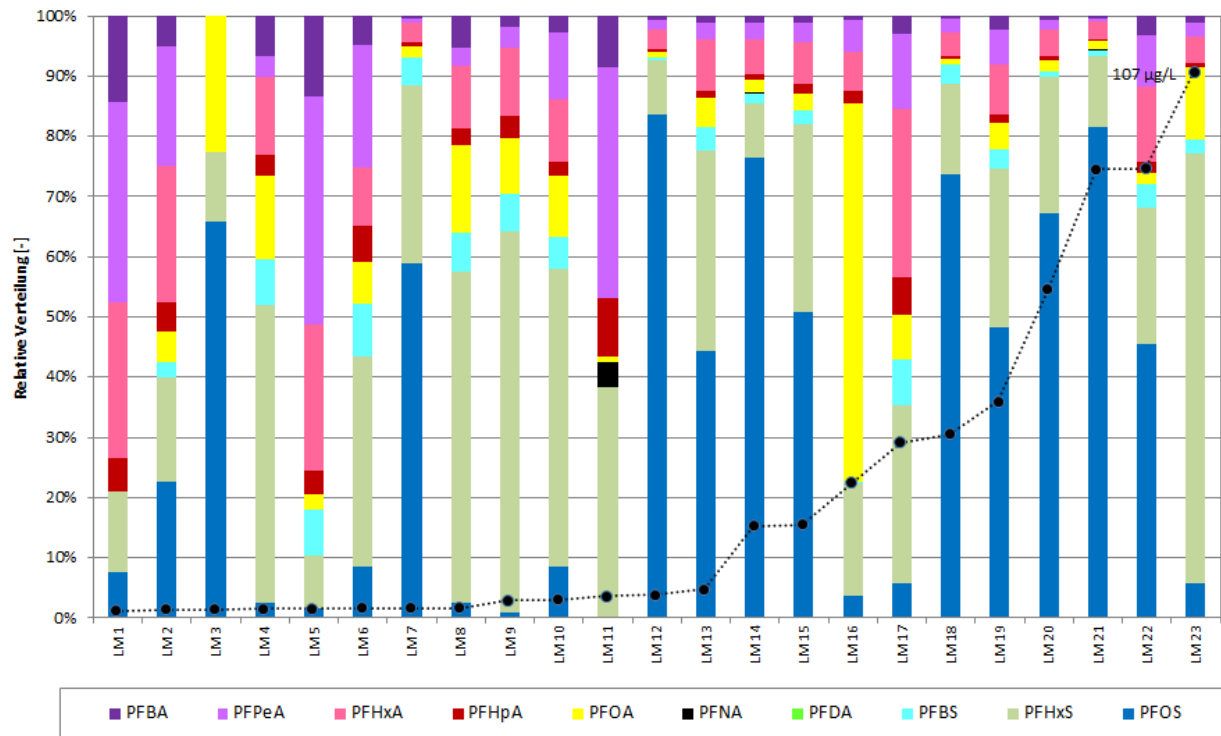


Abbildung 29 Zusammensetzung der PFC im Grundwasser nach Einsatz von Löschmittel (Analyseumfang: 10 Substanzen nach DIN; sortiert nach steigender Konzentration) [121]

Ähnliche Ergebnisse wurden durch Untersuchungen an norwegischen Flughäfen festgestellt. Es dominierten im Grundwasser die Verbindungen PFOS und PFHxS. In geringerer Konzentration waren PFHxA und PFBS nachweisbar. Längerkettige Verbindungen oder Sulfonamide waren nicht nachweisbar [44]. Obwohl nur 3M Produkte herstellt, die Perfluoralkansäuren enthalten, wurden diese Verbindungen in erhöhten Konzentrationen im Untergrund von zahlreichen AFFF-kontaminierten Standorten gefunden [122][123].

Die Untersuchung von durch Löschschaum beeinflussten Böden und Grundwasser im Hinblick auf die Erstellung von Fingerprints beschränkt sich jedoch auf die derzeit analysierbaren Verbindungen. Daher sind im Folgenden die Angaben der Hersteller, Patente, vor allem aber universitäre Studien zur Zusammensetzung der AFFF ausgewertet.

Tabelle 7 Angaben zu PFC-haltigen Löschschäumen

Hersteller	Produkt (Beispiel)	Beschreibung ⁽¹⁾	WGK ⁽²⁾
Total	TOTALON Ultra	1 – 10 % Polyfluoralkylbetain	k.A.
3M	Light Water FC-602 ATC Plus	1 – 5 % Fluoralkyltensid	1
Dr. Sthamer	Moussol-APS F-15	< 10 % Fluortensid-Zubereitung	1
	Moussol-APS LV 1/3	< 10 % Fluortensid-Zubereitung	1

(1) Angaben aus den Sicherheitsdatenblättern, (2) WGK: Wassergefährdungsklasse gemäß Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe (VwVwS), k.a. = keine Angaben

Die Angaben der Hersteller (Sicherheitsdatenblätter) lassen nur begrenzt Schlüsse auf die Inhaltsstoffe zu.

Wie Tabelle 7 zeigt, sind die Angaben jedoch im Hinblick auf das Vorliegen bestimmter Einzelstoffe sehr ungenau. Die Löschmittel enthalten maximal 10 % fluorierte Verbindungen. Am bekanntesten im Bereich PFOS-haltiger AFFF-Feuerlöschschäume war lange Jahre (bis Jahr 2000) das Produkt *Lightwater* der Fa. 3M.

In einer der universitären Studien wurden die Inhaltsstoffe von 19 vor 2001 produzierten AFFF-Schäumen von fünf Herstellern untersucht. Im Ergebnis wurde festgestellt, dass nur die 3M-Produkte perfluorierte Carbon- (PFCA) und Sulfonsäuren (PFSA) enthielten (Tabelle 8). Dagegen wurden ausschließlich in den Produkten der Fa. Buckeye Betaine mit einer ungeradzahligem CF_2 -Kette nachgewiesen [125]. Die restlichen Produkte enthielten vor allen Fluortelomerderivate. Vor allem in 3M-Produkten konnten verzweigte neben linearen Isomeren nachgewiesen werden, was auf die elektrochemische Fluorierung (EFC) als Produktionsprozess hinweist. Nach 2001 findet man fast ausschließlich die Telomerisierung als Produktionsprozess. Aus der Liste der angegebenen Inhaltsstoffe wird deutlich, dass nur ein geringer Teil (PFCA, PFSA) der Verbindungen derzeit durch die verfügbare chemische Analytik im Rahmen der Altlastenbearbeitung direkt erfasst wird. Es ist jedoch anzunehmen, dass die Precursor relativ rasch nach der Freisetzung der Schäume mikrobiell transformiert werden und dann ebenfalls als in der Regel PFCA erfassbar sind.

Tabelle 8 Einige Inhaltsstoffe ausgewählter AFFF der dominierenden amerikanischen Hersteller[125][126]

AFFF-Hersteller	Untersuchungs-jahr	Inhaltsstoffe						
		PFCA	PFSA	Perfluoralkyl-sulfonamide	n:2 FTS (Fluortelomer-sulfonsäuren)	n:2 Fluortelomer-sulfonamide	n:2 Fluortelomer-thioether	n:2 Fluortelomerbetaine
3M	1998 - 2001	X	X	X				
National Foam	2003 - 2008					X		
Ansul	1984 - 2010				X		X	
Angus	1994 - dato						X	
Chemguard	2006 - 2010						X	
Buckeye	2004							X
Fire Service Plus	2011					X		X

Tabelle 8 lässt weiterhin erkennen, dass in früheren Jahren vor allem von der Fa. 3M Perfluorcarbon- und -sulfonsäuren (vor allem PFOS; z.B. *3M LightwaterTM*-Schäume) eingesetzt wurden. Andere Hersteller verwendeten unter anderem PFOS-Precursor neben einer Reihe weiterer PFC-Verbindungen. PFOA wurde in AFFF bis etwa 1975 verwendet und kann als Nebenprodukt in PFOS-basierten AFFF auftreten. Nach dem Ausstieg der Fa. 3M aus der PFOS-Produktion im Jahr 2000 enthalten Schaummittel, mit Ausnahme der in China hergestellten Produkte, heute nahezu kein PFOS mehr. Erlaubt ist aber ein Anteil von maximal 0,001 % PFOS, was beispielsweise bei einer 3-%igen Lösung einer Konzentration von ca. 300 µg/L PFOS entspricht. PFOA und kürzerkettige PFC können in den AFFF-Rezepturen jedoch als Verunreinigung in nicht vernachlässigbaren Mengen enthalten sein. Alle vor dem 27.12.2006 erworbenen AFFF-Schäume mit erhöhten PFOS-Gehalten durften bis zum 27.06.2011 entsprechend der EU-Richtlinie 2006/122/EG noch verwendet werden.

Mit Bekanntwerden der schädigenden Eigenschaften der langkettigen PFC wurden anstelle von PFOS in der neuen Generation der AFFF-Löschmittel kürzerkettige PFC, vor allem Fluortelomere (FTOH) oder Fluortelomer-basierte Verbindungen (im Wesentlichen Fluortelomersulfate und Perfluorcarboxy-

betaine) mit 6 vollständig fluorierten Kohlenstoffatomen (z.B. 6:2-FTS) eingesetzt. Manche neueren AFFF-Rezepturen enthalten bis zu 90 % dieser C₆-Perfluortenside, andere enthalten einen größeren Anteil an C₈-Verbindungen.

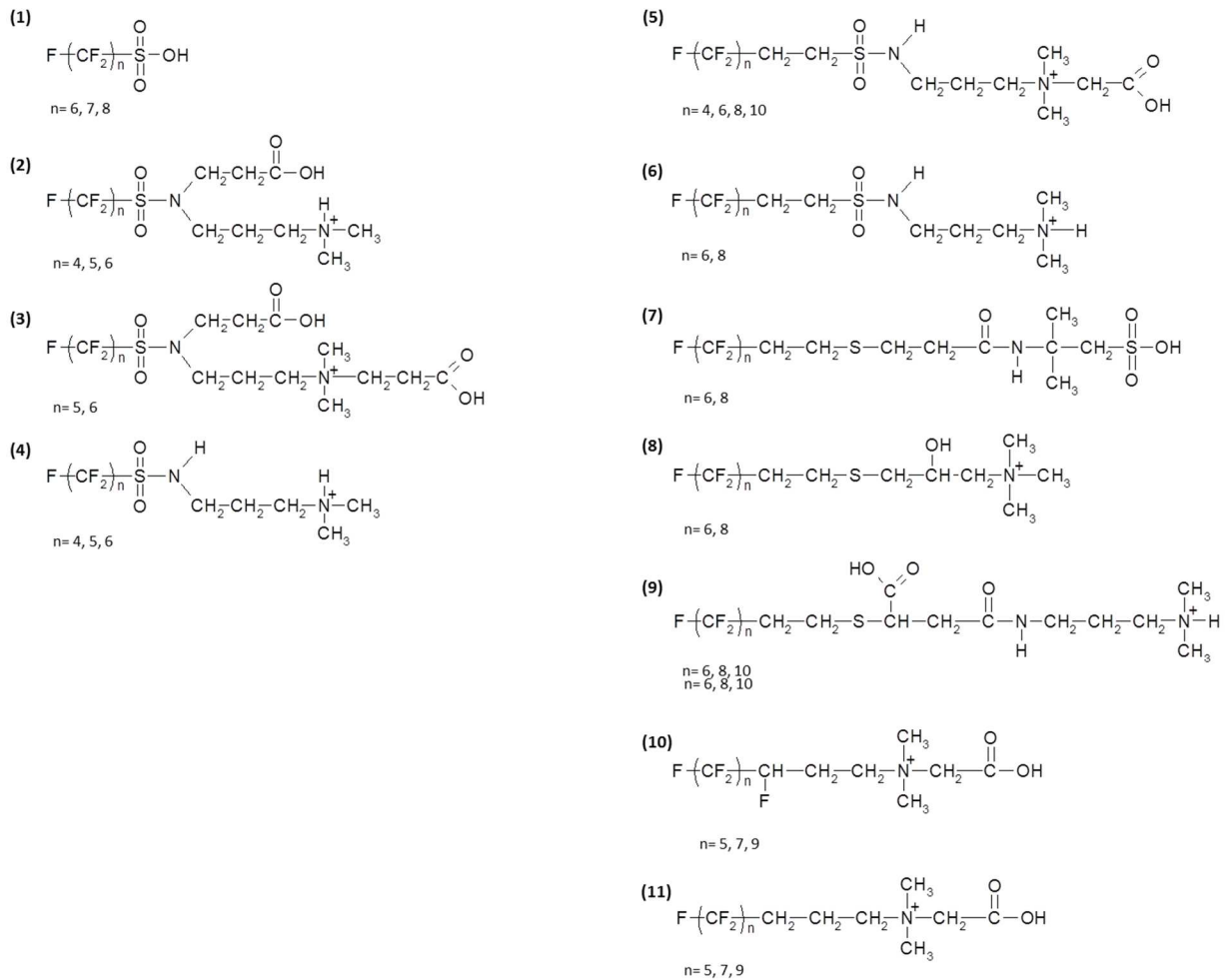


Abbildung 30 In AFFF identifizierte EFC- (1-4) und Telomer-basierte (5-11) Tenside [125]

1. C₆-C₈ Perfluoroalkyl-sulfonate
2. C₄-C₆ Perfluoroalkyl-sulfonamid mit Carboxylsäure- und tertiäre Amin-Gruppe
3. C₅-C₆ Perfluoroalkyl-sulfonamid mit zusätzlichem Propansäurezweig
4. C₅-C₆ Perfluoroalkyl-sulfonamid ohne zusätzlichen Propansäurezweig
5. 4:2, 6:2, 8:2, and 10:2 Fluorotelomersulfonamide mit quartärem Dimethylamin und Carboxylsäurefunktion
6. 4:2 und 6:2 Fluorotelomerulfonamide (wie 5., aber ohne terminale Carboxylsäurefunktion)
7. 6:2 und 8:2 Fluorotelomer-thioetheramidossulfonat
8. 6:2 und 8:2 Fluorotelomerthioether mit quartärem Hydroxyl- und Trimethylaminfunktion
9. 6:2, 8:2, und 10:2 Fluorotelomer-thioetheramido-amino-carboxylsäure
10. Fluorotelomerbetain mit quartärer Amin- und Carboxylsäurefunktion
11. Fluorotelomerbetain mit quartärer Amin- und Carboxylsäurefunktion

Nach Herstellerangaben vermindert der Zusatz von Perfluorethyl-Carboxybetainsulfonsäure im Vergleich zu AFFF auf PFOS-Basis die notwendige Gesamtmenge an teuren fluorierten Verbindungen, um die erwünschte gleiche Erniedrigung der Oberflächenspannung in den Löschsäumen zu erzielen [127]. Alle neueren AFFF-Löschmittel enthalten somit 30 – 60 % weniger Fluor.

In weiteren universitären Studien zur Identifizierung der in neuen AFFF-Löschsäumen⁴⁰ verwendeten Fluortenside [128] wurden hauptsächlich telomerbasierte Tenside der Kettenlänge C₄ bis C₁₀ und geringe Gehalte Perfluoralkancarbonsäuren (C₄, C₆, C₈, C₁₀) nachgewiesen, aber keines der untersuchten AFFF-Produkte enthielt die Perfluoralkancarbonsäuren als mengenmäßige Hauptverbindung. In einer dieser Studie wurden 12 im militärischen Bereich verwendete AFFF-Säume von 7 Herstellern untersucht [125]. Im Wesentlichen wurden EFC- sowie telomerbasierte Tenside jeweils der Kettenlänge C₄ bis C₁₀ nachgewiesen (Abbildung 30). Während die meisten AFFF-Produkte C₈- und längerkettenige Tenside enthalten, ist die Hauptverbindung in telomerbasierten AFFF eine Perfluoralkankette mit weniger als 8 Kohlenstoffatomen, obwohl auch in diesen Produkten fluorhaltige Homologen der Kettenlänge 8 oder höher in geringeren Konzentrationen festgestellt wurden [125]. Die perfluorierten Kohlenstoffketten machen jedoch nur einen Teil der Moleküle aus. Die Verbindungen sind in der Regel alle stark derivatisiert. In Tabelle 9 sind die wichtigsten identifizierten Verbindungen entsprechend der einzelnen Hersteller der AFFF-Säume unterteilt.

Tabelle 9 Nachgewiesene Verbindungen in AFFF-Produkten verschiedener Hersteller [125]

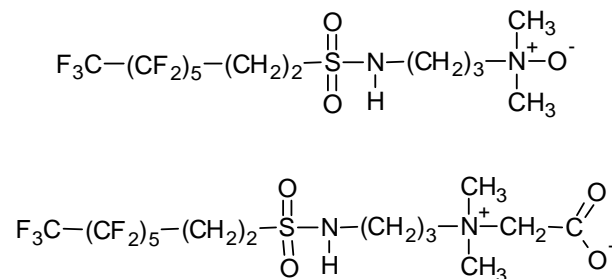
Hersteller	Identifizierte Verbindungen	Hersteller	Identifizierte Verbindungen
3M	Perfluorbutan-sulfonamid-amin	Angus	6:2-Fluortelomer-thiohydroxy-ammonium
	Perfluorhexan-sulfonsäure		6:2-Fluortelomer-thioether-amido-sulfonsäure
	Perfluorpentan-sulfonamid		8:2-Fluortelomer-thio-hydroxy-ammonium
	Perfluorbutan-sulfonamid-aminocarboxylsäure	Chemguard	6:2-Fluortelomer-thioether-amido-sulfonsäure
	Perfluorhexane-sulfonamid-amine		6:2-Fluortelomer-thioether-amido-sulfonsäure
	Perfluoroctan-sulfonsäure		6:2-Fluortelomer-thioether-amido-amino-carboxylsäure
	Perfluorhexane-sulfonamid-aminocarboxylsäure		8:2-Fluortelomer-thioether-amino-carboxylsäure
Perfluorpentanesulfonamid-ammonio-dicarboxylsäure	Buckeye	10:2-Fluortelomer-thioether-amino-carboxylsäure	
Perfluorhexan-sulfonamideammonio-dicarboxylsäure		5:3-Fuortelomer-betaïn	
National-Foam	6:2-Fluortelomer-sulfonamid-amin	Fireade	5:1:2-Fluortelomer-betaïn
	4:2-Fluortelomer-sulfonamid-betaïn		7:3-Fluortelomer-betaïn
	8:2-Fluortelomer-sulfonamid-amin		7:1:2-Fluortelomer-betaïn
	6:2-Fluortelomer-sulfonamid-betaïn		9:3-Fluortelomer-betaïn
	8:2-Fluortelomer-sulfonamid-betaïn		9:1:2-Fluortelomer-betaïn
	10:2-Fluortelomer-sulfonamid-betaïn		6:2-Fluortelomer-sulfonamid-amin
Ansul	6:2-Fluortelomer-thioether-amido-sulfonsäure	4:2-Fluortelomer-sulfonamid-betaïn	
	6:2-Fluortelomer-thioether-amido-sulfonsäure	8:2-Fluortelomer-sulfonamid-amin	
	8:2-Fluortelomer-thioether-amido-sulfonsäure	6:2-Fluortelomer-sulfonamid-betaïn	
		8:2-Fluortelomer-sulfonamid-betaïn	

Zu ganz ähnlichen Ergebnissen kam eine Studie aus dem Jahr 2014, jedoch wiesen die hier identifizierten Verbindungen zum Teil längere Kohlenstoff-Ketten auf [128]. Daneben muss davon ausgegangen werden, dass die Produkte zahlreiche Verunreinigungen in geringerer Konzentration aus der Produktion enthalten. Neben den stark substituierten Verbindungen gilt 6:2 FTS (= H4PFOS) als das Hauptersatzprodukt für PFOS in Löschsäumen. Die AFFF-Feuerlöschschaummittel der häufig in Deutschland eingesetzten Produkte enthalten neben einigen Perfluorcarbon- und -sulfonsäuren in geringer Konzentration die Verbindung 6:2 FTS und vor allem in hohen Anteilen die beiden in Tabelle 10 aufgelisteten Betaine (Hersteller DuPont) (Abbildung 31).

Tabelle 10 Mengenmäßig häufigste Substanzen in den AFFF-Produkten eines großen deutschen Anbieters

Verbindung	Summenformel	CAS-Nr.
Capstone Produkt A	C ₁₃ H ₁₇ F ₁₃ N ₂ O ₃ S	80475-32-7
Capstone Produkt B	C ₁₅ H ₁₉ F ₁₃ N ₂ O ₄ S	34455-29-3

Um zu einer Information über den mengenmäßigen Gehalt an PFC zu gelangen, wurde die Methode der radikalischen Oxidation der Precursor zu den Perfluoralkansäuren (Kapitel A. 4.7) angewandt. Damit war es möglich, zumindest den Gehalt der Precursor in den AFFF zu bestimmen. Auf diese Weise konnte gezeigt werden, dass 41 – 100 % der in den AFFF bestimmten PFC keine Perfluoralkansäuren, sondern deren Precursor darstellen (Tabelle 11).

**Abbildung 31 Chemische Strukturen der Capstone™-Produkte A (oben) und B (unten)**

Daraus folgt auch, dass die meisten Inhaltsstoffe der AFFF-Produkte in der Umwelt mikrobiell transformierbar sind. So entsteht beispielsweise aus einigen Perfluorcarboxybetainen nach deren Spaltung 6:2 FTS (Fluoretelomersulfonsäure) wobei eine weitere Umwandlung zu PFHxA als stabiles Endprodukt möglich ist. 8:2-Telomere können zu PFOA transformiert werden.

Tabelle 11 Gehalt verschiedener AFFF-Produkte an Perfluoralkancarboxylaten und Precursor [126]⁴¹

AFFF-Produzent	Herstellungsdatum	Perfluoralkancarboxylate [g/L]	Perfluoralkancarboxylate nach Oxidation	
			Konzentration [g/L]	Nachgewiesene Verbindungen
3M	1988 - 1989	13,2	20,0	PFHxA
3M	1993 - 2001	7,1	14,0	PFHxA
National Foam	2002 - 2008	0,0	6,0	PFPeA, PFHxA
Buckeye	2009	0,0	11,0	PFHxA, PFHpA
Chemguard	2008, 2010	0,0	6,0	PFPeA, PFHxA
Ansul	1984, 1987	0,0	12,0	PFPeA, PFHxA
Ansul	2009, 2010	0,0	4,0	PFPeA, PFHxA

41

PFHxS wird aber auch als eine aus der Produktion stammende und in Löschmittel vorkommende Nebenkomponente erachtet.

Daneben kommt eine Reihe weiterer neuartiger Substanzen zum Einsatz, die vor allem in der fluorierten Kohlenstoffkette eine Sauerstofffunktion besitzen. So verwendet einer der Hersteller zum Beispiel Dodecafluor-2-methylpentan-3-on ($\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-C(O)-CF(CF}_3)_2$) als Ersatz für PFOS [20].

Ergänzend muss erwähnt werden, dass in frühen Generationen von Feuerlöschern auch Tetrachlormethan verwendet wurde. Heutzutage wird es jedoch aufgrund der großen Toxizität der Substanz nicht mehr für die Brandbekämpfung eingesetzt [131].

Von kleineren kommunalen Feuerwehren werden oft auch nur Mehrbereichsschaummittel (MBS) verwendet. Da die Rezepturen in der Regel nicht bekannt sind, in der Vergangenheit verschiedene Begriffe verwendet wurden und die Produkte herstellungsbedingte Verunreinigungen aufweisen können, liegen zur Frage, inwieweit diese fluorfrei waren und heute noch sind, keine belastbaren Erkenntnisse vor. Man geht tendenziell von einer Fluorfreiheit aus.

A. 8.1.4 Ausblick

Es sind Angaben von Herstellern bekannt, dass fluor- und halogenfreie Ersatzstoffe (z. B. auf Silikon- oder Zuckerbasis) eingesetzt werden. Inwieweit diese Stoffe dieselben Eigenschaften wie die fluorhaltigen AFFF-Schäume haben und diese vollständig ersetzen können, lässt sich derzeit nicht abschließend beurteilen, entsprechende Forschungen laufen noch [132][133].

Neuentwicklungen im Bereich der fluorhaltigen Löschschäume zielen vor allem darauf ab, langkettige Perfluorverbindungen durch kürzerkettige zu ersetzen und Formulierungen zu entwickeln, die mit einer insgesamt geringeren Menge an Fluorverbindungen auskommen ohne zu einer Verschlechterung der Produkteigenschaften zu führen [134]. Ein weiterer Ansatz scheint darin zu liegen, die funktionale Gruppe innerhalb der Fluorkohlenstoffkette anzubringen, wie beispielsweise bei dem Feuerlöschmittel Novec™ 1230 (Fa. 3M).

Novec™ 1230 Feuerlöschmittel ist ein neues Produkt der Firma 3M. Es ist für den Einsatz in stationären Löschanlagen, also in geschlossenen Räumen vorgesehen [135] (Abbildung 32).

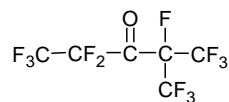


Abbildung 32 Chemische Struktur von Novec™ 1230 (CAS-Nr. 756-13-8)

Das bei Raumtemperatur flüssige Novec™ 1230 Feuerlöschmittel soll eine atmosphärische Lebensdauer von nur 5 Tagen aufweisen. Zerfallsprodukte wurden nicht angegeben.

Auf der anderen Seite soll der Einsatz fluorhaltiger Löschmittel auf die Brandfälle begrenzt werden, bei denen keine wirksamen Alternativen existieren.

Bei jeder Brandbekämpfung muss abgewogen werden zwischen der Umweltgefährdung durch Einsatz eines bestimmten Löschmittels und der Umweltbelastung durch den Brand und den dabei freigesetzten Schadstoffen selbst.

So bleibt zunächst für die Feuerwehren in erster Linie nur eine Reduzierung dieser Schaummittel auf das unmittelbar notwendige Maß. Um die Entscheidung hinsichtlich des Einsatzes des richtigen Löschmittels zu erleichtern (sofern die Verfügbarkeit mehrerer Schaummittel gegeben ist), wurde ein „Leitfaden zur Auswahl von synthetischen Schaummitteln“ unter Beteiligung der Hersteller erstellt und den Feuerwehren [136] sowie ein Ratgeber zum umweltschonenden Einsatz von fluorhaltigen Schaumlöschmitteln [137] zur Verfügung gestellt. Darüber hinaus sind im Brandfall Vorkehrungen zu treffen, die eine Umweltbelastung durch kontaminiertes Löschwasser oder durch die verwendeten Löschmittel verhindern oder zumindest verringern, beispielsweise eine Löschmittlrückhaltung.

A. 8.2 PFC-haltige Produkte

A. 8.2.1 Übersicht

Im Rahmen der Produktion der PFC entstehen eine Reihe unterschiedlicher Verbindungen, die als Monomere zum Einsatz kommen. Daneben können die Monomere auch Ausgangsstoffe für die Produktion von Polymeren sein. Einige Monomere werden bei der Polymerproduktion als Emulgatoren eingesetzt (Abbildung 33).

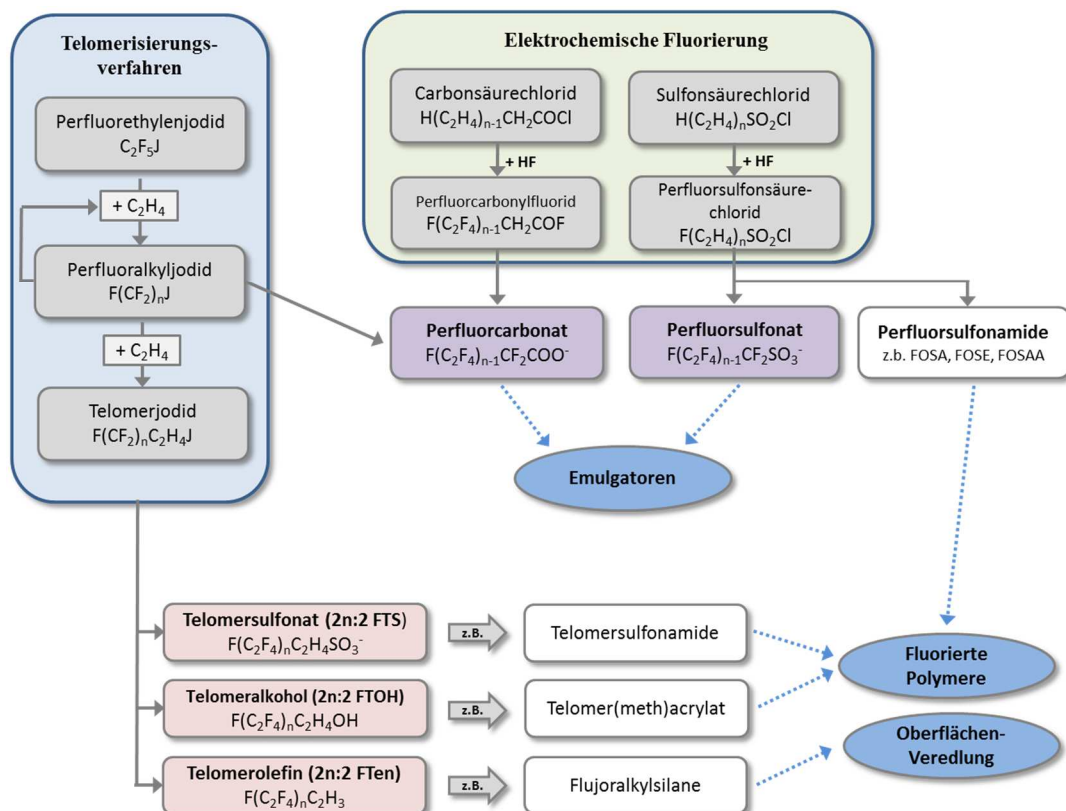


Abbildung 33 PFC-Produktion und Einsatz

Am Beispiel der einfachen Verbindung Perfluorbutyliodid (PFBJ), die unter dem Produktnamen Capstone® 4-I (DuPont™) vertrieben wird, wird deutlich, welche außerordentlich große (patentierbare) Anwendungsbreite allein diese Verbindung in einer Vielzahl von industriellen Prozessen und Produkten hat (Tabelle 12). Zu den Anwendungsmengen liegen jedoch keine Zahlen vor. Die Anwendungsbreite lässt vermuten, dass die Fluorchemie weite Bereiche der modernen Herstellungsverfahren und Produkte durchdrungen hat.

Tabelle 12 Anwendungsbeispiele für Capstone I-4® (DuPont™) [138]

Anwendung	Patente (Nr.)
Tenside	
Sulfinsäuren und Sulfonsäuren als Tenside und Waschmittel	US4866190
Tenside für flüssige oder überkritische Kohlendioxid-Reaktionen	JP2003238473
Aromatische Sulfate als Tenside	JP2001097943, US5491257
Tertiäre Perfluoralkoxy-Tenside im PTFE-Dispersionspolymerisationsverfahren	US456466
Schmierstoffe	
Fluorcarbonwax	US3956000
Phosphine als Öladditive	US3956000
Spirobindan-Derivate als Öladditive	JP3824339
Fluoralkylsilane als Hydraulikflüssigkeiten	US5196614
Carboxylatsalze als Verschleißschutzadditive	US5202038
Carbonsäureester oder Amid für magnetische Aufzeichnungsmedien	JP09104881
Medizinische und biologische Anwendung	
Steroide	US7148213, US5719159, WO9313123
Peptidyl-Perfluoralkylketone als Inhibitoren der Elastase	US6008196
Carboxamide als Tensid-Zwischenprodukte und als Arzneimittel	FR2623497
Triazol-Antimykotika	US4727159
Hydroximsäurederivate als Pestizide	WO9967209
Phthalamide als Insektizide	WO2005095351
Perfluoroalkylaniline für Insektizide	US6717013
Anilinderivate als landwirtschaftliche Chemikalien	WO2002096882
Fluorinierte Polysiloxane für Kosmetika	JP09291010, JP09104757, JP3558410
Perfluorcarbonemulsionen als Blutersatzstoffe	US2004057906
Modifizierte Lipide für Arzneimittelabgabesysteme	US6090800, US6537246
Optoakustische Kontrastmittel für die medizinische Diagnostik	US6123923
Kosmetische Haut- oder Haarpflegezusammensetzungen	US5851544
Fluorierte Amphiphile- oder Steroid-enthaltende Propharmaka	WO9850041
Tensid für Perfluorcarbon-Mikroemulsionen für Blutersatzstoffe	US4975468
Abweisende Beschichtungen	
Arylguanamin-Derivate als wasser- und ölstoßendes Mittel für Textilien	JP03145477
Fleckenabweisendes Perfluoroalkylphenol für synthetische Polymerfasern	WO2002055464
Fluoroalkyltriazine als wasserabstoßende Mittel	US6391948
Urethane für wasser- und ölabweisende Mittel	WO006013791)
Fluorierte Polyurethane als Oberflächen für Textilien im Bodeneinsatz	
Neuartige Materialien	
Maleimidpolymere als Photoresist-Zusammensetzungen	US2002164541
Sulfonate und Polycarbonate als feuerfeste Mittel	JP2002265432
Fluorelastomere	WO2001081464
Fluorierte Azofarbstoffe für Thermotransferdruck	JP3009267
Fluoropolymer-Ionenaustausch-Membranen	JP58127738
Sulfate als wärmeveränderliche Gelzusammensetzungen	JP2006241379
Imidazolium-Verbindungen als ionische Flüssigkeiten	WO2006051897
Phosphonsäuren zur Behandlung von metallbeschichteten Siliziumscheiben	US6824882
Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren	US2006257556
Poly(organosiloxane) für organisch-anorganischen Hybrid-Dielektrika	US714482
Organisch-anorganische Hybridmaterialien für optische Vorrichtungen	US2003235933
Phosphinsäuresalze für optische Geräte	WO2003082884
Fluoralkyl-substituierte Styrolpolymere für Gastrennungsmembranen	JP63097215

Die Literaturrecherche hat ergeben, dass die Verwendungsgebiete der PFCs hauptsächlich im Bereich der Oberflächenveredelung, der Papierbeschichtung und der Spezialchemie liegen. Die PFC-Verbindungen kommen zusammenfassend weltweit in den folgenden Produkten vor:

- Textilindustrie (wasserdichte, atmungsaktive Membranen) (Funktionsbekleidung, Schuhe)
- Schmutzabweisende Teppiche, Tapeten, Ledermöbel
- Imprägniermittel für Oberflächen von Möbeln, Textilien, Leder und Teppichen
- Schmutzabweisende Papiere
- Fettabweisende Lebensmittelverpackungen (für Fast Food) sowie Backpapiere
- Antihaftbeschichtetes Kochgeschirr
- Popcorn-Tüten (für die Mikrowelle)
- Wandfarben und Haushaltsreinigungsmittel
- Reinigungsmittel und Kosmetikartikel
- Pflanzenschutzmittel
- Feuerlöscher
- Hydrauliköle/Hydraulikflüssigkeiten (Luftfahrt)
- Tinten, Lacke, Wachse (z.B. auch Ski-Wachs)
- Elektronische Platinen
- Pestizide
- Medizinische Produkte (wasserabweisende Produkte in der Chirurgie)
- Filme, Fotopapiere und Fotoplatten

Darüber hinaus werden sie in folgenden industriellen Prozessen eingesetzt:

- Galvanische Industrie (Netzmittel, Nebelinhibitor)
- Kunststoffherstellung (Emulgator)

Die Anwendungen in den einzelnen Branchen mit Auflistung der verwendeten Verbindungen und Produkte werden im Rahmen der Erfassung und historischen Erkundung diskutiert. Im Folgenden soll die Anwendungsbreite (ohne Anspruch auf Vollständigkeit) von der Seite der einzelnen PFC-Stoffklassen her beleuchtet werden.

A. 8.2.2 Monomere

Perfluorcarbonsäuren ($C_nF_{2n-1}COOH$). Der wichtigste Vertreter dieser Verbindungsklasse, PFOA, findet als Säure keine direkte Anwendung in der deutschen Industrie, er wird ausschließlich zur Herstellung der entsprechenden Salze verwendet. Das Ammoniumsalz (APFO) selbst wurde aber über viele Jahrzehnte als "Prozesshilfe" (Emulgatoren zur Herabsetzung der Oberflächenspannung) bei der Herstellung von Fluorpolymeren für Filme und Membranen verwendet [140]. PFOA wird als Emulgator vor allem bei der Produktion von Fluorpolymeren eingesetzt, nicht aber bei fluorierten Polymeren. Letztere können PFOA als Verunreinigung enthalten, das aus Verunreinigung bei der Herstellung der Fluortelomere herrührt [10]. PFOA kann aus den Polymeren bei Überhitzung und Gebrauch freigesetzt werden. Auf diese Weise ist u.a. die Freisetzung von PFOA z.B. bei Wäschereien oder textilbehandelnden und -verarbeitenden Betrieben zu erklären. Daneben ist PFOA im Abwasser von Firmen der Textilveredlung nachweisbar. PFOA und PFOA-Derivate werden auch in der Halbleiterindustrie eingesetzt, jedoch nur in geringen Konzentrationen (< 50 kg/a in Europa).

Perfluoralkansulfonsäuren ($C_nF_{2n-1}SO_3H$). Der wichtigste Vertreter der Perfluoralkansulfonsäuren, PFOS und dessen Derivate wurden in der Vergangenheit in Löschschäumen und zur Oberflächenveredlung von Verbraucher- und Verpackungsmaterialien als wasser-, öl- und schmutzabweisende Beschichtung für Papier, Lebensmittelverpackungen, Küchengeschirr, Textilien Teppichböden, Leder, Möbel und vieles andere mehr eingesetzt [141]. Daneben kann PFOS als Verunreinigung in vielen PFC-Produkten wie Polymeren vorhanden sein.

Auch in der Fotoindustrie spielen die oberflächenaktiven Eigenschaften von PFOS eine bedeutende Rolle bei der Verteilung der zu belichteten Schichten des Filmes. In dieser Branche ist der Einsatz von PFOS zwar bereits seit einigen Jahren gesunken, aber das Recycling der alten Film-, Foto- und Röntgenfilmmaterialien stellt eine deutliche Eintragsquelle von PFOS in die Umwelt dar. In der galvanischen Industrie werden dagegen noch jedes Jahr ca. 9 Tonnen PFOS eingesetzt.

Salze der PFC, vor allem von PFOS, wurden als Additive mit einer Konzentration $< 0,1\%$ in Hydraulikölen eingesetzt zur Verminderung der Flüchtigkeit, Brennbarkeit und Korrosion [142]. Zur Inhibierung von Materialerosion dienen neben PFOS auch andere Perfluorsulfonate. Der Perfluor-Rest kann linear oder zyklisch sein. Daneben können auch Disulfonate zur Verwendung kommen wie z.B. das zyklische Dikalium-bis(perfluorocyclohexansulfonat; $KO_3S-C_6F_{10}-SO_3K$) [144].

PFOS-Salze (und auch fluortelomerbasierte Verbindungen) wurden als Tenside in der Öl- und Bergbauindustrie verwendet, um die Leistung der Extraktionsfluide zu verbessern und um dadurch den Wirkungsgrad der Öl- und Gasförderung zu erhöhen. Eine weitere Verwendung besteht als Verdunstungsinhibitor für benzin- und kohlenwasserstoffbasierte Lösemittel und zur Erhöhung der Extraktionseffizienz im Kupfer- und Goldbergbau [142].

PFOS ist zwischenzeitlich durch zahlreiche weitere Produkte ersetzt, so verwendet beispielsweise der frühere Haupthersteller von PFOS, 3M, zwischenzeitlich anstatt PFOS Perfluorbutansulfonat (PFBS) für ihr Produkt Scotchgard^{®42}. Dies gilt auch für viele andere Anwendungen [145]. Als Ersatzstoff für PFOS dient zur Produktion von Fluorpolymeren wie beispielsweise Polyvinylidenfluorid (PVDF) auch PFNA (bzw. dessen Ammoniumsalz (APFN). Dieses wird seit 1975 hergestellt und beispielsweise als Surflon[®] S-111 [2] vertrieben.

PFNA wird aber auch als Tensid eingesetzt. Daneben wird auch PFPA als Emulgator und Tensid verwendet.

Fluortelomere ($C_nF_{2n+1}(CH_2)_2OH$). FTOH wurden in der Vergangenheit als 4:2- bis 16:2-Verbindungen mit 8:2 FTOH als dem mengenmäßig wichtigsten Vertreter hergestellt. Allerdings fallen bei der Produktion von 8:2 FTOH neben dem Hauptprodukt in der Regel Verbindungen mit 6 - 12 fluorierten C-Atomen an [140]. In der jüngeren Vergangenheit wurden die längerkettigen FTOH durch kürzerkettige ersetzt. Beispielsweise wurde 8:2 FTOH durch 6:2 FTOH ersetzt, welches auch reichsweise als Ersatz für PFOS verwendet wird. Die weltweite Produktion von FTOH wird für die Jahre 2000 - 2002 auf 5.000 Tonnen geschätzt [3].

⁴² Scotchgard ist eine 3M-Produktserie, von schmutzabweisenden und dauerhaft wasserabweisenden Stoffen zum Schutz von Stoffen, Möbeln und Teppichen vor Flecken

FTOH sind ausschließlich Rohprodukte, die zur Herstellung spezieller fluorierter Tenside und fluorierter Polymere (funktionalisierte Kunststoff-Polymere zur Wasser- und Ölabstoßung für Textilien, Leder, Teppiche und Papiere) verwendet werden [2].

Telomeracrylate zur Herstellung fluorierter Polyacrylate (im Wesentlichen basierend auf 8:2 FTOH) werden hauptsächlich in der Textilindustrie, Telomerphosphate dagegen eher in der Papierveredlung eingesetzt. Fluortelomerolefine (FTene) werden oft zu Fluoroalkansilikaten umgesetzt und zur Beschichtung von Glas und Keramikoberflächen oder als beständige Schmiermittel genutzt [56]. Es wird geschätzt, dass 0,1 – 0,5 % unreaktiver Monomere im Polymer verbleiben und ausgasen können [10] [146]. Etwa 80 % der weltweit produzierten Menge an FTOH wird zu Polymerverbindungen umgesetzt. Die Textilindustrie verwendet davon einen bedeutenden Anteil, die Hälfte wird zur Imprägnierung von Textilien eingesetzt. Daneben werden FTOH-Derivate in Löschschäumen verwendet und in einer Reihe weiterer Anwendungen eingesetzt. So wird beispielsweise das aus Fluortelomeren bestehende Zonyl[®] (Fa. DuPont) in der Herstellung von Beton verwendet. Nach [44] wird bei der Betonherstellung die gleiche Fluorchemie verwendet wie in Feuerlöschschäumen.

Fluortelomersulfonate (FTS). Fluortelomersulfonate (FTS) werden oft als Ersatz für PFOS in Galvaniken genutzt. 6:2 FTS gilt als die wichtigste Ersatz-Verbindung für PFOS. Ein Lithiumsalz der Trifluoromethanesulfonsäure wurde auf seine Eignung als Elektrolyt für Brennstoffzellen und Batterien geprüft [142].

Perfluorooctansulfonamide. EtFOSE wird als Rohprodukt zur Herstellung von Phosphateestern verwendet, welche als Polymere zur Papierveredlung dienen. EtFOSE und MeFOSE dienen als Rohprodukt zur Herstellung von Beschichtungen für Tapeten, Textilien und Teppichprodukte.

Polyfluorierte Alkylphosphatester (PAP). Polyfluorierte Alkylphosphatester unterschiedlicher Kettenlängen werden aufgrund ihrer amphiphilen Eigenschaften als fettabweisendes Beschichtungsmaterial von Papieren, die im Kontakt mit Lebensmitteln stehen (z.B. Fast-Food-Verpackungen), eingesetzt. Eine spezielle Anwendung von monoPAP und diPAP, die zu einer weiten Verbreitung in der Umwelt geführt hat, ist die Verwendung als Entschäumerhilfsstoff in Pestizid-Formulierungen [2].

Die **Perfluoralkane** stellen eine Sondergruppe dar, da sie keine funktionellen Gruppen enthalten. Perfluoralkane werden hauptsächlich als Kältemittel eingesetzt. Freigesetzte Perfluoralkane tragen - wie die Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) auch - zur Erderwärmung bei, sie besitzen jedoch kein die Ozonschicht schädigendes Potenzial. Sie sind daher weiterhin als Kältemittel zugelassen. Fluoralkane dienen auch als effektive Schauminhibitoren in Flugbenzinen in Konzentrationen von vermutlich 0,1 – 5 %. Sie wurden nach einem Patent aus 1960 vermutlich durch Elektrofluorierung aus Kerosin hergestellt. Daher enthalten sie eine Mischung verschiedener Verbindungen und werden mit einer „empirischen Formel“ charakterisiert wie $C_{12}F_{38}$ (Perfluorkerosin FCX-329). Weitere Produkte sind $C_{14}F_{30}$ (FCX-30), $C_{20}F_{42}$ (FCX-512) und $C_{21}F_{44}$ (FCX-412). Als Emulsionsmittel für diese in Kohlenwasserstoffen unlöslichen Fluoralkane wurde Polyfluoramid der Kettenlänge C_8 - C_{18} verwendet [147].

Weitere PFC. Es gibt eine große Anzahl unterschiedlicher Verbindungen, die in zahlreichen Einzelanwendungen zu finden sind. Im Folgenden werden einige Beispiele aufgelistet. Bis Ende 2008 wurde die aus toxikologischer und ökotoxikologischer Sicht günstigere Verbindung ADONA (Fa. 3M/Dyneon) (Abbildung 34) [148] als Ersatzstoff für PFOA eingesetzt.

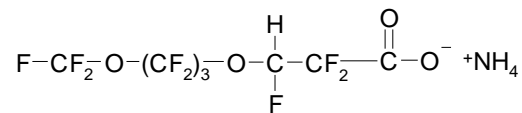


Abbildung 34 Chemische Struktur von ADONA (Ammonium-4,8-dioxa,3H-perfluornonanoat)

Ferner finden PFC auch Anwendung als Additive in Flugbenzinen (JP-Fuels)⁴³. In einer Ausführungsform besteht das Additiv aus einer fluorierten Alkansulfonsäure mit der in Abbildung 35 dargestellten allgemeinen Formel.

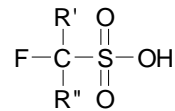


Abbildung 35 Struktur des Additivs (mit R' = Cl, Br, I, H, Alkyl- oder Perfluoralkylgruppe, R'' = H, Alkyl-, Aryl- oder Perfluoralkoxygruppe⁴⁴) [149]

Als Zusatzstoffe zu Hydraulikflüssigkeiten werden auch geringmolekulare Perfluoralkylpolyether unterschiedlicher Kettenlänge und unterschiedlichen Verzweigungsgrades eingesetzt, da sie bei hohen Temperaturen eine gute Viskosität aufweisen [150].

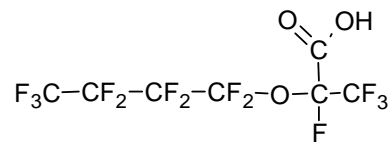


Abbildung 36 Struktur des Gen X (bzw. HFPO-DA, Hexafluorpropyleneoxidedimersäure)⁴⁵

Neue Entwicklungen im Bereich der PFC zielen auf die Unterbrechung des Fluorkohlenstoffrückgrades durch funktionale Gruppen.

⁴³ JP, Jet Propellant

⁴⁴ Eine Alkoxygruppe ist eine Alkylgruppen gebunden an ein Sauerstoffmolekül: R-O.

⁴⁵ 2,3,3,3-Tetrafluor-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluorpropoxy)propanonsäure

A. 8.2.3 Polymere

Der PFC-Polymer-Markt scheint noch anhaltend wachsend zu sein. Der weltweite Umsatz mit diesen Produkten wird in 2000 auf > 2,0 Mrd. \$ im Vergleich zu 1,5 Mrd. \$ in 1994 geschätzt [138]. Zur Herstellung einiger Fluorpolymere (z.B. PTFE, FEP, PFA und PVDF) und Fluorelastomere wurden unter anderem auch die Ammoniumsalze von PFOA und PFNA als „Prozesshilfen“ (Emulgator) in geringen Konzentrationen (ca. 0,5 Gew.-%) verwendet. Nach 2006 wurden diese nach und nach durch Salze kürzerkettiger PFAS (wie beispielsweise PFHxA), Polyfluoralkylethercarboxylsäuren [142] oder ADONA ersetzt.

Polymere können in Verbindungen mit fluoriertem Polymerrückgrat (PTFE) (Fluorpolymere) und in Polymeren mit einer Reihe verschiedener per- und polyfluorierten Seitenketten bei nicht-fluoriertem Polymerrückgrat (fluorierte Polymere) unterteilt werden. Seit 1950 werden Fluorpolymere aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften in unzähligen industriellen und kommerziellen Produkten eingesetzt [2]:

- Kabelummantelungen
- Brennstoffzellen
- neuartige Batterien
- Photovoltaikmodule

Das wichtigste Fluorpolymer, Teflon (PTFE), wurde bereits 1938 von DuPont erfunden [138]. Wegen der Größe der Fluorsubstituenten weist Teflon anders als Kohlenwasserstoffketten eine Helixstruktur auf. Aufgrund der hohen Schmelztemperatur (320 °C, PTFE), der dielektrischen Eigenschaften, der geringen Entflammbarkeit oder anderer mechanischer Eigenschaften (gute Gleitfähigkeit der Oberfläche, niedriger Reibungskoeffizient) werden Fluorpolymere wie PTFE oder PVDF (Polyvinylidenfluorid) häufig für die Herstellung von Kabeln und Leitungen verwendet, die in Kommunikationsanlagen (als Isolatoren für Hochfrequenz-Elektronik), Niederfrequenz-Sammelleitungen und Computernetzwerken verwendet. Auch im Automobilbereich (Motoröl, Getriebeöl und Bremsflüssigkeit), in Luft- und Raumfahrtanwendungen und anderen anspruchsvollen Bereichen (u.a. Halbleiterproduktion) finden diese Polymere Verwendung [142]. PTFE ist zudem nicht-reaktiv und chemisch inert. Daher wird es als Beschichtung für Behälter und Leitungen für reaktive Chemikalien und in der pharmazeutischen Produktion verwendet. Wegen dem inerten und nicht-adhäsiven Charakter dieser Fluorpolymere eignen sie sich als medizinische Implantate. Die Oberflächen medizinischer Stoffe, wie beispielsweise chirurgische Tücher und Kittel werden mit fluorierten Seitenketten-Polymeren modifiziert, um sie wasser-, öl- und fleckenbeständig zu machen [138]. Weitere Anwendungsbereiche finden sich im Equipment für Lebensmittelverarbeitung und Antihafbeschichtung für Kochgeschirr [140]. Zu den kommerziell erhältlichen Produkten zählen neben Teflon auch Polyflon (Daikin), Dyneon PTFE (Dyneon) und Fluon (Ashai Glass) [138].

Wegen ihrer Eigenschaften, wasserabweisend, fettabweisend und schmutzabweisend zu sein, wird PTFE auch als Membran in (wasserdichter) Funktionskleidung verwendet (z.B. Gore-Tex[®], und eVent[®]). Der Einsatz in der Textilindustrie in Deutschland wurde auf ca. 1.000 t pro Jahr geschätzt.

Wegen der schwierigen Verarbeitbarkeit des Teflons wurden in der Folgezeit sukzessive eine Reihe weiterer Fluorpolymere entwickelt (Abbildung 37). Dazu zählt auch Polychlortrifluorethylen (PCTFE), das im Vergleich zum Teflon bessere mechanische Eigenschaften und eine geringere Schmelztemperatur aufweist. Geringmolekulare PCTFE werden als Öle, Fette, inerte Dichtungsmittel,

Schmiermittel für korrosive Medien oder Thermoplaste verwendet. Beispiele kommerzieller Produkte der Perfluorpolyether als funktionale Fluide Tenside, und Oberflächenschutzprodukte sind [150]:

- Fombilin[®] (Solvay Solexis): $\text{CF}_3(\text{OCF}(\text{CF})\text{CF}_2)_n(\text{OCF}_2)_m\text{OCF}_3$ mit $n/m = 20 - 40$, (Perfluorpolyether) (Öle und Fette)
- Demnum[™] (Fa. Daikin): $\text{F}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{CF}_3$ (Perfluorpolyether) (Öl)
- Krytox[®] (DuPont[™]): $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_3$ mit $n = 10 - 60$, (Perfluorpolyether) (Öl)

Daneben können auch Perfluoralkanpolymere (z.B. Krytox[®] (DuPont[™]): $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{CF}_3$) als Schmierstoff oder Fett eingesetzt werden. Weitere kommerziell erhältliche Produkte sind Kel-F (3M, bis 1995), Neoflon (Daikin), Aclar (Honeywell) und Voltalef (Arkema) [138].

Das Polymer FEP (Perfluorethylenpropylen) enthält im Schnitt etwa 5 % Hexafluorpropylen (Random Co-Polymerisation).

Die wichtigsten Anwendungsbereiche sind Drahtisolierung, Thermolement-Draht-Isolierung, chemikalienbeständige Auskleidungen für Rohre und Formstücke, Isolierungen von Glasfasern, Auskleidung von Tanks zur Lagerung von Chemikalien, Antihaft-Anwendungen und Film- und Folienprodukte für Sonnenkollektoren und Solarkollektoren. Der zunehmende Einsatz des *Local Area Network* (LAN) führte zu einem enormen Anstieg der FEP-Verwendung [138].

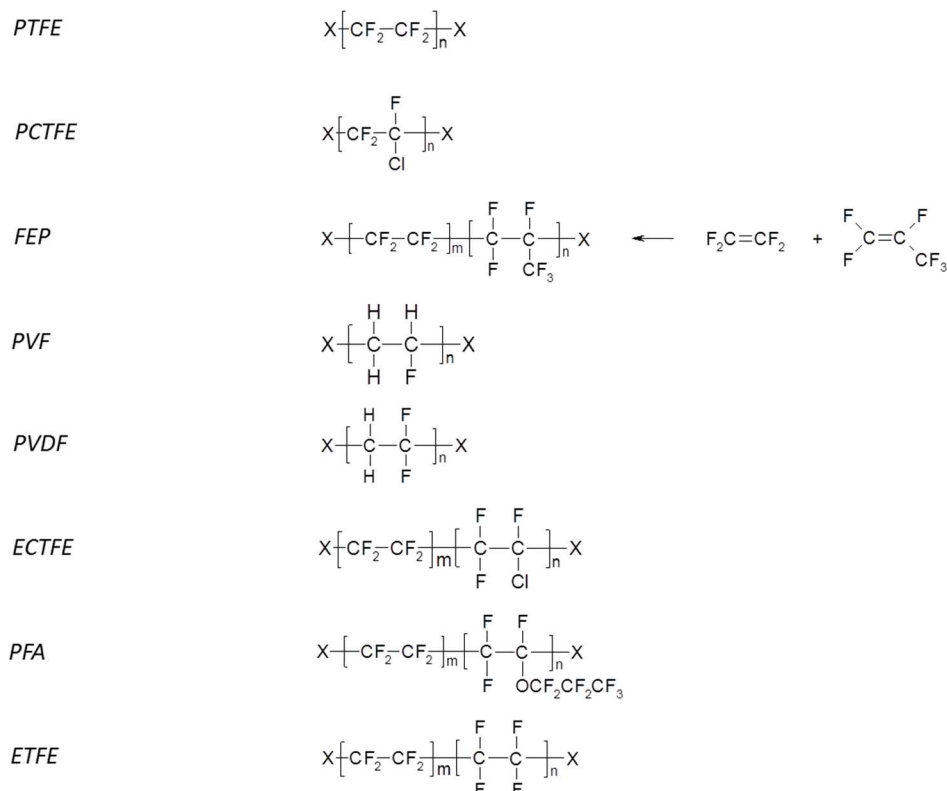


Abbildung 37 Zusammenstellung einiger wichtiger Fluorpolymere [139]

PVDF-basierte Fluorpolymere sind hochmolekulare Polymere mit vielen einzigartigen Eigenschaften einschließlich hoher thermischer Stabilität, sehr hoher Widerstandskraft gegen Verwitterung, geringe Flammbarkeit und Rauchentwicklung, hoher Beständigkeit gegenüber den meisten Chemikalien und

Lösemitteln sowie gegenüber radioaktiver Bestrahlung. Daher werden PVDF-Produkte in kritischen industriellen Prozessen, zur Handhabung reaktiver Chemikalien und als Isolatoren für elektrische Kabel, Ummantelungen, Fassadenfarben und Beschichtungen, hochreine Leitungen, halbleitende Leitungen und Hochleistungsfilmen wie beispielsweise photovoltaischen Filmen eingesetzt. Fluorpolymere wie PTFE und PVDF werden ferner als feuer- bzw. witterungsbeständige Beschichtung für Materialien (wie Glasgewebe, Kacheln, Fliesen, Beton oder Metall) in verschiedenen baunahen Bereichen verwendet [142]. PVF-(Polyvinylfluorid)-laminiertes Stahl findet Anwendung in Industrieanlagen, Lagerhallen, Autobahnlarmschutzwänden und Parkhäusern. Derzeit ist DuPont noch immer Haupthersteller.

Die größte Einzelanwendung von ECTFE (Ethylen-chlorotrifluorethylen) ist die flammfeste Isolierung von Drähten und Kabeln vor allem für Flugzeuge, Nahverkehr und Kfz. ECTFE wird in einer Reihe weiterer Anwendungen verwendet wie zur Beschichtung chemischer Apparate, in der Luftfahrt (beispielsweise für Dichtungen für flüssigen Sauerstoff und andere Treibmittel), als Komponenten für Raumfahrzeuge und Flugzeugkabinen, gewundene Rohre, abriebfestes Schlauchgeflecht für aufweitbare Rohrleitung und für Raumanzüge.

Ende des Jahres 1999 führte die italienische Firma *Ausimont* eine neue Familie von ECTFE-Harzen unter der Marke *Vatar* ein. ETCFE wird nach dem Erwerb von Ausimont in 2002 derzeit von Solvay (Marke Halar) hergestellt.

Die kommerziellen PFA-Produkte (Perfluoroalkoxyalkane) sind Teflon PFA (DuPont), Aflon PFA (Asahi Glass), Dyneon PFA (Dyneon), Neoflon PFA (Daikin) und Hyflon PFA (Solvay) [138].

Die Hauptanwendung für ETFE (ca. 60 %) ist Draht- und Kabelisolierung. Dieses Polymer weist eine gute Beständigkeit und Dichtigkeit gegen Öl und Kraftstoffe auf. Folglich wird ETFE mehr und mehr für die Herstellung von Kraftstoffschläuchen verwendet. Die kommerziellen ETFE-Produkte umfassen Tefzel (DuPont), Fluon (Asahi Glass), Halon ETFE (Solvay), Neoflon ETFE (Daikin) und Dyneon ETFE (Dyneon) [138].

Darüber hinaus finden Seitenketten-fluorierte Polymere und fluortelomerbasierende Verbindungen Anwendung als Additive (wie Verlaufsmittel, Dispersionsmittel und zur Verbesserung der Glanz- und antistatischen Eigenschaften) in Dispersionsfarben [142].

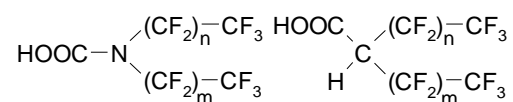


Abbildung 38 Fluorcarboncarbamidsäure (links) und Fluorcarbonsäure (rechts) [143]

Zum Schutz von Banknoten und anderen Sicherheitspapieren werden Fluorcarbonpolymere eingesetzt (Abbildung 38). Insgesamt werden etwa 95 % der Fluorpolymere in den geschilderten industriellen Prozessen verwendet, der Rest wird zur Herstellung von Konsumprodukten wie nichthaftendes Kochgeschirr verwendet [20].

A. 8.2.4 Einsatzmengen

In Tabelle 13 finden sich, soweit verfügbar, die recherchierten Einsatzmengen verschiedener PFC-Verbindungen in den einzelnen Industriebereichen.

Insgesamt waren die Angaben nur spärlich und in den wenigsten Fällen auf Deutschland heruntergebrochen. Zudem sind die Produktionsmengen in den letzten Jahren stark veränderlich, nicht nur wegen Änderungen des Marktes, sondern vor allem auch weil langkettige PFC zunehmend mehr durch kürzerkettige oder durch andere PFC ersetzt werden.

Die im Bereich der Luftfahrt für den Treibstoff verwendeten Additive (Fluoralkane) sind in Tabelle 13 nicht aufgeführt, da es sich hierbei nicht um PFC im engeren Sinne handelt.

Tabelle 13 PFC-Einsatzmengen in verschiedenen industriellen Bereichen

Verbindung	Gesamt	Feuerlöschschaummittel	Papierindustrie (Lebensmittelverpackungen)	Textilindustrie	Chemische Industrie	Metallurgie (Galvanik)	Fotoindustrie	Elektronik (Halbleiterind.)	Medizintechnik	Reinigungsmittel	Pflanzenschutzmittel	Kosmetikindustrie	Kochgeschirr (Anhaftbeschichtung)	Luftfahrt
POSF		10.000 Tonnen weltweit 1970-2002 [1] 20 - 60 t in 2003 (Deutschland)	24.000 Tonnen weltweit 1970-2002 [1]	Teppiche: 48.000 Tonnen weltweit Kleidung: 12.500 Tonnen weltweit 1970-2002 [1]	6.000 Tonnen weltweit 1970-2002 [1]									
PFOS	3.665 t/a (2000, global), 10 t/a gelangen in Handel (Deutschland)	AFFF: 6,3t/a Deutschland 2008 [2] 120 t/a Europa [3]	Lebensmittelverpackungen, Backpapier, Einweggeschirr ca. 160 t/a Europa [4]	Textilien, Teppiche, Möbel, Outdoor-Kleidung, Lederbekleidung, Imprägniermittel	Öl- und Gasindustrie Politur, Dispersionsmittel, Tinte, Farben, Lacke	Metall- und Kunststoffbeschichtung mit Metallen ca. 3t/a Deutschland [4]	Beschicht. Fotofilmen, Papieren, Druckplatten ca. 1 t/a Europa [4]	ca. 0,5 t/a Europa [4]	Herstellung von Video-Endoskopen	Alkalische Reinigungsmittel, Geschirrspülmittel, Teppich-Reiniger	Insektizide	Gebissreiniger, Shampoos, Handcreme		Hydraulikflüssigkeiten ca. 0,73 t/a Deutschland [5]
PFOA / APFO	200 - 300 t/a global (1995-2002), 50 - 80 t/a (Westeuropa, 2001) [RPS]	Ja	Ja		Polymerherstellung, Farben, Polituren, Klebstoffe, Fette und Schmierstoff		< 2 t/a (2008) [RPS]	< 50 kg/a (Europa) [RPS]			Insektizide, Herbizide	Ja	Teflon	
FOSE			160 t/a Deutschland [5]	Faserveredelung: ca. 240 t/a Deutschland [5]	Elektrofluorierung	Ja	Fotopapier				Pestizide			
FOSA		0,57 t/a Deutschland [5]	Ausrüstung von Papier	Ausrüstung von Leder	Elektrofluorierung	Metalloberflächenbehandlung, Galvanik		Ja		Alkalische Reinigungsmittel, Bodenpolitur				
PFOSE			Oberflächenveredelung von Nahrungsmittelverpackungen	Oberflächenveredelung von Teppichen, Kleidung										
PFOSA			Papier, Karton, Verpackungen	Fleckschutz, wasserabweisende Ausrüstung, Textilien, Teppiche, Leder	Oleophobierung									
PTFE					Ja				Implantate				Ja	
FTOH	5.000 t/a (global, 2000 - 2002)			Textil: 50 % der gesamten FTOH-Produktion: 5.500- 7.000 t/a weltweit [1]	Oberflächen modifizierte Polymere, Farben, Imprägniermittel	Ja				Ja			Ja	
PAP			Fastfoodverpack.											
Fluorcarbonharze			Ja	ca. 1000 t/a Deutschland [6]										
N-Alkyl-substituierte Perfluoroctansulfonamide							Fotographische Papiere		Ja		Ja			
NEFOSA											Insektizide: 17 t/a			
NEFOSE			Ja											

Relevante Verbindungen.XLSX

A. 9 Welche per- und polyfluorierten Verbindungen (PFC) sind relevant?

Die einleitenden Überlegungen zeigen, dass eine Vielzahl von PFC mit den unterschiedlichsten chemisch-physikalischen Eigenschaften in den verschiedensten Bereichen der Industrie eingesetzt werden, so dass eine Begrenzung der Relevanz auf eine überschaubare Anzahl von PFC nicht möglich ist. Unter Berücksichtigung der Wirkungspfade sind Verbindungen zu berücksichtigen, die kaum flüchtig sind, bis hin zu solchen, die eine ähnlich hohe Flüchtigkeit aufweisen wie beispielsweise Vinylchlorid. So findet man auch in Innenräumen von Wohnhäusern und gewerblich genutzten Räumen erhöhte PFC-Gehalte, die auf die Ausgasung von Produkten (Möbel, Outdoor-Textilien, Teppiche etc.) direkt in die Innenraumluft zurückzuführen sind. Die meisten FTOH werden wegen der hohen Flüchtigkeit daher eher in die Luft übergehen als in den Untergrund zu gelangen, werden dann aber zu Perfluorcarbonsäuren abgebaut und diese können mit dem Niederschlag in den Untergrund gelangen.

Dem steht gegenüber, dass nur eine begrenzte Anzahl von (gering flüchtigen) Verbindungen analytisch nachweisbar ist. DIN-Verfahren sind bisher nur für perfluorierte Alkancarbon- und sulfonsäuren verfügbar. Andere Verbindungsgruppen können über abweichende Verfahren, die jedoch nicht validiert sind, erfasst werden (Tabelle 14).

Tabelle 14 Mögliche Analysenverfahren

PFC-Gruppe	Mögliche Analyseverfahren	Summenparameter
Perfluorierte Alkancarbon- und -sulfonsäuren	DIN-Norm	Nein
Gering flüchtige ionische PFC	erweiterte DIN-Norm	Nein
Flüchtige PFC	GC-MS	Nein
Precursor für perfluorierte Alkancarbon- und -sulfonsäuren	Probenoxidation / erweiterte DIN-Norm	Ja
Andere nicht systematisierte PFC	AOF	Ja

Unter Verwendung dieser Methoden dürften nahezu alle relevanten Schadstoffanreicherungen erfasst werden können. Da aber nahezu alle PFC-Formulierungen auch mit perfluorierten Alkancarbon- und -sulfonsäuren vergesellschaftet sind und Precursor in der Natur vergleichsweise rasch zu den perfluorierten Alkancarbon- und -sulfonsäuren abgebaut werden, dürfte es ausreichen, zur orientierenden Erkundung nur diese Schadstoffgruppe zu analysieren.

Für die Routineanalytik wurde daher ein Mindestparameterumfang definiert (Kapitel 5.1.4).

A. 10 Literatur

- [1] Schmeisser, M., Sartori, P. (1964): Die elektrochemische Fluorierung. *Chemie Ingenieur Technik* 36 (1), 9 -14.
 - [2] Buck, R.C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J.M., Cousins, I.T., de Voogt, P., Jensen, A.A., Kannan, K., Mabury, S.A., van Leeuwen, S.P.(2011): Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 7(4), 513 - 541.
 - [3] Fricke, M., Lahl, U. (2005): Risikobewertung von Perfluortensiden als Beitrag zur aktuellen Diskussion zum REACH-Dossier der EU-Kommission. *UWSF – Z. Umweltchem. Qkotox.* 17, 36 – 49.
 - [4] Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (2006): Umweltmedizinische Bedeutung perfluorierter Kohlenwasserstoffe (PFC), Erlangen.
 - [5] OECD, 2007. Lists of PFOS, PFAS, PFOA, PFCA, related compounds and chemicals that may degrade to PFCA, 21.
 - [6] Danish Ministry of the Environment (2008): Survey and environmental/health assessment of fluorinated substances in impregnated consumer products and impregnating agents.
 - [7] 2010/2015 PFOA Stewardship Program. <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/>
 - [8] Gellrich, V. (2014): Sorption und Verbreitung per- und polyfluorierter Chemikalien (PFAS) in Wasser und Boden. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen.
 - [9] Knepper, T.B., Frömel, T., Gremmel, C., van Driezum, I., Weil, H., Vestergren, R., Cousins, I. (2014): Understanding the exposure pathways of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) via use of PFASs-containing products – risk estimation for man and environment. UBA-Texte 47/2014.
 - [10] NRW (2011): Verbreitung von PFT in der Umwelt: Ursachen – Untersuchungsstrategie – Ergebnisse – Maßnahmen. LANUV-Fachbericht 34. Hrsg.: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz, Recklinghausen.
 - [11] Arsenault, G., Chittim, B., Gu, J., McAlees, A. McCrindle, R., Robertson, V. (2008): Separation and fluorine nuclear magnetic resonance spectroscopic (¹⁹F NMR) analysis of individual branched isomers present in technical perfluorooctanesulfonic acid (PFOS). *Chemosphere* 73, S53–S59.
 - [12] OECD (2014): OECD Portal on Perfluorinated Compounds. <http://www.oecd.org/ehs/pfc/>
 - [13] Albers, M. (2011): Analytik und Elimination von perfluorierten Tensiden aus Prozesswässern der Galvanik, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal.
 - [14] Kawase, T., Iidzuka, J., Oida, T. (2010): A novel synthesis of SO₃H type gemini surfactant having semifluoroalkyl group as hydrophobic group. *Journal of Oleo Science* 59(9), 483-493.
 - [15] <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/search/index.html#collection=compounds> (29.07.2014).
 - [16] Wang, Z., MacLeod, M., Cousins, I.T., Scheringer, M., Hungerbühler, K. (2011): Using COSMOtherm to predict physicochemical properties of poly- and perfluorinated alkyl substances (PFASs). *Environmental Chemistry* 8(4) 389-398.
 - [17] Ding, G., Peijnenburg, W.J.G.M (2013): Physicochemical properties and aquatic toxicity of poly- and perfluorinated compounds. *Critical Reviews in environmental Science and Technology* 43, 598-678.
 - [18] DuPont Surface Protection Solutions. DuPont™ Capstone® Repellents and surfactant. Product Stewardship. Detail. http://www2.dupont.com/Capstone/en_US/assets/downloads/K-20614-3_Capstone_Stewardship_Detail_Brochure.pdf
-

- [19] Vierke, L., Berger, U., Cousins, I.T. (2013): Estimation of the acid dissociation constant of perfluoroalkyl carboxylic acids through an experimental investigation of their water-to-air transport. *Environ. Sci. Technol.* 47, 11032 – 11039.
- [20] RPS Advies B.V. (2010): Analysis of the risks arising from the industrial use of Perfluorooctanoic acid (PFOA) and Ammonium Perfluorooctanoate (APFO) and from their use in consumer articles. Evaluation of the risk reduction measures for potential restrictions on the manufacture, placing on the market and use of PFOA and APFO. Final Report (20.12.2008 – 20.10.2009).
- [21] Bergische Universität Wuppertal (2013): Entwicklung einer GC-MS-Analysemethode für Fluorotelomeralkoholen aus Textilabwasserteilströmen. Abschlussbericht.
- [22] Liu, J., Lee, L.S. (2007): Effect of fluorotelomer alcohol chain length on aqueous solubility and sorption by soils. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5357-5362.
- [23] Fiedler, H., Mertens, C., Morgenstern, M., Scheidt, M., Hutzinger, O. (1997): Stoffverhalten von Gaswerksspezifischen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle. Hrgb.: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
- [24] Rippen, G. (2014) Umweltchemikalien: Eigenschaften, Vorkommen, Wirkung, Literatur, Grenz- und Richtwerte, Losebl.-Ausg., Ecomed, Landsberg/Lech, 2. Aufl. (Stand 2014).
- [25] Climate and Pollution Agency, Norway (2010): 8:2 Fluorotelomer alcohol. CAS No 678-39-7. Proposal for harmonized classification. CLH Report.
- [26] Liu, J., Avendaño, S.M. (2013): Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment: A review. *Environment International* 61 98–114.
- [27] Wang, N., Szostek, B., Mahendra, S. (2014): Biotransformation of 6:2 fluorotelomer alcohol (6:2 FTOH) by a wood-rotting fungus. *Environ. Sci. Technol.* 48, 4012-4020.
- [28] Shiao-lynn Tseng, N. (2012): Feasibility of biodegradation of polyfluoroalkyl and perfluoroalkyl substances. MSc Thesis, Civil Engineering, University of California, Los Angeles.
- [29] Butt, C.M., Muir, D.C.G., Mabury, S.A. (2014): Biotransformation pathways of fluorotelomer-based polyfluoroalkyl substances: a review. *Environmental Toxicology and Chemistry* 33, 243–267.
- [30] Kim, M.H., Wang, N., Chu, K.H. (2013): 6:2 Fluorotelomer alcohol (6:2 FTOH) biodegradation by multiple microbial species under different physiological conditions. *Appl Microbiol Biotechnol.* 98(4), 1831-1840.
- [31] Liu, J., Wang, N., Szostek, B., Buck, R.C., Panciroli, P.K., Folsom, P.W., Sulecki, L.M., Bellin, C.A. (2010): 6-2 Fluorotelomer alcohol aerobic biodegradation in soil and mixed bacterial culture. *Chemosphere* 78(4), 437-444.
- [32] Parsons, J.R., Sáez, M., Dolfing, J., de Voogt, P. (2008): Biodegradation of perfluorinated compounds. In: D.M. Whitacre (ed.): *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol 196, Springer Science + Business Media, 53-71.
- [33] Wang, N., Szostek, B., Buck, R.C., Folsom, P.W., Sulecki, L.M, Gannon, J.T. (2009): 8-2 Fluoroelomer alcohol aerobic soil degradation: pathways, metabolites, and metabolite yields. *Chemosphere* 75(8), 1089-1096.
- [34] Dinglasan, M.J.A., Ye, Y., Edwards, E.A., Mabury, S.A. (2004): Fluorotelomer alcohol biodegradation yields poly- and perfluorinated acids. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2857-2864.
- [35] Wang, N., Buck, R.C., Szostek, B., Sulecki, L.M., Wolstenholme, B.W. (2012): 5:3 Polyfluorinated acid aerobic biotransformation in activated sludge via novel “one-carbon removal pathways”. *Chemosphere* 87(5), 527–534.
-

- [36] Nabb, D.L., Szostek, B., Himmelstein, M.W., Mawn, M.P., Gargas, M.L., Sweeney, L.M., Stadler, J.C., Buck, R.C., Fasano, W.J. (2007): In vitro metabolism of 8-2 fluortelomer alcohol: interspecies comparison and metabolic pathway refinement. *Toxicol Sci.* 100.2, 333-44.
- [37] Parsons, J.R., Sáez, M., Dolfing, J., de Voogt, P. (2008): Biodegradation of perfluorinated compounds. In: D.M. Whitacre (ed.): *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol 196, Springer Science + Business Media, 53-71.
- [38] Weiner, B., Yeung, L.W.Y., Marchington, E. B., D'Agostino, L.A., Mabury, S.A. (2013): Organic fluorine content in aqueous film forming foams (AFFFs) and biodegradation of the foam component 6:2 fluorotelomermercaptoalkylamido sulfonate (6:2 FTSAS). *Environmental Chemistry* 10, 486-493.
- [39] Wang, N., Liu, J., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H., Wolatzenhome, B.W., Folsom, P.W., Sulecki, L.M. (2011): 6:2 Fluorotelomer sulfonate aerobic biotransformation in activated sludge of waste water treatment plants. *Chemosphere* 82(6), 853-858.
- [40] 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(9), 3305–3310.
- [41] D' Eon, J.C., Mabury, S.A. (2007): Production of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) from the biotransformation of polyfluoroalkyl phosphate surfactants (PAPS): exploring routes of human contamination. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4799-4805.
- [42] Russel, M.H., Berti, W.R., Szostek, B., Buck, R.C. (2008): Investigation of the biodegradation potential of a fluoroacrylate polymer product in aerobic soils *Environ. Sci. Technol.* 42, 800–807.
- [43] Houtz, E.F., Sedlak, D.L. (2012): Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. *Environ. Sci. Technol.* 46, 9342–9349.
- [44] Posner, S. et. al (2013): Per- and polyfluorinated substances in the Nordic Countries. Use, occurrence and toxicology. Nordic Council of Ministers.
- [45] Longstaffe, J.G., Courtier-Murias, D., Soong, R., Simpson, M.J., Maas, W.E., Fey, M., et al. (2012): In-situ molecular-level elucidation of organofluorine binding sites in a whole peat soil. *Environ. Sci. Technol.* 46, 10508-10513.
- [46] 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.
- [47] Arcadis Deutschland GmbH: eigene Daten.
- [48] Tang, C.Y., Shiang, Fu. Q., Gao, D., Criddle, C.S., Leckie, J.O. (2010): Effect of solution chemistry on the adsorption of perfluorooctanesulfonate onto mineral surfaces. *Water Res.* 44, 2654-2662.
- [49] Guelfo, J.L., Higgins, C.P. (2013): Subsurface transport potential of perfluoroalkyl acids at Aqueous Film-Forming Foam (AFFF)-impacted sites. *Environ. Sci. Technol.* 47, 4164–4171.
- [50] Higgins, C.P., Luthy, R.G. (2006): Sorption of perfluorinated surfactants on sediments. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 7251-7256.
- [51] Liu, J., Lee, L.S. (2007): Effect of fluorotelomer alcohol chain length on aqueous solubility and sorption by soils. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5357-5362.
- [52] Delle Site, A. (2001): Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent / Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 30, 187-439.
- [53] Vierke L., Möller, A., Klitzke, S. (2014): Transport of perfluoroalkyl acids in a water-saturated sediment column investigated under near-natural conditions. *Environmental Pollution* 186, 7 – 13.
-

- [54] Ahrens, L., Yamashita, N., Yeung, L. W. Y., Taniyasu, S., Horii, Y., Lam, P. K. S., Ebinghaus, R. (2009): 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.
- [55] 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.
- [56] Bayerisches Landesamt für Umwelt (2012): Medienübergreifende Umweltanalytik persistenter Perfluortenside und Bestimmung (semi)flüchtiger Vorläuferverbindungen: PFC in der Umwelt.
- [57] Söhlmann, R. (2014): Brandschadensfall Herbertingen/Ertingen. PFC-Schadensfälle – Fachliche Grundlagen und Einzelfallbearbeitung, Workshop, Heidelberg, 04.06.2014.
- [58] Johnson, R.L., Anschutz, A.J., Smolen, J.M., Simcik, M.F., Penn, R.L. (2007): The desorption of perfluorooctane sulfonate onto sand, clay, and iron oxide surfaces. *J. Chem. Eng. Data* 2007, 52, 1165-1170
- [59] Simmons, R.N., McGuffin, V. I. (2007): Modeling transport effects of perfluorinated and hydrocarbon surfactants in groundwater by using micellar liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta* 603, 93–100.
- [60] Validierungsdokument zu DIN 38407-42, Oktober 2011.
- [61] Theobald N., Gerwinski W., Caliebe C. (2007): Entwicklung und Validierung einer Methode zur Bestimmung von polyfluorierten Organischen Substanzen in Meerwasser, Sedimenten und Biota; Untersuchungen zur Vorkommen dieser Schadstoffe in der Nord- und Ostsee. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
- [62] <http://www.lci-koeln.de/deutsch/veroeffentlichungen/lci-focus/lc-ms-ms>.
- [63] Trier, X., Granby, K., Christensen J. (2011): Polyfluorinated surfactants (PFS) in paper and board coatings for food packaging. *Environ Sci Pollut Res Int.*, 18(7), 1108-1120.
- [64] Barth, N., Brandtner, W., Cordsen, E., Dann, T., Emmerich, K.-H., Feldhaus, D., Kleefisch, B., Schilling, B., Utermann, J. (2000): Boden-Dauerbeobachtung – Einrichtung und Betrieb von Boden-Dauerbeobachtungsflächen. – in: Rosenkranz, D., Bachmann, G., König, W., G. Einsele (Hrsg.): *Handbuch Bodenschutz*, Bd. 3, 32. Lfg. XI/00.
- [65] Jahnke, A., Ahrens, L., Ebinghaus, R., Berger, U., Barber, J.L., Temme, C. (2007): An improved method for the analysis of volatile polyfluorinated alkyl substances in environmental air samples. *Anal. Bioanal. Chem.* 387, 965–975.
- [66] Bayerisches Landesamt für Umwelt (2010): Bestimmung persistenter, bioakkumulierender Perfluoroalkylverbindungen in verschiedenen Umweltmatrices.
- [67] Validierungsdokument zu DIN 38414-14,“ Oktober 2011.
- [68] Jahnke, A. (2007). Polyfluorinated alkyl substances (PFAS) in the marine atmosphere – Investigations on their occurrence and distribution in coastal regions (Dissertation, Universität Lüneburg). Hgb.: GKSS-Forschungszentrum Geesthacht.
- [69] Gruber, Ludwig, Fraunhofer IVV, „Analysenverfahren für polyfluorierte Vorläuferverbindungen. Fachtagung ‚Per- und polyfluorierte Verbindungen und kein Ende‘,“ München, Mai 2011.
- [70] Marzinkowski, J.M., Wienand, N., Constapel, M., Frie, H. (2013): Entwicklung einer GC-MS-Analysemethode für Fluortelomeralkoholen aus Textilabwasserteilströmen (Abschlussbericht). Hgb: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen.
- [71] Reagen, W.K. (2009): Overview of the analysis of perfluorinated acids. http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/Analytical%20Methods-Reagen_finalrev1.pdf.
- [72] Wagner, A., Raue, B., Brauch, H.-J., Worch, E., Lange, F.T. (2013): Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-

- divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography. *J. Chromatogr. A*, 1295, 82-89.
- [73] Lange, F.T. (2014): Stand der PFC-Analysentechnik: Einzelstoffanalytik und Entwicklung/Normung des Gruppenparameters AOF. PFC-Schadensfälle – Fachliche Grundlagen und Einzelfallbearbeitung, Workshop, Heidelberg, 04.06.2014.
- [74] Lange, F.T. (2014): AOF – ein neuer Gruppenparameter für Organofluorverbindungen im Wasserkreislauf. In: TZW: DVGW Technologiezentrum Wasser: Handlungsstrategien bei sich ändernden Rahmenbedingung, E&B Verlag, Karlsruhe, 47-59.
- [75] 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.
- [76] 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.
- [77] Prevedouros, K., Cousins, I.T., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H. (2006): Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environ. Sci. Technol.* 40, 32-44.
- [78] Barton, C.A, Kaiser, M.A., Russell, M.H. (2007): Partitioning and removal of perfluorooctanoate during rain events: the importance of physical-chemical properties. *J Environ Monit.* 9(8), 839-346.
- [79] Kowalczyk, J. (2104): Übergang von Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) aus kontaminierten Futtermitteln in ausgewählte Gewebe des Mastschweins und der Legehennen - Ein Beitrag zur Bewertung gesundheitlicher Risiken des Verbrauchers. Dissertation, Hgb.: Bundesinstitut für Risikobewertung, Berlin.
- [80] Skutlarek, D., Exner, m., Färber, H. (2006): Perfluorierte Tenside (PFT) in der aquatischen Umwelt und im Trinkwasser. *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 18, 151 – 154.
- [81] Fromme, H., Tittlemier, S.A., Völkel, W., Wilhelm, M., Twardella, D. (2009): Perfluorinated compounds - Exposure assessment for the general population in western countries. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 212, 239-270.
- [82] Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW) (2008): PFT in Fischen aus einigen Tagebaurestseen - Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz bekräftigt Verzehrsempfehlung des Kreises.
- [83] D'Hollander, W., de Voogt, P., Bervoets, L. (2009): Accumulation of perfluorinated chemicals in Belgian home-produced chicken eggs. *Organohalogen Compounds* 73, 917 – 920.
- [84] Lechner, M. (2014): Nachweis und Eintrag perfluorierter Tenside (PFT) in Lebensmittel. Dissertation, Naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.
- [85] Abteilung für Hygiene, Sozial- und Umweltmedizin, Ruhr-Universität Bochum (2009): Erweiterte Nachuntersuchungen im Rahmen der humanepidemiologischen Studie zur PFT-Belastung im Blut im Hochsauerlandkreis - Konzentrationen perfluorierter Verbindungen (PFT) im Blutplasma von Anglern am Möhnesee. Abschlussbericht.
- [86] Völkel, W., Genzel-Boroviczeny, O., Demmelmair, H., Gebauer, C., Koletzko, B., Twardella, D., Raab, U., Fromme, H. (2007): Perfluorooctane sulphonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in human breast milk: results of a pilot study. *Int J Hyg Environ Health* 211(3-4), 440-446.
- [87] Eschauzier, C., P. Scholte-Veenendaal, P. De Voogt. 2011. Concentraties en gedrag van geperfluoreerde verbindingen in het drinkwaterproductieproces. *H2O* 20, 43-44.
-

- [88] 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.
- [89] Kowalczyk, J., Ehlers, S., Oberhausen, A., Tischer, M., Fürst, P., Schafft, H., Lahrssen-Wiederholt, M. (2013): Absorption, distribution, and milk secretion of the perfluoroalkyl acids PFBS, PFHxS, PFOS, and PFOA by dairy cows fed naturally contaminated feed. *J. Agric. Food Chem.* 61(12), 2903-2912.
- [90] Klenow, S., Heinemeyer, G., Brambilla, G., Dellatte, E., Herzke, D., de Voogt, P. (2013); Dietary exposure to selected perfluoroalkyl acids (PFAAs) in four European regions. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess.* 30(12), 2141-2151.
- [91] 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.
- [92] Felizeter, S. McLachlan, M.S., De Voogt, P. (2014): Root uptake and translocation of perfluorinated alkyl acids by three hydroponically grown crops. *J. Agric. Food Chem.* 62, 3334–3342.
- [93] 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.
- [94] Zhao, H., Guan, Y., Zhang, G., Zhang, Z., Tan, F., Quan, X., Chen, J. (2013): Uptake of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by wheat (*Triticum aestivum* L.) plant. *Chemosphere* 91, 139–144.
- [95] Krippner, J., Brunn, h., Falk, S., Georgii, S., Schubert, S., Stahl, T. (2014): Effects of chain length and pH on the uptake and distribution of perfluoroalkyl substances in maize (*Zea mays*). *Chemosphere* 94, 85–90.
- [96] European Food Safety Authority (2008). Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain. (Question No EFSA-Q-2004-163), Adopted on 21 February 2008. *The EFSA Journal* 653, 1-131.
- [97] 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.
- [98] Felizeter, S. McLachlan, M.S., De Voogt, P. (2012): Uptake of perfluorinated alkyl acids by hydroponically grown lettuce (*Lactuca sativa*) *Environ. Sci. Technol.* 46, 11735–11743.
- [99] Stahl, T., Mattern, D., Brunn, H. (2011): Toxicology of perfluorinated compounds. *Environmental Sciences Europe* 2011, 23:38.
- [100] BfR (2006): Hohe Gehalte an perfluorierten organischen Tensiden (PFT) in Fischen sind gesundheitlich nicht unbedenklich (Stellungnahme Nr. 21/2006 vom 28.07.2006).
- [101] Danish Ministry of the Environment (2013): Survey of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances. Environmental Project No. 1475. <http://www.pharosproject.net/uploads/files/sources/1828/1398272495.pdf>
- [102] Kommission Human-Biomonitoring (2009): Referenzwerte für Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) im Blutplasma. *Bundesgesundheitsblatt* (2009) Band 52 S. 878-885.
- [103] US EPA (2009): Long-chain perfluorinated chemicals (PFCs) action plan. http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/pfcs_action_plan1230_09.pdf
-

- [104] Stockholm Convention (2009): Governments unite to step-up reduction on global DDT reliance and add nine new chemicals under international treaty. Press Release 9 May 2009.
- [105] Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (2006): Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its second meeting. Addendum: Risk profile on perfluorooctane sulfonate. UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.5.
- [106] ECHA (2014): Annex XV Restriction Report Proposal for a Restriction – Substance name: Perfluorooctanoic acid (PFOA), PFOA salts and PFOA-related substances.
- [107] 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. *Environmental Sciences Europe* 24:16.
- [108] Giesy, J. P., Naile, J. E., Khim, J. S., Jones, P. D., Newsted, J. L. (2010): Aquatic toxicology of perfluorinated chemicals. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 1202, 1-52.
- [109] Conder, J.M., Hole, R.A., de Wolf, W., Russel, M.H., Buck, R.C. (2008): Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 42, 995–1003.
- [110] Moermond, C.T.A., Verbruggen, E.M.J., Smit C.E. (2010): (Environmental risk limits for PFOS. RIVM Report 601714013/2010.
- [111] Giesy, J. P., Naile, J. E., Khim, J. S., Jones, P. D., Newsted, J. L. (2010): Aquatic toxicology of perfluorinated chemicals. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 1202, 1-52.
- [112] Goosey, E.R. (2010): Towards understanding the fate of perfluoroalkyl compounds (PFCs) within urban environments: implications for human exposure. Ph.D. thesis, University of Birmingham.
- [113] OECD (2002): Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts. ENV/JM/RD(2002)17/FINAL.
- [114] Kommission Human-Biomonitoring (2009): Referenzwerte für Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) im Blutplasma. *Bundesgesundheitsblatt* (2009) Band 52 S. 878-885.
- [115] Liao, C., Wang, T., Cui, L., Zhou, Q., Duan, S., Jiang, G. (2009): Changes in synaptic transmission, calcium current, and neurite growth by perfluorinated compounds are dependent on the chain length and functional group. *Environ. Sci. Technol.* 43, 2099-2104.
- [116] Chang, E.T., Adami, H.O., Boffetta, P., Cole, P., Starr, T.B., Mandel, J.S. (2014): A critical review of perfluorooctanoate and perfluorooctanesulfonate exposure and cancer risk in humans. *Crit. Rev. Toxicol.* 44(S1), 1 – 81.
- [117] Bull, S., Burnett, N., Vassaux, K., Ashdown, L., Brown, t., Rushton, L. (2014): Extensive literature search and provision of summaries of studies related to the oral toxicity of perfluoroalkylated substances (PFASs), their precursors and potential replacements in experimental animals and humans. EFSA supporting publication EN-572.
- [118] Kommission Human-Biomonitoring (2009): Referenzwerte für Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) im Blutplasma. *Bundesgesundheitsblatt* (2009) Band 52 S. 878-885.
- [119] Olsen, G.W., Burris, J.M., Ehresman, D.J., Froehlich, J.W. Seacat, A.M., Butenhoff, J.L., Zobel, L.L. (2007): Half-life of serum elimination of perfluorooctanesulfonate, perfluorohexanesulfonate, and perfluorooctanoate in retired fluorochemical production workers. *Environ Health Perspect* 115, 1298-1305.
- [120] DIN EN 1568-3 Berichtigung 1:2010-07: Titel (deutsch): Feuerlöschmittel - Schaummittel - Teil 3: Anforderungen an Schaummittel zur Erzeugung von Schwerschäum zum Aufgeben auf nicht-polare (mit Wasser nicht mischbare) Flüssigkeiten; Deutsche Fassung EN 1568-3:2008, Berichtigung zu DIN EN 1568-3:2008-06; Deutsche Fassung EN 1568-3:2008/AC:2010.
-

- [121] Schroers, S. (2015): Einführung. PFC in Boden und Grundwasser: Erfassung, Erkundung und Sanierung. BEW, Duisburg, 22.02.2015 (Vortrag).
- [122] Moody, C. A., Hebert, G. N., Strauss, S. H., Field, J. A. (2003): Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a firetraining area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA. *Journal of Environmental Monitoring* 5, 341-345.
- [123] de Solla, S. R.; De Silva, A. O.; Letcher, R. J. (2012): Highly elevated levels of perfluorooctane sulfonate and other perfluorinated acids found in biota and surface water downstream of an international airport, Hamilton, Ontario, Canada. *Environment International* 39, 19-26.
- [124] Tuve, R.L., Jablonski, E.J. (1963): Method of extinguishing liquid hydrocarbon fires. US-Patent 3,258,423 A.
- [125] Place, B., Field, J.A. (2012): Identification of novel fluorochemicals in aqueous film-forming foams (AFFF) used by the US Military. *Environ. Sci. Technol.* 46, 7120-7127.
- [126] Houtz, E. F., Higgins, C. P., Field, J. A., Sedlak, D. L. (2013): Persistence of perfluoroalkyl acid precursors in AFFF-impacted groundwater and soil. *Environ. Sci. Technol.* 47, 8187-8195.
- [127] Bock, R., Pabon, M. (2009): Schaumlöschmittel. Rezepturen und Anwendungen in Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft. *s+s Report*, 17 (3), 31-33.
- [128] Herzke, D., Olsson, E., Posner, S. (2012): Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in consumer products in Norway – A pilot study. *Chemosphere* 980–987.
- [129] D’Agostino, L.A., Mabury, S.A. (2014): Identification of novel fluorinated surfactants in aqueous film forming foams and commercial surfactant concentrates. *Environ. Sci. Technol.* 121–129.
- [130] Hähnle, J. (2015): Chemie und Analytik von perfluorierten und polyfluorierten Tensiden (PFC) in Feuerlöschschaummitteln Kurs: PFC in Boden und Grundwasser – Erfassung, Untersuchung und Sanierung. BEW, Duisburg, 23.02.2015 (Vortrag).
- [131] <http://de.wikipedia.org/wiki/Tetrachlormethan>.
- [132] Rudolf, A. (2014): Umstellung auf fluorfreie Löschschäume an Flughäfen. Fluortenside in Löschschäumen – Einsatzfolgen und mögliche Alternativen. Workshop, 04.12.2013, Augsburg (Vortrag).
- [133] http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/loeschschaume/faq/index.htm.
- [134] Bock, R., Pabon, M. (2009): Schaumlöschmittel. Rezepturen und Anwendungen in Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft. *s+s Report*, 17 (3), 31-33.
- [135] 3M (2015): Umwelteigenschaften von Novec 1230 Feuerlöschmittel (Technische Informationen). <http://multimedia.3m.com/mws/media/7955140/3mtm-novectm-1230-fire-protection-fluid-environmental-char.pdf?fn=1230EnvChar.pdf>
- [136] Hessisches Ministerium des Innern und für Sport Leitfaden „Auswahl von Schaummitteln“.
- [137] Ratgeber „Fluorhaltige Schaumlöschmittel umweltschonend einsetzen“, gemeinsam herausgegeben von: Deutscher Feuerwehrverband e.V. (DFV), Bundesverband Technischer Brandschutz e.V. (bvfa) und Umweltbundesamt.
- [138] Capstone®-Produktinfoblatt.
[http://www2.dupont.com/Capstone/en_US/assets/downloads/Capstone\(R\)_4-I_K20131-1.pdf](http://www2.dupont.com/Capstone/en_US/assets/downloads/Capstone(R)_4-I_K20131-1.pdf)
- [139] Teng, H. (2012): Overview of the development of the fluoropolymer industry. *Appl. Sci.* 2, 496-512.
- [140] Herzke, S., Schlabach, M., Mariussen, E., Uggerud, H., Heimstad, E. (2007): A literature survey on selected chemical compounds. TA-2238/2007(NILU) Statens forurensningstilsyn (SFT), Oslo.
-

- [141] Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (2012): Technical paper on the identification and assessment of alternatives to the use of perfluorooctane sulfonic acid in open applications. UNEP/POPS/POPRC.8/INF/17.
- [142] OECD/UNEP Global PFC Group (2013): Synthesis paper on per- and polyfluorinated chemicals (PFCs). OECD, France.
- [143] Seidler, R. (2006): Harzimprägniertes Sicherheitspapier (2006) EP 1 783 273 A1
- [144] Smith, T.D. (1972): Functional fluid compositions containing perfluoro surfactants. US-Patent 3,679,587(Jul 25, 1972).
- [145] Ritter, S. K., (2010): Fluorochemicals go short. Chem. Eng. News 88, 12–17.
- [146] Wu, Y., Chang, V, W.-C. (2011): The effect of surface adsorption and molecular geometry on the determination of Henry's Law constants for fluorotelomer alcohols. J. Chem. Eng. Data 56 (8), 3442–3448.
- [147] Fowkes, F.M., Bollo, F. G. (1960): Jet Fuel Compositons. US-Patent 2,933,382 (Apr. 19, 1960).
- [148] Gordon, S.C. (2011): Toxicological evaluation of ammonium 4,8-dioxa-3H-perfluorononanoate, a new emulsifier to replace ammonium perfluorootanoate in fluoropolymer manufacturing, Reg. Tox. Pharm. 59, 64-80.
- [149] Hommeltoft, S.I., Miller, S.J., Pradhan, A. (2011): Process for producing a jet fuel. US-Patent 7,919,664 B2 (Apr. 5, 2011).
- [150] Jones Jr., W.R., Blerschenk, T.R., Juhlke, T.J., Kawa, H., Lagow, R.J. (1982): The Preparation of new perfluoroether fluids exhibiting excellent thermal-oxidative stabilities. NASA Technical Memorandum 87284.
- [151] Bantz, I., Klumbies, M., Schellartz, G., Valentin, I. (2011): PFC-Belastung nach einem Brandfall - Risikoabschätzung und Maßnahmen. Per- und polyfluorierte Verbindungen und kein Ende. Fachtagung, 24 - 25. Mai 2011, München, Bayrischen Landesumweltamt.
- [152] Bayerisches Landesamt für Umwelt (2011): Auswirkungen der Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) auf Regebogenforellen.
- [153] Berghof (2015): Pilotstudie: Berücksichtigung von Perfluorierten Tensiden in der Altlastenerfassung - Pilotstudie im Landkreis Sigmaringen.
- [154] Interviewergebnisse.
- [155] European Chemicals Agency (ECHA) (2013): Substance Name: Pentadecafluorooctanoic Acid (PFOA) - EC Number: 206-397-9 - CAS Number: 335-67-1. Member State Committee, support document for identification of Pentadecafluorooctanoic Acid (PFOA) as a substance of very high concern because of its CMR and PBT properties.
<http://echa.europa.eu/documents/10162/1b26b219-6783-4981-9acf-154d620937b4>.
-