



Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen im Rheinverlauf – Vorkommen und Verteilung in Wasser und Sedimenten

Hanna Joerss^{1,2} (hanna.joerss@hzg.de), Ralf Ebinghaus¹ (ralf.ebinghaus@hzg.de)

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

² Universität Hamburg, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg

Zusammenfassung

Zur Stoffgruppe der mehr als 4.700 per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) gehören neben den gut untersuchten und bereits regulierten langkettigen PFAS auch Ersatzstoffe und weitere PFAS, die bislang nicht im Fokus standen. Um diese Substanzen im Rheinverlauf zu untersuchen, wurden 29 PFAS in Oberflächenwasser und Sedimenten analysiert. In 50% bzw. 42% der Wasserproben wurde der etherbasierte Ersatzstoff Hexafluorpropylenoxid-Dimersäure (HFPO-DA) und die cyclische Substanz Perfluor-4-ethylcyclohexansulfonsäure (PFECHS) nachgewiesen. Die Konzentration der bislang wenig untersuchten Perfluoralkylphosphinsäure 6:8 PFPiA in den Sedimentproben war vergleichbar mit den Konzentrationen langkettiger PFAS, die 78 ± 8 % der PFAS-Summe ausmachten. Das stellt die Rolle der Sedimente als Senke für langkettige PFAS heraus.

Einleitung

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) stellen eine Gruppe von mehr als 4.700 anthropogenen Chemikalien dar [1]. Sie werden aufgrund ihrer wasser-, fett- und schmutzabweisenden Eigenschaften sowie ihrer hohen Stabilität vielfältig eingesetzt, beispielsweise in Outdoor-Kleidung und Lebensmittelverpackungen. Weitere Anwendungsbereiche sind die Herstellung des Fluorpolymers Polytetrafluorethylen (PTFE, auch bekannt als Teflon), Galvaniken und Feuerlöschschäume [2,3].

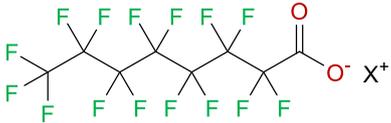
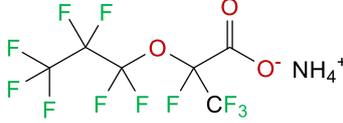
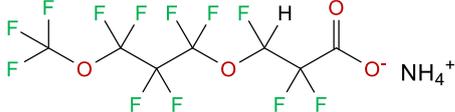
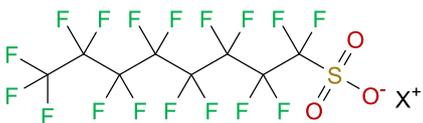
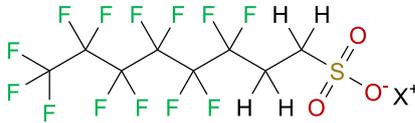
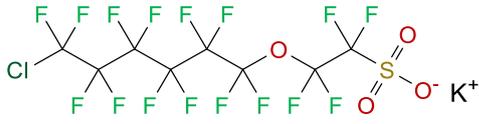
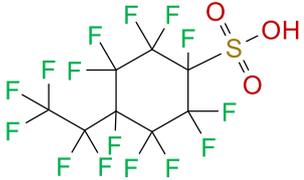
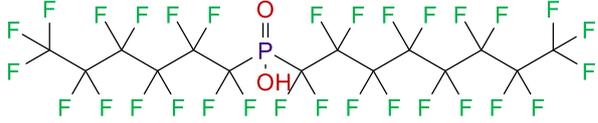
Als „langkettig“ werden Perfluorcarbonsäuren (PFCAs) mit sieben oder mehr perfluorierten Kohlenstoffatomen ($C_nF_{2n+2}COOH$, $n \geq 7$) und Perfluorsulfonsäuren (PFSA) mit sechs oder mehr perfluorierten Kohlenstoffatomen ($C_nF_{2n+2}SO_3H$, $n \geq 6$) bezeichnet [4]. Langkettige PFCAs und PFSA, insbesondere Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS), stehen seit Ende der 90er Jahre im Fokus als globale Umweltkontaminanten. Sie werden in der Umwelt kaum abgebaut und reichern sich in Organismen an.

Darüber hinaus weisen sie gesundheitsschädliche Eigenschaften auf und werden bis in entlegene Gebiete wie die Polarregionen transportiert [5].

Einhergehend mit regulatorischen Maßnahmen und freiwilligen Herstellerinitiativen zur Beschränkung der Produktion, Verwendung und Freisetzung dieser Substanzen fand ein industrieller Wandel statt. Einerseits wurde ein Teil der europäischen und nordamerikanischen Produktion nach Asien verlagert und andererseits wird auf nicht regulierte Ersatzstoffe ausgewichen, die meist auch zur Stoffgruppe der PFAS gehören (Tab. 1). Während langkettige PFAS gut untersucht sind („klassische PFAS“), ist zu potentiell schädlichen Eigenschaften, dem Umweltvorkommen und dem Verbleib anderer PFAS weniger bekannt („neuartige PFAS“). Hierzu gehören neben neu entwickelten Ersatzstoffen auch PFAS, die bereits jahrzehntelang eingesetzt werden, aber bislang nicht im Fokus standen, zum Beispiel Perfluoralkylphosphinsäuren (PFPiAs) und die cyclische Substanz Perfluor-4-ethylcyclohexansulfonsäure (PFECHS) [6].

Der Rhein wurde in vorangegangenen Studien als bedeutender Fluss für den Eintrag langkettiger PFAS in europäische Küstengewässer identifiziert [7]. Zudem wiesen Messungen in der Nordsee darauf hin, dass der Rhein in diesem Gebiet die Hauptquelle für kurz-kettige PFAS [8] und den etherbasierten Ersatzstoff Hexafluorpropylenoxid-Dimersäure (HFPO-DA) [9] darstellt. Im Rahmen des Gewässermonitorings werden üblicherweise nur PFCAs, PFSA und ausgewählte Vorläuferverbindungen analysiert. Daher war es das Ziel dieser Studie, das Vorkommen und die Verteilung von Ersatzstoffen und PFAS, die bislang nicht im Fokus standen, in Oberflächenwasser- und Sedimentproben im Rheinverlauf zu untersuchen. Es sollte ein Vergleich zu klassischen PFAS und Daten aus dem Jahr 2008 gezogen werden.

Tabelle 1: Strukturformeln „klassischer“ und „neuartiger“ PFAS in ausgewählten Anwendungsbereichen [10]

Langkettige PFAS	Bekannte Ersatzstoffe
<p>Fluorpolymerherstellung Zweck: Emulgator</p> <p>PFOA und seine Salze</p> 	<p>Hexafluorpropylenoxid-Dimersäure (HFPO-DA), im Handel als das Ammoniumsalz „GenX“ (Chemours)</p>  <p>4,8-Dioxa-3H-Perfluorononansäure, im Handel als das Ammoniumsalz „ADONA“ (3M)</p> 
<p>Galvanik Zweck: Verminderung der Bildung toxischer Chrom(VI)-Aerosole</p> <p>PFOS und seine Salze</p> 	<p>6:2 Fluortelomersulfonsäure (6:2 FTSA) und ihre Salze (weltweiter Einsatz)</p>  <p>Chlorierte Polyfluoralkylethersulfonsäuren (Cl-PFESAs), z.B. „F53-B“ mit Hauptkomponente 6:2 Cl-PFESA (chinesische Hersteller)</p> 
<p>Beispiele für weitere „neuartige“ PFAS</p>  <p>Perfluor-4-ethylcyclohexansulfonsäure (PFECHS)</p>  <p>6:8 Perfluoralkylphosphinsäure (6:8 PFPIA)</p>	

Material und Methoden
Entlang des Rheins wurden im August 2017 12 Oberflächenwasser- und 9 Sedimentproben genommen (Abb. 1). Die Aufarbeitung der Wasserproben erfolgte über eine Festphasenextraktion [11]. Nach Zugabe von 13 isotonenmarkierten internen Standards (je 3 ng) wurden die Analyten aus einem Probenvolumen von 1 L über einen schwachen Anionenaustauscher angereichert (Oasis WAX, 500 mg, 6 cm³, 60 µm). Es folgte ein Waschschriff mit 15 mL Wasser/Methanol 80:20 (v/v), bevor die PFAS mit 6 mL ammoniakalischen Methanol (0,1%, v/v) und 6 mL Methanol eluiert wurden. Nach Einengung der Proben auf 150 µL wurde 1 ng des Injektionsstandards ¹³C₈-PFOA (10 µL, 100 pg/µL) und 40 µL Wasser (20% v/v) zugegeben.

Die Extraktion der Sedimentproben erfolgte über eine mehrstufige Ultraschallextraktion [11]. Je 5 g des gefriergetrockneten Sediments wurden mit internen Standards dotiert (je 3

ng). Nach Zugabe von 30 mL einer essigsäuren Lösung (1%) wurden die Proben mit Ultraschall behandelt (15 min, 60 °C) und zentrifugiert (3.000 rpm, 5 min). Nachdem der Überstand in ein zweites Gefäß überführt wurde, wurden 7,5 mL einer Methanol/1% Essigsäure-Mischung (90:10, v/v) zur Probe gegeben und diese ein zweites Mal mit Ultraschall behandelt und zentrifugiert. Die beiden Extraktionsschritte wurden anschließend noch zweimal wiederholt. Zur Aufreinigung der vereinigten Extrakte erfolgte eine Festphasenextraktion wie für die Wasserproben.

Die Messung der Proben beider Matrices erfolgte mittels Flüssigchromatographie mit Tandem-Massenspektrometrie-Kopplung (LC-MS/MS). Das Analytspektrum umfasste insgesamt 29 PFAS. Darunter waren 11 PFCAs (C₄ bis C₁₄; Perfluorbutansäure bis Perfluortetradecansäure), 5 PFASs (C₄, C₆, C₇, C₈, C₁₀; Perfluorbutansulfonsäure, Perfluorhexansulfonsäure, Perfluorheptansulfonsäure, PFOS, Perfluorde-

kansulfonsäure) und 4 ihrer Vorläuferverbindungen (Perfluoroktansulfonamid (FOSA); 4:2, 6:2 und 8:2 FTSA). Darüber hinaus wurden 6 etherbasierte Ersatzstoffe (HFPO-DA, HFPO-TrA, HFPO-TeA; DONA; 6:2 CI-PFESA und 8:2 CI-PFESA), die cyclische Substanz PFECHS und zwei perfluorierte Phosphinsäuren (6:6 und 6:8 PFPiA) untersucht.

Es wurden 3 Blindproben je Matrix analysiert, die bei der Berechnung der Konzentrationen und der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen berücksichtigt wurden. Die Nachweisgrenzen der Methode lagen zwischen 0,0021 und 0,28 ng/L (Wasser) bzw. 0,0019 und 0,15 ng/g Trockensubstanz (TS) (Sediment). Die Bestimmungsgrenzen lagen im Bereich 0,0069 bis 0,48 ng/L bzw. 0,0065 bis 0,49 ng/g TS.



Abbildung 1: Probenahmestationen im Rheinverlauf

Ergebnisse und Diskussion

Aus der Gruppe der neuartigen PFAS wurden HFPO-DA und PFECHS in 50% und 42% der Wasserproben nachgewiesen. Zudem war in einer Probe aus der Mainmündung 6:6 PFPiA nachweisbar. Die Konzentrationen dieser drei PFAS lagen im mittleren bis unteren pg/L-Bereich und damit 1-2 Größenordnungen unter denen der quantifizierten PFCAs und PFSA. In den Sedimentproben wurden 6:6 und 6:8 PFPiAs in jeweils 83% der Proben nachgewiesen. Die mittlere Konzentration der Substanz 6:8 PFPiA betrug 0,11 ng/g TS und lag damit im Bereich der langkettigen C₁₀-C₁₃ PFCAs (Abb. 2).

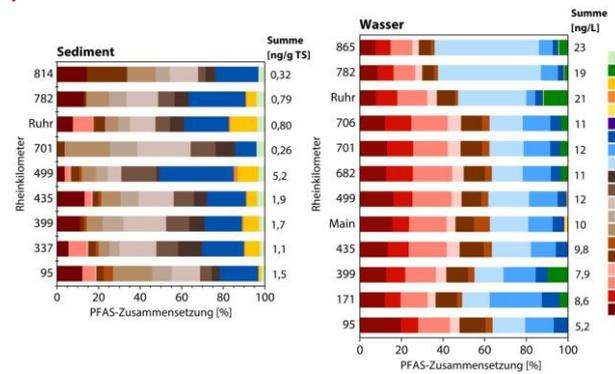
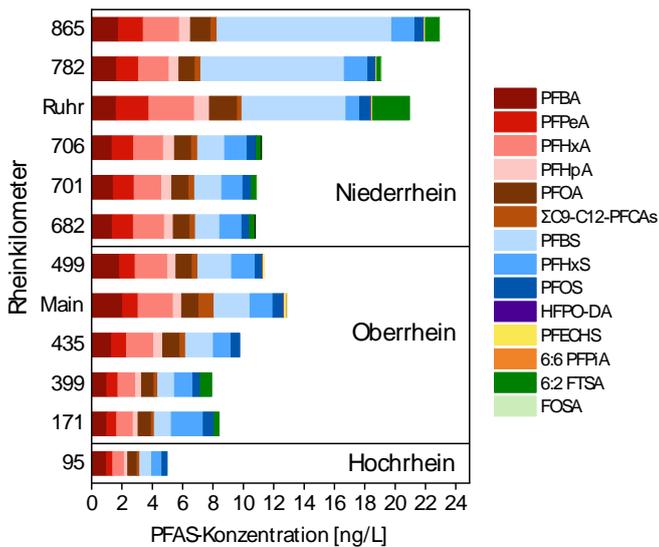


Abbildung 2: PFAS-Verteilungsmuster in den analysierten Sediment- und Wasserproben

Die Verteilungsmuster der PFCAs und PFSA. Während in den Wasserproben die kurzkettigen PFCAs und PFSA einen Anteil von (66±9)% an der PFAS-Summe ausmachten, dominierten in den Sedimentproben die langkettigen PFCAs und PFSA mit 78 ± 8% (Abb. 2).

In den Sedimentproben stellte PFOS mit 21 ± 7% die Substanz mit dem größten Anteil dar. Auffällig war die Probe, die auf Höhe des Rheinkilometers 499 unterhalb der Mainmündung genommen wurde. Sie wies mit 5,2 ng/g TS die höchste PFAS-Summe und einen vergleichsweise hohen Anteil von 10% 6:8 PFPiA auf. Im Zusammenhang mit dem Nachweis von 6:8 PFPiA in der Mainwasserprobe deutet das auf einen möglichen Eintrag durch eine Punktquelle am Main hin. Im Gegensatz zu den USA ist die Verwendung von Pestizidformulierungen mit PFPiAs und Perfluoralkylphosphonsäuren (PFPA) in Deutschland noch erlaubt [12]. Ein Produktionsstandort bei Frankfurt stellt eine mögliche Punktquelle dar [13].

Bei den Wasserproben war im Rheinverlauf insbesondere der Anstieg der PFBS-Konzentration um etwa einen Faktor 5 im Niederrhein auffällig (Abb. 3). In derselben Region wurde bereits in Proben aus den Jahren 2008 [8] und 2014 [9] ein deutlicher PFBS-Anstieg beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass die in den vorherigen Studien identifizierte industrielle Punktquelle im Raum Leverkusen nach wie vor eine relevante Quelle für die kurzkettige Substanz PFBS im Rheinverlauf ist. Der Anteil von 6:2 FTSA an der PFAS-Summe war mit 12% in der Ruhr am höchsten. Dies steht möglicherweise im Zusammenhang mit der im Ruhrgebiet ansässigen Galvanikindustrie, in der 6:2 FTSA als Ersatzstoff für PFOS eingesetzt wird.



Ein Vergleich der Verteilungsmuster der Wasserproben mit Ergebnissen aus dem Jahr 2008 zeigt einen Rückgang des PFOS-Anteils von etwa 20% bzw. 16% auf etwa 7% bzw. 6% im Ober- und Hochrhein (Abb. 4). Dies kann durch die chemikalienrechtliche Regulierung der Substanz erklärt werden. Im Niederrhein, flussabwärts von Leverkusen und der Ruhrmündung, waren schon 2008 kurzkettenige Substanzen dominierend, wobei die Konzentrationen deutlich höher waren und PFBA statt PFBS die überwiegende Komponente darstellte (Abb. 4). Die hohen PFBA-Konzentrationen waren zu diesem Zeitpunkt auch auf die großflächige Kontamination im Hochsauerlandkreis zurückzuführen, die zum Eintrag von PFAS in den Rhein über Möhne und Ruhr führte [8].

Abbildung 3: PFAS-Konzentrationen in den analysierten Wasserproben

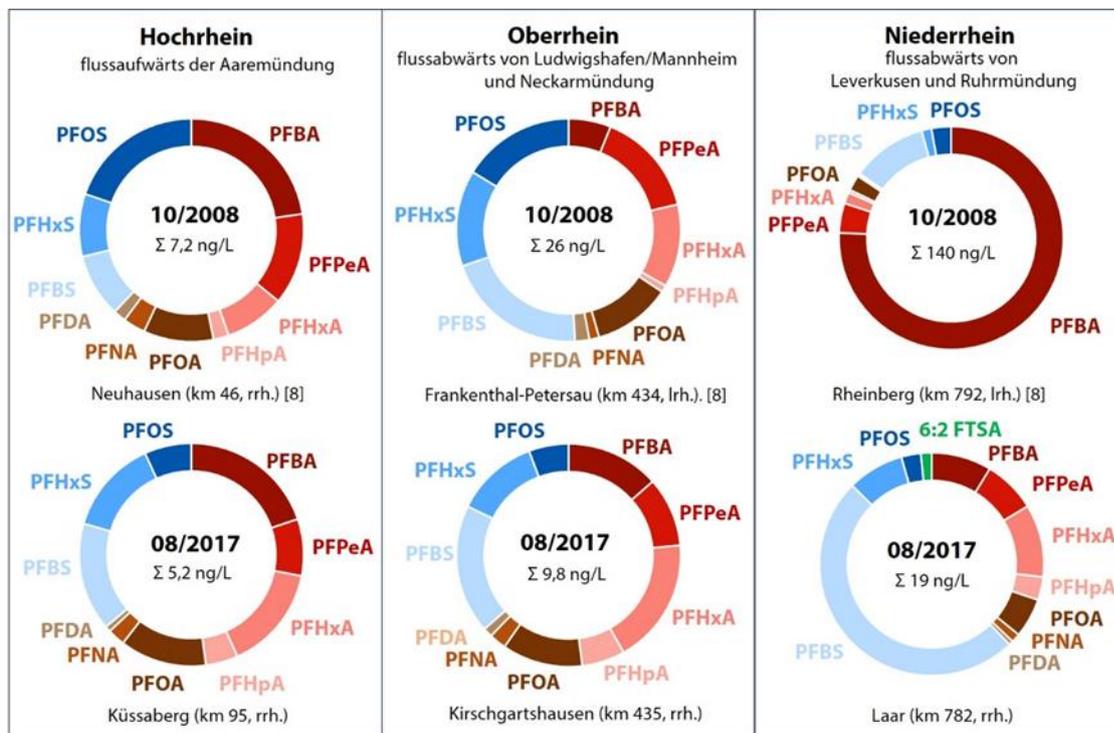


Abbildung 4: Vergleich der PFAS-Verteilungsmuster ausgewählter Wasserproben des Hoch-, Ober- und Niederrheins in dieser Studie mit Ergebnissen aus dem Jahr 2008 [8] (Irh.: linksrheinisch, rrh.: rechtsrheinisch).

Schlussfolgerung und Ausblick

Der hohe Anteil langkettiger PFCAs und PFSA in den Sedimentproben stellt die Rolle der Sedimente als Senke für langkettige PFAS heraus. Wie es die Abnahme des PFOS-Anteils in den Wasserproben aus dem Hoch- und Oberrhein widerspiegelt, sind die Emissionen dieser regulierten langkettigen Substanz zurückgegangen [6]. Dennoch kann sie über diffuse Quellen weiter in die Umwelt eingetragen werden. Industrielle Punktquellen spielen im Rhein eine größere Bedeutung für noch nicht regulierte PFAS wie PFBS, HFPO-DA, PFPiAs und 6:2 FTSA. Im Jahr 2019 wurden PFBS und HFPO-DA unter der europäischen Chemikalienverordnung

REACH als besonders besorgniserregende Substanzen eingestuft. Dass es sich dabei um Substanzen handelt, die als Ersatzstoffe für bereits regulierte PFAS eingesetzt wurden, deutet auf die Wichtigkeit hin, PFAS nicht einzeln, sondern als Substanzgruppe zu betrachten. Auf regulatorischer Ebene wird zurzeit von fünf Mitgliedsstaaten ein EU-weiter Beschränkungsvorschlag für die gesamte Stoffgruppe der PFAS erarbeitet [14]. Dieser kann dazu beitragen, bedauerliche Substitutionsentscheidungen zu vermeiden. Um analytisch ein umfassenderes Bild zu erhalten, werden vermehrt Summenparameter und hochauflösende Massenspektrometrie eingesetzt. Um den mit konventioneller Target-Analytik in dieser

Studie nicht erfassten PFAS-Anteil im Rhein zu charakterisieren, wurden auf Basis der hier präsentierten Ergebnisse Standorte ausgewählt, die mit höherer Auflösung beprobt wurden. Die Proben wurden mit der Methode der „total oxidierbaren Vorläufer“ (TOP-Assay) und hochauflösender Massenspektrometrie untersucht. Die Ergebnisse werden in den nächsten Monaten in Fachzeitschriften veröffentlicht.

Danksagung

Wir danken der Abteilung Marine Bioanalytische Chemie am Helmholtz-Zentrum Geesthacht für die Probenahme mithilfe des Schlauchboots Tümmler.

Literatur

- [1] OECD; Organisation for Economic Co-operation and Development, 2018. Toward a new comprehensive global database of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs): Summary report on updating the OECD 2007 list of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs). Series on Risk Management 39, 1-24.
- [2] Cousins, I.T., Goldenman, G., Herzke, D., Lohmann, R., Miller, M., Ng, Carla, Patton, S., Scheringer, M., Trier, X., Vierke, L., Wang, Z., deWitt, J., 2019. The concept of essential use for determining when uses of PFASs can be phased out. *Environmental Science: Processes & Impacts* 21 (11), 1803-1815.
- [3] Kissa, E., 2001. *Fluorinated Surfactants and Repellents*. 2nd edition, Marcel Dekker, New York.
- [4] Buck, R.C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J.M., Cousins, I.T., de Voogt, P., van Leeuwen, S.P., 2011. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integrated Environmental Assessment and Management* 7 (4), 513-541.
- [5] Ahrens, L., 2011. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *Journal of Environmental Monitoring* 13 (1), 20-31.
- [6] Wang, Z., DeWitt, J.C., Higgins, C.P., Cousins, I.T., 2017. A never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)? *Environmental Science & Technology* 51 (5), 2508-2518.
- [7] McLachlan, M.S., Holmstrom, K.E., Reth, M., Berger, U., 2007. Riverine discharge of perfluorinated carboxylates from the European continent. *Environmental Science & Technology* 41(21), 7260-7265.
- [8] Möller, A., Ahrens, L., Sturm, R., Westerveld, J., van der Wielen, F., Ebinghaus, R., de Voogt, P., 2010. Distribution and sources of polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the River Rhine watershed. *Environmental Pollution* 158 (10), 3243-3250.
- [9] Heydebreck, F., Tang, J., Xie, Z., Ebinghaus, R., 2015. Alternative and legacy perfluoroalkyl substances: Differences between European and Chinese river/estuary systems. *Environmental Science & Technology* 49 (14), 8386-8395.
- [10] Wang, Z., Cousins, I.T., Scheringer, M., Hungerbühler, K., 2013. Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFASs) and their potential precursors. *Environment International* 60, 242-248.
- [11] Joerss, H., Apel, C., Ebinghaus, R., 2019. Emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in surface water and sediment of the North and Baltic Seas. *Science of the Total Environment* 686, 360-369.
- [12] BVL; Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 2018. Beistoffe in zugelassenen Pflanzenschutzmitteln. https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads-/04_Pflanzenschutzmittel/zul_info_liste_beistoffe.html?nn=1489180 (Zugriff: 02.08.2020).
- [13] Wang, Z., Cousins, I.T., Berger, U., Hungerbühler, K., Scheringer, M., 2016. Comparative assessment of the environmental hazards of and exposure to perfluoroalkyl phosphonic and phosphinic acids (PFPA and PFPiAs): Current knowledge, gaps, challenges and research needs. *Environment International* 89-90, 235-247.
- [14] Elements for an EU-strategy for PFASs, 2019. <https://www.regjeringen.no/contentassets-/1439a5cc9e82467385ea9f090f3c7bd7/fluor---eu-strategy-for-pfass---december-19.pdf> (Zugriff 01.06.2020).

Korrespondenzadresse

Hanna Joerss
Helmholtz-Zentrum Geesthacht
Institut für Küstenforschung
Max-Planck-Str. 1
21502 Geesthacht
E-Mail: hanna.joerss@hzg.de
Tel.: 04152 87-2353