

Fortschritte in Umweltchemie und Ökotoxikologie

Perfluorierte Tenside (PFT) in der aquatischen Umwelt und im Trinkwasser*

Dirk Skutlarek, Martin Exner und Harald Färber**

Institut für Hygiene und Öffentliche Gesundheit, Universitätsklinikum Bonn, Sigmund-Freud-Strasse 25, D-53105 Bonn

** Korrespondenzautor (harald.farber@ukb.uni-bonn.de)

DOI: <http://dx.doi.org/10.1065/uwsf2006.07.128>

Zusammenfassung

In einer wissenschaftlichen Forschungsarbeit wurde das Vorkommen von 12 perfluorierten Tensiden (PFT) in Oberflächenwässern und Trinkwässern untersucht (Skutlarek, Exner, Färber 2006). PFT sind aufgrund ihrer hohen Persistenz seit einigen Jahren ubiquitär in der Umwelt nachweisbar, so auch in tierischen und menschlichen Matrices (z.B. Blut, Leber) (Houde et al. 2006). Im Rhein und in den meisten seiner Nebenflüsse lagen die gemessenen Konzentrationen unter 100 ng/L (Summe), in der Ruhr sowie in der Möhne wurden wesentlich höhere Werte bestimmt (Ruhr: bis zu 446 ng/L, Möhne bis zu 4385 ng/L).

Die Konzentrationen in den untersuchten Trinkwässern im Ruhr- und Möhneinzugsgebiet betragen bis zu 598 ng/L (Summe), wobei die ermittelten Trinkwasserkonzentrationen parallel zu den in der Ruhr ermittelten Konzentrationen in Fließrichtung abnahmen. Hauptkomponente war hier jeweils Perfluorooctansäure (PFOA). Dies belegt die Trinkwasserrelevanz der Stoffe, welche zukünftig im Rahmen rechtlicher Bestimmungen berücksichtigt werden sollten.

Schlagwörter: Bioabfall; Boden; HPLC-MS/MS; Oberflächenwasser; perfluorierte Tenside (PFT); Perfluorooctansäure (PFOA); Perfluorooctansulfonsäure (PFOS); Trinkwasser

Abstract

Perfluorinated surfactants (PS) in surface and drinking waters

Recent scientific research on perfluorinated surfactants (PS) revealed their occurrence in German surface and drinking waters (Skutlarek, Exner, Färber 2006). Since several years, PS have been found in the global environment, especially in animal and human tissues. PS possess extreme persistence against microbiological and chemical degradation and are able to bioaccumulate in animals and humans (Houde et al. 2006). PS concentrations (sum of 12 components) in the Rhine river and its main tributaries were determined below 100 ng/L, but the rivers Ruhr (tributary of the Rhine) and Möhne (tributary of the Ruhr) showed remarkable high concentrations (Ruhr: up to 446 ng/L, Möhne: up to 4385 ng/L). The maximum concentration in drinking waters was 598 ng/L with the major component perfluorooctanoic acid (PFOA). The PS concentrations decreased similarly to the PS concentrations of the raw waters along the flow direction of the Ruhr river. Therefore it seems to be necessary to install legal regulations for these compounds.

Keywords: Drinking water; HPLC-MS/MS; organic waste; perfluorooctanoic acid (PFOA); perfluorooctane sulfonate (PFOS); perfluorinated surfactants (PS); soil; surface water

1 Hintergrund und Ziel

Perfluorierte organische Verbindungen mit Tensideigenschaften (PFT) (Schulte 2006) besitzen einerseits ausgezeichnete und spezifische technologische Eigenschaften, weswegen sie seit vielen Jahren in einer Vielzahl von industriellen Produkten und Prozessen (z.B. Textil- und Papierausrüstungen, Galvanik, Teflonherstellung, wasser- und schmutzabweisende Beschichtungen) Verwendung finden (Fricke und Lahl 2005). Andererseits stellen Vertreter dieser Stoffklasse äußerst persistente und bioakkumulierbare Verbindungen mit toxischen Eigenschaften dar (US EPA 2005, Yao and Zhong 2005). Sie sind mittlerweile global in verschiedensten Matrices nachweisbar (Fricke und Lahl 2005, OECD 2002).

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse von PFT-Bestimmungen in Oberflächenwässern des Rheins (von Schaffhausen (CH) bis Wesel am Niederrhein), dessen wichtigsten Nebenflüssen (jeweils an der Mündung) sowie der Ruhr und einigen ihrer Nebenflüsse vorgestellt. In die Beprobungen waren auch Trink-

wässer aus dem Ruhreinzugsgebiet einbezogen. Die Untersuchungen wurden nach Festphasenanreicherung mittels HPLC-MS/MS durchgeführt, wobei das Untersuchungsprogramm alle perfluorierten Carbonsäuren von C₄ bis C₁₂ sowie die perfluorierten Sulfonsäuren mit den Kettenlängen C₄, C₆ und C₈ (insgesamt 12 Komponenten) beinhaltet. Die ermittelten Werte (dargestellt sind die 7 häufigsten PFT) geben einen guten Überblick über das Vorkommen sowie das Verteilungsmuster von PFT im aquatischen Milieu und im Trinkwasser.

2 Methoden

Die analytische Bestimmung erfolgte mittels Festphasenextraktion (Strata X, Phenomenex) von 100 mL Wasserprobe bei einem pH-Wert von 7–8. Nach Trocknung wurden die Analyten mit einem Aceton/Acetonitril-Gemisch eluiert und bis zur Trockne eingengt. Nach Wiederaufnahme im Eluenten A (Methanol/Wasser, 25/75, Ammoniumacetat) und chromatographischer Trennung (HPLC: Agilent 1100, Eluent B: Methanol/Acetonitril: 25/75, Ammoniumacetat, Gradient) erfolgte die massenspektrometrische Detektion (API 2000, ESI-MRM) in Anlehnung an beschriebene Methoden (Flaherty et al. 2005, Hansen et al. 2002, Inoue et al. 2006). Folgende

* Die ausführliche Originalarbeit erscheint in der ESPR-Septemberausgabe: Skutlarek D, Exner M, Färber H (2006): Perfluorinated surfactants (PS) in surface and drinking waters. Environ Sci Pollut Res 13 (5) <DOI: <http://dx.doi.org/10.1065/espr2006.07.326>>

Stoffe wurden untersucht: PFBuA: Perfluorbutansäure, PFPeA: Perfluorpentansäure, PFHxA: Perfluorhexansäure, PFHpA: Perfluorheptansäure, PFOA: Perfluoroctansäure, PFNA: Perfluorononansäure, PFDA: Perfluordecansäure, PFUnDA: Perfluorundecansäure, PFDoDA: Perfluordodecansäure, PFBS: Perfluorbutansulfonsäure, PFHxS: Perfluorhexansulfonsäure, PFOS: Perfluoroctansulfonsäure.

Die Bestimmungsgrenzen betragen für jede Einzelsubstanz je 2 ng/L und für die Summe 5 ng/L. Die Wiederfindungen lagen bei pH 7–8 für alle Komponenten außer der Perfluorbutansäure (PFBuA) bei 50%–95%. Die Wiederfindung für PFBuA betrug bei diesem pH-Wert lediglich ca. 10%, so dass für diese Substanz ein niedrigerer Anreicherungs-pH-Wert gewählt werden muss.

3 Ergebnisse und Diskussion

Im Oberflächenwasser des Rheins konnte im Rahmen der Beprobungskampagnen die Leitsubstanz Perfluoroctansäure (PFOA) in Konzentrationen zwischen < 2 ng/L (Bestimmungsgrenze = BG) und 8 ng/L bestimmt werden. Die Summe aller Analyten ergab Werte zwischen 2 ng/L und 74 ng/L. In den Mündungen der Nebenflüsse wurden PFOA-Gehalte zwischen < BG und 48 ng/L (Ruhr) gemessen, die Summe der Analyten lag zwischen < 5 ng/L (Summen-BG) und 94 ng/L (Ruhr) (Tab. 1 und Tab. 2).

Bei weiteren Beprobungen der Ruhr (Abb. 1) wurden im Oberlauf PFOA-Höchstwerte von 139 ng/L sowie ein Summenhöchstwert von 446 ng/L festgestellt (Meschede-Wehr-

Tabelle 1: PFT-Gehalte im Rhein und ausgewählten Zuflüssen (– = < BG; 2 ng/L für die Einzelsubstanzen, 5 ng/L für die Summe)

Fluss	Probenahmeort	PFBuA [ng/L]	PFPeA [ng/L]	PFHxA [ng/L]	PFHpA [ng/L]	PFOA [ng/L]	PFBS [ng/L]	PFOS [ng/L]	SUMME [ng/L]
Rhein	Neuhausen (CH)	–	–	–	–	–	–	2	2
Aare (CH)	Koblentz (CH)	–	–	3	–	2	13	8	26
Rhein	Stein (CH)	–	–	–	–	–	6	6	12
Rhein	Wyhlen	–	–	–	–	–	6	8	14
Rhein	Huningue (F)	–	–	2	–	2	9	12	25
Rhein	Breisach	–	–	–	–	2	46	26	74
Rhein	Ludwigshafen	–	–	–	–	2	30	5	37
Neckar	Mannheim	–	–	–	–	3	–	3	6
Main	Gustavsburg	–	–	–	–	3	–	12	15
Rhein	Mainz	2	–	2	–	3	24	12	43
Nahe	Bingen	–	–	–	–	8	–	6	14
Lahn	Lahnstein	–	–	–	–	–	2	2	4
Mosel	Koblentz	–	–	–	–	–	–	5	5
Rhein	Koblentz	–	–	–	–	2	19	5	26
Ahr	Remagen	–	–	–	–	–	–	–	–
Rhein	Bonn	–	–	–	–	2	12	5	19
Sieg	Troisdorf	–	–	–	–	–	–	–	–
Rhein	Köln	–	–	–	–	–	2	5	7
Wupper	Leverkusen	–	–	–	–	2	–	7	9
Erf	Neuss	–	–	–	–	2	34	3	39
Rhein	Krefeld	–	–	–	–	–	12	7	19
Ruhr	Duisburg	2	18	12	–	48	9	5	94
Emscher	Dinslaken	–	3	7	2	22	5	18	57
Lippe	Wesel	–	9	20	–	21	3	6	59
Rhein	Wesel	2	2	3	–	8	13	9	37

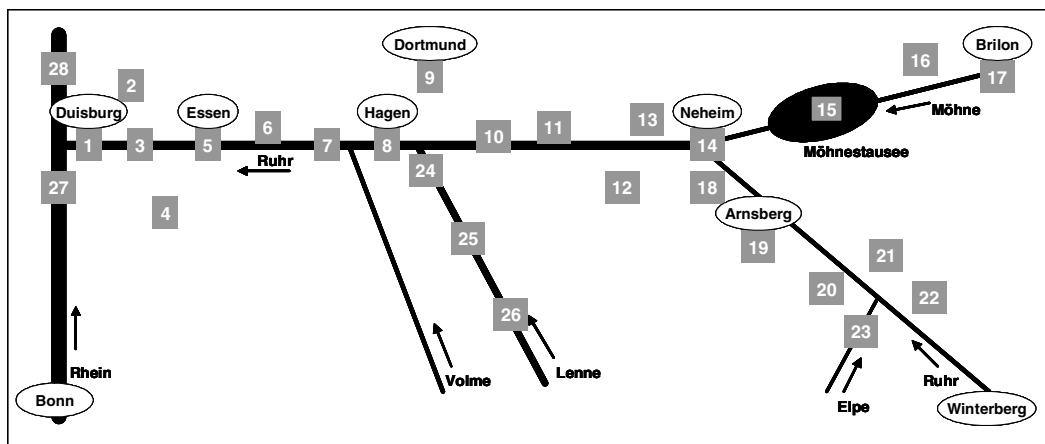


Abb. 1: PFT-Probenahmestellen an Ruhr und Möhne

Tabelle 2: PFT-Gehalte in Oberflächenwässern im Ruhr-Einzugsbereich (– = < BG; 2 ng/L für die Einzelsubstanzen, 5 ng/L für die Summe)

Nr.	Probenahmeort	PFBuA [ng/L]	PFPeA [ng/L]	PFHxA [ng/L]	PFHpA [ng/L]	PFOA [ng/L]	PFBS [ng/L]	PFOS [ng/L]	SUMME [ng/L]
1	Ruhr (Duisburg)	2	18	12	–	48	9	5	94
3	Ruhr (Mülheim)	–	8	3	–	46	14	6	77
5	Ruhr (Essen)	–	15	12	–	51	9	7	94
6	Ruhr (Bochum)	–	7	5	–	57	12	4	85
7	Ruhr (Witten)	–	8	6	–	69	17	22	132
8	Ruhr (Hagen)	–	12	10	–	90	17	13	142
10	Ruhr (Schwerte)	10	28	25	–	177	18	14	272
18	Ruhr (Hüsten)	11	50	38	–	63	8	–	170
20	Ruhr (Meschede-Wennemen)	5	31	16	–	24	4	–	80
21	Ruhr (Meschede-Wehrstapel)	14	167	120	–	139	6	–	446
22	Ruhr (Olsberg)	–	–	–	–	–	–	–	–
14	Möhne (Neheim)	18	13	33	25	647	18	14	767
15	Möhnesee	25	24	54	27	654	22	17	822
16	Möhne (Heidberg)	21	93	247	148	3640	44	193	4385
17	Möhne (Brilon)	–	–	–	–	11	6	–	17
23	Elpe (Bestwig)	143	1638	1248	–	1168	71	–	4268
24	Lenne (Hagen)	–	–	–	–	59	–	11	70
25	Lenne (Plettenberg)	–	–	–	–	–	–	–	–
26	Lenne (Lennestadt)	–	–	–	–	–	–	–	–
27	Rhein (Neuss)	–	–	–	–	–	7	5	12
28	Rhein (Duisburg-Walsum)	2	3	3	–	9	15	9	41

stapel). Die höchsten Oberflächenwasserwerte wies die Möhne, welche bei Arnsberg-Neheim in die Ruhr mündet, im Oberlauf (Heidberg) mit Konzentrationen von 3640 ng/L (PFOA) sowie 4385 ng/L (Summe PFT) auf (vgl. Tab. 2).

Als hauptsächliche Ursache hierfür kann nach derzeitigem Wissensstand eine landwirtschaftliche Nutzfläche bei Brilon-Scharfenberg verantwortlich gemacht werden, von deren Fläche die Stoffe offensichtlich über zwei kleine Bäche in die Möhne abgeschwemmt werden. Es wird vermutet, dass die Ursache für die Bodenkontamination in der Ausbringung eines PFT-belasteten Bioabfallgemischs zu suchen ist. Der Bioabfall wurde in der Vergangenheit auch auf eine Vielzahl von weiteren Flächen in der Region ausgebracht, so dass weitere Punktquellen existieren (z.B. Ruhrzufluss Elpe [Nr. 23 in Abb. 1] in Bestwig).

Bereits im Jahr 2004 war die PFT-Belastung (Hauptkomponente PFOS) an der Ruhrmündung als erhöht anzusehen (Lange et al. 2004), so dass es möglich erscheint, dass die Belastung bereits zu diesem Zeitpunkt bestand.

Die ermittelten Gehalte im Trinkwasser betragen für PFOA zwischen < BG und 519 ng/L sowie für die Summe < BG und 598 ng/L (Tab. 3). Die Trinkwässer aus Brilon, Rütten, Plettenberg, Lennestadt und Duisburg scheinen dabei aus Ressourcen gewonnen zu werden, die nicht oder nur wenig belastet sind.

Aus diesen Werten wird deutlich, dass PFOA im Ruhr- und Möhneinzugsgebiet mit ca. 50–80% die Hauptkomponente

der Summe aller nachgewiesenen PFT-Analyten darstellt. Im Rhein und einigen Nebenflüssen (Aare (CH), Erft) sind jedoch vor allem perfluorierte Sulfonsäuren (z.B. PFBS = Perfluorbutansulfonsäure; PFOS = Perfluoroctansulfonsäure) zu beobachten. Es ist auffällig, dass die PFT-Konzentrationen in Möhne und Ruhr von ihren jeweiligen Oberläufen zur Mündung hin abfallen; dieser Befund kann hauptsächlich durch die Verdünnung mit unbelasteten Zuflüssen erklärt werden. Folgerichtig kommt es im späteren Verlauf der Ruhr zu keinen nennenswerten Kontaminationen mit PFT. Die Trinkwasserkonzentrationen im Ruhreinzugsgebiet nehmen ebenfalls in Fließrichtung der Ruhr von Ost nach West analog zur Belastung der Oberflächenwässer ab; sie unterscheiden sich außerdem nicht wesentlich von den im Rohwasser der Ruhr festgestellten Konzentrationen. Die derzeit eingesetzten Trinkwasseraufbereitungsschritte bewirken offensichtlich keine wesentliche Eliminierung der PFT, obwohl ca. die Hälfte der Ruhrwasserwerke über Aktivkohlefilterung verfügt.

4 Schlussfolgerungen und Empfehlungen

Perfluorierte Tenside sind aufgrund ihrer Persistenz und Mobilität als wasserwerks- und trinkwasserrelevante Stoffe anzusehen, welche bisher weder in der Rohwasserüberwachung noch in der Trinkwasserverordnung 2001 geregelt sind. Ihr Vorkommen im Oberflächenwasser der Möhne und der Ruhr ist vermutlich auf Abschwemmungen dieser Stoffe von land-

Tabelle 3: PFT-Gehalte in Trinkwässern im Ruhr-Einzugsbereich (– = < BG; 2 ng/L für die Einzelsubstanzen, 5 ng/L für die Summe)

Nr.	Probenahmeort	PFBuA [ng/L]	PFPeA [ng/L]	PFHxA [ng/L]	PFHpA [ng/L]	PFOA [ng/L]	PFBS [ng/L]	PFOS [ng/L]	SUMME [ng/L]
1	Duisburg–Alt Hamborn	–	–	–	–	–	–	–	–
2	Oberhausen	–	6	3	–	43	16	9	77
3	Mülheim	–	3	–	–	30	18	3	54
4	Velbert	–	11	7	–	38	13	–	69
5	Essen	–	9	7	–	56	15	7	94
6	Bochum	–	8	5	–	53	14	10	90
7	Witten	–	4	4	–	49	14	12	83
8	Hagen	–	5	3	–	34	16	22	80
9	Dortmund	2	30	26	–	152	8	11	229
10	Schwerte	3	27	24	–	145	10	13	222
11	Fröndenberg	3	26	21	–	143	3	6	202
12	Menden	–	35	31	2	157	6	11	242
13	Wickede	5	46	38	–	208	4	–	301
14	Neheim	11	5	22	23	519	13	5	598
16	Rüthen	–	–	–	–	–	–	–	–
17	Brilon	–	–	–	–	–	–	–	–
19	Arnsberg	8	77	56	–	71	3	–	215
20	Meschede	6	46	22	–	22	–	–	96
25	Plettenberg	–	–	–	–	–	–	–	–
26	LenneStadt	–	–	–	–	–	–	–	–
28	Duisburg-Wedau	–	–	–	–	–	26	–	26

wirtschaftlich oder forstwirtschaftlich genutzten Flächen zurückzuführen, welche mit PFT-belasteten Bioabfallstoffgemischen behandelt worden waren. Inwieweit bereits Grundwässer kontaminiert sind, muss Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Es erscheint einerseits notwendig, sowohl die generelle Verwendung als auch die Freisetzung derartiger Stoffe bzw. ihrer Vorläuferverbindungen (z.B. Fluortelomere) in die Umwelt zu minimieren. Bekannte Kontaminationspunkte müssen weitgehend eliminiert werden. Hierzu müssen geeignete rechtliche Maßnahmen auf nationaler und internationaler Ebene durchgesetzt werden. Eine Aufnahme derartiger Parameter sowohl in die Bioabfallverordnung als auch in das Gesamtkonzept des Boden-/Gewässerschutzes und der Trinkwasserüberwachung ist zu prüfen.

Literatur

- Flaherty JM, Connolly PD, Decker ER, Kennedy SM, Ellefson ME, Reagan WK, Szostek B (2005): Quantitative determination of perfluorooctanoic acid in serum and plasma by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *J Chromatogr B* 819, 329–338
- Fricke M, Lahl U (2005): Risikobewertung von Perfluortensiden als Beitrag zur aktuellen Diskussion zum REACH-Dossier der EU-Kommission. *UWSF – Z Umweltchem Ökotox* 17, 36–49
- Hansen KJ, Johnson HO, Eldridge JS, Butenhoff JL, Dick LA (2002): Quantitative Characterization of Trace Levels of PFOS and PFOA in the Tennessee River. *Environ Sci Technol* 36, 1681–1685
- Houde M, Martin JW, Letcher RJ, Solomon KR, Muir DCG (2006): Biological Monitoring of Polyfluoroalkyl Substances: A Review. *Environ Sci Technol* 40, 3463–3473
- Inoue K, Okada F, Ito R, Kawaguchi M, Okanouchi N, Nakazawa H (2004): Determination of perfluorooctane sulfonate, perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonylamide in human plasma by column-switching liquid chromatography-electrospray mass spectrometry coupled with solid-phase extraction. *J Chromatogr B* 810, 49–56
- Lange FT, Schmidt CK, Metzinger M, Wenz M, Brauch HJ (2004): Determination of perfluorinated carboxylates and sulfonates from aqueous samples by HPLC-ESI-MS/MS and their occurrence in surface waters in Germany. Poster auf der SETAC-Tagung vom 18.–22.04.2004 in Prag (CZ)
- OECD (2002): Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts. Unclassified ENV/JM/RD(2002)17/Final. Document No. JT00135607
- Schulte C (2006): In-Thema: Perfluorierte Verbindungen (Editorial). *UWSF – Z Umweltchem Ökotox* 18, 149–150
- Skutlarek D, Exner M, Färber H (2006): Bestimmung von perfluorierten Tensiden (PFC) in der aquatischen Umwelt und Trinkwasser mittels HPLC-MS/MS. Poster auf der Tagung der Wasserchemischen Gesellschaft am 22.–24.05.2006 in Celle
- US EPA (2005): Draft risk assessment of the potential human health effects associated with exposure to perfluorooctanoic acid. January 2005 <<http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/pfoarisk.pdf>>
- Yao X, Zhong L (2005): Genotoxic risk and oxidative DNA damage in HepG2 cells exposed to perfluorooctanoic acid. *Mutation Research* 587, 38–44

Eingegangen: 17. Juli 2006
Akzeptiert: 17. Juli 2006
OnlineFirst. 18. Juli 2006