

Anthropogene Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS) in der Umwelt – eine „Never-Ending Story“?

Thorsten Stahl¹ (thorsten.stahl@lhl.hessen.de), Sandy Falk² (sandy.falk@lhl.hessen.de),
Hubertus Brunn³ (hubertus.brunn@lhl.hessen.de)

¹ Landesbetrieb Hessisches Landeslabor (LHL), Am Versuchsfeld 11-13, 34128 Kassel

² LHL, Glarusstr. 6, 65203 Wiesbaden

³ LHL, Schubertstr. 60, 35392 Gießen

Abstract

Als im Jahre 2006 in Deutschland erstmals öffentlich von Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS) berichtet wurde, schien es sich eher um einen „Zufallsbefund“ und um eine lokale Umweltkontamination zu handeln. Heute wissen wir, dass wir es mit einer ubiquitären Umweltbelastung mit zahlreichen „Hot-Spot-Regionen“, auch in Deutschland, zu tun haben. Mehr als 3.000 Einzelsubstanzen aus der Gruppe der PFAS sind oder waren im industriellen Einsatz. Aufgrund ihrer zahlreichen Verwendungsmöglichkeiten und teilweise hohen Produktionsmengen sind PFAS mittlerweile in Wasser, Böden, Klärschlamm, Bioabfall, Lebensmitteln pflanzlicher und tierischer Herkunft, in aquatischen und terrestrischen Lebewesen sowie in Humanmatrices wie Blut und Muttermilch nachweisbar.

1. Die Substanzklasse

Per- und Polyfluoralkylsubstanzen kommen in der belebten und unbelebten Umwelt nach dem derzeitigen Kenntnisstand nicht natürlich vor und sind demnach anthropogenen Ursprungs. Perfluoralkylsubstanzen sind organische Verbindungen, deren Wasserstoffatome vollständig durch Fluoratom substituiert sind – mit Ausnahme der Wasserstoffatome als Bestandteil funktioneller Gruppen (Abbildung 1a). Unter Polyfluoralkylsubstanzen werden organische Verbindungen verstanden, deren Wasserstoffatome teilweise, aber nicht vollständig, durch Fluoratom substituiert sind (Abbildung 1b).

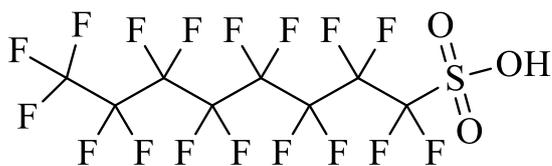


Abbildung 1a: Perfluorierte Verbindung
(Perfluorooctansulfonsäure - PFOS)

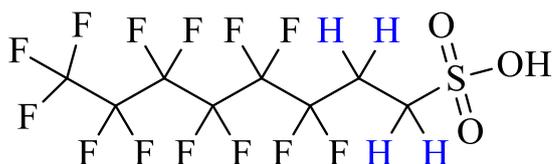


Abbildung 1b: Polyfluorierte Verbindung
(1H,1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonsäure – H4PFOS)

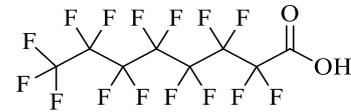
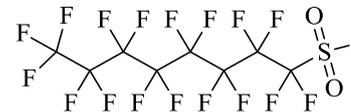
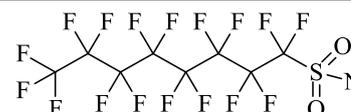
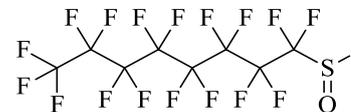
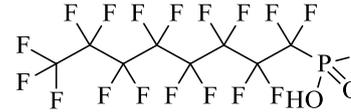
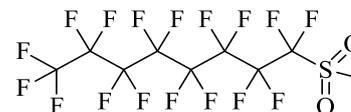
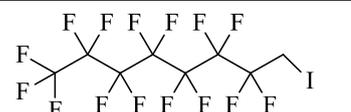
Die Perfluoralkylsubstanzen sind chemisch sehr stabil und biologisch nicht oder kaum abbaubar, was ihnen die Eigenschaft einer persistenten Substanzklasse verleiht. Darüber

hinaus können sie bioakkumulieren und unterliegen offenbar auch der Biomagnifikation. Einige Polyfluoralkylsubstanzen, als Vorläufersubstanzen oder Precursor bezeichnet, können durch verschiedene physikalisch-chemische oder biologische Prozesse zu Perfluoralkylsubstanzen transformiert werden und so die charakteristischen physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Stoffgruppe annehmen. Bis etwa zum Jahre 2014 standen die Perfluoralkylsubstanzen mit Kettenlängen von C4 bis C14 im Fokus des wissenschaftlichen und öffentlichen Interesses. Bedingt durch die Tatsache, dass in diversen Umweltmatrices zwischenzeitlich vergleichsweise hohe Konzentrationen im mg/kg bzw. mg/L-Bereich sehr kurzkettiger - z.B. Trifluoressigsäure - bzw. Vorläufersubstanzen - z.B. Polyfluoralkylphosphatester, PAPs – nachgewiesen wurden, stehen nun etwa 3.000 poly- und perfluorierte Einzelverbindungen in der Diskussion, die potentiell in der Umwelt nachgewiesen werden können. In Abhängigkeit von der jeweiligen funktionellen Gruppe lassen sich PFAS in zahlreiche verschiedene Untergruppen einteilen. Einige für die Umwelt relevante Untergruppen sind mit Beispielen in Tabelle 1 dargestellt.

2. Verwendung von PFAS

PFAS werden in der Textilindustrie zur Herstellung wasserabweisender atmungsaktiver Jacken und in der Papierindustrie zur Produktion von Schmutz, Fett und Wasser abweisenden Papieren verwendet. Darüber hinaus sind sie auch Bestandteil von Chemikalien, die zur Verpackung von Lebensmitteln wie Fast Food, zur Imprägnierung von Möbeln, Teppichen und Bekleidung einschließlich Schuhen eingesetzt werden. Weiterhin werden PFAS in Antifoggingmitteln für Glas, in Antistatika bei der Chipherstellung, als Zementzusätze, in Reinigungsmitteln, in Beschichtungen, in Isolatoren, in Kosmetika, in Farben, in Haushaltsreinigern, zur Herstellung von Feuerlöschschäumen, in Schädlingsbekämpfungsmitteln und in hydraulischen Flüssigkeiten verwendet. PFAS werden bei der Antihafbeschichtung von Pfannen und Töpfen zur Herstellung des Fluor-Kunststoffes PTFE (Polytetrafluorethylen) verwendet, der nahezu in jedem Haushalt unter dem Handelsnamen Teflon® zu finden ist. Exakte Zahlen über die Produktion und das Inverkehrbringen einzelner Verbindungen sind meist nicht erhältlich, zumal die Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD 2005) darauf hinweist, dass der Gehalt bzw. die Verwendung in Produkten oder Mixturen nicht immer gekennzeichnet ist, und somit die Importeure dieser Produkte über eventuelle Gehalte von PFAS in den Produkten nicht informiert sind.

Tabelle 1: Untergruppen der Perfluoralkylverbindungen

Untergruppe PFAS*	Abkürzung	Funktionelle Gruppe	Beispiel	Struktur	Verwendung
Perfluoralkyl-carbonsäuren	PFCA	-COOH	Perfluorooctan-säure (PFOA)		Oberflächenbehandlung
Perfluoralkyl-sulfonsäuren	PFSA	-SO ₃ H	Perfluorooctan-sulfonsäure (PFOS)		Oberflächenbehandlung
Perfluoralkyl-sulfonamide	FASA	-SO ₂ NH ₂	Perfluorooctan-sulfonamid (FOSA)		Rohmaterial für Oberflächenbehandlung und Oberflächenbeschichtungsprodukte
Perfluoralkyl-sulfinsäuren	PFSIA	-SO ₂ H	Perfluorooctan-sulfinsäure (PFOSI)		Zwischenprodukt bei Transformationsprozessen in der Umwelt
Perfluoralkyl-phosphorsäuren	PFPA	-P(=O)(OH) ₂	Perfluorooctyl-phosphorsäure (C8-PFPA)		Oberflächenbehandlung
Perfluoralkyl-sulfonylfluoride	PASF	-SO ₂ F	Perfluorooctan-sulfonylfluorid (POSF)		Hauptrohmaterial für PFOS bei der ECF und Rohmaterial für Oberflächenbehandlung und -beschichtung
Perfluoralkyliodide	PFAI	-I	Perfluorooctyliodid (PFOI)		Rohmaterial für Oberflächenbehandlung und Oberflächenbeschichtungsprodukte

* Tabelle modifiziert nach Buck et al. (2011)

3. Historie des so genannten PFAS-Umweltskandals

Obwohl PFAS seit mehr als 60 Jahren verwendet werden, wurde die breite Öffentlichkeit in Deutschland erst Mitte des Jahres 2006 durch einen so genannten „Umweltskandal“ auf diese Substanzklasse aufmerksam, als Wissenschaftler des Universitätsklinikums Bonn während eines Untersuchungsprogramms in den Flüssen Ruhr und Möhne vergleichsweise hohe Konzentrationen einiger Vertreter der Verbindungsklasse fanden (Skutlarek 2006). Bei der Suche nach den Ursachen für diese Gewässerbelastung haben die nordrhein-westfälischen Umweltbehörden zunächst aktuelle Schadensereignisse, z.B. Brände bzw. die Löschung von Bränden unter Zuhilfenahme von Feuerlöschschaum, mögliche Industrie-Altstandorte und eine Deponie, überprüft. Es konnten jedoch keine Hinweise auf mögliche PFAS-Einträge in die Gewässer gefunden werden. Hohe PFAS-Konzentrationen haben die Behörden schließlich auf der Fläche einer Weihnachtsbaumkultur sowie auf einigen weiteren landwirtschaftlich genutzten Flächen gefunden. Auch die Vorfluter kommunaler Kläranlagen, in deren Einzugsbereich diese landwirtschaftlich genutzten Flächen liegen,

waren mit PFAS belastet (Stahl et al. 2009). Bei dem zur Düngung dieser Flächen eingesetzten Material handelte es sich um eine Mischung von Abwasserschlämmen aus der Nahrungs- und Genussmittelproduktion und Gesteinsmehl. Die Herstellung und Aufbringung von Düngemitteln auf landwirtschaftlich genutzte Flächen ist grundsätzlich zulässig, wenn die Anforderungen nach der Düngemittelverordnung (DüMV 2012) erfüllt werden. Möglicherweise wurde mit PFAS belasteter, so genannter „Bodenverbesserer“, auch auf Flächen in anderen Bundesländern aufgebracht (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, 2006).

Am 12. Januar 2012 begann der Prozess um diese Umweltverschmutzung Nordrhein-Westfalens am Landgericht Paderborn. Nach Angaben des Westdeutschen Rundfunks sollten 43 Zeugen und 18 Sachverständige gehört werden, wobei die entscheidende Frage lautete, wie „belastend“ und „gefährlich“ PFAS für die unbelebte und belebte Natur sind, und ob man den einzelnen Angeklagten ein Verschulden im Sinne der Fahr-

lässigkeit oder des Vorsatzes nachweisen kann. Am 11. April 2013 wurde das Verfahren nach 55 Verhandlungstagen gegen eine Geldauflage von 440.000 Euro eingestellt. Den Verursachern konnte nicht nachgewiesen werden, dass sie von den PFAS-Verunreinigungen des aufgebracht Bodenverbessers gewusst hatten.

Mit der Einstellung des Prozesses sind jedoch die Umweltschäden und die daraus resultierenden Folgeschäden nicht behoben. Fast zeitgleich mit der Einstellung des Prozesses wurde bekannt, dass in Baden-Württemberg 400 Hektar Boden mit PFAS belastet sind. Ursache war möglicherweise ein mit PFAS-haltigen Papierschlammern versetzter Kompost, der großflächig auf die Äcker aufgebracht worden ist. Die Folgen dieser PFAS-Kontaminationen waren Grundwasserbelastungen, Stilllegung von Brunnen sowie die Einführung eines Vorrentenmonitorings im Rahmen des vorbeugenden Verbraucherschutzes. Die Sanierung von Grundwasser, Oberflächenwasser und Böden, sofern sie technisch überhaupt möglich wäre, ist nach derzeitiger Kenntnis mit einem erheblichen finanziellen Aufwand verbunden.

In diesem Kontext stellt sich die Frage, wie die bereits in der Umwelt befindlichen PFAS verteilt und verbreitet werden, welche Risiken für Mensch, Tier und Umwelt bestehen und ob es möglich ist, alle 3.000 in der Diskussion stehenden PFAS analytisch in den oben beschriebenen Matrices – zumindest halbquantitativ – nachzuweisen.

4. Eintrags- und Verteilungspfade

Die möglichen Eintrags- und Verteilungspfade von PFAS in die Umwelt und in die Nahrungsketten sind gegenwärtig noch immer nicht vollkommen aufgeklärt. Es ist aufgrund des amphiphilen Charakters zahlreicher PFAS anzunehmen, dass die überwiegende Verteilung über den Wasserweg stattfindet (Gellrich 2012, Gellrich 2013, Zareitalabad 2013). Mögliche Eintragspfade in die Umwelt sind Abwässer industrieller Prozesse als Direkteinleiter in kommunale Kläranlagen, aber auch die Kläranlagen selbst, welche die PFAS trotz einer aufwändigen Aufreinigungstechnik über mehrere Stufen nicht vollständig zurückhalten können (Zhang 2013). Darüber hinaus können auch Sickerwässer von Deponien (Ahrens 2011) und Abfallbehandlungsanlagen (Kim 2012) einen nicht unerheblichen Beitrag zu einer PFAS-Belastung wässriger Matrices leisten. Von landwirtschaftlich genutzten Flächen, die mit PFAS-kontaminiertem Wasser bewässert werden und auf denen z.B. Gemüse oder Getreide angebaut werden, können PFAS von den Pflanzen aufgenommen werden, was bereits im Rahmen verschiedener Studien gezeigt werden konnte (Stahl 2013, Krippner 2014, Krippner 2015). Eine andere Möglichkeit des „carryover“ von PFAS in Pflanzen ist die Aufnahme aus den Böden nach Aufbringung von verunreinigtem Klärschlamm, der als Düngemittel auf landwirtschaftlich genutzte Flächen aufgebracht wurde. Dienen diese Pflanzen der Erzeugung von Lebensmitteln oder als Futtermittel für Tiere, deren Fleisch als Lebensmittel oder über Fleischprodukte in den Verkehr gelangt, erreichen die PFAS den Menschen, wie

in einer Studie mit PFAS kontaminierter Maissilage an Schafen und Kühen gezeigt wurde (Kowalczyk 2012). Ferner können PFAS, die den Boden in Abhängigkeit ihrer Kettenlänge und funktionellen Gruppe mehr oder weniger schnell passieren, in das Grundwasser und über diesen Pfad schließlich in Mineral- oder Trinkwässer gelangen (Gellrich 2013), was zu einem Eintrag in Lebensmittel und die menschliche Nahrungskette führen kann.

5. Analytik

Die Analytik der PFAS wird in Forschung und Routine aufgrund ihrer meist vorhandenen Polarität größtenteils mittels LC-MS/MS durchgeführt. Flüchtige PFAS können auch mittels GC-MS(MS) analysiert werden. Im Umweltbereich existieren zwei Normen (DIN 38407-42, DIN 38414-14) zur Untersuchung wässriger Matrices sowie von Schlamm, Kompost und Boden, die jedoch lediglich die Analytik 10 perfluorierter Alkylcarbonsäuren und Alkylsulfonsäuren mit Kettenlängen zwischen C4 und C10 umfasst. Zwischenzeitlich wurde ein ISO-Normungsprojekt zur Bestimmung PFAS ins Leben gerufen, welches die Analytik von insgesamt 27 PFAS umfasst; darunter sind neben den in den beiden Normen DIN 38407-42 und DIN 38414-14 geregelten PFAS weitere perfluorierte Alkylcarbonsäuren und Alkylsulfonsäuren, fünf Sulfonamide, ein Telomeralkohol, eine Telomercarbonsäure und zwei Polyfluoralkylphosphatester aufgeführt. Die deutliche Ausweitung auf zusätzliche Substanzen im Rahmen des ISO-Projektes kann aber aus hiesiger Sicht nicht darüber hinwegtäuschen, dass für den Großteil der sich möglicherweise in der Umwelt befindlichen weiteren etwa 3.000 PFAS derzeit keine – auch keine „halbquantitativen“ – analytischen Verfahren existieren und niemand derzeit abschätzen kann, welche PFAS in welchen Konzentrationen in der Umwelt und somit letztlich in den Nahrungsketten vorhanden sind. Darüber hinaus sollte bedacht werden, dass die Quantifizierung der PFAS in der Regel mit Hilfe ¹³C-markierter interner Standards erfolgt bzw. erfolgen muss, um Signalunterdrückungen oder -verstärkungen durch Einflüsse der jeweiligen Probenmatrix bei der Probenvorbereitung und der Analyse auszugleichen. Daher wäre es im Hinblick auf die erforderliche Validität und gerichtsfeste Untersuchungsbefunde der Messergebnisse erstrebenswert, für jeden Analyten einen internen isotoopenmarkierten Standard einzusetzen. Die Anzahl der in Frage kommenden Analyten, der verschiedenen notwendigen analytischen LC-MS/MS-Messmethoden - z.B. unterschiedliche Polaritäten der Analyten, Flüchtigkeiten, funktionelle Gruppen - und der aufwendigen Quantifizierung im Hinblick auf ¹³C-markierte Standards lässt den Schluss zu, dass dies mit vertretbarem Aufwand und damit einhergehend mit vertretbaren Kosten, nicht geleistet werden kann.

Die Diskussion über die Festlegung von „Leitparametern“ ist schon älteren Ursprungs; aber nach welchen Kriterien diese ausgewählt werden soll(t)en, ist derzeit unklar. Denkbar wäre z.B. die Auswahl nach funktionellen Gruppen, nach in der Umwelt vorkommenden Konzentrationen, nach Toxizität je Substanz (die im Einzelfall bis auf wenige Ausnahmen jedoch

noch nicht bewertet wurde), oder nach Toxizitätsäquivalenten, ähnlich wie bei den Dioxinen.

Mittlerweile arbeiten Forschergruppen national sowie international - und auch das DIN - an der Entwicklung von Methoden zur Bestimmung von Summenparametern z.B. ähnlich der AOX-Methode. So zielt die EOF-Methode (Extractable Organic Fluorine, Extrahierbares Organisch gebundenes Fluor) auf die summarische Bestimmung der PFAS in Feststoffproben wie Boden oder Sedimenten ab (Yeung 2013). Mittels der AOF-Methode (Adsorbierbares Organisches Fluor) werden organische Fluorverbindungen in wässrigen Proben als Summenparameter bestimmt. Sowohl EOF als auch AOF scheinen nach dem derzeitigen Kenntnisstand Möglichkeiten zu bieten, einen Summenparameter „organisches Fluor gesamt“ zu etablieren. Es bleibt dennoch die Frage offen, wie mit den erhaltenen Werten umzugehen ist. Für den Umweltbereich¹ existieren bis auf eine Ausnahme² keine Grenz- oder Richtwerte für einzelne PFAS oder für einen Summenparameter.

6. Toxikologie

Bislang sind lediglich die beiden am häufigsten untersuchten Stoffe, nämlich Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) hinreichend toxikologisch bewertet worden (Stahl 2011). Für die anderen etwa 3.000 PFAS – vor allem für die kürzerkettigen – fehlt derzeit eine toxikologische Bewertung. In einer Stellungnahme nimmt das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR 2014) Bezug auf die Problematik kürzerkettiger PFAS:

„Für die gesundheitliche Bewertung kürzerkettiger (d.h. < 7 C-Atome) Perfluorcarbonsäuren und Perfluorsulfonsäuren liegen keine toxikologischen Beurteilungswerte vor. Die Daten zur Toxikokinetik und Toxikologie beim Menschen und bei Versuchstieren sind lückenhaft. Die vorhandenen Daten weisen auf Speziesunterschiede und zum Teil auch geschlechtsspezifische Unterschiede in der Toxikokinetik hin. In bisherigen Untersuchungen bei Versuchstieren waren die Zielorgane toxischer Wirkungen von Perfluorcarbonsäuren und Perfluorsulfonsäuren Leber, Niere und Schilddrüse. Nach dem derzeitigen wissenschaftlichen Kenntnisstand ist keine Bewertung der Perfluoralkylsäuren nach einem Gruppenansatz möglich.“

Für die Ökotoxikologie ist die Datenlage im Vergleich zu derjenigen der Humantoxizität aufgrund der Möglichkeit der Durchführung von längerfristigen Monospezies-tests an Vertretern dreier unterschiedlicher Trophiestufen - Algen, Kleinkrebse und Fische – offenbar besser. Gleichwohl ist die

Datenlage in Bezug auf die Anzahl und Konzentrationen der in der Umwelt vorkommenden PFAS bislang noch äußerst lückenhaft.

Die LAWA³ -LABO⁴ -Kleingruppe „Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für PFC⁵“ hat nach intensiver Recherche und Auswertung vorwiegend internationaler Studien eine Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser (Bundesgesundheitsblatt 2017) vorgenommen.

Für die ökotoxikologischen Bewertungen wurden durch die Kleingruppe Daten zur Wirkung auf die Gewässerlebensgemeinschaft systematisch auf Grundlage publizierter internationaler Studien - vor allem aktuelleren Datums – einschließlich Reviews zur Ökotoxizität sowie Fachdatenbanken ausgewertet. Soweit möglich und erforderlich, wurden die Daten auf ihre Validität anhand der Originalstudien geprüft. Für acht PFAS ließen sich damit Werte für eine PNEC⁶ (predicted no effect concentration) zum Schutz der Gewässerlebensgemeinschaft nach den Regeln der Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards (TGD 2011) ableiten. Für zwei weitere, PFOS und PFOA – die beiden so genannten Leitkomponenten, vgl. Tabelle 1), standen PNEC-Werte bereits aus offiziellen Risk Assessments auf europäischer bzw. internationaler Ebene zur Verfügung. Für sieben Verbindungen aus der Gruppe der PFAS ließen sich humantoxikologisch begründete Trinkwasser-Leitwerte (TWLW) analog der Trinkwasserverordnung (Tabelle 2, Spalte TWLW) ableiten. Bei sechs Verbindungen (Tabelle 2, Spalte GOW) liegt keine ausreichende humantoxikologische Bewertung vor. Daher wurde hilfsweise das vom Umweltbundesamt für die Bewertung von humantoxikologisch nur teil- oder nicht bewertbaren Verbindungen entwickelte Konzept der Gesundheitlichen Orientierungswerte (GOW) angewendet. Die Fortschreibung der vorläufigen Bewertung von PFAS im Trinkwasser wurde zwischenzeitlich auf Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission (TWK) für 13 Einzelsubstanzen veröffentlicht (Bundesgesundheitsblatt 2017):

¹ Dies gilt u.a. auch für Lebens- und Futtermittel

² In der Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung, 2012) wurde ein Grenzwert von 100 µg/kg Trockensubstanz als Summe von Perfluorooctansäure (PFOA) and Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) festgeschrieben.

³ LAWA: Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser

⁴ LABO: Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Boden

⁵ Im Bericht der Kleingruppe wird der Begriff PFC für Per- und polyfluorierte Chemikalien verwendet

⁶ Als PNEC (predicted no effect concentration) bezeichnet man die vorausgesagte Konzentration eines in der Regel umweltgefährlichen Stoffes, bis zu der sich keine Auswirkungen auf die Umwelt zeigen. Wird diese Konzentration also unterschritten, sollten sich keine negativen Effekte zeigen

Tabelle 2: Trinkwasser-Leitwerte (TW_{LW}) und Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW)^a

Lfd. Nr.	Name, Abkürzung (CAS-Nr.)	TW _{LW} [µg/L]	GOW [µg/L]
1	Perfluorbutansäure, PFBA (375-22-4)	10,0	-
2	Perfluorpentansäure, PFPeA (2706-90-3)	-	3,0
3	Perfluorhexansäure, PFHxA (307-24-4)	6,0	-
4	Perfluorheptansäure, PFHpA (375-85-9)	-	0,3
5	Perfluoroktansäure, PFOA (335-67-1)	0,1	-
6	Perfluorononansäure, PFNA (375-95-1)	0,06	-
7	Perfluordecansäure, PFDA (335-76-2)	-	0,1
8	Perfluorbutansulfonsäure, PFBS (375-73-5)	6	-
9	Perfluorhexansulfonsäure, PFHxS (355-46-4)	0,1	-
10	Perfluorheptansulfonsäure, PFHpS (375-92-8)	-	0,3
11	Perfluoroktansulfonsäure, PFOS (1763-23-1)	0,1	-
12	H4-Polyfluoroktansulfonsäure, H4PFOS (27619-97-2)	-	0,1
13	Perfluoroktansulfonamid, PFOSA (754-91-6)	-	0,1

^a Bundesgesundheitsblatt 2017

7. Fazit

Zu den PFAS zählen mehr als 3.000 Einzelverbindungen, die anthropogenen Ursprungs sind. Zahlreiche Vertreter dieser Substanzklassen können in der belebten und unbelebten Natur nachgewiesen werden. Für den Großteil der produzierten und möglicherweise in der Umwelt vorkommenden PFAS existieren weder analytische Bestimmungsmethoden noch toxikologische Bewertungen. Die aktuellen und auch älteren Nachweise einzelner Vertreter in teilweise hohen Konzentrationen im mg/kg- bzw. mg/L-Bereich, besonders in „Hot Spot-Regionen“, sprechen für Handlungsbedarf. Die Etablierung von Methoden zur Erfassung von Summenparametern könnte möglicherweise - zumindest im Hinblick auf die Quantifizierung - des gesamten organisch gebundenen Fluors ein gangbarer Weg sein. Anthropogene Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS) in der Umwelt bleiben somit eine „Never-Ending Story“!

Literatur

Ahrens L, Shoeib M, Harner T, Lee SC, Guo R, Reiner EJ: Wastewater treatment plant and landfills as sources of polyfluoroalkyl compounds to the atmosphere. *Environ Sci Technol* (2011) 45(19), 8098-8105

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 2009. Toxicological profile for perfluoroalkyls. Draft for public comment. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. May. Available at <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp200.html> (Zugriff am 17.12.2012)

Buck RC, Franklin J, Berger U, Conder JM, Cousins IT, de Voogt P, Astrup Jensen A, Kannan K, Mabury SA, van Leeuwen SPJ: Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integr Environ Assess Manag* (2011) 7(4), 513-541

Bundesgesundheitsblatt: Fortschreibung der vorläufigen Bewertung von per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) im Trinkwasser - Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission (2017), 60,

350–352; DOI 10.1007/s00103-016-2508-3, Online publiziert: 2. Januar 2017

Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR): Anlage 84-3810-02-8114187, Kurzkettige perfluorierte Verbindungen in Lebensmitteln: Zwischenbericht zur gesundheitlichen Bewertung der Untersuchungsergebnisse von kurzkettigen perfluorierten Verbindungen in Lebensmitteln, 11.12.2014

DIN 38414-14. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Teil 14: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Schlamm, Kompost und Boden - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) (S 14).

Ausgabedatum: August 2011, Beuth Verlag, Berlin

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

Ausgabedatum: März 2011, Beuth Verlag, Berlin

Düngemittelverordnung – DüMV, Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln, Düngemittelverordnung vom 5. Dezember 2012 (BGBl. I S. 2482)

Environment Canada: Long-chain (C9-C20) perfluorocarboxylic acids, their salts and their precursors.

Ecological screening assessment report (2012), pp. 75

Gellrich V, Stahl T, Knepper TP: Behavior of perfluorinated compounds in soils during leaching experiments. *Chemosphere* (2012) 87(9), 1052-1056

Gellrich V, Brunn H, Stahl T: Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in mineral water and tap water. *J Environ Sci Health, Part A* (2013) 48(2), 129-135

Hong S, Khim JS, Park J, Kim M, Kim WK, Jung J, Hyun S, Kim JG, Lee H, Choi HJ, Codling G, Giesy JP: In situ fate

- and partitioning of waterborne perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the Youngsan and Nakdong River Estuaries of South Korea. *Sci Total Environ* (2013) 445, 136-145
- Kim SK, Im JK, Kang YM, Jung SY, Kho YL, Zoh KD: Wastewater treatment plants (WWTPs)-derived national discharge loads of perfluorinated compounds (PFCs). *J Hazard Mater* (2012) 201-202, 82-91
- Kowalczyk J, Ehlers S, Fürst P, Schafft H, Lahrssen-Wiederholt M: Transfer of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from contaminated feed into milk and meat of sheep: pilot study. *Arch Environ Contam Toxicol* (2012) 63(2), 288-298
- Krippner J, Brunn H, Falk S, Georgii S, Schubert S, Stahl T: Effects of chain length and pH on the uptake and distribution of perfluoroalkyl substances in maize (*Zea mays*). *Chemosphere* (2014) 94, 85-90
- Krippner J, Falk S, Brunn H, Georgii S, Schubert S, Stahl T: Accumulation potentials of perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs) and perfluoroalkyl sulfonic acids (PFSAs) in maize (*Zea mays*). *J Agric Food Chem* (2015) 63(14), 3646-3653
- Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. Der Minister. Bericht an den Ausschuss für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landtags Nordrhein-Westfalen zur Sitzung am 23.08.2006. PFT-Belastung in NRW: Befunde und Auswirkungen, Maßnahmen und erste Schlussfolgerungen.
- Murakami M, Nishikoori H, Sakai H, Oguma K, Takada H, Takizawa S: Formation of perfluorinated surfactants from precursors by indigenous microorganisms in groundwater. *Chemosphere* (2013) 93, 140-145
- Organisation for Economic Co-Operation and Development (OECD): Results of survey on production and use of PFOS, PFAS and PFOA, related substances and products/mixtures containing these substances. OECD Environment, Health and Safety Publications. Series on Risk Management No. 19, 2005
- Skutlarek D, Exner M, Färber H: Perfluorierte Tenside (PFT) in der aquatischen Umwelt und im Trinkwasser. *UWSF – Z Umweltchem Ökotox* (2006) 18 (3), 151-154
- Stahl T, Brunn H: Aufnahme Perfluorierter Tenside (PFT) mit der Nahrung? *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* (2009), 105 (1), 6-18
- Stahl T, Mattern D, Brunn H: Toxicology of perfluorinated compounds. *Environmental Sciences Europe* (2011) 23:38, doi:10.1186/2190-4715-23-38
- Stahl T, Riebe RA, Falk S, Failing K, Brunn, H: A long-term lysimeter experiment to investigate the leaching of perfluoroalkyl substances (PFASs) and the carryover from soil to plants – Results of a pilot study. *J Agric Food Chem* (2013) 61(8), 1784-1793
- Taniyasu S, Yamashita N, Moon HB, Kwok KY, Lam PKS, Horii Y, Petrick G, Kannan K: Does wet precipitation represent local and regional atmospheric transportation by perfluorinated alkyl substances? *Environ Int* (2013) 55, 25-32
- TGD (Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC)). Technical Report - 2011-055, Guidance Document No. 27 (2011) 1-203
- Yeung LW, De Silva AO, Loi EI, Marvin CH, Taniyasu S, Yamashita N, Mabury SA, Muir DC, Lam PK: Perfluoroalkyl substances and extractable organic fluorine in surface sediments and cores from Lake Ontario. *Environ Int* (2013) 59, 389-397
- Zareitalabad P, Siemens J, Hamer M, Amelung W: Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater - A review on concentrations and distribution coefficients. *Chemosphere* (2013) 91(6), 725-732
- Zhang W, Zhang YT, Taniyasu S, Yeung LWY, Lam PKS, Wang JS, Li XH, Yamashita N, Dai JY: Distribution and fate of perfluoroalkyl substances in municipal wastewater treatment plants in economically developed areas of China. *Environ Pollut* (2013) 176, 10-17

Korrespondenzadresse

PD Dr. rer. nat. habil. Thorsten Stahl
Leiter Fachgebiet IV.3 Spezielle landwirtschaftliche Analytik
Landesbetrieb Hessisches Landeslabor (LHL)
Am Versuchsfeld 11-13
34128 Kassel
Telefon: 0561 9888 239
Fax: 0561 9888 300
E-Mail: Thorsten.Stahl@lhl.hessen.de
Internet: www.lhl.hessen.de



Blick auf die oberirdischen Teile der Großlysimeteranlage des Landesbetriebs Landwirtschaft Hessen (LLH) in Kassel