

Medienübergreifende Umweltanalytik persistenter Perfluortenside und Bestimmung (semi)flüchtiger Vorläuferverbindungen

PFC in der Umwelt



analytik



Bayerisches Landesamt für
Umwelt



Medienübergreifende Umweltanalytik persistenter Perfluortenside und Bestimmung (semi)flüchtiger Vorläuferverbindungen

PFC in der Umwelt

Impressum

Medienübergreifende Umweltanalytik persistenter Perfluortenside und Bestimmung (semi)flüchtiger Vorläuferverbindungen
– PFC in der Umwelt

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
86179 Augsburg
Tel.: 0821 9071-0
Fax: 0821 9071-5556
E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de
Internet: www.lfu.bayern.de

Bearbeitung/Text/Konzept:

LfU, Referate 75 und 74, Dr. Magdalena Ulman, Dr. Manfred Sengl, PD Dr. Wolfgang Körner, Alexandra Mair, Kathie Horst, Christa Gürtler, Roland Wehrle

Redaktion:

LfU, Referate 74 und 75, Dr. Magdalena Ulman, Dr. Manfred Sengl, PD Dr. Wolfgang Körner, Kathie Horst

Bildnachweis:

Bayerisches Landesamt für Umwelt
R.Reupert, G. Donnevert, LANUV NRW, Auf dem Draap 25, 40221 Düsseldorf, Abb. 9 S. 47, Abb. 14 S. 59, Abb. 15 S. 60

Druck:

Eigendruck der Druckerei Bayerisches Landesamt für Umwelt
Gedruckt auf Papier aus 100 % Altpapier.

Stand:

Dezember 2012

Diese Druckschrift wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Sofern in dieser Druckschrift auf Internetangebote Dritter hingewiesen wird, sind wir für deren Inhalte nicht verantwortlich.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	7
1 Einleitung	11
2 Analytik	17
2.1 Perfluorverbindungen	17
2.1.1 Messmethode mit LC-MS/MS	17
2.1.2 Probenahme und Probenvorbereitung Deposition und Luft	19
2.1.3 Probenvorbereitung Wasserproben	19
2.1.4 Probenvorbereitung Feststoffproben	20
2.1.4.1 Bodenproben	20
2.1.4.2 Klärschlammproben	21
2.1.4.3 Sielhautproben	21
2.1.4.4 Bioabfallkompost, Grüngutkompost, Vergärungsrückstände, Rückstände von Biogasanlagen	21
2.1.4.5 Fischproben	21
2.2 Polyfluorverbindungen	22
2.2.1 Telomercarbonsäuren	22
2.2.1.1 Messmethode LC-MS/MS	22
2.2.1.2 Probenvorbereitung für Telomercarbonsäuren	22
2.2.2 Flüchtige Telomerverbindungen	22
2.2.2.1 Vergleichstandards	22
2.2.2.2 Probenvorbereitung Flüssig-Flüssig-Extraktion	23
2.2.2.3 Messmethode GC-MS mit Flüssig-Injektion	23
2.2.2.4 Probenvorbereitung für Headspace-Messungen	24
2.2.2.5 Messmethode Headspace/GC-MS	24
3 Ergebnisse	24
3.1 Deposition	24
3.1.1 Wiederfindungsraten	25
3.1.2 Depositionsmessungen im Raum Gendorf 2010	26
3.2 Immission	30

3.2.1	Probenahme und Probenvorbereitung	30
3.2.1.1	Aufarbeitung Glasfaserfilter	31
3.2.1.2	Aufarbeitung PU-Schäume	31
3.2.2	Immissionsmessungen im Raum Gendorf 2008	33
3.2.3	Wiederfindung bei der Luftprobenahme	37
3.2.4	Immissionsmessungen im Raum Gendorf 2010	39
3.3	PFC in Wasserproben	41
3.3.1	Validierungsringversuche zur DIN 38407 Teil 42 (PFC in Wasser)	41
3.3.2	Untersuchung eines PFOA-Ersatzstoffes in Abwasser	43
3.3.3	Perfluorierte Tenside und Fluortelomersulfonsäuren in löschmittelbelasteten Wasserproben	43
3.3.4	Adsorptionsversuche zu Telomersulfonsäuren	46
3.4	Feststoffproben	47
3.4.1	Mitarbeit bei der Normung	47
3.4.2	Methodenvalidierung durch Teilnahme an Ringversuchen	47
3.4.2.1	Teilnahme am Länderübergreifenden Ringversuch LÜBRV-S 01 – Perfluorierte Tenside (PFT) in Bodenproben	47
3.4.2.2	Teilnahme an einer internationalen Laborvergleichsstudie – PFC in Wasser, Fisch und Klärschlamm 2009	48
3.4.2.3	5-Länder-Ringversuch 2009 – Klärschlamm auf PFOA und PFOS	51
3.4.2.4	Validierungsringversuch zur DIN 38414-14 (PFC in Boden, Klärschlamm und Futtermitteln)	52
3.4.3	Untersuchung von Klärschlamm-Trocknungsprodukten	56
3.4.4	Untersuchung von Sielhautproben	57
3.4.5	Untersuchung von biogenen Abfällen	58
3.4.6	Untersuchung von Fischorganen	62
3.4.6.1	Wiederfindungsraten in verschiedenen Geweben der Regenbogenforellen	62
3.4.6.2	Untersuchung von Akkumulationskarpfen 2008 und 2010	63
3.4.7	Untersuchung von Bodenproben auf PFOA-Ersatzstoff DONA	66
3.4.8	Analytik von Feststoffproben - Zusammenfassung	67
3.5	Polyfluorverbindungen	68
3.5.1	Methodenentwicklung Telomersäuren mit LC-MS/MS	68

3.5.2	Methodenentwicklung flüchtige Telomerverbindungen mit GC-MS	70
3.5.2.1	Flüssig-Flüssig-Extraktion von Wasserproben	70
3.5.2.2	Entwicklung eine Headspace-Methode	72
3.5.3	Messung von Proben	73
4	Ausblick	74
5	Literatur	76
6	Danksagung	80
7	Anhang	81
	Abbildungsverzeichnis	88
	Tabellenverzeichnis	90

Zusammenfassung

Poly- und Perfluoralkylverbindungen werden seit einigen Jahren mit zunehmender Entwicklung analytischer Methoden in der Umwelt gefunden und seither zunehmend kritisch diskutiert. Besitzen diese Substanzen eine polare Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe, so werden sie auch als perfluorierte Tenside, kurz PFT, bezeichnet. Darüber hinaus hat sich für die Gruppe der perfluorierten Verbindungen allgemein der Begriff „perfluorinated compounds“ (PFC) durchgesetzt. Im Projekt wurde die Analytik für die wichtigsten PFC in verschiedenen Umweltmatrices etabliert. Für die Bestimmung der fluorierten Carbon- und Sulfonsäuren wurde eine empfindliche und spezifische Methode durch Kopplung der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) und Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS) etabliert. Die Quantifizierung erfolgt über insgesamt elf chemisch analoge isotoopenmarkierte interne Standards, die der Probe vor der Aufarbeitung zugegeben werden. Nachdem das LfU auch an der Erstellung der Normen zur Untersuchung von PFC in Wasser- (DIN 38407-42) und Feststoffproben (DIN 38414-14) mitgewirkt hat, erfolgt die Vorbereitung und Extraktion der Proben nach den Vorgaben dieser Normen. So ist neben Wasserproben unterschiedlicher Herkunft auch die Untersuchung von Feststoffproben möglich. Die Methodenentwicklung erfolgte für die Feststoffmatrices Boden, Sediment, Klärschlamm, Fischmuskulatur und -organe, Sielhaut aus Abwasseranlagen sowie für Kompost und Vergärungsrückstände von Biogasanlagen. Die erarbeitete Methode wurde durch die Teilnahme an verschiedenen nationalen und internationalen Ringversuchen erfolgreich überprüft und anschließend auf reale Proben angewandt. Mit dem Verfahren wird in fast allen Fällen eine Bestimmungsgrenze für Feststoffproben von 0,5 µg/kg erreicht.

In dem alle drei Jahre stattfindenden LfU-Monitoring von Komposten aus bayerischen Kompostieranlagen auf Rückstände von Spurenstoffen wurden 2009 erstmals auch Gärrückstände aus Bioabfallvergärungsanlagen und landwirtschaftlichen Biogasanlagen untersucht. Im Rahmen dieses Projektes wurden alle 40 Proben mit der entwickelten Methode auf die zehn wichtigsten Perfluortenside untersucht. In allen Bioabfallkomposten konnten Perfluortensidrückstände nachgewiesen werden, die Gehalte lagen in der Summe zwischen 0,6 und knapp 40 µg/kg TM. Neben PFOA waren vor allem PFOS und PFHxA enthalten. Bei allen Grüngutkomposten wurden ebenfalls Perfluortenside nachgewiesen; die Gesamtbelastung war mit bis zu 3,2 µg/kg TM jedoch bis auf eine Probe mit 49,5 µg/kg TM deutlich geringer als bei den Bioabfallkomposten. PFOS wurde nur in geringen Gehalten gefunden. Keine der untersuchten Kompostproben überschritt den in der Düngemittelverordnung genannten Grenzwert von 100 µg/kg TM für die Summe von PFOA und PFOS. Bei acht Gärrückständen aus Bioabfallvergärungsanlagen wurden Gesamtgehalte bis 21 µg/kg TM gefunden, hauptsächlich PFOS, PFOA und PFHxA. Bei fünf von acht flüssigen Gärresten aus landwirtschaftlichen Biogasanlagen wurden PFOA und PFNA in Konzentrationen bis zu 32 bzw. 26 µg/kg TM gemessen.

Ziel des Projektes war neben der Analytik der klassischen Perfluorsäuren in unterschiedlichen Umweltmatrices auch die Entwicklung von Analysemethoden für Ersatzstoffe und Vorläuferverbindungen dieser persistenten Verbindungen. Daher wurde die bestehende HPLC-MS/MS-Methode um neue Analyten wie den PFOA-Ersatzstoff DONA der Fa. Dyneon und die als Ersatzstoffe für das inzwischen verbotene PFOS eingesetzten Fluortelomersulfonsäuren erweitert. Diese Stoffe lassen sich mit den etablierten Festphasen-Extraktionsmethoden (SPE) mit ebenfalls sehr guten Wiederfindungen erfassen. Für die Quantifizierung der Substanzen erfolgt der Bezug jeweils auf die als interne Standards zugegebenen isotoopenmarkierten Perfluorcarbonsäuren mit entsprechender Kettenlänge.

Für die Bestimmung der atmosphärischen Gesamtdeposition musste bei dem für PFOA und andere PFT validierten Bergerhoff-Verfahren mit Polypropylen-Bechern der Probenahmezeitraum von 28 auf 14 Tage verkürzt werden, um den seit Ende 2008 bei der Fluorpolymerherstellung im Industriepark Gendorf eingesetzten flüchtigeren PFOA-Ersatzstoff DONA zu erfassen. Vom 22.12.2009 bis 12.05.2010 wurde im Raum Gendorf ein Depositionsmessprogramm mit fünf Messpunkten analog

zum 1. Halbjahr 2008 durchgeführt. Die Depositionsraten 2010 für PFOA und DONA zusammen lagen um etwa einen Faktor fünf niedriger als 2008 für PFOA, wobei nun im Wesentlichen erwartungsgemäß der Ersatzstoff DONA gefunden wurde. Die verbleibenden PFOA-Messwerte wurden den letzten Verarbeitungskampagnen von Produkten zugeordnet, die vor Ersatzstoffzuführung noch mit PFOA hergestellt worden waren. Ebenso wie 2008 wurden an allen Messpunkten auch weit geringere aber dennoch nachweisbare Depositionsraten für PFHxA, PFHpA, PFNA und PFDA gemessen. Diese lagen zwar fast durchweg niedriger als 2008, allerdings war die Abnahme wesentlich schwächer ausgeprägt als für PFOA bzw. DONA.

Für die Bestimmung von PFT in Luft erfolgten im Vorgängerprojekt im Raum Gendorf im 1. Halbjahr 2008 Probenahmen mit Kleinfiltergeräten über jeweils 28 Tage durch Anreicherung auf einer Kombination von Glasfaserfilter und zwei PU-Schäumen. Für die in der Literatur bisher nicht beschriebene Analytik der PU-Schäume auf PFT musste zunächst eine geeignete Extraktionsmethode etabliert werden. Während die Soxhletextraktion keine reproduzierbaren Ergebnisse lieferte, erwies sich die beschleunigte Lösemittelextraktion (ASE) mit Methanol als brauchbare Methode. Somit konnten nun die zurückgestellten PU-Schäume aus dem Jahr 2008 analysiert und die PFT-Gesamtkonzentrationen in Luft (partikelassoziiert und gasförmig) bestimmt werden. In Wiederfindungsversuchen wurde gezeigt, dass nach 14 Tagen Probenahme der größte Teil der PFT, die während der Probenahme mit dem Luftstrom vom Filter auf die PU-Schäume verschleppt werden, auf dem 1. PU-Schaum verbleiben und ein Durchbruch durch den 2. PU-Schaum ausgeschlossen werden kann.

In dem vom 22.12.2009 bis 12.05.2010 im Raum Gendorf an drei Messpunkten analog zum 1. Halbjahr 2008 durchgeführten Immissionsmessprogramm wurde die Probenahmedauer auf jeweils 14 Tage beschränkt. Die Wiederfindungsraten des Probenahmestandards $^{13}\text{C}_8$ -PFOA lagen in den Luftproben im Mittel bei 27 bis 44 % und damit nicht niedriger als bei gespikten PU-Schäumen ohne Luftprobenahme. Wie erwartet lagen die PFOA-Gehalte in der Luft im 1. Halbjahr 2010 an den drei Messpunkten jeweils um etwa eine Größenordnung niedriger als im Messprogramm 2008. Die Immissionskonzentrationen für DONA im 1. Halbjahr 2010 lagen dafür erwartungsgemäß höher, im Durchschnitt um einen Faktor drei über den PFOA-Werten. Die DONA-Luftkonzentrationen betragen absolut gesehen 2010 allerdings jeweils nur etwa ein Drittel der 2008 gemessenen PFOA-Immissionswerte und liegen weit unter dem Beurteilungswert des Bayerischen Landesamtes für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit für die menschliche Gesundheit von 100 ng/m^3 DONA. Ebenso wie 2008 wurden an allen drei Messpunkten auch nennenswerte Konzentrationen von PFHxA, PFHpA, PFNA und PFDA gemessen, insbesondere von PFHxA, die gegenüber den Werten von 2008 nicht niedriger lagen. Somit zeigen die Immissionsmessungen noch deutlicher als die Depositionswerte, dass es für diese vier perfluorierten Carbonsäuren im Industriepark Gendorf oder in unmittelbarer Nähe Quellen geben muss, die vom Einsatz der PFOA bzw. heute DONA verschieden sind.

Mit den Betreibern wurde diesbezüglich bereits Kontakt aufgenommen, um mögliche Emissionsquellen und ggf. erforderliche Emissionsminderungsmaßnahmen zu ermitteln.

Der PFOA-Ersatzstoff DONA wurde im Rahmen des Projektes außer in Luft und Deposition in verschiedenen anderen Umweltmedien bestimmt. Es wurden halbjährlich Proben aus der zentralen Abwasseraufbereitung des Werkes in Gendorf auf den Gehalt an DONA neben PFOA untersucht, um die Emission zu überwachen. Neben der Emission über das Abwasser des Industrieparks wurde aber auch mit der Überwachung der Belastung der Böden mit DONA in der Nähe des Werkes begonnen, indem Proben des Jahres 2010 aus dem Bodendauerbeobachtungsprogramm des LfU ebenfalls auf die neue fluorierte Verbindung untersucht wurden. Der Stoff konnte bereits in den oberen Bodenschichten nachgewiesen werden. Das Bodendauerbeobachtungsprogramm des LfU wird daher weiterhin Böden in der Nähe des Werks den Parameter DONA beinhalten.

Die Fluortelomersulfonsäuren wurden hauptsächlich in Oberflächenwasser und Grundwässern in Bayern bestimmt, die durch Brandereignisse oder Feuerlöschübungsplätze durch Feuerlöschschäume mit PFC kontaminiert wurden.

Neben den Ersatzstoffen wurde auch eine Methode für polyfluorierte Alkohole entwickelt, die neben der perfluorierten Kette auch zwei nicht fluorierte Kohlenstoffe aufweisen (Fluortelomeralkohole, kurz FTOH). Diese werden als Ausgangsstoffe für polyfluorierte Polymere verwendet, die zur Oberflächenbehandlung von Textilien verwendet werden. Die FTOH besitzen einen hohen Dampfdruck und sind daher recht flüchtig. Daher erfolgte die instrumentelle Bestimmung mittels Gaschromatographie und einem Quadrupol-Massenspektrometer mit positiver, chemischer Ionisation der Analyten. Neben drei freien Telomeralkoholen der Gesamtkettenlängen C8 bis C12 wurden auch der Acrylsäure- und der Methacrylsäureester des 8:2-FTOH bestimmt.

Zunächst wurde für die Anreicherung der Analyten aus dotierten Wasserproben eine Flüssig/Flüssig-Extraktion mit tert-Butylmethylether (MTBE) mit anschließender Aufkonzentrierung des Extraktes getestet. Diese Extrakte wurden splitlos auf eine polare WAX-GC-Säule injiziert. Mit dieser Methode konnten die Analyten mit Wiederfindungsraten zwischen 50 und 80% und einer sehr guten Empfindlichkeit analysiert werden. Die Quantifizierung erfolgte dabei über die analogen isotopenmarkierten Telomeralkohole, die den Proben als interne Standards vor der Aufarbeitung zugesetzt wurden.

Es wurde jedoch festgestellt, dass es aufgrund des hohen Dampfdruckes und der hohen Luft-Wasser-Verteilungskoeffizienten bei der Lagerung und Handhabung der Wasserproben in kurzer Zeit zu großen Verlusten kommt. Daher wurde die sog. Headspace-Technik, bei der die Bestimmung aus dem Dampfraum einer Probe erfolgt, angewandt. Die Probennahme kann dabei direkt in die Vials erfolgen, aus denen dann auch die Messung erfolgt. Damit werden Verluste durch die Probenlagerung und -handhabung vermieden.

Vorteil dieser Methode ist zudem, dass nicht nur Wasserproben, sondern auch pastöse und auch feste Proben direkt ohne weitere Aufarbeitung auf polyfluorierte flüchtige Verbindungen untersucht werden können. So konnten in einem pastösen Produkt zur schmutzabweisenden Ausrüstung von Textilfasern neben Fluortelomeralkoholen auch sogenannte Fluortelomerolefine identifiziert werden. Sie werden vor allem als Ausgangssubstanzen für die Oberflächenbehandlung von Glas und Keramik mit fluorierten Alkylsilanen eingesetzt. Die Identifizierung wurde mit Standardsubstanzen abgesichert und zwei homologe Olefine mit in die Headspace-GC-MS-Methode integriert, so dass künftig ein qualitativer Nachweis in Proben möglich ist.

Die Produktionsmengen von Fluortelomerverbindungen steigen stetig, so dass diese Substanzen in relevanten Mengen in die Umwelt freigesetzt werden. Die Telomere sind nicht so persistent wie die perfluorierten Säuren, sondern werden in der Umwelt abgebaut. Dabei werden die Alkohole zunächst zu Telomercarbonsäuren oxidiert, welche dann jedoch weiter zu den persistenten perfluorierten Säuren abgebaut werden. Um diese Zwischenprodukte ebenfalls analytisch erfassen zu können wurde für die Bestimmung aus Wasserproben eine Methode entwickelt, bei der die Analyten ähnlich wie die Perfluorsäuren mittels Festphasenextraktion aus den Wasserproben angereichert werden und dann mittels LC-MS/MS über isotopenmarkierte interne Standards quantifiziert werden.

1 Einleitung

In den letzten Jahren wurde das Auffinden fluororganischer Verbindungen in der Umwelt zunehmend kritisch diskutiert (emerging pollutants). Dazu zählen verschiedene organische Substanzen, bei denen Wasserstoff durch Fluor ersetzt wurde. Man unterscheidet zwischen vollständig fluorierten, (= perfluorierten) Verbindungen und nur teilweise fluorierten, sogenannten polyfluorierten Substanzen. Alle fluororganischen Verbindungen werden unter der Abkürzung „PFC“ (poly- und perfluorinated compounds) zusammengefasst.

Zunächst standen in der Umweltanalytik vor allem perfluorierte Tenside (=Perfluorcarbon- und -sulfonsäuren) im Mittelpunkt der Untersuchungen. Vor allem in Deutschland war für diese Verbindungen lange die Abkürzung PFT gebräuchlich, die jedoch zunehmend durch das international verwendete PFC verdrängt wird.

Die Perfluortenside besitzen neben einem perfluorierten Alkylrest mit vier bis vierzehn C-Atomen eine geladene, polare Kopfgruppe. Anhand dieser Kopfgruppe lassen sich zwei Untergruppen unterscheiden: Perfluorcarbonsäuren und Perfluorsulfonsäuren. Als Leitsubstanzen der Perfluortenside werden Perfluoroctancarbonsäure PFOA (Abb. 1) und Perfluoroctansulfonsäure PFOS (Abb. 2) angesehen.

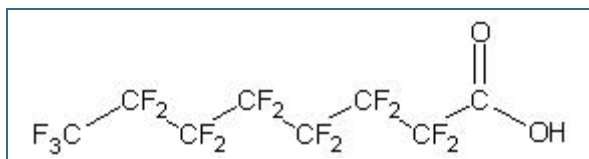


Abb. 1: PFOA
(Perfluorooctansäure)

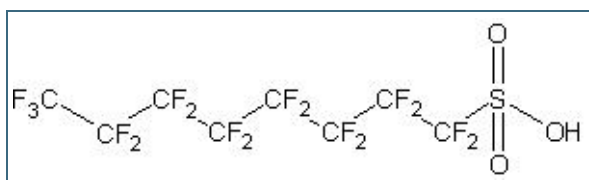
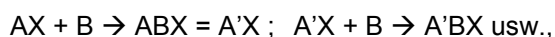


Abb. 2:
PFOS (Perfluorooctan-
sulfonsäure)

In der Literatur werden zum Teil auch sogenannte Fluortelomeralkohole (FTOH) zu den perfluorierten Tensiden gezählt, bei welchen eine C_2H_4OH -Gruppe den polaren Kopf an einer perfluorierten Alkylkette bildet. Genau genommen handelt es sich aber um polyfluorierte Verbindungen. Weitere polyfluorierte Verbindungen sind beispielsweise Telomersulfonsäuren (FTS), Telomerolefine (FTen) und N-alkylsubstituierte Perfluorooctansulfonsäureamide.

Zur Herstellung von fluororganischen Verbindungen gibt es im Wesentlichen zwei Verfahren. Simons beschrieb 1941 das Verfahren der elektrochemischen Fluorierung (ECF), welches heute jedoch kaum noch verwendet wird. Dabei werden die entsprechenden Alkylsäurechloride in Anwesenheit von HF hoher Spannung ausgesetzt, wodurch sämtliche Wasserstoffe durch Fluor substituiert werden, so dass Perfluoralkylsulfonylfluoride bzw. -carbonylfluoride entstehen. Durch Hydrolyse werden die Fluoride zu den Perfluortensiden umgesetzt (vgl. Abb. 3). Bei dem aggressiven Verfahren werden jedoch zahlreiche Nebenprodukte mit unterschiedlicher Kettenlänge und Verzweigungsgrad gebildet. Dennoch handelt es sich um ein kostengünstiges Verfahren.

Das zweite Verfahren beruht auf gezielter Oligomerisation von Tetrafluorethen. Dabei wird das Tetrafluorethen zunächst zum Pentafluorethyleniodid umgesetzt. Nach dem Schema



welches als Telomerisierung bezeichnet wird, wird ausgehend vom Perfluorethyleniodid (=AX) durch Addition von Perfluorethen (= B) schrittweise der Perfluoralkylrest aufgebaut (Abb. 3). Es entstehen Perfluoralkyliodide mit geradzahlgiger Anzahl an C-Atomen, meist C6 oder C8, die jedoch immer linear sind.

Das erhaltene Perfluoralkyliodid kann dann zur Perfluorsulfon- oder -carbonsäure umgesetzt werden. Das Verfahren ist im Vergleich zur ECF sehr teuer, liefert dafür aber kaum Nebenprodukte. Daher ist es heute das bedeutendere Verfahren zur Herstellung von PFC.

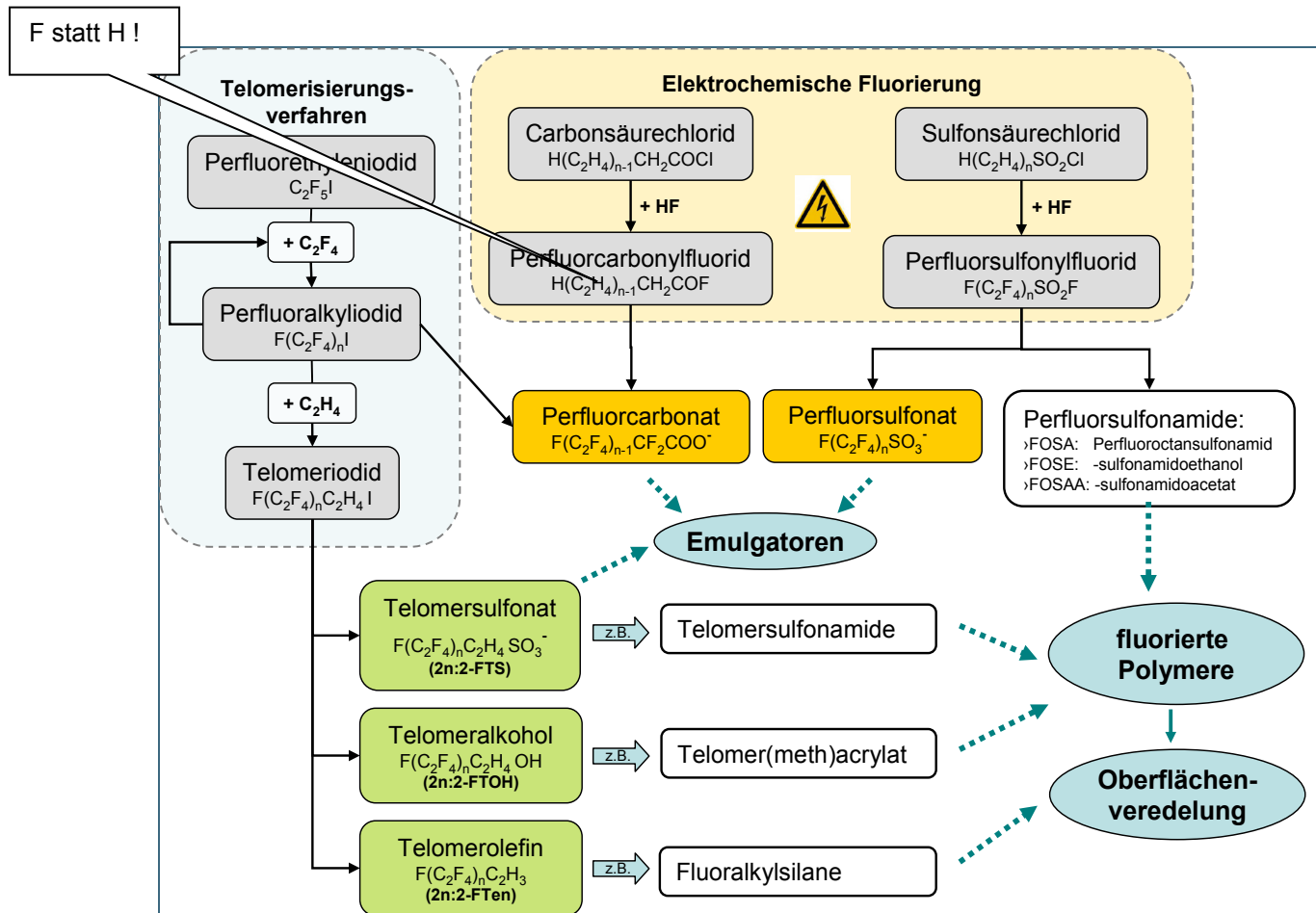


Abb. 3: Herstellung von Per- und Polyfluorverbindungen durch das Telomerisierungsverfahren und die elektrochemische Fluorierung und deren Verwendung

Das Telomerisierungsverfahren wird jedoch auch genutzt um polyfluorierte Alternativprodukte für die klassischen Perfluortenside herzustellen, sogenannte Fluortelomerverbindungen. Diese besitzen neben einem Perfluoralkylrest mit meist sechs oder acht C-Atomen eine nicht fluorinierte C₂H₄-Gruppe. Das wird erreicht, indem man als letzten Schritt Ethen statt Perfluorethen addiert und so ein Iodid mit der Formel F(C₂F₄)_nC₂H₄I erhält. Aus diesen Iodiden werden zum Beispiel Fluortelomeralkohole (F(C₂F₄)_nC₂H₄OH = „2n:2-FTOH“) und Fluortelomerolefine (F(C₂F₄)_nC₂H₃ = „2n:2-FTen“) hergestellt. Diese können weiter derivatisiert und als Ausgangsprodukte für funktionalisierte Kunststoffpolymere mit wasser- und schmutzabweisenden Eigenschaften verwendet werden. Dabei werden beispielsweise Telomeracrylate für fluorierte Polyacrylate hauptsächlich in der Textilindustrie, Telomerphosphate dagegen mehr bei der Papierveredelung eingesetzt. Fluortelomerolefine (FTene) werden oft zu Flu-

oralkylsilanen umgesetzt und zur Beschichtung von Glas- und Keramikoberflächen [1] oder als besonders beständige Schmiermittel genutzt.

Durch Umsetzen mit KSCN werden aus den Iodiden aber auch Fluortelomersulfonate ($(F(C_2F_4)_n C_2H_4SO_3H = „2n:2-FTS“)$) hergestellt, welche seit dem Verbot von PFOS beispielsweise als Ersatztenside in Galvanikbetrieben verwendet werden.

Aufgrund ihrer technologischen Eigenschaften werden per- und polyfluorierte Verbindungen seit mehr als 50 Jahren in der Industrie für verschiedenste Zwecke genutzt. Fluor besitzt die höchste Elektronegativität aller Elemente, und formt eine starke kovalente Kohlenstoff-Fluor Bindung aus, welche den PFC eine hohe thermische und chemische Stabilität verleiht.

Die perfluorierten Tenside sind wie alle Tenside amphiphil, d. h. sie weisen sowohl einen unpolaren, hydrophoben (wasserabweisenden) als auch einen hydrophilen Molekülteil auf. Die polare Säuregruppe besitzt durch den hohen induktiven Effekt des Fluors einen sehr niedrigen pK_S -Wert und liegt daher bei neutralen pH-Werten ionisch vor. Darum sind Fluortenside trotz des hydrophoben Perfluorrestes wasserlöslich. Da Fluor nur schlecht polarisierbar ist, bestehen kaum intermolekulare Wechselwirkungen, so dass die Perfluortenside besonders grenzflächenaktiv sind; sie setzen die Oberflächenspannung wässriger Lösung stärker herab als herkömmliche Tenside. Sie werden daher als Emulgatoren und Schaumbilder beispielsweise in der Galvanik und bei der PTFE-Herstellung (Polytetrafluorethylen, Handelsnamen: Dyneon™ PTFE, Teflon®) verwendet.

Eine wichtige Rolle spielen fluorierte Tenside auch bei sogenannten filmbildenden Feuerlöschschäumen (AFFF = aqueous film forming foam), da sie im Gegensatz zu herkömmlichen Tensiden auch lipophobe (d. h. fettabstoßende) Eigenschaften aufweisen und so verhindern, dass unpolare, brennbare Flüssigkeiten in den Schaum aufgenommen werden. Durch Ausbildung eines dünnen Wasser- bzw. Löschschaumfilms auf dem Brenngut kann so effektiv gelöscht werden.

Ungeladene PFC wie Fluortelomeralkohole (FTOH) und -olefine (FTen) und Derivate der perfluorierten Tenside (z. B. N-Alkylsulfonamide) werden als Ausgangsstoffe für fluorierte, funktionalisierte Polymere eingesetzt, die zur Oberflächenbehandlung von beispielsweise Textilien und Papier verwendet werden. Durch die fluorierten Seitenketten weisen so behandelte Werkstoffe sowohl wasser- als auch schmutzabweisende Eigenschaften auf. Aber auch bei der Herstellung von Farben, Lacken und Kosmetika spielen fluororganische Stoffe eine wichtige Rolle.

Perfluorierte Tenside können zum einen direkt in die Umwelt freigesetzt werden, z. B. bei der Anwendung von Löschschäumen oder im Abwasser von Galvanikbetrieben. Zum anderen ist auch eine indirekte Freisetzung möglich: Fluorierte, funktionalisierte Polymere enthalten oft Restmengen an ungebundenen Vorläuferverbindungen wie z. B. fluorierte Sulfonamide ($CF_3(CF_2)_n SO_2NR_1R_2$) und Telomeralkohole [2]. Diese können leicht aus den Produkten in die Umwelt gelangen. Durch Abnutzung und Alterung der Polymere können die Monomere auch daraus freigesetzt werden.

Diese polyfluorierten Vorläuferverbindungen können durch abiotische oder biotische Transformation auch zu perfluorierten Tensiden abgebaut werden. In Modellversuchen wurde gezeigt, dass Fluortelomeralkohole durch mikrobiellen Abbau über die entsprechenden Telomercarbonsäuren („FTCA“) zu Perfluorcarbonsäuren umgesetzt werden [3]-[5]. Untersuchungen zum Metabolismus von Telomeren in Regenbogenforellen zeigten, dass das 8:2-FTOH nicht nur über die 8:2-FTCA zum PFOA abgebaut wird, sondern auch 7:3-FTCA gebildet wird, die dann weiter zur PFHpA umgesetzt wird. Der Abbau der Telomercarbonsäuren zu den perfluorierten Säuren erfolgt in einer der β -Oxidation ähnlichen Reaktion über die ungesättigten Telomercarbonsäuren, was durch den Nachweis der Zwischenprodukte gezeigt werden konnte [6]. Der biotische Abbau des 6:2-FTS, das der wichtigste Ersatzstoff

für das PFOS ist, erfolgt ebenfalls über die Telomercarbonsäuren, allerdings sind die Umsatzraten eher gering, da der erste Schritt der Desulfonierung nur langsam abläuft [7].

Die ebenfalls aus Polymeren freigesetzten, von PFOS abgeleiteten N-alkylierten Sulfonsäureamide werden in der Umwelt auch zu PFOS abgebaut. Daher bezeichnet man die (N-Alkyl-)Perfluorooctansulfonsäureamide auch als PFOS-Precursoren oder seltener auch als sogenannten „PreFOS“-Verbindungen [8].

Durch den weitreichenden Einsatz von PFC und ihre Wasserlöslichkeit sind Perfluortenside heute ubiquitär in der Umwelt verteilt. Inzwischen können PFC in einer Vielzahl von Umweltkompartimenten auch in entlegenen Gebieten der Welt nachgewiesen werden. In Oberflächenwasser, Regenwasser, Luft und Biota verschiedener trophischer Ebenen sowie in Humanblut wurden PFC in z. T. hohen Konzentrationen gefunden [9], [10].

Die Datenlage bezüglich Umweltverhalten, Toxizität und (Bio-)Akkumulation von verschiedenen PFC ist jedoch weiterhin relativ lückenhaft. Dennoch stellt sich ihr technologischer Vorteil der Stabilität als gravierender Nachteil heraus: Vor allem die Perfluorverbindungen werden kaum abgebaut, sind in der Umwelt also sehr persistent. Zudem haben verschiedene Studien eine Toxizität von bestimmten PFCs gezeigt [11]-[16]. Für PFOA wurde im „Chemical Safety Report“ („Risk assessment of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) as part of a strategic partnership between German authorities and industry, April 2009) ein PNEC-Wert für aquatische Organismen (predicted no effect concentration = abgeschätzte Konzentration, bei der eine schädliche Wirkung auf Organismen nicht zu erwarten ist) in Höhe von 570 µg/l vorgeschlagen. Demgegenüber konnte für PFOS in einer am LfU durchgeführten Expositionstudie über 28 Tage an Regenbogenforellen gezeigt werden, dass schon bei der niedrigsten getesteten Konzentration von 0,5 µg/l eine endokrine Wirkung von PFOS nachzuweisen ist. Daraus kann gefolgert werden, dass der bisher übliche PNEC-Wert von 2 µg PFOS/l keinen ausreichenden Schutz für aquatische Organismen bietet, sondern der Wert auf 0,05 µg/l korrigiert werden muss [17].

PFC haben durch ihre amphiphile Eigenschaften eine bevorzugte Bindung an Proteine, insbesondere an proteinreiche Gewebe wie Blut und Leber [18].

PFOS wird in fischfressenden Vögeln, Delphinen, Eisbären, Robben, Fischen, Garnelen, Krabben, aber auch in menschlichem Serum gefunden [13], [14]. Fischfressende Raubtiere weisen höhere Konzentrationen auf als ihre jeweilige Nahrungsgrundlage. Es findet somit eine Biomagnifikation entlang der Nahrungskette statt [19]. Darüber hinaus wird PFOS gut resorbiert, aber schlecht metabolisiert und hat eine lange Halbwertszeit im Menschen (Halbwertszeit ~ 5,4 Jahre für PFOS im Vergleich zu 3,8 Jahre für PFOA) [20], [21]. Im Gegensatz zu PFOS zeigt PFOA aber keine Tendenz zur Bioakkumulation in Tieren [12]. Somit ist PFOS die vorherrschende Substanz in Biota [22], [23]. Die gefundenen Konzentrationen von PFOS in verschiedenen Geweben waren in absteigender Reihenfolge: Leber > Lunge > Niere > Blut > Milz > Herz > Hoden > Darm > Muskeln > Gehirn > Fett [20].

Pflanzen nehmen PFC aus belasteten Böden auf. Untersuchungen an Sommerweizen, Hafer, Kartoffeln, Mais und Weidelgras im Hessischen Landeslabor in Wiesbaden haben Gehalte an PFOA und PFOS gezeigt. Dabei findet sich die Perfluorcarbonsäure bevorzugt in vegetativen Pflanzengeweben. Es konnte auch eine konzentrationsabhängige Aufnahme beobachtet werden, d.h. je höher der Boden belastet war, desto höher waren auch die PFC-Gehalte in den untersuchten Pflanzen. Optische Veränderungen und Auswirkungen auf den Ertrag konnten ab einem Gehalt an PFOA und PFOS von 25 µg/kg Boden beobachtet werden [24]. Auch das LGL Bayern konnte in pflanzlichen Proben eher Perfluorcarbonsäuren (PFHxA und PFOA) als Perfluorsulfonsäuren nachweisen [25].

Insgesamt gilt es zu bewerten, ob einige PFC die Kriterien

- bioakkumulierend,
- unter Umweltbedingungen stabil (persistent),
- toxisch
- dem atmosphärischen Ferntransport unterliegend

erfüllen und somit als persistente organische Schadstoffe (persistent organic pollutants, POP) einzustufen sind. Aufgrund der Datenlagen wurde die Herstellung von PFOS in Deutschland seit 2002 eingestellt. Im Jahr 2006 verbot die EU mit der Richtlinie 2006/122/EG das Inverkehrbringen von PFOS und ihren Salzen mit wenigen Ausnahmen. Eine dieser Ausnahmen war die Verwendung von Restbeständen an PFOS-haltigen Feuerlöschschäumen bis zum 27.06.2011, deren Anwendung seit diesem Datum aber auch verboten ist. Im Mai 2009 wurde PFOS und ihre Salze dann in die Internationale Stockholm-Konvention zur weltweiten Eliminierung von POP aufgenommen [26].

Die Datenlage zur Toxizität der Telomerverbindungen ist noch weitaus dürtiger. Eine Studie zur Toxizität der Fluortelomercarbonsäuren, die als Zwischenprodukte beim Abbau von Fluortelomerverbindungen identifiziert wurden, zeigte, dass diese Verbindungen eine bis zu 10.000fach höhere Toxizität aufwiesen als die entsprechenden Perfluorcarbonsäuren [27]. Die Hersteller von telomersulfonathaltigen Produkten kommunizieren zwar, dass die Telomere eine deutlich geringere Toxizität und Bioakkumulationsrate aufweisen als die Perfluorsulfonate, aber gesicherte wissenschaftliche Daten gibt es bisher nur wenige.

Am Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU) wurde im Projekt „Bestimmung persistenter, bioakkumulierender Perfluoralkylverbindungen in verschiedenen Umweltmatrices“ (Laufzeit 01.09.2006 - 31.08.2008) die Analytik der wichtigsten 11 PFC für wässrige Matrices (Oberflächenwasser, Grundwasser, Abwasser) etabliert [28] (http://www.bestellen.bayern.de/shoplink/lfu_all_00085.htm). Damals anschließende flächenhafte bayernweite Untersuchungen von Oberflächengewässern und Grundwässern lieferten einen aussagekräftigen Überblick über die allgemeine Belastung des Wassers mit PFC. Durch eine Vielzahl von Abwasseruntersuchungen bei Betrieben ausgewählter Branchen (Metallbe- und -verarbeitung, Galvanik, Halbleiterindustrie etc.) konnten wesentliche Eintragswege in Kläranlagen und Oberflächengewässer sowie einzelne relevante Punktquellen identifiziert werden. Erst im aktuellen Projekt wurde die LC-MS/MS-Analytik neben den zusätzlichen Perfluorverbindungen Perfluorbutansäure und -pentansäure auch um die Telomercarbon- und -sulfonsäuren als Polyfluorverbindungen erweitert. Außerdem wurde die SPE-Aufarbeitung für die langkettigen Verbindungen Perfluorundecansäure und -dodecansäure optimiert.

Mit diesen Kenntnissen wurden gezielt Klärschlammuntersuchungen organisiert, die mit zum Verbot der bodenbezogenen Verwertung von Klärschlamm bei einem PFC-Summengehalt von mehr als 100 µg/kg TS (+ 25 % Toleranz) in Bayern ab Januar 2008 beigetragen haben. In Einzelfällen wurde der mögliche Eintrag von PFOS in den Klärschlamm durch die Anwendung von PFOS-haltigen Feuerlöschschäumen festgestellt. Im Bereich von Flughäfen wurden wegen ermittelter Abwasserbelastungen auch verschiedenste Produkte wie z. B. Flugzeug- und Flächenenteisungsmittel auf die Anwesenheit von PFC geprüft.

Ab Sommer 2007 wurde die Methodenentwicklung für die Bestimmung von PFC in der atmosphärischen Gesamtdeposition mit dem Bergerhoff-Verfahren sowie in Filterproben aus aktiver Luftprobenahme mit Kleinfiltergeräten durchgeführt. Im Raum Gendorf konnte dadurch ab Februar 2008 ein sechsmonatiges Messprogramm zur Überprüfung der vorliegenden Luftausbreitungsrechnung für PFOA sowie zur Klärung der aktuellen Immissionssituation durchgeführt werden. Die Ergebnisse be-

stätigten die Luftausbreitungsrechnungen für PFOA. Allerdings zeigte sich, dass es bei einer aktiven Luftprobenahme über mehr als drei Tage nicht genügt, nur die auf dem Filter abgeschiedenen partikelassoziierten PFT zu untersuchen.

Die Ziele des aktuellen Projektes „Medienübergreifende Umweltanalytik persistenter Perfluorotenside und Bestimmung (semi)flüchtiger Vorläuferverbindungen“ (1. Dezember 2008 - 31. August 2011) umfassten:

- Etablierung der Analytik von perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren für feste Umweltmatrizen (z. B. Boden, Klärschlamm, Kompost, Sediment, Fisch)
- Untersuchung von technischen Produkten und Konsumgütern auf PFT
- Etablierung der Analytik des PFOA-Ersatzstoffes für verschiedene Matrices
- Etablierung der Analytik von (semi-)flüchtigen polyfluorierten Vorläuferverbindungen für verschiedene Umweltmatrices.

Die Methodenentwicklung für feste Umweltmatrices (Boden, Klärschlamm, Sielhaut, Kompost, Vergärungsrückstände) und Biota war ein Schwerpunkt in der ersten Phase des aktuellen Projektes. Mit den etablierten Verfahren wurde eine repräsentative Zahl von Kompostproben aus bayerischen Kompostierungsanlagen und von Rückständen aus Biogas- und Abfallvergärungsanlagen untersucht, da es zur Belastung dieser Matrices bisher nur wenige Einzeldaten gibt. Durch Teilnahme an allen für Feststoffproben angebotenen Ringversuchen (national und international) konnten die Methoden zusätzlich validiert und die Leistungsfähigkeit der Analytik nachgewiesen werden.

In der Literatur sind in den letzten Jahren viele Expositionsdaten von PFC veröffentlicht worden. Allerdings konzentrieren sich die Untersuchungen meist auf Wasserproben und Biota, während vergleichsweise wenige Daten für Klärschlamm, Boden, Sielhautproben oder Kompost und Vergärungsrückstände vorliegen. So wurden z. B. von GIESY ET AL. [29] verschiedene Wildtierorgane auf PFOS untersucht. Dabei wurden PFOS-Konzentrationen bis 3680 µg/kg (Nerzleber, bezogen auf Frischgewicht) gefunden. SINCLAIR ET AL. [23] haben PFOS als das häufigste PFT in Fischen und Vögeln gefunden. Die Konzentration von PFOS in Fischleber war 9 - 315 µg/kg Frischgewicht. ROSTKOWSKI ET AL. [30] haben das Sediment im Golf von Danzig untersucht. PFOS and PFHxS waren mit Konzentrationen von 31 - 896 ng/kg and 54 - 326 ng/kg dominant.

Im Industriepark Gendorf wird seit der zweiten Jahreshälfte 2008 an Stelle des PFOA ein polyfluorierter Ersatzstoff eingesetzt, der in Tierversuchen ein deutlich günstigeres Eliminationsverhalten nach Aufnahme in den Körper im Vergleich zu PFOA zeigt [31]. Da von allen Akteuren ein begleitendes medienübergreifendes Umweltmonitoring dieses Ersatzstoffes im Raum Gendorf von Anfang an gewünscht wird, wurde mit der Methodenentwicklung für die Analytik in Wasser, Biota, Luft und Deposition begonnen. Außerdem wurden sämtliche Proben von Muskulatur und Organen (Leber, Niere, Kiemen) von Regenbogenforellen aus einer vom LfU-Referat 78 durchgeführten 28-Tage-Studie zur Fischtoxizität analysiert.

2 Analytik

2.1 Perfluorverbindungen

2.1.1 Messmethode mit LC-MS/MS

Mit der weiterentwickelten LC-MS/MS-Messmethode wurden elf Perfluorcarbonsäuren, drei Perfluorsulfonsäuren, das Perfluoroctansulfonamid, drei Telomersulfonsäuren und der PFOA-Ersatzstoff DONA quantifiziert (vgl. Tab. 1).

Tab. 1: PFC-Analysenspektrum: Namen und molare Massen

Stoffname	Kurzbezeichnung	Summenformel	Relative molare Masse
Perfluorbutansäure	PFBA	$C_4HF_7O_2$	214,04
Perfluorpentansäure	PFPeA	$C_5HF_9O_2$	264,05
Perfluorhexansäure	PFHxA	$C_6HF_{11}O_2$	314,05
Perfluorheptansäure	PFHpA	$C_7HF_{13}O_2$	364,06
Perfluoroctansäure	PFOA	$C_8HF_{15}O_2$	414,07
Perfluornonansäure	PFNA	$C_9HF_{17}O_2$	464,08
Perfluordecansäure	PFDA	$C_{10}HF_{19}O_2$	514,08
Perfluorundecansäure	PFUnA	$C_{11}HF_{21}O_2$	564,08
Perfluordodecansäure	PFDoA	$C_{12}HF_{23}O_2$	614,08
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	$C_4HF_9O_3S$	300,10
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	$C_6HF_{13}O_3S$	400,11
Perfluoroctansulfonsäure	PFOS	$C_8HF_{17}O_3S$	500,13
Perfluoroctansulfonsäureamid	PFOSA	$C_8H_2F_{17}NO_2S$	499,13
1H,1H,2H,2H-Perfluorhexansulfonsäure	4:2 FTS	$C_6H_4F_9O_3S$	350,14
1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonsäure	6:2 FTS	$C_8H_4F_{13}O_3S$	450,15
1H,1H,2H,2H-Perfluordecansulfonsäure	8:2 FTS	$C_{10}H_4F_{17}O_3S$	550,17
4,8-Dioxa-3H-perfluornonansäure	DONA	$C_7H_2F_{12}O_4$	377,99

Die Quantifizierung der meisten Perfluorverbindungen erfolgte durch Stabilisotopenverdünnungsanalyse, indem isotopologe Verbindungen der Analyten als interne Standards eingesetzt wurden. Dafür stehen zehn ^{13}C -markierte Standardverbindungen sowie eine ^{18}O -markierte Substanz zur Verfügung (Bezugsquelle: Fa. Wellington über Campro Scientific). Die Einzelverbindungen und die zur Quantifizierung verwendeten Ionenmassen sind in Tab. 34 im Anhang aufgeführt.

Für zwei Perfluorverbindungen stand kein isotopologer markierter Standard zur Verfügung. PFBS wird daher auf den internen Standard ^{13}C -PFHxS bezogen, wobei durch Wiederfindungsversuche mit Standardsubstanzen gezeigt wurde, dass diese sich bei der Probenvorbereitung ähnlich verhalten. PFOSA wird durch Bezug auf ^{13}C -PFOS bestimmt, allerdings nur bei Proben, die direkt vermessen wurde, da sich die für die Perfluorsäuren entwickelte Aufarbeitung mittels SPE nicht für das Sulfonamid eignet.

Die teilfluorierten Telomersulfonsäuren (1H,1H,2H,2H-Perfluoralkylsulfonsäuren) wurden neu in die bereits bestehende LC-MS/MS-Methode integriert. Entsprechende isotopologe Standards standen jedoch nicht zur Verfügung. Bei Tests wurde aber festgestellt, dass sich die ^{13}C -markierten Perfluorcarbonsäuren mit entsprechender Kettenlänge als interne Standards für die Telomersulfonsäuren eignen, da sie fast identische Wiederfindungsraten bei der Aufarbeitung ergeben und zudem fast identische Retentionszeiten bei der Chromatographie aufweisen.

Folgende Geräteparameter wurden für die Trennung, Ionisierung und Detektion am HPLC-MS/MS-System (Hochleistungsflüssigkeitschromatograph mit Autosampler und PDA (UV Spektrometer) gekoppelt mit TripleQuadrupol-Massenspektrometer TSQ-Quantum, beides Fa. ThermoFisher Scientific) gewählt:

Chromatographie:

HPLC-Säule: Synergi 4u Polar-RP 80A (150 x 2,00 mm, 4 μm ; Fa. Phenomenex)
Säulenofentemperatur: 25 °C
Eluent A: 95 % Methanol, 5 % Wasser, 0,05 % Ameisensäure
Eluent B: 95 % Wasser, 5 % Methanol, 0,05 % Ameisensäure
Fluss: 0,25 ml/min
Injektionsvolumen: 20 μl

Gradientenprogramm:	Zeit [min]	Eluent A [%]	Eluent B [%]
	0	55	45
	9	95	5
	14	95	5
	17	40	60
	24	40	60
	27	55	45

Detektion:

UV: 220 und 254 nm
MS/MS: Negative Elektrospray-Ionisation (ESI negativ)
Spannung: 3000 V
Kapillartemperatur: 250 °C

Es wurde mit sieben Messpunkten im linearen Konzentrationsbereich von 0,5 $\mu\text{g/L}$ bis 50 $\mu\text{g/L}$ kalibriert. Die Messlösungen enthielten Mischungen aller Analyten, wobei die Konzentration der internen Standards wie in den Probenextrakten jeweils 20 $\mu\text{g/l}$ betrug. Die Kalibriergeraden wurden erstellt, indem die Konzentration der Analyten gegen das Verhältnis der Flächen von Analyt zu Standard aufgetragen wurde.

Zur Quantifizierung der PFC wurde in Proben das Verhältnis der Flächen der Signale von Analyt und entsprechendem internem Standard bestimmt und so über die Geradengleichung der linearen Kalibrierfunktion die Konzentration des Analyten in der Messlösung bestimmt. Dabei wurden verzweigte Isomere, die vor allem bei den Sulfonsäuren vorkommen, mit bei der Quantifizierung berücksichtigt, indem die Summe der Flächen aller PFOS-Isomere zur Berechnung verwendet wurde. Die Kalibrierung erfolgte jedoch über die linearen Isomere.

2.1.2 Probenahme und Probenvorbereitung Deposition und Luft

Die Probenahmemethode zur Erfassung der atmosphärischen Gesamtd deposition („bulk deposition“) von PFT entspricht dem für Schwermetalle sowie für polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF) genormten Bergerhoff-Verfahren [32], [33]. Als Sammelgefäße wurden wie für Schwermetalle weiße 1 L-Polypropylen-Becher (Tupperware) verwendet, die zuvor mit Methanol gespült wurden. Vor der Exposition der Gefäße wurde eine methanolische Lösung von $^{13}\text{C}_8$ -PFOA als Probenahmestandard in den PP-Becher gegeben. Die Extraktion der Proben erfolgte wie bei einer Wasserprobe durch Festphasenextraktion nach Zugabe der ^{13}C -/ ^{18}O -markierten PFT-Extraktionsstandards (vgl. [28]). Im Falle eines trockenen Bergerhoff-Gefäßes wurden zunächst 100 ml Wasser (HPLC-rein) dazugegeben und gründlich gerührt. Die Messmethode entspricht dem in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Verfahren. Die Wiederfindungsrate des Probenahmestandards wurde durch Vergleich der Signalintensität mit der des entsprechenden Extraktionsstandards $^{13}\text{C}_4$ -PFOA berechnet.

Um die Gesamtd deposition des seit Mitte 2008 in Gendorf bei der Fluorpolymerherstellung eingesetzten flüchtigeren PFOA-Ersatzstoffes erfassen zu können, wurden der Probenahmezeitraum von den auch für die klassischen PFT geeigneten 28 Tagen (vgl. [28]) auf 14 und 7 Tage verkürzt und Wiederfindungsexperimente mit entsprechend gespikten Bergerhoff-Bechern durchgeführt.

Die Methode für Probenahme und Probenaufarbeitung für Außenluft ist in Kapitel 3.2.1 ausführlich beschrieben. Die Messmethode entspricht dem in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Verfahren, jedoch ohne die Bestimmung der Telomersulfonsäuren.

2.1.3 Probenvorbereitung Wasserproben

Wasserproben wurden nach den Vorgaben der DIN 38407-42: „Normiertes Verfahren zur Analyse ausgewählter perfluorierter Substanzen in Trink-, Grund-, Oberflächen- und gereinigtem Abwasser“ [34] vorbereitet.

Wasserproben, bei denen nur geringe Gehalte an PFT zu erwarten waren (z. B. Oberflächenwasser) wurden zunächst mittels Festphasenextraktion angereichert. Dazu wurden OASIS WAX-Kartuschen (6cc/150 mg) nacheinander mit 4 ml 0,1 % NH_3 in Methanol, 4 ml Methanol und 8 ml Wasser konditioniert. Die eingewogenen Wasserproben (200-500 g) wurden jeweils mit 20 μl internem Standard ($c = 0,5 \text{ ng}/\mu\text{l}$) versetzt, und anschließend über Tropftrichter auf die Kartuschen gegeben, wobei durch eine Peristaltikpumpe (Ismatec IP-12, Glattbrugg-Zürich, Schweiz) eine maximale Tropfgeschwindigkeit von 5 ml/min sichergestellt wurde.

Nach dem Waschen der Festphasenmaterials mit 4ml Wasser, 4 ml Waschlösung (= Aceton/Acetonitril 1/1, mit 1 % Ameisensäure) und 4 ml Methanol wurden die Analyten durch 2 x 4 ml 0,1 % Ammoniak in Methanol eluiert. Der Extrakt wurde mittels Stickstoff zur Trockene abgeblasen, der Rückstand mit 250 μl Methanol und 250 μl Wasser wiederaufgenommen und die erhaltene Lösung nach Zentrifugation (Eppendorf-Zentrifuge) zur Messung mittels LC-MS/MS eingesetzt.

Bei stark belasteten Wasserproben wie z. B. Abwasser, bei denen PFC-Gehalte von $> 2 \mu\text{g}/\text{l}$ zu erwarten waren, wurden 250 μl der Probe mit 230 μl Methanol und 20 μl internem Standard versetzt und dann nach Zentrifugation direkt mittels LC-MS/MS vermessen.

2.1.4 Probenvorbereitung Feststoffproben

2.1.4.1 Bodenproben

Die Vorbereitung der Bodenproben erfolgte nach den Vorgaben der DIN 38414-14 [35].

Ca. 1 g des Bodens (gefriergetrocknet, homogenisiert durch Mahlen und Sieben <0,25 mm) wurde mit den internen Standards ($c = 500 \mu\text{g/l}$, markierte PFC: PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHxS, PFHpA, PFOA, PFNA, PFOS, PFDA, PFUdA, PFDaA, Campro Scientific GmbH) versetzt. Die Standardmenge wurde dabei so bemessen, dass am Ende der Aufarbeitung die Sollkonzentration in der Messlösung wie in den Kalibrierlösungen $20 \mu\text{g/l}$ betrug ($V = 40 - 200 \mu\text{l}$, je nach verwendetem Aliquot des Extraktes, siehe unten).

Weiter wurden die Proben in 50 ml Polypropylen-Röhrchen (CLN GmbH) gegeben, 10 ml Methanol zugegeben und dann 30 Minuten mit Ultraschall bei Raumtemperatur behandelt, gefolgt von einer Zentrifugation für 10 Minuten (4000 rpm, Hettich Universal). Ein Aliquot des Methanolextraktes (1 bis 5 ml) wurde im Verhältnis 1/1 mit 0,1 %iger wässriger Ameisensäure gemischt. Zur Abtrennung von störenden Matrixbestandteilen wurde eine Festphasenextraktion mit Oasis WAX SPE-Kartuschen durchgeführt. Die Festphasen wurden zuerst konditioniert, dann der Probenextrakt aufgegeben und anschließend störende Matrix durch Waschen des Festphasenmaterials entfernt. Die Analyten wurden mit 8 ml 0,1% iger Ammoniaklösung in Methanol eluiert. Damit bei der Probenaufgabe ein Durchfluss von höchstens 5 ml/min sichergestellt ist, wurde die Schlauchpumpe Gilson/Abimed Miniplus 3 verwendet.

Die erhaltenen Extrakte wurden mit Stickstoff bis zur Trockne abgeblasen und der Rückstand in einer Mischung von 250 μl Methanol und 250 μl Wasser wieder aufgenommen. Die nun vorbereiteten Proben wurden zentrifugiert (20 min., 25000 rpm, Sigma, 3K30), um auch feinste Partikel vor der LC-Trennung abzutrennen, der Überstand in Polypropylen-Vials (Wicom Germany GmbH) überführt und zur Messung verwendet (siehe Schema 1).

Bei dieser Probenvorbereitung wurden auch die Telomersulfonsäuren mit guten Wiederfindungen extrahiert. Daher konnte die für die perfluorierten Tenside entwickelte Methode auch zur Quantifizierung der FTS mittels LC-MS/MS verwendet werden.

Zusammenfassung der Probenvorbereitung

- 1 g Probe und 20 μl des internen Standards ($500 \mu\text{g/L}$)
- 10 ml Methanol
- 30 min Ultraschall, 40°C
- 10 min zentrifugieren (4000 rpm)
- Aliquot (1-5 ml) des Extraktes 1/1 mit 0,1 %iger Ameisensäure
- SPE mit Oasis WAX
- zur Trockne einengen
- in 500 μl Methanol / H_2O (1:1) aufnehmen
- 20 min zentrifugieren (25000 rpm)
- Messung (LC-MS/MS)

Oasis Wax (Waters)
Konditionierung: 8 ml 0,1% Ammoniak in Methanol, 4 ml Methanol, 8 ml H ₂ O
Probenaufgabe, kein Trocknen
Waschen: 4 ml H ₂ O, 4 ml 1% Ameisensäure in Aceton-Acetonitril 1:1, 4 ml Methanol
Elution: 8 ml 0,1% Ammoniak in Methanol

Tab. 2:
Vorgehensweise bei der Festphasen-
extraktion

2.1.4.2 Klärschlammproben

Es wurde die gleiche Vorgehensweise wie für die Bodenproben gewählt. Bei der Festphasenextraktion kam ebenfalls das Material Oasis WAX zum Einsatz.

2.1.4.3 Sielhaulproben

Die Sielhaulproben wurden durch mehrwöchiges Einhängen von Kunststoffstreifen als Ausfuchsträger in Abwasserkanäle gewonnen. Sie wurden im Labor von den verwendeten Kunststoffstreifen abgestreift. Das stark wasserhaltige Probenmaterial wurde gefriergetrocknet. Die Probenvorbereitung erfolgte wie bei Bodenproben mittels Festphasenextraktion an Oasis Wax-Phasen.

2.1.4.4 Bioabfallkompost, Grüngutkompost, Vergärungsrückstände, Rückstände von Biogasanlagen

Für Kompostproben (Bioabfallkompost, Grüngutkompost, Vergärungsrückstände, Rückstände Biogasanlagen) wurde ebenfalls das für Bodenproben entwickelte Verfahren eingesetzt. Für die Festphasenextraktion kamen wieder Oasis Wax-Phasen zum Einsatz. Bei der Extraktion der Rückstände von Biogasanlagen war die Matrixbelastung der Extrakte so groß, dass eine Messung der PFT nicht möglich war. Daher musste hier mit deutlich niedrigeren Einwaagen gearbeitet werden, was in der Folge aber zu entsprechend höheren Bestimmungsgrenzen führte.

2.1.4.5 Fischproben

Ca. 0,5 - 1,5 g Fischmaterial (Muskulatur, Leber, Niere, Kieme, Blut) wurde eingewogen, mit 2 g Kieselgel gemischt und intensiv im Mörser verrieben. Die Probe wurde mit 20 µl des internen Standards (Mischung markierte PFC: PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHxS, PFHpA, PFOA, PFNA, PFOS, PFDA, PFUdA, PFDoA; Konzentration jeweils 500 µg/L) versetzt. Die Probe wurde in einem 50 ml Polypropylen-Röhrchen mit 5 ml Wasser und 10 ml Methanol versetzt und für 30 Minuten bei Raumtemperatur mit Ultraschall behandelt und anschließend zentrifugiert (10 min, 4000 rpm). Die Überstand wurde in einen Becher filtriert und die Feststoffreste erneut mit 10 ml Methanol nachextrahiert. Die Extrakte wurden kombiniert und mit 200 ml Wasser gemischt.

Für die Festphasenextraktion wurde Oasis WAX verwendet (Konditionierung: 8 ml Methanol, 4 ml H₂O). Nach der Extrakttaufgabe wurde das Festphasenmaterial mit nacheinander 4 ml H₂O, 8 ml Waschlösung (Aceton/Acetonitril 50/50 v/v mit 1 % Ameisensäure) und 4 ml Methanol gewaschen. Die Kartuschen wurden getrocknet bevor die Analyten mit 8 ml 1% Ammoniak in Methanol eluiert wurden. Die Extrakte wurden mit Stickstoff zur Trockne abgeblasen und in einer Mischung von 250 µl Methanol und 250 µl Wasser wieder aufgenommen. Die so vorbereiteten Proben wurden wieder zentrifugiert (20 min., 25000 rpm) und der Überstand in 0,8ml PP-Vials zur LC-MS/MS-Messung eingesetzt.

2.2 Polyfluorverbindungen

2.2.1 Telomercarbonsäuren

2.2.1.1 Messmethode LC-MS/MS

Als Vergleichsstandards standen folgende Fluortelomercarbonsäuren zur Verfügung:

Tab. 3: Standardsubstanzen der Telomercarbonsäuren

Stoffname	Kurzbezeichnung	Summenformel	Rel. molare Masse
2H,2H-Perfluorooctansäure	6:2 FTCA	$C_8H_3F_{13}O_2$	378,09
2H,2H-Perfluordecansäure	8:2 FTCA	$C_{10}H_3F_{17}O_2$	478,11
2H,2H-Perfluordodecansäure	10:2 FTCA	$C_{12}H_3F_{21}O_2$	578,12
$^{13}C_2$ -2H,2H-Perfluorooctansäure	^{13}C -6:2 FTCA	$^{13}C_2C_8H_3F_{13}O_2$	380,07
$^{13}C_2$ -2H,2H-Perfluordecansäure	^{13}C -8:2 FTCA	$^{13}C_2C_{10}H_3F_{17}O_2$	480,09
$^{13}C_2$ -2H,2H-Perfluordodecansäure	^{13}C -10:2 FTCA	$^{13}C_2C_{12}H_3F_{21}O_2$	580,11

Für die Trennung, Ionisierung und Detektion am HPLC-MS/MS-System wurden die gleichen Geräteparameter wie bei den perfluorierten Verbindungen gewählt (vgl. 2.1.1). Die verwendeten Massenübergänge zur Quali- und Quantifizierung der Telomercarbonsäuren sind im Anhang in Tab. 35 dargestellt.

2.2.1.2 Probenvorbereitung für Telomercarbonsäuren

Wie für die Perfluorverbindungen kam zur Anreicherung der Analyten aus Wasserproben eine Festphasenextraktion an Oasis WAX-Kartuschen zum Einsatz. Die Telomercarbonsäuren wurden aber weniger stark an das Festphasenmaterial gebunden, so dass bei der Anreicherung auf den Waschschritt verzichtet werden musste, um große Verluste der Analyten zu vermeiden. Bis auf diese Abweichung wurden Wasserproben jedoch wie die Perfluorverbindungen angereichert, der Extrakt eingengt und der Rückstand in 500 µl Methanol/Wasser (1/1) wieder aufgenommen (vgl. Kap. 2.1.3).

2.2.2 Flüchtige Telomerverbindungen

2.2.2.1 Vergleichsstandards

Es standen sowohl native Standards als auch isotope markierte Standards zur Verfügung. Sie sind in Tab. 4 zusammengefasst.

Tab. 4: Standardsubstanzen für die gaschromatographischen Methoden

Name	Kurzbezeichnung	Summenformel	Rel molare Masse	Bezugsquelle
2-Perfluorohexylethanol	6:2 FTOH	C ₈ H ₅ F ₁₃ O	364,11	Campro Scientific
2-Perfluorooctylethanol	8:2 FTOH	C ₁₀ H ₅ F ₁₇ O	464,12	Campro Scientific
2-Perfluorodecylethanol	10:2 FTOH	C ₁₂ H ₅ F ₂₁ O	564,14	Campro Scientific
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecylacrylat	8:2 FTA	C ₁₃ H ₇ F ₁₇ O ₂	518,17	Chiron
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecylmethacrylat	8:2 FTMA	C ₁₄ H ₉ F ₁₇ O ₂	532,19	Chiron
1H,1H,2H,2H-Perfluorooct-1-en	6:2 FTen	C ₈ H ₃ F ₁₃	346,09	Aldrich
1H,1H,2H,2H-Perfluorodec-1-en	8:2 FTen	C ₁₀ H ₃ F ₁₇	446,10	Aldrich
Markierte Standards				
2-Perfluorohexyl-[1,1- ² H ₂]-[1,2- ¹³ C ₂]-ethanol	¹³ C-6:2 FTOH	¹³ C ₂ ¹² C ₆ D ₂ H ₃ F ₁₃ O	368,10	Campro Scientific
2-Perfluorooctyl-[1,1- ² H ₂]-[1,2- ¹³ C ₂]-ethanol	¹³ C-8:2 FTOH	¹³ C ₂ ¹² C ₈ D ₂ H ₃ F ₁₇ O	468,12	Campro Scientific
2-Perfluorodecyl-[1,1- ² H ₂]-[1,2- ¹³ C ₂]-ethanol	¹³ C-10:2 FTOH	¹³ C ₂ ¹² C ₁₀ D ₂ H ₃ F ₂₁ O	568,13	Campro Scientific

2.2.2.2 Probenvorbereitung Flüssig-Flüssig-Extraktion

Es wurden 500 ml Wasserprobe mit 0,5 ml internem Standard versetzt und mit 60 ml tert-Butylmethylether (MTBE) durch kräftiges Schütteln extrahiert. Nach der Phasentrennung wurde die untere wässrige Phase noch zweimal mit jeweils 30 ml MTBE nachextrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bei ca. 40 °C und 400 mbar auf ca. 1 ml eingengt. Das genaue Endvolumen wurde mit Hilfe einer gasdichten Spritze bestimmt und für die Messung mittels GC-MS (CI) in ein 1 ml Probenvial überführt.

2.2.2.3 Messmethode GC-MS mit Flüssig-Injektion

Die Proben wurden mittels eines Autosamplers (Injector 7683 Series, Agilent Technologies) splitless auf den Gaschromatograph Network GC System 6890N (Agilent Technologies) aufgegeben, wobei das Injektionsvolumen 2 µl betrug. Als Trägergas diente Helium („ECD“, Linde), und die Chromatographie erfolgte auf einer polaren Trennsäule (CP-Wax 57CB, Länge 25 m, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,2 µm, Varian). Die Temperatur des Injektors lag bei 220 °C. Der GC-Lauf wurde bei 40 °C Säulenofentemperatur gestartet und die Temperatur für 1,5 Minuten gehalten. Danach wurde der Säulenofen zunächst bis 120 °C mit einer Rate von 20 °C/min, und dann bis zur Endtemperatur von 200 °C mit einer Rate von 40 °C/min aufgeheizt. Die Endtemperatur wurde noch eine Minute gehalten. So ergab sich eine Lauflänge von 8,5 min. Die Transferline zum Massenspektrometer wurde auf 225 °C, die Ionenquelle auf 230 °C geheizt.

Die Analyten wurden mittels positiver chemischer Ionisation mit Methan 5.5 (≥ 99,995 Vol.%, Linde) ionisiert und mit dem massenselektiven Detektor (Nr. 5973 inert, Agilent Technologies) detektiert. Dabei erfolgte die Messung im SIM (selected ion monitoring)-Modus. Für jede Substanz wurden zwei Massen erfasst (vgl. Tab. 5)

Analyt	Quantifier	Qualifier
6:2 FTOH	365	327
8:2 FTOH	465	427
10:2 FTOH	565	527
¹³ C-6:2 FTOH	369	331
¹³ C-8:2 FTOH	469	431
¹³ C-10:2 FTOH	569	531
8:2 FTA	519	499
8:2 FTMA	533	513
6:2-FTen	327	277
8:2-Ften	427	377

Tab. 5:
SIM-Massen der GC-MS-Methode

Die Daten wurden mittels der Software Chem Station D.03.00.611 und Xcalibur Home Page Version 1.4 ausgewertet.

2.2.2.4 Probenvorbereitung für Headspace-Messungen

Für die Messung der Telomerolefine, -alkohole und -acrylate aus dem Gasraum über der Probe (Headspace) wurden ca. 10 ml Probe direkt bei der Probenahme in ein tariertes 20 ml Vial gefüllt und sofort mit einem gasdichten Crimpcap verschlossen. Die genaue Probenmenge wurde durch Auswiegen des Vials ermittelt. Unmittelbar vor der Messung wurden durch das Septum 10 µl interner Standard (Mischung von isotopenmarkiertem 6:2-, 8:2- und 10:2 FTOH in Methanol, jeweils c = 500 µg/l) in das Vial injiziert.

2.2.2.5 Messmethode Headspace/GC-MS

Als Probengeber diente ein Dani Typ HSS1000 Headspace Sampler. Die gasdicht verschlossenen Vials wurden bei 65 °C 30 Minuten inkubiert und dabei geschüttelt. Der durch das Erwärmen entstandene Überdruck im Vial wurde genutzt, um die Probenschleife (sample loop, V = 1 ml, T = 200 °C) zu füllen, da sich das Gas auf Normaldruck ausdehnt, sobald das Vial angestochen und das Ventil zur Probenschleife geöffnet wird. Durch Umschalten eines weiteren Ventils wurde die Probenschleife in den Trägergasstrom geschaltet und so die Gasprobe über eine Transferline (T= 200 °C) zum GC überführt. Der Gasstrom wurde im Injektor mit einem split-Verhältnis von 15:1 bzw. 25:1 für die Olefine geteilt und so nur ein Teil des entnommenen Gasraumaquivalents auch auf die Säule gebracht. Die Chromatographie- und Detektionsbedingungen wurden von der Flüssig-Injektionsmethode übernommen (vgl. Kap. 2.2.2.3).

3 Ergebnisse

3.1 Deposition

In der Literatur kann man nur wenige Daten zur atmosphärischen Deposition von PFT finden. SCOTT ET AL. [36] untersuchten Regenwasser an verschiedenen nordamerikanischen Standorten und wiesen darin perfluorierte Carbonsäuren mit Kettenlänge C3 bis C12 mit Summenkonzentrationen <0,1 - 120 ng/l nach (PFOA: <0,1 - 89 ng/l). Unmittelbar in der Nähe einer APFO-verarbeitenden Firma (APFO: Ammoniumsalz der PFOA) wurden im Regen bis 1660 ng/l PFOA analysiert [37].

Um neben der nassen Deposition auch die trockene, partikelgebundene Deposition, also die atmosphärische Gesamtdeposition („bulk deposition“) erfassen zu können, wurde im Vorgängerprojekt [28]

das für Schwermetalle und polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF) genormte Bergerhoff-Verfahren [32] mit der Verwendung von 1 L-Polypropylen-Bechern und der üblichen Expositionsdauer der Gefäße von 28 Tagen erfolgreich für die klassischen PFT validiert und angewandt.

3.1.1 Wiederfindungsraten

Um die Gesamtdeposition des seit Mitte 2008 in Gendorf bei der Fluorpolymerherstellung eingesetzten PFOA-Ersatzstoffes, der flüchtiger als PFOA selbst ist, erfassen zu können, wurde der Probenahmezeitraum von den für die klassischen PFT geeigneten 28 Tagen [28] auf 14 und 7 Tage verkürzt. Dazu wurden im LfU-Betriebshof in Augsburg im Juli und Dezember 2009 Wiederfindungsexperimente durchgeführt, bei denen die Bergerhoff-Becher vor Exposition mit einer Lösung des PFOA-Ersatzstoffes und des Probenahmestandards $^{13}\text{C}_8$ -PFOA gespickt wurden. Bei der 2. Versuchsreihe wurde zusätzlich eine Lösung aller nativen PFT zugegeben. Die Wiederfindungsraten sind zusammen mit denen des jeweils zugehörigen Feldblindwertes in Tab. 6 und Tab. 7 dargestellt.

Tab. 6: Wiederfindungsraten des PFOA-Ersatzstoffes und des Probenahmestandards $^{13}\text{C}_8$ -PFOA bei der Depositionsprobenahme mit Bergerhoff-Bechern in % (Betriebshof des LfU Augsburg über 7 bzw. 14 Tage im Juli 2009)

Zeitraum/ Substanz	Feldblindwert	7 Tage	7 Tage	14 Tage	14 Tage
PFOA- Ersatzstoff	74	30	43	70	71
$^{13}\text{C}_8$ -PFOA	28	17	27	33	34

Die Wiederfindungsraten des PFOA-Ersatzstoffes waren nach 14 Tagen in beiden Experimenten gut. Dass im ersten Experiment die Wiederfindung, auch des $^{13}\text{C}_8$ -PFOA, nach sieben Tagen niedriger war, ist durch eine Verflüchtigung der Substanzen während der Exposition schwer erklärbar. Erstaunlicherweise war in beiden Versuchsreihen die Wiederfindung des schwerer flüchtigen $^{13}\text{C}_8$ -PFOA und in der zweiten Versuchsreihe auch des nativen PFOA sowohl nach 14 Tagen Exposition als auch in den Feldblindwerten mit 28 - 60 % deutlich niedriger als die des PFOA-Ersatzstoffes DONA. Hingegen waren in der zweiten Versuchsreihe die Wiederfindungsraten der anderen zugegebenen perfluorierten Carbonsäuren von C4 bis C9 und der Sulfonsäuren jeweils gut. Für die langkettigen Carbonsäuren nahmen die Wiederfindungsraten von C10 bis C12 jedoch deutlich ab, auch in der Feldblindwertprobe (Tab. 7). Dies weist auf starke Adsorptionen an die Wände der Bergerhoff-Gefäße als Ursache hin. PFUdA und PFDoA wurden im Übrigen im Vorgängerprojekt bei der Validierung der Depositionsprobenahme nicht berücksichtigt.

Somit konnte gezeigt werden, dass eine 14-tägige Probenahme mit Bergerhoff-Gefäßen aus Polypropylen zur Erfassung der atmosphärischen Gesamtdeposition des in Gendorf eingesetzten PFOA-Ersatzstoffes geeignet ist.

Tab. 7: Wiederfindungsraten des PFOA-Ersatzstoffes, des Probenahmestandards $^{13}\text{C}_8$ -PFOA und von elf PFT in % bei der Depositionsprobenahme mit Bergerhoff-Bechern (Betriebshof des LfU Augsburg über 14 Tage im Dezember 2009)

Zeitraum/ Substanz	Feldblindwert	14 Tage	14 Tage	14 Tage
PFOA-Ersatzstoff	84	79	75	111
PFBA	87	94	89	88
PFHxA	84	89	87	93
PFHpA	79	71	75	75
PFOA	31	33	35	60
$^{13}\text{C}_8$ -PFOA	38	45	48	41
PFNA	63	63	66	39
PFDA	45	37	43	17
PFUdA	32	21	26	9
PFDoA	11	9	8	1
PFBS	157	171	173	173
PFHxS	70	72	77	74
PFOS	66	56	67	32

3.1.2 Depositionsmessungen im Raum Gendorf 2010

Für das vom 22.12.2009 bis 12.05.2010 im Raum Gendorf analog zum Messprogramm 2008 [38]. durchgeführte Depositionsmessprogramm wurde sicherheitshalber zur Kontrolle der Wiederfindungsraten ein mit PFOA-Ersatzstoff, $^{13}\text{C}_8$ -PFOA und nativen PFT gespikter Bergerhoff-Becher im LfU-Betriebshof in Augsburg jeweils zeitgleich 14 Tage lang exponiert.

Die Lage der Messpunkte MP 1, 2, 4, 5 und 6 ist in Abb. 4 mit der alten Bezeichnung dargestellt. Die Bezeichnung wurde bereits zu Beginn des 1. Messprogrammes wie folgt geändert:

Bezeichnung neu	Bezeichnung alt	Ort
MP 1	MP 4	Bruck (Deponie)
MP 2	MP 5	Gendorf (Sparkasse)
MP 4	MP 1	LÜB-Station Mehring
MP 5	MP 3	Oberseng
MP 6	MP 7	Öttinger Forst

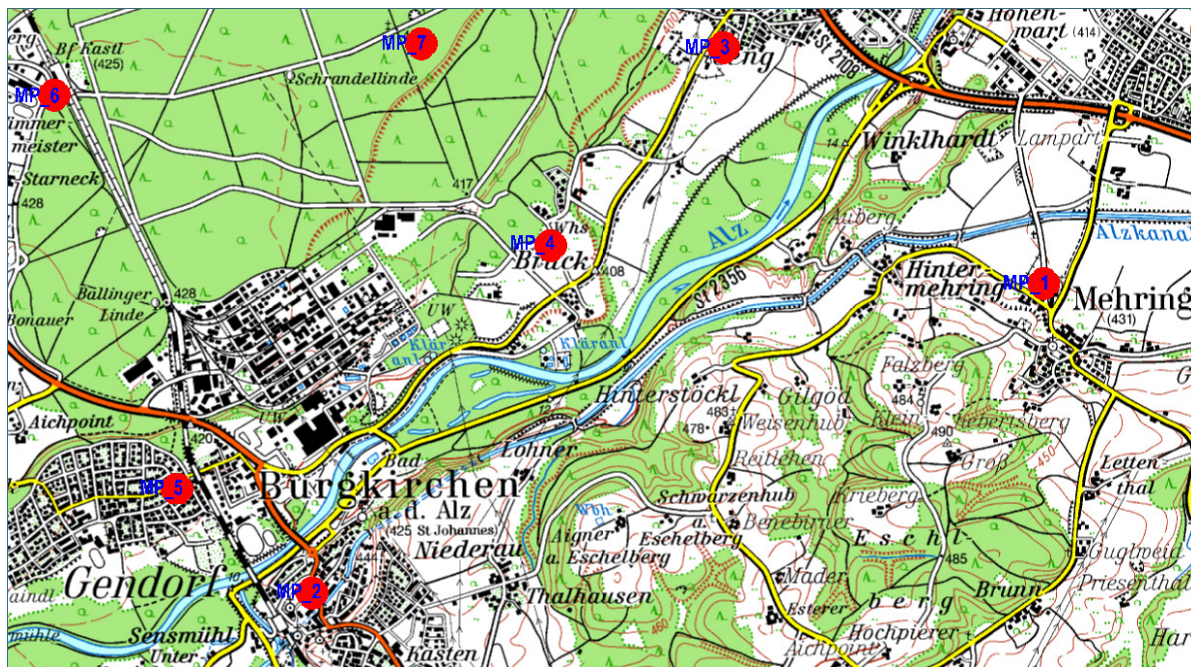


Abb. 4: Lage der Messpunkte für Depositionsmessungen im Raum Gendorf.

Die gesamten Ergebnisse sind in Tab. 8 dargestellt, die mittleren Depositionsraten zusätzlich in Abb. 5. Nachdem in der zur 1. Probenreihe gehörenden Feldblindwertprobe keine PFT nachweisbar waren, wurde bei den weiteren Serien auf die Bestimmung von Feldblindwerten verzichtet. Am Messpunkt MP 1 wurden jeweils zwei Bergerhoff-Becher exponiert (MP 1a und 1b). Die 2. Probe wurde jeweils für Wiederholungsmessungen bzw. für die evtl. spätere Bestimmung weiterer Stoffe als Rückstellprobe aufbewahrt.

Wie erwartet, wurden für alle quantifizierbaren PFT jeweils am Messpunkt Bruck Deponie (MP 1), dem nächstgelegenen Immissionsort mit Wohnbebauung im Lee der Anlage, die höchsten Depositionsraten gemessen. Durch die Produktionsumstellung bei der Fluorpolymerherstellung im Industriepark Gendorf von PFOA auf DONA seit Ende 2008 lagen erwartungsgemäß die PFOA-Depositionsraten im 1. Halbjahr 2010 um ein Vielfaches geringer als im 1. Messprogramm 2008 in einem weitgehend ähnlichen Zeitraum [28]: An 4 der 5 Messpunkte lagen die Mittelwerte um einen Faktor 36 bis 53 niedriger als 2008; am Messpunkt Bruck (MP 1) war die PFOA-Deposition beispielsweise von 3870 auf 73 ng/m²*d zurückgegangen. Lediglich im Öttinger Forst (MP 6) nahm die mittlere PFOA-Depositionsraten nur um den Faktor 13 ab (von 565 auf 43 ng/m²*d).

Die Depositionsraten für DONA lagen im 1. Halbjahr 2010 erwartungsgemäß wesentlich höher als für PFOA: An den Messpunkten Deponie Bruck und LÜB-Station Mehring lagen die mittleren DONA-Depositionsraten mit 684 und 106 ng/m²*d fast eine Größenordnung über den PFOA-Werten, an den anderen drei Messpunkten war der Unterschied deutlich niedriger. Absolut gesehen lagen aber die 2010 gemessenen Depositionsraten für DONA um etwa einen Faktor fünf niedriger als die 2008 am jeweiligen Messpunkt ermittelten PFOA-Depositionswerte.

Die gemessene mittlere DONA-Depositionsraten am Messpunkt Deponie Bruck entspricht auf ein Jahr hochgerechnet einem Eintrag von 250 µg/m². Bei einer geschätzten jährlichen Niederschlagsmenge von 800 l/m² und der Annahme, dass der Eintrag von DONA überwiegend als nasse Deposition erfolgt, würde die Depositionsraten einer durchschnittlichen Konzentration im Niederschlag von 0,31 µg/l entsprechen. Zur Beurteilung, ob es durch den depositionsbedingten Eintrag in Böden zu einer Belas-

tung des Grundwassers mit DONA kommen könnte, führt das LfU seit Juli 2011 ein Forschungsprojekt durch, bei dem an drei Lysimetern mit Bodensäulen aus dem Raum Gendorf der Eintrag von DONA simuliert und das Versickerungsverhalten über einen längeren Zeitraum beobachtet wird. Die abschließenden Ergebnisse werden 2013 vorliegen.

Ebenso wie im Messprogramm 2008 [28] wurden auch 2010 an allen Messpunkten nachweisbare Depositionsraten für PFHxA, PFHpA, PFNA und PFDA gemessen, wobei die Werte für PFHxA wiederum fast immer höher waren als für PFHpA. Die Depositionswerte dieser vier Stoffe lagen 2010 zwar fast durchweg niedriger als 2008, allerdings war die Abnahme wesentlich schwächer ausgeprägt als für PFOA: Während 2008 die Depositionsraten von PFHxA nur 2 - 10 % der für PFOA gemessenen Werte betragen, lagen 2010 die PFHxA-Depositionswerte etwa halb so hoch wie die von PFOA. Damit ist offensichtlich, dass es für PFHxA und auch die anderen drei perfluorierten Carbonsäuren im Industriepark Gendorf (eine) von PFOA bzw. DONA unabhängige Quellen(n) geben muss.

Mit den Betreibern wurde diesbezüglich bereits Kontakt aufgenommen, um mögliche Emissionsquellen und ggf. erforderliche Emissionsminderungsmaßnahmen zu ermitteln.

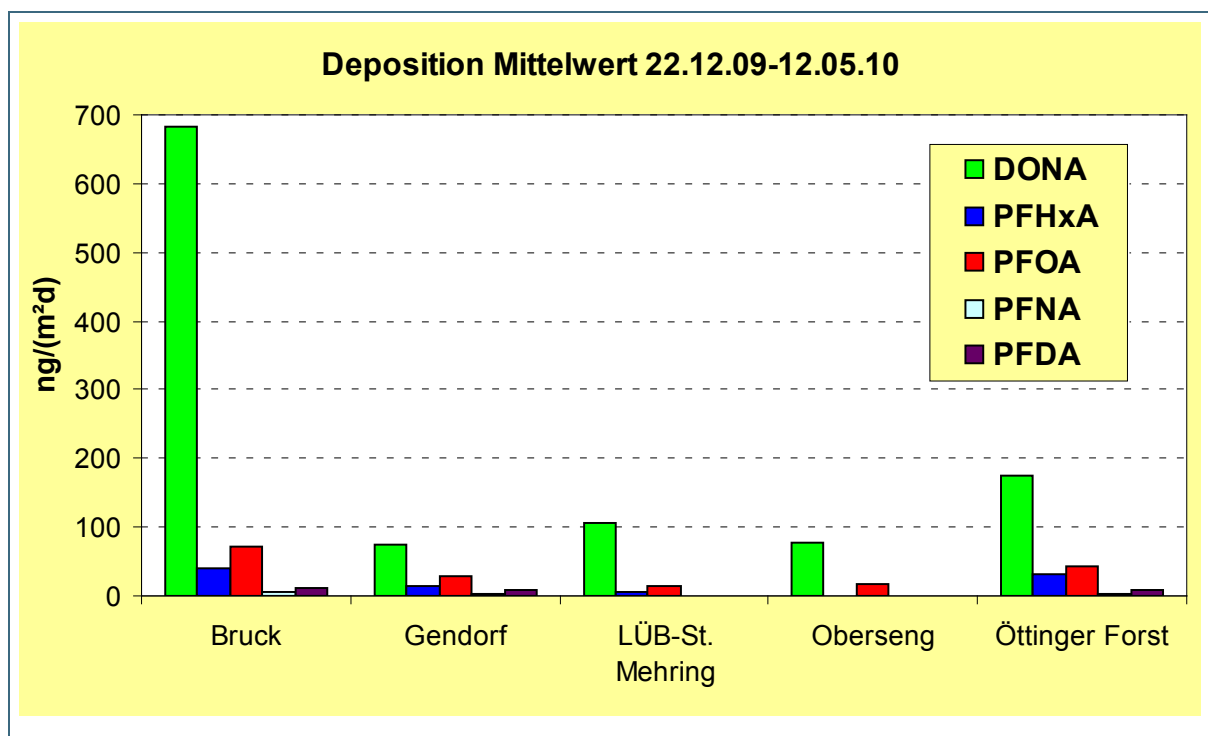


Abb. 5: Mittlere Gesamtdepositionsraten von PFT im Raum Gendorf von 22.12.2009 - 12.05.2010 in $\text{ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$.

Tab. 8: Atmosphärische Gesamtdeposition von PFT im Raum Gendorf, 22.12.2009 – 12.05.2010, in ng/(m²*d).

Probenahmezeitraum: 22.12.09 - 05.01.10								
Proben-Nr. LIMS	Messpunkt	Probenahmeort	DONA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA
90197_2	MP 1a	Bruck	616	6.8	nn	55	8.0	3.3
90197_4	MP 2	Gendorf	38	1.3	nn	9.3	1.4	nn
90197_5	MP 4	LÜB-St. Mehring	58	nn	nn	6.9	0.5	nn
90197_6	MP 5	Oberseng	119	2.0	nn	9.3	0.7	nn
90197_7	MP 6	Öttinger Forst	163	nn	nn	17	1.3	1.5
Probenahmezeitraum: 05.01. - 19.01.10								
90197_9	MP 1a	Bruck	436	6.2	2.9	90	1.3	2.0
90197_11	MP 2	Gendorf	14	1.2	nn	2.5	0.5	0.5
90197_12	MP 4	LÜB-St. Mehring	94	1.6	nn	32	0.5	0.5
90197_13	MP 5	Oberseng	64	1.9	2.2	28	0.5	nn
90197_14	MP 6	Öttinger Forst	60	4.1	nn	10	0.5	nn
Probenahmezeitraum: 19.01. - 02.02.10								
90197_16	MP 1a	Bruck	258	92	1.7	79	9.9	nn
90197_18	MP 2	Gendorf	40	nn	4.8	10	5.8	nn
90197_19	MP 4	LÜB-St. Mehring	15	nn	nn	4.4	nn	nn
90197_20	MP 5	Oberseng	34	nn	nn	8.0	nn	nn
90197_21	MP 6	Öttinger Forst	8.8	nn	nn	3.2	nn	nn
Probenahmezeitraum: 02.02. - 16.02.10								
90197_23	MP 1a	Bruck	646	24	8.9	83	8.4	15
90197_25	MP 2	Gendorf	92	nn	nn	148	nn	nn
90197_26	MP 4	LÜB-St. Mehring	1.6	nn	nn	nn	nn	nn
90197_27	MP 5	Oberseng	46	nn	nn	101	nn	nn
90197_28	MP 6	Öttinger Forst	22	nn	nn	142	nn	nn
Probenahmezeitraum: 16.02. - 02.03.10								
90197_30	MP 1a	Bruck	402	25	4.0	37	4.6	6.1
90197_32	MP 2	Gendorf	23	26	4.0	15	3.8	3.5
90197_33	MP 4	LÜB-St. Mehring	28	8.0	0.5	4.0	nn	0.5
90197_34	MP 5	Oberseng	27	nn	0.5	5.0	nn	nn
90197_35	MP 6	Öttinger Forst	74	17	nn	17	1.5	2.8
Probenahmezeitraum: 02.03. - 16.03.10								
90197_37	MP 1a	Bruck	2444	32	11	103	16	28
90197_39	MP 2	Gendorf	95	27	14	44	6.5	29
90197_40	MP 4	LÜB-St. Mehring	285	8.2	1.9	34	1.1	nn
90197_41	MP 5	Oberseng	280	nn	1.1	10	0.5	nn
90197_42	MP 6	Öttinger Forst	352	64	18	90	2.0	5.5
Probenahmezeitraum: 16.03. - 30.03.10								
90197_44	MP 1a	Bruck	138	nn	25	nn	6.9	nn
90197_46	MP 2	Gendorf	4.8	nn	nn	nn	1.3	1.6
90197_47	MP 4	LÜB-St. Mehring	52	nn	nn	19	nn	nn
90197_48	MP 5	Oberseng	58	nn	nn	8.4	nn	0.5
90197_49	MP 6	Öttinger Forst	104	nn	nn	42	nn	2.0
Probenahmezeitraum: 30.03. - 13.04.10								
90197_51	MP 1a	Bruck	259	3.0	nn	17	2.2	nn
90197_53	MP 2	Gendorf	25	nn	nn	2.0	0.5	nn
90197_54	MP 4	LÜB-St. Mehring	27	nn	nn	2.0	nn	0.5
90197_55	MP 5	Oberseng	50	nn	nn	4.7	0.5	nn
90197_56	MP 6	Öttinger Forst	131	2.3	nn	5.9	nn	nn
Probenahmezeitraum: 13.04. - 27.04.10								
90197_58	MP 1a	Bruck	1085	7.7	3.6	105	4.6	10
90197_60	MP 2	Gendorf	199	4.3	2.1	11	3.6	6.6
90197_61	MP 4	LÜB-St. Mehring	364	4.2	1.4	14	1.8	1.5
90197_62	MP 5	Oberseng	27	1.2	0.5	3.3	0.5	nn
90197_63	MP 6	Öttinger Forst	459	11	4.0	37	5.6	13
Probenahmezeitraum: 27.04. - 12.05.10								
90197_65	MP 1a	Bruck	554	158	6.8	84	6.4	20
90197_67	MP 2	Gendorf	222	18	3.8	20	4.0	4.0
90197_68	MP 4	LÜB-St. Mehring	130	11	1.3	7.0	1.0	2.0
90197_69	MP 5	Oberseng	70	8.4	0.9	6.0	1.0	2.0
90197_70	MP 6	Öttinger Forst	368	83	nn	71	11	26
Deposition Mittelwerte 22.12.09 - 12.05.10								
	MP 1a	Bruck	684	39	8.0	73	6.8	12
	MP 2	Gendorf	75	13	5.7	29	3.0	7.5
	MP 4	LÜB-St. Mehring	106	6.6	nb	14	1.0	1.0
	MP 5	Oberseng	77	nb	1.0	18	0.6	nb
	MP 6	Öttinger Forst	174	30	nb	43	3.7	8.5

Bei Werten unter der Bestimmungsgrenze ist die halbe BG kursiv angegeben

nn = nicht nachweisbar

nb: Mittelwert nicht bestimmt da in weniger als 50% der Proben nachweisbare Mengen

3.2 Immission

Zwei Arbeitsgruppen beschreiben, dass PFOA, PFOS und deren Homologe in Außenluft vorwiegend partikelgebunden vorliegen [38, 39]. Je nach Standort wurden in Japan Konzentrationen von 1,59 - 919 pg/m^3 PFOA und 0,46 - 9,80 pg/m^3 PFOS nachgewiesen [38]. Vergleichbare Werte wurden in einer europäischen Studie veröffentlicht [40]. Am Werkszaun einer Fluorpolymer herstellenden Fabrik wurde hingegen ein Maximalwert von 900 ng/m^3 PFOA gemessen [39].

In den zitierten Publikationen wurde jeweils mit einem High Volume Sammler ein bis sieben Tage lang mit einer hohen Sammelrate Luft angesaugt und durch eine Kartusche geleitet, auf der die Feinstaubpartikel mit den gebundenen PFT auf einem Glas- oder Quarzfaserfilter abgeschieden wurden. Die Filter wurden anschließend im Labor extrahiert, die Extrakte ggf. gereinigt und die PFT dann mit LC-MS-MS analysiert. In den Kartuschen befand sich in einigen Studien nach dem Filter ein geeignetes Adsorbens wie Polyurethanschäume bzw. XAD-2-Harz, um Substanzen aus der Gasphase anzureichern. Diese Adsorbentien wurden jedoch nur auf relativ leicht flüchtige polyfluorierte Substanzen wie Fluor-termeralkohole analysiert.

PFOA, PFOS und deren Homologe haben nach den Literaturangaben einen niedrigen Dampfdruck [1] und gelten deshalb als schwerflüchtig (semivolatile). Für die Probenahme von Luft zur Analytik von hydrophoben schwer flüchtigen organischen Verbindungen gibt es für einige Stoffgruppen genormte Verfahren, z. B. für die PCDD/PCDF (VDI-Richtlinien 3498-1 und -2 [41], [42]) und PCB (VDI 2464-1 und -2 [43], [44]). Dabei wird die Luft mit einem High bzw. Low Volume Sammler jeweils durch eine Kartusche geleitet, in der sich nach dem Glasfaserfilter zwei zylinderförmige Polyurethanschäume befinden. Diese PU-Schäume sollen zum einen Substanzen anreichern, die in der Luft in der Gasphase vorliegen. Zum anderen können während der Probenahme von den auf dem Glasfaserfilter abgeschiedenen Partikeln adsorbierte Moleküle durch den Luftstrom wieder verflüchtigt werden, die dann an den PU-Schäumen reabsorbiert werden.

Im Vorgängerprojekt wurde bereits die Probenahme mit einem Low Volume Sammler analog zu VDI 3498-2 [41], [42], 2464-1 und 2464-2 [43], [44] in einem sechsmonatigen Messprogramm mit einer Probenahmedauer von jeweils 28 Tagen durchgeführt [28]. Die Etablierung einer Extraktionsmethode für die PU-Schäume konnte jedoch nicht abgeschlossen werden und wurde in diesem Projekt fortgesetzt.

3.2.1 Probenahme und Probenvorbereitung

Die Probenahme von PFT in Außenluft erfolgt mit einem Low Volume Sammler (Fa. Sven Leckel GmbH, Berlin, Sammelrate ca. 2,3 m^3/h , Betrieb im unregelmäßigen Modus) mit einer Edelstahl-Kartusche mit Glasfaserfilter ($d = 50 \text{ mm}$, MG160, Fa. Munktell) und zwei zylinderförmigen PU-Schäumen ($d = 55 \text{ mm}$, $h = 50 \text{ mm}$, GA 3035, Fa. Ziemer).

Um Blindwerte durch die Probenahmematerialien zu vermeiden, werden diese vor der Probenahme gereinigt. Die Filter werden zunächst mit Methanol gespült, anschließend 2 Stunden lang auf 500 °C in einem Hochtemperaturofen erhitzt und danach bis zum Gebrauch in Aluminiumfolie eingewickelt.

Die PU-Schäume werden durch beschleunigte Lösemittel-Extraktion mit Methanol in einer ASE 300-Apparatur (Fa. Dionex) in 66ml-Extraktionszellen nach folgender Methode gereinigt:

Zweimal 100 s Spülzeit, 4 Zyklen á 5 min, Druck 100 bar, Temperatur 70 °C.

Nach der Reinigung werden die PU-Schäume zum Trocknen in den Abzug gelegt und anschließend in Aluminiumfolie verpackt und im Exsikkator bis zur Probenahme aufbewahrt.

In Anlehnung an die VDI 3498-1 und -2 für PCDD/PCDF [41, 42] und VDI 2464-1 und -2 für PCB [43], [44] wurden vor der Probenahme auf den Glasfaserfilter 10 ng ¹³C8-PFOA als interner Probenahme-standard gegeben. Nach der Probenahme und Aufarbeitung wurde die Wiederfindung dieses Probenahme-standards gegenüber dem analogen internen Extraktionsstandard ¹³C4-PFOA ermittelt. Die Wiederfindung des Probenahme-standards muss nach den genannten VDI-Richtlinien zwischen 50 und 130 % liegen und dient zur Kontrolle der Probenahme. Sie wird nicht zur Korrektur des Ergebnisses verwendet. In der Literatur ist die Verwendung eines Probenahme-standards für die Bestimmung von PFT in Luft bisher nicht beschrieben. Diese wichtige Maßnahme der internen Qualitätssicherung ist seit 2007 möglich, da mit ¹³C8-PFOA ein zweiter isotope-markierter PFOA-Standard kommerziell erhältlich ist.

3.2.1.1 Aufarbeitung Glasfaserfilter

Die auf dem Glasfaserfilter abgeschiedene Partikelphase wurde mit einer ultraschallunterstützten Flüssigextraktion mit Methanol extrahiert. Das Verfahren orientiert sich an der Methode von BARBER ET AL. [40].

Die 50ml-Polypropylen(PP)-Zentrifugenröhrchen und 50ml-Spitzkolben werden zunächst mit Methanol ausgespült. Der Filter wird auf eine Aluminiumfolie gelegt, mit 10 µl der ¹³C-Extraktionsstandard-Lösung versetzt und anschließend mit einem Keramikmesser in mindestens 32 Stücke geteilt. Die Filterstücke werden in ein PP-Röhrchen gegeben, mit 10 ml Methanol versetzt, verschlossen und 10 Min. in einer Schüttelmaschine geschüttelt. Danach wird 30 Min. im Ultraschallbad extrahiert. Anschließend wird 10 Min. bei 3000 U/min zentrifugiert. Der überstehende Extrakt wird mit einer Normjetspritze (aus Polyethylen) abgenommen und mit einem Polyester-Spritzenfilter filtriert und in einen 50ml Spitzkolben gegeben. Extraktion im Ultraschallbad, Zentrifugation und Filtration werden noch zweimal wiederholt. Der Gesamtextrakt wird nun mit einem Rotationsverdampfer bei 40 °C und einem Vakuum von 200 mbar bis auf wenige Tropfen (<0,25 ml) eingeeengt. Der Extrakt wird in ein Ultrazentrifugenröhrchen überführt. Mit Hilfe der Rückwiegung wird Methanol und Wasser in dem Maße zugegeben, bis bei einem Endvolumen von 500 µl das Mischungsverhältnis 1:1 erreicht ist. Dann wird bei 20.000 U/min 20 min zentrifugiert und anschließend der klare Überstand in ein Vial für die LC-MS/MS-Messung überführt.

3.2.1.2 Aufarbeitung PU-Schäume

Die Soxhlet-Extraktion mit Methanol für 20 - 24 Stunden zeigte auch bei Verwendung von völlig neuen Glasgeräten keine reproduzierbaren Wiederfindungsraten für die PFT, die zuvor auf den PU-Schaum gespikt wurden. Vermutlich gibt es starke Adsorptionen der PFT an aktiven Oberflächen der Glasapparaturen.

Deshalb wurden weitere Wiederfindungsexperimente mit der beschleunigten Lösemittel-Extraktion mit Methanol in einer ASE 300-Apparatur analog der Methode zur Vorreinigung der PU-Schäume (s. 3.2.1) durchgeführt. Auf den Boden der Extraktionszelle wurde eine ca. 0,5 cm dicke Schicht von thermisch gereinigtem Kieselgel 60 gegeben. Auf den oberen PU-Schaum wurde vor der Extraktion eine Lösung der ¹³C-/¹⁸O-markierten PFT-Quantifizierungsstandards gegeben. Um Adsorptionen der PFT an den Glaswänden der Auffanggefäße für die Extrakte zu minimieren, wurden die Glasinnenwände nach einem Tipp der Firma Dionex (E-Mail Frau Rattmann vom 11.11.2008) vor Verwendung wie folgt desaktiviert:

Das Gefäß wird mit 0,5%iger Salzsäure gefüllt und 30 Minuten stehen gelassen. Danach wird mit VE-Wasser frei gespült und das Wasser mit Methanol entfernt.

Der methanolische Extrakt wurde am Rotationsverdampfer auf ca. 1 ml eingeeengt und mit 100 ml HPLC-reinem Wasser aufgefüllt (maximaler Methanolanteil: 1 %). Zur Abtrennung von störenden Mat-

rixbestandteilen wurde bis Oktober 2009, analog wie zur Extraktion von Wasserproben, eine Festphasenextraktion mit Strata X-Kartuschen durchgeführt und mit Methanol eluiert. Nach einer Hospitation im GKSS Forschungszentrum Geesthacht bei Frau Dr. Dreyer wurde ab November 2009 der auf 5 ml eingeeengte Extrakt an Stelle der aufwändigen Festphasenextraktion nur über eine mit gereinigter Glaswatte gefüllte Pasteur-Pipette filtriert und in einem 10ml-Gläschen aufgefangen.

In beiden Varianten wird der gereingte Extrakt, ähnlich wie in 2.3.1 für Feststoffproben beschrieben, mit Stickstoff bis zur Trockne abgeblasen und in einer Mischung von 240 µl Methanol und 250 µl Wasser wieder aufgenommen. Der Extrakt wird nun in ein Polypropylen-Vial überführt, in dem 10 µl der methanolischen Lösung des Wiederfindungsstandards $^{13}\text{C}_9$ -PFNA vorgelegt werden. Im Gläschen verbleibt allerdings nach beiden beschriebenen Reinigungsmethoden ein erheblicher Rückstand. Der Extrakt wird schließlich zentrifugiert (20 min., 25000 rpm), um auch feinste Partikel vor der HPLC-MS-Analyse abzutrennen, und der klare Überstand in ein Vial für die LC-MS-MS-Messung überführt.

Mit der beschriebenen ASE-Extraktionsmethode wurden im ersten Quartal 2009 insgesamt acht Wiederfindungsexperimente durchgeführt, bei denen jeweils ein PU-Schaum mit einer Lösung der nativen PFT gespikkt wurde. Die ^{13}C -/ ^{18}O -markierten PFT-Quantifizierungsstandards wurden im Gegensatz zu realen Proben erst vor der Überführung der Lösung ins Polypropylen-Vial zugegeben um auch evtl. Verluste während der Aufarbeitung der Extrakte zu erfassen. In Tab. 9 sind die gemessenen Wiederfindungsraten dargestellt.

Tab. 9: Wiederfindungsraten von PFT in % bei der Extraktion von gespikten PU-Schäumen mit Methanol in einer ASE300-Apparatur (n = 8; PFUdA, PFDoA: n = 5)

	PFBA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFBS	PFHxS	PFOS
Min.	3	15	17	17	18	20	21	20	13	13	18
Max.	242	234	233	191	206	202	188	200	119	234	225
Mittelwert	102	114	125	109	110	110	99	104	65	114	109

Die Mittelwerte der Wiederfindungsraten aus den acht unabhängigen Experimenten waren für alle Einzelsubstanzen gut. Allerdings gab es ein Experiment, bei dem die Wiederfindungen mit nur 13 - 21 % durchweg niedrig lagen. Andererseits wurden bei einem Versuch für die meisten Substanzen unerklärlich hohe Wiederfindungsraten von ca. 200 % gemessen. Für beide Resultate gibt es keine befriedigende Erklärung. Insgesamt zeigte sich aber, dass die PFT aus PU-Schäumen durch beschleunigte Lösemittelextraktion (ASE) mit Methanol mit guter Wiederfindung extrahiert werden können. Deshalb wurden nun mit dieser Methode die PU-Schäume der Luftproben aus dem Raum Gendorf vom 1. Halbjahr 2008 aufgearbeitet und analysiert.

Parallel zu einem der Experimente wurde alternativ ein gespikter PU-Schaum in ein Becherglas gegeben und mit Methanol im Ultraschallbad extrahiert. Nach dem Abdekantieren der Lösung wurde die Extraktion mit frischem Methanol wiederholt. Um am Ende das Methanol aus dem vollgesogenen PU-Schaum weitgehend zu entfernen, wurde der nasse Schaum in eine schwäbische Spätzlespresse aus Aluminium gegeben, dessen Zylinder nur wenig größer ist als der PU-Schaum, das Methanol mit dem Stempel ausgedrückt und mit dem übrigen Extrakt vereinigt. Die Wiederfindungsraten der PFT waren in diesem Experiment sehr gut. Da die notwendige Menge an Methanol bei der Ultraschallextraktion allerdings deutlich größer ist als bei der ASE, wurde im weiteren Verlauf des Projektes die Extraktion mit ASE verwendet.

3.2.2 Immissionsmessungen im Raum Gendorf 2008

Parallel zum Depositionsmessprogramm im Raum Gendorf wurden vom 31.01. bis 04.08.2008 an drei der fünf Messpunkte in der Umgebung des PFOA-Emittenten Low Volume Sammler aufgestellt. Die Probenahme erfolgte durch Herrn Nitzinger vom LfU-Referat 24 mit Unterstützung der Fa. InfraServ GmbH, Gendorf. Aus logistischen Gründen musste die Dauer der Probenahmen statt der geplanten 14 auf jeweils 28 Tage verlängert werden. Das gesammelte Luftvolumen lag jeweils zwischen 1320 und 2500 m³. Die Lage der Messpunkte MP 1, 2 und 5 ist in Abb. 6 mit einer alten Bezeichnung dargestellt. Die Bezeichnung wurde zu Beginn des Messprogrammes wie folgt geändert:

Bezeichnung neu	Bezeichnung alt	Ort
MP 1	MP 4	Bruck (Deponie)
MP 2	MP 5	Gendorf (Sparkasse)
MP 5	MP 3	Oberseng

Abb. 6: Lage der Messpunkte für Immissionsmessungen im Raum Gendorf.

Im Vorläuferprojekt konnten nur die auf den Glasfaserfiltern angereicherten PFT bestimmt werden [37]. In diesem Projekt wurden nun die dunkel und kühl in Gläsern gelagerten PU-Schäume nach der in 3.2.1.2 beschriebenen Methode aufgearbeitet und auf PFT analysiert. Ebenso wie bei den Filterproben wurden vor der Extraktion 20 µl der extra angepassten ¹³C-Extraktionsstandard-Lösung zugegeben, die 200 ng ¹³C₄-PFOA und je 20 ng ¹³C₂-PFHxA, ¹³C₅-PFNA und ¹³C₂-PFDA enthielt. Die Ergebnisse sind in Tab. 10 bis Tab. 12 dargestellt.

Wie erwartet wurden die mit Abstand höchsten Luftkonzentrationen (Gasphase wie Gesamtgehalte) ähnlich wie bei den Depositionsraten für PFOA gefunden. Die Gesamtgehalte lagen am Messpunkt MP 1 (Bruck Deponie), dem nächstgelegenen Immissionsort mit Wohnbebauung im Lee der Anlage, mit durchschnittlich 1300 pg/m³ wie erwartet am höchsten. Die PFOA-Gehalte lagen zwar deutlich höher als die in der Literatur angegebenen Hintergrundkonzentrationen [38], [40] aber niedriger als am Werkszaun einer Fluorpolymer herstellenden Fabrik in den USA gemessen wurde [39], und vor allem

weit unter dem Beurteilungswert des Bayerischen Landesamtes für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL) für die menschliche Gesundheit von 10 ng/m³ PFOA. Wie in den Depositionsproben aus dem 1. Halbjahr 2008 sowie im Oberflächenwasser der Alz und im Grundwasser im Raum Gendorf/Öttinger Forst wurden an allen drei Messpunkten auch nachweisbare Luftkonzentrationen der PFHxA und an der Deponie Bruck auch der PFHpA gefunden. Am Messpunkt Bruck lagen in den Luftproben die PFHxA-Konzentrationen nur bei 0,4 - 2 % (Mittel: 0,8 %) der gefundenen PFOA-Gehalte, während in Oberseng die relativen PFHxA-Konzentrationen mit 1,7 - 52 % (Mittel: 6,3 %) wesentlich höher waren. Bei den zugehörigen Depositionsproben wurden am Messpunkt Gendorf die höchsten PFHxA-Anteile gefunden.

Tab. 10: Luftkonzentrationen von PFT (Glasfaserfilter und PU-Schäume) im Raum Gendorf in pg/m³: Messpunkt MP 1, Deponie Bruck, 31.01 – 04.08.2008, Probenahme mit Low Volume Sammler über jeweils 28 Tage

	PFHxA [pg/m ³]	PFHpA [pg/m ³]	PFOA [pg/m ³]	PFNA [pg/m ³]	PFDA [pg/m ³]	13C8-PFOA % Wdfg.
31.01.-27.02.08						
Filter	2.4	4.4	645	2.5	7.7	
PU-Schäume	20.0	36.0	2133	6.2	3.6	
Gesamt	22.4	40.4	2778	8.7	11.3	23
27.02.-01.04.08						
Filter	1.6	3.5	874	1.7	4.9	
PU-Schäume	7.0	20.0	1432	8.0	10.0	
Gesamt	8.6	23.5	2306	9.7	14.9	9
01.-29.04.08						
Filter	nn	nn	427	<1	1.9	
PU-Schäume	17.0	28.0	1614	5.0	6.0	
Gesamt	17.0	28.0	2041	5.5	7.9	15
29.04.-03.06.08						
Filter	1.8	nn	126	<1	1.0	
PU-Schäume	5.0	2.0	178	1.0	1.0	
Gesamt	6.8	2.0	304	1.5	2.0	10
03.06.-01.07.08						
Filter	nn	nn	86	<1	1.9	
PU-Schäume	5.4	1.2	152	1.5	3.7	
Gesamt	5.4	1.2	238	5.5	5.6	4
01.07.-04.08.08						
Filter	nn	nn	16	<1	1.7	
PU-Schäume	1.3	0.7	126	0.8	3.0	
Gesamt	1.3	0.7	142	1.5	4.7	3
MW Gesamt	10	16	1301	5.4	7.7	11

Insgesamt ergibt sich im Wesentlichen eine ähnliche Verteilung wie in der Deposition sowie in der Alz und im Grundwasser im Raum Gendorf, wo die relativen PFHxA-Konzentrationen bei 1 - 20 % lagen.

Die Luftkonzentrationen der PFHpA waren am Messpunkt Bruck im Mittel höher als für die der PFHxA, während in den Depositionsproben sowie in der Alz und im Grundwasser die Werte für PFHxA bis zu einer Größenordnung höher lagen als für PFHpA.

Tab. 11: Luftkonzentrationen von PFT (Glasfaserfilter und PU-Schäume) im Raum Gendorf in pg/m^3 : Messpunkt MP 2, Gendorf Sparkasse, 31.01 – 04.08.2008, Probenahme mit Low Volume Sammler über jeweils 28 Tage

	PFHxA [pg/m^3]	PFHpA [pg/m^3]	PFOA [pg/m^3]	PFNA [pg/m^3]	PFDA [pg/m^3]	13C8-PFOA % Wdfg.
05.02.-27.02.08						
Filter	nn	nn	94	<1	1.4	
PU-Schäume	1.0	1.0	190	0.4	0.2	
Gesamt	1.0	1.0	284	0.4	1.6	17
06.03.-01.04.08						
Filter	nn	nn	26	<1	<1	
PU-Schäume	1.0	nn	67	0.2	0.2	
Gesamt	1.0	0.0	93	0.2	0.2	24
01.-29.04.08						
Filter	nn	nn	15	<1	1.3	
PU-Schäume	2.0	nn	205	1.3	0.4	
Gesamt	2.0	0.0	220	1.3	1.7	18
29.04.-02.06.08						
Filter	12	nn	31	<1	2.1	
PU-Schäume	9.0	nn	250	1.7	4.2	
Gesamt	20.6	0.0	281	1.7	6.3	11
03.06.-01.07.08						
Filter	1.4	nn	27	<1	1.1	
PU-Schäume	1.0	nn	98	0.5	0.4	
Gesamt	2.4	0.0	126	0.5	1.5	12
01.07.-04.08.08						
Filter	nn	nn	2.4	nn	<1	
PU-Schäume	nn	nn	31	0.1	nn	
Gesamt	0.0	0.0	34	0.1	0.0	6
MW Gesamt	4.5	0.2	173	0.7	1.9	15

Der vor der Probenahme auf den Filter gespikete Probenahmestandard 13C8-PFOA war nach den 28 Tagen nicht mehr auf dem Filter zu finden [37]. Wie erwartet wurde er nun in allen Proben auf den PU-Schäumen gefunden (die in Tab. 10 bis Tab. 12 angegebenen Gesamtwiederfindungsraten entsprechen denen auf den PU-Schäumen). Somit bestätigte sich die Vermutung, dass während der langen Probenahme von den auf dem Glasfaserfilter abgeschiedenen Partikeln durch den Luftstrom adsorbierte PFT-Moleküle wieder verflüchtigt werden und anschließend auf den PU-Schäumen readsorbiert werden. Allerdings lagen die Wiederfindungsraten des Probenahmestandards mit durchschnittlich

11 - 15 % auf einem niedrigen Niveau. Es ist also wahrscheinlich, dass während der Probenahme ein erheblicher Teil des 13C8-PFOA durch den zweiten PU-Schaum durchgebrochen ist.

Tab. 12: Luftkonzentrationen von PFT (Glasfaserfilter und PU-Schäume) im Raum Gendorf in pg/m³: Messpunkt MP 5, Oberseng, 31.01 – 04.08.2008, Probenahme mit Low Volume Sammler über jeweils 28 Tage

	PFHxA [pg/m ³]	PFHpA [pg/m ³]	PFOA [pg/m ³]	PFNA [pg/m ³]	PFDA [pg/m ³]	13C8-PFOA % Wdfg.
31.01.-27.02.08						
Filter	nn	nn	204	0.6	2.0	
PU-Schäume	12.0	2.1	509	0.9	0.6	
Gesamt	12.0	2.1	713	1.5	2.6	16
06.03.-01.04.08						
Filter	nn	nn	249	0.6	1.5	
PU-Schäume	25.0	4.6	974	1.1	0.7	
Gesamt	25.0	4.6	1223	1.7	2.2	23
01.04.-29.04.08						
Filter	nn	nn	22	0.2	0.5	
PU-Schäume	8.3	nn	281	0.3	0.2	
Gesamt	8.3	nn	302	0.5	0.7	13
29.04.-03.06.08						
Filter	0.9	nn	27	0.1	0.2	
PU-Schäume	38.0	0.04	49	0.1	0.1	
Gesamt	38.9	0.04	75	0.2	0.3	11
03.06.-01.07.08						
Filter	1.2	nn	24	0.3	1.0	
PU-Schäume	46.0	1.1	111	0.3	0.4	
Gesamt	47.2	1.1	135	0.6	1.4	7
01.07.-23.07.08						
Filter	2.1	nn	34	0.2	1.2	
PU-Schäume	27.0	0.3	89	0.1	nn	
Gesamt	29.1	0.3	124	0.3	1.2	13
MW Gesamt	27	1.6	429	0.8	1.4	14

Allerdings kann man aus zwei Gründen davon ausgehen, dass die Wiederfindung der nativen PFT in den Proben wesentlich höher war als die des Probenahmestandards:

- Während die gesamte Menge des Probenahmestandards 28 Tage lang in der Kartusche dem durchgesaugten Luftstrom ausgesetzt war, betrug die mittlere Aufenthaltsdauer der gesammelten PFT nur die Hälfte des Probenahmezeitraums, also 14 Tage.
- Da der als Lösung zugegebene Probenahmestandard nicht an Partikel adsorbiert ist, kann er sich sehr wahrscheinlich leichter verflüchtigen als auf dem Filter gesammelte partikelassoziierte PFT, die adsorptive Wechselwirkungen mit den Feinstaubpartikeln eingehen, was einer Verflüchtigung entsprechend entgegenwirkt.

Somit können die gemessenen PFT-Luftkonzentrationen in erster Näherung als valide angesehen werden. Andererseits folgt aus den Resultaten, dass bei künftigen Luftanalysen auf PFT die Probenahmedauer auf maximal 14 Tage beschränkt werden muss, insbesondere wenn auch der flüchtigere PFOA-Ersatzstoff bestimmt werden soll.

3.2.3 Wiederfindung bei der Luftprobenahme

Um die Wiederfindung der PFT und des PFOA-Ersatzstoffs bei der Luftprobenahme mit einem Low Volume Sammler und das Durchbruchverhalten zu ermitteln, wurden Glasfaserfilter mit je 50 ng der nativen Substanzen sowie dem Probenahmestandard $^{13}\text{C}_8$ -PFOA gespickt, die vier Sammler mit einer Kartusche mit je einem gespickten Filter und drei statt üblicherweise zwei PU-Schäumen bestückt und im Betriebshof des LfU Augsburg im Juni 2009 mit einer Rate von ca. 2,3 m³/h über 7 bzw. 14 Tage betrieben. Das Probenahmenvolumen lag zwischen 497 und 909 m³.

Anschließend wurden der Filter wie in 3.2.1.1 beschrieben und jeder PU-Schaum einzeln nach 3.2.1.2 extrahiert und aufgearbeitet und nach Zugabe der ^{13}C -markierten Quantifizierungsstandards analysiert. Für jedes Material wurden die Wiederfindungsraten der PFT einzeln und als Summe für die gesamte Probe ermittelt. PFUdA und PFDoA wurden hier nicht bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 13 dargestellt.

Tab. 13: Wiederfindung von PFT in % auf dem Glasfaserfilter und dem 1. PU-Schaum von Low Volume Sammlern nach 7 und 14 Tagen Probenahme mit einer Sammelrate von 2,3 m³/h, Betriebshof LfU Augsburg, Juni 2009

Zeit (d)	Material	PFOA-Ersatz	PFBA	PFHxA	PFHpA	PFOA	$^{13}\text{C}_8$ -PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFHxS	PFOS
7	Filter	54	18	23	21	23	30	33	39	65	69	87
	1. PUF	17	9,5	37	22	13	12	5,8	1,2	0,4	n.n.	n.n.
	Gesamt	71	29	61	43	37	42	39	40	66	69	87
7	Filter	24	17	17	16	18	11	26	37	69	80	148
	1. PUF	27	11	38	22	20	25	12	6,4	1,3	n.n.	n.n.
	Gesamt	52	31	56	38	38	36	38	44	71	80	148
14	Filter	21	21	n.n.	15	20	18	24	25	58	62	139
	1. PUF	19	29	46	28	21	19	15	11	n.n.	n.n.	n.n.
	Gesamt	40	52	46	43	41	37	38	36	58	62	139
14	Filter	23	16	17	18	22	30	27	30	55	57	112
	1. PUF	18	5,6	22	11	8,5	6,2	5,5	2,5	n.n.	n.n.	n.n.
	Gesamt	41	24	41	29	31	37	32	33	55	57	112
21	FBW (PUF) 1	56	36	25	47	47	44	21	17	66	52	52
21	FBW (PUF) 2	56	22	21	45	47	42	22	18	26	29	25

Während die Sulfonsäuren praktisch nur auf den Filtern zu finden waren, war bei den Carbonsäuren und dem PFOA-Ersatzstoff jeweils ein erheblicher Anteil auf den PU-Schaum, der sich in der Kartusche dem Filter am nächsten befand (1. PUF), verschleppt. Auf dem 2. PU-Schaum waren nur noch geringe Mengen der Carbonsäuren bis C8 zu finden (max. 1 %). Auf dem 3. PU-Schaum war lediglich PFBA bis zu 1 % der gespickten Menge zu finden. Ein Durchbruch durch den 2. PU-Schaum kann also bei einer Probenahmedauer von 14 Tagen sicher ausgeschlossen werden. Die Wiederfindungsraten der einzelnen Experimente lagen zwar für jede Substanz jeweils in einem ähnlichen Bereich, für die meisten Carbonsäuren allerdings oft nur bei 30 - 40 %, während sie für den PFOA-Ersatzstoff mindes-

tens 40 % betrogen. Bei den zwei zeitgleich analysierten „Feldblindwerten“, bei denen ein gespikter PU-Schaum 21 Tage lang in einem Braunglas im Kühlschrank (FBW 1) bzw. bei Raumtemperatur (FBW 2) gelagert wurde, zeigten die Carbonsäuren durchweg Wiederfindungen von < 50 %; in einem Feldblindwert war auch die Wiederfindung der Sulfonsäuren niedrig. Bei einer weiteren Luftprobenahme im August 2009 wurden ebenfalls kaum PFT auf dem 2. PU-Schaum gefunden, die Wiederfindungsraten lagen aber wiederum oft unter 50 %.

Offensichtlich werden die PFT also nicht vollständig vom PU-Schaum extrahiert und/oder gelangen während der weiteren Aufarbeitung nicht vollständig in das Messvial. Für Letzteres als Hauptursache spricht, dass beim Einengen der gereinigten Extrakte der PU-Schäume zur Trockne eine erhebliche Menge Niederschlag ausfällt, auch bei Blindproben mit unbenutzten Schäumen, der sich anschließend mit 0,5 ml Methanol / Wasser (1:1) nur unvollständig lösen lässt (s. Abb. 7). Der Wechsel der Methode für die Extraktreinigung (3.2.1.2) hat auf die Menge des Niederschlags keinen sichtbaren Einfluss. Da man mit Ausnahme des PFOA-Ersatzstoffes und PFBS für die PFT gleiche oder ähnliche ¹³C-markierte interne Standards vor der Extraktion zugibt, werden evtl. Verluste im Aufarbeitungsgang automatisch kompensiert und haben keinen Einfluss auf das Ergebnis, was die Validität der in Tab. 10-Tab. 12 dargestellten Ergebnisse der Luftmessungen 2008 unterstreicht.

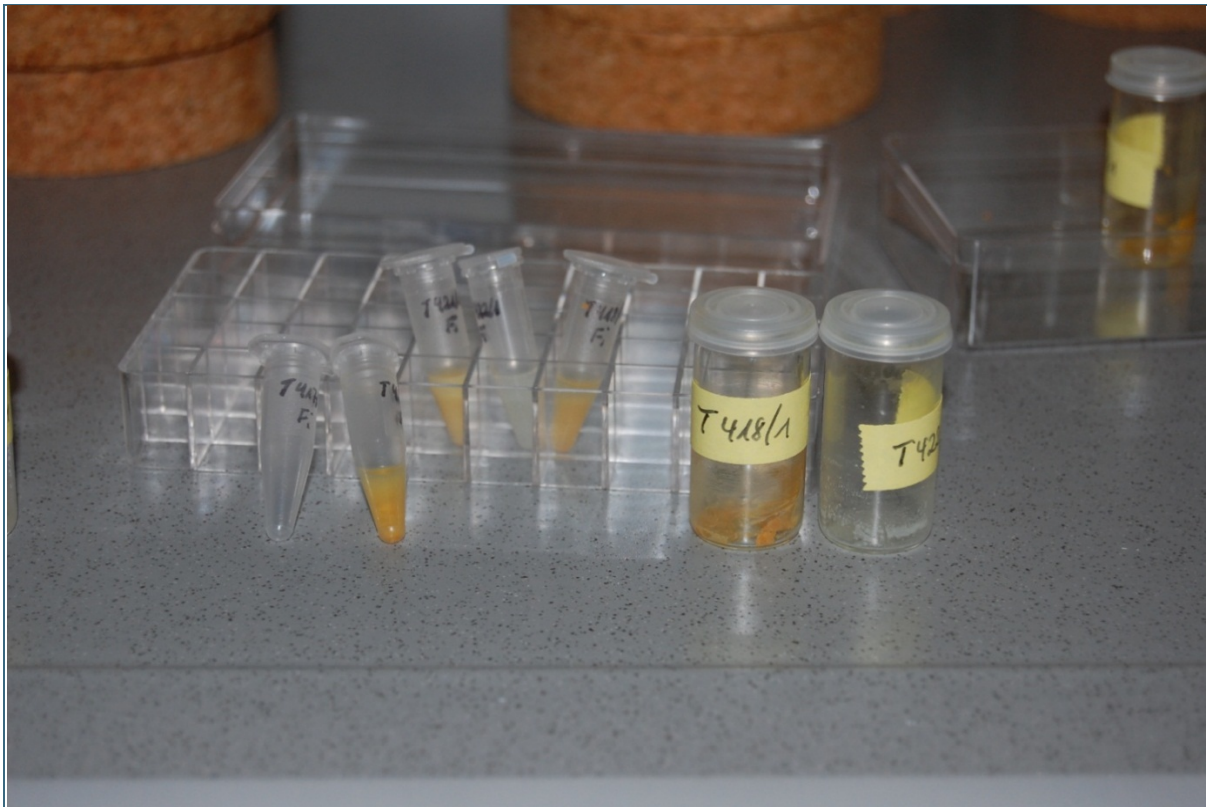


Abb. 7: Rückstand des über Glaswolle gereinigten Extraktes der beiden PU-Schäume einer Luftprobe mit 14 Tage Probenahme (2. Glas von rechts) und eines unbenutzten PU-Schaumes (ganz rechts) nach Einengen zur Trockne und Wiederaufnahme in 0,5 ml Methanol/Wasser (1:1).

3.2.4 Immissionsmessungen im Raum Gendorf 2010

Für das vom 22.12.2009 bis 12.05.2010 im Raum Gendorf analog zum Messprogramm 2008 durchgeführte Immissionsmessprogramm wurde zur Kontrolle zu jeder Probenserie zeitgleich jeweils ein Filter und ein PU-Schaum mit nativer PFT-Lösung und Probenahmestandard gespikt und nach den 14 Tagen parallel zu den Luftproben aufgearbeitet und analysiert. Dadurch wurde die Möglichkeit gewahrt, bei Bedarf aus den ermittelten Wiederfindungsraten ggf. eine entsprechende Korrektur der Ergebnisse vorzunehmen.

In der zur 1. Probenserie gehörenden Feldblindwertprobe waren nur Spuren von PFT zwischen 0,1 ng und 0,9 ng sowie 1,4 ng DONA nachweisbar, weshalb bei den weiteren Serien auf die Bestimmung von Feldblindwerten verzichtet wurde. Die gesamten Ergebnisse sind in Tab. 14 dargestellt, die mittleren Immissionskonzentrationen zusätzlich in Abb. 8. Am Messpunkt MP 1 wurden zwei Sammler parallel betrieben (MP 1a und 1b). Die 2. Probe wurde jeweils für Wiederholungsmessungen bzw. für die evtl. spätere Bestimmung weiterer Stoffe als Rückstellprobe aufbewahrt.

Die Wiederfindungsraten des Probenahmestandards $^{13}\text{C}_8\text{-PFOA}$ lagen in den Luftproben der Messpunkte Bruck und Oberseng im Mittel bei 44 bzw. 40 %; in der Feldblindwertprobe der 1. Probenserie bei 64 %. Somit waren die Wiederfindungsraten zum einen deutlich höher als bei den vierwöchigen Probenahmen 2008, zum anderen lagen sie in dem Bereich der in den Wiederfindungsversuchen 2009 ermittelt wurde (s. 3.2.3). Am Messpunkt Gendorf lagen die Wiederfindungsraten von $^{13}\text{C}_8\text{-PFOA}$ mit durchschnittlich 27 % niedriger. Auffallend war hier jedoch, dass der Low Volume Sammler wiederholt technische Probleme zeigte, sodass drei der 10 Proben nicht verwertbar waren.

Wie erwartet wurden die höchsten Luftkonzentrationen aller PFT am Messpunkt MP 1 (Bruck Deponie), dem nächstgelegenen Immissionsort mit Wohnbebauung im Lee der Anlage, gemessen. Durch die Produktionsumstellung bei der Fluorpolymerherstellung im Industriepark Gendorf von PFOA auf DONA seit Ende 2008 lagen die Immissionswerte für PFOA im 1. Halbjahr 2010 an den drei Messpunkten wie erwartet jeweils um etwa eine Größenordnung niedriger als im Messprogramm 2008 in einem weitgehend ähnlichen Zeitraum (vgl. 3.2.2). Im Vergleich zu PFOA lagen die mittleren Immissionskonzentrationen für DONA im 1. Halbjahr 2010 erwartungsgemäß jeweils um einen Faktor drei höher. Die DONA-Luftkonzentrationen betragen absolut gesehen somit jeweils nur etwa ein Drittel der zwei Jahre zuvor gemessenen PFOA-Immissionswerte. Der Beurteilungswert des LGL für die menschliche Gesundheit von 100 ng/m^3 DONA (entspricht 100.000 pg/m^3) wird weit unterschritten.

Ebenso wie 2008 wurden an allen drei Messpunkten auch nachweisbare Konzentrationen von PFHxA, PFHpA, PFNA und PFDA gemessen, insbesondere von PFHxA, die im Gegensatz zu PFOA gegenüber den Werten von 2008 nicht niedriger lagen. Somit zeigen die Immissionsmessungen noch deutlicher als die Depositionsraten, dass es für diese vier perfluorierten Carbonsäuren im Industriepark Gendorf oder in unmittelbarer Nähe Quellen geben muss, die vom Einsatz der PFOA verschieden sind.

Wie unter 3.1.2 ausgeführt, wurde mit den Betreibern diesbezüglich bereits Kontakt aufgenommen, um mögliche Emissionsquellen und ggf. erforderliche Emissionsminderungsmaßnahmen zu ermitteln.

Tab. 14: Luftkonzentrationen von PFT im Raum Gendorf, 22.12.2009 – 12.05.2010, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Probenahmen mit Low Volume Sammler mit Glasfaserfilter und PU-Schäumen über jeweils 14 Tage.

Probenahmezeitraum: 22.12.09 - 05.01.10										
Proben-Nr. LIMS	Messpunkt	Probenahmeort Volumen (m^3)	DONA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	% Wdfg. 13C8-PFOA	
90196_2	MP 1a	Bruck	517	7.2	2.0	184	10	6.9	59	
90196_4	MP 2	Gendorf	41	1.4	nn	17	3.6	2.1	55	
90196_5	MP 5	Oberseng	104	4.1	0.4	22	1.1	1.5	61	
Probenahmezeitraum: 05. - 19.01.10										
90196_7	MP 1a	Bruck	281	3.6	4.1	274	2.3	2.3	49	
90196_9	MP 2	Gendorf	12	0.3	3.4	3.0	1.0	1.4	24	
90196_10	MP 5	Oberseng	63	1.2	1.2	27	0.5	0.5	52	
Probenahmezeitraum: 19.01. - 02.02.10										
90196_12	MP 1a	Bruck	335	31	2.7	222	7.1	6.2	39	
90196_14	MP 2	Gendorf	<i>Sammler hatte sich ausgeschaltet</i>							
90196_15	MP 5	Oberseng	82	12	1.0	13	1.2	nn	46	
Probenahmezeitraum: 02. - 16.02.10										
90196_17	MP 1a	Bruck	186	23	7.0	216	5.1	5.4	35	
90196_19	MP 2	Gendorf	16	nn	nn	8.0	1.8	3.5	6	
90196_20	MP 5	Oberseng	29	9.2	1.4	14	0.5	0.5	27	
Probenahmezeitraum: 16.02. - 02.03.10										
90196_22	MP 1a	Bruck	526	171	15	250	14	28	49	
90196_24	MP 2	Gendorf	27	47	5.0	31	7.8	12	24	
90196_25	MP 5	Oberseng	64	65	7.9	35	3.6	4.9	47	
Probenahmezeitraum: 02. - 16.03.10										
90196_27	MP 1a	Bruck	1012	20	11	259	12	8.0	83	
90196_29	MP 2	Gendorf	<i>Angezeigter Wert des gesammelten Luftvolumens war unplausibel</i>							
90196_30	MP 5	Oberseng	58	8.4	nn	14	1.8	nn	28	
Probenahmezeitraum: 16. - 30.03.10										
90196_32	MP 1a	Bruck	566	21	6.9	133	7.5	16	34	
90196_34	MP 2	Gendorf	<i>Angezeigter Wert des gesammelten Luftvolumens war unplausibel</i>							
90196_35	MP 5	Oberseng	152	8.8	2.0	44	1.7	3.8	44	
Probenahmezeitraum: 30.03. - 13.04.10										
90196_37	MP 1a	Bruck	288	11	4.2	73	2.4	7.5	36	
90196_39	MP 2	Gendorf	65	4.2	0.5	10	1.5	5.6	31	
90196_40	MP 5	Oberseng	88	3.5	0.5	11	1.2	2.8	30	
Probenahmezeitraum: 13. - 27.04.10										
90196_42	MP 1a	Bruck	170	8.4	1.6	52	6.1	7.1	30	
90196_44	MP 2	Gendorf	107	7.3	1.5	20	3.1	4.3	34	
90196_45	MP 5	Oberseng	43	2.8	1.0	13	2.1	2.5	39	
Probenahmezeitraum: 27.04.-12.05.10										
90196_47	MP 1a	Bruck	298	109	4.5	72	6.4	14	31	
90196_49	MP 2	Gendorf	44	11	1.0	7.1	1.7	2.2	18	
90196_50	MP 5	Oberseng	24	9.2	0.5	11	0.5	1.4	28	
Immission Mittelwerte 22.12.09 - 12.05.10										
	MP 1a	Bruck	418	40	5.9	173	7.3	10	44	
	MP 2	Gendorf	45	12	2.3	14	2.9	4.5	27	
	MP 5	Oberseng	71	12	1.8	20	1.4	2.2	40	

Bei Werten unter der Bestimmungsgrenze (BG) ist die halbe BG kursiv angegeben
nn = nicht nachweisbar

Die Gründe für die z.T. niedrigen Wiederfindungsraten des Probenahmestandards 13C8-PFOA am MP 2 sind unbekannt.
Die Wiederfindungsraten an den anderen beiden Messpunkten liegen im erwarteten Bereich (s. 3.2.3, Tab. 13).

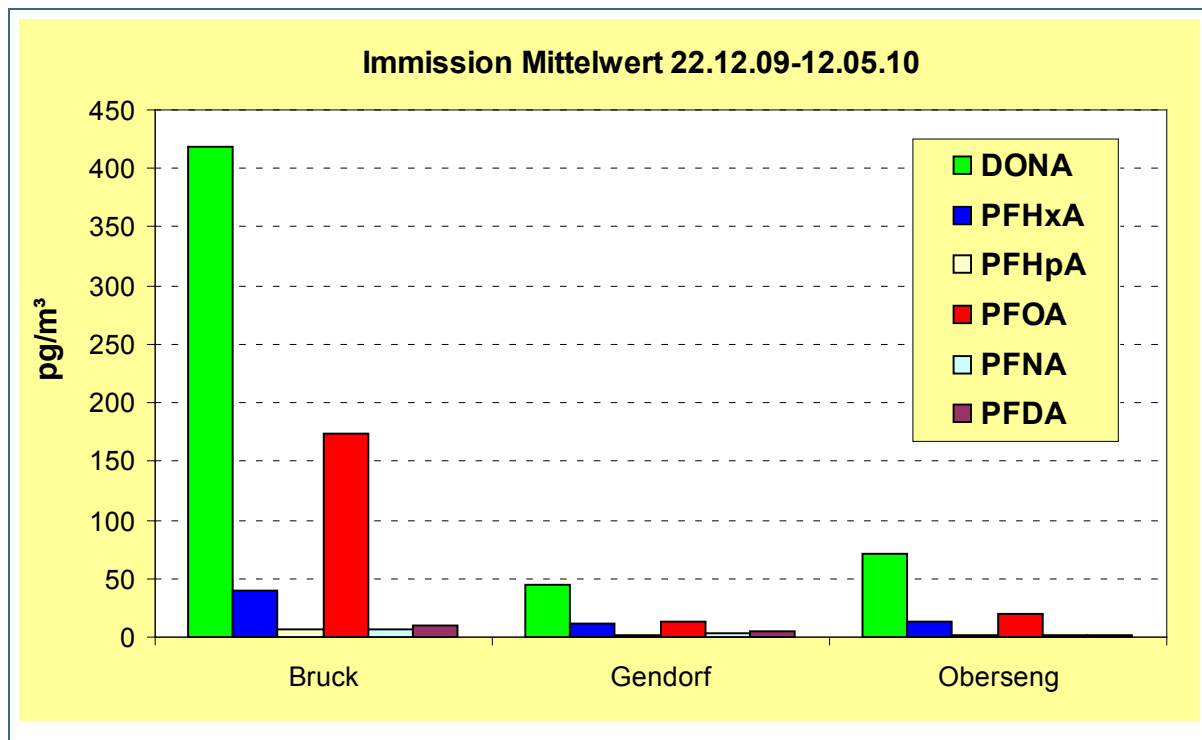


Abb. 8: Mittlere Immissionskonzentrationen von PFT im Raum Gendorf vom 22.12.2009 - 12.05.2010 in pg/m^3 .

3.3 PFC in Wasserproben

Die im Forschungsvorhaben „Bestimmung persistenter, bioakkumulierender Perfluoralkylverbindungen in verschiedenen Umweltmatrices“ (Laufzeit 01.09.2006 - 31.08.2008) entwickelte Methode für PFC in Wasserproben [28] wird am LfU zur Analytik von Routineproben eingesetzt. Dabei handelt es sich beispielsweise um Wasserproben, die durch PFC-haltige Löschmittel verunreinigt wurden, sowie Abwasserproben aus PFC-verarbeitenden Betrieben. In diesem Projekt wurde die Methode weiter optimiert. Ergebnisse aus der Mitarbeit im Arbeitskreis zur Entwicklung einer DIN-Vorschrift eingearbeitet und durch erfolgreiche Teilnahme an Ringversuchen validiert. Zudem wurde sie um zusätzliche, polyfluorierte Verbindungen wie den PFOA-Ersatzstoff und teilfluorierte Sulfonsäuren erweitert.

3.3.1 Validierungsringversuche zur DIN 38407 Teil 42 (PFC in Wasser)

Seit Dezember 2008 arbeitet das LfU aktiv im DIN-Arbeitskreis „DIN NA 119-01-03-02 19AK“ mit. Hier wurde zunächst an der Fertigstellung der Norm zur Bestimmung von PFC in Wasserproben („Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - DIN 38407 Teil 42“ [45]) mitgewirkt. In diesem Rahmen nahm das LfU auch an dem abschließenden Validierungsringversuch im Zeitraum vom 13.01.2010 bis 02.02.2010 teil. Es wurden arbeitskreisintern 5 Proben untersucht:

Probe 1: Standardlösung in Methanol

Probe 2: Trinkwasser Düsseldorf, aufgestockt mit den Analyten

Probe 3: Oberflächennahes Grundwasser Neuss, aufgestockt mit den Analyten

Probe 4: Oberflächenwasser Rhein/Düsseldorf, aufgestockt mit den Analyten

Probe 5: Behandeltes Abwasser der Kläranlage Düsseldorf Süd, aufgestockt mit den Analyten

Die Vorbelastung der Proben mit den Analyten wurde vorab bestimmt und bei der Berechnung des Sollwert berücksichtigt. In jeder Probe waren die folgenden Verbindungen mit jeweils 3 parallelen Messungen bzw. Analysen quantitativ zu bestimmen:

Perfluorbutansäure (PFBA), Perfluorpentansäure (PFPeA), Perfluorhexansäure (PFHxA), Perfluorheptansäure (PFHpA), Perfluoroctansäure (PFOA), Perfluornonansäure (PFNA), Perfluordecansäure (PFDA), Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS), Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)

An der Untersuchung haben 21 Laboratorien teilgenommen, wovon 18 Laboratorien Ergebnisse abgegeben haben. Die Auswertung des Ringversuches erfolgte nach DIN 38402-42 bzw. DIN/ISO 5725-2.

Die ermittelten Verfahrenskennndaten für die LC-MS/MS-Messung und die vier Matrices Trinkwasser, Grundwasser, Oberflächenwasser und behandeltes Abwasser sind im Anhang in Tab. 41 bis Tab. 45 dargestellt.

In der Norm wird vorgegeben, dass die Wiederfindung der internen Standardsubstanzen zwischen 50 und 150 % liegen muss. Abb. 9 zeigt die ermittelten Wiederfindungsraten (WFR) aller internen Standards der einzelnen Labore. Das LfU (Labor-Nr. 13) konnte bei allen Substanzen die geforderten Wiederfindungsraten erreichen.

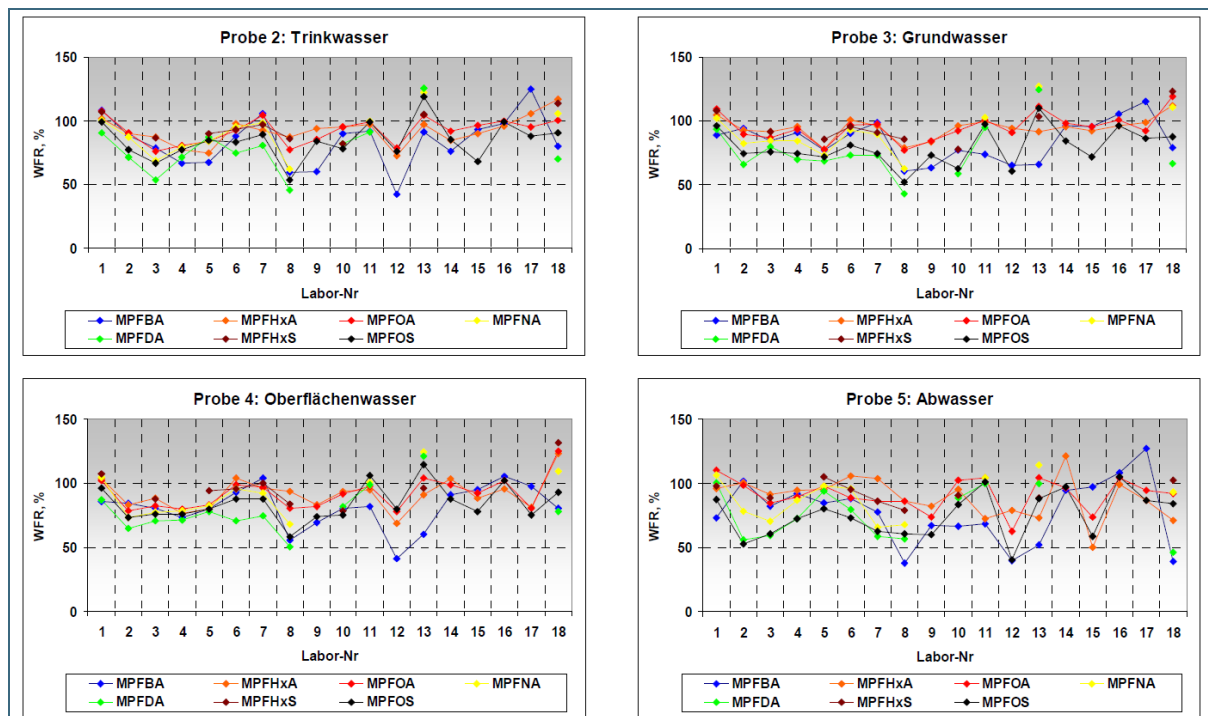


Abb. 9: Ringversuch DIN 38407-42: Wiederfindungsraten (WFR) der internen Standards (Grafik: R. Reupert, LANUV NRW [46]); LfU = Labor Nr. 13

Mit der Messung einer Standardlösung mit bekannter Konzentration sollte die Quantifizierung mittels HPLC-MS/MS überprüft werden. Aus den Ergebnissen aller Labore konnten für die einzelnen Analyten sehr gute mittlere Wiederfindungsraten zwischen 95,8 und 106,7 % erreicht werden. Dabei lagen

die Vergleichsvariationskoeffizienten zwischen 6,3 und 13,3 % (vgl. Anhang Tab. 36). Die Ergebnisse des LfU sind als akzeptabel einzustufen, da Wiederfindungen zwischen 84,9 % (PFHpA) und 107,6 % (PFOA) erreicht wurden. Lediglich beim PFDA war die Wiederfindung mit 74,6 % als zu gering zu bewerten, so dass dieser Wert als Ausreisser Typ C eingestuft und nicht in der Gesamtauswertung berücksichtigt wurde (Anhang Tab. 36).

Die Ergebnisse des LfU im Vergleich zu den Mittelwerten aller Labore bei den Matrices Trink-, Grund-, Oberflächen- und Abwasser sind im Anhang in Tab. 37 bis Tab. 40 zusammengefasst. Das LfU konnte in der Regel Wiederfindungen zwischen 80 und 110 % des Sollwertes erreichen. Die Wiederfindungen von PFBS in Oberflächen- und Abwasser lagen mit 71,6 bzw. 73,6 % niedriger, was jedoch darauf zurückzuführen ist, dass bei der Auswertung der Messergebnisse noch keine Korrektur über die Wiederfindung von ^{13}C -PFHxS als internem Standard erfolgte. Die Quantifizierung von PFBS über den internen Standard ^{13}C -PFHxS wurde erst später in die Methode integriert. Mit dieser Standardkorrektur liegen die Wiederfindungen des LfU auch hier bei mindestens 80 %.

3.3.2 Untersuchung eines PFOA-Ersatzstoffes in Abwasser

Seit Ende 2008 wurde im Werk Gendorf die PFOA durch den von der Firma Dyneon entwickelten Ersatzstoff DONA ersetzt. Das LfU untersuchte in ca. halbjährigen Abständen Mischproben aus dem Ablauf der Zentralen Abwasserreinigung des Werkes, um die Emission von PFOA und dem Ersatzstoff zu überwachen. Im Dezember 2008 war der Gehalt an PFOA und DONA noch in etwa gleich bei jeweils ca. 200 $\mu\text{g/l}$ (vgl. Abb. 10). Seit Mai 2009 enthält der Ablauf der Abwasserreinigung jedoch nur noch geringe Mengen (< 10 $\mu\text{g/l}$) an PFOA. Entsprechend stieg der DONA-Gehalt in der Probe vom Mai 2009 auf fast 600 $\mu\text{g/l}$ an, liegt jedoch seit Februar 2010 immer bei ca. 300 $\mu\text{g/l}$. Dies zeigt dass der Rückgewinnungsprozess aus dem Abwasser für DONA zunächst optimiert werden musste.

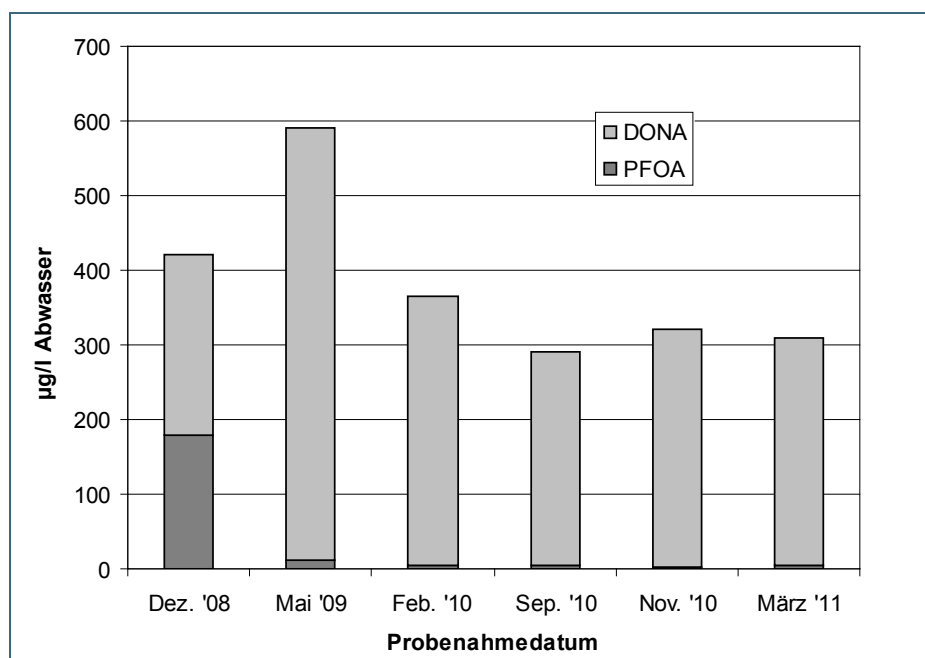


Abb. 10: Gehalte an PFOA und dem Ersatzstoff DONA in Ablauf-Mischproben der Zentralen Abwasserreinigung des Industrieparks Werk Gendorf

3.3.3 Perfluorierte Tenside und Fluortelomersulfonsäuren in löschmittelbelasteten Wasserproben

Die Analytik der teilfluorierten Telomersulfonsäuren wurde hauptsächlich im Rahmen einer in Zusammenarbeit mit der HTW Aalen am LfU durchgeführten Masterarbeit etabliert [47]. Durch verschiedene Wiederfindungsversuche wurde gezeigt, dass sich die am LfU verwendeten Methoden zur Anreicherung

rung von Perfluorsäuren auch für den Nachweis von Fluortelomersulfonsäuren eignen. Es konnte ebenso gezeigt werden, dass sich die markierten Perfluorcarbonsäuren entsprechender Kettenlänge als interne Standards für die Telomersulfonsäuren eignen.

Da diese Verbindungen als Ersatzstoffe für das inzwischen verbotene PFOS zum Beispiel in Feuerlöschmitteln verwendet werden, wurden verschiedene Wasserproben auf den Gehalt an Telomersulfonsäuren neben den klassischen perfluorierten Tensiden analysiert.

Untersucht wurden Abwasser- und Oberflächenwasserproben, die in unmittelbarer Nähe zu Feuerlöschübungsplätzen oder Großbrandereignissen genommen wurden.

Die Abwasserproben stammten aus dem Ablauf einer Kläranlage, die in Folge eines Großbrandes stark löschmittelhaltiges Wasser in einem Rückhaltebecken gesammelt hatte und dieses portionsweise dem Zulauf zumischte. Um die PFC-Belastung des gereinigten Abwassers zu überwachen, wurden täglich Mischproben des Ablaufs genommen und auf PFC untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass das gereinigte, ablaufende Wasser zunächst immer noch stark mit perfluoriertes, aber auch teilfluoriertes Octansulfonsäure neben PFOA, PFHxA und PFHxS belastet war. Es konnte jedoch auch eine schnelle Abnahme der Konzentrationen im Ablauf festgestellt werden (Abb. 11).

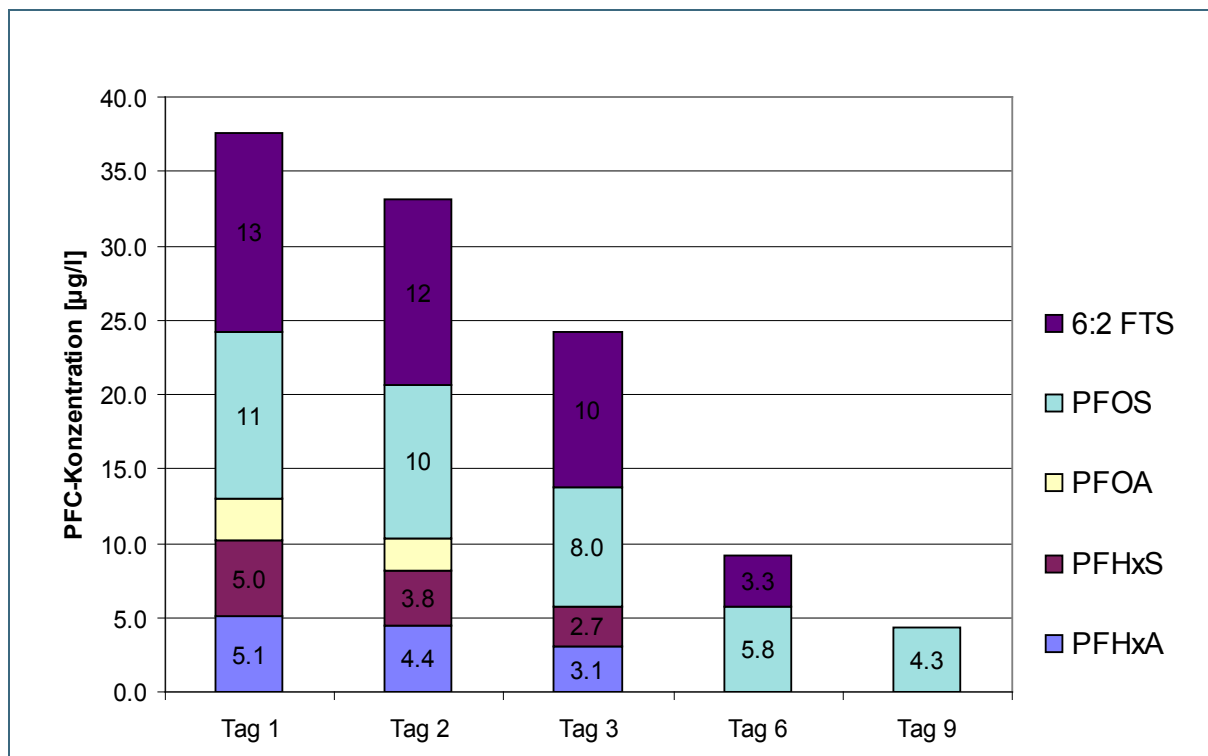


Abb. 11: PFC-Konzentration in 24 h-Mischproben eines Kläranlagenablaufes (Quelle: C. Schried [47]); Der Kläranlage wurde zuvor stark löschmittel- und damit PFC-haltiges Wasser zugeführt.

In einem anderen Fall wurde die Migration von PFC aus stark PFC-belasteten Böden über das Grundwasser in Oberflächengewässer untersucht. Dafür wurden Wasserproben aus einem Bach in der Nähe eines Feuerlöschübungsplatzes eines Raffineriegeländes genommen, in den eine unter dem Gelände verlegte Drainage eingeleitet wurde. Zudem wurden im Abstrom gelegene grundwasserspeiste Fischweiher beprobt.

Abb. 12 zeigt die gemessenen Gehalte an PFC. Es konnte deutlich gezeigt werden, dass es durch die Drainage unter dem Feuerlöschübungsplatz zu einem Eintrag von PFC in den Bach kommt. Es konnten hauptsächlich PFHxS, PFOA und PFOS nachgewiesen werden.

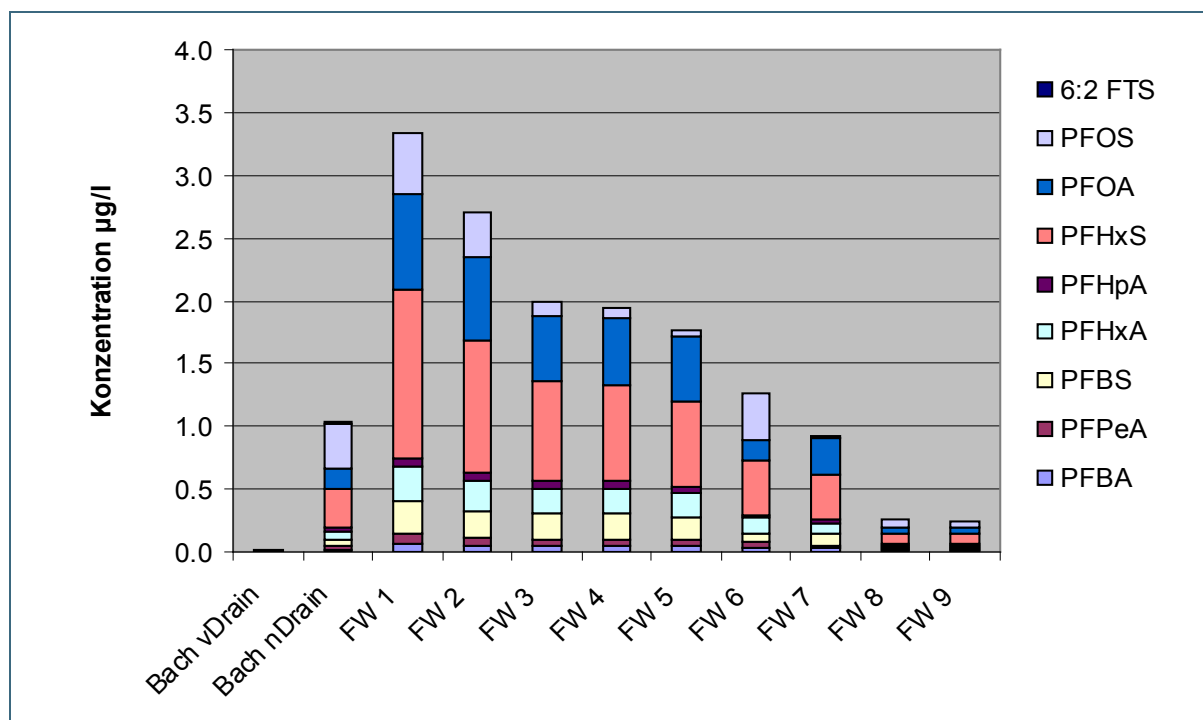


Abb. 12: PFC-Gehalte in Oberflächengewässern nahe eines Feuerlöschübungsplatzes einer Raffinerie

- Bach vor und nach Einleitung einer unter dem Gelände verlegten Drainage (Bach vDrain /Bach nDrain)
- im Abstrom gelegene, grundwassergespeiste Fischweiher (FW1-9)

In den Fischweihern, die stromabwärts des Übungsgeländes liegen, konnten eine mit zunehmender Entfernung abnehmende Belastung mit PFC nachgewiesen werden, wobei sich ein sehr ähnliches Verteilungsmuster wie in dem untersuchten Bach zeigte. Bei Betrachtung dieses Verteilungsmusters der einzelnen Tenside fällt eine ungewöhnliche hohe Belastung mit PFHxS auf. Die C6-Perfluorsulfonsäure ist in Löschmitteln nur eine aus der Produktion stammende Nebenkomponente. Da die Proben aus den Fischweihern eine höhere Konzentration an PFHxS als an PFOS aufweisen wurde gezeigt, dass die kürzerkettige Sulfonsäure eine deutlich schnellere Migration aufweist und so früher über das Grundwasser in die Fischweiher transportiert wird. Den gleichen Effekt konnte aktuell auch das Umweltamt Düsseldorf nach einem Großbrand im Jahr 2001 auf einem Industriegelände nachweisen [48].

Der Chromatographie-Effekt im Boden konnte auch über das Verhältnis von verzweigten und linearem PFOS in den Wasserproben beobachtet werden. Technisches, über das ECF-Verfahren hergestelltes PFOS enthält einige Prozent an verzweigten Isomeren. Das lineare PFOS zeigt jedoch aus sterischen Gründen eine deutlich stärker ausgeprägte Tendenz zur Adsorption an Feststoffe. So konnten in den Fischweiherproben erhöhte Gehalte an verzweigten PFOS-Isomeren festgestellt werden, in einigen Proben konnten sogar fast ausschließlich verzweigte Isomere nachgewiesen werden.

In den hier untersuchten Oberflächenwasserproben konnte im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Abwasser nach einem Großbrand kaum 6:2-FTS nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis kann zum einen darauf hinweisen, dass an diesem Übungsplatz hauptsächlich Löschmittel eingesetzt wurden, die nur perfluorierte und noch keine teilfluorierten Tenside enthielten. Zum anderen muss aber

berücksichtigt werden, dass die PFC in diesem Fall erst nach einer Bodenpassage in die untersuchten Wasserproben gelangten, während bei den oben beschriebenen Kläranlagenabläufen das Abwasser direkt mit Löschmitteln kontaminiert wurde. Die Ergebnisse könnten demnach auch auf ein sehr unterschiedliches Migrations- bzw. Adsorptionsverhalten von per- und teilfluorierten Tensiden hinweisen.

3.3.4 Adsorptionsversuche zu Telomersulfonsäuren

Daher wurde im Rahmen der Masterarbeit auch ein Modellversuch zur Adsorption von Fluortelomersulfonsäuren an Boden und Sediment durchgeführt [47]. Dafür wurde Wasser mit FTS der Kettenlänge C6 bis C10 dotiert und 24 Stunden mit Boden bzw. Sediment geschüttelt, wobei das Wasser/Feststoff-Verhältnis bei jeweils 5:1 lag. Anschließend wurde über die Konzentration die Wiederfindungsrate der FTS im Wasser bestimmt. Aus der Differenz zu 100% wurde der Anteil an adsorbierten Analyten berechnet. Zusätzlich wurde auch die Adsorption an die Gefäßwand bestimmt, indem die Wiederfindungsraten der FTS im Wasser unter den gleichen Bedingungen ohne Zugabe einer Feststoffprobe bestimmt wurden. Die Ergebnisse sind in Abb. 13 dargestellt.

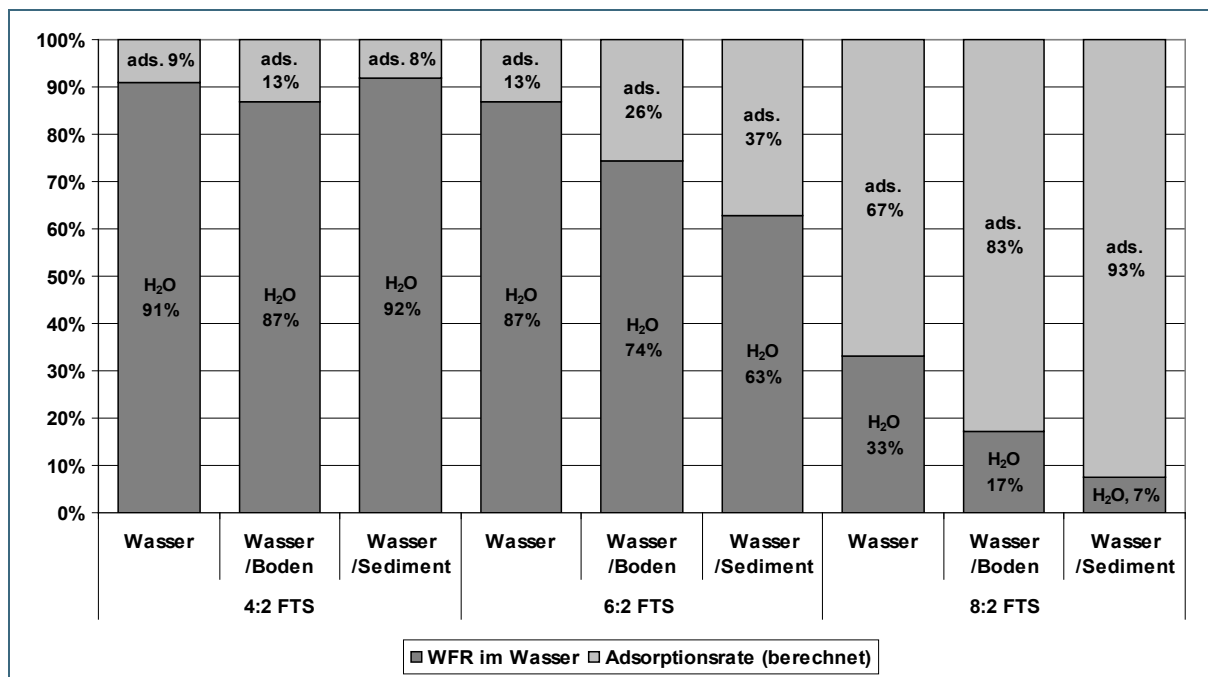


Abb. 13: Adsorptionsraten der Telomersulfonsäuren nach 24 h an Boden und Sediment bei einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 5:1; zum Vergleich die Adsorption bei gleichen Bedingungen ohne Feststoffzugabe (= Adsorption an Gefäßwand)

Es wurde gezeigt, dass die FTS nicht nur an die Feststoffe, sondern bereits auch an die Gefäßwand adsorbieren. Dabei steigt die Adsorptionsrate jeweils erwartungsgemäß mit steigender Kettenlänge an. Zudem kann beobachtet werden, dass die Adsorption abhängig ist vom TOC-Gehalt der Probe, da die Adsorptionsraten beim 6:2 und 8:2 FTS jeweils beim Sediment (TOC = 12 g/kg) höher liegen als bei der Bodenprobe (TOC = 7,5 g/kg).

3.4 Feststoffproben

3.4.1 Mitarbeit bei der Normung

Im DIN-Arbeitskreis „DIN NA 119-01-03-02 19AK“ wurde neben der Fertigstellung der Norm für die Bestimmung von PFT in Wasser auch an einem DIN-Verfahren zum Nachweis von PFC in Boden und Klärschlamm („Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Bestimmung ausgewählter Polyfluorierter Chemikalien (PFC) in Schlamm, Sediment und Boden - DIN 38414 Teil 14“) mitgearbeitet [49]. Der abschließende Normungs-Ringversuch zu dieser Norm fand im Januar 2011 mit Proben für die Matrices Boden, Grassilage und Klärschlamm statt (Details und Herkunft der Proben siehe dazu Kap. 3.4.2.4). Der Parameterumfang beider Normentwürfe umfasst jeweils 10 Einzelsubstanzen (perfluorierte Carbonsäuren bzw. Sulfonsäuren mit Kettenlängen von C4 bis C10).

Im Rahmen der Normungsarbeit wurden viele Detailuntersuchungen zur Methodenentwicklung durchgeführt, die die Einführung des Verfahrens für Feststoffe am LfU erleichterten.

Am LfU wurden im Rahmen der Methodenentwicklung (mit Bodenproben mit bekannten PFT-Gehalten bzw. mit dotierten Bodenproben) verschiedene Festphasenmaterialien für die Reinigung der Probenextrakte benutzt. Strata X-AW (Fa. Phenomenex) hat vergleichsweise schlechte Wiederfindungsraten besonders für PFOS ergeben. Bessere Ergebnisse wurden mit Oasis HLB und Oasis Wax (Fa. Waters) erhalten (Oasis Wax: Wiederfindungsraten im Bereich von 27 % für PFOS bis 93 % für PFHxS, Tab. 15). Zusätzlich wurde der Einfluss verschiedener pH-Werte getestet. Zur Reinigung durch Festphasenextraktion mit Oasis Wax wurde die wässrige Verdünnung des methanolischen Extraktes original bei einem pH von ca. 5 oder nach Einstellung eines pH-Wertes von ca. 8 mit Ammoniak Lösung verwendet. Bei diesem Versuch wurden keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Wiederfindungsraten festgestellt.

Tab. 15: Wiederfindungsraten der ¹³C-markierten PFT in % für verschiedene Festphasen-Materialien (Extrakte von Bodenproben)

PFT	Wiederfindungsrate [%; n=3]		
	Strata X-AW	Oasis HLB	Oasis Wax
MPFBA	62	43	50
MPFHxA	46	65	77
MPFHxS	56	72	93
MPFOA	39	50	63
MPFNA	27	51	48
MPFOS	14	25	27
MPFDA	23	47	52
MPFUdA	23	32	50
MPFDoA	28	53	44

3.4.2 Methodvalidierung durch Teilnahme an Ringversuchen

3.4.2.1 Teilnahme am Länderübergreifenden Ringversuch LÜBRV-S 01 – Perfluorierte Tenside (PFT) in Bodenproben

Der länderübergreifende Ringversuch wurde im März 2009 vom Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW) ausgerichtet. Die Bodenproben stammten aus kontaminierten Bereichen und waren nicht zusätzlich dotiert worden. Die Anzahl der Ringversuchsteilnehmer belief sich auf 28 Labore. Die Extraktion haben 24 Labore mit Ultraschall durchge-

führt und 4 Labore mit Schütteln. 23 Labore haben mit Methanol als Extraktionsmittel gearbeitet, ein anschließendes clean-up wurde durch 17 Labore durchgeführt.

In beiden Bodenproben wurde PFOS in hohen Konzentration gefunden (2480 bzw. 5260 µg/kg). Die Bodenprobe 2 enthielt zudem hohe Mengen an PFOA (1870 µg/kg), während weitere PFT nur in geringeren Mengen als „Begleitsubstanzen“ zu finden waren.

Das LfU hat am Ringversuch mit Erfolg teilgenommen und die entwickelte Methode damit bestätigt. Die Konzentrationen und Z-Scores sind in der folgenden Tab. 16 aufgelistet (ein Parameter gilt als bestanden, wenn der Z-Score im Bereich -2 bis 2 liegt).

Tab. 16: Bodenproben des Länderübergreifenden Ringversuchs LÜBRV-S 01 – Ergebnisse

	Sollwert [µg/kg]	Laborwert LfU [µg/kg]	Gesamt- mittelwert [µg/kg]	Vergleich- standardab- weichung [µg/kg]	Vergleich- variationsko- effizient [%]	Z-Score LfU
Bodenprobe 1						
PFBA	243	280	245	28,6	11,7	0,972
PFPeA	39,2	57,8	38,1	7,15	18,8	1,732
PFHxA	48,7	54,3	47,7	10,4	21,9	0,431
PFHpA	92,7	137	95,0	32,6	34,3	1,514
PFOA	125	127	127	16,2	12,8	0,098
PFBS	12,4	9,20	12,1	3,28	27,0	-0,987
PFOS	2390	2480	2510	298	11,9	0,179
Bodenprobe 2						
PFBA	31,9	36,4	31,7	6,54	20,7	0,481
PFPeA	23,8	30,3	22,6	5,68	25,2	0,639
PFHxA	59,8	59,8	59,8	21,7	36,4	-0,001
PFHpA	122	152	120	38,3	32,0	0,489
PFOA	1890	1870	1950	742	38,2	-0,038
PFNA	13,9	15,3	13,8	4,75	34,5	0,247
PFDA	36,3	42,9	36,7	12,8	34,7	0,356
PFHxS	10,2	9,70	9,82	2,54	25,9	-0,152
PFOS	4600	5260	4710	1540	32,7	0,433

3.4.2.2 Teilnahme an einer internationalen Laborvergleichsstudie – PFC in Wasser, Fisch und Klärschlamm 2009

Die Laborvergleichsstudie („3rd Interlaboratory Study on Perfluorinated Compounds in Water, Fish and Sludge“) wurde von der Universität Amsterdam in Zusammenarbeit mit QUASIMEME (internationales Ringversuchsprogramm, Universität Wageningen, Holland; www.quasimeme.org) und NORMAN (Netzwerk von Laboratorien zum Monitoring von neuen Spurenstoffen in der Umwelt – www.norman-network.net) organisiert. Jeweils eine Wasser-, Fisch- und Klärschlammprobe wurde im April 2009 an 43 Teilnehmer versandt.

Am LfU wurden für die Reinigung der methanolischen Extrakte von Klärschlamm zwei Festphasenmaterialien (Oasis HLB und Oasis Wax) verglichen, wobei Oasis Wax deutlich bessere Wiederfindungs-

raten zeigte. Die Wiederfindungsraten für PFHxA, PFHxS, PFOA, PFNA sind vergleichbar mit den Werten der Bodenanalytik (s. 3.4.2.1). Die WFR für PFBA und die PFT mit längeren Ketten (PFDA, PFUdA, PFDoA) waren mit ca. 15-30 % niedriger im Vergleich zu Bodenproben. PFOS zeigte demgegenüber eine bessere Wiederfindungsrate im Bereich von 50 %. Die Ergebnisse des LfU sind in Tab. 17 den Medianwerten der eingegangenen Ergebnisse gegenübergestellt. Insgesamt haben an dieser Vergleichsstudie 43 Labore teilgenommen, einige Labore haben aber nur PFOA und PFOS bestimmt. Die Abweichungen bei den Ergebnissen der kurzkettigen PFT können so erklärt werden, dass nur 3 bis 8 von 43 Laboren Befunde >LOQ berichteten und somit der Medianwert statistisch nicht abgesichert ist (Tab. 17).

Tab. 17: ³rdFluoros Intercalibration 2009 – Ergebnisse Klärschlammprobe

PFT	Median Klärschlammprobe (ng/g)	Min	Max	Mittelwert	RSD	n>LOQ	Klärschlammprobe LfU (ng/g)	PFT
PFCA								
PFBA	22,9	0,62	27,00	16,84	84	3	ND*	PFBA
PFPeA	3,61	0,77	31,00	6,55	152	8	ND	PFPeA
PFHxA	0,99	0,37	61,31	7,33	259	10	0.8	PFHxA
PFHpA	0,65	0,21	8,00	1,37	156	12	1.1	PFHpA
PFOA	10,60	2,00	38,00	11,88	58	25	8.8	PFOA
PFNA	0,44	0,22	4,50	1,12	139	12	0.4	PFNA
PFDA	2,61	0,80	11,30	3,12	73	18	2	PFDA
PFUdA	1,00	0,19	4,17	1,37	84	13	1	PFUdA
PFDoA	1,90	0,45	3,90	1,99	49	11	2	PFDoA
PFTTrDA	0,20	0,20	0,20	0,20	-	1	NA*	PFTTrDA
PFTeDA	0,20	0,20	0,20	0,20	-	1	NA	PFTeDA
PFHxDA		0,00	0,00	-	-	0	NA	PFHxDA
PFODA		0,00	0,00	-	-	0	NA	PFODA
PFAS								
PFBS	1,00	0,00	8,50	2,28	128	7	ND	PFBS
PFHxS	1,40	0,24	4,46	1,69	78	12	1.6	PFHxS
PFOS	91,29	10,30	152,00	90,95	42	27	104.5	PFOS
PFDS	7,76	3,30	18,63	8,71	62	8	NA	PFDS
Andere PFCs optional								
PFOSA	4,15	0,51	6,20	3,83	49	6	ND	

NA = Nicht untersucht

ND = nicht nachweisbar

Bei der Matrix Fisch (Probe aus dem IJsselmeer, Niederlande) zeigten sich wie bei der Klärschlammprobe große Abweichungen für die kurzkettigen PFT. Aber auch hier berichteten lediglich 1 bis 4 Labore überhaupt positive Messwerte (Tab. 18).

Die mitgeschickte Standardlösung wurde erfolgreich bearbeitet (siehe Tab. 19), da hier Störungen durch die Probenmatrix entfielen.

In fast allen realen Fisch- und Klärschlammproben ist PFOS die mengenmäßig bedeutendste Substanz. PFOS wird als persistent und toxisch eingestuft und hat die Eigenschaft, in Organismen zu akkumulieren (Biokonzentrationsfaktor ca. 3000). Im Gegensatz zu PFOS zeigt PFOA eine deutlich geringere Bioakkumulation (Biokonzentrationsfaktor <10).

Tab. 18: 3^{rd} Fluoros Intercalibration 2009 – Ergebnisse Fischprobe

PFT	Median Fischprobe (ng/g)	Min	Max	Mittelwert	RSD	n>LOQ	Fischprobe LfU (ng/g)
PFCA							
PFBA	0,16	0,16	0,16	0,16	-	1	ND
PFPeA	24,12	0,24	48,00	24,12	140	2	ND
PFHxA	2,15	0,09	3,90	2,07	75	4	ND
PFHpA	1,00	0,80	2,05	1,28	52	3	ND
PFOA	0,39	0,09	33,00	3,80	270	10	ND
PFNA	0,60	0,23	6,75	1,23	132	19	0,6
PFDA	2,69	0,66	26,98	4,04	127	24	2,1
PFuDA	1,40	0,38	4,70	1,73	65	19	1,1
PFDoA	0,30	0,20	5,30	1,05	149	13	0,2
PFTTrDA	0,39	0,10	2,16	0,73	114	5	NA
PFTeDA	0,08	0,08	0,08	0,08	-	1	NA
PFHxDA		0,00	0,00	-	-	0	NA
PFODA		0,00	0,00	-	-	0	NA
PFAS							
PFBS	0,10	0,00	0,00	0,10	141	2	ND
PFHxS	0,11	0,00	5,10	0,89	210	7	ND
PFOS	60,40	2,48	109,57	60,31	40	27	90,3
PFDS	0,29	0,14	5,35	1,93	154	3	NA
Andere PFCs optional							
PFOSA	1,60	0,88	3,60	1,80	55	8	ND

NA = Nicht untersucht
 ND = nicht nachweisbar

Tab. 19: 3^{rd} Fluoros Intercalibration 2009 – Ergebnisse Standardlösung

PFT	Median Standardlösung (ng/ml)	Min	Max	Mittelwert	Theoretischer Wert	RSD	n>LOQ	Standardlösung Ergebnis LfU (ng/ml)
PFCA								
PFBA	58,91	22,99	95,30	58,11	60,0	26	19	69,5
PFPeA	28,60	12,90	46,70	29,43	30,0	26	23	25,2
PFHxA	39,10	23,00	233,0	45,66	40,0	81	29	34,8
PFHpA	24,95	15,50	39,80	25,02	25,0	20	26	26
PFOA	73,01	48,09	411,0	81,77	70,0	72	35	60,5
PFNA	40,71	25,40	106,0	43,34	40,0	32	28	45,5
PFDA	30,05	6,70	258,0	38,33	30,0	111	30	31
PFUdA	20,33	7,30	245,0	30,38	20,0	149	25	20
PFDoA	20,20	6,30	285,0	30,86	20,0	176	24	22
PFTrDA	19,40	6,40	175,0	34,23	20,0	154	11	NA
PFTeDA	20,19	9,67	42,28	20,41	20,0	46	10	NA
PFHxDA	23,00	23,00	23,00	23,00	20,0	-	1	NA
PFODA	22,00	22,00	22,00	22,00	20,0	-	1	NA
PFAS								
PFBS	36,00	17,70	77,00	37,65	40,0	31	26	39,5
PFHxS	28,60	11,60	65,00	29,19	30,0	33	27	34,5
PFOS	57,00	25,77	178,0	62,07	60,0	39	35	68,5
PFDS	18,90	3,00	43,15	21,48	20,0	47	12	NA

NA = Nicht untersucht
 ND = nicht nachweisbar

3.4.2.3 5-Länder-Ringversuch 2009 – Klärschlamm auf PFOA und PFOS

Im Mai 2009 wurden von der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt (LUF) Speyer im Rahmen des sog. 5-Länder-Ringversuchs auch zwei Klärschlammproben zur Untersuchung auf PFOS und PFOA versandt. Bei den beiden Proben handelte es sich um belastete, nicht zusätzlich aufgestockte Klärschlämme.

Bei der Methodenentwicklung wurden verschiedene Bedingungen bezüglich der Temperatur bei der Ultraschallextraktion sowie des pH-Wertes des mit Wasser verdünnten Extraktes getestet. Als Festphasenmaterial wurde Oasis Wax eingesetzt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die besten Wiederfindungsraten bei höherer Extraktionstemperatur und mit einem nicht veränderten pH-Wert (ca. 5) erhalten wurden (Tab. 20 und Tab. 21). Bei den beiden Ringversuchsproben wurde für PFOS eine niedrige, dafür aber konstante Wiederfindungsrate von 16 % ermittelt, während bis auf den Parameter PFNA alle Wiederfindungsraten deutlich über 50 % lagen.

Die um Wiederfindungsraten korrigierten Ergebnisse führten zum Bestehen des Ringversuchs. Das PFOS-Ergebnis lag jeweils etwas höher als der Mittelwert der Teilnehmer. Der PFOA-Wert von Probe D war sehr gut, während in Probe C der PFOA-Gehalt unter der Bestimmungsgrenze lag (Tab. 22).

Tab. 20: Wiederfindungsraten (WFR) in %, Klärschlammprobe C, n = 3

WFR	MPFBA	MPFHxA	MPFHxS	MPFOA	MPFNA	MPFOS	MPFDA	MPFUdA	MPFDoA
pH ca. 5, nicht gewechselt, US bei Raumtemperatur	80	79	80	107	40	16	93	118	165
pH ca. 5, nicht gewechselt, US bei 40°C	90	88	91	119	40	16	104	123	182
pH ca. 9, gewechselt mit Ammoniak Lösung, US bei 40°C	4	68	80	109	38	16	99	125	186

Erläuterung: US = Ultraschallextraktion

Tab. 21: Wiederfindungsraten (WFR) in %, Klärschlammprobe D, n = 3

WFR	MPFBA	MPFHxA	MPFHxS	MPFOA	MPFNA	MPFOS	MPFDA	MPFdA	MPFDoA
pH ca. 5, nicht gewechselt, US bei Raumtemperatur	71	74	56	69	37	15	68	83	123
pH ca. 5, nicht gewechselt, US bei 40°C	67	76	58	71	34	16	64	83	123
pH ca. 9, gewechselt mit Ammoniak Lösung, US bei 40°C	4	66	54	69	33	15	58	79	113

Erläuterung: US = Ultraschallextraktion; M = ¹³C- markierte PFT

Tab. 22: 5-Länder-Ringversuch Klärschlamm 2009 - Ergebnisse des LfU für PFOA und PFOS

	Gehalte in mg/kg TS*			
	Analyse 1	Analyse 2	Mittelwert Teilnehmer	Standardabweichung Teilnehmer
Probe C				
PFOA	<0,01	<0,01	0,009	0,004
PFOS	12,476	12,894	9,970	4,017
Probe D				
PFOA	0,085	0,086	0,089	0,020
PFOS	9,865	9,206	7,027	2,790

*TS – Trockenmasse

3.4.2.4 Validierungsringversuch zur DIN 38414-14 (PFC in Boden, Klärschlamm und Futtermitteln)

Der Validierungsringversuch wurde im Zeitraum vom 06.01.2011 bis 28.01.2011 arbeitskreisintern mit 4 Proben durchgeführt:

Probe 1: Standardlösung in Methanol

Probe 2: Klärschlamm (Mischung aus zwei belasteten Klärschlämmen kommunaler Prägung aus NRW, 28 % TOC)

Probe 3: Boden (Mischung aus zwei Ackerböden belasteter Flächen aus NRW, 2,5 % TOC)

Probe 4: Futtermittel (Grassilage; Material wurde vom Landesbetrieb Hessisches Landeslabor zur Verfügung gestellt, 45 % TOC)

In jeder Probe waren die folgenden Verbindungen mit jeweils 4 parallelen Messungen bzw. Analysen quantitativ zu bestimmen:

Perfluorbutansäure (PFBA), Perfluorpentansäure (PFPeA), Perfluorhexansäure (PFHxA), Perfluorheptansäure (PFHpA), Perfluoroctansäure (PFOA), Perfluornonansäure (PFNA), Perfluordecansäure (PFDA), Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS), Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)

An der Untersuchung haben 20 Laboratorien teilgenommen und Ergebnisse abgegeben. Die Anwendungsbereiche Gewässersediment und Kompost wurden nicht in den Ringversuch einbezogen, da kein geeignetes Probenmaterial zur Verfügung stand und von einer Aufstockung abgesehen wurde.

Abb. 14 zeigt die von den einzelnen Laboratorien ermittelten Wiederfindungsraten der verwendeten internen Standardsubstanzen für die Proben 1-4. Nach der Norm müssen die Wiederfindungsraten bei der Untersuchung von Proben in einem Bereich von 50 % - 150 % liegen. Das LfU (Labornummer 10) konnte bei allen Messungen gute Wiederfindungen erzielen und so die Vorgabe der Norm erfüllen.

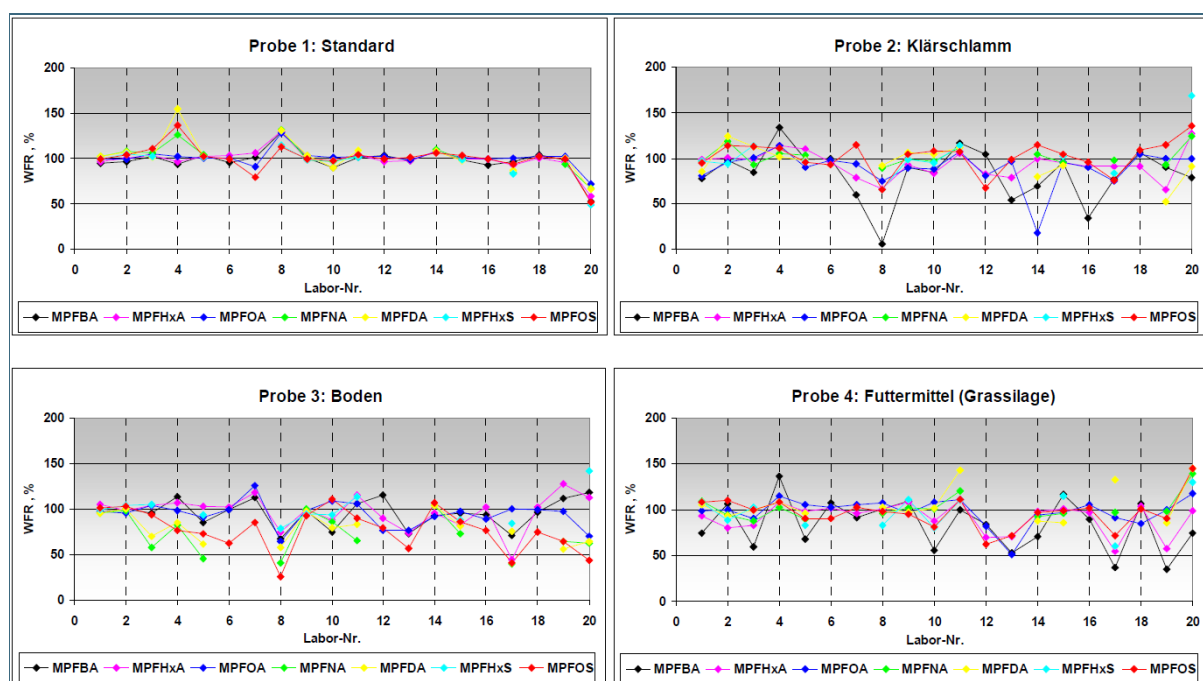


Abb. 14: Ringversuch DIN 38414-14: Wiederfindungsraten (WFR) der internen Standards (Grafik: R. Reupert, LANUV NRW, [50])
LfU = Labor Nr. 10

Durch Messung der Standardlösung (Probe 1) mit bekannter Konzentration wurde die Qualität der HPLC-MS/MS-Messung der Teilnehmer überprüft. Gemittelt über alle Labore (ohne Ausreißer) lag die Wiederfindungsrate zwischen 87,0 % (PFHpA) und 99,5 % (PFNA). Der Ausreißeranteil lag dabei je nach Analyt bei 0 bis 10 %, die Werte des LfU wurden jedoch alle in die Auswertung miteinbezogen. Das LfU konnte für alle Analyten ebenfalls Wiederfindungen zwischen 88,8 % (PFPeA) und 102 %

(PFHxA) erzielen, wobei die einzelnen Werte sehr gut mit den mittleren Wiederfindungen aller Labore übereinstimmen (vgl. Tab. 23).

Die ermittelten Vergleichsvariationskoeffizienten für die HPLC-MS/MS-Messung liegen in einem Bereich von 10,5 % (PFBA) – 20,6 % (PFOS). Bis auf PFOS liegen die Werte unter 15 % und sind für die LC-MS typisch und akzeptabel (Tab. 46 im Anhang). Zu hoch fällt mit 20,6 % lediglich der Wert für PFOS aus. Das lässt sich auf den Anteil an verzweigten PFOS-Isomeren in der als Probe 1 verwendeten Standardlösung zurückführen, da diese andere Responsefaktoren aufweisen als das zur Kalibrierung verwendete lineare PFOS [51]. Diese Abweichung der Responsefaktoren ist nicht bei jedem Messgerät gleich, weshalb sich der höhere Variationskoeffizient im Ringversuch ergibt. Die vom LfU ermittelte Wiederfindung für PFOS in der Probe 1 von 97,2 % zeigt, dass der Fehler durch die verzweigten Isomere am verwendeten Messgerät nur gering ist.

Tab. 23: Ergebnisse der Messung der Standardlösung (Probe 1), Vergleich der Mittelwerte aller Labore (Quelle: R. Reupert, LANUV NRW, [50]) mit dem LfU-Ergebnis

Substanz	Sollwert [ng/ml]	Anzahl der Labore	Gesamtmittelwert [ng/ml]	Mittelwert Wiederfindungsrate	Mittelwert LfU [ng/ml]	Wiederfindungsrate LfU [%]
PFBA	100	19	91.6	91.6	95.2	95.2
PFPeA	101	19	88.7	87.9	89.7	88.8
PFHxA	102	18	98.6	96.7	104	102
PFHpA	102	20	88.7	87	101	99.4
PFOA	101	19	94.5	93.6	97.9	97.0
PFNA	99.4	18	98.9	99.5	95.5	96.1
PFDA	102	17	95.9	94	106	104
PFBS	99.6	19	96.1	96.5	104	105
PFHxS	100	19	100	100	95.8	95.8
PFOS	99.6	18	96.3	96.7	96.8	97.2

Insgesamt gesehen fallen die mit Probe 1 bestimmten Vergleichsvariationskoeffizienten für die HPLC-MS/MS-Messung (Abb. 15) etwas höher aus als bei dem im Januar 2010 durchgeführten Ringversuch zu DIN 38402-42 (PFC in Wasserproben, vgl. dazu Kap. 3.3.1, S. 41). Das dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die im Ringversuch zu den Feststoffproben verwendete Standardlösung für Probe 1 aus einer anderen Quelle stammt als die in den meisten Fällen verwendeten Lösungen für die Kalibrierung.

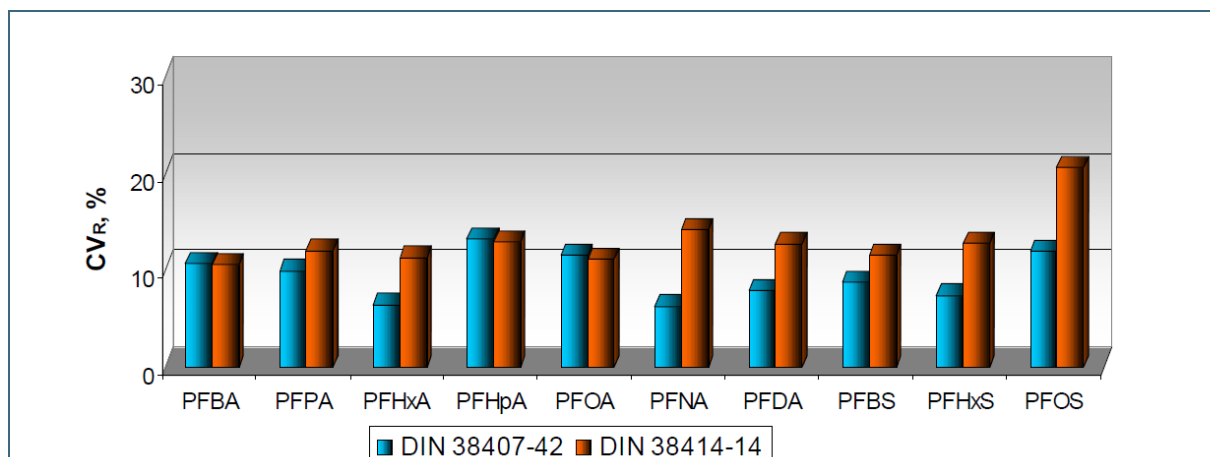


Abb. 15: Vergleich der ermittelten Variationskoeffizienten in den Validierungsringversuchen zu DIN 38407-42 und DIN 38414-14 (Grafik: R. Reupert, LANUV NRW, [50])

Ein Vergleich der Mittelwerte der Ergebnisse aller berücksichtigten Labore mit den Ergebnissen des LfU zeigt, dass vor allem die Ergebnisse bei der Matrix Klärschlamm sehr gut übereinstimmen (vgl. Tab. 24). Aber auch die Ergebnisse des LfU bei Boden und Grassilage liegen in einem akzeptablen m Bereich. So wurden fast alle Werte des LfU bei der Auswertung des Ringversuches berücksichtigt. Lediglich die PFBA-Werte bei der Matrix Klärschlamm wurden als Ausreißer Typ A eingestuft, da eine der vier Bestimmungen als einzelner laborinterner Ausreißer anzusehen ist. Die anderen drei Werte stimmten aber auch hier gut mit dem Mittelwert aller Labore überein.

Tab. 24: Ergebnisse der verschiedenen Matrixproben: Vergleich der Ergebnisse des LfU mit dem Mittelwert aller Labore (Quelle: R. Reupert, LANUV NRW, [50])

Substanz	Anzahl der Labore (ohne Ausreißer)	Mittelwert aller Ergebnisse in µg/kg TS	Vergleichs- variations- koeffizient in %	Mittelwert Ergebnisse LfU (n=4) in µg/kg TS
Matrix Klärschlamm (Probe 2)				
PFBA	15	65,7	10,4	65,9 *
PFPeA	20	39,6	21,4	40,1
PFHxA	20	115	11,8	113
PFHpA	19	70	18,6	75,7
PFOA	18	535	12,6	527
PFNA	20	111	17,7	105
PFDA	19	727	14,4	804
PFOS	20	275	15,3	287
Matrix Boden (Probe 3)				
PFBA	19	198	14,1	215
PFPeA	19	50,9	11	60,4
PFHxA	19	73,7	20,7	96,5
PFHpA	17	126	22,5	177
PFOA	18	1357	34,7	1880
PFNA	10	10,7	20,9	13,0
PFDA	17	25	22,2	29,2
PFOS	17	4050	14,2	4080
PFBA	19	198	14,1	215
Matrix Grassilage (Probe 4)				
PFBA	17	175	16,8	228
PFPeA	20	67,9	23,1	88,1
PFHxA	20	59,3	18,2	69,4
PFHpA	19	19,4	22,8	25,8
PFOA	18	74	14,8	78,1
PFBS	18	104	18,4	67,9
PFHxS	20	190	17,5	164
PFOS	20	320	18,9	322

* Mittelwert aus drei Messungen (einzelner laborinterner Ausreißer nicht berücksichtigt)

Die im Ringversuch ermittelten Verfahrenkenndaten zu den drei Matrices Klärschlamm, Boden und Grassilage sind im Anhang in Tab. 47 bis Tab. 49 dargestellt.

Die Kenndaten für die Matrices zeigen insgesamt ein sehr zufriedenstellendes Ergebnis. Die Variationskoeffizienten liegen alle im Bereich bis ca. 20 %. Lediglich bei der Matrix Boden (Probe 2) fällt ein vergleichsweise hoher Variationskoeffizient für PFOA auf (34,7 %, vgl. Tab. 48 im Anhang). So liegt auch der Wert des LfU mit 1880 µg/kg TS deutlich über dem Mittelwert von 1357 µg/kg TS. Es lässt sich aber ein Zusammenhang zur Homogenität des Probenmaterials feststellen. Die Homogenität wurde für alle Materialien mit einer Sechsfachbestimmung überprüft, wobei für alle Analyten in allen Matrices in der Regel eine Standardabweichung von unter 5 % erreicht wurde. Lediglich beim PFOA in der Bodenprobe betrug die Standardabweichung ca. 20 %, so dass der hohe Variationskoeffizient bei den Verfahrenskennwerten auf eine gewisse Inhomogenität der Probe zurückzuführen ist.

3.4.3 Untersuchung von Klärschlamm-Trocknungsprodukten

Es wurde eine Untersuchung bezüglich der PFT-Gehalte von unterschiedlich getrocknetem Klärschlamm durchgeführt, um einen möglichen Verlust bei der Klärschlamm-trocknung zu untersuchen. Als Probenmaterial stand ein mit PFOS und PFBS belasteter Klärschlamm der Kläranlage Hutthurm zur Verfügung. Die Trocknung erfolgte bei 30, 60, 80 und 105 °C bzw. bei 60 °C im Umluftbetrieb. Es zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der PFOS-Konzentration von der Trocknungstemperatur. So konnten in der bei 105 °C getrockneten Probe nur noch 62 % des Ausgangsgehalts an PFOS nachgewiesen werden. Für PFBS lässt sich diese Tendenz ebenfalls feststellen. Die Trocknung im Umluftbetrieb bei 60 °C ergab höhere Verluste als die einfache Trocknung bei 60 °C (Tab. 25). Die Ergebnisse bestätigen eine messbare Flüchtigkeit von PFT, die zu einer ubiquitären Verteilung dieser Stoffe in der Umwelt beiträgt. Die Konzentrationen der zusätzlich identifizierten PFT liegen so nahe an der Bestimmungsgrenze, dass kein eindeutiger Trend zu erkennen ist.

Im LfU-Labor werden Feststoffproben immer gefriergetrocknet, um mögliche PFT-Verluste so gering wie möglich zu halten.

Tab. 25: PFT-Gehalte in Klärschlamm-Trockenprodukten

Probenmaterial	KS 1, original, gefriergetrocknet [µg/kg TM]	KS1, getrocknet bei 105 °C [µg/kg TM]	KS1, getrocknet bei 80 °C [µg/kg TM]	KS1, getrocknet bei 60 °C [µg/kg TM]	KS1, getrocknet bei 30 °C [µg/kg TM]	KS1, getrocknet im Umluftbetrieb bei 60 °C [µg/kg TM]
PFBA	nn	nn	nn	nn	nn	nn
PFPeA	<0,5	1,4	2,3	1,5	4,4	0,8
PFBS	4,7	2,7	3,6	4,2	4,5	4,0
PFHxA	<0,5	1,5	1,7	1,3	1,3	0,5
PFHpA	nn	nn	nn	<0,5	<0,5	nn
PFHxS	nn	nn	nn	nn	nn	nn
PFOA	0,5	0,5	0,6	0,7	1,7	<0,5
PFNA	0,6	0,5	0,6	0,5	0,6	<0,5
PFOS	1980	1230	1510	1690	1900	1430
PFOSA	nn	nn	nn	nn	nn	nn
PFDA	2,9	1,8	1	2,1	3,1	2,1
PFUdA	1,4	1,1	1,9	1,1	1,5	1,2
PFDoA	2,9	1,3	1,4	1,7	1,8	1,6
Bestimmungsgrenze [µg/kg TM]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
extrahierte Masse [g]	2	2	2	2	2	2

Vergleicht man die Wiederfindungsraten (WFR) für PFT in den Klärschlamm-Trocknungsprodukten (Tab. 26) und den Klärschlammproben des 5-Länder-Ringversuchs (Tab. 20 und Tab. 21), ist festzustellen, dass trotz gleicher Probenvorbereitung deutliche Unterschiede vorliegen. Die WFR für PFOS in Klärschlammproben des 5-Länder-Ringversuchs lagen nur bei 16 %, in Klärschlamm-Trockenprodukten jedoch bei 54 %. Die WFR für PFBA war auch deutlich niedriger im Fall von Klärschlamm-Trockenprodukten. Die Ergebnisse zeigen, dass viele Faktoren die WFR von PFT in der Probe beeinflussen können. Zu diesen Faktoren gehören z. B. die Entstehung der Probe, Matrixeinflüsse, Lagerung etc. Gemäß Norm dürfen PFT nur quantifiziert werden, wenn die WFR über 50 % liegen, wobei die Kontrolle über die zugesetzten internen Standardverbindungen erfolgt.

ISTD	WFR [%]
MPFBA	20
MPFHxA	106
MPFHxS	110
MPFOA	102
MPFNA	79
MPFOS	54
MPFDA	70
MPFUdA	55
MPFDoA	50

Tab. 26:
WFR in % für Klärschlamm-Trockenprodukte, SPE mit Oasis Wax (n = 3)

3.4.4 Untersuchung von Sielhautproben

Zur Ursachenermittlung bei erhöhten PFT-Werten in Klärschlämmen können einzelne Abwasserstränge eines Kanalsystems mit Hilfe von Sielhautproben untersucht werden. Das LfU hat dies bei den Kläranlagen Inzell sowie Rosenheim erstmals mit Hilfe von Kunststoff-Streifen durchgeführt, die für ca. zwei Monate in die Abwasserteilströme eingebracht wurden. Der Zeitraum der Probenahme vom 31.03.09 bis 22.06.09 war vergleichsweise lang, da sich durch geringe Durchflussmengen und wenig organischer Fracht nur langsam Biofilm auf den Streifen gebildet hatte. Die Probenahmestellen wurden so ausgewählt, dass mit möglichst wenig Proben alle Bereiche des Kanalnetzes abgedeckt waren und bei positiven Werten eine grobe Zuordnung der Quelle erfolgen konnte.

Die einzelnen Sielhautproben zeigten bei identischer Probenvorbereitung (Gefriertrocknung, Ultraschallextraktion mit Methanol) sehr unterschiedliche Wiederfindungsraten (ab 2 % für ¹³C-markierte PFBA und PFHxA bis 111 % für PFOS und PFDA). Die unterschiedliche Abwasserzusammensetzung in den einzelnen Teilsträngen führt offensichtlich zu nicht vergleichbaren Probenmatrices. Die schlechtesten Wiederfindungsraten wurden im Kanal 139/Inzell gefunden, während die Analytik bei Kanal 291/Inzell und im Ablauf der KA Rosenheim nicht gestört war.

Tab. 27: PFT-Konzentrationen in Sielhautproben

Herkunft / PN-Ort	KA Inzell Kanal 139 [µg/kg]	KA Inzell Kanal 290 [µg/kg]	KA Inzell Kanal 291 [µg/kg]	KA Inzell Kanal 419 [µg/kg]	KA Inzell Kanal 837 [µg/kg]	KA Inzell Kanal 87i [µg/kg]	KA Inzell Kanal 99 [µg/kg]	KA Rosenheim Ablauf Kathrein [µg/kg]	KA Rosenheim Zulauf KA [µg/kg]	Blindwert Kanalband in Wasser [µg/kg]
PFBA	3,3	nn*	1,6	nn	8,8	nn	nn	0,9	<0,71	nn
PFPeA	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
PFBS	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
PFHxA	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
PFHpA	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
PFHxS	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
PFOA	nn	<0,5	<1,3	0,5	0,5	<0,5	0,7	nn	nn	nn
PFNA	<0,5	<0,5	<1,3	<0,5	nn	<0,5	0,9	<0,5	<0,71	nn
PFOS	nn	0,9	nn	nn	nn	2,2	9,1	1,9	nn	nn
PFOSA	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
PFDA	<0,5	<0,5	<1,3	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,1	nn
PFUdA	<0,5	0,7	<1,3	<0,5	nn	0,8	3,8	0,6	<0,71	nn
PFDoA	1,4	1,8	1,8	<0,5	nn	1,1	3,2	2,4	0,71	nn
BG** [µg/kg bzw µg/L für Blindwert],	0,5	0,5	1,3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,71	0,0022
extrahierte Masse [g]	2	2	0,75	2	2	2	2	2	1,4	465

*nn = nicht nachweisbar; ** BG = Bestimmungsgrenze

Die Einzelergebnisse zeigen einen relativ größeren Anteil von langkettigen PFT wie PFDoA, PFUdA und PFDA in den Sielhautproben, was auf Grund der besseren Adsorptionsfähigkeit der längerkettigen Substanzen plausibel ist. Auch PFOA, PFNA und PFOS reichern sich im Aufwuchs noch an, so dass sich Sielhäute als für den Untersuchungszweck grundsätzlich geeignet erwiesen. Die höchste Konzentration wurde für PFOS in Kanal 99/Inzell mit 9,1 µg/kg TM bestimmt (Tab. 27).

Mit den erhaltenen Ergebnissen kann die Quellensuche nun in den belasteten Teilnetzen fortgeführt werden. Allerdings wird (auf Grund der insbesondere für die kürzerkettigen PFT schlechten WDF) alternativ zu den Kunststoff-Streifen als Aufwuchsträger in einem Folgeprojekt der Einsatz von Aktivkohle als Adsorbens in Abwässern getestet.

3.4.5 Untersuchung von biogenen Abfällen

Die Verwertung von biogenen Abfällen gewinnt immer mehr an Bedeutung. Die Abfälle werden kompostiert oder vergoren. Neben der Energiegewinnung werden die Vergärungsrückstände und Komposte als Dünger für die Landwirtschaft und als Substrat für den Landschaftsbau verwendet. Damit es durch diese Materialien nicht zu einem unerwünschten Eintrag von Schwermetallen und organischen Schadstoffen in Böden kommt, werden die Produkte regelmäßig von Fachverbänden untersucht.

Das LfU untersucht im dreijährigen Rhythmus Komposte und Vergärungsrückstände auf Rückstände von Spurenstoffen. Neben Komposten aus bayerischen Bioabfall- und Grüngutkompostieranlagen wurden 2009 auch Gärrückstände aus Bioabfallvergärungsanlagen und landwirtschaftlichen Biogasanlagen untersucht.

Im Jahr 2006 wurden erstmals einzelne Proben aus diesem Untersuchungsprogramm auf PFOA und PFOS untersucht, wobei hier die Analytik noch an ein externes Labor vergeben wurde. In der Untersuchungsreihe von 2009 wurden jedoch alle 40 Proben mit der im Rahmen dieses Projektes entwickelten Methode auf die zehn wichtigsten Perfluortenside untersucht. Diese 40 Proben stammen aus 38 verschiedenen Anlagen, von denen zwei doppelt beprobt wurden [52].

Die Ergebnisse der Komposte sind in Abb. 16 (Bioabfallkompost, BAK) und Abb. 17 (Grüngutkompost, GGK) graphisch dargestellt. Die Proben BAK 7 und BAK 14 stammten dabei aus derselben Anlage. In allen Bioabfallkomposten konnten Perfluortensidrückstände nachgewiesen werden, wobei die Gehalte in der Summe zwischen 0,6 und knapp 40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM lagen. Neben PFOA, das in allen Proben nachgewiesen wurde, waren vor allem PFOS und PFHxA enthalten. Hohe Gehalte an PFOS im Kompost lassen vermuten, dass ein hoher Anteil an tierischen Bioabfällen verwertet wurde, da sich in pflanzlichem Material eher PFOA anreichert [24], während in tierischen Organismen PFOS eine deutlich höhere Halbwertszeit als PFOA aufweist.

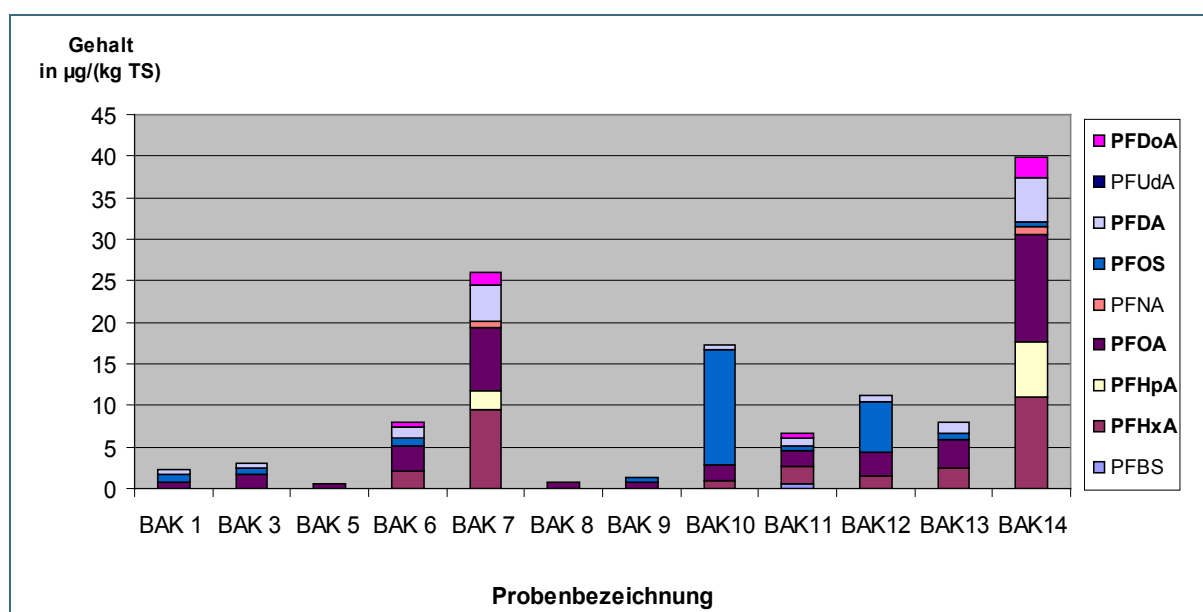


Abb. 16: Gehalte an Perfluortensiden in Bioabfall-Kompost (BAK)

Bei den Grüngutkomposten konnte ebenfalls in allen zwölf Proben Perfluortenside nachgewiesen werden, jedoch lagen die Gehalte an PFOA und PFOS bzw. PFDA bei vier Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze. Diese Proben sind daher nicht in Abb. 17 berücksichtigt. Die Gesamtbelastung war mit bis zu 3,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM bei den untersuchten Proben jedoch bis auf einen Ausreisser mit 49,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM deutlich geringer als bei den Bioabfallkomposten. Wie bei rein pflanzlichem Material zu erwarten sind nur geringe Gehalte an PFOS nachgewiesen worden.

Keine der untersuchten Kompostproben überschreitet den in der Düngemittelverordnung genannten Grenzwert von 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM für die Summe von PFOA und PFOS.

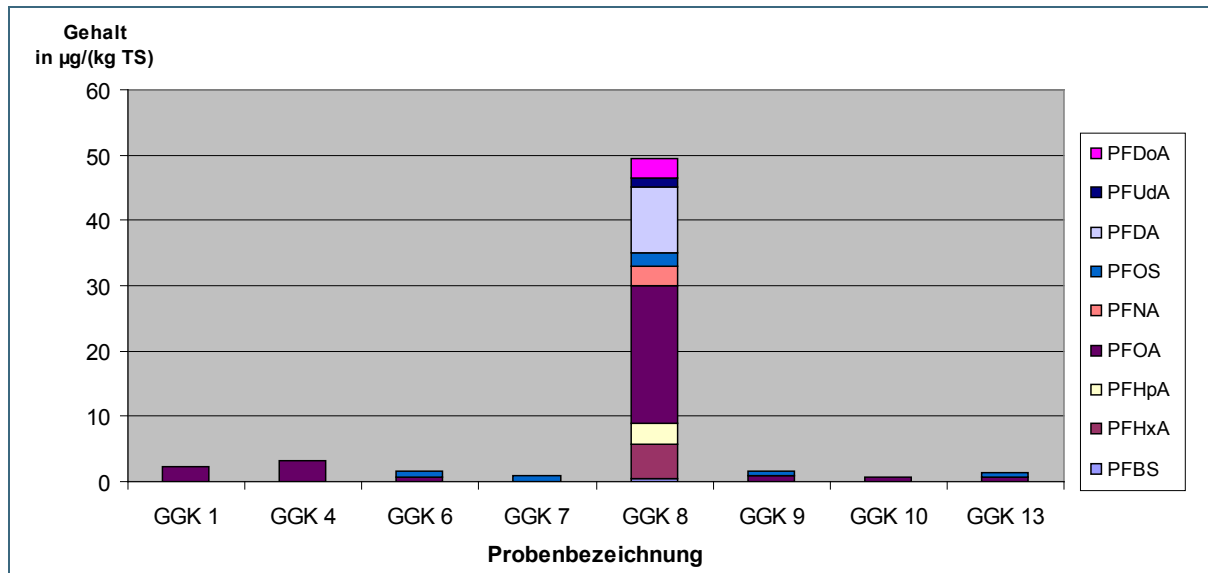


Abb. 17: Gehalte an Perfluortensiden in Grüngut-Kompost (GGK)

Bei den Gärrückständen stammten acht Proben aus Bioabfallvergärungsanlagen, davon sechs feste und zwei flüssige Proben. Zusätzlich wurden acht flüssige Gärreste aus landwirtschaftlichen Biogasanlagen untersucht. Für die Analyse wurden alle Proben gefriergetrocknet und das Ergebnis wie bei den Kompostproben in $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM angegeben. Die Trockensubstanzgehalte lagen bei den festen Proben zwischen rund 30 und 70 % während die flüssigen Proben mit zwei Ausnahmen nur 5 bis 8 % Trockenmasse (TM), maximal 20 % TM aufwiesen. Bezogen auf das Gesamtgewicht der Proben liegen die Gehalte bei den flüssigen Proben daher um ca. eine Größenordnung niedriger als bei den festen Proben.

Die Ergebnisse von fünf der sechs festen Vergärungsrückstände sind in Abb. 18 dargestellt. In der sechsten Probe (VR 4) konnten zwar PFBS, PFOA, PFNA, PFOS und PFDA nachgewiesen werden, jedoch lagen die Gehalte jeweils unterhalb der Bestimmungsgrenze von $0,5 \mu\text{g}/\text{kg}$ TM, weshalb sie nicht in der Abbildung berücksichtigt wurde.

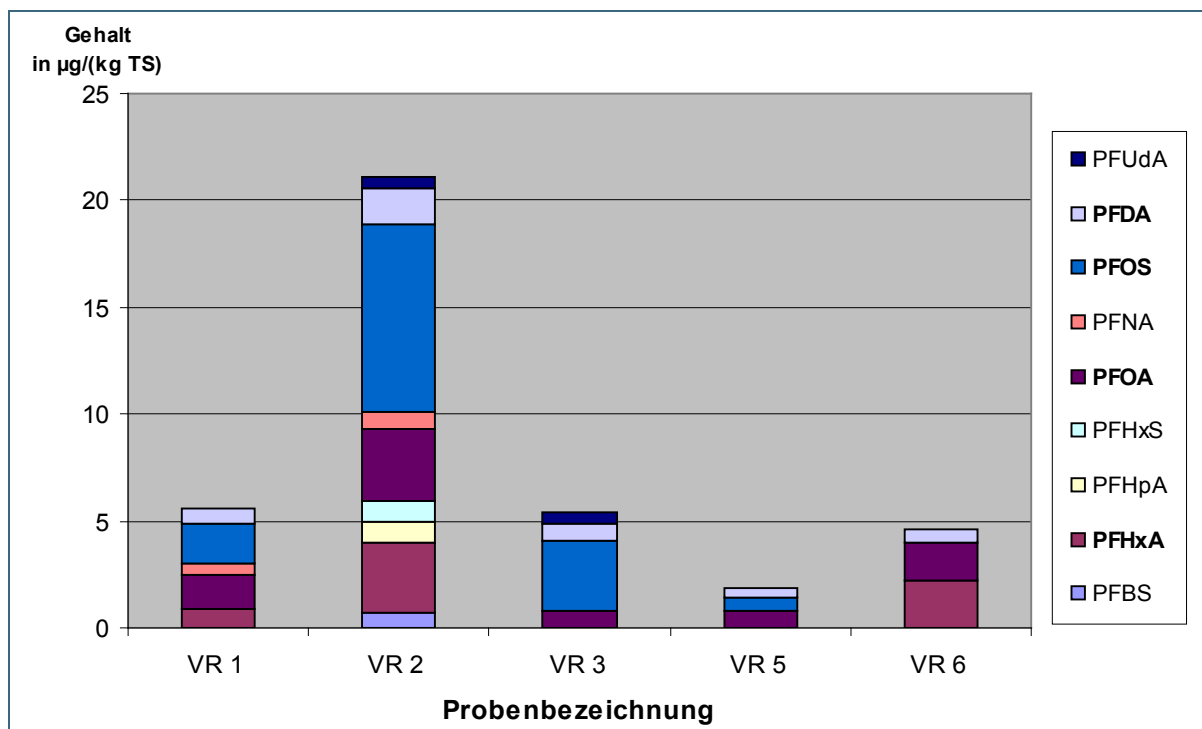


Abb. 18: Gehalte an Perfluortensiden in festen Vergärungsrückständen (VR) aus Bioabfallvergärungsanlagen

Die Extrakte der Trockensubstanz der flüssigen Gärreste zeigten eine hohe Matrixbelastung, so dass hier die eingesetzte Probenmenge von zwei auf ein Gramm reduziert werden musste. Das führte zu einer um den Faktor zwei erhöhten Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg TM. Eine Biogasanlagen-Probe zeigte trotz reduzierter Einwaage eine so hohe Matrixbelastung dass sie nicht ausgewertet werden konnte. Bei den anderen sieben Proben konnte nur PFHxA nicht ausgewertet werden, da die Wiederfindung des entsprechenden internen Standards zu niedrig war.

Bei zwei Proben aus Biogasanlagen konnten keine Perfluortenside nachgewiesen werden. Die quantitativen Ergebnisse der übrigen sieben Proben sind in Abb. 19 zu sehen. In den beiden Proben aus den Biobfallvergärungsanlagen (VG 1 und 2 in Abb. 19) wurden PFOA, PFOS und PFDA in niedrigen einstelligen Werten nachgewiesen, so dass die Summe der quantifizierten Verbindungen bei unter 10 µg/kg TM und damit weit unter dem Grenzwert der Düngemittelverordnung lag. PFNA lag jeweils unter der Bestimmungsgrenze. In den Proben aus den landwirtschaftlichen Biogasanlagen („BG“) konnten nur PFOA und PFNA quantitativ nachgewiesen werden, in Probe BG6 waren zusätzlich PFOS, PFDA und PFDoA unterhalb der Bestimmungsgrenze nachweisbar. Eine Biogasanlage, die hauptsächlich Schweinegülle als Rohstoff einsetzt, wies mit über 30 µg/kg TM hohe PFOA-Werte auf (BG 3).

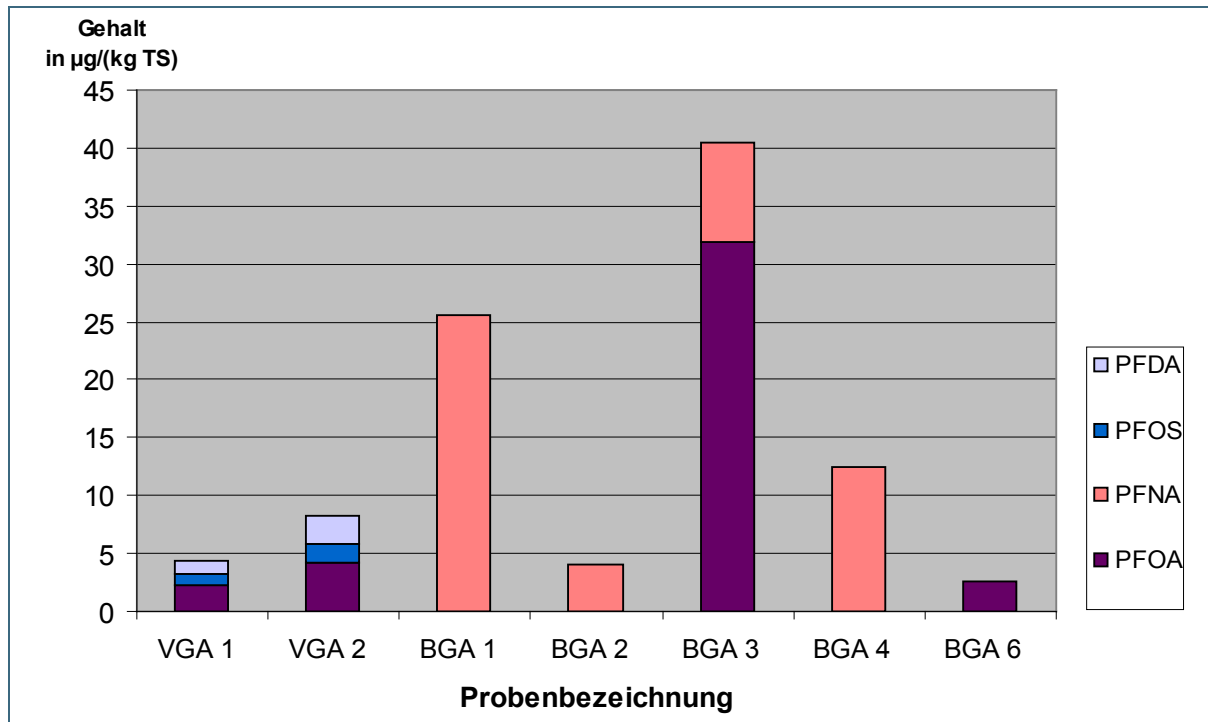


Abb. 19: Perfluortenside in flüssigen Gärrestproben aus Vergärungs- (VGA) und Biogasanlagen (BGA)

3.4.6 Untersuchung von Fischorganen

3.4.6.1 Wiederfindungsraten in verschiedenen Geweben der Regenbogenforellen

Das LfU-Referat 78 führte im Jahr 2008 einen 28-tägigen Expositionsversuch mit Regenbogenforellen für einen polyfluorierten PFOA-Ersatzstoff durch. In diesem Zusammenhang mussten folgende Organe der Versuchsfische auf Rückstände untersucht werden: Muskulatur, Leber, Nieren, Blut und Kiemen.

Die bereits für Muskulatur und Leber entwickelte Analytik wurde auf die Matrices Nieren und Kiemen übertragen und validiert. Für die Untersuchung von Blut wurde auf ein Verfahren des Bayerischen Landesamtes für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (Fällung der Proteine durch Acetonitril, direkte Messung aus dem Überstand der Zentrifugation) zurückgegriffen.

Zusammen mit dem PFOA-Ersatzstoff wurden jeweils vor der Extraktion die zugesetzten ^{13}C -markierten PFHxS, PFOS, PFOA und PFNA bei insgesamt 64 Einzelproben über das Gesamtverfahren bestimmt, sodass statistisch abgesicherte Daten zu durchschnittlichen Wiederfindungsraten und damit zur Zuverlässigkeit des Verfahrens vorliegen (s. Tab. 28 und Abb. 20). Die Ergebnisse für den PFOA-Ersatzstoff werden gesondert veröffentlicht.

Tab. 28: Mittlere Wiederfindungsraten für ausgewählte PFT in Fischorganen

		PFHxS	PFOA	PFNA	PFOS
Muskulatur (n=11)	Mittelwert	73	84	86	56
	Standardabw.	10	13	11	19
	VK	14%	15%	13%	34%
Leber (n=13)	Mittelwert	69	63	53	43
	Standardabw.	15	15	18	17
	VK	22%	24%	34%	40%
Kieme (n=13)	Mittelwert	75	67	83	79
	Standardabw.	11	10	15	13
	VK	15%	15%	18%	16%
Niere (n=13)	Mittelwert	61	52	66	66
	Standardabw.	14	15	21	17
	VK	23%	29%	32%	26%
Blut (n=17)	Mittelwert	65	54	56	51
	Standardabw.	5	5	6	6
	VK	8%	9%	11%	12%

In der Regel zeigt PFOS im Vergleich zu den anderen PFT die geringsten Wiederfindungsraten sowie die größten Variationskoeffizienten. Dies wurde bereits auch bei früheren Untersuchungen festgestellt.

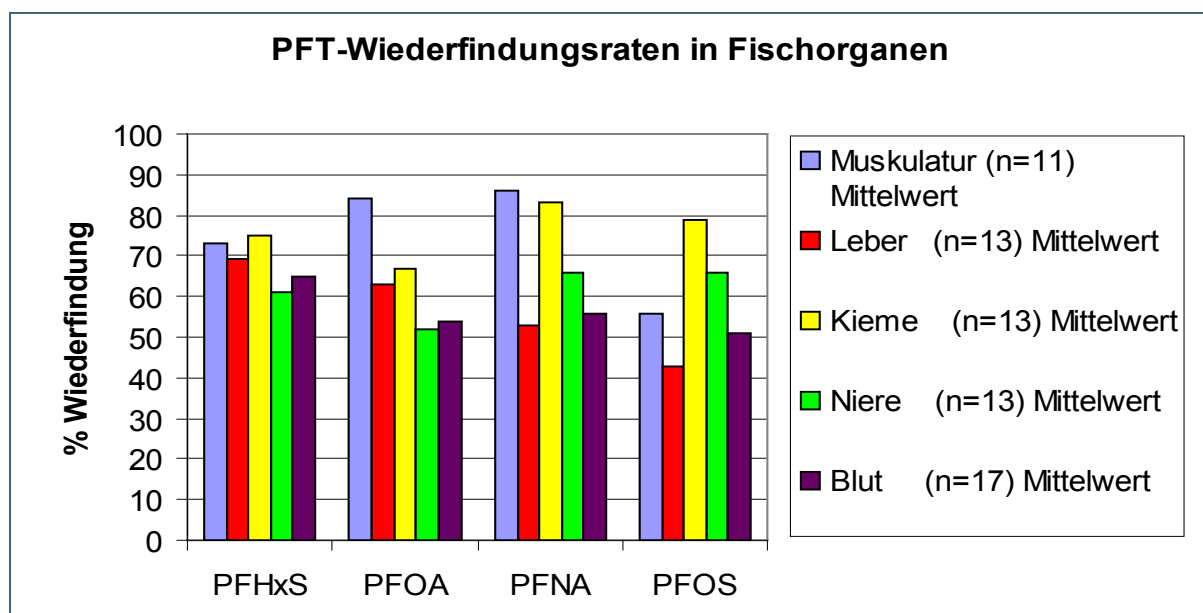


Abb. 20: Mittlere PFT-Wiederfindungsraten in Fischorganen

3.4.6.2 Untersuchung von Akkumulationskarpfen 2008 und 2010

Aufgrund der erhöhten PFC-Werte in Klärschlammproben wurden bereits im Herbst 2008 Karpfen aus Bioakkumulationsteichen von insgesamt 36 kommunalen und 6 industriellen Kläranlagen entnommen und Muskel- und Leberproben auf PFC-Rückstände untersucht. Diese Bioakkumulationsteiche dienen der Überwachung von Stoffen, die im gereinigten Abwasser i.d.R. nur in sehr niedrigen Konzentrationen vorkommen, sich aber in aquatischen Lebewesen anreichern können.

Dabei wurde in der Mehrzahl der untersuchten Proben eine Grundbelastung mit PFOS beobachtet, wobei die Werte in den Lebern höher waren als im Muskel. Bei einigen Kläranlagen wurden jedoch stark erhöhte Gehalte an PFOS gefunden. Zur Überprüfung der festgestellten Belastung wurden da-

her im Herbst 2010 aus den Bioakkumulationsteichen der sieben im Jahr 2008 auffälligen Kläranlagen erneut Karpfen entnommen und jeweils Leber- und Muskelproben auf PFC-Rückstände untersucht.

Die Ergebnisse der Leber- und Muskelproben der aktuellen Untersuchungsreihe von 2010 sind in Tab. 29 und Abb. 21 dargestellt. Es konnte in allen Proben PFOS nachgewiesen werden, wobei die Gehalte in den Leberproben erwartungsgemäß um ein Vielfaches höher waren als in den jeweiligen Muskelproben. Die Karpfenleberprobe aus Kläranlage 3 wies dabei den höchsten Wert von 730 µg/kg Frischgewicht auf.

Tab. 29: PFC-Gehalte in Lebern und Muskeln von Bioakkumulationskarpfen von ausgewählten Kläranlagen (KA) 2010, angegeben in µg/kg Frischgewicht.
Die kürzerkettigen PFC wurden mit untersucht, jedoch in keiner Probe nachgewiesen.

Herkunft	Organ	PFHxS	PFOA	PFNA	PFOS	PFDA	PFUdA	PFDaA	BG**
KA 1	Leber	nn*	nn	<0,52	320	8,8	1,5	0,87	0,52
	Muskel	nn	nn	nn	68	2,5	0,44	2,0	0,40
KA 2a	Leber	3,9	nn	nn	14	<0,55	<0,55	nn	0,55
	Muskel	<0,4	nn	nn	1,6	0,50	nn	1,7	0,40
KA 2b	Leber	1,5	nn	nn	1,6	<0,53	<0,53	nn	0,53
	Muskel	0,56	nn	nn	0,87	0,52	nn	nn	0,34
KA 3	Leber	3,1	<0,52	1,1	730	23	9,3	2,8	0,52
	Muskel	0,37	<0,30	<0,30	97	4,7	1,8	1,1	0,30
KA 4	Leber	0,55	nn	nn	72	4,9	3,9	3,7	0,53
	Muskel	nn	nn	nn	11	1,6	1,1	nn	0,40
KA 5	Leber	0,56	nn	<0,52	260	13	3,8	4,7	0,52
	Muskel	nn	nn	nn	26	2,0	nn	nn	0,37
KA 6	Leber	4,9	<0,51	<0,51	460	16	8,2	5,9	0,51
	Muskel	1,1	<0,32	<0,32	88	6,5	3,3	3,2	0,32
KA 7	Leber	0,57	5,4	28	180	490	89	170	0,53
	Muskel	nn	0,96	5,0	27	99	16	29	0,32

* nn = nicht nachweisbar
** BG = Bestimmungsgrenze

Zusätzlich konnten in allen Proben PFDA und meist auch PFUdA und PFDaA nachgewiesen werden, die aufgrund der Kettenlänge eine höhere Tendenz zur Bioakkumulation aufweisen. Die Gehalte lagen hier jedoch meist im einstelligen µg/kg-Bereich. Eine Ausnahme bildeten dabei die Proben aus den Bioakkumulationsteichen der Kläranlage 7, hier wies die Fischleber mit knapp 500 µg/kg sehr hohe Gehalte an PFDA auf. Auch die Gehalte der anderen Perfluorcarbonsäuren mit einer Kettenlänge von C8 bis C12 lagen deutlich höher als bei den anderen Kläranlagen. Es ist bekannt, dass der Zulauf der betreffenden Kläranlage Abwässer u.a. aus Betrieben aus dem Bereich der Textilveredelung enthält, wo auch PFC-haltige Oberflächenbehandlungsmittel zum Einsatz kommen. PFHxS, PFOA und PFNA wurden nur vereinzelt in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen.

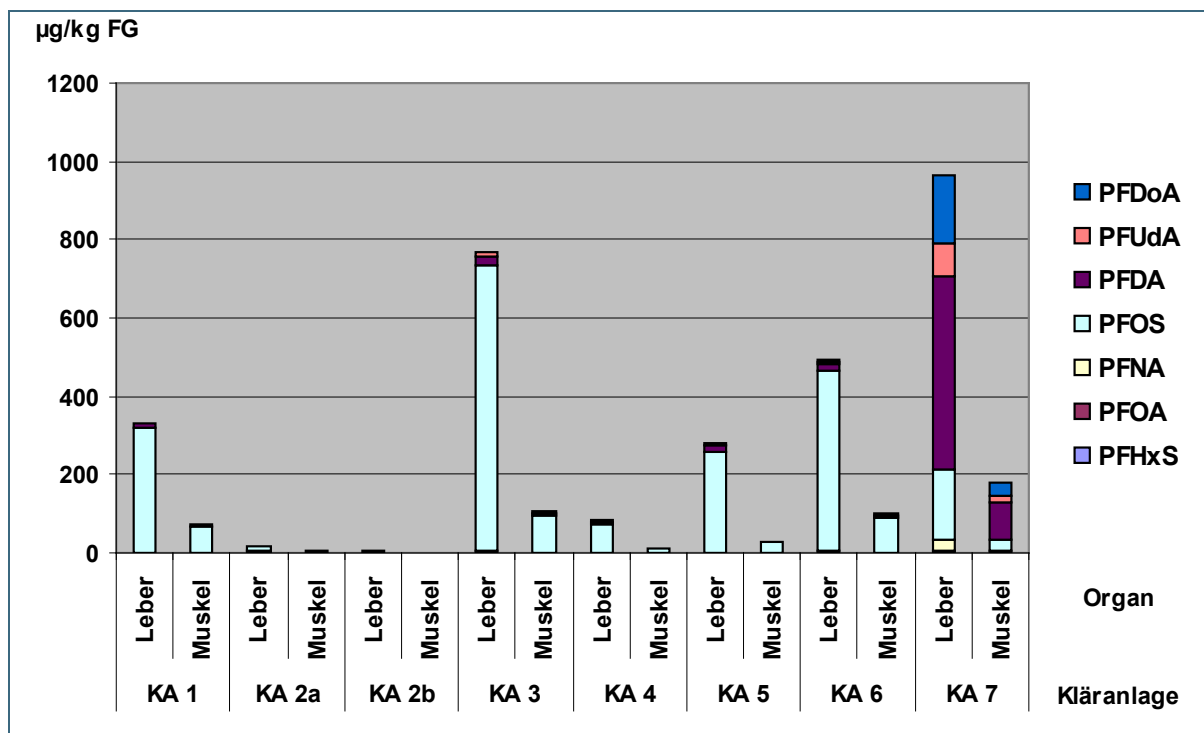


Abb. 21: PFC-Gehalte in Organen von Karpfen aus Akkumulationsteichen von belasteten Kläranlagen 2010 in µg/kg Frischgewicht.

Der Vergleich der PFOS-Gehalte der Fischlebern von 2008 und 2010 zeigt, dass Maßnahmen zur Vermeidung von PFC-Rückständen bei allen Kläranlagen gewirkt haben. Die PFOS-Belastung in den Lebern der Akkumulationskarpfen ist in allen untersuchten Kläranlagen deutlich gesunken (Abb. 22).

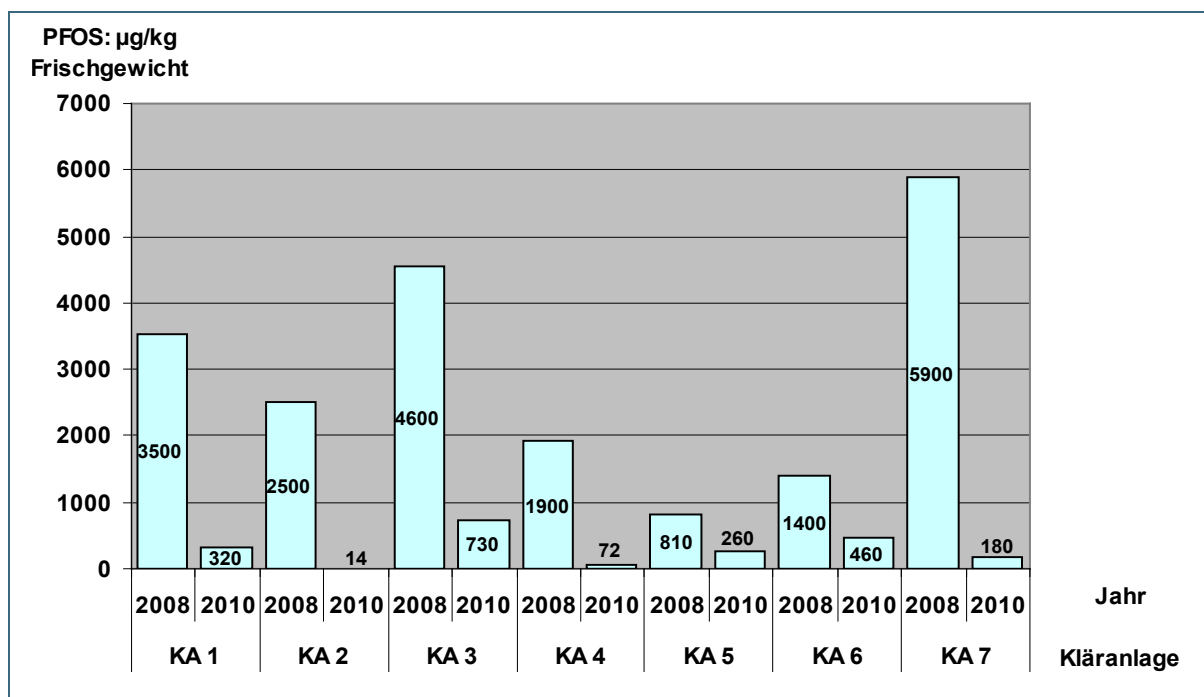


Abb. 22: Vergleich der PFOS-Gehalte 2008 und 2010 in Lebern von Bioakkumulationskarpfen ausgewählter Kläranlagen

Dies gilt auch für die Summenwerte aller PFC: Lagen diese in den Leberproben 2008 noch zwischen 900 µg/kg (KA 5) und 8500 µg/kg (KA 7), wurden bei den Leberproben von 2010 nur noch zwischen 18 µg/kg (KA 2) und 900 µg/kg (KA 7) für die Summe aller quantifizierten PFC erreicht (vgl. Tab. 30).

Kläranlage	Summe PFC in Leber in µg/kg FG	
	2008	2010
KA 1	3600	30
KA 2	2500	18
KA 3	4700	770
KA 4	1900	85
KA 5	860	280
KA 6	1500	500
KA 7	8500	690

Tab. 30:
Vergleich der PFC-Summengehalte in Leberproben von Bioakkumulationskarpfen der Jahre 2008 und 2010 von ausgewählten Kläranlagen

3.4.7 Untersuchung von Bodenproben auf PFOA-Ersatzstoff DONA

Am LfU werden seit 1986 an ausgewählten Standorten Bodenproben an Bodendauerbeobachtungsflächen (BDF) entnommen, analysiert und im Bodenprobenarchiv eingelagert. Im Jahr 2007 wurden in der Nähe des Industrieparks Gendorf erhöhte Konzentrationen an perfluorierten Tensiden im Boden festgestellt. In der Nähe der Emittenten befinden sich zwei Bodendauerbeobachtungsflächen des LfU und eine der Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft, die im Zuge der regulären Bodendauerbeobachtung beprobt worden waren. Durch die Analyse der entsprechenden Rückstellproben aus dem Bodenprobenarchiv konnte nachgewiesen werden, dass PFOA bereits 1986 im Boden zu finden war [53].

Proben aus dem Jahr 2010 wurden nun auch erstmals auf den PFOA Ersatzstoff KDONA untersucht. Die Probenahme erfolgt nach einem bundeseinheitlichen Schema horizont- und flächenbezogen. Dabei werden auf einer Kernfläche von 900 m² werden am LfU mittels Rammkernsondierung i.d.R. bis 100 cm Bodentiefe aus 18 horizontbezogenen, flächenrepräsentativen Einzelproben 3 Mischproben gebildet [61]. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tab. 31 zusammengefasst.

Tab. 31: Ergebnisse von Bodenproben einer Bodendauerbeobachtungsfläche aus dem Jahr 2010, Gehalte in $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM in der Fraktion $< 2 \text{ mm}$

Horizont (Ober-, Untergrenze [cm])	L+Of+Oh (-8,5-0)	IAh (0-2)	IAI-Bv (2-16)	IIBtv (16-30)	IIBtv (30-45)	IIIICv+Bv1 (45-51)	IIIICv+Bv2 (51-78)
PFBA	2.0	2.5	0.83	0.52	nn	nn	nn
PFPeA	2.1	2.0	0.69	nn	nn	nn	nn
PFBS	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
PFHxA	5.4	4.7	2.0	0.76	0.69	1.1	1.1
PFHpA	5.0	2.9	1.6	1.0	1.2	1.2	1.3
PFHxS	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
PFOA	340	180	52	41	30	22	19
PFNA	11	3.6	nn	nn	nn	nn	nn
PFOS	5.0	1.3	nn	nn	nn	nn	nn
PFDA	22	4.9	nn	nn	nn	nn	nn
PFUdA	7.3	1.3	nn	nn	nn	nn	nn
PFDoA	8.4	1.5	nn	nn	nn	nn	nn
KDONA	25	12	1.3	nn	nn	nn	nn

Während in früher untersuchten Bodenproben dieser Bodendauerbeobachtungsfläche im wesentlichen PFOA festgestellt worden war, konnte in den Proben aus dem Jahr 2010 bereits der PFOA-Ersatzstoff KDONA in den obersten Horizonten nachgewiesen werden.

3.4.8 Analytik von Feststoffproben - Zusammenfassung

Während viele Veröffentlichungen über das Auftreten von perfluorierten Chemikalien in verschiedenen Wässern, Biota und Lebensmittelproben berichten, sind Daten zu Feststoffproben wie Kompost, Boden oder Sielhaulproben eher selten zu finden. In fast allen realen Feststoffproben ist dabei PFOS die mengenmäßig bedeutendste Substanz.

Die Projektarbeiten zeigen, dass die Analytik von PFT in verschiedenen Feststoffmatrices grundsätzlich zwar mit einer gleichartigen Analysenmethode mit geringen Variationen durchgeführt werden kann, dass sich jedoch matrixbedingt immer wieder Schwierigkeiten durch Störungen bei der analytischen Messung ergeben. Jede Einzelprobe kann eine andere Zusammensetzung und damit andere Eigenschaften aufweisen was z. B. zu sehr unterschiedlichen Wiederfindungsraten führen kann. Der Einsatz möglichst vieler isopenmarkierter interner Standards ist bei der Feststoffanalytik daher unabdingbar.

Leider sind für die Verbindungen PFPeA und PFBS weiterhin keine isopenmarkierten Standards verfügbar. Im LfU-Analysenverfahren wird die ^{13}C -markierte PFBA als interner Standard für PFPeA verwendet. PFBS wird dagegen über den externen Standard berechnet, da keiner der verfügbaren markierten Standards sich im Analysenverfahren analog verhält.

Für den Schritt der Festphasenextraktion zur Reinigung des primären methanolischen Extraktes wurden verschiedene Festphasenmaterialien getestet, um eine möglichst weitgehende Abtrennung von Matrixbestandteilen zu erreichen. Oasis Wax, eine schwache Anionenaustauschphase, hat sich gegenüber anderen Materialien (Anionenaustauschphase Strata X-AW, C18-basierte Phasen) als am besten geeignet erwiesen. Als sehr wertvoll für die Extraktreinigung insbesondere bei Biota-Proben hat sich der im Rahmen der Normung entwickelte Waschschritt der auf der Festphase angereicherten Probe mit Aceton/Acetonitril/Ameisensäure (50:50:1) bewährt.

Für Feststoffproben wurde bei der Normung zur Quantifizierung als Konvention festgelegt, dass der Gesamtgehalt aller Isomere des jeweiligen PFT zu berechnen ist. Verzweigt-kettige PFT können in Einzelfall einen Anteil bis 30 - 40 % erreichen. Der Grund liegt im Herstellungsverfahren der jeweiligen Verbindung – bei der früher üblichen elektrochemischen Fluorierung von Kohlenwasserstoffen wurden immer auch verzweigt-kettige Nebenprodukte in erheblichem Umfang gebildet. Da sich die einzelnen Isomere bei Akkumulationsprozessen unterschiedlich verhalten können, ist nicht in allen Feststoffproben ein vergleichbares Isomerenmuster zu erwarten. So ist z. B. der Anteil der linearen PFT in Fischproben signifikant erhöht.

Mit dem LfU-Verfahren wird eine Bestimmungsgrenze für Feststoffproben von 0,5 µg/kg (bei Einsatz von 2 g Probe) erreicht. In Einzelfällen wie z. B. Störungen durch die Matrix können auch abweichende Bestimmungsgrenzen gelten. Dies ist auch der Fall, wenn geringere Probenmengen zur Untersuchung eingesetzt wurden.

3.5 Polyfluorverbindungen

3.5.1 Methodenentwicklung Telomersäuren mit LC-MS/MS

Die Telomercarbonsäuren wurden als Zwischenprodukte beim Abbau von Telomersulfonsäuren und Telomeralkoholen zu Perfluorverbindungen identifiziert [3]-[5], [7], [54]. Dabei wurde bei Versuchen zum mikrobiellen Abbau von 6:2-Telomeren (Alkohol und Sulfonat) neben der zu erwartenden 6:2-FTCA auch eine 5:3-FTCA als Zwischenprodukt nachgewiesen [4], [7], [54]. Analog dazu konnte gezeigt werden, dass beim biologischen Abbau von 8:2-FTOH die 7:3-FTCA gebildet wird [54]. Auch BUTT ET AL. [6] konnten zeigen, dass diese Metaboliten mit ungerader Zahl an fluorierten Kohlenstoffen bei der Biotransformation von 8:2-FTCA in Regenbogenforellen gebildet werden.

Um diesen Abbau von Telomerverbindungen auch in Umweltproben nachvollziehen zu können, wurde im Rahmen einer am LfU durchgeführten Diplomarbeit der Hochschule Weihenstephan-Triesdorf (HWT) eine LC-MS/MS-Methode zum Nachweis der Fluortelomercarbonsäuren entwickelt [55].

Dabei diente die bestehende LC-MS/MS-Methode für die Perfluorverbindungen als Basis. So konnten die HPLC-Bedingungen und die Tune-Einstellungen des Massenspektrometers übernommen werden (vgl. Kapitel 2.1.1). Mit den Standardsubstanzen 6:2-, 8:2- und 10:2-FTCA wurden die Massenübergänge (Selected reaction monitoring- SRM) mit den entsprechenden Kollisionsenergien für eine möglichst empfindliche Detektion optimiert (vgl. Anhang Tab. 35). Ebenso wurde mit den isoto-penmarkierten Standardsubstanzen verfahren.

Um den linearen Messbereich zu ermitteln wurden Kalibriergeraden erstellt.

Für die beschriebenen Zwischenprodukte mit ungerader Zahl an fluorierten C-Atomen wie das 5:3- und das 7:3-FTCA standen keine Vergleichsubstanzen zur Verfügung, dennoch wurden die in der Literatur [56] beschriebenen Massenübergänge mit in die Methode integriert, um zumindest einen qualitativen Nachweis zu ermöglichen. Eine Optimierung für maximale Empfindlichkeit war jedoch ohne einen Vergleichsstandard nicht möglich.

Für die Anreicherung von Wasserproben wurde ebenfalls die bereits bestehende Methode mit Oasis WAX-SPE-Kartuschen für die Perfluorverbindungen getestet. Dabei wurde aber festgestellt, dass die Telomercarbonsäuren schlechter an das Festphasenmaterial binden als die entsprechenden perfluorierten Säuren, so dass die Analyten bereits beim Waschen der Festphase eluiert werden. Daher kam zur Anreicherung der Telomercarbonsäuren aus Wasserproben eine modifizierte Methode zur Anwendung, bei der die Waschschr- itte (4 ml Aceton/Acetonitril (1/1) mit 0.1 % Ameisensäure und 4 ml

Methanol) weggelassen wurden und so direkt nach der Aufgabe der Wasserprobe mit ammoniakalischem Methanol eluiert wurde (Kap. 2.1.3, S. 19).

Zur Bestimmung der Wiederfindung der Fluortelomercarbonsäuren wurde eine analytfreie Wasserprobe (Leitungswasser) mit den nativen Standards (6:2-, 8:2-, 10:2-FTCA, $c = 50 \text{ ng/L}$) dotiert und in mehreren Ansätzen mit jeweils 500 ml Wasser parallel mit der entwickelten SPE-Anreicherung aufgearbeitet. Die internen Standards wurden dafür zu drei verschiedenen Zeitpunkten während der Aufarbeitung zugegeben, um mögliche Verluste bei den einzelnen Arbeitsschritten zu erkennen. Bei zwei Ansätzen wurden die isotoptenmarkierten internen Standards vor der Anreicherung zugegeben. Um die Verluste bei der SPE zu bestimmen wurden bei zwei weiteren Ansätzen die internen Standards nach der Festphasenextraktion zu dem erhaltenen Eluat zugegeben. Es wurden auch die Verluste beim Einengen und Wiederaufnehmen der Probe bestimmt, indem die internen Standards bei zwei Ansätzen erst zu der Messlösung gegeben wurden. Über das Verhältnis von Analyt zu Standard konnte so die jeweilige Wiederfindung berechnet werden. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist grafisch in Abb. 23 dargestellt.

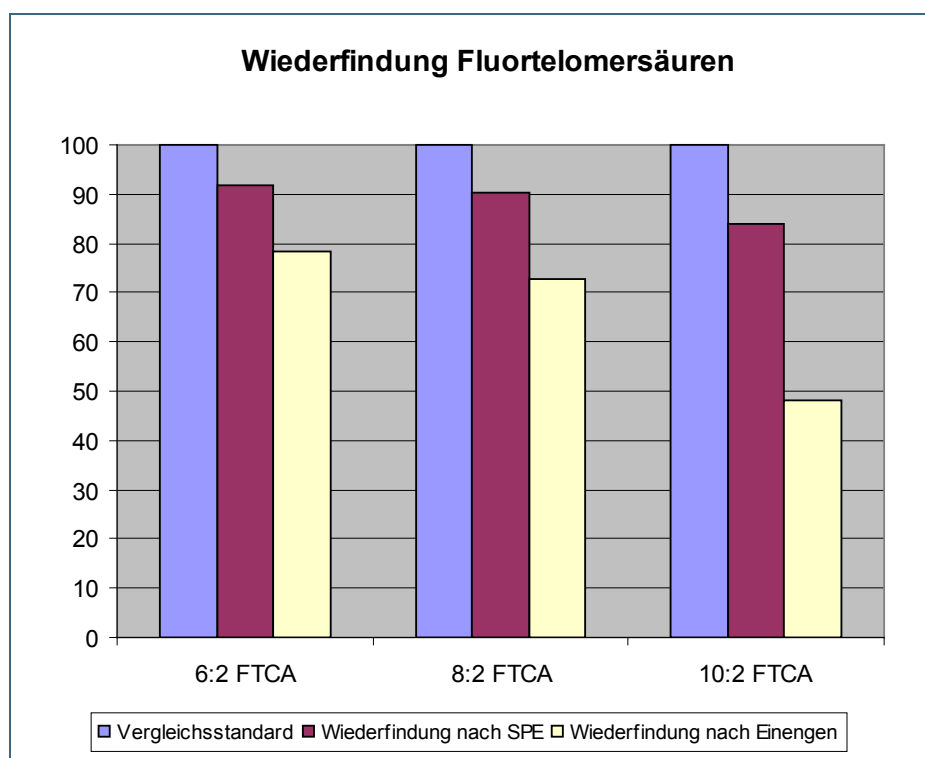


Abb. 23:
Wiederfindung der Fluortelomercarbonsäuren bei der Aufarbeitung mittels SPE (Oasis WAX)
Quelle: F. Duesberg [55]

Es konnte gezeigt werden, dass die Wiederfindung nach der SPE bei allen drei Vergleichsstandards bei ca. 85 - 90 % liegt.

Die Wiederfindungsrate über die gesamte Aufarbeitung nimmt jedoch mit zunehmender Kettenlänge des perfluorierten Restes deutlich ab. So wurden in der nach dem Abblasen und Wiederaufnehmen erhaltenen Messlösung nur noch 80 % des zudotierten 6:2-FTCA, nur 72 % des 8:2 FTCA und nur noch knapp 50 % des 10:2 FTCA wiedergefunden (vgl. Abb. 23). Da die Flüchtigkeit der teilfluorierten Carbonsäuren mit zunehmender Kettenlänge abnimmt, ist die schlechtere Wiederfindung der langkettigen Säuren eher auf eine Adsorption an die Gefäßwände zurückzuführen. Zudem nimmt die Wasserlöslichkeit mit längerem Perfluoralkylrest ab, so dass auch eine unvollständige Lösung beim Wiederaufnehmen des Rückstandes in Methanol/Wasser (1/1, v/v) denkbar ist, und so die Analyten nicht quantitativ in das zur Messung eingesetzte Vial überführt werden.

Die entwickelte Methode ist für das Projekt „PFC in der aquatischen Umwelt“ des LfU (Laufzeit März 2011- Dez. 2013) von Bedeutung, da hier der biologische Abbau von polyfluorierten Vorläuferverbindungen (PFOSA, FTCA, FTOH) untersucht werden soll.

3.5.2 Methodenentwicklung flüchtige Telomerverbindungen mit GC-MS

Flüchtige Telomerverbindungen wie z. B. Alkohole dienen als Ausgangsubstanzen zur Herstellung von Polymeren zur Oberflächenbehandlung von Textilien. Sie sind als Verunreinigungen in den Produkten enthalten. Zudem ist auch eine Freisetzung durch Abbau der fluorierten Polymere möglich. Da Telomerverbindungen durch mikrobiellen Abbau zu perfluorierten Säuren abgebaut werden, ist eine Analytik der Vorläuferverbindungen in Wasserproben sinnvoll. Ziel dieses Projektes war daher die Entwicklung einer geeigneten Analyseverfahren für die polyfluorierten Vorläuferverbindungen. Aufgrund ihrer Flüchtigkeit erwies sich dabei Gaschromatographie als Methode der Wahl. Die Massenspektrometrie mit positiver chemischer Ionisation durch Methan ermöglichte dabei eine empfindliche und spezifische Detektion.

3.5.2.1 Flüssig-Flüssig-Extraktion von Wasserproben

Im Rahmen der oben erwähnten Diplomarbeit wurde auch eine Methode zur Quantifizierung von Telomeralkoholen und Acrylsäureestern des 8:2-FTOH in Wasserproben etabliert. Dabei erfolgte in Anlehnung an MAHMOUD ET AL. [57] eine Flüssig-flüssig-Extraktion der Fluortelomeralkohole aus Wasserproben mit tert-Butylmethylether (MTBE). Die beschriebene Methode wurde jedoch variiert, indem statt einer einmaligen, aber einstündigen Extraktion eine mehrstufige Extraktion mit jeweils nur fünf Minuten Schütteln erfolgte. Die vereinigten Extrakte wurden am Rotationsverdampfer schonend eingengt, um die Empfindlichkeit zu steigern. Die Analyse der Extrakte erfolgte mittels GC-MS nach splitless-Injektion, wobei die Ionisation der Analyten durch positive chemische Ionisation mit Methan als Stoßgas erfolgte (vgl. Kap.2.2.2.2 und 2.2.2.3).

Die Quantifizierung erfolgte über interne Standards, welche vor der Extraktion zu den Proben gegeben wurden. Als solche standen drei mit ^{13}C und Deuterium markierte Telomeralkohole der Kettenlänge C8 bis C12 zur Verfügung. Da für 8:2 FTA und 8:2 FTMA keine isotopomeren internen Standards verfügbar standen, wurde über eine externe Eichung quantifiziert.

Im Zuge der Verfahrensentwicklung wurden bei den verschiedenen Teilschritten der Aufarbeitung markierte Standards zugegeben, um die Wiederfindungsrate der Analyten zu bestimmen. Die Zugabe der markierten FTOH-Standards erfolgte dabei

- direkt zur Probe, vor der Extraktion (= 100 %)
- vor dem Einengen des Extraktes mit dem Rotationsverdampfer (= Wiederfindung nach Extraktion)
- vor der Messung (= Wiederfindung nach Einengen)

Da für 8:2 FTA und 8:2 FTMA keine isotopomeren internen Standards verfügbar standen, wurde die Wiederfindung durch Vergleich mit dem nativen Vergleichsstandard über eine externe Eichung errechnet.

Die Ergebnisse des Versuchs sind in Tab. 32 dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass die mehrstufige Extraktion mit MTBE zu sehr guten Wiederfindungsraten von ca. 93 % für alle FTOH führt. Beim anschließenden Einengen des Extraktes kommt es zu akzeptablen Verlusten der Analyten, wobei die Wiederfindung mit zunehmender Kettenlänge besser ist. Dies ist mit der abnehmenden Flüchtigkeit der Analyten in Einklang zu bringen.

Tab. 32: Wiederfindung von Fluortelomeralkoholen und -acrylaten bei der Aufarbeitung mittels Flüssig/flüssig-Extraktion

	6:2 FTOH	8:2 FTOH	10:2 FTOH	8:2 FTA	8:2 FTMA
Vergleichsstandard [%]	100	100	100	100	100
Wiederfindung nach Extraktion [%]	93,4	92,8	92,9	n.b.*	n.b.
Wiederfindung nach Einengen [%]	72,4	75,6	79,1	50,9**	59,9**
Vergleich mit Literatur [57][%]	62,3	77,0	78,2	57,8**	67,5**

* n.b. = nicht bestimmt

** bestimmt über externe Eichung

Bei der Lagerung von FTOH-haltigen Wasserproben konnte dagegen ein deutlicher Verlust an Analyten beobachtet werden. Ein Versuch mit einer mit den Analyten 6:2-, 8:2-, 10:2-FTOH und 8:2-FTA dotierten Wasserprobe ($c = 0,1 \mu\text{g/L}$), die in einem offenen Becherglas gerührt wurde, zeigte, dass bereits nach 90 Minuten nur noch knapp 10 % der Analyten im Wasser nachweisbar waren. Auch bei der Lagerung einer dotierten Wasserprobe in einem verschlossenen Kolben im Kühlschrank konnte eine Abnahme der Konzentration beobachtet werden. Bei dem Versuch wurde der dotierten Wasserprobe nach jeweils 24 Stunden eine Teilmenge von 500 ml entnommen, nach dem in Kapitel 2.2.2.2 beschriebenen Verfahren aufgearbeitet und mittel GC-MS mit positiver chemischer Ionisation (PCI-MS) gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 24 dargestellt. Es wurde festgestellt, dass die Konzentration vor allem beim 10:2-FTOH sehr schnell deutlich abnimmt, und so die Wiederfindungsrate nach drei Tagen Lagerung im Kühlschrank bereits bei unter 10 % liegt. Allgemein kann ein zunehmender Verlust mit steigender Kettenlänge beobachtet werden.

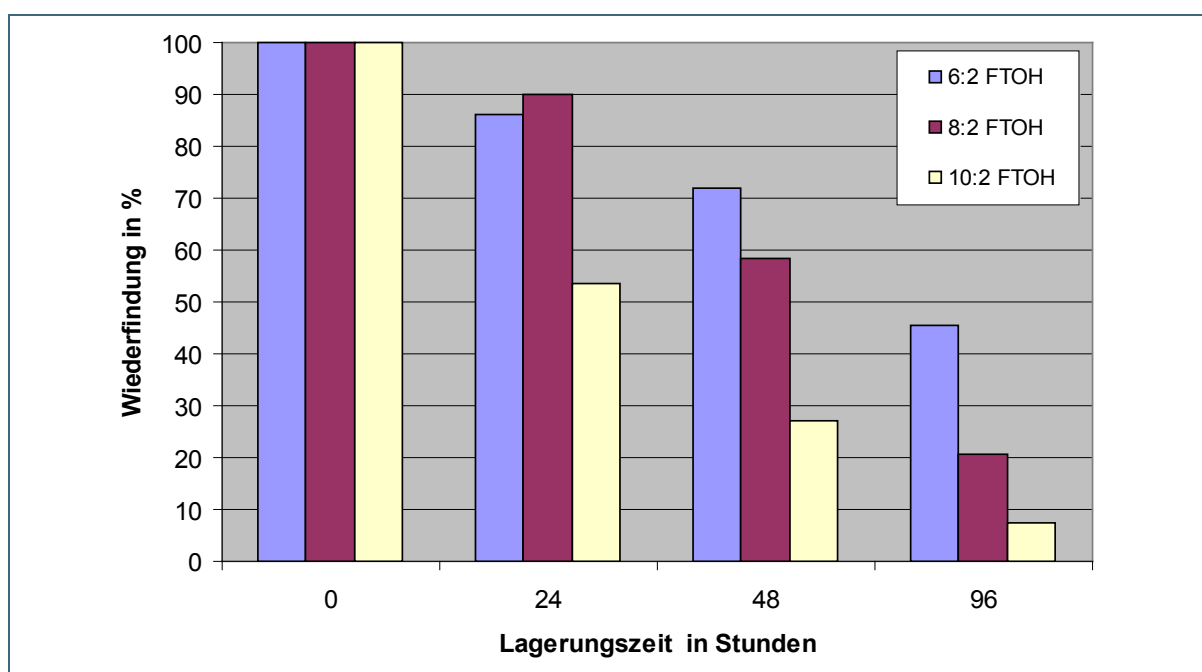


Abb. 24: Abnahme der Konzentration der Telomeralkohole in einer dotierten Wasserprobe bei Lagerung bei 4°C in einem geschlossenen Gefäß (Quelle: F. Duesberg, [55])

Bei der Abnahme der Konzentration spielen drei Faktoren eine Rolle. Zum einen kommt es durch die Flüchtigkeit der Substanzen in Verbindung mit dem hohen Luft/Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{AW} zu Verlusten (vgl. dazu Tab. 33). Der Gasraum im Probengefäß wird durch das tägliche Entnehmen von 500 ml Probe zunehmend größer, so dass sich auch das Gleichgewicht der Verteilung zwischen

Gas- und Wasserphase zunehmend auf die Seite der Gasphase verschiebt. Beim Öffnen des Behälters zur Entnahme einer Teilprobe kommt es dann zu einem Gasaustausch mit der Umgebung, was zu Analytverlust führt.

Tab. 33: Literaturdaten zu den Dampfdrücken bei 20°C und den Verteilungskoeffizienten K_{OA} (1-n-Octanol/Luft) und K_{AW} (Luft/Wasser) der Fluortelomeralkohole

	Dampfdruck in Pa, Lit. [58]	Dampfdruck in Pa, Lit.[59]	Log K_{OA} , Lit. [59]	Log K_{AW} , Lit. [59]
6:2 FTOH	713	876	3,6	1,7
8:2 FTOH	227	254	4,2	1,3
10:2 FTOH	53	144	4,8	--

Wäre dies der einzige Grund für die festgestellten Wiederfindungsraten müsste aber der Verlust an 6:2-FTOH höher sein als der des 10:2-FTOH, da sowohl der Dampfdruck als auch der K_{AW} mit zunehmender Kettenlänge abnehmen. Da die Konzentration beim längsten Alkohol am stärksten abnimmt, kann geschlussfolgert werden, dass andere Effekte einen größeren Einfluss als die Flüchtigkeit haben.

Es wurde bereits gezeigt, dass Telomeralkohole wie auch die perfluorierten Verbindungen an Feststoffe adsorbieren, z. B. auch an Glasoberflächen, wobei länger-kettige Verbindungen stärker binden als kürzere. Die festgestellten sinkenden Konzentrationen lassen sich daher auf Adsorption der Alkohole an die Gefäßwand zurückführen.

Als dritte Möglichkeit kommt zusätzlich ein chemischer Abbau der Telomeralkohole in Frage. Im Allgemeinen gelten diese Verbindungen zwar als sehr stabil, jedoch beschreibt der Hersteller der Referenzsubstanzen (Wellington), dass die Alkohole zum einen Fluorwasserstoff (HF) abspalten können, zum anderen eine Oxidation zur entsprechenden Telomercarbonsäure möglich ist. Allerdings laufen diese Reaktionen bei niedrigen Temperaturen nur sehr langsam ab, weshalb der Hersteller auch eine Aufbewahrung der Standards im Kühlschrank empfiehlt. Da die dotierte Wasserprobe auch im Kühlschrank gelagert wurde, sollten diese Abbaureaktionen nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Aufgrund der Versuchsdaten wurden daher festgelegt, dass Wasserproben, die auf Telomerverbindungen untersucht werden sollen, nur in PE-Flaschen im Kühlschrank gelagert werden sollten und ein häufiges Öffnen und Schließen der Probenahmegefäße vermieden werden muss.

3.5.2.2 Entwicklung eine Headspace-Methode

Da die Extraktion der Wasserproben mit MTBE jedoch sehr aufwändig ist und mit nicht unerheblichen Verlusten der Analyten während der Lagerung und Aufarbeitung verbunden ist, wurde eine weitere Methode entwickelt, die auf der Bestimmung der flüchtigen Polyfluorverbindungen aus dem Gasraum über der Wasserprobe (headspace) basiert. Sie bietet den Vorteil, dass die Probenahme direkt in die Gefäße erfolgt, aus denen auch die Messung stattfindet. So werden Verluste der Analyten durch mehrmaliges Umfüllen der Proben bis zur Messung vermieden. Vor der Messung wurden lediglich die isopenmarkierten Telomeralkohole als interne Standards mit einer Spritze durch das Septum der Vials zugegeben. Wiederfindungsversuche zeigten, dass die Dichtigkeit des Septums auch nach der Injektion der internen Standards noch gewährleistet war.

So konnte zunächst eine Methode zur Quantifizierung von Fluortelomeralkoholen und den Acrylat- bzw. methacrylatderivaten des 8:2 FTOH aus dem Gasraum über Wasserproben entwickelt werden. Dabei werden die Probenvials in einem automatischen Probengeber für 20 min bei 65 °C unter Schüt-

teln inkubiert und dann mittels einer Probenschleife ein Milliliter aus dem Gasraum über eine geheizte Transferleitung zum GC überführt. Die Injektion erfolgte zunächst bei einem Splitverhältnis von 2:1. Mit dieser Methode konnte für die FTOH eine Nachweisgrenze von 10 ng/l Wasser erreicht werden.

Nachdem in einer Probe eines industriellen Produktes zur Textilveredelung Fluortelomerolefine („FTene“) als Inhaltsstoffe identifiziert worden waren (vgl. Kap. 3.5.3) wurden zusätzlich zwei Homologen dieser Verbindungen, das 8:2- und das 10:2-FTen, in die Headspace-Methode integriert. Da diese jedoch noch flüchtiger sind und sehr früh von der Säule eluieren, musste das Splitverhältnis im Injektor auf 25:1 angepasst werden, da sonst stark verbreiterte Signale für die FTene erhalten wurden. Mit dieser erweiterten Methode können die Olefine, die vor allem als Vorläufersubstanzen für Fluorsilane zur Glas- und Keramikveredelung eingesetzt werden, qualitativ neben den Telomeralkoholen nachgewiesen werden. Sie eignet sich dabei vor allem für die Untersuchung von fluortelomerhaltigen Produkten.

Leider erwies sich der automatische Probengeber, der für die Messungen zur Verfügung stand als nicht optimal geeignet. Es handelte sich dabei um einen Headspaceprobengeber, der ein Aliquot aus dem Gasraum über der Probe mit der sogenannten Schleifentechnik zum GC überführt. Dabei wird im gasdicht verschlossenen Vial durch ein Aufheizen ein Überdruck erzeugt. Dieser wird genutzt um eine Probenschleife ($V = 1 \text{ ml}$) zu füllen, indem das Vial angestochen wird, wodurch das Gas auf Normaldruck entspannt wird, und so durch Expansion die Probenschleife füllt. Durch Umschalten des Injektionsventils wird die gefüllte Probenschleife in den Trägergasstrom geschaltet und das Aliquot aus dem Gasraum des Vials über eine beheizte Transferline zum GC überführt. Dieses Verfahren hat zwei gravierende Nachteile: Zum einen ist die Kontaktfläche durch die langen Leitungen sehr groß. Dies hat sich bei den adsorptiven Fluorverbindungen als Problem erwiesen, da es zu störenden Verschleppungen führt.

Zum anderen ist die Empfindlichkeit sehr schlecht, da nur ein sehr kleiner Teil der im Gasraum befindlichen Analyten zum GC gelangt. Schon durch das Probenschleifenvolumen von 1ml und das für die Chromatographie nötige Splitverhältnis am Injektor wird die Analytmenge deutlich beschränkt. Da die Temperaturen in der Probenschleife und der Transferleitung sehr hoch gewählt werden müssen, um Kondensations- und Adsorptionseffekte zurückzudrängen, kommt es zur weiteren Gasexpansion, wodurch sich die Menge der Analyten, die zum GC und damit zum Detektor gelangen weiter reduziert. Bei den verwendeten Proben-, Inkubations- und Messbedingungen (vgl. Kap. 2.2.2.4 und 2.2.2.5) gelangen so rein rechnerisch nur 0,06 % der Analyten aus der Probe zum Detektor.

Ein Probengeber, der die Analyten mit einer gasdichten Spritze aus dem Probenvial zum GC überführt, wäre daher besser für die Analytik der Fluortelomerverbindungen aus dem Headspace geeignet. Leider stand ein solches System in Verbindung mit einem Massenspektrometer mit chemischer Ionisation jedoch nicht zur Verfügung.

3.5.3 Messung von Proben

Um eine Quelle von PFC-Verunreinigungen in einer auffälligen Abwasserprobe zu ermitteln wurde ein von einem Industriebetrieb bereitgestelltes Produkt, das zur Ausrüstung von synthetischen Textilien verwendet wird, auf teil- und perfluorierte Verbindungen untersucht. Laut Herstellerangaben enthält das Mittel Polyacrylate mit fluorierten Anteilen und soll die Textilien wasser- und schmutzabweisend machen. Die Probe wurde mittels der entwickelten Headspace-Methode auf Telomeralkohole und –acrylate untersucht. Zusätzlich wurde auch ein Chromatogramm im Fullscanmodus mit Elektronenstoß-Ionisation aufgenommen, um ggf. unbekannte Substanzen anhand von EI-Spektren identifizieren zu können.

Im Gasraum über der Probe konnten keine Acrylate, dafür aber deutliche Mengen an Telomeralkoholen nachgewiesen werden. Zusätzlich wurden Signale detektiert, die anhand ihres Fragmentmusters bei Elektronenstoß-Ionisation (EI) ebenfalls auf Verbindungen mit perfluorierte Resten hindeuteten. Durch Vergleich mit der Spektrendatenbank konnten drei Peaks als Fluortelomerolefine mit einer Kettenlänge von acht, zehn und zwölf C-Atomen identifiziert werden. Das 6:2- und das 8:2 FTen konnten durch Referenzsubstanzen bestätigt werden.

Um zu überprüfen, ob es durch Kläranlagenabläufe zu einer Belastung von Oberflächengewässern mit Telomeralkoholen oder anderen (semi)flüchtigen Vorläuferverbindungen kommt, wurden Proben aus der Alz nahe des Industrieparks Gendorf genommen und mittels GC- und LC-MS untersucht. Es konnten jedoch weder flüchtige Telomerverbindungen noch die semiflüchtigen Telomercarbonsäuren nachgewiesen werden. Auch löschmittelhaltige Wasserproben wurden auf die Vorläuferverbindungen untersucht. Außer dem bereits oben beschriebenen Eintrag von 6:2-Fluortelomersulfonsäure (vgl. Kap. 3.3.3) konnten jedoch keine weiteren Telomerverbindungen nachgewiesen werden.

Eine Belastung von Gewässern mit (semi)flüchtigen Vorläuferverbindungen von perfluorierten Tensiden konnte daher nicht festgestellt werden. Es erscheint wahrscheinlich, dass die schlechte Wasserlöslichkeit und der hohe Luft/Wasser-Verteilungskoeffizient K_{AW} der ungeladenen Telomere dazu führt, dass die Verbindungen schnell aus belastetem Abwasser abdampfen und so eine Verteilung in der Umwelt hauptsächlich über den Luftweg erfolgt. Weinberg et al. [60] zeigten in umfangreichen Untersuchungen, dass es über Kläranlagen zu einer deutlichen Belastung der Luft mit flüchtigen Telomerverbindungen kommt. Da der biotische Abbau der Telomerverbindungen letztendlich wieder zu perfluorierten Säuren führt, ist eine Überwachung der PFC-Belastung der Umwelt aber weiterhin sinnvoll.

4 Ausblick

Die entwickelten Analysemethoden für PFC ermöglichen einen Nachweis in verschiedensten Matrices wie Luft, Deposition, Oberflächenwasser, Abwasser, Bodenproben, Klärschlamm, Kompost und andere biogene Abfälle und Organproben von Biota. Mit diesem Instrumentarium ist eine Überwachung von Eintragungspfaden für PFC in die Umwelt möglich wie z. B. in den Bereichen Industrieabwasser, Brandereignisse und Feuerlöschübungsplätze, Verwertung von biogenen Abfällen und Klärschlamm. Ebenso ist ein Nachweis einer Akkumulation in tierischen Organen möglich.

Neben den erwähnten schwer flüchtigen Perfluoralkylverbindungen werden in zahlreichen Konsumprodukten und für technische Zwecke verschiedene polyfluorierte Substanzen eingesetzt, die relativ flüchtig sind. In der Umwelt können diese Stoffe weit transportiert werden. Sie werden offensichtlich zu entsprechenden perfluorierten Verbindungen (Carbonsäuren und Sulfonsäuren) transformiert, die bekanntermaßen außerordentlich persistent sind. Aufgrund der üblichen Geheimhaltung von Rezepturen und Produktzusammensetzungen ist das Wissen über die Verwendung und das Vorkommen poly- und perfluorierter Verbindungen in technischen Produkten und Konsumgütern und damit über Quellen und Eintragungspfade in die Umwelt nach wie vor äußerst lückenhaft. Durch das seit Juni 2008 geltende EU-weite PFOS-Verbot ist jedoch mit einer verstärkten Substitution von PFOS und deren Vorläuferverbindungen durch andere poly- und perfluorierte Substanzen zu rechnen. Wichtige Hinweise, welche dieser poly- und perfluorierten Stoffe in Zukunft relevant sein könnten, wurden im Mai 2011 auf der von LfU und LGL veranstalteten Fachtagung *"Per- und polyfluorierte Verbindungen und kein Ende"* von mehreren Referenten gegeben. Gleichzeitig wurde aber auch die stoffliche Vielfalt deutlich und die entsprechend umfangreichen Herausforderungen an die chemische Analytik und Stoffbewertung. Die Vorträge sind veröffentlicht unter:

http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/fachtagungen/index.htm

Verschiedene offene Fragestellungen werden derzeit in weiteren Projekten vom LfU bearbeitet. Das Stoffverhalten von Vorläuferverbindungen wird im Projekt „PFC in der aquatischen Umwelt“ insbesondere durch klassische Abbauversuche (batch-Verfahren und Laborkläranlagen) untersucht. Darüber hinaus soll die Eignung von Aktivkohle als Passivsammlermaterial getestet werden. In dem bis April 2012 laufenden Projekt „Akkumulation verschiedener persistenter Schadstoffe in terrestrischen Wildtieren“ wird die stoffliche Belastung von Reh-, Gämsen- und Wildschweinlebern aus verschiedenen Gebieten Bayerns als Folge der atmosphärischen Deposition auch bezüglich PFC betrachtet. Im Zusammenhang mit deutlichen Boden- und Grundwasserbelastungen durch jahrzehntelangen Einsatz von fluorhaltigen Feuerlöschmitteln sollen in einem neuen Projekt entsprechende Sanierungstechniken geprüft und für vergleichbare Altlasten vorgeschlagen werden.

Das Umsteuern der Hersteller PFT-haltiger Produkte in Richtung kürzerkettiger Verbindungen bzw. der Einsatz teil- statt perfluorierter Substanzen macht auch in Zukunft die Nachverfolgung dieser Substanzen in der Umwelt erforderlich.

5 Literatur

- [1] Fromme, H.; Schlummer, M.; Ungewiss, J.; Roscher, E., Umweltmedizinische Bedeutung perfluorierter Kohlenwasserstoffe (PFC). *Band 16 der Schriftenreihe Materialien zur Umweltmedizin, LGL 2006*.
- [2] Dinglasan-Panlilio, M. J.; Mabury, S. A., Significant residual fluorinated alcohols present in various fluorinated materials. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, (5), 1447-53.
- [3] Liu, J.; Lee, L. S.; Nies, L. F.; Nakatsu, C. H.; Turcot, R. F., Biotransformation of 8:2 fluorotelomer alcohol in soil and by soil bacteria isolates. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, (23), 8024-30.
- [4] Liu, J.; Wang, N.; Szostek, B.; Buck, R. C.; Panciroli, P. K.; Folsom, P. W.; Sulecki, L. M.; Bellin, C. A., 6-2 Fluorotelomer alcohol aerobic biodegradation in soil and mixed bacterial culture. *Chemosphere* **2010**, *78*, (4), 437-444.
- [5] Dinglasan, M. J.; Ye, Y.; Edwards, E. A.; Mabury, S. A., Fluorotelomer alcohol biodegradation yields poly- and perfluorinated acids. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, (10), 2857-64.
- [6] Butt, C. M.; Muir, D. C.; Mabury, S. A., Elucidating the pathways of poly- and perfluorinated acid formation in rainbow trout. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, (13), 4973-80.
- [7] Wang, N.; Liu, J.; Buck, R. C.; Korzeniowski, S. H.; Wolstenholme, B. W.; Folsom, P. W.; Sulecki, L. M., 6:2 Fluorotelomer sulfonate aerobic biotransformation in activated sludge of waste water treatment plants. *Chemosphere* **2011**, *82*, (6), 853-858.
- [8] Martin, J. W.; Asher, B. J.; Beesoon, S.; Benskin, J. P.; Ross, M. S., PFOS or PreFOS? Are perfluorooctane sulfonate precursors (PreFOS) important determinants of human and environmental perfluorooctane sulfonate (PFOS) exposure? *J. Environ. Monit.* **2010**, *12*, (11), 1979-2004.
- [9] Hansen, K. J.; Johnson, H. O.; Eldridge, J. S.; Butenhoff, J. L.; Dick, L. A., Quantitative characterization of trace levels of PFOS and PFOA in the Tennessee River. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, (8), 1681-5.
- [10] Yeung, L. W.; So, M. K.; Jiang, G.; Taniyasu, S.; Yamashita, N.; Song, M.; Wu, Y.; Li, J.; Giesy, J. P.; Guruge, K. S.; Lam, P. K., Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood samples from China. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, (3), 715-20.
- [11] Hölzer, J.; Midasch, O.; Rauchfuss, K.; Kraft, M.; Reupert, R.; Angerer, J.; Kleeschulte, P.; Marschall, N.; Wilhelm, M., Biomonitoring of perfluorinated compounds in children and adults exposed to perfluorooctanoate-contaminated drinking water. *Environ. Health Perspect.* **2008**, *116*, (5), 651-657.
- [12] Inoue, K.; Okada, F.; Ito, R.; Kato, S.; Sasaki, S.; Nakajima, S.; Uno, A.; Saijo, Y.; Sata, F.; Yoshimura, Y.; Kishi, R.; Nakazawa, H., Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and related perfluorinated compounds in human maternal and cord blood samples: assessment of PFOS exposure in a susceptible population during pregnancy. *Environ. Health Perspect.* **2004**, *112*, (11), 1204-7.
- [13] Houde, M.; Czub, G.; Small, J. M.; Backus, S.; Wang, X.; Alaei, M.; Muir, D. C. G., Fractionation and bioaccumulation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) isomers in a lake Ontario Food Web. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, (24), 9397-9403.
- [14] So, M. K.; Taniyasu, S.; Yamashita, N.; Giesy, J. P.; Zheng, J.; Fang, Z.; Im, S. H.; Lam, P. K., Perfluorinated compounds in coastal waters of Hong Kong, South China, and Korea. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, (15), 4056-63.

- [15] Moriwaki, H.; Takatah, Y.; Arakawa, R., Concentrations of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in vacuum cleaner dust collected in Japanese homes. *J. Environ. Monit.* **2003**, 5, (5), 753-7.
- [16] Konwick, B. J.; Tomy, G. T.; Ismail, N.; Peterson, J. T.; Fauver, R. J.; Higginbotham, D.; Fisk, A. T., Concentrations and patterns of perfluoroalkyl acids in Georgia, USA surface waters near and distant to a major use source. *Environ. Toxicol. Chem.* **2008**, 27, (10), 2011-8.
- [17] Schwaiger, J.; Ferling, H.; Gerst, M.; Römer, C. *Auswirkungen der Perfluorsulfonsäure (PFOS) auf Regenbogenforellen*; Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU): Augsburg, März 2011, 2011.
- [18] Jones, P. D.; Hu, W.; De Coen, W.; Newsted, J. L.; Giesy, J. P., Binding of perfluorinated fatty acids to serum proteins. *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, 22, (11), 2639-2649.
- [19] Giesy, J. P.; Kannan, K.; Jones, P. D., Global biomonitoring of perfluorinated organics. *Scientific World Journal* **2001**, 1, 627-9.
- [20] Benskin, J. P.; De Silva, A. O.; Martin, L. J.; Arsenault, G.; McCrindle, R.; Riddell, N.; Mabury, S. A.; Martin, J. W., Disposition of perfluorinated acid isomers in Sprague Dawleys rats; Part 1: Single dose. *Environ. Toxicol. Chem.* **2009**, 28, (3), 542-554.
- [21] De Silva, A. O.; Benskin, J. P.; Martin, L. J.; Arsenault, G.; McCrindle, R.; Riddell, N.; Martin, J. W.; Mabury, S. A., Disposition of perfluorinated acid isomers in Sprague-Dawley rats; Part 2 Subchronic dose. *Environ. Toxicol. Chem.* **2009**, 28, (3), 555-567.
- [22] Senthilkumar, K.; Ohi, E.; Sajwan, K.; Takasuga, T.; Kannan, K., Perfluorinated compounds in river water, river sediment, market fish, and wildlife samples from Japan. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2007**, 79, (4), 427-31.
- [23] Sinclair, E.; Mayack, D. T.; Roblee, K.; Yamashita, N.; Kannan, K., Occurrence of perfluoroalkyl surfactants in water, fish, and birds from New York State. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2006**, 50, (3), 398-410.
- [24] Stahl, T.; Heyn, J.; Thiele, H.; Hüther, J.; Failing, K.; Georgii, S.; Brunn, H., Carryover of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from Soil to Plants. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2009**, 57, (2), 289-298.
- [25] Lechner, M.; Knapp, H., Pflanzliche Lebens- und Futtermittel sowie Trinkwasser in Bayern - Eintragspfade für perfluorierte Verbindungen in die Nahrungskette? In *"Per- und polyfluorierte Verbindungen und kein Ende – Daten, Trends und neue Erkenntnisse" - Fachtagung des LGL und LfU Bayern*; , München, Mai 2011, http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/fachtagnungen/doc/11_pfc_trinkwasser_lebens_futtermittel.pdf.
- [26] Rat der Europäischen Union, Interinstitutionelles Dossier: 2009/0004 (CNS), Brüssel, den 4. Februar 2008, Vorschlag der Europäischen Kommission, 2. Februar 2009, Vorschlag für einen Beschluss des Rates zur Festlegung des Standpunktes, der auf der vierten Tagung der Konferenz der Vertragsparteien vom 4. bis 8. Mai 2008 im Namen der Gemeinschaft zu den Vorschlägen zur Änderung der Anlagen A, B, und C des Stockholmer Übereinkommens zu vertreten ist.
- [27] Philips (MacDonald), M. M.; Dinglasan-Panlilio, M. J. A.; Mabury, S. A.; Solomon, K. R.; Sibley, P. K., Fluorotelomer acids are more toxic than perfluorinated acids. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, (20), 7159-7163.

- [28] Körner W., Sengl M., Wanner A., Schlussbericht zum FuE-Vorhaben "Bestimmung persistenter, akkumulierender Perfluoralkylverbindungen in verschiedenen Umweltmatrices" (Laufzeit 01.09.2006 - 31.08.2008). *Bayerisches Landesamt für Umwelt* **2010**.
http://www.bestellen.bayern.de/shoplinc/lfu_all_00085.htm.
- [29] Giesy, J. P.; Kannan, K., Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, (7), 1339-42.
- [30] Rostkowski, P.; Wei, S.; Wong, V. Y. Y.; Taniyasu, S.; Miyake, Y.; Yeung, L. M. Y.; Lam, P. K. S.; Falandysz, J.; Yamashita, N., Perfluorinated alkylated substances (PFAS) in Sediments from the Gulf of Gdansk, Poland. *Organohalogen Compounds* **2007**, *69*, 2854-2857.
- [31] Gordon, S. C., Toxicological evaluation of ammonium 4,8-dioxa-3H-perfluorononanoate, a new emulsifier to replace ammonium perfluorooctanoate in fluoropolymer manufacturing. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **2011**, *59*, (1), 64-80.
- [32] VDI, VDI - Richtlinie 2119 Blatt 2. Messung partikelförmiger Niederschläge - Bestimmung des Staubniederschlags mit Auffanggefäßen aus Glas (Bergerhoff - Verfahren) oder Kunststoff. In VDI/DIN - Handbuch: Reinhaltung der Luft, Band 4. Beuth-Verlag, Berlin, 1996.
- [33] VDI, VDI-Richtlinie 2090 Blatt 1: Messen von Immissionen - Bestimmung der Deposition von schwerflüchtigen organischen Verbindungen - Bestimmung der PCDD/F-Deposition; Bergerhoff-Probenahme und GC/HRMS-Analyse. In VDI/DIN - Handbuch: Reinhaltung der Luft, Band 4; Beuth-Verlag, Berlin, 2001.
- [34] DIN 38407-42: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest- Flüssig-Extraktion (F 42), Beuth, Berlin. **März 2011**.
- [35] DIN 38414-14, Ausgabedatum: 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) (S 14).
- [36] Scott, B. F.; Moody, C. A.; Spencer, C.; Small, J. M.; Muir, D. C.; Mabury, S. A., Analysis for perfluorocarboxylic acids/anions in surface waters and precipitation using GC-MS and analysis of PFOA from large-volume samples. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, (20), 6405-10.
- [37] Barton, C. A.; Kaiser, M. A.; Russell, M. H., Partitioning and removal of perfluorooctanoate during rain events: the importance of physical-chemical properties. *J. Environ. Monit.* **2007**, *9*, (8), 839-46.
- [38] Harada, K.; Nakanishi, S.; Saito, N.; Tsutsui, T.; Koizumi, A., Airborne perfluorooctanoate may be a substantial source contamination in Kyoto area, Japan. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2005**, *74*, (1), 64-9.
- [39] Barton, C. A.; Butler, L. E.; Zarzecki, C. J.; Flaherty, J.; Kaiser, M., Characterizing perfluorooctanoate in ambient air near the fence line of a manufacturing facility: comparing modeled and monitored values. *J. Air Waste Manag. Assoc.* **2006**, *56*, (1), 48-55.
- [40] Barber, J. L.; Berger, U.; Chaemfa, C.; Huber, S.; Jahnke, A.; Temme, C.; Jones, K. C., Analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in air samples from northwest Europe. *J. Environ. Monit.* **2007**, *9*, 530-541.

- [41] VDI, VDI-Richtlinie 3498 Blatt 1. Messen von Immisionen - Messen von Innenraumlufte - Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen, Verfahren mit großem Filter. In VDI/DIN-Handbuch: Reinhaltung der Luft - Band 5: Analysen- und Messverfahren; Beuth - Verlag, Berlin, 2002a.
- [42] VDI, VDI-Richtlinie 3498 Blatt 2. Messen von Immisionen - Messen von Innenraumlufte - Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen, Verfahren mit kleinem Filter. In VDI/DIN-Handbuch: Reinhaltung der Luft - Band 5: Analysen- und Messverfahren; Beuth - Verlag, Berlin, 2002b.
- [43] VDI, VDI-Richtlinie 2464 Blatt 1: Messen von Immisionen - Messen von Innenraumlufte. Messen von polychlorierten Biphenylen (PCB). GC/MS - Verfahren für PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180. In VDI/DIN-Handbuch: Reinhaltung der Luft - Band 5: Analysen- und Messverfahren; Beuth - Verlag, Berlin, 2009.
- [44] VDI, VDI-Richtlinie 2464 Blatt 2. Messen von Immisionen - Messen von Innenraumlufte. Messen von polychlorierten Biphenylen (PCB). HR-GC/HR-MS-Verfahren für coplanare PCB. In VDI/DIN-Handbuch: Reinhaltung der Luft - Band 5: Analysen- und Messverfahren; Beuth - Verlag, Berlin, 2009.
- [45] DIN 38407 Teil 42: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung-Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)-bestimmung ausgewählter Polyfluorierter Chemikalien (PFC) in Wasser mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion (F42). 7. Manuskriptentwurf F42, Stand 23.11.2009.
- [46] Reupert, R.; Donnevert, G., Validierungsringversuch zu DIN 38407-42. **Feb. 2010.**
- [47] Schmied, C. Untersuchung zum Umweltverhalten von PFC und ausgewählten PFC-Ersatzstoffen am Beispiel von Fluortelomersulfonaten. Masterarbeit, HTW Aalen, LfU Bayern, 2011.
- [48] Bantz, I.; Klumbies, M.; Schellartz, G.; Valentin, I., PFC-Belastung nach einem Brandfall – Risikoabschätzung und Maßnahmen. In *"Per- und polyfluorierte Verbindungen und kein Ende - Daten, Trends und neue Erkenntnisse"* - Fachtagung des LGL und LfU Bayern, München, Mai 2011;
http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/fachtagungen/doc/17_brandfall.pdf.
- [49] DIN 38414 Teil14: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung-Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)- Bestimmung ausgewählter Polyfluorierter Chemikalien (PFC) in Schlamm, Sediment und Boden mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) (S 14).
- [50] Reupert, R.; Donnevert, G., Validierungsringversuch zu DIN 38414-14. **Feb. 2011.**
- [51] Berger, U.; Kaiser, M.; Kärrman, A.; Barber, J.; van Leeuwen, S., Recent developments in trace analysis of poly- and perfluoroalkyl substances. *Anal. and Bioanal. Chem.* **2011**, *400*, (6), 1625-1635.
- [52] Riedel, H. *Verwertung biogener Abfälle: Rückstände und Schadstoffgehalte*; Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU): Augsburg, 2010.
- [53] Spörlein, P.; Edzard, H., Bodendauerbeobachtung - Ein Archiv für die Zukunft! *Bodenschutz* **2009**, *3*, 77-79.

- [54] Wang, N.; Szostek, B.; Buck, R. C.; Folsom, P. W.; Sulecki, L. M.; Gannon, J. T., 8-2 Fluorotelomer alcohol aerobic soil biodegradation: Pathways, metabolites, and metabolite yields. *Chemosphere* **2009**, *75*, (8), 1089-1096.
- [55] Duesberg, F. Methodenentwicklung zur Bestimmung von Fluortelomeralkoholen, Fluortelomer-carbonsäuren und verwandten Substanzen in Abwasser. Diplomarbeit, Hochschule Weihenstephan-Triesdorf, LfU Bayern, 2010.
- [56] Marchington, E. B. Identification of known and novel fluorinated compounds in AFFF via ¹⁹F-NMR, LC-MS/MS, and LC-Quad-TOFMS, and the aerobic biodegradation of 6:2 FtS. . M.Sc.Dissertation, University of Toronto, Toronto 2008.
- [57] Mahmoud, M. A. M.; Kärrman, A.; Oono, S.; Harada, K. H.; Koizumi, A., Polyfluorinated telomers in precipitation and surface water in an urban area of Japan. *Chemosphere* **2009**, *74*, (3), 467-472.
- [58] Stock, N. L.; Ellis, D. A.; Deleebeeck, L.; Muir, D. C. G.; Mabury, S. A., Vapor Pressures of the Fluorinated Telomer Alcohols Limitations of Estimation Methods. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, (6), 1693-1699.
- [59] Lei, Y. D.; Wania, F.; Mathers, D.; Mabury, S. A., Determination of Vapor Pressures, Octanol-Air, and Water-Air Partition Coefficients for Polyfluorinated Sulfonamide, Sulfonamidoethanols, and Telomer Alcohols. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2004**, *49*, (4), 1013-1022.
- [60] Weinberg, I.; Dreyer, A.; Ebinghaus, R., Waste water treatment plants as sources of polyfluorinated compounds, polybrominated diphenyl ethers and musk fragrances to ambient air. *Environmental Pollution* **2011**, *159*, (1), 125-132.
- [61] Barth, N., Brandtner, W., Cordsen, E., Dann, T., Emmerich, K.-H., Feldhaus, D., Kleefisch, B., Schilling, B., Utermann, J. (Ad hoc AG Bodendauerbeobachtung der LABO) (2000): Bodendauerbeobachtung, Einrichtung und Betrieb von Boden-Dauerbeobachtungsflächen. - Rosenkranz et al. (Hrsg.): Erg. Handbuch Bodenschutz, 9152, 32. Lfg. XI/00; Erich Schmidt Verlag. Berlin.

6 Danksagung

Dem Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit wird für die Finanzierung des Forschungsvorhabens gedankt.

7 Anhang

Tab. 34: Massenübergänge zur Quali- und Quantifizierung der Perfluorverbindungen mittels LC-MS/MS

Stoffname	ESI-Modus	Quantifizierung		Absicherung	Bezug auf internen Standard
		Vorläufer-Ion m/z	1. Produkt-Ion m/z	2. Produkt-Ion m/z	
PFBA	negativ	213	169	-	¹³ C ₄ -PFBA
PFPeA	negativ	263	219	-	¹³ C ₅ -PFPeA
PFHxA	negativ	313	269	119	¹³ C ₂ -PFHxA
PFHpA	negativ	363	319	169	¹³ C ₄ -PFHpA
PFOA	negativ	413	369	169	¹³ C ₄ -PFOA
PFNA	negativ	463	419	219	¹³ C ₄ -PFNA
PFDA	negativ	513	469	219	¹³ C ₂ -PFDA
PFUdA	negativ	563	519	269	¹³ C ₂ -PFUdA
PFDoA	negativ	613	569	319	¹³ C ₂ -PFDoA
PFBS	negativ	299	80	99	¹⁸ O ₂ PFHxS
PFHxS	negativ	399	80	99	¹⁸ O ₂ PFHxS
PFOS	negativ	499	80	99	¹³ C ₄ -PFOS
PFOSA	negativ	498	78	478	¹³ C ₄ -PFOS
4:2 FTS	negativ	327	307	81	¹³ C ₂ -PFHxA
6:2 FTS	negativ	427	407	81	¹³ C ₄ -PFOA
8:2 FTS	negativ	527	507	81	¹³ C ₂ -PFDA
Isotopenmarkierte, interne Standards:					
				Produkt-Ion m/z	
¹³ C ₄ -PFBA	negativ	217		172	
¹³ C ₅ -PFPeA	negativ	268		222	
¹³ C ₂ -PFHxA	negativ	315		270	
¹³ C ₄ -PFHpA	negativ	367		322	
¹⁸ O ₂ PFHxS	negativ	403		84	
¹³ C ₄ -PFOA	negativ	417		372	
¹³ C ₄ -PFOS	negativ	503		80 und 99	
¹³ C ₄ -PFNA	negativ	468		423	
¹³ C ₂ -PFDA	negativ	515		470	
¹³ C ₂ -PFUdA	negativ	565		520	
¹³ C ₂ -PFDoA	negativ	615		570	

Tab. 35: Massenübergänge zur Quali- und Quantifizierung der Telomercarbonsäuren mittels LC-MS/MS

Stoffname	ESI-Modus	Quantifizierung		Absicherung
		Vorläufer-Ion m/z	1. Produkt-Ion m/z	2. Produkt-Ion m/z
6:2 FTCA	negativ	377	293	243
8:2 FTCA	negativ	477	393	243
10:2 FTCA	negativ	577	493	293
			Produkt-Ionen m/z	
¹³ C-6:2 FTCA	negativ	379	294	
¹³ C-8:2 FTCA	negativ	479	394	
¹³ C-10:2 FTCA	negativ	579	494	

Tab. 36: Ringversuch DIN 38407-42: Ergebnisse der Messung der Standardlösung, Vergleich der Mittelwerte aller Labore mit dem LfU-Ergebnis

Substanz	Sollwert in ng/ml	Anzahl der Labore	Mittelwert aller Er- gebnisse in ng/ml	Wieder- findungs- rate in %	Vergleichs- variations- koeffizient in %	Mittelwert Ergebnisse LfU (n=3) in ng/ml	Wiederfin- dungsrate LfU in %
PFBA	0.1000	18	0.103	103.1	10.7	0.0958	95.8
PFPeA	0.0600	17	0.0577	96.2	9.9	0.0549	91.5
PFHxA	0.0200	16	0.0202	100.8	6.4	0.0209	104.3
PFHpA	0.0500	18	0.0502	100.4	13.2	0.0424	84.9
PFOA	0.0300	18	0.032	106.7	11.5	0.0322	107.4
PFNA	0.0800	16	0.0788	98.5	6.3	0.0756	94.5
PFDA	0.0900	15	0.0862	95.8	7.9	0.0671*	74.6
PFBS	0.0618	17	0.0633	102.4	8.7	0.0553	89.5
PFHxS	0.0190	14	0.0195	102.6	7.4	< BG	
PFOS	0.0382	17	0.0395	103.4	11.9	0.0340	88.9

* wurde als Ausreisser Typ C nicht in der Auswertung berücksichtigt

Tab. 37: Ringversuch DIN 38407-42: Ergebnisse bei der Matrix Trinkwasser
Vergleich der Mittelwerte aller Labore mit dem LfU-Ergebnis

Substanz	Anzahl der Labore	Mittelwert Ergebnisse aller Labore in ng/ml	Sollwert	Mittlere WFR in %	Vergleichsvariationskoeffizient in %	Mittelwert LfU (n=3) in ng/ml	WFR LfU in %
PFBA	15	0.0886	0.0858	103.3	10.8	0.0794	92.5
PFPeA	17	0.0169	0.018	94.2	17.1	0.0197	109.4
PFHxA	18	0.0157	0.0143	110	14.1	0.0167	116.6
PFHpA	16	0.0275	0.0286	96	14	0.0237	83.0
PFOA	17	0.0145	0.0143	101.6	16.5	0.0157	109.8
PFNA	16	0.0419	0.0429	97.6	9.4	0.0420	97.9
PFDA	17	0.0264	0.0286	92.3	27.7	0.0232	81.1
PFBS	16	0.0549	0.0462	118.8	27.3	0.0489	105.8
PFHxS	16	0.0142	0.0134	106	15.7	0.0123	91.8
PFOS	17	0.0293	0.0304	96.2	23.1	0.0241	79.2

Tab. 38: Ringversuch DIN 38407-42: Ergebnisse bei der Matrix Grundwasser
Vergleich der Mittelwerte aller Labore mit dem LfU-Ergebnis

Substanz	Anzahl der Labore	Mittelwert Ergebnisse aller Labore in ng/ml	Sollwert	Mittlere WFR in %	Vergleichsvariationskoeffizient in %	Mittelwert LfU (n=3) in ng/ml	WFR LfU in %
PFBA	18	0.1152	0.1143	100.8	9.7	0.1190	104.1
PFPeA	15	0.0646	0.0667	96.8	14.4	0.0760	113.9
PFHxA	16	0.0221	0.0222	99.6	12.8	0.0216	97.3
PFHpA	15	0.0524	0.0556	94.2	14.6	0.0472	84.9
PFOA	17	0.0352	0.0333	105.8	16.8	0.0348	104.4
PFNA	17	0.0824	0.0889	92.7	10.1	0.0855	96.2
PFDA	17	0.0857	0.1	85.7	25.6	0.0900	90.0
PFBS	17	0.0757	0.0687	110.2	16.5	0.0561	81.7
PFHxS	17	0.0217	0.0211	103	14.7	0.0175	83.1
PFOS	17	0.0428	0.0455	94.1	16.8	0.0424	93.3

Tab. 39: Ringversuch DIN 38407-42: Ergebnisse bei der Matrix Oberflächenwasser
Vergleich der Mittelwerte aller Labore mit dem LfU-Ergebnis

Substanz	Anzahl der Labore	Mittelwert Ergebnisse aller Labore in ng/ml	Sollwert	Mittlere WFR in %	Vergleichsvariationskoeffizient in %	Mittelwert LfU (n=3) in ng/ml	WFR LfU in %
PFBA	13	0.1284	0.1317	97.5	10.1	0.1561	118.5
PFPeA	18	0.0729	0.075	97.2	17.8	0.0596	79.5
PFHxA	18	0.0266	0.025	106.3	11.5	0.0257	102.8
PFHpA	16	0.0604	0.0625	96.7	13.5	0.0570	91.2
PFOA	15	0.0407	0.0415	98.1	13.9	0.0434	104.7
PFNA	16	0.0929	0.1	92.9	11	0.0914	91.4
PFDA	15	0.0921	0.1125	81.9	20.3	0.0895	79.6
PFBS	15	0.1063	0.1045	101.7	17.3	0.0748	71.6
PFHxS	18	0.0277	0.0238	116.4	19.3	0.0228	95.8
PFOS	18	0.0529	0.0568	93.2	18.8	0.0443	77.9

Tab. 40: Ringversuch DIN 38407-42: Ergebnisse bei der Matrix behandeltes Abwasser
Vergleich der Mittelwerte aller Labore mit dem LfU-Ergebnis

Substanz	Anzahl der Labore	Mittelwert Ergebnisse aller Labore in ng/ml	Sollwert	Mittlere WFR in %	Vergleichsvariationskoeffizient in %	Mittelwert LfU (n=3) in ng/ml	WFR LfU in %
PFBA	15	0.3279	0.3312	99	10.8	0.3113	94.0
PFPeA	16	0.1696	0.1796	94.4	28.4	0.2307	128.4
PFHxA	15	0.0657	0.0677	97.1	8.8	0.0609	90.0
PFHpA	15	0.141	0.1488	94.7	19	0.1842	123.8
PFOA	16	0.0988	0.1063	92.9	12.4	0.1130	106.3
PFNA	17	0.2066	0.2317	89.2	13.9	0.2047	88.3
PFDA	15	0.2153	0.2609	82.5	24.1	0.2318	88.9
PFBS	17	0.2125	0.1928	110.2	31.7	0.1419	73.6
PFHxS	17	0.0592	0.0543	108.9	18.8	0.0696	128.2
PFOS	15	0.1172	0.13	90.2	14.2	0.1309	100.7

Tab. 41: Validierungsringversuch DIN 38407-42 (PFC in Wasserproben)
Verfahrenskennndaten für die HPLC-MS/MS-Messung (Probe 1)

Substanz	l	n	n_{AP}	\bar{x}	x_{soll}	η	s_R	CV_R	s_r	CV_r
PFBA	18	54	0,0	0,1030	0,1000	103,1	0,01099	10,7	0,00388	3,8
PFPeA	17	51	5,6	0,0577	0,0600	96,2	0,00573	9,9	0,00318	5,5
PFHxA	16	48	11,1	0,0202	0,0200	100,8	0,00130	6,4	0,00076	3,8
PFHpA	18	54	0,0	0,0502	0,0500	100,4	0,00661	13,2	0,00265	5,3
PFOA	18	54	0,0	0,0320	0,0300	106,7	0,00369	11,5	0,00105	3,3
PFNA	16	48	11,1	0,0788	0,0800	98,5	0,00494	6,3	0,00197	2,5
PFDA	15	45	16,7	0,0862	0,0900	95,8	0,00683	7,9	0,00251	2,9
PFBS	17	51	5,6	0,0633	0,0618	102,4	0,00549	8,7	0,00179	2,8
PFHxS	14	42	17,6	0,0195	0,0190	102,6	0,00145	7,4	0,00041	2,1
PFOS	17	51	5,6	0,0395	0,0382	103,4	0,00471	11,9	0,00113	2,9

l Anzahl der Laboratorien nach Ausreißereliminierung
 n Anzahl der Analysenergebnisse nach Ausreißereliminierung
 n_{AP} Ausreißeranteil in %
 \bar{x} Gesamtmittelwert aller ausreißerfreien Analysenwerte im Ringversuch in $\mu\text{g/ml}$ (Probe 1) bzw. $\mu\text{g/l}$ (Proben 2 bis 5)
 x_{soll} Sollwert in $\mu\text{g/ml}$ (Probe 1) bzw. $\mu\text{g/l}$ (Proben 2 bis 4)
 η Wiederfindungsrate in %
 s_R Vergleichsstandardabweichung in $\mu\text{g/ml}$ bzw. $\mu\text{g/l}$
 CV_R Vergleichsvariationskoeffizient in %
 s_r Wiederholstandardabweichung in $\mu\text{g/ml}$ bzw. $\mu\text{g/l}$
 CV_r Wiederholvariationskoeffizient in %

Tab. 42: Validierungsringversuch DIN 38407-42 (PFC in Wasserproben)
Verfahrenskennndaten für die Matrix Trinkwasser (Probe 2); Legende siehe Tab. 41

Substanz	l	n	n_{AP}	\bar{x}	x_{soll}	η	s_R	CV_R	s_r	CV_r
PFBA	15	45	11,8	0,0886	0,0858	103,3	0,00956	10,8	0,00438	4,9
PFPeA	17	51	5,6	0,0169	0,0180	94,2	0,00290	17,1	0,00114	6,7
PFHxA	18	54	0,0	0,0157	0,0143	110,0	0,00221	14,1	0,00081	5,1
PFHpA	16	48	11,1	0,0275	0,0286	96,0	0,00385	14,0	0,00217	7,9
PFOA	17	51	5,6	0,0145	0,0143	101,6	0,00239	16,5	0,00104	7,1
PFNA	16	48	11,1	0,0419	0,0429	97,6	0,00395	9,4	0,00194	4,6
PFDA	17	51	0,0	0,0264	0,0286	92,3	0,00731	27,7	0,00344	13,0
PFBS	16	48	11,1	0,0549	0,0462	118,8	0,01498	27,3	0,00235	4,3
PFHxS	16	48	11,1	0,0142	0,0134	106,0	0,00224	15,7	0,00086	6,0
PFOS	17	51	5,6	0,0293	0,0304	96,2	0,00675	23,1	0,00411	14,0

Tab. 43: Validierungsringversuch DIN 38407-42 (PFC in Wasserproben)
Verfahrenskennndaten für die Matrix Grundwasser (Probe 3); Legende siehe Tab. 41

Substanz	l	n	n_{AP}	\bar{x}	x_{soll}	η	s_R	CV_R	s_r	CV_r
PFBA	18	54	0,0	0,1152	0,1143	100,8	0,01122	9,7	0,00513	4,5
PFPeA	15	45	16,7	0,0646	0,0667	96,8	0,00931	14,4	0,00212	3,3
PFHxA	16	48	11,1	0,0221	0,0222	99,6	0,00283	12,8	0,00088	4,0
PFHpA	15	45	16,7	0,0524	0,0556	94,2	0,00764	14,6	0,00239	4,6
PFOA	17	51	5,6	0,0352	0,0333	105,8	0,00592	16,8	0,00143	4,1
PFNA	17	51	5,6	0,0824	0,0889	92,7	0,00830	10,1	0,00398	4,8
PFDA	17	51	0,0	0,0857	0,1000	85,7	0,02196	25,6	0,00736	8,6
PFBS	17	51	5,6	0,0757	0,0687	110,2	0,01250	16,5	0,00599	7,9
PFHxS	17	51	5,6	0,0217	0,0211	103,0	0,00319	14,7	0,00157	7,2
PFOS	17	51	5,6	0,0428	0,0455	94,1	0,00720	16,8	0,00262	6,1

Tab. 44: Validierungsringversuch DIN 38407-42 (PFC in Wasserproben)
Verfahrenskenndaten für die Matrix Oberflächenwasser (Probe 4); Legende siehe Tab. 41

Substanz	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>n</i> _{AP}	\bar{X}	<i>X</i> _{soll}	<i>η</i>	<i>s</i> _R	<i>C</i> _{V,R}	<i>s</i> _r	<i>C</i> _{V,r}
PFBA	13	39	23,5	0,1284	0,1317	97,5	0,01296	10,1	0,00262	2,0
PFPeA	18	54	0,0	0,0729	0,0750	97,2	0,01297	17,8	0,00397	5,4
PFHxA	18	54	0,0	0,0266	0,0250	106,3	0,00305	11,5	0,00114	4,3
PFHpA	16	48	11,1	0,0604	0,0625	96,7	0,00816	13,5	0,00178	3,0
PFOA	15	45	16,7	0,0407	0,0415	98,1	0,00567	13,9	0,00101	2,5
PFNA	16	48	11,1	0,0929	0,1000	92,9	0,01020	11,0	0,00336	3,6
PFDA	15	45	16,7	0,0921	0,1125	81,9	0,01873	20,3	0,00436	4,7
PFBS	15	45	16,7	0,1063	0,1045	101,7	0,01837	17,3	0,00383	3,6
PFHxS	18	54	0,0	0,0277	0,0238	116,4	0,00536	19,3	0,00253	9,1
PFOS	18	54	0,0	0,0529	0,0568	93,2	0,00993	18,8	0,00348	6,6

Tab. 45: Validierungsringversuch DIN 38407-42 (PFC in Wasserproben)
Verfahrenskenndaten für die Matrix behandeltes Abwasser (Probe 5); Legende siehe Tab. 41

Substanz	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>n</i> _{AP}	\bar{X}	<i>X</i> _{soll}	<i>η</i>	<i>s</i> _R	<i>C</i> _{V,R}	<i>s</i> _r	<i>C</i> _{V,r}
PFBA	15	45	0,0	0,3279	0,3312	99,0	0,03543	10,8	0,02118	6,5
PFPeA	16	48	11,1	0,1696	0,1796	94,4	0,04820	28,4	0,00582	3,4
PFHxA	15	45	16,7	0,0657	0,0677	97,1	0,00579	8,8	0,00147	2,2
PFHpA	15	45	16,7	0,1410	0,1488	94,7	0,02676	19,0	0,00579	4,1
PFOA	16	48	11,1	0,0988	0,1063	92,9	0,01229	12,4	0,00328	3,3
PFNA	17	51	5,6	0,2066	0,2317	89,2	0,02865	13,9	0,00965	4,7
PFDA	15	45	11,8	0,2153	0,2609	82,5	0,05185	24,1	0,01176	5,5
PFBS	17	51	5,6	0,2125	0,1928	110,2	0,06747	31,7	0,00941	4,4
PFHxS	17	51	5,6	0,0592	0,0543	108,9	0,01113	18,8	0,00324	5,5
PFOS	15	45	11,8	0,1172	0,1300	90,2	0,01660	14,2	0,00520	4,4

Tab. 46: Validierungsringversuch DIN 38414-14 (PFC in Boden, Klärschlamm und Futtermitteln)
Verfahrenskenndaten für die HPLC-MS/MS-Messung (Probe 1)

Substanz	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i>	\bar{X}	<i>X</i>	<i>η</i>	<i>s</i> _R	<i>C</i> _{V,R}	<i>s</i> _r	<i>C</i> _{V,r}
PFBA	19	76	5,0	91,6	100	91,6	9,63	10,5	2,09	2,3
PFPeA	19	76	5,0	88,7	101	87,9	10,61	12,0	2,27	2,6
PFHxA	18	72	5,3	98,6	102	96,7	11,10	11,3	2,22	2,3
PFHpA	20	80	0,0	88,7	102	87,0	11,49	12,9	2,96	3,3
PFOA	19	76	5,0	94,5	101	93,6	10,49	11,1	2,87	3,0
PFNA	18	72	10,0	98,9	99,4	99,5	14,03	14,2	2,71	2,7
PFDA	17	68	10,5	95,9	102	94,0	12,19	12,7	3,62	3,8
PFBS	19	76	5,0	96,1	99,6	96,5	11,02	11,5	3,54	3,7
PFHxS	19	76	0,0	100,0	100	100,0	12,77	12,8	2,84	2,8
PFOS	18	72	10,0	96,3	99,6	96,7	19,84	20,6	2,48	2,6

Legende:

<i>l</i>	Anzahl der Laboratorien nach Ausreißereliminierung
<i>n</i>	Anzahl der Analysenergebnisse nach Ausreißereliminierung
<i>o</i>	Ausreißeranteil in %
\bar{X}	Gesamtmittelwert aller Analysenergebnisse (ohne Ausreißer) in ng/ml
<i>X</i>	Sollwert in ng/ml
<i>η</i>	Wiederfindungsrate in %
<i>s</i> _R	Vergleichsstandardabweichung in ng/ml
<i>C</i> _{V,R}	Vergleichsvariationskoeffizient in %
<i>s</i> _r	Wiederholstandardabweichung in ng/ml
<i>C</i> _{V,r}	Wiederholvariationskoeffizient in %

Tab. 47: Validierungsringversuch DIN 38414-14 (PFC in Boden, Klärschlamm und Futtermitteln)
Verfahrenskennndaten für die Matrix Klärschlamm (Probe 2); Legende siehe Tab. 46

Parameter	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i>	\bar{x}	<i>s_R</i>	<i>C_{V,R}</i>	<i>s_r</i>	<i>C_{V,r}</i>
PFBA	15	59	18,1	65,7	6,86	10,4	2,05	3,1
PFPeA	20	80	0,0	39,6	8,46	21,4	2,27	5,7
PFHxA	20	80	0,0	115	13,5	11,8	3,53	3,1
PFHpA	19	76	5,0	70,0	13,0	18,6	2,44	3,5
PFOA	18	72	5,3	535	67,3	12,6	23,3	4,4
PFNA	20	80	0,0	111	19,6	17,7	4,23	3,8
PFDA	19	76	0,0	727	104,7	14,4	26,2	3,6
PFOS	20	80	0,0	275	42,1	15,3	13,1	4,8

Tab. 48: Validierungsringversuch DIN 38414-14 (PFC in Boden, Klärschlamm und Futtermitteln)
Verfahrenskennndaten für die Matrix Boden (Probe 3); Legende siehe Tab. 46

Parameter	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i>	\bar{x}	<i>s_R</i>	<i>C_{V,R}</i>	<i>s_r</i>	<i>C_{V,r}</i>
PFBA	19	76	5,0	198	27,9	14,1	7,97	4,0
PFPeA	19	76	5,0	50,9	5,59	11,0	2,40	4,7
PFHxA	19	76	0,0	73,7	15,3	20,7	3,35	4,5
PFHpA	17	68	15,0	126	28,3	22,5	6,17	4,9
PFOA	18	72	10,0	1357	470,5	34,7	94,9	7,0
PFNA	10	39	0,0	10,7	2,23	20,9	0,74	6,9
PFDA	17	68	10,5	25,0	5,57	22,2	1,25	5,0
PFOS	17	68	0,0	4050	575,1	14,2	174,2	4,3

Tab. 49: Validierungsringversuch DIN 38414-14 (PFC in Boden, Klärschlamm und Futtermitteln)
Verfahrenskennndaten für die Matrix Grassilage (Probe 4); Legende siehe Tab. 46

Parameter	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i>	\bar{x}	<i>s_R</i>	<i>C_{V,R}</i>	<i>s_r</i>	<i>C_{V,r}</i>
PFBA	17	68	0,0	175	29,2	16,8	5,98	3,4
PFPeA	20	80	0,0	67,9	15,7	23,1	2,91	4,3
PFHxA	20	80	0,0	59,3	10,8	18,2	2,50	4,2
PFHpA	19	76	0,0	19,4	4,41	22,8	0,99	5,1
PFOA	18	72	10,0	74,0	10,9	14,8	2,38	3,2
PFBS	18	72	10,0	104	19,1	18,4	4,39	4,2
PFHxS	20	80	0,0	190	33,2	17,5	7,71	4,1
PFOS	20	80	0,0	320	60,4	18,9	13,90	4,3

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	PFOA (Perfluorooctansäure)	11
Abb. 2:	PFOS (Perfluorooctansulfonsäure)	11
Abb. 3:	Herstellung von Per- und Polyfluorverbindungen durch das Telomerisierungsverfahren und die elektrochemische Fluorierung und deren Verwendung	12
Abb. 4:	Lage der Messpunkte für Depositionsmessungen im Raum Gendorf.	27
Abb. 5:	Mittlere Gesamtdepositionsraten von PFT im Raum Gendorf von 22.12.2009 - 12.05.2010 in $\text{ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$.	28
Abb. 6:	Lage der Messpunkte für Immissionsmessungen im Raum Gendorf.	33
Abb. 7:	Rückstand des über Glaswolle gereinigten Extraktes der beiden PU-Schäume einer Luftprobe mit 14 Tage Probenahme (2. Glas von rechts) und eines unbenutzten PU-Schaumes (ganz rechts) nach Einengen zur Trockne und Wiederaufnahme in 0,5 ml Methanol/Wasser (1:1).	38
Abb. 8:	Mittlere Immissionskonzentrationen von PFT im Raum Gendorf vom 22.12.2009 - 12.05.2010 in pg/m^3 .	41
Abb. 9:	Ringversuch DIN 38407-42: Wiederfindungsraten (WFR) der internen Standards (Grafik: R. Reupert, LANUV NRW [46]);	42
Abb. 10:	Gehalte an PFOA und dem Ersatzstoff DONA in Ablauf-Mischproben der Zentralen Abwasserreinigung des Industrieparks Werk Gendorf	43
Abb. 11:	PFC-Konzentration in 24 h-Mischproben eines Kläranlagenablaufes (Quelle: C. Schmied [47]);	44
Abb. 12:	PFC-Gehalte in Oberflächengewässern nahe eines Feuerlöschübungsplatzes einer Raffinerie	45
Abb. 13:	Adsorptionsraten der Telomersulfonsäuren nach 24 h an Boden und Sediment bei einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 5:1; zum Vergleich die Adsorption bei gleichen Bedingungen ohne Feststoffzugabe (= Adsorption an Gefäßwand)	46
Abb. 14:	Ringversuch DIN 38414-14: Wiederfindungsraten (WFR) der internen Standards (Grafik: R. Reupert, LANUV NRW, [50])	53
Abb. 15:	Vergleich der ermittelten Variationskoeffizienten in den Validierungsringversuchen zu DIN 38407-42 und DIN 38414-14 (Grafik: R. Reupert, LANUV NRW, [50])	54
Abb. 16:	Gehalte an Perfluortensiden in Bioabfall-Kompost (BAK)	59
Abb. 17:	Gehalte an Perfluortensiden in Grüngut-Kompost (GGK)	60
Abb. 18:	Gehalte an Perfluortensiden in festen Vergärungsrückständen (VR) aus Bioabfallvergärungsanlagen	61
Abb. 19:	Perfluortenside in flüssigen Gärrestproben aus Vergärungs- (VGA) und Biogasanlagen (BGA)	62
Abb. 20:	Mittlere PFT-Wiederfindungsraten in Fischorganen	63

Abb. 21: PFC-Gehalte in Organen von Karpfen aus Akkumulationsteichen von belasteten Kläranlagen 2010	65
Abb. 22: Vergleich der PFOS-Gehalte 2008 und 2010 in Lebern von Bioakkumulationskarpfen ausgewählter Kläranlagen	65
Abb. 23: Wiederfindung der Fluortelomercarbonsäuren bei der Aufarbeitung mittels SPE (Oasis WAX) Quelle: F. Duesberg [55]	69
Abb. 24: Abnahme der Konzentration der Telomeralkohole in einer dotierten Wasserprobe bei Lagerung bei 4°C in einem geschlossenen Gefäß (Quelle: F. Duesberg, [55])	71

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	PFC-Analysenspektrum: Namen und molare Massen	17
Tab. 2:	Vorgehensweise bei der Festphasenextraktion	21
Tab. 3:	Standardsubstanzen der Telomercarbonsäuren	22
Tab. 4:	Standardsubstanzen für die gaschromatographischen Methoden	23
Tab. 5:	SIM-Massen der GC-MS-Methode	24
Tab. 6:	Wiederfindungsraten des PFOA-Ersatzstoffes und des Probenahmestandards ¹³ C ₈ -PFOA bei der Depositionsprobenahme mit Bergerhoff-Bechern in % (Betriebshof des LfU Augsburg über 7 bzw. 14 Tage im Juli 2009)	25
Tab. 7:	Wiederfindungsraten des PFOA-Ersatzstoffes, des Probenahmestandards ¹³ C ₈ -PFOA und von elf PFT in % bei der Depositionsprobenahme mit Bergerhoff-Bechern (Betriebshof des LfU Augsburg über 14 Tage im Dezember 2009)	26
Tab. 8:	Atmosphärische Gesamtdeposition von PFT im Raum Gendorf, 22.12.2009 – 12.05.2010, in ng/(m ² *d).	29
Tab. 9:	Wiederfindungsraten von PFT in % bei der Extraktion von gespikten PU-Schäumen mit Methanol in einer ASE300-Apparatur (n = 8; PFUDa, PFDa: n = 5)	32
Tab. 10:	Luftkonzentrationen von PFT (Glasfaserfilter und PU-Schäume) im Raum Gendorf in pg/m ³ : Messpunkt MP 1, Deponie Bruck, 31.01 – 04.08.2008, Probenahme mit Low Volume Sammler über jeweils 28 Tage	34
Tab. 11:	Luftkonzentrationen von PFT (Glasfaserfilter und PU-Schäume) im Raum Gendorf in pg/m ³ : Messpunkt MP 2, Gendorf Sparkasse, 31.01 – 04.08.2008, Probenahme mit Low Volume Sammler über jeweils 28 Tage	35
Tab. 12:	Luftkonzentrationen von PFT (Glasfaserfilter und PU-Schäume) im Raum Gendorf in pg/m ³ : Messpunkt MP 5, Oberseng, 31.01 – 04.08.2008, Probenahme mit Low Volume Sammler über jeweils 28 Tage	36
Tab. 13:	Wiederfindung von PFT in % auf dem Glasfaserfilter und dem 1. PU-Schaum von Low Volume Sammlern nach 7 und 14 Tagen Probenahme mit einer Sammelrate von 2,3 m ³ /h, Betriebshof LfU Augsburg, Juni 2009	37
Tab. 14:	Luftkonzentrationen von PFT im Raum Gendorf, 22.12.2009 – 12.05.2010, in pg/m ³ . Probenahmen mit Low Volume Sammler mit Glasfaserfilter und PU-Schäumen über jeweils 14 Tage.	40
Tab. 15:	Wiederfindungsraten der ¹³ C-markierten PFT in % für verschiedene Festphasen-Materialien (Extrakte von Bodenproben)	47
Tab. 16:	Bodenproben des Länderübergreifenden Ringversuchs LÜBRV-S 01 – Ergebnisse	48
Tab. 17:	³ rdFluoros Intercalibration 2009 – Ergebnisse Klärschlammprobe	49
Tab. 18:	³ rdFluoros Intercalibration 2009 – Ergebnisse Fischprobe	50
Tab. 19:	³ rdFluoros Intercalibration 2009 – Ergebnisse Standardlösung	51
Tab. 20:	Wiederfindungsraten (WFR) in %, Klärschlammprobe C, n = 3	52

Tab. 21: Wiederfindungsraten (WFR) in %, Klärschlammprobe D, n = 3	52
Tab. 22: 5-Länder-Ringversuch Klärschlamm 2009 - Ergebnisse des LfU für PFOA und PFOS	52
Tab. 23: Ergebnisse der Messung der Standardlösung (Probe 1), Vergleich der Mittelwerte aller Labore (Quelle: R. Reupert, LANUV NRW, [50]) mit dem LfU-Ergebnis	54
Tab. 24: Ergebnisse der verschiedenen Matrixproben: Vergleich der Ergebnisse des LfU mit dem Mittelwert aller Labore (Quelle: R. Reupert, LANUV NRW, [50])	55
Tab. 25: PFT-Gehalte in Klärschlamm-Trockenprodukten	56
Tab. 26: WFR in % für Klärschlamm-Trockenprodukte, SPE mit Oasis Wax (n = 3)	57
Tab. 27: PFT-Konzentrationen in Sielhautproben	58
Tab. 28: Mittlere Wiederfindungsraten für ausgewählte PFT in Fischorganen	63
Tab. 29: PFC-Gehalte in Lebern und Muskeln von Bioakkumulationskarpfen von ausgewählten Kläranlagen (KA) 2010, angegeben in µg/kg Frischgewicht. Die kürzerkettigen PFC wurden mit untersucht, jedoch in keiner Probe nachgewiesen.	64
Tab. 30: Vergleich der PFC-Summengehalte in Leberproben von Bioakkumulationskarpfen der Jahre 2008 und 2010 von ausgewählten Kläranlagen	66
Tab. 31: Ergebnisse von Bodenproben einer Bodendauerbeobachtungsfläche aus dem Jahr 2010, Gehalte in µg/kg TM in der Fraktion < 2 mm	67
Tab. 32: Wiederfindung von Fluortelomeralkoholen und -acrylaten bei der Aufarbeitung mittels Flüssig/flüssig-Extraktion	71
Tab. 33: Literaturdaten zu den Dampfdrücken bei 20°C und den Verteilungskoeffizienten K_{OA} (1-n-Octanol/Luft) und K_{AW} (Luft/Wasser) der Fluortelomeralkohole	72
Tab. 34: Massenübergänge zur Quali- und Quantifizierung der Perfluorverbindungen mittels LC-MS/MS	81
Tab. 35: Massenübergänge zur Quali- und Quantifizierung der Telomercarbonsäuren mittels LC-MS/MS	82
Tab. 36: Ringversuch DIN 38407-42: Ergebnisse der Messung der Standardlösung, Vergleich der Mittelwerte aller Labore mit dem LfU-Ergebnis	82
Tab. 37: Ringversuch DIN 38407-42: Ergebnisse bei der Matrix Trinkwasser Vergleich der Mittelwerte aller Labore mit dem LfU-Ergebnis	83
Tab. 38: Ringversuch DIN 38407-42: Ergebnisse bei der Matrix Grundwasser Vergleich der Mittelwerte aller Labore mit dem LfU-Ergebnis	83
Tab. 39: Ringversuch DIN 38407-42: Ergebnisse bei der Matrix Oberflächenwasser Vergleich der Mittelwerte aller Labore mit dem LfU-Ergebnis	84
Tab. 40: Ringversuch DIN 38407-42: Ergebnisse bei der Matrix behandeltes Abwasser Vergleich der Mittelwerte aller Labore mit dem LfU-Ergebnis	84
Tab. 41: Validierungsringversuch DIN 38407-42 (PFC in Wasserproben) Verfahrenskenndaten für die HPLC-MS/MS-Messung (Probe 1)	85

Tab. 42: Validierungsringversuch DIN 38407-42 (PFC in Wasserproben) Verfahrenskenndaten für die Matrix Trinkwasser (Probe 2); Legende siehe Tab. 41	85
Tab. 43: Validierungsringversuch DIN 38407-42 (PFC in Wasserproben) Verfahrenskenndaten für die Matrix Grundwasser (Probe 3); Legende siehe Tab. 41	85
Tab. 44: Validierungsringversuch DIN 38407-42 (PFC in Wasserproben) Verfahrenskenndaten für die Matrix Oberflächenwasser (Probe 4); Legende siehe Tab. 41	86
Tab. 45: Validierungsringversuch DIN 38407-42 (PFC in Wasserproben) Verfahrenskenndaten für die Matrix behandeltes Abwasser (Probe 5); Legende siehe Tab. 41	86
Tab. 46: Validierungsringversuch DIN 38414-14 (PFC in Boden, Klärschlamm und Futtermitteln) Verfahrenskenndaten für die HPLC-MS/MS-Messung (Probe 1)	86
Tab. 47: Validierungsringversuch DIN 38414-14 (PFC in Boden, Klärschlamm und Futtermitteln) Verfahrenskenndaten für die Matrix Klärschlamm (Probe 2); Legende siehe Tab. 46	87
Tab. 48: Validierungsringversuch DIN 38414-14 (PFC in Boden, Klärschlamm und Futtermitteln) Verfahrenskenndaten für die Matrix Boden (Probe 3); Legende siehe Tab. 46	87
Tab. 49: Validierungsringversuch DIN 38414-14 (PFC in Boden, Klärschlamm und Futtermitteln) Verfahrenskenndaten für die Matrix Grassilage (Probe 4); Legende siehe Tab. 46	87

