

Bewertung von Wasserbelastungen durch „kurzkettige“ Perfluortenside anhand neuer Bewertungskriterien

Daniela Lud, Heinz Peter Thelen, Hermann H. Dieter

Zusammenfassung

Seit dem ersten medienwirksamen Auftreten von Perfluortensiden (PFT) in der deutschen Öffentlichkeit im Jahr 2006 spielt diese Schadstoffgruppe eine zunehmend wichtige Rolle bei der Erkundung und Bewertung von Grundwasser-Schadensfällen. Unter anderem werden PFT in Löschschäumen, zur Oberflächenbehandlung von Metallen, Papier, Leder und Textilien, in der Film- und Elektroindustrie und in der Medizintechnik eingesetzt. Zur Bewertung einer bestehenden Grundwasserbelastung durch PFT wurde in einem konkreten Fall durch die Ordnungsbehörde der 2006 durch die Trinkwasserkommission (TWK) des Bundesministeriums für Gesundheit beim Umweltbundesamt (UBA) vorgestellte, lebenslang gesundheitlich duldbare Leitwert von 300 ng/L für Summen aus Perfluoroktanoat (PFOA) und Perfluoroktansulfonat (PFOS) herangezogen. Die im vorliegenden Fall in verschiedenen Grundwasserproben analytisch ermittelten PFT-Konzentrationssummen überschritten diesen Leitwert z.T. deutlich. Da der Hauptanteil der PFT-Belastung im vorliegenden Fall jedoch nicht auf PFOA und PFOS entfiel, wurde eine differenzierte Betrachtung notwendig. Unter Zugrundelegung von neuen Leit- und Orientierungswerten des Umweltbundesamtes sowie unter Berücksichtigung der Wirkungsadditivität in Stoffgemischen wurde ein neues Bewertungskonzept entwickelt, das vorläufig eine einzelfall-spezifische Bewertung von PFT-Belastungen in Fällen erlaubt, in denen neben PFOA und PFOS auch kürzerkettige PFT eine Rolle spielen.

1. Einleitung

Im Rahmen der Beantragung eines Wasserrechtes zur Gewinnung von Trinkwasser in einer westdeutschen Großstadt wurde das Wasser aus den geplanten Förderbrunnen Anfang 2008 auf PFT (Perfluortenside) untersucht. Hintergrund waren erhöhte PFT-Konzentrationen in umliegenden Grundwassermessstellen, die im Zuge eines Monitorings in 2007 ermittelt worden waren.

Die Untersuchungen aus 2008 erbrachten für die Wasserproben PFT-Konzentrationen in Größenordnungen von 100–500 ng/L. Da in der Trinkwasserverordnung bislang zu dieser Stoffgruppe kein Grenzwert existiert, wurde als Bewertungsmaßstab zunächst der vom UBA (Umweltbundesamt) und der TWK (Trinkwasserkommission) vorgeschlagene, lebenslang gesundheitlich duldbare Leitwert (LW) von 300 ng/L [1] herangezogen. Dieser Leitwert bezieht sich jedoch nur auf die PFT-Leitsubstanzen PFOA und PFOS bzw. ihre Summen. Im

vorliegenden Fall bestand die PFT-Summe jedoch zu mehr als 50% aus der Einzelverbindung Perfluorhexansulfonat (PFHxS), während der Anteil an PFOS und PFOA jeweils unter 10% lag.

Um die Problematik zu verdeutlichen, wird nachfolgend ein fiktives, aus mehreren Proben gemitteltes Analyseergebnis vorgestellt:

Tabelle 1.:
fiktives Analyseergebnis einer Grundwasserprobe

Verbindung	Konzentration [ng/L]	Anteil [%]
Perfluorbutanoat (PFBA)	20	4,8
Perfluorbutansulfonat (PFBS)	60	14,5
Perfluorpentanoat (PFPA)	20	4,8
Perfluorhexanoat (PFHxA)	30	7,2
Perfluorhexansulfonat (PFHxS)	220	53,1
Perfluorheptanoat (PFHpA)	< 10	0,0
Perfluoroktanoat (PFOA)	25	6,0
Perfluoroktansulfonat (PFOS)	25	6,0

Wie ersichtlich ist, überschreitet die PFT-Summe mit insgesamt 400 ng/L zwar deutlich den PFT-Leitwert von 300 ng/L, die beiden Leitsubstanzen PFOA und PFOS stellen mit einer Summe von 50 ng/L jedoch nur 12% der Gesamtbelastung und unterschreiten damit deutlich den für sie entwickelten gesundheitlichen Leitwert.

Für eine Bewertung der PFT-Belastung war es demnach notwendig, den bisherigen Bewertungsmaßstab weiterzuentwickeln.

2. Was sind PFT?

Die Abkürzung „PFT“ steht für eine Gruppe synthetischer Verbindungen mit besonderen chemischen Eigenschaften. Alle besitzen neben einer Säuregruppe einen Alkylrest aus meist bis zu acht C-Atomen, der statt der üblichen Wasserstoffatome nur noch Fluoratome enthält. Die C-F-Gruppe kommt in der Natur nicht vor und ist so stabil, dass sie dort auch kaum ab-

gebaut oder gespalten wird [2, 3]. Wegen des Säurerestes sind sie dennoch gut wasserlöslich. Umweltoffen angewandte oder emittierte PFT werden deshalb mit dem Wasser weltweit verteilt. Die bekanntesten PFT sind das Perfluoroktanoat (PFOA) mit sieben und das Perfluoroktansulfonat (PFOS) mit acht perfluorierten C-Atomen:

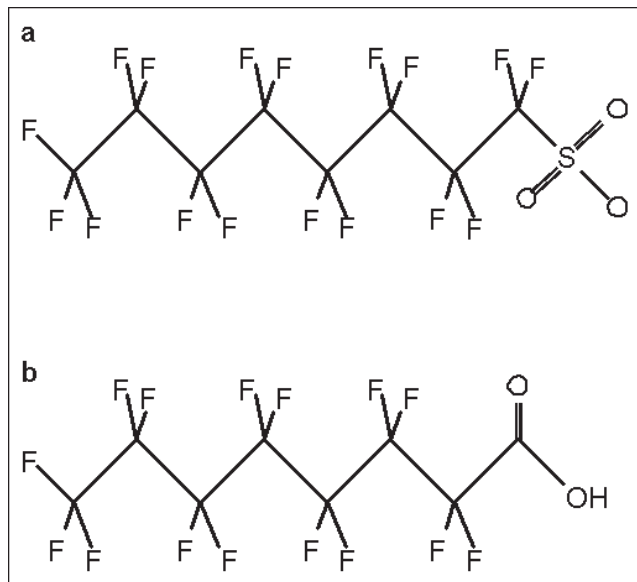


Abbildung 1:

Strukturformeln PFOS mit 8 perfluorierten Kohlenstoffatomen (a) und PFOA mit 7 perfluorierten Kohlenstoffatomen (b)

Seit einigen Jahren berichten Fachzeitschriften und andere Medien über immer neue Belastungen von Oberflächengewässern und auch mancher Trinkwässern mit PFT. In den Oberläufen von Möhne und Ruhr wurden im Sommer 2006 PFT-Summen von 446 ng/L (Ruhr) und 4.385 ng/L (Möhne) sowie in einem daraus gewonnenen Trinkwasser bis zu 598 ng/L PFOA nachgewiesen [4]. Die Emissionsquelle, ein PFOA-haltiges und illegal dennoch als „Bodenhilfsstoff“ deklariertes, am Oberlauf der Möhne auf landwirtschaftliche Flächen ausgebrachtes Abfallgemisch, wurde ermittelt; die betroffenen Flächen befinden sich in der Sanierung. Anderweitige Klärschlamm-Untersuchungen, beispielsweise in Baden-Württemberg, erbrachten z.T. deutlich erhöhte PFT-Konzentrationen. In einigen Proben wurden PFT-Konzentrationen von über 5.000 µg/kg ermittelt [5].

Die besonderen chemischen Eigenschaften der PFT machen sie industriell vielfältig verwendbar. Die anteiligen Mischungsverhältnisse sind u.a. eine Funktion des Produktionsverfahrens. Wegen der Persistenz und mittlerweile ubiquitären Verbreitung des PFOS gilt für diese Verbindung seit Ende 2006 ein weitgehendes Anwendungsverbot [6]. Altvorräte an PFT-haltigem Löschschaum dürfen noch bis 2011 verwendet werden. Seit Mai 2009 steht PFOS in der „POP“-Liste persistenter organischer Kontaminanten („pollutants“) der *Stockholm Convention* [7]. Weitere

Einzelheiten zu PFT sind entsprechenden Quellen zu entnehmen (z.B. [2, 3, 8]).

3. Toxisches Potenzial der PFT

PFT enthalten entweder eine Sulfon- oder eine Carbonsäuregruppe, daneben eine linear oder verzweigt strukturierte Kette mit bis zu zwölf und selten mehr perfluorierten C-Atomen. Ihr gesundheitsschädigendes Potenzial ist nach heutiger Auffassung vor allem eine Funktion ihrer Verweilzeit im menschlichen Körper. Deshalb gelten PFT als desto weniger toxisch, je rascher sie ausgeschieden werden bzw. je kürzer oder verzweigter die perfluorierte C-Kette ist. PFOA und PFOS verlassen den menschlichen Körper so langsam, dass sich die verbliebene Menge nur alle 4 bis 6 Jahre halbiert. [9]. In erster Näherung gilt dies generell bereits für PFT mit sechs und mehr [C_n-F_{2n-1}]-Einheiten [10].

Die Schädwirkungen der PFT sind vielfältig, wenn auch erst unter hoher Belastung. Ein erbgutveränderndes Potenzial besitzen sie nicht [9], fördern im Tierversuch allerdings die Bildung bestimmter Tumoren, jedoch erst unter extremer Belastung. Die Übertragbarkeit dieser Daten auf den Menschen ist deshalb fraglich, zumal andere Wirkungen im Tierversuch bereits bei niedrigerer Dosis auftreten [9].

4. Gesundheitliche Bewertung von PFT im Trinkwasser

4.1 PFOA und PFOS

Die Trinkwasserverordnung enthält bisher keinen Grenzwert für PFT-Verbindungen – weder für die Stoffgruppe, noch für einzelne Vertreter. Deshalb bewerteten die Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit beim Umweltbundesamt und das Umweltbundesamt im Jahr 2006 und erneut 2007 zunächst die wichtigsten Verbindungen PFOA und PFOS [1]. Unter Rückgriff auf einen Anfang 2006 aus dem Umweltbundesamt vorgelegten Bewertungsvorschlag auf ausreichender Datenbasis [9] kamen UBA und TWK auf eine lebenslang gesundheitlich duldbare Körperdosis von TDI¹ = 0,1 µg/kg, entsprechend 6 µg PFOA + PFOS pro 60 kg-Person und Tag. Wenn von dieser Menge 10% in bis zu 2 Litern Trinkwasser pro Tag und Person geduldet werden sollen, folgt aus diesem TDI der von UBA und TWK zeitgleich gutgeheißene, lebenslang gesundheitlich duldbare Leitwert für Summen aus PFOA und PFOS in Höhe von LW_{OA/OS} = 0,3 µg/L (entsprechend 300 ng/L). Wegen des bereits damals bekannten hohen Kumulationspotenzials von PFOA und PFOS empfahlen UBA und TWK daneben aber auch einen allgemeinen, nicht streng gesundheitlich, dafür trinkwasserhygienisch motivierten Vorsorgewert in Höhe von VW_{PFT} = 0,1 µg/L (entsprechend 100 ng/L) für mögliche Summen von PFT.

¹ TDI (engl.) = Tolerable Daily Intake (Duldbare Tägliche Aufnahme)