



Umwelt- und Gewässerbelastungen durch Fluorchemikalien - Gefahr für unser Grundwasser?

PD Dr. habil. Thorsten Stahl

Abteilung IV – Landwirtschaft und Umwelt



2. Wiesbadener Grundwassertag, 22. September 2015

Von welchen Substanzen reden wir?

Stichworte Fluorchemikalien:

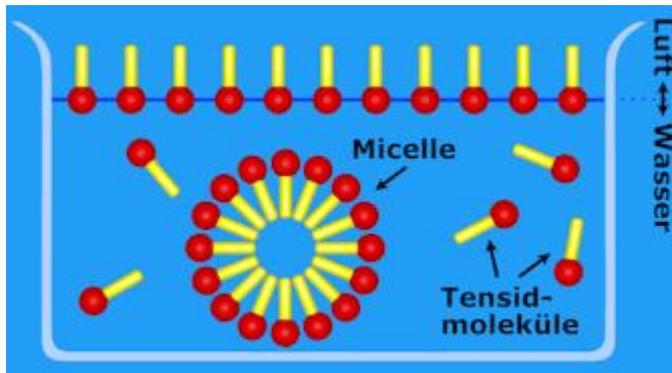
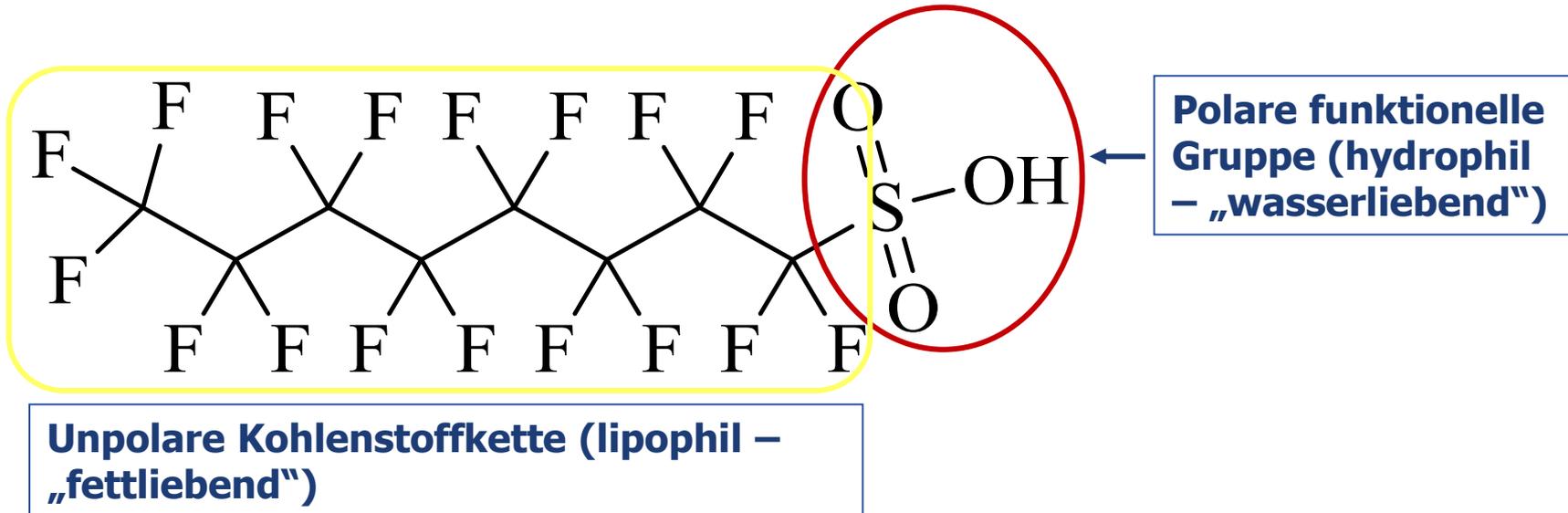
- Treibhausgase (Ozonschicht schädigend)
- Treibgase (z.B. Spraydosen)
- Kühlmittel (z.B. in Kühlschränke)
- FCKW (Fluorchlorkohlenwasserstoffe)

Poly- und perfluorierte Chemikalien:

„Synonyme“

- Perfluorierte Tenside (PFT) – „Spezialfall“ deutschsprachiger Raum
 - Perfluorierte Chemikalien (auch PFC) – über 350 Substanzen
 - Per- und Polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) – über 800?
- Mittlerweile international anerkannt!

Tensideigenschaft



„wasserliebend“ und „fettliebend“ in einem Molekül: „amphiphil“.

Waschvorgänge aller Art: Waschmittel für Waschmaschinen, Shampoos, Handseifen etc.

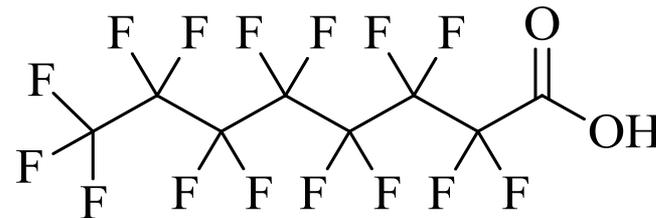
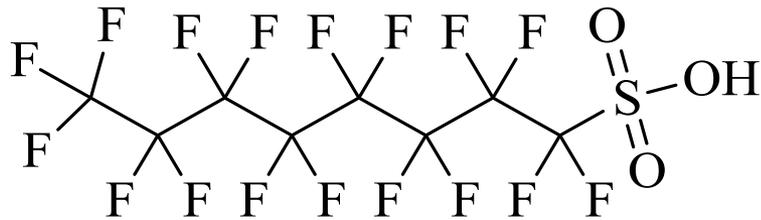
Eigenschaften von Perfluorierten Alkylsubstanzen*

- Verhalten sich chemisch-physikalisch wie „normale“ Tenside (oberflächenaktiv, amphiphil: siehe spätere Folie)

ABER:

- kommen nicht natürlich vor, anthropogener Ursprung
- chemisch sehr stabil, biologisch nicht abbaubar, persistent
- sind bis zu einer Kettenlänge bis 8 Kohlenstoffatome gut wasserlöslich
- ubiquitäres Vorkommen
- Hinweise auf Biomagnifikation und Bioakkumulation
- Nachweis in verschiedensten Matrices (siehe spätere Folie)

Die beiden so genannten Leitkomponenten*:



Perfluorooctansulfonsäure (PFOS)

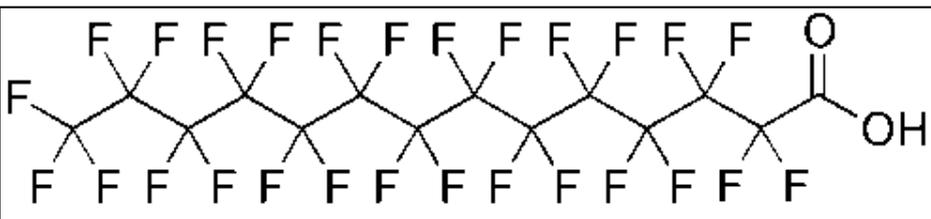
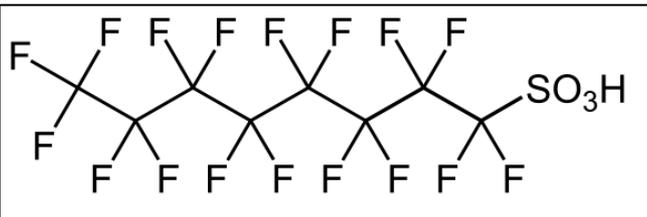
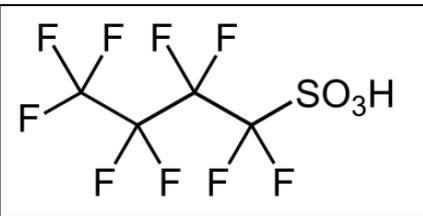
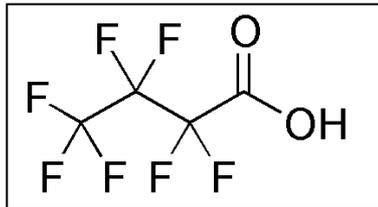
Perfluorooctansäure (PFOA)

*Leitkomponenten: Am häufigsten untersucht und toxikologisch bewertet.

- **PFOS und PFOA (und weitere perfluorierte Alkylsubstanzen) werden nach Inkorporation im Organismus nicht abgebaut und nur sehr langsam wieder ausgeschieden**
- **Im menschlichen Körper wurden nach Beendigung einer berufsbedingten Exposition Halbwertszeiten von etwa fünf (PFOS) beziehungsweise vier Jahren (PFOA) abgeschätzt****

**Olsen G, Ehresman D, Froehlich J, Burris J, Butenhoff J (2005) Evaluation of the half-life (t1/2) of elimination of perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorohexanesulfonate (PFHS) and perfluorooctanoate (PFOA) from human serum. Presentation at the 9th FLUOROS, International symposium on fluorinated alkyl organics in the environment, Toronto, Canada. Abstract book available at: <http://www.chem.utoronto.ca/symposium/fluoros/Flourosabstractbook.pdf>

Auswahl untersuchte Parameter (nach Kettenlänge)



Verbindung	Kürzel
Perfluorbutansäure	PFBA
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS
Perfluorpentansäure	PFPeA
Perfluorhexansäure	PFHxA
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS
Perfluorheptansäure	PFHpA
Perfluoroctansäure	PFOA
Perfluoroctansulfonsäure	PFOS
Perfluornonansäure	PFNA
Perfluordecansäure	PFDA
Perfluordecansulfonsäure	PFDS
Perfluorundecansäure	PFUnDA
Perfluordodecansäure	PFDoDA
Perfluortetradecansäure	PFTeDA

Nachweis von PFAS (beispielhaft):

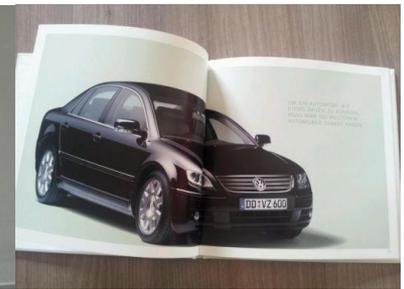
Matrix	Beispiele
Oberflächen-, Trink- Grund- und Regenwasser	Rhein, Ruhr, Möhne, Main, Elbe, Donau, Loire, Po, Laggio Maggiore, Pearl River, Great Lakes, Grundwassermess- programme z.B. HLUG
Sediment, Klärschlamm	USA, Deutschland
Aquatische Wirbellose, Aquatische Säuger, Fische, Aquatische Vögel	Algen, Muscheln, Austern, Flusskrebse, Krabben, Shrimps, Tintenfisch, Robben, Seelöwen, Walrosse, Otter, Delfine, Wale, Eisbären, Saibling, Stint, Barsch, Karpfen, Hecht, Forelle, Rotauge, Lachs, Brasse, Thunfisch, Makrele, Enten, Möwen, Pinguine
Amphibien und Reptilien	Frosch, Schildkröte
Terrestrische Vögel und Säuger	Adler, Albatrosse, Reiher, Krähen, Pelikane, Kormorane, Milane, Meisen, Störche, Biber, Nerze, Rehe, Gamsen, Füchse, Wildschweine, Rinder, Kaninchen, Panda
Nahrungsmittel	Fische, Getreide, Konserven, Eier, Rindfleisch, Schweinefleisch. Butter. Pommes Frites
Mensch	Vollblut, Plasma, Serum, Frauenmilch, Urin, Leber

Feuerlöschschäume



- Bilden dünnen Wasserfilm auf der Oberfläche brennbarer Flüssigkeiten
- Reduzieren das Austreten brennbarer
- Steigert Löschwirkung
- Verhindert Rückzündung

- Einsatz großer Mengen bei Großbränden (Reifenlager, Mineralöltanks) kann zu langfristiger Kontamination des Bodens und Wassers führen. Wasser, Schmutz und Fett abweisende Papiere



- Legale Ablagerung auf Deponien: Auswaschung ins Deponiesickerwasser. Illegale Entsorgung von Papierschlämmen auf landwirtschaftlich genutzte Flächen.

Galvanische Verchromung



- Schaumbildende Netzmittel für die Verchromung (Glanzverchromung, Kunststoffgalvanisierung, Vergoldung)
- Senken die Oberflächenspannung des Elektrolyten
- Verhinderung der Bildung von gesundheitsschädlicher Sprühnebel



➤ **Lange Zeit legale Einleitung der Abwässer in Vorfluter**
Antihafbeschichtungen (PFAS als Zwischenprodukte oder Hilfsstoffe)



Funktionskleidung und Imprägniersprays für Outdoor Kleidung



- Emissionen in flüssiger oder partikulärer Form vor allem herstellungsbedingt. In der Kleidung „eher“ geringe Konzentrationen

Reinigungsmittel, Farben, Lacke, Schuhpflege, Teppichimprägnierung...



- Einleitung (Produktion und Haushalt) ins Abwasser

Industrielle Einsatzgebiete (Auswahl)

Industriezweig	Verwendung (direkt/indirekt)
Fotografie	Fotoresistlacke und Antireflexbeschichtungen für fotolithografische Prozesse, Fotografische Beschichtungen von Filmen, Papieren und Druckplatten
Papier	Schmutz-, Fett- und Wasser abweisende Papiere, LM-Verpackungen
Möbel und Teppich	Imprägnierung, Polituren, Reinigungsmittel
Glas	Antifoggingmittel
Chipherstellung	Antistatika
Haushalt	Pfannenbeschichtung, Reinigungsmittel, Kleber, Farben, Lacke
Feuerwehr	Feuerlöschschäume
Landwirtschaft	Pestizide
Metall	Antischleiermittel für nichtdekoratives Hartverchromen und Netzmittel
Sport und Textil	Imprägnierungsmittel (z.B. Outdoorbekleidung, Schuhpflege), Skiwachs

- **Seit mehr als 60 Jahren im Einsatz**
- **Zahlreiche Einsatzgebiete und Anwendungsmöglichkeiten**
- **Dadurch bedingt: Viele potentielle Quellen für Gewässerbelastung**
 - **Industrie (z.B. Abwasser, partikuläre Emission)**
 - **Feuerwehren (Feuerlöschschäume, Reinigungsmittel)**
 - **Private Haushalte (z.B. Abwasser, Abfall)**
 - **Deponien (z.B. Deponiesickerwässer)**
 - **Klärschlammaufbringung**
 - **Bioabfall**

Historie „PFAS-Skandal“

- Frühjahr/Sommer 2006 eher zufällige Entdeckung durch Wissenschaftler des Bonner Uniklinikums in der Möhne

WDR.de Montag, 17.07.2006

URL: http://www.wdr.de/themen/gesundheit/2/pft_ruhr/060613.html
rubrikenstyle=gesundheit&rubrikenstyle=gesundheit

Schwer abbaubare Tenside im Trinkwasser gemessen

Möhne: Woher kommen die Schadstoffe?

Von Dorothee Bürkle

Die Forscher vom Hygiene-Institut der Uni Bonn waren überrascht: Sie untersuchten die Konzentration von schwer abbaubaren Schadstoffen entlang des Rheins. Da stießen sie auf auffällig erhöhte Werte an der Mündung der Ruhr.



Auffällige Konzentrationen in der Möhne gemessen

„Natürlich sind wir dieser Spur systematisch nachgegangen. Wir haben auch die Nebenflüsse der Ruhr untersucht und stellten fest, dass die Ursache wahrscheinlich in einer oder mehreren Punktquellen im Oberlauf der Möhne liegt,“ erklärt Harald Färber vom Institut für Hygiene und Öffentliche Gesundheit der Universität Bonn. In einigen Flussabschnitten haben die Forscher bis zu 50 mal so viel an so genannten perfluorierten Tensiden (PFT) gemessen wie zum Beispiel im Rhein bei Bonn.

WDR.de Donnerstag, 03.08.2006

URL: http://www.wdr.de/themen/gesundheit/2/pft_ruhr/060717.html
rubrikenstyle=gesundheit

PFT-Belastung im Sauerland weitet sich aus

Nach dem Fund der Industriechemikalie PFT auf einem Maistfeld bei Brilon und im Trinkwasser in Arnsberg sind die Behörden auf weitere belastete Felder gestoßen. „Es scheint sich auszubreiten“, sagte am Montag (17.07.06) der Abteilungsleiter Wasserwirtschaft des Kreises Soest, Norbert Hürtig. Es seien vier Felder am Oberlauf der Möhne in der Nähe von Rüthen belastet.

Der Schadstoff war über ein Düngemittel ins Trinkwasser gelangt. Der Hersteller des Düngers, ein Betrieb in der Nähe von Paderborn, hatte sein Produkt nach Bekanntwerden der Belastungen vom Markt genommen. Nun wurde bekannt, dass mehr als nur eine Charge des Düngers verschmutzt war. Der Dünger wird aus Abwasserklärschlamm der Lebensmittel-Industrie und Kalk gemischt. Da er bundesweit vertrieben wurde, sei damit zu rechnen, dass auch in anderen Regionen erhöhte Konzentrationen im Boden oder Wasser zu finden sind, sagte Hürtig.

In der in Arnsberg gelegenen Trinkwasser-Gewinnungsanlage „Möhnebogen“ sind unterdessen Aktivkohlefilter eingebaut worden. Perfluorierte Tenside (PFT) sind extrem stabile chemische Verbindungen, die unter anderem in Verpackungsmaterialien verwendet werden. Sie sind nur sehr schwer abbaubar und stehen im Verdacht, Krebs auslösen zu können. Ein Untersuchungsprogramm des Landes NRW soll klären, wie sich die Chemikalie im Boden und in den Gewässern verhält.

Wirbel um Biodünger

Im Fall einer möglichen Verunreinigung nordhessischer Felder mit schadstoffbelastetem Biodünger werfen die Grünen dem Umweltministerium Untätigkeit und Verharmlosung vor. Der Agrarexperte der Grünen-Landtagsfraktion, Martin Häusling, sprach von einem „Skandal“ und forderte, die Ernte der insgesamt betroffenen 484 Hektar großen Fläche vorerst nicht in den Handel zu bringen. Der Bauernverband gab eine gleich lautende Empfehlung an seine Mitglieder. Das Umweltministerium betonte hingegen, bislang gebe es für eine Belastung von Böden und Gewässern keine konkreten Hinweise.

Wiesbadener Tageblatt, 12.08.2006

Chemie im Fluss

Frankfurter Rundschau, 10.11.2006

Greenpeace findet hohe PFT-Belastung in bayerischem Wasser

BURGIKIRCHEN: Die Umweltschutzorganisation Greenpeace ist in Bayern möglicherweise einem Umweltskandal auf der Spur. Nach ihren Recherchen ist der Fluss Alz im Landkreis Altötting hochgradig mit der Chemikalie PFT (Perfluorierte Tenside) verseucht. Der von der Textilindustrie verwendete Stoff werde aus einem Industriegelände in Burgkirchen an der Alz in den Fluss geleitet, teilte Greenpeace mit. Aktivisten der Organisation pumpen das Chemie-Abwasser aufs Werksgelände zurück. Auch im Trinkwasser des Ortsteils Gendorf sind nach Greenpeace-Angaben PFT-Rückstände. Die Behörden müssten die Chemikalien-Einleitung sofort stoppen, forderte Greenpeace.

Nach Greenpeace-Angaben weisen die Wasserproben der in den Inn mündenden Alz die höchsten PFT-Werte auf, die jemals in einem deutschen Fluss gemessen wurden. Die PFT-Rückstände im Trinkwasser lägen über dem vom Umweltbundesamt empfohlenen Grenzwert.

Nach den Recherchen der Umweltschutzorganisation arbeitet zumindest das Unternehmen Dyneon, eine Tochter des US-Chemiekonzerns 3M, mit Fluorchemikalien. Ein Dyneon-Sprecher bestätigte in einer eigens einberufenen Pressekonferenz, dass sein Unternehmen PFT verwende. Es gebe aber keine Grenzwerte zur Einleitung von Rückständen der Chemikalie in Gewässer. DPA

Alle Schlagzeilen » Samstag, 25. November 2006

NetDoktor

Aus Tüte und Boden: Tenside machen Pommes ungesund

Berlin (dpp). Die Umweltschutzorganisation Greenpeace fordert angesichts des Nachweises von perfluorierten Tensiden (PFT) in Pommes Frites einen besseren Schutz der Verbraucher vor gefährlichen Chemikalien. Bei einer von Greenpeace in Auftrag gegebenen Untersuchung seien in Pommes-Probieren aus fünf deutschen Städten Spuren von Perfluoroktansäure und Perfluoroktansulfonat gefunden worden, wie die Organisation am Freitag in Hamburg mitteilte. Die Stoffe stehen im Verdacht, krebsfördernd zu sein. Greenpeace forderte Bundesumweltminister Sigmar Gabriel (SPD) auf, die «deutsche Blockadehaltung» bei den Verhandlungen zum neuen EU-Chemikaliengesetz REACH aufzugeben. Die perfluorierten Tenside könnten den Angaben zufolge etwa durch die Beschichtung der Pommes-Tüten oder über Klärschlämme im Boden in die Lebensmittel gelangt sein. Auch angesichts früherer PFT-Funde etwa in Gewässern in Nordrhein-Westfalen und Bayern sagte Greenpeace-Sprecherin Corinna Hölzel, Chemikalien könnten nicht angemessen kontrolliert werden. Sie forderte die Bundesregierung auf, die Industrie durch REACH zur Entwicklung sicherer Alternativen für gefährliche Chemikalien zu verpflichten. Die getesteten Proben waren den Angaben zufolge in Berlin, Hamburg, München, Dortmund und Dresden gekauft worden. In einem Fall seien auch tiefgefrorene Pommes untersucht worden. Die frittierten Kartoffelstäbchen waren in den vergangenen Jahren auch wegen zu hohen Acrylamidgehalts ins Visier von Gesundheitsbehörden geraten. REACH ist eine Verordnung zur Registrierung, Bewertung und Zulassung chemischer Stoffe soll am 13. Dezember vom Europäischen Parlament verabschiedet werden.

Süddeutsche Zeitung 9./10.12.2006

Alarm an der Alz

Umweltpolitiker fordern Verzehrsverbot für Fische

Von Heiner Eifern

Burgkirchen – Die Umweltschutzorganisation Greenpeace, die Grünen und die SPD fordern ein Verzehrsverbot für Fische aus der Alz. Denn nach der hohen Konzentration der Chemikalie Perfluoroktansäure (PFOS) im Abwasser einer Industrieanlage bei Burgkirchen weisen jüngste Untersuchungen nun auch eine ungewöhnlich hohe Belastung in Fischen nach. Umweltschützer und die Opposition werfen der Landesregierung deswegen Tatenlosigkeit vor. „Bis heute haben die Behörden keine Maßnahmen zum Schutz der Bevölkerung ergriffen. Wir fordern die Landesregierung auf, umgehend ihre Untersuchungen zu den Belastungen von Fischen zu veröffentlichen und Einschränkungen für den Verzehr festzulegen“, sagt Greenpeace-Sprecherin Corinna Hölzel. Ihre Organisation hat eine Barbe aus der Alz untersucht und deutliche Rückstände der Chemikalie gefunden, die im Verdacht steht, Krebs zu verursachen. Auch die umweltschützende Sprecherin der Grünen im Landtag, Ruth Paullig, findet das Verhalten des Umweltministeriums „unangenehm“. Bayern habe die Extremwerte in Deutschland und Europa. In der Alz wurde die höchste Konzentration in einem deutschen Fluss gemessen. Und ein Aal im Main hat sogar die höchste Konzentration eines Fisches in Europa aufgewiesen.“ Auch der Verbraucherschutzsprecher der SPD-Fraktion, Ludwig Wörner, hält das Aufbrechen von PFOS in Fischen und Wasser für so gravierend, „dass die Alz fischlos“ geschlossen werden. Die Firma Dyneon aus dem Industriepark Gendorf darf für eine Gemischnung des zuständigen Landratsamts Altötting im Jahr eine Tonne PFOS über das Abwasser in die Alz fließen lassen. Dieser Bescheid gilt aber erst seit wenigen Jahren. Ruth Paullig schätzt, dass in den 30 Betriebsjahren vor der Jahrtausendwende bis zu 22 Tonnen pro Jahr in den Fluss gelangten. Darüber hinaus macht sie sich auch Sorgen wegen der Blütwerte der Beschäftigten der Firma Dyneon. „Das sind alarmierend hoch.“ Das Landesamt für Umwelt, das die Untersuchungen an der Alz vornimmt, weist Kritik am schließenden Vorgehen zurück. „Wir sind nicht getrieben von einzelnen Untersuchungen. Wir führen repräsentative Untersuchungen zu den Werten, den Zustand des Wassers und der Fische durch“, sagt Sprecher Thomas Henschel. So will verriet er vorab: „Die Verzehrfähigkeit der Fische halten wir für nicht eingeschränkt.“ Die Alz ist der einzige Abfluss aus dem Chiemsee. Sie entsorgt am Nordufer bei Seebuck und mündet nach 63 Kilometern in der Nähe von Markt in den Inn. Vor vier Wochen hatte Greenpeace erstmals auf die Verunreinigung der Alz durch PFOS hingewiesen. Aufgrund ihrer fett- und wasserabweisenden Wirkung wird die Chemikalie insbesondere in der Verpackungs- und Textilindustrie eingesetzt.



teilen am gestrigen Freitag Warnschilder in der Alz auf, nach giftigen Chemikalien ergab. Foto: dpa

- Ursachen: „Bodenverbesserer“ (NRW, Hessen); Direktleinleiter (Bayern), etwas später dann auch „Schlagzeilen“ mit Feuerlöschschaum-Bezug

Fiktive Ausgangssituation: Düngermiete



Beispiel:
Stellen Sie sich vor,
Sie müssten den
Gehalt eines
Zuckerwürfels
aufgelöst in
folgenden Volumina
eindeutig
bestimmen.
Dann ergeben sich
die nebenstehenden
Konzentrationen

Veranschaulichung Konzentrationen



Prozent

1 Prozent ist ein Teil von 100, dies entspricht 10 Gramm pro Kilogramm, oder 1 Zuckerwürfel aufgelöst in 0,27 Litern (1 Zuckerwürfel in 1,5 Tassen Kaffee)



Promille

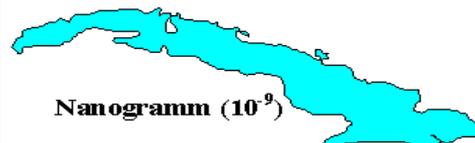
1 Promille ist ein Teil von 1000, dies entspricht 1 Gramm pro Kilogramm, oder 1 Zuckerwürfel aufgelöst in 2,7 Litern (1 Zuckerwürfel in 3 Flaschen)



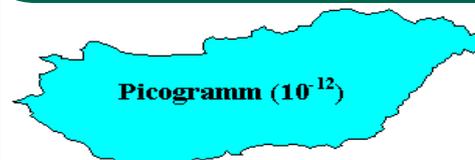
1 ppm (part per million) ist der einmillionste Teil eines Kilogramms (0,001 g/kg) oder 1 Zuckerwürfel aufgelöst in 2700 Litern (1 Zuckerwürfel in einem Tanklastzug)



1 ppb (part per billion) ist der einmilliardstel Teil eines kg, (0,000 001 g/kg) oder 1 Zuckerwürfel aufgelöst in 2,7 Millionen Lit. (1 Zuckerwürfel in einem Tanker)



1 ppt (part per trillion) ist der einbillionste Teil eines kg, (0,000 000 001 g/kg) oder 1 Zuckerwürfel aufgelöst in 2,7 Milliarden Lit. (1 Zuckerwürfel in der Östertal-Talsperre)



1 ppq (part per quadrillion) ist der einbilliardstel Teil eines kg, (0,000 000 000 001 g/kg) oder 1 Zuckerwürfel aufgelöst in 2,7 Billionen Litern (1 Zuckerwürfel im Starnberger See)

Ergebnisse Grund- und Oberflächenwasser*

<u>Oberflächenwasser</u>	PFBA	PFBS	PFPeA	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNA	PFDA	PFDoA	PFTeDA
Anzahl untersuchter Proben	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
Anzahl Befunde > BG	25	23	23	26	23	23	29	27	25	19	0	1
MW [ng/L]	35	7	78	141	12	31	33	48	3	3	-	1
Median [ng/L]	12	7	7	11	5	5	20	17	2	2	-	1
<u>Grundwasser</u>	PFBA	PFBS	PFPeA	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNA	PFDA	PFDoA	PFTeDA
Anzahl untersuchter Proben	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
Anzahl Befunde > BG	26	11	14	21	19	15	40	32	3	2	1	1
MW [ng/L]	10	4	10	13	5	6	14	10	3	1	2	3
Median [ng/L]	3	2	8	4	2	2	3	3	5	1	2	3

*: Angegeben sind nur Verbindungen, bei denen wenigstens ein Wert > BG von 1 ng/L gefunden worden ist

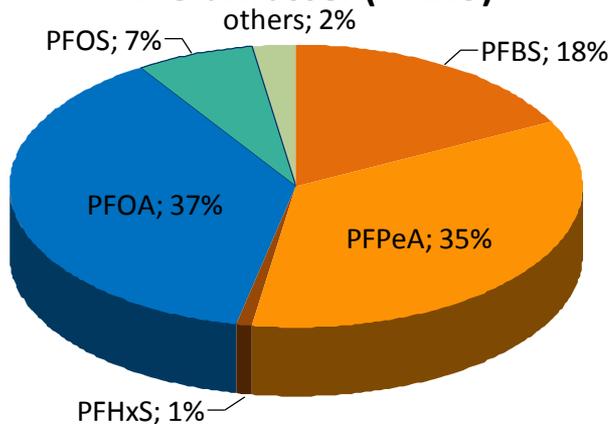
UBA: Lebenslang gesundheitlich duldbarer Leitwert für alle Bevölkerungsgruppen: ≤ 300 n/l Summe PFOA und PFOS

Ergebnisse Mineral-, Quell- und Rohwasser

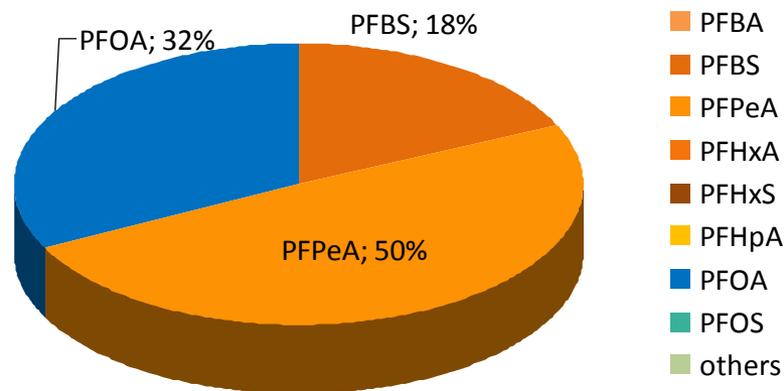
<u>Natürliches Mineralwasser</u>	PFBA	PFBS	PFPeA	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNA	PFDA	PFDoA	PFTeDA
Anzahl untersuchter Proben	n.b.	119	119	119	119	119	119	119	119	119	119	n.b.
Anzahl Befunde > BG	n.b.	19	33	0	1	0	31	11	2	0	0	n.b.
Max [ng/L]	n.b.	13,3	7,8	-	1,4	-	3,7	6,0	3,3	-	-	n.b.
Median [ng/L]*	n.b.	2,6	1,7	-	1,4	-	1,6	1,5	3,0	-	-	n.b.
<u>Quellwasser</u>	PFBA	PFBS	PFPeA	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNA	PFDA	PFDoA	PFTeDA
Anzahl untersuchter Proben	n.b.	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	n.b.
Anzahl Befunde > BG	n.b.	1	4	0	1	0	4	0	0	0	0	n.b.
Max [ng/L]	n.b.	3,2	4,5	-	1,4	-	7,4	-	-	-	-	n.b.
Median [ng/L]	n.b.	3,2	2,3	-	1,4	-	1,4	-	-	-	-	n.b.
<u>Rohwasser</u>	PFBA	PFBS	PFPeA	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNA	PFDA	PFDoA	PFTeDA
Anzahl untersuchter Proben	n.b.	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	n.b.
Anzahl Befunde > BG	n.b.	3	9	0	0	0	6	0	0	0	0	n.b.
Max [ng/L]	n.b.	10,0	9,7	-	-	-	1,6	-	-	-	-	n.b.
Median [ng/L]	n.b.	2,9	2,4	-	-	-	1,1	-	-	-	-	n.b.

*: Median der Werte > Bestimmungsgrenze (je Komponente 1 ng/L)

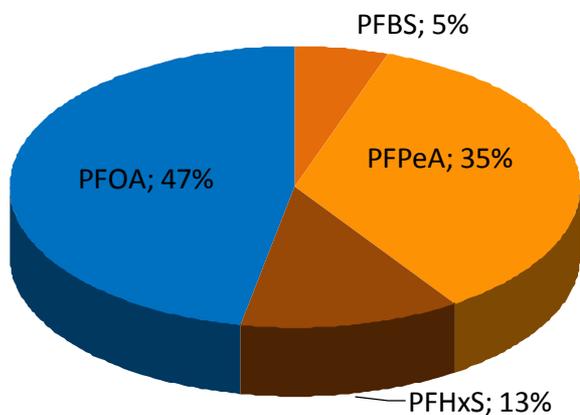
Mineralwasser (n=119)



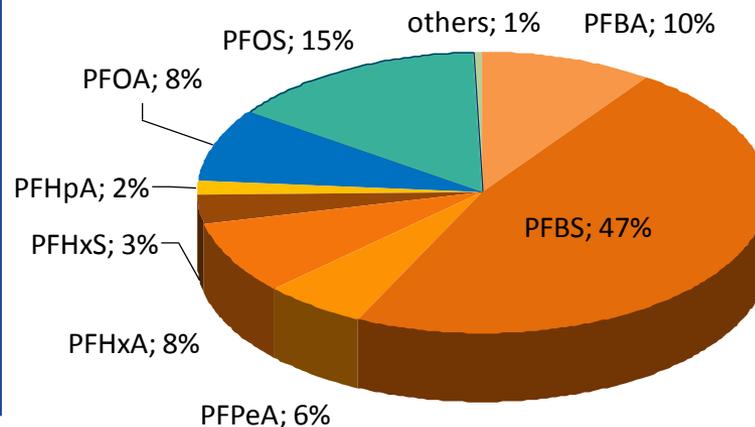
Rohwasser (n=14)



Quellwasser (n=18)



Trinkwasser (n=26)



Einordnung der Messwerte

Matrix**	Summe PFOA und PFOS (Angaben in ng/L)
Trinkwasser Südkorea	7 – 108
Trinkwasser Deutschland (NRW nach „Belastung“)	< 1 – 208
Trinkwasser Deutschland („Referenzmessungen“)	< 1 – 7
Leitungswasser Japan	< 1 – 39
Leitungswasser Kanada, China, BRD, Schweden, Thailand	< 1 – 111
Oberflächenwasser Deutschland (NRW nach „Belastung“)	11 – 37.100
Oberflächenwasser Deutschland (Rhein, Main, Lahn, Nahe, Ahr, Sieg, Wupper usw.)	< 1 – 57
Offener Ozean	18 – 620
Regenwasser	< 1 – 90
Michigan Grundwasser (nähe Feuerwehrrübungsplatz)	4.000 – 215.000
Mittelwert Deponiesickerwasser	2.380

*: Da sich die meisten Untersuchungen auf die beiden so genannten Leitkomponenten beziehen, wird dies bei der Einordnung berücksichtigt

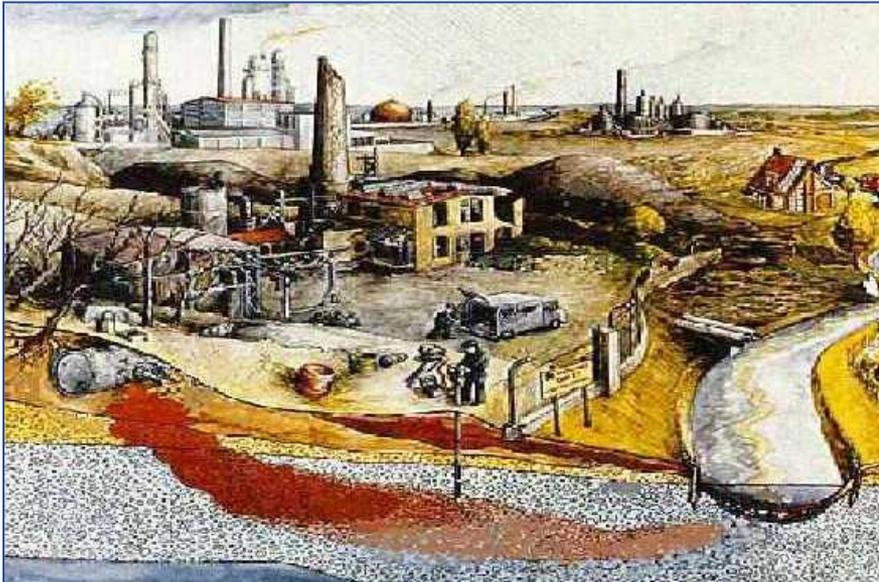
** : Ergebnisse entnommen aus: Masterarbeit (Literaturarbeit) Sandy Falk, Universität Gießen, 2008

Gesundheitliche Trinkwasserhöchstwerte unterschiedlicher Kategorien für PFAS gemäß Umweltbundesamt (Stand 10/2009)

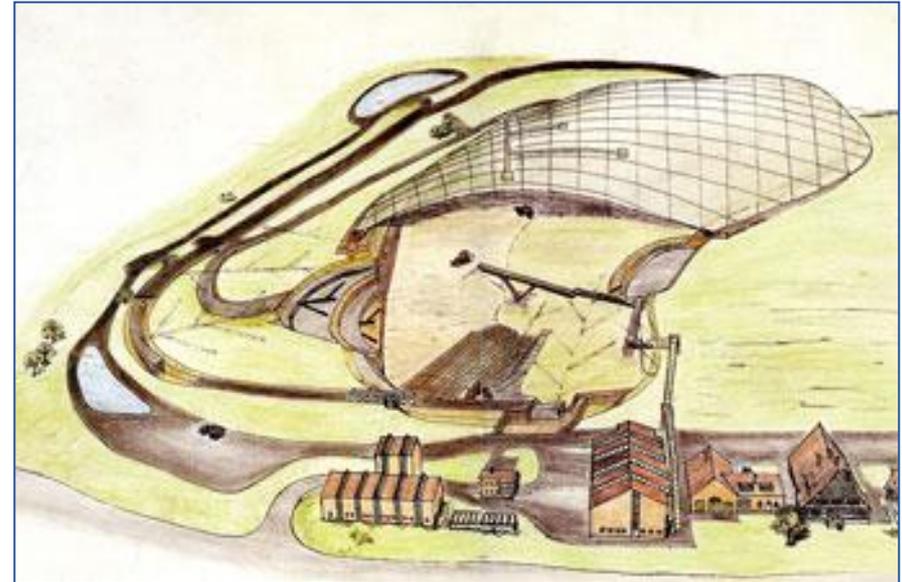
Parameter	Allg. Vorsorgewert VW [ng/L] (gilt als allgemeine Zielvorgabe für Rohwasser, Trinkwasser und Gewässer)	Gesundheitlicher Orientierungswert für das Trinkwasser (GOW) [ng/l](gilt jeweils vorläufig, bis ein LW existiert)	Gesundheitlich lebenslang duldbarer Trinkwasserleitwert (LW) [ng/L] (toxikologisch abgeleiteter Wert)	Additionsregel
PFOA+PFOS	$\leq 100^1$	---	300	1.000 ²
PFBA		---	7.000	
PFBS		3.000	(Noch nicht vorhanden)	
PFPeA		3.000		
PFPeS		1.000		
PFHxA		1.000		
PFHxS		300		
PFHpA		300		
PFHpS		300		

^{1,2}: Erklärung der Fußnoten: Siehe Extra-Folie im Anhang

Deponien – Verlagerung von PFAS in das Wasser und die Effektivität von Reinigungsstufen einer Deponiekläranlage



Quelle: http://www.landkreis-schweinfurt.de/umweltamt/bilder/Altlast_Grafik_Verweise.jpg



Quelle: <http://www.bio-reaktor.eu/media/layout/Deponie1.jpg>

- **Potenzielle Quelle für Umweltkontaminanten**
- **Steigende Anzahl von Publikationen mit PFAS-Bezug**

PFAS-Gehalte (in µg/L) im Deponiesickerwasser einer Deponie

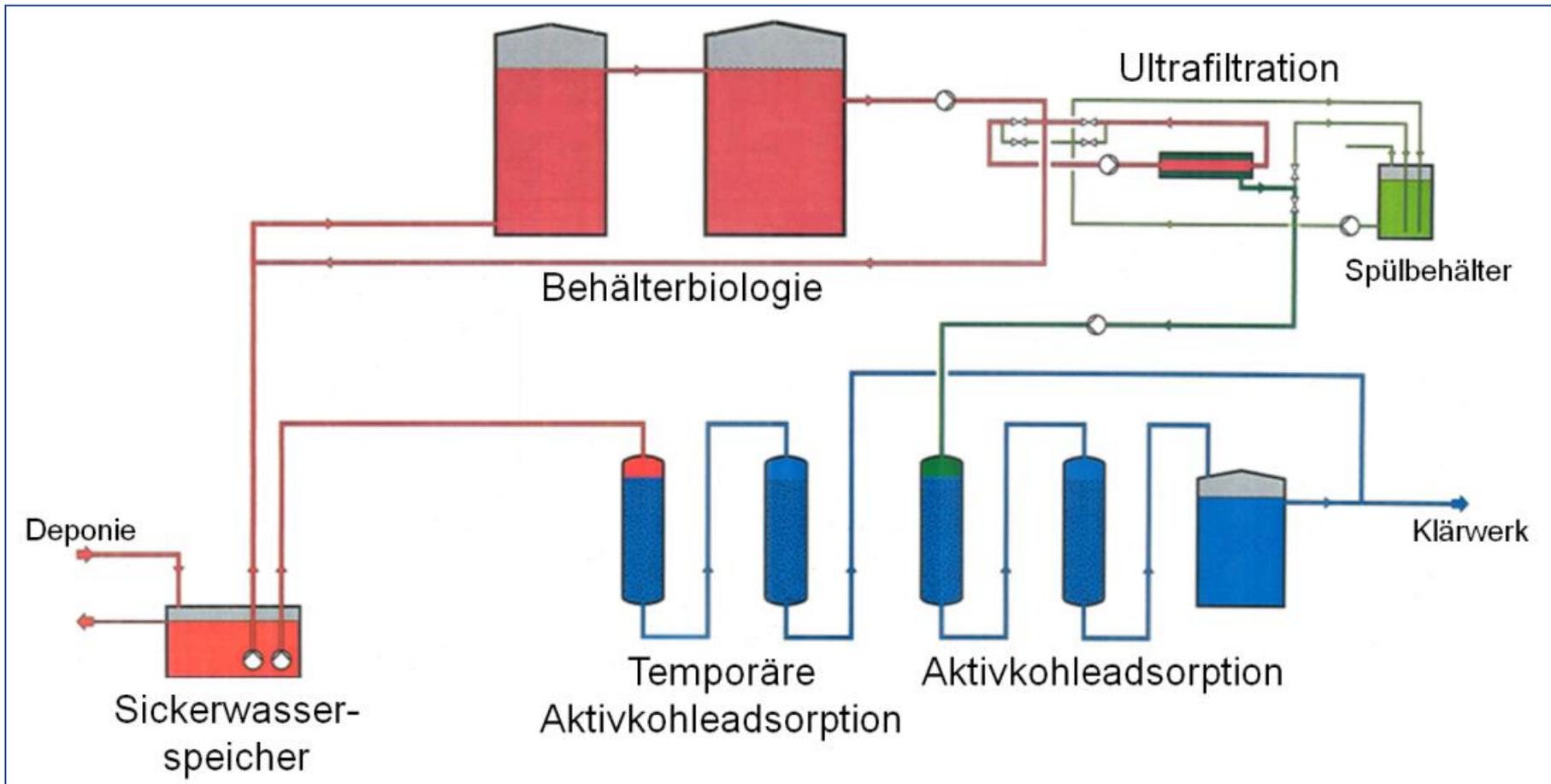
Verbindung*	Abkürzung	Messwert [ng/L]
Perfluorbutansäure	PFBA	1.300
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	5.800
Perfluorpentansäure	PFPeA	400
Perfluorhexansäure	PFHxA	1.200
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	200
Perfluorheptansäure	PFHpA	500
Perfluoroctansäure	PFOA	4.300
Perfluoroctansulfonsäure	PFOS	8.900
Perfluornonansäure	PFNA	1.200
Perfluordekansäure	PFDA	1.900
Perfluorundekansäure	PFUnDA	200
Summe PFAS		25.900 ng/Liter

*: Angegeben sind nur die Substanzen mit Werten > BG (100 ng/L)

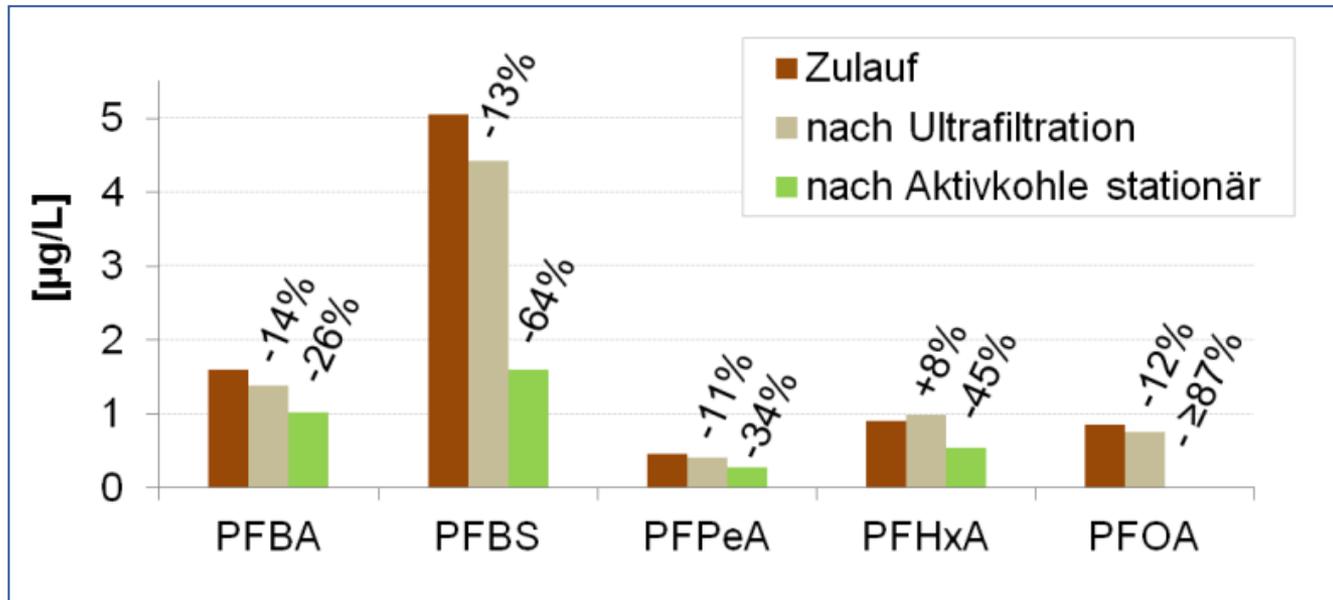
Weiterführende Untersuchungen

- **Bei den Messungen handelt es sich um eine Momentaufnahme**
- **Messung von Rohwasser – einige Fragen ungeklärt**
- **Projekt zusammen mit einer Deponie**
 - **Laufzeit: 2 Jahre (Start 01.01.2011)**
 - **Parallele Messung vor/nach verschiedenen Sickerwasserbehandlungen**
 - ✓ **Wasser Anlagenzulauf (=Deponieablauf, Sammelbecken)**
 - ✓ **Belebtschlamm Denitrifikation**
 - ✓ **Belebtschlamm Nitrifikation**
 - ✓ **Rückführschlamm nach Ultrafiltration**
 - ✓ **Wasser nach Ultrafiltration (UF) (=Wasser vor Aktivkohlefilter)**
 - ✓ **Wasser nach Aktivkohle (stationär)**

Kläranlagenschema der Deponie



Reinigungswirkung der einzelnen Stufen*



- Aus den Ergebnissen konnte berechnet werden, dass im Jahr 2011 ca. 2,7 kg PFAS über das Deponiesickerwasser emittiert wurden,
- Ohne die Ultrafiltration und Aktivkohlefilterung wären es 8,4 kg gewesen.
- Die Reinigungswirkung für kurzkettige PFAS ist nur gering effizient.
- Kurzkettige PFAS machen 100 % der „Gesamtbelastung“ des emittierten Deponiesickerwassers aus.

* : berücksichtigt werden die Stufen Ultrafiltration und Aktivkohle stationär. Untersucht wurden 14 PFAS. Die PFAS, die nicht in der Grafik abgebildet sind, lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze (Zulauf)

Fazit 1

- **PFAS-haltige Abfälle werden möglicherweise seit Jahrzehnten legal auf Deponien abgelagert**
- **PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser wahrscheinlich abhängig von der Menge und Art der Niederschlagsereignisse – unterschiedliche Ergebnisse in unterschiedlichen KWs**
- **Retention im/am Boden respektive Sickergeschwindigkeit abhängig von Kettenlänge und funktioneller Gruppe**
 - **Kurzkettige passieren den Boden deutlich schneller im Vergleich zu den Langkettigen**

Fazit 2

- ggf. Umbau von Vorläuferverbindungen z.B. Telomeralkoholen zu Zielkomponenten in Deponie/in Kläranlagen
- „Aufkonzentrierung“ langkettiger PFAS im Klärschlamm durch Klärschlammprozessierung möglich
- Untersuchungen (Bodenpassage PFAS nach Aufbringung PFAS-haltiger „Bodenverbesserer“) im Feld spiegeln die Ergebnisse des Laborversuchs sehr gut wieder
- Übergang von PFAS ins Grundwassers/Oberflächenwassers ist nach vorliegenden Ergebnissen als evident anzusehen
- Produktion in anderen Ländern fortgeführt – „Re-Import“ von verschiedenen PFAS?

Humane PFAS-Belastung

- Die humane innere PFAS Belastung resultiert im Wesentlichen aus der Aufnahme von Lebensmitteln pflanzlicher sowie tierischer Herkunft inklusive Trink- und Mineralwasser

Ergebnisse Blutplasma-Untersuchungen (Angaben in µg/L) aus Bayern*

	Anzahl	PFOS		PFOA	
Geschlecht		Median	Min-Max	Median	Min-Max
weiblich	168	10,9	2,5 - 30,7	4,8	1,5 – 16,2
männlich	188	13,7	2,1 - 55,0	5,7	0,5 – 19,1
Alter (Jahre)		Median	Min-Max	Median	Min-Max
14-30	55	9,5	3,5 – 27,2	4,2	2,4 – 8,2
31-45	61	11,9	2,5 – 23,9	5,2	1,5 – 11,1
46-67	52	12,5	4,3 – 30,7	5,2	2,0 – 16,2

*Fromme H, Midasch O, Twardella D, Angerer J, Boehmer S, Liebl B: Occurrence of perfluorinated substances in an adult German population in southern Bavaria. Int Arch Occup Environ Health (2007) 80(4), 313-319

Aktueller denn je:

- **Die Aufnahme von PFOS zu den prioritären Stoffen erfolgte mit der Verabschiedung der Richtlinie über Qualitätsnormen von Wasser durch das Europaparlament am 17.06.2008**
- **Aufnahme von PFOS in die POP-Verordnung (POP: Persistent Organic Pollutants)**
- **Düngemittelverordnung (gültig seit 01.01.2010):
Perfluorierte Tenside: 0,05 mg/kg Trockensubstanz**
- **Klärschlammverordnung (Novellierung, 2. Arbeitsentwurf vom 06.09.2010) :
Perfluorierte Tenside als Summe von PFOA und PFOS
ab 01.01.2012 – 0,1 mg/kg Trockensubstanz**
- **TDI – Tolerable Daily Intake (CONTAM - 2008) Nahrung
PFOS: 0,15 µg/kg Körpergewicht und Tag
PFOA: 1,5 µg/kg Körpergewicht und Tag**

PFAS - Gefahr für unser Trinkwasser?

- Nachweis in nahezu allen wässrigen Matrices
- Sehr „mobil“ in wässrigen Matrices: Hauptverbreitungsweg
- Chemisch/physikalisch sehr stabil – verbleiben in der Umwelt (Ozean als „Senke“ für die Verbindungen?)
- In der Nähe von „Hot-Spots“: teilweise sehr hohe Konzentrationen insbesondere in wässrigen Matrices
- „Hintergrundbelastung“ vergleichsweise gering
- (Derzeit) wenige Kenntnisse über die Toxizität vor allem der kürzeren PFAS nach Aufnahme (Zeitraum???) über das Trinkwasser
- Nicht alle Trinkwasser-Reinigungstechniken sind geeignet, um vor allem die kürzeren PFAS effizient zu entfernen (Kostenfrage?)



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Kontakt:

Landesbetrieb Hessisches Landeslabor
Abteilung IV – Landwirtschaft und Umwelt
PD Dr. rer. nat. habil. Thorsten Stahl
Glarusstr. 6
65203 Wiesbaden
Email: thorsten.stahl@lhl.hessen.de



ANHANG:

rein informativ

Erklärung zur Folie: Gesundheitliche Trinkwasserhöchstwerte unterschiedlicher Kategorien für PFAS gemäß Umweltbundesamt (Stand 10/2009)

¹ Der Wert von = 100 ng/L dient dem Reinheitsanspruch gemäß DIN 2000 für Trinkwasser sowie dem hygienischen Prinzip der Minimierung vermeidbarer Belastungen im Trinkwasser unter Bezug auf § 6(3) der Trinkwasserverordnung (*TrinkwV 2001*) und auch der rechtlichen Konkretisierung des ALARA-Prinzips (*As Low As Reasonably Achievable*). Nach dem ALARA-Prinzip soll der Gehalt einer Substanz, die aufgrund ihrer Eigenschaften ein gesundheitliches Risiko für den Verbraucher darstellen kann, in einem Lebensmittel (hier: Trinkwasser, Trinkwasserressource) so weit minimiert werden, wie dies „vernünftigerweise“ möglich ist.

² Stoffsumme: Zunächst ist für jede einzelne Komponente der Quotient aus gemessener Konzentration und dem zugehörigen, stoffspezifischen GOW bzw. LWTW zu errechnen. Wenn danach als Summe aller Quotienten ein Wert von „kleiner oder gleich 1“ erhalten wird, wird das betreffende Trinkwasser als lebenslang gesundheitlich duldbar bezeichnet. Bei Summen „größer 1“ ist dies dagegen nicht der Fall, wohl aber möglicherweise für kürzere als lebenslange Zeiträume.

Ausgewählte eigene Publikationen zum Thema

- Goeritz I, Falk S, Stahl T, Schäfers C, Schlechtriem C: Biomagnification and tissue distribution of perfluoroalkyl substances (PFASs) in market-size rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ Toxicol Chem* 2013 May 18. doi: 10.1002/etc.2279
- Stahl T, Falk S, Brunn H: PFC – Anthropogen, ubiquitär und persistent. *GIT Labor-Fachzeitschrift*, 57. Jahrgang, April 2013, 222-225
- Stahl T, Riebe RA, Falk S, Failing K, Brunn H, 2013: A long-term lysimeter experiment to investigate the leaching of perfluoroalkyl substances (PFASs) and the carryover from soil to plants – Results of a pilot study. *J. Agric. Food Chem.* 2013, 61(8), 1784-1793
- Gellrich V, Brunn H, Stahl T: Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Mineral Water and Tap Water. *Journal of Environmental Science and Health* 2013, 48(2), 129-135
- Schaaf H, Falk S, Schäfer J, Georgii S, Stahl T: PFT-Gehalte in hessischen Klärschlamm und Bioabfällen – Ergebnisse im Rahmen des Vollzugs der Düngemittelverkehrskontrolle. *VDLUFA Kongressband 2012, Passau* 417-428
- Falk S, Brunn H, Schröter-Kermani C, Failing K, Georgii S, Kathrin K, Stahl T: Temporal and spatial trends of perfluoroalkyl substances in liver of roe deer (*Capreolus capreolus*). *Environmental Pollution* 2012, 172, 1-8
- Stahl T, Gellrich V, Brunn H: PFC Contamination of Groundwater and Drinking Water. *Water and Waste, Special Edition*, May 2012, 18-20
- Gellrich V, Stahl T, Knepper TP: Behavior of perfluorinated compounds in soils during leaching experiments. *Chemosphere* 2012, 87(9) 1052-1056
- Stahl T, Falk S, Failing K, Berger J, Georgii S, Brunn H: Perfluorooctanoic Acid and Perfluorooctane Sulfonate in Liver and Muscle Tissue from Wild Boar in Hesse, Germany. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* (2012) 62(4), 696-703
- Stahl T, Mattern D, Brunn H: Toxicology of perfluorinated compounds. *Environmental Sciences Europe* 2011, 23:38 doi:10.1186/2190-4715-23-38
- Stahl T, Falk S, Berger J, Georgii S: Chlororganische und Perfluorierte Verbindungen in Wildschweinen – aktuelle Untersuchungsergebnisse aus Hessen. Abstractband zum 47. Wissenschaftlichen Kongress. Deutsche Gesellschaft für Ernährung. *Proc. Germ. Nutr. Soc.*, Vol. 14 (2010), S.12. ISBN 978-3-88749-219-9
- Stahl T, Brunn H: Aufnahme Perfluorierter Tenside (PFT) mit der Nahrung? *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* 2009, 105 (1), 6-18
- Stahl T, Heyn J, Thiele H, Hüther J, Failing K, Georgii S, Brunn H: Carry Over of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from Soil to Plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 2009 57(2), 289-98
- Heyn J, Stahl T, Georgii S: Vegetationsversuche zur Aufnahme perfluorierter Tenside (PFT) in landwirtschaftliche Kulturpflanzen. *Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten, Kongressband 2008 Jena, VDLUFA-Schriftenreihe Band 64.* Seiten 603-611. ISBN 978-3-941273-05-4
- Stahl T, Ackmann R, Georgii S, Wohlfarth R, Brunn H Perfluorierte Tenside - Verwendung, Vorkommen und Aufnahme mit Trinkwasser und Nahrung. *Ernährung* (2007)1 (1), 27-35