

Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen (PFAS) in der Umwelt Infoblatt

Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen (PFAS) umfassen eine Gruppe von mehr als 4700 Industriechemikalien, die in zahlreichen Industrieprozessen und Verbraucherprodukten eingesetzt werden, so zum Beispiel in Beschichtungen und Löschmitteln. In der Umwelt sind die Stoffe sehr stabil und werden in Lebewesen und der Umwelt fast überall nachgewiesen. Dies ist besorgniserregend, weil sich PFAS in Wildtieren und Menschen anreichern können und oft toxisch sind. Am bekanntesten sind die langkettigen Verbindungen Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) (Abb.1). Die Verwendung von PFOS ist seit 2006 stark eingeschränkt (siehe unten), PFOA ist seit Juni 2020 ebenfalls weitgehend verboten. Die Stoffe wurden jedoch in vielen Anwendungen durch andere kurzkettige und polymere PFAS ersetzt, über deren Verhalten weniger bekannt ist.

Struktur und Verwendung

PFAS sind organische Verbindungen aus Kohlenstoffketten verschiedener Länge, bei denen die Wasserstoffatome vollständig (perfluoriert) oder teilweise (polyfluoriert) durch Fluoratome ersetzt sind. PFAS sind fett-, wasser- und schmutzabweisend, ausserdem temperatur- und chemikalienbeständig und wirken als Tenside. Durch diese einzigartigen Eigenschaften finden die Stoffe Anwendung in schützenden Beschichtungen von Polstermöbeln, Outdoorbekleidung und Lebensmittelverpackungen, Antihafbeschichtungen von Pfannen, Imprägniersprays, Skiwachsen und Feuerlöschschäumen.

Eintrag und Verhalten

PFAS können bei ihrer Herstellung und Verwendung oder bei der Entsorgung von Abfall und Abwasser in die Umwelt eingebracht werden. Wichtige Quellen sind die Produktionsorte der fluorierten Polymere sowie ihre Anwendung in Feuerlöschschäumen. Auch Konsumgüter wie Textilien, Möbel, Polier- und Reinigungsmittel und Verpackungen dienen als Quellen. Alle PFAS sind sehr persistent und werden in der Umwelt kaum abgebaut. Während langkettige PFAS an Böden und Sedimente sorbieren und sich in Organismen anreichern können, sind kurzkettige PFAS gut wasserlöslich und sehr mobil. Daher haben sie ein hohes Kontaminationspotential für Lebensmittel, Oberflächen- und Grundwasser und Trinkwasserquellen. Manche PFAS sind so flüchtig, dass sie über weite Entfernungen transportiert werden und sich so auch in abgelegenen und unberührten Gebieten wie der Arktis anreichern.

Vorkommen in der Umwelt

In Europa wurden PFAS in Grundwasser, Gewässern und Organismen, Boden und Luft nachgewiesen [1, 2]. Besonders verschmutzt sind Gebiete rund um industrielle Produktionsanlagen, Flughäfen, Militärbasen und Feuerwehrrübungsplätze, an denen PFAS-haltige Löschschäume eingesetzt wurden [3, 4]. Im Grundwasser der Schweiz wurde 2007/2008 das Auftreten von 11 PFAS im Rahmen einer Pilotstudie der nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA gemessen [5].

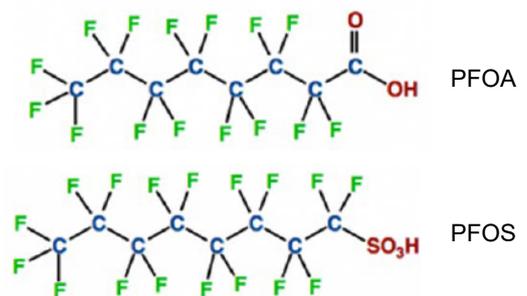


Abb. 1: Fluorierte Alkylverbindungen werden häufig in Löschschäumen eingesetzt. Auch wenn der Einsatz von Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und Perfluoroktansäure (PFOA), den bekanntesten Vertretern, inzwischen weitgehend verboten ist, werden diese Stoffe immer noch regelmässig in der Umwelt nachgewiesen.

An 21 der 49 beprobten Messstellen wurde mindestens einer der Stoffe nachgewiesen, meist in geringen Konzentrationen: Mit Ausnahme einer Messstelle lag die Summenkonzentration unter 100 ng/l, an gut der Hälfte der Messstellen unter 10 ng/l. Für 2020 ist eine neue Messkampagne geplant..

Der Bund erfasst derzeit das Vorkommen von PFAS in der Schweiz und wird auch Empfehlungen zur Sanierung an belasteten Standorten geben. Erste Ergebnisse von Messkampagnen in 5 Kantonen an belasteten Standorten haben gezeigt, dass die Konzentrationen in Oberflächen- und Grundwasser in 16% bzw. 4% der Proben über dem Grenzwert der Trinkwasserverordnung (TBDV) für PFOS von 300 ng/L lagen (Altlasten-Symposium 2019). PFAS werden weltweit regelmässig in Wasserorganismen nachgewiesen [6]. Besonders PFOS und andere langkettige PFAS reichern sich dabei über Biomagnifikation in höheren Organismen der Nahrungskette an.

Die bereits überwachten und regulierten langkettigen PFAS (s.u., hauptsächlich perfluorierte Säuren) sind nur für einen Teil der PFAS-Belastung in Mensch, Tier und Umwelt verantwortlich. Oft wurden diese Stoffe durch andere kurzkettige und polymere PFAS ersetzt, die ebenfalls in die Umwelt gelangen und in Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser nachgewiesen werden [7,8]. Sie reichern sich auch in (essbaren) Pflanzen an, was zu einer höheren Aufnahme über die Nahrung führen kann [9]. In europäischen Oberflächengewässern werden immer mehr neuartige PFAS nachgewiesen [10].

Toxizität

Viele PFAS gelten als toxisch, dabei reichern sich langkettige PFAS in Menschen, Tieren, Sedimenten und Böden an, kurzkettige PFAS in Luft und Wasser. Die Toxizität der Stoffe wurde hauptsächlich für die PFAS-Säuren Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) und Perfluorooctansäure (PFOA) untersucht. Die Stoffe haben vielfältige Effekte: So wirken sie auf das Hormonsystem und die Entwicklung, beeinflussen das Immunsystem und erhöhen das Risiko für einige Krebsarten. Die Toxizität in aquatischen Ökosystemen wurde in mehreren Übersichtsartikeln zusammengefasst [11-13]. Die Stoffe beeinträchtigen die Integrität von Zellmembranen und verursachen oxidativen Stress. Die Wirkung mehrerer Einzelstoffe kann sich beeinflussen, und die Anwesenheit von anderen natürlichen und chemischen Stressfaktoren kann die Toxizität der PFAS verstärken.

2018 bewertete die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) die Toxizität der besonders gefährlichen PFAS-Säuren Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) und Perfluorooctansäure (PFOA) neu, was zu deutlich niedrigeren unbedenklichen Grenzwerten für den Menschen (TWI = tolerierbare wöchentliche Aufnahme) führte: sie liegen aktuell bei 6 ng pro kg Körpergewicht und Woche für PFOA und 13 ng für PFOS [14]. Die Experten kamen zu dem Schluss, dass

ein beträchtlicher Anteil der europäischen Bevölkerung den TWI aufgrund der Aufnahme von PFAS aus Lebensmitteln und Trinkwasser voraussichtlich überschreiten wird.

Regulation

Bisher werden hauptsächlich PFOS und PFOA und deren Vorläufer reguliert. PFOS ist im Anhang B des Stockholmer Übereinkommens über persistente organische Schadstoffe enthalten, PFOA im Anhang A. Seit 2006 sind die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung von PFOS stark eingeschränkt. Per 1. Juni 2020 wurden ausserdem die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung von PFOA eingeschränkt. Eine Reihe weiterer PFAS stehen auf der REACH-Liste der besonders besorgniserregenden Stoffe, darunter GenX (ein kurzkettiger PFOA-Ersatz). Mehrere PFAS sollen in der EU in den kommenden Jahren bewertet werden.

Die EU-Wasserrahmenrichtlinie listet PFOS und ihre Derivate als prioritäre Stoffe mit einem chronischen Umweltqualitätsstandard (AA-EQS) von 0,65 ng/L in Flüssen und Seen und 0,13 ng/L in Meerwasser. Die Stoffe müssen also in Gewässern regelmässig überwacht werden. 2013 in Nordeuropa entnommenen Proben übertrafen diesen EQS in 27 % der Flussgebiete und 94 % des Meerwassers [15]. Einige Länder haben nationale Grenzwerte für Wasser und Boden (Dänemark, Deutschland, die Niederlande und Schweden), für Textilien (Norwegen) und für Materialien mit Lebensmittelkontakt (Dänemark). In mehreren EU-Mitgliedstaaten gelten Trinkwassergrenzwerte für bestimmte PFAS und für Gruppen von PFAS. Für PFOS in Fisch legt die Wasserrahmenrichtlinie einen Grenzwert von 9.1 µg/kg Feuchtgewicht fest, um die Gesundheit von Menschen und räuberischen Wildtieren vor einer indirekten Toxizität zu schützen.

Im Juni 2019 kündigte Dänemark ein Verbot von PFAS-behandelten Materialien mit Lebensmittelkontakt an, das 2020 in Kraft treten soll. Der Internationale Skiverband hat beschlossen, die Anwendung von PFAS in Skiwachsen in Wettbewerben ab der Saison 2020/2021 zu verbieten.

Ausblick

Die ungeheure Anzahl von bekannten PFAS macht die Risikobewertung von Einzelstoffen und die dazugehörige Umweltüberwachung sehr aufwändig. Daher werden alternative Ansätze wie die Regulierung von PFAS als Klasse oder als Untergruppen auf der Grundlage von Toxizität oder chemischen Ähnlichkeiten untersucht. Die Europäische Kommission hat 2018 in ihrer Neufassung der EU-Trinkwasserrichtlinie einen Grenzwert von 0,1 µg/L für 16 einzelne PFAS vorgeschlagen. Zusätzlich wird ein "Gruppengrenzwert" für PFAS von 0,5 µg/L geprüft. Im Juni 2019 forderte der Europäische Ministerrat einen Aktionsplan zur Beseitigung aller nicht relevanten Anwendungen von PFAS.

Literatur

- [1] Houde, M., Martin, J.W., Letcher, R.J., Solomon, K.R., Muir, D.C. (2006) Biological Monitoring of Polyfluoroalkyl Substances: A Review, *Environmental Science & Technology* 40, 3463-3473.
- [2] Valsecchi, S., Rusconi, M., Polesello, S. (2013) Determination of perfluorinated compounds in aquatic organisms: a review, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405, 143-157
- [3] Hu, X.C., Andrews, D.Q., Lindstrom, A.B., Bruton, T.A., Schaider, L.A., Grandjean, P., Lohmann, R., Carignan, C.C., Blum, A., Balan, S.A., Higgins, C.P., Sunderland, E.M. (2016) Detection of Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) in U.S. Drinking Water Linked to Industrial Sites, Military Fire Training Areas, and Wastewater Treatment Plants, *Environmental Science & Technology Letters* 3, 344-350
- [4] IPEN, 2018, Fluorine-free firefighting foams (3F) viable alternatives to fluorinated aqueous film-forming foams (AFFF), Independent Expert Panel Convened by IPEN Stockholm Convention POPRC-14 Rome.
- [5] Reinhard, M., Tremp, J., Zoller, O., Rupp, H., Hoehn, E. (2010) Perfluorierte Chemikalien im Grundwasser. Grundlagen und Pilotstudie Schweiz. *Gwa*, 11, 967-978
- [6] Houde, M., De Silva, A.O., Muir, D.C.G., Letcher, R.J., 2011. Monitoring of perfluorinated compounds in aquatic biota: an updated review. *Environ. Sci. Technol.* 45 (19),7962–7973.
- [7] Gebbink, W.A., van Asseldonk, L., van Leeuwen, S.P.J. (2017) Presence of Emerging Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in River and Drinking Water near a Fluorochemical Production Plant in the Netherlands, *Environmental Science & Technology* 51, 11057-11065
- [8] Sun, M., Arevalo, E., Strynar, M., Lindstrom, A., Richardson, M., Kearns, B., Pickett, A., Smith, C., Knappe, D.R.U. (2016) Legacy and Emerging Perfluoroalkyl Substances Are Important Drinking Water Contaminants in the Cape Fear River Watershed of North Carolina, *Environmental Science & Technology Letters* 3, 415-419
- [9] Ghisi, R., Vameralia, T., Manzetti, S. (2019) Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review, *Environmental Research* 169, 326-341
- [10] Xiao, F. (2017) Emerging poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review of current literature, *Water Research* 124, 482-495
- [11] Giesy, J.P., Naile, J.E., Khim, J.S., Jones, K.C., Newsted, J.L (2010) Aquatic toxicology of perfluorinated chemicals. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 202, 1–52
- [12] Ding G, Peijnenburg WJGM. 2013. Physicochemical properties and aquatic toxicity of poly- and perfluorinated compounds. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43, 598–678
- [13] Ahrens, L. und Bundschuh, M. (2014) Fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 33, 1921–1929
- [14] EFSA, 2018, Risk to human health related to the presence of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid in food, <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/5194>
- [15] Nguyen, M. A., Wiberg, K., Ribeli, E., Josefsson, S. Futter, M., Gustavsson, J., Ahrens, L. (2017) Spatial distribution and source tracing of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in surface water in Northern Europe, *Environmental Pollution* 220, 1438-1446

Ansprechperson

Dr. Anke Schäfer, tel +58 765 5436, anke.schaefer@oekotoxzentrum.ch

Juli 2020