

Perfluorierte Chemikalien im Grundwasser

Grundlagen und Pilotstudie Schweiz

Composés perfluorés (PFC) dans les eaux souterraines suisses

Les PFC sont utilisés dans différents procédés industriels en raison de leur stabilité chimique, ainsi que de leurs propriétés hydro- et lipophobes. On les retrouve aussi dans quantité de biens de consommation. Certains des PFC mobiles et persistants sont désormais disséminés dans l'environnement à l'échelle du globe. Une étude pilote de l'Observation nationale des eaux souterraines NAQUA a révélé des PFC dans 21 des 49 stations échantillonnées. Celles-ci sont rechargées en proportion significative par des cours d'eau à proximité. À l'exception d'une station, les concentrations de PFC ne dépassaient jamais 100 ng/l. En l'état actuel des connaissances, ces concentrations ne remettent pas en question l'utilisation des eaux souterraines comme ressource en eau potable.

Perfluorated Compounds (PFC) in Swiss Groundwater

PFC are chemically stable and both hydro- and oleo-phobic. These properties account for their use in a variety of industrial processes and for their occurrence in many consumer products. Some persistent and mobile PFC are now widely dispersed in the environment. Their occurrence in Swiss groundwater was investigated in a pilot study of the National Groundwater Monitoring NAQUA. PFC were detected at 21 of the 49 monitoring sites sampled, most of which are recharged in large part by the infiltration of river water. PFC concentrations never exceeded 100 ng/l, except at one site. According to the current state of knowledge, such concentrations do not constrain the use of groundwater as drinking water resource.

Miriam Reinhardt



Perfluorierte Chemikalien (PFC) werden aufgrund ihrer chemischen Stabilität und ihrer wasser- und fettabweisenden Eigenschaften in verschiedenen industriellen Prozessen verwendet und sind Bestandteil zahlreicher Gebrauchsgegenstände. Persistenz und Mobilität mehrerer PFC haben zur weltweiten Verbreitung dieser Substanzen in der Umwelt geführt.

Das Auftreten von PFC im Grundwasser der Schweiz wurde im Rahmen einer Pilotstudie der Nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA analysiert. An 21 der 49 beprobten NAQUA-Messstellen wurden PFC im Grundwasser nachgewiesen. Die betroffenen Messstellen liegen in der Regel in der Nähe von Flüssen und werden zu einem beträchtlichen Anteil durch die Infiltration von Flusswasser gespiesen. Mit Ausnahme einer Messstelle lagen die PFC-Konzentrationen unter 100 ng/l, Konzentrationen, die nach gegenwärtigem Kenntnisstand die Nutzung des Grundwassers als Trinkwasserressource nicht in Frage stellen.

1 Einleitung

Aufgrund ihrer aussergewöhnlichen Eigenschaften, d.h. insbesondere wegen ihres wasser- und fettabweisenden Verhaltens sowie ihrer thermischen und chemischen Stabilität, besitzen *perfluorierte Chemikalien* (PFC) ein sehr breites Anwendungsspektrum: Atmungsaktive Regenschutzbekleidung, antihaftbeschichtete Pfannen, schmutzabweisende Oberflächen, Feuerlöschschäume usw. sind nur einige Beispiele für ihren Einsatz im alltäglichen Gebrauch.

Rückstände von PFC sind auch in der Umwelt *weit verbreitet*, wie verschiedene Studien z.B. in den USA [1, 2], in Asien [3] und in Europa [4] zeigen. Selbst in Tiefseeproben des Pazifik sowie in der Arktis wurden PFC nachgewiesen [5, 3]. Bedingt durch die Langlebigkeit, die gute Wasserlöslichkeit und die geringe Sorption sind verschiedene PFC insbesondere im aquatischen Milieu in Spuren nahezu überall vorhanden. Erhöhte PFC-Konzentrationen treten vor allem in unmittelbarer Nähe von industriellen Punktquellen auf (z.B. [6]). In Deutschland haben in den letzten Jahren Berichte über PFC-Nachweise im Fluss- und Grundwasser in der Nähe eines Industrieparks in Bayern [7] sowie in Proben einer Trinkwassertalsperre in Nordrhein-Westfalen [8] für Aufsehen gesorgt. Über den Zustand der Umwelt in

der Schweiz hinsichtlich PFC ist bisher nur wenig bekannt. So fehlten auch landesweit repräsentative Daten zum Vorkommen von PFC im Grundwasser. Ziel einer *Pilotstudie* der Nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA war daher beispielhaft zu untersuchen, (i) ob und in welchen Konzentrationen PFC im Schweizer Grundwasser auftreten, (ii) woher die PFC im Grundwasser stammen und (iii) inwieweit Handlungsbedarf zum Schutz der Grundwasserressourcen vor PFC-Einträgen besteht.

2 Nationale Grundwasserbeobachtung

Die *Nationale Grundwasserbeobachtung* NAQUA des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) liefert ein landesweit repräsentatives Bild der Grundwasserquantität und

-qualität in der Schweiz. Sie beobachtet, dokumentiert und analysiert Zustand und Entwicklung der Schweizer Grundwasserressourcen und gewährleistet, dass problematische Substanzen und Entwicklungen im Grundwasser frühzeitig erkannt werden. Über 80% des Trinkwassers in der Schweiz werden aus Grundwasser gewonnen.

Die Grundwasserqualität wird in den beiden NAQUA-Modulen TREND und SPEZ erhoben. Das Modul TREND dient mit 50 detailliert charakterisierten Messstellen in erster Linie dem Verständnis der natürlichen Prozesse und anthropogenen Einflussfaktoren, welche die Entwicklung der Grundwasserqualität unter den für die Schweiz typischen Grundwasserhältnissen beeinflussen. Das Modul SPEZ wird in enger Zusammenarbeit mit den Kantonen betrieben und ermöglicht mit knapp 500 Messstellen annähernd flächendeckende, statistische Aussagen zum Auftreten von Schadstoffen im Grundwasser der Schweiz.

Die NAQUA-Messstellen decken die verschiedenen Landesregionen, die wichtigsten Grundwasserleiter sowie die unterschiedlichen hydrogeologischen Verhältnisse und Bodennutzungen ab. Die Messstellen des Moduls TREND liegen mit circa 70% überwiegend in den meist ergiebigen Lockergesteins-Grundwasserleitern der Talsohlen und zu je 15% in Karst-Grundwasserleitern bzw. in klastischen oder kristallinen Kluft-Grundwasserleitern.

Alle NAQUA-Messstellen werden regelmäßig auf Nitrat, Pflanzenschutzmittel und flüchtige organische Verbindungen (VOC) analysiert [9]. An den Messstellen des Moduls TREND werden darüber hinaus auch Hauptinhaltsstoffe, Spurenelemente und verschiedene Abwassertracer wie z.B. Arzneimittelrückstände [10] untersucht. Weitere für die Qualität des Grundwassers potenziell relevante Spurenstoffe werden bei Bedarf im Rahmen zeitlich befristeter Pilotstudien analysiert.

3 Stoffgrundlagen

Substanzen

Perfluorierte Chemikalien (PFC) sind *organische Fluorverbindungen*, bei denen alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert sind. Meistens handelt es sich um perfluorierte Alkylverbindungen sowie Oligomere und Polymere. Als *perfluorierte Tenside* (PFT) bezeichnet man perfluorierte Alkylverbindungen, die an einem

Stoffgruppe / Stoffnamen	Kürzel	Summenformel
<i>Perfluoralkylcarboxylate</i>	PFCA	$CF_3(CF_2)_nCOO^-$
Perfluorpentanoat	PFPeA	$CF_3(CF_2)_3COO^-$
Perfluorhexanoat	PFHxA	$CF_3(CF_2)_4COO^-$
Perfluorheptanoat	PFHpA	$CF_3(CF_2)_5COO^-$
Perfluoroctanoat	PFOA	$CF_3(CF_2)_6COO^-$
Perfluornonanoat	PFNA	$CF_3(CF_2)_7COO^-$
Perfluordecanoat	PFDA	$CF_3(CF_2)_8COO^-$
Perfluorundecanoat	PFUnA	$CF_3(CF_2)_9COO^-$
<i>Perfluoralkylsulfonate</i>	PFSA	$CF_3(CF_2)_nSO_2O^-$
Perfluorbutansulfonat	PFBS	$CF_3(CF_2)_2SO_2O^-$
Perfluorhexansulfonat	PFHxS	$CF_3(CF_2)_4SO_2O^-$
Perfluoroctansulfonat	PFOS	$CF_3(CF_2)_5SO_2O^-$
<i>Perfluoralkylsulfonamide</i>	FOSA	$CF_3(CF_2)_nSO_2NH_2$ und $CF_3(CF_2)_nSO_2NR_1R_2$
Perfluoroctansulfonamid	PFOSA	$CF_3(CF_2)_5SO_2NH_2$
N-Ethylperfluoroctansulfonamidoethanol	N-EtFOSE	$CF_3(CF_2)_5SO_2N(CH_2CH_3)(CH_2CH_2OH)$
<i>Fluortelomerkohole</i>	FTOH	$CF_3(CF_2)_n(CH_2)_2OH$
8:2 Fluortelomerkohol	8:2 FTOH	$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2OH$

Tab. 1 Beispiele für perfluorierte Tenside.

Ende eine polare funktionelle Gruppe tragen (Tab. 1). Die in der Umwelt am weitesten verbreiteten und nach heutigen Kenntnissen toxikologisch bedeutendsten Vertreter der PFC sind *Perfluorooctansulfonat* (PFOS) und *Perfluorooctanoat* (PFOA) mit jeweils acht Kohlenstoffatomen.

Herstellung

PFC werden seit über fünfzig Jahren in industriellem *Massstab* produziert [11]. Die Herstellung beruht hauptsächlich auf der elektrochemischen Fluorierung und der Telomerisierung, einer Polymerisationsreaktion [12]. Während bei der elektrochemischen Fluorierung viele Nebenprodukte, insbesondere verschiedene Homologe und Isomere mit geradzahligem und ungeradzahligem, linearem und verzweigten Perfluoralkylketten entstehen [13], werden bei der Telomerisierung ausschliesslich Oligomere mit geradzahligem, linearem Perfluoralkylketten gebildet.

Die Produktion von Perfluorooctylverbindungen ist seit 2002 weltweit rückläufig [14], nachdem die zu diesem Zeitpunkt führende PFC-Produzentin die Herstellung von Perfluorooctylsulfonfluorid, der Ausgangssubstanz für die Synthese von PFOS und strukturverwandten Stoffen, eingestellt hat. Seitdem werden vermehrt kürzerkettige PFC mit vier oder sechs Kohlenstoffatomen hergestellt.

In der Schweiz werden nach Angaben der chemischen Industrie keine perfluorierten Alkylsulfonate und -carboxylate produziert [15]. PFC

werden jedoch als Bestandteil sowohl von Chemikalien als auch von Gegenständen importiert und in der Schweiz weiterverarbeitet.

Technische und physikalisch-chemische Eigenschaften

PFC sind *thermisch stabil* und chemisch aussergewöhnlich *inert*. Diese Eigenschaften beruhen auf der extremen Stabilität der C-F-Bindung, die zu den stärksten bekannten kovalenten Bindungen zählt. Die Stabilität der Bindung steigt mit der Anzahl Fluoratome, die an ein Kohlenstoffatom gebunden sind.

PFC besitzen ausserdem eine sehr *geringe Oberflächenspannung* und benetzen deshalb fast jede Oberfläche. Festkörperoberflächen aus perfluorierten Polymeren wie z.B. Polytetrafluorethen (PTFE, Teflon) zeichnen sich aufgrund ihrer geringen Oberflächenenergie durch ein reibungsarmes und antihaftendes Verhalten aus.

Das Umweltverhalten der PFC wird darüber hinaus durch die jeweiligen funktionellen Endgruppen

bestimmt (Tab. 2). Sulfonsäuren und Carbonsäuren, wie z.B. PFOS und PFOA, liegen unter Umweltbedingungen im Wasser vollständig dissoziiert, d.h. als Sulfonat- bzw. Carboxylatanionen vor. Sie sind sehr gut wasserlöslich und gehen nicht von der Wasserphase in die Luft über. Fluortelomeralkohole sind dagegen leicht flüchtig, aber nur gering wasserlöslich. Die Wasserlöslichkeit nimmt mit zunehmender Länge der Perfluoralkylkette ab.

Einsatzgebiete

Die aussergewöhnliche thermische und chemische Stabilität prädestiniert PFC für Anwendungen unter extremen Bedingungen. So sind PFOS und andere PFC z.B. in wasserbasierten, filmbildenden Feuerlöschschäumen (*Aqueous Film Forming Foams, AFFF*) enthalten oder werden in Antischleiermitteln bei der Hartverchromung eingesetzt, um die Nebelbildung über stark sauren und oxidierenden galvanischen Bädern zu unterbinden.

Parameter		PFOS	PFOA	8:2 FTOH	N-EtFOSE
Schmelzpunkt	[°C]	54	45-50	46	55-60
Siedepunkt	[°C]	k. A.	189-192	202	k. A.
Wasserlöslichkeit (20-25 °C)	[mg/l]	519	9500	0,14-0,22	0,11
Aciditätskonstante pK _a	[-]	-3,3	-0,5 (a); 3,8 (b)	n. a.	n. a.
Dampfdruck (20-25 °C)	[Pa]	3,3x10 ⁻⁴	2,3	3 (c); 254 (d)	1,7x10 ³
Luft-Wasser-Verteilungskonstante K _{AW}	[-]	<2,0x10 ⁻⁶	1,0x10 ⁻³	3,8	7,1x10 ³
Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient log K _{OW}	[-]	(e)	(e)	4,88-6,14	5,33-5,48 (f)
Sorptionskoeffizient, bezogen auf organisch gebundenen Kohlenstoff K _{OC}	[l/kg _{OC}]	372	115	6920	k. A.

k. A. keine Angaben vorhanden

n. a. nicht anwendbar

(a) [19]; abgeschätzt auf Grundlage von Analogiebetrachtungen und Berechnungen mit QSAR-Modellen (SPARC, COSMO-RS)

(b) [18]; experimentell bestimmt und für eine unendlich verdünnte wässrige Lösung von PFOA (monomere Form) extrapoliert. Bei einer Konzentration von 4,6x10⁻¹² M beginnt PFOA zu aggregieren. Der pK_a von PFOA in wässriger Lösung ändert sich linear mit der Konzentration.

(c) [22]

(d) [24]

(e) aufgrund oberflächenaktiver Eigenschaften (Emulsionsbildung) experimentell nicht bestimmbar

(f) verschiedene Isomere

Tab. 2 Physikalisch-chemische Eigenschaften verschiedener PFC.

PFOS [11, 16, 17],
PFOA [17-20],
8:2 FTOH [21-24],
N-EtFOSE [21, 25, 26, 27]

Aufgrund ihrer wasser-, fett- und schmutzabweisenden Eigenschaften und ihrer starken Reduktion der Oberflächenspannung kommen PFC (und insbesondere die Fluortelomerverbindungen) auch als *Beschichtungen* von Leder, Papier und Textilien, als Hilfsstoffe für fotolithografische Verfahren und für die Herstellung von Halbleitern sowie als Additive in Tinten, Lacken, Wachsen und Hydraulikfluiden für Flugzeuge zum Einsatz.

In der Schweiz wird PFOS gemäss einer Stoffflussanalyse des BAFU [28] heute vor allem in der *Hartverchromung* eingesetzt (~300 kg/Jahr). Rund 13 000 kg PFOS sind in AFFF-Feuerlöschschäumen gelagert. Grössere Bestände dieser Schäume befinden sich vor allem bei Tanklagern für Brenn- und Treibstoffe, an Industriestandorten, auf Flughäfen und auf militärischem Gelände. Gemäss der BAFU-Schätzung gelangen über Stoffrecycling, Deponien und Abwässer rund 500 kg PFOS pro Jahr in die Umwelt und über 90% davon in die Hydrosphäre.

PFOA, das weltweit hauptsächlich als Prozesshilfsstoff bei der Produktion von *Fluorpolymeren* und anderen PFC eingesetzt wird, ist als Spurenverunreinigung in vielen Produkten enthalten, die mit PFC behandelt sind. Die Rückstände von PFOA in diesen Produkten werden für die Schweiz auf insgesamt rund 500 kg (ohne Feuerlöschschäume) geschätzt, die jährliche Emission in die Umwelt auf 35 kg [28].

Persistenz in der Umwelt

Über die Abbaubarkeit, die mikrobielle Transformation und das endgültige Schicksal von per- und teilfluorierten organischen Verbindungen in der Umwelt liegen heute erst wenig gesicherte Erkenntnisse vor. Perfluorierte Alkylverbindungen können – soweit bis heute bekannt

– nicht von Mikroorganismen abgebaut werden und sind daher in der Umwelt *extrem langlebig*, d.h. persistent. Teilfluorierte organische Verbindungen werden dagegen sowohl biotisch als auch abiotisch transformiert. So werden beispielsweise Fluortelomeralkohole in der Atmosphäre durch Reaktion mit photochemisch erzeugten Hydroxylradikalen zu perfluorierten Aldehyden und Alkylcarboxylaten abgebaut [29] und gelten aufgrund ihrer Flüchtigkeit als wichtige Quelle für die globale Verbreitung von perfluorierten Alkylcarboxylaten [30]. Fluortelomeralkohole, fluortelomerbasierte Polymere sowie *N*-alkylierte Perfluorooctansulfonamide werden darüber hinaus auch unter aeroben Bedingungen im Boden und in Kläranlagen transformiert [31, 32, 33]. Die mikrobielle Abbaukette endet jedoch bei den persistenten perfluorierten Alkylcarboxylaten bzw. Alkylsulfonaten.

Bioakkumulation

Daten zur Bioakkumulation existieren hauptsächlich für die beiden perfluorierten Octylverbindungen PFOS und PFOA. PFOS reichert sich stark in der Nahrungskette an, akkumuliert jedoch nicht wie viele klassische persistente organische Schadstoffe (*Persistent Organic Pollutant*, POP) im Fettgewebe, sondern bindet bevorzugt an Proteine in Blutplasma und Leber [34]. In der Leber von freilebenden Eisbären wurden für PFOS höhere Konzentrationen gemessen als für alle anderen Organohalogenverbindungen [35]. Die Anreicherung von PFOA in der Nahrungskette ist weniger ausgeprägt [20].

Toxizität

Aus toxikologischer Sicht sind PFOS und PFOA die beiden problematischsten PFC. Sie wurden daher in

den letzten Jahren von verschiedenen Expertengremien begutachtet, unter anderem im Rahmen des OECD-Altstoffprogramms [20, 36], von der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit [37] und vom deutschen Bundesinstitut für Risikobewertung [38].

Sowohl PFOS wie auch PFOA sind nur gering akut toxisch. Kritisch ist dagegen ihre lange Persistenz im menschlichen Organismus von vier bis fünf Jahren. Im Tierversuch zeigten beide Substanzen eine (sub)chronische Toxizität und erwiesen sich als kanzerogen sowie als leber- und reproduktionstoxisch [37].

Kurzkettige PFC sind in der Regel weniger toxisch als ihre längerkettigen Homologe und besitzen eine deutlich kürzere Eliminationshalbwertszeit im menschlichen Körper. Annähernd ähnlich toxisch wie PFOS könnte eventuell PFHxS sein, das auch eine vergleichbare Halbwertszeit aufweist [39].

Richtwerte für Grund- und Trinkwasser

Grundwasser soll gemäss Anhang 1 der *Gewässerschutzverordnung* (GSchV, SR 814.201) generell keine künstlichen langlebigen Stoffe enthalten. Einen spezifischen Anforderungswert für PFC im Grundwasser, welches als Trinkwasser genutzt wird oder dafür vorgesehen ist, legt die Gewässerschutzverordnung nicht fest.

Für Trinkwasser wurde die lebenslang tolerierbare tägliche Aufnahme (*Tolerable Daily Intake*, TDI) von PFOS und PFOA aus Tierexperimenten abgeleitet und basiert auf der tiefsten Dosierung, für die bei der empfindlichsten Tierart keine negativen Auswirkungen beobachtet wurden (*No Observed Adverse Effect Level*, NOAEL).

Von der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit [37] wurde für PFOS ein TDI von 150 ng/kg Körpergewicht und Tag bestimmt, für PFOA ein TDI von 1500 ng/kg Körpergewicht und Tag. Geht man davon aus, dass der TDI durch den Konsum von Trinkwasser nur zu 10% ausgeschöpft werden soll und täglich rund zwei Liter Trinkwasser pro Person (60 kg Körpergewicht) konsumiert werden, so ergibt sich aus den jeweiligen TDI eine tolerierbare Konzentration im Trinkwasser von 450 ng/l PFOS bzw. 4500 ng/l PFOA. Die deutsche Trinkwasserkommission empfiehlt, basierend auf einem TDI von 100 ng/kg Körpergewicht und Tag, einen lebenslang duldbaren Leitwert von 300 ng/l für die Summenkonzentration von PFOA und PFOS im Trinkwasser sowie einen Vorsorgewert von 100 ng/l [40].

Regulatorische Massnahmen

Herstellung, Inverkehrbringen und Verwendung von PFOS sowie von dessen Salzen und Vorläufersubstanzen wurden in den letzten Jahren weltweit in verschiedenen Staaten, in der EU sowie im Rahmen des Stockholmer Übereinkommens über persistente organische Schadstoffe (POP-Konvention) und des POP-Protokolls der UN-Wirtschaftskommission für Europa (UNECE) eingeschränkt oder verboten. Für PFOA sowie dessen Salze und Vorläuferstoffe haben acht global tätige Herstellerfirmen mit der amerikanischen Umweltschutzbehörde (US-EPA) eine vollständige Elimination der Emissionen und Rückstände in Produkten bis 2015 vereinbart [41].

Die EU hat Ende 2006 ein Verbot für das Inverkehrbringen und Verwenden von PFOS als Stoff oder Bestandteil von Zubereitungen erlassen [42]. Auch das Inverkehrbringen von Gegenständen wie Textilien ist verboten, wenn sie Bestandteile enthalten, die mit PFOS behandelt sind. Für die Verwendung in fotografischen Prozessen, in der Galvanotechnik und in Hydraulikflüssigkeiten für die Luft- und Raumfahrt bleibt PFOS erlaubt. PFOS-haltige Feuerlöschschäume, die vor dem 27.12.06 in Verkehr gebracht worden sind, dürfen bis zum 27.06.11 aufgebraucht werden.

Die vierte Vertragsparteienkonferenz (COP4) des Stockholmer Übereinkommens über persistente organische Schadstoffe hat im Mai 2009 PFOS in Anhang B der POP-Konvention aufgenommen [43]. In allen Vertragsparteien, die das Übereinkommen ratifiziert haben, sind

die Herstellung und Verwendung sowie der Import und Export von PFOS grundsätzlich verboten. Weiterhin zum Einsatz kommen darf PFOS einzig für Anwendungen, die als «spezifische Ausnahmen» und «akzeptierbare Zwecke» in Anhang B aufgeführt sind, sofern diese von der jeweiligen Vertragspartei notifiziert werden.

In der Schweiz ist eine Beschränkungsregelung für PFOS in der *Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung* (ChemRRV) in Vorbereitung, die materiell der EU-Regelung entspricht und eine Meldepflicht für die Anwendungen einführt, welche vom Verbot des Inverkehrbringens und der Verwendung ausgenommen sind.

4 NAQUA-Pilotstudie

4.1 Probenahme

PFC wurden im Rahmen einer Pilotstudie 2007 und 2008 an 49 der 50 Messstellen des NAQUA-Moduls TREND analysiert. Die Messstellen wurden in diesem Zeitraum zweimal, in Einzelfällen auch drei-

mal beprobt. Die erste Probenahme erfolgte zwischen November 2007 und Juni 2008, die zweite Probenahme zwischen April und Dezember 2008. Zwischen den Probenahmen an den einzelnen Messstellen lagen mindestens drei Monate. Bei der Probenahme wurde soweit möglich ein Kontakt der Proben mit teflonhaltigen Materialien vermieden. An Quellmessstellen wurden die Proben direkt in der Brunnenstube abgefüllt. An Förderbrunnen wurden die Proben unmittelbar hinter der Pumpe entnommen, nachdem zuvor ausreichend lange vorgepumpt worden war. An Piezometermessstellen konnte nicht vollständig auf Teflonschläuche verzichtet werden. Um die Gefahr einer Kontamination der Proben an diesen Messstellen durch PFC zu minimieren, wurden die Probenahmeschläuche mehrfach gespült. Da an keinem der Piezometer PFC nachgewiesen wurden, kann eine Kontamination der Proben während der Probenahme durch Teflonschläuche ausgeschlossen werden. Die Proben wurden bis zur Analyse gekühlt gelagert.

Substanz	Bestimmungsgrenze [ng/l]	Standardabweichung [%]	Wiederfindung [%]	Übergang m/z Quantifier	Übergang m/z Qualifier	interner Standard (isotopenmarkiert)
PFPeA	0,5	7,3	73	263,0 > 219,0		PFHxA
PFHxA	0,5	6,7	99	313,2 > 269,1	313,2 > 118,9	PFHxA
PFHpA	1,0	4,7	91	362,9 > 319,0	362,9 > 168,9	PFOA
PFOA	1,0	5,9	100	412,9 > 169,0	412,9 > 368,8	PFOA
PFNA	0,5	7,4	108	463,0 > 419,0	463,0 > 169,0	PFNA
PFDA	0,5	7,6	97	512,9 > 469,0	512,9 > 269,0	PFDA
PFUnA	1,0	5,7	98	562,9 > 268,9	562,9 > 519,0	PFUnA
PFBS	0,5	7,2	96	299,1 > 80,1	299,1 > 99,1	PFOS
PFHxS	1,0	10,4	104	399,1 > 79,9	399,1 > 98,9	PFOS
PFOS	1,0	5,8	104	499,2 > 79,9	499,2 > 98,9	PFOS
PFOSA	0,6–5,0	16,3	104	498,2 > 78,0	498,2 > 168,9	N-MeFOSA*

* N-Methyl-d3-perfluoro-1-octansulfonamid

Tab. 3 Analytierte PFC mit den entsprechenden analytischen Qualitätsparametern (Konzentration: 10 ng/l; Anzahl Analysen: 13).

4.2 Analytik

Im Labor der Abteilung Lebensmittelsicherheit des *Bundesamtes für Gesundheit* (BAG) wurden die Proben auf sieben perfluorierte Alkylcarboxylate, drei perfluorierte Alkylsulfonate und ein perfluoriertes Sulfonamid analysiert (Tab. 3). Für die Bestimmung der PFC wurde ein LC-ESI-MS-MS (Flüssigchromatograph mit Triple-Quadrupol-Massenspektrometer API 5000) eingesetzt.

Jeweils 1 ml der Proben wurde via Autosampler unverdünnt direkt auf die Trennsäule aufgebracht. Dank dieser grossvolumigen Injektion, der Aufkonzentrierung auf der analytischen Säule und der hohen Empfindlichkeit des Massenspektrometers wurden Bestimmungsgrenzen von 0,5 bis 1 ng/l (Tab. 3) erreicht, ohne dass die Proben über eine Festphase angereichert werden mussten.

Für alle elf analysierten perfluorierten Chemikalien wurden zwei charakteristische Massenübergänge erfasst (ESI im Negativmodus). Einer der beiden Massenübergänge wurde zur Quantifizierung verwendet (*quantifier*), der andere wurde zur Bestätigung der Identität herangezogen (*qualifier*). Für PFPeA war kein genügend guter Qualifier verfügbar; bei PFOSA war der Qualifier nicht sehr empfindlich (Tab. 3).

Analytische Standards

Der interne Standard, der unmittelbar nach dem Eintreffen der Proben im Labor zugegeben wurde, bestand aus einer Mischung von sieben isopenmarkierten PFC gelöst in Methanol (Tab. 3). Da für die Substanzen PFPeA, PFHpA, PFBS, PFHxS sowie PFOSA keine strukturentischen isopenmarkierten Standards zur Verfügung standen, wurde diesen PFC ein Standard mit

ähnlicher Struktur und Retentionszeit zugeordnet.

Alle verwendeten Standards bestanden ausschliesslich aus *linearen PFC-Isomeren*. Technisches PFOS, das durch elektrochemische Fluorierung hergestellt wurde, enthält neben linearem PFOS jedoch auch rund 30% nichtlineare PFOS-Isomere. Diese nichtlinearen Isomere, die unmittelbar vor dem linearen PFOS eluieren, wurden unter der Annahme quantifiziert, dass sie beim Quantifier den gleichen Responsefaktor zeigen wie das lineare PFOS, obwohl unterdessen bekannt ist, dass dies nicht hundertprozentig der Fall ist [44, 45]. Die Konzentrationsangaben der Pilotstudie beziehen sich jeweils auf die Summe aller linearen und nichtlinearen PFOS-Isomere.

Um den Fehler dieser Vorgehensweise abzuschätzen, wurde eine Probe aus technischem PFOS mit einem bekannten linearen Anteil von 69% und einem verzweigten Anteil von 31% analysiert. Verwendete man, wie bei der Analyse der Grundwasserproben, als Quantifier den Massenübergang 499 > 80, so wurde die PFOS-Konzentration des technischen PFOS um 20% überschätzt. Verwendete man dagegen den Übergang 499 > 99, so wurde die PFOS-Konzentration dieser Probe in der Regel eher unterschätzt. Je höher der Anteil an nichtlinearem PFOS in den Proben, desto grösser ist der Fehler.

In den Grundwasserproben der NAQUA-Pilotstudie muss in der Regel mit ähnlichen Anteilen an nichtlinearen Isomeren gerechnet werden, d.h. mit einer analytischen Unsicherheit von rund 20%. In einzelnen Fällen mit eher niedriger PFOS-Konzentration könnte der Anteil der nichtlinearen Isomere jedoch auch grösser sein.

Qualitätssicherung

Alle verwendeten Chemikalien und Materialien wurden chargenweise eingehend betreffend Eignung evaluiert. Materialien aus Teflon, Vespel und anderen Fluorpolymeren wurden aufgrund des Kontaminationsrisikos gemieden. So wurden alle Teflonschläuche durch Polyetheretherketon (PEEK) ersetzt und der Degasser der HPLC-Einheit, der eine sehr grosse Teflonoberfläche besitzt, entfernt. Ausser Ammoniumacetatpuffer, Methanol und Acetonitril wurden keine weiteren Lösungsmittel oder Festphasenmaterialien verwendet. Potenzielle Kontaminationsquellen und damit Blindwertprobleme konnten so minimiert werden. Der Blindwert wurde mit Ultrapur-Wasser bestimmt.

Die Analyse der Grundwasserproben erfolgte in mehreren Serien. Mit jeder Analysenserie wurde ein mit je 10 ng/l pro PFC dotiertes Trinkwasser analysiert, womit sich die Reproduzierbarkeit und die Wiederfindung der Analysenmethode ermitteln liessen. Über die gesamte Analysenzeit von 15 Monaten lag die Standardabweichung je nach Substanz bei 5 bis 16%, die Wiederfindungsquote bei 73 bis 108% (Tab. 3). Die Richtigkeit der Analyseergebnisse wurde 2007 durch die erfolgreiche Teilnahme an einem internationalen Ringversuch zu PFC (Wasser-Matrix) abgesichert [46].

4.3 PFC-Rückstände im Grundwasser

Rückstände von PFC wurden an 21 der 49 probierten NAQUA-Messstellen nachgewiesen,

Substanz	Anzahl Messstellen			
	beprobt	ohne PFC-Nachweis	mit PFC-Nachweis	
			≤ 10 ng/l	> 10 ng/l
PFPeA	49	41	8	–
PFHxA	49	38	10	1
PFHpA	49	43	6	–
PFOA	49	35	11	3
PFNA	49	49	–	–
PFDeA	49	49	–	–
PFUnA	49	49	–	–
PFBS	49	34	12	3
PFHxS	49	32	13	4
PFOS	49	32	11	6
PFOSA	49	49	–	–

Tab. 4 PFC-Nachweise im Grundwasser der NAQUA-Messstellen.

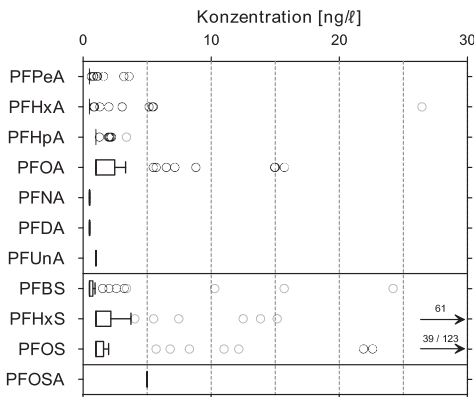


Abb. 1 PFC-Konzentrationen im Grundwasser der NAQUA-Messstellen. Maximalwert pro Messstelle.

d.h. an rund 40% der Messstellen. Die Konzentrationen waren in der Regel gering. Mit Ausnahme einer Messstelle lagen die Konzentrationen unter 100 ng/l, an gut der Hälfte der Messstellen unter 10 ng/l.

Die PFC-Konzentrationen bewegten sich damit in einem ähnlich niedrigen Konzentrationsbereich wie in weiten Teilen von Baden-Württemberg [47] oder Bayern [7]. Einzelbefunde von mehreren Mikrogramm pro Liter, wie sie in den beiden deutschen Bundesländern bei der gezielten Beprobung sogenannter Worst-Case-Standorte in unmittelbarer Nähe von PFC-Emittenten auftraten, gab es in der NAQUA-Pilotstudie nicht.

An den NAQUA-Messstellen wurden sieben verschiedene PFC im Grundwasser identifiziert (Tab. 4). Am häufigsten und in den höchsten Konzentrationen wurden die perfluorierten Alkylsulfonate mit acht, sechs und vier Kohlenstoffatomen PFOS, PFHxS und PFBS nachgewiesen, gefolgt von den perfluorierten Alkylcarboxylaten mit acht bzw. sechs Kohlenstoffatomen PFOA und PFHxA. Die perfluorierten Alkylcarboxylate mit einer ungeraden Zahl von Kohlenstoffatomen, PFPeA und PFHpA wurden seltener nachgewiesen. Keine positiven Befunde ergaben sich für die länger-kettigen perfluorierten Chemikalien PFNA, PFDA und PFUnA. Die höchste Konzentration der gesamten Pilotstudie wies PFOS mit einem Einzelwert von ~ 120 ng/l auf (Abb. 1). Dass PFOS am häufigsten und in den höchsten Konzentrationen nachgewiesen wurde, lässt sich neben seiner Persistenz und Mobilität [11] zum einen durch die in der Vergangenheit sehr vielfältige Verwendung und die insgesamt relativ hohe Produktionsmenge von PFOS und PFOS-Vorläufer-substanzen [36, 48]

erklären. Zum anderen entsteht PFOS auch beim Abbau verschiedener per- und polyfluorierter Verbindungen, z.B. Derivaten von perfluorierten Sulfonamiden einschliesslich Polymeren [33, 49].

PFOA, das ebenfalls acht Kohlenstoffatome besitzt und häufig im Grundwasser nachgewiesen wurde, ist bis vor wenigen Jahren in grossen Mengen hergestellt und als Hilfsmittel bei der Produktion von Fluorpolymeren und anderen PFC-haltigen Produkten verwendet worden [50]. PFOA kommt auch als Rückstand in Produkten vor und kann aus diesen beim Gebrauch freigesetzt werden. Emissionen aus solchen indirekten Quellen sind jedoch bedeutend geringer. Schliesslich kann PFOA auch aus dem Abbau von Fluortelomeralkoholen stammen, die flüchtig sind und daher in der Atmosphäre über lange Strecken transportiert werden [29, 51]. Die kürzerkettigen PFC mit vier oder sechs Kohlenstoffatomen traten im Grundwasser insgesamt etwas seltener auf, sind aber ebenfalls persistent und aufgrund ihrer geringeren Molekülgrösse tendenziell noch mobiler als PFOS oder PFOA. Sie können als Nebenprodukte bei der Herstellung von länger-kettigen PFC entstehen und dabei sowie bei deren Verwendung in die Umwelt gelangen. Auch durch photochemischen Abbau von Fluortelomerverbindungen in der Atmosphäre können PFHxA und PFBA gebildet werden. Zudem werden sie heute als Ersatzstoffe insbesondere für PFOS und PFOA hergestellt und eingesetzt, da sie als weniger toxisch und weniger bioakkumulierbar gelten. PFBS und PFHxS dürften daher in Zukunft vermehrt an Bedeutung gewinnen – in der Industrie wie in der Umwelt.

Das Verhältnis von PFOS:PFHxS:PFBS:PFOA war mit etwa 8:4:1:4

an der Hälfte der insgesamt elf Messstellen mit Gesamt-PFC-Konzentrationen von mehr als 10 ng/l relativ stabil; besonders gut korrelierten die PFOS- und PFHxS-Konzentrationen ($r^2: 0,95$). Dies deutet auf eine gemeinsame Herkunft der entsprechenden PFC hin: Entweder sie werden in einem bestimmten Mischungsverhältnis verwendet bzw. sind als Verunreinigung in PFOS-Produkten enthalten, oder sie entstehen gemeinsam beim Abbau länger-kettiger per- oder teilfluorierter Verbindungen wie z.B. in den Klärlagen und gelangen von dort in die Hydrosphäre.

Auf den gezielten Einsatz von PFHxS, PFBS und PFOA als Einzelstoff lässt sich lediglich an fünf Messstellen schliessen, an denen eine dieser Substanzen in einer Konzentration auftrat, die gegenüber allen anderen PFC auffällig erhöht war. An jeweils zwei Messstellen war dies PFOA bzw. PFBS, an einer Messstelle PFHxS.

4.4 PFC in flussnahen Grundwasserleitern

Die PFC-Nachweise im Grundwasser der NAQUA-Messstellen waren fast ausschliesslich auf die Lockergesteins-Grundwasserleiter der Talsohlen beschränkt. Neben der Versickerung von Niederschlagswasser trägt dort auch die Infiltration von Flusswasser wesentlich zur Grundwasserneubildung bei. Bei mehr als der Hälfte der beprobten Förderbrunnen im Lockergestein liegt der Anteil von Flusswasserinfiltrat im Grundwasser über 20% und kann an einzelnen Messstellen bis zu 80% erreichen. Die beprobten Quellmessstellen, die sich vor allem im Festgestein befinden, weisen keinen oder nur einen geringen Anteil von Flusswasserinfiltrat auf.

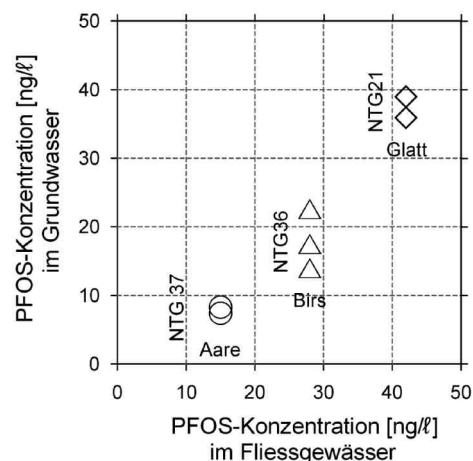
Ein direkter Vergleich der PFC-Konzentrationen im Grundwasser

mit den entsprechenden PFC-Konzentrationen in den angrenzenden Flüssen ist nur eingeschränkt möglich, da systematische landesweite PFC-Analysen von Oberflächengewässern in der Schweiz zurzeit fehlen. Einzelne Daten zu PFC in Schweizer Oberflächengewässern wurden in einer Feldstudie an der Glatt [52] und im Rahmen eines EU-weiten Monitorings zu polaren persistenten Schadstoffen in Flüssen an Messstellen der *Nationalen Daueruntersuchung der schweizerischen Fließgewässer NADUF* [53] erhoben. In beiden Studien lagen die PFOS-Konzentrationen in den untersuchten Flüssen (Glatt, Birs, Thur, Reuss, Limmat, Aare) mit 10 bis 50 ng/l in einem ähnlichen Konzentrationsbereich wie im Grundwasser der beprobten NAQUA-Messstellen.

Eine eindeutige Korrelation zwischen der PFOS-Konzentration im Grund- und Flusswasser lässt sich aufgrund der eingeschränkten Datenlage lediglich für drei Messstellen herleiten (Abb. 2). Die entsprechenden NAQUA-Messstellen liegen flussnah an Aare, Birs und Glatt und zeichnen sich durch einen Anteil an *Flusswasserinfiltrat* im Grundwasser von mindestens 20 bis 50% aus. Je höher die PFOS-Konzentration an den NADUF-Messstellen im Fließgewässer ist, desto höher ist auch die Konzentration im Grundwasser der nahe gelegenen NAQUA-Messstelle.

Die gute Übereinstimmung zwischen den PFOS-Konzentrationen im Fluss- und im Grundwasser dieser Messstellen lässt darauf schliessen, dass PFOS bei der Uferfiltration nicht in nennenswertem Umfang sorbiert oder von Mikroorganismen abgebaut wird. PFOS erweist sich als ausgesprochen langlebig und persistent, was sich auch in seiner geringen Reaktivität in Kläran-

Abb. 2 PFOS-Konzentration im Grundwasser von drei NAQUA-Messstellen im Vergleich zur PFOS-Konzentration der entsprechenden NADUF-Messstellen im nahe gelegenen Fließgewässer. Die NAQUA-Messstellen wurden 2007/08 mit einem zeitlichen Abstand von einem halben Jahr zwei- bzw. dreimal beprobt. Die NADUF-Messstellen wurden 2007 einmal beprobt.



lagen und Fließgewässern zeigt. So konnte durch Analysen von Kläranlagenzu- und abläufen im Glatttal sowie von Flusswasser der Glatt belegt werden, dass die untersuchten PFC in den Kläranlagen nur unzureichend eliminiert und auch im Fluss nicht weiter abgebaut werden [52]. Die im Vergleich zum Flusswasser insgesamt etwas niedrigeren Konzentrationen im Grundwasser der NAQUA-Messstellen sind demnach auf die Mischung und Verdünnung des PFC-haltigen Flusswassers mit unbelastetem Grundwasser zurückzuführen.

Schwankungen der PFC-Konzentration im Grundwasser, wie sie z.B. an der Messstelle in Birs-Nähe registriert wurden (Abb. 2), können sich durch ein variables Mischungsverhältnis der einzelnen Grundwasserkomponenten Niederschlag, Zufluss und Flusswasserinfiltrat und/oder durch Konzentrationsschwankungen im Flusswasser selbst ergeben. Im Grundwasser variierten die PFC-Konzentrationen an den meisten NAQUA-Messstellen nur geringfügig; lediglich an fünf Messstellen wurde eine Abweichung von mehr als 5 ng/l (maximal 12 ng/l) registriert. Im Flusswasser dürften die Konzentrationsschwankungen je nach Schadstoffquelle insgesamt deutlich stärker ausgeprägt sein als im Grundwasser, das in der Regel langsamer und auch ausgeglichener reagiert.

4.5 Abwasser als PFC-Quelle

Nicht in allen Lockergesteins-Grundwasserleitern wurden gleich hohe PFC-Konzentrationen festgestellt. Deutlich erhöhte PFC-Konzentrationen traten vor allem an NAQUA-Messstellen in Lockergesteinen entlang von kleineren und mittleren Fließgewässern im Mittelland, wie z.B. der Reppisch, Ergolz, Wigger, Sihl, Birs, Glatt oder Thur auf (Abb. 3). An NAQUA-Messstellen in Flussschottern am Oberlauf der grossen Flüsse Aare, Rhein und Rhone wurden PFC dagegen nicht oder nur in geringen Konzentrationen nachgewiesen.

Ursache dieser ungleichmässigen Verteilung dürfte der *Abwasseranteil* in den entsprechenden Fließgewässern sein. Am Oberlauf der grossen Schweizer Flüsse liegt der Abwasseranteil bei Niedrigwasserabfluss (Q_{347}) deutlich unter 10%, in kleineren und mittleren Fließgewässern in dicht besiedelten Gebieten des Mittellands häufig darüber [55].

Der überwiegende Teil der im Grundwasser nachgewiesenen PFC stammt demnach anscheinend aus der Siedlungsentwässerung und gelangt über die Kläranlagen in die Flüsse und von dort durch Infiltration ins Grundwasser. Um zu überprüfen, ob das kommunale Abwasser die Hauptquelle für PFC und insbesondere für PFOS im Grundwasser ist, wurden die PFOS-Befunde mit den Befunden von Carbamazepin und EDTA verglichen, die als *Abwassertracer* seit 2008 bzw. 2005 regelmässig an den Messstellen des NAQUA-Moduls TREND analysiert werden:

Das Humanarzneimittel *Carbamazepin* wurde mit 10 bis 40 ng/l in ähnlichen Konzentrationen im Grundwasser nachgewiesen wie PFOS. Darüber hinaus wiesen auch die Carbamazepin- und PFOS-Konzentrationen an

den einzelnen Messstellen eine gute Korrelation auf ($r^2: 0,82$). Carbamazepin wird als Antiepileptikum und Antidepressivum eingesetzt und gelangt ausschliesslich über das kommunale Abwasser in die Gewässer. Im Grundwasser der NAQUA-Messstellen wurde Carbamazepin seltener nachgewiesen als PFOS, möglicherweise auch bedingt durch eine 10-fach höhere Bestimmungsgrenze.

Der Komplexbildner *EDTA* wurde an fast allen NAQUA-Messstellen mit positiven PFC-Befunden nachgewiesen, allerdings in deutlich höheren Konzentrationen als die PFC (*Abb. 4*). *EDTA* gelangt sowohl über das kommunale als auch über das gewerbliche Abwasser in die Umwelt. Es kommt in grossen Mengen als Wasserenthärter in Wasch- und Reinigungsmitteln, als Konservierungsmittel, in der Metallverarbeitung sowie in der Textil- und Papierindustrie zum Einsatz und wird auch als Düngierzusatzstoff in der Landwirtschaft verwendet [56].

Die gute Korrelation von PFOS mit den Abwassertracern *EDTA* und Carbamazepin zeigt

an, dass PFOS an den meisten NAQUA-Messstellen über das kommunale Abwasser ins Grundwasser gelangt. Die Korrelation zwischen PFOA und *EDTA* ist etwas schwächer ausgeprägt (*Abb. 4*). Eine Korrelation zwischen PFBS und *EDTA* ist kaum erkennbar.

Auf zusätzliche *industrielle Punktquellen* deuten die Befunde hin, an denen die erhöhten PFC-Konzentrationen im Grundwasser nicht mit einem erhöhten Abwasseranteil im Flusswasser korrelieren (*Abb. 3*). Die PFC-Konzentrationen im Grundwasser waren an diesen Messstellen ausserdem sowohl gegenüber den *EDTA*-Konzentrationen als auch gegenüber den durchschnittlichen

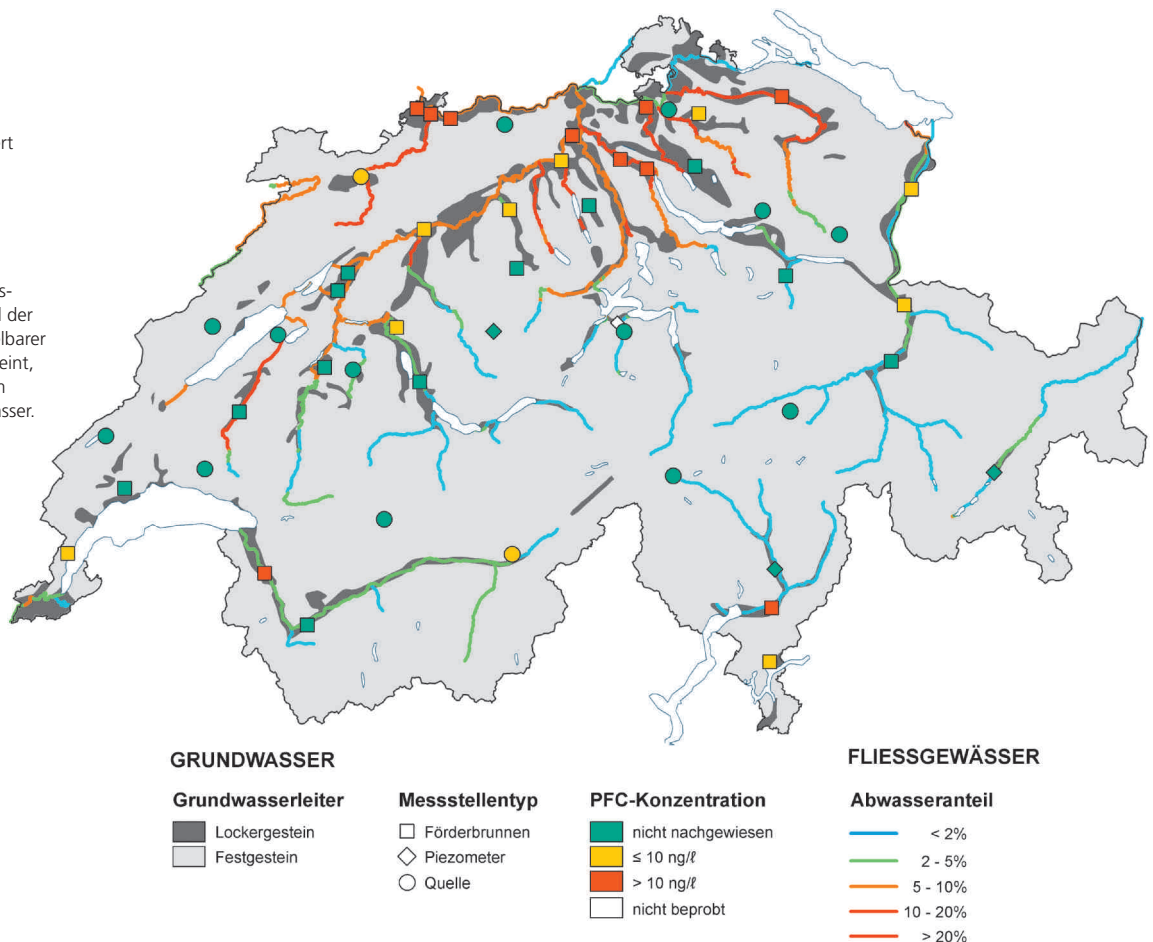
PFC-Konzentrationen auffällig erhöht.

An einer Messstelle, die sich durch eine PFC-Gesamtkonzentration von über 200 ng/l und insbesondere durch deutlich erhöhte Werte von PFOS (~120 ng/l), PFHxS sowie PFHxA auszeichnet, dürfte die Ursache im Einsatz PFC-haltiger Feuerlöschschäume in einem nahe gelegenen Industriebetrieb zu finden sein. Carbamazepin wurde an dieser Messstelle nicht, *EDTA* lediglich in geringen Konzentrationen nachgewiesen.

An zwei anderen, flussnahen Messstellen am Unterlauf von Aare und Rhein wurde *PFBS* mit 10 bis 25 ng/l in überdurchschnittlich hohen

Abb. 3 PFC im Grundwasser der NAQUA-Messstellen (Maximalwert pro Messstelle im Vergleich zum Abwasseranteil in verschiedenen Fließgewässern (Abflussmenge $Q_{347} > 2000 \text{ l/s}$, Abwasseranteil nach [54, 55]).

Hinweis: Nicht jede NAQUA-Messstelle, die auf der Karte aufgrund der räumlichen Auflösung in unmittelbarer Nähe eines Fließgewässers erscheint, steht auch tatsächlich in direktem Austausch mit diesem Fließgewässer.



Konzentrationen nachgewiesen. Da die PFBS-Befunde an diesen beiden Messstellen ausserdem nicht mit den entsprechenden EDTA-Befunden korrelieren (Abb. 4), stammen sie vermutlich nicht aus der Einleitung von kommunalem Abwasser, sondern aus einer industriellen Anwendung. Sie könnten im Zusammenhang mit einer PFBS-Welle stehen, die im Herbst 2006 von der Aare kommend in verschiedenen Rhein-nahen Trinkwasserwerken kurzzeitig zu erhöhten PFBS-Konzentrationen geführt hat [57]. Das kurzketzige PFBS wird mittlerweile häufig als Ersatzstoff für PFOS eingesetzt. Es ist zwar in geringerem Masse bioakkumulierbar und weniger toxisch als PFOS, dafür jedoch noch besser wasserlöslich und mobiler. Aufgrund seiner geringen Sorption an Festphasen wird es im Untergrund nicht zurückgehalten und lässt sich auch bei der Trinkwasseraufbereitung nur schlecht entfernen [57]. Die Ursache der erhöhten PFOA-Befunde (Abb. 4) ist bisher nicht bekannt.

5 Ausblick und Handlungsbedarf

Die im Rahmen der Nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA erhobenen Daten zeigen, dass PFC im Grundwasser der Schweiz auftreten. Die Konzentrationen, die in der Pilotstudie bestimmt wurden, waren insgesamt gering und gefährden nach gegenwärtigem Kenntnisstand die Nutzung des Grundwassers als Trinkwasserressource nicht.

Dennoch sind PFC – wie alle Schadstoffe und insbesondere persistente und mobile künstliche Substanzen – im Grundwasser generell unerwünscht. Sie beeinträchtigen die Grundwasserqualität, die gemäss Anhang 1 der Gewässerschutzverordnung (GSchV, SR 814.201) so beschaffen sein soll, dass «im Wasser keine künstlichen, langlebigen Stoffe enthalten sind».

Vor allem die Lockergesteins-Grundwasserleiter der Talsohlen sind durch den Eintrag von PFC betroffen. Sie machen schweizweit zwar nur rund 6% der Landesfläche aus,

tragen aber aufgrund ihrer hohen Ergiebigkeit insgesamt circa 40% zur Trinkwasserversorgung der Schweiz bei. Die PFC, die in diesen Grundwasserleitern nachgewiesen wurden, stammen zum grössten Teil aus kommunalem Abwasser, das über die Kläranlagen in die Flüsse und von dort durch Flusswasserinfiltration ins Grundwasser gelangt.

Massnahmen

Um die Schweizer Grundwasserressourcen besser vor PFC-Einträgen zu schützen, sollte (a) der Einsatz von persistenten, bioakkumulierbaren und toxischen PFC auf ein Minimum reduziert werden, und/oder es sollten (b) Massnahmen zur Elimination der PFC aus dem Abwasser ergriffen werden:

(a) Für PFOS wird eine *Beschränkungsregelung* mit der laufenden Revision der Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung umgesetzt. Für Anwendungen, bei denen PFOS bisher noch unverzichtbar ist, sind dieselben Ausnahmen wie in der EU vorgesehen. Voraussichtlich noch vor Ende 2010 wird der Bundesrat über diese Vorlage entscheiden. Darüber hinaus erarbeitet das BAFU zurzeit einen Bericht über den Ausstieg der Schweiz aus der Verwendung von PFOS, den sie als Vertragspartei beim Sekretariat der POP-Konvention einreichen muss.

(b) Mögliche Massnahmen zur Verbesserung der *Reinigungsleistung der Kläranlagen* werden zurzeit im Rahmen des Projekts Micro-Poll geprüft [54]. Ein entsprechender Vor-

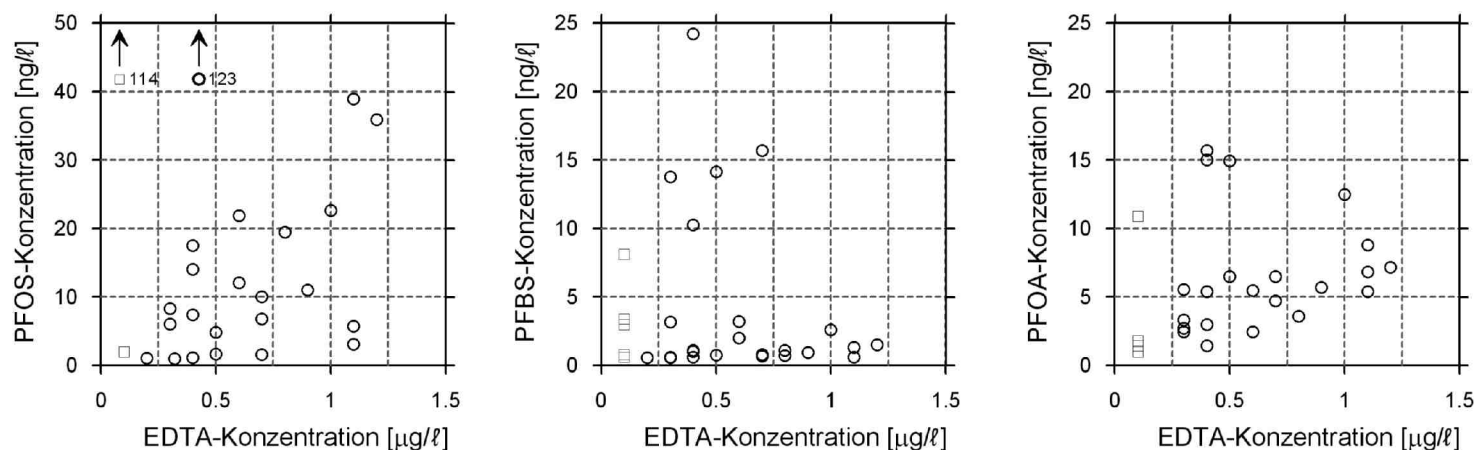


Abb. 4 PFOS-, PFBS- und PFOA-Konzentration im Vergleich zur EDTA-Konzentration im Grundwasser der NAQUA-Messstellen.

○ : EDTA ≥ Bestimmungsgrenze
□ : EDTA < Bestimmungsgrenze

schlag des Eidgenössischen Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK) zur Änderung der Gewässerschutzverordnung war bis Ende April 2010 in der Anhörung. Geplant ist ein zielorientierter, selektiver Ausbau der kommunalen Kläranlagen mit einer zusätzlichen Reinigungsstufe, die die weitgehende Entfernung von Mikroverunreinigungen ermöglichen soll. Ein grosser Teil der PFC kann nach Untersuchungen von [58] durch Aktivkohle entfernt werden, während die Ozonierung PFC nur eingeschränkt aus dem Abwasser eliminiert. Ob zusätzliche emissionsmindernde Massnahmen bei industriellen Punkteinleitern notwendig sind, ist zurzeit unsicher.

Erfolgskontrolle

Die im Rahmen der NAQUA-Pilotstudie erhobenen Daten haben einen Überblick über das Vorkommen von PFC in typischen Grundwasserleitern der Schweiz geliefert und Abwasser als die hauptsächliche PFC-Quelle identifiziert. Aufgrund dieser eindeutigen Ergebnisse und des hohen Aufwands für Probenahme und Analytik wurden die PFC bisher nicht ins Routinemonitoring der Nationalen Grundwasserbeobachtung aufgenommen. Es wäre allerdings sinnvoll, die Studie nach Umsetzung der oben genannten Massnahmen in einigen Jahren zu wiederholen und zu überprüfen, ob die getroffenen Massnahmen in den Bereichen Chemikalienregulierung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz greifen. Dabei sollten auch neue PFOS-Ersatzstoffe berücksichtigt und das Monitoring parallel auf die entsprechenden Oberflächengewässer ausgedehnt werden. Zusammen mit Informationen zu den Einsatzmengen der einzelnen PFC würde dies erlauben, die Studie hinsichtlich Stoffkreisläufen noch umfassender zu interpretieren.

Dank

Die Autoren danken *Daniel Hartmann*, *Michael Schärer* und *Adrian Jakob* (alle BAFU) für die Anmerkungen und Ergänzungen zum Manuskript sowie *Claude-Alain Nippel* und *Samuel Mägert* (ebenfalls BAFU) für die gewohnt zuverlässige Probenahme.

Literaturverzeichnis

- Lakes Water. Environ. Sci. Technol. 38: 4064–4070.
- [2] *Hoehn, E.; Plumlee, M.H.; Reinhard, M.* (2007): Natural attenuation of downwelling streams for perfluorochemicals and other emerging contaminants. *Wat. Sci. Techn.* 55, 11: 59–64.
- [3] *Yamashita, N.; Kannan, K.; Taniyasu, S.; Horii, Y.; Petrick, G.; Gamo, T.* (2005): A global survey of perfluorinated acids in oceans. *Marine Pollution Bulletin* 51: 658–668.
- [4] *Pistocchi, A.; Loos, R.* (2009): A Map of European Emissions and Concentrations of PFOS and PFOA. *Environ. Sci. Technol.* 43, 24: 9237–9244.
- [5] *Dietz, R.; Bossi, R.; Rigét, F.F.; Sonne, C.; Born, E.W.* (2008): Increasing Perfluoroalkyl Contaminants in East Greenland Polar Bears (*Ursus maritimus*): A new Toxic Threat to the Arctic Bears. *Environ. Sci. Technol.* 42: 2701–2707.
- [6] *Rumsby, P.C.; McLaughlin, C.L.; Hall, T.* (2009): Perfluorooctane sulphonate and perfluorooctanoic acid in drinking and environmental waters. *Phil. Trans R. Soc. A*, 367: 4119–4136.
- [7] *Bayrisches Landesamt für Umwelt LfU* (2010): Bestimmung persistenter, bioakkumulierender Perfluoralkylverbindungen in verschiedenen Umweltmatrices. *UmweltSpezial*. Augsburg.
- [8] *Skutlarek, D.; Exner, M.; Färber, H.* (2006): Perfluorinated Surfactants in Surface and Drinking Waters. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 13, 5: 299–307.
- [9] *Bundesamt für Umwelt BAFU* (2009): Ergebnisse der Grundwasserbeobachtung Schweiz (NAQUA). Zustand und Entwicklung 2004–2006. *Umwelt-Zustand Nr. 0903*. Bern. 144 S.
- [10] *Hanke, I.; Singer, H.; McArdell, C.; Brennwald, M.; Traber, D.; Mural, R.; Herold, T.; Oechlin, R.; Kipfer, R.* (2007): Arzneimittel und Pestizide im Grundwasser. *gwa* 3: 187–196.
- [11] *Giesy, J.P.; Kannan, K.* (2002): Perfluorochemical surfactants in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 36: 147A–152A.
- [12] *Organisation for Economic Co-operation and Development OECD* (2007): Report of an OECD workshop on perfluorocarboxylic acids (PFCAs) and precursors, Stockholm, Sweden, 20–22 November 2006. *OECD Environment, Health and Safety Publications Series on Risk Management No. 23*. OECD Environment Directorate, Paris, June 18, 2007. Document ENV/JM/MONO(2007)11.
- [13] *Kissa, E.* (2001): Fluorinated surfactants and repellents. Second edition. Marcel Dekker, Inc. New York.
- [14] *Organisation for Economic Co-operation and Development OECD* (2006): Results of the 2006 survey on production and use of PFOS, PFAS, PFOA, PFCA, their related substances, and products/mixtures containing these substances. Environment Directorate, Joint Meeting of the Chemicals Committee and the Working Party on Chemicals, Pesticides and Biotechnology, Paris, December 6, 2006. Document ENV/JM/MONO(2006)36.
- [15] *Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft BUWAL* (2004): Response from Switzerland to the OECD survey of production and use information on perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluoroalkyl sulfonate (PFAS), perfluorooctanoic acid (PFOA), and related substances and products/mixtures containing these substances.
- [16] *Brooke, D.; Footitt, A.; Nwaogu, T.A.* (2004): Environmental risk evaluation report: Perfluorooctanesulphonate (PFOS). Environment Agency, Wallingford.
- [17] *Higgins, C.; Luthy, R.G.* (2006): Sorption of perfluorinated surfactants on sediments. *Environ. Sci. Technol.* 40: 7251–7256.
- [18] *Burns, D.C.; Ellis, D.A.; Li, H.; McMurdo, C.J.; Webster, E.* (2008): Experimental pK_a Determination for Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and the Potential Impact of pK_a Concentration Dependence on Laboratory-Measured Partitioning Phenomena and Environmental Modeling. *Environ. Sci. Technol.* 42: 9283–9288.
- [19] *Goss, K.-U.* (2008): The pK_a values of PFOA and other highly fluorinated carboxylic acids. *Environ. Sci. Technol.* 42: 456–458.
- [20] *Organisation for Economic Co-operation and Development OECD* (2009): SIDS initial assessment report on ammonium perfluorooctanoate and perfluorooctanoic acid. *SIAM* 26, Paris, 16–18 April 2008.
- [21] *De Silva, A.O.* (2008): Perfluorocarboxylate isomer analysis as a tool for source elucidation. Dissertation. University of Toronto.
- [22] *Krusic, P.J.; Marchione, A.A.; Davidson, F.; Kaiser, M.A.; Kao, C.P.C.; Richardson, R.E.; Botelho, M.; Waterland, R.L.; Buck, R.C.* (2005): Vapor pressure and intramolecular hydrogen bonding in fluorotelomer alcohols. *J. Phys. Chem. A* 109: 623–6241.
- [23] *Liu, J.; Li, L.S.* (2005): Solubility and sorption by soils of 8:2 fluorotelomer alcohol in water and cosolvent systems. *Environ. Sci. Technol.* 39: 7535–7540.
- [24] *Stock, N.; Ellis, D.A.; Deleebeek, L.; Muir, D.C.G.; Mabury, S.A.* (2004): Vapor pressures of the fluorinated telomer alcohols – limitations of estimation methods. *Environ. Sci. Technol.* 38: 1693–1699.
- [25] *Arp, H.P.H.; Niederer, C.; Goss, K.-U.* (2006): Predicting the Partitioning Behavior of Various Highly Fluorinated Compounds. *Environ. Sci. Technol.* 40: 7298–7304.
- [26] *Hekster, F.M.; de Voigt, P.; Pijnenburg, A.M.C.M.; Laane, R.W.P.M.* (2002): Perfluoroalkylated substances: aquatic environmental assessment. Report RIKZ/2002.043. University of Amsterdam, Den Haag.
- [27] *Shoeb, M.; Harner, T.; Ikononou, M.; Kannan, K.* (2004): Indoor and outdoor air concentrations and phase partitioning of perfluoroalkyl sulfonamides and polybrominated diphenyl ethers. *Environ. Sci. Technol.* 38: 1313–1320.
- [28] *Bundesamt für Umwelt BAFU* (2009): Substance flow analysis for Switzerland. Perfluorinated surfactants perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA). *Umwelt-Wissen*. Nr. 0922. Bern.
- [29] *Ellis, D.A.; Martin, J.W.; De Silva, A.O.; Mabury, S.A.; Hurley M.D., Sulbaek Andersen M.*, to the OECD survey of production and use information on perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluoroalkyl sulfonate (PFAS), perfluorooctanoic acid (PFOA), and related substances and products/mixtures containing these substances.

- Wallington T.J. (2004): Degradation of fluorotelomer alcohols: A likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids. *Environ. Sci. Technol.* 38: 3316–3321.
- [30] Wallington, T.J.; Hurley, M.D.; Xia, J.; Wuebbles, D.J.; Sillman, S.; Ito, A.; Penner, J.E.; Ellis, D.A.; Martin, J.; Mabury, S.A.; Nielsen, O.J.; Sulbaek Andersen, M.P. (2006): Formation of C₇F₁₅COOH (PFOA) and other perfluorocarboxylic acids during the atmospheric oxidation of 8:2 fluorotelomer alcohol. *Environ. Sci. Technol.* 40: 924–930.
- [31] Dinglasan-Panlilio, M.J.; Mabury, S.A. (2006): Significant residual fluorinated alcohols present in various fluorinated materials. *Environ. Sci. Technol.* 40, 5: 1447–1453.
- [32] Russell, M.H.; Berti, W.R.; Szostek, B.; Buck, R. (2008): Investigation of the biodegradation potential of a fluoroacrylate polymer product in aerobic soils. *Environ. Sci. Technol.* 42: 800–807.
- [33] Rhoads, K.R.; Janssen, E.M.-L.; Luthy, R.G.; Criddle, C.S. (2008): Aerobic Biotransformation and Fate of N-Ethyl Perfluorooctane Sulfonamideethanol (N-EtFOSE) in Activated Sludge. *Environ. Sci. Technol.* 42: 2873–2878.
- [34] POPs Review Committee (2006): Risk profile on perfluorooctane sulfonate. Addendum to the report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its second meeting. Document UNEP/POPS/PO-PRC.2/17/Add.5. United Nations Environment Programme.
- [35] Martin, J.W.; Smithwick, M.M.; Braune, B.M.; Hoekstra, P.F.; Muir, D.C.G.; Mabury, S.A. (2004): Identification of long chain perfluorinated acids in biota from the Canadian arctic. *Environ. Sci. Technol.* 38: 373–380.
- [36] Organisation for Economic Co-operation and Development OECD (2002): Co-operation on existing chemicals – hazard assessment of perfluorooctane sulfonate and its salts. Environment Directorate, Joint Meeting of the Chemicals Committee and the Working Party on Chemicals, Pesticides and Biotechnology, Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris, November 21, 2002. Document ENV/JM/RD(2002)17/FINAL.
- [37] European Food Safety Authority EFSA (2008): Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food chain on Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts. *The EFSA Journal.* 653: 1–131.
- [38] Bundesinstitut für Risikobewertung BfR (2008): Gesundheitliche Risiken durch PFOS und PFOA in Lebensmitteln sind nach dem derzeitigen wissenschaftlichen Kenntnisstand unwahrscheinlich. Stellungnahme 004/2009 vom 11. September 2008.
- [39] Wilhelm, M.; Bergmann, S.; Dieter, H.H. (2010): Occurrence of perfluorinated compounds (PFCs) in drinking water of North Rhine-Westphalia, Germany and new approach to assess drinking water contamination by shorter-chained C4–C7 PFCs. *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 213, 3: 224–232.
- [40] Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit (BMG) (2006): Vorläufige Bewertung von Perfluorierten Tensiden (PFT) im Trinkwasser am Beispiel ihrer Leitsubstanzen Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS). Stellungnahme der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit (BMG) beim Umweltbundesamt vom 21.06.06, überarbeitet am 13.07.2006.
- [41] U.S. Environmental Protection Agency US-EPA (2006): 2010/15 PFOA Stewardship Program. Company progress reports.
- [42] Europäische Union EU (2006): Richtlinie 2006/122/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. Dezember 2006 zur dreissigsten Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Perfluorooctansulfonate). Amtsblatt der Europäischen Union L 372, 27.12.2006: 32–34.
- [43] United Nations Environment Programme (2009): Report of the Conference of the Parties of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants on the work of its fourth meeting, Geneva, 4–8 May 2009. Document UNEP/POPS/COP.4/38.
- [44] Arsenault, G.; Chittim, B.; McAlees, A.; McCrindle, R.; Riddell, N.; Yeo, B. (2008): Some issues relating to the use of perfluorooctanesulfonate (PFOS) samples as reference standards. *Chemosphere* 70, 4: 616–625.
- [45] Langlois, I.; Berger, U.; Zencak, Z.; Oehme, M. (2007): Mass spectral studies of perfluorooctane sulfonate derivatives separated by high-resolution gas chromatography. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 21: 3547–3553.
- [46] van Leeuwen, S.P.J.; Swart, C.P.; van der Veen, I.; de Boer, J. (2009): Significant improvements in the analysis of perfluorinated compounds in water and fish: results from an interlaboratory method evaluation study. *J. Chromatogr. A* 1216: 401–409.
- [47] Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg LUBW (2007): Grundwasser-Überwachungsprogramm. Ergebnisse der Beprobung 2006. Reihe Grundwasserschutz. 34. Karlsruhe.
- [48] Paul, A.G.; Jones, K.C.; Sweetman, A.J. (2009): A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate. *Environ. Sci. Technol.* 43, 1: 386–492.
- [49] 3M Company (1999): Fluorochemicals use, distribution, and release overview. U.S. EPA Public Docket AR226–0550.
- [50] Prevedouros, K.; Cousins, I.T.; Buck, R.C.; Korzeniowski, S.H. (2006): Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates – critical review. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1: 32–44.
- [51] Scott, B.F.; Spencer, C.; Mabury, S.A.; Muir, D.C.G. (2006): Poly and Perfluorinated Carboxylates in North American Precipitation. *Environ. Sci. Technol.* 40: 7167–7174.
- [52] Huset, C.A.; Chiaia, A.C.; Barofsky, D.F.; Jonkers, N.; Kohler, H.-P.E.; Ort, C.; Giger, W.; Field, J.A. (2008): Occurrence and Mass Flows of Fluorochemicals in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 42, 17: 6369–6377.
- [53] Loos, R.; Gawlik, B.M.; Locoro, G.; Rimaviciute, E.; Contini, S.; Bidoglio, G. (2008): EU Wide Monitoring Survey of Polar Persistent Pollutants in European River Waters. JRC Scientific and Technical Reports. EUR 23568 EN.
- [54] Schärer, M.; Sieber, U.; Müller, S. (2010): Weitere Massnahmen gegen Mikroverunreinigungen. Situation in der Schweiz. *gwa* 7: 563–568.
- [55] Ort, C.; Schärer, M.; Siegrist, H.; Hollender, J. (2009): Belastungslage Mikroverunreinigungen in der Schweiz. In: Bundesamt für Umwelt BAFU (Hrsg.): Mikroverunreinigungen in den Gewässern. Umwelt-Wissen. Nr. 0917.
- [56] Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen MUNLV, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen LUA (2003): EDTA in Nordrhein-Westfalen. Ein synthetischer Stoff in der aquatischen Umwelt. Düsseldorf, Essen.
- [57] Lange, F.T.; Schmidt, C.K.; Brauch, H.-J. (2007): Perfluorierte Tenside: Der PFOS (Perfluorooctansulfonat)-Ersatzstoff PFBS (Perfluorbutansulfonat) beeinflusst zunehmend die Rohwasserqualität von Rheinwasserwerken. *Wasser Abwasser GWF* 148, 7–8: 510–616.
- [58] Schröder, H. F.; Gebhardt, W.; Hayashi, D.; Chittka, U.; Pinnekamp, J. (2010): Die Elimination perfluorierter Tenside (PFT) bei der Abwasserreinigung unter Einsatz weitergehender physikalisch-chemischer Verfahren. *Korrespondenz Abwasser*, Abfall 57, 4: 350–356.

Keywords

NAQUA – Grundwasser – PFC – PFOS

Autoren

Miriam Reinhardt, Dr. sc. nat.
miriam.reinhardt@bafu.admin.ch
Abteilung Hydrologie
Sektion Hydrogeologie
Tel. +41 (0)31 324 56 34

Josef Tremp, Dr. sc. nat.
josef.tremp@bafu.admin.ch
Abteilung Abfall, Stoffe, Biotechnologie
Sektion Industriechemikalien

Bundesamt für Umwelt BAFU
CH-3003 Bern

Otmar Zoller, Dr. sc. nat.
otmar.zoller@bag.admin.ch

Heinz Rupp, Chemiker HTL
heinz.rupp@bag.admin.ch

Abteilung Lebensmittelsicherheit
Bundesamt für Gesundheit BAG
CH-3003 Bern

Eduard Hoehn, Dr. sc. nat. ETH
eduard.hoehn@eawag.ch
Abteilung Wasserressourcen und Trinkwasser
Eawag, CH-8600 Dübendorf