

Zentrum für Umweltforschung und Nachhaltige Technologien (UFT) -
Abteilung Nachhaltige Chemie, Universität Bremen

**„Wasserdicht, atmungsaktiv und grün – Nachhaltige Ausrüstung von Outdoor-Textilien“
Vergleichende Risikobewertung kurzkettiger poly- und perfluorierter Alkylverbindungen mit
fluor-freien Ersatzstoffen**

Abschlussbericht,
gefördert unter Az: 31708 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Autoren

Universität Bremen: M.Sc. Angela Schramm, Dr. Marta Markiewicz und Prof. Dr. Stefan Stolte

Bundesverband der Deutschen Sportartikel –Industrie e.V.: Nicole Espey und Thomas Schmid

Co-Autoren

Umweltbundesamt: Dr. Jürgen Arning

Bremen, November 2018

gefördert durch



Deutsche
Bundesstiftung Umwelt

www.dbu.de



06/02		Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt			
Az	31708	Referat	31	Fördersumme	289.760€
Antragstitel		„Wasserdicht, atmungsaktiv und grün - Nachhaltige Ausrüstung von Outdoor-Textilien“ Vergleichende Risikobewertung kurzketziger poly- und perfluorierter Alkylverbindungen mit fluor-freien Ersatzstoffen			
Stichworte					
Laufzeit		Projektbeginn		Projektende	
24 (+21) Monate		01.10.2014		30.06.2018	
Zwischenberichte					
Bewilligungsempfänger		Universität Bremen, Zentrum für Umweltforschung und nachhaltige Technologien (UFT) Prof. Dr. Stefan Stolte		Tel 0049 421 1863370	
				Fax 0049 421 1863302	
				Projektleitung Prof. Dr. Stefan Stolte	
				Bearbeiter Dr. Marta Markiewicz M.Sc. Angela Schramm M.Sc. Sonja Faetsch Dr. Marianne Matzke	
Kooperationspartner		Bundesverband der Deutschen Sportartikel –Industrie e.V. (BSI) Nicole Espey, M.A. Umweltbundesamt (UBA) Dr. Lena Vierke und Dr. Jürgen Arning			
Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens					
<p>DWR („durable water repellent“)-Beschichtungen werden in der Textilindustrie angewendet, um Produkte mit Wasser, Öl und Schmutz abweisenden Eigenschaften auszurüsten. Dabei werden häufig langkettige (per- und poly-)fluorierte Alkylverbindungen (PFASs) verwendet. Die Anwendung von PFASs in unterschiedlichen Produkten, nicht nur Textilien, führt dazu, dass ihr Eintrag in die Umwelt stark zunimmt. In verschiedenen Umweltmatrices und Organismen, einschließlich des Menschen, und sogar in abgelegenen Gebieten (Arktis oder Antarktis) werden sie nachgewiesen. Dies kann globale Konsequenzen für die Gesundheit des Menschen haben und zu einer Vielzahl von Umweltproblemen führen. Deshalb ist die Industrie auf kurzketzige PFASs, deren Gefahrenpotenzial nicht ausreichend geklärt ist, umgestiegen. Basierend auf Struktur-Wirkungs-Beziehungen und der Auswertung wissenschaftlicher Studien ist es wahrscheinlich, dass auch diese Substanzen ein erhöhtes Gefahrenpotenzial aufweisen. Neben kurzketzigen PFAS werden u.a. paraffin-, silikon- und polyurethanbasierte DWR als PFAS-freie Ersatzstoffe an Textilien diskutiert. Ziel dieses Projektes ist es, in Zusammenarbeit des BSI, dem UFT und dem UBA, Alternativchemikalien (PFAS-frei und PFAS-haltig) zu ermitteln, die sowohl günstige Imprägnierungseigenschaften als auch nachhaltiges Umweltverhalten in sich vereinen.</p>					
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden					
<p>Folgende Arbeitsschritte wurden in dem Projekt durchgeführt: a) Auswahl/Recherche von zu testenden Substanzen, b) Etablierung/Optimierung analytischer Methoden und Charakterisierung der Appreturen, c) Tests zur Abbaubarkeit, zur (Öko-)Toxizität und Bioakkumulation d) zusammenführende Bewertung der Ergebnisse und Vergleich von lang- und kurzketzigen PFASs mit den PFAS-freien Alternativen.</p>					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel. 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • http://www.dbu.de					

Ergebnisse und Diskussion

Eine Auswahl von 18 DWR-Formulierungen von sieben Herstellern konnte in diesem Projekt untersucht werden. Die Ermittlung der veröffentlichten Daten zeigte hinsichtlich Persistenz, Bioakkumulationspotential, (Öko-)Toxizität teils große Lücken, die in der folgenden Projektphase punktuell geschlossen wurden. So wurden in der zweiten Projektphase für die Appreturen und ausgewählte Referenzsubstanzen Effektkonzentrationen in unterschiedlichen ökotoxikologischen Tests ermittelt. Es wurden Analysen zur Ermittlung der flüchtigen Komponenten durchgeführt, die neben der Bestimmung der Löslichkeit in Wasser, des Gehaltes an gelöstem Kohlenstoff und flüchtiger, organischer Verbindungen, Aufschlüsse über die Zusammensetzung ermöglichen. Es konnten unterschiedliche krebserregende, giftige oder gesundheitsschädliche Verbindungen in den Proben nachgewiesen werden. PFAS-haltige Appreturen wurden im Rahmen dieses Projektes nur anhand von drei Beispielen untersucht, wobei es sich dabei um eine C4, eine C6 und eine C8-Chemie handelte. Zur Zusammensetzung wurden LC-MS-Analysen durchgeführt, um den Anteil der Fluortelomeralkohole, Fluorcarbonsäuren und -sulfonaten zu bestimmen. In diesen DWR-Formulierungen sind gemäß ihrer Kennzeichnung vermehrt kurzkettige PFAS enthalten, zudem geringe Mengen an langkettigen PFAS oder Vorläuferverbindungen. Die Proben zeigen weitgehend moderate Effektkonzentrationen in Studien zur akuten Toxizität an ausgewählten Wasserorganismen.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Um die Ergebnisse dieser Studie der Öffentlichkeit zugänglich zu machen, gab es neben Pressemitteilungen der DBU und des BSI, eine Teilnahme an der Woche der Umwelt im Juli 2016 und mehrere Interviews für den Rundfunk und Presse. 2018 erfolgte der Abschlussworkshop zum Thema der nachhaltigen Outdoor-Textilien in Bremen.

Fazit

Zu der überwiegenden Zahl der ausgewählten DWR-Formulierungen waren keine oder nur wenige ökotoxikologische Daten verfügbar. Vorhandene Angaben wiesen auf meist moderate Effekte (EC_{50} 10 -100 mg/L) hin. Diese Ergebnisse besitzen teils begrenzte Aussagekraft, da eine Testung über die Löslichkeitsgrenze erfolgt sein muss. Zahlreiche flüchtige organische Gefahrstoffe wurden in allen DWR-Formulierungen nachgewiesen, die teils nicht im Sicherheitsdatenblatt ausgewiesen waren. Die Deklaration der Inhaltsstoffe durch die Hersteller erscheint in einigen Fällen mangelhaft. In der Analyse von PFAS-haltigen DWR-Formulierungen konnten zahlreiche PFAS-haltige Säuren, Sulfonsäuren und Alkohole unterschiedlicher Kettenlänge quantifiziert werden. Aufgrund der geringen Konzentrationen besteht zwar nicht die Pflicht diese im Sicherheitsdatenblatt zu nennen, aber bezogen auf die abgeschätzten globalen Produktionsmengen von PFAS-haltigen DWRs führen diese Spurenverunreinigungen zu einem signifikanten Eintrag von PFASs in die Umwelt. In den ökotoxikologischen Tests erwiesen sich Wasserflöhe (*Daphnia magna*) und Algen (*Raphidocelis subcapitata*) auf Grund ihrer Empfindlichkeit gegenüber den DWR-Formulierungen als besonders geeignete Testorganismen. Die DWR-Formulierungen lassen sich basierend auf unseren Untersuchungen überwiegend in *Akut 2* ($EC_{50} > 1 - \leq 10$ mg/L) und teilweise *Akut 1* ($EC_{50} \leq 1$ mg/L) einordnen, wenn die Ergebnisse um den Wassergehalt der Proben bereinigt werden. Es lässt sich jedoch kein Trend zu höherer oder niedriger Toxizität in der vergleichenden Analyse von Silikon(Si)-, Kohlenwasserstoff(CH)- oder Fluorcarbon(FC)-Formulierungen ausmachen. Es muss angenommen werden, dass überwiegend Lösungsmittel und chemisch reaktive Komponenten die Ökotoxizität der Formulierungen dominieren. Ein risikoarmer Umgang mit den untersuchten DWR-Formulierungen (egal ob Si-, CH- und FC-basiert), bedarf einen hohen Standard in der Arbeitssicherheit, gut ausgerüstete Produktionsstätten, geschultes Personal und ein gutes Abfall- und Abwassermanagement. Sollten diese Voraussetzungen nicht gegeben sein, wie es vielen Produktionsstätten im asiatischen Raum nachgesagt wird, dann geht die Hydrophobierung von Textilien mit einem erheblichen Risiko für Mensch und Umwelt einher. Die Verwendung von kurzkettigen PFAS als Alternative zu langkettigen Verbindungen erscheint aus Sicht der Autoren in Outdoortextilien nicht zweckmäßig. Unter anderem deren Persistenz, hohe Mobilität in der Umwelt und die Verunreinigung mit langkettigen PFAS stellen ein Risiko für Mensch und Umwelt dar, das durch den Nutzen in Outdoortextilien nicht gerechtfertigt scheint.

Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt	2
Abbildungsverzeichnis.....	3
Tabellenverzeichnis.....	4
Liste der verwendeten Abkürzungen.....	5
Zusammenfassung.....	7
Einleitung.....	8
Hauptteil	11
1. Marktübersicht, Recherche und Auswahl	11
1.1. Marktübersicht	11
1.2. Recherche	12
1.2.1 Kennzeichnung von Substanzen im Sicherheitsdatenblatt.....	12
1.2.2 Literaturrecherche zum Gefährdungspotential der Inhaltsstoffe.....	13
1.2.2.1 Poly- und perfluorierte Substanzen.....	13
1.2.2.2 Gefährdungspotential aus der chemischen Anbindung	17
1.2.2.2.1 Polyurethane	18
1.2.2.2.2 Silikone.....	20
1.2.2.2.3 Fluorpolymere	21
1.3. Auswahl.....	22
2. Charakterisierung der DWR-Formulierungen	25
2.1. Bestimmung flüchtiger Bestandteile (GC-MS, GC-FID).....	26
2.1.1 VOC-Untersuchungen	26
2.1.2 Bestimmung von Oximen (GC-MS, GC-FID).....	27
2.1.3 Rückschlüsse auf den Wassergehalt	29
2.2. Bestimmung von PFAS (LC-MS, GC-MS) und Abschätzung von Emissionen	31
3. Bestimmung des toxikologischen und ökotoxikologischen Gefährdungspotentials	34
3.1. Löslichkeitsscreening und Abweichungen zwischen Soll- und Istkonzentrationen ..	34
3.1.1 Löslichkeitsscreening	34
3.1.2 Abweichungen zwischen Nominalen- und Istkonzentrationen	36
3.1.2.1 Ionenchromatographie.....	36
3.1.2.2 Chemical oxygen demand (COD), Dissolved Organic Carbon (DOC)	39
3.2. Testung der Ökotoxizität	40
3.3. Testung der Proteinbindung.....	45

3.3.1 Proteinbindungstest.....	45
3.3.2 Isotherme Titrationskalorimetrie (ITC)	47
4. Abweichungen zu ursprünglich geplanten Arbeitspaketen	49
5. Öffentlichkeitsarbeit.....	49
7. Abschließendes Fazit.....	50
Literaturverzeichnis	52
Anhang 1: Inhaltsstoffe der Formulierungen	62
Anhang 2: Akkreditierte Labore und Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen.....	77
Anhang 3: Strukturformeln der nachgewiesenen perfluorierten Substanzen	79

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Eintritts- und Verbreitungswege der PFASs in Mensch und Umwelt.	8
Abbildung 2: Strukturen lang- und kurzkettiger perfluorierter Chemikalien	9
Abbildung 3: Schematische Darstellung von drei Oberflächenmodifikationen.	11
Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Aktivkomponente mit einem Spacer und einer Ankergruppe.....	17
Abbildung 5: Permanenz unterschiedlicher Phobiermittel auf Textiloberflächen.	17
Abbildung 6: Blockierung und Deblockierung eines Isocyanates durch ein Blockierungsmittel	18
Abbildung 7: Gängige Blockierungsmittel für Diisocyanate.....	19
Abbildung 8: Aromatisches und aliphatisches Isocyanat.	20
Abbildung 9: Siloxanmonomere in der Silikonherstellung.	20
Abbildung 10: Vereinfachte schematische Darstellung der Elektrofluorierung eines Oktansulfonylchlorides.	21
Abbildung 11: Vereinfachte schematische Darstellung der Telomerisation eines C8-Monomers.	21
Abbildung 12: Vernetzungsreaktion eines urethanfunktionalisierten Fluorpolymers auf die Textiloberfläche.	22
Abbildung 13: Imprägnierungseigenschaften von unterschiedlichen Formulierungen.	25
Abbildung 14: Kalibration des Butanonoxim-Standards in Wasser.	28
Abbildung 15: Exemplarisches Beispiel des Verdunstungsexperimentes einer erhaltenen DWR-Formulierung.	29
Abbildung 16: Prozentualer Anteil flüchtiger und nichtflüchtiger Komponenten der jeweiligen Appreturen.....	29
Abbildung 17: Prozentualer Anteil flüchtiger Komponenten der jeweiligen Appreturen verglichen mit den Anteilen aus VOC-Untersuchungen.	30
Abbildung 18: Etablierte, flexible ökotoxikologische Testbatterie am UFT.....	34
Abbildung 19: Exemplarisches Beispiel des Löslichkeitsexperimentes an Formulierungen. .	35
Abbildung 20: Kalibration von PFBS in unterschiedlichen Medien.....	37
Abbildung 21: Wiederfindung von PFBS unter den jeweiligen ökotoxikologischen Testbedingungen.....	38
Abbildung 22: Diskontinuierliche Exposition während der ökotoxikologischen Testphase mit <i>Lemna minor</i>	44
Abbildung 23: Schematische Prozedur des Proteinbindungstests mittels Vivaspin 6-Filtern.	46
Abbildung 24: Graphische Darstellung der ITC-Messungen.	48
Abbildung 25: Projektstand bei der Woche der Umwelt.	50

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Klassifizierung der Textilappreturen	13
Tabelle 2: Mittlere Eliminierungshalbzeit für ausgewählte PFASs aus dem Serum der Ratte und des Menschen.	15
Tabelle 3: Waschbeständigkeit und Phobierung unterschiedlicher Appreturen	17
Tabelle 4: Deblockierungstemperatur für verschiedene Blockierungsmittel.....	19
Tabelle 5: Untersuchte Textilappreturen aus vier Kategorien	23
Tabelle 6: Untersuchte PFASs als Vergleichssubstanzen.	24
Tabelle 7: Berechnete Mengen der Aktivkomponente (AK) pro m ² eines Textils.	24
Tabelle 8: Ermittelte Butanonoxim-Konzentrationen mittels Headspace-GC-MS.	29
Tabelle 9: Gemessene PFAS-Konzentrationen berechnet pro m ² Textil.	31
Tabelle 10: Quantitative Bestimmung der nachweisbaren PFASs in den PFAS-haltigen Formulierungen.	32
Tabelle 11: Ergebnisse der Löslichkeitsversuche der DWR in unterschiedlichen Medien. ...	35
Tabelle 12: Abweichung zwischen Soll- und Realkonzentration der untersuchten PFASs unter ökotoxikologischen Testbedingungen	39
Tabelle 13: DOC-Messwerte der Formulierungen und Abweichungen zwischen Soll- und Istkonzentration in zwei Testmedien	40
Tabelle 14: Ermittelte Effektkonzentrationen (EC ₅₀) der Formulierungen.	41
Tabelle 15: Ermittelte Effektkonzentrationen (EC ₅₀) der DWR-Chemikalien bezogen auf die aktiven Substanzen und vergleichbarer PFASs.	45
Tabelle 16: Berechnete Protein-Lösungs-Verteilung der untersuchten Substanzen.....	47
Tabelle 17: Ermittelte Bindungskontanten und Energien mittels ITC.	47

Liste der verwendeten Abkürzungen

BSA	Rinder-Serumalbumin (engl. <i>bovine serum albumin</i>)
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
D3	Cyclotrisiloxane, z.B. Hexamethylcyclotrisiloxan
D4	Cyclotetrasiloxane, z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan
D5	Cyclopentasiloxane, z.B. Decamethylcyclopentasiloxan
D6	Cyclohexasiloxane, z.B. Dodecamethylcyclohexasiloxan
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (engl. <i>dissolved organic carbon</i>)
DWR	dauerhaft wasserabweisend (engl. <i>durable water repellent</i>)
EC ₅₀	mittlere Effektkonzentration, bei der ein halbmaximaler Effekt beobachtet wird
FKS	Fötales Kälberserum (engl. <i>fetal bovine serum</i>)
FOSE	Perfluoroktylsulfonamidoethanole
FTOH	Fluortelomeralkohol
FTS	Fluortelomersulfonat
GAC	engl. <i>granular activated carbon</i>
GC	Gaschromatographie
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie, Größenausschlusschromatographie
HMDS	Hexamethyldisiloxan
HSA	Human-Serumalbumin (engl. <i>human serum albumin</i>)
IC	Ionenchromatographie
IS	Ionenstärke
ITC	Isotherme Titrationskalorimetrie (engl. <i>Isothermal titration chromatography</i>)
kDa	Kilodalton, Maßeinheit für das atomare Gewicht, 1 Da entspricht 1 u
KG	Körpergewicht
LC	Flüssigkeitschromatographie (engl. <i>Liquid chromatography</i>)
LOD	Nachweisgrenze (engl. <i>Limit of detection</i>)
LOQ	Bestimmungsgrenze (engl. <i>Limit of quantification</i>)
MSDS	Sicherheitsdatenblatt (engl. <i>Material Safety Data Sheet</i>)
MWCO	Molekularer Größenausschluss (engl. <i>Molecular Weight Cut-Off</i>)
MS	Massenspektrometrie
NSB	nichtspezifische Bindung
PAH	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PBS	Phosphatgepufferte Salzlösung (engl. <i>phosphate buffered saline</i>)
PBT	persistente, bioakkumulierend und toxisch
PEC	abgeschätzte Konzentration in der Umwelt (engl. <i>predicted environmental concentration</i>)
PFAS	Poly- und perfluorierte Alkylverbindungen
PFBA	Perfluorbutansäure
PFBS	Perfluorbutansulfonat
PFCA	Perfluorcarbonsäure
PFDA	Perfluordekansäure
PFECA	Perfluoralkylethercarbonsäuren
PFESA	Perfluoralkylethersulfonsäuren
PFHpA	Perfluorheptansäure
PFHpS	Perfluorheptansulfonsäure
PFHxA	Perfluorhexansäure

PFOA	Perfluoroktansäure
PFOS	Perfluoroktansulfonat
PFPA	Perfluorphosphonsäure
PFPeA	Perfluorpentansäure
PFSA	Perfluorsulfonsäure
PFUnA	Perfluorundekansäure
RPMI	Zellkulturmedium, entwickelt am Roswell Park Memorial Institute
SI	SI-Bindungsseite (engl. <i>Sudlow drug binding site SI</i>)
SII	SII-Bindungsseite (engl. <i>Sudlow drug binding site SII</i>)
Trp ²¹⁴	Tryptophan-214-Bindungsstelle
VOC	Flüchtige organische Verbindungen (engl. <i>volatile organic compounds</i>)

Zusammenfassung

Eine Auswahl von 18 DWR-Formulierungen von sieben Herstellern wurde in diesem Projekt hinsichtlich des ökotoxikologischen Gefährdungspotentials untersucht. Für die Appreturen und darüber hinaus für ausgewählte perfluorierte Verbindungen, darunter Perfluorbutansäure (PFBA), Perfluorbutansulfonat (PFBS), Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonat (PFOS), wurden Effektkonzentrationen in unterschiedlichen ökotoxikologischen Tests (an *Daphnia magna*, *Lemna minor*, *Vibrio fischeri*, IPC-81 Zellen) ermittelt, die eine erste Einschätzung des Gefährdungspotentials der jeweiligen Substanzen erlauben. Die Formulierungen lassen sich basierend auf unseren Untersuchungen überwiegend in gewässergefährdend *Akut Kategorie 2* ($EC_{50} > 1 - \leq 10$ mg/L) und teilweise in *Akut Kategorie 1* ($EC_{50} \leq 1$ mg/L) nach CLP-Verordnung (Classification, Labelling and Packaging) einordnen, wenn die Ergebnisse um den Wassergehalt der Proben bereinigt werden. Es wurden Analysen zur Ermittlung der flüchtigen und nicht-flüchtigen Komponenten der Appreturen durchgeführt, die neben der Bestimmung der Löslichkeit in verschiedenen Medien, des DOC („*dissolved organic carbon*“)-Gehaltes und der VOC („*volatile organic compounds*“)-Bestimmung, Aufschlüsse über die Zusammensetzung jeder Appretur ermöglichen. Fünf der untersuchten Appreturen enthalten das krebserregende (Kategorie 2) 2-Butanonoxim, welches als Blockierungsmittel für die PFAS-freien Appreturen auf Basis von Isocyanaten eingesetzt wird. PFAS-haltige Appreturen wurden im Rahmen dieses Projektes nur anhand von drei repräsentativen Beispielformulierungen untersucht, wobei es sich dabei um eine C4-, eine C6- und eine C8-Verbindung handelt. Zur Zusammensetzung dieser DWR-Formulierungen wurden zusätzlich LC-MS/MS-Analysen durchgeführt, um den Anteil leichtflüchtiger Fluortelomeralkohole und Fluorcarbonsäuren und -sulfonaten bestimmen zu können. Alle Appreturen enthalten 40-80% verdampfbare Anteile wie organische Lösemittel oder Wasser. Nur zwei der 18 Appreturen wiesen nicht-flüchtige Anteile >55% auf. Fünf Appreturen enthalten als Blockierungsmittel Oxime, die als toxisch einzustufen sind. Neun der untersuchten Formulierungen enthalten Diisocyanate ebenfalls mit einem nennenswerten Gefährdungspotential. In vier der Proben konnten Siloxane der Gruppen D3, D4, D5 nachgewiesen werden.

Einleitung

Poly- und perfluorierte Alkylverbindungen (PFAS) werden aufgrund ihrer wasser- und ölabweisenden Eigenschaften in vielen Bereichen angewendet, zum Beispiel zur Imprägnierung von Teppichen, in Feuerlöschschäumen, der Papierveredelung, in Farben, Lacken, der Antihaft-Beschichtung von Kochgeschirr und in verschiedenen Medizinprodukten (Biegel-Engler et al., 2017; González-Naranjo and Boltes, 2014; Hemfler et al., 2010; Herzke et al., 2012; Jensen et al., 2008; Land et al., 2015; Schwanz et al., 2016). Sie gelangen bei der Produktion (Prevedouros et al., 2006), der Verwendung und der Entsorgung der Produkte über verschiedene Eintragspfade in die Umwelt (Abbildung 1) und können ubiquitär in vielen Umweltmatrices und Organismen nachgewiesen werden (Ahrens, 2011; Beach et al., 2006; Biegel-Engler et al., 2017; Buck et al., 2011; Campo et al., 2015; Müller et al., 2011; Stahl et al., 2011; Theobald et al., 2007). Verschiedene globale Transportwege über Gewässer und Atmosphäre werden in zahlreichen Publikationen postuliert. So wird davon ausgegangen, dass lösliche PFAS hauptsächlich über aquatische Wege in den globalen Kreislauf eingehen und flüchtige Substanzen (wie Fluortelomeralkohole (FTOH) und Sulfonamidoethanole (FOSE)) über den atmosphärischen Transportweg (Krafft and Riess, 2015; Scheringer, 2009). Eine direkte Verbreitungsquelle sind zum Beispiel Kläranlagen, die bestimmte PFAS nur schwerlich entfernen können (Ahrens et al., 2011).

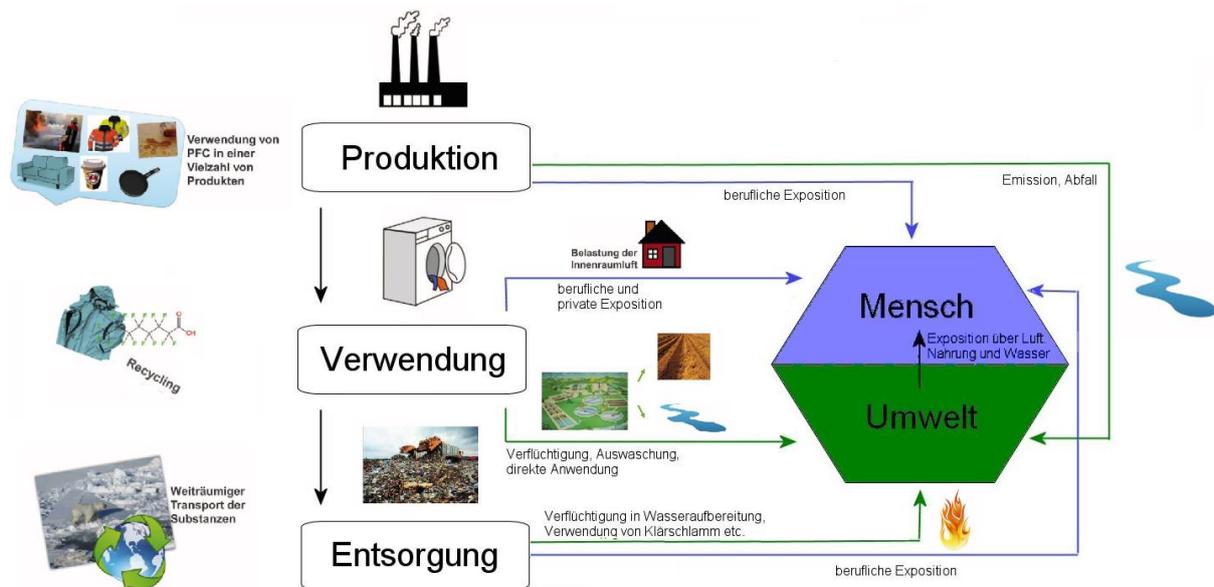


Abbildung 1: Eintritts- und Verbreitungswege der PFAS in Mensch und Umwelt.

In der Textilindustrie werden PFAS in DWR ("durable water repellent")-Beschichtungen angewendet, um Produkte langfristig mit wasser-, öl- und schmutzabweisenden Eigenschaften auszurüsten. Eine Phobierung gegenüber Wasser oder andere Substanzen kann aufgrund der Oberflächeneigenschaften hinsichtlich ihrer Oberflächenenergie ausgenutzt werden.

50% der produzierten PFAS werden für Textil-Anwendungen genutzt (Lassen et al., 2015). Neben den wasser- und ölabweisenden Eigenschaften bergen langkettige ($\geq C8$) per- und polyfluorierte Alkylverbindungen (PFAS) Stoffe aufgrund ihrer persistenten, bioakkumulierenden und toxischen (PBT) Eigenschaften ein hohes Umweltgefährdungspotential. Viele PFAS (oder deren primäre Abbauprodukte) sind unter Umweltbedingungen als persistent einzuschätzen (Gisey and Kannan, 2002). Die Verwendung der bekanntesten Vertreter dieser Stoffgruppe,

Perfluoroktansulfonat (PFOS) und Perfluoroktansäure (PFOA), ist durch regulatorische Maßnahmen in der EU bereits verboten bzw. beschränkt. Es wurde bereits 2006 geschätzt, dass 3200–7300 Tonnen Perfluorcarbonsäuren durch direkten und indirekten Eintrag in die Umwelt gelangt sind (Prevedouros et al., 2006). 80% davon stammen den Schätzungen zufolge aus der Produktion und Verwendung von Fluorpolymeren. Heute setzt die Industrie vermehrt kurzkettige (C4-C6) PFAS oder deren Derivate (z.B. Etherverbrückung als PFECAs oder PFESAs (Strynar et al., 2015)) ein, für die aufgrund ihrer chemischen Struktur jedoch ebenfalls ein hohes Umweltgefährdungspotential anzunehmen ist (Abbildung 2). Aufgrund ihrer kürzeren Kettenlänge sind ihre Bioakkumulationspotentiale und ihre Toxizitäten geringer, jedoch weisen sie eine hohe Persistenz auf (Buck, 2015). In Versuchen an Sedimenten wurde ein rückhaltloser Durchfluss kurzkettiger Substanzen beobachtet (Vierke et al., 2014). Langkettige PFASs wie Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) hingegen gehen stärkere Wechselwirkungen mit polaren Oberflächen wie Sedimenten, Glas etc. ein (Vierke et al., 2014). So ist die Wiederfindungsrate kurzkettiger PFASs in der wässrigen Phase höher als in den Sedimenten und für die langkettigen Verbindungen ist dieser Umstand genau umgekehrt (Ahrens and Bundschuh, 2014; Busch et al., 2010).

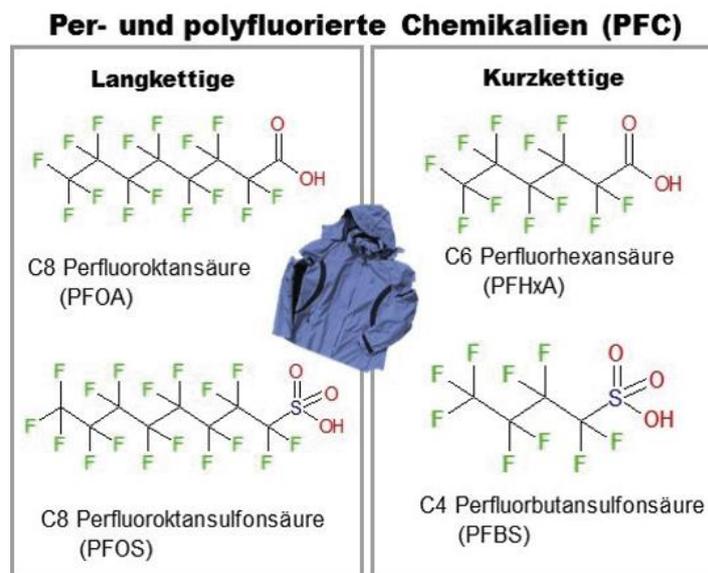


Abbildung 2: Strukturen lang- und kurzkettiger perfluorierter Chemikalien

Um eine ähnlich gute Wasser-, Öl- und Schmutzabweisung mittels kurzkettiger Verbindungen zu erhalten, ist die Verwendung höherer Einsatzmengen und von Extendern notwendig (Renner, 2006). Extender dienen als Verlängerung der Polymerkette, um abzuweisende Substanzen in möglichst großem Abstand zur Textiloberfläche abzuweisen. PFAS-freie Alternativprodukte basieren zum Beispiel auf Silikon oder Kohlenwasserstoffen, die Additive enthalten können. Für eine Bewertung des Umweltgefährdungspotentials dieser Stoffe ist die experimentelle Datenlage allerdings bisher zu gering.

In einer Greenpeace-Studie im Jahr 2012 wurden Outdoorbekleidungsstücke untersucht und in allen Textilproben Fluorchemikalien nachgewiesen. Dadurch wurde das Thema in den Fokus der Öffentlichkeit gerückt und der Handlungsdruck auf die Outdoor- und die Textilchemikalienindustrie drastisch verstärkt. So hat die Fachgruppe Outdoor (FGO), die Interessenver-

treterung der Outdoor-Industrie innerhalb des Bundesverbandes der Deutschen Sportartikel-Industrie (BSI), 2012 beschlossen aufgrund ihrer Umweltschädlichkeit langfristig auf PFAS zu verzichten. Gleichzeitig jedoch hat sie auf den großen Forschungsbedarf zur abschließenden Bewertung kurzkettiger PFAS und PFAS-freier Alternativen hingewiesen und auf die hierzu nötige Zusammenarbeit mit der Textilchemie-Industrie vorgeschlagen (Fachgruppe Outdoor (FGO), 2012). Wird die Studie des Umweltbundesamtes (Knepper et al., 2014) als Grundlage für ein mögliches Szenario zur Freisetzung von PFASs aus Outdoorbekleidung herangezogen, wird deutlich, dass diese berechnete Eintragsmenge nur einen geringen Anteil im Vergleich zur Umweltkonzentration ausmacht. Folglich stellt sich die Frage nach etwaigen anderen Eintragswegen. Die Freisetzung von PFASs in der Produktion ist eine mögliche weitere Quelle für diese Substanzen. Daraus ergibt sich die Fragestellung, welche Mengen PFAS aus den technisch eingesetzten Appreturchemikalien zur Phobierung von Outdoor Textilien bei der Anwendung dieser Mittel freigesetzt werden können. Darüber hinaus ist es ein wesentliches Ziel dieses Projektes, in einer Fallstudie anhand von ausgewählten Textilveredelungschemikalien die Umweltgefahrenpotenziale von PFAS-haltigen und PFAS-freien Faserausrüstungen für Outdoor-Produkte zu ermitteln.

Hauptteil

1. Marktübersicht, Recherche und Auswahl

In Zusammenarbeit mit den Projektpartnern wurde in dieser ersten Projektphase eine Recherche zu markt- und somit auch umweltrelevanten DWR-Formulierungen durchgeführt, um einen Überblick zur chemischen Basis (F-haltig oder Alternativen) der kommerziell erhältlichen Hydrophobierungsmittel zu erhalten.

1.1. Marktübersicht

Über die Recherche wurde ein breites Spektrum mit 54 Produkten von 26 unterschiedlichen Herstellern identifiziert (Stand 2016). 23 Produkte konnten dabei als PFAS-freie Alternativen ermittelt werden. Die Produkte können auf der Grundlage der chemischen Basis grob in vier Gruppen unterteilt werden: Fluorcarbone (FC), Silikone (Si), Kohlenwasserstoffe (CH) und Hilfskomponenten (HK; z.B. Extender). Abbildung 3 zeigt die schematische Darstellung dieser Aktivsubstanzen.

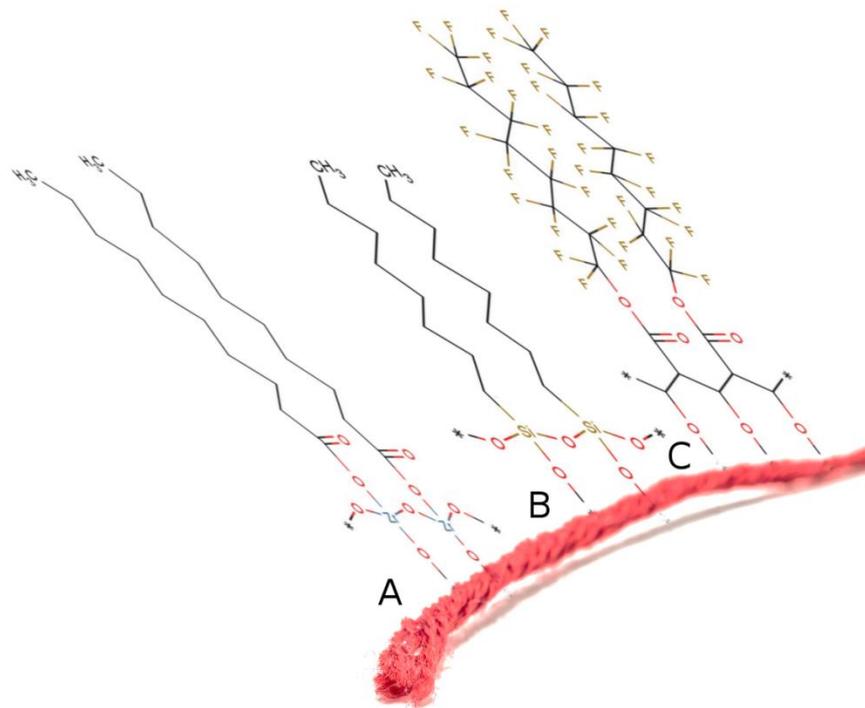


Abbildung 3: Schematische Darstellung von drei Oberflächenmodifikationen. A) Paraffin-Zirkonium-Salz, B) Silikon, C) Fluoriertes Polymer.

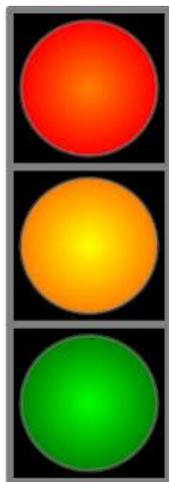
Über den BSI (und im BSI organisierten Textilhersteller) wurden die direkten Ansprechpartner in den unterschiedlichen Chemikalienfirmen angesprochen. Zu 18 der insgesamt 26 Hersteller wurde wiederholt Kontakt aufgenommen, um eine Kooperation und die Überlassung von repräsentativen Proben zu erreichen. Von fünf Herstellern gab es keinerlei Rückmeldung auf die Anfrage. Zehn Produkte wurden von drei Herstellern ohne Geheimhaltungsvertrag zur Verfü-

gung gestellt. Andere Hersteller haben Interesse gezeigt, aber zum Teil auf Geheimhaltungsverträge bestanden, die keine unabhängige Forschung erlaubt hätten. Schlussendlich wurde nur ein Geheimhaltungsvertrag geschlossen (Bereitstellung eines Produktes). Sieben weitere Produkte wurden kommerziell – ohne Rücksprache mit den Herstellern – bezogen. Die Projektergebnisse zu den eigenen Produkten wird den Herstellern mitgeteilt, ansonsten werden in diesem Bericht (und zukünftigen Publikationen) Hersteller- und Produktnamen anonym gehalten. Neben Hydrophobierungsmitteln wurden auch kurzkettige (PFBA: Perfluorbutansäure, PFBS: Perfluorbutansulfonat) und langkettige PFAS (PFOA: Perfluoroktansäure, PFOS: Perfluoroktansulfonat) als Referenzen für die Testung ausgewählt.

1.2. Recherche

1.2.1 Kennzeichnung von Substanzen im Sicherheitsdatenblatt

Im ersten Schritt der Recherche über die erhaltenen Produkte wurden die jeweiligen Sicherheitsdatenblätter (MSDS) nach den angegebenen Inhaltsstoffen analysiert. Diese Daten wurden in einer Tabelle zusammengetragen und über eine Einteilung nach GHS-Kennzeichnung (GHS für global harmonisiertes System) bewertet (s. Anhang 1, Tab. I). Aus den Sicherheitsdatenblättern wurden zudem Angaben zur ökotoxikologischen Untersuchungen ausgewertet und in einem Ampelsystem klassifiziert, um die verfügbaren Informationen zu umweltrelevanten Daten zu visualisieren. Diese Ampel bewertet keine (öko-)toxikologischen Effekte oder die Qualität von Daten, sondern ausschließlich nur die Verfügbarkeit von Daten zum Produkt und die sich davon ableitende Unsicherheit in der Bewertung. Angelehnt ist das Konzept an das Projekt „GreenScreen® for Safer Chemicals“. Die Stoffe werden wie folgt kategorisiert:



Ökotoxikologische Daten sind nur für eine Trophiestufe vorhanden, fehlende Informationen zur Persistenz/Biodegradierung oder Bioakkumulation und zur Mobilität in Böden.

Ökotoxikologische Daten sind für mindestens zwei Trophiestufen vorhanden, Informationen zur Persistenz/Biodegradierung oder Bioakkumulation oder Mobilität in Böden sind verfügbar

Umfassende ökotoxikologische Daten sind für alle drei Trophiestufen (Destruenten, Produzenten, Konsumenten) vorhanden. Darüber hinaus sind Daten zur Persistenz/Biodegradierung, Bioakkumulation und Mobilität in Böden verfügbar.

Unter Anwendung dieses Ampelsystems wurden die untersuchten Appreturen klassifiziert (Tabelle 1).

Tabelle 1: Klassifizierung der Textilappreturen (DWR 1-12 und 21 – 26; angeordnet in die vier identifizierten Gruppen) und Referenzsubstanzen (PFBA: Perfluorbutansäure, PFBS: Perfluorbutansulfonat, PFOA: Perfluoroktansäure, PFOS: Perfluoroktansulfonat) nach dem Ampelsystem.

CH-basiert	PFAS-basiert	Si-basiert	Hilfskomp.	PFAS
DWR-1 (CH)	DWR-7 (FC4)	DWR-21 (Si)	DWR-2 (HK)	PFBA
DWR-3 (CH)	DWR-9 (FC6)	DWR-22 (Si)	DWR-8 (HK)	PFOA
DWR-4 (CH)	DWR-10 (FC8)	DWR-23 (Si)	DWR-11 (HK)	PFBS
DWR-5 (CH)			DWR-24 (HK)	PFOS
DWR-6 (CH)			DWR-25 (HK)	
DWR-12 (CH)			DWR-26 (HK)	

Es wird deutlich, dass mehr als die Hälfte der Appreturchemikalien eine „rote“ Ampel erhalten haben, womit eine fundierte Beurteilung des Umweltgefährdungspotenzials der Appreturen nicht möglich ist. Unter diesen Proben sind auch die drei Fluor-basierten Formulierungen. Fünf Chemikalien, darunter drei Hilfskomponenten, erhielten ein „gelbe“ und nur drei der Proben erhielten eine „grüne“ Beurteilung. Darunter sind zwei der drei Appreturen auf Silikonbasis. Für die langkettigen Referenzsubstanzen sind die Angaben zur ökotoxikologischen Beurteilung umfassend und dadurch mit der grünen Ampelfarbe zu bewerten. Für die kurzkettigen Homologe ist die Datenlänge weit weniger umfassend.

1.2.2 Literaturrecherche zum Gefährdungspotential der Inhaltsstoffe

1.2.2.1 Poly- und perfluorierte Substanzen

Im Zuge einer Literaturrecherche wurde die ökotoxikologische Datenlage zu langkettigen und kurzkettigen PFAS sowie PFAS-freien Alternativstoffen ermittelt. Zum Vorkommen von langkettigen PFAS (Perfluorcarbonsäuren, Perfluorsulfonsäuren, Perfluorphosphonsäuren, Perfluorsulfonamide, Perfluorsulfonamidethanole und Fluortelomeralkohole) sind umfangreiche Daten und Expositionsszenarien (Vestergren et al., 2008; Vestergren and Cousins, 2009) vorhanden. Hierbei handelt es sich größtenteils um Umwelt- und Bio-Monitoringstudien, die das weltweite Vorkommen der Stoffe im (Ab)Wasser (Campo et al., 2014; Yan et al., 2012), im Boden (Llorca et al., 2014) und in der Luft (Weinberg et al., 2011) sowie verschiedenen Organismen (Giari et al., 2015; Giesy and Kannan, 2001; Lau et al., 2007; Llorca et al., 2014) nachweisen und quantifizieren.

In der Leber von Aalen aus einem belgischen Oberflächengewässer in der Nähe einer Fluorchemie-Produktionsstätte wurden PFOS-Konzentrationen von 17 – 9031 ng/g nachgewiesen (Hoff et al., 2005). Ferner wurden PFOS- und PFOA-Konzentrationen von bis zu 92,77 ng/g Nassgewicht in unterschiedlichen Gewebetypen von Aalen des Flusses Po gemessen (Giari et al., 2015). Es ist herauszustellen, dass sich langkettige PFAS entlang der Nahrungskette anreichern (Borgå et al., 2012; Giesy and Kannan, 2001; Kelly et al., 2009). In der Arktis konnten in zahlreichen Sediment- und Algenproben perfluorierte Carbonsäuren wie PFOA nachgewiesen werden, in der Biota allerdings vermehrt perfluorierte Sulfonsäuren wie PFOS und langkettige Carbonsäuren (Kelly et al., 2009). In Fischlebern wurden in einer anderen Studie Perfluorhexansäure (PFHxA)-Konzentrationen von einigen hundert ng/g und 1190-2480 ng/g in Pinguinexkrementen der Insel Feuerland nachgewiesen. In einer Studie zur Aufnahme und Ausscheidung von verschiedenen PFAS bei Mastschweinen, Legehennen und Milchkühen konnte gezeigt werden, dass über das Ei und die Milch erhöhte Mengen dieser Substanzen

ausgeschieden werden (Kowalczyk, 2014; Kowalczyk et al., 2013). Die Substanzen sind lipophil genug, um beispielsweise die Blut-Hirnschranke zu passieren. Es konnte gezeigt werden, dass perfluorierte Carbonsäuren unterschiedlicher Kettenlänge nicht nur mit der Zellmembran interagieren, sondern diese auch durchdringen können, wenn sie nicht aus dem Körper vorzeitig eliminiert werden (Jing et al., 2009). Dies kann zu einer Änderung der Aufnahmearten anderer Substanzen aufgrund veränderter Membranpermeabilität führen (Shan et al., 2013) und damit einen passiven Beitrag zu einer Vergiftung leisten. Festzuhalten bleibt, dass die Verteilung von PFOS im Körper auf Blut und Leber ausgerichtet ist (Giesy and Kannan, 2001) und auf den Fettmetabolismus, Membranen und Mitochondrien einwirkt (Luebker et al., 2002; Starkov, 2002). In Bodenproben Feuerlands und der Antarktis wurden PFCA-Konzentrationen zwischen 0,08 und 5,41 ng/g Trockengewicht bzw. PFOS und PFHxA-Konzentrationen von 0,16 - 0,83 ng/g Trockengewicht gemessen (Lorca et al., 2012). In Sedimenten kanadischer Seen wurden Untersuchungen zu nachweisbaren Zerfallsprodukten von Scotchguard™-Produkten vor und nach der PFOS-Reglementierung durchgeführt (Chu and Letcher, 2017). Es konnten in Bodenproben aus Australien Gehalte an Perfluorhexancarbonsäure (PFHxA) zwischen 11–5700 ng/L, an PFOA 19–2100 ng/L und an PFOS 37–1100 ng/L bestimmt werden (Gallen et al., 2016). Auch Perfluorosphonsäuren (PFPA) und zahlreiche andere PFASs können in der Umwelt nachgewiesen werden (D'eon et al., 2009; Xiao, 2017). Untersuchungen koreanischer Gewässer, Sedimente, Böden und Biota zeigten durchweg Kontaminationen mit unterschiedlichsten PFAS in Konzentrationsbereichen von wenigen Nanogramm pro Liter bis zu 700 ng/L (Naile et al., 2010). Weinberg et al., 2011 haben die Emission von PFAS durch Kläranlagen untersucht und Konzentrationen von 97 - 1004 pg/m³ Luft an verschiedenen Kläranlagen gemessen. Der Nachweis von perfluorierten Phosphonsäuren in der Umwelt ist erstmals 2009 in einer Veröffentlichung erwähnt worden (D'eon et al., 2009).

Ebenso beschäftigen sich zahlreiche Studien mit humanem Biomonitoring und untersuchen das Vorkommen von (überwiegend) langkettigen PFAS in menschlichen Blut- und Gewebeproben. Erstmals wurden erhöhte Organofluorergehalte im menschlichen Serum nachgewiesen, die anfangs noch nicht auf Verbindungen wie PFOS und PFOA zurückgeführt wurden (Taves, 1968), was in den Folgejahren eindeutig geklärt wurde (Belisle, 1981). Dies führte zu weitreichenden humanen Biomonitoring-Studien. So dokumentieren Studien zum Beispiel PFOA-Konzentrationen von 2,8 - 48,4 ng/ml in Blut- und Serumproben der Allgemeinbevölkerung aus Europa, den USA, Asien und Australien (Toms et al., 2014). Untersuchungen von zahlreichen Muttermilchproben ergaben ein Konzentrationsniveau von etwa 0,1 µg/L PFOS bzw. PFOA (Fromme et al., 2011). Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass bereits bei einer PFOS-Konzentration in der Leber von 1,8 mM ein gestörter Fettmetabolismus bei männlichen Ratten zu beobachten ist (Luebker et al., 2002). Aus statistischen Untersuchungen geht hervor, dass die Cholesterolverte bei Arbeitern in der PFOA-Industrie signifikant erhöht waren (Costa et al., 2009) und damit eine Störung des Fettmetabolismus anzeigen.

Die Halbwertszeiten für die Verweildauer im menschlichen Körper werden für die C6-Perfluoralkansulfonsäure PFHxS 4–7Jahre und für auch verschiedene Perfluoralkancarbonsäuren auf viele Jahre geschätzt (Armitage et al., 2016; Lam et al., 2017; Lud et al., 2010; The Association of State and Territorial Solid Waste Management Officials (ASTSWMO), 2015). Für PFOS und PFOA wird die Verweildauer im Blut beim Menschen auf 1000-1500 Tagen geschätzt, was mehr als drei Jahren entspricht (OECD/UNEP Global PFC Group, 2013). In männlichen Ratten ist einer Studie zufolge die Halbwertszeit im Serum länger als bei Weiblichen, was auf unterschiedliche renale Eliminierungsraten schließen lässt (Andersen et al., 2006; Han et al., 2003). Tabelle 2 fasst die kürzeren Verweildauern kurzkettiger PFASs wie

Perfluorbutancarbonsäure und Perfluorbutansulfonsäure im Serum von Ratten und dem Menschen vergleichend zu langkettigen PFASs zusammen (OECD/UNEP Global PFC Group, 2013).

Tabelle 2: Mittlere Eliminierungshalbzeit für ausgewählte PFASs aus dem Serum der Ratte und des Menschen. (OECD/UNEP Global PFC Group, 2013).

	t_{1/2}, Tage					
	PFBA	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFOA	PFOS
Ratte	0,3	0,2	0,05-0,2	7	5	25
Mensch	3-4	26	<28	3000	1000	1500

Einige Studien beschäftigen sich mit der PFAS-Belastung von Innenräumen. Beispielsweise wurde die Innenraumluftkonzentrationen von Büros, Haushalten, Outdoor-, Möbel- und Teppichgeschäften untersucht und die höchsten Gesamt-PFAS-Konzentrationen traten in Outdoor-geschäften auf (458 ng/m³). Auch in einem Möbelgeschäft (346 ng/m³) war eine hohe Belastung zu verzeichnen, während die Luft in Haushalten mit 23 bzw. 42 ng/m³ vergleichsweise eher gering belastet war (Langer et al., 2010). Es wurde ein deutlicher Zusammenhang zwischen der FTOH-Belastung (FTOH steht für Fluortelomeralkohol) und anderen Vorläuferverbindungen der Innenraumluft in Büros und den erhöhten PFOA-Konzentrationen und weiterer PFAS im Serum von in diesen Büros arbeitenden Angestellten nachgewiesen (Fraser et al., 2012; Winkens et al., 2017).

Studien zu kurzkettigen PFAS liegen in weitaus geringerer Zahl vor. Hierbei handelt es sich größtenteils um Reviews, in denen neben regulatorischen und technischen Aspekten ebenfalls die unzureichende (öko)toxikologische Datenlage thematisiert wird (Scheringer et al., 2014). Vergleichende Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlicher Kettenlängen auf die Toxizität, die auch kurzkettige PFAS umfassen, gibt es nur vereinzelt. Es wurde der Einfluss der Kettenlänge (C4-C10) auf die Aufnahmemechanismen von PFAS in Mais untersucht und festgestellt, dass die kurzkettigen PFAS in niedrigeren Konzentrationen in der Pflanze angereichert werden, die Aufnahmearten jedoch im Vergleich zu den langkettigen PFAS viel höher sind (Krippner et al., 2014). Während langkettige PFAS eher in den Wurzeln angereichert wurden, fanden sich die kurzkettigen vermehrt im Spross der Pflanzen. Aufnahme und Ausscheidungsmechanismen verschiedener PFAS wurden ebenso an Muscheln untersucht, mit dem Ergebnis, dass die Kettenlänge und funktionelle Gruppe einen Einfluss auf den Mechanismus ausüben (Stevenson et al., 2006). Bei der Mehrzahl der experimentellen Vergleichsstudien handelt es sich um Vergleiche langkettiger PFAS (Ohmori et al., 2003). Studien zum Bioakkumulationspotential (Dai et al., 2013; Giesy and Kannan, 2001; Hong et al., 2015) und zum Abbau von PFAS in der Umwelt (Russell et al., 2008; Washington et al., 2009) beschäftigen sich ebenfalls weitgehend mit langkettigen PFAS. Eine aktuelle Studie befasst sich mit dem Nachweis von kurzkettigen PFAS im Gelben Fluss in China, welcher für die chinesische Textilindustrie von Bedeutung ist und in den Golf von Bohai fließt. So liegt die Stadt Zhengzhou an diesem Fluss, welche eine bedeutende Industriestadt auch für die Baumwollverarbeitung ist. Es wurden in dieser Studie entlang des Flusses in zahlreichen Proben hohe Konzentrationen an kurzkettigen PFAS wie PFBA und PFBS nachgewiesen, im Sediment hingegen eher langkettige PFAS (P. Zhao et al., 2016). Begründet werden kann dieser Umstand mit der Tatsache, dass langkettige Verbindungen stärker an Sedimente binden als die mobilen, kurzkettigen Homologe (Ahrens and Bundschuh, 2014; Jensen et al., 2012; Johnson et al., 2007; Milinovic et al., 2015; Tang et al., 2010; Vierke et al., 2014; Zareitalabad et al.,

2013). Die Bindung von PFOS an Sedimente ist stark abhängig vom pH-Wert, ein Verhalten, welches PFOA nicht in diesem Maße zeigt (Beach et al., 2006; Das et al., 2015).

Die Anzahl experimenteller Studien mit Biotests zur Toxizität von PFAS ist insgesamt sehr gering. Die Mehrheit untersucht die Effekte der Exposition mit langkettigen PFAS (Kudo et al., 2001), es existieren nur wenige Biotest-Studien zu kurzkettigen PFAS. Es wurden Daphnien-Toxizitätstests durchgeführt und akute EC₅₀-Werte von 5251 und 1084 mg/L (PFBA und PFHxA) sowie einen chronischen EC₅₀-Wert von 776 mg/L (PFHxA) ermittelt (Barmantlo et al., 2015). In einer Studie mit einem Fluortelomersulfonat (6:2 FTS), einem kurzkettigen Abbauprodukt einiger seiner industriellen Repellentien und Tenside, konnte gezeigt werden, dass dieses nicht bioakkumulierend ist (DuPont, 2009). Im Auftrag von Dupont wurden zahlreiche Studien mit einem kurzkettigen Fluortelomeralkohol (6:2 FTOH), das als Rohmaterial verschiedener Ausrüstungsprodukte eingesetzt wird, durchgeführt (Serex et al., 2014, 2012). In diesen Studien hat 6:2 FTOH keine Geno-, Reproduktions- oder Entwicklungstoxizität gezeigt. Ebenso zeigt es sich als nicht bioakkumulativ mit einer schnellen Bioelimination und einer moderaten aquatischen Toxizität, so dass bei umweltrelevanten Konzentrationen keine Umweltgefährdung erwartet wird. Ähnliche Ergebnisse ergab eine Studie mit Perfluorhexansäure (PFHxA), einem weiteren Abbauprodukt (Loveless et al., 2009).

Die Anreicherung von PFOS und PFOA im Menschen erfolgt über die Bindung an Serumproteine (Bischel et al., 2011; Han et al., 2005, 2003; Jones et al., 2003; MacManus-Spencer et al., 2010; Ng and Hungerbuehler, 2015) und werden nicht im Fettgewebe gespeichert (Fromme et al., 2006; Zareitalabad et al., 2013). Die Sättigung des BSA (steht für fötales Kälberserum) ist bei einer PFOS-Konzentration von 50-100 mg/L erreicht (Jones et al., 2003). Weitere Studien zeigten, dass PFOA an das Human-Serumalbumin (HSA, engl. *human serum albumin*) spezifisch an der Tryptophan-214-Bindungsstelle (Trp²¹⁴) anknüpft, PFOS ebenfalls an dieser Stelle, jedoch mit geringerer Affinität als PFOA (Chen and Guo, 2009; Ng and Hungerbuehler, 2015). Ebenso konnten Untersuchungen zur Bindungsaffinität zum Fettsäurebindungsprotein (FABP) zeigen, dass die Bindungsaffinität bei perfluorierten Carbonsäuren und Sulfonsäuren proportional zur Kettenlänge steigt mit einer maximalen Bindungsaffinität für C11 (Ng and Hungerbuehler, 2013). Hepatotoxische Konzentrationen konnten für Menschen in einer Studie abgeleitet werden, ebenso wie reproduktionstoxische Grenzwerte. So wirkt die tägliche externe Zuführung von 0,025 mg PFOS pro kg Körpergewicht (KG) zu einer Leberschädigung, die Aufnahme der vierfachen Dosis (0,1 mg/kg KG/Tag) zur Störung der Reproduktion (Borg et al., 2013). Ebenso konnte für PFOA ermittelt werden, dass 0,06 mg/kg KG/Tag hepatotoxisch und 0,86 mg/kg KG/Tag reproduktionstoxisch wirken. Die kurzkettigeren PFASs wie PFBS und PFBA zeigen weit geringeres Gefährdungspotential. So ist die tägliche Zufuhr von 6,0 mg/kg KG an PFBA schädigend für die Leber, was der 100-fachen Menge von PFOA entspricht. Eine Reproduktionstoxizität wird erst ab einer täglichen Zufuhr von 175 mg/kg KG erreicht. Für eine Schädigung durch die Aufnahme von PFBS sind der Studie zufolge weit höhere Konzentrationen erforderlich (100 mg/kg KG hepatotoxisch, 300 mg/kg KG reproduktionstoxisch).

Studien, die sich explizit mit der Ökotoxikologie von PFAS-haltigen oder PFAS-freien Hydrophobierungsmitteln der Textilveredlung beschäftigen, sind nicht vorhanden. Es gibt lediglich Studien zur technischen (Optimierung der) Herstellung dieser Mittel (Ferrero and Periolatto, 2013; Messaoud et al., 2010; Prusty et al., 2010). Untersuchungen zur Belastung des Abwassers von Textilherstellungsbetrieben wurden für Schwermetalle (Liang et al., 2013) und PAHs (Ning et al., 2014) gefunden.

1.2.2.2 Gefährdungspotential aus der chemischen Anbindung

Neben der Effizienz der Phobierung ist die Waschechtheit und damit die Langlebigkeit des Phobiermittels auf der Textiloberfläche ein Kriterium für die Wirksamkeit. So zeigen sich die Fluorcarbone neben der Effizienz der Phobierung auch beständig gegen Wäsche und chemische Reinigung (vergl. Tabelle 3). Die Beständigkeit von unmodifizierten Silikonen und Paraffinen ist stark eingeschränkt.

Tabelle 3: Waschbeständigkeit und Phobierung unterschiedlicher Appreturen (Rouette, 2003).

Basis	Hydrophobierung	Beständigkeit gegen Wäsche	Beständigkeit gegen chem. Reinigung	Anschmutzung	Ölabweisung
Paraffin	++	-	-	-	-
Mod. Fette	+(+)	++(+)	-	-	-
Silikon	++	+(+)	(+)	-	-
Fluorchemie	++	+++	+++	+++	+++

+ = ausreichend, ++ = gut, +++ = sehr gut, - = unzureichend

Um die Waschpermanenz zu verbessern, werden den Aktivkomponenten ein Spacer oder Extender zur Verlängerung der Kette und spezifische Ankergruppen hinzugefügt (vergl. Abbildung 4).



Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Aktivkomponente mit einem Spacer und einer Ankergruppe (nach Rouette, 2003).

Aus diesen Ergebnissen und der Überlegung der Kettenmodifikation lässt sich eine Rangfolge bezogen auf die Permanenz erstellen (Abbildung 5).

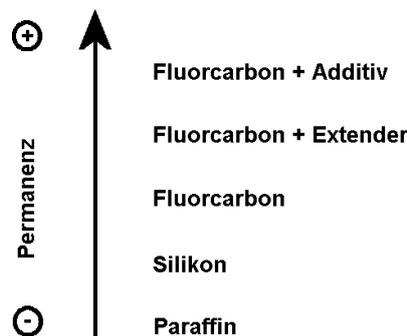


Abbildung 5: Permanenz unterschiedlicher Phobiermittel auf Textiloberflächen (nach Rouette, 2003).

Die Verbesserung der Paraffinmodifikation erlaubt eine Erhöhung der Waschechtheit durch die Anbindung der Paraffinkette über Zirkoniumionen, wie es in DWR-3 angewendet wird. Zirkoniumionen gehen mit den Sauerstoffatomen auf der Textiloberfläche stabile Chelatkomplexe

ein (Diserens, 1957). Siloxane interagieren ebenfalls über Sauerstoffatome mit der Textiloberfläche. Mit der Ausbildung von kovalenten Bindungen wird die Permanenz verbessert. Auch die chemische Anbindung der Fluorpolymere wird meist über ein kovalent gebundenes Sauerstoffatom an die Textiloberfläche realisiert. Eine Quervernetzung erhöht die Stabilität der Polymere in allen Fällen. Die Haltbarkeit der Imprägnierung nach diversen Waschvorgängen ist bei den PFAS-freien Alternativen weniger gut gewährleistet. Diese zeigen eine höhere Varianz in Haltbarkeit und Wasserabweisung als die PFAS-haltigen Formulierungen (Schellenberger et al., 2018).

1.2.2.2.1 Polyurethane

Die Recherche über PFAS-freie Alternativprodukte hat hinsichtlich der Polyurethananbindung an die Textiloberfläche auf Basis blockierter Isocyanate den umweltrelevanten Aspekt der Blockierungsmittel ergeben. Isocyanate binden als Vernetzer (engl. *cross-linking agent*) die Polyurethanbeschichtung an die Cellulosefasern des Textils (Kissa, 2001). Diese Vernetzung erhöht die Stabilität der Beschichtung bei haushaltsüblichen Waschvorgängen (Kissa, 2001) und kann für unterschiedliche DWR-Formulierungen (Fluorcarbon, Silikon, CH-basiert) eingesetzt werden. Die Blockierung des Isocyanates muss aufgehoben werden, bevor eine Vernetzungsreaktion stattfinden kann. Die Blockierungs- bzw. Deblockierungsreaktion ist temperaturabhängig, wird jedoch nach dem gleichen Schema realisiert. Anschließend wird die Vernetzungsreaktion durchgeführt und finalisiert (vergl. Abbildung 6).

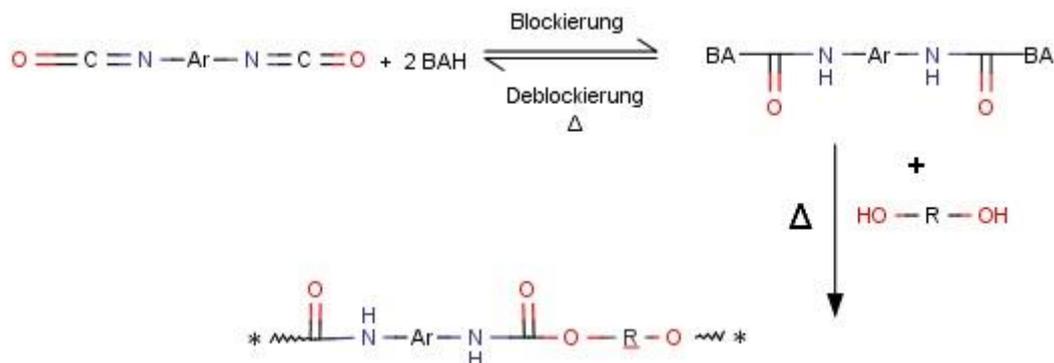


Abbildung 6: Blockierung und Deblockierung eines Isocyanates durch ein Blockierungsmittel (BAH); AR steht für Aromat (nach Sankar and Sultan Nasar, 2009)

Es werden zur Blockierung zahlreiche Mittel verwendet, die unterschiedliche chemische Charakteristika aufweisen (vergl. Abbildung 7, sowie Wicks and Wicks, 1999, 2001).

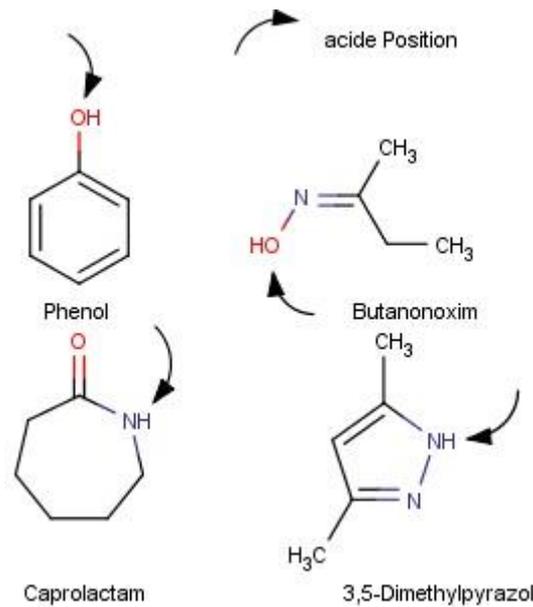


Abbildung 7: Gängige Blockierungsmittel für Diisocyanate.

So werden Blockierungsmittel wie ϵ -Caprolactam oder 2-Butanonoxim verwendet, letzteres wurde unter REACH als „krebserregend im Tierversuch“ eingestuft (Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, 2013). So werden für verschiedene Blockierungsmittel Temperaturen von 110-200°C angegeben (Martin, 2004), um eine Aktivierung bzw. Deblockierung des Isocyanats zu erzielen (Tabelle 4). Beispielsweise liegen die Deblockierungstemperaturen von aminblockierten Isocyanaten bei 120-150°C (Sankar and Nasar, 2007). Oxime werden dem Caprolactam gegenüber bevorzugt verwendet, weil die Deblockierungstemperatur des Oxim-Isocyanat-Adduktes deutlich geringer ausfällt (Delebecq et al., 2013). So liegt diese Temperatur für Acetonoxim bei milden 100°C (Houben-Weyl, 1987). Die notwendige Temperatur ist abhängig von Blockierungsmittel und dem Isocyanat selbst (Mohammed and Sankar, 2011).

Tabelle 4: Deblockierungstemperatur für verschiedene Blockierungsmittel (nach Martin, 2004 und Müller and Rath, 2004).

Isocyanat	Blockierungsmittel	Deblockierungstemperatur [°C]
aromatisch/aliphatisch	Alkohol	>200
aromatisch	Phenol	120-180
aromatisch	Butanonoxim	125-140
aliphatisch	Butanonoxim	140-160
aliphatisch	Caprolactam	160-180
aliphatisch	3,5-Dimethylpyrazol	110-130
aliphatisch	Dimethylmalonat	100-120

Die Isocyanatverbindung übt einen Einfluss auf die Bindungsstärke und damit die Deblockierungstemperatur aus. So können Blockierungsmittel, die an aromatische Isocyanate gebunden sind, leichter bzw. unter geringeren Temperaturbedingungen abgespalten werden als aliphatische Isocyanate. So ist die Bindungsstelle zwischen Blockierungsmittel und der Cyanatgruppe geschwächt, wenn ein aromatischer Rest substituiert ist. Der nukleophile Angriff des Blockierungsmittels ist vereinfacht durch das elektropositivere Kohlenstoffatom der Cyanatgruppe (Abbildung 8).

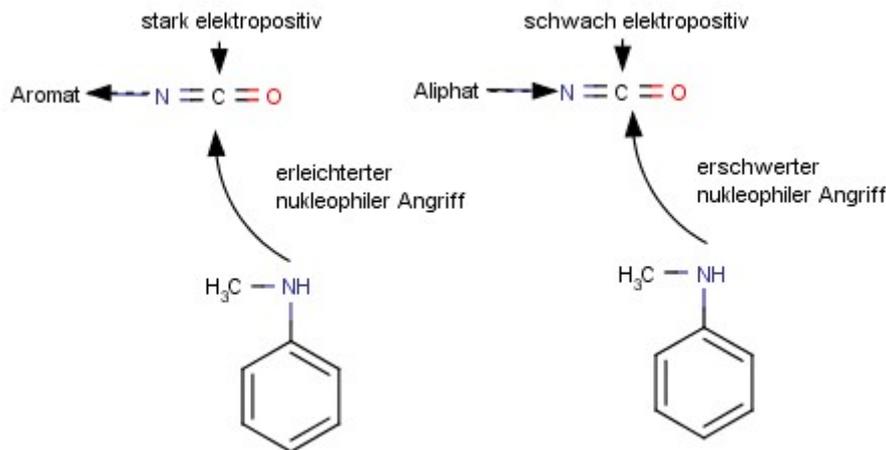


Abbildung 8: Aromatisches und aliphatisches Isocyanat (Sankar and Sultan Nasar, 2009).

Blockierungsmittel neuerer Generation mit noch niedrigeren Deblockierungstemperaturen sind beispielsweise Dimethylpyrazol oder N-Alkyl-N-benzylamin (Delebecq et al., 2013). 3,5-Dimethylpyrazol wird im Rahmen der Stoffbewertung unter REACH 2019 geprüft. Der Status dieser Überprüfung ist noch offen. Der Grund für diese Überprüfung ist eine mögliche Reprotoxizität (ECHA, 2015). N-Benzylmethylamin als Blockierungsmittel ist unter der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 klassifiziert worden. Die Substanz führt zu schweren Verätzungen der Augen und Haut, kann allergische Reaktionen der Atemwege und Haut auslösen (Sigma-Aldrich, 2016). Weitere toxikologische und ökotoxikologische Daten sind nicht verfügbar.

1.2.2.2.2 Silikone

Auch für neutralvernetzende Silikone werden Oxime als Blockierungsmittel verwendet (Dörr et al., 2015), die in gebundener Form (an Isocyanat gebunden) oder frei (als Zersetzungsprodukt) vorliegen können. Silikone basieren meist auf einem zyklischen Siloxanmonomer (Abbildung 9), das in einer Polymerisationsreaktion verarbeitet wird.

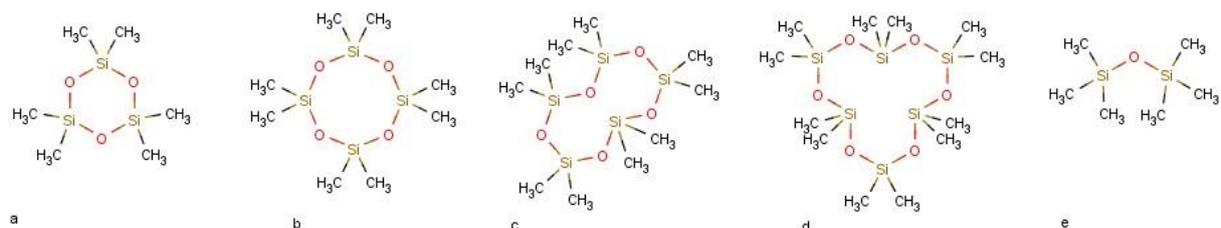


Abbildung 9: Siloxanmonomere in der Silikonherstellung. (a. Hexamethylcyclotrisiloxan D3, b. Octamethylcyclotetrasiloxan D4, c. Decamethylcyclopentasiloxan D5, d. Dodecamethylcyclohexasiloxan D6, e. Hexamethyldisiloxan HMDS)

Auch Restmonomere können als Verunreinigungen in der Reaktionslösung vorhanden sein und zusätzlich eine Gesundheitsgefährdung für den Anwender bedeuten (The Danish Environmental Protection Agency, 2014). Der Ausschuss der Mitgliedstaaten (ECHA's Member State Committee, MSC) stimmte der Einstufung der Siloxane D4, D5 und D6 als besonders besorgniserregende Stoffe (SVHC) zu. D4 ist als persistent, bioakkumulierend und toxisch (PBT) einzustufen, während D5 und D6 lediglich persistente und bioakkumulierende (vPvB) Eigenschaften aufweisen.

1.2.2.2.3 Fluorpolymere

Bei der Synthese von Fluorpolymeren gibt es zwei verschiedene Herstellungsverfahren. Das erste Verfahren ist die Elektrofluorierung, welche ein Sulfonylchlorid entsprechender Kettenlänge mit wasserfreier Fluorwasserstoffsäure in mehreren Zwischenstufen zum verzweigten Perfluoralkylmonomer umsetzt.



Abbildung 10: Vereinfachte schematische Darstellung der Elektrofluorierung eines Oktansulfonylchlorides (nach Rouette, 2003).

Aus der Elektrofluorierung ergibt sich ein Monomer, mit einer Verzweigung aufgrund des Stickstoffes. Abbildung 10 zeigt das Prinzip der Elektrofluorierung in vereinfachter Darstellung ohne Zwischenstufen.

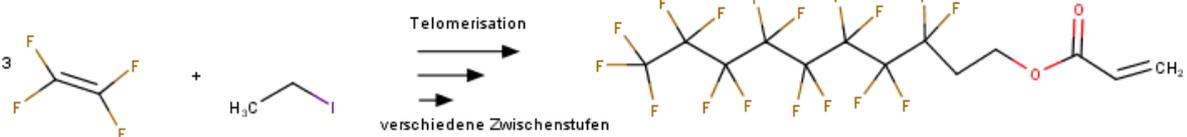


Abbildung 11: Vereinfachte schematische Darstellung der Telomerisation eines C8-Monomers (nach Rouette, 2003).

Die Telomerisierung eines entsprechenden Monomers ergibt nach Zwischenstufen ein unverzweigtes Perfluoralkylmonomer (Abbildung 11). Die Reaktion ergibt stets gradzahlige Monomere unterschiedlicher Kettenlänge. Nachteilig für eine Herstellung des Polymers wären verzweigte Monomere, die ebenfalls zu einer Verzweigung im Polymer führen. Eine vollständige Bedeckung der Textiloberfläche wäre zwar gegeben, aber aufgrund der Verzweigung würden Wassertropfen weit näher an der Textiloberfläche abperlen. Daher hat sich die Telomerisierung im Gegensatz zur Elektrofluorierung für die Synthese der Fluorpolymere für die Textilindustrie durchgesetzt. Auf die Textiloberfläche werden Fluorpolymere häufig über Urethan- oder Acrylankergruppen aufgebracht (Abbildung 12).

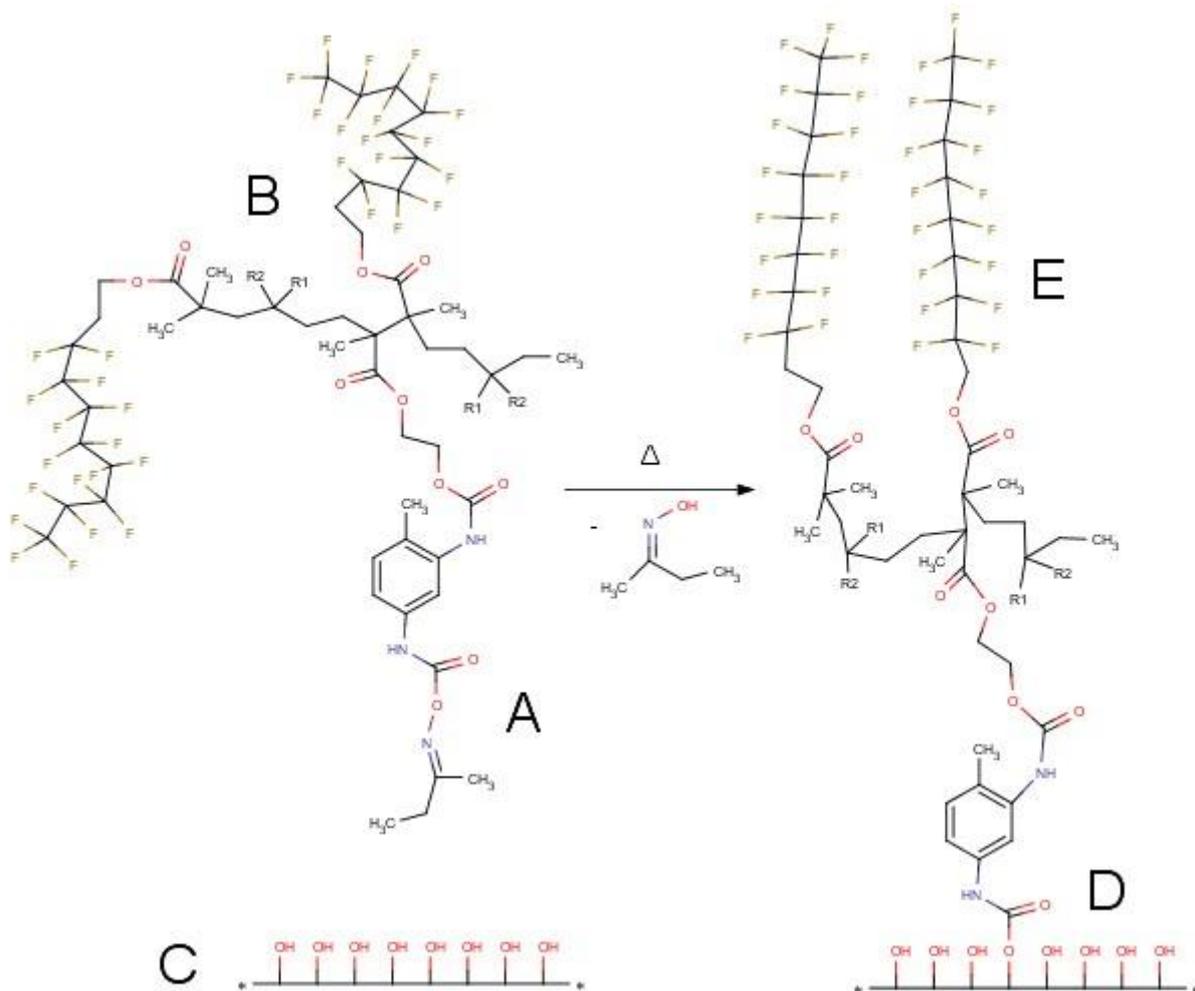


Abbildung 12: Vernetzungsreaktion eines urethanfunktionalisierten Fluorpolymers auf die Textiloberfläche. (A Oximblockierung, B fluoriertes Prepolymer, C Textiloberfläche, D funktionalisiertes Textil, E ausgerichtete Fluoralkylgruppen)

Neben der eingangs genannten Greenpeace-Studie gibt es noch weitere Untersuchungen in denen das Auftreten von Fluorchemikalien in Outdoorbekleidung (Schulze and Norin, 2006), in weiteren Verbraucherprodukten (Berger and Herzke, 2006; Jensen et al., 2008) und Lebensmitteln (Haug et al., 2010; Noorlander et al., 2011; Picó et al., 2011) untersucht wurde.

1.3. Auswahl

Für eine breite Überprüfung der Umweltgefährlichkeit der Produkte wurden aus den identifizierten Produktgruppen mehrere Vertreter ausgewählt. Bei den Proben handelt es sich um Produkte, die sowohl kurzkettenige PFAS als auch PFAS-freie Hydrophobierungsmittel und auch Hilfskomponenten (HK), wie z.B. Vernetzer umfassen (Tabelle 5).

Tabelle 5: Untersuchte Textilappreturen aus vier Kategorien (Fluorcarbone (FC) rot, Silikone (Si) blau, Kohlenwasserstoffe (CH) grün und Hilfskomponenten (HK) gelb)

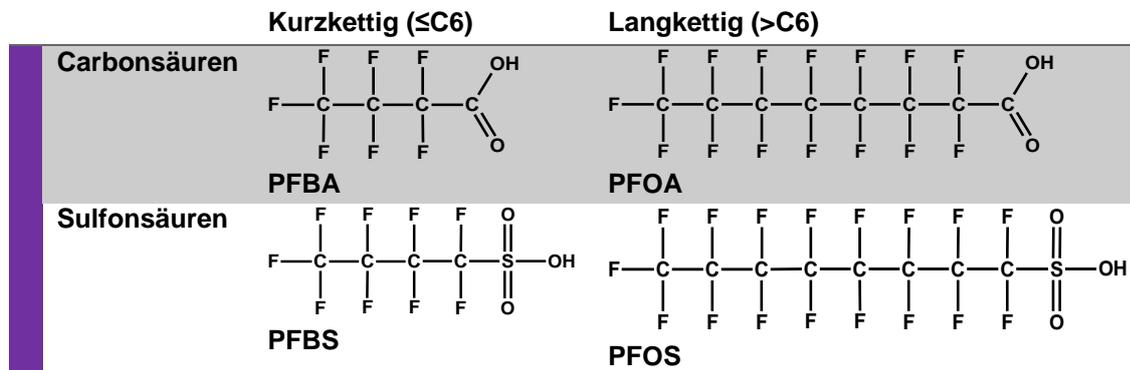
Appretur (Basis)	
DWR-7 (FC4)	Phobiermittel, PFAS-haltig, Fluorcarbon (C4)
DWR-9 (FC6)	Phobiermittel, PFAS-haltig, Fluorcarbon (C6), kationisch
DWR-10 (FC8)	Phobiermittel, PFAS-haltig, Fluorcarbon (C8)
DWR-21 (Si)	Phobiermittel, PFAS-frei, Silikonbasiertes Polymer
DWR-22 (Si)	Phobiermittel, PFAS-frei, Silikonbasiertes Polymer
DWR-23 (Si)	Phobiermittel, PFAS-frei, Silikonbasiertes Polymer
DWR-1 (CH)	Phobiermittel, PFAS-frei, Wachs-Polyurethan-Dispersion
DWR-3 (CH)	Phobiermittel, PFAS-frei, Paraffin-Zirkoniumsalzemulsion
DWR-4 (CH)	Phobiermittel, PFAS-frei, modifizierte Fette
DWR-5 (CH)	Phobiermittel, PFAS-frei, modifiziertes Harz
DWR-6 (CH)	Phobiermittel, PFAS-frei, Polyurethan
DWR-12 (CH)	Phobiermittel, PFAS-frei, hochverzweigte Polymere
DWR-2 (CH, HK)	Extender, PFAS-frei, Isocyanat
DWR-8 (CH, HK)	Vernetzer, PFAS-frei, Isocyanat
DWR-11 (CH, HK)	Booster, PFAS-frei, Prepolymer auf Isocyanatbasis
DWR-24 (CH, HK)	Vernetzer für DWR-21
DWR-25 (Si, HK)	Katalysator für DWR-22
DWR-26 (HK)	Katalysator für DWR-23

Folglich sind in dem Produktportfolio drei Fluorcarbone enthalten. Je ein Produkt mit vier, sechs und acht Kohlenstoffatomen. In der Zwischenzeit wird das FC8-Produkt vom Hersteller nicht mehr vertrieben. Drei weitere Produkte sind auf Silikonbasis, sechs Produkte auf Basis von Kohlenwasserstoffen und weitere sechs Produkte dienen als Hilfskomponenten, wie Katalysatoren und Vernetzer.

Zu den untersuchten PFAS-freien Hydrophobierungsmitteln zählen ein Gemisch aus einer synergistischen Dispersion verschiedener Wachse, Polyesterurethan-Dispersionen sowie einer Paraffin-Zirkonsalz-Emulsion. Das Zirkoniumion dient als Anker zur Stoffoberfläche (ZDHC, 2012). Zwei Produkte, die aus modifizierten Fetten bzw. Harzen bestehen, werden sowohl allein als auch in Kombination mit Fluorcarbonen eingesetzt. Weitere Produkte, die aus blockierten Polyisocyanaten bestehen, werden als Extender in der Fluorcarbonausrüstung verwendet.

In die Betrachtung der Umweltgefährdung wurden Referenzsubstanzen aus der Gruppe der perfluorierten Carbonsäuren und Sulfonsäuren aufgenommen (Tabelle 6). Die Datenlage für langkettigen Vertreter wie PFOA und PFOS ist gut, für kurzketten Homologie ist die Datenlage jedoch gering. Ziel ist eine Überprüfung der veröffentlichten Daten und eine Ergänzung, wo Datenlücken geschlossen werden müssen.

Tabelle 6: Untersuchte PFAS als Vergleichssubstanzen.



Um eine Vergleichbarkeit der Appreturen zu erreichen wurde die benötigte Menge an Aktivkomponente pro Quadratmeter Textil (basierend auf der vorgeschriebenen Anwendungsmenge und der Flottenaufnahme) herangezogen und der prozentuale Gewichtsanteil berechnet (Tabelle 7).

Tabelle 7: Berechnete Mengen der Aktivkomponente (AK) pro m² eines Textils.

	AK auf Baumwolle [g/m ²]	AK auf Polyester [g/m ²]	AK pro kg Textil [Gew.%]
DWR-7 (FC4)	1,80	0,45	0,72
DWR-9 (FC6)	1,62	0,59	0,65
DWR-10 (FC8)	1,08	0,39	0,43
DWR-21 (Si)	3,00	1,09	1,20
DWR-22* (Si)	5,50	2,00	2,20
DWR-23* (Si)	4,50	1,64	1,80
DWR-1 (CH)	4,00	1,45	1,60
DWR-3 (CH)	9,00	3,27	3,60
DWR-4 (CH)	6,00	2,18	2,40
DWR-5 (CH)	5,40	1,96	2,16
DWR-6 (CH)	6,00	2,18	2,40
DWR-12 (CH)	2,00	0,73	0,80
DWR-2 (HK)	1,15	0,42	0,46
DWR-8 (HK)	0,52	0,19	0,21
DWR-11 (HK)	0,72	0,26	0,29
DWR-24* (HK)	0,75	0,27	0,30
DWR-25* (HK)	3,50	1,27	1,40
DWR-26* (HK)	0,84	0,31	0,34

* berechnet über Feststoffgehalt, da Gehalt der Aktivkomponente nicht ermittelbar
Baumwollgewebe mit 200 g/m² berechnet
Polyestergewebe mit 90 g/m² berechnet

Aus dieser Normierung ergibt sich eine bessere Vergleichbarkeit der Phobiermittel untereinander. Deutlich wird aus dieser Berechnung, dass sich ein größerer Gewichtsanteil PFAS-freier Appreturen auf dem Textil befindet als bei PFAS-haltigen Chemikalien. Zur Erreichung von wasserabweisenden Eigenschaften ist also eine größere Menge an Chemikalien notwendig. So wird nur bei den PFAS-haltigen Appreturen (DWR-7, DWR-9-10) und dem hochverzweigten Polymer (DWR-12) ein Anteil von weniger als 1 Gew.% erreicht. Alle anderen Phobiermittel werden in einer Anwendungsmenge von >1 Gew.% bis zu 3,6 Gew.% verwendet. Die größte

Anwendungsmenge weist die Paraffin-Zirkoniumsalzemulsion (DWR-3) mit 3,6 Gew.% auf. So würden auf einem Baumwolltextil 9 g der Aktivkomponente pro Quadratmeter aufgebracht werden. Nachteilig ist bei diesem Phobiermittel, dass die Atmungsaktivität des Stoffes eingeschränkt wird (ZDHC, 2012). Appreturen auf Basis von Wachsen, Harzen und Fetten liegen nach Angaben der Literatur in einem Bereich von 1-4 Gew.% (Lacasse and Baumann, 2004). Dies deckt sich mit den berechneten Werten (1,6-3,6 Gew.%). Die Auftragung silikonhaltiger Phobiermittel sollte einem Anteil von 0,5-1,5 Gew.% entsprechen (Lacasse and Baumann, 2004). Die berechneten Werte liegen oberhalb dieser Empfehlung in zwei der drei Fälle (1,2, 1,8 und 2,2 Gew.%). Die Literaturangaben einer Verwendung von 0,3-0,4 Gew.% eines PFAS-haltigen Phobiermittel (Lacasse and Baumann, 2004) decken sich mit dem berechneten Wert für DWR-10, einem C8-Fluoropolymer. Mit schrittweiser Verkürzung des Fluorpolymers von C8 über C6 zu C4 steigt die aufgetragene Menge von 0,43 Gew.% über 0,65 Gew.% auf 0,72 Gew.%. Für eine ideale Wasserabweisung werden Polymere mit Seitenketten aus acht perfluorierten Kohlenstoffatomen mit einer Trifluoromethyl-Endgruppe empfohlen (Lacasse and Baumann, 2004). Die Polymere werden in einer Emulsion mit ethoxylierten Fettsäuren oder -alkoholen, Fettsäureaminen oder Alkylphenolen hergestellt (Lacasse and Baumann, 2004). Die Appreturen DWR-9 und DWR-10 zeigen für alle drei aufgetragenen Proben (Wasser, Speiseöl und Schmutz) gute Imprägnierungseigenschaften (Abbildung 13). Bei beiden Appreturen handelt es sich um PFAS-haltige Chemikalien. DWR-12 zeigt im Falle des Wassers und des (wässrigen) Schmutzes gute Eigenschaften, jedoch nicht für die Ölabweisung. Bei dieser Appretur handelt es sich um ein PFAS-freies, hochverzweigtes Polymer. Diese Beobachtungen stützen die Angaben der jeweiligen Hersteller und der Literatur (Hill et al., 2017; ZDHC, 2012).



Abbildung 13: Imprägnierungseigenschaften von unterschiedlichen Formulierungen.

2. Charakterisierung der DWR-Formulierungen

Aus der Recherche ergaben sich Datenlücken, die in den darauffolgenden Arbeitspaketen geschlossen werden sollten. Dazu war das Ziel, die komplexen, technischen Mischungen qualitativ und quantitativ hinsichtlich ihrer Inhaltsstoffe zu untersuchen. Mit einer genaueren Kenntnis über die Inhaltsstoffe, ist ein Vergleich mit den Angaben des Sicherheitsdatenblattes möglich und es können Aussagen zur Arbeitssicherheit und zur Umweltgefährlichkeit getroffen werden.

2.1. Bestimmung flüchtiger Bestandteile (GC-MS, GC-FID)

2.1.1 VOC-Untersuchungen

Die Bestimmung der flüchtigen, organischen Bestandteile (VOC = "*volatile organic compounds*") wurde von einem akkreditierten Labor durchgeführt (s. Anhang 2, Tab. III). Dazu wurden die flüchtigen Verbindungen in den DWR-Formulierungen im Ultraschallbad mittels Methanol extrahiert und anschließend gaschromatographisch mit anschließender massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) analysiert. Quantitative Analysen erfolgten für insgesamt 178 Substanzen der Klassen Alkane/Aliphaten [20], Cycloalkane [5], Alkene/Olefine [6], Aromaten [27], Terpene [16], Halogenierte Kohlenwasserstoffe [13], Ketone [7], Ether [3], Ester [19], Glykolderivate [20], Aldehyde [12], Alkansäuren [10], Alkohole [16] und vereinzelte sonstige Verbindungen [4] (z.B. 2-Butanonoxim, Caprolactam). Die Nachweisgrenze (LOD = "*Limit of detection*") für die unterschiedlichen Substanzen liegen bei LOD = 10 bis 50 mg/kg. Die halbquantitative Abschätzung nicht kalibrierter Substanzen erfolgte als Datenbankabgleich (NIST05) über den Toluol-Response. Darunter fallen Substanzen wie z.B. 4,4'-Methylen-diphenyldiisocyanat.

Die Ergebnisse dieser umfangreichen Untersuchungen sind tabellarisch im Anhang 1, Tab. II zusammengefasst. Hervorzuheben ist der Nachweis von Substanzen der Klassen Siloxane, Oxime und Diisocyanate. So enthalten insgesamt fünf Proben Siloxane, fünf weitere Proben Oxime und insgesamt neun Proben Diisocyanate.

Aus den VOC-Analysen geht ebenfalls hervor, dass die untersuchten polyurethanbasierten Appreturen unterschiedliche Blockierungsmittel enthalten. So enthalten DWR-2, DWR-5, DWR-6, DWR-7 und DWR-24 Anteile an 2-Butanonoxim. 2-Butanonoxim ist in zwei Proben in hohen Konzentrationen (> 20.000 mg/kg) vorhanden. Für DWR-2 gibt es im Sicherheitsdatenblatt den Hinweis, dass 2-Butanonoxim als thermisches Zersetzungsprodukt auftreten kann und bei DWR-24 den Hinweis, es handle sich bei dem Produkt um ein Butanonoxim blockiertes Isocyanat und dass bei erhöhter Temperatur das Oxim abgespalten wird. Butanonoxim wird chemisch mittels Hydrolyse zu Butanon umgesetzt (Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, 2013; Umweltbundesamt, 2015), welches ebenfalls in den Formulierungen DWR-2 und DWR-24 nachweisbar ist. Bei DWR-6 handelt es sich den Herstellerangaben zufolge um ein Polyurethan, jedoch nicht auf Basis von blockierten Isocyanaten. DWR-8 und DWR-11 sind ebenfalls polyurethanbasierte Appreturen, enthalten jedoch als Blockierungsmittel N-Alkyl-N-Benzylamin bzw. Dimethylpyrazol. Unerwartet ist, dass DWR-7 ebenfalls einen nachweisbaren Anteil an Butanonoxim enthält, obwohl es sich nach Herstellerangaben nicht um ein Polyurethan, sondern um ein Fluorpolymer handelt. Es ist möglich, dass es sich um ein fluoriertes Polyurethan handelt. DWR-5 ist ein modifiziertes Harz. Im Sicherheitsdatenblatt werden als gefährliche Zersetzungsprodukte Kohlendioxid und Wasserstoff angegeben.

DWR-Formulierungen auf Polyurethanbasis enthalten höhere Anteile der verwendeten Diisocyanate, welche ebenfalls als besorgniserregend eingestuft werden müssen. 4,4-Methylen-diphenyldiisocyanat wird in Polyurethanen als Extender eingesetzt und wie auch das Hexamethylen-diisocyanat als gefährlich eingestuft (OECD, 2004). Hexamethylen-diisocyanat findet sich nach Angaben der OECD vor allem in Formulierungen, wo Fluorcarbone mit Polyurethanen verbunden werden (OECD, 2004). Es konnte in den Untersuchungen in drei Proben ein Anteil an Hexamethylen-diisocyanat und in weiteren drei Proben 4,4-Methylen-diphenyldiisocyanat festgestellt werden. Diese Substanzen sind als krebserregend bzw. vermutlich krebserregend eingestuft worden. Diese Verbindungen werden in der Polyurethanherstellung häufig verwendet. So kann bestätigt werden, dass es sich bei DWR-8, DWR-11 um Prepolymere auf

Isocyanatbasis handelt und bei DWR-6 sowie DWR-24 um Polyurethane. Der Verdacht, dass es sich bei DWR-7 um ein Fluorpolymer auf Polyurethanbasis handelt, kann mit dem Nachweis von 4,4-Methlendiphenyldiisocyanat als noch wahrscheinlicher angenommen werden.

In vier Proben konnten Siloxane höherer Bedenklichkeitsstufe nachgewiesen werden. Es handelt sich dabei um die Siloxane der Gruppen D3 (Cyclotrisiloxane), D4 (Cyclotetrasiloxane), D5 (Cyclopentasiloxane), die nach der REACH-Verordnung als SVHC (*Substances of Very High Concern*) eingestuft werden.

Entsprechend der nachweisbaren Konzentrationen (>1 Gew.%) müsste im Sicherheitsdatenblatt von DWR-2 und DWR-24 das 2-Butanonoxim als Inhaltsstoff genannt worden sein. Für DWR-2 gibt es im Sicherheitsdatenblatt den Hinweis, dass 2-Butanonoxim als thermisches Zersetzungsprodukt auftreten kann und bei DWR-24 den Hinweis, es handle sich bei dem Produkt um ein Butanonoxim blockiertes Isocyanat und bei erhöhter Temperatur das Oxim abgespalten wird. Alle weiteren genannten Substanzen sind in geringeren Konzentrationen nachweisbar, welches eine explizite Kennzeichnung nicht vorsieht.

Festzuhalten bleibt jedoch, dass eine Alterung der Probe eine Änderung der Zusammensetzung zur Folge haben könnte. Laut Hersteller haben die Produkte eine Haltbarkeit von sechs bis zwölf Monaten. Folglich können nach längerer Lagerung Zerfallsprodukte auftreten oder sich Konzentrationen ändern, die erst im Verlaufe einer längerfristigen Verwendung des Produktes auftreten. Es ist ebenfalls anzumerken, dass die Methanol-Extraktionen von zwölf Proben unvollständig waren, d.h. es verblieb ein ungelöster Bodensatz oder ein trüber Extrakt. Dies kann ebenfalls die Ergebnisse hinsichtlich der qualitativen und quantitativen Analyse verfälschen (Minderbestimmungen). Als dritter Punkt muss die Komplexität der Gemische angeführt werden: auch durch ein Screening nach 180 Substanzen können nicht alle Stoffklassen mit dieser Methodik nachgewiesen werden.

2.1.2 Bestimmung von Oximen (GC-MS, GC-FID)

In den zuvor präsentierten Ergebnissen zum Oximgehalt muss berücksichtigt werden, dass die Analysen bei Temperaturen über der Deblockierungstemperatur erfolgen. Demnach kann durch diese Messungen nicht unterschieden werden, ob die Oxime frei oder gebunden vorliegen. Um diese Unterscheidung zu ermöglichen wurde eine gaschromatographische Methode mit anschließender MS-Detektion am UFT bei niedrigen Temperaturen entwickelt. Dazu wurde eine Probenahme über eine statische Dampfphaseanalyse als (Headspace)-Technik etabliert. Jede Probe wurde in einem Thermoblock bei 40 oder 60°C für 2 Stunden erwärmt, anschließend die Gasphasenprobe manuell entnommen und injiziert. Eine Kalibration wurde für 40°C und 60°C angefertigt (Abbildung 14).

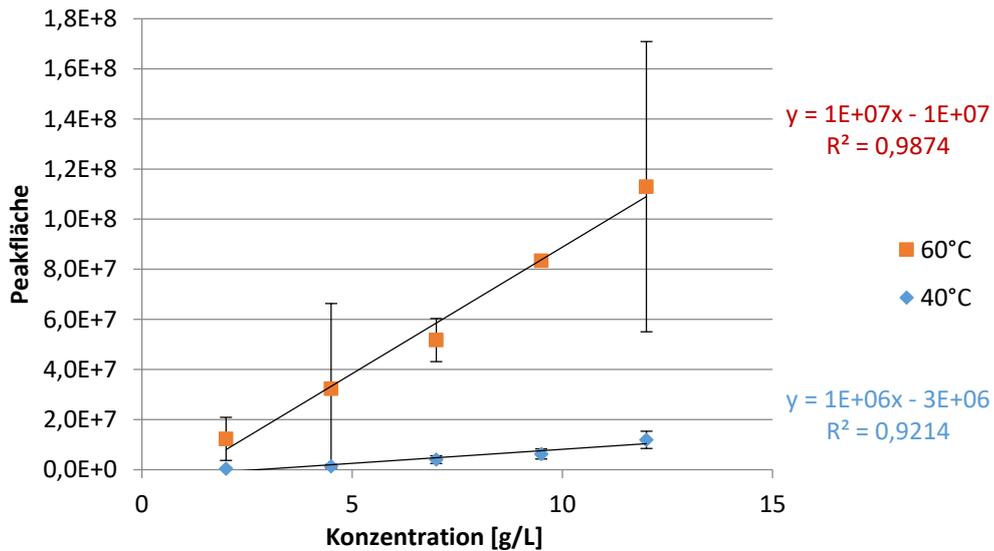


Abbildung 14: Kalibration des Butanonoxim-Standards in Wasser (n=4).

Die Headspace-GC-MS-Untersuchungen zum Gehalt ungebundener Anteile des Butanonoxims in den Proben DWR-2, DWR-7 und DWR-24 haben ergeben, dass unter den untersuchten Temperaturbedingungen von 40 und 60°C Anteile nachweisbar sind. Diese Anteile sind jedoch kleiner als 1 Gew. % in der Formulierung vorhanden und damit nicht deklarierungspflichtig (Tabelle 8). Im Rückschluss enthalten die Proben somit überwiegend gebundenes Oxim.

Tabelle 8: Ermittelte Butanonoxim-Konzentrationen mittels Headspace-GC-MS.

Probe	Anteil bei 40°C [g/L]	Anteil bei 60°C [g/L]
DWR-7 (FC4)	-	2,0
DWR-2 (HK)	8,4	4,8
DWR-24 (HK)	3,3	6,7

2.1.3 Rückschlüsse auf den Wassergehalt

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurde zunächst ein Verdunstungsexperiment mit jeweils 5-10g der Formulierung in einem Kolben durchgeführt (Abbildung 15). Das exakte Gewicht wurde zu Beginn des Testes mit dem Endgewicht verglichen und daraus der Verlust berechnet. Als Endpunkt wurde die Trockne gewählt.

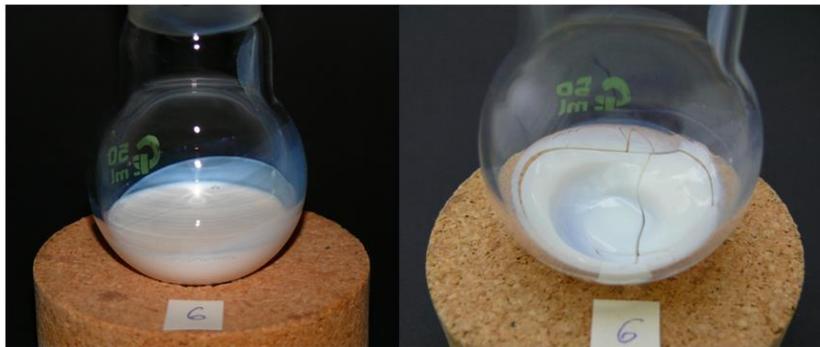


Abbildung 15: Exemplarisches Beispiel des Verdunstungsexperimentes einer erhaltenen Formulierung (DWR-6). (Links zu Beginn des Testes, rechts nach 47 Tagen).

Aus den ermittelten Gewichten lässt sich der Anteil flüchtiger und nichtflüchtiger Komponenten für jede Appretur bestimmen (Abbildung 16).

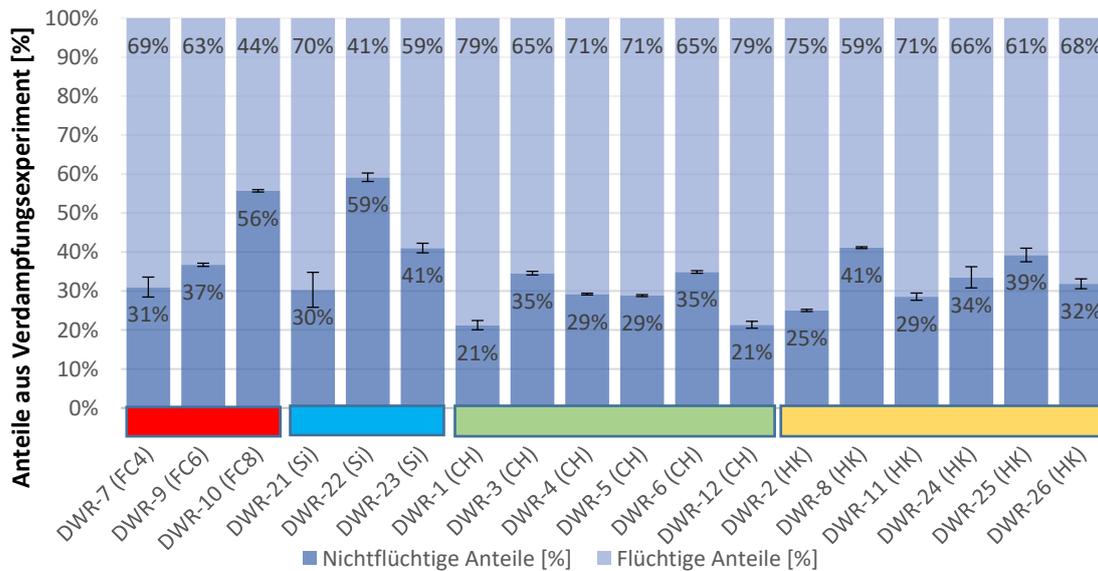


Abbildung 16: Prozentualer Anteil flüchtiger und nichtflüchtiger Komponenten der jeweiligen Appreturen (n = 4).

Der Anteil nichtflüchtiger Substanzen liegt zwischen 21 und 59 Gew.%. DWR-22 weist als Silikon-basiertes Polymer den höchsten Anteil nichtflüchtiger Substanzen auf. Der Hersteller macht im Sicherheitsdatenblatt Angaben von 3-7% eines Polymers und keine weiteren Angaben über verdampfbare Substanzen, die 41% des Gesamtgewichtes ausmachen. DWR-23 enthält dem Hersteller zufolge 45% Festsubstanz. Dieses Ergebnis lässt sich mit kleineren Abweichungen von 4% in der Versuchsreihe bestätigen. In DWR-6 und DWR-7 sind den Herstellerangaben zufolge 67% bzw. 69% Wasser in dem Produkt enthalten, 25% fester Bestandteile und 8% Propylenglykol bzw. 6% Ethylenglykol. Die Angabe über Wasser als verdampfbare Komponente kann bestätigt werden.

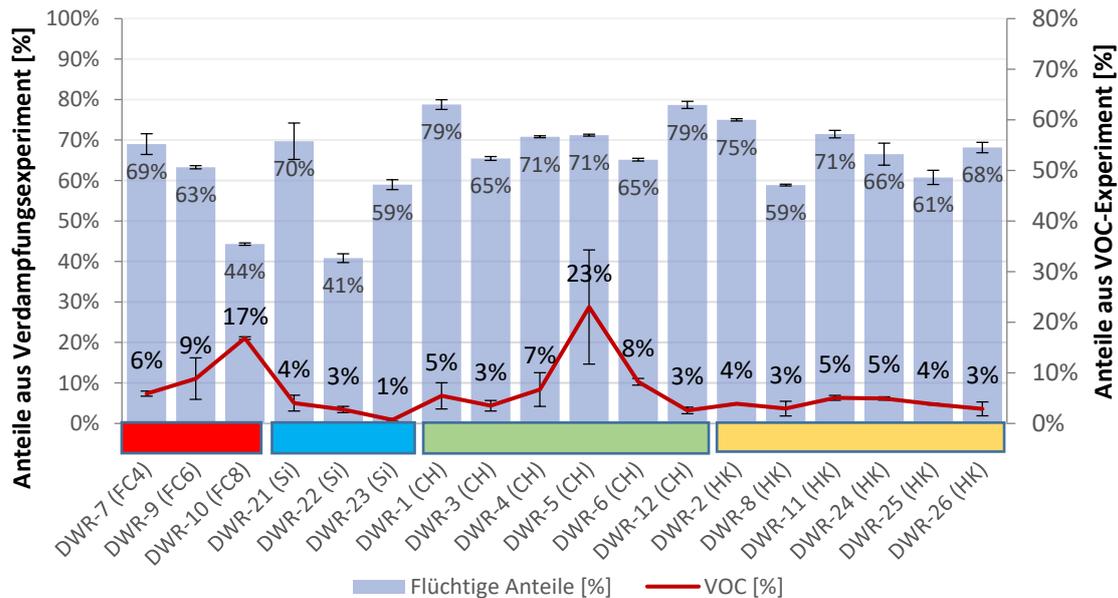


Abbildung 17: Prozentualer Anteil flüchtiger Komponenten der jeweiligen Appreturen verglichen mit den Anteilen aus VOC-Untersuchungen.

Wie im Falle des DWR-1, welches aufgrund der Verdunstungsexperimente einen Anteil von 79 Gew.% flüchtiger Anteile aufwies, aus dem VOC-Analysen jedoch nur ein Anteil von 5 ± 3 Gew.% zugeordnet werden können, müssen 71-77 Gew.% den nichtorganischen (bzw. nicht detektierte flüchtige organische) Komponenten zugeordnet werden (vergl. Abbildung 17). Dies ist vornehmlich Wasser in höheren Gewichtsanteilen, die verdunsten, jedoch nicht in der VOC-Analyse detektiert werden können. Der Hersteller gibt keinen Wassergehalt in der Charakterisierung der Appretur an. In den Appreturen DWR-6 und DWR-7 wurden VOC-Anteile von etwa 8 bzw. 6 Gew.% bestimmt. Die Verdunstungsexperimente weisen auf 65 bzw. 69 Gew.% flüchtige Anteile hin. Folglich müsste es sich bei 57 bzw. 63 Gew.% um einen zugesetzten Anteil an Wasser handeln, was sich in diesem Fall mit den Herstellerangaben (67 bzw. 69%) bestätigen lässt.

2.2. Bestimmung von PFAS (LC-MS, GC-MS) und Abschätzung von Emissionen

Bei drei der ausgewählten Produkte (DWR 7, 9 und 10) erfolgt die Hydrophobierung über die Anbringung von fluorierten Seitenketten auf das Textil. In den Studien von Knepper (Knepper et al., 2014) und Greenpeace (Santen and Kallee, 2012) konnten in den mit PFASs behandelten Textilien zahlreiche perfluorierte Carbonsäuren, Sulfonsäuren und Alkohole nachgewiesen werden (siehe Tabelle 9).

Tabelle 9: Gemessene PFAS-Konzentrationen berechnet pro Quadratmeter Textil (synthetische Faser).

	Santen and Kallee, 2012		Knepper et. al, 2014	
	Niedrigster Messwert [$\mu\text{g}/\text{m}^2$]	Höchster Messwert [$\mu\text{g}/\text{m}^2$]	Niedrigster Messwert [$\mu\text{g}/\text{m}^2$]	Höchster Messwert [$\mu\text{g}/\text{m}^2$]
PFCAs	0,6	11,0	0,03	430
PFSAs	-	-	0,01	0,86
PFOA	0,2	5,0	0,02	171
FTOHs	0,0	464	3,19	698
FOSEs	-	-	0,02	5,02

In diesem Kontext wurden die drei Appreturen von einem akkreditierten AnalySELabor qualitativ und quantitativ auf PFAS analysiert (Tabelle 10; in Anhang 3, Tab. VI-IX finden sich die Strukturformeln zu den Abkürzungen); die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sind in Anhang 2 Tab. IV aufgeführt. Der Gehalt an Sulfon- und Carbonsäuren wurden mittels LC-MS/MS und der von Fluoralkoholen über die GC-MS/MS bestimmt.

In Tabelle 10 sind unter anderem die Summen der perfluorierte Carbonsäuren (Σ PFCAs) und -sulfonsäuren (Σ PFSA) sowie Fluoralkohole (Σ FTOH) und die der Perfluorosulfonamidoethanoln (Σ FOSE) aufgeführt. In den von uns untersuchten Produkten werden die fluorierten Seitenketten aller Wahrscheinlichkeit nach über Urethan- oder Acrylankergruppen als Prepolymere an das Textil kovalent gebunden (siehe auch Abbildung 12 und Ergebnisse der VOC-Untersuchungen (Anhang 1, Tab. II)), daher sind keine der zuvor genannten Gruppen „absichtlich“ als Aktivkomponenten in der DWR-Formulierung. FOSE und FTOH sind Vorläuferverbindungen, die an Urethan- oder Acrylankergruppen gekoppelt werden. Die PFCAs und PFSAs sind mögliche Abbauprodukte der FTOH.

Tabelle 10: Quantitative Bestimmung der nachweisbaren PFAS in den PFAS-haltigen Formulierungen.

	DWR-7 (FC4) [mg/kg]	DWR-9 (FC6) [mg/kg]	DWR-10 (FC8) [mg/kg]
PFBA	1,13	0,08	0,22
PFPeA	-	0,03	0,16
PFHxA	0,03	0,12	0,83
PFHpA	-	0,02	-
PFOA	0,01	-	0,30
PFDA	-	-	0,07
PFBS	0,12	-	0,06
PFOS	0,01	-	-
6:2 FTOH	0,52	3000,00	52,00
8:2 FTOH	2,00	0,32	830,00
10:2 FTOH	-	-	410,00
N-Me-FOSE	23,00	0,21	-
N-Et-FOSE	0,19	0,64	-
Σ PFCA	1,17	0,25	1,58
Σ PFSA	0,13	-	0,06
Σ FTOH	2,52	3000,32	1292,00
Σ FOSE	23,19	0,85	-
Σ Gesamt	27,01	3001,42	1293,64

Die Gesamtsumme aller PFAS (Σ Gesamt) variiert für die drei Appreturen stark zwischen 27 und etwa 3000 mg/kg. Für DWR-7 ist der Wert wahrscheinlich so niedrig, weil für die Vorläuferverbindung (4:2 FTOH) im Analyselabor keine etablierte Methode existierte und somit die Konzentration der Vorläuferverbindung nicht bestimmt werden konnte. Die FTOH Vorläufer machen in DWR- 9 und DWR-10 die Hauptmenge an PFAS aus (mit 3000 und 1292 mg/kg). PFCAs (wie PFBA und PFAO) und PFSA (wie PFBS und PFOS) sind dagegen nur in Spuren vorhanden (in der Regel deutlich kleiner als 1 mg/kg). Für alle Produkte (egal ob FC4, FC6 und FC8) finden sich Komponenten kürzerer und längerer Kettenlängen, wie es typisch für das Telomer-Syntheseverfahren ist (Wang et al., 2014). Aussagen, ob die identifizierten PFAS als Verunreinigungen in den Appreturen vorliegen oder aus dem Abbau der Aktivkomponenten während Lagerung (Alterung) und/oder Analyse entstehen, können auf Basis der durchgeführten Experimente nicht gemacht werden.

Im Detail konnten folgende weitere Punkte festgestellt werden:

- Die Formulierung DWR-7 enthält hauptsächlich N-Methyl-FOSE (23 mg/kg), welches neben den Fluortelomeralkoholen häufig in der Beschichtung von Textilien, Teppichen und Papieren eingesetzt wird (Olsen et al., 2005) und als Zersetzungsprodukt bzw. Verunreinigung des Fluorpolymers anfallen kann (Fasano et al., 2006; Martin et al., 2005; Nabb et al., 2007; Prevedouros et al., 2006). Aus diesen Verbindungen können über physikalische, chemische und biologische Abbauprozesse wiederum Perfluorcarbonsäuren und -sulfonsäuren in der Atmosphäre, im Wasser (Nguyen et al., 2013) und in Böden (Zhang et al., 2017) generiert werden. So konnte in einer Studie nachgewiesen werden, dass vor allem N-Et-FOSE in PFOS abgebaut werden können (Chang et al., 2017; D'Eon and Mabury, 2007; De Silva and Mabury, 2006; Macmilian, 2016; Rhoads et al., 2008; Xu et al., 2004). Auch der Abbau von N-Et-FOSE zu PFOS durch

Bodenorganismen wie den Kompostwurm (*Eisenia fetida*) ist in der Literatur beschrieben (S. Zhao et al., 2016). In einer Studie wurde der Abbau inhalierter Mengen an N-Et-FOSE in PFOS anhand von Ratten untersucht. Es wurde herausgefunden, dass fast 20% zu PFOS abgebaut werden und im Serum angereichert werden (Chang et al., 2017). Diese Vorläuferverbindungen können über die Nahrung, die Luft und Stäube in den Organismus gelangen (Barber et al., 2007; Begley et al., 2005; Shoeib et al., 2016).

- DWR-9 als C6-Fluorchemikalie weist neben den kurzkettigen Verbindungen (PFBA) auch die C7-Verbindung PFHxA (10%) auf, welches nach toxikologischen Bewertungen eine höhere Lebertoxizität aufweist als PFOS (Kjølholt et al., 2015).
- Aus den Analysen wird deutlich, dass DWR-9 zwar die geringsten Anteile an Fluorcarbonsäuren (PFCAs) und -sulfonsäuren (PFSA) enthält, jedoch etwa 0,3 Gew.% des kurzkettigen Fluortelomeralkohols 6:2 FTOH, welcher als Basisbaustein für die Herstellung des Fluorpolymers dient (Serex et al., 2014). Die Toxizität dieser Substanz ist entsprechend der ökotoxikologischen Studien in der Literatur als gering einzustufen (Serex et al., 2014, 2012), baut in der Umwelt aber zu PFHxA ab.
- Im Falle der Formulierung DWR-10, welche als C8-Fluorchemikalie in der EU nicht mehr vertrieben wird, zeigt neben der erwarteten Verbindung PFOA, auch das längere Homolog PFDA mit zehn Kohlenstoffatomen auf. Als Zerfallsprodukte wurde ein großer Anteil kurzkettigerer Produkte wie PFBA und PFHxA nachgewiesen
- DWR-10 enthält keine nachweisbaren Anteile an Perfluoroktylsulfonamidoethanolen, jedoch hohe Anteile an Fluortelomeralkoholen. 8:2 FTOH kann in geringen Mengen auch mikrobiell zu PFOA umgesetzt werden und stellt damit eine Quelle für diese persistente Verbindung dar (Butt et al., 2014).

Diese Analysen können genutzt werden, um die Freisetzung von PFAS aus den Textilappreturen abzuschätzen. Hier wird die Annahme getroffen, dass die Ergebnisse für die drei untersuchten DWR-Formulierungen repräsentativ sind und auf andere PFAS-haltige Produkte übertragbar sind. Die jährliche weltweite Produktion von Fluortelomeralkoholen zur Herstellung von Fluorpolymeren wird auf 5.000 Tonnen (Schulze and Norin, 2006) geschätzt. In Textilappreturen sind laut Literaturangaben nur 20-30 Gewichtsprozent aktive Komponenten enthalten, wovon wiederum 20-50 Gewichtsprozent Fluor enthält (Dinglasan-Panilio and Mabury, 2006; Schröder, 2009). Unter Berücksichtigung dieser Anteile können mit 5.000 Tonnen Fluortelomeralkoholen also etwa 30.000 Tonnen (Szenario A) bis 125.000 Tonnen (Szenario B) DWR-Formulierungen produziert werden. Daraus ergeben sich bei einer Produktion von 30.000 Tonnen (Szenario A) der untersuchten DWR-Formulierungen Einträge von 6,6-38,1 kg an kurzkettigen Sulfon- und Carbonsäuren, 0,6-9 kg an langkettigen Verbindungen und 38,7 - 90 Tonnen an Fluortelomeralkoholen. In Szenario B mit einer Produktion von 125 000 Tonnen DWR-Produktion würden entsprechend 275-1590 kg der kurzkettigen Verbindungen, 25-375 kg der langkettigen Sulfon- und Carbonsäuren, sowie 163-375 Tonnen der Fluortelomeralkohole entweder über die Produktion oder aus den Textilien freigesetzt werden können. Diese Szenarien zeigen, dass die Hydrophobierung von Textilien mit Fluorchemikalien einen signifikanten Beitrag zur PFAS Emission leistet.

3. Bestimmung des toxikologischen und ökotoxikologischen Gefährdungspotentials

In diesem Projektabschnitt wurden für die DWR-Formulierungen und die perfluorierten Verbindungen Perfluorbutansäure (PFBA), Perfluorbutansulfonat (PFBS), Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonat (PFOS) mit der am UFT etablierten Testbatterie (an *Daphnia magna*, *Lemna minor*, *Vibrio fischeri*, *Raphidocelis subcapitata*, IPC-81 Zellen) Effektkonzentrationen ermittelt (vergl. Abbildung 18). Die Tests wurden nach den Richtlinien OECD 201, OECD 202, OECD 221 und EN ISO 11348-2 durchgeführt. Für alle aufgeführten ökotoxikologischen Daten wurden die in diesen Normen definierten Validitätskriterien eingehalten.

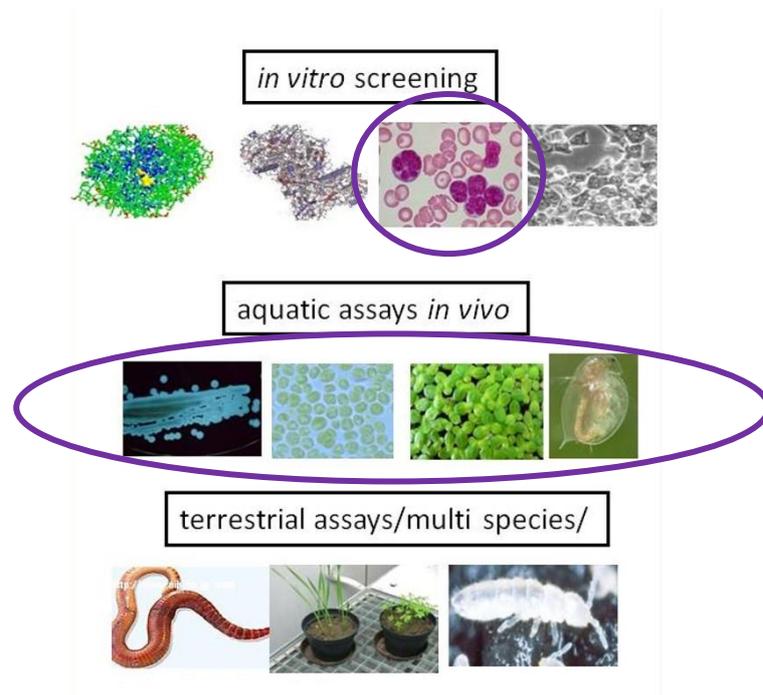


Abbildung 18: Etablierte, flexible ökotoxikologische Testbatterie am UFT.

Für die Ermittlung von Effektkonzentrationen müssen die Testsubstanzen vollständig gelöst vorliegen und Abweichung von Soll- und Istkonzentrationen, durch zum Beispiel Adsorption und Evaporation, müssen festgestellt werden.

3.1. Löslichkeitsscreening und Abweichungen zwischen Soll- und Istkonzentrationen

3.1.1 Löslichkeitsscreening

Zur Festlegung der höchsten Testkonzentration in den ökotoxikologischen Tests wurde ein Löslichkeitsscreening in den unterschiedlichen biologischen Medien durchgeführt. Die Bestimmung der Löslichkeit erfolgte rein qualitativ. Dazu wurde von jeder Appretur zunächst 100 mg/L mit unterschiedlichen Medien vermengt und optisch kontrolliert.

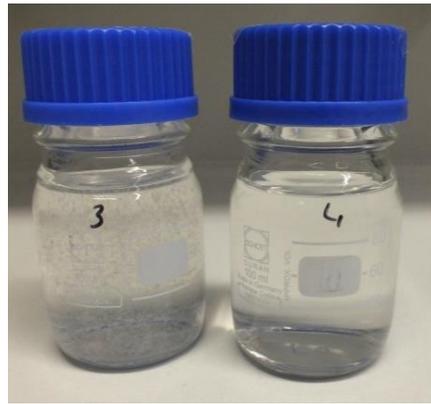
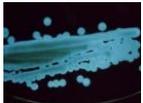
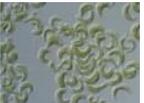
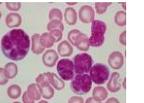


Abbildung 19: Exemplarisches Beispiel des Löslichkeitsexperimentes an Formulierungen (DWR-3 und DWR-4).

Bei unvollständiger Löslichkeit (z.B. Schlieren, Flocken, Eintrübung, vergl. Abbildung 19) wurde im nächsten Schritt dieses Gemisch geschüttelt, anschließend im Ultraschallbad behandelt und schlussendlich auf 50°C erwärmt.

Der Erfolg der Löslichkeit wurde nach jedem Einzelschritt dokumentiert und anschließend zusammenfassend ausgewertet (Tabelle 11). Ersichtlich wird, dass zwei DWR-Formulierungen in keinem der Testmedien hinreichend gut löslich sind. Acht der Proben hingegen sind in allen Medien spätestens nach der Behandlung im Ultraschallbad vollständig löslich. Bei Bedarf wurde die Konzentration reduziert und die Löslichkeit erneut geprüft.

Tabelle 11: Ergebnisse der Löslichkeitsversuche der DWR [100 mg/L] in unterschiedlichen Medien.

						
	Elendt M7	Vibrio	OECD 201	Steinberg	OECD 301	RPMI 1640
DWR-7 (FC4)	+++	+++	+++	+++	+++	+++
DWR-9 (FC6)	++	++	++	++	++	++
DWR-10 (FC8)	++	++	++	++	++	++
DWR-21 (Si)	+++	---	+	+++	--	---
DWR-22 (Si)	--	++	+	---	++	--
DWR-23 (Si)	---	++	++	---	++	---
DWR-1 (CH)	--	--	++	++	++	---
DWR-3 (CH)	---	---	---	---	---	---
DWR-4 (CH)	++	+	++	++	++	++
DWR-5 (CH)	---	---	++	++	+	--
DWR-6 (CH)	---	+	++	++	++	-
DWR-12 (CH)	++	---	++	++	--	--
DWR-2 (HK)	+	++	++	++	++	++
DWR-8 (HK)	++	++	++	++	++	+++
DWR-11 (HK)	++	++	++	++	++	++
DWR-24 (HK)	+++	---	++	+++	++	--
DWR-25 (HK)	---	--	--	---	--	-
DWR-26 (HK)	+	++	++	+	+	++

(+++ = sofort bei Zugabe gelöst, ++ = nach Schütteln gelöst, + = nach Ultraschallbad gelöst, - = erst nach Erwärmen gelöst, -- = trotz erwärmen trüb, Schlieren o. kl. Flocken, --- = nicht gelöst mit gr. Flocken oder Bodensatz)

Insbesondere für die Si-basierten Formulierungen DWR-3 und DWR-25 konnten 100 mg/L nicht in Lösung gebracht werden (teilweise auch nicht in 10 oder 1 mg/L). Vor diesem Hintergrund scheinen die im Sicherheitsdatenblatt aufgeführten ökotoxikologischen Daten mit Werten von > 1000 mg/L nicht valide.

3.1.2 Abweichungen zwischen Nominalen- und Istkonzentrationen

Die Bestimmung der Abweichung zwischen Soll- und Istkonzentrationen in den ökotoxikologischen Test erfolgte für Perfluoroktansulfonat (PFOS), Perfluoroktansäure (PFOA, Perfluorbutansulfonat (PFBS) und Perfluorbutansäure (PFBA) über die Ionenchromatographie. Für die DWR-Formulierungen, die komplexe Stoffgemische darstellen, wurde die Abweichung über die Summenparameter „Chemischer Sauerstoffbedarf“ (CSB) und dem „Gelösten organischen Kohlenstoff“ (DOC = "*dissoved organic carbon*") ermittelt.

3.1.2.1 Ionenchromatographie

In den unterschiedlichen Medien der ökotoxikologischen Tests (siehe Abschnitt 3.2) wurden für PFAS Standardsubstanzen (PFOA, PFOS, PFBA, PFBS) Abweichungen zwischen Soll- und Istkonzentration über die Ionenchromatographie bestimmt. Dazu wurden die biologischen Medien zur Kultivierung von Daphnien (Frischwassermedium, Ionenstärke (IS) 3,4 mM), Wasserlinsen (Steinbergmedium, IS 9,3 mM) und Zellen (RPMI 1640, IS 144,4 mM) durchgeführt. Die Analysen wurden mit dem Gerät der Marke Metrohm 881 Compact IC pro mit integriertem Autosampler, Supressor und Leitfähigkeitsdetektor durchgeführt. Verwendet wurde eine Anionenaustauschersäule des Typs Metrosep A Supp 5 mit einer Länge von 50 mm und einem Innendurchmesser von 4,0 mm. Als Flussrate wurden 0,7 mL/min eingestellt. Um die optimale Retentionszeit und Peakform zu erhalten, wurde eine Methodenoptimierung durchgeführt und der Acetonitrilanteil im Eluenten bei einer gleich bleibenden 4,2 mM-Carbonatpufferkonzentration variiert. Als internen Standard wurde Kaliumiodid in einer finalen Konzentration von 100 µM verwendet. Es konnte eine Methode entwickelt und validiert werden, die eine Nachweisgrenze je nach Substanz und Testmedium zwischen 0,6 und 3 mg/L (2,1-6 µM) ermöglicht (vergl. Anhang 2, Tab. V). Der qualitative und quantitative Nachweis von PFOS war mit dieser Methode deutlich weniger empfindlich (Nachweisgrenzen bis zu 80 mg/L bzw. 240 µM). Die Kalibration der Substanz PFBS in den unterschiedlichen Testmedien ist exemplarisch in Abbildung 20 dargestellt.

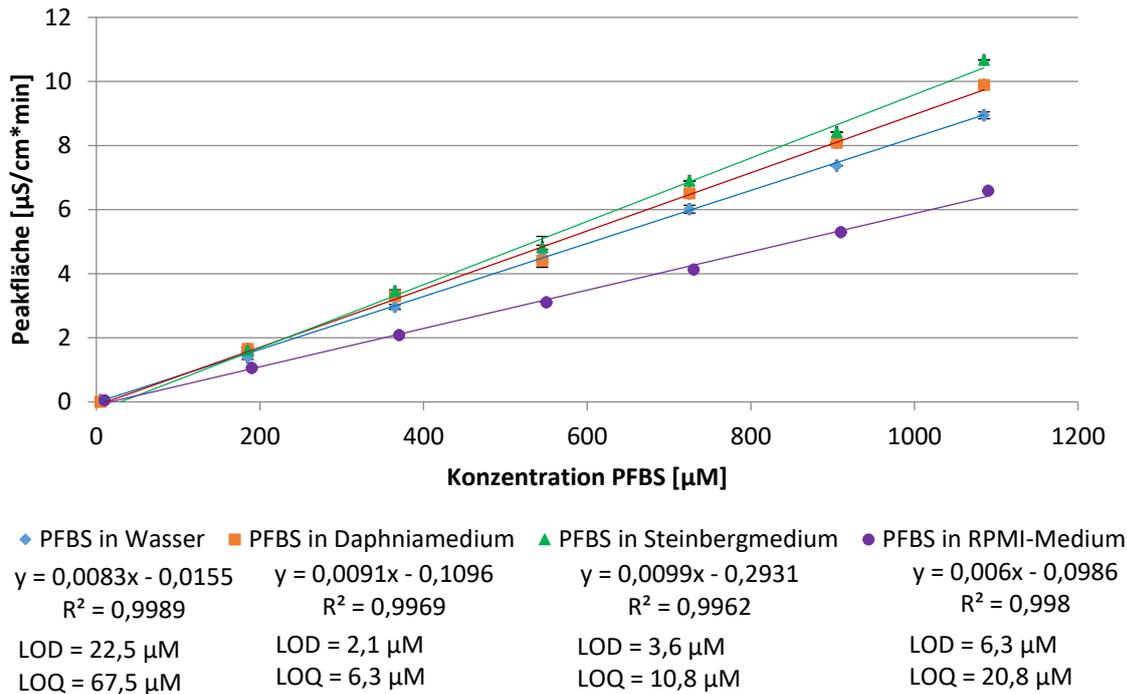


Abbildung 20: Kalibration von PFBS in unterschiedlichen Medien (n=3).
Nachweisgrenze = LOD, Bestimmungsgrenze = LOQ.

Im Rahmen der Bestimmung der Ökotoxizität wurden für die vier PFAS - Perfluoroktansulfonat (PFOS), Perfluoroktansäure (PFOA), Perfluorbutansulfonat (PFBS) und Perfluorbutansäure (PFBA) - hinsichtlich der Wiederfindung zu Beginn einer Testprozedur und nach der jeweiligen Testdauer als Blindproben ohne Organismen quantitativ bestimmt. Abweichungen zwischen Soll- und Istkonzentration liegen neben der Löslichkeit der PFAS auch in dem Adsorptionsverhalten an Gefäßwände (unterschiedliches Material und Oberfläche-zu-Volumenverhältnis) begründet. So adsorbiert PFOS zu mehr als 15% auf Glasoberflächen, während für die kurzketigen PFASs keine Adsorption an Glas nachweisbar ist. In der Literatur ist die Adsorption von PFOS (aus Wasser) an Glas mit bis zu 50% angegeben (Obal, 2012), für PFOA mit 10-15% (Obal, 2012; Sundström et al., 2012) und für PFBS bzw. PFBA wurde keine Adsorption nachgewiesen (Sundström et al., 2012).

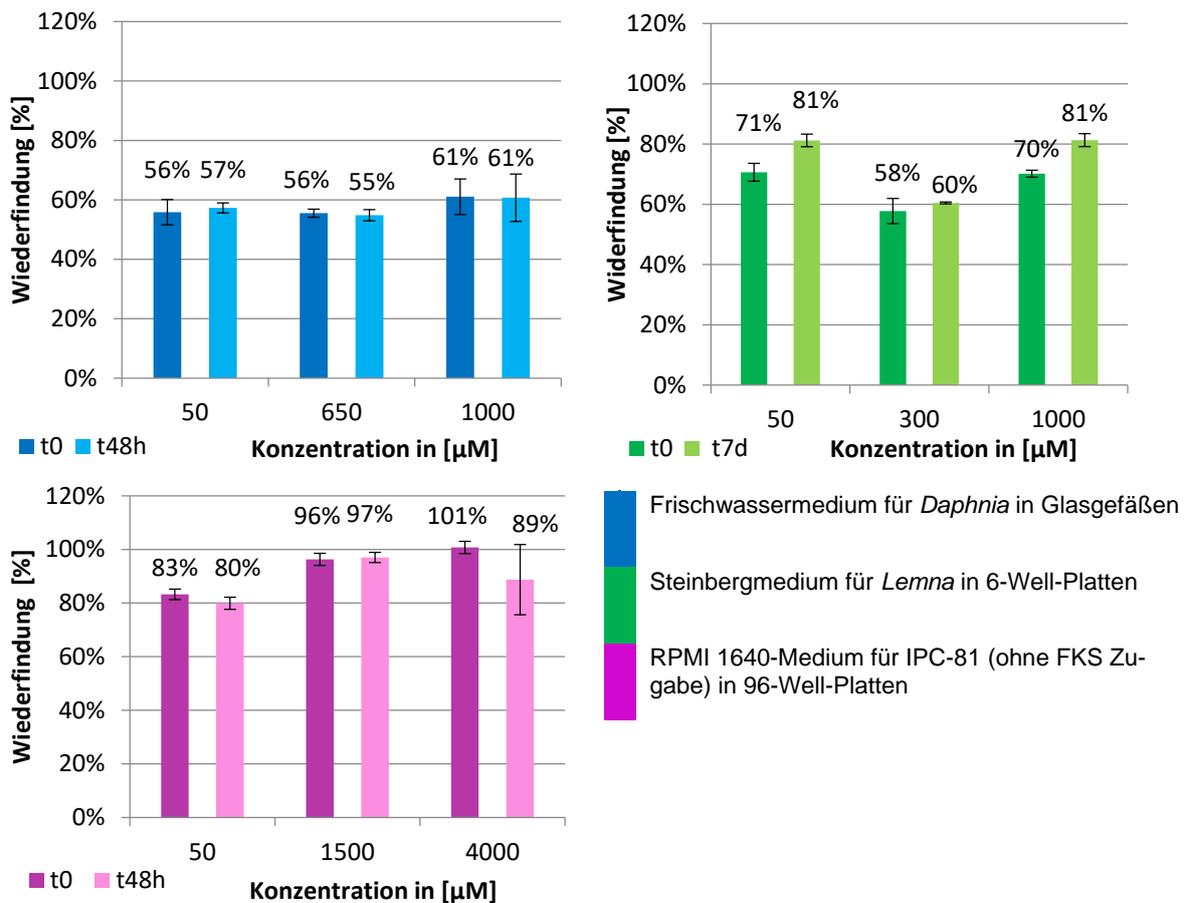


Abbildung 21: Wiederfindung von PFBS unter den jeweiligen ökotoxikologischen Testbedingungen (n = 2).

Exemplarisch ist die Wiederfindung der C4-Verbindung PFBS in Frischwassermedium für *Daphnia*, in Steinbergmedium für *Lemna* und in RPMI 1640-Medium für den zytotoxikologischen Test in Abbildung 21 dargestellt. In Frischwassermedium für *Daphnia*-Kulturen liegt die Wiederfindung bei 56 – 61%. Tabelle 12 zeigt die ermittelten Abweichungen zwischen Soll- und Istkonzentration der untersuchten PFASs in den verschiedenen Kulturmedien. Größere Abweichungen zwischen Soll- und Istkonzentration von mehr als 20% erfordern eine Korrektur bei der Berechnung von Effektkonzentrationen. Folglich sind die Angaben des EC₅₀ um die tatsächliche Abweichung zu korrigieren, was in den vorliegenden Fällen eine Erniedrigung der Effektkonzentration zur Folge hat.

Tabelle 12: Abweichung zwischen Soll- und Realkonzentration der untersuchten PFAS unter ökotoxikologischen Testbedingungen (n = 2).

Substanz	Medium	Abweichung [%]	Korrektur
PFBA	Frischwassermedium für Daphnia	<10	nein
	Steinbergmedium für Lemna	>20	ja
PFBS	Frischwassermedium für Daphnia	>40	ja
	Steinbergmedium für Lemna	>40	ja
	RPMI-Medium für IPC-81	<20	nein
PFOA	Frischwassermedium für Daphnia	<20	nein
	Steinbergmedium für Lemna	<20	nein
	RPMI-Medium für IPC-81	<10	nein
PFOS	Frischwassermedium für Daphnia	>20	ja
	Steinbergmedium für Lemna	>40	ja
	RPMI-Medium für IPC-81	>45	ja

Für PFOS waren erwartungsgemäß die größten Abweichungen zwischen Soll- und Realkonzentration zu ermitteln. In allen untersuchten Medien ist eine Korrektur der Effektkonzentration notwendig. Diese Abweichung liegt in der physikochemischen Eigenschaft des PFOS begründet, was eine Absorption an Oberflächen und Partikel in der Lösung begünstigt (3M, 2003) und einer geringeren Bioverfügbarkeit für Testorganismen einhergeht.

3.1.2.2 Chemical oxygen demand (COD), Dissolved Organic Carbon (DOC)

Die Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) und dem Gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) ist für die Charakterisierung der Formulierungen dahingehend wichtig, dass der bioverfügbare Anteil an den aktiven Substanzen abgeschätzt werden kann. Verdampfung flüchtiger Substanzen, die Unlöslichkeit und damit der Ausfall schwerlöslicher Anteile und die Sorption an Gefäßoberflächen können über diese Analysen näherungsweise bestimmt werden.

Für die Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs der Appreturen wurde der Küvetten-Test der Hach Lange GmbH verwendet und die Analysen nach ISO 6060-1989 durchgeführt. Dieser Schnelltest basiert auf der photometrischen Bestimmung des Dichromatverbrauchs. Der CSB-Test wurde an den ungelösten Appreturen durchgeführt. Hinsichtlich der Anwendung der gelösten Formulierungen in den unterschiedlichen Testmedien zeigte der Test ein geringe Reproduzierbarkeit, die zur Verwerfung dieser Methode zur Bestimmung der Testmedien führte.

Die Bestimmung der DOC („*dissolved organic carbon*“)-Untersuchungen der DWR-Formulierungen erwiesen sich hier als zuverlässiger. Der gelöste organische Kohlenstoff ist ein Parameter, welcher Aufschluss auf die Wassergüte geben kann. Dazu wird analytisch der gelöste Gesamtkohlenstoff und der gelöste anorganische Kohlenstoff betrachtet. Mittels Differenzmethode berechnet sich hieraus der gelöste organische Kohlenstoff. In Tabelle 13 sind Abweichungen zwischen Soll- und Istkonzentration für Daphnia- und Lemnamedium zum Teststart (t₀) und am Ende des Tests nach 48 Stunden (t_{48h}) oder sieben Tagen (t_{7d}) angegeben. Die Abweichungen liegen zwischen 16 und 103%, was eine Korrektur des EC₅₀ in fast allen Fällen verlangt.

Tabelle 13: DOC-Messwerte der Formulierungen und Abweichungen zwischen Soll- und Istkonzentration in zwei Testmedien (abzüglich des Hintergrundes durch das Medium) zu Testbeginn und Testende, (n = 2).

	DOC in Daphniamedium				DOC in Lemnamedium			
	t0 [mg/L]	Abw.	t48h [mg/L]	Abw.	t0 [mg/L]	Abw.	t7d [mg/L]	Abw.
DWR-7 (FC4)	13,8±1,8	72%	14,8±1,2	70%	2,1±0,6	96%	0,5±0,5	99%
DWR-9 (FC6)	14,1±1,6	72%	11,1±1,9	78%	7,0±0,3	86%	6,0±0,7	88%
DWR-10 (FC8)	11,3±2,5	77%	19,5±3,4	61%	1,9±0,0	96%	3,9±1,4	92%
DWR-21 (Si)	19,5±4,8	61%	24,7±3,9	51%	14,1±6,3	72%	15,4±2,5	69%
DWR-22 (Si)	19,9±5,2	60%	14,5±0,3	71%	33,2±15,0	34%	31,0±4,9	38%
DWR-23 (Si)	2,8±0,9	94%	3,1±1,4	94%	-0,5±1,5	101%	-1,6±0,2	103%
DWR-1 (CH)	9,4±1,3	81%	10,9±0,4	78%	1,8±0,8	96%	0,9±0,1	98%
DWR-3 (CH)	12,4±3,5	75%	21,5±12,5	57%	35,6±32,5	29%	3,5±4,3	93%
DWR-4 (CH)	21,5±4,5	57%	20,6±11,1	59%	3,5±0,0	93%	3,0±1,5	94%
DWR-5 (CH)	5,1±3,2	90%	3,2±1,7	94%	4,9±1,5	90%	0,2±0,3	100%
DWR-6 (CH)	20,0±19,1	60%	26,2±13,3	48%	25,5±12,3	49%	7,5±2,7	85%
DWR-12 (CH)	25,5±2,7	49%	28,0±0,0	44%	4,8±0,8	90%	2,4±2,2	95%
DWR-2 (HK)	8,7±1,0	83%	11,8±4,0	76%	4,5±0,2	91%	3,9±1,4	92%
DWR-8 (HK)	32,7±6,7	35%	33,3±7,9	33%	21,1±1,5	58%	23,1±3,2	54%
DWR-11 (HK)	4,1±0,6	92%	3,7±0,6	93%	0,9±0,3	98%	0,7±0,7	99%
DWR-24 (HK)	26,2±7,4	48%	13,5±4,0	73%	3,1±2,4	94%	2,2±1,9	96%
DWR-25 (HK)	42,1±12,1	16%	40,1±10,6	20%	23,65±14,2	53%	21,9±12,5	56%
DWR-26 (HK)	4,1±0,2	92%	3,9±2,4	92%	4,6±0,2	91%	0,8±0,5	98%

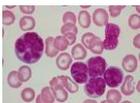
Die Ergebnisse zeigen, dass die Abweichung zwischen Einwaage und gelöster Fraktion sehr groß ist (Abweichungen zwischen 16 und 101%), aber dann über die Testlaufzeit relativ konstant ist (selten über 10% Abweichung im Vergleich). Die Minderbestimmungen können auf Evaporation von VOC zurückzuführen sein. Abweichungen zwischen Nominal- und Istkonzentrationen wurden für die Medien von *Vibrio fischeri* und IPC-81 Zellen nicht bestimmt (zu hoher Salz- bzw. Proteingehalt für diese Methode).

3.2. Testung der Ökotoxizität

Für die DWR-Formulierungen und perfluorierten Referenzsubstanzen wurde die mittlere effektive Konzentration (EC_{50}), bei der ein halbmaximaler Effekt beobachtet wurde, für die unterschiedlichen Testsysteme bestimmt. Ziel dieser Bestimmungen war, die in Abschnitt 1.2 ermittelten Datenlücken zu reduzieren. In Tabellen 14 -16 sind EC_{50} Werte aufgeführt, die aus Dosis-Wirkungskurven (nicht gezeigt) unabhängiger Replikate berechnet worden sind. Für die Berechnungen wurden nur Daten aus Experimenten verwendet, die die Validitätskriterien laut Testvorschriften erfüllt haben. Um die Ergebnisse möglichst übersichtlich zu visualisieren, wurde auf die Angabe von Konfidenzintervallen verzichtet.

Die Bewertung der ermittelten Effektkonzentrationen erfolgt auf Basis von GHS mit folgender Einteilung: ≤ 1 mg/L als „Akut 1“ (sehr toxisch), $>1 - \leq 10$ mg/L als „Akut 2“ (toxisch), $\geq 10 - \leq 100$ mg/L als „Akut 3“ (schädlich) und oberhalb von 100 mg/L als unbedenklich.

Tabelle 14: Ermittelte Effektkonzentrationen (EC_{50}) der Formulierungen ohne Korrektur zwischen Ist- und Sollkonzentration.

					
	IPC-81 [mg/L]	<i>Vibrio fischeri</i> [mg/L]	<i>Raphidocelis subcapitata</i> [mg/L]	<i>Lemna minor</i> [mg/L]	<i>Daphnia magna</i> [mg/L]
DWR-7 (FC4)	> 100	cut-off	-	> 100	>100
DWR-9 (FC6)	> 100	cut-off	>10 <100	108,1	19,5
DWR-10 (FC8)	>100	cut-off	>10 <100	≥ 700	52,7
DWR-21 (Si)	> 100	cut-off	>10 <100	> 150	31,8
DWR-22 (Si)	cut-off	cut-off	-	> 150	> 10
DWR-23 (Si)	cut-off	cut-off	cut-off	cut-off	cut-off
DWR-1 (CH)	> 100	cut-off	≈50	≥ 200	46,4
DWR-3 (CH)	112,5	cut-off	> 0,6 <1,6	≥ 100	9,8
DWR-4 (CH)	> 100	cut-off	>10 <100	> 100	> 200
DWR-5 (CH)	> 100	cut-off	>10 <100	≥ 150	109,7
DWR-6 (CH)	> 100	cut-off	>10 <100	> 100	147,9
DWR-12 (CH)	> 100	cut-off	-	> 100	≥ 100
DWR-2 (HK)	70,5	cut-off	>20 <30	97,7	2,7
DWR-8 (HK)	208,9	cut-off	-	> 100	207,5
DWR-11 (HK)	81,5	cut-off	-	665,3	> 100
DWR-24 (HK)	> 100	cut-off	≥100	≥ 100	22,6
DWR-25 (HK)	> 100	cut-off	> 10 < 100	≥ 100	cut-off
DWR-26 (HK)	18,5	111,7	≥100	≥ 100	64,1

unbedenklich > 100 mg/L	schädlich 10-100 mg/L	toxisch 1- 10 mg/L	sehr toxisch < 1 mg/L	Cut-off
----------------------------	--------------------------	-----------------------	--------------------------	---------

In Tabelle 14 sind die EC_{50} -Werte basierend auf den nominalen Soll-Konzentrationen berechnet. Aufgrund der geringen Löslichkeit in den Testmedien konnte nicht für alle Formulierungen bis zum EC_{50} -Wert getestet werden (als > gekennzeichnet). Dies bedeutet, dass einige Formulierungen in bestimmten Medien nicht oder nur eingeschränkt zu bewerten sind. Die Folge davon ist ein Cut-off, der nur die Angabe von Konzentrationsbereichen oder Konzentrationen, bei denen noch kein Effekt zu beobachten ist, ermöglicht.

Die untersuchten DWR-Formulierungen weisen weitgehend moderate akute Ökotoxizitäten hinsichtlich der getesteten Organismen auf. Die Komplexität der Gemische erschwert die Beurteilung der Ökotoxizität und beobachtete Effekte lassen sich eher auf den Anteil an Additiven zurückführen als auf die DWR-Komponenten selbst. So ist im Besonderen DWR-3 auf Basis einer Paraffin-Zirkoniumsalzemulsion hervorzuheben, welches eine erhöhte Toxizität (< 10 mg/L) für *Daphnia magna* und *Raphidocelis subcapitata* aufweist. Im Sicherheitsdatenblatt des Herstellers sind Werte in einem Konzentrationsbereich von 10-100 mg/L angegeben. Aufgrund des langkettigen Amins, welches zu etwa 2 % enthalten ist, ist im Sicherheitsdatenblatt die Angabe „Sehr giftig für Wasserorganismen“ zu finden. DWR-2, ein Vernetzer auf Isocyanatbasis, zeigt auch nur gegenüber *D. magna* eine erhöhte Toxizität (<3 mg/L). Die Toxizität ist wahrscheinlich auf eine quaternäre Ammoniumverbindung zurückzuführen. Im Gesamtüberblick ist aus den EC_{50} -Werten nicht herauszuheben, dass PFAS-haltige Formulierungen ein höheres Gefährdungspotential auf die getesteten Organismen aufweisen als die PFAS-freien Alternativen.

Diese Interpretation ergibt sich, wenn die Testformulierungen ausschließlich nach optischer Kontrolle in einer bestimmten Testkonzentration gelöst vorliegen (siehe Abschnitt 3.1.1). Berücksichtigt man die Abweichungen zwischen Soll- und Istkonzentration auf Basis von DOC Analysen (Verfügbar nur für Wasserlinse und Wasserfloh, siehe Tabelle 13), dann verschieben sich die EC₅₀ Wert deutlich zu geringeren Konzentrationen (höhere Toxizität).

Werden die Korrekturen der Konzentrationen berücksichtigt und der Umstand, dass bei der Einstufung nach CLP der sensitivste Testorganismus (kleinster EC₅₀-Wert) herangezogen wird, dann werden die DWR-Formulierungen überwiegend als schädlich (Akut 3, ≥10 - ≤100 mg/L) und toxisch (Akut 2, >1 - ≤10 mg/L) klassifiziert. Abweichungen zwischen Soll- und Istkonzentration sind auch für die Tests mit IPC-81 Zellen und der Grünalge zu erwarten, konnten im Rahmen dieses Projektes aber nicht ermittelt werden.

Tabelle 15: Ermittelte Effektkonzentrationen (EC₅₀) der Formulierungen mit Korrektur zwischen Ist- und Sollkonzentration.

	 <i>Lemna minor</i> [mg/L]	 <i>Daphnia magna</i> [mg/L]
DWR-7 (FC4)	> 4	> 28
DWR-9 (FC6)	15	5,5
DWR-10 (FC8)	≥ 28	12
DWR-21 (Si)	> 42	12
DWR-22 (Si)	> 96	> 4
DWR-23 (Si)	cut-off	cut-off
DWR-1 (CH)	≥ 8	8,8
DWR-3 (CH)	≥ 171	2,5
DWR-4 (CH)	> 7	> 86
DWR-5 (CH)	≥ 15	11
DWR-6 (CH)	> 51	60
DWR-12 (CH)	> 10	≥ 51
DWR-2 (HK)	9	0,5
DWR-8 (HK)	> 42	135
DWR-11 (HK)	13	> 8
DWR-24 (HK)	≥ 6	12
DWR-25 (HK)	≥ 47	cut-off
DWR-26 (HK)	≥ 9	5

unbedenklich > 100 mg/L	schädlich 10-100 mg/L	toxisch 1- 10 mg/L	sehr toxisch < 1 mg/L	Cut-off
----------------------------	--------------------------	-----------------------	--------------------------	---------

Auch aus diesen korrigierten Effektkonzentrationen könnten Schlussfolgerungen gezogen werden, die eine Verharmlosung der Gefährdung durch die Formulierungen zur Folge hat. Die Formulierungen weisen zum Teil einen hohen Wassergehalt auf, der eine Verdünnung der aktiven Substanzen zur Folge hat. Um eine bessere Vergleichbarkeit der Formulierungen zu erreichen wurden die Effektkonzentrationen um den entsprechenden Wassergehalt korrigiert.

$$EC_{50_{korr.}} = \frac{EC_{50_{unkorr.}} * Anteil\%_{nicht-wässr.}}{100\%}$$

Nach Anpassung der Effektkonzentrationen um den abgeschätzten Wassergehalt von 27 – 76 Gewichtsprozent werden die EC₅₀-Werte erneut deutlich reduziert und liegen nun überwiegend in dem Bereich von Akut 2 (toxisch, siehe Tabelle 16). Die Abschätzungen sind mit einer hohen Ungenauigkeit behaftet (Messgenauigkeit der biologischen Test und der DOC-Analysen; Annahmen bei der Ermittlung des Wassergehalts), aber dennoch wird der Trend zur höheren Toxizität deutlich.

Tabelle 16: Abgeschätzte Effektkonzentrationen (EC₅₀) der DWR-Chemikalien bezogen auf die aktiven Substanzen (Korrektur um den Wassergehalt)

	 <i>Lemna minor</i> [mg/L]	 <i>Daphnia magna</i> [mg/L]
DWR-7 (FC4)	> 1,5	> 10
DWR-9 (FC6)	7	2,5
DWR-10 (FC8)	≥ 20	8,9
DWR-21 (Si)	> 14	4
DWR-22 (Si)	> 60	> 2,5
DWR-23 (Si)	cut-off	cut-off
DWR-1 (CH)	≥ 2	2,3
DWR-3 (CH)	≥ 65	0,95
DWR-4 (CH)	> 2,5	> 31
DWR-5 (CH)	≥ 7,8	5,7
DWR-6 (CH)	> 22	26
DWR-12 (CH)	> 2,4	≥ 12
DWR-2 (HK)	2,6	0,15
DWR-8 (HK)	> 19	61
DWR-11 (HK)	4,4	> 2,7
DWR-24 (HK)	≥ 2,3	4,7
DWR-25 (HK)	≥ 20	cut-off
DWR-26 (HK)	≥ 3	1,8

unbedenklich > 100 mg/L	schädlich 10-100 mg/L	toxisch 1- 10 mg/L	sehr toxisch < 1 mg/L	Cut-off
----------------------------	--------------------------	-----------------------	--------------------------	---------

Es ist generell keine Tendenz zu erhöhter/reduzierter Toxizität erkennbar, wenn Formulierungen auf Fluorcarbon-, Silikon- oder Kohlenwasserstoffbasis verglichen werden. Festzuhalten bleibt, dass die ermittelten Effektkonzentrationen aufgrund der Vielzahl an Substanzen in jedem Gemisch kaum überraschen. Die Lösungsmittelgehalte sind zumeist recht hoch, was für aquatische Organismen generell eine erhöhte Gefährdung erwarten ließ. Der hohe Anteil an Lösungsmitteln sorgte während der Testlaufzeit zu Veränderungen der Exposition (vergl. Tabelle 13) und damit einer möglichen fehlerbehafteten Beurteilung. Die Komplexität der Formulierung erhöht die Schwierigkeit in der Beurteilung der Umweltgefährdung. Ebenso führen die Umrechnungen vom Wassergehalt bzw. dem Gehalt an flüchtigen und nicht-flüchtigen Verbindungen zu Fehlern in der Angabe des tatsächlichen EC₅₀-Werts. Eine Testung der Gefährdung, welche durch die Polymere selbst ausgeht, ist im Rahmen der Testbatterien nur schwer möglich, da die Präzipitation der Polymere als wahrscheinlich angenommen werden muss. Sie

sind folglich als Abscheidung am Gefäßboden zu finden und für den Organismus während des Testes nur wenig bioverfügbar.



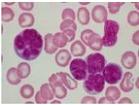
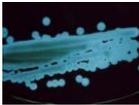
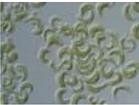
Abbildung 22: Diskontinuierliche Exposition während der ökotoxikologischen Testphase mit *Lemna minor*.

Die Effektkonzentrationen von ausgewählten Referenz-PFAS sind in Tabelle 17 dargestellt. Entsprechend der Wiederfindung wurden die ermittelten EC_{50} -Werte der PFAS um den ermittelten Verlust korrigiert. Nach der Korrektur entspricht die ermittelte Effektkonzentration von PFOS auf *D. magna* exakt dem Literaturwert von 130 mg/L (Boudreau et al., 2003). 3M gab in ihrem Bericht jedoch einen weit geringeren Wert von 61 mg/L an (3M, 2003). Nominal wurde für *L. minor* ein EC_{50} von 84,7 mg/L ermittelt. Die Wiederfindung zeigte jedoch Verluste größer 40% an, weshalb ein realer EC_{50} von unter 84,7 mg/L angegeben werden muss, welcher recht gut mit Literaturwerten von *L. gibba* (59,1 mg/L (Boudreau et al., 2003) bzw. 108 mg/L (3M, 2003)) übereinstimmt.

Aus der Literatur sind EC_{50} -Werte für PFBA und PFOA an *R. subcapitata* zu entnehmen. Folglich liegt die Effektkonzentration von PFBA und PFOA bei etwa 260 mg/L und etwa 750 mg/L. Die geringe Effektkonzentration von PFBA wird auf die Azidität zurückgeführt, die einen stärkeren Einfluss auf das Gewebe der Alge ausübt (Ding et al., 2012). Verglichen mit dem Gartensalat (*Lactuca sativa*), für den Werte von fast 900 mg/L für PFBA und ebenso 750 mg/L für PFOA in der gleichen Studie ermittelt wurden, erscheint PFBA ein höheres Gefährdungspotential auf die Grünalge auszuüben. In einer weiteren Studie wurden perfluorierte Carbonsäuren mit 6-9 Kohlenstoffatomen auf die Toxizität an den Algenarten *Chlorella vulgaris*, *Skeletonema marinoi* und *Geitlerinema amphibium* untersucht. Mit steigender Kettenlänge nahm die beobachtete Toxizität zu. Der ermittelte Konzentrationsbereich lag zwischen $0,28 \pm 0,01$ bis $12,84 \pm 0,64$ mM für die drei Arten (Latała et al., 2009). Aus dieser Studie wird die Empfindlichkeit der unterschiedlichen Algentaxa auf die Carbonsäuren deutlich. So zeigt sich eine stärkere Toxizität aller getesteten Carbonsäuren gegenüber dem Cyanobakterium *G. amphibium* als gegenüber der Diatomeenart *S. marinoi* und gar gegenüber der Grünalge *C. vulgaris* (Latała et al., 2009). Verantwortlich für diese Unterschiede sind vor allem der Aufbau der Zellmembran und die Zellgröße (Latała et al., 2009). Werden nun die ermittelten Effektkonzentrationen von den Grünalgen *C. vulgaris* und *R. subcapitata* betrachtet, dann liegen diese ermittelten Werte in der gleichen Größenordnung.

Die Werte belegen, dass eine Bewertung der Stoffe basierend auf akuten ökotoxikologischen Test keine ausreichende Grundlage bieten – hier sind chronische Test und die Bewertung der Persistenz, der Akkumulation und der Mobilität in der Umwelt relevanter.

Tabelle 17: Ermittelte Effektkonzentrationen (EC_{50}) der Referenz PFAS.

	 IPC-81 [mg/L]	 <i>Vibrio fischeri</i> [mg/L]	 <i>Raphidocelis subcapitata</i> [mg/L]	 <i>Lemna mi- nor</i> [mg/L]	 <i>Daphnia magna</i> [mg/L]
PFBA	567,4	> 50	-	42,8	184,3
PFBS	> 1500	> 50	-	53,5	108,9
PFOA	216,8	> 50	-	68,7	300,7
PFOS	157,8	> 50	-	< 84,7	130,0

unbedenklich > 100 mg/L	schädlich 10-100 mg/L	toxisch 1- 10 mg/L	sehr toxisch < 1 mg/L	Cut-off
----------------------------	--------------------------	-----------------------	--------------------------	---------

3.3. Testung der Proteinbindung

Aufgrund von Struktur-Wirkungs-Überlegungen wird für die kurzkettigen PFASs zwar keine Bioakkumulation über Anreicherung in Lipiden von Organismen erwartet, jedoch zeigen neue Studien, dass Bindung an Proteine gerade für die PFASs eine große Rolle beim Verbleib dieser Substanzen in Organismen spielen könnten (Ng and Hungerbühler, 2013). Folglich sollte das Bindungsverhalten der ausgewählten PFASs an Serumproteine mittels eines Screening-Tests untersucht und mit Literaturdaten verglichen werden.

3.3.1 Proteinbindungstest

Für den Proteinbindungstest musste eine Methode etabliert werden, die einen quantitativen Nachweis der ungebundenen PFASs ermöglicht. Zur Filtrierung der Proben wurden Vivaspin 6-Filter der Sartorius GmbH mit einem MWCO („molecular weight cut-off“) von 10 Kilodalton (kDa) verwendet. Die Filter wurden zunächst mit einer phosphatgepufferten Salzlösung (PBS) vorgereinigt. Zur Bestimmung nicht-spezifischer Bindungen am Filtermaterial wurden die PFAS-Lösungen ohne Protein auf den Filter gegeben und entsprechend der Prozedur (Abbildung 23) behandelt. Dies ermöglichte eine realistischere Abschätzung der Proteinbindung ungestört von anderweitigen Bindungen an dem verwendeten Material der Vivaspin 6. Für den Proteinbindungstest wurde eine definierte Proteinlösung mit einer definierten PFAS-Stammlösung 20 Minuten bei 37°C im Thermomixer inkubiert. Diese Lösung wurde auf dem vorgereinigten Filter ultrazentrifugiert. Das Filtrat wurde mit der entwickelten ionenchromatographischen Methode analysiert. Die Ultrazentrifugation oberhalb von 8.000 x g ist notwendig, um eine schnelle und vollständige Filtration der ungebundenen PFASs zu ermöglichen. Anderweitig könnte das Gleichgewicht zwischen gebundenen und ungebundenen Substanzen verschoben werden und das Ergebnis verfälschen.

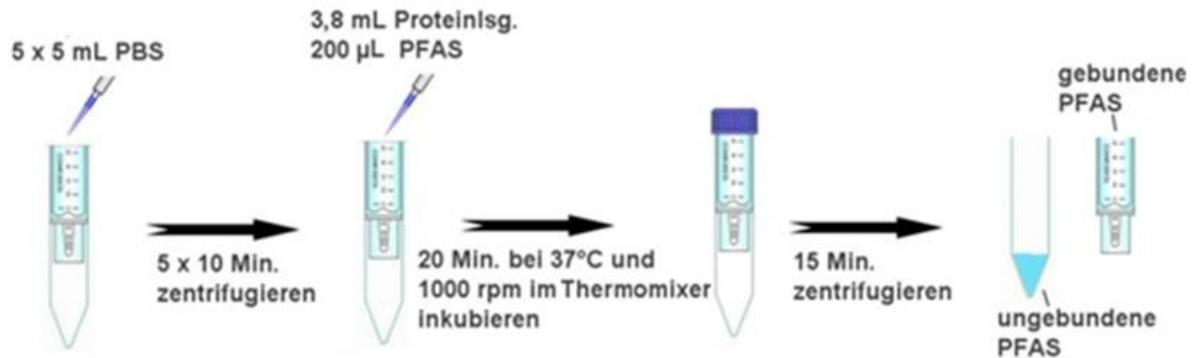


Abbildung 23: Schematische Prozedur des Proteinbindungstests mittels Vivaspin 6-Filtern (MWCO: 10kDa).

Die Bindung der PFASs an Proteine, um das Bioakkumulationspotenzial abschätzen zu können, wurde exemplarisch an Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluorbutansulfonat (PFBS) untersucht. Nach der etablierten Methode wurden die Tests an Rinder-Serumalbumin (BSA) und Fötalem Kälberserum (FKS) durchgeführt. BSA dient als gängiges Testprotein für zahlreiche biochemische Studien, da die spezifischen Proteinbindungsstellen eine Vielzahl von endogenen und exogenen Liganden binden können (Bischel et al., 2011). Für das Fötale Kälberserum stand die Fragestellung im Vordergrund, welchen Einfluss die Zugabe des Serums auf die reale Konzentration im zytotoxikologischen Test hat. Daher wurde die Bindung für 8% FKS (v/v) im Medium experimentell für $50 \mu\text{M}$ und $100 \mu\text{M}$ PFASs bestimmt. Für das Rinder-Serumalbumin wurde eine Versuchsreihe durchgeführt mit je zwei unterschiedlichen Konzentrationen des Proteins ($0,01 \text{ mM}$ und $0,1 \text{ mM}$) und der Testsubstanzen ($50 \mu\text{M}$ und $100 \mu\text{M}$). Es wurden Konzentrationen von $0,01$ - $0,1 \text{ mM}$ des Rinder-Serumalbumins gewählt, um die Grenzen physiologischer Serumkonzentrationen (10 - 50 g/L (Bischel et al., 2011)) weitgehend nachzubilden.

Aus den Untersuchungen wird deutlich, dass Perfluoroktansäure (PFOA) in allen angefertigten Versuchsansätzen zu mehr als 90% an das Protein gebunden wurde (Tabelle 18). Dies verdeutlicht starke Affinität dieser Substanz zu Blutproteinen. Bei der C4-Verbindung PFBS hingegen ist das Bioakkumulationspotential geringer, so dass an FKS Bindungsanteile von 34-37% ermittelt werden konnten. Studien in der Literatur zeigten neben deutlichen Bindungsaffinitäten von langkettigen PFAS an Serumalbumin auch eine Abhängigkeit der Protein- und PFAS-Konzentration. Mit steigender Konzentration werden anscheinend weitere Bindungsmechanismen aktiviert, die eine Anreicherung der PFAS im Serum noch erhöhen (Xia et al., 2013).

Tabelle 18: Berechnete Protein-Lösungs-Verteilung der untersuchten Substanzen (n = 3).

Substanz	Konzentr. [μM]	Protein	Konz. in Protein [μM]	Konz. in Lösung [μM]	Proteinbindung [%]
PFBS	50	0,01 mM BSA	$\leq (c_S\text{-NSB})$	< LOD	>90
		0,1 mM BSA	$\leq (c_S\text{-NSB})$	< LOQ	>90
		8 % FKS	7,0	12,2	37
	100	0,01 mM BSA	17,1	26,2	40
		0,1 mM BSA	$\leq (c_S\text{-NSB})$	< LOQ	>90
		8 % FKS	14,8	28,5	34
PFOA	50	0,01 mM BSA	$\leq (c_S\text{-NSB})$	< LOD	>90
		0,1 mM BSA	$\leq (c_S\text{-NSB})$	< LOD	>90
		8 % FKS	$\leq (c_S\text{-NSB})$	< LOQ	>90
	100	0,01 mM BSA	$\leq (c_S\text{-NSB})$	< LOD	>90
		0,1 mM BSA	$\leq (c_S\text{-NSB})$	< LOD	>90
		8 % FKS	$\leq (c_S\text{-NSB})$	< LOQ	>90

NSB = nicht-spezifische Bindungen, c_S = Konzentration der eingesetzten Lösung, LOQ = Bestimmungsgrenze (PFBS: 4,2 μM und PFOA: 27,5 μM), LOD = Nachweisgrenze (PFBS: 1,4 μM und PFOA: 9,2 μM)

3.3.2 Isotherme Titrationskalorimetrie (ITC)

Untersuchungen zur isothermen Titrationskalorimetrie der untersuchten PFAS an Albumin haben Ergebnisse mit hohen energetischen Effekten ergeben. Eingesetzt wurden in diesem Experiment 0,5 mM der PFAS und 0,05 mM des Proteins. Aus den experimentellen Daten können über eine Modellierung neben der Anzahl der Bindungsstellen, Bindungskonstanten und Änderungen der energetischen Effekte berechnet werden (Abbildung 24).

Tabelle 19: Ermittelte Bindungskonstanten und Energien mittels ITC.

Substanz	Stöchiometrie N [Bindungsstellen]	Bindungskonstante K [M^{-1}]	Enthalpieänderung ΔH [cal/mol]	Entropieänderung ΔS [cal/(mol·K)]
PFBA	0,500 \pm 0	1,20 $\cdot 10^4 \pm 535$	-9517 \pm 245,2	-13,3
PFBS	0,492 \pm 0,0165	8,72 $\cdot 10^4 \pm 6,75 \cdot 10^3$	-8634 \pm 378,1	-6,35
PFOA	0,523 \pm 0,00519	1,77 $\cdot 10^5 \pm 6,91 \cdot 10^3$	-5683 \pm 73,36	4,95

Alle Interaktionen zwischen den zugegebenen PFAS und dem Protein zeigen exotherme Reaktionen an (Tabelle 19). In der Größenordnung stimmt die ermittelte Bindungskonstante von PFOA an Albumin mit der von Chen and Guo, 2009 überein. Eine Abweichung um eine Größenordnung ist zu den ermittelten Werten von Ng and Hungerbühler, 2013 zu erkennen, wobei auch die die Anzahl der Bindungsstellen mehr als um die Hälfte abweicht. Die ermittelten Werte für die kurzkettigen PFAS (PFBS und PFBA) sind um zwei Größenordnungen kleiner als in der Literatur. Es handelt sich wahrscheinlich um eine andere spezifische Bindungsstelle des Albumins. Mittels der erhaltenen Bindungskonstanten lassen sich die Beobachtungen aus den Proteinbindungstest bestätigen. PFOA weist eine höhere Bindungsaffinität zu Serumalbumin auf als PFBS, was einerseits durch die Bindungskonstanten aber auch durch die prozentuale Bindung bestätigt wird.

jedoch nicht zu vernachlässigen (Buck et al., 2011; Kjølholt et al., 2015; Krafft and Riess, 2015; Swedish Chemicals Agency, 2006).

4. Abweichungen zu ursprünglich geplanten Arbeitspaketen

Untersuchungen zum biologischen Abbau der Formulierungen nach OECD 301 wurden nicht durchgeführt, da die ermittelbaren Summenparameter nur wenig Aufschluss über die Abbaubarkeit einzelner Komponenten der Appreturen zulassen und oftmals zu falschen Werten und damit Rückschlüssen führen. Die Angaben im Sicherheitsdatenblatt desjeweiligen Produktes lassen auf eine gute Abbaubarkeit der DWRs schließen, jedoch kann dies für den Anteil an Lösungsmitteln angenommen werden. Über die Polymere selbst sind kaum Aussagen möglich.

Die Größenausschlusschromatographie (GPC) würde auch nur zu auswertbaren Ergebnissen führen, wenn detailliertere Informationen zu den verwendeten Polymeren bekannt gewesen wären bzw. die Polymere in Reinform zur Verfügung gestellt worden wären. Dazu jedoch machten die Hersteller keine Angaben, wodurch sich die GPC nicht als analytisches Verfahren anbot.

5. Öffentlichkeitsarbeit

Im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit wurden zahlreiche Telefoninterviews mit Rundfunk- und Fernseheinrichtungen geführt. So führte Stefan Stolte am 12.10.2015 ein Telefonat mit Dr. Anja Galonska vom Hessischen Rundfunk zur Problematik des Themas und zum Projekt. Zu Beginn des Folgejahres (15.01.2016) erfolgte ein nächstes Telefoninterview mit Tanja Tricarico von „Die Korrespondenten“ aus dem Haus der Bundespressekonferenz in Berlin, welches einen kleinen Artikel zur „Gifftigkeit von Outdoortextilien“ hervorbrachte. Vier Tage später, am 19.01.2016 bekundete der Norddeutsche Rundfunk, vertreten durch Güven Purtul, Interesse am Projekt. In diesem Rahmen wurde über die Problematik der Thematik, die Greenpeace-Kampagne, die Alternativen und das Projekt gesprochen. Im Juli 2016 erfolgte das nächste Telefoninterview zwischen Stefan Stolte und Heike Holdinghausen von der taz – Wirtschaft und Umwelt. Niels Walker vom Norddeutschen Rundfunk (Redaktionsgruppe Wirtschaft und Ratgeber) recherchierte für das ARD-Magazin „W wie Wissen - was von dem Menschen übrig bleibt“ bezogen auf die Thematik Mikroplastik und auch PFCs. Er tauschte sich telefonisch mit Stefan Stolte am 01. September 2016 aus. Am 19. Oktober 2016 gab es ein Interview mit Frau Thiel-Sonnen vom Südwest Rundfunk zum Thema „PFAS in der Umwelt“. Live im Radio wurde das Interview zwischen Stefan Stolte und Radio Bremen am 29.07.2017 übertragen, welches die PFC, deren Probleme in der Umwelt und das Projekt selbst beleuchtete.

Die Woche der Umwelt im Schloss Bellevue in Berlin am 7. Juni 2016 nutzte Stefan Stolte, um mit einer kleinen Ausstellung auf das Projekt und die Problematik der Substanzen hinzuweisen. Der Bundespräsident Joachim Gauck, die Bundesumweltministerin Barbara Hendricks und die Kuratoriumsvorsitzende der DBU Frau Staatssekretärin Rita Schwarzelühr-Sutter informierten sich über die Problematik der PFCs (Abbildung 25).



Abbildung 25: Projektstand bei der Woche der Umwelt.

Im Rahmen der Fachkonferenz „Nachhaltige Outdoor-Textilien“ am 14. März 2018 in Bremen trafen sich Fachleute und Interessierte, um sich fachlich über die PFAS-haltigen und PFAS-freien Textilimprägnierungen auszutauschen. Es wurde zudem ein Bericht mit Interviews von Stefan Stolte und Jürgen Arning aufgezeichnet und bei „Deutschland Funkt“ am 15. März 2018 ausgestrahlt. Des Weiteren wurde eine Informationsbroschüre zu dem Projekt und der Fachkonferenz mit den wichtigsten Ergebnissen durch den Projektpartner BSI verfasst. Die Thematik fand und findet Eingang in die Vorlesung von Stefan Stolte an der Universität Bremen wie auch der TU Dresden. An der Universität Bremen wurde in diesem Projekt eine Studienarbeit im Rahmen des Forschungsprojektes durch Anna Evlanova angefertigt, sowie eine Masterarbeit mit dem Titel "Analyse und Ökotoxizitätsbestimmung von ausgewählten Perfluoralkansulfonsäuren und Perfluorcarbonsäuren" von Angela Schramm. Im Rahmen des Projektabschlusses wird eine Publikation in Form einer Broschüre zu Ergebnissen und der wissenschaftlichen Konferenz erstellt.

7. Abschließendes Fazit

Zu der überwiegenden Zahl der ausgewählten DWR-Formulierungen waren keine oder nur wenige ökotoxikologische Daten verfügbar. Vorhandene Angaben wiesen auf meist moderate akute Effekte (EC_{50} 10 -100 mg/L) hin. Diese Ergebnisse besitzen allerdings teils begrenzte Aussagekraft, da eine Testung über die Löslichkeitsgrenze erfolgt sein muss. Zahlreiche flüchtige organische Gefahrstoffe wurden in allen Formulierungen nachgewiesen, die teils nicht im Sicherheitsdatenblatt ausgewiesen waren. In mehreren Proben wurden krebserregende Komponenten nachgewiesen, die in den DWR-Formulierungen enthalten sind bzw. bei der Anwendung freigesetzt werden können. Die Deklaration der Inhaltsstoffe durch die Hersteller erscheint in einigen Fällen mangelhaft. In der Analyse von PFAS-haltigen DWR-Formulierungen konnten zahlreiche PFAS-haltige Säuren, Sulfonsäuren und Alkohole unterschiedlicher Kettenlänge quantifiziert werden. Aufgrund der geringen Konzentrationen besteht zwar nicht die

Notwendigkeit diese Stoffe im Sicherheitsdatenblatt zu nennen, aber bezogen auf die abgeschätzten globalen Produktionsmengen von PFAS-haltigen DWRs führen diese Spurenverunreinigungen zu einem signifikanten Eintrag von PFAS in die Umwelt. In den ökotoxikologischen Tests erwiesen sich Wasserflöhe (*Daphnia magna*) und Algen (*Raphidocelis subcapitata*) auf Grund ihrer Empfindlichkeit gegenüber den DWR-Formulierungen als besonders geeignete Testorganismen. Die DWR-Formulierungen lassen sich basierend auf unseren Untersuchungen überwiegend in Akut 2 ($EC_{50} > 1 - \leq 10$ mg/L) und Akut 1 ($EC_{50} \leq 1$ mg/L) einordnen, wenn die Ergebnisse um den Wassergehalt der Proben bereinigt werden. Es lässt sich jedoch kein Trend zu höherer oder niedriger Toxizität in der vergleichenden Analyse von Silikon(Si)-, Kohlenwasserstoff(CH)- oder Fluorcarbon(FC)-Formulierungen ausmachen. Es muss angenommen werden, dass überwiegend Lösungsmittel und chemisch reaktive Komponenten die Ökotoxizität der Formulierungen dominieren. Die DWR-Formulierungen enthalten überwiegend Reaktivkomponenten, die eine chemische (kovalente) Anbindung an textile Materialien ermöglicht. Grundsätzlich sind solche Verbindungen akut gefährlich für Mensch und Umwelt – dies gilt auch für Produkte, die z.B. auf natürlichen Wachsen beruhen.

Ein risikoarmer Umgang mit den untersuchten Formulierungen (egal ob SI-, CH- und FC-basiert), bedarf einen hohen Standard in der Arbeitssicherheit, gut ausgerüstete Produktionsstätten, geschultes Personal und ein gutes Abfall- und Abwassermanagement. Sollten diese Voraussetzungen nicht gegeben sein, wie es vielen Produktionsstätten im asiatischen Raum nachgesagt wird, dann geht die Hydrophobierung von Textilien mit einem erheblichen Risiko für Mensch und Umwelt einher. Diese Einschätzung beruht allein auf den Umgang mit den DWR-Formulierungen bei der Produktion von Textilien. Der Rückschluss, dass die Textilien selbst Gefahrstoffe enthalten, wurde im Rahmen dieses Projekts nicht untersucht und kann daher nicht getroffen werden.

Die Verwendung von kurzkettigen PFAS als Alternative zu langkettigen Verbindungen erscheint aus Sicht der Autoren in Outdoortextilien nicht zweckmäßig. Insgesamt scheint der Nutzen von öl- und schmutzabweisenden Eigenschaften (das Alleinstellungsmerkmal für Fluorcarbonausrüstung) in Outdoortextilien für den Standardanwender nicht gerechtfertigt, wenn die Risiken für Mensch und Umwelt hinsichtlich Persistenz, die hohe Mobilität in der Umwelt und Verunreinigung mit langkettigen PFAS berücksichtigt werden.

Aus der Fachkonferenz „Outdoor“ wurde das wichtige Fazit gezogen, dass eine umweltfreundliche Ausrüstung von Textilien über den „benign by design“ Ansatz und über Chemikalien-basierte Lösungen nicht realisierbar scheint. Hier gilt es neue Technologien zum Beispiel der LED-Ultraviolett-Härtung und der Plasma- und Laserbehandlung von Textilien weiterzuentwickeln.

Literaturverzeichnis

- 3M, 2003. Environmental Assessment of Perfluorooctane Sulfonic Acid and its Salts. <https://doi.org/10.1024/0301-1526.32.1.54>
- Ahrens, L., 2011. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *J. Environ. Monit.* 13, 20–31. <https://doi.org/10.1039/C0EM00373E>
- Ahrens, L., Bundschuh, M., 2014. Fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review. *Environ. Toxicol. Chem.* 33, 1921–1929. <https://doi.org/10.1002/etc.2663>
- Ahrens, L., Shoeib, M., Harner, T., Lee, S.C., Guo, R., Reiner, E.J., 2011. Wastewater treatment plant and landfills as sources of polyfluoroalkyl compounds to the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 45, 8098–8105. <https://doi.org/10.1021/es1036173>
- Andersen, M.E., Clewell, H.J., Tan, Y.-M., Butenhoff, J.L., Olsen, G.W., 2006. Pharmacokinetic modeling of saturable, renal resorption of perfluoroalkylacids in monkeys—Probing the determinants of long plasma half-lives. *Toxicology* 227, 156–164. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2006.08.004>
- Armitage, J.M., Erickson, R.J., Luckenbach, T., Ng, C.A., Prosser, R.S., Arnot, J.A., Schirmer, K., Nichols, J.W., 2016. Assessing the bioaccumulation potential of ionizable organic compounds: Current knowledge and research priorities. *Environ. Toxicol. Chem.* 9999, 1–16. <https://doi.org/10.1002/etc.3680>
- Barber, J.L., Berger, U., Chaemfa, C., Huber, S., Jahnke, A., Temme, C., Jones, K.C., 2007. Analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in air samples from Northwest Europe. *J. Environ. Monit.* 9, 530. <https://doi.org/10.1039/b701417a>
- Barmantlo, S.H., Stel, J.M., Van Doorn, M., Eschauzier, C., De Voogt, P., Kraak, M.H.S., 2015. Acute and chronic toxicity of short chained perfluoroalkyl substances to *Daphnia magna*. *Environ. Pollut.* 198, 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.12.025>
- Beach, S.A., Newsted, J.L., Coady, K., Giesy, J.P., 2006. Ecotoxicological Evaluation of Perfluorooctanesulfonate (PFOS). *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 186, 133–174. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-6470-9>
- Begley, T.H., White, K., Honigfort, P., Twaroski, M.L., Neches, R., Walker, R.A., 2005. Perfluorochemicals: Potential sources of and migration from food packaging. *Food Addit. Contam.* 22, 1023–1031. <https://doi.org/10.1080/02652030500183474>
- Belisle, J., 1981. Organic fluorine in human serum: Natural versus industrial sources. *Science (80-)*. 212, 1509–1510.
- Berger, U., Herzke, D., 2006. Per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) extracted from textile samples. *Organohalogen Compd.* 68, 2023–2026.
- Biegel-Engler, A., Vierke, L., Apel, P., Fetter, É., Staude, C., 2017. Mitteilungen des Umweltbundesamtes zu per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) in Trinkwasser. *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforsch. - Gesundheitsschutz* 60, 341–346. <https://doi.org/10.1007/s00103-016-2507-4>
- Bischel, H.N., Macmanus-Spencer, L.A., Zhang, C., Luthy, R.G., 2011. Strong associations of short-chain perfluoroalkyl acids with serum albumin and investigation of binding mechanisms. *Environ. Toxicol. Chem.* 30, 2423–2430. <https://doi.org/10.1002/etc.647>

- Borg, D., Lund, B.-O., Lindquist, N.-G., Håkansson, H., 2013. Cumulative health risk assessment of 17 perfluoroalkylated and polyfluoroalkylated substances (PFASs) in the Swedish population. *Environ. Int.* 59, 112–123. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.05.009>
- Borgå, K., Kidd, K.A., Muir, D.C.G., Berglund, O., Conder, J.M., Gobas, F.A.P.C., Kucklick, J., Malm, O., Powell, D.E., 2012. Trophic magnification factors: Considerations of ecology, ecosystems, and study design. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 8, 64–84. <https://doi.org/10.1002/ieam.244>
- Boudreau, T.M., Sibley, P.K., Mabury, S.A., Muir, D.G.C., Solomon, K.R., 2003. Laboratory evaluation of the toxicity of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on *Selenastrum capricornutum*, *Chlorella vulgaris*, *Lemna gibba*, *Daphnia magna*, and *Daphnia pulex*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 44, 307–313. <https://doi.org/10.1007/s00244-002-2102-6>
- Buck, R.C., 2015. Toxicology Data for Alternative “Short-Chain” Fluorinated Substances, in: DeWitt, J.C. (Ed.), *Toxicological Effects of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances, Molecular and Integrative Toxicology*. Springer International Publishing, Cham, pp. 451–478. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-15518-0>
- Buck, R.C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J.M., Cousins, I.T., de Voogt, P., Jensen, A.A., Kannan, K., Mabury, S.A., van Leeuwen, S.P., 2011. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 7, 513–541. <https://doi.org/10.1002/ieam.258>
- Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, 2013. Begründung zu Butanonoxim in TRGS 900.
- Busch, J., Ahrens, L., Sturm, R., Ebinghaus, R., 2010. Polyfluoroalkyl compounds in landfill leachates. *Environ. Pollut.* 158, 1467–1471. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.12.031>
- Butt, C.M., Muir, D.C.G., Mabury, S.A., 2014. Biotransformation pathways of fluorotelomer-based polyfluoroalkyl substances: A review. *Environ. Toxicol. Chem.* 33, 243–267. <https://doi.org/10.1002/etc.2407>
- Campo, J., Masiá, A., Picó, Y., Farré, M., Barceló, D., 2014. Distribution and fate of perfluoroalkyl substances in Mediterranean Spanish sewage treatment plants. *Sci. Total Environ.* 472, 912–922. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.056>
- Campo, J., Pérez, F., Masiá, A., Picó, Y., Farré, M. I., Barceló, D., 2015. Perfluoroalkyl substance contamination of the Llobregat River ecosystem (Mediterranean area, NE Spain). *Sci. Total Environ.* 503–504, 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.094>
- Chang, S., Mader, B.T., Lindstrom, K.R., Lange, C.C., Hart, J.A., Kestner, T.A., Schulz, J.F., Ehresman, D.J., Butenhoff, J.L., 2017. Perfluorooctanesulfonate (PFOS) Conversion from N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)-perfluorooctanesulfonamide (EtFOSE) in male Sprague Dawley rats after inhalation exposure. *Environ. Res.* 155, 307–313. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.02.029>
- Chen, Y.M., Guo, L.H., 2009. Fluorescence study on site-specific binding of perfluoroalkyl acids to human serum albumin. *Arch. Toxicol.* 83, 255–261. <https://doi.org/10.1007/s00204-008-0359-x>

- Chu, S., Letcher, R.J., 2017. Side-chain fluorinated polymer surfactants in aquatic sediment and biosolid-augmented agricultural soil from the Great Lakes basin of North America. *Sci. Total Environ.* 607–608, 262–270. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.252>
- Costa, G., Sartori, S., Consonni, D., 2009. Thirty years of medical surveillance in perfluooctanoic acid production workers. *J. Occup. Environ. Med.* 51, 364–372. <https://doi.org/10.1097/JOM.0b013e3181965d80>
- D'eon, J.C., Crozier, P.W., Furdui, V.I., Reiner, E.J., Libelo, E.L., Mabury, S. a., 2009. Perfluorinated phosphonic acids in Canadian surface waters and wastewater treatment plant effluent: discovery of a new class of perfluorinated acids. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 2101–2107. <https://doi.org/10.1897/09-048.1>
- D'Eon, J.C., Mabury, S.A., 2007. Production of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) from the biotransformation of polyfluoroalkyl phosphate surfactants (PAPS): Exploring routes of human contamination. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4799–4805. <https://doi.org/10.1021/es070126x>
- Dai, Z., Xia, X., Guo, J., Jiang, X., 2013. Bioaccumulation and uptake routes of perfluoroalkyl acids in *Daphnia magna*. *Chemosphere* 90, 1589–1596. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.08.026>
- Das, P., Megharaj, M., Naidu, R., 2015. Perfluorooctane sulfonate release pattern from soils of fire training areas in Australia and its bioaccumulation potential in the earthworm *Eisenia fetida*. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 8902–8910. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1782-y>
- De Silva, A.O., Mabury, S.A., 2006. Isomer distribution of perfluorocarboxylates in human blood: Potential correlation to source. *Environ. Sci. Technol.* 40, 2903–2909. <https://doi.org/10.1021/es0600330>
- Delebecq, E., Pascault, J.-P., Boutevin, B., Ganachaud, F., 2013. On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane. *Chem. Rev.* 113, 80–118. <https://doi.org/10.1021/cr300195n>
- Ding, G., Wouterse, M., Baerselman, R., Peijnenburg, W.J.G.M., 2012. Toxicity of Polyfluorinated and Perfluorinated Compounds to Lettuce (*Lactuca sativa*) and Green Algae (*Pseudokirchneriella subcapitata*). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 62, 49–55. <https://doi.org/10.1007/s00244-011-9684-9>
- Dinglasan-Panilio, M.J.A., Mabury, S.A., 2006. Significant Residual Fluorinated Alcohols Present in Various Fluorinated Materials. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1447–1453. <https://doi.org/10.1021/es051619+>
- Diserens, L., 1957. *Neue Verfahren in der Technik der chemischen Veredelung der Textilfasern*. Springer Basel AG. <https://doi.org/10.100/978-3-0348-4135-1>
- Dörr, R., Futscher, Mi., Geboes, P., Heinzmann, R., Pretzsch, O., 2015. Oximvernetzende Silikon-Dichtstoffe. *Sicherheit, Arbeit Gesundh. - Sich. ist Sich.* 2–6.
- DuPont, 2009. Bioconcentration and bioaccumulation in rainbow trout *Oncorhynchus mykiss*, Unpublished data, DuPont-22737.
- ECHA, 2015. 3,5-dimethylpyrazole [WWW Document]. URL <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/evaluation/community-rolling-action-plan/corap-table/-/dislist/details/0b0236e1807ea77a>

- Fachgruppe Outdoor (FGO), 2012. Statement zur aktuellen Diskussion um PFC in Outdoor-Produkten.
- Fasano, W.J., Carpenter, S.C., Gannon, S.A., Snow, T.A., Stadler, J.C., Kennedy, G.L., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H., Hinderliter, P.M., Kemper, R.A., 2006. Absorption, distribution, metabolism, and elimination of 8-2 fluorotelomer alcohol in the rat. *Toxicol. Sci.* 91, 341–355. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfj160>
- Ferrero, F., Periolatto, M., 2013. Application of fluorinated compounds to cotton fabrics via sol-gel. *Appl. Surf. Sci.* 275, 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.001>
- Fraser, A.J., Webster, T.F., Watkins, D.J., Nelson, J.W., Stapleton, H.M., Calafat, A.M., Kato, K., Shoeib, M., Vieira, V.M., McClean, M.D., 2012. Polyfluorinated compounds in serum linked to indoor air in office environments. *Environ. Sci. Technol.* 46, 1209–1215. <https://doi.org/10.1021/es2038257>
- Fromme, H., Raab, U., Fürst, P., Vieth, B., Völkel, W., Albrecht, M., Schwegler, U., 2011. Vorkommen und gesundheitliche Bedeutung von persistenten organischen Substanzen und Phthalaten in der Muttermilch. *Das Gesundheitswes.* 73, e27–e43. <https://doi.org/10.1055/s-0030-1268452>
- Fromme, H., Schlummer, M., Ungewiss, J., Roscher, E., Lepper, H., 2006. Umweltmedizinische Bedeutung perfluorierter Kohlenwasserstoffe (PFC).
- Gallen, C., Drage, D., Kaserzon, S., Baduel, C., Gallen, M., Banks, A., Broomhall, S., Mueller, J.F., 2016. Occurrence and distribution of brominated flame retardants and perfluoroalkyl substances in Australian landfill leachate and biosolids. *J. Hazard. Mater.* 312, 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.031>
- Giari, L., Guerranti, C., Perra, G., Lanzoni, M., Fano, E.A., Castaldelli, G., 2015. Occurrence of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoic acid and histopathology in eels from north Italian waters. *Chemosphere* 118, 117–123. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.066>
- Giesy, J.P., Kannan, K., 2001. Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1339–1342. <https://doi.org/10.1021/es001834k>
- Gisey, J.P., Kannan, K., 2002. Perfluorochemical Surfactants in the Environment. *Environ. Sci. Technol.* 147–152.
- González-Naranjo, V., Boltes, K., 2014. Toxicity of ibuprofen and perfluorooctanoic acid for risk assessment of mixtures in aquatic and terrestrial environments. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 11, 1743–1750. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0379-9>
- Hamid, H., Li, L., 2016. Role of wastewater treatment plant (WWTP) in environmental cycling of poly- and perfluoroalkyl (PFAS) compounds. *Ecocycles* 2. <https://doi.org/10.19040/ecocycles.v2i2.62>
- Han, X., Kemper, R.A., Jepson, G.W., 2005. Subcellular distribution and protein binding of perfluorooctanoic acid in rat liver and kidney. *Drug Chem. Toxicol.* 28, 197–209. <https://doi.org/10.1081/DCT-200052547>
- Han, X., Snow, T.A., Kemper, R.A., Jepson, G.W., 2003. Binding of perfluorooctanoic acid to rat and human plasma proteins. *Chem. Res. Toxicol.* 16, 775–781. <https://doi.org/10.1021/tx034005w>
- Haug, L.S., Salihovic, S., Jogsten, I.E., Thomsen, C., van Bavel, B., Lindström, G., Becher,

- G., 2010. Levels in food and beverages and daily intake of perfluorinated compounds in Norway. *Chemosphere* 80, 1137–1143.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.023>
- Hemfler, M., Weidner, E., Emmerich, K.-H., Gabriel, S., Becht, A., Berthold, G., 2010. Perfluorierte Chemikalien (PFC) in Hessen - Untersuchungsprogramm des HLUG. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie.
- Herzke, D., Olsson, E., Posner, S., 2012. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in consumer products in Norway - A pilot study. *Chemosphere* 88, 980–987.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.035>
- Hill, P.J., Taylor, M., Goswami, P., Blackburn, R.S., 2017. Substitution of PFAS chemistry in outdoor apparel and the impact on repellency performance. *Chemosphere* 181, 500–507. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.122>
- Hoff, P.T., Van Campenhout, K., Van De Vijver, K., Covaci, A., Bervoets, L., Moens, L., Huyskens, G., Goemans, G., Belpaire, C., Blust, R., De Coen, W., 2005. Perfluorooctane sulfonic acid and organohalogen pollutants in liver of three freshwater fish species in Flanders (Belgium): Relationships with biochemical and organismal effects. *Environ. Pollut.* 137, 324–333. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.01.008>
- Hong, S., Khim, J.S., Wang, T., Naile, J.E., Park, J., Kwon, B.-O., Song, S.J., Ryu, J., Codling, G., Jones, P.D., Lu, Y., Giesy, J.P., 2015. Bioaccumulation characteristics of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in coastal organisms from the west coast of South Korea. *Chemosphere* 129, 157–163. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.023>
- Houben-Weyl, 1987. *Methoden der organischen Chemie*, 4. ed. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.
- Jensen, A.A., Poulsen, P.B., Bossi, R., 2008. Survey and environmental/health assessment of fluorinated substances in impregnated consumer products and impregnating agents., *Survey of Chemical Substances in Consumer Products*.
- Jensen, J., Ingvertsen, S.T., Magid, J., 2012. Risk evaluation of five groups of persistent organic contaminants in sewage sludge . Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen.
- Jing, P., Rodgers, P.J., Amemiya, S., 2009. High Lipophilicity of Perfluoroalkyl Carboxylate and Sulfonate: Implications for Their Membrane Permeability. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 2290–2296. <https://doi.org/10.1021/ja807961s>
- Johnson, R.L., Anschutz, A.J., Smolen, J.M., Simcik, M.F., Penn, R.L., 2007. The Adsorption of Perfluorooctane Sulfonate onto Sand, Clay, and Iron Oxide Surfaces. *J. Chem. Eng. Data* 52, 1165–1170. <https://doi.org/10.1021/je060285g>
- Jones, P.D., Hu, W., De Coen, W., Newsted, J.L., Gisey, J.P., 2003. Binding of Perfluorinated Fatty Acids to Serum Proteins. *Environ. Toxicol. Chem.* 22, 2639–2649. <https://doi.org/10.1897/02-553>
- Kelly, B.C., Ikonomou, M.G., Blair, J.D., Surridge, B., Hoover, D., Grace, R., Gobas, F. a P.C., 2009. Perfluoroalkyl Contaminants in an Arctic Marine Food Web: Trophic Magnification and Wildlife Exposure. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4037–4043. <https://doi.org/10.1021/es9003894>
- Kissa, E., 2001. *Fluorinated Surfactants and Repellents*, Second Ed. ed. CRC Press, New

York, Basel.

- Kjølholt, J., Jensen, A.A., Warming, M., Environment, D.M. of the, 2015. Short-chain Polyfluoroalkyl Substances (PFAS).
- Knepper, T.P., Frömel, T., Gremmel, C., van Driest, I., Weil, H., Vestergren, R., Cousins, I., 2014. Understanding the exposure pathways of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) via use of PFASs-Containing products – risk estimation for man and environment. Dessau-Roßlau. <https://doi.org/10.1021/jf304680j> (ISSN)
- Kowalczyk, J., 2014. Übergang von Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) aus kontaminierten Futtermitteln in ausgewählte Gewebe des Mastschweins und der Legehennen. Humboldt - Universität zu Berlin.
- Kowalczyk, J., Ehlers, S., Oberhausen, A., Tischer, M., Fürst, P., Schafft, H., Lahrssen-Wiederholt, M., 2013. Absorption, distribution, and milk secretion of the perfluoroalkyl acids PFBS, PFHxS, PFOS, and PFOA by dairy cows fed naturally contaminated feed. *J. Agric. Food Chem.* 61, 2903–2912. <https://doi.org/10.1021/jf304680j>
- Krafft, M.P., Riess, J.G., 2015. Per- and polyfluorinated substances (PFASs): Environmental challenges. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 20, 192–212. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.07.004>
- Krippner, J., Brunn, H., Falk, S., Georgii, S., Schubert, S., Stahl, T., 2014. Effects of chain length and pH on the uptake and distribution of perfluoroalkyl substances in maize (*Zea mays*). *Chemosphere* 94. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.018>
- Kudo, N., Suzuki, E., Katakura, M., Ohmori, K., Noshiro, R., Kawashima, Y., 2001. Comparison of the elimination between perfluorinated fatty acids with different carbon chain length in rats. *Chem. Biol. Interact.* 134, 203–216.
- Lacasse, K., Baumann, W., 2004. *Textile Chemicals*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-18898-5>
- Lam, N.H., Cho, C.-R., Kannan, K., Cho, H.-S., 2017. A nationwide survey of perfluorinated alkyl substances in waters, sediment and biota collected from aquatic environment in Vietnam: Distributions and bioconcentration profiles. *J. Hazard. Mater.* 323, 116–127. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.010>
- Land, M., de Wit, C.A., Cousins, I.T., Herzke, D., Johansson, J., Martin, J.W., 2015. What is the effect of phasing out long-chain per- and polyfluoroalkyl substances on the concentrations of perfluoroalkyl acids and their precursors in the environment? A systematic review protocol. *Environ. Evid.* 4, 3. <https://doi.org/10.1186/2047-2382-4-3>
- Langer, V., Dreyer, A., Ebinghaus, R., 2010. Polyfluorinated compounds in residential and nonresidential indoor air. *Environ. Sci. Technol.* 44, 8075–8081. <https://doi.org/10.1021/es102384z>
- Lassen, C., Hansen, C.L., Mikkelsen, S.H., Maag, J., 2005. Siloxanes - Consumption, Toxicity and Alternatives. DANISH Minist. Environ. Environ. Proj. No. 1031 2005 Miljøprojekt 1–111.
- Lassen, C., Jensen, A.A., Warming, M., 2015. Alternatives to perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in textiles., Danish Environmental Protection Agency. LOUS. Survey of chemical substances in consumer products.
- Latała, A., Nedzi, M., Stepnowski, P., Nędzi, M., Stepnowski, P., 2009. Acute toxicity

- assessment of perfluorinated carboxylic acids towards the Baltic microalgae. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 28, 167–171. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2009.03.010>
- Lau, C., Anitole, K., Hodes, C., Lai, D., Pfahles-Hutchens, A., Seed, J., 2007. Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings. *Toxicol. Sci.* 99, 366–394. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfm128>
- Liang, X., Ning, X. an, Chen, G., Lin, M., Liu, J., Wang, Y., 2013. Concentrations and speciation of heavy metals in sludge from nine textile dyeing plants. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 98, 128–134. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.09.012>
- Llorca, M., Farré, M., Karapanagioti, H.K., Barceló, D., 2014. Levels and fate of perfluoroalkyl substances in beached plastic pellets and sediments collected from Greece. *Mar. Pollut. Bull.* 87, 286–291. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.07.036>
- Llorca, M., Farré, M., Tavano, M.S., Alonso, B., Koremblit, G., Barceló, D., 2012. Fate of a broad spectrum of perfluorinated compounds in soils and biota from Tierra del Fuego and Antarctica. *Environ. Pollut.* 163, 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.027>
- Loveless, S.E., Slezak, B., Serex, T., Lewis, J., Mukerji, P., O'Connor, J.C., Donner, E.M., Frame, S.R., Korzeniowski, S.H., Buck, R.C., 2009. Toxicological evaluation of sodium perfluorohexanoate. *Toxicology* 264, 32–44. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2009.07.011>
- Lud, D., Thelen, H.P., Dieter, H.H., 2010. Bewertung von Wasserbelastungen durch „kurzkettige“ Perfluortenside anhand neuer Bewertungskriterien. *altlasten spektrum* 1, 5–6.
- Luebker, D.J., Hansen, K.J., Bass, N.M., Butenhoff, J.L., Seacat, A.M., 2002. Interactions of fluorochemicals with rat liver fatty acid-binding protein. *Toxicology* 176, 175–185. [https://doi.org/10.1016/S0300-483X\(02\)00081-1](https://doi.org/10.1016/S0300-483X(02)00081-1)
- MacManus-Spencer, L.A., Tse, M.L., Hebert, P.C., Bischel, H.N., Luthy, R.G., 2010. Binding of Perfluorocarboxylates to Serum Albumin : A Comparison of Analytical Methods quantitative information about PFCA - albumin interac- 82, 974–981.
- Macmilian, J., 2016. Interim Guideline on the Assessment and Management of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). Perth, Australia.
- Martin, J.W., Mabury, S.A., O'Brien, P.J., 2005. Metabolic products and pathways of fluorotelomer alcohols in isolated rat hepatocytes. *Chem. Biol. Interact.* 155, 165–180. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2005.06.007>
- Martin, K., 2004. Blocked Isocyanates and Their Usage in Plastic Coatings Applications [WWW Document]. *PCI Mag.* URL <https://www.pcimag.com/articles/85231-blocked-isocyanates-and-their-usage-in-plastic-coatings-applications>
- Messaoud, M., Houmard, M., Briche, S., Roussel, F., Langlet, M., 2010. Hydrophobic functionalization of cotton-based textile fabrics through a non-fluorinated sol-gel route. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 55, 243–254. <https://doi.org/10.1007/s10971-010-2240-7>
- Milinic, J., Lacorte, S., Vidal, M., Rigol, A., 2015. Sorption behaviour of perfluoroalkyl substances in soils. *Sci. Total Environ.* 511, 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.017>
- Mohammed, I.A., Sankar, G., 2011. Synthesis, deblocking and cure reaction studies of secondary alcohol-blocked isocyanates. *High Perform. Polym.* 23, 535–541.

<https://doi.org/10.1177/0954008311421833>

- Müller, C.E., De Silva, A.O., Small, J., Williamson, M., Wang, X., Morris, A., Katz, S., Gamberg, M., Muir, D.C.G., 2011. Biomagnification of perfluorinated compounds in a remote terrestrial food chain: Lichen-Caribou-Wolf. *Environ. Sci. Technol.* 45, 8665–8673. <https://doi.org/10.1021/es201353v>
- Nabb, D.L., Szostek, B., Himmelstein, M.W., Mawn, M.P., Gargas, M.I., Sweeney, L.M., Stadler, J.C., Buck, R.C., Fasano, W.J., 2007. In vitro metabolism of 8-2 fluorotelomer alcohol: Interspecies comparisons and metabolic pathway refinement. *Toxicol. Sci.* 100, 333–344. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfm230>
- Naile, J.E., Khim, J.S., Wang, T., Chen, C., Luo, W., Kwon, B.-O., Park, J., Koh, C.-H., Jones, P.D., Lu, Y., Giesy, J.P., 2010. Perfluorinated compounds in water, sediment, soil and biota from estuarine and coastal areas of Korea. *Environ. Pollut.* 158, 1237–1244. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.01.023>
- Ng, C.A., Hungerbuehler, K., 2015. Exploring the Use of Molecular Docking to Identify Bioaccumulative Perfluorinated Alkyl Acids (PFAAs). *Environ. Sci. Technol.* 49, 12306–12314. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03000>
- Ng, C.A., Hungerbühler, K., 2013. Bioconcentration of Perfluorinated Alkyl Acids: How Important Is Specific Binding? *Environ. Sci. Technol.* 47, 7214–7223. <https://doi.org/10.1021/es400981a>
- Nguyen, T.V., Reinhard, M., Gin, K.Y.-H., 2013. Rate laws and kinetic modeling of N-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (N-EtFOSE) transformation by hydroxyl radical in aqueous solution. *Water Res.* 47, 2241–2250. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.047>
- Ning, X.A., Lin, M.Q., Shen, L.Z., Zhang, J.H., Wang, J.Y., Wang, Y.J., Yang, Z.Y., Liu, J.Y., 2014. Levels, composition profiles and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludge from ten textile dyeing plants. *Environ. Res.* 132, 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.03.041>
- Noorlander, C.W., Van Leeuwen, S.P.J., Te Biesebeek, J.D., Mengelers, M.J.B., Zeilmaker, M.J., 2011. Levels of perfluorinated compounds in food and dietary intake of PFOS and PFOA in the Netherlands. *J. Agric. Food Chem.* 59, 7496–7505. <https://doi.org/10.1021/jf104943p>
- Obal, T., 2012. Aqueous Sample Stability: PFOS, PFOA and Other Fluorinated Compounds, RemTech 2008.
- OECD, 2004. Emission scenario document on textile finishing industry, Series on Emission Scenario Documents. [https://doi.org/ENV/JM/MONO\(2007\)10](https://doi.org/ENV/JM/MONO(2007)10)
- OECD/UNEP Global PFC Group, 2013. Synthesis paper on per- and polyfluorinated chemicals (PFCs). *Environ. Heal. Safety, Environ. Dir.* 1–58.
- Ohmori, K., Kudo, N., Katayama, K., Kawashima, Y., 2003. Comparison of the toxicokinetics between perfluorocarboxylic acids with different carbon chain length. *Toxicology* 184, 135–140.
- Olsen, G.W., Huang, H.-Y., Helzlsouer, K.J., Hansen, K.J., Butenhoff, J.L., Mandel, J.H., 2005. Historical Comparison of Perfluorooctanesulfonate, Perfluorooctanoate, and Other Fluorochemicals in Human Blood. *Environ. Health Perspect.* 113, 539–545.

<https://doi.org/10.1289/ehp.7544>

- Picó, Y., Farré, M., Llorca, M., Barceló, D., 2011. Perfluorinated compounds in food: a global perspective. *Crit Rev Food Sci Nutr* 51, 605–625.
- Prevedouros, K., Cousins, I.T., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H., 2006. Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates. *Environ. Sci. Technol.* 40, 32–44.
<https://doi.org/10.1021/es0512475>
- Prusty, A., Gogoi, N., Jassal, M., Agrawal, A.K., 2010. Synthesis and characterization of non-fluorinated copolymer emulsions for hydrophobic finishing of cotton textiles. *Indian J. Fibre Text. Res.* 35, 264–271.
- Renner, R., 2006. The long and the short of perfluorinated replacements. *Environ. Sci. Technol.* 40, 12–13. <https://doi.org/10.1021/es062612a>
- Rhoads, K.R., Janssen, E.M.-L., Luthy, R.G., Criddle, C.S., 2008. Aerobic Biotransformation and Fate of N -Ethyl Perfluorooctane Sulfonamidoethanol (N -EtFOSE) in Activated Sludge. *Environ. Sci. Technol.* 42, 2873–2878. <https://doi.org/10.1021/es702866c>
- Rouette, H.K., 2003. *Handbuch Textilveredlung: Technologie, Verfahren, Maschinen*, 2 Bände Ed. ed. Deutscher Fachverlag.
- Russell, M.H., Berti, W.R., Szostek, B., Buck, R.C., 2008. Investigation of the biodegradation potential of a fluoroacrylate polymer product in aerobic soils. *Environ. Sci. Technol.* 42, 800–807. <https://doi.org/10.1021/es0710499>
- Sankar, G., Nasar, A.S., 2007. Amine-blocked polyisocyanates. I. Synthesis of novel N-methylaniline-blocked polyisocyanates and deblocking studies using hot-stage fourier transform infrared spectroscopy. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 45, 1557–1570.
<https://doi.org/10.1002/pola.21924>
- Santen, M., Kallee, U., 2012. *Chemie für jedes Wetter*. Greenpeace e.V.
- Schellenberger, S., Gillgard, P., Stare, A., Hanning, A., Levenstam, O., Roos, S., Cousins, I.T., 2018. Facing the rain after the phase out: Performance evaluation of alternative fluorinated and non-fluorinated durable water repellents for outdoor fabrics. *Chemosphere* 193, 675–684. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.027>
- Scheringer, M., 2009. Long-range transport of organic chemicals in the environment. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 677–690. <https://doi.org/10.1897/08-324R.1>
- Scheringer, M., Trier, X., Cousins, I.T., de Voogt, P., Fletcher, T., Wang, Z., Webster, T.F., 2014. Helsingør Statement on poly- and perfluorinated alkyl substances (PFASs). *Chemosphere* 114, 337–339. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.05.044>
- Schröder, V., 2009. *Abwassereinträge von per/polyfluorierten per/ polyfluorierten Chemikalien (PFC) in der Textilindustrie, Fachgespräch des MUNLV und UBA zu Polyfluorierten organischen Verbindungen*. Berlin.
- Schulze, P.-E., Norin, H., 2006. *Fluorinated pollutants in all-weather clothing, Friends of the Earth Norway - Report 2*.
- Schwanz, T.G., Llorca, M., Farré, M., Barceló, D., 2016. Perfluoroalkyl substances assessment in drinking waters from Brazil, France and Spain. *Sci. Total Environ.* 539, 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.034>

- Serex, T., Anand, S., Munley, S., Donner, E.M., Frame, S.R., Buck, R.C., Loveless, S.E., 2014. Toxicological evaluation of 6:2 fluorotelomer alcohol. *Toxicology* 319, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2014.01.009>
- Serex, T., Munley, S., Carpenter, C., Donner, M., Hoke, R., Buck, R., Loveless, S., 2012. Hazard evaluation of 6-2 fluorotelomeralcohol (6-2FTOH), 1,1,2,2-tetrahydroperfluorooctanol. *Reprod. Toxicol.* 33, 24–25. <https://doi.org/doi:10.1016/j.reprotox.2011.11.09>
- Shan, G., Ye, M., Zhu, B., Zhu, L., 2013. Enhanced cytotoxicity of pentachlorophenol by perfluorooctane sulfonate or perfluorooctanoic acid in HepG2 cells. *Chemosphere* 93, 2101–2107. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.054>
- Shoeib, T., Hassan, Y., Rauert, C., Harner, T., 2016. Poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in indoor dust and food packaging materials in Egypt: Trends in developed and developing countries. *Chemosphere* 144, 1573–1581. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.066>
- Sigma-Aldrich, 2016. N-Benzylmethylamin.
- Stahl, T., Mattern, D., Brunn, H., 2011. Toxicology of perfluorinated compounds. *Environ. Sci. Eur.* 23, 38. <https://doi.org/10.1186/2190-4715-23-38>
- Starkov, A.A., 2002. Structural Determinants of Fluorochemical-Induced Mitochondrial Dysfunction. *Toxicol. Sci.* 66, 244–252. <https://doi.org/10.1093/toxsci/66.2.244>
- Stevenson, C.N., Macmanus-Spencer, L.A., Luckenbach, T., Luthy, R.G., Epel, D., 2006. New perspectives on perfluorochemical ecotoxicology: Inhibition and induction of an efflux transporter in the marine mussel, *Mytilus californianus*. *Environ. Sci. Technol.* 40, 5580–5585. <https://doi.org/10.1021/es0602593>
- Strynar, M., Dagnino, S., McMahan, R., Liang, S., Lindstrom, A., Andersen, E., McMillan, L., Thurman, M., Ferrer, I., Ball, C., 2015. Identification of Novel Perfluoroalkyl Ether Carboxylic Acids (PFECAs) and Sulfonic Acids (PFESAs) in Natural Waters Using Accurate Mass Time-of-Flight Mass Spectrometry (TOFMS). *Environ. Sci. Technol.* 49, 11622–11630. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01215>
- Sundström, M., Bogdanska, J., Pham, H. V., Athanasios, V., Nobel, S., McAlees, A., Eriksson, J., DePierre, J.W., Bergman, Å., 2012. Radiosynthesis of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorobutanesulfonate (PFBS), including solubility, partition and adhesion studies. *Chemosphere* 87, 865–871. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.027>
- Swedish Chemicals Agency, 2006. Perfluorinated substances and their uses in Sweden, Report Nr 7/06. <https://doi.org/ISSN: 0284-1185>
- Tang, C.Y., Shiang Fu, Q., Gao, D., Criddle, C.S., Leckie, J.O., 2010. Effect of solution chemistry on the adsorption of perfluorooctane sulfonate onto mineral surfaces. *Water Res.* 44, 2654–2662. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.01.038>
- Taves, D.R., 1968. Evidence that there are Two Forms of Fluoride in Human Serum. *Nature* 217, 1050–1051. <https://doi.org/10.1038/2171050b0>
- The Association of State and Territorial Solid Waste Management Officials (ASTSWMO), 2015. Perfluorinated Chemicals (PFCs): Perfluorooctanoic Acid (PFOA) & Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) Information paper.

- The Danish Environmental Protection Agency, 2014. Siloxanes (D3, D4, D5, D6, HMDS). The Danish Environmental Protection Agency.
- Theobald, N., Gerwinski, W., Caliebe, C., Haarich, M., 2007. Entwicklung und Validierung einer Methode zur Bestimmung von polyfluorierten organischen Substanzen in Meerwasser, Sedimenten und Biota; Untersuchungen zum Vorkommen dieser Schadstoffe in der Nord- und Ostsee. Uba-Fb: 001049 133.
- Toms, L.M.L., Thompson, J., Rotander, A., Hobson, P., Calafat, A.M., Kato, K., Ye, X., Broomhall, S., Harden, F., Mueller, J.F., 2014. Decline in perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate serum concentrations in an Australian population from 2002 to 2011. *Environ. Int.* 71, 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.05.019>
- Umweltbundesamt, 2015. Richtwerte für Butanonoxim in der Innenraumluft. *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforsch. - Gesundheitsschutz* 58, 505–512. <https://doi.org/10.1007/s00103-015-2132-7>
- Vestergren, R., Cousins, I.T., 2009. Tracking the Pathways of Human Exposure to Perfluorocarboxylates. *Environ. Sci. Technol.* 43, 5565–5575. <https://doi.org/10.1021/es900228k>
- Vestergren, R., Cousins, I.T., Trudel, D., Wormuth, M., Scheringer, M., 2008. Estimating the contribution of precursor compounds in consumer exposure to PFOS and PFOA. *Chemosphere* 73, 1617–1624. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.08.011>
- Vierke, L., Möller, A., Klitzke, S., 2014. Transport of perfluoroalkyl acids in a water-saturated sediment column investigated under near-natural conditions. *Environ. Pollut.* 186, 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.11.011>
- Wang, Z., Cousins, I.T., Scheringer, M., Buck, R.C., Hungerbühler, K., 2014. Global emission inventories for C4-C14 perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, Part I: Production and emissions from quantifiable sources. *Environ. Int.* 70, 62–75. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.04.013>
- Washington, J.W., Ellington, J.J., Jenkins, T.M., Evans, J.J., Yoo, H., Hafner, S.C., 2009. Degradability of an Acrylate-Linked, Fluorotelomer Polymer in Soil. *Environ. Sci. Technol.* 43, 6617–6623. <https://doi.org/10.1021/es9002668>
- Weinberg, I., Dreyer, A., Ebinghaus, R., 2011. Landfills as sources of polyfluorinated compounds, polybrominated diphenyl ethers and musk fragrances to ambient air. *Atmos. Environ.* 45, 935–941. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.11.011>
- Wicks, D.A., Wicks, Z.W., 2001. Blocked isocyanates III - Part B: Uses and applications of blocked isocyanates. *Prog. Org. Coatings* 41, 1–83. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(00\)00164-8](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(00)00164-8)
- Wicks, D.A., Wicks, Z.W. jr., 1999. Blocked isocyanates III: Part A. Mechanisms and chemistry. *Prog. Org. Coatings* 36, 148–172.
- Winkens, K., Koponen, J., Schuster, J., Shoeib, M., Vestergren, R., Berger, U., Karvonen, A.M., Pekkanen, J., Kiviranta, H., Cousins, I.T., 2017. Perfluoroalkyl acids and their precursors in indoor air sampled in children's bedrooms. *Environ. Pollut.* 222, 423–432. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.010>
- Xia, X., Rabearisoa, A.H., Jiang, X., Dai, Z., 2013. Bioaccumulation of perfluoroalkyl substances by daphnia magna in water with different types and concentrations of

- protein. *Environ. Sci. Technol.* 47, 10955–10963. <https://doi.org/10.1021/es401442y>
- Xiao, F., 2017. Emerging poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review of current literature. *Water Res.* 124, 482–495. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.024>
- Xu, L., Krenitsky, D.M., Seacat, A.M., Butenhoff, J.L., Anders, M.W., 2004. Biotransformation of N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)perfluorooctanesulfonamide by Rat Liver Microsomes, Cytosol, and Slices and by Expressed Rat and Human Cytochromes P450. *Chem. Res. Toxicol.* 17, 767–775. <https://doi.org/10.1021/tx034222x>
- Yan, H., Zhang, C.J., Zhou, Q., Chen, L., Meng, X.Z., 2012. Short- and long-chain perfluorinated acids in sewage sludge from Shanghai, China. *Chemosphere* 88, 1300–1305. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.105>
- Zareitalabad, P., Siemens, J., Hamer, M., Amelung, W., 2013. Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater – A review on concentrations and distribution coefficients. *Chemosphere* 91, 725–732. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.024>
- ZDHC, 2012. Durable Water and Soil Repellent Chemistry in the Textile Industry: a research report - P05 Water Repellency Project.
- Zhang, L., Lee, L.S., Niu, J., Liu, J., 2017. Kinetic analysis of aerobic biotransformation pathways of a perfluorooctane sulfonate (PFOS) precursor in distinctly different soils. *Environ. Pollut.* 229, 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.05.074>
- Zhao, P., Xia, X., Dong, J., Xia, N., Jiang, X., Li, Y., Zhu, Y., 2016. Short- and long-chain perfluoroalkyl substances in the water, suspended particulate matter, and surface sediment of a turbid river. *Sci. Total Environ.* 568, 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.221>
- Zhao, S., Ma, X., Fang, S., Zhu, L., 2016. Behaviors of N-ethyl perfluorooctane sulfonamide ethanol (N-EtFOSE) in a soil-earthworm system: Transformation and bioaccumulation. *Sci. Total Environ.* 554–555, 186–191. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.180>

5	Modifiziertes Harz									
6	Kohlenwasserstoff-Urethan-Polymere 20-30%	Propan-1,2-diol	57-55-6	5-10%	- (*)	- (*)	- (*)	188°C (1)	kein gefährlicher Stoff nach GHS (5)	
		α-[3,5-dimethyl-1-(2-methylpropyl)hexyl]-ω-hydroxy- Poly(oxy-1,2-ethanediyl)	60828-78-6	< 2%	-	1000 (5)	?	?		H315 Verursacht Hautreizungen. H318 Verursacht schwere Augenschäden. H412 Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung. (5)
7	nicht ionische Tenside 1-4%, Fluorochemical Polymer 20-24%	Wasser	7732-18-5	65-75%	- (*)	- (*)	- (*)	100°C (1)	kein gefährlicher Stoff nach GHS	
		Ethylenglycol	107-21-1	4-8%	10 (2)	26 (2)	52 mg/L (5)	197°C (1)		H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. H373: Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition. Betroffene Organe: Nieren (5)
8	Blockiertes Prepolymer auf Isocyanatbasis	nichtionische Tenside (Polymere)		1-5 %						
9		nichtionische Tenside (Polymere)		1-5 %						

	Fluorcarbonharz	Oxy-bis(propanol)	25265-71-8	5-15%	-	100 (2) 67 (5)	?	231°C (1)	kein gefährlicher Stoff nach GHS (5)
		N,N-Dimethyldodecylamin	112-18-5	0.5-1%	- (*)	- (*)	- (*)	271°C (1)	 H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden. H400: Sehr giftig für Wasserorganismen. (5)
		Essigsäure	64-19-7	0.2-0.5%	10 (2)	25 (2)	?	118°C (1)	 H226: Flüssigkeit und Dampf entzündbar. H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden. (5)
		N,N-Dimethyltetradecylamin	112-75-4	0.2-0.5%	- (*)	- (*)	- (*)	302°C (1)	 H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
10	Fluorcarbonharz								
11	Blockiertes Prepolymer auf Isocyanatbasis	Essigsäure	64-19-7	<=0.2%	10 (2)	25 (2)	?	118°C (1)	 H226: Flüssigkeit und Dampf entzündbar. H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden. (5)
		1,2-propylen-glycol	57-55-6	?	- (*)	- (*)	- (*)	188°C (1)	kein gefährlicher Stoff nach GHS (5)
12	Hochverzweigte Polymere	funktionalisiertes Polymere		5-15%					
		1,2-propylen-glycol	57-55-6	?	- (*)	- (*)	- (*)	188°C (1)	kein gefährlicher Stoff nach GHS (5)

21	Alkylurethan, 25w%	Polyethylene Oxide Mono-C12-C16-Alkyl Ether	68551-12-2	<1%	- (**)	- (**)	- (**)	>250°C (7)		H315: Verursacht Hautreizungen. H318 Verursacht schwere Augenschäden. H400: Sehr giftig für Wasserorganismen. (3)
		Oxydipropanol	25265-71-8	?	-	100 (2) 67 (5)	?	231°C (1)		kein gefährlicher Stoff nach GHS (5)
22	Emulsion auf Basis von Polysiloxan	Kokosalkyl,bis(hydroxyethyl)methylammoniumchlorid, ethoxyliert	61791-10-4	3-7%	- (**)	- (**)	- (**)	?		H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. H315: Verursacht Hautreizungen. H318 Verursacht schwere Augenschäden. H411: Giftig für Wasserorganismen, Langzeitwirkung. (3)
23	Polyhydrogenmethylsiloxan (Emulsion in Wasser)	Isotridecyl-polyglykoether	9043-30-5	<3%	- (*)	- (*)	- (*)	-		
24	Butanonoxim blockiertes Polyurethan									
25	Emulsion eines Polymethylsiloxans und eines selbstvernetzenden Polymerisates, kationisch	Isotridecylalkohol	68526-86-3	1-3%	2.56 (1)	21 (1)	?	260.8°C (1)		H315: Verursacht Hautreizungen. H410: Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung. (3)
26	Katalysator + Wasser	Zirkoniumacetat	7585-20-8	>20-<50	?	?	?	117.1 (8)		

Tab. II: Tabelle zur Charakterisierung

	Basis	Verwendung	H₂O-Gehalt [%]	Substanzen im MSDS [%]		Substanzen nicht im MSDS [>1%] (aus VOC-Analysen)	Weitere Substanzen (aus VOC-Analysen) 10.000 mg/kg ± 1 %	
DWR-7	CF, C4	Phobiermittel	63	Wasser, 65-75%	-		2-Butanon, 0,1%	
				Ethylenglycol, 4-8%	-		Essigsäure, 0,3%	
							2-Butanonoxim, 0,4%	
							4,4-Methyldiphenyldiisocyanat, 0,3%	
							Acetonoxim, 0,02%	
							unges. Fettsäurealkylester, 0,03%	-
							weitere Acrylate, 0,2%	?
							weitere Alkylcycloalkane, 0,03%	?
							weitere Olefine, 0,4%	-
							weitere Propylenglykolderivate, 0,003%	-
							weitere Stickstoffheterocyclen, 0,2%	?
							PFAS, 0,003%	???
DWR-9	CF, C6	Phobiermittel	54	nichtionische Tenside (Polymere), 1-5%	-		2,2,4-Trimethylpentan, 0,002%	
				Oxy-bis(propanol)l, 5-15%	-		n-Pentadekan, 0,003%	
				N,N-Dimethyldodecylamin, 0,5-1%			n-Oktadekan, 0,002%	
				Essigsäure, 0,2-0,5%			n-Nonadekan, 0,003%	-
				N,N-Dimethyltetradecylamin, 0,2-0,5%			n-Eicosan, 0,006%	-
							Aceton, 0,002%	
							Hexamethyldiisocyanat (HDI), 0,07%	
							Hexylenglykol, 0,003%	
							Ethylenglykolderivate, 0,004%	-

DWR-22	Si	Phobiermittel	38	Kokosal- kyl,bis(hydro- xyethyl)methyl- ammonium- chlorid, ethoxy- liert, 3-7%		Propylenglykol, 1%	-	n-Nonadekan, 0,002%	-
								n-Eicosan, 0,006%	-
								n-Heneicosan, 0,03%	-
								n-Nonanol, 0,01%	
								Hexamethyldisiloxan, 0,03%	
								Hydroxyaceton, 0,01%	
								Triethylenglykolmonochlorid, 0,001%	?
								Alkyldioxolane, 0,006%	? ?
								Ethylenglykolderivate, 0,2%	-
								unges. Fettsäurealkylester, 0,01%	?
								weitere Alkohole, 0,002%	?
								weitere Isoalkane, 0,01%	?
								weitere Olefine, 0,1%	-
								weitere Siloxane, 1%	?
DWR-23	Si	Phobiermittel	58	Isotridecyl-poly- glykolether, <3%				n-Eicosan, 0,002%	-
								Methylacetat, 0,01%	
								Ethylacetat, 0,02%	
								Ethylenglykol, 0,04%	-
								Essigsäure, 0,1%	
								Siloxan D4, 0,004%	
								Siloxan D5, 0,01%	-
								Hexamethyldisiloxan, 0,005%	
								Aceton, 0,01%	
								Diethylenglycol, 0,01%	
								Hexamethylendiisocyanat (HDI), 0,002%	
								Ethylenglykolderivate, 0,02%	?
								unges. Fettsäurealkylester, 0,03%	?
								weitere Alkohole, 0,02%	?
								weitere Olefine, 0,01%	-
								weitere Siloxane, 0,5%	?

DWR-1	CH	Phobiermittel	73	(Z)-Octadec-9-enylamin, ethoxyliert, ≥ 0.1 bis <1%		n-Undekan, 0,006% 1,2-Propylenglykol, 0,003% Essigsäure, 0,1% Siloxan D3, 0,04% Siloxan D4, 0,06% Siloxan D5, 0,06% 1,6-Hexamethyldiamin, 0,07% Isophorondiamine, 0,005% Weitere Propylenglykolderivate, 0,08% Weitere Siloxane, 0,03% Weitere Isoalkane, 0,003% weitere Olefine, 2% Dipropylenglykol-dimethylether, 3%	
DWR-3	CH	Phobiermittel	62	Essigsäure <2,5% C16-18-Alkyldimethylamin, 1-<3%		Toluol, 0,02% 1,2-Propylenglykol, 0,003% Amine, 0,1% Weitere Olefine, 0,3%	
DWR-4	CH	Phobiermittel	64			Toluol, 0,02% weitere Alkylcycloalkane, 0,003% Amine (>C16), 0,01% Dipropylenglykol Isomerengemisch, 2% Weitere Olefine, 2% Dipropylenglykol-dimethylether, 2%	
DWR-5	CH	Phobiermittel	48			2-Butanon, 0,2% 1,2-Propylenglykol, 0,3% n-Butanal, 0,03%	

DWR-6	CH	Phobiermittel	57	1,2-Propylenglykol, 5-10%	-		n-Dekanol, 0,01%	
				α-[3,5-dimethyl-1-(2-methylpropyl)hexyl]-ω-hydroxy-Poly(oxy-1,2-ethanediyl), <2%			2-Butanonoxim, 0,01%	
							Ethylenglykolderivate, 0,01	-
							weitere Alkohole, 0,02	?
							Weitere Olefine, 5%	-
							Amine (>C16), 20%	?
							n-Heptadekan, 0,001%	
							n-Nonadekan, 0,003%	-
							Ethylacetat, 0,4%	
							2-Propanol, 0,3%	
							Phenol, 0,003%	
							Butylhydroxytoluol, 0,002%	
							2-Butanonoxim, 0,1%	
							4,4-Methyldiphenyldiisocyanat, 0,6%	
							Formamid, 0,001%	
							Isopropylacetat, 0,1%	
							Ethylenglykolderivate, 0,03%	-
							unges. Fettsäurealkylester, 0,01%	-
							weitere Acrylate, 0,3%	?
							weitere aliph. Amine, 0,02%	?
							weitere Alkohole, 0,002%	?
							weitere Isoalkane, 0,04%	?
							weitere Monochloralkane, 0,003%	?
							weitere Olefine, 0,2%	-
							weitere Stickstoffheterocyclen, 0,01%	?

DWR-12	CH	Phobiermittel	76	funktionalisierte Polymere, 5-15% Propylenglycol, (0,8% aus VOC)	-		2,2,4-Trimethylpentan, 0,001%		
							n-Heptadekan, 0,001%		
							Methylacetat, 0,01%		
							Essigsäure, 0,5%		
							Siloxan D4, 0,003%		
							Aceton, 0,003%		
							DABCO, 0,005%		
							Isopropylacetat, 0,06%		
							Hexylenglycol, 0,001%		
							Ethylenglykolderivate, 0,02%	-	
							Siloxane, 0,03%	?	
							weitere Alkohole, 0,1%	?	
							weitere Isoalkane, 0,003%	?	
weitere Propylenglykolderivate, 0,002%	-								
Weitere Olefine, 1%	-								
DWR-2	CH	Extender	71	(hydriertes Talgalkyl)-bis(hydroxyethyl)methyl chloride ethoxyliert, 1-5%		2-Butanonoxim, 2,9% (im MSDS: thermisches Zeretzungsprodukt)		2-Butanon 0,2%	
								1,2-Propylenglykol, 0,4%	-
								DABCO, 0,02%	
								Isopropylacetat, 0,3%	
Weitere Oxime, 0,01%	?								
DWR-8	CH	Vernetzer	56	nichtionische Tenside (Polymere), 1-5%	-		2,2,4-Trimethylpentan, 0,001%		
							Methylacetat, 0,01%		

						DABCO, 0,03%	
						N-Alkyl-N-benzylamin, 2%	
						unges. Fettsäurealkylester, 0,03%	-
						weitere Acrylate, 0,2%	?
						weitere Alkylcycloalkane, 0,03%	?
						weitere Olefine, 0,4%	-
						weitere Propylenglykolderivate, 0,003%	-
						weitere Stickstoffheterocyclen, 0,2%	?
DWR-11	CH	Booster	66	Essigsäure, ≤0,2%		2,2,4-Trimethylpentan, 0,002%	
				Propylenglycol (4% aus VOC)	-	n-Eicosan, 0,003%	-
						n-Heneicosan, 0,01%	-
						Methylacetat, 0,01%	
						2-Ethylhexansäure, 0,01%	
						Aceton, 0,002%	
						Dipropylenglykol Isomeren-gemisch, 0,01%	-
						Hexamethylendiisocyanat (HDI), 0,08%	
						Isopropylacetat, 0,04%	
						Amine, 0,005%	?
						Dimethylpyrazole, 0,6%	
						N-Alkyl-N-benzylamine, 0,004%	
						Siloxane, 0,001%	?
						unges. Fettsäurealkylester, 0,004%	?
						weitere Alkohole, 0,2%	?

								weitere Isoalkane, 0,03%	?
								weitere Olefine, 0,03%	-
DWR-24	CH	Vernetzer	62					2-Butanon, 0,4%	
				Propylenglykol, 1%	-			Tripropylenglykol, 0,01%	
				2-Butanonoxim, 2,6% (im MSDS: als Blockierungsmittel)				n-Butanol, 0,02%	
								Caprolactam, 0,002%	
								4,4-Methyldiphenyldiisocyanat, 0,3%	
								Acetonoxim, 0,02%	
								Dipropylenglykol Isomerengemisch, 0,01%	-
								Hydroxyaceton, 0,002%	
								MIBK-oxim, 0,1%	
								Toluyldiisocyanat Isomerengemisch, 0,1%	
								Alkyldioxolane, 0,003%	-
								Alkylpyridine, 0,01%	?
								N-Heterocyclen, 0,02%	?
								Stickstoffheteroaromaten, 0,05%	?
								unges. Fettsäurealkylester, 0,002%	?
								weitere aliph. Amine, 0,01%	?
								weitere Alkohole, 0,01%	?
DWR-25	Si	Katalysator	57	Isotridecyl-alkohol, 1-3%				Tripropylenglykol, 0,02%	
								DPGMB, 0,02%	-
								Essigsäure, 0,3%	
								2-Propanol, 0,6%	
								Siloxan D4, 0,002%	
								Siloxan D5, 0,003%	-

						4,4-Methylendiphenyldiisocyanat, 0,004%	
						Aceton, 0,002%	
						Dipropylenglykol Isomerenmisch, 0,01%	-
						Tributylcitrat, 0,01%	-
						Ethylenglykolderivate, 0,02%	-
						N-Heterocyclen, 0,003%	?
						Siloxane, 0,1%	?
						unges. Fettsäurealkylester, 0,004%	-
						weitere Acrylate, 0,03%	?
						weitere Fettsäurealkylester, 0,003%	?
						weitere Methacrylate, 0,05%	?
						weitere Olefine, 0,01%	-
						weitere Propylenglykolderivate, 0,05%	-
DWR-26	Si	Katalysator	65	Zirkoniumacetat		n-Oktan, 0,02%	
						n-Tetradekan, 0,002%	
						n-Pentadekan, 0,003%	
						n-Hexadekan, 0,03%	
						1,2,4-Trimethylbenzol, 0,004%	
						1,2-Propylenglykol, 0,01%	-
						Tripropylenglykol, 0,02%	-
						DPGMB, 0,004%	-
						n-Oktansäure, 0,02%	
						Aceton, 0,002%	
						n-Hexadecansäure, 0,1%	-
						n-Octadecansäure, 0,02%	-
						n-Tetradecansäure, 0,6%	-
						Ethylenglykolderivate, 0,03%	-



Siloxane, 0,002%	?
Stickstoffheteroaromaten, 0,01%	?
unges. Fettsäurealkylester, 0,03%	-
weitere Fettsäurealkylester, 0,02%	-
weitere Isoalkane, 0,01%	?
weitere Olefine, 0,05%	-
n-Dodecansäure, 2%	

Anhang 2: Akkreditierte Labore und Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen

Tab. III: Auftragsarbeiten an akkreditierte Labore

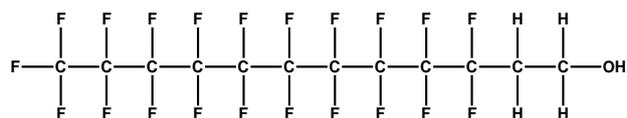
Bremer Umweltinstitut Fahrenheitstr. 1 · 28359 Bremen Akkreditiert nach DIN EN ISO/IEC 17.025 (D-PL-18812-01-00)	Flüchtige organische Substanzen Methanol-Extraktion im Ultraschallbad Identifizierung und Quantifizierung kapillargaschromatographisch mittels GC-MS (LOD: 10 bzw. 50 mg/kg). Halbquantitative Abschätzung nicht kalibrierter, mit Hilfe der Datenbank (NIST05) identifizierter Verbindungen über den Response von Toluol.
HuK Umweltlabor GmbH Otto-Hahn-Straße 2 · 57482 Wenden Akkreditiert nach DIN EN ISO/IEC 17.025 (D-PL-14055-01-01)	Totaler Fluorgehalt Pyrohydrolyse nach DIN 51084 IC von 0,1 bis 10 mg/L kalibriert
Fresenius Limburger Straße 2 · 65510 Idstein	Quantitative Bestimmung der perfluorierten Substanzen LC-MS/MS LOQ: je nach Substanz und Matrix 3-300 µg/kg für Säuren und Sulfonsäuren LOQ: je nach Substanz und Matrix 0,02-2,3 mg/kg für Säuren und Sulfonsäuren

Tab. IV: Nachweis- und Bestimmungsgrenze der PFAS-Analysen durch Fresenius.

	DWR-7 (FC4)		DWR-9 (FC6)		DWR-10 (FC8)	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
	[mg/kg]		[mg/kg]		[mg/kg]	
PFBA	0,010	0,025	0,010	0,025	0,005	0,015
PFPeA	0,020	0,050	0,005	0,015	0,005	0,015
PFHxA	0,010	0,025	0,005	0,015	0,005	0,015
PFHpA	0,010	0,025	0,005	0,015	0,005	0,015
PFOA	0,002	0,005	0,001	0,005	0,005	0,015
PFNA	0,002	0,005	0,002	0,005	0,005	0,015
PFDA	0,002	0,005	0,002	0,005	0,010	0,030
PFBS	0,010	0,025	0,010	0,030	0,010	0,030
PFHpS	0,003	0,010	0,005	0,015	0,010	0,030
PFOS	0,003	0,010	0,003	0,010	0,025	0,075
6:2 FTOH	0,060	0,180	0,500	1,500	0,700	2,300
8:2 FTOH	0,250	0,700	0,080	0,260	0,100	0,500
10:2 FTOH	0,130	0,400	0,100	0,300	0,100	0,500
N-Me-FOSE	0,150	0,500	0,005	0,020	0,180	0,590
N-Et-FOSE	0,020	0,070	0,005	0,020	0,160	0,550

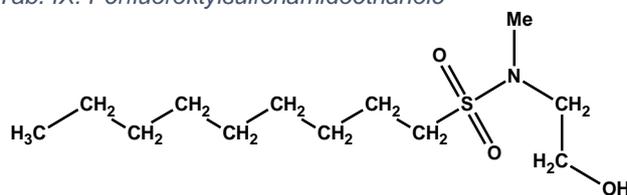
Tab. V: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen zur Bestimmung der Realkonzentration in biologischen Medien.

	Daphniamedium				Steinbergmedium				RPMI 1640-Medium			
	[mg/L]		[µM]		[mg/L]		[µM]		[mg/L]		[µM]	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
PFBA	1,1	3,3	5,1	15,4	0,9	2,8	4,4	13,2	-	-	-	-
PFOA	1,5	4,4	3,6	10,7	0,9	2,7	2,2	6,6	2,9	8,6	6,3	20,7
PFBS	0,6	1,9	2,1	6,3	1,1	3,3	3,6	10,8	2,1	6,2	6,3	20,8
PFOS	2,8	8,4	5,7	17,0	37,6	112,9	75,3	225,8	80,4	241,3	160,8	482,4

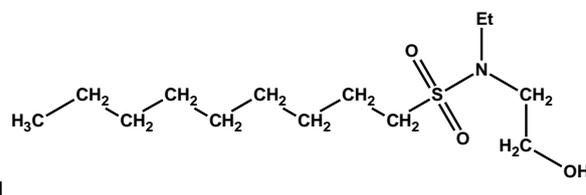


10:2 FTOH

Tab. IX: Perfluoroktylsulfonamidoethanole



N-Me-FOSE



N-Et-FOSE