

Für Mensch und Umwelt

Umwelt   
Bundesamt

LfU PFAS Seminar

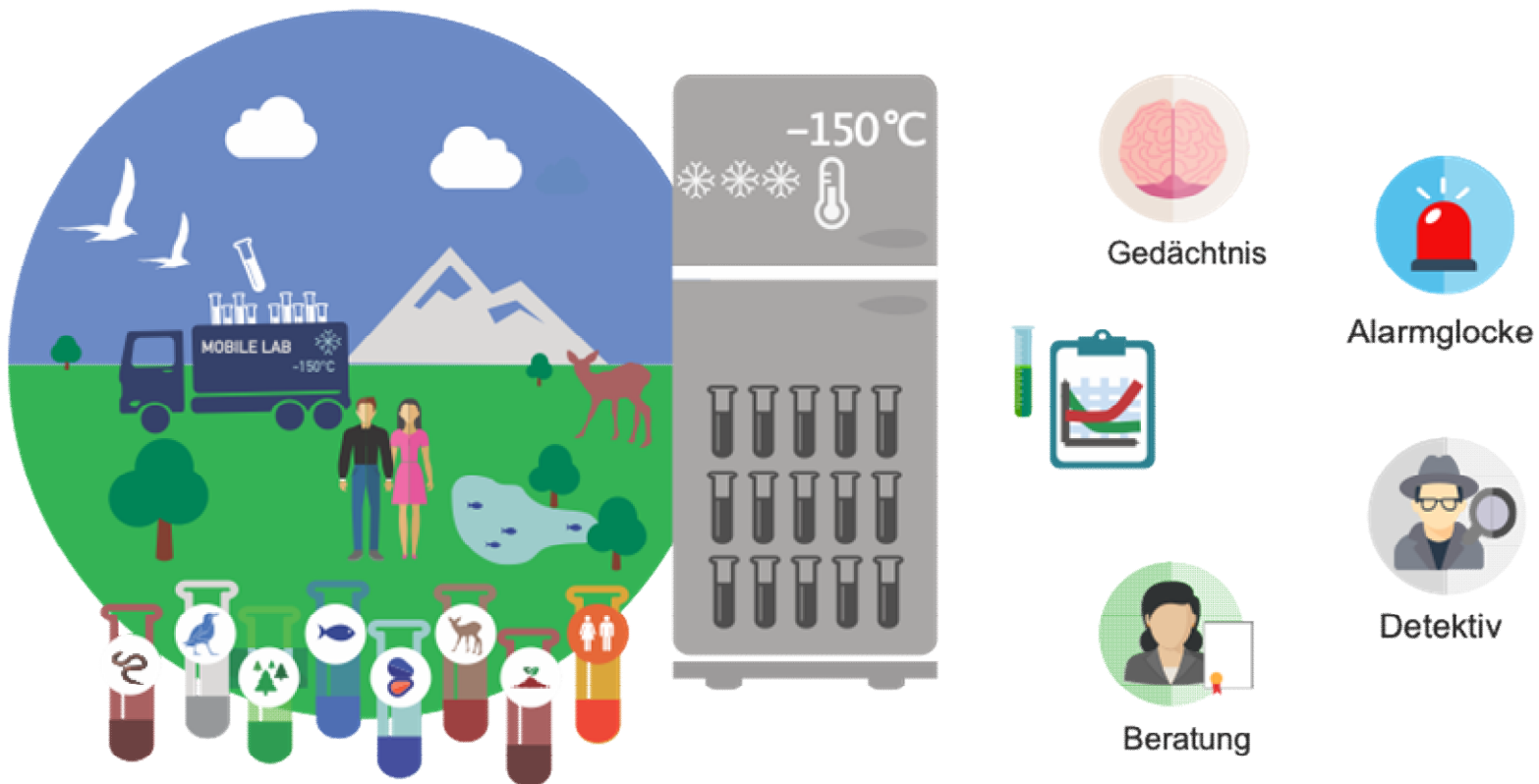
# PFAS Daten der Umweltprobenbank des Bundes

Jan Koschorreck, Ina Fettig, Till Weber - UBA  
Bernd Göckener, Heinz Rüdell - Fraunhofer IME  
Jana Rupp – UfZ; Marc Guckert – TZW (FLUORBANK)  
Matthias Kotthoff; Hochschule Hamm-Lippstadt  
Thorsten Stahl, Sandy Falk; CVUA-MEL, LHL Hessen  
Jörg Wellnitz, Tanja Dzekov, Nicole Bandow, UBA Labor II 2.5

# UMWELTPROBENBANK DES BUNDES

Standardisierte Probensammlungen von Mensch und Umwelt

Um überzeugende Antworten für die Zukunft zu finden ist es wichtig zu verstehen, was in der Vergangenheit passiert ist.



# WIE FUNKTIONIERT DIE UMWELTPROBENBANK?

## Probenarten und Probenahmegebiete



## PROBEN



### Mensch

Vollblut, Plasma, Sammelurin



### Marin

Blasentang, Miesmuschel, Aalmutter, Silbermöwe



### Fließgewässer

Brassen, Dreikantmuschel, Schwebstoffe



### Forst

Regenwurm, Boden, Fichte, Reh, Buche



### Agrar

Brassen, Dreikantmuschel, Reh, Fichte, Buche, Regenwurm, Boden, Stadttaube



### Naturnah terrestrisch

Boden, Fichte, Buche, Reh



### Ballungsraumnah

Brassen, Dreikantmuschel, Schwebstoff, Regenwurm, Boden, Fichte, Kiefer, Reh, Pappel, Stadttaube



# PER- UND POLYFLUORIERTE ALKYLSTANZEN

Gekommen um zu bleiben

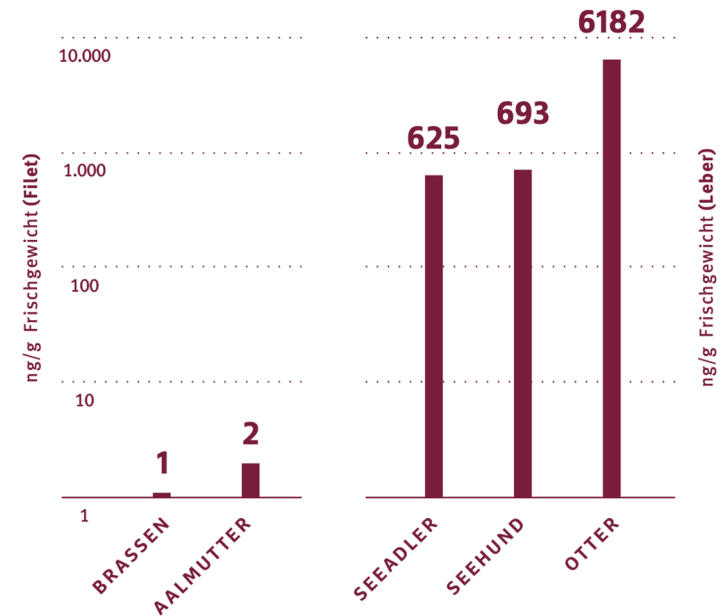


[www.umweltbundesamt.de](http://www.umweltbundesamt.de)

Abb. 3

## PFOS in Spitzenprädatoren und Fischen

■ PFOS



Die Universität Athen untersucht Otter und Seehunde des Instituts für Terrestrische und Aquatische Wildtierforschung in Büsum (EU Projekt LIFE APEX) sowie Seeadler des Leibniz Institut für Zoo- und Wildtierforschung.

# WAS MACHT DIE UMWELTPROBENBANK ZU PFAS?

## Projekte



Foto: A. Duffek, II 2.5

## Fünf Projekte

Routineprogramm Umweltprobenbank

- PFAS – F-IME

Ressortforschung

- FLUORBANK, UfZ und TZW
- SumPFAS, Fraunhofer IME

Untersuchung im UBA

- Labor II 2.5, Böden

Drittmittelforschung

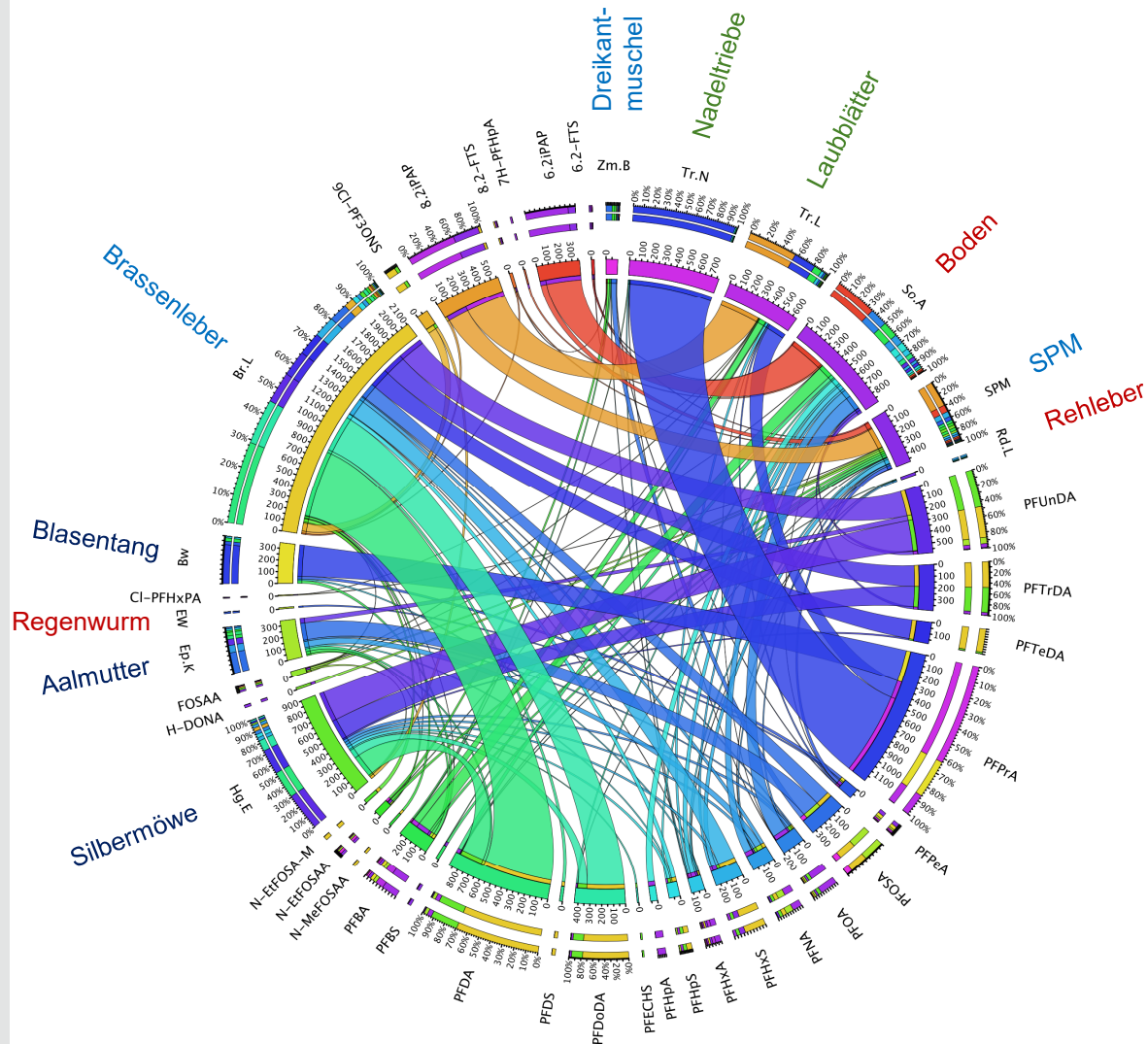
- LIFE APEX

Pro bono

- Hessisches Landeslabor

# HERAUSFORDERUNG

Per- und Polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS, hier ohne PFOS) in verschiedenen Medien



Für einen systematischen Überblick mit Target-Verfahren fehlen:

- Messmethoden
- analytische Standards
- Wirkdaten

Suspect screening liefert neue Belastungsdaten, aber:

- keine Konzentrationen
- keine Risikocharakterisierung

Non-Target Untersuchungen

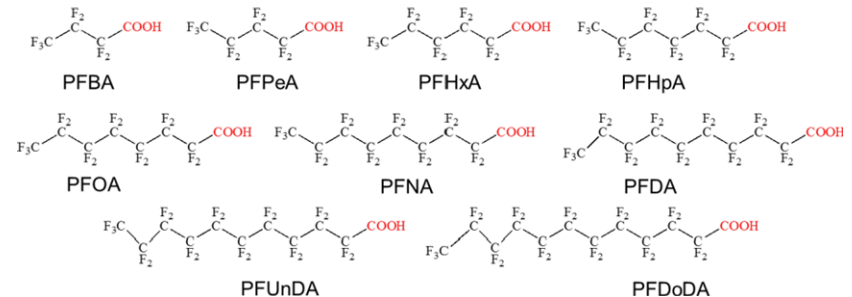
- eher für hoch belastete Proben geeignet, weniger für übliche Umweltkonzentrationen

Abb: PFAS data (without PFOS) for coastal, freshwater and terrestrial German ecosystems; Kotthoff et al, 2020

## HANDLUNGSOPTION

Per- und Polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS, hier ohne PFOS) in verschiedenen Medien

### Wenige, gut bekannte und messbare Perfluoralkylsäuren



Total oxidisable precursor (TOP) Assay

- TOP Assay, Houtz et al, Environ. Sci. Technol. 46 (2012) 9342–9349
- dTOP Assay, Göckener et al, J. Agric. Food Chem. 2020, 68, 45, 12527–12538

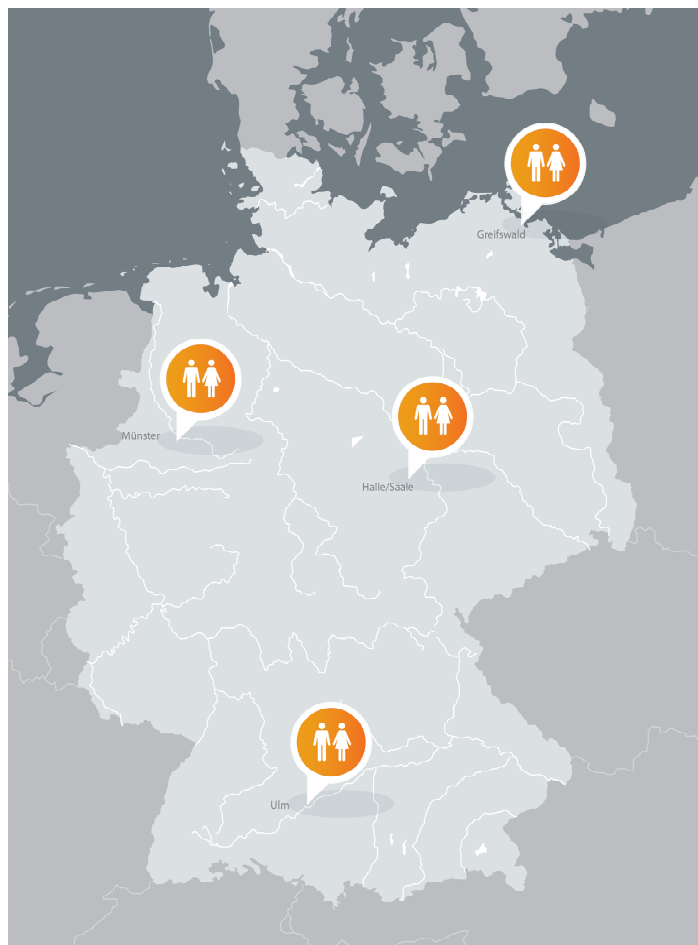
### Viele, viele unbekannte Per- und Polyfluorierte (Vorläufer) Verbindungen



© Cleanpng.com

# PFAS IM MENSCHEN

## Probenahme Mensch



## PROBEN



### Mensch

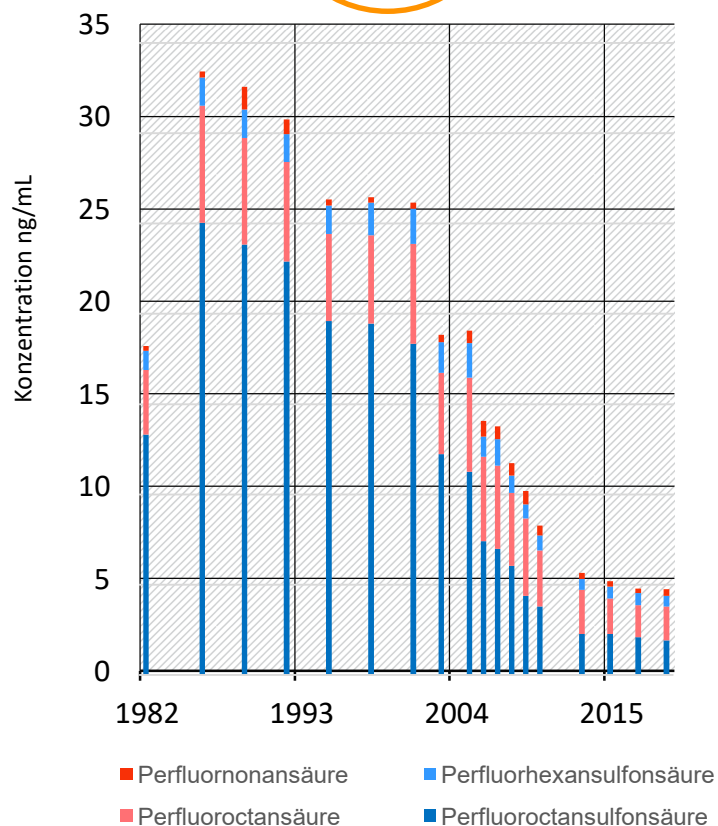
Vollblut, Plasma, Sammelurin

- Etwa 500 junge Erwachsene (20-29 Jahre) aus vier mittelgroßen Städten
- 24h-Urin, Vollblut, Blutplasma
- Fragebogen, zahntechnische Untersuchung



# PFAS IM MENSCHEN

## Junge Erwachsene aus Münster



Göckener et al, 2021

- Typisches pattern: PFOA, PFNA, PFHxS und PFOS
- Sinkende Niveaus der vier PFAA
- Abnahme der PFOS Belastung seit 1986 um > 90%, respektive PFOA > 70%.
- Heute PFOA ähnliches Niveau wie PFOS
- Einige Proben weisen immer noch Belastungen auf, die über dem HBM-I Wert liegen (PFOA 2 µg/L; PFOS 5 µg/L)
- i.d.R. keine Zunahme im TOP Assay

# PFAS IN DER MARINEN UMWELT

## Probenahme Küsten-Ökosysteme



### PROBEN



#### Marin

Blasentang, Miesmuschel, Aalmutter, Silbermöwe

- Nordsee: Wattenmeere  
Niedersachsen und Schleswig  
Holstein; Ostsee: Darß, Kubitzer  
Bodden
- Silbermöwe und Aalmutter eine  
Probe/Jahr
- Aalmutter: Filet sowie Leber
- Miesmuschel und Blasentang mit  
saisonalen Teilproben

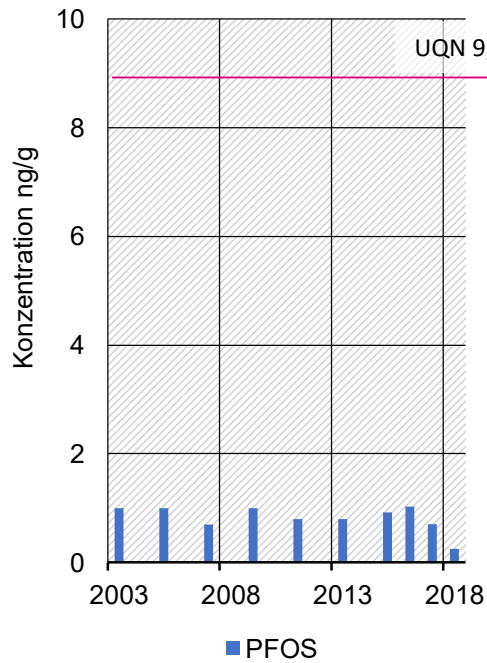


# PFAS IN DER MARINEN UMWELT

Perfluoralkylsäuren (PFAA) im Jadebusen, Varel-Mellum



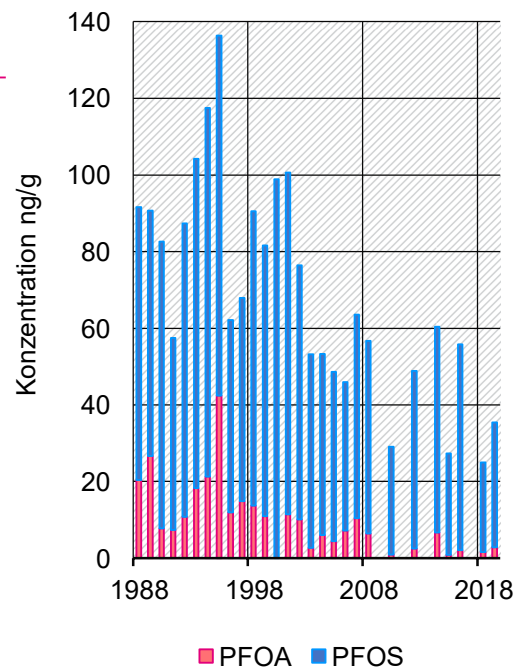
Aalmutter-Filet



< BG dTOP Assay



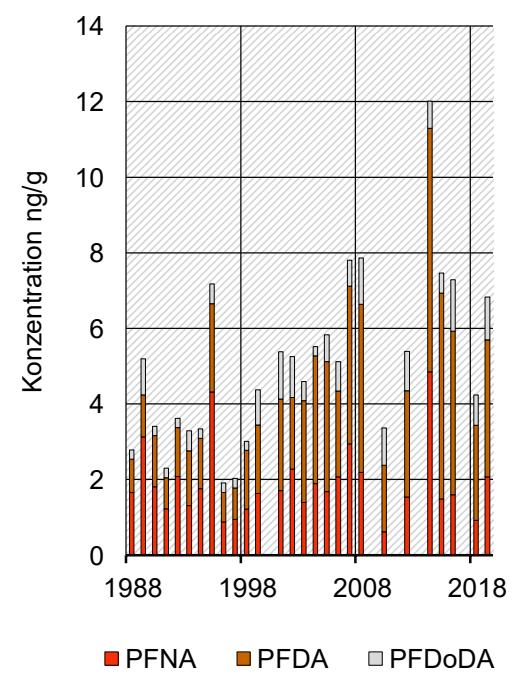
Silbermöwe



Keine Mehrbefunde mit dTOP Assay



Silbermöwe



# PFAS IN DER MARINEN UMWELT

## Bewertung

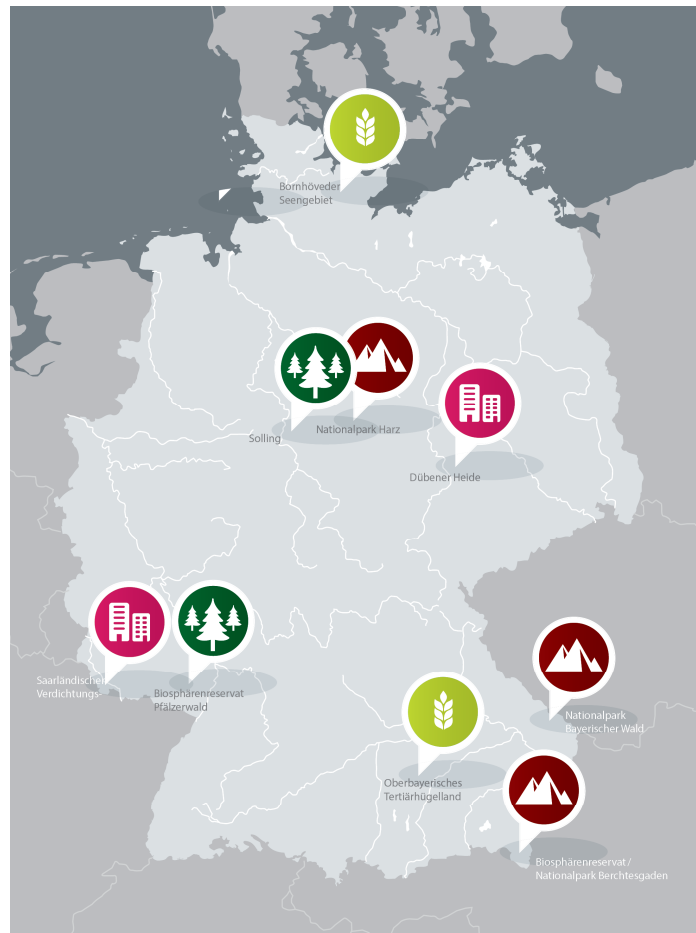


© LIFE APEX

- Mit den üblichen Nachweisgrenzen der Umweltanalytik lassen sich PFAS in Muscheln und Fischen kaum noch nachweisen
- UQN ist in Filets der Aalmutter an Nord- und Ostsee eingehalten
- Möwen mit breiterem PFAS Muster, PFOS und FOA gehen zurück, längerkettige PFAA steigen auf vergleichsweise niedrigem Niveau an
- Fluorbank: Seehund, Schweinswal und Kegelrobben deutlich höher belastet als Fische und Muscheln

# PFAS IN TERRESTRISCHEN ÖKOSYSTEMEN

## Probenahme



### PROBEN

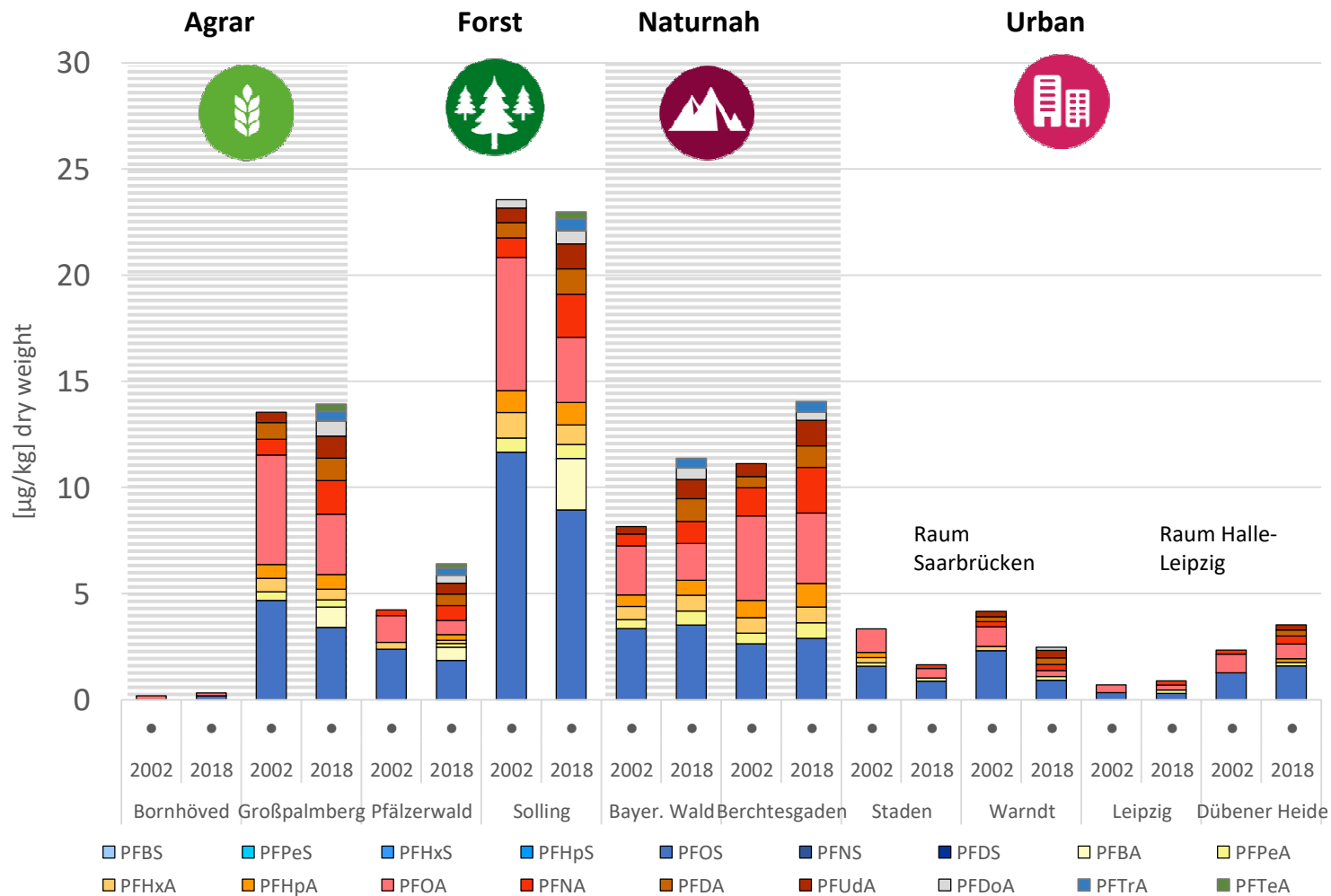


- 
**Forst**  
 Regenwurm, Boden, Fichte, Reh, Buche
- 
**Agrar**  
 Brassen, Dreikantmuschel, Reh, Fichte, Buche, Regenwurm, Boden, Stadtaube
- 
**Naturnah terrestrisch**  
 Boden, Fichte, Buche, Reh
- 
**Ballungsraumnah**  
 Brassen, Dreikantmuschel, Schwebstoff, Regenwurm, Boden, Fichte, Kiefer, Reh, Pappel, Stadtaube



# PFAS IN TERRESTRISCHEN ÖKOSYSTEMEN

Daten TOP Assay (Houtz und Sedlak) in Bodenproben, Vergleich 2002 und 2018

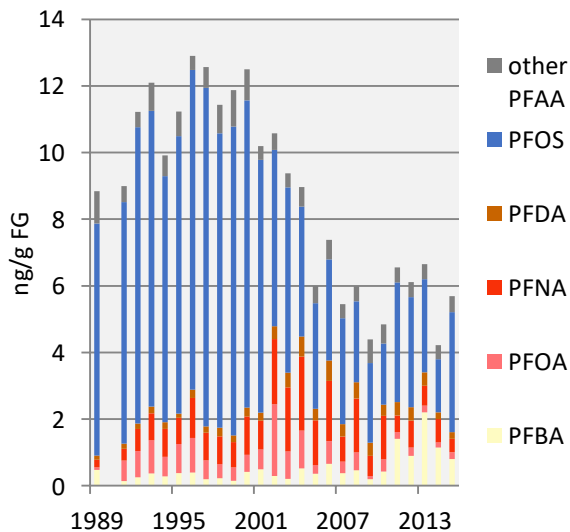


# PFAS IN TERRESTRISCHEN ÖKOSYSTEMEN

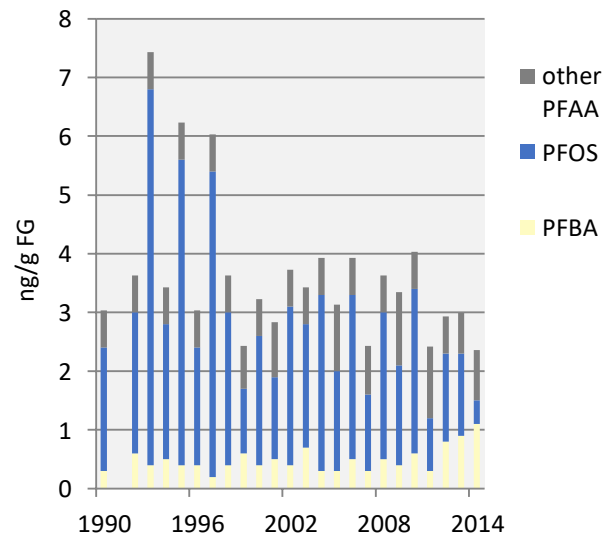
## Muster perfluorierter Alkylsäuren (PFAA) in der terrestrischen Umwelt



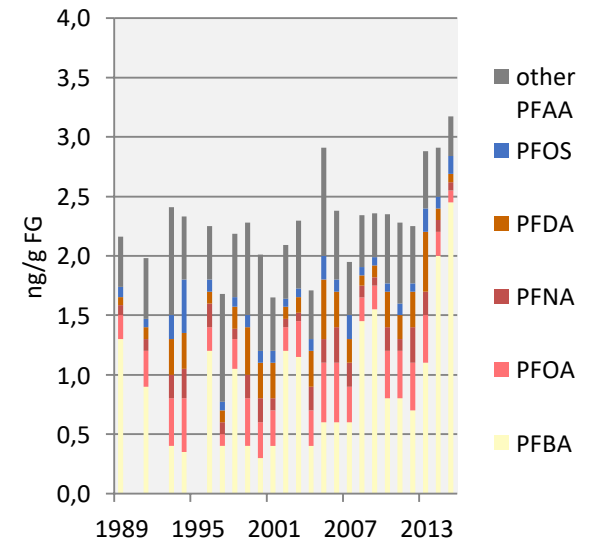
Rehleiter



Regenwurm



Buchenblätter

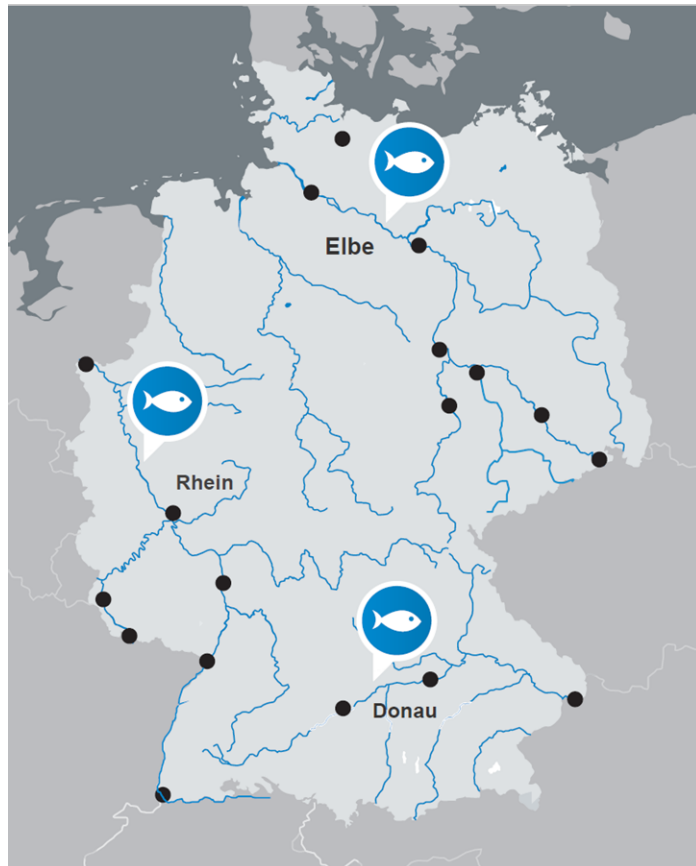


dTOP Untersuchung läuft

Falk et al. (2019)

# PFAS IN BINNENGEWÄSSER

## Binnengewässer Proben: Target und dTOPA Untersuchungen



### PROBEN



#### Fließgewässer

Brassen, Dreikantmuschel, Schwebstoffe

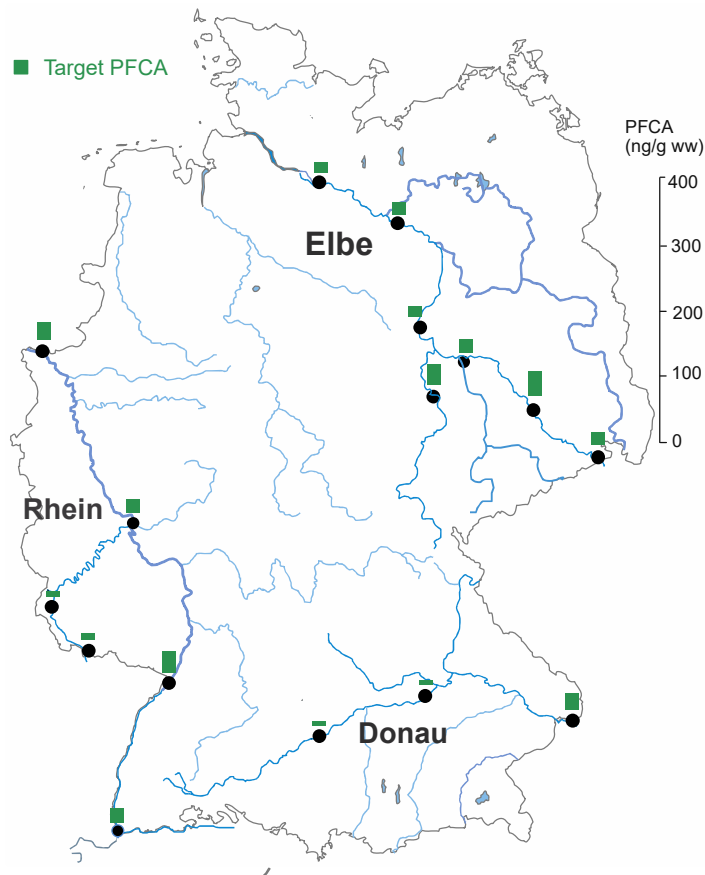




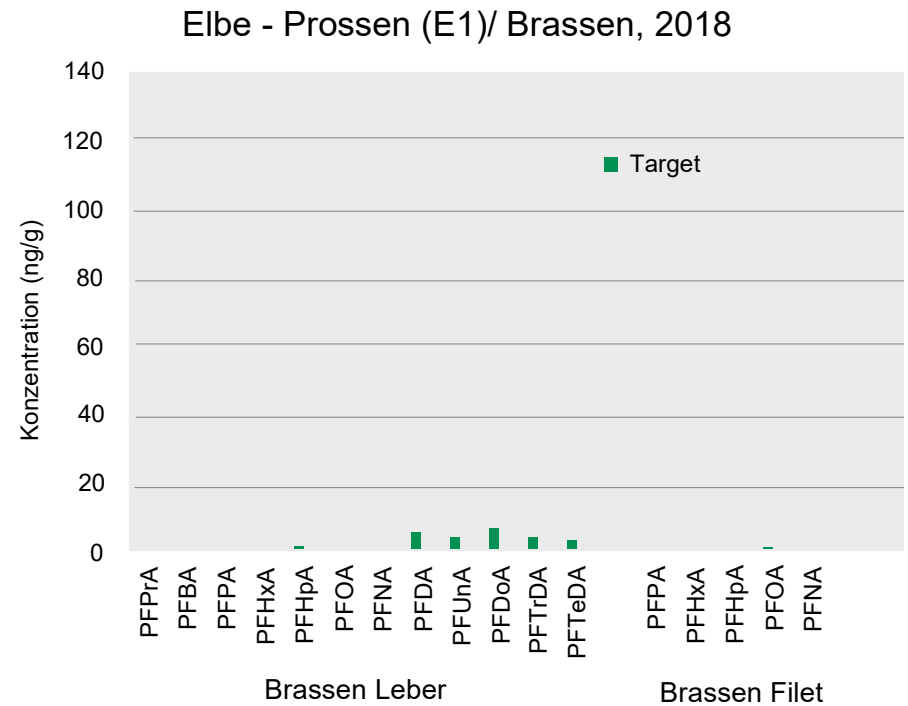
# PFAS IN BINNENGEWÄSSERN

## Fischleber und -filet: Target und dTOPA Untersuchungen

PFCA vor TOP Assay, Fischleber 2018



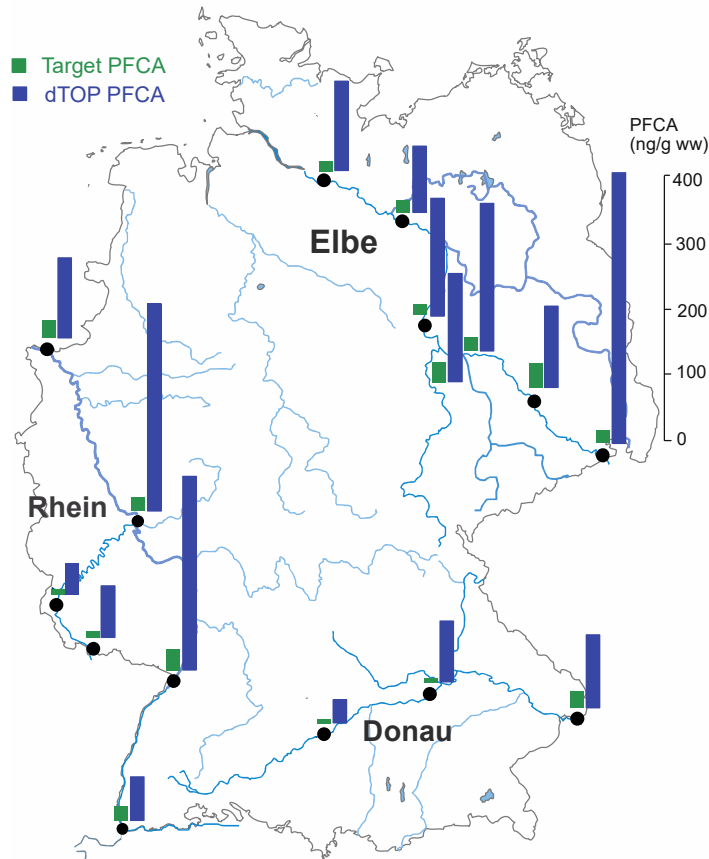
PFCA vor und nach dTOP Assay, Fischleber und -filet, 2018



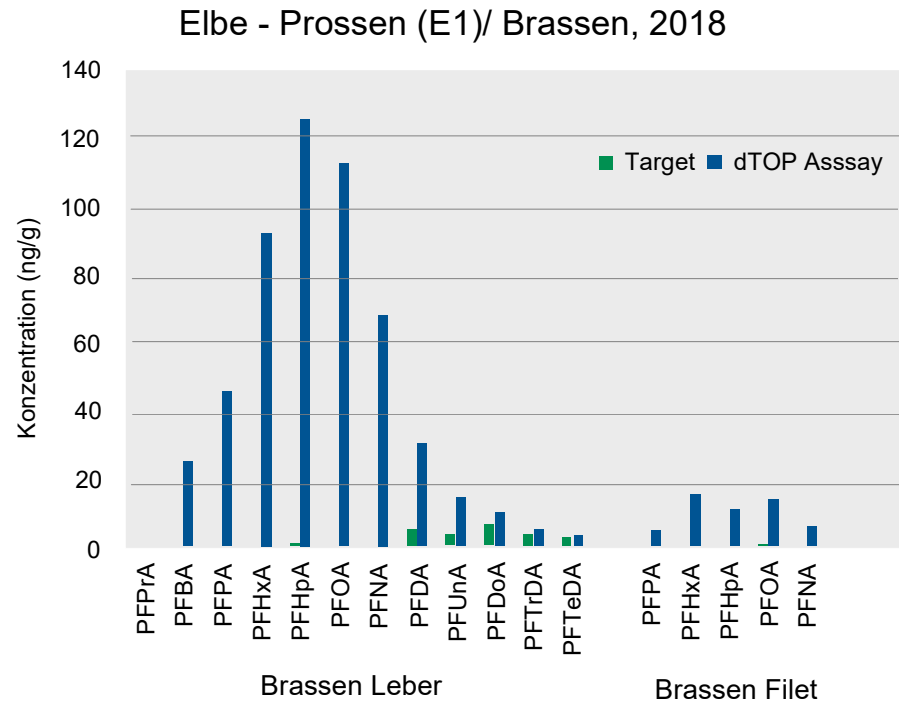
# PFAS IN BINNENGEWÄSSERN

## Fischleber und -filet: Target und dTOPA Untersuchungen

PFCA vor und nach TOP Assay, Fischleber 2018



PFCA vor und nach dTOP Assay, Fischleber und -filet, 2018

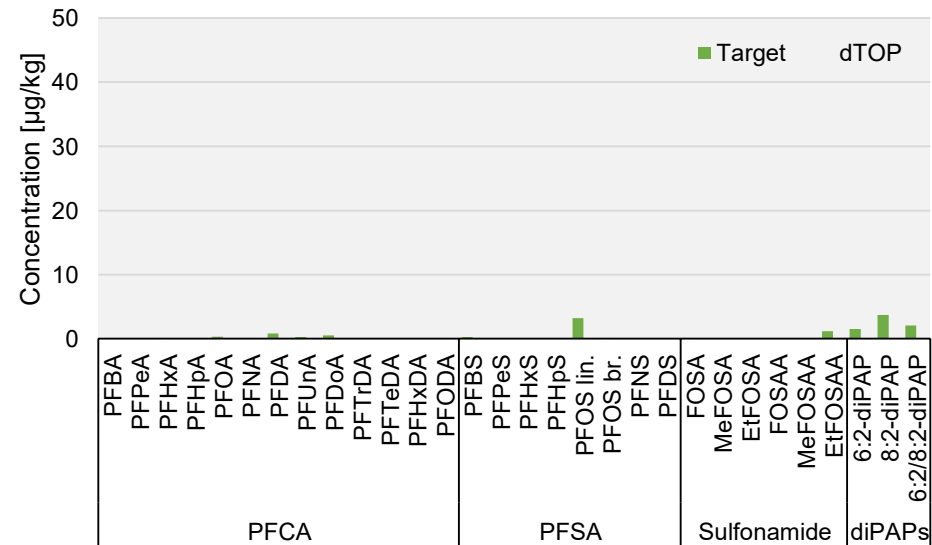
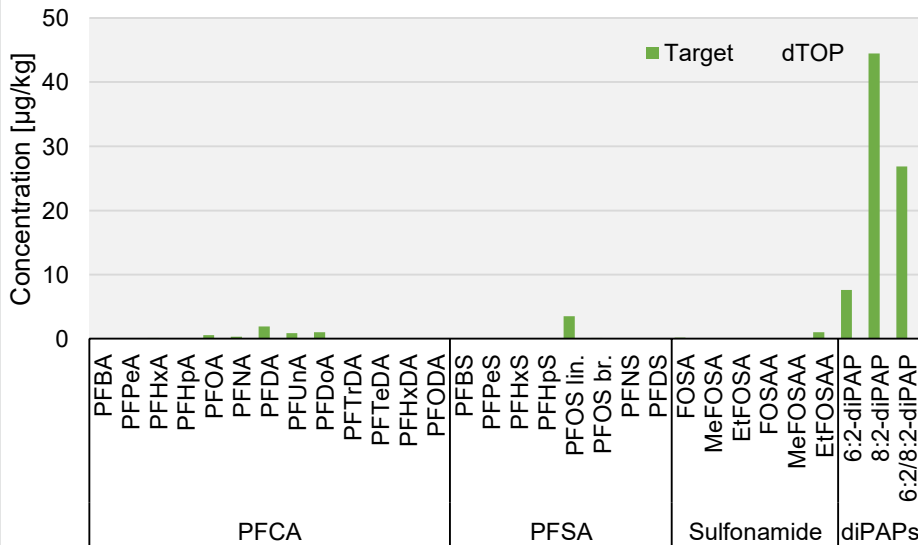


# PFAS IN BINNENGEWÄSSERN

## Schwebstoffe: Target und dTOPA Untersuchungen

Mulde (Dessau) 2005

Mulde (Dessau) 2019



### Target und dTOP Assay Daten:

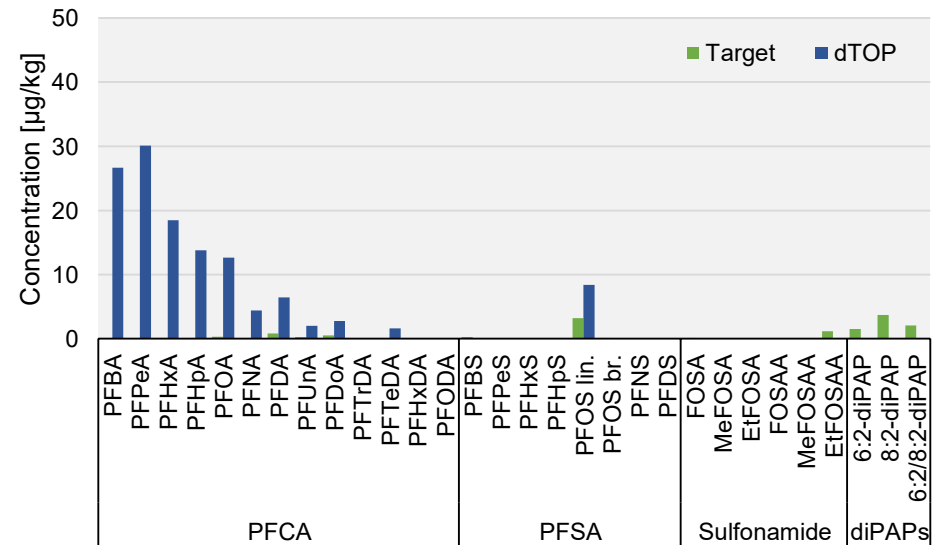
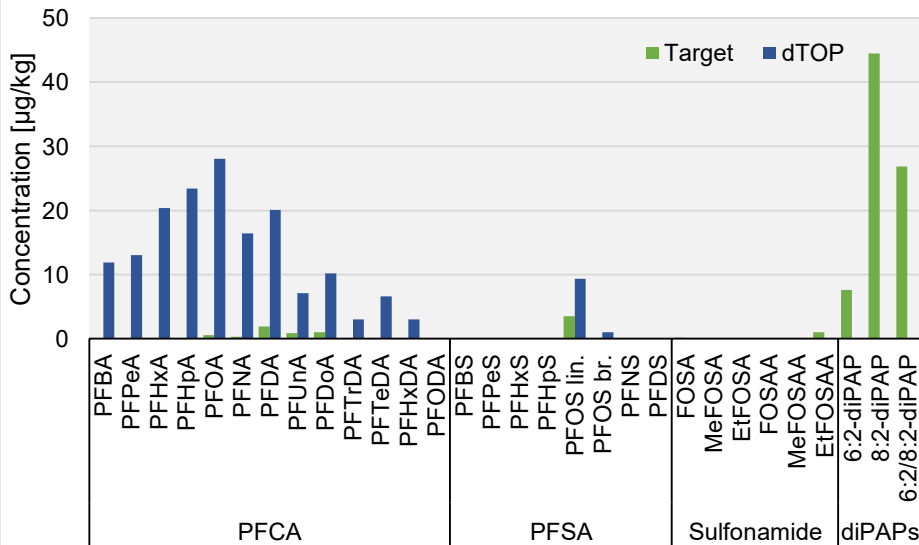
- Target: Großer Anteil von Vorläuferverbindungen, bspw. diPAPs
- 2005: breites PFCA Spektrum (C4-C16) im dTOP Assay
- 2019: kurzkettige PFCA dominieren im dTOP Assay

# PFAS IN BINNENGEWÄSSERN

## Schwebstoffe: Target und dTOPA Untersuchungen

Mulde (Dessau) 2005

Mulde (Dessau) 2019



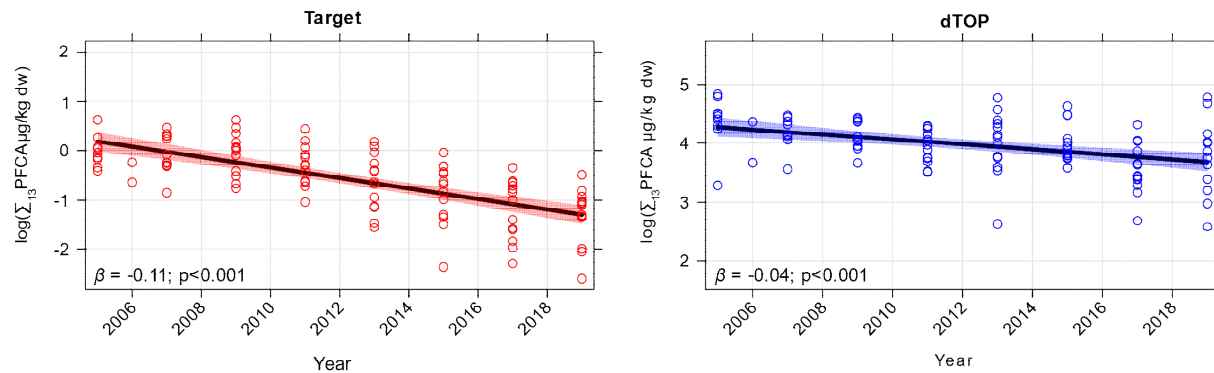
### Target und dTOP Assay Daten:

- Target: Großer Anteil von Vorläuferverbindungen, bspw. diPAPs
- 2005: breites PFCA Spektrum (C4-C16) im dTOP Assay
- 2019: kurzkettige PFCA dominieren im dTOP Assay

# PFAS IN BINNENGEWÄSSERN

## dTOP Assay Trends in Schwebstoffen

Trends für bekannte PFAS sowie bekannte und unbekannte PFAS im dTOP Assay



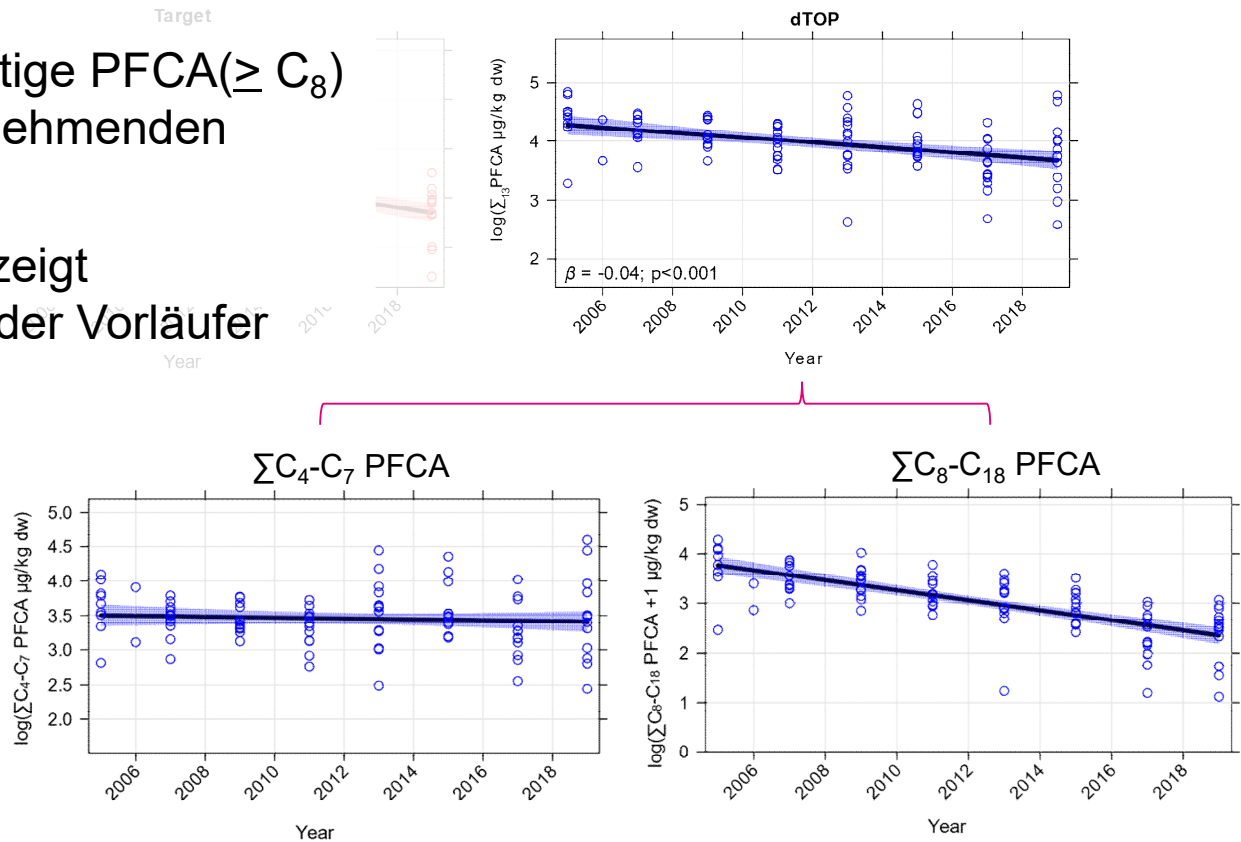
- Bekannte PFAS verschwinden schneller aus den Flüssen (wohin?) als die Summe bekannter und unbekannter PFAS
- Die Bestimmung einzelner, bekannter Analyte überschätzt die Abnahme der PFAS in Gewässern im Vergleich zum dTOP Assay
- Der Anteil unbekannter Verbindungen in der PFAS Belastung ist heute größer als gestern

# PFAS IN BINNENGEWÄSSERN

## dTOP Assay Trends in Schwebstoffen

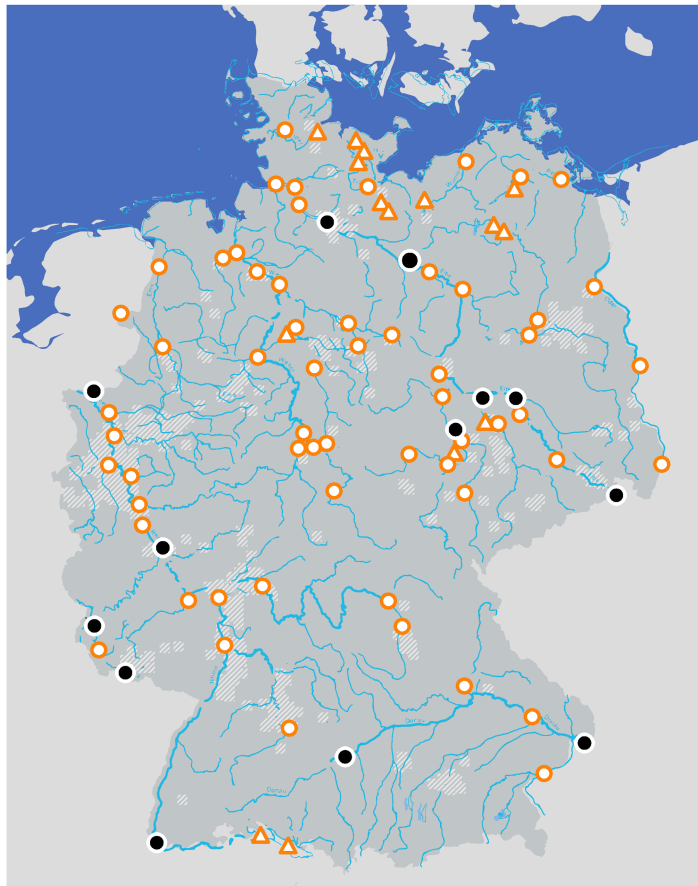
### Vergleich der Trends für Summenparameter dTOP Assay

- Vorwiegend langkettige PFCA ( $\geq C_8$ ) bestimmen den abnehmenden Trend
- Aber: dTOP Assay zeigt wachsenden Anteil der Vorläufer kurzkettiger PFCA



# PFAS IN BINNENGEWÄSSERN

UBA REFOPLAN Projekt SumPFAS – Unbekannten PFAS auf der Spur



Environmental specimen bank  
● Suspended particulate matter

Federal States  
○ Suspended particulate matter, riverine sediments  
△ Lake sediments

**Leitung:** Dr. H. Rüdell, Dr. B. Göckener, F-IME

**Methode:** d-TOP, F-IME (Göckener, 2019)

**Proben:**

- Schwebstoffe Trends Umweltprobenbank
- SPM/Sedimente LAWA Trendmessnetz Länder

**Zeitplan:**

- Trends Schwebstoffe, abgeschlossen
- Fläche: Länderproben, bis Frühjahr 2022

## PFAS IN BINNENGEWÄSSERN

### Bewertung



© LIFE Apex

- Target Analysen unterschätzen die PFAS Belastung der aquatischen Proben.
- Sinkende Trends in aquatischer Biota.
- Ebenfalls sinkende Trends in Schwebstoffen, aber Abnahme Target  $> dTOP_{C8-18} > dTOP_{C4-C7}$
- Shift zu kurzkettigen Verbindungen, Bioita und SPM die richtigen Matrizes?
- Vorläuferverbindungen DiPAPs verschwinden 2013, Ausnahme Elbe
- Ersatzstoffe treten an einzelnen Messstellen auf: bspw. ADONA (SPM), Capstone (Muscheln)
- Otter sehr stark belastet ( $100 \times PFAS_{\text{semi-aquatische Herbivore}}$ )

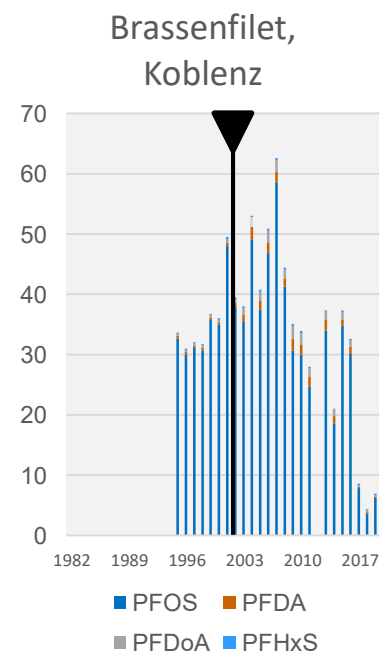
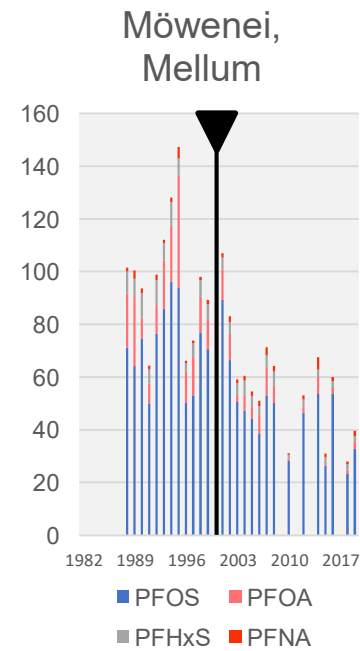
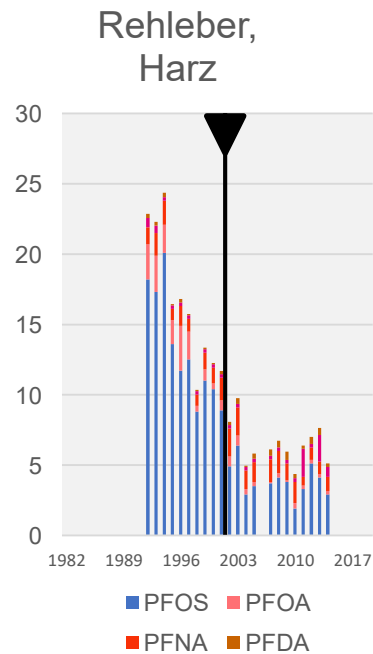
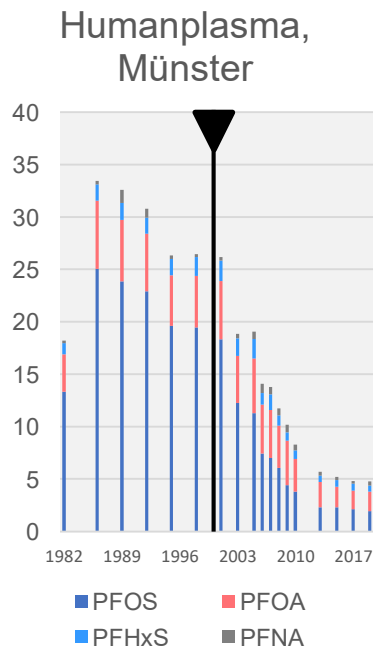


# TRENDS FÜR PFAS IN MENSCH UND UMWELT

## Fazit

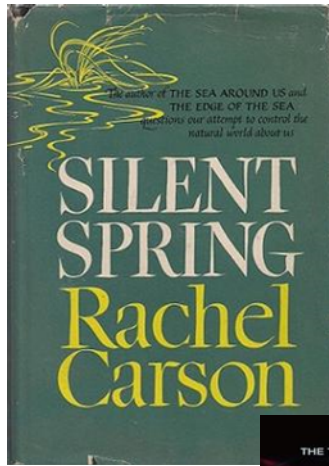
Summe PFAS<sub>Target</sub> in Umweltproben:

Brassen (Leber) > Silbermöwe > Brassen (Filet) > Dreikantmuschel > Aalmutter (Filet) > Miesmuschel > Rehleber; Schwebstoff > Oberboden



# PFAS UND UMWELTPROBENBANK

## Fazit II – Was wir brauchen



1962



2019

- Summarische Betrachtungen der PFAS, für zeitlichen und räumlichen Trend (Baseline)
- Suspect Screening zur genaueren Charakterisierung der PFAS Belastung
- Analytische Standards und Wirkungsdaten für die Risikocharakterisierung einzelner Stoffe
- Link zu Produktdaten, um die Belastungsentwicklung in Mensch und Umwelt besser zu verstehen

# Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit



[www.umweltprobenbank.de](http://www.umweltprobenbank.de)

[stories.umweltbundesamt.de/Umweltprobenbank](http://stories.umweltbundesamt.de/Umweltprobenbank)