

Fluorchemikalien: Langlebig, gefährlich, vermeidbar

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	3
Abstract	4
Empfehlungen und Forderungen des BUND	5
Erläuterung und Begründung der Empfehlungen und Forderungen	8
1. Eigenschaften, Vorkommen, Anwendungen	8
• Was sind PFAS?	8
• Welche technischen Eigenschaften haben PFAS?	8
• Weshalb sind PFAS ein Problem für die Umwelt?	8
• Weshalb sind PFAS ein Problem für die menschliche Gesundheit?	10
• Wofür werden PFAS verwendet?	12
• Was geschieht mit PFAS-haltigen Abfällen?	14
• Wo werden PFAS in Mensch und Umwelt gefunden?	14
2. Regelungen und Grenzwerte	18
• Globale Ebene	18
• Europäische Ebene	19
• Nationale Ebene	20
• Grenz- und Richtwerte für PFAS: Deutliche Absenkung nach Neubewertung	20
3. Analytik und Monitoring	23
4. Altlasten mit PFAS	23
5. Forschungsbedarf	26
Annex A: Analytik von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)	27
• 1. Analytik von PFAS-Einzelsubstanzen	27
• 2. Bestimmung von Summenparametern	28
• 3. Vollständigkeit der Extraktion von PFAS	30
Literatur	32
• Weiterführende Literatur	40

Gefördert von:

Dieses Projekt wurde gefördert durch das Umweltbundesamt und das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit. Die Mittelbereitstellung erfolgt auf Beschluss des Deutschen Bundestages.

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

Zusammenfassung

PFAS sind nicht-aromatische, organische Chemikalien, bei denen die Wasserstoffatome in der Kohlenstoffkette ganz (perfluoriert) oder größtenteils (polyfluoriert) durch Fluoratomer ersetzt sind. Mindestens 4.700 Stoffe zählen zu dieser Stoffgruppe. Allen diesen Chemikalien ist gemeinsam, dass sie auf natürlichem Wege nur sehr langsam und nicht vollständig abgebaut werden und daher Jahre bis Jahrzehnte in der Umwelt verbleiben. PFAS – die bekanntesten Vertreter sind PFOA (Perfluorooctansäure) und PFOS (Perfluorooctansulfonsäure) – haben besondere technische Eigenschaften: Sie sind z. B. nicht nur wasser- sondern auch öl- und schmutzabweisend. Sie werden vielfältig verwendet, zum Beispiel in Textilien, Lebensmittelverpackungen, Schaumlöschmitteln, Schmierstoffen und auch als Wirkstoffe in Pestiziden und Arzneimitteln. Von einigen PFAS ist bekannt, dass sie bei äußerst niedrigen Konzentrationen chronisch toxisch sind, z. B. schädigen sie das Immunsystem und die Funktion der Schilddrüse. Für Lebensmittel hat deshalb die EFSA¹ eine wissenschaftliche Stellungnahme veröffentlicht, dass die Summe von vier verbreiteten PFAS die Dosis von nur 4,4 ng je Kilogramm Körpergewicht und Woche nicht überschreiten soll. Auch für die Umwelt stellen die PFAS eine besondere Gefahr dar. Sie sind nicht nur extrem persistent, sondern zahlreiche Vertreter reichern sich auch in Organismen an (Bioakkumulation) und/oder sind so mobil, dass sie sich rasch ausbreiten und auch in weit abgelegenen Regionen nachgewiesen werden. PFOA und PFOS sind deshalb in der Stockholm-Konvention als persistente organische Schadstoffe (POPs) eingestuft und mit dem Ziel eines weltweiten völligen Verbots geregelt. Andere Vertreter sind auf europäischer Ebene gesetzlich beschränkt. Die Vielfalt der PFAS ermöglicht aber immer wieder ein Ausweichen auf andere PFAS, die weniger gut untersucht und deshalb noch nicht reguliert sind.

Der bisherige Gebrauch von PFAS führte zu verbreiteten Kontaminationen von Gewässern und Böden. Beispielsweise finden wir auf fast allen zivilen und militärischen Flugplätzen gravierende Altlasten, da Fluorchemikalien in Schaumlöschmitteln bei Feuer-

löschübungen und -einsätzen verwendet wurden. Die Folgen sind Grundwasserverunreinigungen, die häufig auch Trinkwassergewinnung gefährden. Sanierungen sind extrem schwierig und häufig wenig effektiv; denn PFAS lassen sich aus Wasser und Boden nur schwer wieder entfernen. Das Ausmaß der Umweltbelastungen mit PFAS lässt sich heute oft nur schätzen. Die zum Monitoring erforderliche Analytik bei sehr niedrigen Konzentrationen befindet sich noch in der Entwicklung und ist nicht in der Lage, die Vielfalt der verwendeten PFAS zu erfassen.

PFAS sind ‚Forever chemicals‘ (ewige Chemikalien). Selbst bei der Verbrennung sind sehr hohe Temperaturen erforderlich, damit sich diese Verbindungen vollständig zersetzen. Um eine weitere, ansteigende Kontamination der Umwelt zu verhindern, sind deshalb einschneidende Maßnahmen notwendig.

Dieses Hintergrundpapier fasst die Empfehlungen und Forderungen des BUND zusammen. Es begründet diese Forderungen ausführlich mit einer Erläuterung der Eigenschaften, der Anwendungen und des Vorkommens der PFAS, einer Darstellung der Regelungen, der Grenz- und Richtwerte sowie einer Vorstellung der Analytik dieser Chemikalien. Altlasten mit PFAS und Möglichkeiten zu ihrer Sanierung sowie der bestehende Forschungsbedarf werden genannt.

¹ European Food Safety Agency

Abstract

PFAS are non-aromatic, organic chemicals in which the hydrogen atoms in the carbon chain are replaced entirely (perfluorinated) or largely (polyfluorinated) by fluorine atoms. At least 4,700 substances belong to this group of substances. All these chemicals have in common that their environmental degradability is fairly slow and very limited and therefore remain resistant for years to decades. PFAS – the best-known representatives are PFOA (perfluorooctanoic acid) and PFOS (perfluorooctanesulfonic acid) – have particular technical properties: for example, they are not only water-repellent but also oil- and dirt-repellent. They are used in a variety of applications, for example in textiles, food packaging, fire-fighting foams, lubricants and they are used as well as active ingredients in pesticides and pharmaceuticals. Some PFAS are known to be chronically toxic at extremely low concentrations, e.g. they affect the immune system and disrupt the thyroid function. For food, EFSA² has therefore published a scientific opinion on a safety threshold that the sum of four common PFAS should not exceed the dose of only 4.4 ng per kilogram of body weight per week. PFAS also pose a particular risk to the environment. Not only are they extremely persistent, but numerous representatives also accumulate in organisms (bioaccumulation) and/or are so mobile that they spread rapidly and are detected even in remote regions. PFOA and PFOS are therefore listed as persistent organic pollutants (POPs) in the Stockholm Convention and have been agreed for global elimination. Other representatives are legally restricted at the European level. However, the diversity of PFASs always allows for an evasion to other PFAS that are less intensively studied and therefore not yet regulated.

The use of PFAS in the past did result in widespread contamination of waters and soils. For example, nearly at all civilian and military airfields we find serious legacy contamination because fluorochemicals were used in foams during firefighting exercises and operations. They resulted in groundwater contamination that often threatens drinking water supplies. Remediation is extremely difficult and often ineffective

because PFAS are difficult to remove from water and soil. The extent of environmental contamination with PFAS can often only be estimated. The analytics required to monitor at very low concentrations are still under development and are not capable of capturing the diversity of PFAS used.

PFAS are 'forever chemicals'. Even when being incinerated for disposal, very high temperatures are required for these compounds to decompose completely. Therefore, drastic measures are necessary to prevent further increasing contamination of the natural environment.

This background paper comprises recommendations and demands of BUND/FoE Germany followed by the justification of these demands with an explanation of the properties, the applications and the occurrence of PFAS, a presentation of the regulations, the limit and guideline values as well as a presentation of the analytics of these chemicals. Furthermore, contaminated sites with PFAS and possibilities for their remediation as well as the existing need for research are mentioned.

² European Food Safety Agency

Empfehlungen und Forderungen des BUND

Fluorchemikalien sind organische Chemikalien, bei denen alle oder ein Teil der Wasserstoffatome durch Fluor-
atome ersetzt sind. Dadurch werden die Eigenschaften der Stoffe deutlich verändert. Dieses Papier befasst sich
mit per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS), eine Stoffgruppe von mehr als 4.700 Chemikalien³, die in
vielen Produkten des täglichen Gebrauchs enthalten sind.

Ausstieg aus Produktion und Verwendung – Beschränkungen

- PFAS sind ein weltweites Problem. Es braucht deshalb einen globalen Ansatz zu Bewertung und Beschränkung/Verbot von PFAS. Das dafür aktuell zur Verfügung stehende Instrument ist die Stockholm-Konvention. Diese ist anzupassen und so weiter zu entwickeln, dass nicht nur einzelne Stoffe, sondern die gesamte Chemikaliengruppe reguliert werden kann. Parallel dazu müssen im Rahmen der Basel-Konvention PFAS-haltige Abfälle streng reguliert werden. Mittelfristig sind Stockholm- und Basel-Konvention in eine Stoffrahmen-Konvention einzubinden, die auch andere stoffpolitische Vereinbarungen unter ihrem Dach völkerrechtlich verbindlich regelt.
- Auf EU-Ebene ist der in der „Chemikalienstrategie für Nachhaltigkeit“ dargestellte Gruppenansatz gemäß REACH-Verordnung rasch und konsequent umzusetzen. Bisherige Erfahrungen haben gezeigt, dass bei Verboten oder Beschränkungen einzelner PFAS immer wieder auf andere bisher weniger eingesetzte PFAS ausgewichen wurde. Es stellt sich aber heraus, dass insbesondere wegen ihrer Persistenz die gesamte Stoffgruppe problematisch ist.
- Der BUND fordert einen vollständigen Ausstieg aus Produktion und Verwendung der PFAS bis zum Jahr 2030. Besonders dringend ist der Ausstieg bei Verbraucherprodukten (Textilien, Papier, Lebensmittelverpackungen, Imprägniersprays, Kosmetika, Skiwachse u. a.). Für diese Verbraucherprodukte soll der Ausstieg bis 2025 erfolgen.
- Auch für die technischen Anwendungen (Löschmittel, Beschichtungen/Galvanik, Verwendungen von Fluorpolymeren) ist ein Ausstieg bis 2030 anzustreben. Entsprechende alternative Verfahren müssen gefördert und durch ordnungsrechtliche Maßnahmen durchgesetzt werden.
- Die Beschränkungen und Verbote müssen auch solche PFAS erfassen, die aktuell in niedrigen Volumina oder als Gemische hergestellt und vermarktet werden.
- Essential uses (unverzichtbare Anwendungen), z. B. technische Anwendungen von Polymeren oder medizinische Anwendungen, dürfen nur anerkannt werden, wenn es keine geeigneten Alternativen gibt. Sie müssen immer befristet sein. Diese Ausnahmen sind nur zulässig, wenn es sich um langlebige Produkte für Spezialanwendungen handelt, die nach der Nutzung vollständig gesondert gesammelt und einer geordneten Verwertung oder Abfallbeseitigung zugeführt werden. Umwelfreie Anwendungen wie Sprays, Wachse oder Schmiermittel dürfen nicht zu den Ausnahmen zählen.
- In der Übergangszeit bis zu einem Verbot und für ggf. erforderliche Ausnahmen für Spezialanwendungen ist bei allen Produkten (Verbraucherprodukte ebenso wie professionelle Produkte) eine Kennzeichnung erforderlich, sobald diese Produkte PFAS enthalten.
- Handelsfirmen werden aufgerufen, konsequent keine PFAS-haltigen Produkte mehr zu vertreiben.
- Nationale Möglichkeiten zur Beschränkung oder Kennzeichnung PFAS-haltiger Produkte sind in der Zwischenzeit auszuschöpfen, z. B. bei Lebensmittelverpackungen.
- Es bedarf dringend staatlicher und industrieller Forschungsprogramme für Alternativen zu den PFAS, damit das Ziel eines Komplettausstiegs bis 2030 erreicht werden kann.

³ Andere Quellen sprechen sogar von > 9.000 Chemikalien, https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical_lists/pfasmaster

- Die von der EFSA veröffentlichte tolerierbare Wochendosis (TWI) von 4,4 ng/kg Körpergewicht für die vier Einzelstoffe PFOS, PFOA, PFHxS und PFNA muss in allen Bereichen mit potenzieller Humanexposition konsequent umgesetzt werden (Lebensmittel inkl. Trinkwasser, Lebensmittelverpackungen, Pfad Boden → Mensch bei der Gefahrenbeurteilung von Bodenbelastungen, Geringfügigkeitsschwellenwerte für die Beurteilung von Grundwasserschäden).
- Für weitere expositionsrelevante Einzelverbindungen müssen ebenfalls Werte für eine tolerierbare wöchentliche Aufnahme (möglichst als Summenaufnahme) abgeleitet werden.
- Die Verwendung von Chemikalien, z. B. von Kühlmitteln, die zur Belastung der Umweltmedien mit Trifluoressigsäure beitragen, ist stark zu beschränken. Insbesondere ist die Verwendung von R1234yf in Autoklimaanlagen einzustellen.
- Ebenso sind die Zulassungen von Arzneimitteln und Pestiziden, die Wirkstoffe mit Trifluormethylgruppen enthalten, zu prüfen und ggf. zu widerrufen.

Analytik und Monitoring

- Das Monitoring (Emissionen aus Abgas und Abluft von Anlagen, Belastung von Umweltmedien, Lebensmittel, Biota, Mensch) zur Freisetzung, Verbreitung und Wirkung von PFAS muss deutlich intensiviert und ausgebaut werden. Dieses Monitoring muss sowohl im Hinblick auf die Vielfalt der untersuchten PFAS als auch im Hinblick auf die untersuchten Medien ausgeweitet werden. Dies gilt insbesondere, da die langlebigen PFAS auch nach einem Verbot noch über mehrere Jahrzehnte in der Umwelt nachweisbar bleiben werden.
- Jährlich sind alle Trinkwassergewinnungsanlagen auf PFAS zu untersuchen. Diese Untersuchungen sind sowohl im Rohwasser als auch im abgegebenen Trinkwasser durchzuführen. Dabei sind mindestens die 20 PFAS-Einzelparameter der EU-Trinkwasserrichtlinie (EU 2020) sowie relevante polyfluorierte Verbindungen mit einer Nachweisgrenze von jeweils 1 ng/l zu analysieren. Eine entsprechende Vorgabe muss auch für alle Heil- und Mineralwasserquellen gelten.
- Da für Neugeborene und Säuglinge die Hauptzufuhr von PFAS über die Muttermilch erfolgt, sollten stillende Mütter beraten und ihnen die Möglichkeit eröffnet werden, ihre Muttermilch mindestens auf die vier von der EFSA als besonders relevant angesehenen PFAS (PFOS, PFOA, PFHxS, PFNA) untersuchen zu lassen.
- Für das Monitoring ist eine Weiterentwicklung und Validierung der Analytik notwendig:
 - Summenparameter wie AOF, die mit guter Empfindlichkeit möglichst viele PFAS einschließlich Polymere mit fluorierten Seitenketten quantitativ erfassen,
 - Erweiterung und Optimierung der Extraktionsmethodik für Boden und andere feste Umweltmedien sowie für Produkte und Abfälle,
 - Optimierung und Standardisierung des TOP-Assay für wässrige und feste Umweltmedien,
 - Biologische Assays, die mit hinreichend hoher Empfindlichkeit möglichst viele PFAS erfassen
 - Deutliche Erweiterung der Einzelstoffanalytik und Verbesserung der Empfindlichkeit,
 - Entwicklung und Validierung geeigneter Probenahmeverfahren für Abgas und Abluft, die eine vollständige Erfassung zumindest der per- und polyfluorierten Alkylcarbon- und -sulfonsäuren sowie der Oxo-carbonsäuren (Ethercarbonsäuren) und ihrer Abbauprodukte ermöglichen.
- Eine begrenzte Zahl von repräsentativen PFAS-Leitsubstanzen sollte festgelegt werden, die es erlauben, auch in niedrigen Konzentrationen die Freisetzung von PFAS und deren Bruchstücken im Abgas von thermischen Anlagen, z. B. der Abfallverbrennung, qualitativ und quantitativ mit einer validierten Analytik zu bestimmen.

Altlasten und Abfälle

- Ein Sonderförderprogramm zur Erfassung, Gefährdungsabschätzung und Sanierung von PFAS-Altlasten in Höhe von mindestens 150 Mio. Euro durch Bund und Länder ist einzurichten.
- Um die vielen PFAS-Altlasten zu behandeln, müssen effiziente Sanierungstechnologien (weiter)entwickelt werden.
- Verdachtsfälle für den Eintrag von Löschschäumen müssen systematisch recherchiert und einer Gefährdungsabschätzung unterzogen werden.
- Bei Sanierungen muss das Verursacherprinzip konsequent angewandt werden. Dies betrifft vor allem auch die (früheren) Hersteller der PFAS.
- Eine Wiederverwertung (Recycling) PFAS-haltiger Produkte ist wegen der Gefahr der Verschleppung von PFAS in Sekundärrohstoffe zu vermeiden.
- Sichere Abfallbehandlungstechnologien (z. B. für Papierschlämme) müssen entwickelt werden.
- Einheitliche Kriterien für die Deponierung PFAS-haltiger Abfälle und Böden müssen entwickelt werden.
- PFAS-haltige Abfälle sind in Anlagen zu verbrennen, bei denen die verwendeten Temperaturen zu einer vollständigen Zerstörung der Fluorchemikalien führen oder die Folgeprodukte effektiv aus dem Abgasstrom entfernt werden.
- Die Zerstörung von PFAS in Abfallverbrennungsanlagen und die Eliminierung von PFAS und deren Folgeprodukten aus dem Abgasstrom von Verbrennungsanlagen müssen eingehender untersucht werden. Darauf aufbauend sind Verfahren zur Verbrennung PFAS-haltiger Abfälle zu entwickeln, um eine sichere Beseitigung von PFAS und daraus entstehender Folgeprodukte zu gewährleisten.
- Auch die Nachverbrennung des Abgasstroms aller Anlagen zur Reaktivierung von Aktivkohle muss bei Temperaturen erfolgen, die zur vollständigen Zerstörung von Fluorchemikalien führen.

Information und Forschung

- Die Hersteller von PFAS müssen chemische Strukturen, analytische Verfahren sowie Produktions- und Importmengen, auch unterhalb 1 t/ Jahr, offenlegen. Standardsubstanzen müssen zur Verfügung gestellt oder der uneingeschränkte Zugang ermöglicht werden. Im Anhang VI der REACH-Verordnung muss die Bereitstellung von Spektren und Standardsubstanzen gefordert werden, damit eine analytische Identifizierung und Quantifizierung der Substanzen möglich wird.
- Es sind gut aufbereitete Informationen und Vermeidungs- und Verhaltenshinweise zum Umgang mit PFAS für Verbraucher*innen und Handel notwendig.
- Die Forschung zu PFAS muss insbesondere über ein BMBF-Verbundforschungsvorhaben mit einer finanziellen Ausstattung von mindestens 100 Mio. Euro gefördert werden, z.B. Toxikologie kurzkettiger PFAS, Anreicherung in Nutzpflanzen, PFAS-freie Verfahren und Produkte, Aufbereitung von Trinkwasser, Sanierungsverfahren von Altlasten.
- Die rasant zunehmenden Erkenntnisse der Toxikologie und Epidemiologie über PFAS und andere Umweltchemikalien müssen Teil der Aus- und Fortbildung von Ärzten werden.

Erläuterung und Begründung der Empfehlungen und Forderungen

1. Eigenschaften, Vorkommen, Anwendungen

Was sind PFAS?

Fluorchemikalien der Gruppe der PFAS (per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen) werden seit den 1950er Jahren synthetisch hergestellt. Es gibt keine natürliche Quelle dieser Verbindungen.

PFAS sind nicht-aromatische, organische Chemikalien, bei denen die Wasserstoffatome in der Kohlenstoffkette ganz (perfluoriert) oder größtenteils (polyfluoriert) durch Fluoratome ersetzt sind. Früher wurde diese Stoffgruppe als PFC (per- und polyfluorierte Chemikalien) bezeichnet. Am bekanntesten sind perfluorierte Alkylcarbon- und Alkylsulfonsäuren wie Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS, siehe Abb. 1). Manche neuere PFAS enthalten ein Sauerstoffatom innerhalb der Kohlenstoffkette (z. B. Perfluorethersäuren wie ADONA⁴ oder HFPO-DA⁵). Generell sind alle Chemikalien mit einer –CF₂– oder –CF₃–Gruppe den PFAS zuzurechnen (Kwiatkowski C.F. et al. 2020, reach helpdesk 2021b). Auch kurzkettige Fluor- und Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FKW und FCKW) sowie einige Bromderivate (Halone), die die Ozonschicht schädigen und/oder einen starken Treibhauseffekt verursachen, zählen zu den PFAS. Von der Definition ebenfalls erfasst werden fluorierte Polymere, bei denen die zentrale Kohlenstoffkette (wie bei Polytetrafluorethen, PTFE⁶) oder die Seitenketten (wie bei fluorierten Polyacrylaten) per- oder polyfluoriert sind. Zu berücksichtigen sind schließlich auch teilfluorierte

Vorläufersubstanzen (Precursor), die in der Umwelt langsam zu perfluorierten Molekülen umgewandelt werden (Held T. 2020). Es gibt Vorschläge, die Vielzahl der mehreren Tausend PFAS in Kategorien einzuteilen (Buck R.C. et al. 2021).

Welche technischen Eigenschaften haben PFAS?

Bei vielen PFAS befindet sich an einem Ende der Kohlenstoffkette eine meist polare funktionelle Gruppe, z. B. eine Säure-, Alkohol- oder Estergruppe. Dadurch haben sie grenzflächenaktive Eigenschaften und verhalten sich ähnlich den waschaktiven Stoffen (Tensiden), weshalb früher für solche PFAS die Bezeichnung perfluorierte Tenside (PFT) üblich war. Im Gegensatz zu anderen bekannten Tensiden bewirken die stark elektronegativen Eigenschaften der Fluoratome, dass solche PFAS nicht nur wasserabweisend, sondern auch öl- und schmutzabweisend sind. Zusätzlich eröffnet die hohe thermische und chemische Stabilität den PFAS ein breites Anwendungsspektrum.

Weshalb sind PFAS ein Problem für die Umwelt?

Die herausragende Eigenschaft der PFAS ist ihre außerordentliche Persistenz: Sie sind unter natürlichen Bedingungen kaum abbaubar. Bei teilfluorierten Chemikalien sind zwar langsame mikrobielle Umwandlungsprozesse mit Abbau des nicht-fluorierten Molekülteils bekannt, der perfluorierte Rest bleibt aber sehr lange bestehen. Es gibt praktisch keinen Weg, unter Umweltbedingungen mehrere Kohlenstoff-Fluorbindungen an einem Kohlenstoffatom durch biologische oder abiotische Prozesse zu spalten. PFAS werden des-

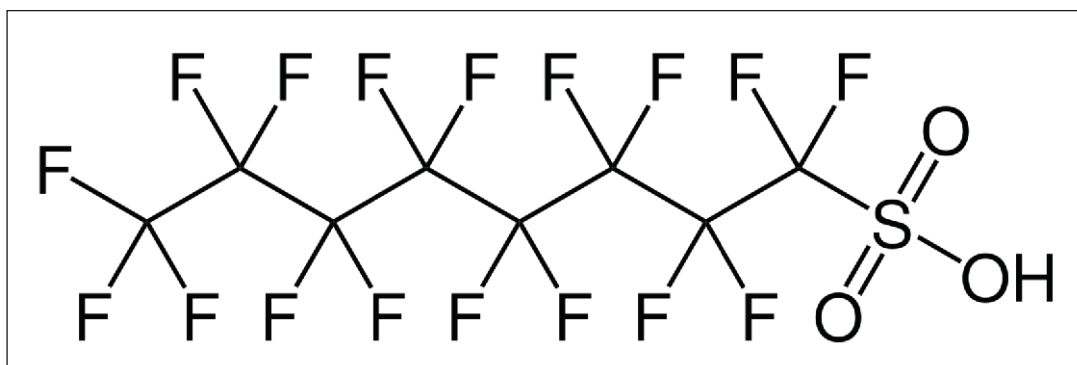


Abb. 1: Strukturformel von Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) © www.wikipedia.de

⁴ ADONA: Ammoniumsalz der Perfluor-4,8-dioxa-3H-nonansäure (DONA)

⁵ HFPO-DA: 2,3,3,3-Tetrafluor-2-(heptafluorpropoxy)propansäure

⁶ Handelsname Teflon

halb als ‚Forever chemicals‘ (‚ewige Chemikalien‘) bezeichnet. Extrem persistente Stoffe stellen allein deshalb eine Gefahr für die Umwelt dar – unabhängig von ihren sonstigen ökologischen oder toxikologischen Eigenschaften (BUND 2019).

Da PFAS kaum abgebaut werden, aber gleichzeitig immer neue zusätzliche Frachten in die Umwelt gelangen, nimmt die in der Umwelt nachweisbare Menge beständig zu. Besonders kritisch ist, dass ‚Forever chemicals‘ nicht zurückgeholt werden können, wenn eine schädliche Auswirkung entdeckt wird.

Viele PFAS sind jedoch nicht nur persistent, sondern haben auch andere problematische ökologische Eigenschaften. Dabei sind perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren mit Kettenlängen von 6 bis 14 C-Atomen am besten untersucht:

- PFAS können z. B. von Nutzpflanzen aus dem Boden aufgenommen werden, wobei kurzkettige sich stärker anreichern als langkettige (Stahl T. et al. 2009, Krippner J. et al. 2014, Krippner J. et al. 2015), ebenso aus Beregnungswasser (Blaine A.C. et al. 2014). Auf diese Weise können sie in die Nahrungsketten und -netze gelangen.
- Viele PFAS mit Kettenlängen C6 – C14 reichern sich in Organismen und entlang der Nahrungsketten und -netze an. Sie bioakkumulieren, indem sie an Proteine in Blut, Leber und Niere binden. Bei Fischen wurde für PFOS ein Biokonzentrationsfaktor von 2.800 gemessen (Umweltbundesamt 2011). Nur sehr langsam werden sie wieder ausgeschieden. So betragen die biologischen Halbwertszeiten für PFOA, PFOS, PFNA⁷ und PFHxS⁸ im menschlichen Körper ca. 2 bis 9 Jahre.
- PFAS sind auf dem Wasser- und Luftpfad vergleichsweise mobil. Neutrale PFAS wie Fluortelomeralkohole sind vergleichsweise flüchtig und tragen zur Belastung der Innenraumluft bei (Morales McDevitt M.E. et al. 2021). Wenn PFAS in die Luft emittiert werden, können sie bis in arktische und hohe Bergregionen verfrachtet werden (Joeris H. et al. 2020). Auch in Wasser gelöst werden sie über weite Strecken transportiert. In Hessen wurden 364 Grund-

wassermessstellen von 2009 bis 2016 auf 21 verschiedene PFAS jährlich untersucht. In ca. 90 % der Messstellen konnten PFAS nachgewiesen werden (Gassmann M. et al. 2021). Sie durchdringen die ungesättigte Bodenzone und können dann vom Grundwasser über weite Strecken verfrachtet werden. Kurzkettige anionische Alkylcarbon- und -sulfonsäuren versickern rascher, während länger-kettige Säuren und vor allem kationische und zwitterionische Vertreter stärker an die Bodenpartikel gebunden werden.

- In aquatischen Organismen können perfluorierte Alkylcarbon- und -sulfonsäuren bei niedrigen Konzentrationen Reproduktion und Entwicklung stören und auch die Sexual- und Schilddrüsenfunktion beeinflussen (Lee J.W. et al. 2020). Bei Fischen und Daphnien liegen im chronischen Test die Wirkkonzentrationen von PFOS unterhalb 1 mg/l (Gerst M. et al. 2008). Am empfindlichsten unter den Süßwasserorganismen reagieren Zuckmückenlarven (Chironomiden) mit einer LOEC⁹ von nur 2 µg/l (Umweltbundesamt 2011).
- In einigen Publikationen wird berichtet, dass die Vermehrungsfähigkeit und das Verhalten wichtiger Bestäuber-Insekten wie Honigbienen (Sonter C.A. et al. 2021) und Erdhummeln (Mommaerts V. et al. 2011) durch PFOS geschädigt werden kann.

Die umweltrelevanten Eigenschaften von z. B. kurzkettigen PFAS und fluorierten Oxocarbonsäuren (Ethercarbonsäuren) sind demgegenüber deutlich weniger bekannt.

⁷ PFNA: Perfluoronansäure

⁸ PFHxSA: Perfluorhexansulfonsäure

⁹ LOEC: Lowest observed effect concentration, niedrigste gemessene Wirkkonzentration

Weshalb sind PFAS ein Problem für die menschliche Gesundheit?

Auch hier sind perfluorierte Alkylcarbon- und -sulfonsäuren mit Kettenlängen von 6 bis 14 C-Atomen am besten untersucht. Über kurzkettige Vertreter und andere per- und polyfluorierte Substanzen liegen bislang nur wenige Untersuchungen vor. Trotzdem werden diese Verbindungen von der Industrie als „ungefährliche Alternativen“ zu PFOA und PFOS beworben. Zahlreiche Wirkungen sind beschrieben (Sunderland E.M. et al 2019, Fenton S. et al. 2021 – siehe Abb. 2). Ein C8-Panel¹⁰ untersuchte in den Jahren 2005–2013 die Effekte der PFOA-Exposition im Umkreis eines Herstellers in den USA auf die Bevölkerung (C8-Panel 2020):

- Besonders gravierend sind die Auswirkungen auf das Immunsystem (Beans C. 2021): Es konnte in epidemiologischen Studien gezeigt werden, dass die Antikörperbildung nach Impfungen von Kindern bei einer Belastung mit PFAS deutlich herabgesetzt ist (Grandjean P. et al. 2012, Abraham K. et al. 2020). Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) hat deshalb aus zwei Humanstudien eine sehr

niedrige tolerierbare Wochendosis (TWI = tolerable weekly intake) von nur 4,4 Milliardstel Gramm pro Kilogramm (ng/kg) Körpergewicht (KG) für die Summe von vier PFAS abgeleitet (PFOS, PFOA, PFNA und PFHxS) (EFSA 2020).

- Weiterhin wird die Bildung des Schilddrüsenhormons bereits bei vergleichsweise niedrigen Konzentrationen beeinträchtigt. Zum Beispiel besteht ein ursächlicher Zusammenhang zwischen PFHxS- und PFOS-Exposition und Störungen der Schilddrüsenfunktion in der Frühschwangerschaft von Müttern (Xiao C. et al. 2020, Birru R.L. et al. 2021). Auf der Basis der Wirkung auf das Schilddrüsenhormon wurde ein biologischer Wirktest für PFAS entwickelt (Annex A).
- Es gibt deutliche Hinweise, dass PFOA zu einem erhöhten Auftreten von Hoden- und Nierenkrebs führt, z. B. in einer Studie, die das Auftreten von Krebs abhängig von der Entfernung zu einer Punktquelle untersucht hat (Vieira V.M. et al. 2013). Obwohl die Hodenkrebsfälle in den letzten Jahrzehnten deutlich zugenommen haben und eine mögliche Ursache die vorgeburtliche Einwirkung von Umweltchemikalien sein kann, gibt es bisher keine Langzeitstudie zur Überprüfung der Ergebnisse von Vieira et al. Die karzinogene Wirkung einiger

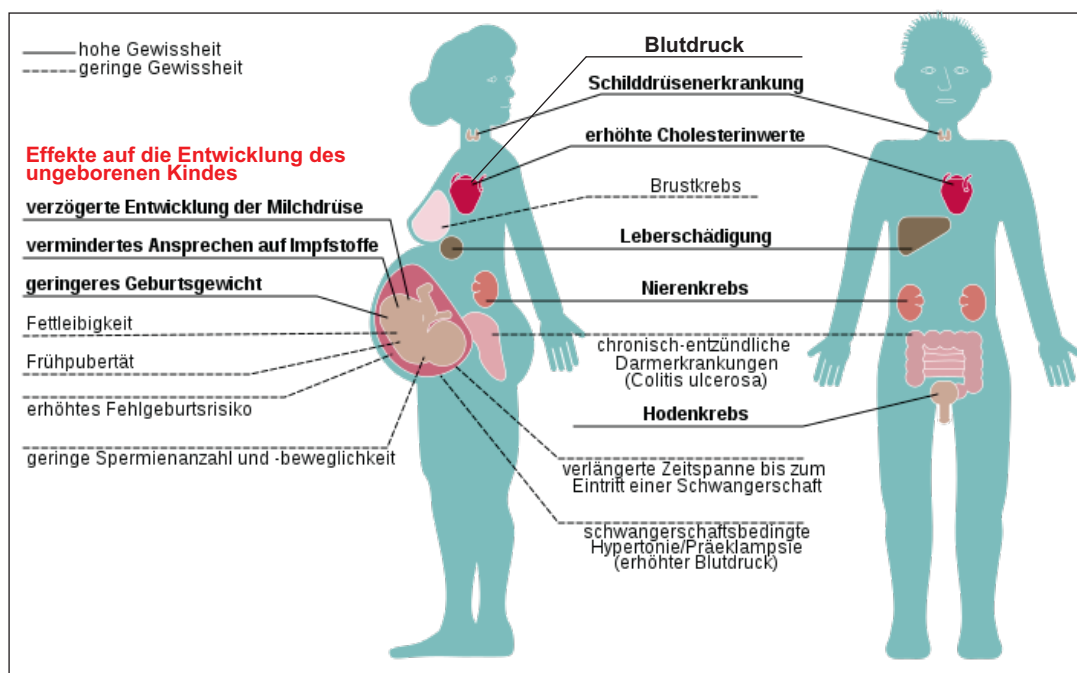


Abb. 2: Toxikologische Wirkungen von PFAS auf den Menschen © <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7906952/>

¹⁰ Gruppe von Wissenschaftlern, die Ergebnisse für PFOA zusammen-trug

PFAS kann sowohl auf eine erhöhte Mutationsrate im Erbgut (Mutagenese) als auch auf epigenetische Wirkungen zurückzuführen sein.

- Bei Untersuchungen in den USA von Erwachsenen und Kindern, die mit PFAS verunreinigtes Trinkwasser aufnahmen, wurden erhöhte Blutfettwerte festgestellt. Störungen des Fett- und Zuckerstoffwechsels sowie Übergewicht zählen zu den Folgen einer Exposition gegenüber PFAS.
- Mehrere Studien weisen auf Leberschädigungen durch PFAS hin (Salihovic S. 2018, Stratakis N. 2020). Manche PFAS sind lebergiftig und zerstören Leberzellen. Durch krankhaft veränderte Stoffwechselwege und -produkte kann es so zu erheblichen Leberschäden (Fettleber, Fibrose, Steatohepatitis) schon bei Kindern kommen (Jin R. 2020).
- Tierversuche zeigten die Nierengiftigkeit von PFAS (ATSDR 2018). In den Nieren werden von allen Geweben die höchsten PFAS-Werte gefunden (Blake B.E. 2018). Zwar sind die Nieren das Hauptausscheidungsorgan für PFAS, jedoch werden etwa 99,9% in den Nierenkanälchen erneut aufgenommen (rückresorbiert). Das trägt zusätzlich zur Nicht-Abbaubarkeit der Fluorchemikalien und zur Anhäufung im menschlichen Körper (Bioakkumulation) bei.
- Kritisch ist auch die Weitergabe von PFAS in der Stillzeit von der Mutter auf das Kind. Fromme H. et al. (2010) ermittelten für PFOS einen Medianwert von 40 pg/ml in der Muttermilch. In einer US-Studie wurde die Muttermilch von 50 Frauen auf 39 PFAS untersucht (Zheng G. et al 2021). Die Medianwerte betrugen 121 pg/ml für die Summe von 39 PFAS, für PFOS 30,4 pg/ml. Die tolerierbare Wochendosis (TWI) der EFSA (s.o.) wird damit für Neugeborene um das ca. 10 fache überschritten. Eine verminderte Immunkompetenz vieler betroffener Babys ist wahrscheinlich. Aus dem Vergleich mit anderen Muttermilchstudien schließen Zheng et al., dass die Konzentrationen der bereits regulierten PFOA und PFOS abnehmen; die der kurzkettigen und anderer längerkettiger Vertreter steigen dagegen deutlich an.
- Zahlreiche Publikationen weisen darauf hin, dass PFAS reproduktionstoxisch sein können. Sowohl PFOA als auch PFOS sind als reproduktionstoxisch

eingestuft. Fluorchemikalien können die Bildung männlicher Sexualhormone unterdrücken (antian-drogene Wirkung) und damit sowohl die Penis- als auch die Samenentwicklung negativ beeinflussen (Rosenmai A.K. et al. 2013). Die hormonaktive Wirkung von PFAS schädigt sowohl die männliche wie die weibliche Fruchtbarkeit (Di Nisio A. et al. 2019, Di Nisio A. et al. 2020a).

- Besondere Beachtung verdienen die Auswirkungen auf die Gehirnfunktion. So berichten Chen M.H. et al. (2013) nach PFOS-Einwirkung vor der Geburt über eine verzögerte Entwicklung der Bewegungsabläufe (Grobmotorik) bei zweijährigen Kindern. Auch gibt es Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen einer pränatalen Exposition mit Fluorchemikalien und Konzentrationsstörungen (Forns J. et al. 2020), möglicherweise infolge einer Verminderung von Dopamin im Gehirn durch PFOS und PFOA (Foguth R. M. et al. 2019). In mehreren epidemiologischen Untersuchungen wurde eine Beeinträchtigung der intellektuellen Leistungsfähigkeit nachgewiesen, vor allem bei vorgeburtlicher Exposition gegenüber PFAS (Gallo V. et al. 2013.)
- Auch mehrere andere Beeinträchtigungen der Gesundheit werden in der Literatur beschrieben. So ist ein Zusammenhang zwischen Kinderkaries und Exposition mit Perfluordecansäure wahrscheinlich (Wiener C.A. et al. 2019). Knochenschwund (Osteoporose) wurde selbst bei jungen Männern durch PFOA hervorgerufen (Di Nisio A. et al. 2020b).

Wofür werden PFAS verwendet?

Die besonderen technischen Eigenschaften führen zu sehr vielfältigen Verwendungen der PFAS (Glüge J. et al 2020, reach helpdesk 2021a). Die wichtigsten sind:

- Einige Fluorkohlenwasserstoffe finden als Treibgase, Kühl- und Löschmittel und in Kunststoffschäumen (Polystyrol und Polyurethan) noch breite Verwendung.
- Mit PFAS werden Textilien und Leder imprägniert, damit diese wasser- und schmutzabweisend werden. Dies gilt insbesondere für Outdoor- und Arbeitskleidung sowie für Heimtextilien wie Teppiche (Abb. 3). Auch Imprägniersprays enthalten häufig PFAS, darunter auch polyfluorierte Silane wie das Tridecafluorooctylsilantriol¹¹, das unter REACH beschränkt werden soll.
- Die wasser- und fettabweisenden Eigenschaften der PFAS sind für die Oberflächenbehandlung von Papier- und Druckerzeugnissen willkommen. Dies betrifft auch Lebensmittelverpackungen (inklusive eigentlich kompostierbarer) wie Kaffeebecher, Einweggeschirr und Pizzakartons, bei denen z.T. recht hohe PFAS-Gehalte gefunden werden (Straková J. et al. 2021 – Abb. 3). Erste Untersuchungen aus Hessen (Landesbetrieb Hessisches Landeslabor) an Wasser- und Ethanol-Extrakten von beschichteten Lebensmittelkontaktmaterialien mit der AOF-Methode (siehe Annex A) bestätigen diese Ergebnisse. In jeder dritten Probe wurden mehr als 100 µg/g Papier gefunden (von Abercron E. 2021). Beim Papierrecycling können PFAS ins Altpapier gelangen.
- Die grenzflächenaktiven Eigenschaften der PFAS, z.B. von PFOS, begründen ihren Einsatz in Feuerlöschschäumen (Abb. 3). Besonders auf Flugplätzen fanden Löschübungen und Einsätze mit diesen Stoffen statt, was zu einer Kontamination der Böden und des Grundwassers führte.
- PFAS in Skiwachsen erhöhen die Gleitfähigkeit.
- In Galvaniken bei der Verchromung mit Chrom VI verhindern PFOS und seine Substitute wie 6:2-FTS¹² als Netzmittel das Aufsteigen giftiger Chromat-Aerosole und verbessern das Ablaufverhalten der Beize von den Produkten.
- Mit Polytetrafluorethen (PTFE) und anderen Fluorpolymeren wie Perfluoropolyethern (PFPE) werden

Pfannen und Töpfe sowie andere Oberflächen beschichtet. Dadurch wird ein Anhaften von Lebensmitteln oder Lebensmittelresten vermieden und die Produkte halten hohen thermischen und chemischen Belastungen stand. Zur Herstellung der Fluorpolymere dienen PFOA und Ersatzstoffe wie ADONA und HFPO-DA als Emulgatoren.

- Kosmetika wie Sonnenschutz- und Haarpflegemittel enthalten oft PFAS, damit sie wasserabweisend werden (Whitehead H.D. et al. 2021).
- PFAS können in zahlreichen Bauprodukten wie Bodenbeläge, Kabeln, beschichteten Hölzern, Solarpaneelen, Gläsern enthalten sein (Green Science Policy Institute 2021).
- Einige Pestizide enthalten als Beistoffe PFAS als Netzmittel, wobei PFOA inzwischen durch andere Stoffe ersetzt wird. Ca. 30 Wirkstoffe enthalten Trifluormethyl (CF₃-)Gruppen (z.B. Fluridon, Flufenacet), was nach Transformation in der Umwelt zur Verbreitung von Trifluoressigsäure (TFA) beiträgt (s.u.). Dies trifft auch auf etliche Arzneimittel-Wirkstoffe zu (z.B. Flecainid, Sitagliptin). Inzwischen sind etwa 30% der neu zugelassenen Wirkstoffe fluororganische Verbindungen (Müller M. 2021).

Die meisten Anwendungen lassen sich durch geeignete fluorfreie Alternativen ersetzen.

¹¹ 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctansilantriol und seine Alkylderivate

¹² 6:2 FTS: 6:2 Fluortelomersulfonsäure, auch als H4PFOS bezeichnet



Abb. 3: PFAS in Schaumlöschmitteln ermöglichen eine effektive Brandbekämpfung – Outdoorjacken sind häufig mit PFAS imprägniert – PFAS machen Lebensmittelverpackungen fettabweisend © iStockphoto

Was geschieht mit PFAS-haltigen Abfällen?

Die hohe Stabilität der C-F-Bindung macht PFAS auch zu einem Problem bei der Abfallentsorgung:

PFAS-haltige Verbraucherprodukte werden überwiegend als Siedlungsabfälle entsorgt und entweder verbrannt oder deponiert. Bei Deponien nach dem Stand der Technik werden Beeinträchtigungen des Grundwassers vermieden. Das Sickerwasser wird oft z. B. durch Umkehrosmose vorbehandelt, bevor es in die Kanalisation geleitet wird. In Kläranlagen findet kein biologischer Abbau der PFAS statt; ein Teil wird an Klärschlamm absorbiert und, falls dieser nicht verbrannt wird, auf landwirtschaftlichen Flächen verteilt (reach-helpdesk 2021a)).

Bislang gibt es wenige und widersprüchliche Daten zu den Bedingungen, unter denen PFAS bei der Verbrennung vollständig mineralisiert werden (U.S. EPA 2020). Möglicherweise reichen bei der Verbrennung mindestens 1.100 °C über 2 Sekunden zur vollständigen Spaltung der meisten PFAS aus (Yamada T. et al. 2005, UNEP-POPs 2021, Umweltbundesamt 2020d). Es gibt Hinweise, dass Fluororganika auch unter Bedingungen der Hausmüllverbrennung nach dem Stand der Technik (Mindestverbrennungstemperatur 850 °C) weitgehend zu anorganischem Fluorid umgewandelt werden (Alexandrov K. et al. 2019). Andererseits erfordert die Mineralisierung von Tetrafluormethan (CF₄), dessen thermische Zersetzung besonders schwierig ist, eine Verbrennungstemperatur von mehr als 1.400 °C (Tsang W. et al., 1998).

Die 17. Bundesimmissionsschutzverordnung (17. BImSchV) schreibt eine Mindestverbrennungstemperatur von 850 °C vor. Nur bei der Verbrennung von gefährlichen Abfällen mit einem Halogenanteil im Abfall größer 1 % ist eine Mindestverbrennungstemperatur von 1.100 °C gefordert. Bei vielen PFAS-haltigen Produkten und in Siedlungsabfällen ist der Fluorgehalt deutlich geringer als 1 %. Anlagen zur Verbrennung von Siedlungsabfällen werden meist über der Mindesttemperatur von 850 °C, aber unter 1.100 °C betrieben. Aus PFAS entstehen dabei kurzkettige Bruchstücke und Flusssäure (HF), die zusammen mit

anderen sauren Bestandteilen des Rohabgases mit Hilfe basischer Materialien entfernt werden. Eventuelle, nicht verbrannte PFAS und deren Folgeprodukte sollen durch Adsorption (z. B. an Aktivkohle, Koks oder Kalk) gebunden und aus dem Rohabgas entfernt werden. Es fehlen jedoch noch ausreichende und valide Daten über die Wirksamkeit dieser Elimination von PFAS und deren Bruchstücken aus dem Rohabgas (U.S. EPA 2020). Vermutlich werden auch in Zementöfen, in denen basische Bedingungen zur Neutralisation der Flusssäure (HF) herrschen, ausreichend hohe Temperaturen (bis zu 1.400 °C) erreicht, um die PFAS nahezu vollständig zu zerstören, jedoch fehlen auch hierzu validierte Untersuchungen.

Problematisch sind Produktströme, bei denen eine getrennte Sammlung der Abfälle mit anschließendem Recycling stattfindet, z. B. von Papier, zahlreichen Lebensmittelverpackungen sowie Textilien. Beim Recycling werden die PFAS in die Sekundärprodukte verschleppt und kontaminieren diese.

Wo werden PFAS in Mensch und Umwelt gefunden?

Die zahlreichen Verwendungen der PFAS führen auch zu vielfältigen Einträgen in die Umwelt und zur Exposition des Menschen. Wang Z. et al. (2014a, 2014b) veröffentlichten globale Emissionsinventare für Perfluorcarbonsäuren und konnten eine Vielzahl verschiedener Eintragspfade quantifizieren. Washington J.W. et al. (2015) untersuchten die Hydrolyse von Seitenkettenpolymeren (Polyacrylate mit Fluortelomeralkoholen als Seitenketten) in Boden und Wasser. Die Halbwertszeiten liegen in der Größenordnung von 10–100 Jahren. Dies trägt aufgrund hoher Produktionsmengen deutlich zur Hintergrundbelastung mit PFAS in der Umwelt (Meere und Landökosysteme) bei (Washington J.W. et al. 2019).

PFAS gelangen über das Abwasser in Gewässer (von Abercron E. et al. 2019). In Kläranlagen werden sie teilweise an Klärschlamm gebunden (Stahl T. et al. 2018), was bei landwirtschaftlicher Verwertung des Klärschlammes zu Boden- und Grundwasserbelastungen führt. Auch Abrieb polymerer PFAS findet sich hier,

vereint mit Mikroplastik aus anderen Kunststoffen. Falls Grund- oder Oberflächenwasser als Trinkwasser genutzt werden, finden sich PFAS auch darin, wenn die Barrieren der Trinkwasseraufbereitung wegen der Eigenschaften dieser besonderen Stoffgruppe überwunden werden. Diese Barriere entfällt, wenn belastetes Grund- oder Oberflächenwasser direkt zur landwirtschaftlichen Bewässerung, in Hausgärten oder für Fischteiche verwendet wird und sich PFAS dann in Böden, Nutzpflanzen oder Fischen anreichern (Blaine A.C. et al. 2014, Bethke H. & Budde J. 2020).

Einige PFAS sind relativ flüchtig, weshalb sich in Innenräumen relevante Mengen durch Ausgasung aus Produkten wie Teppichen nachweisen lassen. Messungen der Innenraumluft haben sogar ergeben, dass Innenraumluft neben Lebensmitteln einen wesentlichen Aufnahmepfad für PFAS darstellt. Insbesondere Fluortelomeralkohole wie FTOH 6:2 und FTOH 8:2 sind so flüchtig, dass sie in relevanten Konzentrationen nachgewiesen werden (Morales McDevitt M.E. et al. 2021). Im Umkreis von Produktionsstätten sind über den Luftpfad weiträumige Bodenbelastungen festzu-

stellen. Luftmessungen fernab von Emissionsquellen zeigen die globale Problematik dieser Stoffgruppe (Rauert C. et al. 2018).

Inzwischen werden im Rahmen von Messprogrammen die PFAS-Gehalte in zahlreichen Umweltmedien, in Organismen, in Nahrungsmitteln und im Menschen bestimmt (Kotthoff M. et al. 2020). In Böden sind länger-kettige PFAS fester gebunden als kurzkettige Verbindungen (Krippner J. et al. 2014). Letztere gelangen deshalb auch rascher ins Grundwasser. Dabei nahmen die Konzentrationen von PFOS und PFOA in den meisten Umweltmedien (wie auch in der Muttermilch, s.o.) in den vergangenen 10 bis 20 Jahren ab, da diese beiden Stoffe bereits chemikalienrechtlich geregelt sind. Demgegenüber steigen die Konzentrationen anderer PFAS, die weniger untersucht sind und als Ersatzstoffe eingesetzt werden (Falk et al. 2019). Manche inzwischen verbreitete PFAS werden in den Messprogrammen noch nicht erfasst. Mittels des TOP-Assay (siehe Annex A), der auch unbekannte Vorläufersubstanzen (Precursor) erfasst, lässt sich nachweisen, dass die Konzentrationen der Summenbestimmung in Sedi-

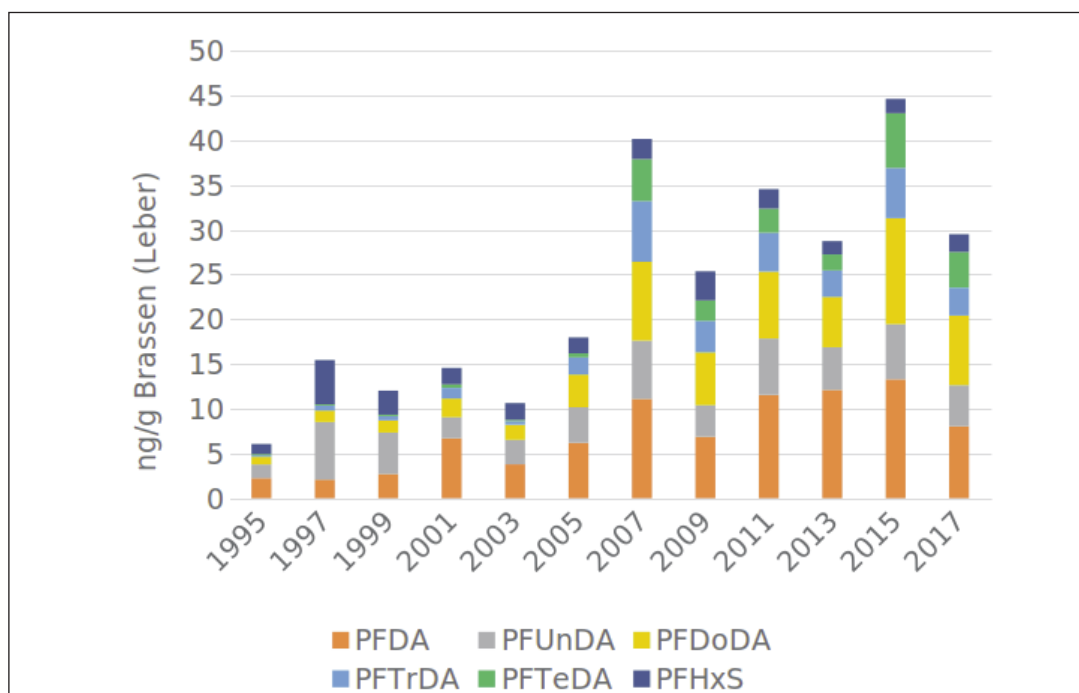


Abb. 4: Zunahme der Konzentrationen länger-kettiger Perfluoralkylcarbonsäuren in der Leber von Brassen © Umweltprobenbank 2020

menten und Brassen oft ein Vielfaches der Werte von Einzelbestimmungen sind (Göckener B. et al. 2020a, 2021). Der Schadstofftransfer über die Nahrung zeigt sich auch bei der Untersuchung der Eier von Hühnern, die mit Futter von einer Kontaminationsfläche gefüttert wurden (Göckener B. et al. 2020c, Kowalczyk J. et al. 2020).

Die Daten der Umweltprobenbank (UPB) des Bundes¹³ zeigen deutlich die Zunahme der PFAS-Belastungen im Lauf der vergangenen 25 Jahre (Abb. 4). Auch kann man die Bioakkumulation, z. B. von PFOS, in der Nahrungskette deutlich erkennen (Tab. 1): Haben Brassen in der Muskulatur eine Belastung von 1 ng/g Frischmasse, finden sich in ihren Lebern durchschnittliche Konzentrationen von 100 ng/g. Die Leber ist wie bei Warmblütern (Stahl T. et al. 2011) offenbar auch beim Fisch ein Zielorgan für die Anreicherung von PFAS (Falk S. et al. 2014). In Filets von Fischen aus dem Bodensee (Barsch, Felchen, Schleie) wurden für die Summe von PFOS, PFOA, PFHxS und PFNA Werte zwischen 1,8 und 30 ng/g Frischmasse gefunden (CVUA Freiburg 2021). Legt man den von der EFSA abgeleiteten TWI von 4,4 ng/kg KG für diese vier PFAS (siehe oben) zugrunde, so schöpft ein Erwachsener mit 70 kg Körpergewicht beim einmaligen Verzehr von 200 g dieser Filets den TWI bereits vollständig aus, beim Höchstwert um das ca. 20-Fache. In Bremen und Niedersachsen wurden in Einzelfischen sogar PFOS-Konzentrationen von 1.000 bzw. 2.000 ng/g gemessen (Bethke H & Budde J 2020). In Eiern der Silbermöwe werden ca. 35 ng/g gefunden, und andere Tiere, die sich von Fischen ernähren wie Seeadler, Seehund und Otter, weisen nach Einzeluntersuchungen der Universität Athen in der Leber gar Belastungen bis 6.200 ng/g auf (Koschorreck J. et al. 2020, Umweltbundesamt 2021c). Beispielhafte Messwerte finden sich in Tabelle 1.

Probenart	PFOS-Konzentration (ng/g Frischmasse)
Brasse (Filet)	1
Brasse (Leber)	100
Silbermöwe (Eier)	35
Seeadler (Leber)	625
Seehund (Leber)	693
Otter (Leber)	6.182

Tabelle 1: PFOS-Konzentrationen in Biotapen der Umweltprobenbank

¹³ <https://www.umweltprobenbank.de>

Beim Menschen, der PFAS hauptsächlich über die Nahrung (inkl. Trinkwasser) und durch die Innenraumluft aufnimmt, nahmen die Konzentrationen von PFOA und PFOS im Blutplasma in den vergangenen Jahren ebenfalls ab; andere PFAS wie PFHxS verzeichnen inzwischen eher eine steigende Tendenz (Göckener B. et al. 2020b). In einer Studie mit 1109 Blutproben bei Kindern und Jugendlichen ließen sich in Blutplasma 2,49 ng/ml PFOS und 1,12 ng/ml PFOA (geom. Mittelwerte) nachweisen, obwohl die beiden Stoffe bereits streng reguliert waren, als die Jugendlichen geboren wurden (Duffek A. et al. 2020).

Nicht nur die direkt verwendeten PFAS finden sich in der Umwelt und Humanproben, sondern auch Vertreter, die durch abiotische oder mikrobielle Umwandlung polyfluorierter Chemikalien entstanden sind. So werden beispielsweise bei 6:2-FTS und Fluortelomeralkoholen die nicht fluorierten Teile des Moleküls umgewandelt. Es entstehen perfluorierte Carbonsäuren als Folgeprodukte (Held T. 2020).

Eine Sonderstellung nimmt Trifluoressigsäure ein:

Trifluoressigsäure (TFA) – die kleinste Perfluorcarbonsäure

Trifluoressigsäure ist eine starke Säure, die in der Biotechnologie und bei chemischen Synthesen verwendet wird. Die Belastung des Neckars durch die Einleitung einer Chemiefirma in Bad Wimpfen erregte vor wenigen Jahren Aufmerksamkeit. TFA ist aber nicht nur ein regionales Problem. Es findet sich überall: in Niederschlägen, Oberflächenwasser, Grundwasser, Boden und in der Luft. Selbst in entlegenen Gewässern, in Bergregionen und in den Weltmeeren misst man Konzentrationen von 100 bis 600 ng/l (Scheurer et al. 2017; ECHA 2020; Rippen 2021, Umweltbundesamt 2021). Außer (in geringem Maße) auf natürliche Weise in Tiefseeschloten der Ozeane entsteht TFA durch thermische Zersetzung von PTFE und durch Abbauprozesse von Chemikalien, die eine CF₃-Gruppe enthalten. Einige Arzneimittel-Wirkstoffe und insbesondere Pestizide spielen offensichtlich eine wichtige Rolle bei lokalen und regionalen Grundwasserbelastungen (Banning H. 2021). Vor allem aber wird TFA aus teilfluorierten Fluor(chlor)kohlenwasserstoffen wie 1,1,1,2-Tetrafluorethan (R134a) und 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (R1234yf) gebildet. Besonders letzteres trägt wesentlich zu den steigenden Umweltkonzentrationen von TFA bei. R1234yf ist ein verbreiteter Ersatzstoff für vollhalogenierte FCKW, die die Ozonschicht schädigen können und/oder zum Treibhauseffekt beitragen. Es hat ein relativ geringes Treibhauspotenzial und zersetzt sich in der Atmosphäre rasch – mit dem Folgeprodukt TFA (Deutsche Umwelthilfe 2020).

Auch TFA ist eine „Forever chemical“. Sie ist nicht aus dem Wasser durch Aufbereitungsverfahren rückholbar. Inzwischen werden steigende Serumkonzentrationen im Blut von Menschen gemessen (Yishuang D. 2020). Das Umweltbundesamt hat einen Trinkwasserleitwert von 60 µg/l festgelegt (Umweltbundesamt 2020a). Auch wenn die heute bekannten schädlichen Wirkungen von TFA begrenzt sind, sind dringend Maßnahmen zur Verhinderung weiterer Einträge in die Umwelt erforderlich, z. B. ein Verbot der Verwendung von R1234yf in Autoklimaanlagen; diese lassen sich auch mit CO₂ betreiben. Modellierungen des Umweltbundesamtes haben ergeben, dass sich die TFA-Fracht über Niederschläge in Deutschland bis zum Jahr 2050 auf 4 kg je km² und Jahr verzehnfachen würde (Umweltbundesamt 2021b).

2. Regelungen und Grenzwerte

Die Belastungen von Mensch und Umwelt haben ein Ausmaß erreicht, das dringendes Handeln erfordert. Die Publikation des Nordischen Ministerrats zur Abschätzung der gesundheits- und umweltbezogenen Kosten für die Gesellschaft im Zusammenhang mit PFAS-Expositionen zeigt, dass die durch PFAS verursachten Gesundheitskosten allein im europäischen Wirtschaftsraum auf 52–84 Milliarden Euro pro Jahr geschätzt werden. Nichthandeln kommt also mittelfristig teurer (Nordic Council of Ministers 2019).

Globale Ebene

Herstellung und Verwendung der meisten FKW, FCKW und Halone sind inzwischen durch das Montreal-Protokoll weltweit verboten oder stark beschränkt. Die internationalen Verträge sind durch die EU-Verordnungen 1005/2009 und 517/2014 in europäisches Recht überführt.

PFAS sind persistente Chemikalien. Wenn sie darüber hinaus bioakkumulierbar und toxisch sind und weltweit auch in emissionsfernen Regionen nachgewiesen werden, erfüllen sie die Kriterien für persistente organische Schadstoffe (POPs) gemäß dem Stockholm-Übereinkommen. Darin sind Stoffe aufgeführt, deren Herstellung und Verwendung weltweit verboten oder

zumindest stark beschränkt ist. Die beiden Hauptvertreter PFOS und PFOA und ihre Vorläufersubstanzen zählen dazu. Nur wenige Anwendungen (z. B. PFOA für Berufstextilien im Arbeits- und Gesundheitsschutz) sind noch befristet zugelassen. Die Aufnahme von PFHxS in die POP-Liste wird zurzeit vorbereitet. Die Bestimmungen des Stockholm-Übereinkommens sind durch die EU-Verordnung 2019/1021 (POP-Verordnung) verbindliches europäisches Recht.

Die Stockholm-Konvention regelt nur einzelne Stoffe und deren Vorläufersubstanzen, keine Stoffgruppen, wie es nun auf EU-Ebene vorgesehen ist (s. u.). Sie befasst sich auch nicht mit produktbezogenen Regelungen und rechtlichen Anforderungen an Stoffströme. Auch wird die Mobilität im Wasserkreislauf bei der Identifizierung von POPs nicht berücksichtigt.

Einschlägig ist ferner das Basel-Übereinkommen, das den grenzüberschreitenden Transport gefährlicher Abfälle regelt. Regeln für die Behandlung von POP-haltigen Abfällen werden hier festgelegt.

Im Rahmen des Strategischen Ansatzes für ein internationales Chemikalienmanagement (SAICM), ein Forum der Vereinten Nationen zur Identifizierung von Zielen für einen nachhaltigen Umgang mit Chemika-

Wichtige internationale Übereinkommen zur Regulierung von PFAS

Das Basel-Übereinkommen von 1989, <http://www.basel.int/>, regelt die Kontrolle der grenzüberschreitenden Verbringung gefährlicher Abfälle und ihre Entsorgung.

Das Stockholm-Übereinkommen von 2001, <https://www.pops.int/>, verbietet oder beschränkt Produktion und Einsatz einiger persistenter organischer Schadstoffe (POPs) und minimiert zudem die unbeabsichtigte Bildung von POPs (wie polychlorierte Dibenzodioxine und -furane, PCDD/F) als Nebenprodukte in technischen und thermischen Prozessen. Laufend werden weitere Stoffe als POPs identifiziert und aufgenommen; derzeit sind 30 Stoffe reguliert.

Das Montreal-Protokoll von 1987, <https://www.unido.org/our-focus/safeguarding-environment/implementation-multilateral-environmental-agreements/montreal-protocol/> verbietet ozonschädigende Substanzen wie Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW). Mit dem Beschluss von Kigali im Oktober 2016 zur weltweiten Minderung des Verbrauchs klimaschädlicher teilfluorierter Kohlenwasserstoffe (HFKW) wurde das Montrealer Protokoll auf eine neue Stoffgruppe ausgeweitet.

lien, gehören die PFAS zu den bislang acht identifizierten prioritären Problemfeldern (Issues of Concern). Bei der zweiten Internationalen Konferenz zum Chemikalienmanagement (ICCM2) 2009 wurde in der Resolution II/5 gefordert, regulatorische Ansätze zur Emissionsreduktion perfluorierter Chemikalien zu entwickeln mit dem Ziel einer globalen Eliminierung dieser Stoffe (UNEP-SAICM 2018). SAICM wird darin von der OECD unterstützt, die ein Informationsportal und eine globale Datenbank zu PFAS unterhält (OECD). Mehr als 4.700 CAS-Nummern (Chemical Abstract Service Registry Number) konnten bislang den PFAS zugeordnet werden. Eine komplette Erfassung scheitert an fehlender Transparenz zu Produktionsmengen und Verwendung sowie geeigneten analytischen Verfahren bei den Überwachungsbehörden. Allerdings weisen viele Indizien darauf hin, dass die weltweite Produktion ständig steigt. Einen Hinweis gibt die Zahl der Patentanmeldungen in den USA mit dem Wort „perfluor“: Inzwischen ist diese Zahl monatlich auf ca. 400 gestiegen (IPEN 2019).

PFAS sind nicht nur in Europa, sondern weltweit ein Problem. So haben die U.S.-Bundesstaaten Vermont (National Law Review 2021) und Maine (Chemical Watch 2021) Herstellung und Gebrauch PFAS-haltiger Verbraucherprodukte 2021 verboten oder stark eingeschränkt.

Europäische Ebene

Die europäische Chemikalienverordnung REACH Nr. 1907/2006 (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) führt mehrere PFAS in der Kandidatenliste der besonders besorgniserregenden Stoffe (SVHC) auf, weil sie PBT- (persistent, bioakkumulierbar, toxisch) oder PMT-Stoffe (M = mobil)¹⁴ sind: PFOA, PFOS, PFHxS, die perfluorierten Carbonsäuren C9-C14, HFPO-DA und PFBS¹⁵. Verwendungen dieser Stoffe bedürfen künftig einer Zulassung, die nur befristet erteilt wird, wenn keine geeigneten Alternativen vorhanden sind. PFOA und PFOS sind bereits streng in der EU-POP-Verordnung reguliert. Weiterhin sind die Beschränkung der Sprayanwendung eines polyfluorierten Silans¹⁶ und mehrerer Verwendungen der Perfluorhexansäure (PFHxA) vorgesehen. Angesichts der

überragenden Persistenz aller PFAS beabsichtigt die EU in ihrer im Oktober 2020 veröffentlichten „Chemikalienstrategie für Nachhaltigkeit“ die gesamte Stoffgruppe zu regulieren (EU COM 2020). Fünf Staaten (Deutschland, Dänemark, Norwegen, Schweden und Niederlande) bereiten derzeit einen EU-weiten Beschränkungsvorschlag vor (BMU 2021a). Dieser soll alle PFAS, auch Polymere umfassen, da diese einen deutlichen Beitrag zur globalen Hintergrundbelastung (Washington J.W. et al. 2019) leisten. Auf diese Weise wird auch der Forderung zahlreicher internationaler Wissenschaftler im Zürich Statement entsprochen, alle PFAS als Stoffgruppe zu regulieren, damit nicht auf weniger untersuchte, aber vermutlich ähnlich gefährliche PFAS zurückgegriffen wird (Ritscher A. et al. 2018).

Nicht für alle Anwendungen von PFAS werden sich kurzfristig fluorfreie Alternativen finden lassen. Deshalb sollen sog. ‚essential uses‘ (unverzichtbare Anwendungen) bei PFAS identifiziert werden (Cousins I.T. et al. 2019). Nach dem Muster des Montreal-Protokolls bedeutet ‚essential‘, dass eine Verwendung notwendig für die Gesundheit, die Sicherheit und das Funktionieren der Gesellschaft ist und dass keine technisch und ökonomisch geeigneten Alternativen vorhanden sind. Keinesfalls darf dies zur Fortführung der bisherigen Verwendungspraxis führen. Beispielsweise gibt es geeignete fluorfreie Feuerlöschschäume (Wood Environment 2020) und Imprägniermittel für wasserabweisende Textilien (Wood Environment 2019), während für Schutzkleidung im medizinischen Bereich noch geeignete Stoffe entwickelt werden müssen. Auch die Verwendung von PFAS bei der Verchromung und der Kunststoffbeize ist nicht ohne Alternative (Umweltbundesamt 2020b). So werden bei Verwendung von Chrom III keine PFAS benötigt. Bei verbrauchernahen Produkten wie Bekleidung, Kosmetika ist – solange sie noch in Verkehr gebracht werden – eine Kennzeichnung notwendig. Es ist dringend erforderlich, dass der Staat und die Industrie Forschungsprogramme aufsetzen, um geeignete, unbedenkliche Alternativen für die verbleibenden PFAS-Anwendungen zu entwickeln und vorhandene Datenlücken zu schließen.

¹⁴ Die Mobilität im Wasserkreislauf ist eine Eigenschaft, die einen ‚equivalent level of concern‘ begründet. Bei kurzkettigen PFAS fand dieses Kriterium Anwendung.

¹⁵ PFBS: Perfluorbutansulfonsäure; PFOA und PFOS sind aus rechtssystematischen Gründen in der EU-POP-Verordnung 2019/1021 gelistet

¹⁶ 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctansilantriol und seine Alkyl derivative

Nationale Ebene

Da die Beschränkung oder das Verbot der Verwendung von Chemikalien überwiegend europäisch geregelt werden, sind die Regelungsspielräume der Mitgliedstaaten begrenzt. Sie beschränken sich auf Themen, bei denen die EU (noch) nicht tätig ist. Dazu zählen mehrere Grenz- und Richtwerte (S. 21–22); einzelne Verwendungsbeschränkungen sind ebenfalls möglich. So hat Dänemark die Verwendung von PFAS in Lebensmittelkontaktmaterialien weitgehend verboten und einen Indikatorwert von 20 mg Fluor/kg im Verpackungsmaterial festgelegt (Ministry of Environment and Food 2020).

Grenz- und Richtwerte für PFAS: Deutliche Absenkung nach Neubewertung

Die europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) hat 2020 eine tolerierbare Wochendosis (TWI) für die Aufnahme von PFAS aus Lebensmitteln abgeleitet (EFSA 2020). Dabei berücksichtigte sie, dass bei der Untersuchung von Lebensmitteln die höchsten Gehalte bei Fleisch und Fleischerzeugnissen, Eiern und Eiprodukten, Fisch und Fischerzeugnissen sowie Früchten und Erzeugnissen daraus gefunden wurden. Nur 4,4 ng/kg Körpergewicht (KG) dürfen demnach pro Woche über Lebensmittel maximal aufgenommen werden. Diese tolerierbare wöchentliche Aufnahmedosis (TWI) gilt für die Summe aus PFOA, PFOS, PFHxS und PFNA, die zusammen ca. 90 % der menschlichen Exposition ausmachen^{17 18}. Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) stellte fest, dass bei etwa 50 Prozent der Erwachsenen und Jugendlichen in Deutschland die langfristige Aufnahme über die Ernährung den gesundheitsbasierten Richtwert von PFAS überschreitet (BfR 2021). Vorangegangen waren weitaus höhere Grenzwerte in den Jahren zuvor. Beispielsweise war der Richtwert für PFOA im Jahr 2008 noch 1.500 ng/kg KG am Tag (Abb. 5). Diese Entwicklung zeigt, dass das übliche System, bei unvollständiger Datenlage die Unsicherheit durch Sicherheitsfaktoren zu minimieren, zumindest in diesem Fall nicht funktionierte.

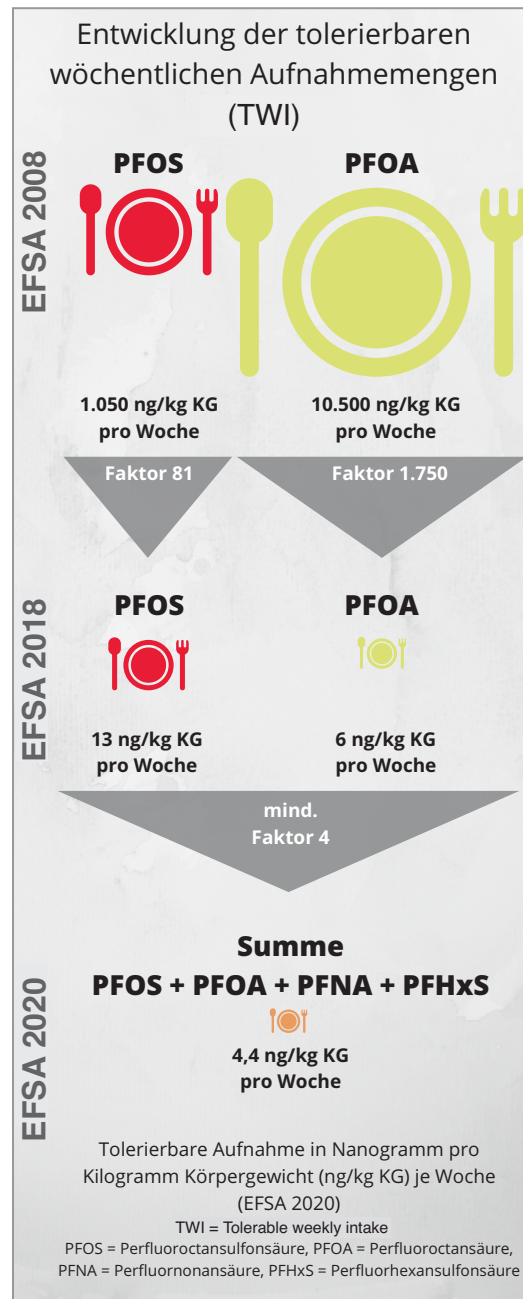


Abb. 5: Mit zunehmendem Wissen über die schädlichen Wirkungen der PFAS wurden die Werte für die tolerierbare wöchentliche Aufnahme (TWI) kleiner © eigene Darstellung nach Kowalczyk, BfR

¹⁷ Aus den Humanstudien wurde eine sogenannte Benchmarkdosis (BMDL10) von 17,5 ng der Summe von PFOA, PFNA, PFHxS und PFOS je ml Serum für ein einjähriges Kind abgeleitet. Dieser Wert korrespondiert für eine stillende Mutter (ein Jahr) mit einer Aufnahme von täglich 0,63 ng/kg KG der PFAS-Summe, d. h. wöchentlich 4,4 ng/kg KG.

¹⁸ Bezugsgröße ist die Summe der in Humanstudien analysierten PFAS

Der niedrige TWI-Wert der EFSA für Lebensmittel verdeutlicht, dass mehrere andere Grenzwerte, die eine zu hohe Exposition des Menschen verhindern sollen, aktuell zu hoch sind und revidiert werden müssen. Dies gilt zum Beispiel für die Trinkwasserleit- und -orientierungswerte für 13 PFAS, die das Umweltbundesamt nach Anhörung der Trinkwasserkommission 2016 festlegte, z. B. 0,1 µg/l für PFOA und PFOS (Umweltbundesamt 2016). Diese Festlegung beruhte auf der Annahme einer tolerierbaren täglichen Aufnahme von 30 ng/kg KG. Die EFSA kalkulierte, dass 10% der menschlichen Aufnahme durch Trinkwasser erfolgen. So dürfte selbst der neue Grenzwert 0,1 µg/l für die Summe von 20 Einzelsubstanzen¹⁹ in der neuen EU-Trinkwasserrichtlinie 2020/2184 (EU 2020) nicht zu halten sein. Der vorläufige Befund, dass vermutlich etwas mehr als 10% der Trinkwässer in Deutschland diesen Wert überschreiten (Borchers U. 2021), verdeutlicht das Problem, das für die Reinheit des Trinkwassers durch PFAS besteht. In Diskussion sind 2,2 ng/l für die Summe der von der EFSA bewerteten Einzelsubstanzen (BBU 2021, Gierig M. 2021).

Ebenso sollten die Beurteilungswerte der Humanbiomonitoring-Kommission nochmals mit dem TWI-Wert der EFSA abgeglichen werden: Der Human-Biomonitoring-(HBM)-I-Wert, unterhalb dessen mit keiner gesundheitlichen Beeinträchtigung gerechnet wird, beträgt derzeit 2 ng PFOA bzw. 5 ng PFOS je ml Blutplasma; bei Überschreitung der HBM-II-Werte von 10 ng PFOA bzw. 20 ng PFOS je ml Blutplasma seien gesundheitliche Folgen möglich. Die Werte beziehen sich auf Einzelsubstanzen und berücksichtigen somit nicht Kombinationswirkungen. Eine Ableitung von Summenparametern wäre sinnvoll.

Bei 21,1 % der Kinder, die im Rahmen der aktuellen Deutschen Umweltstudie zur Gesundheit von Kindern und Jugendlichen auf PFOA im Blutplasma untersucht wurden, war der HBM-I-Wert von 2 ng/l überschritten. 7,3 % der Studienteilnehmenden hatten für PFOS höhere Werte als der HBM I-Wert von 5 ng/l Blutplasma. (Duffek A. et al. 2020).

Da zahlreiche Lebensmittelkontaktmaterialien mit PFAS imprägniert sind, bedarf es dringend vorsorglicher Verbote oder Grenzwerte, die sich an der EFSA-Bewertung orientieren (Straková J. et al., 2021, Schai-der L.A. et al. 2017). Die EU-Kommission beabsichtigt die Verordnung für Lebensmittelkontaktmaterialien diesbezüglich zu überarbeiten.

Anhand des TWI-Werts der EFSA sind auch existierende Grenz-, Prüf-, Richt- und Schwellenwerte für diverse Medien zu überprüfen:

- Klärschlamm: 100 µg je kg Trockenmasse für die Summe von PFOA und PFOS ist der Grenzwert der Klärschlammverordnung für die Ausbringung auf Ackerflächen.
- Grundwasser: Die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) legte Geringfügigkeitsschwellenwerte für sieben perfluorierte Einzelsubstanzen fest, darunter 0,1 µg/l für PFOA (LAWA 2017). Im Rahmen der Novellierung der EU-Grundwasserrichtlinie sind Schwellenwerte für 10 Einzelsubstanzen vorgeschlagen.
- Oberflächengewässer: Auch die Umweltqualitätsnorm (UQN) für PFOS von 9,1 µg je kg Frischmasse für Fisch oder Muscheln orientiert sich am Schutz der menschlichen Gesundheit. Für Süßwasser beträgt die UQN wegen der Bioakkumulation 0,65 ng/l (Umweltbundesamt 2011). Weitere UQN für andere PFAS sind vorgesehen. In diesem Zusammenhang sind erste Ansätze interessant und zu begrüßen, auf EU-Ebene UQN für die Summenkonzentration für insgesamt 24 PFAS abzuleiten (JRC 2021). Hierbei werden die relativen Wirkstärken als 'relative potency factors' (RTF) der einzelnen PFAS herangezogen, ähnlich wie dies mit den 'toxic equivalence factors' (TEF) bei polychlorierten Dioxinen und Furanen praktiziert wird (Bil W. et al. 2021).
- Boden: In der Neufassung der Bundes-Bodenschutz und Altlastenverordnung (Bundesrat 2021) wurde für den Pfad Boden → Grundwasser die Übernahme der Geringfügigkeitsschwellenwerte als Prüfwerte²⁰ verankert. Die Pfade Boden → Pflanze und Boden → Mensch (Kinderspielplätze!) sind in der Neufassung nicht abgebildet, zumal dies auch auf analyti-

¹⁹ Perfluoralkylcarbon- und -sulfonsäuren C4-C13

²⁰ Prüfwerte für organische Stoffe für den Wirkungspfad Boden → Grundwasser am Ort der Probennahme und im Sickerwasser am Ort der Beurteilung

sche Grenzen trifft. Die Bewertung von Bodenverunreinigungen hinsichtlich des Wirkungspfadens Boden → Mensch (direkter Kontakt) ist nach bisherigen Abschätzungen des BMU nicht relevant (BMU 2020). Aufgrund des neuen TWI-Wertes ist aber diese Abschätzung erneut zu überprüfen.

Insgesamt stellen sich die Werte uneinheitlich dar. Mal beziehen sie sich auf bestimmte Einzelsubstanzen (insbesondere PFOA und PFOS), mal ist es ein Summenwert von bis zu 20 Einzelsubstanzen, der zu überwachen ist. Eine einheitliche Bewertungsgrundlage ist nicht zu erkennen. Es bedarf dringend einer Hinwendung zu Summenwerten für die verbreitet verwendeten PFAS, auch unter Einschluss der als PFOA-Ersatzstoffe zunehmend verbreiteten Perfluorethersäuren ADONA und HFPO-DA. Selbst wenn zu einigen Einzelsubstanzen noch nicht genügend toxikologische und/oder Monitoringdaten vorliegen, sollten diese einbezogen werden, um eine unangemessene Substitution innerhalb der Vielfalt der PFAS zu verhindern.

Die Überwachung der zahlreichen Grenz- und Richtwerte ist auch eine Herausforderung an die Analytik. Die PFAS lassen sich noch nicht in allen Umweltmedien, Biota, Humanproben und Produkten in der notwendigen Vielfalt der verbreiteten PFAS-Einzelsubstanzen mit der erforderlichen Empfindlichkeit analysieren. Auch die verschiedenen Summenparameter bedürfen weiterer Optimierung. Die Analytik befindet sich zurzeit in rascher Entwicklung (siehe Kapitel 3).

Transparenz und Kommunikation sind notwendig

Eine effektive und effiziente Überwachung der gesetzlichen Bestimmungen ist nur möglich, wenn die zuständigen Behörden über ausreichende Informationen zu den Verwendungen der verschiedenen PFAS, den Produktions- und Importmengen und den Möglichkeiten zur analytischen Überwachung verfügen. Dies ist bei den PFAS nicht der Fall. Es herrscht kein Überblick über den Markt der Stoffe, die die inzwischen regulierten PFOS und PFOA ersetzen. Sehr häufig sind es kürzerkettige Alkylcarbon- und -sulfonsäuren oder fluorierte Oxocarbonsäuren wie HFPO-DA, die „zufällig“ bei der Analyse von Umweltproben und Biota auffallen. In einem aufsehenerregenden Fall klagte gar ein Hersteller dagegen, dass ein Analytiklabor einen Analysestandard für die Substanz C₆O₄²¹, eine Perfluorethercarbonsäure, angeboten hat, die als Ersatz für PFOA vermarktet wird (Consumer Reports 2021). Es muss den Herstellern und Importeuren zur Pflicht gemacht werden, chemische Strukturen, analytische Verfahren und Standardsubstanzen zur Verfügung zu stellen sowie Verwendungsbereiche und -mengen ihrer PFAS-Produkte offenzulegen. Hierfür muss insbesondere der Anhang VI der REACH-Verordnung die Bereitstellung von Spektren und Standardsubstanzen fordern, damit eine analytische Identifizierung und Quantifizierung der Substanzen möglich wird.

Die Hersteller sind auch in der Pflicht, für Verbraucher*innen und Handel Informationen und Verhaltenshinweise zum sicheren Umgang mit PFAS und PFAS-haltigen Produkten zur Verfügung zu stellen.

²¹ Perfluoro{acetic acid, 2-[[5-methoxy-1,3-dioxolan-4-yl]oxy]}, ammonium salt

3. Analytik und Monitoring

Nach großen Fortschritten in den letzten 20 Jahren ist heute die sichere, gemeinsame analytische Bestimmung von über 30 PFAS-Einzelsubstanzen in verschiedenen (Umwelt)Medien in der Routine mit z.T. guter Empfindlichkeit möglich. Für viele PFAS (z. B. Polymere, Oxocarbonsäuren) sind jedoch geeignete Analyseverfahren noch nicht oder nur im Bereich der Forschung verfügbar, sodass Monitoringdaten allenfalls punktuell vorhanden und häufig nicht vergleichbar sind (Humer M. & Scheffknecht C. 2021). Summenparameter wie der AOF (adsorbierbares organisches Fluor), EOF (extrahierbares organisches Fluor) und TOP-Assay (total oxidable precursor) erfassen in unterschiedlichem Umfang und Empfindlichkeit auch PFAS, die der Einzelstoffanalytik nicht zugänglich sind. Die übliche Methode zur Extraktion von Böden und anderen festen Medien erfasst wichtige PFAS-Stoffgruppen nur unvollständig, was die Bestimmung von Summenparametern bisher stark einschränkt. Für die Erfassung von Polymeren mit fluorierten Seitenketten in Produkten, Abfällen und recycelten Materialien ist derzeit nur der TOF (total organic fluorine) als Summenparameter geeignet. Zur Bestimmung mittels PFAS in Abgas und Abluft von Verbrennungs- und Industrieanlagen fehlen geeignete Probenahmeverfahren, sodass es zu diesem wichtigen Bereich bisher fast keine Daten gibt (siehe Annex A: „Analytik von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen“).

4. Altlasten mit PFAS

Wasserfilmbildende Löschschäume, sogenannte AFFF-Schäume, enthalten PFAS, bis zur Beschränkung im Rahmen der Stockholm Konvention 2011 meist mit großen Anteilen an PFOS. Der Einsatz PFAS-haltiger Löschschäume bei der Brandbekämpfung hat vielerorts zu massiven Boden- und Grundwasserverunreinigungen geführt. Insbesondere an zivilen und militärischen Flughäfen, an Industrieanlagen wie z. B. Raffinerien und Tanklagern werden große Mengen derartiger Löschschaumkonzentrate vorgehalten. Im Rahmen von Löschübungen sind in der Vergangenheit darüber hinaus große Mengen PFAS-haltiger Löschschäume freigesetzt

worden. Auch jede Feuerwache stellt eine potentielle Eintragsstelle dar, da hier die Schaumkonzentrate umgefüllt, die Löscheinrichtungen gewartet und getestet sowie nach Einsätzen gereinigt werden. Darüber hinaus ist eine Vielzahl stationärer Feuerlöschanlagen bekannt, die PFAS-haltige Löschmittel enthalten.

Ein weiterer großer Einsatzbereich von PFOS besteht im Bereich von Galvaniken zur Verchromung (Umweltbundesamt 2020b). Sowohl in Deutschland als auch auf globaler Ebene ist in den letzten Jahrzehnten eine Vielzahl an Altlasten entstanden, die aufgrund des relativ kleinräumigen Schadstoffeintrags als „Punktquellen“ bezeichnet werden (Schroers S. et al. 2020, Umweltbundesamt 2020c). Der verbreitete Ersatz von PFOS durch andere fluoridierte Sulfonsäuren wie 6:2-FTS birgt vergleichbare Gefahren für Boden und Gewässer.

Über den Boden können die PFAS in das Grundwasser gelangen und je nach Beschaffenheit des Grundwasserleiters aufgrund ihrer Mobilität zu mehrere Kilometer langen Kontaminationsfahnen führen. Bleiben diese unentdeckt, können die PFAS mit dem Grundwasser im Rahmen der Nutzung von Gartenbrunnen und der Beregnung landwirtschaftlicher Flächen auf Böden und Nutzpflanzen gelangen. Aufgrund ihrer Persistenz reichern sich die PFAS dann in den Oberböden an und gelangen in der Folgezeit über den Pfad Boden → Pflanze in die Nahrungskette. Ebenso kann die Gewinnung von Trinkwasser von diesen Verunreinigungen betroffen sein.

Die Beispiele für PFAS-Altlasten aus Punktquellen sind zahlreich. Fast jeder zivile oder militärische Flughafen ist betroffen. Exemplarisch seien drei Fälle genannt:

- **Flughafen Bremen:** Durch die jahrzehntelange Verwendung PFAS-haltiger Löschschäume bei der Funktionsprüfungen von Löscheinrichtungen und Feuerlöschübungen auf dem Gelände des Bremer Flughafens wurden massive Boden- und Grundwasserverunreinigungen mit PFAS nachgewiesen. Über das Entwässerungssystem des Flughafengeländes und die angrenzenden Gewässersysteme haben sich

Schadstoffe auch über das Gelände des Flughafens hinaus ausgebreitet. Untersuchungen von Fischen zeigen teilweise sehr hohe Belastungen, was auf eine Anreicherung im Muskelfleisch und den Organen zurückzuführen ist (Freie Hansestadt Bremen, Bethke H. & Budde J. 2020).

- Stadt Düsseldorf: Im Stadtgebiet liegen mehrere massive Grundwasserverunreinigungen mit PFAS vor. Erste Untersuchungen erfolgten 2007 im Umfeld des Flughafens. Darüber hinaus wurden durch systematische Recherchen weitere Grundwasserverunreinigungen ermittelt. Die Schäden sind zum Großteil auf den Einsatz von PFAS-haltigen Feuerlöschmitteln zurückzuführen. Die Verwendung von Grundwasser zu Bewässerungszwecken wurde im Sinne eines vorbeugenden Boden- und Gesundheitsschutzes per Allgemeinverfügung in mehreren Verunreinigungsbereichen untersagt (Stadt Düsseldorf).
- Flughafen Manching: Nördlich und nordöstlich des Flugplatzes Manching liegen großflächige Grundwasserverunreinigungen durch PFAS vor. Sie wurden durch verschiedene Schadensfälle auf dem Gelände des dortigen Militärflugplatzes verursacht. In den betroffenen Bereichen wurde die erlaubnisfreie Benutzung des Grund- und Oberflächenwassers zu Bewässerungszwecken per Allgemeinverfügung untersagt. Eine Information der Betroffenen zur Belastungssituation und dem Stand der Sanierung erfolgt unter anderem durch „Runde Tische“ unter Beteiligung des Verteidigungsministeriums, der Bundeswehr, des Freistaates Bayern, des Landkreises und weiterer Fachbehörden (Landkreis Pfaffenhofen / Ilm).

Ähnliche Belastungen werden z. B. von den Flughäfen Wiesbaden-Erbenheim und Spangdahlem berichtet. Durch die Aufbringung von Kompost, der mit kontaminierten Papierschlammern hergestellt wurde, ist es im Raum Rastatt und Baden-Baden zu großflächigen Verunreinigungen landwirtschaftlicher Böden gekommen (Regierungspräsidium Karlsruhe, Stolzenberg-Hepp K. & Striegel G. 2020). Betroffen ist ein Gebiet von mehr als 1.000 Hektar.

Ausgehend von einer Industrieanlage zur Herstellung von PFOA als Hilfsstoff zur Produktion von PTFE und anderen Fluorpolymeren ist es im Raum Gendorf im Landkreis Altötting ebenfalls zu großflächigen Kontaminationen der Böden gekommen (Bayer. Landesamt für Umwelt). Hier war außer Abwasser und die Penetration ins Grundwasser der Luftpfad maßgeblich für die weiträumigen Kontaminationen. Solche weiträumigen Verunreinigungen im Umkreis von Produktionsanlagen sind auch in Dordrecht (Niederlande) (Wouter A. et al. 2020) und Venetien (Italien) (arpa, Ronco P. et al. 2020) bekannt. In den genannten Fällen haben die flächenhaften Bodenbelastungen zu sehr weiträumigen Grundwasserverunreinigungen geführt, die deutlich über die Flächen hinausgehen, bei denen über die Böden der Eintrag erfolgte. Häufig sind Trinkwassernutzungen betroffen. Diese „Mega Sites“ zählen zu den massivsten bekannten Altlasten, bei denen eine Sanierung nicht mehr möglich ist, sondern nur eine Begrenzung des Schadens und der Ausbreitung.

Zur systematischen Erfassung von Verdachtsflächen, insbesondere der durch Löschschäume verursachten Schäden, bedarf es einer Erweiterung der klassischen Methoden. Ein entsprechender Leitfaden hierzu liegt bereits seit 2015 vor (Länderfinanzierungsprogramm). Für die Kommunen gibt es jedoch bisher keine Verpflichtung Verdachtsbereiche systematisch zu erfassen und durch entsprechende Untersuchungen einen Altlastenverdacht zu verifizieren oder auszuschließen.

Die Sanierung von PFAS-Altlasten ist außerordentlich teuer und langwierig:

Bei Grundwasserschäden wird häufig auf „pump and treat“ gesetzt, d. h. das Fördern des kontaminierten Grundwassers und die Behandlung zum Beispiel durch die Adsorption der PFAS an Aktivkohle. Doch was sich bei anderen organischen Schadstoffen wie chlorierten und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen bewährt hat, stößt bei PFAS an seine Grenzen. Aufgrund der Stoffeigenschaften ist die Beladung der Aktivkohle bis zu einem Durchbruch des Filtermaterials gering. Auch werden lange Verweilzeiten in den Filtern benötigt, was sehr große Anlagen erfordert. Hinzu

kommt ein zweites Problem: Die beladene Aktivkohle muss entweder als Abfall einer Hochtemperaturverbrennung zugeführt werden oder in Drehrohröfen regeneriert und der entstehende Abgasstrom bei entsprechend hohen Temperaturen einer Nachverbrennung zugeführt werden. Konkrete Vorgaben zu den notwendigen Temperaturen und Verweilzeiten sowohl zur Regeneration als auch bei der Nachverbrennung fehlen bisher. Alternativ zur Aktivkohle werden auch Ionenaustauscherharze eingesetzt. In der Trinkwasseraufbereitung, bei der sich ähnliche Herausforderungen stellen, werden auch Membranprozesse wie Nanofiltration und Umkehrosmose mit anschließender elektrochemischer Oxidation der Konzentrate erprobt (Rohn A. 2021). Ein Verfahren zur Ausfällung der gelösten PFAS über einen speziellen Wirkstoff befindet sich in der Erprobung (Cornelsen M. 2021).

Die Sanierung kontaminierter Böden stößt ebenfalls schnell an Grenzen. Deponieraum für PFAS-kontaminierte Böden ist in Deutschland kaum verfügbar. Bei den oben beschriebenen flächenhaften Kontaminationen wäre eine Dekontamination durch Aushub und Deponierung schon allein aufgrund der anfallenden Mengen gar nicht möglich. Aber auch die Entsorgung kleinerer Mengen ist wegen fehlender bundeseinheitlicher Bewertungsmaßstäbe für die Verwertung und Beseitigung schwierig. Ohne verlässliche Auslöse- und/oder Grenzwerte für Böden, Aushubmaterial und Sedimente ist mit weiter wachsender Vollzugsunsicherheit im Boden- und Grundwasserschutz zu rechnen (Frauenstein J. 2021). In-situ-Sanierungsverfahren sind nicht verfügbar, die Möglichkeit der Immobilisierung der PFAS in den Böden durch Tonminerale oder andere Adsorbentien steht ebenso wie die großtechnische Bodenwäsche noch ganz am Anfang²². Hier besteht noch erheblicher Forschungsbedarf zur (Weiter-)Entwicklung von Sanierungstechnologien.

Die Verursacher werden in der Regel nicht zur Verantwortung gezogen oder es sind langjährige Gerichtsverfahren anhängig. Aber auch da, wo Verursacher herangezogen werden konnten, stoßen die sehr hohen Sanierungskosten schnell an die Grenzen der Leistungs-

fähigkeit. Wegen der hohen Ausbreitungsgeschwindigkeit der PFAS in den Umweltmedien und der von PFAS-Altlasten ausgehenden Gefährdung für Mensch und Umwelt sollten Bund und Länder ein Sonderförderprogramm zur Erfassung, Gefährdungsabschätzung und Sanierung einrichten. Dieses Förderprogramm ist mit Mitteln in Höhe von mindestens 150 Mio. Euro auszustatten und den Kommunen zur Verfügung zu stellen. Darüber hinaus muss der Bund sowohl für die aktuell aktiv von der Bundeswehr und den Gaststreitkräften militärisch genutzten, als auch für die zur Rückgabe vorgesehenen und die tatsächlich im Rahmen der Konversionsprogramme der Länder zurückgegebenen, ehemals militärisch genutzten Liegenschaften Verantwortung übernehmen und die Sanierung kontaminierter Standorte prioritär vorantreiben. Dieses gilt auch für andere Bundesliegenschaften, für die ein PFAS-Verdacht besteht. Durch die ganzheitliche Betrachtung aller Umweltmedien ist beim Aufstellen integraler Sanierungspläne auch zu berücksichtigen, dass verschiedene Sanierungsverfahren heute noch nicht ausgereift sind. Insofern kommt sowohl der Immobilisierung als auch der Umlagerung PFAS-haltiger Böden mit entsprechenden Dokumentationspflichten (Katasterführung) eine besondere Bedeutung zu.

Auch sind die rechtlichen Voraussetzungen zu schaffen, um PFAS-Hersteller bzw. generell Stoffproduzenten für die Kosten notwendiger Sanierungsmaßnahmen haftbar zu machen.

Die derzeitigen Kenntnisse über eine möglicherweise ubiquitäre Belastung der Oberböden mit PFAS sind ungenügend. Untersuchungskampagnen in Nordrhein-Westfalen und Baden-Württemberg aber auch eine aktuelle Studie aus Vorarlberg in Österreich (Humer M. & Scheffknecht C. 2021) belegen eine diffuse Belastung der Böden, deren Herkunft bisher nicht restlos aufgeklärt werden konnte. Einträge über den Luftpfad könnten eine bisher unterschätzte Rolle spielen. Die Ermittlung solcher Hintergrundwerte ist – neben toxikologischen Bewertungen – auch für die Ableitung von Prüfwerten im Rahmen der Altlastenbearbeitung und bei der Frage der Verwertung von Bodenmaterialien

²² Eine Übersicht von Sanierungsverfahren bietet die Veröffentlichung „Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS-Kontaminationen“ des UBA (Umweltbundesamt 2020c) <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/sanierungsmanagement-fuer-lokale-flaechenhafte-pfas>.

von Bedeutung. Entsprechende Untersuchungsprogramme sind daher zu forcieren.

Die Schwierigkeiten zur Behandlung kontaminierter Böden als Abfall treffen auch auf alle anderen mit PFAS kontaminierten Abfälle zu: Gebrauchsgüter, Produktionsabfälle, Spezialtextilien usw. Regeln zur Ablagerung in Deponien fehlen; nur bei sehr hohen Temperaturen, die von Abfallverbrennungsanlagen nicht immer erreicht werden, werden PFAS zerstört (S. 24). Für PFOS bestimmen Stockholm- und Basel-Konvention, dass erst bei Unterschreitung eines Gehalts von 50 mg/kg ein sog. „low POP content“ vorliegt, bei dem der Abfall nicht gesondert entsorgt werden muss (UNEP-Basel 2021). Der Wert soll auch auf PFOA-haltige Abfälle ausgeweitet werden. Legt man diesen Maßstab auf alle PFAS-haltigen Abfälle an, wird die Dimension des Problems für die Abfallwirtschaft deutlich.

5. Forschungsbedarf

PFAS haben alle Lebensbereiche erfasst. Die wissenschaftlichen Erkenntnisse haben mit dem Tempo der Verbreitung und Vermarktung nicht Schritt gehalten. Glaubte man vor 10 Jahren noch, das Problem mit der Regulierung von PFOA und PFOS weitgehend in den Griff zu bekommen, ist inzwischen sehr deutlich geworden, dass dringender Forschungsbedarf auf vielen Gebieten besteht, z. B. zu(r)

- Anreicherung von PFAS in Nutzpflanzen,
- Toxikologie kurzkettiger PFAS und der fluorierten Oxocarbonsäuren,
- PFAS-freien Alternativverfahren und -produkten,
- Abfallbehandlungstechnologien,
- Sanierungstechnologien.

Die Untersuchung dieser Aspekte ist ohne eine Weiterentwicklung und Validierung der Analytik von PFAS und deren Abbauprodukten (einschließlich der Probeverfahren) nicht zu leisten. Die Vielzahl von PFAS und die niedrigen Konzentrationen, für die die Analytik validiert sein muss, erfordern bei der Analytik der Abluft thermischer Anlagen (z. B. Abfallverbrennung) die Auswahl repräsentativer Leitsubstanzen.

Die Dimension der PFAS-Problematik wird auch daran deutlich, dass der 5. Bodenschutzbericht der Bundesregierung (BMU 2021b) organische Fluorverbindungen als Schwerpunktthema herausstellt. Die hier aufgezeigten Vorhaben im Rahmen der Ressortforschung des BMU sind richtige Ansätze, reichen aber bei weitem nicht aus, die anstehenden Fragestellungen zu lösen. Das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) ist daher gefordert, ein Verbundforschungsvorhaben mit einer finanziellen Ausstattung von mindestens 100 Mio. Euro zu initiieren, das in Anlehnung an KORA²³ in mehreren Themenverbünden für einen Zeitraum von mindestens 6 Jahren Forschungsaktivitäten bündelt. Auch die EU-Kommission sollte angesichts der Herausforderungen eines weitgehenden Ausstiegs aus der Fluorchemie dies zu einem Forschungsschwerpunkt machen.

Es ist eine prioritäre Aufgabe für alle Beteiligten, die Probleme mit diesen „ewigen Chemikalien“ in den Griff zu bekommen und zu lösen.

²³ siehe <http://www.natural-attenuation.de/>

Annex A: Analytik von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

1. Analytik von PFAS-Einzelsubstanzen

Seit mehr als 10 Jahren ist die empfindliche quantitative Bestimmung von einzelnen perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren mit vier und mehr Kohlenstoffatomen in wässrigen und festen Umweltproben, Lebensmitteln und Humanproben gut etabliert. Zunächst werden die Substanzen aus der Probe durch eine Extraktion mit Methanol angereichert. Die analytische Bestimmung erfolgt durch Kopplung der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie mit der Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS). Da die meisten perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren als isopenmarkierte Referenzsubstanzen erhältlich sind, ist durch Zugabe dieser Standardsubstanzen vor der Extraktion die Bestimmung auch niedriger Konzentrationen sicher und genau.

Für wässrige Proben wird pro Einzelsubstanz eine analytische Bestimmungsgrenze (= Quantifizierungsgrenze) von < 1 ng/L bis 10 ng/L in der Routine erreicht. Die DIN 38407-42:2011-03 beschreibt die Analytik von 7 Perfluoralkylcarbonsäuren und 3 Perfluoralkylsulfonsäuren mit einer Bestimmungsgrenze von je 10 ng/L. Verschiedene Labore haben die Methode um langkettige perfluorierte Carbonsäuren mit 11 – 14 C-Atomen, fluorierte Oxocarbonsäuren (PFOA-Ersatzstoffe DONA²⁴ und HFPO-DA²⁵), polyfluorierte Sulfonsäuren (z. B. H4PFOS) und z. T. weitere PFAS erfolgreich erweitert. So umfasst die 2019 erschienene ISO-Norm 21675 zwar 30 Einzelsubstanzen und niedrige Bestimmungsgrenzen ($\geq 0,2$ ng/L), deckt aber noch nicht alle 20 perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren (jeweils mit 4 bis 13 C-Atomen) ab, für die in der neuen EU-Trinkwasserrichtlinie ein Summengrenzwert von 100 ng/L festgelegt ist. Zudem sind nationale Verschärfungen dieses Grenzwertes möglich. Es bedarf eines Abgleichs mit dem TWI-Wert der EFSA (4,4 ng/kg KG für die Summe von PFHxS, PFOS, PFOA und PFNA). Deshalb muss für die Analytik der 20 PFAS der EU-Trinkwasserrichtlinie eine Bestimmungsgrenze von 1 ng/L pro Einzelsubstanz²⁶ in der Routine erreicht werden. Die im November 2020 beschlossene **Normung auf europäischer Ebene muss zügig erfolgen**. Die Analytik von 7 Perfluoralkylcarbon- und 3 Perfluoralkylsulfonsäuren in Boden, Kompost und Schlämmen

ist in der DIN 38414-14:2011-08 mit Bestimmungsgrenzen von je 10 µg/kg Trockenmasse (TM) beschrieben. In der Praxis ist die Methode ähnlich wie bei der Wasseranalytik bereits um die Bestimmung weiterer PFAS erweitert worden (s. oben), allerdings noch nicht normiert. Zudem ist eine Bestimmungsgrenze von 10 µg/kg deutlich zu hoch, um PFAS-Hintergrundbelastungen von Böden erfassen zu können. Bereits ab einer Konzentration von 2 – 4 µg/kg TM für die Summe von PFOA und PFOS muss man von einer (Vor-)Belastung der Böden ausgehen (Humer M. & Scheffknecht C. 2021). Einzelne Labore erreichen bereits eine Bestimmungsgrenze von 0,5 bis 1 µg/kg TM pro Einzelsubstanz. **Hier besteht dringender Entwicklungs- und Normierungsbedarf.**

Die Analytik von Perfluoralkylcarbon- und Perfluoralkylsulfonsäuren in Lebensmitteln ist derzeit in der Routine mit einer Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg pro Einzelsubstanz möglich. Nachdem die EFSA im September 2020 die tolerierbare wöchentliche Aufnahme (TWI-Wert) für vier verbreitete PFAS drastisch herabgesetzt hat, besteht nun die **Notwendigkeit, deutlich niedrigere analytische Bestimmungsgrenzen zu erreichen**.

Die Bestimmung von PFAS in Luft ist bisher auf dem Stand von Forschungsprojekten; PFAS-Monitoringprogramme für Luft gibt es praktisch nicht. Folglich existieren große Kenntnislücken zur Verflüchtigung von PFAS und ihrer atmosphärischen Ausbreitung. **Der entscheidende Entwicklungs- und Normierungsbedarf besteht in der Probenahme und der Anreicherung** für die instrumentell-analytische Bestimmung. Für die semi- und schwerflüchtigen perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren mit ≥ 4 C-Atomen sowie DONA scheint eine Luftprobenahme, wie sie u. a. für chlorierte Dioxine, PCB und andere persistente organische Schadstoffe genormt ist, grundsätzlich geeignet zu sein (Ulman M. et al. 2013).

Zum Vorkommen von PFAS in Abgas und Abluft von Verbrennungs- und Industrieanlagen und somit zur Freisetzung in die Atmosphäre gibt es so gut wie keine Untersuchungen. Geeignete Probenahmemethoden –

²⁴ DONA: Perfluor-4,8-dioxa-3H-nonansäure

²⁵ HFPO-DA (GenX): Perfluor-2-propoxy-propansäure

²⁶ Der Grenzwert von 100 ng/L für die Summe von 20 PFAS entspricht einem Grenzwert von 5 ng/L pro Einzelsubstanz. Als Faustregel gilt, dass die Bestimmungsgrenze eines analytischen Verfahrens zur Grenzwertüberwachung mindestens um den Faktor 5 niedriger liegen muss als der Grenzwert.

selbst für die „klassischen“ PFAS wie perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren mit 4 bis 10 C-Atomen – sind bisher nicht etabliert. Aus einzelnen in Deutschland durchgeführten, nicht publizierten Emissionsmessungen ergeben sich Hinweise, dass bei der Probenahme die vollständige Erfassung der PFAS aus Abgas und Abluft die wohl größte Herausforderung darstellt. Auch die Erzielung von entsprechend niedrigen Bestimmungsgrenzen ist – ebenso wie bei Luftmessungen – wesentlich. Bei thermischen Anlagen können zudem Bruchstücke der PFAS auftreten, wofür die Auswahl von Leitsubstanzen sinnvoll sein könnte. **Hier besteht umfassender und dringender Entwicklungs- und Normierungsbedarf**, zumal Anlagen aus zahlreichen Branchen als potenzielle PFAS-Emittenten in Frage kommen.

Grundlegende Entwicklungs- und Normierungsarbeiten für die Analytik von PFAS-Einzelsubstanzen in Produkten und Abfällen sind auch zur Probenaufarbeitung, insbesondere der Extraktion, notwendig.

1.1 Non-Target-Analytik

Seit rund 10 Jahren sind Massenspektrometer mit einer sehr hohen Massenauflösung und Massengenauigkeit verfügbar (HRMS, high resolution mass spectrometry). Dadurch lässt sich die exakte Masse der Molekül- und Fragmentionen von einer in der Probe enthaltenen Substanz und daraus letztlich die Summenformel der (unbekannten) Verbindung bestimmen. Auf dieser Basis ist unter Verwendung von nutzerspezifischen oder externen massenspektrometrischen Datenbanken die Identifizierung von in der Probe enthaltenen unbekannten Substanzen grundsätzlich möglich.

Durch Kopplung der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit einem hochauflösenden Massenspektrometer (LC-HRMS) lässt sich diese Non-Target-Analytik besonders gut auf wässrige Proben anwenden, da diese ohne einen vorherigen Extraktionsschritt direkt injiziert werden können. Dadurch ist die Bestimmung einer großen Zahl an Verbindungen unterschiedlicher Stoffgruppen möglich, sofern die Substanzen

unter den angewandten chromatographischen und massenspektrometrischen Bedingungen analytisch erfassbar sind. Auch unbekannte fluorhaltige Verbindungen können grundsätzlich mit der Non-Target-Analytik detektiert werden.

Da ein vorheriger Anreicherungsschritt allerdings zahlreiche Stoffgruppen nicht oder unvollständig erfassen würde, resultieren durch die erforderliche direkte Messung der Wasserproben höhere Bestimmungsgrenzen als bei der spezifischen PFAS-Einzelsstoffanalytik. Die Non-Target-Analytik ist deshalb zum PFAS-Monitoring von Gewässern in der Regel derzeit noch zu unempfindlich. Ein wichtiges Anwendungspotenzial könnte jedoch in der Untersuchung von Abwasserproben liegen, da hierfür die Bestimmungsgrenzen ausreichen würden.

Die Wasserchemische Gesellschaft in der Gesellschaft Deutscher Chemiker hat in einem Leitfaden grundlegende Qualitätskriterien für die Anwendung der Non-Target-Analytik mittels LC-HRMS in der Wasseranalytik festgelegt (Schulz W. et al. 2019), die auch bei der Identifizierung unbekannter PFAS einzuhalten sind. Eine sichere und eindeutige Identifizierung einer unbekannten Substanz mit der Non-Target-Analytik ist letztlich nur möglich, wenn die vermutete Verbindung als Referenzsubstanz für eine Bestätigungsmessung zur Verfügung steht (Hollender J. et al. 2019).

2. Bestimmung von Summenparametern

2.1 Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF)

Bei diesem Summenparameter für wässrige Proben werden die in der Probe enthaltenen PFAS zunächst an Aktivkohle adsorbiert. Diese wird anschließend verbrannt und das dabei gebildete anorganische Fluorid mittels Ionenchromatographie quantitativ bestimmt (combustion ion chromatography, CIC) und damit indirekt die Summe der in der Probe enthaltenen fluorierten organischen Verbindungen. Die analytische Bestimmungsgrenze liegt bei derzeit 2 µg/L (von Aber-

cron E. et al. 2019), was für die Überwachung von (Industrie-) Abwasser ausreichend niedrig ist. Für die Überwachung des Grenzwertes von 0,5 µg/L für die PFAS-Summe in der neuen EU-Trinkwasser-Richtlinie ist die AOF-Methode jedoch zu unempfindlich.

Da insbesondere kurzkettige PFAS nicht gut an Aktivkohle adsorbieren, kann der AOF je nach Art und Zusammensetzung der fluorierten Substanzen den wahren PFAS-Gesamtgehalt in einer Probe mehr oder weniger unterschätzen. Andererseits erfasst der AOF auch fluorhaltige Verbindungen, die nicht zu den PFAS zählen, wie einige fluorierte Pharmaka und Pflanzenschutzmittel sowie deren Metabolite, sodass in Einzelfällen vor allem im niedrigen Konzentrationsbereich bis ca. 10 µg/L der PFAS-Gehalt auch überschätzt werden kann. Dies scheint nach einer ersten Pilotstudie teilweise in Oberflächenwasser aufzutreten (von Abercron E. et al. 2019). Ein Normentwurf für die AOF-Bestimmung in wässrigen Proben liegt vor (DIN 38409-59). Der notwendige Validierungsringversuch ist 2021 durchgeführt worden, sodass die Norm in 2022 erscheinen könnte.

Sofern PFAS aus Lebensmittelverpackungen extrahiert und in eine wässrige Lösung überführt werden können, wäre der AOF auch für die Untersuchung solcher Materialien einsetzbar.

2.2 Extrahierbares organisch gebundenes Fluor (EOF)

Bei diesem Summenparameter für Feststoffproben werden die in der Probe enthaltenen PFAS zunächst extrahiert (siehe Hinweis in Abschnitt 3) und anschließend ähnlich wie beim AOF-Verfahren verbrannt und das gebildete Fluorid mit Ionenchromatographie quantitativ bestimmt. Die DIN 38414-17 zur EOX-Bestimmung (Summe halogenorganischer Verbindungen die Chlor, Brom oder Iod enthalten) schließt fluororganische Verbindungen nicht mit ein. Für die EOF-Bestimmung gibt es noch keine Normungsaktivität.

2.3 TOP-Assay (total oxidable precursor)

Der TOP-Assay ist für wässrige Proben, Feststoffproben und Bodeneluate geeignet. Dabei werden die enthaltenen polyfluorierten Vorläuferverbindungen durch Zugabe eines starken Oxidationsmittels (z. B. Peroxodisulfat) zum Extrakt (siehe Hinweis in Abschnitt 3) oder bereits zur Originalprobe zu entsprechenden Perfluoralkylcarbonsäuren und Perfluoralkylsulfonsäuren oxidiert, die dann mit der etablierten Einzelstoffanalytik (s. oben) bestimmt werden. Demzufolge sind die Bestimmungsgrenzen deutlich niedriger als bei AOF und EOF.

Der TOP-Assay ist zunächst durch das mit der angewandten Analysenmethode erfasste Spektrum der perfluorierten Oxidationsprodukte limitiert. Zudem werden einige Vorläufersubstanzen nur unvollständig oder gar nicht oxidiert. Beispielsweise werden perfluorierte Oxocarbonsäuren wie HFPO-DA und Fluorpolymere nicht erfasst. Eine ausführliche Beschreibung dieser Problematik findet sich bei Zhang et al. (2019) und Held (2020). Zudem können mit der Oxidation aus verschiedenen polyfluorierten Substanzen die Transformationsprodukte Trifluoressigsäure und/oder Perfluorpropansäure entstehen, die jedoch in der Standardanalytik der Perfluorcarbonsäuren nicht erfasst werden. Dazu ist zum einen eine Modifikation des TOP-Assay erforderlich und eine zusätzliche Analytik dieser beiden kurzkettigen Säuren mit Ionenchromatographie (Janda J. et al. 2019; Held T. 2020).

Für wässrige Bodeneluate soll der TOP-Assay genormt werden. Dazu gibt es aktuell auf nationaler Ebene und in einzelnen Bundesländern Aktivitäten. Ein Normentwurf ist für 2022 geplant.

2.4 TOF-Assay (total organic fluorine)

Bei diesem Summenparameter für Feststoffproben wird nach DIN 51723:2002-06 die gesamte Probe verbrannt. Aus den darin enthaltenen fluorierten organischen Verbindungen einschließlich Fluorpolymeren und Polymeren mit fluorierten Seitenketten wird Fluorwas-

serstoff gebildet, der in einer wässrigen Pufferlösung aufgefangen und als anorganisches Fluorid mittels Ionenchromatographie nach DIN EN ISO 10304-1:2009-07 quantitativ bestimmt wird. Die dadurch ermittelte Summe der in der Probe enthaltenen PFAS umfasst neben den kleinen Molekülen auch fluoriierte Polymere (im Gegensatz zum AOF für Wasserproben). Der Anteil der Fluorpolymere am TOF-Wert lässt sich jedoch nicht bestimmen.

Der TOF-Assay ist gut zur Untersuchung von Materialien und Produkten wie Lebensmittelverpackungen geeignet, aber wegen seiner recht hohen Bestimmungsgrenze von 1 mg/kg (Straková J. et al. 2021) in der Regel nicht für Umweltproben. Eine Normierung ist noch notwendig. Der TOF-Assay ist grundsätzlich auch zur Untersuchung fester Abfälle anwendbar.

2.5 Biologischer Wirktest

Seit 2009 ist bekannt, dass viele PFAS wie PFOA potent an Transthyretin (TTR), dem Transportprotein für das Schilddrüsenhormon Thyroxin (T4) binden (Weiss J. M. et al. 2009). Dies kann eine Verringerung des Schilddrüsenhormonspiegels in Mensch und Tier bewirken. Die Bindung von Chemikalien an Transthyretin und die daraus resultierende Verdrängung des T4 kann mit dem TTR-TR β -CALUX[®]-Bioassay gemessen werden, der zwei Biotests miteinander verbindet und auch auf Extrakte von (Umwelt)proben angewandt werden kann (Behnisch P. A. et al. 2021). Hierbei wird der vorgereinigte Extrakt zunächst mit TTR und T4 versetzt und inkubiert. Danach wird das TTR-gebundene T4 abgetrennt und zu einer Kultur der menschlichen U2OS Krebszelllinie gegeben. In diesen gentechnisch veränderten Zellen ist das Gen der Firefly Luciferase an die sog. Thyroid Responsive Elements (TREs) gekoppelt. Auf diese Weise erhält man ein Reportergen für die Anwesenheit von T4 und anderen Substanzen welche die TREs aktivieren. Wenn die Zellen mit T4 inkubiert werden, bilden sie nicht nur Proteine, deren Genexpression unter normalen Umständen mit TREs assoziiert ist, sondern auch das Enzym Luciferase. Nach Zugabe von Luminol, dem Substrat für die Luciferase, und Inkubation der Zellen

wird die Lichtemission des lumineszierenden Produkts gemessen. Die Lichtintensität ist umso stärker, je höher die T4-Konzentration im Zellkulturmedium ist. Wenn nun bei der Inkubation mit TTR im Probenextrakt Substanzen enthalten sind, die ebenfalls an TTR binden und in Konkurrenz zur Bindung von T4 treten, wird die Menge von TTR-gebundenem T4 verringert, entsprechend den Konzentrationen und Wirkungspotenzen der TTR-bindenden Substanzen. Die Lichtintensität fällt entsprechend schwächer aus.

Solche Biotests haben gegenüber der chemischen Einzelstoffanalytik den Vorteil, dass eine definierte biologische Wirkung gemessen wird, die von der Gesamtheit aller in einer Probe vorhandenen Stoffe ausgelöst wird, die – unabhängig von ihrer Struktur und chemischen Analysierbarkeit – zur Bindung an das bestimmte Protein in der Lage sind. Bei zusätzlicher instrumenteller Analytik der Probe auf Verbindungen, die bekanntermaßen diese Wirkung auslösen, kann unter Berücksichtigung der jeweiligen Wirkungspotenz jeder Substanz eine Wirkungsäquivalent-Konzentration berechnet werden. Falls das Wirkungsäquivalent im Biotest deutlich höher ist als der aus dem Ergebnis der chemischen Analytik ermittelte Wert, weist dies auf das Vorkommen unbekannter Substanzen hin, die mit dem angewandten Verfahren der Einzelstoffanalytik nicht erfasst worden sind.

Da die Wirkung von PFAS auf die Schilddrüsenfunktion ein für den Menschen empfindlicher Endpunkt ist, können dieser und ggf. weitere Biotests als relevante Summenparameter eine sinnvolle Ergänzung zur instrumentellen Analytik von PFAS-Einzelsubstanzen bieten.

3. Vollständigkeit der Extraktion von PFAS

In der PFAS-Analytik von Boden und anderen festen (Umwelt)proben erfolgt die Extraktion stets mit Methanol, unabhängig davon, ob sich eine Einzelstoffanalytik oder eine Bestimmung des Summenparameters EOF oder TOP anschließt. Die Methanolextraktion liefert für anionische PFAS (Carbon- und Sulfonsäuren)

und – soweit bekannt – auch für neutrale PFAS (z. B. Fluortelomeralkohole) gute Wiederfindungen. Allerdings werden kationische und zwitterionische PFAS auf diese Weise nicht vollständig aus der Feststoffprobe extrahiert (Held T. 2020). Fluorpolymere werden nicht erfasst. Die mit einem konventionellen Methanolextrakt durchgeführte Bestimmung eines PFAS-Summenparameters kann also systematische Minderbefunde liefern. Für eine vollständige Erfassung aller PFAS-Verbindungen aus Böden haben Nickerson A. et al. (2020) eine optimierte sequenzielle Extraktion mit basischem Methanol gefolgt von einer sauren Extraktion vorgeschlagen.

Die optimierte Extraktion von PFAS aus Feststoffproben muss Eingang in die Normierung des TOP-Assay und der EOF-Bestimmung finden.

- von Abercron E., Falk S., Stah, T., Georgii S., Hamscher G., Brunn H., Schmitz, F. (2019): Determination of adsorbable organically bound fluorine (AOF) and adsorbable organically bound halogens as sum parameters in aqueous environmental samples using combustion ion chromatography (CIC). *Sci. Total Environ.* 673, 384–391, Determination of adsorbable organically bound fluorine (AOF) and adsorbable organically bound halogens as sum parameters in aqueous environmental samples using combustion ion chromatography (CIC) – ScienceDirect
- von Abercron E. (2021): AOF Analysis by Combustion IC—A Sum Parameter Enhancing the Determination of PFAS in Environmental Water Matrices, Webinar Thermo Fisher, September 7, 2021
- Abraham K. et al. (2020): Internal exposure to perfluoroalkyl substances (PFASs) and biological markers in 101 healthy 1-year-old children: associations between levels of perfluorooctanoic acid (PFOA) and vaccine response, *Arch Toxicol.* 94(6): 2131–2147, <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32227269/>
- Aleksandrov K. et al. (2019): Waste incineration of Polytetrafluoroethylene (PTFE) to evaluate potential formation of per- and polyfluorinated Alkyl Substances (PFAS) in flue gas, *Chemosphere* 226, 898–906, Waste incineration of Polytetrafluoroethylene (PTFE) to evaluate potential formation of per- and Poly-Fluorinated Alkyl Substances (PFAS) in flue gas – ScienceDirect
- ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2018), *Toxicological Profile for Perfluoroalkyls – Draft for Public Comment.* <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=1117&tid=237>
- arpav: Sostanze perfluoro alchiliche (PFAS), <https://www.arpa.veneto.it/arpav/pagine-generiche/sostanze-perfluoro-alchiliche-pfas>, (abgerufen 29.06.2021)
- Banning H. (2021): Welche Rolle spielen Rückstände von Pflanzenschutzmitteln für die TFA-Belastung?, Vortrag beim DUH-Fachgespräch „TFA-Belastung in Gewässern“, 18.05.2021
- Bayer. Landesamt für Umwelt: PFOA-Problematik im Raum Gendorf, https://www.lfu.bayern.de/altlasten/pfoa_gendorf/index.htm
- BBU (2021): BBU-Wasser-Rundbrief Nr. 1180, 27. Juni 2021
- Beans C. (2021): How “forever chemicals” might impair the immune system, *PNAS* Vol. 118 No. 15 e2105018118, News Feature: How “forever chemicals” might impair the immune system (pnas.org)
- Behnisch P.A. et al. (2021): Developing potency factors for thyroid hormone disruption by PFASs using TTR-TR β CALUX® bioassay and assessment of PFASs mixtures in technical products, *Environment International* 157, 106791, <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0160412021004165?token=600DD1CBFADD4626EABB331253EC3014CA4E5E9161D3CAEA066E1C573703EA30AC6A0173B05E5726E62752732A0792A1&originRegion=eu-west-1&originCreation=20210901164048>
- Bethke H., Budde J. (2020): Ausbreitung von PFAS durch den Einsatz von AFFF-Schaumlöschmitteln. *altlastenspektrum* 29(6), 245–251
- BUND (2019): Position 69, Herausforderungen für eine nachhaltige Stoffpolitik, BUND-Position 69: Herausforderungen für eine nachhaltige Stoffpolitik
- BfR – Bundesinstitut für Risikobewertung (2021): PFAS in Lebensmitteln: BfR bestätigt kritische Exposition gegenüber Industriechemikalien – Stellungnahme Nr. 020/2021 des BfR vom 28. Juni 2021 (bund.de)
- Bil W., Zeilmaker M., Fragki S., Lijzen J., Verbruggen E., Bokkers B. (2021): Risk Assessment of Per- and Polyfluoroalkyl Substance Mixtures: A Relative Potency Factor Approach, *Environmental Toxicology and Chemistry* 40, Number 3, 859–870
- Birru, R. L., et al. (2021): A pathway level analysis of PFAS exposure and risk of gestational diabetes mellitus. *Environ. Health.*, Vol. 20 1 p. 63; <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34022907/>
- Blaine A.C.; Rich C.D.; Sedlacko E.M.; Hyland K.C.; Stushnoff C.; Dickenson E.R., Higgins C.P. (2014): Perfluoroalkyl acid uptake in lettuce (*Lactuca sativa*) and strawberry (*Fragaria ananassa*) irrigated with reclaimed water. *Environ. Sci. Technol.* 48 (24), 14361–14368, Perfluoroalkyl Acid Uptake in Lettuce (*Lactuca sativa*) and Strawberry (*Fragaria ananassa*) Irrigated with Reclaimed Water | *Environmental Science & Technology* (acs.org)
- Blake B.E. et al. (2018): Associations between longitudinal serum perfluoroalkyl substance (PFAS) levels and measures of thyroid hormone, kidney function, and body mass index in the Fernald Community Cohort. *Environ. Pollut.*, Vol. 242(Pt A), 894–904. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30373035/>
- BMU – Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (2020): Leitfaden zur PFC-Bewertung, Entwurfsfassung Stand: 17. September 2020, https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Bodenschutz/pfc_leitfaden_bf.pdf
- BMU – Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (2021a): Schriftlicher Bericht vom 05.03.2021, Beschränkung von per- und polyfluorierten Che-

- mikalien (PFC) in der Umwelt, [umlaufBericht2021_10.pdf](#) ([umweltministerkonferenz.de](#))
- BMU – Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (2021b): Fünfter Bodenschutzbericht der Bundesregierung, 19. Legislaturperiode (2017 – 2021), <https://www.bmu.de/download/fuenfter-bodenschutzbericht>
 - Borchers U. (2021): PFAS in Trinkwasser – Wie ist die rechtliche Situation und die Datenlage aus der Analytik?, *IWW Journal* 54, 8–9, <https://iww-online.de/iww-publikationen/iww-journal/>
 - Buck R.C. et al. (2021): Identification and classification of commercially relevant per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), *Integr. Environ. Assess. Manag.* 2021, 1–11, Identification and classification of commercially relevant per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) – PubMed ([nih.gov](#))
 - Bundesrat (2021): Drucksache 494/21, Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung, zur Neufassung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung und zur Änderung der Deponieverordnung und der Gewerbeabfallverordnung, <https://www.bundesrat.de/bv.html?id=0494-21>
 - C8-Panel 2020: The C8 Science Panel, C8 Science Panel Website, (update January 22, 2020)
 - Chemical Watch 2021: Maine lawmakers pass unprecedented bill to ban PFASs in products, Maine lawmakers pass unprecedented bill to ban PFASs in products ([chemicalwatch.com](#))
 - Chen M.H., Ha E.H., Liao H.F, Jeng S.F., Su Y.N., Wen T.W., Lien G.W., Chen C.Y., Hsieh W.S., Chen P.C. (2013): Perfluorinated Compound Levels in Cord Blood and Neurodevelopment at 2 Years of Age. *Epidemiology* 24(6), 800–808, <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24036611>
 - Consumer Reports (2020): Solvay Impedes Research Into Unknown PFAS by Threatening Testing Lab With Legal Action, Solvay Impedes Research Into Unknown PFAS – Consumer Reports
 - Cornelsen M. et al. 2021: Minimizing the environmental impact of PFAS by using specialized coagulants for the treatment of PFAS polluted waters and for the decontamination of firefighting equipment, *Emerging Contaminants* 7, <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2021.02.001>
 - Cousins I.T. et al. (2019): The concept of essential use for determining when uses of PFASs can be phased out, *Environ. Sci., Processes & Impacts*, 21, 1803, DOI: 10.1039/c9em00163h, The concept of essential use for determining when uses of PFASs can be phased out ([rsc.org](#))
 - CVUA Freiburg (2021): Nachweis von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) in Fischen aus dem Bodensee – Ergebnisse eines Untersuchungsprogramms aus dem Jahr 2020, https://www.ua-bw.de/pub/beitrag.asp?subid=3&Thema_ID=7&ID=3344&Pdf=No&lang=DE, (abgerufen 09.08.2021)
 - Deutsche Umwelthilfe (2020): TFA-Belastung von Oberflächen- und Trinkwasser, Kurzfassung, https://www.duh.de/fileadmin/user_upload/download/Projektinformation/Verkehr/F-Gase/2020-03-18_Hintergrund_TFA-Belastung.pdf
 - DIN 38407-42:2011-03: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion (F42). Beuth-Verlag.
 - DIN 38414-17:2017-01: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Teil 17: Bestimmung von extrahierbaren organisch gebundenen Halogenen (EOX) (S17). Beuth-Verlag.
 - DIN 38414-14:2011-08: 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). Beuth-Verlag.
 - DIN 38409-59:2020-11 – Entwurf: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) – Teil 59: Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor, Chlor, Brom und Iod (AOF, AOCl, AOBr, AOI) mittels Verbrennung und nachfolgender ionenchromatographischer Messung (H59).
 - DIN 51723:2002-06: Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Fluorgehaltes. Beuth-Verlag.
 - DIN EN ISO 10304-1:2009-07: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie – Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat (ISO 10304-1:2007); Deutsche Fassung EN ISO 10304-1:2009. Beuth-Verlag.
 - Di Nisio A. et al. (2019): Endocrine Disruption of Androgenic Activity by Perfluoroalkyl Substances: Clinical and Experi-

- mental Evidence. *J Clin Endocrinol Metab.*, Vol. 104, No. 4, 1259–1271. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30403786/>
- Di Nisio A. et al.(2020a): Perfluorooctanoic acid alters progesterone activity in human endometrial cells and induces reproductive alterations in young women, *Chemosphere*, Vol. 242, 125208, <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31896193/>
 - Di Nisio A. et al.(2020b): Endocrine disruption of vitamin D activity by perfluoro-octanoic acid (PFOA), *Sci Rep.*, Vol. 10, No. 1, 16789. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33033332/>
 - Duffek A. et al. (2020): Per- and polyfluoroalkyl substances in blood plasma—Results of the German Environmental Survey for children and adolescents 2014–2017 (GerES V), *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 228, 113549, <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2020.113549>
 - ECHA – Europäische Chemikalienagentur: Registration Dossier – Trifluoroacetic acid. 03.03.2011, letzte Aktualisierung 21.01.2020, Trifluoroacetic acid – Registration Dossier – ECHA (europa.eu)
 - EFSA – European Food Safety Authority Panel on Contaminants in the Food Chain (EFSA CONTAM Panel) (2020): Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food. 391 Seiten. *EFSA Journal* 18(9) (2020) 6223. doi: 10.2903/j.efsa.2020.6223, Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food (wiley.com)
 - EU (2020): Richtlinie (EU) 2020/2184 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2020 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020L2184&from=DE>
 - EU-Kommission (2021): Chemikalienstrategie für Nachhaltigkeit, Für eine schadstofffreie Umwelt, 14.10.2020, COM(2020) 667 final, resource.html (europa.eu)
 - Falk S., Failing K., Georgii S., Brunn H., Stahl T. (2015): Tissue specific uptake and elimination of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in adult rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) after dietary exposure: *Chemosphere* 129, 150 – 156, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.061>
 - Falk S., Stahl T., Fliedner A., Rüdel H., Tarricone K., Brunn H., Koschorreck J. (2019): Levels, accumulation patterns and retrospective trends of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in terrestrial ecosystems over the last three decades: *Environmental Pollution* 246, 921–931, DOI: 10.1016/j.envpol.2018.12.095
 - Fenton S. et al (2021): Per- and Polyfluoroalkyl Substance Toxicity and Human Health Review: Current State of Knowledge and Strategies for Informing Future Research, *Environ Toxicol. Chem.* 40, 606–630, <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7906952/>
 - Foguth R. M. et al.(2019): Developmental exposure to perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) selectively decreases brain dopamine levels in Northern leopard frogs. *Toxicol Appl Pharmacol.*, Vol. 377, No. 114623. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31195004/>
 - Forns J. et al.(2013): Early Life Exposure to Perfluoroalkyl Substances (PFAS) and ADHD: A Meta-Analysis of Nine European Population-Based Studies. *Environ Health Perspect.*, Vol. 128, No. 5, 57002, <https://pub-med.ncbi.nlm.nih.gov/32378965>
 - Frauenstein J. (2021): Vortrag „Der PFAS-Aktionsplan der EC und Aktivitäten europäischer Netzwerke“ am 22.07.2021 im Rahmen des GAB-Altlastensymposiums in Ingolstadt
 - Freie Hansestadt Bremen – Die Senatorin für Klimaschutz, Umwelt, Mobilität, Stadtentwicklung und Wohnungsbau, Verunreinigungen durch Schaumlöschmittel im Bereich Bremer Flughafen und Grolland, https://www.bauumwelt.bremen.de/umwelt/boden_und_altlasten/verunreinigungen_durch_schaumloeschmittel_im_bereich_bremer_flughafen_und_grolland-98443 (abgerufen 29.06.2021)
 - Fromme H., Mosch C., Morovitz M., Alba-Alejandro I., Boehmer S., Kiranoglu M., Faber F., Hannibal I., Genzel-Boroviczeny O., Koletzko B., Völkel, W. (2010): Pre- and postnatal exposure to perfluorinated compounds (PFCs), *Environ Sci Technol.*, Vol. 44, No. 18, 7123–7129; <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20722423>
 - Gallo V., Leonardi G., Brayne C. et al. (2013) Serum perfluoroalkyl acids concentrations and memory impairment in a large cross-sectional study, *BMJ Open*;3:e002414, <https://bmjopen.bmj.com/content/3/6/e002414>
 - Gassmann M. et al. (2021): Sind PFAS eine neue Klasse von Agrarchemikalien?, Tag der Hydrologie 2021, im Druck
 - Gerst M, Ferling H, Römer C, Schwaiger J (2008). PFT-Wirkungen auf die aquatische Umwelt. In: Persistente Fluorverbindungen – eine Gefahr für Mensch und Umwelt? Bayerisches Landesamt für Umwelt (Hrsg.), Oldenbourg Industrieverlag München.
 - Gierig M. (2021): Vortrag „Empfehlungen für die bundeseinheitliche PFC-Bewertung – aktueller Stand des Leitfadens“ am 22.07.2021 im Rahmen des GAB-Altlastensymposiums in Ingolstadt
 - Glüge J. et al. (2020): An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances, *Environ. Sci. Process Impacts*, 22(12), 2345–2373, An overview of the uses of per- and

polyfluoroalkyl substances (PFAS) (nih.gov)

- Göckener B. et al. (2020a): Untersuchung von PFAS in Biota und Schwebstoffproben der UPB mittels eines direkten TOP-Assay-Ansatzes, Vortrag im GDCh-Arbeitskreis Umweltmonitoring der FG Umweltchemie und Ökotoxikologie, 27.11.2020
- Göckener B. et al. (2020b): Human biomonitoring of per- and polyfluoroalkyl substances in German blood plasma samples from 1982 to 2019; *Environ. Int.* 145, 106123, <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32949877/>
- Göckener B. et al. (2020c): Transfer of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) from Feed into the Eggs of Laying Hens. Part 1: Analytical Results Including a Modified Total Oxidizable Precursor Assay, *J. Agric. Food Chem.* 2020, 68, 45, 12527–12538, Transfer of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) from Feed into the Eggs of Laying Hens. Part 1: Analytical Results Including a Modified Total Oxidizable Precursor Assay | *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (acs.org)
- Göckener B. et al. (2021): Exploring unknown per- and polyfluoroalkyl substances in the German environment – The total oxidizable precursor assay as helpful tool in research and regulation; *Science of the Total Environment* 782, 146825, Göckener 2021, <https://tinyurl.com/2p9bpdvr>
- Grandjean P. et al. (2012): Serum vaccine antibody concentrations in children exposed to perfluorinated compounds. *JAMA* 307, 391–397, Serum Vaccine Antibody Concentrations in Children Exposed to Perfluorinated Compounds | *Infectious Diseases* | *JAMA* | *JAMA Network*
- Green Science Policy Institute (2021): Building a Better World – Eliminating Unnecessary PFAS in Building Materials, *pfas-building-materials-2021.pdf* (greensciencepolicy.org)
- Held T. (2020): Precursor! altlasten spektrum 29(6), 225–231, altlasten spektrum – Fachzeitschrift des ITVA (altlastenspektrum-itva.de)
- Hollender J. et al. (2019): High resolution mass spectrometry-based non-target screening can support regulatory environmental monitoring and chemicals management, *Environ. Sci. Eur.* 31:42, High resolution mass spectrometry-based non-target screening can support regulatory environmental monitoring and chemicals management (springeropen.com)
- Humer M., Scheffknecht C (2021): Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) in Vorarlberg, Bericht UI-05/2021, Amt der Vorarlberger Landesregierung, Bregenz, <https://vorarlberg.at/-/per-und-polyfluorierte-alkylsubstanzen-pfas-in-vorarlbergs-umwelt>
- IPEN (2019): Criteria for elevation of obligations to progress SAICM Issues of Concern (IoCs) in the post2020 multilateral regime: The case of Per and Poly Fluoroalkyl Substances (PFASs), IPEN-Case-PFAS.pdf (saicm.org)
- ISO 21675:2019-10: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) in Wasser – Verfahren mittels Flüssigkeitschromatographie/Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS) nach Festphasenextraktion. Beuth-Verlag
- Janda J., Nödler K., Scheurer M., Happel O., Nürenberg G., Zwiener C., Lange F.T. (2019): Closing the gap – inclusion of ultrashort-chain perfluoroalkyl carboxylic acids in the total oxidizable precursor (TOP) assay protocol, *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 21, 1926–1935; <https://doi.org/10.1039/C9EM00169G>
- Jin R. et al. (2020): Perfluoroalkyl substances and severity of nonalcoholic fatty liver in children: an untargeted metabolomics approach, *Environ Int.* Vol. 134, 105220. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31744629/>
- Joerss H. et al. (2020): Transport of Legacy Perfluoroalkyl Substances and the Replacement Compound HFPO-DA through the Atlantic Gateway to the Arctic Ocean – Is the Arctic a Sink or a Source?, *Environ. Sci. Technol.* 54, 16, 9958–9967, <https://dx.doi.org/10.1021/acs.est.0c00228>
- Joint Research Center – JRC (2021): Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) – Draft EQS Dossier on PFAS, <https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC125254>
- Koschorreck J. et al. (2020): PFAS in der Umweltprobenbank, Vortrag im GDCh-Arbeitskreis Umweltmonitoring der FG Umweltchemie und Ökotoxikologie, 27.11.2020
- Kotthoff M. et al. (2020): Per- and polyfluoroalkyl substances in the German environment – Levels and patterns in different matrices, *Sci. Total Environ.*, 740, 140116, Kotthoff et al PFAS German Environment, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720336378>
- Kowalczyk J. et al. (2020): Transfer of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) from Feed into the Eggs of Laying Hens. Part 2: Toxicokinetic Results Including the Role of Precursors, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 68(45):12539–12548, (15) (PDF) Transfer of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) from Feed into the Eggs of Laying Hens. Part 2: Toxicokinetic Results Including the Role of Precursors (researchgate.net)
- 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, S. 85–90. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.09.018, Effects of chain length and pH on the uptake and distribution of perfluoroalkyl substances in maize (*Zea mays*) – ScienceDirect
- Krippner J; Falk S; Brunn H; Georgii S; Schubert S; Stahl T (2015): Accumulation potentials of perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCA) and perfluoroalkyl sulfonic acids (PFSA) in maize (*Zea mays*): *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63, 14, 3646–3653, Accumulation Potentials of Perfluoroalkyl Carboxylic Acids (PFCA) and Perfluoroalkyl Sulfonic Acids (PFSA) in Maize (*Zea mays*) | *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (acs.org)
 - Kwiatkowski C.F. et al. (2020) : Scientific Basis for Managing PFAS as a Chemical Class, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 7, 532–543, Scientific Basis for Managing PFAS as a Chemical Class (acs.org)
 - Länderfinanzierungsprogramm Wasser, Boden, Abfall: Projekte B 4.14 und 4.15 LABO (laenderfinanzierungsprogramm.de) (abgerufen 29.06.2021)
 - Landkreis Pfaffenhofen/Ilm: PFC-Belastungen am Flugplatz Manching, <https://www.landkreis-pfaffenhofen.de/landratsamt/pfc-belastungen-am-flugplatz-manching>, (abgerufen 29.06.2021)
 - LAWA – Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (2017): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) mit Anlagen. <https://www.lawa.de/Publikationen-363-Grundwasser.html>
 - Lee J.W.; Choi K.; Park K.; Sung C.; Yu S.D.; Kim P. (2020): Adverse effects of perfluoroalkyl acids on fish and other aquatic organisms: A review Adverse effects of perfluoroalkyl acids on fish and other aquatic organisms: A review. *Sci. Total Environ.* 707, 135334, Adverse effects of perfluoroalkyl acids on fish and other aquatic organisms: A review – ScienceDirect
 - Ministry of Environment and Food Denmark (2020): Ban on fluorinated substances in paper and board food contact materials (FCM), Fact Sheet June 2020, <https://www.foedevarestyrelsen.dk/english/SiteCollectionDocuments/Kemi%20og%20foedevarekvalitet/UK-Fact-sheet-fluorinated-substances.pdf>
 - Mommaerts, V. et al. (2011): Impact of a perfluorinated organic compound PFOS on the terrestrial pollinator *Bombus terrestris* (Insecta, Hymenoptera). *Ecotoxicology*, Vol. 20, No. 2, 447–456 <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21253836/>
 - Morales McDevitt M.E. et al. (2021) : The Air That We Breathe: Neutral and Volatile PFAS in Indoor Air, *Environ. Sci. Technol. Letters*, Publication Date August 31, 2021, <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.1c00481>
 - Müller M. (2021): Sustainable Pharmacy, Vortrag beim GDCh-Wissenschaftsforum 2021, Session „Arzneimittel der Zukunft“ am 01.09.2021
 - National Law Review 2021: Vermont PFAS legislation passes – Businesses feel impact, *The National Law Review* Vol. XI, Number 221, Vermont Passes PFAS Legislation (natlawreview.com)
 - Nickerson A., Maizel A.C., Kulkarni P.R., Adamson D.T., Kotnuc J.J., Higgins C.P. (2020): Enhanced extraction of AFFF-associated PFASs from source zone soils. *Environ. Sci. Technol.* 54, 4952–4962, Enhanced Extraction of AFFF-Associated PFASs from Source Zone Soils | *Environmental Science & Technology* (acs.org)
 - Nordic Council of Ministers (2019): The cost of inaction, A socio-economic analysis of environmental and health impacts linked to exposure to PFAS, *THE COST OF INACTION* (diva-portal.org)
 - Rauert C. et al. (2018), Atmospheric concentrations and trends of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) and volatile methyl siloxanes (VMS) over 7 years of sampling in the Global Atmospheric Passive Sampling (GAPS) network. *Environ Pollut.*, 238, 94–102, Atmospheric concentrations and trends of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) and volatile methyl siloxanes (VMS) over 7 years of sampling in the Global Atmospheric Passive Sampling: (GAPS) network | Elsevier Enhanced Reader
 - Reach-clp-biozid-helpdesk (2021a). 2nd Stakeholder Consultation on a Restriction of PFAS, *Consultation-PFAS.pdf* (reach-clp-biozid-helpdesk.de)
 - Reach-clp-biozid-helpdesk (2021b): Information Document accompanying the 2nd Stakeholder Consultation on a restriction of PFAS
 - Regierungspräsidium Karlsruhe: Stabsstelle PFC am Regierungspräsidium Karlsruhe. <https://rp.baden-wuerttemberg.de/rpk/abt5/ref541/pfc/>, (abgerufen am 29.06.2021)
 - Rippen G. (2021a): Umweltchemikalien. CD-ROM und online. Landsberg: ecomed. Erstausgabe 12/98. Stand 53. Aktualisierung 03/2021. Datenblatt Trifluoressigsäure
 - Ritscher A, et al. (2018): Zürich Statement on Future Actions on Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs), *Environ. Health Perspectives*, 126(8), Zürich Statement on Future Actions on Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) (nih.gov)
 - Rohn A. (2021): PFAS: Technologische Ansätze zu Elimination & Management von Konzentraten, *IWW-Journal* 54, 10–11, <https://iww-online.de/iww-publikationen/iww-journal/>

- Ronco P. et al. (2020): PFAS contamination to aquifers of central Veneto region: Assessing the risks and acting for solutions, Vortrag bei International Online Conference PFAS Dealing with contaminants of emerging concern, 30th Nov 1st Dec 2020,
- Rosenmai A.K. et al. (2013): Fluorochemicals used in food packaging inhibit male sex hormone synthesis. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, Vol. 266, No. 1, 132–142. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23142464/>
- Salihovic S. et al. (2018): Changes in markers of liver function in relation to changes in perfluoroalkyl substances – A longitudinal study, *Environ Int.*, Vol. 117, 196–203. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29754000>
- Schaidler L.A. et al. (2017): Fluorinated Compounds in U.S. Fast Food Packaging, <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.estlett.6b00435>
- Scheurer M., Nödler K., Freeling F., Janda J., Happel O., Riegel M., Müller U., Storck F.R., Fleig M., Lange F.T., Brunsch A., Brauch H.J. (2017): Small, Mobile, Persistent: Trifluoroacetate in the Water Cycle – Overlooked Sources, Pathways, and Consequences for Drinking Water Supply. *Water Res.* 126, 460–471, Small, mobile, persistent: Trifluoroacetate in the water cycle – Overlooked sources, pathways, and consequences for drinking water supply – PubMed (nih.gov)
- Schroers S. et al. (2020): PFC in Boden und Grundwasser Situation in Nordrhein-Westfalen, bundesweite Aktivitäten und Handlungsbedarf, Vortrag beim 20. Karlsruher Altlastenseminar, 24./25. Juni 2020, Microsoft PowerPoint – PFC Schroers et al Karlsruhe 240620.pptx (icp-ing.de)
- Schulz, W., Lucke, T. et al. (2019): Non-Target Screening in der Wasseranalytik – Leitfaden zur Anwendung der LC-ESI-HRMS für Screening-Untersuchungen. <https://www.wasserchemische-gesellschaft.de/de/publikationen/seiten/publikationen-der-wasserchemischen-gesellschaft>
- Sonter C. A. et al. (2021): Biological and behavioral responses of European honey bee (*Apis mellifera*) colonies to perfluorooctane sulfonate exposure. *Integr. Environ. Assess. Manag.*, Vol. 17, No. 4, 673–683. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33829642/>
- Stadt Düsseldorf: Perfluorierte Tenside im Grundwasser, <https://www.duesseldorf.de/umweltamt/umwelt-und-verbraucherthemen-von-a-z/altlast/pft-grundwasserverunreinigung.html> (abgerufen 29.06.2021)
- Stahl T., Heyn J., Thiele H., Hüther J., Failing K., Georgii S., Brunn H. (2009): Carry Over of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from Soil to Plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 57, 289–298, Carryover of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from soil to plants – PubMed (nih.gov)
- Stahl T.; Falk S., Failing K., Berger J., Georgii S., Brunn H. (2011): Perfluorooctanoic Acid and Perfluorooctane Sulfonate in Liver and Muscle Tissue from Wild Boar in Hesse, Germany. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 62, 696–703. DOI: 10.1007/s00244-011-9726-3.
- Stahl T., Gassmann, M., Falk S., Brunn, H. (2018): Concentrations and Distribution Patterns of Perfluoroalkyl Acids in Sewage Sludge and in Biowaste in Hesse, Germany. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 66, 10147–10153. DOI: 10.1021/acs.jafc.8b03063
- Stolzenberg-Hepp K. & Striegel G. (2020): Managing large-scale PFAS pollution on agricultural areas in Baden: Consumer protection, food safety and public communication, Vortrag bei "International Online Conference PFAS Dealing with contaminants of emerging concern", 30th Nov 1st Dec 2020
- Straková J., Schneider J., Cingotti N. et al., (2021): Throwaway Packaging, Forever Chemicals: European wide survey of PFAS in disposable food packaging and tableware. <https://tinyurl.com/mr7avjha>
- Stratakis N. et al. (2020): Prenatal Exposure to Perfluoroalkyl Substances Associated With Increased Susceptibility to Liver Injury in Children. *Hepatology*, Vol. 72, No. 5, 1758–1770. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7723317/>
- Sunderland E.M. et al. (2019): A Review of the Pathways of Human Exposure to Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) and Present Understanding of Health Effects, *J Expo Sci Environ Epidemiol.* 29(2): 131–147, doi:10.1038/s41370-018-0094-1, A Review of the Pathways of Human Exposure to Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) and Present Understanding of Health Effects (nih.gov)
- Tsang W., Burgess D. R., Babushok V. (1998): On the incinerability of highly fluorinated organic compounds. *Combustion Science and Technology*, 139(1), 385–402. <https://doi.org/10.1080/00102209808952095>
- Ulman M., Sengl M., Körner W., Horst K. (2013). Medienübergreifende Umweltanalytik persistenter Perfluorotenside und Bestimmung (semi)flüchtiger Vorläuferverbindungen – PFC in der Umwelt. Bayerisches Landesamt für Umwelt (Hrsg.). Medienübergreifende Umweltanalytik persistenter Perfluor-

tenside und Bestimmung (semi)flüchtiger Vorläuferverbindungen (bayern.de)

- Umweltbundesamt (2011): PFOS EQS dossier 2011, <https://tinyurl.com/23c8tttd6>
- Umweltbundesamt (2016): Fortschreibung der vorläufigen Bewertung von per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) im Trinkwasser, https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/bewertung_der_konzentrationen_von_pfc_im_trinkwasser_-_wertebegrundungen.pdf
- Umweltbundesamt (2020a): Trifluoressigsäure (TFA)–Gewässerschutz im Spannungsfeld von toxikologischem Leitwert, Trinkwasserhygiene und Eintragsminimierung – Erläuterungen zur Einordnung des neuen Trinkwasserleitwerts von 60 µg/L, UBA Einordnung TFA Leitwert, ([umweltbundesamt.de](https://www.umweltbundesamt.de))
- Umweltbundesamt (2020b): Texte 211/2020, Beste verfügbare Techniken für die PFOS-Substitution in der Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen sowie Analyse der alternativen Substanzen zu PFOS beim Einsatz in Anlagen zur Verchromung und Kunststoffbeize, Beste verfügbare Techniken für die PFOS-Substitution in der Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen sowie Analyse der alternativen Substanzen zu PFOS beim Einsatz in Anlagen zur Verchromung und Kunststoffbeize ([umweltbundesamt.de](https://www.umweltbundesamt.de))
- Umweltbundesamt (2020c): Texte 137/2020, Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS-Kontaminationen, <https://tinyurl.com/yhuffj46>
- Umweltbundesamt (2020d): Texte 137/2020, Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS-Kontaminationen, Anhang C Sanierungsverfahren, Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS-Kontaminationen Anhang C: Sanierungsverfahren ([umweltbundesamt.de](https://www.umweltbundesamt.de))
- Umweltbundesamt (2021a): Texte 36/2021, Persistente Abbauprodukte halogenierter Kälte- und Treibmittel in der Umwelt: Art, Umweltkonzentrationen und Verbleib unter besonderer Berücksichtigung neuer halogenierter Ersatzstoffe mit kleinem Treibhauspotenzial, Persistente Abbauprodukte halogenierter Kälte- und Treibmittel in der Umwelt: Art, Umweltkonzentrationen und Verbleib unter besonderer Berücksichtigung neuer halogenierter Ersatzstoffe mit kleinem Treibhauspotenzial ([umweltbundesamt.de](https://www.umweltbundesamt.de))
- Umweltbundesamt (2021b): Pressemitteilung 22/2021 vom 25.05.2021, Trifluoressigsäure aus fluorierten Kältemitteln belastet Regenwasser, Trifluoressigsäure aus fluorierten Käl-

temitteln belastet Regenwasser | Umweltbundesamt

- Umweltbundesamt (2021c): Umweltprobenbank des Bundes, Bericht für das Jahr 2021, finaler Entwurf
- UNEP Basel (2021): UNEP/CHW.15/6/Add2, Technical guidelines on the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride (PFOSF) and perfluorooctanoic acid (PFOA), its salts and PFOA-related compounds, p.28, Meeting Documents (brsmeas.org)
- UNEP-POPs (2021): UNEP/POPS/COP10/INF20: Guidance on best available techniques and best environmental practices for the use of perfluorooctane sulfonic acid, perfluorooctanoic acid, and their related compounds listed under the Stockholm Convention, p. 29-30, Meeting Documents (brsmeas.org)
- UNEP-SAICM (2018): Strategic Approach to an International Chemicals Management, SAICM texts and resolutions of the International Conference on Chemicals Management, New SAICM Text with ICCM resolutions_E.pdf
- U.S. EPA (2020): Interim Guidance on the Destruction and Disposal of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances and Materials Containing Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (EPA-HQ-OLEM-2020-0527-0002)
- Vieira V.M. et al. (2013): Acid Exposure and Cancer Outcomes in a Contaminated Community: A Geographic Analysis, Environ Health Perspect.; <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23308854/>
- Weiss J.M., Andersson P.L., Lamoree M.H., Leonards P.E.G., van Leeuwen S.P.J., Hamers T. (2009): Competitive binding of poly- and perfluorinated compounds to the thyroid hormone transport protein transthyretin. Toxicol. Sci. 109(2), 206–216, <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19293372/>
- Wang Z., Cousins I.T., Scheringer M., Buck R.C., Hungerbühler K. (2014a): Global emission inventories for C4–C14perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, Part I: production and emissions from quantifiable sources, Environment International 70, 62–75.
- Wang Z., Cousins I.T., Scheringer M., Buck R.C., Hungerbühler K. (2014b): Global emission inventories for C4–C14perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, part II: The remaining pieces of the puzzle, Environment International 69, 166–176."
- Washington J.W., Jenkins T.M., Rankin K., Naile J.E., (2015): Decades-scale degradation of commercial, side-chain, fluorotelomer-based polymers in soils and water, Environ. Sci.

Technol. 49(2):915–923, PMID: 25426868, <https://doi.org/10.1021/es504347u>

- Washington J.W., Rankin K., Libelo E.L., Lynch D.G., Cyterski M., (2019): Determining global background soil PFAS loads and the fluorotelomer-based polymer degradation rates that can account for these loads. *Sci. Total Environ.* 651(pt 2):2444–2449, PMID: 30336434, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.071>
- Whitehead H.D. et al. (2021): Fluorinated compounds in North American Cosmetics, *Environ. Sci. Technol. Letters*, <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.1c00240>
- Wiener R.C. & Waters C. (2019): Perfluoroalkyls/polyfluoroalkyl substances and dental caries experience in children, ages 3–11 years, National Health and Nutrition Examination Survey, 2013–2014, *J. Publ. Health Dentist.* 79 (4) 307– 319, <https://doi.org/10.1111/jphd.12329>
- Wood Environment (2019): The use of PFAS and fluorine-free alternatives in textiles, upholstery, carpets, leather and apparel, Report for European Commission DG Environment, d5b24e2a-d027-0168-cdd8-f723c675fa98 (europa.eu)
- Wood Environment & Infrastructure Solutions UK Limited (2020) : The use of PFAS and fluorine-free alternatives in fire-fighting foams, Report for European Commission DG Environment and ECHA, d5b24e2a-d027-0168-cdd8-f723c675fa98 (europa.eu)
- Wouter A. et al. (2020): Environmental contamination and human exposure to PFASs near a fluorochemical production plant: Review of historic and current PFOA and GenX contamination in the Netherlands, *Environment International* 137, <https://tinyurl.com/2p8pe442>
- Xiao C. et al. (2020): Associations of Exposure to Perfluoroalkyl Substances with Thyroid Hormone Concentrations and Birth Size, *J Clin. Endocrinol. Metab.*, Vol. 105, No. 3, 735–745; <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31665456/>
- Yamada T. et al. (2005): Thermal degradation of fluorotelomer treated articles and related materials, *Chemosphere* 61, 974–984, (14) (PDF) Thermal degradation of fluorotelomer treated articles and related materials (researchgate.net)
- Yishuang D. et al. (2020): Distribution of novel and legacy per-/polyfluoroalkyl substances in serum and its associations with two glycemic biomarkers among Chinese adult men and women with normal blood glucose levels, *Environ. Int.* 134, 105295, Distribution of novel and legacy per-/polyfluoroalkyl

substances in serum and its associations with two glycemic biomarkers among Chinese adult men and women with normal blood glucose levels | Elsevier Enhanced Reader

- Zhang C., Hopkins Z.R., McCord J., Strynar M.J., Knappe D.R.U. (2019): Fate of per- and polyfluoroalkyl ether acids in the total oxidizable precursor assay and implications for the analysis of impacted water. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 6, 662–668, Fate of Per- and Polyfluoroalkyl Ether Acids in the Total Oxidizable Precursor Assay and Implications for the Analysis of Impacted Water | Environmental Science & Technology Letters (acs.org)
- Zheng G. et al. (2021): Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Breast Milk: Concerning Trends for Current-Use PFAS, *Environ. Sci. Technol.* 55 (11), <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33982557/>

Weiterführende Literatur

- Bayer. Landesamt für Umwelt (2018): PFC-Paradoxon – Pure Alps oder Purer Alptraum?, Das PFC-Paradoxon – Pure Alps oder Purer Alptraum (bayern.de)
- BUND (2015): Praktisch, langlebig, giftig – Organische Fluorverbindungen in Alltagsprodukten, in der Umwelt und im menschlichen Körper: Bewertung und Konsequenzen für Politik und VerbraucherInnen, Studie „Fluor: Praktisch, langlebig und giftig“ (bund.net)
- Bundesamt für Infrastruktur, Umweltschutz und Dienstleistungen der Bundeswehr – Bundesamt für Immobilienaufgaben (2018): PFC-Leitfaden für Liegenschaften des Bundes, https://www.bfr-bogws.de/anhang_8.2.html
- ChemTrust (2019) PFAS, die 'ewigen Chemikalien' – Unsichtbare Bedrohung durch persistente Chemikalien, CHEM-Trust-PFAS_Briefing_German_final.pdf (chemtrust.org)
- OECD Portal on Per- and polyfluorinated chemicals, <https://www.oecd.org/chemi-calsafety/portal-perfluorinated-chemicals/>, abgerufen am 23.06.2021
- Peil K.H. (2020): PFAS: Zeitbombe im Untergrund, <https://umwelt-militaer.org/category/umwelt-lokal/pfas/>
- Umweltbundesamt (2020): Schwerpunkt – Gekommen um zu bleiben, uba_sp_pfas_web_0.pdf (umweltbundesamt.de)
- Valentin I. (2012): Fluortenside in der Umwelt – Eine Spurensuche, Politische Ökologie 131, 118–121, http://bodenschutz.bund.net/fileadmin/bundgruppen/bcmsbodenschutz/pdf/2012_politische_oekologie_131_Valentin.pdf

Impressum

Herausgeber:

*Bund für Umwelt
und Naturschutz
Deutschland e. V. (BUND),
Friends of the Earth Germany
Kaiserin-Augusta-Allee 5
10553 Berlin*

Telefon: 0 30/2 75 86-40

Telefax: 0 30/2 75 86-440

Mail: info@bund.net

www.bund.net

AutorInnen:

*Gottfried Arnold, Hubertus
Brunn, Dieter Cohors-
Fresenborg, Manuel Fernandez,
Markus Große Ophoff,
Wolfgang Körner, Stefan Lips,
Karl-Willi Ningelgen, Gerd
Rippen, Klaus Günter
Steinhäuser, Ingo Valentin mit
den BUND Bundesarbeits-
kreisen „Umweltchemikalien
und Toxikologie“ und „Boden-
schutz/Altlasten“*

*Wir danken Claudia von
Eisenhart Rothe, Hans-Joachim
Grommelt, Jan Koschorreck,
Martha Mertens, Axel Meßling,
Tina Neef, Beatrice Pippia,
Ninja Reineke und Roland
Weber für Unterstützung und
wertvolle Anregungen.*

V. i. S. d. P.:

Petra Kirberger

Gestaltung:

Natur & Umwelt GmbH

Oktober 2021