

Funktionalität und Umweltschutz

Lena Vierke, Christoph Schulte

Das Beispiel der Per- und Polyfluoralkylchemikalien zeigt, dass Substanzen schaden können, wenn die Entwickler nur auf die nützlichen Eigenschaften schauen und dabei Gefahren übersehen.

● Nach dem Start der Herstellung und Verwendung in den 50er-Jahren haben die Per- und Polyfluoralkylchemikalien (PFC) etwa wegen der hohen chemischen und thermischen Stabilität unseren Alltag durchdrungen. Es sind aber genau diese Eigenschaften, die zu Schäden für Umwelt und Gesundheit führen.

Verwendungen von PFC – Nutzen für die Gesellschaft

● Die Gruppe der PFC (per- und polyfluoroalkyl substances, PFAS)¹⁾ umfasst über 3000 Stoffe inklusive der Fluorpolymere und fluorierten Polymere.²⁾ Herstellungsverfahren sind die Telomerisation über Fluortelomeriodide und Fluortelomeralkohole sowie die elektrochemische Fluorierung.

Die Oberflächenaktivität von PFC ist nützlich in filmbildenden Feuerlöschschäumen und Netzmitteln in der Galvanik. Nichtpolymere PFC helfen bei der Halbleiterherstellung und der Fluorpolymerproduktion. Fluorpolymere wie Polytetrafluorethylen (PTFE) als Beschichtungen verringern den Reibungswiderstand bei bewegten Teilen wie Pumpen und Düsen oder verhindern das Anheften bei Pfannen und Töpfen. Membranen aus PTFE versorgen atmungsaktive Outdoorausrüstungen. Fluorierte Polymere, etwa polyfluorierte Acrylate, halten als Imprägnierungen oder Beschichtungen die Nutzer trocken und das Textil sauber.

In Lebensmittelverpackungen weisen sie Fett ab oder verhindern, dass Flüssigkeiten austreten.^{3–8)}

PFC in der Umwelt – Kosten für die Gesellschaft

● Über Nachweise von PFC in Mensch und Umwelt berichten Wissenschaftler seit Beginn des 21. Jahrhunderts – wobei für PFC keine natürlichen Quellen bekannt sind.^{9–11)} Vor allem die perfluorierten Carbonsäuren (PFCA) und die perfluorierten Sulfonsäuren (PFSA) mit den am meisten untersuchten Vertretern Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) sind ubiquitär bis in entlegene Regionen in allen Umweltmedien (Abbildungen 1 und 2, S. 970).¹²⁾ Die stabilen PFCA und PFSA werden mit Gewässerströmungen über weite Distanzen transportiert. Die flüchtigeren Alkohole, etwa Fluortelomeralkohole, verbreiten sich über die Luft und werden in der Umwelt wie andere Vorläufer zu den analogen Carbonsäuren oxidiert.

Einige Vertreter der PFC reichern sich in Nahrungsketten bis hin zum Menschen an. Die PFC werden weltweit im Blut der Allgemeinbevölkerung und in der Muttermilch nachgewiesen.^{13–15)} Dies ist besonders wegen der gesundheitlichen Wirkungen besorgniserregend. PFOS und PFOA gelten als reproduktionstoxisch. In den USA leitete ein wissenschaftlicher Ausschuss Hinweise ab auf Zusam-

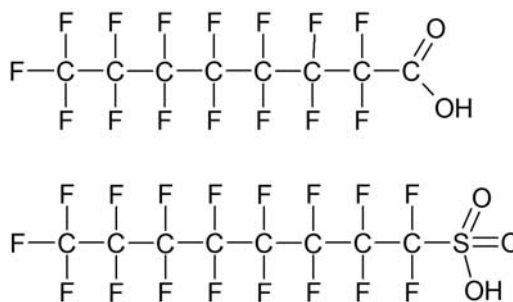


Abb. 1. Strukturen von PFOA (oben) und PFOS (unten).

menhänge (probable links) zwischen der erhöhten PFOA-Exposition der Bevölkerung durch verunreinigtes Trinkwasser und erhöhten Cholesterinwerten, Dickdarmentzündungen, Schilddrüsenerkrankungen, Hoden- und Nierenkrebs sowie Bluthochdruck in der Schwangerschaft.¹⁶⁾

Sanierungen nach PFC-Freisetzungen sind teuer. Nachdem der Flughafen Düsseldorf jahrelang PFC-haltige Löschmittel eingesetzt hatte, musste er etwa zwei Millionen Euro in den Bau von Grund-

QUERGELESEN

- » Chemikalienentwickler müssen Wirkungen auf Umwelt und Gesundheit gleichzeitig mit den technischen Einsatzmöglichkeiten berücksichtigen.
- » Per- und Polyfluoralkylchemikalien sind ein Beispiel dafür, dass bei Vernachlässigung von Nebenwirkungen langanhaltende Schäden mit hohen gesellschaftlichen Kosten entstehen.
- » Schäden durch Chemikalien lassen sich kaum sanieren, wenn sie gleichzeitig persistent sind und sich in der Umwelt verbreiten.

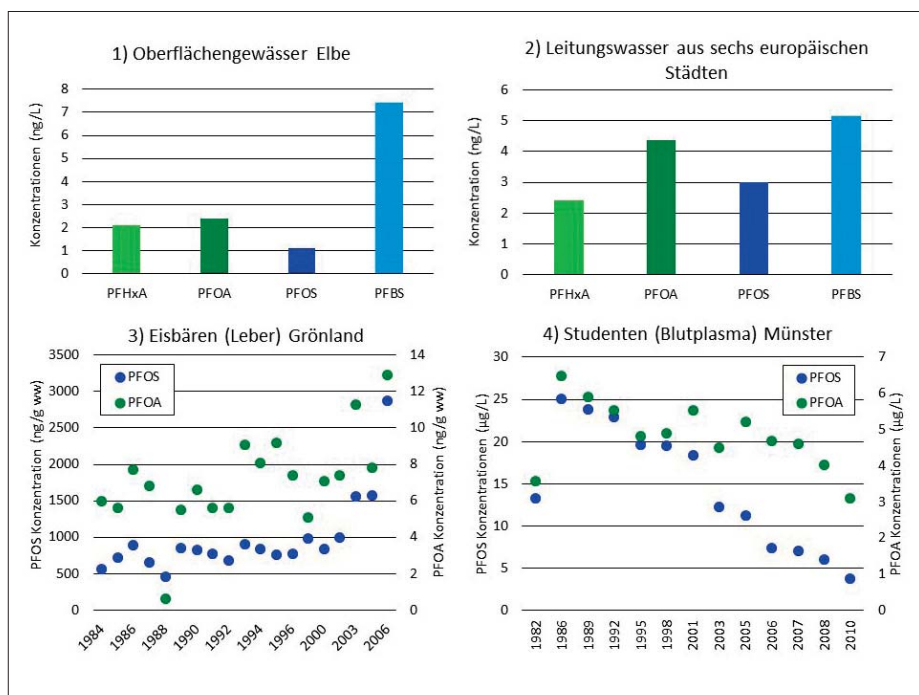


Abb. 2. Mittelwerte der Gehalte einiger PFC in 1) Oberflächengewässern,¹⁷⁾ 2) Leitungswasser,¹⁸⁾ 3) Eisbären¹⁹⁾ und 4) Menschen; Beispiele sind Perfluorhexansäure (PFHxA), Perfluoroktansäure (PFOA), Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und Perfluorbutansulfonsäure (PFBS).²⁰⁾

wassersanierungsanlagen investieren.²¹⁾ 60 Millionen Euro kostete es, Wasserwerke mit Aktivkohlefiltern auszurüsten, nachdem PFC-kontaminierter Dünger auf landwirtschaftliche Flächen gelangt war und PFC in den Ruhr-Nebenfluss Möhne ausgewaschen worden waren.²²⁾ Lassen sich die Verursacher nicht ermitteln oder haftbar machen, trägt die Gesellschaft die Sanierungskosten. Auch gesetzliche Regulierungen finanziert die Allgemeinheit.

Maßnahmen zu PFC – Schutz von Mensch und Umwelt

Weltweit sind Behörden, Regierungen und supranationale Organisationen aktiv, um die Exposition von Mensch und Umwelt mit PFC zu regeln. Die umfassendste Regelung betrifft PFOS und einige Derivate, die als persistente organische Schadstoffe (POP) gelten: Der Anhang B der Stockholm-Konvention beschränkt ihre Herstellung und Verwendung.²³⁾ In der EU sind PFOS und deren Derivate gemäß der Wasserrahmenrichtlinie (Richtlinie 2013/39/EU) außerdem

prioritäre gefährliche Stoffe wie Cadmium und Quecksilber.

Die Europäische Kommission schlägt als POP auch PFOA, deren Salze und Vorläuferverbindungen vor; deren Herstellung, Verwendung und Inverkehrbringen nach der Chemikalienverordnung Reach zu beschränken, hatten Deutschland und Norwegen im Jahr 2014 der Europäischen Chemikalienagentur Echa vorgeschlagen.⁵⁾ Deren Entscheidung – erwartet noch in diesem Jahr – würde auch importierte Erzeugnisse betreffen. Im Jahr 2013 hatte die EU PFOA als persistenten, bioakkumulierenden und toxischen (PBT) Stoff identifiziert und auf die Reach-Kandidatenliste gesetzt. Dort stehen auch PFCA mit Kettenlängen von 9 und 11 bis 14 Kohlenstoffatomen.

Zudem etablierten Behörden Leitwerte für Trinkwasser^{24,25)} und leiteten Richtwerte für das Humanbiomonitoring ab.²⁶⁾

Neben diesen Regelungen tragen auch freiwillige Maßnahmen der Unternehmen dazu bei, die Exposition von Mensch und Umwelt mit langkettigen PFC zu minimieren. Als Meilenstein gilt das PFOA-Ste-

wardship-Übereinkommen: Im Jahr 2006 vereinbarten acht Unternehmen der Fluorchemie mit der amerikanischen Umweltbehörde, ab dem Jahr 2015 PFOA und andere langkettige PFC weder in Erzeugnissen zu verwenden noch zu emittieren.²⁷⁾

Zukunft der PFC – Alternativen notwendig

Die Gesamtheit der Maßnahmen führte zu einem Umstieg von langkettigen PFC auf kurz-kettige. Als kurz-kettig gelten PFCA und PFSA mit weniger als sechs beziehungsweise sieben perfluorierten Kohlenstoffatomen sowie entsprechende Vorläufer. Die kurz-kettigen sind ebenfalls persistent und im Vergleich zu langkettigen PFC in der wässrigen Umwelt mobiler.^{28,29)} Sie werden zunehmend in Gewässern und Trinkwasser nachgewiesen (Abbildung 2).^{17,18)} Weil kurz-kettige PFC mit den üblichen Wasseraufbereitungstechniken kaum zu entfernen sind, gefährden sie Trinkwasserressourcen.³⁰⁾ Deshalb stehen kurz-kettige PFC zunehmend im Fokus regulatorischer Maßnahmen. Derzeit bewertet Deutschland kurz-kettige PFC in einer Reach-Stoffbewertung und prüft weitergehende Risikomanagementoptionen.

Die Aktivitäten, die Exposition von Mensch und Umwelt mit PFC zu mindern, begannen erst nach etwa 50 Jahren Herstellung und Verwendung. Jahrelang haben Unternehmen und Kunden von der hohen Leistungsfähigkeit der PFC profitiert. Heute zahlt die Gesellschaft die Sanierung der Schäden. Wir sehen keine Zukunft für Anwendungen, die PFC freisetzen. Viele Unternehmen haben das ebenfalls erkannt und bemühen sich um fluorfreie Alternativen, etwa in Outdoor-Textilien³¹⁾ und Löschmitteln.³²⁾ Wichtig ist, die von PFC gewohnten Funktionen zu hinterfragen und außer stofflichen Alternativen neue Techniken und Denkweisen zu berücksichtigen. Dazu kann auch ein Verzicht gehören.

Das Beispiel PFC zeigt, dass bei der Entwicklung von Molekülen neben der technischen Leistungsfähigkeit auch der Schutz von Umwelt und Gesundheit zu berücksichtigen ist. Eine Informationsbasis, um Wirkungen in der Umwelt und auf die Gesundheit abzuschätzen, bieten die mit den Registrierungen nach Reach vorzulegenden Daten. Diese sind über das Portal der Europäischen Chemikalienagentur und das Echemportal der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung, OECD, öffentlich verfügbar.³³⁾ Das Umweltbundesamt unterstützt die Entwicklung zur nachhaltigen Chemie mit Leitlinien,³⁴⁾ Hilfen, Forschungsmitteln und den Instrumenten der Reach-Verordnung. Die chemische Grundlagen- und Anwendungsforschung muss dies in die Praxis umsetzen.

Lena Vierke ist promovierte Umweltwissenschaftlerin und arbeitet mit dem Schwerpunkt PFC im Fachgebiet Chemikalien des Umweltbundesamts (UBA). Der promovierte Biologe **Christoph Schulte** leitet dieses Fachgebiet im UBA.

chemicals@uba.de, www.reach-info.de
Das deutsche Chemikaliengesetz weist dem UBA im Kontext der Reach-Verordnung die Aufgaben der Bewertungsstelle Umwelt zu. Die hier wiedergegebene Meinung muss nicht mit der Meinung des UBA übereinstimmen.

Literatur

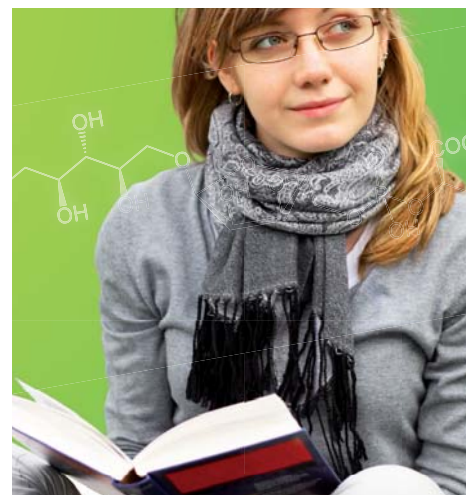
- 1) R. C. Buck, J. Franklin, U. Berger et al., *Integr. Environ. Assess. Manag.* 2011, 7, 513–541.
- 2) www.kemi.se/en/global/rapporter/2015/report-7-15-occurrence-and-use-of-highly-fluorinated-substances-and-alternatives.pdf (9.8.2016).
- 3) E. Kissa, *Fluorinated Surfactants and Repellents*, Marcel Dekker, New York 2001.
- 4) <https://fluorocouncil.com/Applications> (9.8.2016).
- 5) *European Chemicals Agency, Background document to the Opinion on the Annex XV dossier proposing restrictions on Perfluorooctanoic acid (PFOA), PFOA salts and PFOA-related substances* 2015.
- 6) K. Lacasse, W. Baumann, *Textile Chemicals – Environmental Data and Facts*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 2004.
- 7) G. Yuan, H. Peng, C. Huang, J. Hu, *Environ. Sci. Technol.* 2015, 50, 942–950.
- 8) T. Stahl, S. Falk, H. Brunn, *Nachr. Chem.* 2015, 63, 557.
- 9) C. A. Moody, J. A. Field, *Environ. Sci. Technol.* 1999, 33, 2800–2806.

- 10) J. P. Giesy, K. Kannan, P. D. Jones, *Sci. World J.* 2001, 1, 627–629.
- 11) R. Renner, *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 154A–160A.
- 12) L. Vierke, C. Staude, A. Biegel-Engler, W. Drost, C. Schulte, *Environ. Sci. Eur.* 2012, 24, 1–11.
- 13) C. Schröter-Kermani, J. Müller, H. Jüring, A. Conrad, C. Schulte, *Int. J. Hyg. Environ. Health* 2013, 216, 633–640.
- 14) L. W. Yeung, S. J. Robinson, J. Koschorreck, S. A. Mabury, *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 3865–3874.
- 15) J. P. Antignac, B. Veyrand, H. Kadar et al., *Chemosphere* 2013, 91, 802–808.
- 16) www.c8sciencepanel.org/prob_link.html (9.8.16).
- 17) Z. Zhao, Z. Xie, J. Tang et al. *Chemosphere* 2015, 129, 118–125.
- 18) S. Ullah, T. Alsberg, U. Berger, *J. Chromatogr. A* 2011, 1218, 6388–95.
- 19) R. Dietz, R. Bossi, F. F. Rigét, C. Sonne, E. W. Born, *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 2701–2707.
- 20) www.umweltprobenbank.de/de/documents/investigations/results/analytes?analytes=10261&sampling_areas=&sampling_years=&specimen_types=10001+10002+10003+10004 (9.8.16).
- 21) www.dus.com/de-de/konzern/unternehmen/verantwortung/umweltschutz/gew%C3%A4sserschutz/grundwassersanierung (9.8.16).
- 22) *Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Sachstandsbericht zu PFT-Belastungen in Nordrhein-Westfalen, 2007.*
- 23) <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx> (9.8.16).
- 24) www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/drinking-water-health-advisories-pfoa-and-pfos (9.8.16).
- 25) www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/419/dokumente/pft-im-trinkwasser.pdf (9.8.16).
- 26) www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/377/dokumente/uba_fact_sheet_hbm-i-werte_pfoa_und_pfos_im_blut.pdf (9.8.16).
- 27) www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/and-polyfluoroalkyl-substances-pfass-under-tsca (9.8.16).
- 28) L. Vierke, A. Möller, S. Klitzke, *Environ. Pollut.* 2013, 186C, 7–13.
- 29) I. T. Cousins, R. Vestergren, Z. Wang, M. Scheringer, M. S. McLachlan, *Environment International* 2016, 94, 331–340.
- 30) C. Eschauzier, E. Beerendonk, P. Scholte-Veenendaal, P. De Voogt, *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 1708–1715.
- 31) www.greenpeace.org/international/Global/international/publications/detox/2016/Leaving-Traces.pdf (9.8.16).
- 32) www.umweltbundesamt.de/publikationen/ratgeber-fluorhaltige-schaumloesemittel (9.8.16).
- 33) <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals> (9.8.16).
- 34) www.umweltbundesamt.de/publikationen/leitfaden-nachhaltige-chemie (9.8.16).



Unser Netzwerk unterstützt Sie bei der Rekrutierung

- ▶ spezifischer Online-Stellenmarkt
- ▶ Stellenmarkt der Nachrichten aus der Chemie, wichtigste deutschsprachige Fachzeitschrift der Chemie
- ▶ Bewerberdatenbank
- ▶ Jobbörsen & Vortragsveranstaltungen



Von Chemikern für Chemiker!
www.gdch.de/karriere

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V. (GDCh) ist die größte wissenschaftliche Gesellschaft Kontinentaleuropas. 145 Jahre Erfahrung und die weltweite Vernetzung zu Industrie und Wissenschaft machen uns zum Global Player mit Tradition. Wir sind überall dort aktiv, wo sich Menschen mit Chemie beschäftigen.

GDCh
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER