



Bestimmung persistenter, bioakkumulierender Perfluoralkyl- verbindungen in verschiedenen Umweltmatrices

Bioakkumulierende Perfluoralkylverbindungen





Bestimmung persistenter, bioakkumulierender Perfluoralkyl- verbindungen in verschiedenen Umweltmatrices

Bioakkumulierende Perfluoralkylverbindungen

Impressum

Titel der Druckschrift

Bestimmung persistenter, bioakkumulierender Perfluoralkylverbindungen in verschiedenen Umweltmatrices

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)

Bürgermeister-Ulrich-Straße 160

86179 Augsburg

Tel.: (08 21) 90 71-0

Fax: (08 21) 90 71-55 56

E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de

Internet: www.lfu.bayern.de

Bearbeitung/Text/Konzept:

PD Dr. Wolfgang Körner, Dr. Manfred Sengl, Antonia Wanner, Alexandra Fischer, Walter Schüßler, Roland Wehrle

Redaktion:

PD Dr. Wolfgang Körner, Dr. Manfred Sengl, Antonia Wanner

Bildnachweis:

Bayerisches Landesamt für Umwelt

Druck:

Eigendruck der Druckerei Bayerisches Landesamt für Umwelt

Gedruckt auf Papier aus 100 % Altpapier.

Stand:

Januar 2010

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.

Kurzfassung

Poly- und Perfluoralkylverbindungen gehören zu neuartigen Problemstoffen in der Umwelt. Besitzen diese Substanzen eine polare Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe, so werden sie auch als perfluorierte Tenside, kurz PFT, bezeichnet. Im Projekt wurde die Analytik für die elf wichtigsten PFT etabliert. Für die instrumentelle Bestimmung wurde eine empfindliche und spezifische Methode durch Kopplung der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) und Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS) etabliert. Die Quantifizierung erfolgt über insgesamt acht chemisch analoge isotope markierte interne Standards, die der Probe vor der Aufarbeitung zugegeben werden. Für Grund- und Oberflächenwasserproben wurde eine Methode mit einer Festphasenanreicherung (SPE) entwickelt. Bei 500 bzw. 1000 ml Wasserprobe werden somit Bestimmungsgrenzen von 0,5 - 4 ng/l erreicht.

Zur Abklärung der flächenhaften Belastung von Oberflächengewässern wurden die 36 bayerischen Überblicksmessstellen an vier folgenden Quartalen (04/2007 - 03/2008) untersucht. PFT sind mit einer Ausnahme zumindest im Spurenbereich in allen Oberflächengewässern anzutreffen. Nur an wenigen Messstellen übersteigen die Befunde einzelner PFT eine Konzentration von 10 ng/l. Die am häufigsten nachgewiesene Substanz ist PFOA, die außer in Inn und Donau (Einleitung aus dem Industriepark Gendorf in die Alz) an der Messstelle Sächsische Saale/Joditz in Konzentrationen bis 18 ng/l gefunden wurde. PFOS, die in Oberflächengewässern von allen untersuchten PFT in ökotoxikologischer Hinsicht die größte Rolle spielt, wurde in einer maximalen Konzentration von 39 ng/l gefunden.

51 Grundwasserprobenahmestellen wurden risikobasiert ausgewählt und vom jeweils zuständigen WWA beprobt. PFOS wurde in 14 Grundwässern in Konzentrationen von <1 ng/l bis 20 ng/l nachgewiesen, wobei es sich fast ausschließlich um uferfiltratbeeinflusste Grundwässer handelt. PFOA konnte zwar 23 mal nachgewiesen werden, allerdings in niedrigeren Konzentrationen (<1 - 4,1 ng/l). Zusätzlich zum flächenhaften Monitoring wurden im Raum Gendorf (PFOA-Punktquelle durch Einsatz bei der Fluorpolymerherstellung) Grundwasserproben gezogen. Hier fanden sich auffällige Werte für PFOA und die homologen Carbonsäuren (PFHxA, PFHpA). Es wurden PFOA-Gehalte von 29 ng/l bis 4300 ng/l bestimmt. Für PFHxA und PFHpA wurden Werte zwischen <10 ng/l und 550 ng/l gefunden.

Für die Untersuchungen von Abwässern wurden Firmen von Branchen ausgewählt, die potentiell mit perfluorierten Verbindungen umgehen. Es wurden 110 Firmenabwässer, wobei es sich teilweise um unterschiedliche Abwasserteilströme derselben Firma handelt, auf PFT untersucht. Bei 48 Abwasserproben wurden PFT nachgewiesen, wobei die Konzentration für PFOA bis auf eine Ausnahme 3 µg/l nie überschritt, während PFOS-Konzentrationen zwischen 0,08 µg/l und 2600 µg/l nachgewiesen werden konnten. Die höchsten Konzentrationen sind den Branchen Metallbe- und -verarbeitung und Galvanik zuzuordnen. Nur in sechs Fällen wurde PFOS und PFOA parallel in einer Probe gefunden. PFBS wurde grundsätzlich nur in Proben gefunden, in denen PFOS enthalten ist.

Für die Bestimmung der atmosphärischen Gesamtdosition von PFT wurde das Bergerhoff-Verfahren mit Polypropylen-Bechern erfolgreich validiert und in einem sechsmonatigen Messprogramm im Raum Gendorf eingesetzt. Die für PFOA gemessenen Depositionsraten lagen am höchstbelasteten Messpunkt im Mittel bei 3,9 µg/m²*d und entsprechen an allen Messpunkten den Resultaten der Ausbreitungsrechnungen anhand der bekannten Emission der dortigen Punktquelle.

Für die Bestimmung von PFT in Außenluft erfolgten im genannten Messprogramm Probenahmen mit Kleinfiltergeräten über jeweils 28 Tage durch die für schwerflüchtige Stoffe übliche Anreicherung auf einer Kombination von Glasfaserfilter und zwei Polyurethanschäumen. Durch die bisher nicht übliche Zugabe eines Probenahmestandards (¹³C₈-PFOA) konnte jedoch gezeigt werden, dass die für kürzere Probenahmen in der Literatur beschriebene ausschließliche Analyse des Filters zu drastischen Mindebefunden führt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Zielsetzung und Überblick	7
3	Analytik	8
3.1	Messmethode mit LC-MS/MS	8
3.2	Probenvorbereitung Wasser und Abwasser	10
3.3	Probenahme und Probenvorbereitung Deposition und Luft	11
4	Ergebnisse	11
4.1	Abwasser	11
4.2	Grundwasser	13
4.3	Oberflächengewässer	15
4.3.1	Auswahl der Probenahmestellen und Untersuchungsparameter	15
4.3.2	Ergebnisse in Oberflächengewässern	15
4.4	Deposition	16
4.4.1	Probenahme und Probenvorbereitung	16
4.4.2	Depositionsmessungen im Raum Gendorf	18
4.5	Immission	22
4.5.1	Methodenentwicklung: Probenahme und Probenvorbereitung	22
4.5.1.1	Aufarbeitung Glasfaserfilter	23
4.5.1.2	Aufarbeitung PU-Schäume	24
4.5.2	Immissionsmessungen im Raum Gendorf	25
4.5.3	Wiederfindung der PFT bei der Luftprobenahme	29
5	Ausblick	31
6	Literatur	31
7	Danksagung	33
8	Anhang	34

1 Einleitung

Poly- und Perfluoralkylverbindungen (PFA) gehören zu den neuartigen Problemstoffen in der Umwelt. Besitzen diese Substanzen eine polare Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe, so werden sie auch als perfluorierte Tenside, kurz PFT, bezeichnet. Im Projekt wurde zunächst die Analytik für die wichtigsten PFT etabliert.

Tenside haben im Allgemeinen sowohl einen hydrophoben (wasserabweisenden) als auch einen lipophoben (fettabweisenden) Molekülteil. Aufgrund dieser als amphiphil bezeichneten Eigenschaft werden PFT seit nunmehr 50 Jahren in der Industrie für verschiedenste Zwecke (z.B. Oberflächenbeschichtung, Textilveredelung, Kosmetika, Feuerlöschmittel, PTFE-Herstellung (Polytetrafluorethylen, Handelsnamen: Dyneon™ PTFE, Teflon®) verwendet.

Inzwischen können PFT in einer Vielzahl von Umweltkompartimenten auch in entlegenen Gebieten der Welt nachgewiesen werden. In Oberflächenwasser, Regenwasser, Luft und Biota verschiedener trophischer Ebenen ebenso auch in Humanblut wurden PFT in z. T. hohen Konzentrationen gefunden [Hansen et al. 2002, Scott et al. 2006a, Barber et al. 2007, Bossi et al. 2005, Yeung. et al. 2006]. Vor allem Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) reichert sich in der Leber an und wurde z.B. bei Eisbären aus Alaska und Grönland mit bis zu 1245 ng/g Frischgewicht nachgewiesen [Bossi et al. 2005, Kannan et al. 2005]. Demzufolge erfüllen PFT die Kriterien

- bioakkumulierend,
- unter Umweltbedingungen stabil,
- dem Ferntransport unterliegend

und werden somit als persistente organische Schadstoffe (persistent organic pollutants, POP) eingestuft. Zumindest PFOS erfüllt die Kriterien für eine Aufnahme in die Internationale Stockholm-Konvention zur weltweiten Eliminierung von POP.

Bezüglich toxikologischer Eigenschaften besteht noch erheblicher Forschungsbedarf. In verschiedenen Tierversuchen wurden für PFT Lebertoxizität, ein Reproduktions- und kanzerogenes Wirkungspotenzial ebenso wie eine endokrine Wirksamkeit nachgewiesen [Austin et al. 2003, Fromme et al. 2006].

Der aktuelle Kenntnisstand zu den PFT in der Umwelt, der Belastung des Menschen und möglichen gesundheitlichen Risiken wurde umfassend auf einer bundesweiten Fachtagung des Bayerischen Landesamtes für Umwelt und des Bayerischen Landesamtes für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit am 27./28.11.2007 dargestellt und diskutiert. Der ausführliche Tagungsband wurde 2008 vom LfU herausgegeben [LfU 2008].

2 Zielsetzung und Überblick

Gleich zu Beginn des Projektes im Oktober 2006 erlangte das Thema der perfluorierten Tenside in Bayern eine unerwartete Aktualität. Im Sommer sorgte die zufällige Entdeckung eines Umweltskandals im Hochsauerland für Schlagzeilen: PFT-belastete „Düngemittel“ – in Wirklichkeit mit Industrieabfall verunreinigten „Bio-Dünger“ - waren über Jahre auf landwirtschaftliche Nutzflächen ausgebracht worden. Eine Arbeitsgruppe der Universität Bonn fand im Rahmen eines Gewässermonitorings bis zu 3640 ng/l Perfluoroktansäure (PFOA) in der Möhne [Skutlarek et al. 2006]. Im Oktober 2006 ermittelte im Auftrag des LfU ein Privatlabor 7500 ng/l PFOA im Alzwasser 3 km unterhalb der Einleitestelle der von der Fa. InfraServ betriebenen Kläranlage des Industrieparks Gendorf.

Dieser Sachstand beeinflusste den Projektverlauf maßgeblich. Nach relativ kurzer Zeit war eine Methode zur Analytik der beiden Leitsubstanzen PFOA und PFOS in Wasser in den Laboren des LfU etabliert. Das eigentliche Ziel des Projektes, die PFT-Analytik von diversen Umweltmatrices zu entwickeln und eine größere Auswahl von Perfluoralkylverbindungen, das heißt kürzer- und länger-kettige perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren ins Analysenspektrum aufzunehmen, konnte erst nach und nach realisiert werden, da zuerst Monitoringprogramme in Grund- und Oberflächenwässern bearbeitet wurden.

Parallel dazu wurde das Abwasser von Firmen untersucht, die Branchen angehören, bei denen der Einsatz von PFT potenziell möglich ist (Galvanik, Metallbe- und -verarbeitung, Papierindustrie, Halbleiterherstellung, Oberflächenbehandlung etc.). Über diese meist indirekt eingeleiteten Abwässer sind Belastungen von Oberflächengewässern mit PFT möglich, da bekannt ist, dass PFOS und PFOA nur zu ca. 50 bzw. 10 - 20 % in Kläranlagen nach dem Stand der Technik zurückgehalten werden können.

Im Laufe der Messprogramme wurden die Methoden kontinuierlich um weitere Substanzen erweitert, so dass zuletzt 11 Einzelverbindungen routinemäßig analysiert wurden.

Für die Erfassung der atmosphärischen Gesamtdeposition wurde die Bergerhoff-Methode erprobt und erfolgreich validiert. Für die Bestimmung von PFT in Außenluft wurde die aktive Probenahme mit einem Kleinfiltergerät mit Glasfaserfilter und Polyurethanschäumen in der Probenahmekartusche etabliert. Beide Verfahren wurden in einem sechsmonatigen Messprogramm im Raum Gendorf mit fünf bzw. drei Messstellen eingesetzt.

3 Analytik

3.1 Messmethode mit LC-MS/MS

Im ersten Abschnitt des Projektes wurde eine Messmethode an einem Kopplungssystem von Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) und Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS) für die beiden Leitsubstanzen PFOA und PFOS etabliert. Dabei wurde die Methode zuerst an zwei Messgeräten mit unterschiedlichen Funktionsprinzipien getestet. Während das Triple-Quadrupol-Gerät zu Bestimmungsgrenzen von 0,2 ng/ml in der Messlösung führte, war das Ion-Trap-MS nur bedingt geeignet, da für diese Substanzen hier keine zweidimensionale Massenspektrometrie möglich war.

Im Verlauf des Projektes wurde die Methode am LC-MS/MS-Gerät auf weitere homologe perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren sowie um ein Sulfonsäureamid erweitert. Derzeit besteht das routinemäßige Analysenspektrum aus elf ausgewählten Verbindungen, die in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Für die Quantifizierung stehen sieben ^{13}C -markierte Standardverbindungen sowie eine ^{18}O -markierte Substanz zur Verfügung (Bezugsquelle: Fa. Wellington). Die Einzelverbindungen und die zur Quantifizierung verwendeten Ionenmassen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1: PFT-Analysenspektrum: Namen und zur Quantifizierung verwendete Ionenmassen

Substanz	Akronym	Summenformel	Masse Mutterion	Masse Tochter 1 (Quantifizierung)	Masse Tochter 2 (Identifizierung)
Perfluorhexansäure	PFHxA	$C_6HF_{11}O_2$	313,2	269,0	118,7
Perfluorheptansäure	PFHpA	$C_7HF_{13}O_2$	363,2	319,0	168,9
Perfluoroctansäure	PFOA	$C_8HF_{15}O_2$	413,2	369,0	168,9
Perfluornonansäure	PFNA	$C_9HF_{17}O_2$	463,1	418,9	218,6
Perfluordecansäure	PFDA	$C_{10}HF_{19}O_2$	513,2	469,0	268,2
Perfluorundecansäure	PFUnA	$C_{11}HF_{21}O_2$	563,3	519,0	268,6
Perfluordodecansäure	PFDoA	$C_{12}HF_{23}O_2$	613,3	568,9	319,1
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	$C_4HF_9SO_3$	299,1	98,7	79,6
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	$C_6HF_{13}SO_3$	399,1	98,6	79,8
Perfluoroctansulfonsäure	PFOS	$C_8HF_{17}O_3S$	499,2	98,6	79,6
Perfluoroctansulfonsäureamid	PFOSA	$C_8H_2F_{17}SO_2$	498,2	77,7	477,9

Tabelle 2: Verwendete isotopenmarkierte Standardsubstanzen

Substanz	Akronym	Masse Mutterion	Masse Tochter (Quantifizierung)
^{13}C -markierte Perfluorhexansäure	$^{13}C_2$ -PFHxA	315,2	270,0
^{18}O -markierte Perfluorhexansulfonsäure	^{18}O -PFHxS	403,0	83,3
^{13}C -markierte Perfluoroctansäure	$^{13}C_4$ -PFOA	417,2	371,9
^{13}C -markierte Perfluornonansäure	$^{13}C_5$ -PFNA	468,1	422,9
^{13}C -markierte Perfluoroctansulfonsäure	$^{13}C_4$ -PFOS	503,2	98,6
^{13}C -markierte Perfluordecansäure	$^{13}C_2$ -PFDA	515,1	469,8
^{13}C -markierte Perfluorundecansäure	$^{13}C_2$ -PFUdA	565,2	519,8
^{13}C -markierte Perfluordodecansäure	$^{13}C_2$ -PFDoA	615,2	569,9

PFHpA wird mangels eines eigenen internen Standards bei der Quantifizierung auf das ^{13}C -markierte PFHxA bezogen, PFOSA dagegen wird ^{13}C -PFOS zugeordnet, da dieses sich bei der Probenvorbereitung ähnlich verhält. Dies wurde durch Wiederfindungsversuche mit Standardsubstanzen gezeigt.

Folgende **Geräteparameter** wurden für die Trennung, Ionisierung und Detektion am HPLC-MS/MS-System (Quantum, Fa. ThermoFisher Scientific) gewählt:

HPLC-Säule: Synergi 4u Polar-RP 80A (150 x 2,00 mm, 4 μm ; Fa. Phenomenex)

Säulenofentemperatur: 20 °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: 2 bis maximal 20 μl

Gradientenprogramm:

Zeit [min]	Eluent A [%]	Eluent B [%]
0	55	45
9	95	5
14	95	5
17	55	45
22	55	45

Ionisierung: Negative Elektrospray-Ionisation (ESI negativ)

- Spannung: 3000 V
- Kapillartemperatur: 250 °C

Bei jeder Messsequenz wird eine neue Kalibrierkurve mit neun bzw. für PFOS sieben Kalibrierpunkten für alle nativen und ^{13}C -markierten Verbindungen erstellt ($R \geq 0,99$). Der Kalibrierbereich liegt bei 0,5 bis 50 $\mu\text{g/l}$.

3.2 Probenvorbereitung Wasser und Abwasser

Im ersten Projektabschnitt wurde die Analytik von Abwasserproben etabliert. Da es bei den Firmenabwasserproben primär darum geht, Firmen ausfindig zu machen, die relevante Mengen an PFT als Indirekteinleiter in die Kläranlagen einleiten (bzw. als Direkteinleiter unmittelbar in das jeweilige Gewässer), wird bei dieser Matrix zunächst kein spezieller Aufwand zur Anreicherung betrieben. Die Proben werden zuerst 1:100, dann 1:10 und 1:2 mit entionisiertem Wasser verdünnt, mit internem Standard versetzt und in dieser Reihenfolge direkt ins Messsystem injiziert. Falls erforderlich kann bei mäßigem Matrixgehalt auch die Abwasserprobe direkt gemessen werden.

Abwasserproben, die Partikel enthalten, werden nach der Zugabe der internen Standards in einer Ultrazentrifuge bei 20 000 U/min zentrifugiert. Da im Falle der unverdünnten Probe oft Störungen durch die Matrix auftreten, wird nur in seltenen Fällen die theoretische Bestimmungsgrenze von 0,5 $\mu\text{g/l}$ erreicht, sondern meist liegt sie bis zu einer Zehnerpotenz höher. Wenn geringere Bestimmungsgrenzen erforderlich sind, werden 10 bzw. 100 ml der Abwasserprobe mit entionisiertem Wasser auf 500 ml aufgefüllt und anschließend mittels Festphasenextraktion (s.u.) angereichert.

Für Grund- und Oberflächenwasserproben wurde eine Methode mit einer Festphasenanreicherung (SPE, solid phase extraction) entwickelt. Dabei wird 500 bzw. 1000 ml Wasserprobe mit dem internen

Standard dotiert und mit Hilfe einer Schlauchpumpe durch eine Festphasensäule (Strata X, 200 mg, 3 ml Säulenvolumen; Fa. Phenomenex) gesaugt. Nach Trocknen der Säule mit Stickstoff wird die Extraktionssäule mit 8 ml Methanol eluiert und das gesammelte Eluat soweit eingeeengt, dass nach Zugabe von entionisiertem Wasser ein Endvolumen von 0,5 ml bzw. 1 ml mit einem Mischungsverhältnis von Methanol:Wasser von 1:1 vorliegt. Somit wird ein Anreicherungsfaktor von 1000 erreicht. Damit liegt die theoretische Bestimmungsgrenze bei 0,5 ng/l. Da es bei den kürzerkettigen Carbonsäuren PFHxA und PFHpA im Spurenbereich häufiger zu störenden Matrixeffekten bei der Messung kommt, werden ggf. höhere Bestimmungsgrenzen von 1 – 4 ng/l angegeben.

Bei Bedarf kann bei der Festphasenextraktion ein zusätzlicher Reinigungsschritt angewandt werden. Dafür werden die Kartuschen nach Anreicherung der Wasserprobe mit Methanol/Wasser (20/80) voreluiert und anschließend die eigentliche Elution durchgeführt.

Die verwendeten Gefäße für Probenahme, Zentrifugieren und den fertigen Extrakt sind aus Polypropylen und werden vorher mit Methanol gespült.

3.3 Probenahme und Probenvorbereitung Deposition und Luft

Die Methoden für Probenahme und Probenvorbereitung für Gesamtdeposition und Außenluft sind in den Kapiteln 4.4.1 und 4.5.1 ausführlich beschrieben. Die Messmethode entspricht dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Verfahren.

4 Ergebnisse

In einigen Abwasser- aber auch Grundwasserproben wurde PFOS und PFOA als nicht vollständig getrennter Doppelpack detektiert. Dabei handelt es sich um die Überlagerung der linearen Verbindungen mit verzweigt-kettigen Isomeren, wie sie in technischen Produkten nebeneinander enthalten sind. Da der interne Standard in rein linearer Form vorliegt, wird bei der Quantifizierung derzeit von einem identischen Response für die linearen und verzweigt-kettigen Isomere ausgegangen. Als Ergebnis kann bei ausreichender Trennung zum einen die Summe aller Isomere angegeben und zum anderen die Konzentration der linearen Form angegeben werden. In den meisten Fällen ist die Trennung allerdings nicht ausreichend, um die getrennte Angabe machen zu können.

4.1 Abwasser

Für die Untersuchungen von Abwässern wurden Firmen von den Branchen ausgewählt, die potentiell mit perfluorierten Verbindungen umgehen. Die Beprobung wurde von den jeweils zuständigen Wasserwirtschaftsämtern (WWA) durchgeführt. Folgende Branchen wurden einbezogen:

- Metallbe- und -verarbeitung
- Halbleiter- und Elektronikindustrie
- Galvanik
- Papier- und Pappeindustrie
- Wäscherei
- Textil- und Teppichindustrie
- Lederindustrie

- Textilveredelung, Imprägnierung
- Oberflächenbehandlung
- Lackiererei, Färberei
- Druckerei

Bisher wurden 110 Firmenabwässer, wobei es sich teilweise um unterschiedliche Abwasserteilströme derselben Firma handelt, auf PFT untersucht. Bei den 110 Proben handelt es sich um 93 Abwässer indirekt – d.h. in kommunale Kläranlagen - einleitender Firmen sowie um 17 direkt in Fließgewässer-einleitende Firmen. Im Laufe des Projekts wurde das Parameterspektrum von zwei auf bis zu 11 Einzelverbindungen erweitert.

Bei 48 Abwasserproben wurden PFT nachgewiesen, wobei die Konzentration für PFOA bis auf eine Ausnahme 3 µg/l nie überschritt, während PFOS-Konzentrationen zwischen 0,08 µg/l und 2600 µg/l nachgewiesen werden konnten. Die höchsten Konzentrationen sind den Branchen Metallbe- und -verarbeitung und Galvanik zuzuordnen. Nur in sechs Fällen wurde PFOS und PFOA parallel in einer Probe gefunden. PFBS wurde grundsätzlich nur in Proben gefunden, in denen PFOS enthalten ist. Nur in wenigen Fällen wurden mehr als zwei Einzelsubstanzen nebeneinander detektiert.

Auch bei IVU-pflichtigen Betrieben nach Anhang 2.6 („Anlagen zur Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen durch ein elektrolytisches oder chemisches Verfahren“) wurden häufig PFT festgestellt.

Der Bereich der Galvanik und Oberflächenbehandlung ist im Hinblick auf PFOS nicht nur wegen der festgestellten Emissionen problematisch, sondern auch wegen der Ausnahmeregelungen in der EU-Richtlinie 1006/122/EG und der 11. Verordnung zur Änderung chemikalienrechtlicher Verordnungen vom 12.10.07. Demnach bleibt die Verwendung von PFOS-haltigen Zubereitungen u.a. im Bereich von nicht-dekorativem Hartverchromen als Antischleiermittel und bei überwachten Galvaniksystemen als Netzmittel von einem Verwendungsverbot zunächst ausgenommen. Bei diesen Prozessen wird PFOS insbesondere aus Arbeitsschutzgründen (ChromVI-Bäder) und ihrer chemischen Stabilität eingesetzt. Allerdings müssen bei der Verwendung von PFOS in Galvanisierungsprozessen die besten verfügbaren Techniken des maßgeblichen Referenzdokuments zur Konkretisierung der IVU-Richtlinie eingehalten werden, um den Austrag von PFOS in die Umwelt zu minimieren.

Einen Überblick über die Anzahl der positiven Befunde und den zuzuordnenden Branchen gibt Tabelle 2 wieder. Die Einzelergebnisse der bisher durchgeführten Untersuchungen sind im Anhang tabellarisch dargestellt.

Die Halbleiter- und Elektronikindustrie war nur in wenigen Fällen auffällig. Bei einer Firma konnte die Abwasserkonzentration von PFOS zunächst durch getrennte Entsorgung von über 500 µg/l auf unter 10 µg/l gesenkt werden, bis auf einen PFOS-freien Ersatzstoff umgestellt werden konnte. Bei einer zweiten Firma wurde PFOS zwar nur in einer Konzentration von unter 2 µg/l gefunden. Wegen des hohen Anteils von Firmenabwasser im Kläranlagenzulauf konnte aber bereits diese geringe Konzentration den Klärschlamm der betroffenen Kläranlage über den in Bayern seit Anfang 2008 gültigen Vorsorgerichtwert von 100 µg/kg TS bringen.

Tabelle 3: Anzahl untersuchter Firmenabwässer mit Zuordnung zur Branche und Anzahl positiver Befunde zu den Leitsubstanzen PFOA und PFOS

Branche	Anzahl untersuchter Betriebe	Anzahl positiver Befunde für PFOA	Anzahl positiver Befunde für PFOS
Metallbe- und –verarbeitung/Galvanik	58	3	28
Oberflächenbehandlung	15	1	10
Papier- und Pappeindustrie	10	1	1
Textil	5	1	0
Halbleiter- und Elektronikindustrie	4	0	2
Leder	3	0	0
Wäscherei	3	1	2
Lackiererei, Färberei	2	0	0
Sonstige	10	1	0

Aus der Literatur sind bisher Vergleichswerte aus Österreich bekannt (Hohenblum et al. 2003). Dort wurden 15 Betriebe untersucht und in neun Abwässern wurden PFT nachgewiesen, die vorwiegend den Branchen Papier, Leder und Textil zuzuordnen sind. Der Höchstwert für PFOS betrug allerdings nur 2,5 µg/l und für PFOA 0,56 µg/l. Untersuchungen in NRW und anderen Bundesländern in den letzten Jahren bestätigen die Auffälligkeiten bei den genannten Branchen.

4.2 Grundwasser

Für das Monitoring wurden 51 Grundwasserprobenahmestellen risikobasiert ausgewählt und vom jeweils zuständigen WWA beprobt. PFOS wurde in 14 Grundwässern in Konzentrationen von <1 ng/l bis 20 ng/l nachgewiesen, wobei es sich fast ausschließlich um uferfiltratbeeinflusste Grundwasserstellen handelt. PFOA konnte zwar 23 mal nachgewiesen werden, allerdings in niedrigeren Konzentrationen (<1 – 4,1 ng/l) und bei mehr als der Hälfte dieser Proben waren auch die kurzkettigen Homologen in geringeren Konzentrationen zu finden. PFDA war in keinem Grundwasser enthalten. Abbildung 1 zeigt die räumliche Verteilung der Brunnen, Grundwasserpegel und Quellen, die auf PFT untersucht worden sind.

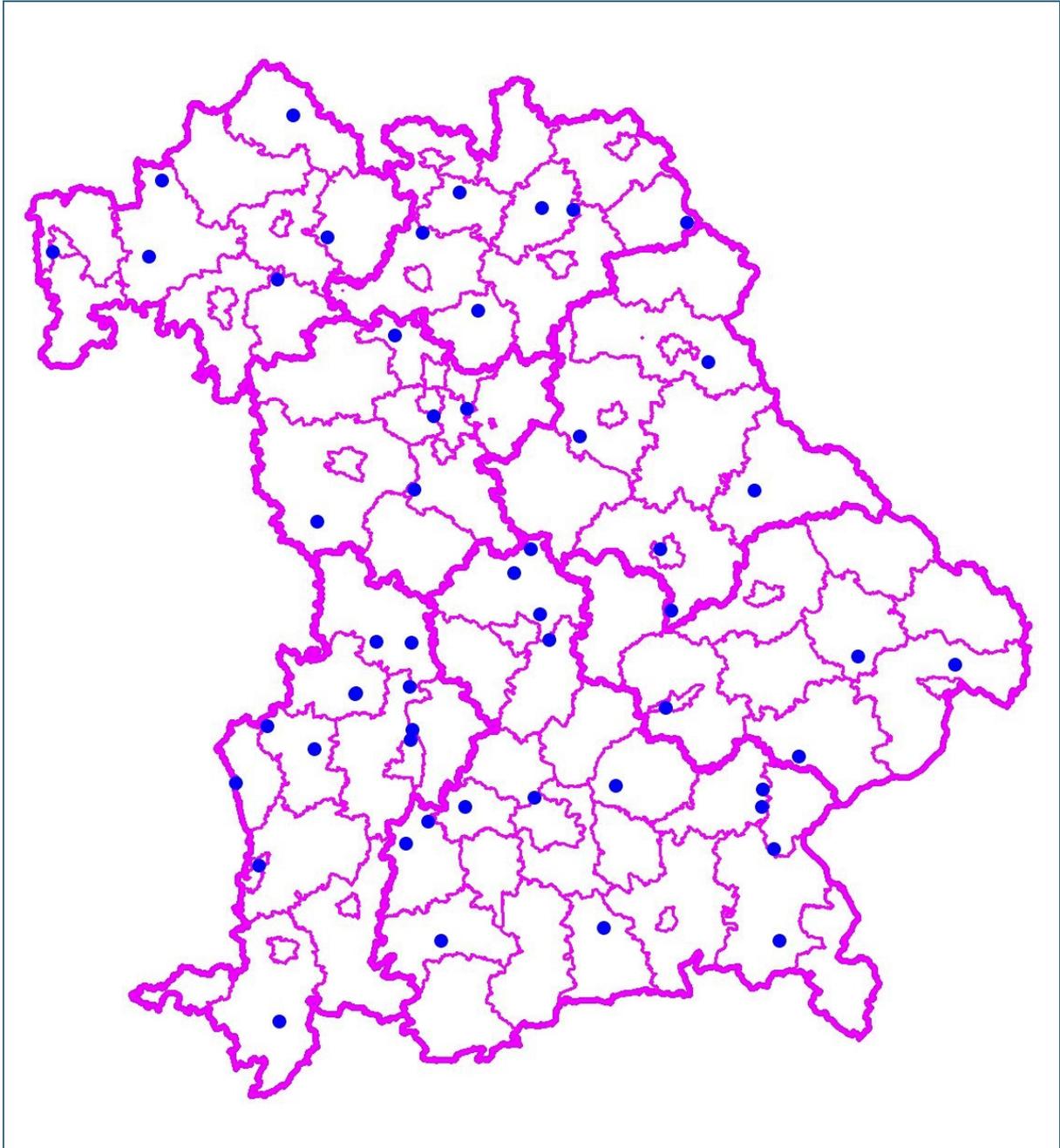


Abbildung 1: Lage der Grundwasserprobenahmestellen zum PFT-Monitoring in Bayern

Zusätzlich zum flächenhaften Monitoring wurden im Bereich Gendorf (PFOA-Punktquelle durch Einsatz bei der Fluorpolymerherstellung) Grundwasserproben gezogen. Hier fanden sich auffällige Werte für PFOA und die homologen Carbonsäuren (PFHxA, PFHpA). Einige Proben wurden gar nicht angereichert, sondern mit der Direktinjektions-Methode untersucht, entsprechend liegen die Bestimmungsgrenzen höher. Es wurden PFOA-Konzentrationen von 29 ng/l bis 4300 ng/l bestimmt. Für PFHxA und PFHpA wurden Werte zwischen <10 ng/l und 550 ng/l gefunden. PFOS spielt in Proben aus dem Raum Gendorf eine stark untergeordnete Rolle (nn – 3,4 ng/l).

Sieht man vom Sonderfall Gendorf ab ist festzustellen, dass in der Fläche – wenn überhaupt – nur sehr geringe PFT-Konzentrationen (unterer ng/l-Bereich) im Grundwasser enthalten sind.

Alle Grundwasserergebnisse sind im Anhang aufgeführt.

4.3 Oberflächengewässer

4.3.1 Auswahl der Probenahmestellen und Untersuchungsparameter

Zur Abklärung der flächenhaften Belastung von Oberflächengewässern mit perfluorierten Tensiden (PFT) wurden die zur Umsetzung der EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL in Bayern ausgewählten 36 Überblicksmessstellen herangezogen. Die Überblicksmessstellen repräsentieren die wichtigsten Flusseinzugsgebiete Bayerns.

Die Probenahme erfolgte nach den Regeln für die Untersuchung flussgebietsspezifischer Stoffe (die u.a. zur Beurteilung des ökologischen Zustands von Oberflächenwasserkörpern dienen) an 4 aufeinanderfolgenden Quartalen im Zeitraum 4. Quartal 2007 – 3. Quartal 2008.

Lediglich bei den Probenahmestellen Inn/Kirchdorf und Donau/Kelheim liegen für ein Quartal keine Werte vor, so dass eine weitere Beprobung im 4. Quartal 2008 stattfinden muss.

Es wurden folgende 8 PFT-Einzelsubstanzen in die Untersuchung einbezogen:

- | | |
|----------------------------|-------|
| - Perfluorhexansäure | PFHxA |
| - Perfluorheptansäure | PFHpA |
| - Perfluoroctansäure | PFOA |
| - Perfluornonansäure | PFNA |
| - Perfluordecansäure | PFDA |
| - Perfluorbutansulfonsäure | PFBS |
| - Perfluorhexansulfonsäure | PFHxS |
| - Perfluoroctansulfonsäure | PFOS |

Die analytischen Bestimmungsgrenzen lagen in Abhängigkeit von der jeweils aktuellen Nachweisempfindlichkeit des Messgeräts und der unterschiedlichen Restmatrixbelastung der messfertigen Proben im Bereich von 1 - 4 ng/l.

4.3.2 Ergebnisse in Oberflächengewässern

Die Einzelergebnisse an den Überblicksmessstellen sind im Anhang aufgeführt.

PFT sind zumindest im Spurenbereich in allen Oberflächengewässern anzutreffen. Lediglich an der Überblicksmessstelle Isar/Mittenwald konnten in keinem Fall PFT identifiziert werden.

Nur an wenigen Messstellen übersteigen die Befunde einzelner PFT eine Konzentration von 10 ng/l. An einigen Messstellen sind typische PFT-Muster zu erkennen, so dass die Oberflächengewässer an Hand der Ergebnisse nach dem jeweiligen anthropogenen Einfluss differenziert werden können.

Die Belastung von Oberflächengewässern mit PFOA (sowie in untergeordneter Menge PFHxA und PFHpA) aus dem Industriepark Gendorf (Einleitung in die Alz) lässt sich an den Messstellen Inn/Simbach, Inn/Ingling und Donau/Jochenstein verfolgen. Seit der Jahresmitte 2008 wird PFOA bei der Fluorpolymerherstellung weitgehend durch einen anderen (fluorierten) Stoff ersetzt, sodass bereits im Juli 2008 die PFOA-Gehalte auf ca. 1/5 der bisher gemessenen Konzentrationen abgesunken waren.

Die höchsten Werte für PFOS, das in Oberflächengewässern von allen untersuchten PFT in ökotoxikologischer Hinsicht die größte Rolle spielt, wurden an der Messstelle Regnitz/Hausen mit einer maximalen Konzentration von 39 ng/l gefunden. Bei Abwasseruntersuchungen im Raum Nürnberg/Fürth/Erlangen wurde 2007 ein metallverarbeitender Betrieb als eine Quelle für PFOS-Einträge (allerdings mit vergleichsweise niedrigen Frachten) identifiziert.

Ein auffälliger Befund für PFOS an der Messstelle Wertach/Ettringen (29 ng/l, Probenahme 21.11.07) wurde bei den Folgeuntersuchungen nicht bestätigt. Die Ende 2007 eingeleiteten Untersuchungen zur Identifizierung der PFOS-Quelle (Untersuchung von Kläranlagenabläufen und gewerblichen Abwässern im Einzugsgebiet der Messstelle) brachten keinen Hinweis auf eine relevante Punktquelle.

PFOS wurde auch an den Messstellen Isar/Moosburg und im Main/Erlabrunn sowie Main/Kahl a.M. in Konzentrationen um 10 ng/l gefunden.

Der bei einer ersten Untersuchung im Oktober 2006 (damals Vergabe an ein Auftragslabor) an der Messstelle Isar/Plattling auffällige PFOS-Gehalt (15 ng/l) war bei den aktuellen Untersuchungen nicht mehr anzutreffen. Durch erfolgreiche PFOS-Reduktionsmaßnahmen eines Indirekteinleiters in die Kläranlage Landshut konnte somit nachweislich auch der PFOS-Gehalt in der Isar deutlich gesenkt werden.

PFBS, das als möglicher Ersatzstoff für PFOS bei der Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen genannt wird, konnte nur an der Messstelle Isar/Moosburg einmalig in einer Konzentration größer 10 ng/l gefunden werden.

Das am häufigsten nachgewiesene PFT ist weiterhin PFOA, das außer in Inn und Donau insbesondere an der Messstelle Sächsische Saale/Joditz in Konzentrationen bis 18 ng/l gefunden wurde. Dort sind auch die homologen perfluorierten Carbonsäuren regelmäßig enthalten, was auf spezifische PFT-Anwendungen (Oberflächenbehandlung/Imprägnierung) im Einzugsgebiet hindeutet. PFOS ist dagegen an dieser Messstelle nur im Spurenbereich zu finden.

4.4 Deposition

In der Literatur kann man nur wenige Daten zur atmosphärischen Deposition von PFT finden. Scott et al. [2006b] 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 [Barton et al. 2007].

Um neben der nassen Deposition auch die trockene, partikelgebundene Deposition, also die atmosphärische Gesamtdeposition („bulk deposition“) erfassen zu können, wurde das für polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF), schwer flüchtige polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sowie für Schwermetalle genormte Bergerhoff-Verfahren [VDI-Richtlinie 2119 Blatt 2, VDI 1996] auf seine Eignung zur Erfassung der PFT-Deposition getestet und die erforderlichen Validierungsschritte durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Validierung und die genaue Methode sind in 4.4.1 beschrieben.

4.4.1 Probenahme und Probenvorbereitung

Als Sammelgefäße wurden wie für Schwermetalle weiße 1 L-Polypropylen-Becher (Tupperware) verwendet. Diese erwiesen sich nach Spülen mit Methanol als frei von PFT-Blindwerten. Die Exposition der Gefäße erfolgte wie bei PCDD/PCDF, PAK und Schwermetallen für 28 Tage. Die Extraktion der Proben erfolgte wie bei einer Wasserprobe durch Festphasenextraktion nach Zugabe der ¹³C-/¹⁸O-markierten PFT-Extraktionsstandards (s. 3.2). Im Falle eines trockenen Bergerhoff-Gefäßes wurden zunächst 100 ml Wasser (HPLC-rein) dazugegeben und gründlich gerührt.

Um zunächst die grundsätzliche Eignung dieses Extraktionsverfahrens zu überprüfen, wurden zwei trockene Bergerhoff-Becher mit einer methanolischen PFOA-Lösung gespikt, diese nach Verdunsten des Methanols verschlossen und drei Tage lang im Laborraum stehen gelassen. Die Wiederfindungsraten nach Wasserzugabe und Festphasenextraktion waren sehr gut (>80 %).

Während der 28-tägigen Exposition der Gefäße könnte es insbesondere bei hochsommerlichen Temperaturen und intensiver Sonneneinstrahlung zu einer messbaren Verflüchtigung bereits deponierter Moleküle kommen. Um dies zu überprüfen, wurden im Juli und Dezember 2007 jeweils zwei Gefäße mit einer PFT-Lösung gespikt die pro Substanz 50 ng enthielt, einer Menge die deutlich höher sein sollte als die zu erwartende tatsächliche atmosphärische Deposition. Die gespikten Becher wurden anschließend 28 ± 2 Tage lang im Betriebshof des LfU Augsburg exponiert und danach wie oben beschrieben extrahiert. Die Ergebnisse der Wiederfindungsraten sind in der Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Wiederfindungsraten von PFT in % bei der Depositionsprobenahme mit Bergerhoff-Bechern am Betriebshof des LfU Augsburg über 28 bzw. 30 Tage. Angegeben ist jeweils der Mittelwert der Wiederfindung von den beiden Einzelproben.

Zeitraum	Probenzahl	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFHxS	PFOS
Juli/Aug. 2007	2	55	62	90	n.b.*	54	n.b.	n.b.	152
Dez. 07/ Jan. 08	2	87	80	105	95	77	92	88	118

* n.b. = nicht bestimmt

Die Wiederfindungsraten sind durchweg als gut bis sehr gut zu bewerten. Auch im Hochsommer lagen die Werte stets über 50 %. Die zu hohen Wiederfindungsraten für PFOS weisen auf eine nennenswerte Deposition dieser Substanz im Vergleich zur gespikten PFOS-Menge an diesem Messpunkt hin, die durch die gleichzeitigen Depositionsmessungen im Juli/August 2007 zumindest teilweise bestätigt werden konnten (s. Tabelle 5)

Im Juli/August 2007 wurden im Betriebshof des LfU Augsburg zusätzlich zwei nicht gespikte Polypropylen-Bergerhoff-Becher exponiert, um erste Werte zur atmosphärischen Deposition von PFT an einem städtischen Hintergrund-Standort zu erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt. Im parallel analysierten Feldblindwert waren keine PFT nachweisbar. Offensichtlich sind für die wichtigen Einzelstoffe der PFT im städtischen Hintergrund in Bayern Depositionsraten von ein bis wenigen $\text{ng/m}^2 \cdot \text{d}$ zu erwarten. Ob die etwas höheren Raten für PFOS auf (einer) spezifischen Quelle(n) in der Nähe des Messpunktes beruhen oder typische Hintergrundwerte sind, müsste durch länger angelegte Untersuchungen an mehreren Messorten geklärt werden.

Tabelle 5: PFT-Depositionsraten (Gesamtdeposition) in $\text{ng/m}^2 \cdot \text{d}$ im LfU-Betriebshof Augsburg (städtischer Hintergrund) im Juli/August 2007 mit der Bergerhoff-Methode.

Proben-Nr.	Zeitraum	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFDA	PFOS
T61	28 d	1,4	1,2	2,7	<0,9	9,3
T62	28 d	1,7	1,2	3,5	<0,9	5,8

Um orientierende Daten zu Hintergrundwerten der PFT-Deposition in Bayern zu erhalten, wurden im Juli/August 2007 fünf Proben analysiert, die von den zur Erfassung der Gesamtdeposition mit Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen an verschiedenen Standorten in Bayern von Ref. 75 des LfU eingesetzten Sammlern stammten. Bei den Sammlern (Spessart, Waging, Königsbrunn und Straubing) handelt es sich um eine Eigenentwicklung des ehemaligen Landesamtes für Wasserwirtschaft (LfW). Die Sammelfläche (Gastrichter ca. 700 cm²) befindet sich in ca. 120 cm Höhe über dem Erdboden. Das Sammelgefäß (10-20 L Glasflasche) ist kühlbar darunterliegend untergebracht. Die Eigenentwicklungen bestehen aus V2A-Stahl und Aluminium. Der Niederschlagsammler in Anzing wurde von der Fa. Eigenbrodt entwickelt und gebaut. Die Expositionsdauer beträgt wie beim Bergerhoff-Verfahren 28 Tage. Von dem gesammelten Niederschlagswasser wurden jeweils 1 L wie oben beschrieben aufgearbeitet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: PFT-Depositionsraten (Gesamtdeposition) in ng/m² * d an ländlichen Messpunkten im Juli/August 2007 mit selbst gebauten Sammlern des ehemaligen LfW.

Proben-Nr.	Probenahme-ort	Zeitraum	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFDA	PFOS
RW1	Spessart	11.7.-7.8.07	2,7	4,2	26	2,3	<3,6
RW2	Waging	18.7.-22.8.07	5,0	6,5	17	1,8	n.n.
RW3	Königsbrunn	19.7.-23.8.07	3,0	4,6	20	<3,8	<5,4
RW4	Anzing	18.7.-22.8.07	16	12	46	4,4	<8,1
RW5	Straubing	20.6.-18.7.07	5,2	2,7	15	1,6	<3,0

Die gefundenen Depositionsraten liegen mit Ausnahme des PFOS höher als die im ähnlichen Zeitraum mit der Bergerhoff-Methode in Augsburg gemessenen Werte. Ob beide Sammlertypen am gleichen Standort vergleichbare Ergebnisse liefern, müsste in Parallelexperimenten verifiziert werden. Aus zeitlichen Gründen konnte dies jedoch i.R. des Projektes nicht mehr durchgeführt werden.

4.4.2 Depositionsmessungen im Raum Gendorf

Auf Bitte von Ref. 21 des LfU wurde vom 31.01. bis 04.08.2008 im Raum Gendorf mit der validierten Bergerhoff-Methode ein sechsmonatiges Depositionsmessprogramm an fünf Messpunkten in der Umgebung des PFOA-Emittenten durchgeführt. Die Probenahme erfolgte durch Herrn Nitzinger vom Ref. 24 des LfU mit Unterstützung der Fa. InfraServ GmbH, Gendorf. Die Lage der Messpunkte MP 1, 2, 4, 5 und 6 ist in der Abbildung 2 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
MP 2	MP 5	Gendorf
MP 4	MP 1	LÜB-Station Mehring
MP 5	MP 3	Oberseng
MP 6	MP 7	Öttinger Forst

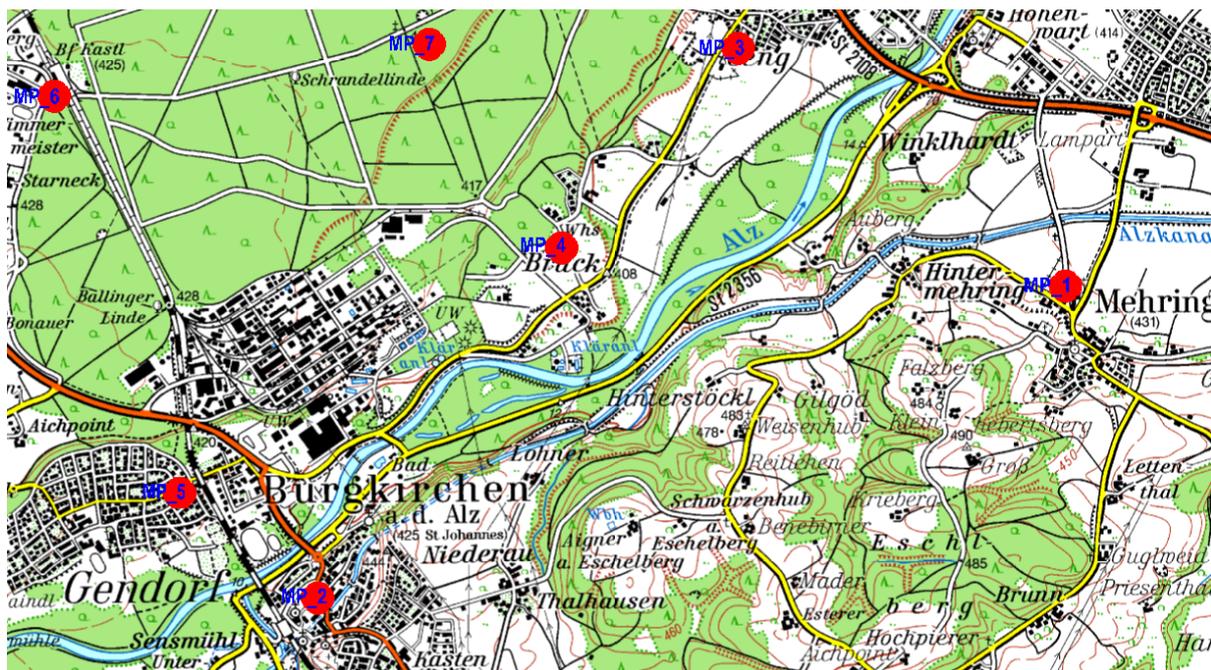


Abbildung 2: Lage der Messpunkte für Depositionsmessungen im Raum Gendorf. Die Messpunkte MP 2 (Burgkirchen) und MP 6 (Kastl) wurden nicht beprobt.

Da im Raum Gendorf mit relativ hohen PFOA-Gehalten im Vergleich zu den anderen Fluorcarbonsäuren zu rechnen war und andererseits Perfluorsulfonsäuren praktisch nicht zu erwarten waren, wie sich in der ersten Probenserie bestätigte, wurden ab der 2. Serie vor der Extraktion je 10 µl einer extra angepassten ^{13}C -Extraktionsstandard-Lösung zu den Proben gegeben, die 100 ng $^{13}\text{C}_4$ -PFOA und je 10 ng $^{13}\text{C}_2$ -PFHxA, $^{13}\text{C}_5$ -PFNA und $^{13}\text{C}_2$ -PFDA enthält.

Die Proben aus dem Öttinger Forst (Messpunkt 6) enthielten erhebliche Mengen an Nadeln und kleinen Rindenstücken. Diese wurden vor der Extraktion mit einer Pinzette herausgenommen. Die Pinzette wurde anschließend mit Wasser abgespült welches zur Probe gegeben wurde.

Die gesamten Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt. Nachdem der bei der 1. Probenserie ermittelte Feldblindwert lediglich Spuren von PFNA und PFDA aufwies, 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 dort bei der 1. Probenserie durchgeführte Doppelbestimmung ergab für alle fünf quantifizierbaren Perfluorcarbonsäuren gut übereinstimmende Werte; die Abweichung betrug max. 20 %. Deshalb wurde bei den folgenden Serien die 2. Probe jeweils für die evtl. spätere Bestimmung weiterer Stoffe aufbewahrt. Wie erwartet wurden von allen untersuchten elf PFT die mit Abstand höchsten Depositionsraten für PFOA ermittelt. Die Werte lagen am Messpunkt MP 1, der als Hauptaufschlagpunkt gilt, wie erwartet am höchsten.

Die Mittelwerte der Depositionsmessergebnisse liegen bei allen Messpunkten, auch bei dem höchstbelasteten Messpunkt MP1 "Bruck" (Mittelwert: 3866 ng/m²*d) im Bereich der für PM10 berechneten Deposition ("Bruck": 2000 - 5000 ng/m²*d). Nachdem die Ausbreitungsrechnung für PM2,5 wegen der um den Faktor 10 geringeren Depositionsgeschwindigkeit auch um den Faktor 10 niedrigere Depositionswerte ausweist, sprechen die Messergebnisse dafür, dass die emittierte PFOA als PM10 deponiert. Die Messergebnisse sind damit plausibel, zumal die Ausbreitungsrechnung nur die trockene Deposition erfasst und niederschlagsbedingte Depositionen unberücksichtigt lässt.

An allen Messpunkten wurden auch erhebliche Depositionsraten für PFHxA und PFHpA gemessen wobei die Werte für PFHxA fast immer höher lagen als für PFHpA. Die Depositionsraten von PFHxA betragen 2 - 10 % der für PFOA gemessenen Werte. Damit ergibt sich ein Verteilungsmuster der Perfluorcarbonsäuren das dem im Oberflächenwasser der Alz sowie im Grundwasser im Raum Gendorf/Öttinger Forst entspricht. Die Herkunft von PFHxA und PFHpA ist derzeit unklar. PFOS und weitere Perfluorsulfonsäuren waren bei der 1. Serie in keiner einzigen Probe nachweisbar; die Carbonsäuren PFUdA und PFDoA waren nur vereinzelt in Spuren nachweisbar. Deshalb wurde bei den weiteren Probenserien auf die exakte quantitative Bestimmung dieser Substanzen verzichtet.

Im Vergleich zu einem Messpunkt im städtischen Hintergrund ohne bekannte Punktquelle (s. 4.4.1) liegen die gemessenen Depositionsraten im Raum Gendorf für PFOA um bis zu drei Größenordnungen höher.

Tabelle 7: Atmosphärische Gesamtdeposition von PFT im Raum Gendorf, 31.01 – 04.08.2008, in ng/(m²*d).

Zeitraum / Proben-Nr.	Messpunkt	Probenahmeort	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA
31.01.- 27.02.08							
80023_2	MP 4	LÜB-St. Mehring	2,9	13	800	<3,5	<3,5
80023_3	MP 5	Oberseng	<3,5	3,5	110	<3,5	<3,5
80023_4	MP 1a	Bruck	33	130	2300	9,1	16
80023_5	MP 1b	Bruck	24	86	2500	6,8	13
80023_6	MP 2	Gendorf	7,6	35	130	nn	nn
80023_7	MP 6	Öttinger Forst	3,6	9,4	250	nn	nn
27.02.- 01.04.08							
80023_8	MP 4	LÜB-St. Mehring	24	19	697	2,0	7,0
80023_9	MP 5	Oberseng	7,3	3,8	70	1,1	1,1
80023_10	MP 1a	Bruck	135	172	6609	22	46
80023_12	MP 2	Gendorf	34	47	2050	3,3	6,0
80023_13	MP 6	Öttinger Forst	30	32	1434	5,1	8,6
01.04.- 29.04.08							
80023_14	MP 4	LÜB-St. Mehring	27	32	1888	2,7	2,2
80023_15	MP 5	Oberseng	21	31	1585	2,3	2,5
80023_16	MP 1a	Bruck	97	177	6614	14	17
80023_18	MP 2	Gendorf	19	10	376	4,1	3,7
80023_19	MP 6	Öttinger Forst	23	19	1051	3,6	5,5
29.04.- 03.06.08							
80023_20	MP 4	LÜB-St. Mehring	104	12	264	1,4	3,7
80023_21	MP 5	Oberseng	33	6	160	0,8	1,1
80023_22	MP 1a	Bruck	127	58	1809	4,9	7,3
80023_24	MP 2	Gendorf	655	47	636	14	22
80023_25	MP 6	Öttinger Forst	33	11	241	2,3	2,9
03.06.- 01.07.08							
80023_26	MP 4	LÜB-St. Mehring	66	5,4	329	1,4	3,7
80023_27	MP 5	Oberseng	67	17	673	3,3	3,5
80023_28	MP 1a	Bruck	271	69	2214	15	27
80023_30	MP 2	Gendorf	69	13	413	5,2	5,2
80023_31	MP 6	Öttinger Forst	30	14	427	3,8	6,0
01.07.- 04.08.08							
80023_32	MP 4	LÜB-St. Mehring	33	14	469	5,1	7,0
80023_33	MP 5	Oberseng	52	18	1642	5,0	7,9
80023_34	MP 1a	Bruck	160	85	3649	18	27
80023_36	MP 2	Gendorf	36	10	320	6,2	7,2
80023_37	MP 6	Öttinger Forst	7,6	5,6	107	2,1	2,3
Deposition Mittelwert							
	MP 4	LÜB-St. Mehring	43	16	741	2,5	4,7
	MP 5	Oberseng	36	13	707	2,5	3,2
	MP 1a	Bruck	137	115	3866	14	23
	MP 2	Gendorf	139	36	1049	6,6	9,6
	MP 6	Öttinger Forst	22	19	565	3,4	5,1

4.5 Immission

Zwei Arbeitsgruppen beschreiben, dass PFOA, PFOS und deren Homologen in Außenluft vorwiegend partikelgebunden vorliegen [Barton et al. 2006, Harada et al. 2005]. 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 [Harada et al. 2005]. Vergleichbare Werte wurden in einer europäischen Studie veröffentlicht [Barber et al. 2007]. Am Werkszaun einer Fluorpolymer herstellenden Fabrik wurde hingegen ein Maximalwert von 900 ng/m^3 PFOA gemessen [Barton et al. 2006].

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 dem 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 Fluortelomeralkohole analysiert.

PFOA, PFOS und deren Homologen haben nach den Literaturangaben einen niedrigen Dampfdruck [Fromme et al. 2006] und gelten deshalb als schwer flüchtig (semi volatile). 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. Nach diesen VDI-Richtlinien 3498-1 und -2 [VDI 2002a, b] 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 wiederum auf den PU-Schäumen readsorbiert werden.

4.5.1 Methodenentwicklung: Probenahme und Probenvorbereitung

Analog zur VDI-Richtlinie 3498-2 [VDI 2002b] wurde zur Bestimmung von PFT in Außenluft ein Probenahmeverfahren mit einem Low Volume Sammler (Fa. Sven Leckel GmbH, Berlin, Sammelrate ca. 2,3 m^3/h) 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) etabliert.

Um Blindwerte durch die Probenahmematerialien zu vermeiden, wurden diese vor der Probenahme gereinigt. Die Filter wurden zunächst mit Methanol gespült, anschließend 2 Stunden lang auf 500 °C in einem Hochtemperaturofen erhitzt und danach bis zum Gebrauch in Aluminiumfolie eingewickelt. Die Extraktion eines so gereinigten Filters mit Methanol im Ultraschallbad (s. unten) ergab nur einen minimalen PFOA-Blindwert von 0,04 ng.

Die PU-Schäume wurden 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 wurden die PU-Schäume zum Trocknen in den Abzug gelegt und anschließend in Aluminiumfolie verpackt und im Kühlschrank bis zur Probenahme aufbewahrt. Zwei dieser gereinigten PU-Schäume wurden nochmals nach der gleichen Methode extrahiert und auf Blindwerte analysiert. In einem Fall waren keine PFT-Blindwerte nachweisbar, im anderen PU-Schaum wurden 0,6 ng PFOS und 0,8 ng PFDA, aber kein PFOA gefunden.

Im Glasfaserfilter der Feldblindprobe (Probe Nr. 080022_1) zu Beginn der Immissionsmessungen im Raum Gendorf waren keine PFT-Blindwerte nachweisbar. Deshalb war ein Auswechseln der üblichen Teflondichtungen in der Probenahmekartusche nicht erforderlich.

4.5.1.1 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. [2007].

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 (ca. 0,25 ml) eingeengt. Der Extrakt wird in ein Ultrazentrifugenröhrchen überführt und auf ein Endvolumen von 500 µl im Mischungsverhältnis 1:1 Methanol:Wasser gebracht. 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.

Das beschriebene Extraktionsverfahren führte bei zwei mit nativen PFT gespickten Glasfaserfiltern zu den in der Tabelle 8 angegebenen guten Wiederfindungsraten. Lediglich für PFDA lag die Wiederfindung unter 50 % und schlechter als bei der Aufarbeitung einer Standardlösung ohne Filter.

Tabelle 8: Wiederfindungsraten von PFT in % bei gespickten Glasfaserfiltern und Ultraschallextraktion mit Methanol. Angegeben ist jeweils der Mittelwert der Wiederfindung von den beiden Einzelproben.

Proben-Nr.	Proben-zahl	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFHxS	PFOS
T79, T80	2	85	77	118	n.b.*	35	n.b.	n.b.	55

* n.b. = nicht bestimmt

In Anlehnung an die Richtlinien VDI 3498-1 und -2 für die Luftprobenahme für PCDD/PCDF (VDI 2002a, b) und für PCB (VDI 2005, 2006) wurden vor der Probenahme auf den Glasfaserfilter 10 ng ¹³C₈-PFOA als interner Probenahmestandard gegeben. Nach der Probenahme und Aufarbeitung wurde die Wiederfindung dieses Probenahmestandards gegenüber dem analogen internen Extraktionsstandard ¹³C₄-PFOA ermittelt. Die Wiederfindung des Probenahmestandards muss nach VDI 3498-1 und -2 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 Probenahmestandards für die Bestimmung von PFT in Luft bisher nicht beschrieben. Diese wichtige Maßnahme der internen Qualitätssicherung (s. 4.5.3) ist möglich geworden da 2007 mit ¹³C₈-PFOA ein zweiter isotope markierter PFOA-Standard auf den Markt gekommen ist.

In der Feldblindprobe (Probe Nr. 080022_1) zu Beginn der Immissionsmessungen im Raum Gendorf lag die Wiederfindung des Probenahmestandards bei 72 %.

Bei der Aufarbeitung der Filter aus der ersten Probenserie lag die Wiederfindung der ¹³C-Extraktionsstandards stets unter 50 %. Auch wenn dies ohne Einfluß auf das Analyseergebnis ist, wurde, um die möglichen Ursachen zu finden, ab der 2. Probenserie bei den Proben Nr. 7, 9, 10, 11 und 13 der Gesamtextrakt geteilt. Die eine Hälfte wurde wie oben beschrieben aufgearbeitet. Die 2. Hälfte des Extrakts wurde auf 0,5 – 1 ml eingengt und mit 100 ml Wasser aufgefüllt (maximaler Methanol-Anteil: 1 %). Die Lösung wurde, wie bei Wasserproben, über die Festphase (Strata X) angereichert. Die Wiederfindungsraten der Extraktionsstandards waren mit beiden Methoden insgesamt vergleichbar (etwa 30 – 50 %). Die mit dieser Doppelbestimmung ermittelten PFT-Konzentrationen waren durchweg sehr ähnlich (s. Tabelle 9), sodass bei den weiteren Proben die ursprünglich entwickelte Aufarbeitungsmethode beibehalten wurde.

Tabelle 9: Ergebnisse der Doppelbestimmung von partikelgebundenen PFT nach unterschiedlicher Aufarbeitung des methanolischen Extraktes des Glasfaserfilters (Raum Gendorf, 27.02. – 29.04.2008, jeweils 28-tägige Probenahme mit Low Volume Sammlern).

Proben-Nr.	Extraktaufarbeitung	PFHxA (pg/m ³)	PFHpA (pg/m ³)	PFOA (pg/m ³)	PFNA (pg/m ³)	PFDA (pg/m ³)
80022_7 80022_7-1	Einengen, Ultrazentrifuge Wasser, SPE	1,8 1,6	3,8 3,9	949 1091	1,9 1,9	5,3 5,9
80022_9 80022_9-1	Einengen, Ultrazentrifuge Wasser, SPE	nn nn	nn nn	28 31	<1 <1	1,0 1,2
80022_10 80022_10-1	Einengen, Ultrazentrifuge Wasser, SPE	nn <1	nn nn	24 25	<1 <1	<1 <1
80022_11 80022_11-1	Einengen, Ultrazentrifuge Wasser, SPE	nn 1,7	nn nn	468 458	<1 <1	2,1 2,2
80022_13 80022_13-1	Einengen, Ultrazentrifuge Wasser, SPE	nn nn	nn nn	16 20	<1 <1	1,4 1,5

4.5.1.2 Aufarbeitung PU-Schäume

Mit nativen PFT gespikte PU-Schäume wurden zunächst mit Methanol mittels ASE nach der in 4.5.1 beschriebenen Methode zur Vorreinigung der Schäume extrahiert. Zusätzlich wurde zur Kontrolle eine nur mit Kieselgel, welches ebenfalls mit einer PFT-Lösung gespikt wurde, gefüllte ASE-Extraktionszelle extrahiert. In der Tabelle 10 sind die Wiederfindungsraten dargestellt.

Tabelle 10: Wiederfindungsraten von PFT in % bei der Extraktion von gespikten PU-Schäumen und Kieselgel mit Methanol in einer ASE300-Apparatur.

Probe	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFHxS	PFOS
PU-Schaum 1	23	29	27	24	22	19	22	20
PU-Schaum 2	26	40	27	23	26	23	27	28
Kieselgel	40	34	42	37	38	37	35	46

Die Wiederfindungen der einzelnen Substanzen waren bei den beiden gespikten PU-Schäumen mit jeweils 20 - 30 % durchweg niedrig. Im gespikten Kieselgel ergaben sich mit 34 - 46 % zwar höhere Werte die jedoch für eine brauchbare Methode immer noch zu niedrig liegen. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass die zu niedrigen Wiederfindungen der PFT mehr auf einem Problem der verwendeten ASE-Methode bzw. der ASE-Apparatur beruhen könnten als auf die Matrix PU-Schaum.

Deshalb wurden nun weitere gespikte PU-Schäume mit Methanol 20 - 24 Stunden in 100 ml-Soxhlet-Apparaturen extrahiert. Die erhaltenen Wiederfindungsraten waren von Experiment zu Experiment stark unterschiedlich: Zum Teil wurden nur noch wenige Prozent der zugegebenen PFT-Menge gefunden, andererseits waren aber auch Wiederfindungen von deutlich über 50 % zu verzeichnen. Der Hauptgrund für diese extremen Unterschiede könnte in starken Adsorptionen der PFT an aktiven Oberflächen von einzelnen Soxhlet-Apparaturen und/oder des Rundkolbens liegen. Dies wäre plausibel da Soxhlet-Gefäße und Kolben aus dem Laborbestand verwendet wurden die vorher bereits mehr oder weniger lange für Extraktionen anderer Proben zur PAK- und PCB-Analytik im Einsatz waren und im Einzelfall aktive Stellen an den Glasoberflächen, z.B. durch Kratzer, aufweisen könnten.

Perfluorcarbon- und Perfluorsulfonsäuren neigen allgemein zu starker Adsorption an Glas- und Kunststoffoberflächen. Das Ausmaß ist jeweils von den konkreten Bedingungen abhängig. Adsorptionen sind ein allgemeines und potenziell großes Problem der PFT-Analytik, was von Laboren, die in der PFT-Analytik inzwischen Erfahrung haben, auf Nachfrage bestätigt wird, u. a. auf dem Treffen der bayerischen PFT-Analytiker am 23.10.2008 in München.

Seit dem Ende dieses Projektes werden im LfU folgende Strategien erprobt um befriedigende Wiederfindungsraten für die Extraktion von PFT aus PU-Schäumen zu erhalten:

- Soxhlet-Extraktion mit völlig neuen Glasgeräten die nur für die PFT-Analytik verwendet werden
- ASE-Extraktion mit vorheriger Desaktivierung der Glasinnenwände der Auffanggefäße
- Extraktion mit Ultraschall in Bechergläsern aus Polypropylen

Erst wenn eine Extraktionsmethode gefunden worden ist, die reproduzierbare Wiederfindungsraten über 40 % liefert, werden die dunkel und kühl in Gläsern gelagerten PU-Schäume der Luftproben aus dem Raum Gendorf vom 1. Halbjahr 2008 aufgearbeitet und auf PFT analysiert (s. 4.5.2).

4.5.2 Immissionsmessungen im Raum Gendorf

An den Luftmessstationen in Bayern wird die Feinstaubkonzentration (PM10) quasikontinuierlich spektroskopisch und nachträglich für jeweils einen 24 Stunden-Zeitraum gravimetrisch bestimmt. Dazu wird mit einem High oder Low Volume Sammler über einen Impaktor (PM10-Probenahmekopf) kontinuierlich Luft durch einen Glasfaserfilter gesaugt. Nach 24 Stunden wird der Filter automatisch gewechselt. Die Filter werden nach jeweils 14 Tagen eingesammelt und im Labor nach entsprechender Konditionierung gewogen. Anschließend werden sie aufbewahrt und stehen für die Analytik von Inhaltsstoffen etc. zur Verfügung.

Die nächstgelegene Luftmessstation bei Gendorf liegt wenige km östlich des Industrieparks Gendorf in Mehring. Auf Bitte von Ref. 21 des LfU wurden von der Messstation Mehring (= MP 4) aus dem Jahr 2006 von ausgewählten Filtern eine analytische Bestimmung der PFT durchgeführt. Dabei wurden Tage ausgewählt, bei denen aufgrund der Wetterlage der Wind vorwiegend aus Richtung des Industrieparks Gendorf wehte und deshalb mit erhöhten PFOA-Konzentrationen zu rechnen war. An der Station Mehring erfolgt die PM10-Probenahme mit einem High Volume Sammler. Entsprechend wurden von den großen Filtern jeweils ein Teil ausgestanzt und extrahiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Luftkonzentrationen von partikelgebundenen PFT in pg/m^3 (PM10, Anreicherung auf Glasfaserfilter) an der LÜB-Station Mehring an ausgewählten Tagen im Jahr 2006, nach einer jeweils 24-stündigen Probenahme mit High Volume Sammler (nn: nicht nachgewiesen; Nachweisgrenze: $3 \text{ pg}/\text{m}^3$)

Proben-Nr.	Datum	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFHxS	PFOS
T124	06.02.06	62	19	1100	<4	<5	nn	nn	nn
T125	09.02.06	71	14	1300	<4	5,6	nn	nn	nn
T128	11.03.06	27	8,5	880	<2	4,4	nn	nn	nn
T129	15.04.06	14	7,2	920	<3	3,4	nn	nn	nn
T130	24.05.06	120	8,2	660	<3	6,2	nn	nn	nn
T131	06.06.06	24	6,3	500	<3	<3	nn	nn	nn
T133	06.08.06	14	9,0	1800	<3	13	nn	nn	nn
T126	28.10.06	10	9,3	920	<5	<6	nn	nn	nn

Die PFOA-Gehalte lagen wesentlich höher als die in der Literatur angegebenen Hintergrundkonzentrationen [Harada et al. 2005, Barber et al. 2007] aber niedriger als am Werkszaun einer Fluorpolymer herstellenden Fabrik in den USA gemessen wurde [Barton et al. 2006]. Wie in den Depositionsproben aus dem 1. Halbjahr 2008 sowie im Oberflächenwasser der Alz und im Grundwasser im Raum Gendorf/Öttinger Forst wurden auch erhebliche Luftkonzentrationen für PFHxA und PFHpA gemessen, wobei die Werte für PFHxA bis zu einer Größenordnung höher lagen als für PFHpA. Die PFHxA-Konzentrationen betragen 1 – 20 % der für PFOA gemessenen Gehalte. Die Perfluorsulfonsäuren PFBS, PFHxS und PFOS waren in keiner einzigen Filterprobe nachweisbar.

Parallel zum sechsmonatigen 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 Lage der Messpunkte MP 1, 2 und 5 ist in der Abbildung 2 (4.4.2) dargestellt. Die Probenahme erfolgte durch Herrn Nitzinger vom Ref. 24 des LfU 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 betrug jeweils etwa 1500 m^3 .

Am Messpunkt MP 1 wurden zwei Sammler aufgestellt (MP 1a und 1b). Die dort bei der 1. Probenserie durchgeführte Doppelbestimmung ergab für alle fünf quantifizierbaren Perfluorcarbonsäuren gut übereinstimmende Werte; die Abweichung betrug max. 20 %. Deshalb wurde bei den folgenden Serien die 2. Probe jeweils für die evtl. spätere Bestimmung weiterer Stoffe aufbewahrt.

Die Filterproben wurden ab der 2. Serie vor der Extraktion mit $20 \mu\text{l}$ der extra angepassten ^{13}C -Extraktionsstandard-Lösung versetzt, die $200 \text{ ng } ^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$ und je $20 \text{ ng } ^{13}\text{C}_2\text{-PFHxA}$, $^{13}\text{C}_5\text{-PFNA}$ und $^{13}\text{C}_2\text{-PFDA}$ enthielt (s. auch 4.4.2).

Zunächst wurden von allen Proben nur die Glasfaserfilter nach der in 4.5.1 beschriebenen Methode aufgearbeitet und somit die partikelgebundenen PFT analysiert. Die entsprechenden Luftkonzentrationen sind in Tabelle 12 dargestellt. Nachdem der bei der 1. Probenserie ermittelte Feldblindwert lediglich Spuren von PFNA und PFDA aufwies, wurde bei den weiteren Serien auf die Bestimmung von Feldblindwerten verzichtet. Am Messpunkt MP 1 wurden jeweils zwei Sammler betrieben (MP 1a und

1b). Die dort bei der 1. Probenserie durchgeführte Doppelbestimmung ergab für alle fünf quantifizierbaren Perfluorcarbonsäuren gut übereinstimmende Werte. Deshalb wurde bei den folgenden Serien die 2. Probe jeweils für die evtl. spätere Bestimmung weiterer Stoffe aufbewahrt.

Wie erwartet wurden von allen untersuchten elf PFT die mit Abstand höchsten Luftkonzentrationen ähnlich wie bei den Depositionsraten für PFOA ermittelt. Die Gehalte lagen am Messpunkt MP 1, der als Hauptaufschlagspunkt gilt, wie erwartet am höchsten. Die PFOA-Gehalte lagen zwar deutlich höher als die in der Literatur angegebenen Hintergrundkonzentrationen [Harada et al. 2005, Barber et al. 2007] allerdings niedriger als bei den 2006 an der Luftmessstation Mehring gemessenen Konzentrationen. Dies könnte allerdings auch an den wesentlich längeren Probenahmezeiträumen liegen (siehe 4.5.3). Man muss davon ausgehen, dass die in Tabelle 12 aufgeführten Ergebnisse erhebliche Minderbefunde darstellen. PFOS und weitere Perfluorsulfonsäuren waren bei der 1. Serie in keiner einzigen Probe nachweisbar; die Carbonsäuren PFUDA und PFDoA waren nur vereinzelt in Spuren nachweisbar. Deshalb wurde bei den weiteren Probenserien auf die exakte quantitative Bestimmung dieser Substanzen verzichtet.

Tabelle 12: Luftkonzentrationen in pg/m³ von partikelgebundenen PFT (Anreicherung auf Glasfaserfilter) im Raum Gendorf, 31.01 – 04.08.2008, nach einer jeweils 28-tägigen Probenahme mit Low Volume Sammlern.

Zeitraum / Proben-Nr.	Messpunkt	Probenahmeort	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA
31.01.- 27.02.08							
80022_2	MP 5	Oberseng	nn	nn	215	<1	2,1
80022_3	MP 1a	Bruck	4,3	6,0	850	2,9	7,5
80022_4	MP 1b	Bruck	2,5	4,6	670	2,6	8,0
80022_5	MP 2	Gendorf	nn	nn	98	<1	1,5
27.02.- 01.04.08							
80022_6	MP 5	Oberseng	nn	nn	270	<1	1,6
80022_7	MP 1a	Bruck	1,8	3,8	949	1,9	5,3
80022_9	MP 2	Gendorf	nn	nn	28	<1	1,0
01.04.- 29.04.08							
80022_10	MP 5	Oberseng	nn	nn	24	<1	<1
80022_11	MP 1a	Bruck	nn	nn	468	<1	2,1
80022_13	MP 2	Gendorf	nn	nn	16	<1	1
29.04.- 03.06.08							
80022_14	MP 5	Oberseng	1	nn	30	<1	<1
80022_15	MP 1a	Bruck	2	nn	140	<1	1,1
80022_17	MP 2	Gendorf	13	nn	34	<1	2,3
03.06.- 01.07.08							
80022_18	MP 5	Oberseng	1	nn	27	<1	1,1
80022_19	MP 1a	Bruck	nn	nn	133	1,2	3,0
80022_21	MP 2	Gendorf	2	nn	31	<1	1
01.07.- 04.08.08							
80022_22	MP 5	Oberseng	2	nn	39	<1	1,3
80022_23	MP 1a	Bruck	nn	nn	18	<1	2,0
80022_25	MP 2	Gendorf	nn	nn	3	nn	<1
Mittelwert							
	MP 5	Oberseng	1,6	nn	101	nn	1,5
	MP 1a	Bruck	2,7	4,9	426	2,0	3,5
	MP 2	Gendorf	7,2	nn	34,9	nn	1,5

4.5.3 Wiederfindung der PFT bei der Luftprobenahme

Bei sämtlichen LVS-Filterproben aus dem Raum Gendorf 2008 war der vor der Probenahme zugesetzte Probenahmestandard $^{13}\text{C}_8$ -PFOA nach 28 Tagen Probenahme nicht mehr nachweisbar bzw. mit einer geringen Wiederfindung von maximal 2 %. Die einzige plausible Erklärung ist, dass während der 28-tägigen Probenahme durch den Strom der angesaugten Luft der Probenahmestandard verflüchtigt wurde und sich höchstwahrscheinlich auf dem ersten bzw. auf beiden PU-Schäumen befindet. Ein ähnliches Verhalten ist deshalb für die während der Probenahme mit Partikeln abgeschiedenen PFT anzunehmen. Da die Adsorption von PFT auf Feinstaubpartikeln wahrscheinlich stärker ist als der in einer methanolischen Lösung auf den Glasfaserfilter gegebenen $^{13}\text{C}_8$ -PFOA und außerdem die mittlere Aufenthaltsdauer der abgeschiedenen nativen PFT mit 14 Tagen nur halb so hoch ist wie die des Probenahmestandards, bleibt das Ausmaß der Verflüchtigung von PFT während der 28-tägigen Probenahme zunächst unbekannt und somit auch das Ausmaß der Minderbefunde der in Tabelle 12 angegebenen Konzentrationen.

Um die Zeitabhängigkeit der Verflüchtigung von PFT vom Glasfaserfilter während der Luftprobenahme mit einem Low Volume Sammler zu ermitteln, wurden Filter mit je 100 ng von nativen PFT sowie dem Probenahmestandard gespikt. Anschließend wurden im Betriebshof des LfU Augsburg zwei Sammler mit einer Kartusche mit je zwei PU-Schäumen und einem gespikten Filter bestückt und mit einer Rate von ca. 2,3 m³/h zeitversetzt zwischen dem 14. und 22.04.2008 ein, zwei, drei, vier und fünf Tage bei meist kühlem und feuchten Wetter betrieben.

Anschließend wurden die Filter nach der in 4.5.1.1 beschriebenen Methode aufgearbeitet und analysiert und die Wiederfindungsraten ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 sowie in Abbildung 3 dargestellt.

Tabelle 13: Wiederfindung von PFT in % auf dem Glasfaserfilter von Low Volume Sammlern nach 1, 2, 3, 4 und 5 Tagen Probenahme mit einer Sammelrate von 2,3 m³/h, Betriebshof LfU Augsburg, 14.-22.04.2008.

Zeit (d)	Volumen (m ³)	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	$^{13}\text{C}_8$ -PFOA (PN-Std.)
1	51,43	101	47	92	91	89	96	73
2	102,66	43	51	98	80	83	96	66
3	152,56	0	0	0	47	74	96	60
4	198,04	0	0	0	0	3	92	17
5	251,05	0	0	0	1	1	21	3
Zeit (d)	Volumen (m ³)	PFOA	PFNA	PFOS	PFDA	PFOSA	PFUdA	PFDdA
1	51,43	98	101	98	94	25	101	94
2	102,66	92	85	109	85	0	87	136
3	152,56	87	92	97	93	0	92	92
4	198,04	26	59	97	79	0	99	92
5	251,05	6	9	23	12	0	15	23

Es ist deutlich erkennbar, dass in den ersten drei Tagen die Wiederfindung der meisten Substanzen auf dem Glasfaserfilter sehr gut ist, allerdings bei den kurzkettigen und damit relativ leichtflüchtigen Carbonsäuren PFBA und PFPeA bereits ab dem 2. Tag und bei PFHxA ab dem 3. Tag drastische Verluste auftreten. Ab dem 4. Tag sinken auch bei den mittelkettigen Carbonsäuren PFHpA, PFOA und PFNA die Wiederfindungsraten stark ab. Nach dem 5. Tag liegt auch die Wiederfindung der schwerflüchtigen langkettigen Carbonsäuren sowie der Sulfonsäuren nur noch bei 20 %. Das leichtflüchtige PFOSA lässt sich bereits nach einem Tag nur noch zu 25 % auf dem Filter finden.

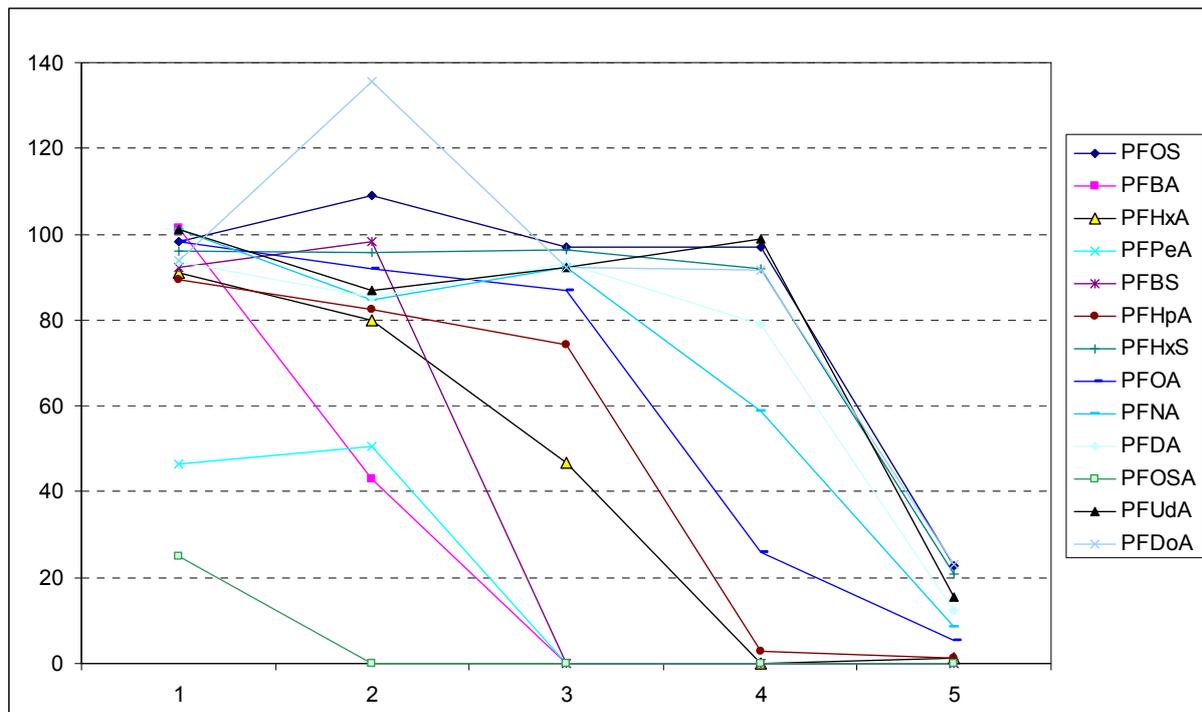


Abbildung 3: Wiederfindungsraten in % von PFT auf dem Glasfaserfilter der Kartusche bei der Probenahme mit einem Low Volume Sammler in Abhängigkeit der Probenahmedauer von 1 bis 5 Tagen.

Daraus folgt, dass sich die fehlenden Substanzen bzw. fehlenden Anteile auf den PU-Schäumen befinden müssen. Bei der Luftprobenahme über mehr als drei Tage genügt also die alleinige Verwendung und Analytik von Glasfaserfiltern nicht. Dies würde zu erheblichen systematischen Minderbefunden der PFT führen. Die zusätzliche Verwendung von PU-Schäumen für die Erfassung der in der Gasphase befindlichen bzw. verflüchtigten Substanzen ist, analog zur Probenahme für andere schwerflüchtige organische Spurenstoffe wie PCDD/PCDF [VDI 2002a, b] und PCB [VDI 2005, 2006], also zwingend erforderlich. Aufgrund dieser Ergebnisse müssen demnach wichtige in der Literatur veröffentlichte Daten zu PFT-Konzentrationen in der Luft kritisch hinterfragt werden, denn die Probenahme war mit dreieinhalb [Jahnke et al. 2007] bzw. sieben Tagen [Barber et al. 2007] länger als drei Tage. Es könnten also besonders in der Studie von Barber et al. [2007] mit Luftproben aus dem nordwesteuropäischen Raum erhebliche systematische Minderbefunde publiziert worden sein. Andererseits zeigen die Ergebnisse der Wiederfindungsversuche, dass bei Probenahmen von drei Tagen und kürzer die Analytik der Glasfaserfilter für die Perfluorcarbonsäuren mit sieben und mehr C-Atomen und die Perfluorsulfonsäuren ausreichend ist. Insofern sind unsere in 4.5.2 dargestellten Ergebnisse der Filterproben von der Luftmessstation Mehring (jeweils 24-stündige Probenahme) valide.

5 Ausblick

Im Rahmen des Projekts war auch die Einführung einer Methode zur Untersuchung von PFT in biologischen Materialien wie Fischmuskulatur oder Fischleber vorgesehen. Auf Grund des vorzeitigen Ausscheidens der Projektleiterin im April 2008 wegen Mutterschutz konnten dazu nur vorbereitende methodische Arbeiten durchgeführt werden.

Die Matrix Biota soll ebenso wie die Matrices Klärschlamm, Boden oder Bioabfall nun im Folgeprojekt etabliert und auf Umweltproben angewandt werden.

Für Luft wird weiter intensiv an der Etablierung einer verlässlichen Extraktionsmethode für die PU-Schäume gearbeitet. Anschließend werden alle Rückstellproben aus dem sechsmonatigen Messprogramm im Raum Gendorf aufgearbeitet und analysiert, um schließlich die Gesamtkonzentrationen in Außenluft angeben zu können.

6 Literatur

Austin M.E., Kasturi B.S., Barber M., Kannan K., MohanKumar P.S., MohanKumar S.M.J. (2003) Neuroendocrine effects of perfluorooctane sulfonate in rats, *Environ. Health Perspect.* 111, 1485-1489.

Barber J.L., Berger U., Chaemfa C., Huber S., Jahnke A., Temme C., Jones K.C. (2007). Analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in air samples from Northwest Europe, *J. Environ. Monit.* 9, 530-541.

Barton C.A., Butler L.E., Zarzecki C.J., Flaherty J., Kaiser M. (2006) Characterizing perfluorooctanoate in ambient air near the fence line of a manufacturing facility: comparing modelled and monitored values, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 56, 48-55.

Barton C.A., Kaiser M.A., Russell M.H. (2007). Partitioning and removal of perfluorooctanoate during rain events: the importance of physical-chemical properties, *J. Environ. Monit.* 9, 839-846.

Bossi R., Riget F.F., Dietz R., Sonne C., Fauser P., Dam M., Vorkamp K. (2005) Preliminary screening of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and other fluorinated chemicals in fish, birds and marine mammals from Greenland and the Faroer Islands, *Environ. Pollut.* 136, 323-329.

Fromme H., Schlummer M., Ungewiss J., Roscher E. (2006). Umweltmedizinische Bedeutung perfluorierter Kohlenwasserstoffe (PFC), Band 16 der Schriftenreihe Materialien zur Umweltmedizin, LGL.

Hansen K.J., Johnson H.O., Elderidge J.S., Butenhoff J.L., Dick L.A. (2002). Quantitative characterization of trace levels of PFOS and PFOA in the Tennessee river, *Environ. Sci. Technol.* 36, 1681-1685.

Harada K., Nakanishi S., Saito N., Tsutsui T., Koizumi A. (2005). Airborne perfluorooctanoate may be a substantial source contamination in Kyoto area, Japan, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 74, 64-69.

Hohenblum P., Scharf S., Sitka A. (2003). Perfluorierte anionische Tenside in österreichischen Industrieabwässern, *Vom Wasser* 101, 155-164

Kannan K., Yun S.H., Evans T.J. (2005). Chlorinated, brominated and perfluorinated contaminants in livers of polar bears from Alaska, *Environ. Sci. Technol.* 39, 9057-9063.

Jahnke A., Berger U., Ebinghaus R., Temme C. (2007). Latitudinal gradient of airborne polyfluorinated alkyl substances in the marine atmosphere between Germany and South Africa (53° N – 33° S). *Environ. Sci. Technol.* 41, 3055-3060.

LfU (2008). Bayerisches Landesamt für Umwelt (Hrsg.). Persistente Perfluorverbindungen – eine Gefahr für Mensch und Umwelt? Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flussbiologie, Band 59. Oldenbourg Industrieverlag, München.

Scott B.F., Moddy C.A., Spencer C., Small J.M., Muir D.C.G., Mabury S.A. (2006a) Analysis for perfluorocarboxylic acids/anions in surface waters and precipitation using GC-MS and analysis of PFOA from large-volume samples, Environ. Sci. Technol. 40, 6405-6410.

Scott B.F., Spencer C., Mabury S.A., Muir D.C.G. (2006b). Poly and perfluorinated carboxylates in North American precipitation, Environ. Sci. Technol. 40, 7167-7174.

Skutlarek D., Exner M., Färber H. (2006). Perfluorierte Tenside (PFT) in der aquatischen Umwelt und im Trinkwasser, UWSF – Z Umweltchem Ökotox 18 (3), 151-154.

VDI (1996). VDI-Richtlinie 2119 Blatt 2. Messung partikelförmiger Niederschläge - Bestimmung des Staubniederschlags mit Auffanggefäßen aus Glas (Bergerhoff-Verfahren) oder Kunststoff. VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 4. Beuth. Düsseldorf

VDI (2002a). VDI-Richtlinie 3498 Blatt 1. Messen von Immissionen – Messen von Innenraumluft – Messen von polychlorierten Dibenzop-dioxinen und Dibenzofuranen, Verfahren mit großem Filter. Beuth-Verlag.

VDI (2002b). VDI-Richtlinie 3498 Blatt 2. Messen von Immissionen – Messen von Innenraumluft – Messen von polychlorierten Dibenzop-dioxinen und Dibenzofuranen, Verfahren mit kleinem Filter. Beuth-Verlag.

VDI (2005). VDI-Richtlinie 2464 Blatt 1, Entwurf. Messen von Immissionen - Messen von Innenraumluft. Messen von polychlorierten Biphenylen (PCB). GC/MS-Verfahren für PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180. Beuth-Verlag.

VDI (2006). VDI-Richtlinie 2464 Blatt 2, Entwurf. Messen von Immissionen – Messen von Innenraumluft. Messen von polychlorierten Biphenylen (PCB). HR-GC/HR-MS-Verfahren für coplanare PCB.

Yeung L.W.Y., So M.K., Jiang G., Taniyasu S., Yamashita N., Song M., Wu Y., Li J., Giesy J.P., Gurrige K.S., Lam P.K.S. (2006). Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood samples from China, Environ. Sci. Technol. 40, 715-720.

7 Danksagung

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

8 Anhang

Überblicksmessstellen - Untersuchung auf PFT

alle Angaben in [ng/l]

HMS-Nr.	Herkunft	zust. WWA	Probenahmedatum	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFHxS	PFOS
103	Isar Mittenwald	WM	21.11.2007	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
103	Isar Mittenwald	WM	12.03.2008	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*
103	Isar Mittenwald	WM	04.06.2008	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*
103	Isar Mittenwald	WM	16.07.2008	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*
108	Isar Moosburg	M	21.11.2007	2,8	1,2	7,3	1,2	<1	11	3,4	11
108	Isar Moosburg	M	12.03.2008	2,0	<2	5,9	<2	<2	<2	<2	3,0
108	Isar Moosburg	M	04.06.2008	<2	<2	4,3	<2	<2	3	<2	3,1
108	Isar Moosburg	M	16.07.2008	<2	<2	2,9	<2	<2	<2	<2	<2
	Loisach Nantesbuch	WM	12.03.2008	nn*	nn*	<1	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*
	Loisach Nantesbuch	WM	04.06.2008	nn*	nn*	<2	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*
	Loisach Nantesbuch	WM	16.07.2008	nn*	nn*	<2	<2	nn*	nn*	nn*	nn*
109	Ammer Fischen	WM	21.11.2007	nn	nn	<1	nn	nn	nn	nn	nn
109	Ammer Fischen	WM	12.03.2008	nn*	nn*	<1	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*
109	Ammer Fischen	WM	04.06.2008	nn*	nn*	<2	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*
109	Ammer Fischen	WM	16.07.2008	nn*	nn*	<2	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*
110	Amper Moosburg	M	21.11.2007	1,6	<1	2,7	<1,5	nn	<1	2,8	3,9
110	Amper Moosburg	M	12.03.2008	<2	nn*	<2	<2	nn*	<2	<2	nn*
110	Amper Moosburg	M	04.06.2008	<2	nn*	2,6	<2	nn*	nn*	2,0	<2
110	Amper Moosburg	M	16.07.2008	<2	<2	7,4	<2	nn*	<2	nn*	nn*
111	Inn Kirchdorf	RO	20.11.2007	nn	nn	<1	nn	nn	<1	nn	<1
111	Inn Kirchdorf	RO	12.03.2008	<1	<1	<1	<1	<1,5	1,9	nn	<1,5
111	Inn Kirchdorf	RO	16.07.2008	nn*	nn*	<2	<2	nn*	nn*	nn*	nn*
113	Inn Eschelbach	TS	19.11.2007	<1	<1	1,1	<1	nn	<1	nn	nn
113	Inn Eschelbach	TS	10.03.2008	<2	nn*	<2	nn*	nn*	2,1	nn*	<2
113	Inn Eschelbach	TS	02.06.2008	nn**	nn**	nn**	nn**	nn**	nn**	nn**	nn**
113	Inn Eschelbach	TS	14.07.2008	nn*	nn*	<2	<2	nn*	nn*	<2	nn*
114	Tiroler Achen Staudach	TS	19.11.2007	nn	nn	<1	<1	nn	nn	nn	nn

HMS-Nr.	Herkunft	zust. WWA	Probenahmedatum	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFHxS	PFOS
114	Tiroler Achen Staudach	TS	25.03.2008	nn*	nn*	<2	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*
114	Tiroler Achen Staudach	TS	02.06.2008	nn*	nn*	<2	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*
114	Tiroler Achen Staudach	TS	14.07.2008	nn*	nn*	<2	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*
116	Salzach Laufen	TS	19.11.2007	<1	<1	<1	<1	nn	nn	nn	<1
116	Salzach Laufen	TS	10.03.2008	<2	<2	<2	<2	nn*	<2	<2	<2
116	Salzach Laufen	TS	02.06.2008	nn*	nn*	nn*	<2	nn*	nn*	nn*	2,3
116	Salzach Laufen	TS	14.07.2008	<2	nn*	<2	<2	nn*	nn*	<2	nn*
126	Paar Manching	IN	20.11.2007	1,9	<1	1,7	<1	nn	<1	4,9	4,8
126	Paar Manching	IN	11.03.2008	2,3	nn*	1,5	<1	nn*	<1	4,5	7,7
126	Paar Manching	IN	03.06.2008	2,9	nn*	3,3	<2	<2	<2	5,7	4,7
126	Paar Manching	IN	15.07.2008	<2	nn*	2,2	<2	nn*	nn*	nn*	<2
202	Donau Kelheim	LA	21.11.2007	1,3	<1	2,0	<1	nn	1,4	1,7	<2
202	Donau Kelheim	LA	12.03.2008	<1	nn*	1,6	<1	nn	<1	1,5	2,3
202	Donau Kelheim	LA	16.07.2008	<2	nn*	<2	<2	<2	<2	<2	2,3
203	Donau Bad Abbach	LA	21.11.2007	1,3	<1	2,0	<1	nn	1,1	2,1	4,8
203	Donau Bad Abbach	LA	12.03.2008	nn	nn*	1,6	<1	nn*	<1	<1	1,3
203	Donau Bad Abbach	LA	04.06.2008	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
203	Donau Bad Abbach	LA	16.07.2008	<2	nn*	<2	<2	<2	<2	<2	3,6
206	Donau Deggen-dorf	DEG	22.11.2007	1,4	<1	2,3	<1	nn	<1	<2	2,3
206	Donau Deggen-dorf	DEG	11.03.2008	<1,5	nn*	2,4	<2	nn**	<1	nn*	nn**
206	Donau Deggen-dorf	DEG	04.06.2008	<2	nn*	<2	<2	nn*	<2	<2	2,2
206	Donau Deggen-dorf	DEG	16.07.2008	<2	nn*	2,7	<2	<2	<2	<2	2,6
209	Isar Plattling	DEG	22.11.2007	1,6	<1	3,9	<1	nn	<1	1,6	3,0
209	Isar Plattling	DEG	12.03.2008	2,0	<1	4,7	<1	<2	1,1	1,5	7,8
209	Isar Plattling	DEG	04.06.2008	<2	<2	4,7	<2	nn*	<2	<2	3,8

HMS-Nr.	Herkunft	zust. WWA	Probenahme-datum	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFHxS	PFOS
209	Isar Plattling	DEG	16.07.2008	<2	nn*	4,4	<2	<2	<2	<2	2,9
211	Vils Grafenmühle	DEG	21.11.2007	1,2	1,0	3,0	<1	nn	nn	<1	nn
211	Vils Grafenmühle	DEG	12.03.2008	nn	nn	1,7	nn*	nn*	nn	nn	nn*
211	Vils Grafenmühle	DEG	02.06.2008	<2	nn*	2,4	<2	nn*	<2	nn*	2,5
211	Vils Grafenmühle	DEG	14.07.2008	<2	nn*	2,7	<2	nn*	<2	nn*	<2
214	Ilz Kalteneck	DEG	21.11.2007	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
214	Ilz Kalteneck	DEG	12.03.2008	<1	nn	2,0	<1	nn*	nn	nn	nn*
214	Ilz Kalteneck	DEG	04.06.2008	<2	nn*	<2	nn*	nn*	<2	nn*	<2
214	Ilz Kalteneck	DEG	16.07.2008	<2	nn*	<2	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*
215	Inn Simbach	DEG	21.11.2007	2,7	1,9	58	<1	nn	<1	nn	<1
215	Inn Simbach	DEG	12.03.2008	2,8	2,3	80	<2	nn**	<1	nn	nn**
215	Inn Simbach	DEG	02.06.2008	<2	<2	26	<2	nn*	<2	<2	nn*
215	Inn Simbach	DEG	14.07.2008	<2	<2	8,7	nn*	nn*	<2	nn*	nn*
218	Inn Passau-Ingling	DEG	21.11.2007	2,6	1,6	58	<1	nn	<1	<1	<1
218	Inn Passau-Ingling	DEG	12.03.2008	3,9	3,4	65	<1,5	nn**	<1	nn	nn**
218	Inn Passau-Ingling	DEG	04.06.2008	<4	<4	40	nn***	nn**	nn**	nn**	nn**
218	Inn Passau-Ingling	DEG	16.07.2008	<2	<2	9,0	<2	nn*	<2	nn*	nn*
219	Donau Jochenstein	DEG	21.11.2007	2,1	1,5	31	<1	nn	<1	<1	2,5
219	Donau Jochenstein	DEG	12.03.2008	1,9	<1	25	<1,5	nn*	<1	<1	<2
219	Donau Jochenstein	DEG	04.06.2008	<2	<2	13	<2	nn*	<2	nn*	<2
219	Donau Jochenstein	DEG	16.07.2008	<2	nn*	5,7	<2	<2	nn*	<2	<2
neu	Donau Niederaltaich	DEG	21.11.2007	<2	<1	2,6	<1	nn	<1	1,1	2,7
neu	Donau Niederaltaich	DEG	12.03.2008	1,1	nn	2	<1	nn*	<1	<1	2,4
neu	Donau Niederaltaich	DEG	05.06.2008	<2	nn*	<2	<2	nn*	<2	<2	2,4

HMS-Nr.	Herkunft	zust. WWA	Probenahme-datum	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFHxS	PFOS
neu	Donau Niederal-taich	DEG	16.07.2008	<2,6	<2,6	4,1	<2,6	nn***	<2,6	<2,6	6,4
301	Altmühl Dietfurt	R	21.11.2007	nn	nn	2,1	<1	nn	<1	nn	nn
301	Altmühl Dietfurt	R	12.03.2008	<1	nn*	<1	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*
301	Altmühl Dietfurt	R	04.06.2008	<2	nn*	<2	<2	nn*	nn*	<2	<2
301	Altmühl Dietfurt	R	16.07.2008	<2	nn*	2,2	<2	nn*	nn*	nn*	<2
311	Naab Heitzenho-fen	R	21.11.2007	<1	<1	1,8	nn	nn	nn	nn	nn
311	Naab Heitzenho-fen	R	12.03.2008	nn	nn	<1	<1	nn	nn	nn	nn
311	Naab Heitzenho-fen	R	04.06.2008	<2	nn*	<2	<2	nn*	<2	<2	2,7
311	Naab Heitzenho-fen	R	16.07.2008	17	3,5	11	2,5	2,9	nn*	nn*	<2
313	Regen Marien-thal	R	21.11.2007	5,9	2,0	3,3	<1	<1	nn	nn	1,7
313	Regen Marien-thal	R	12.03.2008	1,7	nn*	2,2	<1	nn*	nn*	nn*	<1
313	Regen Marien-thal	R	04.06.2008	5,0	nn*	4,7	<2	<2	nn*	nn*	<2
313	Regen Marien-thal	R	16.07.2008	nn*	nn*	<2	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*
409	Main Hallstadt	KC	21.11.2007	1,0	nn	1,6	<1	nn	<1	1,2	1,8
409	Main Hallstadt	KC	12.03.2008	1,7	<1	2,7	<1,5	nn*	<1	5,0	6,0
409	Main Hallstadt	KC	04.06.2008	<2	nn*	3,2	<2	nn*	<2	<2	3,8
409	Main Hallstadt	KC	16.07.2008	2,8	nn*	7,1	2,9	<2	<2	<2	8,9
410	Regnitz Hausen	KC	21.11.2007	2,2	nn	3,4	<1,5	nn	3,2	3,4	33
410	Regnitz Hausen	KC	12.03.2008	2,1	<1	4,6	<1,5	nn*	4,4	3,0	34
410	Regnitz Hausen	KC	04.06.2008	<2	nn*	3,6	<2	<2	4,1	<2	20
410	Regnitz Hausen	KC	16.07.2008	<2	nn*	3,5	<2	<2	4,3	<2	39
418	Sächs. Saale Joditz	HO	07.11.2007	3,5	1,4	13	2,7	4,7	6,7	nn	<1
418	Sächs. Saale Joditz	HO	12.03.2008	1,6	nn	11	3,9	5,5	2,9	<1	1
418	Sächs. Saale Joditz	HO	04.06.2008	7,4	nn**	18	4,2	12	7,1	nn**	nn**

HMS-Nr.	Herkunft	zust. WWA	Probenahme-datum	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFHxS	PFOS
418	Sächs. Saale Joditz	HO	16.07.2008	3,9	nn*	15	4,9	9,3	2,2	nn*	<2
604	Main Erlabrunn	AB	21.11.2007	1,5	nn	2,4	nn	nn	1,3	<1	6,0
604	Main Erlabrunn	AB	27.03.2008	<2	<2	3,1	<2	<2	2,7	<2	4,3
604	Main Erlabrunn	AB	04.06.2008	<2	<2	3,0	<2	nn*	6,1	<2	9,5
604	Main Erlabrunn	AB	15.07.2008	2,5	nn*	5,3	<2	<2	2,0	<2	11
607	Fränk. Saale Gemünden	AB	21.11.2007	nn	nn	<1	nn	nn	nn	nn	<3
607	Fränk. Saale Gemünden	AB	27.02.2008	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
607	Fränk. Saale Gemünden	AB	04.06.2008	nn***	<2,6	3,1	nn***	<2,6	<2,6	<2,6	nn***
607	Fränk. Saale Gemünden	AB	15.07.2008	<2	nn*	3,4	<2	<2	nn*	nn*	nn*
613	Main Kahl a. Main	AB	21.11.2007	1,2	<1	2,1	nn	nn	1,3	<1	9,1
613	Main Kahl a. Main	AB	12.03.2008	<2	nn*	<2	nn*	nn*	<2	nn*	4,8
613	Main Kahl a. Main	AB	04.06.2008	<2	<2	3,4	<2	<2	<2	<2	5
613	Main Kahl a. Main	AB	15.07.2008	2	nn*	4,5	<2	<2	<2	<2	10
702	Iller Wiblingen	DON	21.11.2007	nn	nn	<1	<1	nn	<1	nn	3,3
702	Iller Wiblingen	DON	12.03.2008	nn	nn	<1	<1,5	nn**	<1	<1	nn**
702	Iller Wiblingen	DON	20.05.2008	<1	nn	<1	<1	nn	nn	nn	<1
702	Iller Wiblingen	DON	15.07.2008	nn	nn	1,0	<1	nn	nn	nn	<1
704	Donau Böfinger Halde	DON	21.11.2007	<1	nn	1,1	<1	nn	<1	1,0	5,9
704	Donau Böfinger Halde	DON	12.03.2008	<1	nn	<1	<1	nn	<1	<1	1,2
704	Donau Böfinger Halde	DON	20.05.2008	1,0	<1	1,2	<1	<1	<1	nn	1,2
704	Donau Böfinger Halde	DON	15.07.2008	<1	nn	1,1	<1	nn*	<1	<1	<1
706	Mindel Offingen	DON	21.11.2007	nn	nn	3,8	<1	<1	<1	<2	<2
706	Mindel Offingen	DON	12.03.2008	<1	nn	4,2	<1	nn	<1	<1	nn
706	Mindel Offingen	DON	20.05.2008	1,7	<1	3,2	<1	nn	<1	<1	<1

HMS-Nr.	Herkunft	zust. WWA	Probenahmedatum	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFHxS	PFOS
706	Mindel Offingen	DON	15.07.2008	1,2	nn	2,2	1,8	nn*	nn	nn	<1
707	Donau Dillingen	DON	21.11.2007	<1	nn	1,4	<1	nn	<1	1,3	3,6
707	Donau Dillingen	DON	12.03.2008	<1	nn	1,5	<1	nn	<1	1,0	3,2
707	Donau Dillingen	DON	20.05.2008	nn	<1	1,9	<1	<1	<1	nn	1,9
707	Donau Dillingen	DON	15.07.2008	1,1	nn	1,4	nn	nn*	<1	<1	<1
709	Wörnitz Ronheim-Steg	DON	06.11.2007	<1	<1	1,9	<1	nn	nn	nn	<1
709	Wörnitz Ronheim-Steg	DON	11.03.2008	<2	nn*	<2	<2	nn*	<2	<2	<2
709	Wörnitz Ronheim-Steg	DON	03.06.2008	nn	nn	2,3	nn	nn	nn	nn	nn
709	Wörnitz Ronheim-Steg	DON	15.07.2008	1,7	1,2	4,2	<1	nn*	<1	nn	<1
714	Lech Augsburg	DON	06.11.2007	<1	<1	<1	<1	nn	<2,5	nn	<1
714	Lech Augsburg	DON	11.03.2008	<2	nn*	<2	<2	nn*	<2	<2	<2
714	Lech Augsburg	DON	03.06.2008	<1	nn	1,2	<1	nn	nn	nn	<1
714	Lech Augsburg	DON	15.07.2008	<1	nn	<1	<1	nn*	nn	nn	nn
715	Wertach Ettringen	DON	21.11.2007	<1	<1	1,1	3,5	nn	1,4	1,5	29
715	Wertach Ettringen	DON	12.03.2008	<1	nn*	<1	<1	nn*	<1	<1	4
715	Wertach Ettringen	DON	20.05.2008	1,6	nn*	1,2	<1	nn	1,1	<1	5
715	Wertach Ettringen	DON	15.07.2008	nn	nn	1,4	nn	nn*	nn	nn	2
717	Lech Feldheim	DON	06.11.2007	<1	<1	1,8	<1	nn	1,9	<1	1,7
717	Lech Feldheim	DON	11.03.2008	<2	nn*	<2	<2	nn*	nn*	nn*	<2
717	Lech Feldheim	DON	03.06.2008	<1	nn	1,5	<1	nn	nn	nn	nn
717	Lech Feldheim	DON	15.07.2008	<1	<1	1,4	<1	<1	nn	<1	8

Tabelle : Messergebnisse der Untersuchungen in bayerischen Grundwässern

Alle Angaben in [ng/l]

LfU-Nr	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFDA	PFOS
GW 01	nn	nn	nn	nn	nn
GW 02	nn	nn	nn	nn	nn
GW 03	nn	nn	nn	nn	nn
GW 04	nn	nn	<1	nn	nn
GW 05	nn	nn	nn	nn	nn
GW 07	nn	nn	nn	nn	nn
GW 08	nn	nn	nn	nn	nn
GW 10	nn	nn	1,3	<1	11
GW 11	nn	nn	nn	nn	nn
GW 13	nn	nn	nn	nn	nn
GW 14	<0,4	<0,4	0,6	nn	2,3
GW 15	nn	nn	nn	nn	nn
GW 16	2,9	<1	1,1	nn	17
GW 17	<1	nn	1,3	<1	nn
GW 19	nn	nn	nn	nn	nn
GW 20	nn	nn	0,9	nn	9,1
GW 21	nn	nn	nn	nn	nn
GW 22	<0,5	<0,5	<1	nn	<1
GW 23	nn	nn	<1	nn	nn
GW 25	nn	nn	<1	nn	<1
GW 26	1,2	<1	3,0	nn	2,8
GW 27	1,3	<1	1,6	nn	<1
GW 28	nn	nn	nn	nn	nn
GW 29	nn	nn	nn	nn	nn
GW 31	nn	nn	<1	nn	nn
GW 33	0,3	<0,4	0,7	nn	<1
GW 34	nn	nn	nn	nn	nn
GW 35	<1	<0,4	1,4	nn	2,6
GW 36	nn	nn	nn	nn	nn
GW 38	nn	nn	nn	nn	nn
GW 39	nn	nn	nn	nn	nn
GW 40	<1	<0,4	<1	nn	nn
GW 41	nn	nn	nn	nn	nn
GW 53	nn	nn	nn	nn	nn
GW 54	<1	nn	0,6	nn	<1
GW 56	nn	nn	nn	nn	nn
GW 57	nn	nn	nn	nn	nn
GW 58	nn	nn	<1,3	nn	9,4
GW 61	nn	nn	<0,5	nn	nn
GW 63	nn	nn	<0,5	nn	nn
GW 65	<1	<0,4	<1	nn	20
GW 66	nn	nn	nn	nn	nn
GW 67	nn	nn	nn	nn	nn
GW 68	<1	<1	2,1	nn	6,5
GW 70	nn	nn	nn	nn	nn
GW 73	0,6	<1	4,1	nn	nn
GW 74	nn	nn	nn	nn	nn
GW 75	nn	nn	nn	nn	nn
GW 76	nn	nn	<0,5	nn	nn
GW 93	nn	nn	nn	nn	nn
GW 94	nn	nn	nn	nn	nn

Abwasserproben zur Untersuchung auf PFT

Stand 04.12.2008

Bestimmungsgrenzen: "nn" = 1µg/l; "nn**" = 10 µg/l; "nn***" = 5 µg/l; "nn****" = 2 µg/l; "nn*****" = 0,02 µg/l; "nn*****" = 0,1 µg/l

ab Ende Nov. 2007 erweiterter
Parameterumfang!!

Branche	PFOA µg/l	PFOS µg/l	PFHxA µg/l	PFHpA µg/l	PFDA µg/l	PFNA µg/l	PFBS µg/l	PFHxS µg/l	PFOSA µg/l	PFUdA µg/l	PFDoA µg/l
Galvanik	<3	<15	nn	nn	nn						
PFT Recycling	nn	nn	nn	nn	nn						
Papier-u. Pappeindustrie	nn	nn	nb	nb	nb						
Metallbe-u. verarbeitung	nn	7,6	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn		
Druckerei	nn**	nn**	nn**	nn**	nn**	nn**	nn**	nn**	nn**		
Großwäscherei f. Bunnesw. u. Krankenh.	nn	nn	nn	nn	nn						
Metallbe-u. verarbeitung	nn***	290	nn***	nn***	nn***	nn***	4,6	nn***	nn***		
Metallbe-u. verarbeitung	nn***	<2	nn***	nn***	nn***	nn***	<2	nn***	nn***		
Metallbe-u. verarbeitung	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***		
Galvanik/Hartverchromung	nn	nn	nn	nn	nn						
Galvanik/Hartverchromung	nn	nn	nn	nn	nn						
Galvanik/Hartverchromung	nn	nn	nb	nb	nb						
Materialverbindungen (Metall, Kunststoff, Keramik)	nn	nn	nb	nb	nb						
Galvanik	nn	nn	nb	nb	nb						
Papier-u. Pappeindustrie	nn	nn	nb	nb	nb						
Papier-u. Pappeindustrie	nn	nn**	nn	nn	nn**	nn**	nn	nn	nn		
Halbleiterindustrie/ Oberflächenbehandlung-lung	nn	nn**	nn	nn	nn**	nn**	nn	nn	nn		
Textil-u. Teppichindustrie	nn	nn	nb	nb	nb						
Lederindustrie	nn	nn	nn	nn	nn						
Oberflächenbehandlung	nn	nn	nn	nn	nn						
Oberflächenbehandlung	38	<2	4	5,5	1,6	3,6	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***
Textilveredlung	<0,7	nn	nn	nn	nn						
Fahrzeuggbau	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn		
Metallbe-u. verarbeitung	nn	<2,7	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn		
Metallbe-u. verarbeitung	nn	nn	nb	nb	nb						
Textil-u. Teppichindustrie	nn	nn	nn	nn	nn						
Textil-u. Teppichindustrie	nn	nn	nn	nn	nn						
Galvanik	nn	100,00	nn	nn	nn						
Textilwerk	nn	nn	nn	nn	nn						
Lederindustrie	nn	nn	nb	nb	nb						
Textil-u. Teppichindustrie	nn	nn	nb	nb	nb						
Metallbe-u. verarbeitung	<2,3	32,0	<2,3	nn	nn						
Metallbe-u. verarbeitung	nn	nn	nn	nn	nn						
Metallbe-u. verarbeitung	nn	nn	nb	nb	nb						
Metallbe-u. verarbeitung	nn	330	nn	nn	nn						
Oberflächenbehandlung	nn**	nn**	nn	nn	nn**	nn**	nn	nn	nn		
Metallbe-u. verarbeitung	nn	<11	nn	nn	nn						
Metallbe-u. verarbeitung	nn	650	nn	nn	nn						
Papier-u. Pappeindustrie	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn		
Papier-u. Pappeindustrie	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***		
Papier-u. Pappeindustrie	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***		
Papier-u. Pappeindustrie	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***		
Metallbe-u. verarbeitung	nn	nn	nn	nn	nn						
Metallbe-u. verarbeitung	nn	nn	nn	nn	nn						
Papier-u. Pappeindustrie	nn	nn	nb	nb	nb						
Metallbe-u. verarbeitung	nn	7,9	nn	nn	nn						
Metallbe-u. verarbeitung	nn	220	nn	nn	nn						
Metallbe-u. verarbeitung	nn	nn*	nn	nn	nn						
Metallbe-u. verarbeitung	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***
Metallbe-u. verarbeitung	nn	43	nn	nn	nn						
Metallbe-u. verarbeitung	nn***	6,6	nn***	nn***	nn***	nn***	3	nn***	nn***	nn***	nn***
Metallbe-u. verarbeitung	nn	480	nn	nn	nn						
Metallbe-u. verarbeitung	nn***	550	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***
Kunststoff-Oberflächenbehandlung	nn	14	nn	nn	nn**	nn**	<2,3	nn	nn		
Kunststoff-Oberflächenbehandlung	nn*****	1,7	nn*****	nn*****	nn*****	nn*****	0,5	nn*****	nn*****	nn*****	nn*****

Branche	PFOA µg/l	PFOS µg/l	PFHxA µg/l	PFHpA µg/l	PFDA µg/l	PFNA µg/l	PFBS µg/l	PFHxS µg/l	PFOSA µg/l	PFUdA µg/l	PFDoA µg/l
Kunststoff-Oberflächenbehandlung	nn****	1	nn****	nn****	nn****	nn****	0,5	nn****	nn****	nn****	nn****
Metallbe-u. verarbeitung	nn****	<0,1	nn****	nn****	nn****	nn****	<0,1	nn****	nn****	nn****	nn****
Metallbe-u. verarbeitung	nn	9,0	nn	nn	nn						
Metallbe-u. verarbeitung	nn	nn	nb	nb	nb						
Halbleiterindustrie	nn	540	nn	nn	nn						
Elektronik, Glas	nn	nn	nb	nb	nb						
Wäscherei/Imprägnierung	nn	1,1	nn	nn	nn						
Halbleiterindustrie	nn	nn	nn	nn	nn						
Metallbe-u. verarbeitung	nn	750 (b)	nn	nn	nn						
Metallbe-u. verarbeitung	nn	nn	nb	nb	nb						
Metallbe-u. verarbeitung	nn	nn	nb	nb	nb						
Metallbe-u. verarbeitung	nn	2400	nn	nn	nn	nn	<100	nn	nn		
Metallbe-u. verarbeitung	nn	1500	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn		
Metallbe-u. verarbeitung	nn	2600	nn	nn	nn	nn	330	nn	nn		
Metallbe-u. verarbeitung	nn	1000	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn		
Metallbe-u. verarbeitung	nn	nn	nb	nb	nb						
Metallbe-u. verarbeitung	nn	nn	nn	nn	nn						
Metallbe-u. verarbeitung	nn	nn	nb	nb	nb						
Metallbe-u. verarbeitung	nn	nn	nn	nn	nn						
Metallbe-u. verarbeitung	nn	nn	nn	nn	nn						
Metallbe-u. verarbeitung	nn	nn	nb	nb	nb						
Metallbe-u. verarbeitung	nn	nn	nb	nb	nb						
Chem. Reinigung	2,8	nn****	2,4	0,43	1,4	0,21	nn****	nn****	nn****		
Wäscherei	<0,02	<0,02	nn****	<0,02	<0,02	nn****	<0,02	<0,02	nn****		
Lackiererei	nn	nn	nn	nn	nn						
Galvanik	nn	nn	nn	nn	nn						
Galvanik	nn	nn	nn	nn	nn						
Galvanik	nn	1,8	nn	nn	nn						
Galvanik	nn	nn	nb	nb	nb						
Galvanik	<0,6	<5	nn	nn	nn						
Lederindustrie	nn	nn	nb	nb	nb						
Galvanik	nn	27	nn	nn	nn						
Galvanik	nn	38	nn	nn	nn						
Galvanik	nn***	27	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***
Galvanik	nn	nn	nb	nb	nb						
Färberei	nn	nn	nn	nn	nn						
Galvanik	nn	nn	nn	nn	nn						
Kunststoff-Oberflächenbehandlung	nn***	<2,0	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***
Galvanik	nn***	<2,0	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***	nn***
Papierfabrik Beschichtungen	nn	<12	nn	nn	nn						
Galvanik	nn	nn	nn	nn	nn						
Papier-u. Pappe,	<0,6	nn	nn	nn	nn						
Galvanik	nn****	<0,1	nn****	nn****	nn****	nn****	nn****	nn****	nn****	nn****	nn****
Spezialtransporte	0,5	nn*	nn	nn	nn						
Papier-u. Pappeindustrie	nn	nn	nn	nn	nn						
Leiterplattenherstellung	nn**	<2,1	nn**	nn**	nn**	nn**	nn**	nn**	nn**		
Spezialtransporte	1,1	nn	nn	nn	nn						
Wäscherei/Imprägnierung	0,32	0,13	0,32	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	nn****	nn****	nn****	nn****
Wäscherei/Imprägnierung	1,1	<0,1	2,3	0,38	0,24	<0,1	nn****	nn****	nn****	nn****	nn****
Oberflächenbehandlung/ Chemie	nn	nn	nb	nb	nb						
Oberflächenbehandlung/ Chemie	nn	nn	nn	nn	nn						
Oberflächenbehandlung/ Chemie	nn	nn	nn	nn	nn						
Oberflächenbehandlung/ Chemie	nn	330	nb	nb	nb						
Oberflächenbehandlung/ Chemie	nn	ca. 200	nn	nn	nn						
Oberflächenbehandlung/ Chemie	nn	150	nn	nn	nn						
Oberflächenbehandlung/ Chemie	nn	200	nn	nn	nn						
Chemie	<1	0,08	0,22	0,11	nn						

