

# PFC – Anthropogen, ubiquitär und persistent

## Nachweis von PFC in Trinkwasser, Lebens- und Futtermitteln sowie in Wildtieren

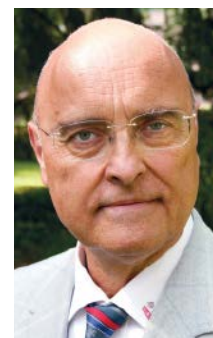
PFC (perfluorierte Chemikalien) sind anthropogenen Ursprungs. Sie sind in Wasser, Böden, Lebensmitteln, aquatischen und terrestrischen Lebewesen sowie in Humanmatrices wie Blut, Serum und Muttermilch nachweisbar. Einige Vertreter dieser Substanzklasse zählen zu den ubiquitär vorkommenden persistenten Kontaminanten. PFC sind chemisch sehr stabil und biologisch kaum abbaubar, besitzen teilweise Bioakkumulations- und Biomagnifikationspotential und sind bis zu einer Kettenlänge von acht Kohlenstoffatomen vergleichsweise gut wasserlöslich.



► Thorsten Stahl,  
Landesbetrieb Hessisches Landeslabor,  
Wiesbaden



► Sandy Falk,  
Landesbetrieb Hessisches Landeslabor,  
Wiesbaden


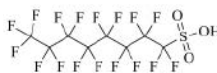


► Hubertus Brunn, Direktor,  
Landesbetrieb Hessisches Landeslabor,  
Gießen

Tab. 1: Verwendung Perfluorierter Chemikalien

Industriezweig	Verwendung (direkt / indirekt)
Textilien	Imprägnierungsmittel: atmungsaktive Jacken,
Papier	Schmutz-, Fett- und Wasser abweisende Papiere
Möbel, Teppiche	Imprägnierung, Polituren, Reinigungsmittel
Glas	Antifoggingmittel
Elektronische Chips	Antistatika
Haushalt	Pfannen- und Topfbeschichtung, Reinigungsmittel, Kleber, Farben, Lacke, Polituren
Lebensmittelverpackungen	Fett und Wasser abweisend
Feuerwehr	Feuerlöschschäume
Landwirtschaft	Pestizide (zur Verbesserung der Sprüheigenschaften)
Metallindustrie	Chrombäder (um Aerosolbildung im Sinne des Arbeitsschutzes zu vermeiden)
Sport	Zusatz für Skiwachs, Outdoorbekleidung, Regenbekleidung

Tab. 2: Abkürzung, Summenformel und Strukturformel von PFOA und PFOS

Substanzname	Abkürzung	Summenformel	Strukturformel
Perfluorooctansäure	PFOA	$C_8HF_{15}O_2$	
Perfluorooctansulfonsäure	PFOS	$C_8HF_{17}O_3S$	

## Einleitung

Perfluorierte Chemikalien werden seit mehr als 60 Jahren in verschiedensten Industriebereichen und zahlreichen Haushaltsprodukten wegen ihrer oberflächenaktiven, temperaturbeständigen sowie Schmutz- und Wasser abweisenden Eigenschaften verwendet. In der Textilindustrie kommen sie z. B. zur Herstellung atmungsaktiver Jacken und in der Papierindustrie zur Produktion von Schmutz, Fett und Wasser abweisendem Papier zum Einsatz. Darüber hinaus werden sie zur Herstellung von Verpackungen für Lebensmittel („Fast Food“), von Imprägnierungen für Möbel, Teppiche und Bekleidung einschließlich Schuhen, „antihafbeschichteten“ Pfannen und Töpfen sowie von Feuerlöschschäumen eingesetzt (1). Eine Übersicht über die verschiedenen Verwendungen zeigt Tabelle 1.

## Eintragspfade in die Umwelt

Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit der Verbindungen ist anzunehmen, dass die Verteilung der PFC vorwiegend über den Wasserweg stattfindet. Es ist aber auch denkbar, dass flüchtige Vorläufersubstanzen, z. B. Telomeralkohole oder Perfluorsulfonamide, in die Atmosphäre eingetragen werden und durch verschiedene physikalische und chemische Prozesse erst zu PFC umgesetzt und somit indirekt über den Luftpfad verteilt werden. Weitere mögliche Eintragspfade sind Abwässer industrieller Prozesse, die kommunale Kläranlagen erreichen, der Einsatz von

### GDCh-Fortbildungskurs 192/13

Kontamination von Wasser, Flora, Fauna und Mensch durch Perfluorierte Chemikalien – aktuelle Erkenntnisse

Risikobewertung und gesundheitliche Relevanz für den Menschen auf Grundlage von Untersuchungsergebnissen  
Dr. Thorsten Stahl

04.06.2013, Frankfurt am Main

Feuerlöschschäumen, die legale Entsorgung PFC-haltiger Abfälle auf Abfalldeponien sowie die illegale Entsorgung PFC-haltiger Schlämme, z. B. aus der Lebensmittelproduktion; solche Schlämme haben im Jahr 2006 in Deutschland offenbar zu dem so genannten „PFC-Skandal“ geführt [1].

Die beiden Leitkomponenten Perfluorooctansäure und Perfluorooctansulfonsäure (PFOA und PFOS, Tabelle 2) sind Gegenstand nationaler sowie zahlreicher internationaler Untersuchungen und Studien. PFOS wurde mittlerweile in die Liste der Persistent Organic Pollutants (POP-Verordnung) aufgenommen<sup>1</sup>.

Bei den nachstehend beschriebenen Untersuchungsreihen wurden neben PFOA und PFOS bis zu 17 weitere PFC analysiert; die entsprechen-

den Resultate sind in den zitierten Publikationen ausführlich beschrieben. Die Darstellung dieser Daten im Rahmen der vorliegenden Veröffentlichung wäre jedoch zu umfangreich.

### Humane innere PFC-Belastung

Als hauptsächliche Quelle für die humane innere PFC-Belastung wird in internationalen Studien die Nahrung einschließlich Trinkwasser beschrieben. Direkter Eintrittspfad von PFC in die zum Menschen führende Nahrungskette ist offenbar der Verzehr PFC-haltiger Lebensmittel – vor allem aus dem aquatischen Bereich – und die Aufnahme belasteten Trinkwassers [1,2]. Der indirekte Eintrag über die Verfütterung von PFC-haltigen Futtermitteln an Tiere, die der Lebensmittelproduktion dienen, wurde zwischenzeitlich durch eine Studie des BfR belegt [3]. Für Lebensmittel einschließlich Mineral- und Trinkwasser existieren bislang keine Höchstgehalte, jedoch gibt es Empfehlungen zu Richtwerten für eine duldbare tägliche Aufnahme: der von der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (European Food Safety Authority, EFSA) vorgeschlagene Tolerable Daily Intake (TDI) liegt für PFOS bei 150 ng/kg KG/Tag und für PFOA bei 1.500 ng/kg KG/Tag<sup>2</sup>.

### PFC in Mineral- und Trinkwasser

Im Landesbetrieb Hessisches Landeslabor (LHL) wurden insgesamt 177 Wasserproben – davon 119 Mineralwässer, 26 Trinkwasserproben, 18 Quellwasser und 14 Rohwässer – auf PFC untersucht. Die maximalen Aufnahmemengen, welche aus den höchsten gemessenen Konzentrationen

der beiden Komponenten, für die ein Tolerable Daily Intake (TDI) abgeleitet wurde (PFOS, PFOA), berechnet wurden, liegen für PFOS bei 0,17 ng/kg Körpergewicht/Tag (Mineralwasser) und für PFOA bei 0,21 ng/kg Körpergewicht/Tag (Quellwasser). Die im Rahmen dieser Studie durchgeführten Modellrechnungen zeigen, dass die Aufnahmemengen von PFOS und PFOA über das Trinken von Wasser für eine Ausschöpfung des TDI als vernachlässigbar angesehen werden können [4].

### Eintragungspfade von PFC in Lebens- und Futtermittel

Von landwirtschaftlich genutzten Flächen, die mit PFC-kontaminiertem Wasser bewässert werden und die z.B. dem Anbau von Gemüse oder Getreide dienen, werden PFC von den Pflanzen aufgenommen („carryover“) [5]. Eine andere Möglichkeit des „carryover“ von PFC in Pflanzen ist die Aufnahme aus Böden nach Aufbringung von Klärschlamm als Düngemittel auf landwirtschaftlich genutzte Flächen. Aber auch die illegale Entsorgung von Abfall bzw. Abfallgemischen kann lokal für eine erhebliche Kontamination des Bodens sorgen [5]. Neben der direkten PFC-Aufnahme über kontaminierte Böden können Niederschlagsereignisse schließlich bewirken, dass vor allem die gut wasserlöslichen PFC aus kontaminierten Böden ausgetragen werden und so wiederum über den Wasserpfad von Pflanzen aufgenommen werden [5]. Um diese Erkenntnisse zu untermauern, wurde ein Langzeitexperiment durchgeführt: auf monolithischen Bodensäulen einer Lysimeteranlage (Abb. 1) mit einem Volumen

von 1,5 m<sup>3</sup> wurden PFOA und PFOS als wässrige Lösungen mit einer Konzentration von jeweils 25 mg/kg Boden aufgebracht. Über einen Zeitraum von fünf Jahren wurden die jeweiligen Aufwuchsproben sowie das Sickerwasser auf PFC analysiert.

Als ein Ergebnis dieses Experimentes wurde ein statistisch gesicherter konzentrationsabhängiger „carryover“ der PFC aus dem Boden in die Pflanzen nachgewiesen, wobei die Aufnahme respektive Einlagerung in die vegetativen Teile der Pflanze deutlich intensiver ablief als die innerpflanzliche Umlagerung in die Speicherorgane. Von den insgesamt dotierten 360 g PFOA und 367,5 g PFOS befanden sich nach fünf Jahren noch 96,88 % PFOA und 99,98 % PFOS im Lysimeter. Vom Aufwuchs wurden 0,001 % PFOA und 0,004 % PFOS aufgenommen. Über das Sickerwasser wurden 3,12 % PFOA und 0,013 % PFOS ausgetragen<sup>3</sup> [6]. Die Ergebnisse des Lysimeterversuchs lassen darauf schließen, dass PFOA und PFOS auch im Freiland über einen langen Zeitraum aus Böden in Oberflächen-/Grundwasser ausgetragen werden können und demzufolge im Rahmen von Monitoringprogrammen, z.B. zu Grundwasser weiterhin untersucht werden sollten.

### PFC in Lebensmitteln

Von 82 Proben im Hessischen Landeslabor untersuchten Pommes frites konnte in drei Proben PFC nachgewiesen werden. Bei der Untersuchung von 30 Speiseeisproben, 14 Vollmilchproben, 19 Karottenproben, 21 Eiproben, 48 Rindfleischproben, 18 Proben Spargel, 16 Getreideproben und 25 Proben „besondere Fleischteile“ – z.B. Perlhuhn, Entenbrust, Kängurufilet, Straußengulasch - wurden keine PFC gefunden. Zwei Karpfen aus Zuchtbetrieben wiesen PFOS-Gehalte zwischen 2 und 14 µg/kg im Muskelfleisch auf. Darüber hinaus wurde der verzehrfähige Anteil (Muskelfleisch) von 16 Flussfischen aus dem Rhein, darunter Aal, Barsch, Rotaugen, Schleie und Wels untersucht. Im Muskelfleisch wurden PFC-Summengehalte zwischen 5,2 µg/kg und 143 µg/kg gemessen. Der Maximalgehalt von 143 µg/kg wurde in einem Barsch nachgewiesen.

Diese Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen anderer nationaler und internationaler Untersuchungsreihen und weisen ebenfalls darauf hin, dass die humane innere Exposition vor allem auf den Verzehr von Lebensmitteln aus dem aquatischen Bereich zurückgeführt werden kann.

### PFC in Wildtieren

Aufgrund der ubiquitären Verbreitung von PFC sollte untersucht werden, ob wild lebende Säugetiere in Abhängigkeit von ihrer Ernährungsweise PFC akkumulieren und auf diese Weise als Bioindikatoren fungieren können. Dazu wurde eine sich omnivor (Wildschwein) und eine sich herbivor (Reh) ernärende Spezies für entsprechende Untersuchungsreihen ausgewählt.

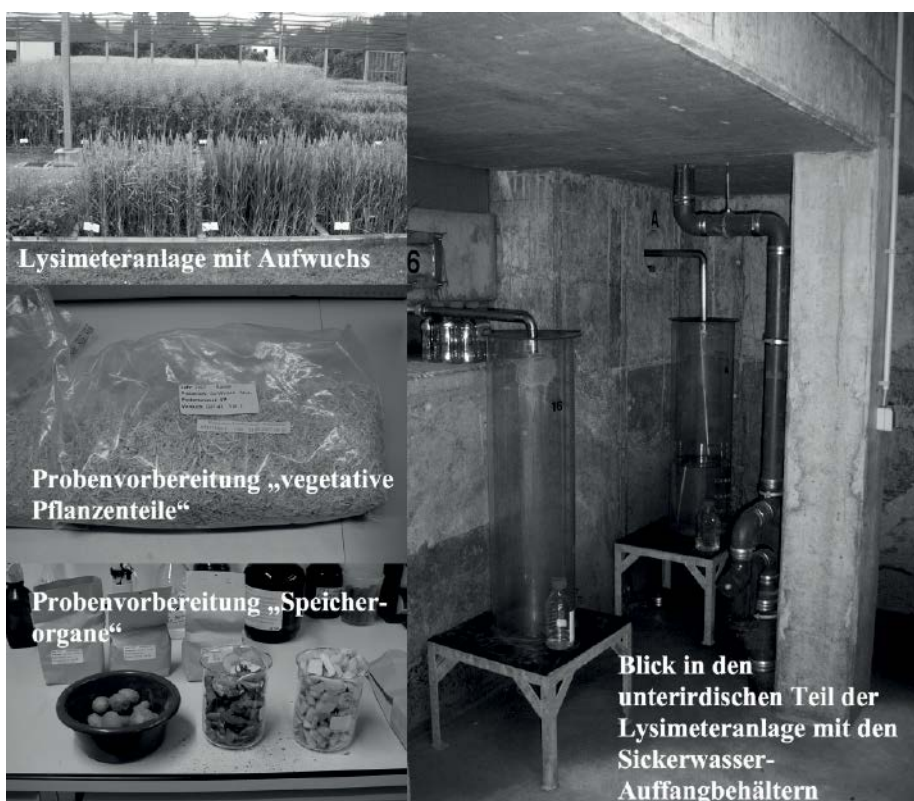


Abb. 1: Fotos der verwendeten Anlage

## Wildschweine

Wildschweine sind Allesfresser und legen an einem Tag Strecken bis zu 40 km zurück; dabei durchwühlen sie bei der Nahrungssuche den Boden z.B. nach Wurzeln, Würmern, Mäusen, Schnecken, Insekten und Pilzen. Als Allesfresser nehmen sie auch Aas und Abfälle an. Wildschweine stehen somit am Ende zahlreicher terrestrischer Nahrungsketten, über die PFC angereichert werden könnten. Um eine mögliche Anreicherung nachweisen zu können, wurde ein Programm für die Untersuchung auf PFC initiiert, bei dem im LHL für die Jahre 2007 bis 2009 insgesamt 506 Proben Wildschweinemuskelfleisch sowie 529 Wildschweinebern auf PFOA und PFOS untersucht wurden. Im Muskelfleisch wurde PFOA in 9,9% der Proben mit einer Maximalkonzentration von 7,4 µg/kg und PFOS in 35% der Proben mit einer Maximalkonzentration von 28,6 µg/kg nachgewiesen. In 109 der 529 Leberproben (21%) wurde PFOA nachgewiesen. Die Maximalkonzentration lag bei 45 µg/kg in der Leber. In nahezu allen, nämlich 97% der 529 Leberproben wurde PFOS bis zu einer Maximalkonzentration von 1780 µg/kg nachgewiesen. Die Gehalte in der Leber lagen für PFOA bis zu einem Faktor 5 und für PFOS bis zu einem Faktor 80 höher als im Muskelfleisch [7].

## Rehe

Neben der Berücksichtigung der Lebensweise der untersuchten Tiere sollten Messungen von PFC in tierischen Matrices Auskunft darüber geben können, ob der rückläufige Einsatz von PFOS seit dem Jahr 2000 zu einer rückläufigen Kontamination der Umwelt mit PFOS führt, die sich in einer über die Zeit abnehmenden Kontamination möglicher Bioindikatoren widerspiegelt. Dazu wurde ein retrospektives Monitoringprogramm an Rehleberproben<sup>4</sup> der Umweltprobenbank durchgeführt. Insgesamt wurden 110 Poolproben, die aus den Jahren 1998 bis 2010 stammten, untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass seit dem Jahr 2000 bis zum Jahr 2010 eine signifikante Abnahme der PFOS-Konzentrationen zu verzeichnen ist. Im Jahr 2000 betrug die mittlere PFOS-Konzentration noch 9,2 µg/kg und im Jahr 2010 lediglich 1,9 µg/kg [8]. Offenbar führt der stufenweise Verzicht der PFOS-Produktion<sup>5</sup> ab dem Jahr

2000 und der vollständige Verzicht auf Herstellung und Anwendung im Jahr 2002 zu der beobachteten Abnahme der PFOS-Konzentrationen in Rehlebern.

Aus den Untersuchungsergebnissen lässt sich ableiten, dass omnivor lebende Wildsäugetiere wie das Wildschwein deutlich höhere Leberkonzentrationen an PFOS aufweisen als herbivor lebende Wildsäugetiere. Die Ergebnisse geben zudem erste Hinweise darauf, dass sich wild lebende Säugtiere als Bioindikatoren für eine PFC-Belastung der Umwelt eignen könnten. Dies ist bislang jedoch lediglich eine Hypothese, welche durch weitere Untersuchungen untermauert bzw. bestätigt werden muss.

## Literatur

- [1] Stahl T. et al.: Aufnahme Perfluorierter Tenside (PFT) in pflanzliche Lebensmittel und Futtermittel. *Lebensmittelchemie* 2009 63(1), 8-10.
- [2] Fromme H. et al.: *Int J Hyg Environ Health* 212(3), 239-270 (2009)
- [3] Kowalczyk J. et al.: *Arch Environ Contam Toxicol* 63(2), 288-298 (2012)
- [4] Gellrich V. et al.: *J Environ Sci Health* 48(2), 129-135 (2013)
- [5] Stahl T. et al.: Carry Over of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from Soil to Plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 57(2), 289-298. (2009)
- [6] Stahl T. et al.: *J Agric Food Chem* (2013) Publication Date (Web): February 4, 2013, DOI: 10.1021/jf305003h.
- [7] Stahl T. et al.: Perfluorooctanoic Acid and Perfluorooctane Sulfonate in Liver and Muscle Tissue from Wild Boar in Hesse, Germany. *Arch Environ Contam Toxicol* 62(4), 696-703 (2012)
- [8] Falk S. et al.: *Environ Pollut* 172 1-8 (2012)
- [9] Stahl T. et al: *Environmental Sciences Europe* 2011, 23:38 doi:10.1186/2190-4715-23-38

## KONTAKT

### Dr. rer. nat. Thorsten Stahl

Tel.: 0611/7608532  
Fax: 0611/7608539  
thorsten.stahl@lhl.hessen.de

### Sandy Falk

Tel.: 0611/7608815  
Fax: 0611/7608539  
sandy.falk@lhl.hessen.de  
www.lhl.hessen.de  
Landesbetrieb Hessisches Landeslabor  
Abteilung IV - Landwirtschaft und Umwelt  
Fachgebiet IV.2 - Organische Kontaminanten,  
Umweltanalytik  
Wiesbaden

### Prof. Dr. Hubertus Brunn

Landesbetrieb Hessisches Landeslabor  
Giessen  
Tel.: 0641/48005001  
Fax: 0641/48005006  
hubertus.brunn@lhl.hessen.de  
www.lhl.hessen.de

<sup>1</sup> Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride (PFOS-F). Listed under Annex B with acceptable purposes and specific exemptions (decision SC-4/17). Stockholm, Sweden, 2011.

<sup>2</sup> Weiteres s. Lit. [9]

<sup>3</sup> Zahlen sind gerundet

<sup>4</sup> Muskelfleisch stand nicht zur Verfügung

<sup>5</sup> Bis 2002 weltweit größter – bezogen auf die Tonnage – PFOS-Produzent: 3M, USA.