

# Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser

## Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC)

Redaktionsschluss: 28. 7. 2017



**LAWA – Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser**

Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser

## Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC)

Erarbeitet von der LAWA-LABO-Kleingruppe „Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für PFC“ des Ständigen Ausschusses „Grundwasser und Wasserversorgung“ der LAWA

### Mitglieder der Kleingruppe:

Biegel-Engler, Dr. Annegret	Umweltbundesamt, Berlin
Brodsky, Dr. Jan	Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie, Wiesbaden
Gihl, Regine	Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie, Wiesbaden
Hädicke, Dr. Andrea	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, Essen
Konietzka, Rainer	Umweltbundesamt, Berlin
Quadflieg, Dr. Arnold	Hessisches Ministerium für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz , Wiesbaden (Obmann )
Rippen, Dr. Gerd	Bewertung von Umweltchemikalien, Göttingen
Stahl, Dr. Thorsten	Landesbetrieb Hessisches Landeslabor (LHL), Kassel
Stockerl, Dr. Rudolf	Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg
Vierke, Lena	Umweltbundesamt, Dessau
von der Trenck, Dr. K. Theo	Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe
Zedler, Beate	Hessisches Ministerium für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, Wiesbaden
Felmeden, Dr. Jörg	COOPERATIVE Infrastruktur und Umwelt, Kassel (Geschäftsführung)

## Inhaltsverzeichnis

0	Vorbemerkungen.....	1
1	Einleitung.....	2
1.1	Anlass.....	2
1.2	Auftrag.....	2
1.3	Anwendungsbereich.....	3
2	Rahmenbedingungen .....	3
2.1	Allgemeine Ausgangsdaten .....	3
2.2	Nicht berücksichtigte Szenarien .....	3
3	Parameterliste .....	4
4	Überblick über die Wirkungsdaten für die Ableitung von GFS-Werten .....	8
4.1	Humantoxikologische Bewertung .....	8
4.1.1	Datenrecherche .....	8
4.1.2	Allgemeiner Wirkungscharakter.....	8
4.1.3	Zusammenfassung der Ergebnisse .....	9
4.2	Ökotoxikologische Bewertung.....	10
4.2.1	Datenrecherche .....	10
4.2.2	Ausschluss nicht valider Daten.....	10
4.2.3	Ableitung von PNEC-Werten zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaft .....	10
4.2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse .....	11
4.3	Vergleich der Ergebnisse humantoxikologischer und ökotoxikologischer Bewertungen .....	11
5	Empfehlungen für GFS-Werte .....	12
5.1	Einzelwerte .....	12
5.2	Gruppenbildung und Stoffsummen.....	13
5.3	Unsicherheitsanalyse.....	14
6	Analytik.....	14
7	Ausblick.....	17
8	Quellen- und Literaturverzeichnis .....	18
9	Anhang.....	22
9.1	Datenblätter .....	22

## Abkürzungsverzeichnis

ALA	Ständiger Ausschuss "Altlasten" der LABO
ALT	Alanin-Aminotransferase
AST	Aspartat-Aminotransferase
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CYP450	Cytochrom P450
DIN	Deutsches Institut für Normung
ECHA	Europäische Chemikalienagentur ( <i>European Chemicals Agency</i> )
EFSA	Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit ( <i>European Food Safety Authority</i> )
GC/MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
GC-MS/MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie/Massenspektrometrie
GFS	Geringfügigkeitsschwelle
GGT	$\gamma$ -Glutamyltransferase
GOW	Gesundheitlicher Orientierungswert
HSDB	<i>Hazardous Substances Data Bank</i>
LABO	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz
LAWA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser
LAWA AG	Ausschuss Grundwasser und Wasserversorgung der LAWA
LC	Flüssigkeitschromatographie ( <i>Liquid chromatography</i> )
LHL	Landesbetrieb Hessisches Landeslabor
LC/MS	Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
LC-MS/MS	Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie/Massenspektrometrie
NSO-Heterozyklen	ein- oder mehrkernige zyklische Kohlenwasserstoffverbindungen, in denen mindestens ein Kohlenstoff-Ringatom durch Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff ersetzt ist
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung ( <i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i> )
PBT	Persistent, Bioakkumulierend, Toxisch ( <i>persistent, bioaccumulative, toxic</i> )
PFAS	Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen
PFC	Per- und polyfluorierte Chemikalien
PNEC	<i>Predicted No-effect Concentration</i>
PPAR $\alpha$	Peroxisomen-Proliferator-aktivierter Rezeptor $\alpha$

SCHER	<i>Scientific Committee on Health and Environmental Risks</i>
TGD	<i>Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards</i>
UBA	Umweltbundesamt
UQN	Umweltqualitätsnorm
vPvB	sehr persistent, sehr bioakkumulierend ( <i>very persistent, very bioaccumulative</i> )

## 0 Vorbemerkungen

Im Rahmen von Grundwasseruntersuchungen werden oberhalb der Bestimmungsgrenze kurzkettige und langkettige PFC mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen gefunden. Diese Verbindungen wurden im Zuge des hier vorliegenden Berichts priorisiert (1. Priorität) und entsprechende GFS-Werte abgeleitet.

Die humantoxikologischen Bewertungen basieren hauptsächlich auf vorliegenden Bewertungen anderer Institutionen. Wenn solche nicht vorlagen, wurden die jeweiligen PFC anhand einzelner Studien bewertet. Dabei lag der Schwerpunkt auf der für einen GFS-Wert relevanten Ableitung; es war hier nicht vorgesehen, das gesamte Wissen zu den PFC-Wirkungen synoptisch darzustellen.

Von den 13 PFC der ersten Priorität (siehe Kap. 3) ließen sich für sieben Verbindungen humantoxikologisch begründete Werte analog der Trinkwasserverordnung ableiten, wobei ein Grenzfall (PFHxS) mit einer Ableitung aufgrund einer unüblich kurzen, aber länger als subakuten Untersuchungsdauer als noch gültig angesehen wurde.

Für die ökotoxikologischen Bewertungen wurden Daten zur Wirkung auf die Gewässerlebensgemeinschaft systematisch in Faktendatenbanken einschließlich einiger Reviews zur Ökotoxizität sowie in einer Reihe primärer Studien vor allem auch aktuelleren Datums recherchiert und zusammengetragen und, soweit möglich und erforderlich, auf ihre Validität anhand der Originalstudien geprüft. Für acht der 13 PFC erster Priorität ließen sich damit Werte für eine PNEC zum Schutz der Gewässerlebensgemeinschaft nach den Regeln in TGD (2011) ableiten. Für zwei weitere, PFOS und PFOA, standen PNEC-Werte bereits aus offiziellen *Risk Assessments* auf europäischer bzw. internationaler (OECD) Ebene zur Verfügung.

Die Ergebnisse zeigen, dass das Schutzgut Trinkwasser für alle Verbindungen empfindlicher – meistens sogar deutlich – als die zu schützenden trophischen Ebenen der Gewässerorganismen ist. Die GFS-Werte für PFC stützen sich daher durchgängig auf humantoxikologische Wirkungen und das Szenario der Trinkwasserverordnung. Die Ergebnisse der einzelnen Bewertungen sind in der Tabelle 4 zusammengefasst (siehe Kap. 5.1). Bei ihrer Anwendung sind die einzelnen Begründungstexte zu beachten.

Es ist besonders darauf hinzuweisen, dass aufgrund des Akkumulationsverhaltens der PFC in (Nahrungs-)Pflanzen und Fischen eine – ebenfalls aus dem hier beurteilten Grundwasser resultierende – höhere Exposition des Menschen relevant sein kann (siehe Kap.2.2). Bei entsprechenden Einzelfallbewertungen ist dies gegebenenfalls zu berücksichtigen.

# 1 Einleitung

PFC<sup>1</sup> – auch bekannt unter der Abkürzung PFAS (per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen<sup>2</sup>) oder PFT (per- oder polyfluorierte Tenside<sup>3</sup>) – sind Substanzen anthropogenen Ursprungs. Ihre chemische Struktur ist charakterisiert durch eine hydrophile funktionelle Gruppe und eine hydrophobe Kohlenstoffkette, in der die Wasserstoff-Atome vollständig oder teilweise durch Fluor-Atome ersetzt worden sind. Diese Molekülstruktur sorgt für eine hohe thermische, photolytische und chemische Stabilität sowie für wasser-, schmutz- und ölabweisende Wirkungen. Aufgrund ihrer Eigenschaften werden PFC unter anderem als Hilfsmittel bei der Herstellung von Fluorpolymeren wie Polytetrafluorethylen (PTFE), zur Beschichtung von Textilien, Kochgeschirr und Papier und in Feuerlöschschäumen verwendet.

In Abhängigkeit von der Länge ihrer perfluorierten Kohlenstoffkette werden PFC in langkettige ( $\geq 6$  perfluorierte Kohlenstoffatome) und kurzkettige ( $< 6$  perfluorierte Kohlenstoffatome) PFC unterteilt (BfR 2014). Im Grundwasser werden überwiegend die kurzkettigen PFC und die langkettigen mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen gefunden.

## 1.1 Anlass

Der ständige Ausschuss "Altlasten" (ALA) der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) bat den ALA-Gesprächskreis (GK) Schadstoffbewertung, den im Rahmen eines Erfahrungsaustauschs von acht Bundesländern zu PFC-Belastungen im Boden und Grundwasser formulierten Handlungsbedarf hinsichtlich Analysenstandards und Beurteilungskriterien zu konkretisieren. Auf der 47. ALA-Sitzung gab der GK daraufhin folgende Empfehlung ab: „Da die Sensibilität und Relevanz für den Pfad Boden - Gewässer wesentlich größer ist als für den Pfad Boden - Mensch, übergibt der Gesprächskreis die Thematik wieder an den ALA mit der Bitte, die Thematik im LAWA-Ausschuss „Grundwasser und Wasserversorgung“ (LAWA-AG) weiter zu behandeln und entsprechende Beurteilungskriterien aufzustellen.“ Die LAWA ist einem entsprechenden Vorschlag der LABO vom 26.04.2013 gefolgt und hat den LAWA-AG gebeten, unter Federführung des AG-Obmanns eine gemeinsame Kleingruppe (KG) mit Experten und Expertinnen aus dem ehemaligen Unterausschuss des LAWA-AG „Aktualisierung der GFS-Werte“ und dem LABO/ALA-Gesprächskreis „Schadstoffbewertung“ zu etablieren und GFS-Werte für PFC abzuleiten. Die erste Sitzung dieser KG fand am 25.11.2013 statt.

## 1.2 Auftrag

Der Auftrag an die Kleingruppe war in folgende Aufgabenbereiche unterteilt:

- Auswahl relevanter Einzelverbindungen
- Zusammenstellung der human- und ökotoxikologischen Literatur
- Aufzeigen und ggf. Schließen (z.B. über Labortests) von Datenlücken
- Ableitung von GFS-Werten für Einzelverbindungen und gegebenenfalls Gruppen von Verbindungen

---

<sup>1</sup>PFC = *perfluorinated compounds* (hier: per- und polyfluorierte Chemikalien); der Begriff schließt ursprünglich auch Moleküle ohne polaren Anteil ein. Nach allgemeinem Verständnis werden jedoch unpolare fluorierte Verbindungen wie z.B. Perfluorhexan nicht einbezogen.

<sup>2</sup> Der Begriff „Alkyl-“ ist von den Alkanen abgeleitet, also unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffketten. Das Präfix „per-“ bedeutet, dass ausnahmslos alle Wasserstoffatome einer Alkylkette durch Fluor ersetzt sind, während „poly“-fluorierte Alkylsubstanzen an der Alkylkette neben vielen Fluoratomen noch einige bzw. mindestens ein Wasserstoffatom tragen.

<sup>3</sup> Tenside sind oberflächenaktive Verbindungen, deren Moleküle aus einem polaren und einem unpolaren Anteil bestehen.

### 1.3 Anwendungsbereich

Es gelten die Grundsätze für die Anwendung der Geringfügigkeitsschwellenwerte gemäß Kap. 3 des LAWA-Berichts „Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser – aktualisierte und überarbeitete Fassung 2016“.

## 2 Rahmenbedingungen

Einige PFC sind gemäß der Europäischen Chemikalienverordnung REACH (Art. 57) als besonders besorgniserregende Stoffe identifiziert und auf die REACH-Kandidatenliste aufgenommen worden. Perfluorooctan- (PFOA), Perfluorononan- (PFNA) und Perfluordecansäure (PFDA) weisen persistente (P), bioakkumulierende (B) und toxische (T) Eigenschaften auf und gelten deshalb als PBT-Stoffe unter REACH. Die längerkettigen Perfluorcarbonsäuren Perfluorundecan- (PFuDA), Perfluordodecan- (PFDoA), Perfluortridecan- (PFTrA) und Perfluortetradecansäure (PFTeA) gelten als sehr persistente und sehr bioakkumulierende Stoffe, sogenannte vPvB-Stoffe (*very persistent and very bioakkumulative*) unter REACH. Die Eigenschaften, die zur Identifizierung als besonders besorgniserregende Stoffe führen können, sind im REACH-Anhang XIII aufgelistet.

Aufgrund der geringen Abbaubarkeit der PBT- und vPvB-Stoffe bezieht sich die Besorgnis insbesondere darauf, dass Effekte durch die Anreicherung in Organismen langfristig nicht vorhergesehen werden können. Akkumulationen in Organismen sind so gut wie nicht umkehrbar und Gehalte der Stoffe in Umweltmedien sind durch eine Reduzierung der Emissionen kaum zu vermindern. Außerdem haben PBT- und vPvB-Stoffe das Potential, entlegene Gebiete fernab der Emissionsquellen zu verunreinigen.

Auch wenn Standardlabortests keine toxischen Wirkungen zeigen, können langfristig Effekte durch eine langanhaltende Exposition mit geringer Dosis auftreten, die auch aufgrund der langen Lebenszyklen bei Organismen am Ende der Nahrungskette kaum vorhersehbar sind. Langzeiteffekte können auch deshalb nicht ausgeschlossen werden, da die Gehalte der PBT- und vPvB-Stoffe in Mensch und Umwelt über langfristige Zeiträume nicht vorhergesagt werden können. Nach den Prinzipien von REACH können deshalb keine „sicheren“ Gehalte in der Umwelt abgeleitet werden (ECHA 2008b).

### 2.1 Allgemeine Ausgangsdaten

Der Kleingruppe standen die Publikationen und Internetinformationen der Landesämter von Nordrhein-Westfalen, Hessen, Bayern und Baden-Württemberg sowie des Umweltbundesamtes (UBA) zur Verfügung. Zudem konnte auf die umfangreiche Literatursammlung des Landesbetriebes Hessisches Landeslabor (LHL) zurückgegriffen werden. Eine weitere Grundlage waren die Ergebnisse des PFC-Erfahrungsaustausches von acht Bundesländern und die Auswertungen von Grundwasseruntersuchungen aus Schadensfällen, insbesondere aus Nordrhein-Westfalen, Baden-Württemberg, Bayern und Hessen, sowie von Einzelfällen anderer Bundesländer.

### 2.2 Nicht berücksichtigte Szenarien

PFC können den Menschen über mehrere Aufnahmepfade belasten. Von einer toxikologisch akzeptablen Gesamtdosis werden im Regelfall nur 10 % für das Trinkwasser als Aufnahmepfad angesetzt, die restlichen 90 % sind für andere denkbare Pfade wie z.B. die Aufnahme mit der Nahrung vorgesehen. Der Beitrag des Trinkwassers kann allerdings im Einzelfall erhöht werden, wenn entsprechende Erkenntnisse über einen größeren Anteil dieses Pfades an der Gesamtaufnahme vorliegen.

Die Bewässerung von Gemüsekulturen mit Grundwasser oder aus oberirdischen Gewässern ist ein wesentliches Element der Nahrungsproduktion in Deutschland und Europa. Hierbei kann es zu einer Anreicherung von insbesondere kurzkettigen PFC aus dem Bewässerungswasser kommen, die zu einer erhöhten Exposition des Menschen über die Nahrungskette führen kann, möglicherweise mit Überschreitungen täglich tolerierbarer Dosen (Blaine et al. 2014).

Die Akkumulation von PFC in Fischen ist in zahlreichen Studien belegt (Stahl et al. 2011, Staude und Vierke 2013, Goeritz et al. 2013, Ng und Hungerbühler 2014). Wenn PFC-haltiges Grund- oder Quellwasser das Wasser für Fischgewässer liefert, besteht in der Folge die Möglichkeit einer Exposition von Menschen beim Verzehr der darin gehaltenen Fische (LANUV NRW 2011).

So ist für PFOS ein Wert von 0,65 ng/L (EK 2012, Einzelheiten im Datenblatt zu PFOS) als Umweltqualitätsnorm für Oberflächengewässer zum Schutz der menschlichen Gesundheit im Hinblick auf den Verzehr von Fischereiprodukten am 13. September 2013 im Rahmen der neuen Umweltqualitätsnorm-(UQN-)Richtlinie in Kraft getreten (EU 2013). Auch das SCHER-Komitee der EU (*Scientific Committee on Health and Environmental Risks*) hat in seiner Stellungnahme diese fischereiwirtschaftliche Qualitätsnorm bestätigt (SCHER 2011).

Für das Grundwasser ist die fischereiwirtschaftlich begründete Qualitätsnorm nicht maßgeblich, denn nach der gültigen Methode (LAWA 2016) werden bei der Ableitung eines Geringfügigkeitsschwellenwertes die Exposition des Menschen über die Nahrungskette bei Bewässerung von Nutzpflanzen und auch die Akkumulation in Fischen aus schadstoffbelastetem Grund-/Quellwasser nicht berücksichtigt. Als humantoxikologisches Schutzziel der Geringfügigkeitsschwellen soll *„das Grundwasser überall für den menschlichen Gebrauch als Trinkwasser nutzbar“* bleiben, *„der Schutz...der menschlichen Gesundheit über Fischkonsum wird bei der Wertefestlegung nicht berücksichtigt, da für das Grundwasser diese Aspekte keine Rolle spielen.“*

Somit bedürfen die Szenarien einer Exposition über die Nutzung PFC-haltigen Grundwassers zur Bewässerung von Nutzpflanzen oder des Verzehrs von Fischen aus Gewässern, deren Grundwasserzufluss PFC in messbaren Konzentrationen enthält, einer gesonderten humantoxikologischen Bewertung. Auch bei Einhaltung des GFS-Wertes für PFOS ist bei einer Exfiltration von Grundwasser in ein Oberflächengewässer zu verhindern, dass die resultierende Gewässerimmission eine Überschreitung der UQN von 0,65 ng/L verursacht.

### 3 Parameterliste

Mit der jeweiligen CAS<sup>4</sup>-Nummer werden streng genommen nur die nicht verzweigten Verbindungen bezeichnet. De facto enthalten die technisch eingesetzten PFC nur ca. 70-80 % nicht verzweigte, daneben 20-30 % verzweigte Einzelverbindungen. Diese unterscheiden sich sowohl in den physikalisch-chemischen Eigenschaften als auch in ihrer Bioverfügbarkeit und ihrer Abbaubarkeit in der Umwelt (Benskin et al. 2010). Eine weitere Differenzierung ist jedoch angesichts der Vielzahl möglicher und auch in der Umwelt vorkommender Einzelverbindungen praktisch unmöglich. Das Analyseverfahren der DIN-Norm 38407-42 quantifiziert den Gesamtgehalt aller Isomeren der jeweiligen PFC in Wasser.

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind jeweils die undissoziierten Carbon- und Sulfonsäuren angegeben, die zum Zeitpunkt der Priorisierung (2013) analysiert wurden. In der Umwelt liegen diese Verbindungen meist als Anionen vor, da sie entweder wie die kurzkettigen PFC selbst starke Säuren sind oder mit stärkeren Basen reagieren. Dementsprechend sind auch die Ergebnisse der human- und insbesondere der ökotoxikologischen Prüfungen oft auf das jeweilige Anion bezogen.

---

<sup>4</sup> Chemical Abstracts Service; internationaler Bezeichnungsstandard für chemische Stoffe

In Abhängigkeit von der Länge ihrer Kohlenstoffkette werden PFC in kurzkettige (< 6 perfluorierte Kohlenstoffatome) und langkettige (≥ 6 perfluorierte Kohlenstoffatome) PFC unterteilt.

Tabelle 1: Für die Priorisierung betrachtete PFC

CAS-Nr.	Name	IUPAC-Name	Abkürzung
375-22-4	Perfluorbutansäure	2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorobutanoic acid	PFBA
2706-90-3	Perfluorpentansäure	2,2,3,3,4,4,5,5,5-Nonafluoropentanoic acid	PFPeA, PFPA
307-24-4	Perfluorhexansäure	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-Undecafluorohexanoic acid	PFHxA
375-85-9	Perfluorheptansäure	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-Tridecafluoroheptanoic acid	PFHpA
335-67-1	Perfluoroctansäure	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluorooctanoic acid	PFOA
375-95-1	Perfluornonansäure	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-Heptadecafluorononanoic acid	PFNA
335-76-2	Perfluordecansäure	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonadecafluorodecanoic acid	PFDA
2058-94-8	Perfluorundecansäure	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heneicosafluoro-undecanoic acid	PFUnA, PFUdA, PFUndA
307-55-1	Perfluordodecansäure	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-Tricosafluorododecanoic acid	PFDoA
72629-94-8	Perfluortridecansäure	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-Pentacosafuorotridecanoic acid	PFTrA, PFTrdA
376-06-7	Perfluortetradecansäure	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-Heptacosafuoro-tetradecanoic acid	PFTeA, PFTetA
375-73-5	Perfluorbutansulfonsäure	1,1,2,2,3,3,4,4,4-Nonafluorobutane-1-sulfonic acid	PFBS
355-46-4	Perfluorhexansulfonsäure	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-Tridecafluorohexane-1-sulfonic acid	PFHxS

<b>375-92-8</b>	<b>Perfluorheptansulfonsäure</b>	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-Pentadecafluoroheptane-1-sulfonic acid	PFHpS
<b>1763-23-1</b>	<b>Perfluoroctansulfonsäure</b>	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Heptadecafluorooctane-1-sulfonic acid	PFOS
<b>335-77-3</b>	<b>Perfluordecansulfonsäure</b>	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Henicosafuorodecane-1-sulfonic acid	PFDS, PFDeS
<b>27619-97-2; 425670-75-3 (Anion)</b>	<b>1H,1H,2H,2H-Polyfluorooctan-sulfonsäure, H4-Polyfluor-octan-sulfonsäure, Fluorotelomer-sulfonsäure 6:2 FTS</b>	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctane-1-sulfonic acid	6:2 FTSA, H4PFOS
<b>34598-33-9</b>	<b>2H,2H,3H,3H-Polyfluor-undecansäure</b>	4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-Heptadecafluoro-undecanoic acid	H4PFUnA
<b>754-91-6</b>	<b>Perfluoroctansulfonamid</b>	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Heptadecafluoro octane-1-sulfonamide	PFOSA oder FOSA
<b>1546-95-8</b>	<b>7H-Dodecafluor-heptansäure</b>	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Dodecafluoroheptanoic acid	HPFHpA
<b>27854-31-5</b>	<b>2H,2H-Polyfluor-decansäure</b>	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluoro decanoic acid	8:2 FTA, 8:2 FTCA, n-8:2 FTCA, H2PFDA
<b>757124-72-4; 414911-30-1 (Anion)</b>	<b>1H,1H,2H,2H-Polyfluor-hexan-sulfonsäure</b>	3,3,4,4,5,5,6,6,6-Nonafuorooctane-1-sulfonic acid	4:2 FTSA, H4PFHxS
<b>39108-34-4; 481071-78-7 (Anion)</b>	<b>1H,1H,2H,2H-Polyfluor-decansulfonsäure; 8:2-Fluortelomer-sulfonsäure</b>	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecane-1-sulfonic acid	8:2 FTSA, H4PFDS

Auf der Basis der in

Tabelle 1 zusammengestellten PFC wurde ausgewertet, welche PFC oberhalb der Bestimmungsgrenze im Rahmen von Grundwasseruntersuchungen gefunden wurden. Im Grundwasser werden überwiegend die kurzkettigen und die langkettigen PFC mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen gefunden. Diese Verbindungen wurden der ersten Priorität zugeordnet (siehe Tabelle 2). Sie sind, bis auf PFHpS, H4PFOS und PFOSA, in der genannten DIN 38407-42 aufgelistet und die Verfahrenskenndaten sind im Rahmen eines Validierungsringsversuchs ermittelt worden.

Tabelle 2: PFC erster Priorität, enthalten in DIN 38407-42 (ausgenommen PFHpS, H4PFOS, PFOSA)

Name	Abkürzung
Perfluorbutansäure	PFBA
Perfluorpentansäure	PFPeA, PFPA

<b>Perfluorhexansäure</b>	PFHxA
<b>Perfluorheptansäure</b>	PFHpA
<b>Perfluoroctansäure</b>	PFOA
<b>Perfluornonansäure</b>	PFNA
<b>Perfluordecansäure</b>	PFDA
<b>Perfluorbutansulfonsäure</b>	PFBS
<b>Perfluorhexansulfonsäure</b>	PFHxS
<b>Perfluorheptansulfonsäure</b>	PFHpS
<b>Perfluoroctansulfonsäure</b>	PFOS
<b>1H,1H,2H,2H-Polyfluoroctan-sulfonsäure, H4-Polyfluoroctansulfonsäure, Fluorotelomersulfonsäure 6:2 FTS</b>	6:2 FTSA, H4PFOS
<b>Perfluoroctansulfonamid</b>	PFOSA oder FOSA

In die zweite Priorität wurden die längerkettigen PFC (> 10 Kohlenstoffatome) sowie polyfluorierte Verbindungen eingestuft, die analysiert werden und auch bioakkumulieren, jedoch in den Grundwasseruntersuchungen unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. In der Tabelle 3 sind diese Verbindungen zusammengestellt. Für diese PFC war eine Ableitung von GFS-Werten vorerst nicht vorgesehen.

*Tabelle 3: PFC zweiter Priorität*

<b>Name</b>	<b>Abkürzung</b>
<b>Perfluorundecansäure</b>	PFUnA, PFUdA, PFUndA+D53
<b>Perfluordodecansäure</b>	PFDoA
<b>Perfluortridecansäure</b>	PFTTrA, PFTrdA
<b>Perfluortetradecansäure</b>	PFTeA, PFTetA
<b>Perfluordecansulfonsäure</b>	PFDS, PFDeS
<b>2H,2H,3H,3H-Perfluorundecansäure</b>	H4PFUnA
<b>7H-Dodecanfluor-heptansäure</b>	HPFHpA
<b>2H,2H-Perfluor-decansäure</b>	8:2 FTA, 8:2 FTCA, n-8:2FTCA, H2PFDA
<b>1H,1H,2H,2H-Polyfluor-hexan-sulfonsäure</b>	4:2 FTSA, H4PFHxS
<b>1H,1H,2H,2H-Polyfluor-decansulfon-säure; 8:2-Fluortelomer-sulfonsäure</b>	8:2 FTSA, H4PFDS

In Abhängigkeit vom Fortschritt der Analyseverfahren sind die Prioritäten der PFC fortzuschreiben.

## 4 Überblick über die Wirkungsdaten für die Ableitung von GFS-Werten

### 4.1 Humantoxikologische Bewertung

#### 4.1.1 Datenrecherche

Die Datenrecherche erfolgte entsprechend den Angaben in Kapitel 4.1 des Berichts zur „Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser - NSO-Heterozyklen“ des Unterausschusses „Geringfügigkeitsschwellenwerte für NSO-Heterozyklen“ des Ständigen Ausschusses „Grundwasser und Wasserversorgung“ der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA 2010).

#### 4.1.2 Allgemeiner Wirkungscharakter

Die U.S.-*Agency for Toxic Substances and Disease Registry* charakterisiert PFC (hauptsächlich gestützt auf Daten zu PFOA und PFOS) hinsichtlich ihrer Toxizität ausführlich und für den vorliegenden Bericht aktuell (ATSDR 2015). Nachstehend finden sich Auszüge aus dem entsprechenden Bericht:

Epidemiologie-Studien zeigen statistisch signifikante Zusammenhänge der Konzentrationen von PFC im Serum (besonders für PFOA und PFOS) und einer Vielzahl von auch konzentrationsabhängigen Gesundheitseffekten, wenn diese auch nicht immer über die verschiedenen Studien konsistent auftraten. Konsistent waren Assoziationen des Serumspiegels für PFOA und PFOS mit erhöhter Lipidkonzentration im Serum, erhöhter Harnsäure, reduziertem Geburtsgewicht und Modifizierungen von Biomarkern für Leberschäden. Es besteht auch der Verdacht (*equivocal evidence*) auf Kanzerogenität.

Hinsichtlich der Biomarker von möglichen Leber-Effekten zeigten sich in Arbeitsplatzstudien keine konsistenten Assoziationen zwischen Serum-Leber-Enzymen (in erster Linie Alanin-Aminotransferase - ALT, Aspartat-Aminotransferase - AST und  $\gamma$ -Glutamyltransferase - GGT) und der PFOA- oder PFOS-Konzentration im Serum. Eine Studie mit hoch PFOA-exponierten Probanden der Allgemeinbevölkerung fand signifikante Zusammenhänge zwischen PFOA- und PFOS-Serumkonzentrationen und ALT- sowie Bilirubin-Konzentrationen, wobei das Ausmaß als wahrscheinlich nicht biologisch relevant bewertet wurde. Studien mit Ratten, Mäusen und Affen haben die Leber als eines der toxikologisch empfindlichsten Zielorgane identifiziert. Die Daten zum Menschen sind dagegen nicht so aussagekräftig, wobei die PFOA- und PFOS-Serumkonzentrationen hier deutlich niedriger lagen als die, die in den Versuchstieren zu den Effekten führten.

Viele der in Versuchstieren beobachteten adversen Gesundheitseffekte werden der Fähigkeit der PFC zugeschrieben, den Peroxisomen-Proliferator-aktivierten Rezeptor  $\alpha$  (PPAR $\alpha$ ) zu aktivieren. PPAR $\alpha$  reguliert einige physiologische Prozesse, unter anderem auch die Fettsäure-Oxidation in der Leber; ihm wird auch ein Einfluss auf Reproduktion und Entwicklung zugeschrieben (Abbott 2009) und er wird mit der Tumorinduktion in der Leber von Nagetieren durch nicht-gentoxische Karzinogene in Verbindung gebracht (Klaunig et al. 2003). Es wurden Speziesunterschiede in der Reaktion auf PPAR $\alpha$ -Agonisten gefunden: Ratten und Mäuse sind die empfindlichsten Arten, Kaninchen, nicht menschliche Primaten und der Mensch dagegen sind weniger empfindlich. Erklärungen könnten z. B. Unterschiede in der Induzierbarkeit von PPAR $\alpha$  durch die Exposition gegen einen Peroxisomenproliferator oder Unterschiede in einer gewebespezifischen Expression von PPAR $\alpha$  sein. Nach der Aktivierung des Rezeptors in Nagetieren beginnt, hauptsächlich - aber nicht nur - in der Leber, eine charakteristische Folge von morphologischen und biochemischen Ereignissen. Dies schließt eine hepatozelluläre Hypertrophie durch die Zunahme von Zahl und Größe der Peroxisomen, eine starke Zunahme der peroxisomalen  $\beta$ -Oxidation von Fettsäuren, eine erhöhte CYP450-vermittelte  $\omega$ -Hydroxylierung von Laurinsäure sowie Modifizierungen im Lipid-Metabolismus ein. Studien mit PPAR $\alpha$ -Null-Mäusen zeigten allerdings auch von PPAR $\alpha$  unabhängige Mechanismen der PFOA- und PFOS-Toxizität einschließlich ihrer Lebertoxizität (Hepatomegalie in Mäusen vom Wildtyp und PPAR $\alpha$ -Null-Mäuse im gleichen Ausmaß, wobei eine

Aktivitätserhöhung der Acyl-Coenzym A-Oxidase in den PPAR $\alpha$ -Null-Mäusen fehlte). In einer Erhöhung des absoluten Lebergewichts resultierte auch eine PFOA-Exposition von Affen, zum Teil assoziiert mit einer signifikanten mitochondrialen, nicht aber mit einer peroxisomalen Proliferation.

Eine Erhöhung des Lebergewichts (und der Parameter der Fettsäure- $\beta$ -Oxidation) zeigte sich allgemein verstärkt bis zu einer PFC-Kettenlänge von ungefähr zehn Kohlenstoffatomen. Eine signifikante peroxisomale Aktivität scheint eine Kohlenstoffkettenlänge von größer sieben zu erfordern, wobei eine Erhöhung über das Kontrollniveau hinaus schon bei einer Kettenlänge von vier Kohlenstoffatomen berichtet wurde. Es zeigte sich auch, dass die unterschiedliche Aktivität selbst nicht direkt mit der Kohlenstoffkettenlänge verbunden ist, wohl aber mit einer unterschiedlichen Akkumulation in der Leber.

Wie zu PFOA und PFOS wurden auch zu PFDA in Mäusen Effekte hinsichtlich einer Zunahme der fötalen Mortalität beobachtet (Harris und Birnbaum, 1989). Im Gegensatz dazu zeigte die orale Exposition von PFBA oder PFHxS keine Wirkung auf das Überleben oder das Körpergewicht von Nachkommen. Eine reduzierte spontane Aktivität von Mäusen, gefolgt von einer erhöhten Aktivität, wurde wiederum beobachtet, wenn sie bis zum 10. postnatalen Tag gegenüber PFHxS exponiert waren; keine derartigen Effekte zeigten gegenüber PFDA vergleichbar exponierte Mäuse.

Studien zur Immunotoxizität von PFC in Ratten und Mäusen weisen auf eine deutlich höhere Empfindlichkeit der Mäuse im Vergleich zu den Ratten hin. Die durch PFOA und PFOS in adulten Mäusen induzierten immunologischen Veränderungen waren durch Thymus- und Milz-Atrophie, phänotypische Veränderungen der Thymus- und Milzzellen und Beeinträchtigung der Reaktion auf sogenannte T-abhängige Antigene charakterisiert.

PFOA induziert wie viele andere PPAR $\alpha$ -Agonisten in Ratten Hepato- und Leydig-Zelladenome sowie Adenome der Azinuszellen der Bauchspeicheldrüse. Nach einer umfassenden Würdigung der Literatur wurde geschlussfolgert, dass der Mensch, obwohl er PPAR $\alpha$  in genügender Menge für eine hypolipidische Reaktion auf therapeutische Arzneimittel besitzt, sich (wegen Unterschieden bei Genpromotoren, Rezeptoraktivität und -dichte) hinsichtlich der Reaktion seiner Leber gegenüber PPAR $\alpha$ -Agonisten qualitativ und quantitativ ausreichend von Ratten unterscheidet, so dass für die Lebertumore in Tieren und im Menschen wahrscheinlich ein unterschiedlicher Wirkmechanismus anzunehmen ist. Für die ATSDR (2015) bleiben wegen ungenügender Daten jedoch Unsicherheiten, ob der Wirkmechanismus der PPAR $\alpha$ -Agonisten für eine Risikobewertung auf den Menschen übertragbar ist oder nicht.

#### 4.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Für sieben der 13 PFC erster Priorität war die Datenlage ausreichend, um einen Leitwert nach den Kriterien der Trinkwasserverordnung abzuleiten. Die Bewertung von Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) muss aber als grenzwertig angesehen werden. Ihr liegt nicht eine 90-Tages-Studie als übliches Mindestkriterium zugrunde, sondern eine Studie mit nur 42 Tagen Expositionszeit. Der Faktor für die Extrapolation auf Lebenszeit wurde daher auf 15 erhöht. Eine parallel durchgeführte Betrachtung zu einem gesundheitlichen Orientierungswert (GOW, Grummt et al. 2013, UBA 2003) kommt für PFHxS zu dem gleichen Ergebnis von 0,1  $\mu\text{g/L}$ . Im Sinne eines Grenzfalles kann dieses Bewertungsergebnis daher, und besonders vor dem Hintergrund des Bedarfs, für einen Bewertungsmaßstab als Leitwert noch akzeptiert werden.

Der niedrigste Wert ergibt sich für Perfluorononansäure (PFNA) mit 60  $\text{ng/L}$ . In diesen ist allerdings wegen des reproduktionstoxischen (Einstufung Repr. 1B) und vermutlich krebserzeugenden Potentials (Einstufung Carc. 2) ein besonderer Sicherheitsfaktor von zehn eingerechnet. Als bisher höchster Wert ergibt sich 10  $\mu\text{g/L}$  für Perfluorbutansäure (PFBA), der damit etwas höher liegt als der bisher vom UBA genannte Wert (7  $\mu\text{g/L}$ , UBA 2011). Die verschiedenen Werte zu den einzelnen Verbindungen (Tabelle 4, Kap. 5.1) scheinen darüber hinaus in einer vernünftigen Relation zueinander zu stehen.

## 4.2 Ökotoxikologische Bewertung

### 4.2.1 Datenrecherche

Für die ökotoxikologische Bewertung wurden Daten zur toxischen Wirkung auf die einzelnen trophischen Ebenen der Gewässerlebensgemeinschaft aus folgenden Quellen systematisch recherchiert und erfasst:

- Datenbanken mit Einträgen zur Ökotoxizität: ECOTOX (U.S. EPA), ETOX (Umweltbundesamt), HSDB
- Registrierungs dossiers bei der Europäischen Chemikalienagentur ECHA
- Literatursammlung des LHL (s. Abschn. 2.1)
- Einzelne, teils sehr aktuelle Studien sowie umfangreichere spezielle „Reports“ und „Reviews“
- Aktuelle experimentelle Daten des Bayerischen Landesamtes für Umwelt aus einem Projekt zur Bewertung flussgebietsspezifischer Schadstoffe im Kontext der Wasserrahmenrichtlinie (BayLfU 2015a)

### 4.2.2 Ausschluss nicht valider Daten

Zur Ableitung einer *Predicted No-effect Concentration* (PNEC) sind nach den europäischen Richtlinien (ECHA 2008a, TGD 2011) Mindestqualitätskriterien einzuhalten. Diese werden nach Klimisch et al. (1997) bewertet: Studien oder Daten aus der Literatur, über die nur unzureichende experimentelle Details bekannt sind und die nur in Sekundärliteratur oder in *Abstracts* aufgeführt sind (Validität 4: Vertrauenswürdigkeit nicht bestimmbar), sind im Regelfall für eine belastbare GFS-Wert-Ableitung nicht brauchbar. Das Gleiche gilt für Studien, deren Dokumentation ungenügend für die Beurteilung ist und die einem Expertenurteil nicht standhalten, z.B. wegen Nichteinhaltung von Bestimmungen einer Testmethode bzw. -norm (Validität 3: nicht vertrauenswürdig).

Soweit erforderlich und möglich, wurden die recherchierten Daten anhand der Originalstudien auf ihre Vertrauenswürdigkeit und damit auch Validität geprüft. Bei offensichtlichen Verstößen gegen die Bestimmungen einer verwendeten Testmethode oder auch bei begründeten Zweifeln an der korrekten Durchführung einer Studie wurden die damit erzielten Ergebnisse für die PNEC-Ableitung nicht berücksichtigt.

Insbesondere die kürzerkettigen perfluorierten Alkylsulfonsäuren sind starke Säuren, die bei den eingesetzten Testkonzentrationen pH-Werte bis zu < 2 verursachen können. Um eine darauf zurückzuführende rein säurebedingte Mortalität bzw. schädigende Effekte in den ökotoxikologischen Wirkungstests zu eliminieren, sehen alle gängigen Testvorschriften gegebenenfalls eine pH-Anpassung vor, z.B. mittels NaOH-Zugabe. Alle Publikationen ökotoxikologischer Untersuchungen zu den hier betrachteten PFC wurden daraufhin geprüft. Einige Veröffentlichungen enthalten keine Aussagen darüber, ob eine solche pH-Anpassung durchgeführt wurde bzw. über die Höhe der pH-Werte im Versuch. Die zugehörigen Testergebnisse sind deshalb nicht aussagekräftig und wurden nicht berücksichtigt. In Einzelfällen konnten entsprechende Informationen von den Autoren oder aus *Supporting informations* erhalten werden; bei Einhaltung geeigneter pH-Werte wurden die Ergebnisse dieser Publikationen als valide angesehen.

### 4.2.3 Ableitung von PNEC-Werten zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaft

Mit Ausnahme von PFOS und PFOA, für die im Rahmen der europäischen bzw. internationalen Chemikalienbewertung bereits offizielle PNEC-Werte zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaft zur Verfügung stehen, wurden die PNEC-Werte für die restlichen PFC der ersten Priorität nach den Regeln in TGD (2011) abgeleitet. Da für eine Anwendung der statistischen SSD-Methode („species sensitivity distribution“) jeweils nicht genügend Wirkungsdaten zur Verfügung standen, musste in jedem Fall nach der *assessment factor method* (TGD, Abschnitt 3.3.1.1) vorgegangen werden.

Die Beurteilung, ob ein Testergebnis als *long-term result* gewertet werden konnte, richtete sich grundsätzlich nach den Zuordnungen für die *OECD Guidelines for Testing of Chemicals* im TGD (Appendix 1, A1.3.2.10). In einzelnen Fällen, die keiner *OECD Guideline* zugeordnet werden konnten, weil z.B. nach einer vergleichbaren Methode einer anderen Organisation wie z.B. der US-EPA getestet wurde, wurde ein Testergebnis dann als chronisch gewertet, wenn die Testbedingungen, insbesondere die Testdauer, als gleichwertig zu einer entsprechenden OECD Guideline angesehen werden konnten.

Bei den Tests auf Wirkungen bei Fischen wurden in den letzten Jahren nicht zuletzt aus Gründen des Tierschutzes mehrere Prüfrichtlinien für Kurzzeittests herausgegeben wie beispielsweise der *Fish Short Term Reproduction Assay* (Guideline 229, OECD 2012), der *Fish Sexual Development Test* (Guideline 234, OECD 2011), der *Fish Embryo Acute Toxicity (FET) Test* (Guideline 236, OECD 2013) und vor allem der sog. Fischei-Test nach DIN EN ISO 15088-T6, die alle im TGD (2011) noch keine ausdrückliche Berücksichtigung gefunden haben bzw. finden konnten. Mit diesen Tests können zwar Wirkungen auf frühe Entwicklungsstadien von Fischen festgestellt werden, wie sie bis dato nur mit den chronischen Langzeittests erfasst wurden, ihre Ergebnisse wurden aber, sofern im Einzelfall verfügbar, nur ergänzend für die PNEC-Ableitung herangezogen. Gerade bei Stoffen mit oberflächenaktiven Eigenschaften wie den PFC ist zu bedenken, dass spezifische Schädigungen auf adulte Fische wie eine u.U. erhebliche Beeinträchtigung der Kiemenfunktion durch Senkung der Oberflächenspannung des Wassers in sehr frühen Entwicklungsstadien nicht bzw. nicht ausreichend erfasst werden können. Konkret deutlich wird dies z.B. für PFPeA, für die im Fischei-Test bis 4.000 mg/L keine Wirkung festgestellt werden konnte (BayLfU 2015a), während die LC<sub>50</sub> im Adulttest nach OECD 203 mit 32 mg/L (Hoke et al. 2012) einen um mehr als den Faktor 100 niedrigeren Wert aufweist.

#### 4.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Von den 13 PFC der ersten Priorität lagen für PFOA mit 570 µg/L (OECD 2008) und für PFOS mit 0,23 µg/L (EU 2011) bereits PNEC-Werte aus offiziellen *Risk Assessments* vor. Für acht weitere Stoffe konnte jeweils eine PNEC zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaft nach TGD (2011) abgeleitet werden. Bei zwei dieser Stoffe, PFHxA und H4PFOS, sind die Daten zur chronischen Wirkung auf die drei Trophieebenen vollständig, so dass der erforderliche minimale Sicherheitsfaktor 10 zur Ableitung der PNEC ausgehend vom niedrigsten zu berücksichtigenden Wirkwert angewendet werden konnte. Bei den weiteren Stoffen war in keinem Fall ein höherer Sicherheitsfaktor als 100 erforderlich. Für PFHpA, PFHpS sowie für PFOSA konnte dagegen keine PNEC abgeleitet werden, da Daten zur Wirkung entweder für eine Trophieebene (Fische) oder im Falle von PFOSA vollständig fehlten.

In der Gesamtschau lässt sich feststellen, dass die Werte für die PNEC sowohl bei den perfluorierten Carbonsäuren als auch bei den perfluorierten Sulfonsäuren mit einer Ausnahme (PFPeA) mit zunehmender Kettenlänge abnehmen, die Toxizität in diese Richtung also erwartungsgemäß zunimmt.

### 4.3 Vergleich der Ergebnisse humantoxikologischer und ökotoxikologischer Bewertungen

Für die PFC mit abgeleiteten GFS-Werten erweist sich das Schutzgut aquatische Lebensgemeinschaft weniger empfindlich als das Schutzgut Trinkwasser. Nach den bisherigen Erfahrungen mit der Ableitung von GFS-Werten für andere Stoffe treten ökotoxische Wirkungen oftmals bei niedrigeren Konzentrationen auf als humantoxische Wirkungen (LAWA 2004, 2011, 2015).

## 5 Empfehlungen für GFS-Werte

### 5.1 Einzelwerte

Für die PFC der ersten Priorität werden die in Tabelle 4 aufgelisteten GFS-Werte vorgeschlagen. Bei der Verwendung dieser Werte sind die in Anhang 9.1 enthaltenen einzelnen ausführlichen Begründungen zu beachten.

Bei Stoffen, für die keine ausreichenden Daten für eine humantoxikologische Bewertung vorlagen, wurde entsprechend der Vorgehensweise bei der GFS-Ableitung von NSO-Heterozyklen (LAWA 2010, Kapitel 4.4) hilfsweise zur Absicherung des Schutzgutes „Trinkwasser-Ressource“ das vom Umweltbundesamt für die Bewertung von humantoxikologisch nur teil- oder nicht bewertbaren Stoffen entwickelte GOW-Konzept angewendet (Dieter 2003, UBA 2003). Da ein GOW definitionsgemäß die Obergrenze des gesundheitlichen Vorsorgebereichs sein soll, wird angenommen, dass eine ökotoxikologisch begründete GFS bei oder unterhalb des GOW das Grundwasser als Trinkwasser-Ressource ebenfalls ausreichend schützt. Für die hier betrachteten PFC zeigt sich allerdings durchgängig eine zum Teil deutlich höhere humantoxikologische als ökotoxikologische Wirkpotenz, so dass in keinem Fall ein ökotoxikologisch begründeter, jedoch über einem GOW liegender Wert als humantoxikologisch ausreichend abgesicherter GFS-Wert ausgewiesen werden konnte.

*Tabelle 4: GFS für PFC der ersten Priorität (Begründung zur Prioritätensetzung siehe Kapitel 3, zum Verständnis der GOW wird auf die Ausführungen in LAWA 2010, Kapitel 4.4 verwiesen)*

Lfd. Nr.	Name, Abkürzung (CAS-Nr.)	GFS [ $\mu\text{g/L}$ ]	Basis [ $\mu\text{g/L}$ ]	
			Humantox.	Ökotox.
1	Perfluorbutansäure, PFBA (375-22-4)	<b>10</b>	10	1.260
2	Perfluorpentansäure, PFPeA (2706-90-3)	-	- (GOW: 3,0)	320
3	Perfluorhexansäure, PFHxA (307-24-4)	<b>6</b>	6	1.000
4	Perfluorheptansäure, PFHpA (375-85-9)	-	- (GOW: 0,3)	-
5	Perfluoroktansäure, PFOA (335-67-1)	<b>0,1</b>	0,1	570
6	Perfluorononansäure, PFNA (375-95-1)	<b>0,06</b>	0,06	8
7	Perfluordecansäure, PFDA (335-76-2)	-	- (GOW: 0,1)	10
8	Perfluorbutansulfonsäure, PFBS (375-73-5)	<b>6</b>	6	3.700
9	Perfluorhexansulfonsäure, PFHxS (355-46-4)	<b>0,1</b>	0,1	250
10	Perfluorheptansulfonsäure, PFHpS (375-92-8)	-	- (GOW: 0,3)	-
11	Perfluoroktansulfonsäure, PFOS (1763-23-1)	<b>0,1</b>	0,1	0,23
12	H4-Polyfluorooctansulfonsäure, H4PFOS (27619-97-2)	-	- (GOW: 0,1)	870
13	Perfluorooctansulfonamid, PFOSA (754-91-6)	-	- (GOW: 0,1)	-

Die Kommission Human-Biomonitoring des Umweltbundesamtes hat HBM-I-Werte in Höhe von 2 ng PFOA/mL Blutplasma und 5 ng PFOS/mL Blutplasma festgelegt (HBM 2016). Ein Human-Biomonitoring berücksichtigt die tatsächliche Exposition über alle Zufuhrpfade und ist damit realitätsnäher als die Betrachtung eines einzelnen Zufuhrpfades (z. B. Trinkwasser). Es ist daher für die Bewertung der Gesamtexposition des Menschen das vorzuziehende Instrument, dem gegebenenfalls für Maßnahmenentscheidungen allerdings die Zuordnung zu einzelnen Pfaden noch folgen muss. Ist die Möglichkeit eines Human-Biomonitorings gegeben, gilt selbstverständlich der HBM I-Wert als Vergleichsmaßstab.

Das Umweltbundesamt bezieht sich nach Anhörung der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit in seiner „Fortschreibung der vorläufigen Bewertung von per- und polyfluorier-

ten Chemikalien (PFC) im Trinkwasser“ (UBA 2017) auf die hier zur Humantoxikologie vorliegenden Bewertungen und Ergebnisse.

## 5.2 Gruppenbildung und Stoffsummen

Voraussetzung für eine angemessene Zusammenfassung von PFC in Gruppen ist ein gleicher Wirkmechanismus. Für PFC ist dazu noch wenig bekannt. Hinweise geben die Übersichtsarbeiten von Stahl et al. (2011), Borg und Håkansson (2012), der *Danish EPA* (2013) und der ATSDR (2015).

Danach und wie unter Kapitel 4.1.2 ausführlicher dargestellt, werden PFC wegen ihrer Strukturanalogie zu endogenen Fettsäuren über eine reversible Bindung an Albumin im Blut transportiert und sind auch Liganden des Peroxisomen-Proliferator-aktivierten Rezeptors Alpha (PPAR- $\alpha$ ) des Zellkerns. Die Bindung an PPAR- $\alpha$  führt zur Proliferation von Peroxisomen und in der Folge zum Katabolismus von Fettsäuren, besonders in der Leber als dem Hauptorgan für die Lagerung und Mobilisierung von Lipiden. Derartige „Peroxisomenproliferatoren“ verursachen hepatozelluläre Hypertrophie und ein erhöhtes Lebergewicht.

Studien zur Reproduktions-/Entwicklungstoxizität haben allerdings gezeigt, dass eine neonatale Mortalität in Mäusen nach einer In-utero-Exposition gegen Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluornovansäure (PFNA) von PPAR- $\alpha$  abhängig, gegen PFOS aber von PPAR- $\alpha$  unabhängig war. Für diesen Endpunkt scheint zumindest ein nicht auf PPAR- $\alpha$  bezogener Mechanismus mit beteiligt zu sein. Außerdem sind durch PFC die Aktivierungen anderer Kernrezeptoren als PPAR- $\alpha$  gezeigt worden, wie des „Constitutive androstane Rezeptors“ (CAR) und des „Pregnan-X-Rezeptors“ (PXR).

Die Lebertoxizität und die Stärke einer Induktion von Peroxisomenproliferation in Ratten (wobei Nager empfindlicher auf Peroxisomenproliferatoren reagieren als Menschen) hängen zudem von der Kohlenstoffkettenlänge ab. Für eine ähnliche Zunahme der Aktivität der hepatischen Acyl-Coenzym-A-Oxidase als Maß der Proliferation waren ungefähr 50-mal höhere Dosen an Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) erforderlich als an Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS).

Es gibt heute noch keine wissenschaftlich schlüssige Methode für die humantoxikologische Bewertung von Mehrstoffbelastungen. Auf das Schutzgut menschliche Gesundheit bezogen, gibt die TRGS 402 für Arbeitsplatzexpositionen eine praktische Anleitung (BAuA 2014). Sie sieht vor, bei mehreren gleichzeitig auftretenden Stoffen aus Messwerten und Bewertungsmaßstäben einzelner Stoffe, Stoffindizes I gemäß

$$I = \frac{C}{BM} \quad \text{mit } C = \text{gemessene Konzentration und } BM = \text{Bewertungsmaßstab}$$

zu bilden und diese, im vorliegenden Fall mit den humantoxikologisch begründeten  $GFS_h$  als BM, zu einem Bewertungsindex BI zu summieren:

$$BI_{GFS_h} = \sum I_i = \frac{C_1}{GFS_{h1}} + \frac{C_2}{GFS_{h2}} + \frac{C_3}{GFS_{h3}} + \dots$$

Ist der Bewertungsindex BI > 1, gilt der Bewertungsmaßstab für die Summe als überschritten. Im vorliegenden Zusammenhang sollen nur Konzentrationen größer oder gleich der Bestimmungsgrenze berücksichtigt werden.

Dieses rein pragmatische Vorgehen gilt für das Schutzgut menschliche Gesundheit und für GFS-Werte nur, soweit sie allein humantoxikologisch begründet sind. GOW sind aufgrund ihres besonderen Charakters (Kapitel 5.3) nicht einzubeziehen.

### 5.3 Unsicherheitsanalyse

Von den sieben PFC, für die Werte analog der Trinkwasserverordnung abgeleitet werden konnten, lag nur für eine Substanz für die Schlüsselstudie der Mindestdatensatz einer (subchronischen) 90-Tages-Studie vor. Ansonsten waren die Schlüsselstudien mit mindestens doppelt so langer Expositionszeit, zweimal über zwei Jahre, durchgeführt worden und zweimal lag eine 2-Generationen-Studie vor. Insofern können diese Ableitungen als ausreichend sicher angesehen werden. Als kritisch muss die Datenbasis zu PFHxS angesehen werden, da hier die Expositionszeit mit 42 Tagen unter dem geforderten subchronischen Test (90 Tage) lag. Da die GOW-Betrachtung das Bewertungsergebnis stützt, erscheint hier eine Risikounterschätzung aber wenig wahrscheinlich.

Verschiedene andere Bewertungen sehen besondere Sicherheitsfaktoren wegen fehlender z. B. entwicklungstoxikologischer und/oder immuntoxikologischer Daten vor. Dies ist bei einer Bewertung analog der Trinkwasserverordnung nicht vorgesehen, wodurch die Möglichkeit einer Risikounterschätzung gegeben sein kann. Bezogen auf die PPAR $\alpha$ -agonistische Wirkung der PFC reagiert der Mensch weniger empfindlich als Ratte und Maus. Affen, die ebenfalls weniger empfindlich auf PPAR $\alpha$ -Agonisten reagieren, wären hier ein passenderes Modell für den Menschen (ATSDR 2015). Die Ableitung humantoxikologisch begründeter Werte analog der Trinkwasserverordnung von Nager-Daten könnte daher zu vorsichtigeren Werten führen.

GOW werden mangels sonstiger geeigneter Daten über Evidenzkriterien (z. B. gentoxisch ja oder nein) und Erfahrungswissen für ihre Höhe begründet (Grummt et al. 2013). Sie stellen insoweit semiquantitative Bewertungsergebnisse dar, die zwar besondere Unsicherheiten enthalten, im Grundsatz aber als protektiv anzusehen sind. GOW werden daher grundsätzlich nicht für möglicherweise maßnahmenbewehrte allgemein gültige Situationen oder Szenarien abgeleitet, sondern für Einzelfälle, in denen ihr Charakter, die besonderen Rahmenbedingungen des Falles und möglicherweise weitere Beurteilungskriterien berücksichtigt werden müssen. Im vorliegenden Kontext werden GOW als Plausibilitätskriterium zur Beurteilung der humantoxikologischen Relevanz allein ökotoxikologisch begründeter GFS-Werte verwendet. Aus diesem Grunde sollen für die Bewertung des Vorkommens mehrerer PFC nach der Additionsregel die GOW nicht mit einbezogen werden.

## 6 Analytik

Aufgrund der polaren hydrophilen funktionellen Gruppe der PFC erfolgt die Analytik mittels LC-MS/MS. Es besteht jedoch prinzipiell auch die Möglichkeit, PFC nach entsprechender Derivatisierung mittels GC-MS/MS zu bestimmen, was aber einen deutlich größeren Aufwand bei der Probenvorbereitung erfordert.

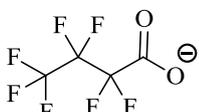
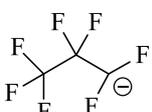
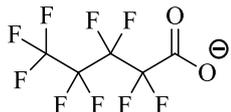
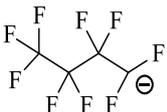
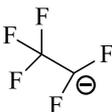
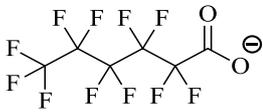
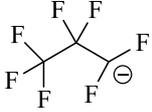
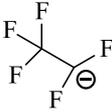
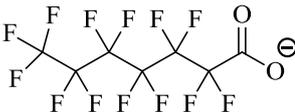
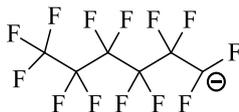
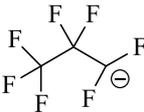
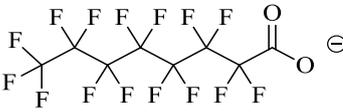
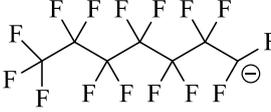
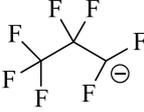
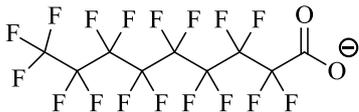
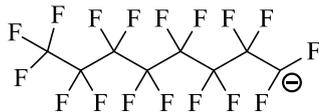
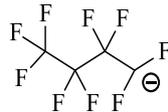
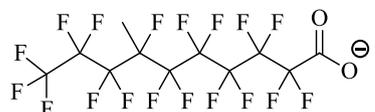
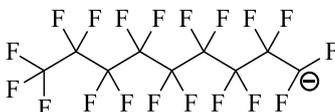
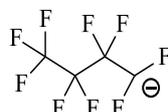
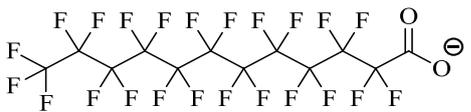
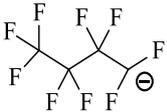
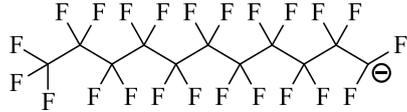
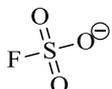
In der Regel erfolgt die Quantifizierung der PFC bei der LC-MS/MS-Analytik durch die Methode des internen Standards ( $^{13}\text{C}$ -markierte interne Standards). Die Verwendung isotoopenmarkierter Standards ist erforderlich, um Einflüsse der Probenmatrix, die je nach Analyt und Matrix zu einer Signalverstärkung oder einer Signalunterdrückung führen können, auf das Messergebnis zu minimieren. Es wäre daher wünschenswert, für jeden Zielanalyten einen korrespondierenden  $^{13}\text{C}$ -markierten internen Standard einsetzen zu können, um alle Matrixeinflüsse weitestgehend ausgleichen zu können. Jedoch sind derzeit für zahlreiche Zielanalyten, die von den Laboren in wässrigen und festen Matrices untersucht werden, keine  $^{13}\text{C}$ -markierten Standards kommerziell erhältlich, so dass die Quantifizierung in der Regel – und wenn vorhanden – über das nächst höhere oder niedrigere Homologe<sup>5</sup> erfolgt, für welches ein  $^{13}\text{C}$ -markierter interner Standard verfügbar ist.

---

<sup>5</sup> Bezogen auf die Kettenlänge

Diese oftmals notwendige Vorgehensweise kann substanzabhängig im Einzelfall zu unbefriedigenden Wiederfindungen und/oder zu hohen Messunsicherheiten führen, was die Interpretation der Ergebnisse erschwert.

Bei der Analytik mittels LC-MS/MS dient das Produkt-Ion mit der höchsten Signalintensität (Produkt-Ion 1) in der Regel zur Quantifizierung, sofern mehrere Produkt-Ionen entstehen. Das Produkt-Ion mit der nächsthöheren Signalintensität (Produkt-Ion 2) dient zumeist der Absicherung (siehe Abbildung 1).

Quantifizierung		Absicherung		
Vorläufer-Ion [Da]	Produkt-Ion 1 [Da]	Produkt-Ion 2 [Da]		
<b>Perfluorbutansäure (PFBA)</b> 	213		169	-----
<b>Perfluorpentansäure (PFPeA)</b> 	263		219	
<b>Perfluorhexansäure (PFHxA)</b> 	313		169	
<b>Perfluorheptansäure (PFHpA)</b> 	363		319	
<b>Perfluoroctansäure (PFOA)</b> 	413		369	
<b>Perfluornonansäure (PFNA)</b> 	463		419	
<b>Perfluordecansäure (PFDA)</b> 	513		469	
<b>Perfluordecansäure (PFDoA)</b> 	613		219	
<b>Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)</b> 	299		80	

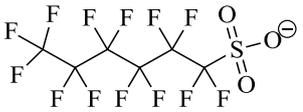
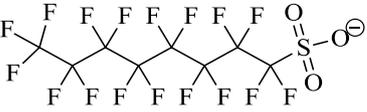
<b>Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)</b> 399 	80	99
<b>Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)</b> 499 	80	99

Abbildung 1: Vorläufer- und Produkt-Ionen ausgewählter Perfluoralkylcarbonsäuren und Perfluorsulfonsäuren (Falk 2015)

Problematisch wird die Quantifizierung bei PFC, die, wie die Perfluorbutansäure, nur einen Massenübergang besitzen, da die Absicherung des Messergebnisses über das Produkt-Ion 2 nicht erfolgen kann. Daher sind Laboratorien dazu übergegangen, beispielsweise die Perfluorbutansäure (vgl. Abbildung 1) in ihren Analysenberichten nicht mehr anzugeben oder das Ergebnis als „qualitativ“ zu kennzeichnen.

In Deutschland existiert für wässrige Matrices (DIN 38407-42) eine DIN-Norm. Diese Norm beinhaltet 10 perfluorierte Verbindungen (siehe auch Abbildung 1), für die im Rahmen eines Validierungsringversuches Validierungskenndaten erhoben wurden. Es ist jedoch evident, dass mehr als 800 poly- und perfluorierte Alkylsubstanzen hergestellt werden, respektive wurden, die teilweise in die Umwelt freigesetzt werden bzw. wurden.

Dadurch ergibt sich je nach Auftrags- oder Aufgabenstellung der Labore die Notwendigkeit, für wässrige Matrices Analyten zu quantifizieren, für die bislang keine Validierungskenndaten – zumindest nicht im Rahmen von Validierungsringversuchen – existieren.

Neben differierenden Kettenlängen (z.B. von C4 bis C12; vgl. Abbildung 1) unterscheiden sich die Substanzen auch in ihren funktionellen Gruppen und damit in ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften erheblich voneinander. Die Etablierung einer Multimethode für die Bestimmung von PFC – wie es sie z.B. für Pestizidanalytik gibt – erscheint zumindest zum gegenwärtigen Zeitpunkt auch vor dem Hintergrund derzeit fehlender <sup>13</sup>C-markierter interner Standards nicht möglich.

## 7 Ausblick

Einige PFC zeigten in Labortests mit Säugerzellen endokrine Wirkungen. Versuche mit Fischen ergaben ebenfalls Hinweise auf solche Wirkungen. Rosenmai et al. (2014) zeigten auf, dass kurzkettige perfluorierte Alkylsäuren im Gegensatz zu den langkettigen nicht wirksam sind. Diesbezügliche Untersuchungen werden in den Datenblättern referiert, die Ergebnisse können aber nach derzeitigem Forschungsstand nicht im Sinne eines NOAEL quantifiziert werden; sie finden deshalb (noch?) keinen Eingang in die Ableitung humantoxikologisch begründeter GFS-Werte.

Mit der Beobachtung von Fehlbildungen oder anderen gravierenden reproduktionstoxischen Wirkungen an Embryos aquatischer Lebewesen können entsprechend wirkende Substanzen in Screening-Tests wie z.B. dem Fischeitest am Zebrafisch (DIN EN ISO 15088) oder dem chronischen Test an Krallenfröschen (OECD 2009) frühzeitig erkannt werden mit dem Ziel, Untersuchungen an Säugetieren zu reduzieren (Selderslaghs et al. 2012, Beekhuijzen et al. 2015). Auch solche Ergebnisse können mangels NOAEL derzeit noch nicht zur humantoxikologischen Werteableitung verwendet werden.

Nach der Benennung von 13 prioritären PFC war die Ableitung von Geringfügigkeitsschwellen nur für sieben dieser Stoffe möglich. Für die übrigen fehlten meist humantoxikologische Daten, für drei war

auch die ökotoxikologische Ableitung einer PNEC nicht möglich. Es wäre wünschenswert, die bestehenden Datenlücken durch zusätzliche geeignete Tests bzw. wissenschaftliche Studien in absehbarer Zeit zu schließen.

Neben den perfluorierten Stoffen werden von der Industrie zunehmend teilweise fluorierte Stoffe eingesetzt. Dazu gehören analoge Alkan- und Alkansulfonsäuren und auch Stoffgruppen, in denen die Carbon- oder Sulfonsäuregruppe durch eine andere polare funktionelle Gruppe ersetzt wurden, beispielsweise polyfluorierte Alkohole (sogenannte Telomeralkohole), Acrylate, Methacrylate, Sulfonamide, Phosphate, Phosphonate, Phosphine, Stearate oder Silane, zum Teil auch kombiniert oder durch Ether-Bindungen verknüpft (Environ 2014; Wang et al. 2013, 2015; Taxvig et al. 2014; UNEP 2012). Bei diesen Stoffen handelt es sich allerdings auch um sog. Vorläufersubstanzen, die in der Umwelt und auch im Stoffwechsel zu (oft kürzerkettigen) perfluorierten Alkylsäuren und Alkylsulfonsäuren transformiert werden (Jahnke und Berger 2009; Butt et al. 2014) (Referenz: ECHA 2016-Support Dokument für PFOA-Beschränkung). H4PFOS wird durch sehr langsame Desulfonierung und anschließender Oxidation überwiegend zu PFPeA und PFHxA (Wang et al. 2011) abgebaut.

Diese Verbindungen sind zwar meist weniger bioakkumulierend, sie selbst bzw. ihre Transformationsprodukte sind aber auch kaum weniger persistent als die perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren und wurden auch bereits in oberirdischen Gewässern, Sedimenten oder im Grundwasser nachgewiesen (Munoz et al. 2015), in Deutschland beispielsweise das als Emulgatorersatz für PFOA eingesetzte Ammonium-4,8-dioxa-3H-perfluorononanoat (ADONA) oder auch 2,3,3,3-Tetrafluor-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluorpropoxy)propansäure (HFPO-DA) (BayLfU 2015b; Heydebreck et al. 2015a,b). Derzeit bestimmen noch die begrenzten analytischen Möglichkeiten und die Verfügbarkeit analytischer Standards, ob und welche der Ersatzstoffe gemessen werden können (Jahnke und Berger 2009; Backe et al. 2013). Die bisher abgeleiteten GFS-Werte behalten ihre Bedeutung, auch wenn die direkte Verwendung dieser Stoffe endgültig eingestellt werden sollte. Darüber hinaus ist bereits absehbar, dass zukünftig die Erfassung und Bewertung weiterer poly- und perfluorierter Chemikalien notwendig sein wird.

## 8 Quellen- und Literaturverzeichnis

Abbott, B.D. (2009): Review of the expression of peroxisome proliferator-activated receptors alpha (PPAR alpha), beta (PPAR beta), and gamma (PPAR gamma) in rodent and human development. *Reprod. Toxicol.* 27, 246-257

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2015): Toxicological Profile for Perfluoroalkyls, Draft for Public Comment, <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp200.pdf>

Backe, W.J., Day, T.C., Field, J.A. (2013): Zwitterionic, Cationic, and Anionic Fluorinated Chemicals in Aqueous Film Forming Foam Formulations and Groundwater from U.S. Military Bases by Nonaqueous Large-Volume Injection HPLC-MS/MS. *Environ. Sci. Technol.* 47 (10), 5226–5234

BAuA (2014): Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin: Technische Regeln für Gefahrstoffe, TRGS 402, Abschnitt 5.2.1 Stoff- und Bewertungsindex, [http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/pdf/TRGS-402.pdf? blob=publicationFile&v=7](http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/pdf/TRGS-402.pdf?blob=publicationFile&v=7)

BayLfU (2015a): Aufkonzentrierung von Umweltproben für Wirktests am Beispiel endokrin wirksamer Substanzen und 4. Reinigungsstufe; Projekterweiterung: Bewertung flussgebietsspezifischer Schadstoffe - Projekt-Nr. 76e01-148

BayLfU (2015b): Bayerisches Landesamt für Umwelt: Einführung des PFOA-Ersatzstoffes ADONA; ADONA in Oberflächengewässern.

Beekhuijzen, M., de Koning, C., Flores-Guillén, M.E., de Vries-Buitenweg, S., Tobor-Kaplon, M., van de Waart, B., Emmen, H. (2015): From cutting edge to guideline: A first step in harmonization of the zebrafish embryotoxicity test (ZET) by describing the most optimal test conditions and morphology scoring system. *Reprod. Toxicol.* 56, 64-76

Benskin, J.P., De Silva, A.O., Martin, J.W. (2010): Isomer profiling of perfluorinated substances as a tool for source tracking: a review of early findings and future applications. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 208, 111-160. doi: 10.1007/978-1-4419-6880-7\_2

BfR (2014): Kurzkettige perfluorierte Verbindungen in Lebensmitteln. Anlage 84-3810-02-8114187 zum Zwischenbericht zur gesundheitlichen Bewertung der Untersuchungsergebnisse von kurzkettigen perfluorierten Verbindungen in Lebensmitteln des Bundesinstituts für Risikobewertung. Stellungnahme an das Ministerium für ländlichen Raum und Verbraucherschutz Baden-Württemberg (MLR BW) vom 11. 12. 2014

Blaine, A.C.; Rich, C.D.; Sedlacko, E.M.; Hyland, K.C.; Stushnoff, C.; Dickenson, E.R.; Higgins, C.P. (2014): Perfluoroalkyl acid uptake in lettuce (*Lactuca sativa*) and strawberry (*Fragaria ananassa*) irrigated with reclaimed water. *Environ. Sci. Technol.* 48 (24), 14361-14368

Borg, D., Håkansson, H. (2012): Environmental and Health Risk Assessment of Perfluoroalkylated and Polyfluoroalkylated Substances (PFASs) in Sweden, Swedish Environmental Protection Agency, REPORT 6513

Butt, C.M., Muir, D.C., Mabury, S.A. (2014): Biotransformation pathways of fluorotelomer-based polyfluoroalkyl substances: A review. *Sci. Total Environ.* 408, 2936-2965

Danish EPA (2013): Environmental Protection Agency (EPA): Survey of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances, Environmental Project No. 1475

Dieter, H.H. (2003): Kommentar zur Bewertung der Anwesenheit nicht oder nur teilbewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht. *Bundesgesundheitsbl – Gesundheitsforsch – Gesundheitsschutz* 46, 245-248

DIN 38407-42:2011-03: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest- Flüssig-Extraktion (F 42)

DIN EN ISO 15088:2009-06: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der akuten Toxizität von Abwasser auf Zebrafisch-Eier (*Danio rerio*)

ECHA (2008a): European Chemicals Agency (ECHA): Guidance Document (2008): Guidance on information requirements and chemical safety assessment - Chapter R.10: Characterisation of dose [concentration]-response for environment (May, 2008)

ECHA (2008b): European Chemicals Agency (ECHA): Guidance Document (2008): Guidance on information requirements and chemical safety assessment - Chapter R.11: PBT Assessment

ECHA (2014): European Chemicals Agency (ECHA): Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment. Chapter R.7b: Endpoint specific guidance. Version 2.0. November 2014

EFSA (2008): European Food Safety Authority (EFSA): PFOS, PFOA and their salts. Scientific opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. *The EFSA Journal* 653, 1-131 sowie EFSA-Gutachten zu zwei Umweltschadstoffen (PFOS und PFOA) in Lebensmitteln. European Food Safety Authority, Pressemitteilung vom 21. 7. 2008

EK (2012): Vorschlag für eine Richtlinie des europäischen Parlaments und des Rates zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik. Europäische Kommission, COM(2011) 876 final, Brüssel 31. 1. 2012

Environ (2014): Environ International Corporation: Assessment of POP Criteria for Specific Short-Chain Perfluorinated Alkyl Substances. Report prepared for FluoroCouncil, No. 0134304A, Arlington, VA

EU (2011): PFOS EQS dossier : Perfluorooctane sulphonate. Priority substances, Communication & Information Resource Centre Administrator (CIRCA), Brussels, 19. 1. 2011; <https://circabc.europa.eu/sd/d/027ff47c-038b-4929-a84c-da3359acecee/PFOS%20EQS%20dossier%202011.pdf>

EU (2013): Richtlinie 2013/39/EU des europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik. Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union. Amtsblatt der Europäischen Union L 226/1-17 vom 24. 8. 2013; <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2013:226:0001:0017:DE:PDF>

- Falk, S. (2015): Untersuchung des Aufnahme-, Verteilungs- und Anreicherungsverhaltens verschiedener Perfluoralkylverbindungen (PFAS) in aquatischen Organismen. Dissertation. Justus-Liebig-Universität Gießen, Fachbereich 08 - Biologie und Chemie. Shaker Verlag Aachen, ISBN 978-3-8440-3528-5
- Goeritz, I., Falk, S., Stahl, T., Schäfers, C., Schlechtriem, C. (2013): Biomagnification and tissue distribution of perfluoroalkyl substances (PFAS) in market-size rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). Environ. Toxicol. Chem. 32 (9), 2078-2088
- Grummt, T., Kuckelkorn, J., Bahlmann, A., et al. (2013): Tox-Box: Securing drops of life - an enhanced health-related approach for risk assessment of drinking water in Germany Tox-Box: Die Tropfen des Lebens bewahren - Gesundheitsbasierte Risikobewertung für Trinkwasser in Deutschland, Environmental Sciences Europe, 25, 27-34
- Harris, M.W., Birnbaum, L.S. (1989): Developmental toxicity of perfluorodecanoic acid in C57BL/6N mice. Fundam Appl Toxicol 12:442-448.
- Heydebreck, F.; Tang, J.; Xie, Z.; Ebinghaus, R. (2015a): Vorkommen und Verbreitung von perfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) in europäischen und chinesischen Fluss-Ästuar-Systemen. Mitt. Umweltchem. Ökotox. 21, 103-106
- Heydebreck, F.; Tang, J.; Xie, Z.; Ebinghaus, R. (2015b): Alternative and Legacy Perfluoroalkyl Substances: Differences between European and Chinese River/Estuary Systems. Environ. Sci. Technol. 49, 8386-8395
- Hoke, R.; Bouchelle, L.; Ferrell, B.; Buck, R. (2012): Comparative acute freshwater hazard assessment and preliminary PNEC development for eight fluorinated acids. Chemosphere 87, 725-733
- Jahnke, A., Berger, U. (2009): Trace analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in various matrices – How do current methods perform? J. Chromatogr. A 1216 (3), 410-421
- Klaunig, J.E., Babich, M.A., Baetcke, K.P., Cook, J.C., Corton, J.C., David, R.M., DeLuca, J.G., Lai, D.Y., McKee, R.H., Peters, J.M., Roberts, R.A., Fenner-Crisp, P.A. (2003): PPARalpha agonist-induced rodent tumors: Modes of action and human relevance. Crit. Rev. Toxicol. 33, 655-780
- Klimisch, H.J.; Andreae, M.; Tillmann, U. (1997): A systematic approach for evaluating the quality of experimental toxicological and ecotoxicological data. Regulat. Toxicol. Pharmacol. 25, 1-5
- LANUV NRW (2011): Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (Hrsg.): Verbreitung von PFT in der Umwelt : Ursachen – Untersuchungsstrategie – Ergebnisse – Maßnahmen. LANUV-Fachbericht Nr. 34. 118 Seiten. Recklinghausen,
- LAWA (2004): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellen für das Grundwasser. Herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) unter Vorsitz von Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf, Dezember 2004, Kulturbuch-Verlag, Berlin
- LAWA (2011): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellen für das Grundwasser – NSO-Heterozyklen. Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser; im Internet verfügbar unter: [http://www.lawa.de/documents/Bericht\\_NSO\\_Heterozyklen\\_9f8.pdf](http://www.lawa.de/documents/Bericht_NSO_Heterozyklen_9f8.pdf)
- LAWA (2016): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser. Aktualisierte und überarbeitete Fassung [http://www.lawa.de/documents/Geringfuegigkeits\\_Bericht\\_Seite\\_001-028\\_6df.pdf](http://www.lawa.de/documents/Geringfuegigkeits_Bericht_Seite_001-028_6df.pdf)
- Munoz, G., Giraudel, J.L., Botta, F., Lestremay, F., Dévier, M.H., Budzinski, H., Labadie, P. (2015): Spatial distribution and partitioning behavior of selected poly- and perfluoroalkyl substances in freshwater ecosystems: a French nationwide survey. Sci. Total Environ. 517, 48-56
- Ng, C.A.; Hungerbühler, K. (2014): Bioaccumulation of perfluorinated alkyl acids: Observations and models. Environ. Sci. Technol. 48, 4637-4648
- OECD (2008): SIDS Initial Assessment Profile - Ammonium Perfluorooctanoate & Perfluorooctanic Acid; <http://webnet.oecd.org/hpv/ui/handler.axd?id=c4b4700f-48f3-4aca-b6a7-6606b1a4fa48>
- OECD (2009): OECD Guideline for the Testing of Chemicals No. 231: The Amphibian Metamorphosis Assay. Adopted Sept. 2009. [http://www.oecd-ilibrary.org/environment/oecd-guidelines-for-the-testing-of-chemicals-section-2-effects-on-biotic-systems\\_20745761](http://www.oecd-ilibrary.org/environment/oecd-guidelines-for-the-testing-of-chemicals-section-2-effects-on-biotic-systems_20745761)

OECD (2011): OECD Guideline for the Testing of Chemicals No. 234: Fish Sexual Development Test. Adopted July 2011. [http://www.oecd-ilibrary.org/environment/oecd-guidelines-for-the-testing-of-chemicals-section-2-effects-on-biotic-systems\\_20745761](http://www.oecd-ilibrary.org/environment/oecd-guidelines-for-the-testing-of-chemicals-section-2-effects-on-biotic-systems_20745761)

OECD (2012): OECD Guideline for the Testing of Chemicals No. 229: Fish Short Term Reproduction Assay. Adopted Oct. 2012. [http://www.oecd-ilibrary.org/environment/oecd-guidelines-for-the-testing-of-chemicals-section-2-effects-on-biotic-systems\\_20745761](http://www.oecd-ilibrary.org/environment/oecd-guidelines-for-the-testing-of-chemicals-section-2-effects-on-biotic-systems_20745761)

OECD (2013): OECD Guideline for the Testing of Chemicals No. 236: Fish Embryo Acute Toxicity (FET) Test. Adopted July 2013

RIVM (2010): Environmental risk limits for PFOS. A proposal for water quality standards in accordance with the Water Framework Directive. RIVM Report 601 714 013/2010; <http://www.rivm.nl/dsresource?objectid=a0999437-c193-4ad1-82d0-b5760cf688cc&type=org&disposition=inline>

Rosenmai, A.K., Trier, X., Taxvig, C., van Vugt-Lussenburg, B.M.A., Vinggaard, A.M. (2014): Fluorinated compounds and technical mixtures for use in food contact materials have estrogenic activity in an in vitro screening. Manuskript in Vorbereitung. Veröffentlicht in: Compounds in food packaging materials – Toxicological profiling of knowns and unknowns. Anna Kjerstine Rosenmai. PhD Thesis. DTU Food – National Food Institute, Technical University of Denmark. ISBN 978-87-93109-29-2. DK-Søborg: Oktober 2014.

SCHER (2011): Perfluorooctane sulphonate (PFOS) – Opinion on “Chemicals and the Water Framework Directive: Draft Environmental Quality Standards”. Scientific Committee on Health and Environmental Risks; [http://ec.europa.eu/health/scientific\\_committees/environmental\\_risks/docs/scher\\_o\\_141.pdf](http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/environmental_risks/docs/scher_o_141.pdf)

Selderslaghs, I.W.; Blust, R.; Witters, H.E. (2012): Feasibility Study of the Zebrafish Assay as an Alternative Method to Screen for Developmental Toxicity and Embryotoxicity Using a Training Set of 27 Compounds. *Reprod. Toxicol.* 33: 142-154

Stahl, T., Mattern, D., Brunn, H. (2011): Toxicology of perfluorinated compounds, *Environmental Sciences Europe* 23, 38, <http://www.enveurope.com/content/23/1/38>

Staude, C., Vierke, L. (2013): Perfluorierte Carbonsäuren – nicht nur Perfluorooctansäure (PFOA) ist besorgniserregend. *Mitt. Umweltchem. Ökotox.* 19 (2), 30-33

Taxvig, C., Rosenmai, A.K., Vinggaard, A.M. (2014): Polyfluorinated alkyl phosphate ester surfactants - current knowledge and knowledge gaps. *Basic Clin. Pharmacol. Toxicol.* 115 (1), 41-44

TGD (2011): Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011-055, Guidance Document No. 27 (2011) 1-203

UBA (2003): Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht. Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission beim Umweltbundesamt. *Bundesgesundheitsbl – Gesundheitsforsch – Gesundheitsschutz* 46, 249-251

UBA (2011): Grenzwerte, Leitwerte, Orientierungswerte, Maßnahmenwerte – Aktuelle Definitionen und Höchstwerte, [http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/377/dokumente/grenzwerte\\_leitwerte.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/377/dokumente/grenzwerte_leitwerte.pdf)

UBA (2017): Fortschreibung der vorläufigen Bewertung von per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) im Trinkwasser, Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission, *Bundesgesundheitsbl* 2017, 60:350-352. DOI 10.1007/s00103-016-2508-3

UNEP (2012): United Nations Environmental Programme, Persistent Organic Pollutants Review Committee: Technical paper on the identification and assessment of alternatives to the use of perfluorooctane sulfonic acid, its salts, perfluorooctane sulfonyl fluoride and their related chemicals in open applications. Eighth meeting, Genf, 15.-18.10.2012. UNEP/POPS/POPRC.8/INF/17/Rev.1. <http://chm.pops.int/Default.aspx?tabid=2801>

Wang, N., Liu, J., Buck, R.C., Korzeniowski, St.H., Wolstenholme, B.W., Folsom, P.W., Sulecki, L.M. (2011): 6:2 Fluorotelomer sulfonate aerobic biotransformation in activated sludge of waste water treatment plants. *Chemosphere* 82, 853-858

Wang, Z., Cousins, I.T., Scheringer, M., Hungerbuehler, K. (2013): Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFSA) and their potential precursors. *Environ. Int.* 60, 242-248

Wang, Z., Cousins, I.T., Scheringer, M., Hungerbuehler, K. (2015): Hazard assessment of fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl acids (PFAAs) and their precursors: Status quo, ongoing challenges and possible solutions. *Environ. Int.* 75, 172-179

## 9 Anhang

### 9.1 Datenblätter