

Chemie in unberührter Natur

Greenpeace untersucht die globale Verbreitung gefährlicher per- und polyfluorierter Chemikalien



GREENPEACE



Inhalt

1	Einführung und Zusammenfassung	04
	1.1 Auf Spurensuche	05
	1.2 Die Greenpeace-Expeditionen	06
	1.3 Die wichtigsten Ergebnisse	07
2	Die Problematik der per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC)	08
	2.1 Wie PFC in entlegene Regionen gelangen	10
3	Unsichtbare Spuren	12
4	Proben und Ergebnisse	22
	4.1 Die Methodik in Kürze	23
	4.2 Ergebnisse	23
	4.2.1 Ergebnisse Schneeproben	24
	4.2.2 Ergebnisse Wasserproben	27
5	Die Outdoor-Branche	30
6	Greenpeace-Forderungen	32
7	Anhang	34
	7.1 Methodenbeschreibung	34
	7.2 Messergebnisse	36
8	Quellen	44

1

04

Einführung und Zusammenfassung



1. Einführung und Zusammenfassung

1.1 Auf Spurensuche

Outdoor-Marken werben mit dem Image der Naturverbundenheit und produzieren beeindruckende Bilder von den schönsten Orten der Welt, von einsamen Gebirgsseen und schneebedeckten Gebirgsmassiven.¹ Doch die Chemie, durch die Outdoor-Bekleidung erst wetterfest wird, hinterlässt ihre Spuren auch an solchen Orten.

Greenpeace-Mitarbeiter haben entlegene Gebirgsseen und Berggipfel in zehn Ländern auf drei Kontinenten besucht und Schnee- und Wasserproben genommen. Die vorliegende Studie der Umweltschutzorganisation belegt das Vorkommen umwelt- und gesundheitsgefährdender per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) in diesen Naturparadiesen.

PFC sind gefährliche Substanzen. Seit 60 Jahren werden sie weitgehend bedenkenlos verwendet und finden sich in vielen Konsumgütern. In der Outdoor-Bekleidungsindustrie werden sie für schmutz- und wasserabweisende Ausrüstungen eingesetzt. Einmal in die Umwelt freigesetzt, werden PFC nur sehr langsam abgebaut und verteilen sich über den gesamten Globus. Die Schadstoffe reichern sich in einsamen Bergseen an, sammeln sich in der Leber von Eisbären in der Arktis und im menschlichen Blut. Einige PFC schaden der Fortpflanzung, fördern das Wachstum von Tumoren und beeinflussen das Hormonsystem. In früheren Untersuchungen hat Greenpeace PFC im Abwasser von chinesischen Textilfabriken² und in Speisefischen in China gefunden.³ Auch im Trinkwasser wurden PFC nachgewiesen.⁴ In Reports von 2012⁵ und 2013^{6,7} hatte Greenpeace aufgezeigt, dass per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) aus Outdoor-Bekleidung durch Auswaschen oder Ausgasen freigesetzt werden können.

Mit der vorliegenden Studie belegt Greenpeace die globale Verbreitung dieser gefährlichen Chemikaliengruppe. Die Konzentrationen sind gering, aber die Messungen zeigen, dass sich in den Proben aller untersuchten Gegenden Spuren von PFC finden. Untersucht wurde Schnee, der im vergangenen Winter gefallen ist. Die Funde spiegeln also eine aktuelle Kontamination wieder. Dabei zeigt sich, dass auch die von der Industrie als ungefährlicher beworbenen sogenannten kurzkettingen PFC⁸ in Proben aller Standorte zu finden sind. In entlegenen Gebirgsseen haben die Greenpeace-Teams ebenfalls PFC gefunden. Diese PFC akkumulieren über mehrere Jahre im Wasser der Seen.

Die Outdoor-Industrie setzt große Mengen an PFC für ihre Produkte ein und ist zwar nicht die einzige, aber eine bedeutende Quelle für Verunreinigungen der Umwelt mit diesen Stoffen.⁹ Die Substanzen können bei der Herstellung, dem Transport, der Lagerung und der Nutzung freigesetzt werden, gelangen mit Abwässern aus Fabriken, aber auch aus der heimischen Waschmaschine in die Kanalisation. Längst nicht alle PFC lassen sich in Klärwerken herausfiltern. In die Luft oder in Asche gelangen sie, wenn PFC-haltige Produkte in der Müllverbrennung entsorgt werden oder durch das Ausgasen bestimmter PFC aus den Produktionsstätten, zu einem kleineren Teil auch aus den fertigen Produkten. Ins Grundwasser und in Oberflächengewässer können PFC auch gelangen, wenn sie aus Produkten ausgewaschen werden, die in Mülldeponien entsorgt wurden.

Besonders gefährlich sind toxische PFC wie PFOA und PFOS, sogenannte langkettige PFC. Auch wenn ihr Einsatz inzwischen vermieden wird, sagen Wissenschaftler das höchste Umweltvorkommen dieser Substanzen für etwa das Jahr 2030 voraus.¹⁰ Aufgrund ihrer Langlebigkeit sind

Schutz durch Chemie

Wie eine Outdoor-Jacke aufgebaut ist – und wo sie PFC enthält



diese PFC immer noch in hohen Konzentrationen überall vorhanden. Außerdem können sie ungewollt als Abbauprodukte aus Telomeralkoholen gebildet werden, die heute als Ersatzstoffe eingesetzt werden.

Greenpeace fordert die Bekleidungsindustrie mit seiner Detox-Kampagne seit dem Jahr 2011 auf, alle gefährlichen Chemikalien, inklusive der PFC, aus der Lieferkette zu verbannen. Unternehmen müssen kurzfristig mit konkreten Aktionsplänen eine drastische Reduzierung des PFC-Einsatzes einleiten und die Stoffe bis spätestens 2020 komplett aus der Produktion verbannen.



Diese Forderung wird von vielen Wissenschaftlern unterstützt. So haben im Jahr 2014 mehr als 200 Wissenschaftler mit dem Madrid-Statement¹¹ Stellung bezogen. Gemäß dem Vorsorgeprinzip fordern sie zum Schutz von Mensch und Umwelt ein generelles Verwendungsverbot von PFC zumindest für alle Verbraucherprodukte, darunter auch Bekleidung.

1.2 Die Greenpeace Expeditionen

Im Mai und Juni 2015 machten sich acht Greenpeace-Teams, ausgestattet mit PFC-freier Kleidung, auf den Weg in entlegene Gebirgsregionen, um Wasser- und Schnee-proben für Laboranalysen zu nehmen. Als Probenahmegebiete wurden abgelegene, aber erreichbare Orte ausgewählt. Ein Schlüsselkriterium für die Entnahme der Schneeproben war, dass der Schnee frisch

(von diesem Winter) und seit dem Schneefall unberührt sein musste. Der Schnee durfte nicht von lokalen Quellen wie zum Beispiel Siedlungen, Skiaktivitäten, Wanderwegen, Tierhaltung, Industrie oder Verkehr beeinflusst worden sein.

Für die Wasserproben wurden Seen ausgewählt, die ebenfalls möglichst nicht von lokalen PFC-Quellen beeinflusst werden.

1.3 Die wichtigsten Ergebnisse

Die Analysen unabhängiger Labore belegen, dass sich perfluorierte Chemikalien auch im Winter 2014/2015 weit über den Globus verteilt haben. In den Schneeproben aller Standorte wurden perfluorierte Chemikalien nachgewiesen. Die höchsten Konzentrationen fanden sich in den Proben aus den Alpen (Schweizerischer Nationalpark Macun), der Hohen Tatra in der

Slowakei sowie im Schnee nahe dem Lago Pilato im italienischen Appennin.

Die Substanz mit den höchsten Konzentrationen im Schnee ist das langkettige PFNA (C₉-PFC), für das die Werte zwischen der Bestimmungsgrenze und 0,755 ng/l nachweisbar waren (Probe Italien). Auch PFHpA (C₇-PFC) war in deutlichen Konzentrationen von bis zu 0,319 ng/l (Probe Schweiz) im Schnee feststellbar.

Die gefundenen Messwerte lagen zwischen 0,034 und 0,319 ng/l für PFHpA und für PFNA zwischen der Bestimmungsgrenze und 0,755 ng/l und liegen somit im Bereich vergleichbarer Untersuchungen von Oberflächen-Schnee in den tibetischen Gebirgen (PFHpA: 0,241 bis 0,982 ng/l) und in der Antarktis (PFNA: 0,024 bis 1,14 ng/l). Vergleichbare Studien von Schnee aus

Drei Kontinente, zehn Länder Gesammelte Schnee- und Wasserproben

Probeentnahmegebiet		Datum der Expedition	Höhe Probe-nahmeort Schnee	GPS Probe-nahmeort Schnee	PFC Nachweis im Schnee	Höhe Probe-nahmeort Wasser	GPS Probenahmeort Wasser	PFC Nachweis in Wasser
China	Haba Schneeberge, Shangri-La-Gebiet	26./27.05.2015	5053 m	27°19'38.16" 100°6'24.00"	ja	5053 m	27°20'57.19" 100°04'117.38"	nein ¹²
Russland	Altai-Gebirge, Südsibirien	08.06.2015	1778 m	49°92'4450" 85°88'4698"	ja	1778 m	49°92'4450" 85°88'4698"	ja
Italien	Pilatussee, Monti Sibillini Nationalpark, Umbrien	28.05.2015	1943 m	42°49'33" 13°15'56"	ja	1943 m	42°49'33" 13°15'56"	ja
Schweiz	Macun Seenplatte, Schweizerischer Nationalpark	19.06.2015	2641 m	46°43'717" 10°07'549"	ja	2636 m	46°43'729" 10°07'546"	ja
Slowakei	Žabia Bielowodská dolina, Hohe Tatra, Karpaten	26.05.2015	1722 m	49°11'73.2" 20°05'560"	ja	1700 m	49°11'73.2" 20°05'560"	ja
Schweden	Kiruna, Övre Soppero	02.06.2015	511 m	68°15'30.6" 22°01'55.9"	ja	N/A	Keine Probe	-
Norwegen	Skibotndalen, Troms fylke	03.06.2015	616 m	69°11'54.5" 20°32'01.0"	ja	N/A	Keine Probe	-
Finnland	Kilpisjärvi, Enontekiö	04.06.2015	742 m	69°04'17.8" 20°41'28.5"	ja	N/A	Keine Probe	-
Chile	Torres del Paine Nationalpark, Patagonien	10.06.2015	900 m	-50°94'2886" -72°95'0042"	ja	900 m	-50°94'2882" -72°95'0424"	ja
Türkei	Rize-Çamlıhemşin und Erzurum Moryayla-Yedigöller, Kaçkar-Gebirge	13.06.2015	3100 bis 3120 m	40°45'27" 40°50'29"	ja, aber kein field blank	2980 m	40°45'60" 40°50'40"	ja, aber kein field blank

europäischen entlegenen Gebieten zeigen Werte von 0,0021 ng/l für PFHpA, 0,026 ng/l für PFNA und 0,0665 ng/l für PFOA in schwedischen Schneeproben,^A während Proben aus den Alpen^B bis zu 0,31 ng/l von PFNA und 0,23 bis 0,63 ng/l von PFOA enthielten. In dieser Studie wurde PFOA in den Proben aus der Slowakei (0,107 und 0,348 ng/l), Schweiz (0,087 ng/l) und Italien (0,209 ng/l) gefunden. PFOS war in den Proben aus Italien enthalten (0,024 ng/l).

Der Schnee des über 5000 Meter hoch gelegenen Probenahmeortes in den Haba Snow Mountains in China wies die geringsten PFC-Konzentrationen auf. Allerdings war das langkettige Sulfonat 8:2 FTS deutlich nachweisbar. Diese Substanz wurde in bisherigen Studien nicht erwähnt.

Kurzkettige PFC wie die Fluorsulfonsäure PFBS (C₄) waren in den Proben aus dem Dreiländereck (Norwegen, Finnland, Schweden) zu finden. Die Konzentrationen sind vergleichbar mit ähnlichen Studien. Allerdings wurde das kurzkettige PFBA in Studien aus Schweden^C, Svalbard,^D und den Alpen^E gefunden. Diese Verbindung wurde nicht in den Proben der Greenpeace-Expeditionen identifiziert. Die kurzkettigen PFC in den Proben aus den Schweizer Alpen, der Hohen Tatra in der Slowakei sowie dem italienischen Appennin wurden von PFHxA dominiert. Die Konzentrationen lagen bei 0,087 ng/l, 0,120 ng/l und 0,161 ng/l. Diese Funde sind vergleichbar mit Schneestudien aus Schweden^F (PFHxA: 0,0175 bis 0,154 ng/l) und Italien^G (PFHxA: 0,06 bis 0,34 ng/l).

Sieben von acht Expeditionsteams haben auch Wasserproben aus Hochgebirgsseen entnommen. Die in diesen Proben gefundenen perfluorierten Substanzen haben sich über die Jahre akkumuliert, daher sind die Konzentrationen deutlich höher als in den Schneeproben. Die Konzentrationen kurzkettiger PFC sind in den meisten Seen höher als die der langkettigen PFC. In den Wasserproben aus Patagonien, Russland und der Schweiz sind C₄-, C₅- und C₆-Verbindungen besonders deutlich nachzuweisen in Konzentration von bis zu 1,1 ng/l. Diese Ergebnisse sind im Bereich von Seewasseranalysen in den USA^H und den österreichischen Alpen^I. Allerdings sind die Konzentrationen in den genannten Studien bedeutend höher als in den Proben, die von Greenpeace genommen wurden.

2

08

Die Problematik der per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC)



2. Die Problematik der per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC)

Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) werden von Menschen produziert, natürlicherweise kommen sie nicht vor. Durch ihren jahrzehntelangen Einsatz werden PFC mittlerweile weltweit gefunden, von Industriegebieten bis zu den abgelegenen Gebieten der Arktis und Antarktis, in der Luft, im Wasser und in den Lebewesen dieser Ökosysteme. PFC bleiben nicht in den Produktionsstätten oder in den Produkten, in denen sie enthalten sind. Sie werden an Luft und Wasser abgegeben. Durch die sehr starke chemische Bindung zwischen Kohlenstoff und Fluor können PFC-Moleküle durch keine natürlichen Prozesse (etwa bakterielle) abgebaut werden. Sie bleiben in ihrer ursprünglichen Form erhalten oder werden in andere PFC-Formen umgewandelt und bauen sich nur sehr langsam ab.

PFC sind wasserbeständig, öl- und wasserabweisend; sie werden zum Beispiel in der Endphase der Textil-Produktion, üblicherweise bei Outdoor-Bekleidung, verwendet. PFC werden zudem zur Produktion für Fluorpolymere wie PTFE (bekannt als Teflon®) gebraucht, das vor allem in der Transport- und Autoindustrie, aber auch in Elektronik, chemischer Verarbeitung, Farben sowie Beschichtungen und wasserfesten Membranen (beispielsweise Gore-Tex®) bei der Outdoor-Industrie Anwendung findet.

2012 und 2013 hat Greenpeace Deutschland Untersuchungen^{13, 14} durchgeführt, die belegen, dass die meisten Hersteller von Outdoor-Produkten per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) einsetzen. Reste von

PFC wurden in Outdoor-Jacken und Hosen nachgewiesen, in Lederhandschuhen, Schuhen und auch in Badebekleidung. Andere Studien fanden PFC in Imprägnier-Sprays,¹⁵ Wanderschuhen,¹⁶ Skiwachs¹⁷ und Schlafsäcken.¹⁸ Die zweite Greenpeace-Untersuchung ergab, dass langkettige PFC wie zum Beispiel PFOS und PFOA, deren Einsatz nun reguliert wird, zunehmend durch kurzkettige PFC ersetzt werden, die noch flüchtiger sein können. Der Bericht belegt, dass flüchtige PFC von der Kleidung in die Luft verdampfen. Bereits frühere Studien zeigten, dass die Konzentration an flüchtigen PFC in Geschäften, die Outdoor-Kleidung verkaufen, höher ist als in Geschäften, die keine Outdoor-Kleidung führen.¹⁹

PFC wurden weltweit in der Umwelt festgestellt: In Tieren, im menschlichen Blut und in Muttermilch.²⁰ Manche reichern sich im Essen an, im Trinkwasser und in der Luft, die wir einatmen, und gelangen so in den Körper. In früheren Studien hat Greenpeace ionische PFC in Abwässern chinesischer Textilfabriken²¹ nachgewiesen sowie im Fisch, der zum Verzehr bestimmt ist, ebenfalls in China.²² PFOA, PFOS und weitere ionische PFC wurden auch im Trinkwasser gefunden.²³ Bei Greenpeace-Tests mit menschlichem Blut 2006 wurde in fast jeder Probe PFC nachgewiesen.²⁴

Das deutsche Umweltbundesamt hat im Frühjahr 2015 deutlich gemacht, dass der Einsatz polyfluorierter kurzkettiger Verbindungen wie 6:2 FtMA und 6:2 FtA als Ersatz für perfluorierte C8-Alkylsäuren bedenklich ist.²⁵ Denn die Ersatzstoffe werden zu den erwiesenermaßen umwelt- und gesundheitsgefährdenden perfluorierten C6-Verbindungen wie PFHxA abgebaut. Letztlich enden die Ersatzstoffe also als jene Stoffe, die sie eigentlich ersetzen sollen.

Aufgrund ihrer Beständigkeit in der Natur betrachtet Greenpeace kurzkettige PFC als keine sichere Alternative; genauso wenig können flüchtige PFC als sichere Alternative angesehen werden, da sie Biotransformationseigenschaften aufweisen und nicht genügend Informationen über die direkten Gefahren einiger flüchtiger PFC bekannt sind.

Perfluorooctansulfonat (PFOS), wurde im Rahmen des Stockholmer Übereinkommens als persistenter organischer Schadstoff (POP) eingestuft.²⁶ Der Verkauf und Einsatz von PFOS ist in der EU seit 2008 für bestimmte Zwecke verboten. Für Textilien wurde ein Grenzwert für PFOS von 1 µg/m² festgelegt.²⁷ Für andere PFC hingegen gibt es derzeit keine Grenzwerte, obwohl es begründete Sorgen hinsichtlich ihrer Gefährdungsmerkmale gibt und sie in Textilien in der Regel in wesentlich höheren Konzentrationen enthalten sind.

Norwegen ist das erste Land, in dem der Verkauf von Textilien mit einem PFOA-Gehalt von über 1 µg/m² seit Juni 2014 verboten ist. Zudem wurden bestimmte PFC kürzlich auf eine Liste prioritärer Chemikalien gesetzt, was bedeutet, dass deren Freisetzung in die Umwelt bis 2020 eliminiert oder erheblich reduziert werden muss.²⁸ Darüber hinaus wurden PFOA und vier weitere langkettige PFC innerhalb der EU im Rahmen der REACH-Verordnung als besonders besorgniserregende Stoffe (SVHC) eingestuft.²⁹ Im Mai 2015 hat die

EU ihre Absicht angekündigt, ein globales Verbot von PFOA zu befürworten und dies bei der Stockholmer Convention vorzuschlagen.³⁰

Derzeit gibt es keine Grenzwerte für andere PFC, obwohl sich die Bedenken gegenüber dieser Chemikaliengruppe häufen und sie teilweise – wie z. B. FTOH – in Textilien in deutlich höheren Konzentrationen als PFOA und PFOS vorkommen.

Persistente PFC

Einmal hergestellt, verschwinden persistente, also langlebige Chemikalien wie PCB, die Abbauprodukte von DDT und auch PFC nicht mehr. In PFC stellt die sehr starke chemische Bindung zwischen Kohlenstoff und Fluor sicher, dass diese Moleküle durch natürliche Prozesse nur sehr langsam abgebaut werden können. Viele andere Chemikalien, auch giftige Substanzen, werden durch bakteriologische und andere biologische Prozesse zu ungefährlicheren Verbindungen umgewandelt. Die Halbwertszeit vieler aus PFC hergestellter Fluorpolymere beträgt viele Jahrzehnte.³¹

2.1 Wie PFC in entlegene Regionen gelangen

Der Langstreckentransport von einigen PFC in entlegene Gebiete wird seit mehreren Jahren wissenschaftlich untersucht. Flüchtige Verbindungen wie die polyfluorierten Fluortelomeralkohole (FTOH) und Sulfonate können in der Atmosphäre über lange Strecken reisen. Sie unterliegen auf ihrem Transportweg der atmosphärischen Oxidation und können zum Beispiel in die Hochgebirge als perfluorierte Alkylsäuren oder Sulfonate gelangen.^{32, 33}

In Analysen von Schnee und Wasser wurden bisher meist perfluorierte Alkylsäuren wie das besonders gefährliche PFOA oder Sulfonate wie PFOS gefunden. Studien³⁴ diskutieren drei mögliche Verbreitungsmechanismen von PFC. Neben dem oben genannten Transport von flüchtigen PFC werden einige perfluorierte Substanzen an Schwebstaubpartikel gebunden über die Atmosphäre transportiert und mit Schnee und Regen ausgewaschen und abgelagert. Auch Meeresströmungen können eine wichtige Rolle spielen, um die PFC um den Globus zu transportieren, zum Beispiel in die Arktis oder Antarktis.

Eine Untersuchung in abgelegenen Gebieten³⁵ zeigt, dass die PFC-Konzentration steigt, wenn man sich bewohnten Gegenden nähert. Vermutlich liegt dies daran, dass dort vermehrt Produkte mit PFC verwendet werden, zum Beispiel im Skisport. Skiwachs enthält einen hohen Anteil an fluorierten Verbindungen, die die Reibung zwischen Ski und Schnee verringern. Beim Auftragen gibt das Wachs PFC an die Luft ab³⁶, beim Skifahren wird der Schnee mit

fluorierten Verbindungen verschmutzt.³⁷ Outdoor-Kleidung, die beim Skifahren getragen wird, gibt flüchtige PFC an die Luft ab. Auch in Geschäften, die Outdoor-Kleidung verkaufen, wird eine hohe PFC-Konzentration in der Luft gemessen.³⁸

Der übergroße Teil der Outdoor-Produkte wie Bekleidung, Zelte und Rucksäcke wird in China für den Export hergestellt.³⁹ Diese Produkte haben irgendwann das Ende ihrer Lebensdauer erreicht und landen weltweit entweder in der Müllverbrennung oder auf der Deponie. Je nach Qualität der Entsorgung werden mehr oder weniger große Mengen an PFC in die Luft geblasen oder gelangen in Grund- oder Oberflächengewässer. Verbreitungsdaten zeigen, dass zum Beispiel PFOA sein Maximum in der Umwelt erst 2030 erreichen wird.⁴⁰ Schon jetzt ist absehbar, dass die in viel größeren Mengen eingesetzten kurzkettigen PFC noch in mehreren Jahrzehnten unsere Umwelt verunreinigen, überall.

Verbreitung von PFC

PFC

PFC sind persistente umweltschädliche Substanzen. Sie kommen natürlicherweise nicht vor. Einmal in die Umwelt freigesetzt werden sie nur sehr langsam abgebaut. Sie bleiben für viele Jahre erhalten und verteilen sich über den gesamten Globus.

Industrie

PFC werden weitverbreitet industriell genutzt. Sie werden in die Umwelt freigesetzt während des Herstellungsprozesses, während der Nutzung und nach der Entsorgung der PFC-enhaltenden Produkte. Einmal in die Umwelt freigesetzt verbreiten sie sich weltweit.



Umwelt

PFC werden in die Umwelt freigesetzt während der Textilherstellung sowie während der Nutzung und nach der Entsorgung der PFC-haltigen Produkte. Die Substanzen können vom Körper mit Lebensmitteln und Trinkwasser sowie durch die Atmung und mit dem Hausstaub aufgenommen werden.

Outdoor-Bekleidung

PFC werden in einer Vielzahl von Produkten eingesetzt, darunter auch Textilien und Outdoor-Produkte. Laut dänischem Umweltministerium werden ca. 50 % (entspricht etwa 5.000 Tonnen) der flüchtigen PFC (FTOH-Fluortelomeralkohole) für die wasser- und schmutzabweisende Ausrüstung von Gebrauchsgegenständen (inkl. Textil) eingesetzt.

Wissenschaftliche Studien: PFC in Schnee und Wasser unberührter Regionen

Schnee und Wasser abgelegener, bergiger Regionen sollten rein und unberührt sein. Wissenschaftliche Studien an Schnee- und Wasserproben zeigen jedoch, dass PFC einen chemischen Abdruck hinterlassen, der die Veränderung in ihrer Verwendung widerspiegelt. Studien in der kanadischen Arktis weisen PFC in der arktischen Eisdecke auf, deren Ursprung nur die atmosphärische Ablagerung⁴¹ sein kann. Sie zeigen auch, dass die Zersetzung der flüchtigen PFC FTOH und FSA in die persistenten PFC wie NETFOSA und PFOSA in der arktischen Umgebung stattfinden kann.⁴² Das Vorkommen nicht flüchtiger PFC in der Arktis zeigt, dass diese über den

schnelleren atmosphärischen Transport dorthin gelangen und nicht mit Meeresströmungen.⁴³ Dieser Weg würde mehrere Jahrzehnte benötigen.

Ein niedriger Gehalt der ionischen PFC wie PFBA und PFOS wurde auch in geringer Höhe in der Antarktis gefunden, in höheren Mengen als in der Arktis. Diese könnten durch den atmosphärischen Langstreckentransport und die Zersetzung ihrer Vorgänger-PFC ihren Weg dorthin gefunden haben.⁴⁴

Die Umwandlung von abgelagerten flüchtigen PFC in beständigere PFC zeigt sich auch in Europa: in dem schmelzenden Schnee eines nördlichen Nadelwaldgürtels in Skandinavien⁴⁵ und in den euro-

päischen Alpen, wo flüchtige PFC sich in den Wintermonaten in der Atmosphäre ansammeln und im Frühlings Schnee ausgewaschen werden.⁴⁶ Die Studie beweist außerdem die sich ändernde Zusammensetzung der PFC in Schnee (von PFAS-Gemischen zu PFBA-dominierten). Studien berichten, dass die Konzentrationen der PFC in tibetischem Bergschnee geringer ist als in den europäischen Alpen. Dennoch spiegeln sie die Veränderungen in der PFC-Produktion und dem Gebrauch in der nördlichen Halbkugel wider. Insbesondere die Proben vom See Nam Co weisen auf eine aktuelle Ansammlung kurzkettiger PFC mit indischer Bezugsquelle hin.⁴⁷

3



3. Unsichtbare Spuren



Wer träumt nicht davon, die unberührte Natur des Himalajas, der Anden oder des Altai-Gebirges zu erleben, dort zu wandern oder zu klettern? Nirgendwo auf der Welt ist Schnee reiner als auf 5000 Meter Höhe in China und das Wasser sauberer als in einem klaren Bergsee weitab der Zivilisation im Altai. Die wenigsten Naturliebhaber erwarten, dass auch dort schon langlebige und zum Teil gefährliche Chemikalien zu finden sind.

Acht Greenpeace-Teams haben im Mai und Juni 2015 in diesen Regionen Wasser- und Schneeproben genommen, um diese auf PFC testen zu lassen. Einige der Expeditionen waren sehr anspruchsvoll, mit extremen Wetterbedingungen und Kletterpassagen. Andere Wanderungen waren angenehm, mit atemberaubender Landschaft und Tierwelt.



China

Haba-Schneeberge Provinz Yunnan, Shangri-La
Schnee- und Wasserprobe auf 5053 Metern

„Goldene Blume“ heißt der höchste Haba-Berg in der Sprache der chinesischen Naxi. Er liegt am Ufer des „Goldenen Sandes“, auf seinen Hängen und in seinen Schluchten gedeihen seltene Tier- und Pflanzenarten. Der Hauptgipfel des Berges ist 5396 Meter hoch. Hier ist es eiskalt und die Luft ist dünn. 1999 hatte Zhong Yu als erste Frau den Berg erklommen, gemeinsam mit ihrem Bergführer Haosi. 16 Jahre später stiegen die beiden wieder auf den Gipfel der „Goldenen Blume“ – gemeinsam mit einem Greenpeace-Team. Einiges hat sich seitdem verändert. China ist der weltgrößte Produzent in der Produktion von perfluorierten Chemikalien für

Anwendungen aller Art. Der Smog in Chinas Städten wird dichter, Luft- und Wasserverschmutzungen nehmen zu. Auch der Tourismus in den Haba-Bergen hat sich professionalisiert und der große Andrang von Bergsteigern hinterlässt Spuren.

Verändert, und das im positiven Sinne, hat sich die Ausrüstung der zwei Pioniere. Bei ihrer Erstbesteigung hatte Zhong Yu eine Baumwolljacke mit defektem Reißverschluss getragen, Haosi Turnschuhe – ohne Socken. Gemeinsam mit Lei Yuting von Greenpeace waren sie für die aktuelle Greenpeace-Expedition mehrere Tage unterwegs, um sich im Basislager auf etwa 4000 Meter an die Höhe zu gewöhnen. In nur einem Tag stiegen sie dann 1000 Höhenmeter auf, nahmen auf über 5000 Metern die Proben, um anschließend wieder zum Basislager hinabzusteigen.





Chile

Torres del Paine Nationalpark Patagonien

Probenahme auf 900 Metern Höhe am Lago Base Torres del Paine

Mehr als 64 Kilometer legten Leonel Mingo (Greenpeace-Kampagner) und Roberto Roa (Logistik-Team, Greenpeace Chile) im patagonischen Nationalpark zurück, um Schnee- und Wasserproben an unbeeinträchtigten Plätzen zu nehmen. Nachts sank die Temperatur auf bis zu minus 13 Grad bei Windgeschwindigkeiten von über 80 Kilometern pro Stunde.

„Am späten Nachmittag füllten wir die Probenflasche, als sich ein Schneesturm näherte“, sagt Leonel Mingo. „Schnell war es völlig dunkel. Wir begannen einen sechsstündigen Abstieg vom Berg über 32 Kilometer bei extremem Wetter. Wegen

möglicher Erfrierungen konnten wir keine Pausen machen. Mit unseren Stirnlampen sahen wir nur wenige Meter weit.“

Als Mingo und Roa nach der 20-stündigen Tour ihre Zelte erreichten, schliefen sie sofort ein, immer noch voll bekleidet.

„Abgesehen von Wind und Kälte war es eine tolle Erfahrung“, sagt Mingo.



Russland

Goldene Berge des Altai, Südsibirien (UNESCO-Weltkulturerbe)

Probenahme auf 1778 Metern

Der Altai ist ein bis zu 4506 Meter hohes mittelasiatisches Hochgebirge im Grenzgebiet von Kasachstan, Russland, der Mongolei und China. Die Region reicht von der Taiga bis zu Almwiesen, Gletscherzonen, Hochgebirgstundra und

Steppengebieten. Das Greenpeace-Team kletterte zum See Verhnemultinskoe im Katunskiy-Biosphärenreservat. Die „Goldenen Berge des Altai“ sind wegen ihrer seltenen und endemischen Pflanzen- und Tierwelt UNESCO-Weltkulturerbe. „Hier sagt man: Wenn du in einen Bären läufst, singe ein Lied“, berichtet Nina Lesikhina, Chemie-Expertin von Greenpeace Russland. Das Greenpeace-Team lief jedoch nur an frischen Spuren von Bären, Füchsen, Hasen und Eichhörnchen vorbei. Sehr freundlich und interessiert waren die Einheimischen, die sich um die Wasserqualität ihrer Gebirgsseen sorgen.





Slowakei

Hohe Tatra Karpaten

Schneeprobe auf 1722 Metern

Wasserprobe auf 1700 Metern

In den slowakischen Karpaten besuchten die Greenpeace-Mitarbeiter Branislav Blascak und Matej Hlinican entlegene Gebiete. Bis auf 1722 Meter stiegen sie vom Tal Zabia Bielovodská (Wildwassertal der Frösche) auf. Das Tal gehört zum Nationalpark Hohe Tatras und ist für Touristen unzugänglich, es gibt keine Wanderwege. Die Expedition war mit Erlaubnis der Nationalparkverwaltung möglich. Blascak: „Es war ein sehr besonderes Gefühl, in dieser unberührten Umgebung Proben zu nehmen. Es regnete ununterbrochen und wir mussten die Schneefelder sehr vorsichtig überqueren, darunter liegen die Seen. Jeder Fehler hätte bedeuten können, dass wir in das 4 Grad kalte Wasser fallen.“



Schweiz

Schweizerischer Nationalpark Seenplatte Macun
Schnee- und Wasserprobe auf 2641 und 2636 Metern

„Ich bin zurück von einer überwältigenden Tour an einen der schönsten und entlegensten Orte der Alpen“, sagt Manfred Santen, Chemiker von Greenpeace Deutschland, der sich der Schweizer Expedition angeschlossen hatte. Gemeinsam mit Mirjam Kopp, Projektleiterin der aktuellen Detox-Kampagne, und Thom Mueller sammelte Santen Schnee- und Wasserproben an den Macun Seen im Schweizerischen Nationalpark.

„Es ist paradox: Ausgerechnet die angeblich naturverbundene Outdoor-Industrie hinterlässt Spuren in der unberührten Natur“, sagt Santen. „Wir wollen zeigen,

wie weit verbreitet diese gefährlichen Chemikalien sind – auch in Gebieten fernab aller Zivilisation und schmutzigen Industrien.“

Auch dieses Greenpeace-Team kam trocken und warm in PFC-freier Outdoor-Kleidung nach Hause – obwohl von Sonnenschein über Nieselregen bis hin zu Schnee und Graupel fast jedes Wetter dabei war.





Italien

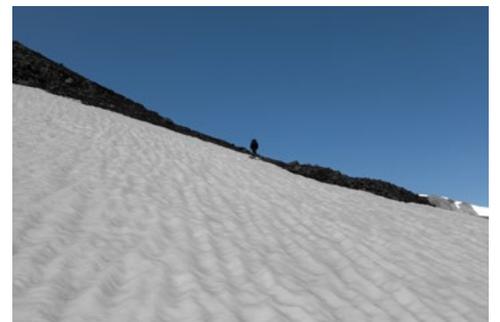
Monti Sibillini Nationalpark Umbrien

Probenahme (Schnee, Wasser)

auf 1943 Metern

Der Lago di Pilato (Pilatussee) am Fuße der Gebirgsformation Pizzo del Diavolo (Teufelsspitze) ist von großem Interesse für die Wissenschaft. Der nur 500 Meter messende, türkis-schillernde See ist Biotop für ein endemisches Krustentier namens *Chirocephalus marchesoni*, eine etwa 10 Millimeter lange Süßwassergarnele. Diese kommt sonst nirgendwo auf der Welt vor. Giuseppe Ungherese (Chemie-Kampagner) und Luca Nicolini (Ehrenamtlicher) von Greenpeace Italien hatten ein wenig Sorge, das Krustentier bei ihrer Probenahme zu stören. Doch die Parkverwaltung versicherte, dass *Chirocephalus marchesoni* zu dieser Jahreszeit nur auf dem Grund des Sees lebe.





Türkei

Rize-Çamlıhemşin- und Erzurum-Moryayla-Yedigöller-Gebiet

Kaçkar-Gebirge

Probenahme von Schnee und Wasser
zwischen 2980 und 3120 Metern

Die Kaçkar-Berge am Schwarzen Meer sind bekannt für einsame Hochgebirgswanderungen zwischen Seen, Bächen und Quellen. Wasser- und Schneeproben nahm das vierköpfige Greenpeace-Team an vier unberührten Orten – von Seen bis zum Gletschergipfel. Dabei sahen die Aktivisten ein Wolfsrudel und stießen auf Bärenspuren.



Schweden/Finland/Norwegen Treriksörset

Probenahme auf 511, 616 und 742 Metern

Das Detox-Expeditionsteam wanderte an die Spitze dreier Berge in der Umgebung des Drei-Länder-Grenzmals Treriksörset, in Schweden, Norwegen und Finnland.

„Die Schönheit der abgeschiedenen skandinavischen Berge war atemberaubend“, sagt Therese Jacobson, Expeditionsleiterin von Greenpeace Nordic. „Unter der Mitternachtssonne und in Gesellschaft von Rentieren, überquerten wir Flüsse und gingen auf Schneeschuhen, um Proben zu sammeln.“



4

22

Proben und Ergebnisse



4. Proben und Ergebnisse

4.1 Die Methodik in Kürze

Für die Probenahme wurden speziell vorgereinigte Glasflaschen (im Untersuchungslabor vorgereinigt und ausgeheizt, für Details siehe Anhang) verwendet. Die Flaschen wurden einzeln verpackt in PFC-freien Polyethylenbeuteln transportiert. Alle für die Probenahme erforderlichen Hilfsgegenstände wurden ebenfalls vorgereinigt, einzeln in Alufolie verpackt und in PFC-freien Polyethylenbeuteln transportiert.

Am Probenahmeort angekommen, wurde zunächst sichergestellt, dass der beprobte Schnee unberührt war. Der Schnee wurde mit kleinen vorgereinigten Edelstahl-schaufeln oberflächennah entnommen. Es wurden jeweils zwei 2,5-Liter-Weithalsflaschen mit Schnee gefüllt. Dabei wurde versucht, den Schnee zu komprimieren, um ein möglichst hohes Probenvolumen zu erzielen.

Die Wasserproben wurden vom Ufer des Sees direkt in 1-Liter-Glasflaschen gefüllt. Auch hier wurden jeweils mindestens zwei Flaschen gefüllt.

Sowohl für Schnee- als auch für Wasserproben wurden – mit Ausnahme der Türkei – Referenzproben (field blanks) entnommen, mit denen eventuell durch die Probenahme verursachte Verunreinigungen festgestellt werden. D. h. jeweils eine 2,5-Liter- und eine 1-Liter-Glasflasche wurden am Probenahmeort geöffnet und wieder verschlossen. Die Verschlüsse aller Probengefäße wurden am Probenahmeort innen mit vorgereinigter Alufolie abgedichtet und außen mit Parafilm versiegelt. Mit einer Ausnahme: Die Flaschen der Expedition in China wurden erst auf 4000 Metern versiegelt, da die Flaschen auf dem Rückweg zum Druckausgleich geöffnet werden mussten.

Die Proben wurden zur Analyse in ein unabhängiges, akkreditiertes Labor geschickt.

Jeweils zwei Schneeproben (Doppelbestimmungen) wurden von den Expeditionen in die Haba Snow Mountains (China), die Hohe Tatra (Slowakei), die Alpen (Schweiz) und nach Norwegen untersucht. Eine Schneeprobe wurde von den Expeditionen im Altai-Gebirge (Russland), nach Finnland, Schweden und Chile untersucht. Aufgrund der vergleichsweise geringen Schneemengen der Einzelproben wurden die Inhalte der jeweils zwei Probenahmegefäße zu einer Probe vereinigt, um eine niedrigere Bestimmungsgrenze zu erzielen. Von den Expeditionen in die Appenninen (Italien) und Kaçkar-Gebirge (Türkei) wurde nur jeweils eine Schneeprobe gesammelt.

Jeweils zwei Wasserproben (Doppelbestimmungen) wurden von den Expeditionen in die Hohe Tatra (Slowakei) und die Alpen (Schweiz) untersucht. Jeweils eine Wasserprobe wurde von den Expeditionen in die Haba Snow Mountains (China), die Altai Mountains (Russland) und nach Patagonien (Chile) untersucht. Um die Bestimmungsgrenze für diese Proben zu verbessern, wurden zwei Proben zu einer vereinigt. Weitere Details zur Probenuntersuchung finden sich im Anhang.

4.2 Ergebnisse

Im Folgenden werden ausgewählte Daten hervorgehoben. Die gesamten Ergebnisse der Schnee- und Wasserproben befinden sich im Anhang.

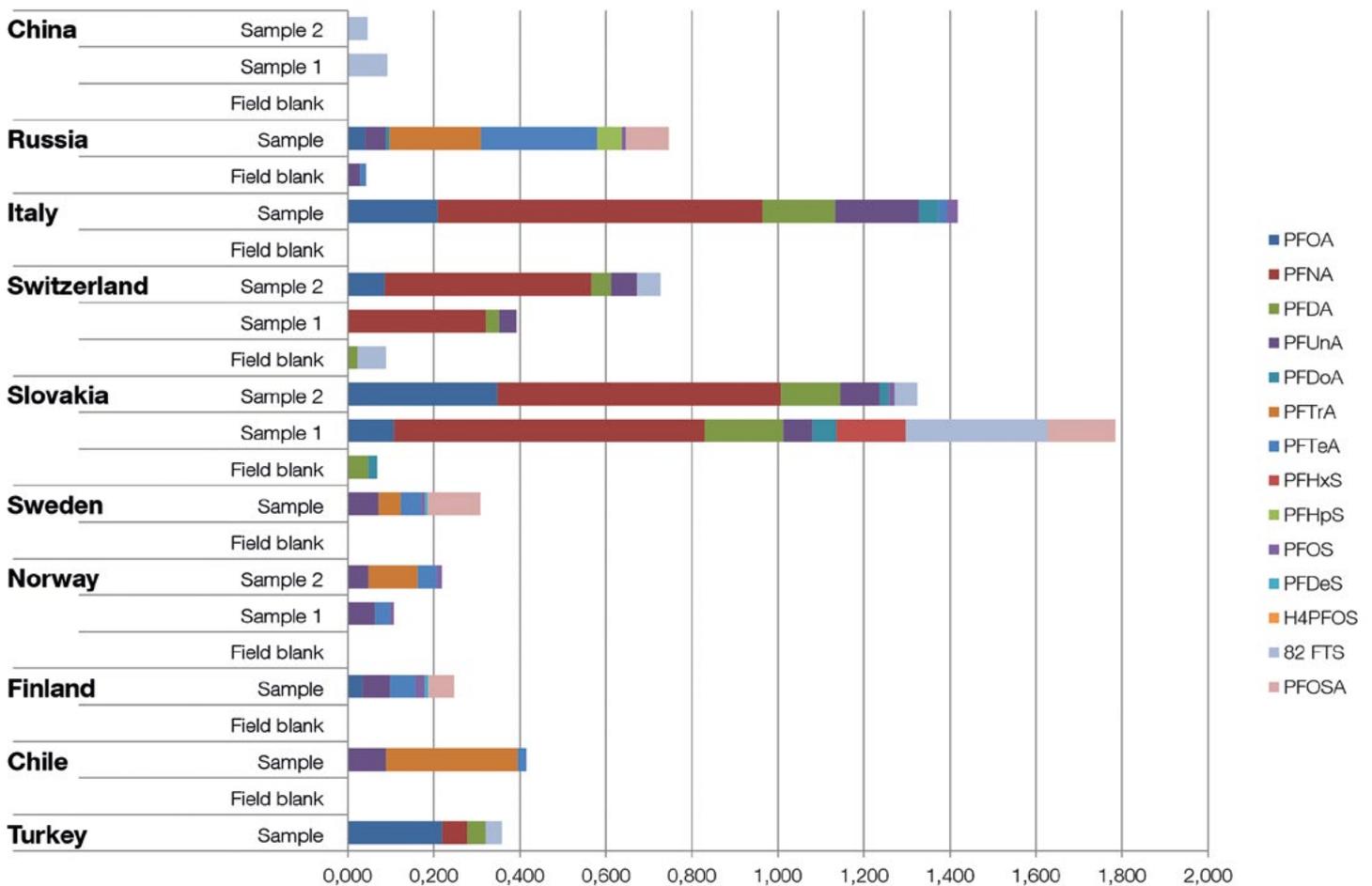
Im Folgenden werden ausgewählte Ergebnisse diskutiert. Die angegebenen Konzentrationen sind nicht um die eventuell in der Referenzprobe (Field Blank) gefundenen Messwerte bereinigt. Messwerte werden nicht diskutiert, wenn die Substanz in der Referenzprobe in ähnlicher Konzentration gefunden wurde, vergleiche Tabellen im Anhang 7.2.

PFC wurden in den Schneeproben aller acht Expeditionen identifiziert, vom 5000-Meter-Gipfel in der Shangri-La-Region in China bis nach Patagonien im Süden Chiles – eine deutliche Bestätigung, dass PFC-Kontaminationen auch im Schnee des Winters 2015 über den Globus verbreitet vorzufinden sind. Kurzkettige PFC wurden in mehreren der von den Expeditionen besuchten entlegenen Regionen gefunden. Kurzkettige PFC wie PFBS (C₄-PFC) wurden insbesondere in den Schneeproben aus dem skandinavischen Dreiländereck gefunden. In den Proben aus den Schweizer Alpen und der Hohen Tatra in der Slowakei dominierte PFHxA, siehe Tabellen im Anhang.

Die höchsten PFC-Konzentrationen wurden in den Schneeproben aus den Schweizer Alpen, der Hohen Tatra in der Slowakei sowie dem italienischen Appennin gefunden, mit den höchsten Konzentrationen (0,722 ng/l) im Schnee für das langkettige PFNA (C₉-PFC). Auf über 5000 Metern Höhe in den Haba Snow Mountains in China wurden die niedrigsten Konzentrationen festgestellt.

4

Grafik 1 Langkettige PFCs in den Schneeproben (ng/l)



Die Wasserproben der Gebirgsseen weisen persistente PFC auf. Sie akkumulieren über Jahre und werden daher in deutlich höheren Konzentrationen als in den Schneeproben nachgewiesen. Bemerkenswert ist, dass die Konzentrationen kurzketziger PFC in den Wasserproben aus den entlegenen Seen höher sind als die der langkettigen PFC.

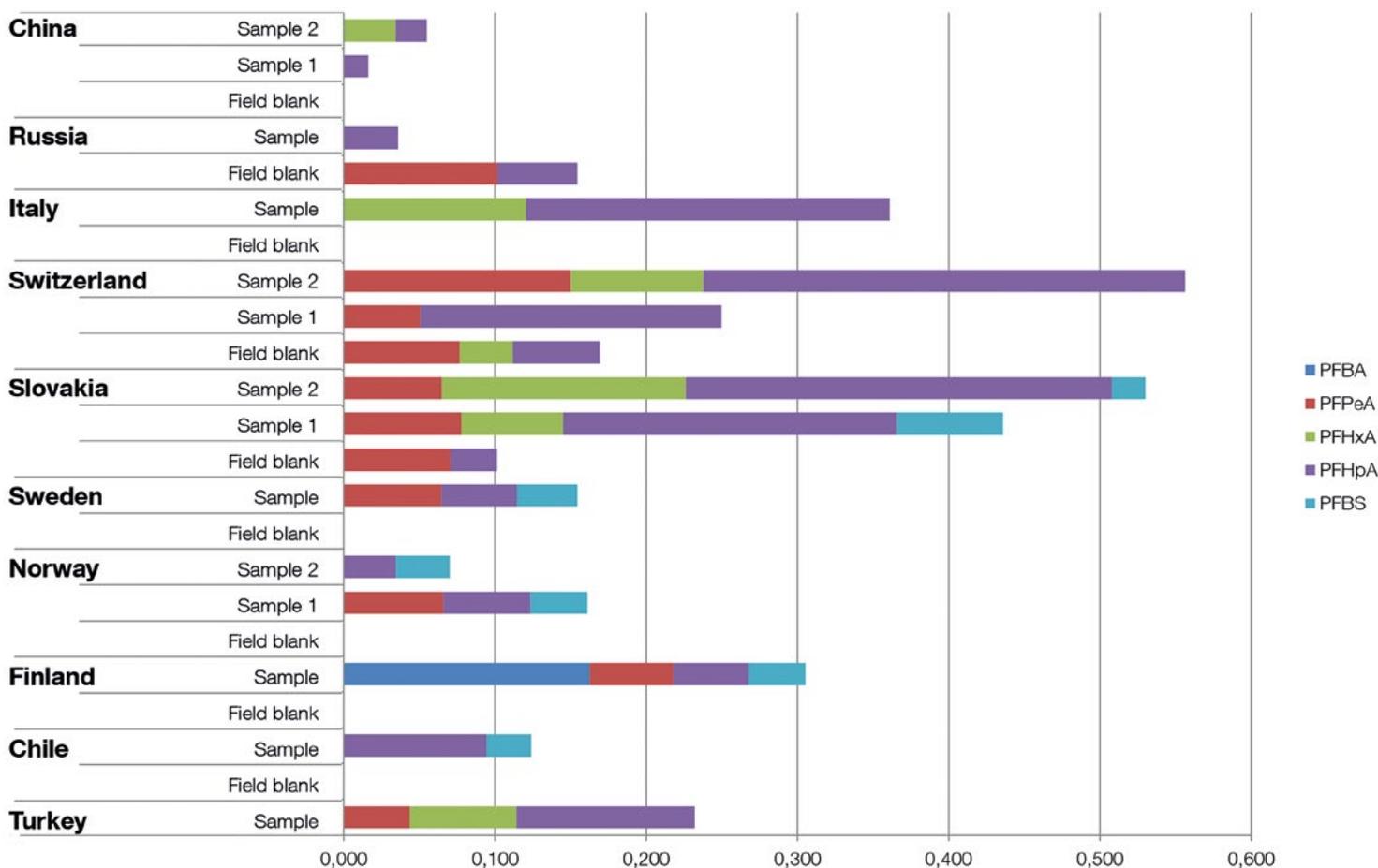
Eine Momentaufnahme der PFC-Kontaminationen in den besuchten entlegenen Gebieten war das Ziel der Untersuchung. Eine statistische Auswertung ist nicht möglich,

da nur Einzelproben entnommen und analysiert wurden – mit wenigen Ausnahmen, in denen Doppelbestimmungen durchgeführt wurden.

Die in diesem Report präsentierten Daten werden von verschiedenen Randbedingungen beeinflusst. Beim Vergleich mit PFC-Werten aus bereits veröffentlichten wissenschaftlichen Studien ist zu berücksichtigen, dass die Jahreszeit der Probenahme, die

vorherrschenden Wetterbedingungen, die unterschiedliche Höhe der Probenahmeorte sowie die Entfernung und Lage zu möglichen PFC-Quellen die Zusammensetzung und Konzentration der PFC in den Proben beeinflussen. Allerdings sind wir überzeugt, dass die in dieser Studie erhobenen Daten geeignet sind, um die Anwesenheit von kurz- und langkettigen PFC in Schnee und Seewasser aus entlegenen Regionen der Erde zu bestätigen.

Grafik 2 Kurz-kettige PFCs in den Schneeproben (ng/l)



4.2.1 Ergebnisse Schneeproben

PFC wurden in allen Schneeproben nachgewiesen. Die höchsten Konzentrationen wurden in den Proben aus den Alpen (Schweiz), der Hohen Tatra (Slowakei) und dem Appennin (Italien) gefunden, dominiert jeweils von der C₉-Verbindung PFNA (Perfluornonansäure). Die Substanz PFHpA (C₇-PFC) wurde in allen Proben nachgewiesen mit Ausnahme von China. Die gefundenen Messwerte lagen zwischen 0,034 und 0,319 ng/l für PFHpA und für

PFNA zwischen der Bestimmungsgrenze und 0,755 ng/l. Sie liegen somit im Bereich vergleichbarer Untersuchungen von Oberflächenschnee in den tibetischen Gebirgen (PFHpA: 0,241 bis 0,982 ng/l⁴⁸ und in der Antarktis (PFNA: 0,0118 bis 1,142 ng/l).⁴⁹

Langkettige PFC in Schneeproben¹

- In **Patagonien (Chile)** wurden im Schnee Konzentrationen von drei langkettigen PFC gefunden, PFUnA (0,09 ng/l), PFTeA (0,021 ng/l) und PFTrA (0,305 ng/l).
- Langkettige PFC – PFTrA (C₁₃, 0,212 ng/l) und PFTeA (C₁₄, 0,270 ng/l) – wurden im Schnee aus den **Altai Mountains (Russland)** identifiziert.

- In den Schneeproben aus der **Hohen Tatra (Slowakei)** war die langkettige PFNA (C9-PFC) dominierend, mit Konzentrationen von 0,659 ng/l und 0,722 ng/l jeweils für die zwei Proben dieses Probenahmeortes. Eine der Proben wies die höchste PFOA-Konzentration (0,348 ng/l) aller Schneeproben dieser Studie auf. Auch PFOS wurde in einer Probe nachgewiesen, mit 0,015 ng/l allerdings in einer Konzentration im Bereich der Bestimmungsgrenze. Langkettige PFC wie PFDA, PFUnA, PFDoA, 8:2 FTS und PFOSA wurden ebenfalls nachgewiesen. (PFDA und PFDoA waren auch im field blank in ähnlichen Konzentrationen vorhanden, siehe Tabelle in Anhang).
- Die Schneeproben aus den **Alpen (Schweiz)** wurden von der langkettigen PFNA (Perfluorononansäure, C9-PFC) dominiert, die Konzentrationen betragen 0,321 ng/l und 0,479 ng/l jeweils für die zwei Proben dieses Standortes. Eine der beiden untersuchten Proben enthielt PFOA (0,087 ng/l) und die Substanz PFHpA wurde in beiden Schneeproben gefunden (0,199 und 0,319 ng/l, field blank: 0,058 ng/l). PFDA und PFUnA waren in beiden Proben vorhanden.
- Die langkettige PFC (C9) PFNA (Perfluorononansäure) dominierte auch die Proben aus dem **Appennin (Italien)**, die Konzentration beträgt 0,755 ng/l. PFOA wurde nachgewiesen (0,209 ng/l) und PFOS wurde in einer Konzentration (0,024 ng/l) nahe der Bestimmungsgrenze gefunden. Die Substanzen PFDA, PFUnA, PFDoA und PFTeA wurden ebenfalls gefunden.
- **Skandinavien:** C8-Verbindungen wurden in den Proben aus Finnland (PFOA, PFOS, PFOSA) und Schweden (PFOSA) gefunden, mit Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze. PFOS wurde in Konzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze im Schnee aus Finnland gefunden. PFOA wurde in der Schneeprobe aus Finnland identifiziert. Weitere langkettige PFC, die in den Proben aus Norwegen, Finnland und Schweden gefunden wurden, sind PFUnA (C11, 0,048 bis 0,072 ng/l) und PFTeA (C14, 0,035 bis 0,058 ng/l), während PFTrA (C13) in einer Probe aus Norwegen gefunden wurde.
- In den Proben aus den **Haba Snow Mountains (China)** wurde 8:2 FTS nachgewiesen, andere langkettige PFC (C8 und länger) wurden nicht identifiziert, d. h. die Konzentrationen liegen unterhalb der Bestimmungsgrenzen. Dieses Ergebnis zeigt eine geringere Kontamination des Schnees mit langkettigen PFC an, verglichen mit Proben von der Qinghai-Tibet-Hochebene.⁵⁰ 8:2 FTS ist eine Vorläufersubstanz für PFOS.⁵¹ Diese Verbindung wurde in vorherigen Studien nicht erwähnt.
- Die PFOA-Konzentrationen in den Proben aus den **Altai Mountains (Russland)**, den **Hohen Tatra (Slowakei)**, den **Alpen (Schweiz)**, der **Appennin (Italien)** und aus **Finnland** sind vergleichbar mit den Konzentrationen, die in Studien der Qinghai-Tibet-Hochebene⁵² und der Antarktis⁵³ gefunden wurden. Vergleichbare Studien aus europäischen entlegenen Gebieten zeigen einen Wert von 0,122 ng/l für PFOA in Schnee aus Schweden^K und 0,2-0,63 ng/l für PFOA in Schnee aus den Alpen.^L

Einige Referenzproben (field blanks) weisen Kontaminationen mit den Zielsubstanzen auf. Dies wurde bei der Interpretation der Messwerte berücksichtigt. Substanzen mit Konzentrationen unter Field-blank-Konzentrationen wurden hier nicht erwähnt. Im field blank aus der Hohen Tatra (Slowakei) wurden PFDA, PFHpA und PFDoA gefunden. Der field blank aus den Alpen (Schweiz) weist PFDA, PFHpA und 8:2 FTS auf. Die Referenzprobe aus dem Altai-Gebirge (Russland) wies PFHpA, PFUnA und PFTeA auf. Die Gründe für die Kontaminationen mit den Zielsubstanzen in den Referenzproben können vielfältig sein, möglich ist eine Belastung der Luft vor Ort oder auch eine Verunreinigung der Probengefäße.

- Die Nachweise in der Schneeprobe aus den **Kaçkar Mountains (Türkei)** sind mit Vorsicht zu interpretieren, da hier keine Referenzprobe (field blank) vorliegt. Nachgewiesen wurden PFOA (0,219 ng/l), PFNA (0,059 ng/l), PFDA (0,042 ng/l) sowie 8:2 FTS (0,038 ng/l).

Kurzkettige PFC in Schneeproben

Kurzkettige PFC wurden in den Schneeproben von sechs der acht durchgeführten Expeditionen nachgewiesen. Die Proben aus den Haba Snow Mountains (China) Altai-Gebirge (Russland) wiesen keinen signifikanten Nachweis von kurzkettigen PFC auf. Kurzkettige PFC wurden deutlich nachgewiesen in Schneeproben der europäischen Expeditionen. Die gefundenen Konzentrationen von kurzkettigen PFC sind vergleichbar mit ähnlichen Studien. In Studien aus Schweden,^M Svalbard^N und den Alpen^O wurde allerdings PFBA gefunden, die nicht in den Proben der Greenpeace Expeditionen identifiziert wurden.

- Die C7-Fluorcarbonsäure PFHpA wurde in allen Proben in Konzentrationen von 0,020 bis 0,319 ng/l nachgewiesen.
- Die Probe aus **Patagonien (Chile)** enthält PFBS (C4-PFC) in einer Konzentration von 0,029 ng/l.
- Kurzkettige PFC waren ebenfalls nachweisbar in den Proben aus der **Hohen Tatra (Slowakei)**; PFBS (C4-PFC) mit 0,07 ng/l und PFHxS (C6-PFC) mit 0,161 ng/l in einer der beiden Proben. PFHxA (C6-PFC) wurde mit Konzentrationen von jeweils 0,067 und 0,161 ng/l in den beiden Proben gefunden.
- Kurzkettige PFC waren nachweisbar in den Schneeproben aus **Skandinavien**. PFBS (C4-PFC) wurde in Konzentrationen von 0,036 ng/l bis 0,04 ng/l in allen drei skandinavischen Schneeproben gefunden. Die Konzentrationen sind niedriger als in einer vergleichbaren Studie.^p PFBA (C4 PFC) wurde in der Probe aus **Finnland** gefunden, PFPeA (C5 PFC) wurde in den Proben aus **Norwegen, Schweden und Finnland** identifiziert, aber die Quantifizierung zeigt keinen deutlichen Beweis für die Präsenz dieser Substanz.
- In einer der beiden Schneeproben aus den **Alpen (Schweiz)** wurden PFPeA (C5-PFC: 0,150 ng/l) und PFHxA (C6-PFC: 0,087 ng/l) deutlich oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen; zu berücksichtigen ist allerdings eine geringe Kontamination der Referenzprobe (field blank: 0,076 ng/l für PFPeA und 0,035 ng/l für PFHxA).

- Schnee aus dem **Appennin (Monti Sibillini in Italien)** enthielt PFHxA in einer Konzentration von 0,12 ng/l.

Referenzproben (field blanks) wiesen Kontaminationen mit den kurzkettigen Zielsubstanzen auf. In den Referenzproben aus der Hohen Tatra (Slowakei) wurde PFPeA nachgewiesen, in denen aus den Alpen (Schweiz) PFPeA und PFHxA und aus dem Altai-Gebirge (Russland) PFPeA. Die Funde in den field blanks wurden bei der Interpretation der jeweiligen Messwerte berücksichtigt.

- Die PFC-Funde in Schneeproben aus dem **Kaçkar-Gebirge (Türkei)** müssen vorsichtig interpretiert werden, da hier kein field blank vorliegt. Die gemessenen Konzentrationen von PFPeA (C5-PFC: 0,044 ng/l) und PFHxA (C6-PFC: 0,07 ng/l) sind vergleichbar mit den Funden in Proben der anderen Greenpeace-Expeditionen.

4.2.2 Ergebnisse Wasserproben

Sieben von acht Teams entnahmen Wasserproben aus Gebirgsseen: In den Haba Snow Mountains in China, im Altai-Gebirge in Russland, in Patagonien in Chile, in der Hohen Tatra in der Slowakei, in den Macuner Seen in den Alpen (Schweiz), im Lago Pilato im Appennin (Monti Sibillini Italien) sowie im Kaçkar-Gebirge in der Türkei.

Im Gegensatz zu den Schneeproben in dieser Studie, die überwiegend frisch abgelagerte PFC enthalten, bergen Seewasserproben über mehrere Jahre akkumulierte PFC-Konzentrationen.

Es liegen Untersuchungen von jeweils zwei an dem gleichen Probenahmeort entnommenen Wasserproben vor: Aus den Macuner Seen in den Schweizer Alpen sowie

aus dem Gebirgssee in der Hohen Tatra in der Slowakei.

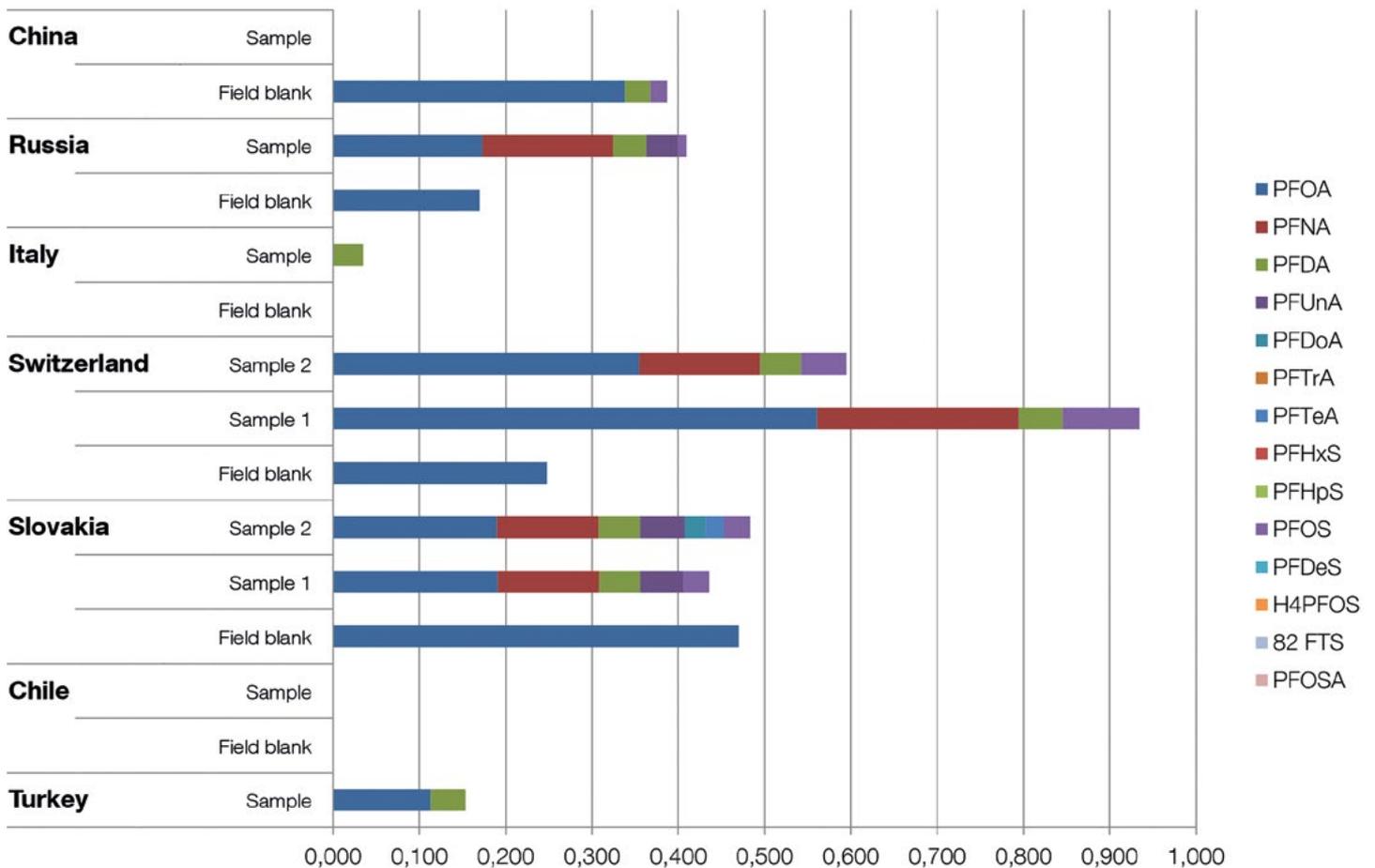
Aus dem Lago Pilato im italienischen Appennin sowie aus jeweils einem See im russischen Altai-Gebirge, in Patagonien in Chile und im Hochgebirge Chinas (Haba Snow Mountains) sowie aus einem See im Kaçkar-Gebirge in der Türkei wurde jeweils eine Probe untersucht.

Im Folgenden werden ausgewählte Daten hervorgehoben. Alle Ergebnisse der Schnee- und Wasserproben sind im Anhang aufgelistet.

Langkettige PFC in Wasserproben

- Proben, in denen PFOA (C8-PFC) deutlich nachgewiesen wurden, stammen aus den **Macuner Seen in den Alpen (Schweiz)**. Die Konzentrationen betragen 0,561 ng/l und 0,355 ng/l für die beiden Proben dieses Probenahmeortes. Allerdings wurde PFOA auch im field blank mit 0,248 ng/l nachgewiesen. Auch das sehr langlebige und toxische PFOS wurde nachgewiesen mit 0,053 ng/l und 0,089 ng/l. PFNA (C9-PFC) wurde in Konzentrationen von 0,140 ng/l und 0,233 ng/l nachgewiesen und PFDA (C10-PFC) wurde gefunden mit 0,048 ng/l und 0,051 ng/l.
- Seewasser aus der **Hohen Tatra, Slowakei**, enthält PFOS in einer Konzentration von 0,03 ng/l in beiden Proben dieses Probenahmeortes. PFNA (C9-PFC) wurde gefunden mit 0,117 ng/l und 0,118 ng/l, nachgewiesen wurden auch PFDA (C10-PFC: 0,047 und 0,048 ng/l), PFUnA

Grafik 3 Langkettige PFCs in den Wasserproben (ng/l)



(C11-PFC: 0,051 und 0,052 ng/l) und PFDoA (C12-PFC: 0,024 ng/l in einer der Proben).

- PFNA (C9-PFC) wurde in der Seewasserprobe aus dem **Altai-Gebirge in Russland** gefunden (0,151 ng/l). PFDA wurde in einer Konzentration von 0,039 ng/l festgestellt.

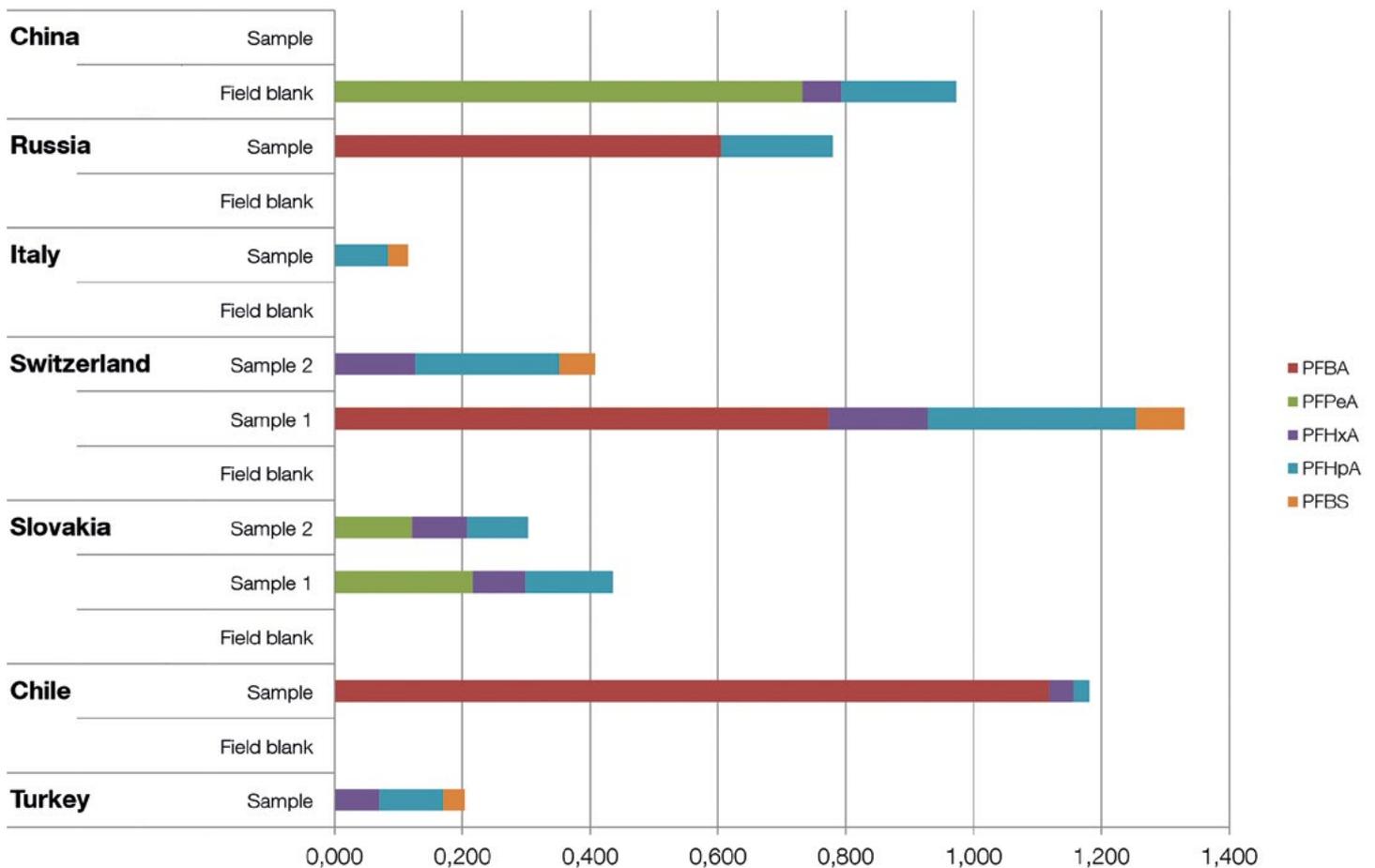
Die Wasserproben aus China konnten nicht ausgewertet werden, da hohe Konzentrationen der Zielsubstanz im field blank gefunden wurden.

Kurzkettige PFC in Wasserproben

- Mit Ausnahme von China und Chile wurde das C7-PFC PFHpA in Wasserproben aller Orte in Konzentrationen zwischen 0,084 und 0,326 ng/l (Schweiz) nachgewiesen. Die Probe von Seewasser aus China konnte nicht bewertet werden, da hier im field blank höhere Konzentrationen der Zielsubstanzen als in der Probe gefunden wurden.

- PFBA (C4-PFC) wurde in der Wasserprobe aus **Patagonien (Chile)** mit einer Konzentration von 1,118 ng/l gefunden.
- Auch die Wasserprobe aus dem See in den **Altai Mountains in Russland** enthielt PFBA (0,605 ng/l).
- PFBA wurde eindeutig in einer der Proben aus den **Macun Seen in den Schweizerischen Alpen** mit 0,773 ng/l nachgewiesen. PFBS, auch ein C4-PFC, wurde ebenfalls nachgewiesen mit 0,056 ng/l und 0,075 ng/l. PFHxA (C6-PFC) wurde in Konzentrationen

Grafik 4 Kurz-kettige PFCs in den Wasserproben (ng/l)



von 0,127 und 0,156 ng/l nachgewiesen, jeweils für die zwei Proben dieses Standortes.

- PFBS wurde in der Probe aus dem **Lago Pilato im italienischen Appennin** gefunden, in einer Konzentration von 0,031 ng/l.
- PFPeA (C5-PFC) wurde in der Wasserprobe aus einem Gebirgssee in der **Hohen Tatra, Slowakei** (0,121 ng/l und 0,216 ng/l) nachgewiesen. Hier wurde

auch PFHxA (C6-PFC) in Konzentrationen von 0,083 und 0,087 ng/l gefunden.

Diese Befunde sind im Bereich der Konzentrationen früherer Studien von Seewasseranalysen in den USA^Q und den österreichischen Alpen.^R Allerdings sind die dort gefundenen Konzentrationen deutlich höher als in den Proben von Greenpeace. Das könnte daran liegen, dass die Greenpeace-Expeditionen in entlegeneren Gebieten Proben entnommen haben.

- Die PFC-Funde in Schneeproben aus dem **Kaçkar-Gebirge (Türkei)** müssen

vorsichtig interpretiert werden, da hier kein field blank vorliegt. Die gemessenen PFC-Werte, die über der niedrigsten Bestimmungsgrenze liegen (PFHxA, PFHpA, PFOA, PFDA und PFBS), sind vergleichbar mit den Konzentrationen in Proben der anderen Expeditionen.

5

Die Outdoor-Branche



5. Die Outdoor-Branche

Die Outdoor-Branche steht für Freiheit und Naturverbundenheit. Sie nutzt Bilder von wunderschönen Berglandschaften, majestätischen Wäldern, frisch gefallenem Schnee und sauberen Flüssen, um ihre Produkte zu vermarkten. Dieses positive Image hat den Anbietern von Wetterkleidung in den vergangenen Jahren ein starkes Wachstum beschert. Rund zehn Milliarden Euro war der europäische Markt 2012⁵⁴ schwer. Deutschland ist mit einem Umsatz von knapp zwei Milliarden Euro die Nummer eins innerhalb Europas⁵⁵, gefolgt von Großbritannien, Irland und Frankreich. Oft zahlen Verbraucher mehrere Hundert Euro für einen extrawarmen Superanorak und feilschen – anders als im Fast-Fashion-Bereich – nicht um jeden Cent.

„Das steigende Interesse an der Natur und an Outdoor-Aktivitäten sowie die wachsende Bedeutung, die einem gesunden Lebensstil beigemessen werden, haben das Profil des Marktes für Outdoor-Bekleidung geschärft und seine Signifikanz auf dem generellen Sportmarkt erhöht. Outdoor-Bekleidung ist das Segment auf dem allgemeinen Sportbekleidungsmarkt, das am schnellsten wächst. Marktanalysten schätzen, dass das Segment der Funktionsbekleidung derzeit doppelt so schnell wächst wie der allgemeine Sportswear-Bereich.“⁵⁶

Längst sind Marken wie The North Face oder Patagonia, Vaude oder Jack Wolfskin nicht mehr nur Bergsteigern oder Skifahrern ein Begriff. Die Branche hat sich vom Spezialanbieter zum Hersteller angesagter Alltagskleidung entwickelt, Läden fehlen in keiner Innenstadt. Allein Jack Wolfskin hat zwischen der Nordsee und den Alpen rund 200 eigene Läden, in China vertreibt der deutsche Marktführer aus Idstein seine Produkte bereits in über 300 Geschäften.

Die Outdoor-Branche: Noch kein Gipfelsturm beim Umweltschutz

Geworben wird mit Bildern von waghalsigen Tiefschneefahrern oder todesmutigen Kletterern – obwohl die meisten Kunden keine Ausnahmeathleten sind, sondern

Großstädter, die bei einer Radtour oder Herbstwanderung warm und trocken bleiben wollen. Auch Kinder tragen die „High-Performance“-Ausrüstung – allerdings oft nur bei Regen und Matsch im Sandkasten oder auf dem Spielplatz. Dennoch haben die Hersteller ein regelrechtes Wettrüsten begonnen, damit die Kleidung immer extremeren Wetterbedingungen trotzen kann – was mit einer steigenden Last an Chemie, vor allem der umstrittenen PFC, einhergeht.

Wenig sensibel für die Umweltauswirkungen ihrer Produktion sind die führenden Outdoor-Firmen The North Face, Columbia, Patagonia, Salewa und Mammut. Sie stellen derzeit fast ausschließlich Produkte mit hohem PFC-Anteil her. Jack Wolfskin und Vaude haben einen kleinen Teil PFC-freier Kollektionen im Programm. Besonders gesundheitsschädliche Stoffe wie die sogenannten C8-PFC, darunter Perfluoroktansäure (PFOA) und Pefluorsulfonsäure (PFOS), wurden in den letzten Jahren durch kurzkettige C4- bis C6-PFC ersetzt. Zudem gehen die Hersteller davon aus, dass polyfluorierte Chemikalien weniger toxisch sind als perfluorierte Chemikalien.

Aber auch diese sind persistent und könnten die Problemlage noch verschärfen. Eine Reihe wissenschaftlicher Studien belegt dies.⁵⁷ Um eine den C8-Substanzen vergleichbare Performance zu erzielen, müssen kurzkettige PFC in größeren Mengen eingesetzt werden. Die kurzkettigen PFC sind besonders mobil und verbreiten sich daher schneller weiträumig in Wasser und Luft über den Globus. Außerdem können sich polyfluorierte Verbindungen zu den besonders toxischen perfluorierten Alkylsäuren und Sulfonaten umlagern.

Outdoor-Unternehmen wie Fjällräven, Paramo, Pyua, Rotauf und R'adys zeigen hingegen längst, dass Funktionskleidung auch für hohe Ansprüche frei von giftiger Chemie sein kann: Sie arbeiten mit fluorfreien recycelten Membranen aus Polyester und fluorfreien Imprägnierungen.

Detox: Greenpeace-Kampagne rüttelt Branche auf

Die globale Verbreitung von giftigen Chemikalien aus der Textilindustrie steht im Mittelpunkt der Detox-Kampagne von Greenpeace seit dem Jahr 2011. Bekleidungsunternehmen, die sich Greenpeace anschließen, verbannen bis zum Jahr 2020 Chemikalien wie PFC aus ihrer Produktion und ihren Produkten. Die Outdoor-Branche hängt anderen Textilfirmen hinterher, wenn es um den Verzicht von PFC und anderen gefährlichen Chemikalien geht. Über 30 internationale Modemarken und Discounter wie Lidl und Penny zeigen, dass es möglich ist, alle Risiko-Chemikalien – inklusive PFC – aus der Produktion zu entfernen.^{58, 59} Händler wie Lidl, Aldi, und Rewe haben bereits bei der Produktion von Regenkleidung, vor allem für Kinder, PFC entfernt und kürzlich eine 100 %-Eliminierung aller PFC zugesagt.^{60, 61, 62, 63}

H&M hat als erste Marke dieses Zugeständnis gemacht⁶⁴, Mango kam im Juli 2013 hinzu.⁶⁵ Der Sportartikelhersteller Adidas hat sich verpflichtet, bis Ende des Jahres 2017 99 % seiner Produkte ohne PFC zu produzieren.⁶⁶ Puma hat zugesichert, bis Ende 2017 alle Produkte komplett frei von PFC herstellen.⁶⁷ Der amerikanische Hersteller Nike hingegen, in dessen Artikeln – zum Beispiel Fußballschuhen – Greenpeace ebenfalls gesundheitsschädliche PFC nachgewiesen hat, bleibt bisher bei seiner Schadstoffproduktion. Nike hat zwar ein Detox Commitment veröffentlicht, bisher aber wenig glaubwürdige Anstrengungen unternommen, dieses auch umzusetzen.⁶⁸

Trotz der fehlenden glaubwürdigen Handlung von Outdoor-Firmen gibt es Zeichen, dass Marken an PFC-freien Produkten arbeiten. Ein Beispiel dafür ist Jack Wolfskin. Die Firma hat 2013 eine Fallstudie für die erfolgreiche Anwendung von alternativen Produkten ohne PFC veröffentlicht.⁶⁹

6

Greenpeace-Forderungen



6. Greenpeace-Forderungen

Seit 2011 setzt sich Greenpeace im Rahmen seiner Detox-Kampagne dafür ein, dass gefährliche Chemikalien aus der gesamten Lieferkette der Textilindustrie verschwinden. Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung belegt noch einmal, wie wichtig es ist, jede Art von PFC aus allen Bereichen zu entfernen. Besonders die Outdoor-Branche muss dringend aktiv werden, um die ganze Gruppe der PFC-Komposita aus ihren Produktionsabläufen zu entfernen. Bedauerlicherweise hat sich bisher keine der 16 großen Outdoor-Marken zum kompletten Verzicht aller gefährlichen Chemikalien bis 2020 verpflichtet.⁷⁰

Outdoor-Marken verwenden Bilder von ursprünglicher Natur, um ihre „nachhaltigen“ Produkte zu bewerben und zu vermarkten. Gleichzeitig tragen diese Unternehmen dazu bei, dass sich gefährliche Chemikalien wie PFC bis in die entlegensten Winkel unserer Erde ausbreiten.

Als Global Player haben Outdoor-Unternehmen wie The North Face, Columbia, Patagonia, Mammut, Jack Wolfskin und andere die Gelegenheit und Verantwortung, ihre Herstellungsprozesse innerhalb der Wertschöpfungskette zu optimieren. MarkenhHersteller müssen sich dazu verpflichten, auf gefährliche Chemikalien zu verzichten – mit ambitionierten Zeitvorgaben und konkreten Maßnahmen, die der Dringlichkeit der Lage angemessen sind. Besonders Hersteller von Outdoor-Kleidung müssen kurzfristige Deadlines setzen, um die Verwendung von per- und polyfluorierten Chemikalien nach und nach aus der Produktion zu verbannen. Als namhafte Verwender von PFC müssen diese Marken

eine Vorreiterrolle beim Verzicht auf PFC übernehmen; dadurch werden sie gegenüber der chemischen Industrie und anderen Innovatoren wichtige Signale setzen und diese dazu motivieren, ihre Anstrengungen zur Entwicklung ungefährlicher Alternativen zu verstärken.

Einige Hersteller von Outdoor-Kleidung planen, bis zum Jahr 2020 ganz auf PFC zu verzichten. Doch dies ist nicht genug. Bereits heute sind PFC-freie Materialien verfügbar, die für die meisten Anwendungen geeignet sind. Andere Unternehmen, von denen einige ebenfalls Outdoor-Kleidung herstellen, wie z. B. Inditex, H&M, Puma und Adidas, haben bereits weitaus ehrgeizigere Zielvorgaben für die Eliminierung von PFC entwickelt.

Transparenz für eine saubere Produktion

Auf dem Weg zu sauberer Produktion müssen sich Outdoor-Marken zu größerer Transparenz verpflichten. Hinter jedem Produkt, in dem gefährliche Chemikalien gefunden werden, steht eine Fabrik, die unbekannte Mengen dieser Substanzen in die Umgebung abgibt. Wo sind diese Fabriken? Welche gefährlichen Chemikalien werden von den Zulieferern eingesetzt, welche werden an Produktionsstandorten freigesetzt? Wie groß ist die Menge an Chemikalien, die in die Umwelt abgeleitet wird? Greenpeace fordert alle Industrieunternehmen auf, präzise Informationen der gefährlichen Chemikalien zu veröffentlichen, die in die Abwasser der Produktionsstätten gelangen, und dies für jede einzelne Fabrik und jede verwendete Chemikalie. Einige Unternehmen behaupten, es sei unrealistisch, eine solche Offenlegung zu erwarten. Das ist es nicht. Modemarken wie Mango, G-Star, Inditex, Puma, Levi's und Fast Retailing/Uniqlo haben bereits dafür gesorgt, dass die Daten ihrer Zulieferer zur Abgabe gefährlicher Chemikalien auf welt-

weiten Online-Plattformen veröffentlicht werden.⁷¹ Solange die Textilindustrie weiterhin Gewässer als private Abwasserkanäle nutzt, hat die lokale Bevölkerung das Recht zu wissen, welche Chemikalien in welchem Umfang in ihre Umwelt gelangen.

Auch politische Entscheidungsträger müssen handeln. Angesichts der gefährlichen Eigenschaften vieler PFC und der Möglichkeit, dass sich kurzkettige und flüchtige PFC-Varianten in schwerer abbaubare PFC verwandeln können, genügt es nicht, ausschließlich einzelne Substanzen wie PFOA und PFOS zu regulieren. Strengere Regelungen zum Schutz unserer Gesundheit und Umwelt sind nötig. Greenpeace fordert politische Entscheidungsträger dazu auf, das Precautionary Principle⁷² (Vorsorgeprinzip) anzuwenden und die Verwendung der ganzen Gruppe der PFC einzuschränken.

**Zeit zu handeln!
Zeit zu entgiften!**

www.greenpeace.de/detox

7.1 Methodenbeschreibung

Die Schnee- und Seewasserproben wurden von verschiedenen Greenpeace-Länder-teams in als „remote“ eingestuftem Orten genommen. Wasserproben wurden in vorgereinigten 1-Liter-Braunglasflaschen gesammelt. Schneeproben wurden mit vorgereinigten Aluminium- oder Edelstahl-schaufeln entnommen und in vorgereinigten 2,5-Liter-Braunglasflaschen gefüllt. Der Schnee wurde mit einem Glas komprimiert, um die Volumenausbeute möglichst zu maximieren. Pro Probenahmeort wurden in der Regel je zwei Schnee- und Wasserproben und je ein Blindwert genommen (Ausnahme Türkei). Die Probenahmegefäße wurden mit Aluminiumfolie abgedeckt und mit einem Schraubdeckel verschlossen und anschließend mit Parafilm abgedichtet. Die Proben wurden gekühlt gelagert und transportiert.

Die Proben wurden im Labor mit einer speziell für größere Wasservolumina optimierten Methode aufgearbeitet. Als Grundlage für diese angepasste Methode zur Analytik von bis zu 2 Liter Wasser diente die akkreditierte Methode zur routinemäßigen PFC-Analytik von Wasserproben mit vergleichsweise kleinen Probevolumina. Die Weiterentwicklung erfolgte durch Auswahl eines geeigneten SPE-Adsorbens und geeigneter Materialien und Gerätschaften zur Probenvorfiltration, da große Probevolumina zum Verstopfen der SPE-Kartuschen führen können. Weiterhin wurden die Analysen durch eine erhöhte Anzahl von Laborblindwerten (Leeranaysen) zur Überprüfung auf mögliche Hintergrundkontaminationen des Labors begleitet.

Tabelle 1 Zielanalyten

Verbindungs-kategorie	Abkürzung	Verbindung
Perfluoralkylcarboxylate (PFCA)	PFBA	Perfluorbutansäure
	PFPeA	Perfluorpentansäure
	PFHxA	Perfluorhexansäure
	PFHpA	Perfluorheptansäure
	PFOA	Perfluoroctansäure
	PFNA	Perfluorononansäure
	PFDA	Perfluordecansäure
	PFUnA	Perfluorundecansäure
	PFDoA	Perfluordodecansäure
	PFTra	Perfluortridecansäure
PFTeA	Perfluortetradecansäure	
Perfluoroalkylsulfonsäure (PFSA)	PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
	PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
	PFHpS	Perfluorheptansulfonsäure
	PFOS	Perfluorooctylsulfonsäure
	PFDS	Perfluordecansulfonsäure
Andere polyfluorinierte Substanzen	PFOSA	Perfluorooctansulfonsäureamid
	6:2 FTS	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonsäure, H4PFO
	8:2 FTS	1H,1H,2H,2H-Perfluordecansulfonsäure

Vor der Aufarbeitung wurden die Proben in ihren Flaschen gewogen. Der Inhalt (Wasser) wurde in vorgereinigte 2 Liter Polyethylenbecher überführt. Die Probengefäße wurden mit destilliertem Wasser nachgespült, welches den Proben zugeführt wurde. Die leeren Probenahme-flaschen wurden rückgewogen. Aus der Differenzwägung wurde das Probenvolumen berechnet. Lag das Probenahmevolumen einer Schneeprobe unter 1,5 Liter, wurden die beiden Einzelproben eines Standortes vereinigt, um die Wahrscheinlichkeit der Quantifizierung im Ultraspuerenbereich zu erhöhen (Proben aus Chile, Italien, Russland, Finnland, Schweiz, Türkei). Lagen die Volumina der Schnee-proben über 1,5 Liter,

wurden die Parallelproben separat analysiert (Proben aus Norwegen, Schweiz, Slowakei, China). Bei Wasserproben wurden mit Ausnahme der Proben aus Russland, China und Chile immer beide Parallelproben analysiert. Für Proben aus Russland, China und Chile wurde auf Grundlage der Ergebnisse der Schnee-proben entschieden, die Einzelproben zu vereinigen, um so die Wahrscheinlichkeit einer Quantifizierung zu erhöhen. Inklusiv Feldblindwerten wurden 23 Schnee- und 15 Wasserproben analysiert.

7. Anhang

Vor der Extraktion wurden den Proben isotoopenmarkierte Referenzsubstanzen als Quantifizierungsstandards ($^{13}\text{C}_4$ -PFBA, $^{13}\text{C}_2$ -PFHxA, $^{13}\text{C}_8$ -PFOA, $^{13}\text{C}_5$ -PFNA, $^{13}\text{C}_2$ -PFDA, $^{13}\text{C}_2$ -PFUnA, $^{13}\text{C}_2$ -DoA, $^{18}\text{O}_2$ -PFHxS, $^{13}\text{C}_4$ -PFOS) zugefügt. Die Proben wurden nach einer halben Stunde Equilibrierungszeit über vorgereinigte Zellulosewatte filtriert. Die Filterwatte wurde schwach getrocknet und mit Methanol im Ultraschallbad zweimal extrahiert. Die vereinigten Methanolphasen wurden eingengt und zur Wasserphase gegeben. Die filtrierten Proben wurden mittels solid phase extraction (SPE) extrahiert. Die Festphase, ein schwacher Anionenaustauscher (Oasis WAX), wurde zuvor mit Methanol und destilliertem Wasser gespült. Nach Anreicherung der Analyten aus der Wasserphase und Waschen mit Ammoniumacetatpuffer erfolgte eine Desorption der Zielanalyte mit 0,1 % Ammoniak in Methanol. Vor der instrumentellen Messung wurden die Eluate im Evaporator und unter Stickstoffstrom zur Trockne eingengt und in Methanol/Wasser 1:1 (v/v) aufgenommen. Zur Überprüfung der Laborperformance wurde ein isotoopenmarkierter Wiederfindungsstandard ($^{13}\text{C}_4$ -PFOA) verwendet.

Die instrumentelle Analytik der in Tabelle 1 aufgeführten Substanzen erfolgte mittels Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (HPLC/MS-MS, mobile Phase Methanol-Wasser + HCOOH/Ammoniumacetatpuffer; Gradientenelution). Die Identifizierung basierte auf absoluten und relativen Retentionszeiten und Verhältnissen der Precursor (Mutter) Ionen und Produkt (Tochter) Ionen. Die Quantifizierung erfolgte auf Basis von Peakflächen nach der Isotoopenverdünnungsmethode.

QA/QC

Geräte für die Probenahme wurden vorgeeignet mit Wasser (Spülmaschine), Methanol, Aceton und ausgeheizt bei 25°C über Nacht. Geräte, die nicht ausgeheizt werden konnten, wurden intensiv mit Lösungsmittel (picograde Qualität) gespült.

Mit Ausnahme von Proben aus der Türkei wurde an jedem Probenahmeort pro Matrix ein Feldblindwert genommen und untersucht wie die Proben.

Vor der Methodenoptimierung wurden einzelne Aufarbeitungsschritte intensiv auf potentielle Blindwertkontamination (Leerwerte) untersucht. Mit jeder Probenserie, die im Labor aufgearbeitet wurde, wurde ein Laborblindwert genommen. Insgesamt wurden acht Probenserien aufgearbeitet, d. h. acht Laborblindwerte untersucht.

Auf Grundlage der Laborblindwerte wurden die methodischen Bestimmungsgrenzen berechnet. Alle Ergebnisse wurden korrigiert um den mittleren Laborblindwert.

Messgeräte wurden regelmäßig überprüft. Analytenkalibrierungen wurden mit mindestens 10 Kalibrierpunkten durchgeführt. Die Kalibrierung wurde mit jeder Sequenz anhand individueller Kalibrierstandards überprüft. Bei signifikanter Abweichung wurde die Kalibrierung wiederholt.

Mehrere isotoopenmarkierte PFC-Standards (s. o.) wurden zu jeder Probe dotiert, um die individuellen Wiederfindungsraten zu bestimmen und potentielle Verschiebungen der Retentionszeiten zu erkennen. Alle Ergebnisse wurden plausibilitätsgeprüft.

Tabelle 2 Ergebnisse der Schneeproben (in ng/l)

Country	NRO sample number	Sample type	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFU
Russia Altay Mountains	RUAS1 + RUAS2	snow	< 0,185	< 0,024	< 0,018	0,036	0,040	< 0,030	< 0,009	0
	RUAS0	field blank	< 0,392	0,102	< 0,038	0,053	< 0,077	< 0,065	< 0,021	0
China Haba Snow Mountains	HBSNOW01	snow	< 0,298	< 0,039	< 0,029	0,016	< 0,058	< 0,049	< 0,016	<
	HBSNOW04	snow	< 0,299	< 0,039	0,034	0,020	< 0,059	< 0,049	< 0,016	<
	HBSNOW BLANK	field blank	< 0,502	< 0,065	< 0,049	< 0,026	< 0,099	< 0,083	< 0,027	<
Sweden Kiruna/Övre	S1S + S2S	snow	< 0,171	0,064	< 0,016	0,050	< 0,033	< 0,028	< 0,009	0
	SFBS	field blank	< 0,532	< 0,069	< 0,052	< 0,028	< 0,105	< 0,088	< 0,028	<
Norway Troms fylke		snow 1	< 0,274	0,066	< 0,027	0,058	< 0,054	< 0,045	< 0,014	0
		snow 2	< 0,290	< 0,038	< 0,028	0,034	< 0,057	< 0,048	< 0,015	0
	NFBS	field blank	< 0,505	< 0,066	< 0,050	< 0,026	< 0,099	< 0,084	< 0,027	<
Finland Kilpisjärvi	F1S + F2S	snow	0,163	0,055	< 0,015	0,050	0,034	< 0,026	< 0,008	0
	FFBS	field blank	< 0,516	< 0,067	< 0,051	< 0,027	< 0,102	< 0,086	< 0,027	<
Slovakia High Tatras	S1A	snow	< 0,325	0,078	0,067	0,221	0,107	0,722	0,183	0
	S1B	snow	< 0,389	0,065	0,161	0,282	0,348	0,659	0,137	0
	SFB	field blank	< 0,503	0,071	< 0,049	0,031	< 0,099	< 0,084	0,047	<
Switzerland Alps/Lake Macun	Macun_ GPCH_Snow No. 1	snow	< 0,301	0,051	< 0,029	0,199	< 0,059	0,321	0,031	0
	Macun_ GPCH_Snow No. 2	snow	< 0,335	0,150	0,087	0,319	0,087	0,479	0,045	0
	Macun_ GPCH_Snow No. 3FB	field blank	< 0,312	0,076	0,035	0,058	< 0,061	< 0,052	0,023	<
Chile Patagonia /Torres del Paine	SS1 + SS2	snow	< 0,521	< 0,068	< 0,051	0,094	< 0,103	< 0,087	< 0,028	0
	SS3	field blank	< 0,346	< 0,045	< 0,034	< 0,018	< 0,068	< 0,057	< 0,018	<
Italy Appennines Sibillini Mountains	ISS1	snow	< 0,351	< 0,046	0,120	0,240	0,209	0,755	0,170	0
	ISS2	field blank	< 0,344	< 0,045	< 0,034	< 0,018	< 0,068	< 0,057	< 0,018	<
Turkey Kackar Mountains	TUR02	snow	< 0,262	0,044	0,070	0,118	0,219	0,059	0,042	<

UnA	PFDoA	PFTrA	PFTA	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDeS	H4PFOS	8:2 FTS	PFOSA
0,049	0,008	0,212	0,270	< 0,007	< 0,038	0,058	0,009	< 0,003	< 7,233	< 0,024	0,100
0,029	< 0,015	< 0,059	0,013	< 0,016	< 0,082	< 0,051	< 0,012	< 0,008	< 15,30	< 0,050	< 0,101
0,021	< 0,011	< 0,045	< 0,009	< 0,012	< 0,062	< 0,038	< 0,009	< 0,006	< 11,65	0,092	< 0,077
0,021	< 0,011	< 0,045	< 0,009	< 0,012	< 0,062	< 0,039	< 0,009	< 0,006	< 11,68	0,045	< 0,077
0,036	< 0,020	< 0,076	< 0,016	< 0,020	< 0,105	< 0,065	< 0,016	< 0,010	< 19,61	< 0,065	< 0,129
0,072	< 0,006	0,051	0,050	0,040	< 0,035	< 0,022	0,007	0,006	< 6,694	< 0,022	0,123
0,038	< 0,021	< 0,080	< 0,017	< 0,021	< 0,111	< 0,069	< 0,017	< 0,011	< 20,78	< 0,068	< 0,137
0,063	< 0,010	< 0,041	0,035	0,038	< 0,057	< 0,035	0,009	< 0,005	< 10,73	< 0,035	< 0,071
0,048	< 0,011	0,115	0,045	0,036	< 0,060	< 0,037	0,011	< 0,006	< 11,34	< 0,037	< 0,075
0,036	< 0,020	< 0,076	< 0,016	< 0,020	< 0,106	< 0,066	< 0,016	< 0,010	< 19,74	< 0,065	< 0,130
0,064	< 0,006	< 0,024	0,058	0,038	< 0,033	< 0,020	0,023	0,008	< 6,269	< 0,020	0,061
0,036	< 0,020	< 0,078	< 0,016	< 0,021	< 0,108	< 0,067	< 0,016	< 0,011	< 20,15	< 0,066	< 0,133
0,067	0,056	< 0,049	< 0,010	0,070	0,161	< 0,042	< 0,143	< 0,006	< 12,68	0,330	0,157
0,092	0,021	< 0,058	< 0,012	0,022	< 0,081	< 0,050	0,015	< 0,008	< 15,19	0,052	< 0,100
0,036	0,021	< 0,076	< 0,016	< 0,020	< 0,105	< 0,065	< 0,016	< 0,010	< 19,66	< 0,065	< 0,130
0,040	< 0,012	< 0,045	< 0,009	< 0,012	< 0,063	< 0,039	< 0,009	< 0,006	< 11,75	< 0,039	< 0,077
0,061	< 0,013	< 0,050	< 0,010	< 0,013	< 0,070	< 0,043	< 0,010	< 0,007	< 13,07	0,055	< 0,086
0,022	< 0,012	< 0,047	< 0,009	< 0,012	< 0,065	< 0,040	< 0,010	< 0,006	< 12,18	0,067	< 0,080
0,090	< 0,020	0,305	0,021	0,029	< 0,109	< 0,068	< 0,016	< 0,011	< 20,35	< 0,067	< 0,134
0,024	< 0,013	< 0,052	< 0,011	< 0,014	< 0,072	< 0,045	< 0,011	< 0,007	< 13,52	< 0,044	< 0,089
0,194	0,046	< 0,053	0,020	< 0,014	< 0,073	< 0,045	0,024	< 0,007	< 13,71	< 0,045	< 0,090
0,024	< 0,013	< 0,052	< 0,011	< 0,014	< 0,072	< 0,044	< 0,011	< 0,007	< 13,43	< 0,044	< 0,088
0,018	< 0,010	< 0,039	< 0,008	< 0,010	< 0,054	< 0,034	< 0,008	< 0,005	< 10,23	0,038	< 0,067

Tabelle 3 Ergebnisse der Wasserproben (in ng/l)

Country	NRO sample number	Sample type	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUn
Russia Altay Mountains	RUAW1 + RUAW2	water	0,605	< 0,034	< 0,025	0,174	0,173	0,151	0,039	0,0
	RUAW0	field blank	< 0,495	< 0,065	< 0,049	< 0,026	0,170	< 0,082	< 0,026	< 0,
China Haba Snow Mountains	HBW03 + HBW04	water	< 0,233	< 0,030	< 0,023	< 0,012	< 0,046	< 0,038	< 0,012	< 0,
	HBW BLANK	field blank	< 0,526	0,732	0,062	0,179	0,338	< 0,087	0,030	< 0,
Slovakia High Tatras	W1A	water	< 0,521	0,216	0,083	0,137	0,191	0,117	0,047	0,0
	W1B	water	< 0,526	0,121	0,087	0,096	0,190	0,118	0,048	0,0
	WFB	field blank	< 0,526	< 0,069	< 0,052	< 0,027	0,470	< 0,087	< 0,028	< 0,
Switzerland Alps/Lake Macun	Macun_ GPCH_Water No. 1	water	0,773	< 0,062	0,156	0,326	0,561	0,233	0,051	< 0,
	Macun_ GPCH_Water No. 2	water	< 0,481	< 0,063	0,127	0,225	0,355	0,140	0,048	< 0,
	Macun_ GPCH_Water No. 3FB	field blank	< 0,477	< 0,062	< 0,047	< 0,025	0,248	< 0,079	< 0,025	< 0,
Chile Patagonia Torres del Paine	WS1+WS2	water	1,118	< 0,038	0,038	0,025	< 0,057	< 0,048	< 0,015	< 0,
	WS3	field blank	< 0,538	< 0,070	< 0,053	< 0,028	< 0,106	< 0,089	< 0,028	< 0,
Italy Appenines Lago di Pilato	IWS1	water	< 0,468	< 0,061	< 0,046	0,084	< 0,092	< 0,078	0,035	< 0,
	IWS2	field blank	< 0,532	< 0,069	< 0,052	< 0,028	< 0,105	< 0,088	< 0,028	< 0,
Turkey Kaçkar Mountains	TUR01	water	< 0,495	< 0,065	0,070	0,100	0,113	< 0,082	0,041	< 0,

NA	PFD _o A	PFTrA	PFTA	PFBS	PFH _x S	PFHpS	PFOS	PFDeS	H4PFOS	8:2 FTS	PFOSA
037	< 0,010	< 0,039	< 0,008	< 0,010	< 0,054	< 0,034	0,010	< 0,005	< 10,17	< 0,033	< 0,067
035	< 0,019	< 0,075	< 0,015	< 0,020	< 0,104	< 0,064	< 0,015	< 0,010	< 19,36	< 0,064	< 0,128
016	< 0,009	< 0,035	< 0,007	< 0,009	< 0,048	< 0,030	< 0,007	< 0,004	< 9,100	< 0,030	< 0,060
037	< 0,021	< 0,079	< 0,016	< 0,021	< 0,110	< 0,068	0,020	< 0,011	< 20,57	< 0,068	< 0,136
051	< 0,020	< 0,078	< 0,016	< 0,021	< 0,109	< 0,068	0,030	< 0,011	< 20,35	< 0,067	< 0,134
052	0,024	< 0,079	0,021	< 0,021	< 0,110	< 0,068	< 0,016	< 0,011	< 20,57	< 0,068	< 0,136
037	< 0,021	< 0,079	< 0,016	< 0,021	< 0,110	< 0,068	< 0,016	< 0,011	< 20,57	< 0,068	< 0,136
033	< 0,018	< 0,071	< 0,015	0,075	< 0,099	< 0,061	0,089	< 0,010	< 18,45	< 0,061	< 0,122
034	< 0,019	< 0,072	< 0,015	0,056	< 0,101	< 0,062	0,053	< 0,010	< 18,80	< 0,062	< 0,124
034	< 0,019	< 0,072	< 0,015	< 0,019	< 0,100	< 0,062	< 0,015	< 0,010	< 18,62	< 0,061	< 0,123
020	< 0,011	< 0,044	< 0,009	< 0,012	< 0,061	< 0,038	< 0,009	< 0,006	< 11,41	< 0,037	< 0,075
038	< 0,021	< 0,081	< 0,017	< 0,022	< 0,112	< 0,070	< 0,017	< 0,011	< 21,00	< 0,069	< 0,139
033	< 0,018	< 0,070	< 0,014	0,031	< 0,098	< 0,061	< 0,015	< 0,009	< 18,28	< 0,060	< 0,120
038	< 0,021	< 0,080	< 0,017	< 0,021	< 0,111	< 0,069	< 0,017	< 0,011	< 20,78	< 0,068	< 0,137
035	< 0,019	< 0,075	< 0,015	0,034	< 0,104	< 0,064	< 0,015	< 0,010	< 19,36	< 0,064	< 0,128

Tabelle 4 PFC im Schnee – Vergleich mit Literaturwerten

Sample site	Period	Sample type	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA
			[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]
Mt. Muztagata glacier, Tibetan Mountains¹	1980 - 1999	snow core from glacier	BDL	0.0645 - 0.142	0.022-0.100	BDL	0.0408 - 0.243	0.0103 - 0.0412	0.0079-0.05	BDL - 0.0107
Mt. Zuoqiupu. Tibetan Mountains¹	1996 - 2007	snow core from glacier	BDL - 0.0562	BDL - 0.0498	BDL - 0.0405	ND	0.0378 - 0.183	BDL - 0.0734	BDL - 0.075	ND
Near Lake Namco Tibetan Mountains¹	2010	surface snow	0.913 - 2.569	0.0945 - 0.318	0.0635 - 0.14	0.241 - 0.982	0.068 - 0.191	0.0492 - 0.0908	0.0092 - 0.0358	BDL - 0.0181
Arctic Ocean¹	2006	snow/sea ice	BDL - 1.0	BDL - 0.066	BDL - 0.066	BDL - 0.069	0.039 - 0.71	0.038 - 0.22	BDL - 0.28	BDL - 0.12
Devon Island. Canadian Arctic¹	1996 - 2006	ice cap					0.0131 - 0.147	0.005 - 0.143	BDL - 0.0218	BDL - 0.0273
Canadian Arctic¹	1996 - 2005	snow					0.012-0.147	0.005-0.246	<LOQ-0.022	<LOQ-0.027
Devon, Canadian Arctic^{8*}	2005	surface snow					0.0166	0.0091	0.0042	
	2005 - 2006	snow (-25 cm)					0.0119-0.0139	0.005-0.0051	0.0014-0.0015	0.001-0.0011
Agassiz, Canadian Arctic^{8*}	2005 - 2006	surface snow					0.0131-0.0537	0.0094-0.01	0.0026-0.0039	0.0051
Melville, Canadian Arctic^{8*}	2005 - 2006	surface snow					0.0163-0.0386	0.0076-0.0098	0.0016-0.0045	0.0028
Meighen, Canadian Arctic^{8*}	2006	surface snow					0.0151	0.0121	0.0022	0.0039
Svalbard, Norwegian Arctic¹²	2006	snow	0.1085	0.0302	0.0758	0.0171	0.1125	0.0505	0.0218	BDL
Fildes Peninsula, King George Island. Antarctica²	2011	snow	0.0766 - 1.112	BDL - 0.2029	0.142 - 0.678	BDL	0.1067 - 0.3832	0.0188 - 0.1142	BDL - 0.1108	BDL - 0.2627
Colle Gnifetti³	1996 - 2008	shallow firn core	0.34 - 1.83	ND - 0.4	0.06 - 0.34	0.04 - 0.22	0.2 - 0.63	BQL - 0.31	BQL - 0.24	ND - 0.18
Northern Sweden⁷	2009	snowpack	0.017-0.823	BDL - 0.589	0.0175-0.154	BDL-0.0422	BDL-0.122	0.0054-0.252	0.0037-0.149	0.0021-0.266
Eight Greenpeace Expeditions (own study)	2015	snow	BDL-0.163	BDL-0.150	BDL-0.161	BDL-0.319	BDL-0.348	BDL-0.755	BDL-0.183	BDL-0.194

PFDoA	PFTrA	PFTeA	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDeS	H4PFOS	8:2 FTS	PFOSA	Sum PFCs
[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]
BDL - 0.0331	ND	ND	ND		ND	0.0614 - 0.346	ND			ND	0.193 - 0.927
ND	ND	ND	ND		ND	BDL	ND			ND	0.0378 - 0.37
BDL - 0.0186	ND	ND	BDL-0.005		ND	0.025 - 0.0642	ND			ND	1.875 - 4.236
BDL - 0.075	BDL - 0.5	BDL - 0.081	BDL - 1.5			BDL - 0.044				BDL-0.026	0.22 - 8.1
						0.0014 - 0.086					0.0208 - 0.436
						0.0026 - 0.086					
						0.004					
						0.0038 - 0.0042					
						0.0014 - 0.0023					
						0.0024 - 0.0046					
						0.0016					
0.00696		BDL		BDL		0.0339					
BDL - 0.1892	BDL - 0.485	BDL - 0.143	BDL - 0.0166		BDL - 0.0535	0.0172 - 0.0199	0.018 - 0.0182				1.1292 - 2.4913
BQL - 0.11	ND - BQL	ND - BQL				ND-BQL					
BDL-0.0852	BDL-0.04	BDL-0.0167	BDL-2.163	BDL-0.651	BDL-0.128	0.0026-0.253	BDL-0.0438			BD-0.411	
BDL-0.056	BDL-305	BDL-0.270	BDL-0.070	BDL-0.161	BDL-0.058	BDL-0.024	BDL-0.008	BDL	BDL-0.330	0.157	

Tabelle 5 PFCs im Wasser – Vergleich mit Literaturwerten

Sample site	Period	Sample type	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA
			[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]
Fildes Peninsula, King George Island, Antarctica ²	2011	surface runoff water	1.4306	0.0382	0.0635	0.1754	1.966	0.0175	BDL	BDL
	2011	lake water	1.7137 - 2.670	0.0193 - 0.0893	0.0808 - 0.1968	BDL - 0.0831	0.046 - 0.0974	0.0199 - 0.0282	BDL	BDL - 0.0116
Cornwallis Island Nunavut, Canadian Arctic ^{9*}	2003	lake water				ND-49	0.4-16	ND-6.1	ND-29	0.2-5.9
Western Canada ¹	2004	lake water					0.72 - 1.0	0.3 - 0.75	0.1 - 0.25	BDL - 0.2
Great Lakes. Canada/USA ^{11*}		lake water					0.4-3.5	0.2-0.8	0.1-0.4	
Switzerland ⁶	2009	surface water	<0.069 - 2.656	BDL - 13.503	<0.071 - 15.456	BDL - 3.066	0.113 - 30.345	BDL - 29.963	ND - 2.801	BDL - 2.562
Hessen, Germany ⁵	2010 - 2012	surface water	2.4 - 23	0.76 - 9.4	0.23 - 13	0.23 - 24	0.16 - 6.5	BDL - 0.03	BDL - 0.19	
Spain ⁵	2010 - 2012	surface water	2.4 - 125	0.76 - 13	0.23 - 31	0.23 - 27	0.16 - 68	0.03 - 52	0.19 - 213	
Eight Greenpeace Expeditions (own study)	2015	lake water	BDL-1.118	BDL-0.732	BDL-0.156	BDL-0.326	BDL-0.561	BDL-0.233	BDL-0.051	BDL-0.052

PFDoA	PFTrA	PFTeA	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDaS	H4PFOS	8:2 FTS	PFOSA	Sum PFCs
[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]
BDL	BDL	BDL	BDL		BDL	0.0445	0.018			0.12	3.8738
BDL	BDL - 2.811	BDL - 0.3901	BDL - 0.0499		BDL	0.0122 - 0.0219	0.018			BDL	2.1218 - 5.7679
ND-2.3				ND-24		0.9-90	ND-11				
						0.05 - 0.11					
				0.3-3.2		0.2-5.9				0.1-0.3	
BDL - 0.269	BDL - 1.023	ND - 0.260	BDL - 9.993	0.033 - 14.833		<0.038 - 139.425					
				0.06 - 5.6		0.04 - 4.6					
				0.06 - 37		0.04 - 2709					
BDL-0.024	BDL	BDL-0.021	BDL-0.075	BDL	BDL	BDL-0.089	BDL	BDL	BDL	BDL	

Quellen für Tabelle 4 und 5

- Wang X, Halsall C, Codling G, Xie, Z, Xu B, Zhao Z, Jones KC (2014). Accumulation of perfluoroalkyl compounds in Tibetan mountain snow: temporal patterns from 1980 to 2010. *Environmental Science & Technology*, 48(1): 173–81
- Cai M, Yang H, Xie U, Zhao Z, Wang F, Lu Z, Sturm R, Ebinghaus R (2012). Per- and polyfluoroalkyl substances in snow, lake, surface runoff water and coastal seawater in Fildes Peninsula, King George Island, Antarctica. *J. Hazard. Mater.* 209–210: 335–342
- Kirchgeorg T, Dreyer A, Gabrieli J, Kehrwald N, Sigl M, Schwikowski M, Boutron C, Gambaro A, Barbante C, Ebinghaus R (2013): Temporal variations of perfluoroalkyl substances and polybrominated diphenyl ethers in alpine snow, *Environmental Pollution* 178 (2013) 367-374
- Cai M, Zhao Z, Yin Z, Ahrens L, Huang P, Cai M, Yang H, He J, Sturm R, Ebinghaus R, Xie Z (2012). Occurrence of perfluoroalkyl compounds in surface waters from North Pacific to the Arctic Ocean. *Environ. Sci. Technol.* 46:661-668
- Llorca M, Farré Marinella, Picó Y, Müller J, Knepper TP & Barceló D (2012). Analysis of perfluoroalkyl substances in waters from Germany and Spain. *Science of the Total Env.* 431:139-150
- Müller CE, Gerecke AC, Alder AC, Scheringer M, Hungerbühler K (2011). Identification of Perfluoroalkyl Acid Sources in Swiss Surface Waters with the Help of the Artificial Sweetener Acedufame. *Env. Pollution* 159:1419-1426
- Codling G, Halsall C, Ahrens L, Del Vento S, Wiberg K, Bergknut M, Laudon H & Ebinghaus R (2014). The fate of per- and polyfluoroalkyl substances within a melting snowpack of a boreal forest. *Environmental Pollution* 191: 190–198
- Young CJ, Furdui VI, Franklin J, Koerner RM, Muir DCG & Mabury SA. (2007). Perfluorinated acids in Arctic snow: new evidence for atmospheric formation
- Stock NL, Furdui VI, Muir DCG, Mabury SA (2007). Perfluoroalkyl contaminants in the Canadian Arctic: evidence of atmospheric transport and local
- Clara M, Weiss S, Sanz-Escribano D, Scharf & Scheffknecht C (2009). Perfluorinated alkylated substances in the aquatic environment: An Austrian case study. *Water Research* 43: 4760-4768
- Furdui VI, Stock NL, Ellis D, Butt CM, Whittle DM, Crozier PW, Reiner EJ, Muir DCG & Mabury SA (2007). Spatial Distribution of Perfluoroalkyl Contaminants in Lake Trout from the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* 41 (5): 1554–1559
- Kwok KY, Yamazaki E, Yamashita N, Taniyasu S, Murphy MB, Horii Y, Petrick G, Kallerborn R, Kannan K, Murano M & Lam PKS (2013). Transport of Perfluoroalkyl substances (PFAS) from an arctic glacier to downstream locations: Implications for sources. *Science of the Total Environment* 447: 46–55

- 1 W. L. Gore & Associates GmbH (2014). GORE FABRICS RESPONSIBILITY Update <http://www.gore-tex.com/remoted/Satellite?blobcol=urldata&blobheader=application%2Fpdf&blobkey=id&blobtable=MungoBlobs&blobwhere=1289388191609&ssbinary=true>
- 2 Greenpeace (2011). Investigation of hazardous chemical discharges from two textile-manufacturing facilities in China http://www.greenpeace.to/greenpeace/wp-content/uploads/2011/07/Textilemanufacture_China.pdf
- 3 Greenpeace (2010). Swimming in Chemicals, Perfluorinated chemicals, alkylphenols and metals in fish from the upper, middle and lower sections of the Yangtze River, China, 25 August, 2010 <http://www.greenpeace.org/international/en/publications/reports/Swimming-in-Chemicals/>
- 4 Wilhelm et al (2012). Occurrence of perfluorinated compounds (PFCs) in drinking water of North Rhine-Westphalia, Germany and new approach to assess drinking water contamination by shorter-chained C4-C7 PFCs, Int J Hyg Environ Health. 2010 Jun; 213(3):224-32
- 5 Greenpeace e.V. (2012). Chemie für jedes Wetter, Greenpeace untersucht Outdoor-Kleidung auf perfluorierte Schadstoffe https://www.greenpeace.de/sites/www.greenpeace.de/files/gp_outdoor_report_2012_fol_final_neu_03_es_01_0.pdf
- 6 Greenpeace e.V. (2013). Chemie für Gipfelführer, Zusammenfassung <https://www.greenpeace.de/sites/www.greenpeace.de/files/publications/20131212-greenpeace-outdoor-report-2013.pdf>
- 7 Greenpeace e.V. (2014). Rote Karte für Sportmarken https://www.greenpeace.de/sites/www.greenpeace.de/files/publications/rote_karte_fuer_sportmarken.pdf
- 8 In der PFC-Bezeichnung wird häufig die Anzahl der Kohlenstoffatome aufgenommen. Langkettige PFC sind nach OECD-Definition: Per- und polyfluorierte Alkylcarbonsäuren mit acht oder mehr Kohlenstoffatomen, z.B. PFOA (C8)
- 9 Per- und polyfluorierte Alkylsulfonate mit sechs und mehr Kohlenstoffatomen, PFHxS (C6), PFHxS (C7) und PFOS (C8) oder länger <http://www.oecd.org/ehs/pfc>
- 9 Für 2006 wurde von 20.000 Tonnen fluorierten Polymeren ausgegangen, zu dessen Herstellung 10.000 Tonnen Telomeralkohole gebraucht wurden (Jensen und Poulsen 2008). Es wurde angenommen, dass etwa die Hälfte für die Textilausrüstung eingesetzt wurde. Inzwischen dürften die Mengen deutlich angestiegen sein. https://www.bund.net/fileadmin/bundnet/publikationen/chemie/150714_bund_chemie_fluor_studie.pdf
- 10 Li L, Liu J, Hao X, Wang J, Hu J (2015). Forthcoming increase of total PFAS emissions in China, Poster at Fluoros 2015 International Symposium on Fluorinated Organics in the Environment, Colorado 2015
- 11 Madrid Statement (2015). <http://greensciencepolicy.org/madrid-statement/>
The Madrid Statement is based on: M. Scheringer, X. Trier, I. Cousins, P. de Voogt, T. Fletcher e, Z. Wang, T. Webster: Helsingør Statement on poly- and perfluorinated alkyl substances (PFASs), Chemosphere, Volume 114, November 2014, Pages 337–339 <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004565351400678X>
- 12 Kein eindeutiger Beweis, da PFC Konzentration in field blank höher als in Probe
- 13 Greenpeace e.V. (2012). op.cit.
- 14 Greenpeace e.V. (2013). op.cit.
- 15 Fiedler S, Pfister G & Schramm KW (2011). Poly- and perfluorinated compounds in household consumer Products (2011). Toxicol Environ Chem 92: 1801-1811
- 16 Stiftung Warentest (2013). Trekkingstiefel; <http://www.test.de/Trekkingstiefel-Von-Mallorca-ins-Labor-4581136-0/>
- 17 Nilsson H., Kärrman A, Westberg H, Rotander A, van Bavel B & Lindström G (2010). A time trend study of significantly elevated perfluorocarboxylate levels in humans after using fluorinated ski wax. Environ Sci Technol. 2010 44(6): 2150-5
- 18 Ökotest (2013). Ökotest Jahrbuch für 2013. Published on 19. Oktober 2012
- 19 Schlummer M, Gruber L, Fiedler D, Kizlauskas M & Müller J (2013). Detection of fluorotelomer alcohols in indoor environments and their relevance for human exposure. Environ Int. 2013 57-58:42-9
- 20 Barbarossa A, Masetti R, Gazzotti T, Zama D, Astolfi A, Veyrand B, Pession A, Pagliuca G (2013). Perfluoroalkyl substances in human milk: a first survey in Italy. Environ Int. 2013 51:27-30
- 21 Greenpeace (2011). Investigation of hazardous chemical discharges from two textile-manufacturing facilities in China http://www.greenpeace.to/greenpeace/wp-content/uploads/2011/07/Textilemanufacture_China.pdf
- 22 Greenpeace (2010). Swimming in Chemicals, Perfluorinated chemicals, alkylphenols and metals in fish from the upper, middle and lower sections of the Yangtze River, China. <http://www.greenpeace.org/international/en/publications/reports/Swimming-in-Chemicals/>
- 23 Wilhelm M, Bergmann S, Dieter HH (2010). Occurrence of perfluorinated compounds (PFCs) in drinking water of North Rhine-Westphalia, Germany and new approach to assess drinking water contamination by shorter-chained C4-C7 PFCs, Int J Hyg Environ Health. 213(3): 224-32
- 24 Greenpeace e.V. (2006). Gift im Blut? PROMINENTE ENGAGIEREN SICH FÜR DEN SCHUTZ VOR GEFÄHRLICHEN CHEMIKALIEN, in German https://www.greenpeace.de/sites/www.greenpeace.de/files/greenpeace_ergebnisse_bluttest_0.pdf
- 25 ECHA (2013). Candidate List of Substances of Very High Concern for authorization. European Chemicals Agency. http://www.echa.europa.eu/chem_data/authorisation_process/candidate_list_table_en.asp

8. Quellen

- 26 Die Stockholm Convention ist eine internationale Übereinkunft über völkerrechtlich bindende Verbots- und Beschränkungsmaßnahmen für die Produktion und den Einsatz von PFOS UNEP (2009). Adoption of amendments to Annexes A, B and C of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants under the United Nations Environment Programme (UNEP) <http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-COP-NOTIF-DN-CN524-2009.English.pdf>
- 27 EU (2006). 2006/122/EC of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 amending for the 30th time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the member states relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (perfluorooctane sulfonates). Official Journal L 372/32
- 28 NEA (2013). Flere stoffer på ver stinglista (additional substances added to the priority list), Norwegian Environment agency (NEA) <http://www.miljodirektoratet.no/no/Nyheter/Nyheter/2013/November-2013/Flere-stoffer-pa-verstinglista/> (in norwegischer Sprache)
- 29 ECHA (2013). op.cit.
- 30 EUR-Lex (2015). Proposal for a COUNCIL DECISION on the submission, on behalf of the European Union, of a proposal for the listing of additional chemicals in Annex A to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52015PC0133>
- 31 Russell MH, Waterland RL & Wong F (2015). Calculation of chemical elimination half-life from blood with an ongoing exposure source: The example of perfluorooctanoic acid (PFOA). *Chemosphere* 129: 210-216
- 32 Kwok KY, Yamazaki E, Yamashita N, Taniyasu S, Murphy MB, Horii Y, Petrick G, Kallerborn R, Kannan K, Murano M & Lam PKS (2013). Transport of Perfluoroalkyl substances (PFAS) from an arctic glacier to downstream locations: Implications for sources. *Science of the Total Environment* 447: 46-55
- 33 Wang X, Halsall C, Codling G, Xie Z, Xu B, Zhao Z, Xue Y, Ebinghaus R & Jones KC (2014). Accumulation of Perfluoroalkyl Compounds in Tibetan Mountain Snow: Temporal Patterns from 1980 to 2010. *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, 173-181
- 34 Gawor A, Shunthirasingham C, Hayward SJ, Lei YD, Gouin T, Mmerekki BT, Masamba W, Ruedert C, Castillo LE, Shoeib M, Lee SC, Harner T and Wania F (2014). Neutral polyfluoroalkyl substances in the global Atmosphere. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 16, 404
- 35 Kwok et al. (2013) op.cit.
- 36 Nilsson H, Kärrmana A, Rotander A, van Bavela B, Lindströma G, Westberga H (2013). Biotransformation of fluorotelomer compound to perfluorocarboxylates in humans. *Environment International* 51: 8-12
- 37 Plassmann MM, Denninger A, Berger U (2011). Environmental occurrence and fate of semifluorinated n-alkanes in snow and soil samples from a ski area. *Chemosphere* 85, Issue 9, (2011), 1458-1463
- 38 Schlummer et al (2013). op.cit.
- 39 Li L, Liu J, Hao X, Wang J, Hu J (2015). Fortcoming increase of total PFAS emissions in China, Poster at Fluoros 2015 International Symposium on Fluorinated Organics in the Environment, Colorado 2015
- 40 Li L, Liu J, Hao X, Wang J, Hu J (2015). op.cit.
- 41 Young CJ, Furdul VI, Franklin J, Koerner RM, Muir DCG & Mabury SA. (2007). Perfluorinated acids in Arctic snow: new evidence for atmospheric formation. *Environ Sci Technol* 2007; 41: 3455-61
- 42 Stock NL, Furdul VI, Muir DCG, Mabury SA (2007). Perfluoroalkyl contaminants in the Canadian Arctic: evidence of atmospheric transport and local contamination. *Environ Sci Technol* 41: 3529-36
- 43 Young et al (2007). op.cit.
- 44 Cai M, Yang H, Xie U, Zhao Z, Wang F, Lu Z, Sturm R, Ebinghaus R (2012). Per- and polyfluoroalkyl substances in snow, lake, surface runoff water and coastal seawater in Fildes Peninsula, King George Island, Antarctica J. *Hazard. Mater.* 209-210: 335-342
- 45 Codling G, Halsall C, Ahrens L, Del Vento S, Wiberg K, Bergknut M, Laudon H & Ebinghaus R (2014). The fate of per- and polyfluoroalkyl substances within a melting snowpack of a boreal forest. *Environmental Pollution* 191: 190-198
- 46 Codling G, Halsall C, Ahrens L, Del Vento S, Wiberg K, Bergknut M, Laudon H & Ebinghaus R (2014). The fate of per- and polyfluoroalkyl substances within a melting snowpack of a boreal forest. *Environmental Pollution* 191: 190-198
- 47 Wang X, Halsall C, Codling G, Xie, Z, Xu B, Zhao Z, Jones KC (2014). Accumulation of perfluoroalkyl compounds in Tibetan mountain snow: temporal patterns from 1980 to 2010. *Environmental Science & Technology*, 48(1): 173-81
- 48 Wang et.al (2014). op.cit.
- 49 Cai et. Al (2012). op.cit.
- 50 Wang et.al (2014). op.cit.
- 51 Vorläufersubstanzen (precursor) können gebildet werden oder sind in Produkten vorhanden. Zur Definition, "precursor" ist eine Substanz, die das Potential hat, in Perfluorcarbonsäuren mit einer Kettenlänge von C8 und länger (inklusive PFOA) oder Perfluoroalkylsulfonate mit einer Kettenlänge von C6 oder länger (PFHxS und PFOS) zu zerfallen.
- 52 Wang et.al (2014). op.cit.
- 53 Cai et. Al (2012). op.cit.
- 54 Market Research.com (2012). Global Market Review Of Performance Outdoor Apparel – Forecasts To 2018, 4th December 2012 <http://www.marketresearch.com/just-style-v3410/Global-Review-Performance-Outdoor-Apparel-7268866/>

- 55 <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/249623/umfrage/umsatz-der-outdoorbranche-in-deutschland/>
- 56 Market Research.com (2012). op.cit.
- 57 Siehe Kasten: Wissenschaftliche Studien: PFC in Schnee und Wasser abgelegener Regionen
- 58 Greenpeace website, Detox Catwalk (2015). <http://www.greenpeace.org/international/en/campaigns/detox/fashion/detox-catwalk>
- 59 Santen M (2014). Lidl commits to Detox! Budget retailers Lidl and Tchibo have also made Detox commitments. Blogpost <http://www.greenpeace.org/international/en/news/Blogs/makingwaves/lidl-detox/blog/51675/>
- 60 Aldi Detox Commitment (2015). http://www.aldi-nord.de/print/_presseinformation/ALDI_Oekologische_Produktionsstandards_Selbstverpflichtung.pdf
Aldi commits to eliminate all PFCs by 31 December 2016
- 61 Lidl Detox Commitment (2014). http://www.lidl.de/de/asset/other/Lidl_Detox-Commitment_10122014.pdf
Lidl commits to eliminate all PFCs by 1 July 2017
- 62 Tchibo Detox commitment (2014): <http://tchibo.com/cb/1053454/data/-/TchiboDETOXCommitment.pdf>
- 63 REWE Detox commitment (2014) <https://www.rewe-group.com/de/nachhaltigkeit/gruene-produkte/SITEX-Unsere-Verpflichtung-zu-sicheren-Chemikalien>
- 64 H&M Conscious Actions Sustainability Report (2012) http://sustainability.hm.com/content/dam/hm/about/documents/en/CSR/reports/Conscious%20Actions%20Sustainability%20Report%202012_en.pdf
H&M reports that “From January 2013, PFCs were banned from all our products globally. This means that all orders placed from 1 January or later have been produced without PFCs”. Also see H&M Conscious Actions Sustainability Report 2013 http://sustainability.hm.com/content/dam/hm/about/documents/en/CSR/reports/Conscious%20Actions%20Sustainability%20Report%202013_en.pdf. (S.75)
“During the year we conducted about 30,000 tests to ensure compliance with our restrictions.”
- 65 Mango Detox Solution Commitment (2012). http://www.mango.com/web/oi/servicios/company/IN/empresa/rsc/greenpeace_agreement.pdf
“Consistent with the precautionary principle and the potential intrinsic hazardousness of all PFCs, Mango commits to eliminate any PFCs in any of the products it sells by no later than 01 July 2013.”
- 66 Adidas Detox Commitment (2014). http://www.adidas-group.com/media/filer_public/2014/06/11/11062014_chemical_management_progress_at_the_adidas_group.pdf
Adidas commits to being 90% PFC free as of 15 June 2014; ii. adidas Group commits to eliminate any other PFCs in any of the products adidas produces and/or sells across our global supply -chain, being at least 99% PFC- free by no later than 31 December 2017
- 67 Puma ZDHC – the Detox Campaign (2014). <http://about.puma.com/de/nachhaltigkeit/umwelt/zdhc>
“PUMA SE commits to eliminate any other PFCs (in addition to our elimination of all “long-chain” PFCs) identified in the preceding, above, in any of the products PUMA SE produces and/or sells across our global supply-chain, by no later than 31 December 2017”
- 68 <http://www.greenpeace.org/austria/detox-catwalk/#nike>
- 69 Jack Wolfskin (2013). PFC free water repellent textiles <http://www.subsport.eu/case-stories/401-en?lang=>
- 70 Greenpeace (2015). Detox Catwalk <http://www.greenpeace.org/international/en/campaigns/detox/fashion/detox-catwalk>
- 71 IPE – Chinese Institute for Environmental Affairs; which is the only credible global chemical discharge disclosure platform
- 72 Im Detox-Commitment wird das Vorsorgeprinzip definiert:
Precautionary Principle: This means taking preventive action before waiting for conclusive scientific proof regarding cause and effect between the substance (or activity) and the damage. It is based on the assumption that some hazardous substances cannot be rendered harmless by the receiving environment (i.e. there are no ‘environmentally acceptable’/ ‘safe’ use or discharge levels) and that prevention of potentially serious or irreversible damage is required, even in the absence of full scientific certainty. The process of applying the Precautionary Principle must involve an examination of the full range of alternatives, including, where necessary, substitution through the development of sustainable alternatives where they do not already exist.

Ergänzende Quellen

- A Codling G, Halsall C, Ahrens L, Del Vento S, Wiberg K, Bergknut M, Laudon H & Ebinghaus R (2014). The fate of per- and polyfluoroalkyl substances within a melting snowpack of a boreal forest. *Environmental Pollution* 191: 190–198
- B Kirchgeorg T, Dreyer A, Gabrieli J, Kehrwald N, Sigl M, Schwikowski M, Boutron C, Gambaro A, Barbante C, Ebinghaus R (2013): Temporal variations of perfluoroalkyl substances and polybrominated diphenyl ethers in alpine snow, *Environmental Pollution* 178 (2013) 367-374
- C Codling et al. (2014). Op.cit.
- D Kwok et al. (2013). Op.cit.
- E Kirchgeorg et al. (2013) Op.cit, Die kurz-kettigen PFC in den Proben aus den Schweizer Alpen, der Hohen Tatra in der Slowakei sowie dem italienischen Appennin wurden von PFHxA dominiert. Die Konzentrationen lagen bei 0,087 ng/l, 0,120 ng/l und 0,161 ng/l.
- F Codling et al. (2014). Op. cit.
- G Kirchgeorg et al. (2013). Op.cit.
- H Furdui VI, Stock NI, Ellis D, Butt CM, Whittle DM, Crazier PW, Reiner EJ, Muir DCG, Mabury SA (2007): Spatial Distribution of Perfluoroalkyl Contaminants in Lake Trout from the Great Lakes. *Environ.Schi. Technol.* 41 (5) 1554-1559
- I Clara M, Weiss S, Sanz-Escribano D, Scharf, Scheffknecht C (2009). Perfluorinated alkylated substances in the aquatic environment: An Austrian case study, *Water Research* 43: 4760-4768
- J Langkettige perfluorierte Verbindungen sind Perfluoroalkylcarboxylate mit einer Länge von C8 und höher, einschließlich Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluoroalkylsulfonsäuren mit einer Länge von C6 und höher, einschließlich Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) und Perfluorooctylsulfonsäure (PFOS). (siehe <http://www.oecd.org/ehs/pfc>)
- K Codling et al. (2014). Op.cit
- L Kirchgeorg et al. (2013). Op.cit.
- M Codling et al (2014). Op.cit.
- N Kwok et al (2013). Op.cit.
- O Kirchgeorg et al (2013). Op.cit.
- P Codling et al (2014). Op.cit.
- Q Furdui et al (2007). Op.cit.
- R Clara et al. (2009). Op.cit



➔ Kein Geld von Industrie und Staat

Greenpeace ist international, überparteilich und völlig unabhängig von Politik, Parteien und Industrie. Mit gewaltfreien Aktionen kämpft Greenpeace für den Schutz der Lebensgrundlagen. Mehr als 590.000 Menschen in Deutschland spenden an Greenpeace und gewährleisten damit unsere tägliche Arbeit zum Schutz der Umwelt.