



Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen entlang der europäischen Westküste - Verteilungsmuster und Trends für den Ersatzstoff HFPO-DA

Hanna Joerss^{1*} (hanna.joerss@hereon.de), Julian Schaaf (julian.schaaf@gmx.de)¹, Andreas Wittmann (wittmann@bafg.de)¹, Aaron J. Beck (ajbeck@geomar.de)², Ralf Ebinghaus (ralf.ebinghaus@hereon.de)¹

¹ Helmholtz-Zentrum Hereon, Institut für Umweltchemie des Küstenraumes, Abteilung für Organische Umweltchemie, Max-Planck-Str. 1, 21502 Geesthacht

² GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung, Fachbereich Marine Biogeochemie, Chemische Ozeanographie, Wischhofstr. 1-3, 24148 Kiel, Germany

Zusammenfassung

Um die Auswirkungen von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) auf die Meeresumwelt zu beurteilen, ist ein besseres Verständnis für das Vorkommen und die Verteilung der Stoffe am Land-Meer-Übergang von Bedeutung. Bei der Untersuchung von 36 PFAS in Meerwasserproben war die Konzentrationssumme entlang der Atlantikküste etwa zehnmal niedriger als entlang der Nordseeküste. Die Verteilungsmuster im Mündungsbereich der Seine und des Rheins waren durch einen vergleichsweise hohen Anteil an 6:2 FTSA beziehungsweise PFBA/PFBS charakterisiert. Die Konzentration des Ersatzstoffes HFPO-DA nahm in der Deutschen Bucht einhergehend mit Emissionsbeschränkungen zwischen 2017 und 2020 um mehr als einen Faktor 10 ab. Dies verdeutlicht die Wirksamkeit von Regulierungen, wobei der späte Zeitpunkt der Maßnahmen die Wichtigkeit des aktuell diskutierten Beschränkungsvorschlags für die gesamte Stoffgruppe zeigt.

Einleitung

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) werden derzeit auf europäischer Ebene kontrovers diskutiert, da Behörden von fünf Mitgliedsstaaten einen Vorschlag zur Beschränkung der gesamten Stoffgruppe eingereicht haben, mit Ausnahmen für essentielle Anwendungen [1]. Alle PFAS oder ihre Abbauprodukte sind persistent und werden über lange Zeiträume in der Umwelt verbleiben. Während die Bioakkumulation, die Toxizität und der Langstreckentransport bestimmter, bereits regulierter langkettiger Perfluoralkylcarbonsäuren (PFCAs) und Perfluoralkylsulfonsäuren (PFSA) gut untersucht ist, ist zur Toxizität, dem Umweltvorkommen und dem Verbleib vieler anderer Substanzen aus der Stoffgruppe der mehreren tausend PFAS wenig bekannt [2]. Da der Ozean als wichtige Senke für PFAS gilt, ist ein besseres Verständnis für PFAS am Land-Meer-Übergang in Küstenregionen wichtig, um den Verbleib und die Auswirkungen der Verbindungen in der marinen Umwelt beurteilen zu können.

In vorangegangenen Studien wurden PFAS in Küstenregionen der Nordsee [4, 5, 6] und in ausgewählten Gebieten entlang der Atlantikküste [7] untersucht. Flusseinträge und Deposition wurden als Hauptquelle für PFAS in Küstenregionen identifiziert [8]. Neben diesen Einträgen können auch Punktquellen

wie Öl- und Gasplattformen und Offshore-Windparks eine Rolle spielen. Hier werden PFAS unter anderem als Schaummittel in der Bohrflüssigkeit beziehungsweise in Lacken und Beschichtungen für Türme und Rotorblätter eingesetzt [9, 10].

Ziel dieser Studie war die Untersuchung des Vorkommens und der Verteilung von 36 PFAS in Meerwasser entlang der westeuropäischen Atlantik- und Nordseeküste. Ein Fokus lag auf etherbasierten Ersatzstoffen und anderen neuartigen PFAS. Im Zusammenhang mit Flusseinträgen sollten PFAS-Verteilungsmuster verglichen werden. Zudem sollte die Entwicklung der Belastung mit dem etherbasierten Ersatzstoff Hexafluorpropylenoxid-Dimersäure (HFPO-DA) im Kontext von regulatorischen Maßnahmen betrachtet werden.

Material und Methoden

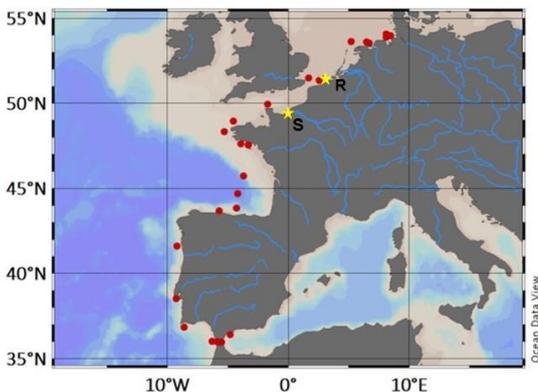
Während der Expedition AL534/2 des Forschungsschiffs Alkor entlang der westeuropäischen Küste von Malaga (Spanien) nach Kiel (Deutschland) im März 2020 wurden 1L-Oberflächenwasserproben genommen (Abbildung 1A). Am Helmholtz-Zentrum Hereon wurden die Proben nach einem für Meerwasser optimierten Protokoll extrahiert [6]. Die filtrierten Proben wurden mit 13 isotopenmarkierten internen Standards versetzt (50 µL, 60 pg/µL) und über einen schwachen Anionenaustauscher angereichert (Waters Oasis WAX 6cc, 500 mg, 30 µm). Nach einem Waschschrift wurden die Zielverbindungen mit Methanol und 0,1 % Ammoniumhydroxid in Methanol eluiert. Die Eluate wurden auf 150 µL reduziert, bevor 1 ng des Injektionsstandards [¹³C8]-PFOA (10 µL, 100 pg/µL) und 40 µL Wasser (20% v/v) hinzugegeben wurden. Die Probenextrakte wurden mittels Flüssigchromatographie mit Tandem-Massenspektrometrie-Kopplung (LC-MS/MS) auf 36 PFAS analysiert. Darunter waren 11 PFCAs (C4 bis C14), fünf PFSA (C4, C6, C7, C8, C10) und sieben ihrer Vorläuferverbindungen (FOSA, N-EtFOSA, N-EtFOSE und N-EtFOSAA; 4:2 FTSA, 6:2 FTSA, 8:2 FTSA). Darüber hinaus wurde die cyclische Substanz Perfluor-4-ethylcyclohexansulfonsäure (PFECBS) untersucht, sieben Per- und Polyfluoralkylethercarbonsäuren ((PFECAs): HFPO-DA, Hexafluorpropylenoxid-Trimer und Tetramersäure (HFPO-TrA, HFPO-TeA); 4,8-Dioxa-3H-perfluorononansäure (DONA), Perfluor-4-oxa-pentansäure (PF4OPeA), Perfluor-5-oxahexansäure (PF5OHxA),

Perfluoro-3,6-dioxaheptansäure (3,6-OPFHpA), drei Per- und Polyfluoralkylethersulfonsäuren ((PFESAs): (Perfluoro(2-ethoxyethan)sulfonsäure (PFEEESA), 6:2 und 8:2 chlorierte Polyfluoralkylethersulfonsäure (6:2 und 8:2 Cl-PFESA)) und zwei perfluorierte Phosphinsäuren (6:6 und 6:8 PFPiA).

Ergebnisse und Diskussion

Die Summe der bestimmten PFAS reichte von 150 pg/L bis 17000 pg/L (Median 400 pg/L), wobei die Konzentrationen entlang der Nordseeküste etwa zehnmal höher waren als entlang der Atlantikküste (Abbildung 1B). Proben, die im Mündungsbereich der Flüsse Elbe, Weser, Ems, Rhein und Seine wurden, wiesen die höchsten PFAS-Konzentrationen auf (Abbildung 1B).

A) Probenahmestationen



B) PFAS-Summe (pg/L)

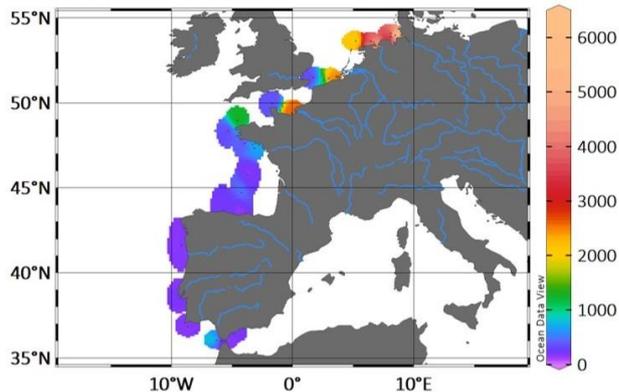


Abbildung 1: A) Probenahmestationen entlang der westeuropäischen Küste. Die gelben Sterne markieren die in Abbildung 2 dargestellten Proben aus den Mündungsbereichen der Flüsse Seine (S) und Rhein (R). B) Summe der PFAS mit einer Detektionshäufigkeit >50%. Die Abbildung wurde mit Ocean Data View erstellt [11].

Die **PFAS-Verteilungsmuster** zeigten deutliche Unterschiede zwischen den durch Flusseinträge beeinflussten Nordsee-proben und den Proben, die entlang der Atlantikküste genommen wurden. Die kurzkettigen PFAS PFBA und PFBS hatten einen vergleichsweise hohen Anteil im Mündungsbereich des Rheins (Abbildung 2). Bereits in Proben aus den Jahren 2008 und 2014 wurde ein Anstieg kurzkettiger PFAS im Niederrhein beobachtet, der im Zusammenhang mit ihrer Verwendung als Zwischenprodukt für die Herstellung von Arzneimitteln und Pestiziden in einem Chemiepark am Rhein stehen kann [12, 5]. Nahe der Seinemündung waren die Meerwasserproben durch einen vergleichsweise hohen Anteil der Vorläuferverbindung 6:2 FTSA (14 %) gekennzeichnet (Abbildung 2). Am Unterlauf der Seine (Station Triel) wurde in Proben von 2012 ein starker Anstieg von 6:2 FTSA im Vergleich zu Proben festgestellt, die weiter flussaufwärts genommen worden waren. Die Autoren der Studie führten dies auf industrielle und/oder städtische Einträge am Nebenfluss Oise oder im Großraum Paris zurück [13]. Charakteristisch für die Elbe- und Wesermündung war der Nachweis der cyclischen Verbindung PFECHS, die mit vergleichsweise hohen Konzentrationen von PFOS korrelierte. Dies kann auf das Vorhandensein von PFECHS als Verunreinigung in Produkten auf Basis von Perfluorooctansulfonylfluorid (POSF), wie z.B. wasserfilmbildende Schaumlöschmittel (AFFF), zurückzuführen sein [14]. Entlang der Atlantikküste waren vor allem PFCAs und PFESAs nachweis- und quantifizierbar.

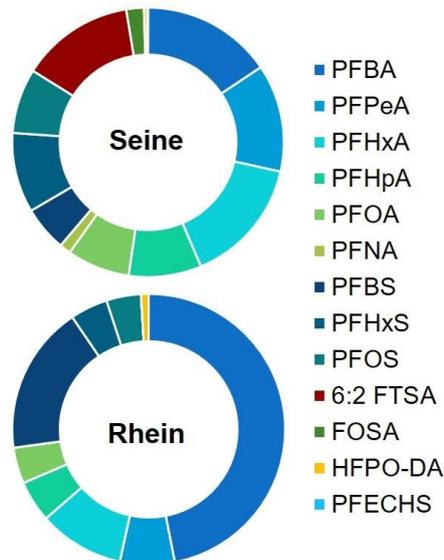


Abbildung 2: PFAS-Verteilungsmuster im Mündungsbereich der Seine und des Rheins.

Von den etherbasierten PFAS-Ersatzstoffen wurde **HFPO-DA** in mehr als 90 % der Oberflächenwasserproben nachgewiesen. Allerdings hatte die Substanz nur einen geringen Anteil an der PFAS-Gesamtsumme (< 5 %). Das ist eine deutliche Veränderung zu Messungen aus dem Jahr 2017, bei denen HFPO-DA in der Deutschen Bucht mit einem Anteil von (27 ± 5) % an der Gesamtsumme die dominierende PFAS-Substanz war. Die HFPO-DA-Konzentration war 2017 um mehr als einen Faktor 10 höher als 2020 [6]. Eine mögliche Erklärung ist, dass HFPO-DA 2019 unter der europäischen Chemikalienverordnung REACH als besonders besorgniserregende Substanz

eingestuft wurde [15]. Zudem wurde die Emissionsgenehmigung des Fluorpolymerherstellers in den Niederlanden, von dem angenommen wird, dass er die Hauptquelle für HFPO-DA in Nordseegewässern ist [16], von 2035 kg/Jahr im Jahr 2017 auf 148 kg/Jahr im Jahr 2019 gesenkt [3].

Ein analytischer Standard für HFPO-DA war erst im Jahr 2013 verfügbar, sodass die Substanz in Proben von 2014 das erste Mal quantitativ bestimmt wurde [5]. Die Neuanalyse von Rückstellprobenextrakten zeigte, dass der Ersatzstoff HFPO-DA

bereits 2008 im Rheindelta [17] und 2011 in der Deutschen Bucht vorhanden war [6]. Das Wasser kann über die östliche Strömung von der Rheinmündung aus an der Küste entlang in die Deutsche Bucht transportiert werden, sodass die beobachtete zeitliche Abfolge plausibel ist. Während die Peakfläche von HFPO-DA im Verhältnis zu PFOA von 2011 über 2014 bis 2017 anstieg, stellte 2020 wieder PFOA den größeren Anteil dar (Abbildung 3).

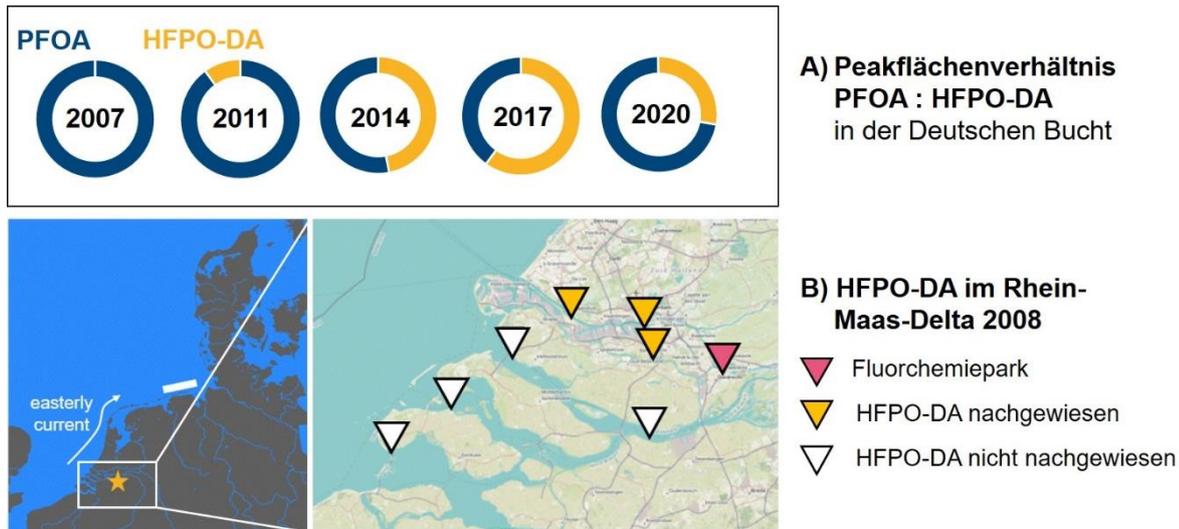


Abbildung 3: A) Veränderung der Peakflächenverhältnisse PFOA:HFPO-DA in Oberflächenwasserproben aus der Deutschen Bucht (Probenahme vor ostfriesischen Inseln). B) Nachweis von HFPO-DA in Rückstellprobenextrakten aus dem Jahr 2008 [12] und potentieller Transport über die Ostströmung in die Deutsche Bucht.

Schlussfolgerung und Ausblick

Der Rückgang der Belastung mit dem Ersatzstoff HFPO-DA in der Deutschen Bucht zwischen 2017 und 2020 zeigt die Wirksamkeit von regulatorischen Maßnahmen. Sie kamen allerdings zu einem Zeitpunkt, zu dem die Substanz bereits mehr als zehn Jahre in der Küstenregion emittiert und bis in die Arktis transportiert worden war [17]. Das unterstreicht die Wichtigkeit des aktuell diskutierten Vorschlags, PFAS im Rahmen der Europäischen Chemikalienverordnung REACH nicht einzeln, sondern als Stoffgruppe zu regulieren, um bedauerliche Substitutionsentscheidungen zu vermeiden.

Eine Regulierung der gesamten Stoffgruppe auf europäischer Ebene wäre unter Berücksichtigung des Vorsorgeprinzips ein großer Schritt nach vorne, um Mensch und Umwelt zu schützen. Allerdings stellen PFAS ein globales Problem dar. Am Beispiel der langkettigen PFCAs wurde deutlich, dass bei zunehmender Regulierung die Produktion in Länder mit weniger strenger Umweltgesetzgebung oder -kontrolle ausgelagert wird [18]. Ein PFAS-Ausstieg und die Forschung an Alternativen muss auf internationaler Ebene vorangetrieben werden, um zu verhindern, dass sich eine Produktionsverlagerung bei schärferen europäischen Maßnahmen für die gesamte Stoffgruppe wiederholt.

Aus analytischer Sicht werden im Zuge der diskutierten Regulierung Ansätze, die auf die gesamte Stoffgruppe abzielen, immer wichtiger. Die Grenzen der konventionellen Target-Analytik werden in dieser Studie durch den Nachweis von HFPO-DA in Proben aus dem Rhein-Maas-Delta deutlich, die fünf Jahre vor Einführung eines analytischen Standards für die Substanz genommen wurden. Ein umfassendes Bild der Exposition von Mensch und Umwelt mit PFAS kann durch eine Kombination von Target-Analytik mit einem erweitertem Substanzspektrum, weiter entwickelten Summenparametern und Suspect- beziehungsweise Non-Target-Analytik erreicht werden. Dadurch können quellennah neue PFAS identifiziert und Maßnahmen ergriffen werden, bevor sich diese Substanzen weltweit verbreiten.

Für Untersuchungen im marinen Bereich sind Nachweisgrenzen im niedrigen pg/L-Bereich für wässrige Proben erforderlich, die mit herkömmlichen Suspect- und Non-Target-Screening-Verfahren im Gegensatz zur Target-Analytik nicht erreicht werden. Daher nutzen wir in unserer Arbeitsgruppe die Screening-Verfahren vor allem quellennah [19], um im nächsten Schritt die PFAS-Target-Methode um bislang nicht erfasste, potentiell relevante Substanzen zu erweitern und sie auf Proben aus dem marinen Bereich anzuwenden.

Literatur

- [1] European Chemicals Agency (ECHA), 2023. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), URL: <https://echa.europa.eu/de/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas> (Zugriff: 10.11.2023).
- [2] 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.
- [3] RIVM; Netherlands National Institute for Public Health and the Environment, 2016. Evaluation of substances used in the GenX technology by Chemours, Dordrecht. *RIVM Letter report* 2016-0174.
- [4] Ahrens, L., Felizeter, S., Ebinghaus, R., 2009. Spatial distribution of polyfluoroalkyl compounds in seawater of the German Bight. *Chemosphere* 76(2), 179-184.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Munoz, G., Budzinski, H., Labadie, P., 2017. Influence of environmental factors on the fate of legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances along the salinity/turbidity gradient of a macrotidal estuary. *Environmental Science & Technology* 51(21) 12347-12357.
- [8] 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.
- [9] Glüge, J., Scheringer, M., Cousins, I.T., DeWitt, J.C., Goldenman, G., Herzke, D., Lohmann, R., Ng, C.A., Trier, X., Wang, Z., 2020. An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Environmental Sciences Processes Impacts* 22:2345-2373.
- [10] Chemours, 2023. Fluorkunststoffe treiben die Energiewende voran, URL: <https://www.chemours.de/pfas-advocacy/solar-wind-energy> (Zugriff: 15.11.2023).
- [11] Schlitzer, R. Ocean Data View. <https://odv.awi.de>, 2018.
- [12] 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.
- [13] Munoz, G., Fechner, L. C., Geneste, E., Pardon, P., Budzinski, H., Labadie, P., 2018. Spatio-temporal dynamics of per and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and transfer to periphytic biofilm in an urban river: case-study on the River Seine. *Environmental Science and Pollution Research International* 25(24), 23574-23582.
- [14] MacInnis, J.J., French, K., Muir, D.C.G., Spencer, C., Criscitiello, A., De Silva, A.O., Young, C.J., 2017. Emerging investigator series: a 14-year depositional ice record of perfluoroalkyl substances in the High Arctic. *Environmental Sciences Processes Impacts* 19(1), 22-30.
- [15] European Chemicals Agency (ECHA), 2019. MSC unanimously agrees that HFPO-DA is a substance of very high concern, ECHA/NR/19/23. URL: <https://echa.europa.eu/de/-/msc-unanimously-agrees-that-hfpo-da-is-a-substance-of-very-high-concern> (Zugriff: 01.11.2023).
- [16] Gebbink, W.A., van Asseldonk, L., van Leeuwen, S.P.J., 2017. Presence of emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in river and drinking water near a fluorochemical production plant in the Netherlands. *Environmental Science & Technology* 51(19), 11057-11065.
- [17] Joerss, H., Xie, Z., Wagner, C.C., von Appen, W.J., Sunderland, E.M., Ebinghaus, R., 2020. Transport of legacy perfluoroalkyl substances and the replacement compound HFPO-DA through the Atlantic gateway to the Arctic Ocean – Is the Arctic a sink or a source? *Environmental Science & Technology* 54(16), 9958-9967.
- [18] Wang, Z., Cousins, I.T., Scheringer, M., Buck, R.C., Hungerbühler, K., 2014. Global emission inventories for C4–C14 perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, Part I: production and emissions from quantifiable sources. *Environment International* 70, 62-75.
- [19] Joerss, H., Menger, F., Tang, J., Ebinghaus, R., Ahrens, L., 2022. Beyond the tip of the iceberg: suspect screening reveals point source-specific patterns of emerging and novel per- and polyfluoroalkyl substances in German and Chinese rivers. *Environmental Science & Technology* 56(9), 5456-5465.

Korrespondenzadresse

Hanna Joerss
 Helmholtz-Zentrum Hereon
 Institut für Umweltchemie des Küstenraumes
 Max-Planck-Str. 1
 21502 Geesthacht
 E-Mail: hanna.joerss@hereon.de
 Tel.: +49 (0)4152 87-2353