

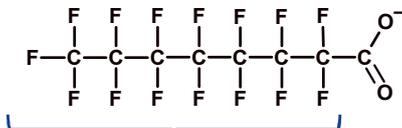
PFAS - Was geht mich das an?

Poly- oder Perfluorierte Alkylsubstanzen
Perfluorinated Alkylsubstances
Vorkommen, Risiken, Maßnahmen

Prof. Dr. Thomas Schupp | FH Münster | Chemie-Ingenieurwesen

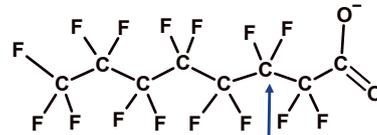
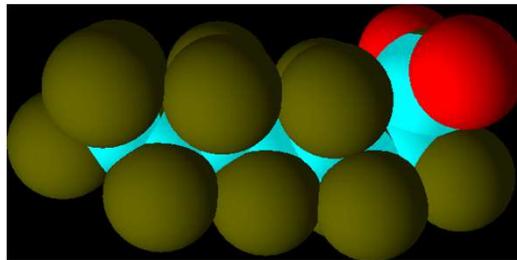
Sehr geehrte Damen und Herren,
es ist schon wieder einige Wochen her, dass der Begriff "Pifas" durch die Medien ging. PFAS ist die Abkürzung für Poly- oder auch Perfluorierte Alkylsubstanzen, und ich möchte Ihnen heute darstellen, was es damit auf sich hat, wofür sie gut sind, warum sie schlecht sein können und in wie weit Sie betroffen sind.

Struktur



Öl- und wasserabweisen-
der Schweif

Polarer,
wasseranziehender Kopf



Überall Fluor ->
"Perfluoro-" oder
"Perfluorierte..."

Kohlenstoff-Kette -> "Alkyl-"

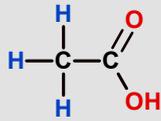
Ich möchte Ihnen zunächst ein wenig Chemie und chemische Formeln zumuten, die ich aber auch auf der Tafel aufgeführt habe, damit Sie immer eine Orientierung haben. Die charakteristischste Eigenschaft der PFAS ist hierbei die Verbindung zwischen den Elementen Kohlenstoff und Fluor. Diese Bindung ist sehr stabil, was zum einen zu gewünschten technischen Eigenschaften, zum anderen zu unerwünschten Umwelteigenschaften führt.

Tatsächlich ist die Kohlenstoffkette so etwas geknickt, und wenn man die Atome mit gefärbten Bällen darstellt - hier hellblau für Kohlenstoff, oliv für Fluor und rot für Sauerstoff -, dann ergibt sich dieses Bild (sieht fast aus wie die Raupe Nimmersatt).

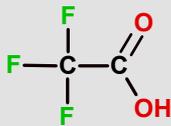
An der Kohlenstoffkette - sie ist verantwortlich für den Namensteil "-alkylsubstanzen" - haben wir (fast) überall Fluoratome gebunden, von daher der Namensteil "Perfluoro" oder "perfluoriert".

So ein perfluorierter Schweif ist nicht nur wasser-, sondern auch ölabweisend. Wir haben einen polaren, wasseranziehenden Kopf, und so ein Molekül mit Tensideigenschaft, das hat interessante technische Eigenschaften aufweist.

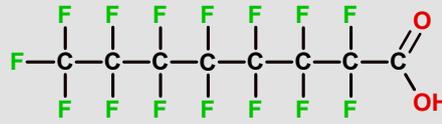
Tafelanschrieb während des Vortrages.



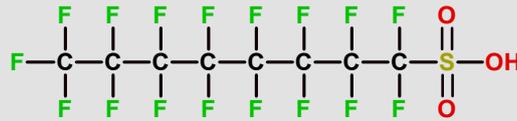
Essigsäure



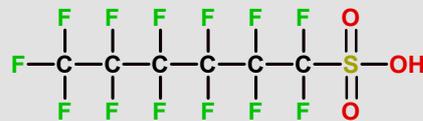
Trifluoressigsäure =
Perfluoressigsäure



Perfluor-octansäure PFOA



Perfluor-octan-sulfonsäure PFOS



Perfluor-hexan-sulfonsäure PFHxS

Lassen Sie mich die Stoffgruppe, um die es sich handelt, kurz anhand chemischer Formeln einführen. Bekannt und bei Ihnen zu Hause in der Küche dürfte die Essigsäure sein. Das erste Kohlenstoffatom ist an Wasserstoffatomen sowie an dem zweiten Kohlenstoffatom gebunden. Das zweite Kohlenstoffatom ist außerdem mit einer Doppelbindung an Sauerstoff und mit einer Einfachbindung an Sauerstoff und dieser wieder an Wasserstoff gebunden: das ist die typische Säuregruppe der Carbonsäuren, deshalb ist Essig sauer. Der Essig veredelt die Salatsauce, und trotz "aller Chemie" ist da nichts Schlimmes dran. Darunter sehen Sie die Trifluoressigsäure. Da alle Wasserstoffe, welche direkt am Kohlenstoff gebunden wären durch Fluor ersetzt wurden, nennt man sie auch Perfluoressigsäure. Die Bindung zwischen Kohlenstoff und Fluor ist besonders stabil; die Perfluoressigsäure hat in der Salatsauce nichts zu suchen, aber für chemische Zwecke ist sie sehr interessant. Rechts sehen Sie die Perfluor-octansäure, PFOA abgekürzt, nach dem englischen "perfluoro octanoic acid", sowie die Perfluor-octansulfonsäure, PFOS. Diese beiden Säuren deckten bis zu deren Verbot den Großteil der technischen PFAS-Anwendungen ab. Als PFOS verboten wurde, konnte die Industrie leicht eine Alternative auf den Markt bringen mit fast identischen technischen Eigenschaften, die nun aber auch unter Beschuss geraten ist. Ich werde später in meinem Vortrag darauf zurückkommen.

PFAS: Vorkommen

- › Ab den 1950'ern in den Markt eingeführt.
- › EU 2019: > 9000 Moleküle bekannt
- › Imprägnier-Sprays; Textilbehandlung (Verarbeitung); Polituren;
- › Verchromung und vergleichbare Prozesse; Antihafbeschichtungen; Korrosionsschutzschicht
 - › Flügel der Windkraftanlagen; Photovoltaikanlagen;
- › Schaummittel; Schaumstabilisatoren (Löschschaum!); hochwertige Schmiermittel...
- › Lebensmittelverpackungen; Broschüren..
 - › Plastik-Ersatz, pappt nicht durch, klebt nicht an: Pizza- und Burgerkarton, "to-go" Verpackung.

PFAS können als Imprägniersprays eingesetzt werden: die Oberflächen werden wasserabweisend, ölabweisend. So finden PFAS Einsatz in Outdoor-Kleidung; aber auch chemikalienbeständige Schutzkleidung für die Feuerwehr. Garne reißen nicht bei der Verarbeitung. Möbel und Teppiche sind leicht sauber zu halten.

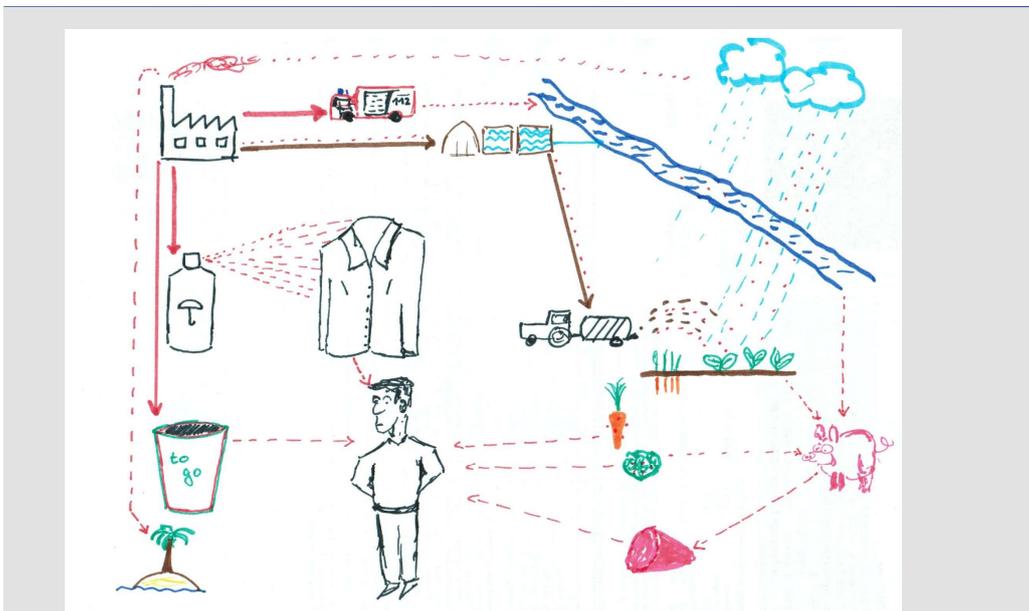
Unter Einsatz von PFAS lassen sich Oberflächenbeschichtungen so auftragen, dass sie besonders langlebig sind und die Funktionsfähigkeit lange erhalten bleibt, so z. B. bei Windkraft- und Photovoltaikanlagen - im Sinne der Nachhaltigkeit ein erstrebenswertes Ziel. Auch der sehr beständige Kunststoff Polytetrafluorethylen - besser bekannt unter dem geschützten Handelsnamen Teflon - wird mit Hilfe der PFAS hergestellt.

Chemikalienfester Löschschaum basiert auf PFAS; ferner können sie als hochwertige, langlebige Schmiermittel eingesetzt werden, was einen möglichst verlustarmen Betrieb von Maschinenteilen ermöglicht. Sie haben andere Schmierstoffe ersetzt, die bei hohen Temperaturen sehr kritische Abbauprodukte bilden können.

Brillanz und Abriebfestigkeit bei bedruckten Papieren wird verbessert.

Angewendet auf Papier verleihen sie hohe Brillanz, und weder Wasser noch Fett pappt durch, weshalb sie in Lebensmittelverpackungen insbesondere bei Fast-Food und "to-go"-Produkten Einsatz finden können (da wollte man das Plastik vermeiden, und nun das!).

Quellen und Expositionen



5 Prof. Dr. Th. Schuppl PFAS April 2023

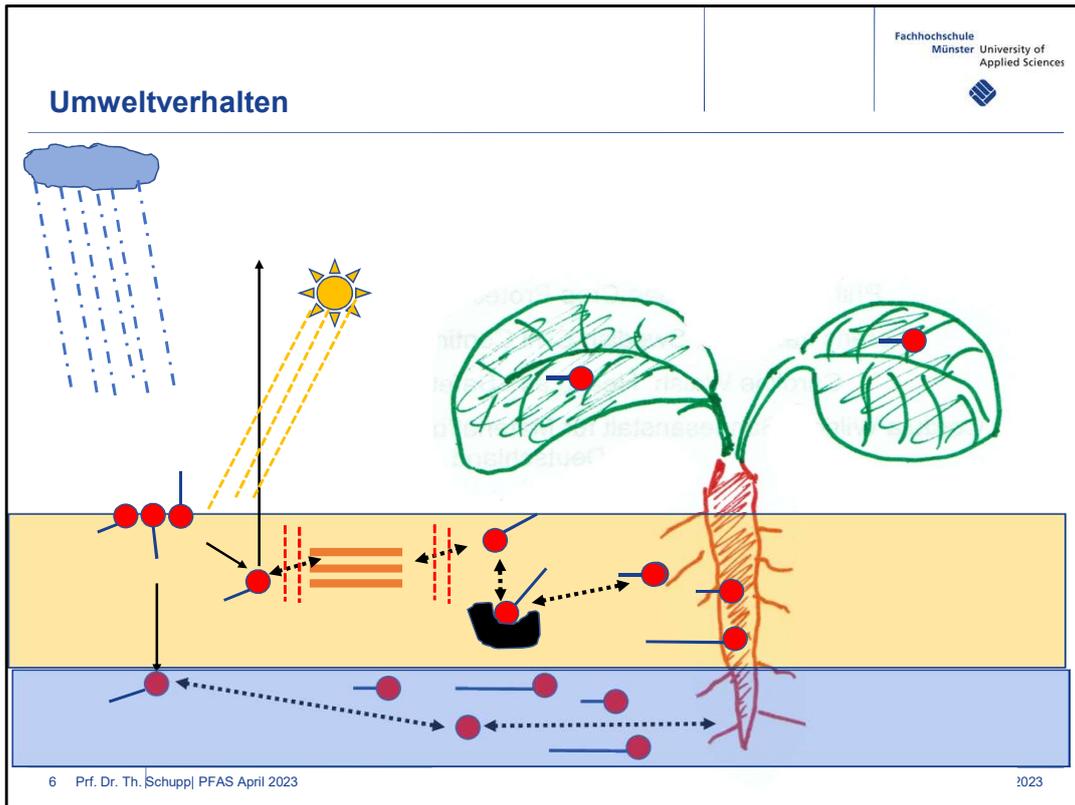
10.05.2023

Die PFAS werden in industriellen Prozessen hergestellt. Dabei kann es schon zu Verlusten in die Umwelt kommen, und zwar in Boden, Wasser und Luft, und es werden weit entfernte Gebiete erreicht (auch Polarregionen).

Mit den PFAS wird der Markt beliefert, und hier habe ich exemplarisch den Löschschaum, das Imprägnierspray und die Pappverpackung als Beispiele für vielfältige Anwendungsbereiche dargestellt.

Aus diesen Anwendungen heraus kommt es zu Hautkontakt und auch wieder zum Eintrag in die Umwelt.

Aus den Umweltmedien heraus werden schließlich pflanzliche und tierische Nahrung sowie Trinkwasser kontaminiert, womit die PFAS auch auf diesem Wege in den menschlichen Körper gelangen.



Das Umweltverhalten möchte ich auch an dieser Grafik erläutern, die PFAS erkennen Sie an den roten Lollis mit blauem Stiel. Ein biologischer wie auch chemischer Abbau findet praktisch nicht statt, bzw. endet bei bestimmten nicht-abbaubaren PFAS - deshalb der Begriff "for-ever chemicals", "Ewigkeitschemikalien". Ein wünschenswerter Abbau würde eine perfluorierte Alkylsubstanz als Wasser, Kohlendioxid und Fluorid enden lassen. Lediglich UV-Strahlung mit einer Wellenlänge unter 200 nm, oder tektonisches Eingraben in den Erdmantel kann die Kohlenstoff-Fluor-Bindung brechen. PFAS werden vom Boden kaum zurückgehalten, sie können wegen ihrer ausreichenden Flüchtigkeit oder auch an Staub gebunden in die Atmosphäre entweichen und über weite Strecken transportiert werden, können sich dabei auf Blattgemüse niederschlagen, können aber auch in das Bodenwasser ausgewaschen und dann über die Wurzeln in Pflanzen aufgenommen werden.

Gehalte in Lebensmitteln

Nahrungsmittel	µg/kg	
	PFOS	PFOA
Innereien vom Wild	215,0	8,18
Innereien	1,18	0,36
Wildfleisch	0,94	1,23
Fleisch	0,17	0,17
Eier	0,35	0,21
Milch	0,12	0,13
Obst	0,027	0,26
Gemüse	0,15	0,16
Trinkwasser	0,003	0,003
Hering	0,62	0,38
Karpfen	14,21	4,33

EFSA Journal 2020;18(9):6223

Hier nun eine Auflistung der mittleren Gehalte in Lebensmitteln. Innereien sind stärker belastet als Muskelfleisch, Wild stärker als Haustiere. Wir sehen, dass auch Tierprodukte wie Eier und Milch belastet sind, Obst und Gemüse, Trinkwasser, und auch der Fisch, wobei es bei den Fischen starke Unterschiede gibt: ich habe versucht, die beiden "Extremwerte" bei den Fischen herauszusuchen.

PFAS aus anderen Quellen

Backform, Pfanne: 0,09 - 0,4 ng pro kg Lebensmittel beim ersten Einsatz, danach deutlich weniger.

PFAS im Blut ~ Anteil vorverpackter Lebensmittel am Speiseplan.

EFSA Journal 2020;18(9):6223

Innenraumluft:

2 % (PFNA)...4 % (PFOA) Beitrag zum Serumspiegel.

Hausstaub:

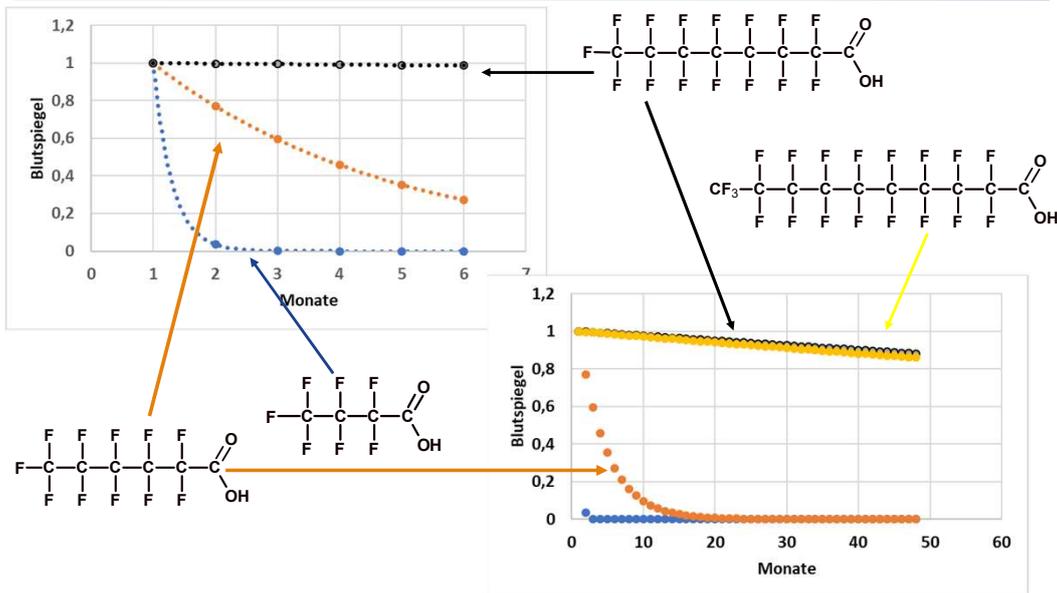
Trägt 3 % (PFOS)... 7 % (PFNA)... 13 % (PFOA) ...25 % (PFHxS) zum Serumspiegel bei.

Außer über die Nahrungskette können PFAS auch indirekt in die Nahrung gelangen. Sie werden nämlich in geringen Mengen bei der Herstellung von Antihftbeschichtungen eingesetzt. Bevor Sie jetzt Ihre Backformen Bratpfannen wegwerfen: wenn Sie noch nicht eingesetzt waren, schmelzen Sie einen Esslöffel Butter oder Margarine, schwenken es mehrmals hin und her und entsorgen Sie das Fett dann im Restmüll. Danach setzen Sie das Teil normal ein, aber definitiv sollte Sie weder Pfanne noch Backform "durchglühen".

Inwieweit der Mensch mit PFAS belastet ist kann man anhand von Blutproben feststellen. Im Bericht der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit - EFSA - ist vermerkt, dass der PFAS-Spiegel im Blut mit dem Anteil vorgefertigter verpackter Lebensmittel an der Nahrungsaufnahme zunimmt. Ein Hinweis darauf, dass die nicht durchpappenden und nicht anhaftenden Lebensmittelverpackungen ihren Anteil haben.

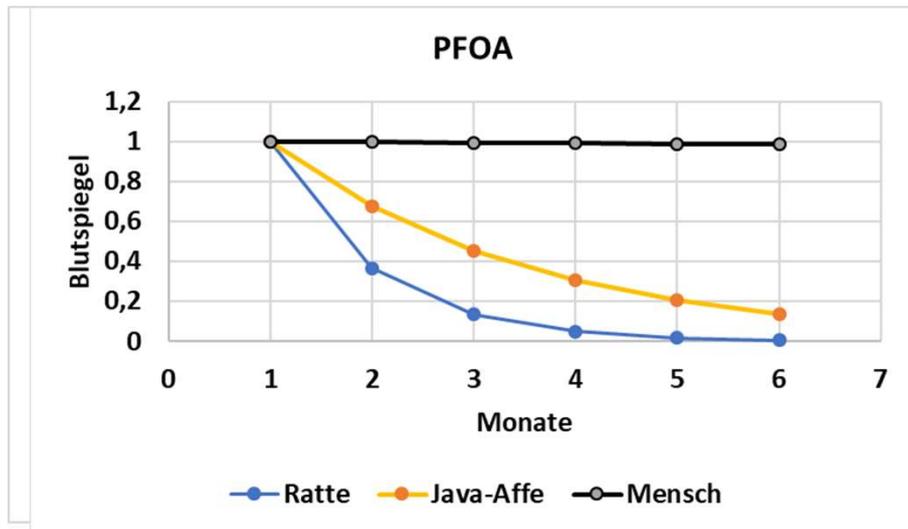
Der Innenraumluft wird ein kleiner aber nicht vernachlässigbarer Anteil an der Belastung zugeschrieben. Beim Hausstaub kann man sehr gut ablesen, wie das Verbot der Perfluorooctansulfonsäure - PFOS - zum Ersatz durch Perfluorhexansulfonsäure - PFHxS - geführt hat.

Ausscheidung beim Menschen



Auf dieser Folie stelle ich einen der unangenehmen Überraschungseffekte der PFAS vor: insbesondere die früher reichlich eingesetzten Stoffe wie PFOA verbleiben lange im Blut. Es wird aber auch klar, dass die PFAS in dieser Beziehung nicht alle gleich sind. Dargestellt sind hier nach wachsender Kettenlänge Perfluorbutansäure (4 C-Atome), Perfluorhexansäure (6 C-Atome), Perfluoroctansäure (8 C-Atome) und die Perfluordecansäure (10 C-Atome). Da die Säure mit 10 C-Atomen schon wieder ein wenig schneller ausgeschieden wird, scheint es eine optimale Länge für den langen Verbleib im menschlichen Körper zu geben. Dieses Verhalten einiger PFAS - der lange Verbleib im Körper - überraschte, da man es von der chemischen Struktur der Verbindungen und auch von Tierversuchsdaten her nicht erwartet hätte. Die "klassischen" Übeltäter der sich in Organismen anreichernden Chemikalien, z. B. PCBs, reichern sich im Fettgewebe an. Das tun die PFAS nicht bzw. kaum, sondern sie werden von Eiweiß-reichem Gewebe angesammelt, so im Blut, in der Leber und in den Nieren.

Ausscheidung: Vergleich der Arten



US ATSDR: Toxicology Profile for Perfluoroalkyls. May 2021

10 Prof. Dr. Th. Schuppl PFAS April 2023

10.05.2023

Industriechemikalien werden an Ratten getestet, bevor sie auf den Markt kommen, nicht am Menschen. Außerdem werden solche kinetischen Tests, die den Verbleib einer Chemikalie im Körper und deren Ausscheidung untersuchen erst dann gefordert, wenn größere Mengen in den Markt gebracht werden, wenn also der einzelne Hersteller 100 t pro Jahr oder mehr auf den EU-Markt bringt. Bei der Ratte war die Ausscheidungsgeschwindigkeit der PFOA nicht besonders schnell, aber auch nicht besonders alarmierend langsam. Der lange Verbleib im Menschen war völlig unerwartet. Mittlerweile weiß man, dass das Bluteiweiß des Menschen die PFOA besonders gut bindet, und dass obendrein die PFOA in den Nieren aus dem Primärurin wieder in den Blutstrom zurückgeführt wird. ES gibt in den Nieren Rücktransportsysteme für wertvolle Moleküle, und leider sieht die PFOA für unseren Körper wohl wertvoll aus, und in der Fähigkeit dieses Rücktransportes stellen wir die Ratte in den Schatten.

- › Immunsuppression.
 - › Thymusgewicht, Leukozytenzahl, Antikörper-Spiegel reduziert.
 - › EFSA: TWI 4,4 ng/kg KG/w für Σ (PFOA, PFOS, PFNA, PFNS, PFHxA)
- › Leber; Stoffwechsel > Blutwerte (Lipide)
- › Krebs
 - › Hoden, Leber, Niere, Pankreas.
- › Peri- und postnatale Mortalität der Jungtiere.
 - › TFA, PFCAs (C4-C10)
- › Fruchtbarkeit:
 - › Spermienqualität, Östrogen, Testosteron reduziert.
 - › Verzögerte Pubertät bei Weibchen (Brustdrüse).

Empfindlichster
Effekt

Werfen wir einen Blick auf die toxikologischen Eigenschaften der PFAS, wobei es bei den verschiedenen Substanzen teils große Ähnlichkeiten und Überschneidungen, teils aber auch Unterschiede gibt.

Die EFSA hat als empfindlichsten Punkt die Beeinträchtigung des Immunsystems identifiziert. Impfungen schlagen weniger gut an bei erhöhtem PFAS Gehalt im Blut, es werden weniger Antikörper gebildet. Hierauf basierend leitet die EFSA einen "Tolerable Weekly Intake - TWI" von 4,4 Nanogramm pro Kilogramm Körpergewicht pro Woche ab. Ein Kind von 10 Kilogramm Gewicht sollte also in einer Woche nicht mehr als 44 Nanogramm PFAS aufnehmen, und zwar als Summe über die fünf hier aufgeführten Stoffe.

Weitere Effekte sind an der Leber festzustellen und damit wohl einhergehende Verschiebungen bei den Lipidwerten im Blut. In den Medien oft erwähnt ist die krebserzeugende Wirkung bei Versuchstieren. Man hat zwar Krebs an Hoden, Leber, Niere und Bauspeicheldrüse bei Nagern festgestellt, aber ich persönlich bin bzgl. der krebserzeugenden Wirkung nicht hochgradig alarmiert, denn die Befunde traten bei hohen Dosierungen auf, sind teils mit für Nager typischen Mechanismen verknüpft, und die PFAS sind nicht direkt genotoxisch, wie das bei besonders kritischen krebsauslösenden Stoffen der Fall ist. Der von der EFSA abgeleitete TWI ist hinreichend schützend für den Endpunkt Krebs.

Bei Tierversuchen hat man ferner Effekte um die Fortpflanzung herum festgestellt, so eine erhöhte Sterblichkeit der Jungtiere, verminderte Spermienqualität, Verschiebungen bei den Spiegeln der Geschlechtshormone sowie ein verzögerter Einsatz der Pubertät bei Weibchen.

Ob und inwieweit derartige Effekte beim Menschen auftreten kann im Prinzip mittels epidemiologischer Studien eruiert werden. Die Immunsuppression ist auch beim Menschen beobachtbar und plausibel. Für die weiteren Endpunkte gibt es Verdachtsmomente, die Zusammenhänge sind aber diskussionswürdig. Laut der US ATSDR beobachtete man folgende Effekte:

- vorzeitiger Geburtstermin (PFOA, PFOS, PFHxS)
- Fehlgeburt vor der 12. Schwangerschaftswoche (PFNA, PFDA)
- reduziertes Geburtsgewicht (von C6-C12)
- ADHD disorder (PFOA, PFOS, PFHxS, PFNA, PFDA)
- höheres Alter beim Einsetzen der Pubertät (PFOA, PFOS)

Aufnahme über Nahrung

Altersgruppe	Median, LB	Median, UB
	ng/kg KG/w	
Kleinkinder	21	519
Kinder	11	373
Jugendliche	6	185
Erwachsene	6	112

Summe aus PFOA, PFNA, PFHxS, PFOS

TWI = 4,4 ng/kg KG/w !!!

EFSA Journal 2020;18(9):6223

Wenn man sich nun anschaut, was der Mensch gemäß Analysen der EFSA aufnimmt, und man dieses mit dem TWI abgleicht, so besteht klar Handlungsbedarf. Die Medianwerte unterscheiden sich, je nach dem wie man mit den Messwerten umgeht, in denen man keine PFAS gefunden hatte, sprich: sie Gehalte lagen unterhalb der Nachweisgrenze der Messmethode. Setzt man solche Werte = 0, erhält man die "lower bound" - LB - Medianwerte; setzt man diese Werte = 50 % der Nachweisgrenze, erhält man die "upper bound" - UB - Werte.

Aktion der Verwaltung: Lebensmittel

- › Anpassung der Rückstands-Höchstmengen-Verordnung.
- › Ab 01.01.2023 folgende Maximalgehalte:

Lebensmittel	µg / kg Lebensmittel				
	PFOS	PFOA	PFNA	PFHxS	Summe
Eier	1,0	0,30	0,70	0,30	1,7
Fisch ¹⁾	2,0	0,2	0,5	0,2	2,0
Rind, Schwein, Geflügel ²⁾	0,3	0,8	0,2	0,2	1,3
Wild (außer Bären) ²⁾	5,0	3,5	1,5	0,6	9,0
...

¹⁾ Fisch: Unterschiede nach Art (Warenkorb) und ob der Fisch auch für Kleinkinder gedacht ist.

²⁾ Muskelfleisch.#

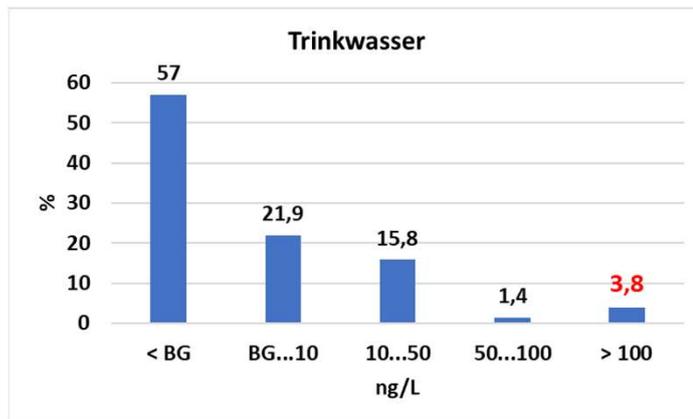
Innereien enthalten größere Mengen.

Die Verwaltung ist aktiv geworden: Die Rückstandshöchstmengenverordnung wurde zum 1.1.2023 angepasst, und hier die erlaubten maximalgehalte für bestimmte Lebensmittel, ich habe einige Beispiele herausgesucht. Die unterschiedlichen Werte kommen dadurch zustande, dass man unterschiedliche Aufnahmemengen der einzelnen Lebensmittel unterstellt.

Aktion der Verwaltung: Trinkwasser

› EU-Trinkwasserrichtlinie (2020/2184/EU):

- › 100 ng/L (Summe aus 20 bestimmten PFAS) und zusätzlich maximal 500ng/L über alle PFAS (ab Januar 2023).



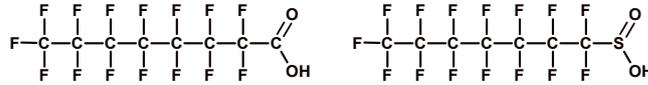
U. Borchers (2023) **Mitt Umweltchem Ökotox**
29(1): 4-9.

1119 Proben zwischen 2015
und 2022.

Die EU Trinkwasserrichtlinie wurde 2020 angepasst. Bei 1119 Trinkwasserproben, die von 2015 bis 2022 untersucht wurden, haben 96,2 % den Grenzwert eingehalten.

Bisherige Regulierung Chemikalien

1. PFOA, PFOS:



2. POP-Verordnung: PFOS, PFOA, PFHxS ab 25 ppb in Mischungen und Erzeugnissen.

3. C9-C14 PFAA, ab 25.02.2023 verboten (REACH):

1. als solche, oder ab 25 ppb in Gemischen oder Erzeugnissen.
 - in Textilien; als Produktionshilfsmittel für PTFE...
2. Auf Antrag Übergangszeiten bis 2028 für best. Anwendungen.

Wenn das doch jetzt geregelt ist, was soll dann die Aufregung?

Vermeidung einer "bedauerlichen" Substitution!

("regrettable substitution")

Die "Klassiker" PFOA und PFOS, seit kurzem aber auch PFHxS sind nun in der Verordnung über persistente organische Verbindungen (POP) aufgenommen. Diese Verordnung verbietet nicht nur die Stoffe weiterhin auf den Markt zu bringen, sondern sie verlangt von den EU Mitgliedsstaaten auch, dass der Verbleib der Stoffe in der Umwelt beobachtet wird und Maßnahmen zur aktiven Entfernung und sicheren Vernichtung ergriffen werden. Im Europäischen Chemikaliengesetz, der REACH-Verordnung, sind seit kurzem weitere perfluorierte Alkansäuren mit 9 bis 14 Kohlenstoffatomen reguliert. Sie dürfen als solche nicht mehr eingesetzt werden, so z. B. in Textilien, als Produktionshilfsmittel für die Herstellung von PTFE. Auf Antrag kann es aber für bestimmte Anwendungen Übergangsfristen geben (Hilfsmittel für PTFE-Synthese für Hochleistungsdichtungen, medizinische Implantate, Industriefilter; Textilien für Schutzkleidung; Löschschäume für bestimmte Bereiche)

Wenn das jetzt alles geregelt ist, warum gab es dann in den letzten Wochen die diversen Pressemeldungen? Die gab es, weil einige EU-Mitgliedsstaaten einen Antrag zu einer Art "Vorbeugehaft" eingebracht haben. Solche Substanzen, die sich gemäß ihrer Struktur wahrscheinlich genau so wie die bisher schon regulierten PFAS verhalten, dürfen nicht auf den Markt gebracht werden, es sei denn, deren relativ schneller Abbau zu harmlosen Stoffen kann unter Umweltbedingungen demonstriert werden. Andernfalls käme es zu einer bedauernswerten Substitution, wie es ja schon der Fall war: als PFOS verboten bzw. eingeschränkt wurde, waren die Hersteller mit dem Ersatz PFHxS schnell zur Stelle, und bald zeigte sich, dass auch PFHxS der PFOS in unerwünschten Eigenschaften kaum nachstand. Ein Prozess der Marktbeschränkung zieht sich aber zwischen Start und Inkrafttreten über drei Jahre oder länger hin. Mit fast 10 000 PFAS gibt es reichlich Ausweichmöglichkeiten, und selbst wenn nur 100 realisierbar wären, steht zu befürchten, dass die Ersatzprodukte ebenfalls in der Umwelt sehr stabil sind.

Vorschlag zur Einschränkung

- › **Alles**, was F_3C - oder $-CF_2$ - enthält
 - › es sei denn $X-CF_3$ oder $X-CF_2-X$ mit $X \neq CF_2, \dots$
 - › ...oder kompletter Abbau in der Umwelt kann belegt werden.
- › Also: Alles, was $CF_3-(CF_2)_{n=2-8}-Y$ bilden kann.
 - › Y: $-COOH$, $-CF_2-SO_3H$
 - › Warum "Sippenhaft"?
 - › Bei Einzelstoffverbot leichtes Ausweichen auf Alternativen mit voraussichtlich gleichem / ähnlichem Gefährdungspotential.
- › 25 ppb für Einzelstoff, 250 ppb als Summe über Alle in Mischungen oder 50 ppm in Erzeugnissen.

Deshalb fordern Norwegen, Schweden, Dänemark, Die Niederlande und Deutschland eine Beweislastumkehr: Stoffe mit verdächtigen Strukturen dürfen nicht auf den Markt es sei denn, dass deren Harmlosigkeit vorab zweifelsfrei bewiesen wurde. Alles, was CF_3 - und CF_2 - Gruppen enthält ist verdächtig. Die CF_3 -Gruppe findet man in verschiedenen wichtigen Medikamenten, die aber dem Arzneimittelgesetz unterliegen und damit von diesem Einschränkungsvorschlag nicht betroffen wären.

Wärmepumpen, Klimaanlage?

- › Mit im Regulierungsvorschlag sind fluorierte Kältemittel.
 - › Aber: die sind sowieso schon streng reguliert: Treibhausgase!
- › Übergangszeit, dann Ersatz.
 - › Ausnahmen: Bauvorschriften lassen keinen Ersatz zu.

Dieser Vorschlag wird Auswirkungen haben nicht nur auf Fast-Food-Packungen. Auch fluorierte Gase in Klimaanlage und Wärmepumpen werden betroffen sein. Diese unterliegen ohnehin einer Restriktion, da sie Treibhausgase sind, was ja auch die zwingende regelmäßige Wartung durch einen Fachbetrieb zur Folge hat. Der Beschränkungsvorschlag wird die Verfügbarkeit weiter reduzieren, nach einer Übergangszeit auf Null setzen, vielleicht von wenigen Ausnahmen abgesehen, wo Bauvorschriften alternative Arbeitsgase nicht zulassen.

Was kann ich tun?

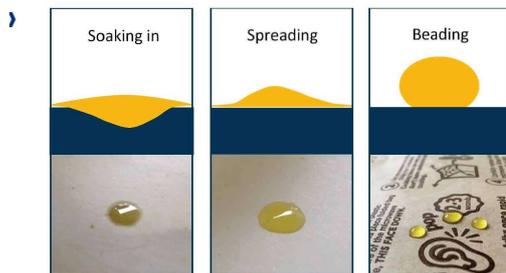
› Imprägnier-Sprays, Textilien

- › nicht mehr verwenden / beschaffen, wenn sie nicht sicher PFAS-frei sind.

› Einweggeschirr aus Pappe / Papier (Pommesstüte...) meiden

› Backformen: erste Nutzung -> Inhalt verwerfen.

› Papier: Oil-Bead Test



ver-Chemicals-in-the-Food-Aisle-Fidra-2020-.pdf

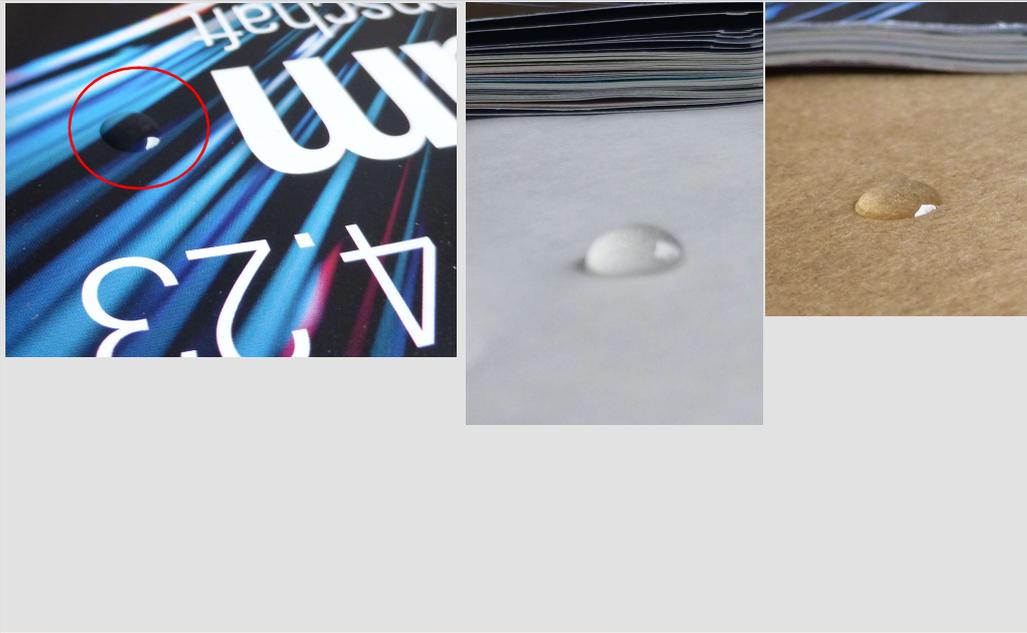
Oil-Bead-Test

- Links: nicht fettabweisend
- Mitte: fettabweisend, wahrsch. keine PFAS.
- Rechts: fettabweisend, sehr wahrscheinlich PFAS.

Was kann ich nun selbst tun, wie erkenne ich eine PFAS-Belastung? Zunächst einmal kann man empfehlen Imprägniersprays nicht mehr einzusetzen es sei denn, sie sind als PFAS-frei deklariert, was in Kürze der Fall sein dürfte. Einwegverpackung für Lebensmittel meiden - was auch aus anderen Gründen sinnvoll ist - oder zumindest mittels dem Öltropfentest prüfen. Bei neuen Backformen den ersten Inhalt verwerfen.

Der Öltropfentest macht sich die ölabweisende Wirkung der PFAS zu Nutze: Ein Tropfen Speiseöl dringt in Material ein oder verbreitet sich zumindest pfannkuchenartig: das Papier ist wahrscheinlich nicht mit PFAS beschichtet. Bleibt der Tropfen aber schön rund und tropfenförmig, so liegt wahrscheinlich eine PFAS-Beschichtung vor.

Oil Bead Test



19 Prof. Dr. Th. Schuppj PFAS April 2023

10.05.2023

Hier ein Versuch, den ich selbst durchgeführt habe: der Öltropfen auf einer Illustrierten links (roter Kreis) sowie auf dem Backpapier rechts flacht sich ab: wahrscheinlich liegt keine PFAS-Beschichtung vor. Auf dem Butterbrotpapier in der Mitte aber bleibt die Tropfenform vergleichsweise gut bestehen: verdächtig!

Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit!

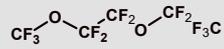
<https://www.pfasfree.org.uk/wp-content/uploads/Forever-Chemicals-in-the-Food-Aisle-Fidra-2020-.pdf>

damit bin ich am Ende meiner Präsentation angelangt und danke Ihnen für Ihre Aufmerksamkeit.

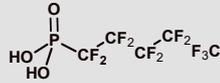
Eigenschaften Phys-Chem

- › $n \leq 8$: relativ gut wasserlösliche Alkanoate und Alkansulfonate.
- › $\text{Log } K_{oc}$ von 2 bis 3,3, proportional zur Länge.
- › $\text{Log } K_{ow}$: nicht anwendbar.
- › BAF 0,2...56 für C4-C9.
- › Bioakkumulation: eher in Protein-reichere Gewebe, nicht so sehr in Fettgewebe.
- › $\text{Log } BCF$ 1,1...2,3 für C6-C10, 4,6...9,2 für C12-C18.

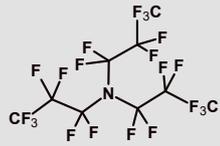
Beispiele weiterer Stoffgruppen



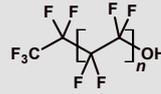
Perfluoralkylether



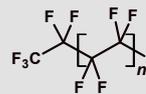
Perfluorophosphonsäuren



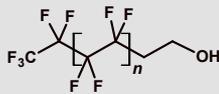
Perfluoralkylamine



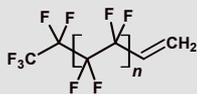
Perfluoralkylalkohole



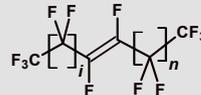
Perfluoralkyl-iodide



Fluortelomeralkohole



Fluortelomerolefine



Perfluoralkene

Trifluoressigsäure - Trifluoracetat (TFA)

› Dekant et al. 2023:

- › Leber ist Zielorgan, LOAEL > 1000 mg/kg in sub-chronischer Studie.
- › NOAEL Fertilität ~ 250 mg/kg; Entwicklung 150 mg/kg (höchste geprüfte Dosis).
- › $t_{0,5}$ = ~ 42 h im Menschen.

› Cahill et al., 2022

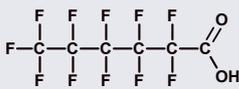
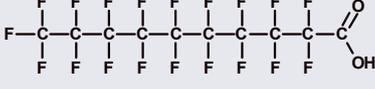
- › 3 - 10 fache Zunahme in Gewässern in Kalifornien von 1998-2021.

› Nödler et al. 2022

- › Von 1989 - 2019 Zunahme in Pappelblättern (EU): Faktor 2 - 5.

Aufnahme über Nahrung (Median, 95-P)

Kinder:

Name	Median	95-P	
	ng/kg KG/d		
PFHxA	17,55	27,74	
PFOA	17,33	26,88	
PFDA	16,49	29,94	

EFSA Journal 2020;18(9):6223