

# 4

## BELASTUNGSSITUATION DES RHEINS MIT PER- UND POLYFLUOR- ALKYLSUBSTANZEN (PFAS)

**Lukas Lesmeister, Marco Scheurer,**

**Frank Thomas Lange**

*TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe*

**Carsten K. Schmidt**

*Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e. V. (ARW),*

*Köln*

## 4.1 Einleitung

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) sind Chemikalien, die eine Perfluoralkyleinheit (d. h.  $-C_nF_{2n}-$ ) oder eine Perfluoralkylethereinheit (d. h.  $-C_nF_{2n}OC_mF_{2m}-$ ) enthalten. Sie besitzen wasser-, fett- und schmutzabweisende Eigenschaften und werden seit den 1950er Jahren z. B. in Feuerlöschschäumen, antihaft-beschichtetem Kochgeschirr, Outdoor-Kleidung und Lebensmittelverpackungen verwendet (Lehmler 2005; Lindberg et al. 2006; Cousins et al. 2019). Eine von der OECD kürzlich zusammengetragene Liste von industriell hergestellten PFAS umfasst mehr als 4700 Substanzen (Lehmler 2005, Lindberg et al. 2006, OECD 2018). Hinzu kommen ungewollte Nebenprodukte und Verunreinigungen sowie Transformationsprodukte, die in der Umwelt sowohl abiotisch (Ellis et al. 2004; Martin et al. 2006) als auch durch biologischen Metabolismus (Dinglasan et al. 2004) entstehen können. Die allermeisten PFAS können potentiell zu den extrem persistenten perfluorierten Alkylsäuren (PFAA) abgebaut werden. Mit gängigen Analysemethoden werden üblicherweise 20 bis 30 PFAS analysiert. Der Großteil dieser Substanzen sind Perfluoralkylcarbonsäuren (PFCA) und Perfluoralkylsulfonsäuren (PFSA), beides Untergruppen der PFAA.

PFAS können in langkettige und kurzkettige Vertreter unterteilt werden (Buck et al. 2011). Als kurzkettige PFAS gelten PFCA mit weniger als sieben und PFSA mit weniger als sechs perfluorierten Kohlenstoffatomen. Langkettige PFAS werden heutzutage in vielen Anwendungen durch kurzkettige PFAS ersetzt.

### 4.1.1 Aktuelle nationale und internationale Entwicklungen

Aufgrund der enormen Substanzvielfalt, der Vielzahl von Behörden und Wissenschaftlern, die sich mit der Stoffgruppe auseinandersetzen und des dadurch ständig zunehmenden Wissens zum Umweltverhalten und der Toxizität von PFAS, kann das Themenfeld als eines der dynamischsten im Bereich der Umweltwissenschaften angesehen werden. Neue Erkenntnisse zur Toxizität von PFAS führen zu laufend anzupassenden behördlichen Einschätzungen. Aufgrund einer verbesserten Datenlage gab das Umweltbundesamt (UBA) im Jahr 2017 die Ergebnisse einer umfassenden Neubewertung für 13 PFAS bekannt. Für sieben Vertreter wurde die Datenlage als ausreichend angesehen, um Trinkwasser-Leitwerte (TWLW) ableiten zu können. Für die aus humantoxikologischer Sicht

nicht bzw. nur teilbewertbaren Stoffe wurden Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) festgelegt (Berends et al. 1999; UBA 2017).

**Tabelle 4.1:** In Deutschland geltende Trinkwasser-Leitwerte und Gesundheitliche Orientierungswerte für PFAS.

Abkürzung	Substanzname	TWLW in µg/L	GOW in µg/L
PFBA	Perfluorbutansäure	10	
PFPeA	Perfluorpentansäure		3
PFHxA	Perfluorhexansäure	6	
PFHpA	Perfluorheptansäure		0,3
PFOA	Perfluoroctansäure	0,1	
PFNA	Perfluoronansäure	0,06	
PFDA	Perfluordecansäure		0,1
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure	6	
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure	0,1	
PFHpS	Perfluorheptansulfonsäure		0,3
PFOS	Perfluoroctansulfonsäure	0,1	
6:2 FTSA (H4PFOS)	6:2 Fluortelomersulfonsäure		0,1
FOSA	Perfluoroctansulfonamid		0,1

Für das zukünftige ARW-Messprogramm sind außerdem die neuen Regelungen im Rahmen der zu erwartenden Änderungen bei der anstehenden Novelle der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) von Interesse. In der abschließenden Trilogverhandlung am 18. Dezember 2019 einigten sich das Europäische Parlament, der Europarat und die Europäische Kommission auf den vorläufigen Entwurf der Europäischen Trinkwasserrichtlinie. Die Veröffentlichung der Richtlinie wird im Verlauf des Jahres 2020 erwartet. Diese Richtlinie ist danach innerhalb von zwei Jahren in nationales Recht umzusetzen, in Deutschland in Form einer aktualisierten Fassung der TrinkwV.

PFAS waren in der bisherigen TrinkwV nicht explizit über Grenzwerte geregelt, sondern nur allgemein über die Paragraphen §6, Absatz (1) und (3), zu den chemischen Anforderungen indirekt abgedeckt. Behelfsmäßig werden derzeit für die

Bewertung des Vorkommens von PFAS im Trinkwasser die Leit- und Orientierungswerte des UBA herangezogen (Tabelle 4.1).

Im Entwurf der neuen EU-Trinkwasserrichtlinie sind PFAS in Anhang I nun erstmals mit einem Summengrenzwert (*Sum of PFAS*) von 0,1 µg/L für eine Auswahl von 20 perfluorierten Alkylsäuren (PFAA) aus Anhang III geregelt. Diese 20 Zielverbindungen stellen eine Teilmenge aller PFAS dar, die eine Perfluoralkyleinheit mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen (d. h.  $-C_nF_{2n}-$ ,  $n \geq 3$ ) oder eine Perfluoralkylethereinheit mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen (d. h.  $-C_nF_{2n}OC_mF_{2m}-$ ,  $n$  und  $m \geq 1$ ) enthalten.

Zusätzlich wurde ein PFAS-Summenparameter (*PFAS Total*) von 0,5 µg/L für die Summe aller PFAS eingeführt. Dieser Parameter umfasst die Gesamtheit aller PFAS. Er soll allerdings erst zur Anwendung kommen, wenn technische Regeln für die Überwachung dieses Parameters entwickelt sein werden. Die Mitgliedsstaaten können dann entscheiden, ob sie entweder einen der Parameter 'PFAS Total' oder 'Sum of PFAS' oder beide verwenden wollen.

Die 20 genannten Einzelverbindungen des Parameters 'Sum of PFAS' umspannen eine große Bandbreite von PFAA mit Kettenlängen von  $C_4$  bis  $C_{13}$ . Derzeit (Stand: August 2020) sind für zwei der langkettigen Sulfonsäuren (PFUnDS und PFTrDS,  $C_{11}-$  und  $C_{13}-$ PFSA) keine analytischen Standards verfügbar, die eine unabdingbare Voraussetzung für eine quantitative Analytik sind. Des Weiteren fehlen für diese beiden Verbindungen und einige weitere isotopenmarkierte Standards, die für die Korrektur von Matrixeffekten und damit eine genaue Konzentrationsbestimmung bei der HPLC-MS/MS-Analytik notwendig sind.

## 4.2 Methoden

### 4.2.1 Datenbasis

Die Datenauswertung umfasste den Zeitraum Januar 2009 bis April 2020 und erfolgte ausschließlich für Daten, die von der Arbeitsgemeinschaft der Rhein-Wasserwerke (ARW) selbst erhoben wurden.

Für den betrachteten Zeitraum lagen Daten für die Rhein-Messstellen in Mainz, Köln, Düsseldorf-Flehe und Wittlaer sowie für die Messstelle in Frankfurt am Main

vor. Insgesamt standen für die Auswertung fast 5.800 Einzelwerte zur Verfügung. Mit Ausnahme von Wittlaer, war der Datenbestand für alle Probennahmestellen vergleichbar; für Wittlaer lagen lediglich Daten aus dem Jahr 2011 vor, diese allerdings zeitlich höher aufgelöst (n=24, anstatt n=13).

Die Probennahme erfolgte alle 28 Tage, was einer jährlichen Erfassung von insgesamt 13 Messwerten entspricht. Bei seiner Einführung wurde dieses Vorgehen gewählt, um Untersuchungsprogramme der Wasserwerksgemeinschaften und Behörden zu harmonisieren. Es wurden jeweils Stichproben entsprechend dem Probennahmekalender durch die beteiligten Wasserversorger entnommen.

Der Parameterumfang im Berichtszeitraum 2009-2019 umfasste folgende 18 Verbindungen: Perfluorbutansäure (PFBA), Perfluorpentansäure (PFPeA), Perfluorhexansäure (PFHxA), Perfluorheptansäure (PFHpA), Perfluoroctansäure (PFOA) Perfluorononansäure (PFNA), Perfluordecansäure (PFDA), Perfluorundecansäure (PFUnDA), Perfluordodecansäure (PFDaDA), Perfluorbutansulfansäure (PFBS), Perfluorhexansulfansäure (PFHxS), Perfluoroctansulfansäure (PFOS), Perfluordecansulfansäure (PFDS), Perfluoroctansulfansäureamid ((P) FOSA), 7H-Dodecafluorheptansäure (7H-PFHxA), 2H,2H-Perfluordecansäure (8:2 FTCA), 2H,2H,3H,3H-Perfluorundecansäure (8:3 FTCA) und 1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfansäure (6:2 FTSA). Anfang 2013 wurde der Analysenumfang auf die vier Leitparameter PFBA, PFOA, PFBS und PFOS gekürzt und bis heute so fortgeführt.

#### **4.2.2 Angewandtes Messverfahren**

Die in diesem Beitrag präsentierten PFAS-Konzentrationen wurden in Anlehnung an die DIN 38407-42 durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Tandem-Massenspektrometrie (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion von 50 mL unfiltrierter Wasserprobe an einem schwachen Anionenaustauscher (200 mg Strata X-AW, Phenomenex) bestimmt. Die Berichtsbestimmungsgrenzen (BG) betrugen 1 ng/L je Einzelsubstanz. Ergebnisse zwischen 1 ng/L und 10 ng/L wurden mit einer signifikanten Stelle, Werte ab 10 ng/L mit zwei signifikanten Stellen angegeben.

#### 4.2.3 Datenauswertung und Statistik

Für die dem Beitrag zugrundeliegende Studie (Scheurer et al. 2020) wurden alle Daten ab Januar 2009 berücksichtigt, da ab diesem Datum mit demselben Analysenverfahren gearbeitet wurde und ab diesem Zeitpunkt die Berichtsstimmungsgrenzen einheitlich bei 1 ng/L lagen. Für die Auswertung nach Jahren wurden die Daten bis einschließlich 2019 verwendet, da der Datensatz von 2020 bei Redaktionsschluss noch nicht vollständig vorlag. Für jahresunabhängige Betrachtungen, wie die nach Messstelle, wurden die bereits vorliegenden Daten aus 2020 mit einbezogen. Datensätze mit zensierten Daten (Werte < BG) wurden nach Helsel (2012) mit einer robusten Imputationsmethode (robust ROS) ausgewertet. Die statistische Auswertung erfolgte mit der Statistiksoftware „R“ (verwendete Packages „mutoss“ und „NADA“).

### 4.3 Ergebnisse

Tabelle 2 zeigt die Detektionshäufigkeit aller seit 2009 im Rahmen des ARW-Messprogramms untersuchten PFAS. Auffallend ist, dass hauptsächlich kurzkettige PFAA mit Kettenlängen  $\leq$  C8 detektiert wurden. PFOS wies mit einer Detektionshäufigkeit von 98 % die meisten Befunde oberhalb der analytischen BG auf. Neben PFBA, PFOA, PFOS und PFBS, die auch noch im Jahr 2020 für die ARW gemessen werden, waren die C6-Verbindungen PFHxA und PFHxS in über drei Viertel und PFPeA in über der Hälfte der Proben quantifizierbar.

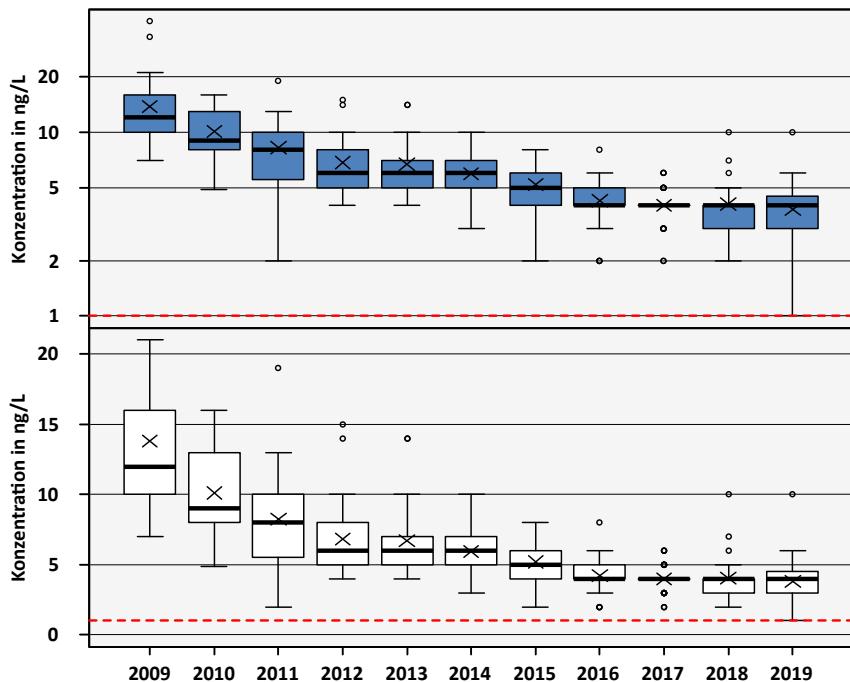
Da die vier Leitsubstanzen PFOS, PFOA, PFBA und PFBS durchgängig analysiert wurden, konnte die Entwicklung ihrer Konzentration im Rhein für den kompletten Zeitraum zwischen 2009 und 2019 betrachtet werden. Für keinen der vier Stoffe überstieg die Maximalkonzentration in diesem Zeitraum die in Tabelle 4.1 aufgeführten aktuell zulässigen TWLW.

Für PFOS war eine stetige Abnahme der mittleren Konzentration über den gesamten Zeitraum zu verzeichnen (Abbildung 4.1).

**Tabelle 4.2:** Anzahl der Messungen und Detektionshäufigkeit einzelner PFAS an den Rheinmessstellen in Mainz, Köln, Düsseldorf, und Frankfurt (Main) zwischen Januar 2009 und April 2020.

PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA
74 % n = 616	54 % n = 236	78 % n = 236	36 % n = 236	86 % n = 616	2,1 % n = 236	2,1 % n = 236	0,85 % n = 236	0,42 % n = 236
PFBS	PFHxS	PFOS	PFDS	FOSA	7H-PFHxA	8:2 FTCA	8:3 FTCA	6:2 FTSA
79 % n = 616	76 % n = 236	98 % n = 616	0,42 % n = 236	1,3 % n = 236	0 n = 236	0 n = 236	0,42 % n = 236	19 % n = 236

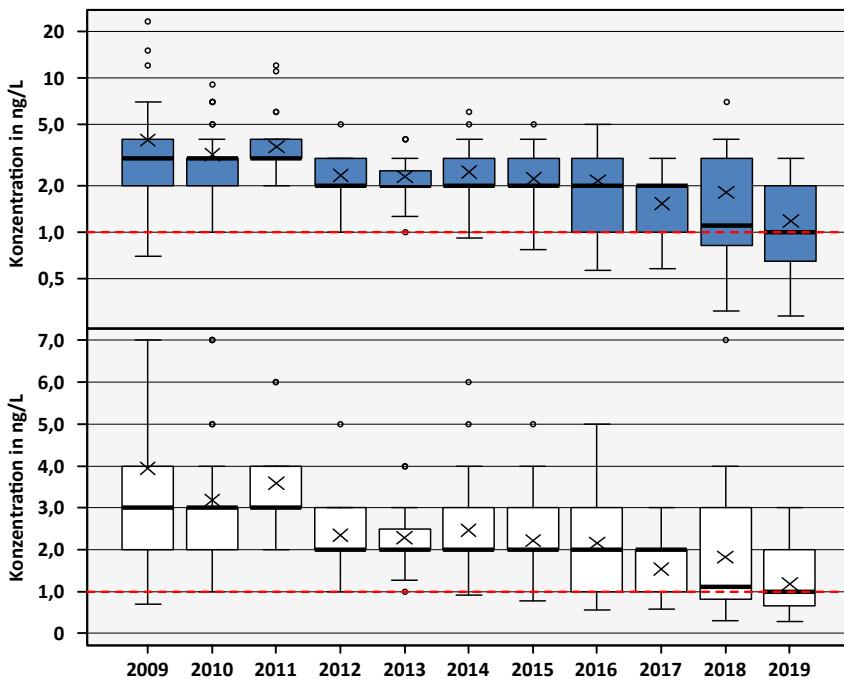
■ Befunde > BG ■ Befunde < BG; BG = 1 ng/L



**Bild 4.1:** PFOS-Konzentration einzelner Jahre an den Messstellen in Mainz, Köln und Düsseldorf-Flehe; log-skaliert (oben), normal-skaliert (unten). Kreuz = robust ROS approximierte Mittelwerte; gestrichelte Linie = BG.

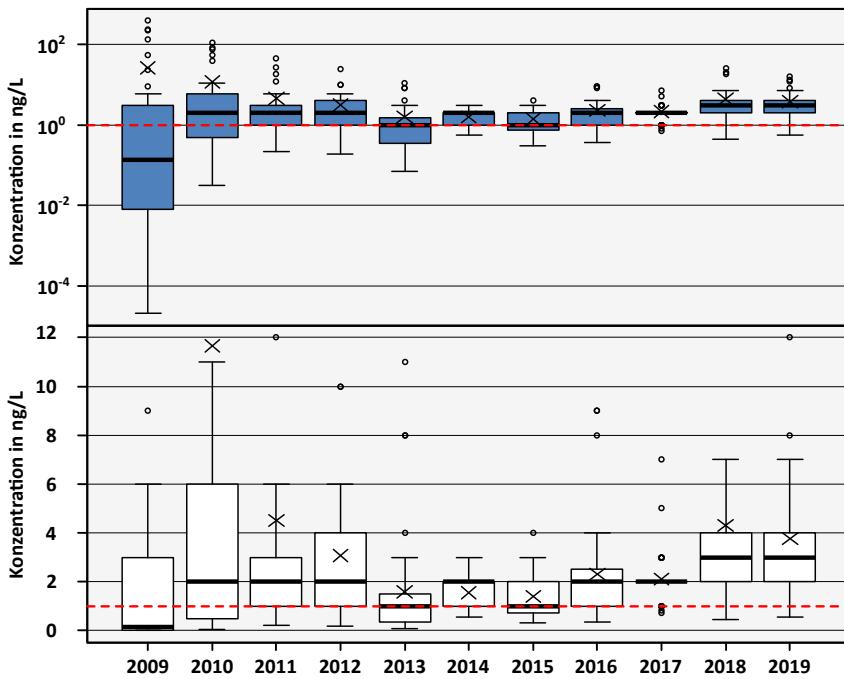
Während 2009 noch eine Mediankonzentration von 12 ng/L zu verzeichnen war, lag diese in den Jahren 2017 bis 2019 nur noch bei 4 ng/L. Die Tatsache, dass die Konzentration in den Jahren zuvor in keiner der zur Verfügung stehenden Proben unter 2 ng/L betrug und die minimale Konzentration in 2019 erstmals unterhalb der BG lag, lässt erwarten, dass die PFOS-Konzentration im Rhein weiter sinkt. Die statistische Auswertung ergab signifikant niedrigere Werte für 2019 im Vergleich zu den Jahren vor 2016. Diese Beobachtung ist wahrscheinlich eine Folge des freiwilligen Ausstiegs des wichtigen PFOS-Produzenten 3M aus der Perfluorooctanylchemie ab dem Jahr 2000 und insbesondere der Verabschiedung der EU-Richtlinie zur Beschränkung von Produktion und Verwendung von PFOS und allen seinen Derivaten in der EU Ende 2016 (3M 2000; EU 2006).

Bei der Entwicklung der PFOA-Konzentration waren im Verlauf zwei Stufen zu verzeichnen (Abbildung 4.2): Eine Abnahme von einer Mediankonzentration von 3 ng/L zwischen 2009 und 2011 auf eine Mediankonzentration von 2 ng/L im Jahr 2012 sowie eine weitere Konzentrationsverringerung nach 2017. In beiden Fällen waren die Werte nach entsprechendem Zeitraum signifikant ( $\alpha = 0,05$ ) niedriger, als im jeweils vorherigen Zeitraum. Diese Konzentrationsveränderungen resultierten mit hoher Wahrscheinlichkeit aus der Umsetzung des 2006 von der US-amerikanische Umweltschutzbehörde EPA ins Leben gerufenen 2010/2015 PFOA Stewardship Programs (US EPA 2006). Dieses sah eine Verpflichtung vor, die PFOA-Emissionen und den PFOA-Gehalt in Produkten bis spätestens 2010 um 95 % zu reduzieren und bis spätestens 2015 komplett zu eliminieren. Die Abnahmen bei den PFOA-Konzentrationen in 2012 und nach 2017 deuten darauf hin, dass die Maßnahmen des Programms erst mit etwas Verzögerung Wirkung zeigten.



**Bild 4.2:** PFOA-Konzentration einzelner Jahre an den Messstellen in Mainz, Köln und Düsseldorf-Flehe; log-skaliert (oben), normal-skaliert (unten). Kreuz = robust ROS approximierte Mittelwerte; gestrichelte Linie = BG.

Im Gegensatz dazu stieg die PFBA-Konzentration im Rhein seit 2013 tendenziell an (Abbildung 4.3). Der Grund dafür könnte der Ersatz langkettiger PFAS-Produkte durch kurzkettige sein. Dazu gehören Produkte auf C4-Basis sowie Produkte der Telomerchemie auf C6-Basis. Beim mikrobiellen Abbau von C6-Telomerverbindungen entsteht u. a. PFBA. Es sollte jedoch nicht außer Acht gelassen werden, dass die jährlichen Maxima und Mittelwerte der gemessenen Konzentrationen seit 2009 tendenziell abnahmen. Die höchsten Maximalwerte pro Jahr wurden mit 380 ng/L, 110 ng/L und 44 ng/L jeweils 2009, 2010 und 2011 gemessen, während das niedrigste Maximum mit 3 ng/L im Jahr 2014 zu verzeichnen war. Die Mittelwerte nahmen von 2009 (26 ng/L) bis 2015 (1,4 ng/L) stetig ab und stiegen danach tendenziell wieder an, bis sie 2018 den zuletzt höchsten Wert (4,3 ng/L) erreichten.

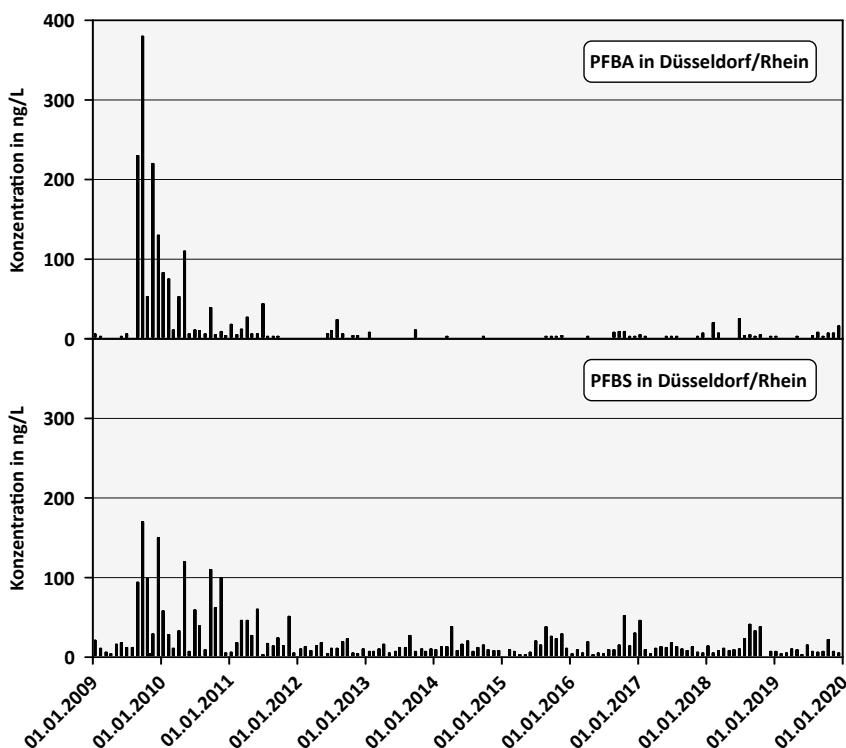


**Bild 4.3:** PFBA-Konzentration einzelner Jahre an den Messstellen in Mainz, Köln und Düsseldorf-Flehe; log-skaliert (oben), normal-skaliert (unten). Kreuz = robust ROS approximierte Mittelwerte; gestrichelte Linie = BG.

Verglichen mit den anderen Leitsubstanzen blieb die PFBS-Konzentration zwischen 2009 und 2019 weitgehend konstant und ohne signifikante Unterschiede. Die jährlichen Mediane schwankten lediglich zwischen 1 ng/L und 3 ng/L. Auch hier haben im Verlauf der letzten 11 Jahre jedoch die Ausreißer (Maxima), und damit auch die Mittelwerte, tendenziell abgenommen – trotz der Umstellung auf Stichproben im Jahr 2016. Während diese Werte 2009 noch bei 170 ng/L (Maximum) und 17 ng/L (Mittelwert) lagen, betrugen sie zuletzt 2019 nur noch 22 ng/L (Maximum) und 3,4 ng/L (Mittelwert).

In Abbildung 4.4 sind die Einzelwerte der Proben für die C4-PFAA an der Probenahmestelle Düsseldorf-Flehe dargestellt. Darin ist ein abrupter Anstieg sowohl der PFBA- als auch der PFBS-Konzentration in der zweiten Jahreshälfte 2009 zu erkennen. Ähnlich hohe Werte waren auch schon zuvor an dieser Messstel-

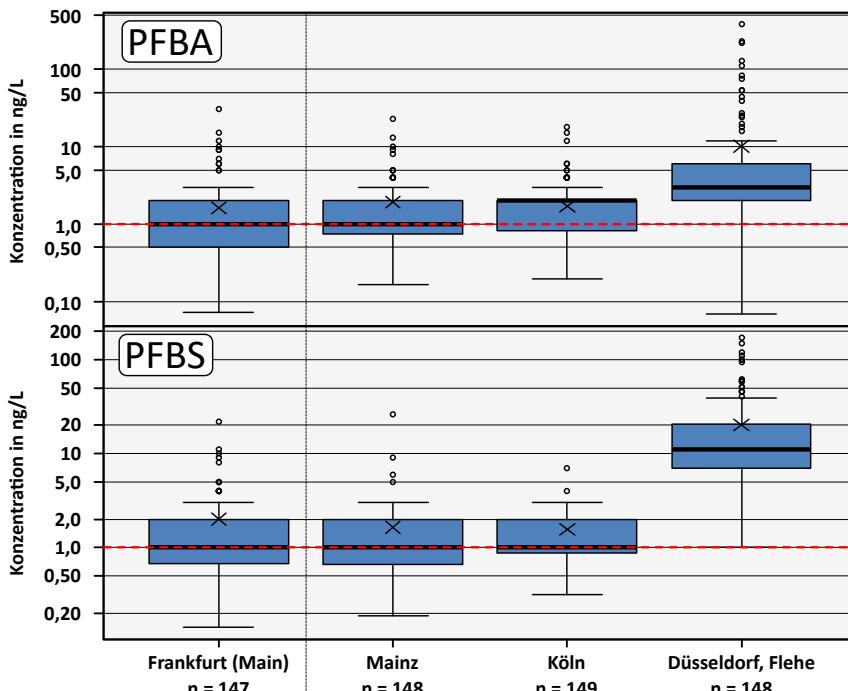
le gemessen worden (Eschauzier et al. 2012). Die PFBA-Konzentration nahm daraufhin in den beiden Folgejahren 2010 und 2011 vergleichsweise rapide ab und pendelte sich danach auf einem niedrigen Niveau ein. PFBS zeigte den Anstieg im selben Zeitraum, wobei sich dieser jedoch durch deutlich niedrigere Maximalkonzentrationen auszeichnete. Allerdings scheint die PFBS-Konzentration im Rhein deutlich langsamer abgenommen zu haben, als die von PFBA. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass, obwohl die Peak-Konzentration bei PFBA höher ausfiel, die Konzentration von PFBS durchschnittlich etwas höher lag. Im Verlauf der PFBS-Konzentration fällt weiterhin auf, dass diese in einigen Fällen in der zweiten Jahreshälfte anstieg und bis zum Beginn des nächsten Jahres wieder abflachte (z. B. in den Jahren 2015, 2016 und 2018).



**Bild 4.4:** Konzentrationsverlauf von PFBA und PFBS von 2009 bis 2019. Vor 2016: Sammelproben; nach 2016: monatliche Stichproben.

Die Korrelation der PFBS-Konzentration mit dem Abfluss zeigte einen gegensätzlichen Verlauf der beiden Parameter. Der Abfluss steigt standardmäßig in den Frühlings- und Sommermonaten durch die Schneeschmelze an und sorgt als Folge für einen Verdünnungseffekt, welcher in niedrigen PFBS-Konzentrationen resultiert. Bei niedrigen Abflüssen im Herbst und Winter, aber mengenmäßig konstant anfallender PFBS-Einleitung, steigt die PFBS-Konzentration.

Bei der Betrachtung möglicher Kontaminationsursachen ist neben einer zeitlichen Betrachtung eine Betrachtung der einzelnen Messstellen sinnvoll. Zum Beispiel wird in Abbildung 4.5 deutlich, dass sich die PFBA- und PFBS-Konzentrationen zwischen Mainz und Köln im Rhein und auch die Konzentrationen im Main bei Frankfurt kaum unterschieden.



**Bild 4.5:** PFBA und PFBS-Konzentration an einzelnen Messstellen entlang des Rheins und Frankfurt am Main im Zeitraum Januar 2009 bis April 2020. Kreuz = robust ROS approximierte Mittelwerte; n = Probenanzahl; gestrichelte Linie = BG.

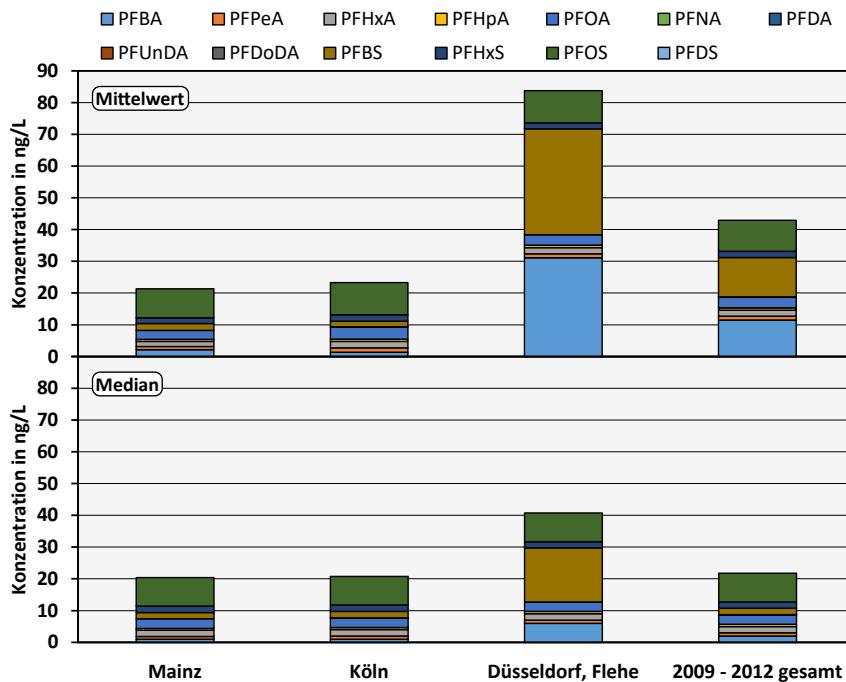
Allerdings ist für beide Parameter ein statistisch signifikanter Anstieg ( $\alpha = 0.05$ ) bis Düsseldorf-Flehe zu erkennen (Anstieg der Mediane für PFBA von 1 ng/L auf 3 ng/L und für PFBS von 1 ng/L auf 11 ng/L). Aus Abbildung 4.4 lässt sich ableiten, dass dabei alle Werte über 50 ng/L bis auf einen Wert (19.10.2016 für PFBS) aus den Jahren 2009 bis 2011 stammen. Der Konzentrationsanstieg der C4-PFAA im Rheinverlauf kann mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine schon längere bekannte Punktquelle auf der rechten Rheinseite bei Leverkusen zurückgeführt werden (Eschauzier et al. 2012; Lange et al. 2007).

Ein mit den C4-PFAA vergleichbarer Anstieg bei Düsseldorf ist für die C8-PFAA nicht zu erkennen. Alle drei Messstellen am Rhein wiesen identische Mediane von 2 ng/L (PFOA) und 5 ng/L (PFOS) auf. Signifikante Unterschiede zwischen Messstellen am Rhein ergaben sich nur zwischen Mainz (Mittelwert 2,2 ng/L) und Köln (Mittelwert 2,7 ng/L) für PFOA. In Köln wurden im zur Verfügung stehenden Messzeitraum die beiden höchsten Werte von 23 ng/L und 15 ng/L erfasst, die beide aus dem Jahr 2009 stammen. Auch für PFOS wurde die höchste Konzentration in Köln bei 40 ng/L ebenfalls 2009 gefunden. Im Rheinverlauf gab es jedoch keine statistisch signifikanten Konzentrationsunterschiede. Lediglich die Unterschiede zwischen Rhein (Median 5 ng/L) und Main (Median 4 ng/L) waren hier signifikant.

In Abbildung 4.6 ist zu sehen, dass im Messzeitraum 2009-2012 die meisten anderen Substanzen verglichen mit den vier Leitsubstanzen eine untergeordnete Rolle spielten und deren Betrachtung gegebenenfalls vernachlässigt werden kann. Jedoch wiesen die C6-Verbindungen PFHxA und PFHxS, im Mittel ebenfalls vergleichsweise höhere Konzentrationen auf. Die Gesamtsumme der Mediane und Mittelwerte beider Parameter (Median = 4 ng/L; Mittelwert = 3,8 ng/L) überstieg beispielsweise die Gesamtsumme an PFOA (Median = 3 ng/L ; Mittelwert = 3,3 ng/L).

Bezogen auf die Mediane erreichten die summierten Konzentrationen aller PFAS lediglich ein Maximum von 41 ng/L für die Messstelle in Düsseldorf. Diese Konzentration liegt weit unterhalb der geforderten Summenkonzentration von 100 ng/L im Entwurf der EU-Trinkwasserrichtlinie, allerdings sind bei dieser Betrachtung nicht alle 20 in diesem Entwurf genannten Substanzen berücksichtigt. Wird die Summenkonzentration auf die Mittelwerte bezogen, steigt diese für Düsseldorf zwar auf 84 ng/L an, befindet sich jedoch immer noch unterhalb von

100 ng/L. Der Aufwärtstrend der PFBA-Konzentration seit 2013 (Abbildung 4.3) zeigt jedoch, dass sich durch Substitutionen von Altstoffen vormals beobachtete Abwärtstrends auch wieder umkehren können. Aus diesem Grund wird in Kapitel 4.1 die im ARW-Messprogramm derzeit stark reduzierte Parameterliste kritisch diskutiert.



**Bild 4.6:** Kumulierte Mittelwerte und Mediane (ermittelt mit ROS) aller gemessenen PFAA im Zeitraum 2009 bis 2012.

## 4.4 Ausblick

### 4.4.1 Empfehlungen zur Aktualisierung des Analysenumfangs

Es wird empfohlen, die Parameterliste zunächst auf mindestens die PFAA mit bis zu 10 C-Atomen aus dem Entwurf der EU-Trinkwasserrichtlinie und um die Einzelstoffe 6:2 FTSA, N-Ethyl-Perfluoralkansulfonamidoessigsäure (EtFOSAA), 4,8-Dioxa-3H-perfluorrononansäure (DONA) und Hexafluorpropylenoxiddimersäure

re (HFPO-DA, Gen-X) zu erweitern. Da längerkettige PFAS mit mehr als 10 C-Atomen aus der Liste des Entwurfs der EU-Trinkwasserrichtlinie sehr stark an Feststoffen adsorbieren, ist davon auszugehen, dass diese nicht trinkwasserrelevant sind. Für einige Vertreter stehen noch nicht einmal analytische Standards zur Verfügung. Daher sollten diese zunächst nicht in das ARW-Messprogramm aufgenommen werden. Es erscheint sinnvoll, erst die weiteren Entwicklungen bezüglich der endgültigen Fassung der EU-Trinkwasserrichtlinie, der diesbezüglich novellierten Trinkwasserverordnung sowie der benötigten Analytik abzuwarten und in regelmäßigen Turnus den Parameterumfang zu überprüfen und den neuen Erkenntnissen anzupassen. Eine ausführlichere Empfehlung kann im ARW-Projektbericht „Wissenschaftliche Auswertung und Beurteilung der Belastungssituation des Rheins mit Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS)“ nachgelesen werden.

#### **4.4.2 Potentielle summarische Parameter für 'PFAS Total' – eine sinnvolle Alternative?**

Da in der EU-Trinkwasserrichtlinie zukünftig ein Parameter 'PFAS Total' verankert werden soll, stellt sich die Frage, welche analytischen Methoden hierfür in Frage kommen könnten. Ein genormtes Verfahren liegt derzeit hierfür noch für keine der möglichen Methoden vor. Die momentan aussichtsreichsten Verfahren sind die des adsorbierbaren organisch gebundenen Fluors (AOF), des extrahierbaren organisch gebundenen Fluors (EOF) sowie des Total Oxidizable Precursor (TOP)-Assays.

Grundsätzlich muss zwischen fluorspezifischen und perfluoralkylgruppenspezifischen Parametern unterschieden werden. AOF (Wagner et al. 2013; Willach et al. 2016; Abercron et al. 2019) und EOF (Miyake et al. 2007) sind organofluorspezifische Verfahren. Sie beruhen im Prinzip darauf, dass der Gehalt an Fluor aus Organofluorverbindungen (z. B. PFAS), die sich mit einem bestimmten Extraktionsverfahren aus einer Probe isolieren lassen, mittels Elementaranalyse auf Fluor bestimmt wird. Die Probenextrakte werden hierbei vollständig durch eine Verbrennung aufgeschlossen. Beide Verfahren sind damit jedoch nicht spezifisch für PFAS und somit ungeeignet zur Überwachung des Parameters 'PFAS Total' in der geplanten EU-Trinkwasserrichtlinie bzw. der zukünftigen TrinkwV. Hinzu kommt, dass die Bestimmungsgrenze des AOF um ca. drei Zehnerpotenzen höher liegt als die der PFAS-Analytik mittels HPLC-MS/MS. Die Empfindlichkeit

reicht somit momentan nicht aus, um einen zukünftigen Grenzwert für 'PFAS Total' von 0,5 µg/L im Trinkwasser sicher überwachen zu können.

Der TOP-Assay ist ein fluoralkylgruppenspezifischer Parameter. Bei dieser Methode, die von Houtz und Sedlak (2012) für Wasserproben eingeführt wurde, werden polyfluorierte Vorläuferverbindungen, die häufig mit der PFAS-Einzelstoffanalytik mangels verfügbarer Standards nicht erfasst werden können, durch Oxidation mit einer alkalischen Peroxodisulfatlösung bei 80 °C in die gut messbaren PFCA überführt. Da der Detektionsendpunkt beim TOP-Assay die Konzentrationen der PFAA ist und diese mit der empfindlichen HPLC-MS/MS-Analytik bestimmt werden, entspricht die Empfindlichkeit des TOP-Assay der sehr guten Empfindlichkeit der PFAS-Einzelsubstanzbestimmung. Wegen seiner guten Empfindlichkeit und Selektivität kommt der TOP-Assay derzeit einem Parameter 'PFAS Total' am nächsten, wenngleich auch damit manche der aktuell am Markt befindlichen Per- und Polyfluoralkylether nicht erfasst werden können.

Weitere Methoden, wie Particle Induced Gamma-Ray Emission (PIGE)-Spektrometrie (Ritter et al. 2017) oder 19F Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (19F-NMR) (Moody et al. 2001) eignen sich prinzipiell auch für die Bestimmung eines Parameters Parameter 'PFAS Total', scheiden aber momentan entweder aufgrund ihrer geringen Verfügbarkeit in RoutineLABORs oder zu geringer Empfindlichkeit für die flächendeckende routinemäßige Gewässerüberwachung aus.

## 4.5 Literaturangaben

- [1] 3M (2000): Pressemitteilung der Fa. 3M vom 16. Mai 2000. 3M Phasing Out Some of its Specialty Materials. Online verfügbar unter <https://money.cnn.com/2000/10/23/companies/3m/scotchgard.htm>, zuletzt geprüft am 03.08.2020.
- [2] Abercron, E. von; Falk, S.; Stahl, T.; Georgii, S.; Hamscher, G.; Brunn, H.; Schmitz, F. (2019): Determination of adsorbable organically bound fluorine (AOF) and adsorbable organically bound halogens as sum parameters in aqueous environmental samples using combustion ion chromatography (CIC). In: The Science of the total environment 673, S. 384–391. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.068.

- [3] Berends, A. G.; Boutonnet, J. C.; de Rooij, C. G.; Thompson, R. S. (1999): Toxicity of trifluoroacetate to aquatic organisms. In: Environmental Toxicology and Chemistry 18 (5), S. 1053–1059, zuletzt geprüft am 01.08.2017.
- [4] Buck, R. C.; Franklin, J.; Berger, U.; Conder, J. M.; Cousins, I. T.; Voogt, P. de et al. (2011): Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. In: Integr Environ Assess Manag. 7 (4), S. 513–541. DOI: 10.1002/ieam.258.
- [5] Cousins, I. T.; Goldenman, G.; Herzke, D.; Lohmann, R.; Miller, M.; Ng, C. A. et al. (2019): The concept of essential use for determining when uses of PFASs can be phased out. In: Environ. Sci.: Processes Impacts 21 (11), S. 1803–1815. DOI: 10.1039/C9EM00163H.
- [6] Dinglasan, M. J. A.; Ye, Y.; Edwards, E. A.; Mabury, S. A. (2004): Fluorotelomer alcohol biodegradation yields poly- and perfluorinated acids. In: Environ. Sci. Technol. 38 (10), S. 2857–2864. DOI: 10.1021/es0350177.
- [7] Ellis, D. A.; Martin, J. W.; de Silva, Amila O.; Mabury, Scott A.; Hurley, M. D.; Andersen, M. P. S.; Wallington, T. J. (2004): Degradation of fluorotelomer alcohols: A likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids. In: Environmental science & technology 38 (12), S. 3316–3321.
- [8] Eschauzier, C.; Voogt, P. de; Brauch, H.-J.; Lange, F. T. (2012): Polyfluorinated Chemicals in European Surface Waters, Ground- and Drinking Waters. In: Thomas P. Knepper und Frank Thomas Lange (Hg.): Polyfluorinated Chemicals and Transformation Products. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg (The Handbook of Environmental Chemistry, 17), S. 73–102.
- [9] EU (2006): RICHTLINIE 2006/122/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 12. Dezember 2006 zur dreißigsten Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Perfluorooctansulfonate), zuletzt geprüft am 31.07.2020.
- [10] Helsel, D. R. (2012): Statistics for censored environmental data using Minitab and R. 2nd ed. Hoboken, N.J: Wiley (Wiley series in statistics in practice). Online verfügbar unter <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=413715>.

- [11] Houtz, E. F.; Sedlak, D. L. (2012): Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. In: *Environmental science & technology* 46 (17), S. 9342–9349. DOI: 10.1021/es302274g.
- [12] Lange, F. T.; Schmidt, C. K.; Brauch, H.-J. (2007): Perfluorinated surfactants: the perfluorooctanesulfonate (PFOS) substitute perfluorobutanesulfonate (PFBS) increasingly affects the raw water quality of Rhine waterworks. In: *GF Wasser Abwasser* 148 (7-8), S. 510–516.
- [13] Lehmler, H.-J. (2005): Synthesis of environmentally relevant fluorinated surfactants – a review. In: *Chemosphere* 58 (11), S. 1471–1496.
- [14] Lindberg, R. H.; Olofsson, U.; Rendahl, P.; Johansson, M. I.; Tysklind, M.; Andersson, B. A. V. (2006): Behavior of Fluoroquinolones and Trimethoprim during Mechanical, Chemical, and Active Sludge Treatment of Sewage Water and Digestion of Sludge. In: *Environ. Sci. Technol.* 40 (3), S. 1042–1048. DOI: 10.1021/es0516211.
- [15] Martin, J. W.; Ellis, D. A.; Mabury, Scott A.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J. (2006): Atmospheric chemistry of perfluoroalkanesulfonamides: Kinetic and product studies of the OH radical and Cl atom initiated oxidation of N-ethyl perfluorobutanesulfonamide. In: *Environmental science & technology* 40 (3), S. 864–872.
- [16] Miyake, Y.; Yamashita, N.; Rostkowski, P.; So, M. K.; Taniyasu, S.; Lam, P. K. S.; Kannan, K. (2007): Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine. A mass balance approach to determine individual perfluorinated chemicals in water. In: *J. Chromatogr. A* 1143 (1-2), S. 98–104. DOI: 10.1016/j.chroma.2006.12.071.
- [17] Moody, C. A.; Kwan, W. Chi; Martin, J. W.; Muir, D. C. G.; Mabury, S. A. (2001): Determination of Perfluorinated Surfactants in Surface Water Samples by Two Independent Analytical Techniques: Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry and <sup>19</sup>F NMR. In: *Anal. Chem.* 73 (10), S. 2200–2206. DOI: 10.1021/ac0100648.
- [18] OECD (2018): Comprehensive Global Database of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) listing 4730 new PFAS. <http://www.oecd.org/chemicalsafety/portal-perfluorinated-chemicals/>, zuletzt geprüft am 27.04.2020.

- [19] Ritter, E. E.; Dickinson, M. E.; Harron, J. P.; Lunderberg, D. M.; DeYoung, P. A.; Robel, A. E. et al. (2017): PIGE as a screening tool for Per- and polyfluorinated substances in papers and textiles. In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 407, S. 47–54. DOI: 10.1016/j.nimb.2017.05.052.
- [20] Scheurer, M.; Lange, F. T.; Lesmeister, L. (2020): Wissenschaftliche Auswertung und Beurteilung der Belastungssituation des Rheins mit Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS). Studienbericht des TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser für die Arbeitsgemeinschaft der Rhein-Wasserwerke e. V. (ARW).
- [21] UBA (2017): Fortschreibung der vorläufigen Bewertung von per- und polyfluorinierten Chemikalien (PFC) im Trinkwasser. Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission. In: Bundesgesundheitsblatt, Gesundheitsforschung, Gesundheitsschutz 60 (3), S. 350–352. DOI: 10.1007/s00103-016-2508-3.
- [22] US EPA (2006): 2010/2015 PFOA Stewardship Program. U.S. Environmental Protection Agency (US EPA). Online verfügbar unter <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/index.html>.
- [23] Wagner, A.; Raue, B.; Brauch, H.-J.; Worch, E.; Lange, F. T. (2013): Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography. In: J. Chromatogr. A 1295, S. 82–89. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.04.051.
- [24] Willach, S.; Brauch, H.-J.; Lange, F. T. (2016): Contribution of selected perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances to the adsorbable organically bound fluorine in German rivers and in a highly contaminated groundwater. In: Chemosphere 145, S. 342–350. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.11.113.

