

PER- UND POLYFLUORIERTE CHEMIKALIEN

Einträge vermeiden - Umwelt schützen



Stand:
Juli 2009

Titelbild & Photos:
Fotolia.de

Herausgeber:
Umweltbundesamt
Pressestelle
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau

www.umweltbundesamt.de
E-Mail: pressestelle@uba.de



PER- UND POLYFLUORIERTE CHEMIKALIEN: EINTRÄGE VERMEIDEN - UMWELT SCHÜTZEN

Hintergrund

Perfluorierte und polyfluorierte Chemikalien (PFC) geraten immer stärker in die öffentliche Diskussion. Aufsehen erregten in Deutschland vor allem Studien der Ruhr-Universität Bochum, die zeigten, dass einige dieser Chemikalien mit dem Trinkwasser in den menschlichen Organismus aufgenommen werden und sich im Blut anreichern [1].

Die bekanntesten PFC sind die Perfluoroktansäure (PFOA) und die Perfluoroktansulfonsäure (PFOS), die fluorchemische Unternehmen schon seit über 50 Jahren herstellen. Einige PFC werden auch häufig als perfluorierte Tenside (PFT) bezeichnet. PFC finden in vielen Bereichen Anwendung, zum Beispiel in Antihaft-Beschichtungen für Pfannen, als Regenschutz bei Bekleidung, in Feuerlöschschäumen oder zur Papierveredlung.

Aber wie kommen diese Chemikalien ins Trinkwasser? Im nordrhein-westfälischen Hochsauerlandkreis setzten Landwirte einen Bodenhilfsstoff ein, der als Bioabfallgemisch deklariert, aber mit Klärschlamm kontaminiert war und sehr hohe Rückstände perfluorierter Chemikalien enthielt. Regen schwemmte die Chemikalien in umliegende Gewässer aus. Betroffen waren Zuläufe der Möhnetalsperre, die die Bevölkerung im Kreis Arnsberg mit Trinkwasser versorgt.

PFC sind jedoch nicht nur dort ein Problem. Weltweit messen Wissenschaftler diese Chemikalien in Gewässern bis hin zur Tiefsee, sowie

in Staub, in Tieren und leider auch in menschlichem Blut. Wegen ihrer Stabilität werden PFC auch in entlegenen Gegenden wie der Arktis und der Antarktis nachgewiesen. Neueren Studien zufolge kommen PFC auch in der Luft und sogar in Nahrungsmitteln vor [2,3].

Viele PFC, z. B. PFOA und PFOS sind wasserlöslich und verteilen sich über die Gewässerströmungen. Die weltweite Verbreitung, z. B. im Schnee der Arktis, warf die Frage auf, wie die Chemikalien selbst in entlegene Gebiete gelangen können. Chemiker wiesen nach, dass es eine Vielzahl von flüchtigen Vorläufersubstanzen gibt, die in der Atmosphäre vorkommen. Durch Luftströmungen werden sie global verteilt und zu den langlebigen Perfluorcarbonsäuren und Perfluoroktansulfonsäuren umgewandelt.

PFOA und PFOS bleiben – sobald sie aufgenommen werden – für mehrere Jahre im menschlichen Organismus, besonders im Blut. Die Aufnahme geschieht vor allem über die Nahrung und Luft, in Einzelfällen auch über das Trinkwasser. Da sich PFOA und PFOS in Tierversuchen als die Fortpflanzung gefährdend erwiesen haben, ist die Bevölkerung zu Recht verunsichert.

Mit diesem Hintergrundpapier möchte das Umweltbundesamt (UBA) offene Fragen zu PFC und den Risiken für Mensch und Umwelt klären, die aktuellen wissenschaftlichen Hintergründe vermitteln und vorstellen, wie sich die Belastung reduzieren lässt.

Ein wenig Chemie zum Verständnis

Unter dem Begriff PFC werden perfluorierte und polyfluorierte Chemikalien zusammengefasst. PFC kommen in der Natur nicht vor, sie werden durch den Menschen geschaffen. Chemisch gesehen bestehen PFC aus Kohlenstoffketten verschiedener Längen, bei denen die Wasserstoffatome vollständig (perfluoriert) oder teilweise (polyfluoriert) durch Fluoratome ersetzt sind (siehe auch Tabelle 1). Die Bindung zwischen Kohlenstoff und Fluor ist so stabil, dass sie sich nur unter hohem Energieaufwand löst. Deshalb sind viele PFC in der Umwelt kaum oder gar nicht abbaubar. Manche dieser Verbindungen können nur durch Hochtemperaturverbrennung zerstört und mit anschließender Abluftreinigung entsorgt werden.

Perfluorcarbonsäuren (zum Beispiel PFOA) und Perfluoroktansulfonsäuren (zum Beispiel PFOS) wurden bis 2002 überwiegend elektrochemisch erzeugt. Bei diesem so genannten ECF-Verfahren entstehen verschiedene Produkte, aus deren Gemisch die gewünschte Verbindung über mehrere Verfahrensschritte angereichert wird. Sie ist – je nach Aufwand – noch mit Rückständen anderer Fluorchemikalien verunreinigt. Das amerikanische Unternehmen 3M, der bis 2002 weltweit führende Produzent von PFC, stieg schon 2002 aus der PFOS-Produktion aus. Seither produziert das italienische Unternehmen Miteni nach eigenen Angaben den weltweit größten Anteil perfluorierter Chemikalien nach dieser Methode.

Die meisten PFC lassen sich auch nach dem Verfahren der sogenannten Telomerisation – einem speziellen chemischen Syntheseverfahren – herstellen. Beginnend mit Tetrafluorethylen (C_2F_4) wird das Molekül von einem Ende her schrittwei-

se verlängert. Mit diesem Verfahren stellen die Unternehmen vor allem fluorierte Monomere her, die zu fluorierten Polymeren weiterverarbeitet werden können. Zur Abgrenzung von den nach dem ECF-Verfahren hergestellten Verbindungen werden diese Monomere auch als Fluortelomere bezeichnet. Ein wichtiges Zwischenprodukt dieses Verfahrens sind die „Fluortelomeralkohole“ (siehe Tabelle 1).

Zu den PFC gehören auch die schon genannten Fluorpolymere. Wichtigster und bekanntester Vertreter ist Polytetrafluorethylen (PTFE), besser bekannt unter Markennamen wie Teflon®. Fluorpolymere sind fest, lassen sich gut formen und verarbeiten. Sie sind wasser-, schmutz- und fettabweisend sowie resistent gegenüber aggressiven Chemikalien und zeichnen sich zusätzlich durch eine hohe thermische Stabilität aus. Hierbei unterscheidet man zwischen Fluorpolymeren, bei denen die Einheiten alle perfluoriert sind, und fluorierten Polymeren (siehe BOX 1).

Die hier genannten Verbindungen und Produkte repräsentieren nur einen Ausschnitt der Fluorverbindungen. Die OECD listet insgesamt 853 verschiedene PFC auf, darunter 369 Stoffe, die auf Perfluorsulfonsäuren oder Perfluorcarbonsäuren zurückgehen. Im Anhang befindet sich eine Tabelle mit weiteren Infos zu einigen dieser Stoffe.

Fluorchemikalien begegnen uns täglich

Teflon®, Scotchgard®, Stainmaster® und SilverStone® sind nur fünf von vielen bekannten Markennamen, hinter denen sich PFC verbergen. Sie sind aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften sehr beliebt und finden sich daher in vielen alltäglichen Produkten wieder.

Tabelle 1: Beispiele für einige PFC und ihre chemischen Strukturen

Blau unterlegte Bereiche kennzeichnen die unterschiedlichen Längen der Fluor-Kohlenstoffketten, während grün unterlegte Bereiche verschiedene Kopfgruppen der Moleküle hervorheben

Art	Beispiel einer Verbindung	Chemische Struktur
Perfluorsulfonsäuren	Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)	
Perfluorcarbonsäuren	Perfluoroktansäure (PFOA)	
Fluortelomeralkohole	8:2 Fluortelomeralkohol (FTOH)	
Fluorpolymer	Polytetrafluorethylen (PTFE)	

Box 1: Fluorierte Polymere

Polymere sind Ketten oder verzweigte Moleküle, die aus gleichen oder gleichartigen Einheiten bestehen. Die fluorierten Polymere sind aus einem Grundgerüst ohne Fluor mit perfluorierten „Nebenarmen“ aufgebaut (Tabelle 1). Sie verleihen den Produkten die wasser- und schmutzabweisenden Eigenschaften.

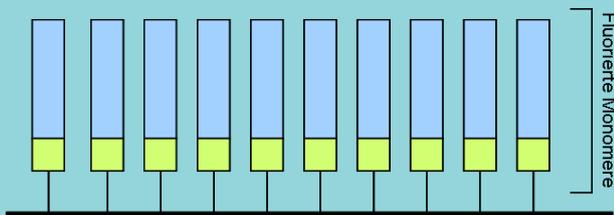


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines fluorierten Polymers

An dem Fluorpolymer PTFE zum Beispiel haftet fast nichts, weshalb es seit den 1950er-Jahren als Antihafbeschichtung in Pfannen und Töpfen eingesetzt wird. Neben der Chemikalien- und Hitzebeständigkeit hat PTFE noch weitere Eigenschaften, die es zu einem beliebten Material machen: PTFE rutscht auf PTFE ähnlich gut wie nasses Eis auf nassem Eis. Deshalb sind Dichtungen und Lager oft aus PTFE oder mit PTFE beschichtet. In der Elektrotechnik ist PTFE ein beliebter Werkstoff für Kabelummantelungen. Anwendungen finden sich auch in der Luftfahrt-, Militär- und Medizintechnik (Implantate), in der Optik (Linsen) und in der Beschichtung von Laborgeräten. Weit verbreitet und stark zunehmend ist auch die Verwendung von PTFE und anderen Fluorpolymeren als atmungsaktive Membran in Regen- und Funktionskleidung. Perfluoroktansäure (PFOA) wird als Hilfsmittel zur Herstellung von PTFE verwendet. Deshalb kann dieser Stoff in Spuren als Verunreinigung in den Endprodukten vorkommen.

Fluortelomeralkohole (FTOH) und andere Stoffe werden in großem Maßstab zu verschiedenen oberflächenaktiven Chemikalien weiterverarbeitet und sind auch als Rückstände in Polymeren enthalten. Die jährliche FTOH-Produktion wird weltweit auf 11.000 bis 14.000 Tonnen geschätzt. Aus diesen Verbindungen werden Kunstfaserbeschichtungen hergestellt, die Textilien, Papier und Bauprodukte veredeln, indem sie sie wasser-, fett- oder schmutzabweisend machen. Bei den Textilien handelt es sich vorrangig um Outdoor-, Sport-, Arbeitsschutztextilien, Sitzbezüge und Teppiche. Diese Substanzen sind außerdem in Polituren, Wachsen, Allzweckreinigern, Fensterreinigern und Imprägniersprays vorhanden und werden auch bei der Herstellung von Farben und Klebstoffen verwendet. Produzenten von Lebens-

mittelverpackungen nutzen bestimmte PFC für wasser- und fettabweisende Beschichtungen. Dieser Wachstumsmarkt hat eine große wirtschaftliche Bedeutung für die fluorchemische und weiterverarbeitende Industrie.

Wie nimmt der menschliche Organismus perfluorierte Chemikalien auf?

Die Aufnahme per- und polyfluorierter Chemikalien in den menschlichen Körper ist nicht vollständig geklärt. Fest steht: Der Mensch nimmt wasserlösliche PFC, wie PFOS und PFOA, über entsprechend belastetes Trinkwasser auf.

Auch mit belasteten Nahrungsmitteln können PFOS und PFOA aufgenommen werden. Wissenschaftler wiesen PFC in Fisch, Fleisch, Milchprodukten und Pflanzen nach, darunter auch in Getreide, das auf kontaminierten Böden gewachsen war. Für bestimmte Nahrungsmittel ist der Übergang von PFC aus fettabweisendem Papier nachgewiesen, zum Beispiel für Popcorn. Die Aufnahme von PFC aus der Verwendung antihafbeschichteter Töpfe und Pfannen schätzt das UBA als gering ein.

Über die Lunge gelangen PFC (wie Fluortelomeralkohole), die sich in der Innenraumluft oder in der Atmosphäre befinden, in den Körper. Mit PFC veredelte Textilien (Polstermöbel, Sitzbezüge oder Teppiche) können zu einer erhöhten Konzentration der Bestandteile in der Innenraumluft und auch im Hausstaub beitragen. Wissenschaftler wiesen nach, dass diese PFC im Körper und in der Atmosphäre teilweise zu beständigen perfluorierten Verbindungen (etwa PFOA) umgewandelt werden.

Ob das Tragen beschichteter oder mit Membranen ausgerüsteter Kleidungsstücke (Gore-tex®-

Regenjacken, Schuhe usw.) ebenfalls zur direkten Aufnahme von PFC in den Organismus führt, ist fraglich. Laut Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) ist nicht bekannt, dass Verbraucher real PFOA und Fluortelomeralkoholen aus Bekleidungstextilien ausgesetzt sind. Das BfR schätzt, dass die maximale Menge 20 Nanogramm – ein Nanogramm ist ein Milliardstel Gramm – pro Kilogramm Körpergewicht pro Tag beträgt. Eine kürzlich veröffentlichte Studie kommt zu dem Ergebnis, dass weniger als ein Prozent der täglichen Dosis an PFOS und PFOA durch die Haut aufgenommen werden [4]. Ähnliche Studien zur Aufnahme anderer PFC durch die Haut sind jedoch derzeit nicht vorhanden.

Perfluorierte Chemikalien im Menschen (Blut und Muttermilch)

Besonders bedenklich ist, dass Wissenschaftler per- und polyfluorierte Chemikalien auch im menschlichen Blut nachweisen. In Blutproben aus Europa, den USA und Asien finden sich PFOS Konzentrationen von 1 bis 1.600 Mikrogramm/Liter ($\mu\text{g/L}$) – ein Mikrogramm ist ein Millionstel Gramm – und PFOA Konzentrationen von $<0,5$ bis $60 \mu\text{g/L}$. Weitaus höhere Konzentrationen traten im Blut bei einzelnen Beschäftigten fluorchemischer Unternehmen in den Niederlanden und den USA auf [2]. Die im Blut der Allgemeinbevölkerung gemessenen PFOA- und PFOS-Werte (siehe

Abbildung 2) sind rund 200-mal niedriger als die im Blut von Personen, die an industriell belasteten Arbeitsplätzen beschäftigt waren.

Eine bayerische Studie weist im Blutplasma der Teilnehmenden $2,1$ bis $55 \mu\text{g/L}$ PFOS und $0,5$ bis $19,1 \mu\text{g/L}$ PFOA nach [5]. Bemerkenswerterweise stammten die Blutproben von jungen, nicht spezifisch mit diesen Substanzen belasteten Erwachsenen. Verschiedene Studien belegen, dass Männer etwas höhere PFC-Konzentrationen im Blut aufweisen als Frauen [1,5].

Untersuchungen in Arnberg ergaben bis zu acht mal höhere PFOA-Konzentrationen im Blut von Personen, die nachweislich kontaminiertes Trinkwasser konsumiert hatten (siehe Kapitel „Gewässer“) [1]. Eine Studie mit Anglern des Mönesees hat gezeigt, dass auch der Fischkonsum einen Einfluss auf den PFOS-Blutgehalt haben kann [3].

In einer Studie der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) mit Blutplasmaproben der Jahrgänge 1982 bis 2007 betrug die Konzentrationen $3,5$ bis $103 \mu\text{g/L}$ PFOS und $1,5$ bis $13 \mu\text{g/L}$ PFOA.

Die UPB soll den Umweltzustand und die Schadstoffbelastung der Menschen in Deutschland untersuchen und dokumentieren. Dort sind seit 1981 Human- und Umweltproben eingelagert.

Nachweise von PFOS und PFOA in menschlichem Blut

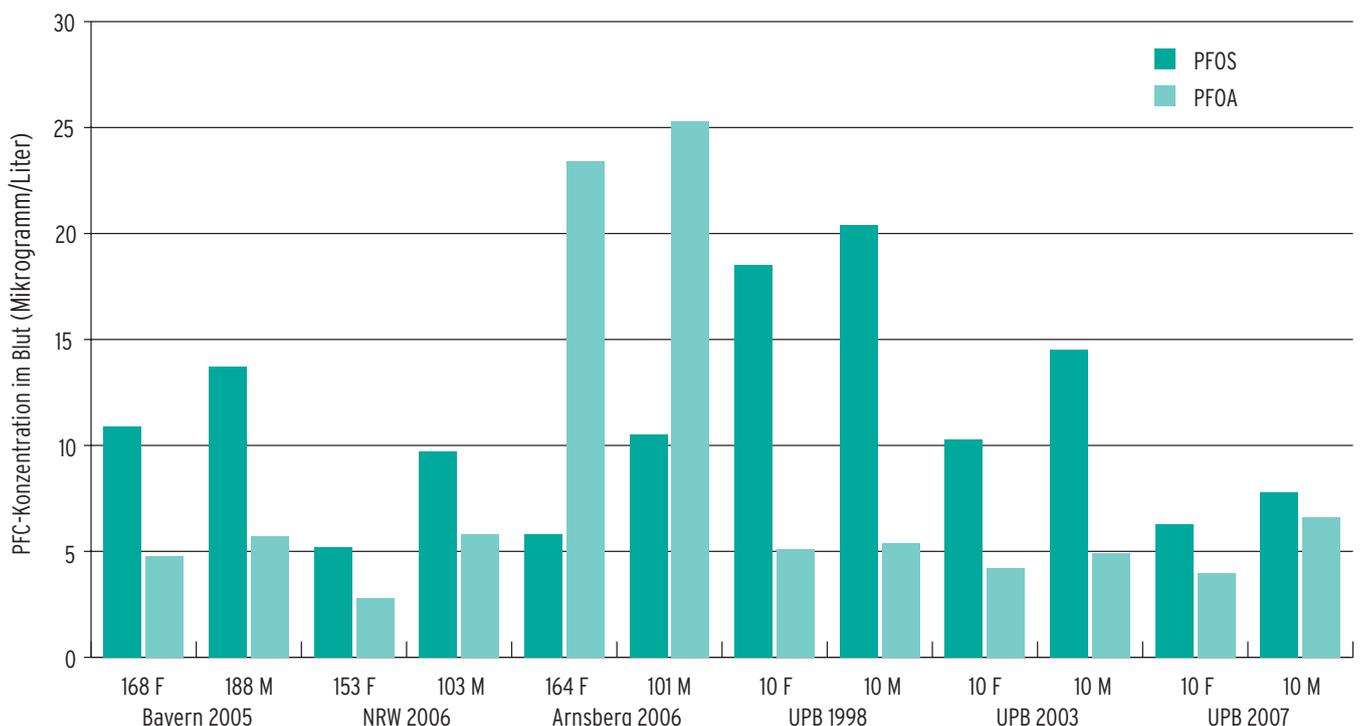


Abbildung 2: Konzentrationen von PFOS und PFOA im Blut von erwachsenen, nicht beruflich exponierten Frauen (F) und Männern (M) in Deutschland [Geometrische Mittelwerte; Mediane bei Bayern 2005]; UPB = Umweltprobenbank des Bundes.

Die Studie der Umweltprobenbank zeigt auf, dass die PFOS-Konzentrationen seit Anfang der 2000er Jahre stark rückläufig sind, während sich die Belastung von Blut mit PFOA nicht vermindert hat. Die eingelagerten Proben zeigen auch, dass die Konzentrationen von Perfluorhexansulfonsäure ansteigen. Aus den USA wird ebenfalls von einer Verdoppelung der Gehalte anderer PFC (z. B. Perfluornonylsäure) innerhalb von 5 Jahren im Blut berichtet. Dies weist darauf hin, dass die bekannten, kritischen PFC wie PFOA und PFOS zunehmend durch andere, noch weniger bekannte und weniger untersuchte PFC ersetzt werden.

In der Muttermilch sind PFOS und PFOA ebenfalls nachweisbar. Ihre Konzentrationen sind jedoch ca. 100fach geringer als im Blut. Die PFOA-Konzentrationen lagen meist unterhalb der Nachweisgrenze [1,2]. Für Säuglinge stellt dies jedoch eine nicht zu vernachlässigende Quelle von PFC dar. Die PFC-Aufnahme der Säuglinge über die Muttermilch liegt infolge der derzeit bekannten Daten unter dem von der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit im Jahr 2006 erstmals vorgeschlagenen und vom BfR seitdem vorläufig festgelegten TDI-Wert von 0,1 µg/kg Körpergewicht für PFOA und PFOS für Säuglinge (siehe Kapitel „Was macht das Umweltbundesamt“). Der TDI-Wert beschreibt die so genannte „duldbare tägliche Aufnahme“ (Tolerable Daily Intake), also die Menge, die ein Säugling jeden Tag ohne Risiko in den Körper aufnehmen darf. Auch vor diesen Erkenntnissen rät das UBA jungen Müttern, den Empfehlungen der Nationalen Stillkommission zu folgen: Danach ist ausschließliches Stillen während der ersten 4 bis 6 Lebensmonate ausdrücklich empfohlen. Stillen ermöglicht Kindern den besten Start in eine gesunde Lebenswelt und schützt optimal vor verschiedenen Gesundheitsstörungen und Krankheiten.

Sind PFC gefährlich für den Menschen?

In Tierversuchen erwiesen sich PFOS und PFOA nach kurzzeitiger Belastung über die Nahrung, die Luft und die Haut als mäßig toxisch. In Langzeitstudien mit Ratten und Mäusen fördern jedoch beide Verbindungen die Entstehung von Leber-, Bauchspeicheldrüsen- und Leydigzell-Tumoren. Die Übertragbarkeit dieser Befunde auf den Menschen ist jedoch umstritten.

PFOA und PFOS sind nicht mutagen, das heißt, sie ändern das Erbgut nicht. Keine der beiden Verbindungen reagiert selbst mit dem genetischen Material. Allenfalls indirekt, über die Aus-

lösung des so genannten „oxidativen Stresses“ vermögen sie im Rattenversuch bei hoher Dosierung das Erbgut zu schädigen. Dieser „oxidative Stress“ kann im Stoffwechsel zwar effektiv neutralisiert werden, doch Gewissheit darüber, ob dies immer rechtzeitig geschieht, gibt es nicht. Es ist bewiesen, dass der Mensch gegen die Auslösung von oxidativem Stress durch PFC wesentlich unempfindlicher ist als die Ratte.

Die fortpflanzungsgefährdenden Wirkungen von PFOS und PFOA sind im Tierversuch unbestritten. Die wirksamen Dosierungen sind aber sehr hoch. Die im menschlichen Blut gemessenen Werte liegen um mehrere Größenordnungen unter den im Tierversuch wirksamen Konzentrationen. Die Übertragbarkeit von Beobachtungen zum Verhalten von PFOA im Tierversuch auf den Menschen ist problematisch: Die bisher bei Arbeitnehmern aus der Fluorchemie beobachtete Zeit zur Ausscheidung von 50 Prozent der Chemikalie aus dem Körper (Halbwertszeit) beträgt über vier Jahre. Die Nachuntersuchung belasteter Personen aus dem Hochsauerlandkreis (siehe Box 3) scheint zu bestätigen, dass diese Halbwertszeit auch für normale Personen gilt. Ratten, Hunde und Affen scheiden PFOA dagegen innerhalb weniger Tage aus [6]. Es ist also derzeit anzunehmen, dass der Körper des Menschen diesen Stoffen wesentlich länger ausgesetzt ist. Eine aktuelle Untersuchung weist auf mögliche Einflüsse von PFOS und PFOA auf die Fruchtbarkeit von Frauen hin [7].

Nachweise in der Umwelt

Luft

Ein deutsches Wissenschaftlerteam stellte fest, dass flüchtige PFC in europäischer Luft in weitaus höheren Konzentrationen vorkommen als vor der Küste Südafrikas. Je weiter sie sich mit ihrem Forschungsschiff von Europa entfernten, desto weniger PFC wiesen sie in der Luft nach. Weltweit bestimmen Chemiker flüchtige Vorläufersubstanzen der langlebigen Perfluorcarbon- und Perfluorsulfonsäuren in der Atmosphäre. Die Konzentrationen einiger Fluortelomeralkohole und weiterer PFC in der Luft überschreiten sogar die Werte der sogenannten POPs, der persistenten organischen Schadstoffe. POPs sind besonders besorgniserregend, weil sie in der Umwelt nur sehr schwer abbaubar sind und zu den organischen Verbindungen gehören, die in den höchsten Konzentrationen in der Atmosphäre vorkommen und weltweit verteilt werden [8].

Tabelle 2: Nachweise von PFOS und PFOA in Gewässern

Probe	PFOS [ng/L]	PFOA [ng/L]	Quelle
Oberflächengewässer			
Pazifik (1.000 – 4.400 m Tiefe)	0,003 – 0,02	0,05 – 0,12	[12]
Nordatlantik, Arktik	0,01 – 0,05	0,04 – 0,1	[9]
Japan, Bucht von Tokyo	13 – 25	154 – 192	[12]
Great Lakes, USA	11 – 121	15 – 70	[13]
Resolute Lakes, Arktis	49 - 90	12 - 16	[14]
Nordsee, Elbemündung	0,03 – 7,3	0,2 – 6,8	[9]
Po, Italien	2 - 12	2 - 337	[15]
Möhne (siehe Box 2)	135 - 405	11 - 7.070	[16]
Steinbecke (siehe Box 2)	3.160 - 5.900	16.800 - 33.900	[16]
Möhne-Stausee (siehe Box 2)	17	654	[15]
Alz (siehe Box 3)	1	7.500	[17]
Grundwasser			
Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA	8.000 - 105.000	4.000 - 110.000	[18]
San Jose, Kalifornien, USA	31 - 192	0 - 22	[19]
Trinkwasser			
Washington County, Ohio, USA		6.500	DuPont 2002
NRW, diverse Wasserwerke	< 2 - 22	< 2 - 56	[16]
Japan	0,16 - 22	2,3 - 84	[20]

Kanadische Forscher bestimmten flüchtige PFC, etwa Fluortelomeralkohole (FTOH) in der arktischen Atmosphäre in Konzentrationen zwischen 2,8 und 29 pg/m³ Luft (1 Pikogramm = ein Billionstel Gramm) und zeigten, dass sie unter den dort herrschenden Bedingungen ohne menschliches Zutun zu Perfluorcarbonsäuren umgewandelt und mit Niederschlägen aus der Luft ausgewaschen werden.

Eine aktuelle Studie bestätigt eine hohe Belastung der Luft in Innenräumen: Im Vergleich zur Außenluft wurden in Häusern, Wohnungen oder Büros 30 bis 570fach höhere Konzentrationen der PFC gemessen. Die vermuteten Quellen sind Ausdünstungen etwa aus schmutzabweisenden Teppichböden oder anderen PFC-haltigen Produkten.

Gewässer (inklusive Grund- und Trinkwasser)

Die gut wasserlöslichen PFC, wie PFOS und PFOA gelangen – egal auf welchem Wege sie in die Umwelt kommen – vornehmlich ins Wasser. Diese PFC, die schon seit über 50 Jahren verwendet

werden, verbreiteten sich relativ langsam über Gewässer bis in die Tiefsee und in die Arktis. Sie werden in Ozeanen, in den meisten Flüssen und in Seen nachgewiesen. Dort, wo die Chemikalien hergestellt, verarbeitet oder verwendet werden, sind die Gewässer höher belastet (Tabelle 2). Dies trifft besonders für die Industrieländer zu. So ist etwa die Bucht von Tokyo in Japan mit bis zu 4000fach höheren Konzentrationen bestimmter PFCs belastet als das Wasser im offenen Pazifik.

Eine UBA-Studie zu Rückständen perfluorierter Chemikalien in Nord- und Ostsee weist die höchsten Konzentrationen in der Elbemündung bei Stade nach [9]. Die Studie zeigt eindrucksvoll, dass kommunale Abwässer, die hauptsächlich von Haushalten stammen, die wasserlöslichen PFC in die Elbe eintragen. Anschließend gelangen die PFC dann über die deutsche Bucht in die Nordsee und werden dort durch das Meerwasser verdünnt.

Hier liegt der Schluss nahe, dass PFC im Abwasser auch aus Verbraucherprodukten, wie Textilien, stammen.

Besonders bedenklich sind die Vorkommen von PFC im Trinkwasser. Im Hochsauerlandkreis in Nordrhein-Westfalen (NRW) war das Trinkwasser der Möhnetalsperre mit PFC verunreinigt (Hintergrund siehe BOX 2). In einer umfangreichen Studie des Landes NRW untersuchten Wissenschaftler der Ruhr Universität Bochum Blutproben der Bevölkerung des Kreises Arnsberg und aus der Region Brilon und Siegen. Die Ergebnisse zeigten deutlich, dass das Blut der Einwohner aus Arnsberg fünf- bis achtfach höher mit PFOA belastet war, als das der Nachbargemeinden Brilon und Siegen. Anders als der Kreis Arnsberg bezieht die Bevölkerung aus Brilon und Siegen ihr Trinkwasser nicht aus der Möhnetalsperre. Diese Studie beweist, dass das Trinkwasser eine Quelle für die Aufnahme der perfluorierten Chemikalien ist und sie sich im menschlichen Organismus anreichern [1].

Nicht nur die Abschwemmung von belasteten Böden wie im Hochsauerland gefährdet das Rohwasser für die Trinkwassergewinnung. PFC können auch im Boden versickern oder aus belasteten Gewässern durch Uferfiltration – also das Versickern im Randbereich von Gewässern – in das Grundwasser gelangen. Messungen in den USA im Umfeld wichtiger fluorchemischer Unternehmen bestätigen diese Hypothese.

Die PFC-Belastung des Rohwassers deutscher Trinkwasserbrunnen liegt meist im ein- bis zweistelligen ng/L-Bereich. Konzentrationen oberhalb des Vorsorgewertes der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit beim UBA sind die Ausnahme und die Folge des Eintrags von PFC aus lokalen oder temporären Belastungsschwerpunkten [10]. Laut einer Studie des bayerischen Landesamtes für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit lagen die meisten untersuchten Trinkwässer in Bayern unter dem Vorsorgewert der Trinkwasserkommission.

In keiner Probe wurde seit November 2006 der gesundheitliche Leitwert von 0,3 µg/L PFC für Erwachsene überschritten (siehe auch Kapitel „Humantoxikologische Bewertung“) [11]. Der von der Trinkwasserkommission festgelegte langfristige Vorsorgewert für PFOA in Trinkwasser beträgt 0,1 µg/L. Dieser Wert wurde in Brunnen im Umfeld des wichtigen fluorchemischen Standortes Gendorf in Bayern überschritten. Das zeigt eindeutig: Die Verunreinigung des Trinkwassers mit PFC ist also nicht nur dort ein Thema, wo Trinkwasser aus Oberflächenwasser gewonnen wird, sondern kann auch auf Punktquellen zurückgehen.

Im Hochsauerlandkreis muss das Trinkwasser durch Aktivkohlefilter von PFC gereinigt werden, um den Zielwert einzuhalten. Um wirksam zu bleiben, müssen diese teuren Filter häufig ausgetauscht und entsorgt werden – auf Kosten der Steuerzahler.

Klärschlamm und Boden

Die meisten PFC werden in Kläranlagen nicht abgebaut. Das Umweltministerium Baden-Württemberg ließ 157 Kläranlagen untersuchen, die in einem direkten Einzugsgebiet industrieller Indirekteinleiter lagen. In 47 Anlagen (30 Prozent) wurden PFC-Belastungen von >100 µg/kg Klärschlamm gemessen. Insgesamt lagen die Werte zwischen 5.136 und 102 µg/kg Klärschlamm.

Wie kommen PFC in den Klärschlamm? Die Metall-, Papier- oder Textilindustrie nutzt vielfach Produkte, die PFC enthalten. Diese gelangen mit dem Abwasser in die Kläranlage. Auch Privathaushalte kommen als Quelle in Frage, da PFC in vielen Verbraucherprodukten stecken. In der Kläranlage verbleibt ein Teil der Chemikalien im Klärschlamm, der andere Teil wird mit dem gereinigten Abwasser in Flüsse und Seen eingetragen (siehe BOX 3).

Klärschlamm wird wegen seines hohen Nährstoffgehaltes bei Einhaltung bestimmter Grenzwerte gerne in der Landwirtschaft als Dünger verwendet. So kommen PFC auch in den Boden, in das Grundwasser, können in angrenzende Oberflächengewässer abgeschwemmt oder von Pflanzen aufgenommen werden. Mit Sicherheit gelangen auf diesem Weg noch weitere Chemikalien in unsere Böden, nach denen – wie bislang nach den PFC – noch niemand gesucht hat. Klärschlamm ist daher eine potentielle Quelle künftiger, weiterer Grundwasserverunreinigungen.

Einmal mit PFC verunreinigte Böden zu sanieren ist schwierig. Die technischen und finanziellen Aufwendungen überschreiten schnell die Grenze der Verhältnismäßigkeit. Besser ist es vorzusorgen, also Verschmutzungen der Böden zu begrenzen, damit derartige schädliche Bodenveränderungen erst gar nicht eintreten können. In einigen Bundesländern, etwa Nordrhein-Westfalen und Baden-Württemberg, gelten bereits Grenzwerte für PFC in Klärschlämmen, die auf landwirtschaftlichen Flächen zur Düngung eingesetzt werden – so müssen dort 100 µg PFC/kg in der Trockenmasse Klärschlamm unterschritten sein. Bei der oben beschriebenen Studie wurde nachgewiesen, dass 30 Prozent der untersuchten

Box 2: Das Beispiel Hochsauerlandkreis und Möhnestausee

Landwirte im Hochsauerlandkreis behandelten ihre land- und forstwirtschaftlichen Kulturen mit als Bioabfallgemisch deklariertem „Dünger“, der PFC-haltigen Klärschlamm enthielt. Proben des Düngers bestätigten, dass mit dem Gemisch auch Abfälle aus der chemischen Industrie illegal entsorgt wurden. Das Gemisch sorgte teilweise für erhebliche Belastungen der Böden mit PFC. So wurden in Nordrhein-Westfalen PFC-Konzentrationen bis über 9.000 µg/kg Boden nachgewiesen.

Oberflächengewässer wie der Möhnestausee wurden durch die Ausschwemmungen der Böden in großem Maße mit PFC belastet (siehe Tabelle 2). Da der Möhnestausee der Trinkwasserversorgung dient, war auch das Trinkwasser der Region Arnsberg mit PFC kontaminiert. In der Bevölkerung der Region Arnsberg wurden insgesamt höhere PFC-Gehalte im Blut gemessen als in der Gesamtbevölkerung.



Box 3: Direkte und indirekte Quellen von PFC in der Umwelt

Direkte Quellen

PFC können bei der Herstellung und Weiterverarbeitung in die Luft oder ins Abwasser gelangen, zum Beispiel:

- ▶ bei der Produktion perfluorierter Chemikalien
- ▶ bei der Fluorpolymerproduktion bzw. Produktion fluorierter Polymere
- ▶ in der verarbeitenden Industrie, z. B. Textilveredlung, Galvanik, Papierindustrie

Indirekte Quellen

PFC können bei der Anwendung von Verbraucherprodukten oder der Entsorgung in die Luft oder ins Abwasser gelangen, zum Beispiel durch:

- ▶ Rückstände in Verbraucherprodukten
- ▶ Waschen PFC behandelter Textilien
- ▶ flüchtige perfluorierte Chemikalien aus Heimtextilien und Teppichen
- ▶ PFC in Haushaltschemikalien (z. B. Imprägniersprays)
- ▶ Abbauprodukte von Chemikalien
- ▶ Umwandlungsprozesse von Vorläufersubstanzen in langlebige Verbindungen
- ▶ Klärschlamm (bei der Entsorgung als Dünger bzw. Bodenhilfsstoff)

Unabhängig von illegalen Handlungen bieten die teilweise hohen PFC-Belastungen im Klärschlamm Anlass, auch Grenzwerte für PFCs einzuführen. Da Klärschlamm auch andere langlebige Schadstoffe enthalten kann, ist es in manchen Bundesländern verboten, Klärschlamm als Dünger in der Landwirtschaft zu verwenden.

Kläranlagen diese Grenzwerte überschritten [11]. Für die Novellierung der Klärschlammverordnung ist die bundesweite Übernahme eines Grenzwertes für Klärschlämme geplant – vor allem unter Beachtung der derzeit bekanntesten PFC-Verbindungen PFOS und PFOA. Weitere PFC sollen durch ein Monitoring-Programm überwacht werden.

Organismen

Die meisten Untersuchungen zu Rückständen in Pflanzen und Tieren gibt es für Wasserorganismen. PFOA, PFOS und weitere PFC kommen weltweit in Fischen, in den Lebern grönländischer Eisbären, in Robben, Nerzen, Füchsen und Eisvögeln der kanadischen Arktis vor (Tabelle 3).

Während für PFOS eine sehr hohe Anreicherung in Organismen nachgewiesen ist, reichert sich PFOA nach Aufnahme aus dem Wasser in Wasserorganismen wie Fischen nicht stark an. Neuere kanadische Studien mit Delfinen und arktischen Säugetieren weisen allerdings auf eine Anreicherung innerhalb der Nahrungsketten hin. Eine Bestätigung dieser Theorie steht noch aus. Seit der Verminderung der PFOS-Produktion im Jahr 2002 verzeichneten kanadische Forscher einen

Rückgang der Konzentration perfluorierter Verbindungen in der Leber arktischer Ringelrobben. Für Eisbären trifft dies aber nicht zu (Tabelle 3).

In Fischen aus der mit PFC hoch belasteten Möhne ermittelte das Landesamt für Natur-, Umwelt- und Verbraucherschutz PFC-Konzentrationen bis zu 459 µg/kg und in einer Teichanlage in Brilon/Scharfenberg bis zu 1.195 µg/kg. Das Bundesinstitut für Risikobewertung sieht im Verzehr dieser Fische keine Gesundheitsrisiken. Aus Tierexperimenten wurde abgeleitet, dass ein Mensch bis zu 0,1 µg PFOS pro kg Körpergewicht ohne gesundheitliche Risiken aufnehmen kann. Trotzdem wurde Anglern geraten, Fische aus dieser Region vorerst nicht zu konsumieren.

Das Bayerische Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL) untersuchte die PFC-Konzentration in Fischen in der Nähe des Industrieparks Gendorf. Die gemessenen Konzentrationen für PFOA lagen zwischen > 0,2 bis 15,4 µg/kg und für PFOS zwischen >0,2 und 18,9 µg/kg. Die höchsten Werte wurden dabei in Aalen gemessen. Höchstmengenregelungen für PFC in Lebensmitteln existieren bisher nicht. Untersuchungen auf den hochbelasteten Flächen

Tabelle 3: Nachweise von PFOS und PFOA in der Leber verschiedener Organismen

Probe	PFOS [ng/g]	PFOA [ng/g]	Quelle
Eisbären (1990)	454 - 1474	0,6 - 14	[21]
Eisbären (2006)	2108 - 3868	11,8 - 17,6	[21]
Robben, Arktis (2006)	8,0 - 44,1	0,96 - 1,01	[22]
Robben, Baikalsee	< 0,55 - 18	< 1,1	[23]
Aale, Europäische Flüsse	bis 498	bis 23	[24]

des Hochsauerlandes wiesen darauf hin, dass Pflanzen PFOA und PFOS – wahrscheinlich auch andere PFC – über die Wurzel aufnehmen. Ein besonders hoher Transfer vom Boden in Pflanzen wurde bei Gräsern festgestellt. In der Folge davon kann es zu einer weiteren Anreicherung in der Nahrungskette über Nutztiere kommen. Durch den Verzehr von Fleisch oder Milch kann der Mensch PFC mit der Nahrung aufnehmen.

Auch für die Region um Gendorf berichtete das LGL eine Anreicherung der PFC in Eiern und Milch. PFOA wurde in zwei von drei untersuchten Wiesengrasproben, die als Futtermittel verwendet werden, festgestellt. In den meisten untersuchten Gemüsearten wurden keine PFC nachgewiesen.

Sind PFC gefährlich für die Umwelt?

Schädliche Wirkungen perfluorierter Chemikalien auf Lebensgemeinschaften in Gewässern treten erst in Konzentrationen auf, die weit über den bisher gemessenen Konzentrationen liegen.

Gemeinsam ist allen perfluorierten Verbindungen, dass sie eine hohe Persistenz besitzen, also sehr lange in der Umwelt verbleiben. Stoffe, die gleichzeitig langlebig sind, sich in Organismen anreichern und sehr giftig sind (sogenannte PBT-Stoffe) können wegen der Kombination aus diesen Eigenschaften zu langfristigen Umweltschäden führen. Deshalb haben sich die EU-Mitgliedstaaten für PBT-Stoffe auf gemeinsame Regelungskriterien verständigt.

PFOS erfüllt die PBT-Kriterien der EU, denn neben der Persistenz (P) und der Toxizität (T) ist eine sehr hohe Anreicherung (Bioakkumulation – B) in aquatischen Organismen nachgewiesen. Auch PFOA ist persistent (P) und toxisch (T). Gemäß der EU-Kriterien liegt der Biokonzentrationsfaktor für PFOA deutlich unter dem kritischen Wert. PFOA wird deshalb in der EU nicht als PBT-Stoff bewertet.

Die Industrie setzt seit kurzem vermehrt kurzket-

tige PFC ein. Das Anreicherungspotenzial dieser Stoffe im Körper ist zwar geringer, aber sie sind ebenfalls nicht abbaubar. Kurzkettige PFC adsorbieren weniger an Partikel und zeichnen sich deshalb durch eine höhere Bodenmobilität aus. Solche Stoffe werden bereits vermehrt im Oberflächen- und Grundwasser gemessen. Welche Gefahr von diesen Stoffen für die Umwelt ausgeht, kann derzeit noch nicht abgeschätzt werden.

Rechtliche Schritte und Empfehlungen

Weil PFOS ein PBT-Stoff ist, verbietet die EU das Inverkehrbringen und die Verwendung seit dem 27. Juni 2008 [25]. Die Richtlinie ist mit der „Elften Verordnung zur Änderung chemikalienrechtlicher Verordnungen“ in nationales Recht umgesetzt worden. Solange keine alternativen Stoffe oder Techniken vorliegen, sind folgende Anwendungen aber vorerst weiter in der EU erlaubt:

- ▶ Antireflexionsbeschichtungen für fotolithografische Verfahren und fotografische Beschichtungen bei der Herstellung von Halbleitern,
- ▶ unter bestimmten Bedingungen die Verwendung als Antischleiermittel bei Verchromungen,
- ▶ Verwendung als Netzmittel in sonstigen galvanotechnischen Systemen sowie als Hydraulikflüssigkeit (Luftfahrt).

Für Bestände PFOS-haltiger Feuerlöschmittel gilt eine Aufbrauchfrist.

Darüber hinaus schlägt Schweden PFOS wegen seiner weiträumigen Verbreitung als persistenten organischen Schadstoff (POP = Persistent Organic Pollutants) vor. Die Verhandlungen sind im vollen Gange, eine Aufnahme in die Liste gilt als wahrscheinlich. Das sind die ersten Schritte für ein weltweites Verwendungsverbot.

Das UBA beurteilte 2006 gemeinsam mit der amerikanischen Umweltbehörde US-EPA im Auftrag der OECD (Organisation für wirtschaftliche

Zusammenarbeit und Entwicklung) die Gefährdung der menschlichen Gesundheit und der Umwelt durch PFOA. Das Ergebnis: Die Hauptquellen der Umweltbelastung aus der Industrie sind bekannt. Weitere Verwendungen von PFOA und ihre Vorläuferverbindungen, die zu einer Gefährdung von Mensch und Umwelt und einer weltweiten Verbreitung von PFOA führen, müssen identifiziert und quantifiziert werden. Zur Aufklärung der entscheidenden Aufnahmewege sind genaue Informationen zu Rückständen in verschiedenen Produkten, zur Kontamination des Trinkwassers und der Lebensmittel erforderlich. Trotz der Unsicherheiten fordert der Bericht die OECD-Staaten auf, Risikominderungsmaßnahmen wie freiwillige Reduzierungen der Emissionen einzuleiten.

In einem freiwilligen Projekt bewerten europäische Hersteller und Verwender die Risiken von PFOA für Mensch und Umwelt nach den Maßgaben der neuen Europäischen Chemikalienverordnung REACH. Die deutschen Bewertungsbehörden Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), BfR und UBA geben den Unternehmen Hilfestellung dabei. Der Abschlussbericht liegt der Europäischen Kommission seit April 2009 vor.

Da PFOS und PFOA als „reproduktionstoxisch Kategorie 2“ eingestuft sind, gelten beide Verbindungen unter REACH als besonders besorgniserregende Stoffe und erfüllen damit die Voraussetzung zur Aufnahme in die Liste der zulassungspflichtigen Stoffe. PFOS ist bereits ausreichend reguliert. Das Bundesministerium für Umwelt (BMU) und die deutschen Bewertungsbehörden werden PFOA für eine weitergehende Regulierung (Zulassungspflicht oder Verwendungsbeschränkungen) unter REACH vorschlagen.

2005 starteten die amerikanische Umweltbehörde EPA und acht wichtige fluorchemische Unter-

nehmen ein „Product Stewardship Programme“. Ziel dieser freiwilligen Vereinbarung ist, die Emissionen von PFOA und möglichen Vorläufer-substanzen bis 2010 auf fünf Prozent des Standes von 2000 zu reduzieren. Die Vereinbarung gilt auch für länger-kettige Perfluorcarbonsäuren und für Emissionen aus Produkten, aber leider nicht für alle Unternehmen. 2015 soll das Arbeitsprogramm zur vollständigen Reduktion der Emissionen abgeschlossen sein. Auch in Europa haben einige Unternehmen wie DuPont und 3M bereits Maßnahmen eingeführt, um die Einträge von PFOA in die Umwelt und die Rückstände in Produkten zu reduzieren.

Was tut das Umweltbundesamt?

Mit den bislang ergriffenen Maßnahmen allein lassen sich die Probleme der PFC nicht lösen. Das UBA hat deshalb eine Reihe weitergehender Maßnahmen initiiert:

Zum Schutz der menschlichen Gesundheit empfehlen das UBA und die Trinkwasserkommission (TWK) des Bundesgesundheitsministeriums beim UBA die Einhaltung eines lebenslang gesundheitlich duldbaren Trinkwasserleitwertes von 0,3 µg/L PFC. Als Vorsorgewert halten sie für Summen stark akkumulierender PFC einen Jahresmittelwert von maximal 0,1 µg/L für angemessen.

Für Deutschland leitete die Kommission Human-Biomonitoring des UBA folgende in Tabelle 4 dargestellten Referenzwerte ab [25]. Solche Referenzwerte gestatten die Beurteilung der inneren Schadstoffbelastung einzelner Personen oder Bevölkerungsgruppen verglichen mit der Grundbelastung der Allgemeinbevölkerung. Sie können als Kriterien verwendet werden, um Messwerte als „erhöht“ oder „nicht erhöht“ einzustufen. Eine umweltmedizinisch-toxikologische Bewertung einer Belastung ist anhand von Referenzwerten nicht möglich. Erste Messungen zeigen,

Tabelle 4: Referenzwerte für PFOS und PFOA der Kommission Human-Biomonitoring des UBA

PFOA	
10 µg/L	Blutplasma Frauen, Männer und Kinder < 10 Jahre
PFOS	
20 µg/L	Blutplasma Frauen
25 µg/L	Blutplasma Männer
10 µg/L	Blutplasma Kinder < 10 Jahre

dass flüchtige PFCs in Innenräumen in höheren Konzentrationen auftreten als im Freien. Noch ist kein Zusammenhang mit Heimtextilien und Teppichböden nachgewiesen; ebenso fehlen genauere Untersuchungen zur Freisetzung aus den behandelten Produkten. Das UBA empfiehlt jedoch vorsorglich, vor der Anschaffung neuer Heimtextilien und Teppichböden genau zu überlegen, ob eine wasser- und schmutzabweisende Beschichtung auf PFC-Basis wirklich nötig ist.

Zum Schutz der Umwelt schlägt das UBA rechtlich verbindliche Qualitätsstandards und Minderungsziele für Gewässer, Abwasser, Klärschlamm und Böden vor:

Für mehrere PFC prüft das UBA gemeinsam mit der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, ob Qualitätsnormen für Oberflächengewässer nach Wasserrahmenrichtlinie erforderlich sind.

Bei der Überarbeitung der Abwasserverordnung schlägt das UBA Maßnahmen zur Minimierung der Einleitung von PFC exemplarisch für die Metall- und Papierindustrie vor. Mittelfristig sollten Wasserkreisläufe, die PFC enthalten, geschlossen werden oder abwasserrelevante PFC durch alternative Verbindungen ersetzt werden.

Den zuständigen Länderbehörden empfiehlt das UBA, Gewässer und Organismen routinemäßig auf PFC zu überprüfen. Ziel der Überwachung ist der Nachweis, dass alle Nutzungen - einschließlich der Trinkwassergewinnung - möglich bleiben und Pflanzen und Tiere in den Gewässern nicht geschädigt werden.

Das UBA erarbeitet zusammen mit dem Arbeitskreis des Deutschen Instituts für Normung eine Normung der Analytik von PFC in Wasser-, Schlamm- und Bodenproben. Hiermit wird ein Qualitätsstandard bei der Messung von PFC in Proben festgelegt. Ein Normentwurf zur Analytik ausgewählter PFC liegt vor und kann höchstwahrscheinlich noch in diesem Jahr als DIN 38407 verabschiedet werden.

Die Sanierung PFC-verunreinigter Böden ist technisch aufwändig und teuer, so dass schnell die Grenze der Verhältnismäßigkeit überschritten ist. Die in Nordrhein-Westfalen und Baden-Württemberg bereits geltenden PFC-Grenzwerte in Klärschlämmen wurden in einem Drittel der untersuchten Kläranlagen überschritten. Deshalb setzt sich das UBA für die Übernahme von PFC-Grenzwerten in alle Verordnungen ein, die

die Ausbringung von Materialien auf Böden zur Düngung regeln: In die novellierte Düngemittelverordnung nahm der Gesetzgeber bereits einen Grenzwert von 100 µg/kg Trockensubstanz auf. Für Bioabfälle und vor allem für Klärschlämme wird ein ähnlicher Grenzwert einschließlich eines Monitoringprogramms zur Überwachung der Gehalte von PFC in Böden und Materialien zur Düngung diskutiert. Das UBA führte ein Forschungsprojekt durch, um Grenzwerte vorzuschlagen, die den Schutz der Umweltmedien Boden und Wasser und ihrer Lebewesen gewährleisten und darüber hinaus der Anreicherung von PFC in der Nahrungskette entgegenwirken.

PFC werden in bestimmten Feuerlöschschäumen verwendet und können im Brandfall lokal in die Umwelt, besonders in Gewässer eingetragen werden. Für bestimmte Brandklassen (Treibstoffe, Chemikalien) sind keine Löschmittel mit vergleichbarer Wirksamkeit auf dem Markt. Das UBA führt derzeit Gespräche mit dem Bundesverband technischer Brandschutz und dem Werkfeuerwehrverband zu Risiken und Nutzen poly- und perfluorierter Chemikalien in Feuerlöschmitteln. Ein wichtiges Thema dieser Treffen sind mögliche Beschränkungen der Nutzung von PFC und die Stärkung der Forschung zur Brandbekämpfung.

Das UBA appelliert außerdem an Unternehmen, die PFC-haltige Produkte herstellen und verarbeiten, ihre Verfahren weiter zu optimieren, um Einträge in die Umwelt zu mindern oder besser ganz zu verhindern. Nur dadurch kann ein Risiko von Mensch und Umwelt durch Perfluorcarbonsäuren, Perfluorsulfonsäuren und Zwischenprodukte oder Rückstände aus der Produktion so gut wie ausgeschlossen werden.

Alternativen

Die Diskussion um Alternativen zu PFC ist schwierig, denn die Eigenschaften der PFC sind bislang einmalig. Bei vielen Anwendungen ist der Nutzen offensichtlich. Mögliche Alternativen sind häufig mit einem Verlust an Komfort verbunden. In einigen Bereichen – etwa bei der Bekämpfung von Treibstoffbränden – sind PFC-haltige Produkte anderen Löschmitteln überlegen.

Der Ruf nach einem pauschalen Produktions- und Verwendungsverbot aller PFC, oder „PFT“, wie zeitweise in der öffentlichen Diskussion hörbar, lässt sich wissenschaftlich derzeit nicht unterlegen. Doch bereits jetzt sind wirtschaftlicher und gesellschaftlicher Nutzen der Verwendung

gen gegen die Gefährdungen abzuwägen – ein schwieriger Prozess.

PFOS und PFOA bestehen aus je 8 Kohlenstoffatomen. Generell gilt: Je länger die Kohlenstoffketten sind, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich Chemikalien in Organismen wiederfinden. Fluorchemische Unternehmen setzen deshalb vermehrt auf kürzerkettige fluorierte Verbindungen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen. Mensch und Tier nehmen diese anscheinend in geringerem Maße auf. Die kurzkettigen Verbindungen sind auch weniger giftig, aber trotzdem persistent. Das heißt, auch diese Verbindungen können nicht abgebaut werden. Außerdem sind die kürzeren PFC besser wasserlöslich, binden schlechter an Oberflächen, zum Beispiel Sediment und Bodenteilchen und weisen damit ein höheres Versickerungspotenzial auf. Die derzeitige Datenlage erlaubt nur eine vorläufige Schätzung der Auswirkungen solcher „Ersatzstoffe“ auf Mensch und Umwelt. Wegen der hohen Stabilität und möglichen Grund- und Trinkwasserverunreinigungen bewertet das UBA diese Chemikalien nicht als umweltverträgliche Ersatzstoffe.

Zusammenfassung

Einmal in die Umwelt entlassen, verbleiben perfluorierte Chemikalien (PFC) dort langfristig: Sie sind persistent. Besonders gut untersucht sind die Perfluorcarbonsäure PFOA und die Perfluorsulfonsäure PFOS: Sie finden sich weltweit im Blut der Bevölkerung wieder und werden nur langsam wieder aus dem Körper ausgeschieden. Im Tierversuch erweisen sich beide Chemikalien als fortpflanzungsgefährdend und das Wachstum von Tumoren fördernd.

In die Umwelt gelangen PFC durch Produktionsverfahren und als Rückstände in manchen Produkten bei der Verwendung und bei der Entsorgung. Eine wichtige Rolle bei der Verbreitung spielen auch bestimmte Vorläuferverbindungen wie die Fluortelomeralkohole. Sie werden ebenfalls bei der Produktion freigesetzt oder können sich als Rückstände in Beschichtungen verbreiten. In der Umwelt und im Körper können diese Vorläuferverbindungen zu Perfluorcarbonsäuren und Perfluorsulfonsäuren umgewandelt werden. Die häufigen Nachweise in der Umwelt, besonders im Trinkwasser und in der Nahrung, haben zu berechtigten Sorgen der Bevölkerung geführt. Konzentrationen, die auf Dauer gesundheitliche Besorgnis erregen könnten, wurden allerdings nur vereinzelt, zum Beispiel im Sauerland, erreicht. Trotzdem: Eine Entwarnung kann es erst

geben, wenn die Konzentrationen in der Umwelt und im menschlichen Blut nachweislich und dauerhaft zurückgegangen sind.

PFC sind weiterhin aufmerksam zu beobachten und zu „verfolgen“. Selbstverständlich gehört dazu von Fall zu Fall auch die Art der Verwendung perfluorierter Verbindungen und ihren Nutzen zu prüfen. Der Ruf nach einem pauschalen Verbot ist wissenschaftlich nicht begründbar.

Vor allem die Hersteller sind gefordert, die Produktion und Weiterverarbeitung umweltgerechter zu gestalten, um Mensch und Umwelt besser zu schützen. Und die Verbraucher sollten den unbestrittenen Segen fluorchemisch hergestellter Pfannen oder Gore-tex®-Regenjacken nur akzeptieren, wenn die Nutzbringer sauber produziert und frei von Rückständen sind.

Weiterführende Literatur

- [1] Hölzer, J., Midasch, O., Rauchfuss, K., Kraft, M., Reupert, R., Angerer, J., Kleeschulte, P., Marschall, N., Wilhelm, M. (). Biomonitoring of perfluorinated compounds in children and adults exposed to perfluorooctanoate-contaminated drinking water. *Environ Health Perspect* 2008; 116: 651-7
- [2] Fromme H, Tittlemier SA, Volkel W, Wilhelm M, Twardella D. Perfluorinated compounds - Exposure assessment for the general population in western countries. *Int J Hyg Environ Health* 2009; 212: 239-70
- [3] Abteilung für Hygiene, Sozial- und Umweltmedizin, Ruhr-Universität Bochum, Konzentration perfluorierter Verbindungen (PFT) im Blutplasma von Anglern am Möhnesee, November 2008
- [4] Kudo N, Bandai N, Suzuki E, Katakura M, Kawashima Y. Induction by perfluorinated fatty acids with different carbon chain length of peroxisomal beta-oxidation in the liver of rats. *Chem Biol Interact* 2000; 124: 119-32
- [5] Fromme, H., Midasch, O., Twardella, D., Angerer, J., Boehmer, S., Liebl, B. (2007); Occurrence of perfluorinated substances in an adult German population in southern Bavaria. *Int Arch Occup Environ Health* 80: 313-9
- [6] Kennedy GL, Butenhoff JL, Olsen GW, O'Conner JC, Seacat AM, Perkins RG, Biegel LB, Murphy SR. The toxicology of perfluorooctanoate. *Crit Rev Toxicol* 2004; 34: 351-384

- [7] Fei C, McLaughlin JK, Lipworth L, Olsen J. Maternal levels of perfluorinated chemicals and subfecundity. *Hum Reprod* 2009; 24 (5) 1200-5
- [8] Barber JL, Berger U, Chaemfa C, Huber S, Jahnke A, Temme C, Jones KC. Analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in air samples from Northwest Europe. *J Environ Monit* 2007; 9: 530-541
- [9] Theobald N, Hühnerfuss M, Caliebe C. Entwicklung und Validierung einer Methode zur Bestimmung von polyfluorierten organischen Substanzen im Meerwasser, Sedimenten und Biota. Untersuchungen zum Vorkommen dieser Schadstoffe in der Nord- und Ostsee. *Umweltbundesamt* 2006; FKZ 202 22 213
- [10] Lange FT, Brauch H-J. Perfluorierte Verbindungen in deutschen Rohwasserressourcen. *DVGW energie/wasser-praxis* 2008; 46-51
- [11] Brunner E. Perfluorierte Tenside. Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit. 2008
- [12] Yamashita N, Kannan K, Taniyasu S, Horii Y, Okazawa T, Petrick G, Gamo T. Analysis of perfluorinated acids at parts-per-quadrillion levels in seawater using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Environ Sci Technol* 2004; 38: 5522-28
- [13] Boulanger B, Vargo JD, Schnoor JL, Hornbuckle KC. Evaluation of perfluorooctane surfactants in a wastewater treatment system and in a commercial surface protection product. *Environ Sci Technol* 2005; 39: 5524-30
- [14] Stock NL, Furdui VI, Muir DC, Mabury SA. Perfluoroalkyl contaminants in the Canadian Arctic: evidence of atmospheric transport and local contamination. *Environ Sci Technol* 2007; 41: 3529-36
- [15] Loos R, Locoro G, Huber T, Wollgast J, Christoph EH, de JA, Manfred GB, Hanke G, Umlauf G, Zaldivar JM. Analysis of perfluorooctanoate (PFOA) and other perfluorinated compounds (PFCs) in the River Po watershed in N-Italy. *Chemosphere* 2008; 71: 306-13
- [16] Skutlarek D, Exner M, Farber H. Perfluorinated surfactants in surface and drinking waters. *Environ Sci Pollut Res Int* 2006; 13: 299-307
- [17] Bayerisches Landesamt für Umwelt. Sonderuntersuchung von 20 bayerischen Oberflächengewässern auf perfluorierte Tenside. 2006
- [18] Moody CA, Hebert GN, Strauss SH, Field JA. Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA. *J Environ Monit* 2003; 5: 341-45
- [19] Plumlee MH, Larabee J, Reinhard M. Perfluorochemicals in water reuse. *Chemosphere* 2008; 72: 1541-47
- [20] Takagi S, Adachi F, Miyano K, Koizumi Y, Tanaka H, Mimura M, Watanabe I, Tanabe S, Kannan K. Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in raw and treated tap water from Osaka, Japan. *Chemosphere* 2008; 72: 1409-12
- [21] Dietz R, Bossi R, Rigét FF, Sonne C, Born EW. Increasing Perfluoroalkyl Contaminants in East Greenland Polar Bears (*Ursus maritimus*): A New Toxic Threat to the Arctic Bears. *Environ Sci Technol* 2008; 42: 2701-7
- [22] Butt CM, Muir DC, Stirling I, Kwan M, Mabury SA. Rapid response of Arctic ringed seals to changes in perfluoroalkyl production. *Environ Sci Technol* 2007; 41: 42-49
- [23] Ishibashi H, Iwata H, Kim EY, Tao L, Kannan K, Amano M, Miyazaki N, Tanabe S, Batoev VB, Petrov EA. Contamination and Effects of Perfluorochemicals in Baikal Seal (*Pusa sibirica*). 1. Residue Level, Tissue Distribution, and Temporal Trend *Environ Sci Technol* 2008; 42: 2295-301
- [24] Slipping Away - Presence of perfluorinated chemicals in eels from 11 European countries. Greenpeace 2006
- [25] Richtlinie 2006/122/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. Dezember 2006. *Abl L* 372 2006
- [26] Umweltbundesamt. Referenzwerte für Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) im Blutplasma. Stellungnahme der Kommission Human-Biomonitoring des UBA. Bundesgesundheitsbl Gesundheitsforsch Gesundheitsschutz 2009; 52 (im Druck)

Anhang: Übersicht über die Verwendung und das Vorkommen einiger relevanter PFC in der Umwelt

PFC	Verwendung	Vorkommen in der Umwelt	Bemerkungen
Perfluorierte Sulfonsäuren (zum Beispiel PFOS)	Galvanik, AFFF Feuerlöschschäume	Weltweit in Gewässern und Organismen	Verwendung von PFOS gemäß Richtlinie 2006/122/EG seit Juni 2008 auf wenige Anwendungen beschränkt Abbauprodukt anderer Verbindungen Entwicklungstoxisch
Perfluorierte Carbonsäuren (zum Beispiel Perfluorhexansäure - PFHxA, Perfluoroktansäure - PFOA, Perfluornonansäure - PFNA)	Zwischenprodukt bei der Herstellung perfluorierter Verbindungen Potentielle Abbauprodukte fluorierter Polymere	Weltweit in Gewässern und Organismen	FTOH-Abbauprodukte Persistent, nichtflüchtig, entwicklungstoxisch
Neutrale flüchtige perfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) Fluorierte Telomeralkohole (FTOH) Fluorierte Sulfonamide (FOSA) Fluorierte Sulfonamidoethanole (FOSE)	Herstellung von Farben, fluorierten Beschichtungen, oberflächenaktive Modifikationen von Konsumprodukten, Klebstoffen Vorstufe zur Herstellung von perfluorierten Alkylsulfonaten	Atmosphäre, Innenraumluft	Verstärkte Produktion FTOH wird u.a. zum langlebigen PFOA und PFNA metabolisiert FOSE wird zu PFOS metabolisiert
Fluorpolymere, PTFE	Beschichtung von Textilien um sie regenfest und atmungsaktiv zu machen Antihaftbeschichtung von Pfannen		PFOA kann als Rückstand in PTFE enthalten sein
Fluorierte Polymere	Faser und Papieveredelung		PFOA, sowie flüchtige Vorläufersubstanzen können als Rückstände vorkommen oder bei Herstellung und Gebrauch entstehen