



Vorkommen und Verbreitung von perfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) in europäischen und chinesischen Fluss-Ästuar Systemen

Franziska Heydebreck¹ (franziska.heydebreck@hzg.de), Jianhui Tang² (jhtang@yic.ac.cn), Zhiyong Xie¹ (zhiyong.xie@hzg.de), Ralf Ebinghaus¹ (ralf.ebinghaus@hzg.de)

¹ Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Institut für Küstenforschung, Abteilung für Umweltchemie, Max-Planck-Straße 1, 21502 Geesthacht

² Yantai Institute of Coastal Zone Research, CAS, Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai, Shandong 264003, PR China

Zusammenfassung

Aufgrund der besorgniserregenden Eigenschaften von langkettigen PFAS wird bei der Fluorpolymerherstellung vermehrt auf kurzkettige PFAS und strukturähnliche fluorierte Alternativsubstanzen gesetzt. Zwischen August 2013 und Februar 2015 haben wir 6 Probenahmekampagnen durchgeführt, um die aktuelle PFAS-Belastung in Oberflächenwasser aus Deutschland, den Niederlanden und China aufzuzeigen (Heydebreck et al., 2015). Die Proben aus dem chinesischen Fluss Xiaoqing wiesen – verursacht durch industrielle Abwässer – hohe Gehalte an Perfluorooctansäure (PFOA) auf mit Konzentrationen von bis zu 724 µg/L. Die Schadstoffbelastung war, gemessen an der Summe der detektierten PFAS, circa 6000fach höher als im Rhein und im Rhein-Maas-Delta. Dort emittierten Punktquellen hauptsächlich den PFOA-Ersatzstoff 2,3,3,3-Tetra-fluor-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluorpropoxy)propansäure (HFPO-DA).

Einleitung

PFAS – auch bekannt unter der Abkürzung PFCs – sind Substanzen anthropogenen Ursprungs und seit Jahrzehnten Gegenstand der wissenschaftlichen Forschung. Ihre chemische Struktur ist charakterisiert durch eine hydrophile funktionelle Gruppe und eine hydrophobe Kohlenstoffkette, in der die Wasserstoff-Atome vollständig durch Fluor-Atome ersetzt worden sind. Diese Molekülstruktur sorgt für eine hohe thermische, photolytische und chemische Stabilität sowie für wasser-, schmutz- und ölabweisende Wirkungen. Aufgrund ihrer Eigenschaften werden PFAS unter anderem als Hilfsmittel bei der Herstellung von Fluorpolymeren wie Polytetrafluorethylen (PTFE), zur Beschichtung von Textilien und Kochgeschirr und in Feuerlöschschäumen verwendet. In Abhängigkeit von der Länge ihrer Kohlenstoffkette werden PFAS in langkettige (≥7 Kohlenstoffatome) und kurzkettige (<7 Kohlenstoffatome) PFAS unterteilt.¹ Langkettige PFAS, wie PFOA und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS), gelten als besorgniserregend, da sie persistent, bioakkumulierend, toxisch und in der Umwelt ubiquitär verbreitet sind.² Im Jahr 2009 wurde daher PFOS in den Anhang B der Stockholm Konvention aufgenommen.³ Des Weiteren läuft zurzeit ein Verfahren, um die Produktion und Verwendung von PFOA in der Europäischen Union zu stoppen.⁴ Diese regulatorischen Maßnahmen haben zur Folge, dass die Produktion dieser

Substanzen in weniger regulierte Länder wie China ausgelagert wird. Zudem wird die Produktion umgestellt auf kurzkettige PFAS und strukturähnliche fluorierte Alternativsubstanzen, bei der beispielsweise eine Ethergruppe in die Kohlenstoffkette eingebaut wurde. Eine jüngst identifizierte Alternativsubstanz ist HFPO-DA (Abb. 1), welche als PFOA-Alternative bei der Fluorpolymerherstellung zum Einsatz kommt.⁵ HFPO-DA ist, genau wie seine Vorläufersubstanz PFOA, chemisch stabil und persistent, wenn es in die Umwelt gelangt.⁶ Bisher gibt es nahezu keine Daten zum Vorkommen dieser Substanz in der Umwelt. Das Ziel unserer Arbeit war es HFPO-DA in Flüssen und küstennahen Gebieten Deutschlands, der Niederlande und Chinas zu quantifizieren und die Quellen für einen Eintrag dieser Substanz in die Umwelt zu identifizieren. Durch einen Vergleich der Konzentrationen von HFPO-DA mit seiner Vorläufersubstanz PFOA und den kurzkettigen PFAS, die üblicherweise als Alternativen verwendet werden, sollten Unterschiede in der Schadstoffbelastung und im Verteilungsmuster zwischen Deutschland und China aufgezeigt werden.

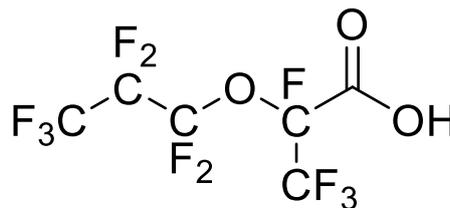


Abb. 1: Strukturformel von HFPO-DA

Material und Methoden

Die Untersuchungsgebiete waren der Niederrhein und das Rhein-Maas Delta, die Deutsche Bucht, einschließlich der Ästuar von Weser, Ems und Elbe sowie der Fluss Xiaoqing in der Provinz Shandong im Nordosten Chinas. Insgesamt wurden 116 Wasserproben in Flaschen aus Polypropylen oder Polyethylenterephthalat genommen und durch Glasfaserfilter, die zuvor bei 450 °C für 12 h ausgeheizt worden waren, filtriert (GF/F, Whatman, Ø 47 mm). Bis zu 1 L Oberflächenwasser wurde mithilfe einer Festphasenextraktion (SPE; Waters Oasis® Wax, 150 mg, 6 cm³, 30 µm) bei einer Geschwindigkeit von ca. 2 mL/min angereichert. Nach der Anreicherung wurden die Kartuschen mit 5 mL Wasser (Milli-Q®) gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Die Analyten wurden mit 10 mL 0,25%igem ammoniakalischem Methanol

eluiert, auf ein Volumen von 150 µL eingeeengt und mittels LC-ESI-MS/MS (HP 1100 LC System, Agilent Technologies; API 3000, AB Sciex) im negativen Ionisierungsmodus analysiert. Als Trennsäule wurde eine Synergi 4 µm Fusion-RP-C18 Säule (150x2mm; Phenomenex®) verwendet. Die mobile Phase bestand aus A) Wasser (Milli-Q®) und B) Methanol, beide versetzt mit 10 mmol Ammoniumacetat. Die chromatographische Trennung wurde bei einer Flussrate von 200 µL/min durchgeführt, beginnend mit einer Äquilibration bei 70% A für 10 min. Anschließend erfolgte eine 45-minütige Gradientenelution: 0-3 min 30% A, 3-29 min 10% A, 29-31 min 100% B, 31-45 min 100% B. Die Säule wurde konstant bei 30 °C beheizt und das Injektionsvolumen betrug 10 µL. Eine 11-Punkt-Kalibrierung wurde von 0 pg/µL bis 500 pg/µL angesetzt und mit der gleichen Menge an ¹³C-markierten internen Standards versetzt, die zuvor auch den Proben vor der Festphasenextraktion dazugegeben worden ist (20 µL, 250 pg/µL). Aus der Gruppe der perfluorierten Carbonsäuren (PFCA) wurden folgende Substanzen nachgewiesen: Perfluorbutansäure (PFBA), Perfluorpentansäure (PFPeA), Perfluorhexansäure (PFHxA), Perfluorheptansäure (PFHpA), PFOA, Perfluormonansäure (PFNA), Perfluordecansäure (PFDA), Perfluorundecansäure (PFUnDA) und Perfluordode-

cansäure (PFDoDA). Aus der Gruppe der perfluorierten Sulfonsäuren (PFSA) wurden quantitativ bestimmt: Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) und PFOS. Zudem wurden die Substanzen HFPO-DA, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorocetan-1-sulfonsäure (6:2 FTS) und 1,1,2,2,3,3,4,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Heptadecafluor-1-octanesulfonamid (FOSA) nachgewiesen. Die Quantifizierung erfolgte indem die Peakflächen der Analyten ins Verhältnis zu den Peakflächen des jeweils geeigneten ¹³C-markierten internen Standard gesetzt wurden. Mindestens fünf Methodenblanks pro Kampagne wurden zusammen mit den Proben extrahiert und analysiert. Die Hintergrundkontamination variierte zwischen den Batches, welche zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten aufgearbeitet worden waren. Die Methodenblanks wurden bei den Konzentrationsberechnungen und der Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen berücksichtigt. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Methode lagen zwischen 0,002 ng/L (PFDoDA) und 2,08 ng/L (PFHpA) bzw. 0,006 ng/L (PFDoDA) und 5,55 ng/L (PFHpA).

Ergebnisse und Diskussion

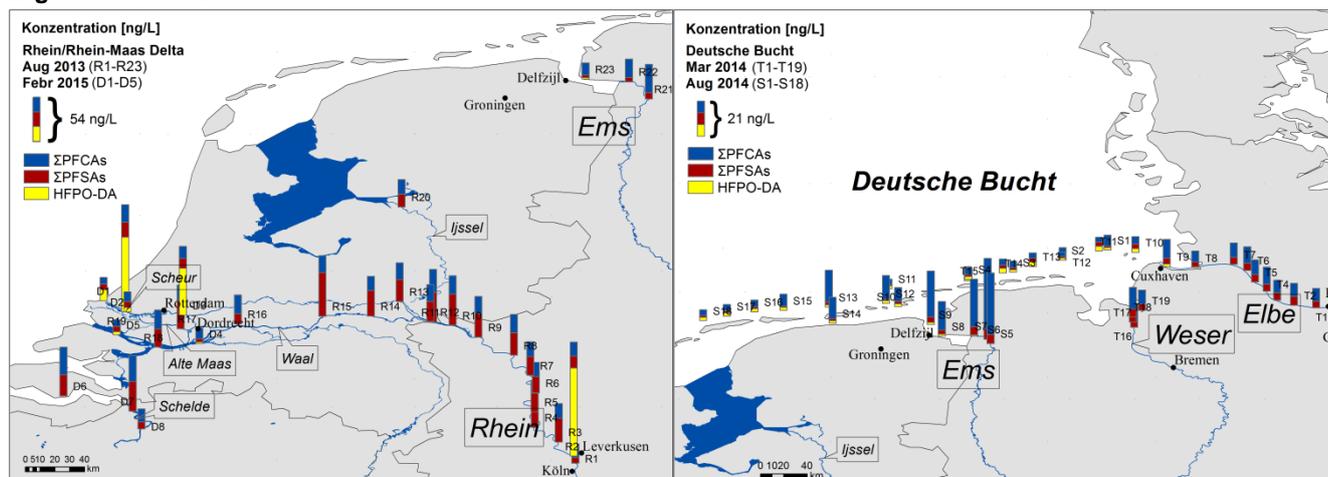


Abb. 2: PFAS-Konzentrationen [ng/L] im Rhein und im Rhein-Maas Delta (August 2013 und Februar 2015), in der Ems, Weser und Elbe sowie in der Deutschen Bucht (März und August 2014)

Abb. 2 zeigt die PFAS-Konzentrationen entlang des Rheins und im Rhein-Maas Delta, in der Deutschen Bucht und in den Ästuaren der Ems, Weser und Elbe. Die ΣPFAS-Konzentrationen lagen zwischen 4,9 ng/L in der Deutschen Bucht im August 2014 (Station S2) und 139,6 ng/L im Rhein im August 2013 (Station R2). Entlang des Rheins haben wir einen 6-fachen Konzentrationsanstieg zwischen R1 und R2, wo zunehmend chemische Industrie angesiedelt ist, beobachtet. Die ΣPFAS-Konzentrationen an Station R2 lagen unter 1 µg/L, dem vom Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen definierten Orientierungswert für Abwassereinleitungen in Oberflächengewässer. Nichtsdestotrotz war die Konzentration des PFOA-Ersatzstoffes HFPO-DA mit 107,6 ng/L ungefähr dreimal so hoch

wie die Summe der übrigen PFAS. Im weiteren Flussverlauf wurde HFPO-DA an der Deutsch-Holländischen Grenze (R12) mit einer relativ geringen Konzentration von 0,8 ng/L detektiert. Zwischen R2 und R12 konnte HFPO-DA nicht nachgewiesen werden. Da diese Chemikalie eine berechnete Halbwertszeit in Wasser von etwa 2 Jahren besitzt und als persistent gilt, schließen wir einen Abbau in der Umwelt aus.⁷ Es könnte daher angenommen werden, dass unsere Ergebnisse auf einer zeitweisen, diskontinuierlichen oder zufälligen Emission von HFPO-DA basieren. Im Rhein-Maas Delta, in der Region um Rotterdam, haben wir erneut hohe HFPO-DA-Konzentrationen von bis zu 91,4 ng/L (R19) im August 2013 und 57,2 ng/L (D3) im Februar 2015 beobachtet. Im Jahr 2008 war PFBA die dominierende Substanz gewesen mit

einer Konzentration von 105 ng/L.⁸ Verantwortlich für den PFAS-Eintrag in die Umwelt ist höchstwahrscheinlich die Fluorpolymer-Industrie, die nahe Dordrecht angesiedelt ist. Neben HFPO-DA wurde im Rhein und im Rhein-Maas Delta vor allem PFBS detektiert mit einer durchschnittlichen Konzentration von 19,5 ± 11,5 ng/L. Die höchste PFBS Konzentration mit 50 ng/L wurde im Fluss Waal nachgewiesen (R15). Verglichen mit den Ergebnissen von 2008, war die PFBS Belastung ungefähr 5-fach geringer.⁸ Des Weiteren wurde HFPO-DA in allen Wasserproben aus der Deutschen Bucht nachgewiesen mit durchschnittlichen Konzentrationen von 2,3 ± 0,9 ng/L im März und 1,5 ± 0,3 ng/L im August 2014. In den Proben vom März 2014 war HFPO-DA in der Deutschen Bucht dominierend. HFPO-DA wurde nicht in der Elbe, Weser und Ems detektiert, woraus geschlossen werden kann, dass diese Substanz vom Rhein-Maas Delta mit der Strömung entlang der Küstenlinie in die Deutsche Bucht transportiert worden ist.

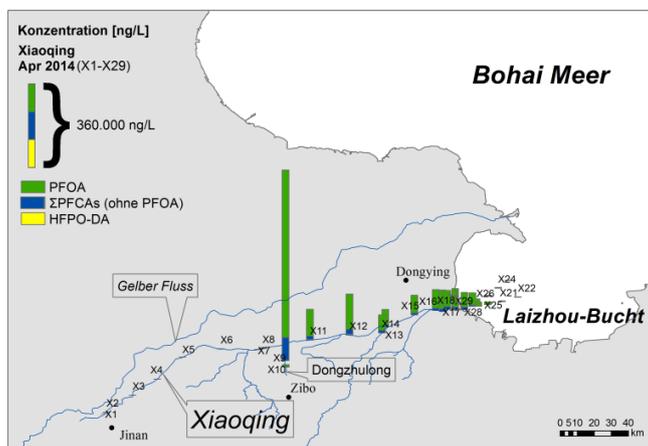


Abb. 3: PFAS-Konzentrationen [ng/L] entlang des Flusses Xiaoqing.

Abb. 3 zeigt die PFAS-Konzentrationen entlang des Flusses Xiaoqing. Die ΣPFAS-Konzentrationen lagen zwischen 53ng/L nahe der Stadt Jinan (X2) und 825 µg/L im Nebenfluss Dongzhulong (X10), was einem Konzentrationsanstieg um vier Größenordnungen entspricht. Der Ersatzstoff HFPO-DA wurde in 76% der Proben mit einem Konzentrationsmaximum von 3,8 µg/L (X12) detektiert, was ungefähr 36-fach höher ist als die gemessene Konzentration im Rhein. Allerdings war der Einfluss von HFPO-DA und der kurzkettigen PFCAs auf die prozentuale Zusammensetzung der Schadstoffbelastung gering (siehe Abb. 4). PFOA war die dominierende Substanz mit einem durchschnittlichen Anteil von 87 ± 9%. Die kurzkettigen PFASs wurden in keiner Probe und PFOS in lediglich niedrigen Konzentrationen oder unterhalb der Bestimmungsgrenze detektiert, da die PFASs in dieser Region vermutlich weder hergestellt noch für industrielle Prozesse verwendet werden. Die ΣPFAS-Konzentrationen zwischen X1 und X5 lagen in einem ähnlichen Bereich wie die Proben vom Rhein. Im weiteren Flussverlauf wurde eine hohe ΣPFAS-Konzentration von 132 µg/L beobachtet (X11), welche auf eine industrielle Punktquelle im Nebenfluss Dongzhulong zurück-

geführt werden konnte (nahe X10). Dort war PFOA mit einer Konzentration von 724 µg/L die dominierende Substanz, wohingegen die Summe der übrigen Substanzen lediglich 101 µg/L betrug. Die ΣPFAS-Konzentration betrug ungefähr das 6000-fache der ΣPFAS-Konzentration am Probenahmepunkt R2 im Rhein. In der Region um die Stadt Zibo ist Asiens größter Industriepark für die Herstellung von Fluor-basierten Substanzen, einschließlich PTFE, mit einem Produktionsvolumen von mehreren hunderttausend Tonnen im Jahr ansässig.⁹ Für den beträchtlichen Konzentrationsunterschied sind vermutlich zum einen ein höheres Produktionsvolumen und zum anderen geringere technologische Standards bei der industriellen Abwasserbehandlung verantwortlich. Der Fluss Xiaoqing mündet in die Laizhou Bucht, wo die Konzentrationen auf bis zu 1,1 µg/L sinken. Verglichen mit den Konzentrationen in der Deutschen Bucht ist dies ein Konzentrationsunterschied von zwei Größenordnungen. Da die Laizhou Bucht ein wichtiges Territorium für die Fischerei-Industrie ist, kann der Einfluss des Flusses Xiaoqing auf die PFAS Belastung in der Laizhou Bucht als besorgniserregend angesehen werden.

Schlussfolgerung und Ausblick

Abb. 4 zeigt das prozentuale Verteilungsmuster der PFAS in den verschiedenen Fluss-Ästuar Systemen.

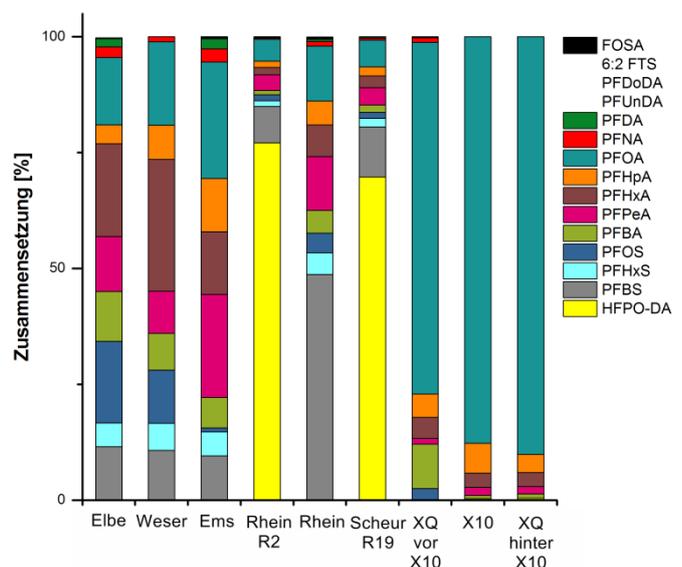


Abb. 4 Durchschnittlicher Anteil der einzelnen Analytsubstanzen zur ΣPFAS.

Die Verteilungsmuster der Flüsse Elbe, Weser und Ems sind charakterisiert durch die Summe aller PFAS, woraus geschlossen werden kann, dass die Schadstoffbelastung in diesen Flüssen eher von diffusen Quellen als von industriellen Punktquellen beeinflusst wird. Im Gegensatz dazu stehen die Befunde des Rheins und des Rhein-Maas Deltas, in denen wir zwei Punktquellen beobachtet haben, die den fluorierten Ersatzstoff HFPO-DA emittierten. HFPO-DA ist hier die dominierende Substanz mit prozentualen Anteilen von 77% bzw. 70% und Konzentrationen, die 16- bzw. 12-fach höher

sind als die Konzentrationen seiner Vorläufersubstanz PFOA. In Deutschland und den Niederlanden stellten wir keine gegenwärtige industrielle Einleitung von PFOA fest. Die Industrie scheint, basierend auf den Erkenntnissen, dass sowohl die langkettigen als auch die kurzkettigen PFAS besorgniserregende Eigenschaften aufweisen, zumindest an diesen Standorten mit der Produktion und der Verwendung von Ersatzstoffen wie HFPO-DA zu reagieren.

Entlang des Flusses Dongzhulong haben wir sehr hohe industrielle Emissionen an PFAS, insbesondere an PFOA, beobachtet. Verantwortlich dafür sind vermutlich zum einen die hohe Nachfrage an PFAS-basierten Produkten, zum anderen die Auslagerung eines Großteils der Fluorpolymerindustrie nach China aufgrund von aktuellen und bevorstehenden Regulierungsmaßnahmen in Europa. Die weltweite Nachfrage nach qualitativ hochwertigen Produkten aus PTFE sorgt weiterhin für hohe Emissionen von PFOA. Nichtsdestotrotz detektierten wir auch in China den Ersatzstoff HFPO-DA in Konzentrationen, die bis zu 42-fach höher waren als in Deutschland und den Niederlanden. Da HFPO-DA chemisch stabil und persistent ist, ist das Auftreten dieser Substanz in der aquatischen Umwelt von Deutschland, den Niederlanden und China besorgniserregend. Zudem besitzt HFPO-DA ähnliche physikalisch-chemische Eigenschaften (eine hohe Wasserlöslichkeit und einen niedrigen pKa-Wert) und ähnliche Indikatoren für das Langstreckentransport-Potenzial wie seine Vorläufersubstanz PFOA.⁷ Daraus kann geschlossen werden, dass HFPO-DA ebenso wie PFOA mit der Meeresströmung aus den Fluss-Ästuar Systemen und Küstenregionen in abgelegene Regionen transportiert werden kann. Die Strukturähnlichkeit mit PFOA impliziert ebenso eine ähnliche toxische Wirkungsweise und dieselbe hohe Affinität an Proteine zu binden, folglich auch dasselbe Potential zur Bioakkumulation.¹⁰ Die Resultate werfen die Frage auf, ob HFPO-DA – unter Umweltgesichtspunkten – eine geeignete Alternative ist um PFOA zu ersetzen.

Literatur

Heydebreck, F.; Tang, J.; Xie, Z.; Ebinghaus, R. Alternative and legacy perfluoroalkyl substances: Differences between European and Chinese river/estuary systems. *Environ. Sci. & Technol.* 2015, 49, 8386-8395; DOI 10.1021/acs.est.5b01648.

- [1] Buck, R. C.; Franklin, J.; Berger, U.; Conder, J. M.; Cousins, I. T.; de Voogt, P.; Jensen, A. A.; Kannan, K.; Mabury, S. A.; van Leeuwen, S. P. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 2011, 7, 513-541; DOI 10.1002/ieam.258.
- [2] Scheringer, M.; Trier, X.; Cousins, I. T.; de Voogt, P.; Fletcher, T.; Wang, Z.; Webster, T. F. Helsingor statement on poly- and perfluorinated alkyl substances (PFAS). *Chemosphere* 2014, 114, 337-339; DOI 10.1016/j.chemosphere.2014.05.044.

- [3] UNEP. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_en.pdf (Zugriff am 10. November 2015).
- [4] ECHA European Chemicals Agency. Restrictions under consideration. <http://echa.europa.eu/de/restrictions-under-consideration/-/substance-rev/1908/term> (Zugriff am 10. November 2015).
- [5] Wang, Z.; Cousins, I. T.; Scheringer, M.; Hungerbühler, K. Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFSAAs) and their potential precursors. *Environ. Int.* 2013, 60, 242-248; DOI 10.1016/j.envint.2013.08.021.
- [6] DuPont. DuPont™ GenX processing aid for making fluoropolymer resins. http://www2.dupont.com/Industrial_Bakery_Solutions/en_GB/assets/downloads/DuPont_GenX_Brochure_Final_07July2010.pdf (Zugriff am 10. November 2015).
- [7] Gomis, M. I.; Wang, Z.; Scheringer, M.; Cousins, I. T. A modeling assessment of the physicochemical properties and environmental fate of emerging and novel per- and polyfluoroalkyl substances. *Sci Total Environ.* 2015, 505, 981-991; DOI 10.1016/j.scitotenv.2014.10.062.
- [8] Möller, A. Analysis of poly- and perfluoroalkyl compounds (PFCs) in surface water of the River Rhine using HPLC-MS/MS. Diplomarbeit, 2009, Fachhochschule Lübeck
- [9] Wang, P.; Lu, Y.; Wang, T.; Fu, Y.; Zhu, Z.; Liu, S.; Xie, S.; Xiao, Y.; Giesy, J. P. Occurrence and transport of 17 perfluoroalkyl acids in 12 coastal rivers in south Bohai coastal region of China with concentrated fluoropolymer facilities. *Environ. Pollut.* 2014, 190, 115-122; DOI 10.1016/j.envpol.2014.03.030.
- [10] Wang, Z.; Cousins, I. T.; Scheringer, M.; Hungerbuehler, K. Hazard assessment of fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl acids (PFAAs) and their precursors: status quo, ongoing challenges and possible solutions. *Environ. Int.* 2015, 75, 172-179; DOI 10.1016/j.envint.2014.11.013.