

Per- und polyfluorierte Chemikalien: Begehrt, beliebt, überall drin, aber ... ! Droht ein „Asbest 2.0“?



Inhalte des Vortrags



- I. **Chemie der PFAS, Stoffeigenschaften, Einsatzgebiete, „Probleme“, Vorkommen in der Umwelt, Abbauverhalten, Toxikologie, Analytik ...**

- II. **Forschungsprojekt „Abbau und Mobilisierung von PFAS in Böden“**

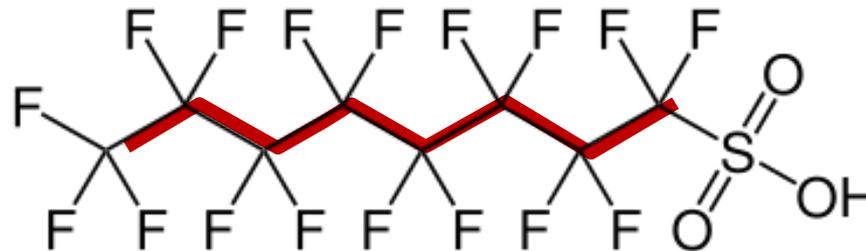
Unterschied „Per“ zu „Poly“

PFC

Per- und polyfluorierte Chemikalien

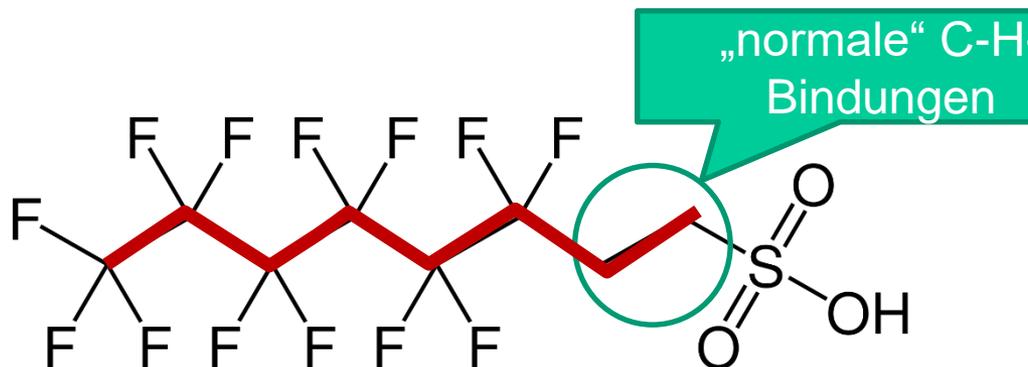
PFAS

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen



PFOS

perfluoriert



H4PFOS = 6:2 FTS

polyfluoriert

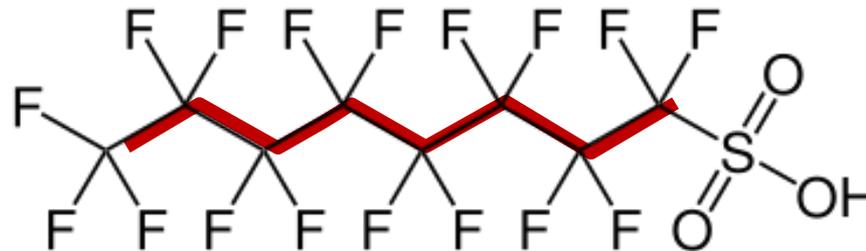
Unterschied „Per“ zu „Poly“

PFC

Per- und polyfluorierte Chemikalien

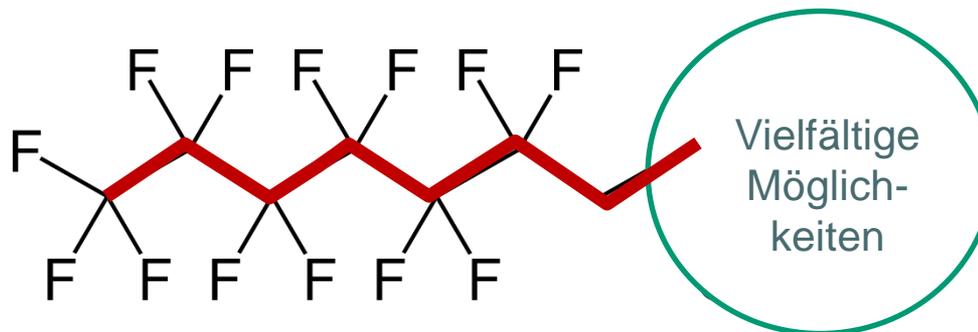
PFAS

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen



PFOS

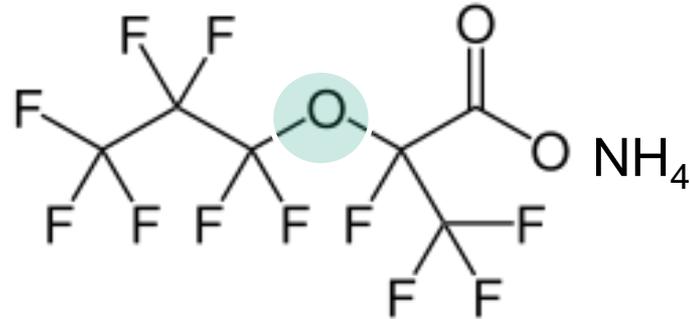
perfluoriert



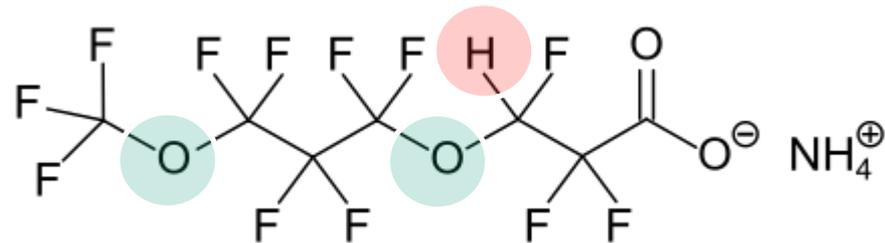
polyfluoriert

Weitere PFAS (Ether)

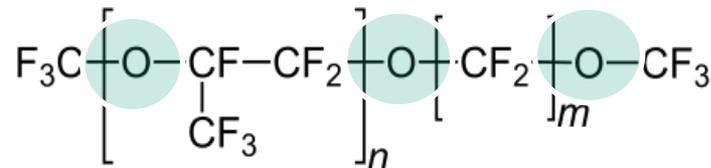
GEN-X
(Chemours)



ADONA
(Chemiepark Gendorf)

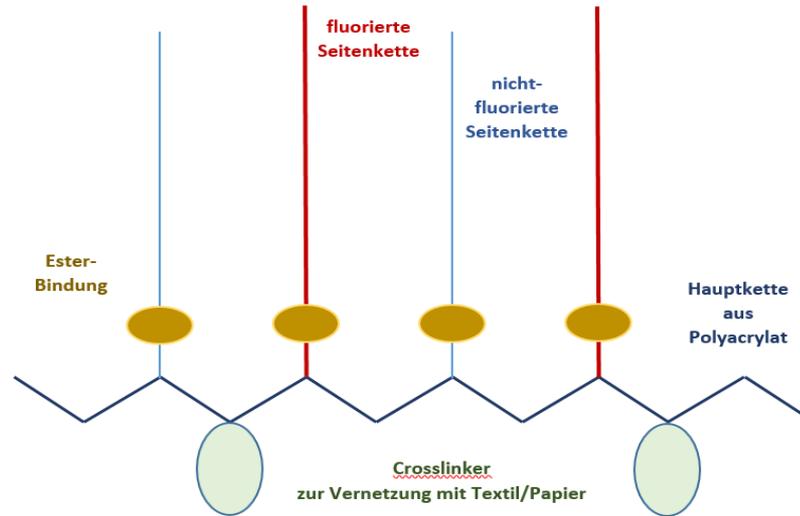


PFPE Perfluoropolyether
(Solvay)

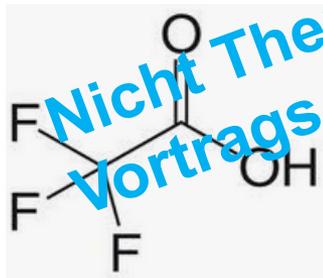


Weitere PFAS

Polymere, Harze



Sehr kurzkettige PFAS



Trifluor-Essigsäure

„Positive“ Eigenschaften



- **Thermisch stabil**
- **Chemisch stabil**
- **Tensid-Eigenschaften**
- **Schmutzabweisend, imprägnierend**

Ersatzstoffe zu PFAS haben i. d. R. weniger gute
Produkteigenschaften

Anwendungsgebiete



Quelle: Polizeifliegerstaffel Hessen

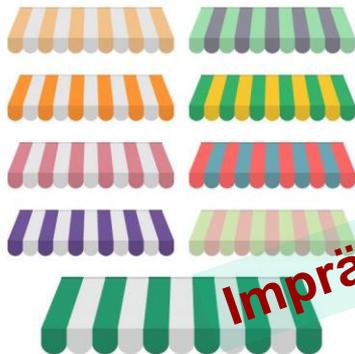
Anwendungsgebiete



Quelle (obere Abb.): FIDRA (www.fidra.org.uk)



Quelle: stock



Imprägnierung



Quelle: www.bettdecke.de

Anwendungsgebiete

DAIKIN

Unidyne TG-8000 series for paper

TG-8000 series

- imparts excellent oil & grease resistance on paper and board.
- can be used for food contact application (FDA approval and BfR recommendation)
- is C6-based and PFOA-free*

(*less than detection limit (5ppb))



Unidyne TG-8111

Quelle: DAIKIN



Imprägnierung von
Verpackungsmaterial für
„fettige“ Lebensmittel

Anwendungsgebiete



Wahrscheinlich mit PFAS ?!



Möglicherweise mit PFAS ?



Anwendungsgebiete

Industrieanwendungen, z. B.:

- Offset-Druck
- Fotolithografie (Halbleiterherstellung),
- Imprägnierte Garne/Vliese
- Reinigungsmittel für Elektronik
- Wärmeübertragungsflüssigkeiten
- Wärmeaustausch, Halbleiterkühlung
- Tracer in Elektrokabel-Öl
- Dichtungen, Membranen
- usw.



3M™ Fluorinert™ FC-72 Elektronik
Flüssigkeit

???

Reaktionsprodukt von
1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-
Tetradecafluorohexan und
1,1,1,2,2,3,3,4,5,5,5-Undecafluoro-4-
(trifluoromethyl)pentan

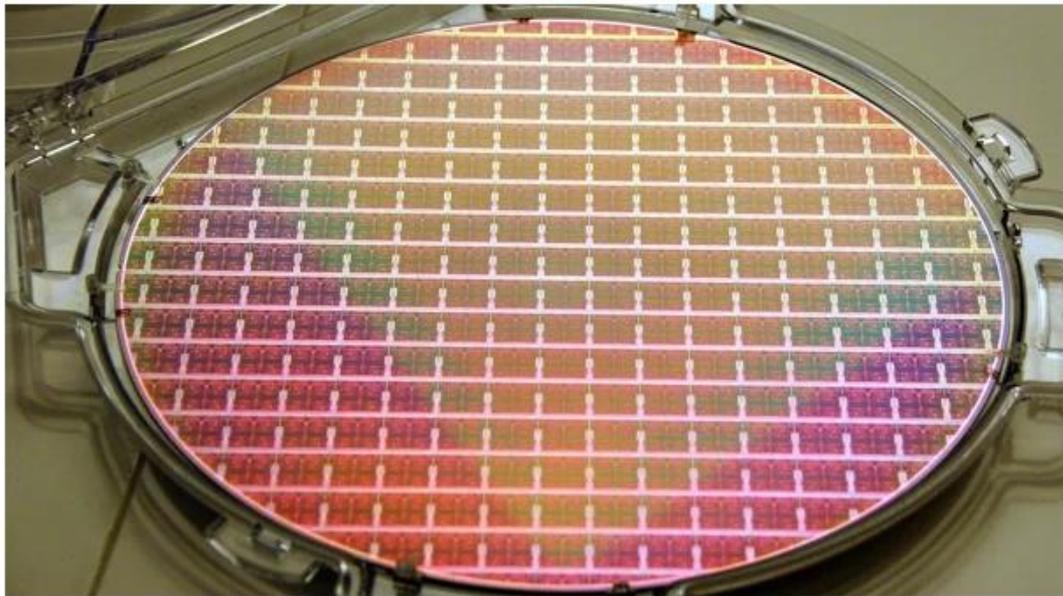
Die Kehrseite der Medaille !

Chiphersteller global betroffen: 3M-Chemieschleuder in Belgien teils geschlossen

Das 3M-Chemiewerk bei Antwerpen hat die Umwelt jahrzehntelang mit PFAS verseucht. Die Folgen verursachen Hunderte Millionen Euro Kosten.

Lesezeit: 4 Min.  In Pocket speichern

   53



(Bild: c't/Christof Windeck)

Quelle: <https://www.heise.de/news/Chiphersteller-weltweit-betroffen-3M-Umweltschleuder-in-Belgien-geschlossen-6662257.html>

PFOS-
Herstellung

Die Kehrseite der Medaille !

Antworten zum Umweltskandal

Ernüchternde Bilanz: Gibt es keine Hoffnung in Sachen PFC in Rastatt?

Die achte Bürgerinformationsveranstaltung im Landratsamt zu den Chemikalien zieht eine ernüchternde Bilanz. Experten setzen auf das Vor-Ernte-Monitoring.



Mit einem Lysimeter kann der Eintrag von Schadstoffen im Boden gemessen werden.

Foto: Daniel Noyes

Die Kehrseite der Medaille !



© picture alliance/Westend61/Lisa ur

T+ Chemikalien im Trinkwasser Die Giftmischung von Altötting

Ein ganzer Landstrich in Bayern ist mit Schadstoffen belastet. Sie können Krebs auslösen, schaden Embryonen und dem Immunsystem. Die verantwortlichen Unternehmen und die Politik ducken sich weg.

Von Susanne Donner
08.02.2023, 15:44 Uhr

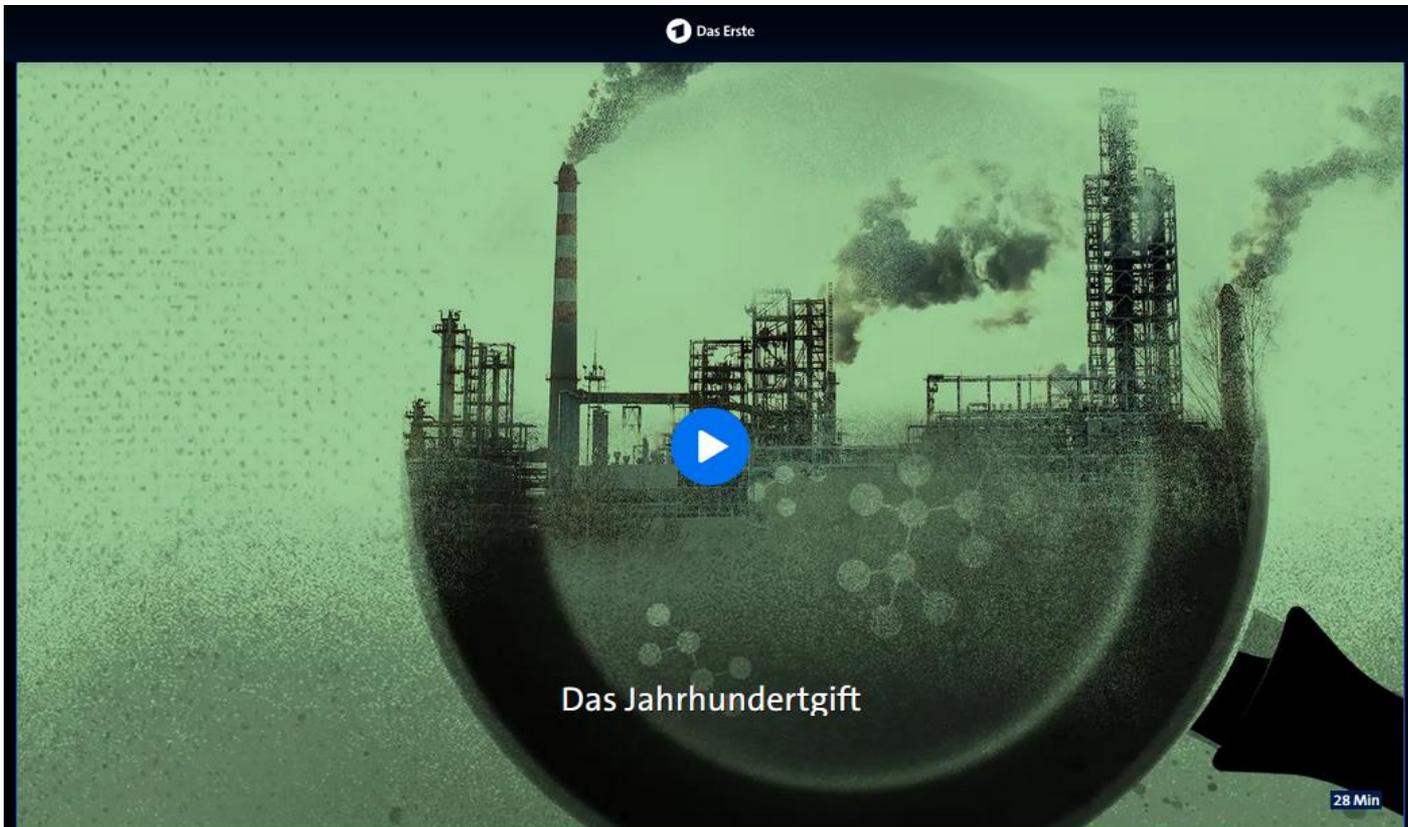
PFOA



Die Menschen im Landkreis Altötting nur 90 Kilometer östlich von München hätten gern mit dem Thema abgeschlossen. Aber seitdem sie 2018 erfuhren, dass sie überdurchschnittlich viel der Chemikalie PFOA (für Perfluoroktansäure) im Blut tragen, werden

Quelle: <https://www.heise.de/news/Chiphersteller-weltweit-betroffen-3M-Umweltschleuder-in-Belgien-geschlossen-6662257.html>

Die Kehrseite der Medaille !



Das Jahrhundertgift

29.09.2022 · Das Jahrhundertgift · Das Erste



PFAS steht für Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen und bezeichnet eine Gruppe chemischer Stoffe, die in hunderten Alltagsprodukten stecken. Auf den ersten Blick haben PFAS eine geniale Eigenschaft: Dinge kleben durch sie nicht aneinander, sondern perlen ab. Antihafbeschichtete Pfannen, regenfeste Kleidung, fettabweisende Pizzakartons, Kosmetik, die Einsatzmöglichkeiten sind fast unendlich - und damit auch die Verbreitung in...

[Mehr anzeigen](#)



Für eine lebenswerte Zukunft

Die Kehrseite der Medaille !

Pro Sieben ändert Programm

„Eine unterschätzte Gefahr“: Thilo Mischke recherchiert zu tödlichen Chemikalien PFAS



Investigativreporter Thilo Mischke ist wieder für Pro Sieben unterwegs – dieses Mal ist er den Chemikalien PFAS auf der Spur. Seine Reportage „ProSieben Thema: Giftig. Unzerstörbar. Thilo Mischke auf den Spuren tödlicher Chemikalien“ ist am 6. März auf Pro Sieben zu sehen.

01.03.2023, 08:10 Uhr



Aktuell (2023)



tagesschau

Sendung verpasst? 



EXKLUSIV Giftige Chemikalien

Wo PFAS überall Deutschland verschmutzen

Stand: 23.02.2023 06:00 Uhr

An mehr als 1500 Orten lässt sich in Deutschland das Jahrhundertgift PFAS nachweisen. Das zeigt eine Recherche von *NDR*, *WDR* und *SZ*. Das Problem mit den industriell produzierten Chemikalien ist damit viel größer als bisher bekannt.

Die Kehrseite der Medaille !



Die PFAS-Schäden auf den Flughäfen in Frankfurt und Wiesbaden-Erbenheim sind auf Löschschaum-Einsätze zurückzuführen

Quelle: Polizeifliegerstaffel Hessen

Könnte man sagen:

Das sind „Altlasten“

Problem erkannt, Problem gebannt ?

Flächenhafte PFAS-Belastungen

GESUNDHEITSRISIKO

Umweltchemikalie PFC in Wildschweinlebern nachgewiesen

23.02.2021 | Pressestelle: [Hessisches Ministerium für Umwelt, Klimaschutz,
Landwirtschaft und Verbraucherschutz](#)

**Das Umweltministerium empfiehlt den Verzicht auf Verzehr von
Wildschweinleber.**



Wildschweine

© Andrzej Estko - stock.adobe.com

„Aktuelle Untersuchungen des Hessischen Landeslabors (LHL) haben Per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) in Lebern von Wildschweinen nachgewiesen. Diese gelangen üblicherweise nicht in den Handel, sondern

PFAS-Hintergrundgehalte (Hessen)

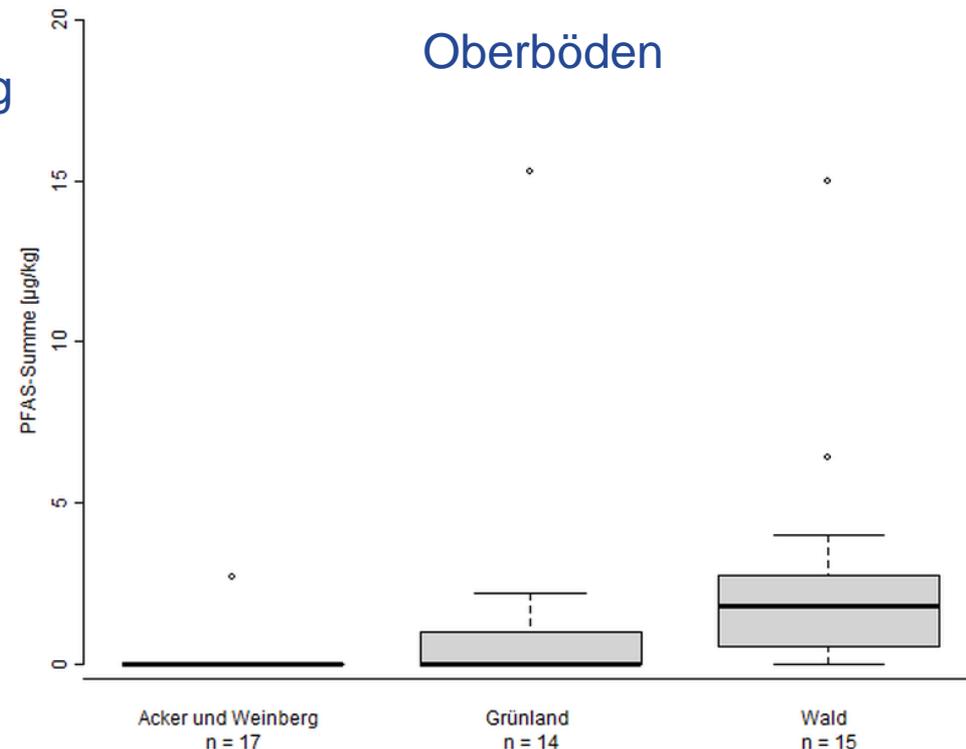
Erste Ergebnisse der Boden-Dauerbeobachtung - Feststoff

- PFAS-Nachweis (BG = 1 µg/kg bzw. 1,5 µg/kg) in knapp **40 %** der Oberboden-Proben und **60 %** der Wald-Humusauflagen
- Häufigster Nachweis **PFOS, PFOA**

- ΣPFAS Acker < BG – 2,7 µg/kg
- ΣPFAS Grünland < BG – 15,3 µg/kg
- ΣPFAS Wald < BG – 15 µg/kg

Ergebnisse TZW (BG = 0,1 µg/kg)

- 4 Wald-BDF
- ΣPFAS < BG – 19 µg/kg
- nur drei L-Auflagen ohne Nachweis



Exkurs: Elutionsverfahren

2:1-Schüttelverfahren

- 1 Teil Boden wird mit 2 Teilen Wasser versetzt.
- 24 h Schütteln bzw. Umwälzen
- Trennung Feststoffanteile von der Flüssigkeit mittels Zentrifugation und Filtration
- Analytik des Eluats mittels Wasseranalytik



Quelle: Hr. Dr. Lichtfuß, HH

PFAS-Hintergrundgehalte (Hessen)

Erste Ergebnisse der Boden-Dauerbeobachtung - Eluat

- PFAS-Nachweis (BG = 1 bzw. 1,5 ng/L) in knapp **90 %** der Oberboden-Proben und **60 %** der Wald-Humusauflagen
- alle aktuellen Proben > BG

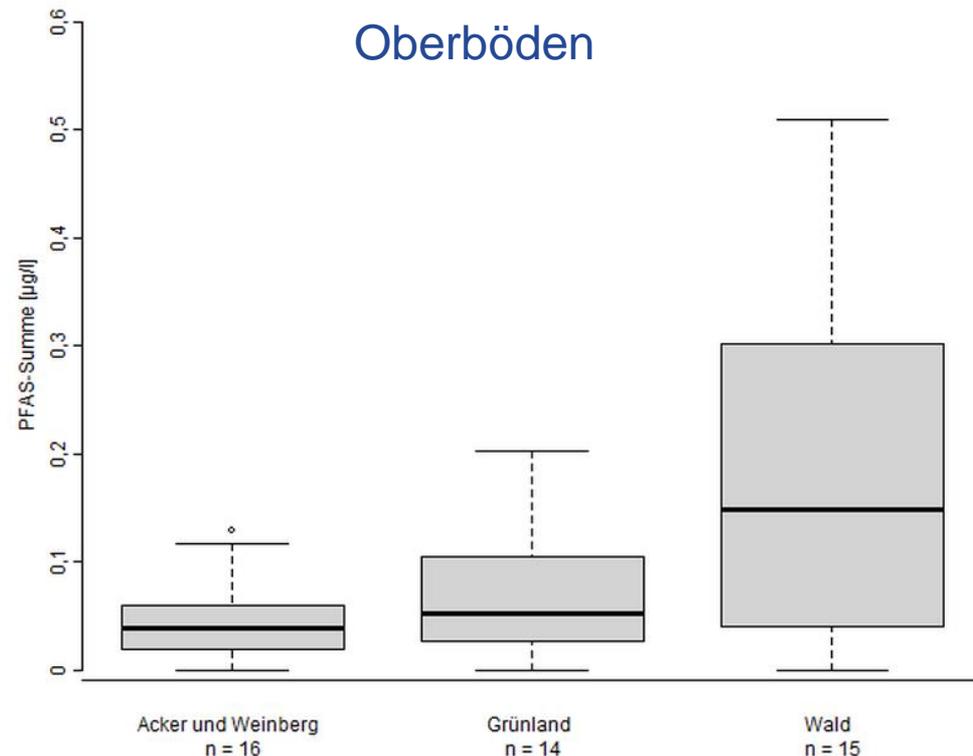
- Σ PFAS Acker < BG – 129 ng/L
- Σ PFAS Grünland < BG – 202 ng/L
- Σ PFAS Wald < BG – 510 ng/L

⇒ **Alle Proben < GFS-Werte und GOW**

Ergebnisse TZW (BG = 1 ng/L)

- 4 Wald-BDF
- Nachweis in allen Proben
- Σ PFAS 2 – 867 ng/L

⇒ **Alle Proben < GFS-Werte und GOW**



Human - Biomonitoring



🏠 > Presse > Pressemitteilungen > Kinder und Jugendliche haben zu viel PFAS im Blut

Kinder und Jugendliche haben zu viel PFAS im Blut

21 Prozent der Proben über HBM-I-Wert für PFOA – UBA arbeitet an EU-weiter Beschränkung der Stoffgruppe



Die Antihaft-Beschichtung von Pfannen ist häufig mit PFAS hergestellt.

Quelle: romingo.de - Romy Gessner

Toxikologie



Je längerkettiger, desto toxischer, wegen stärkerer Anreicherung

Tendenz der Hersteller: Statt C-8 nun C-6 und C-4-PFAS

In hohen Konzentrationen (Produktionsbetriebe): Krebs, Missbildungen

In geringeren Konzentrationen (www.umweltbundesamt.de/tags/pfas):

- Im menschlichen Körper können manche PFAS an Proteine in **Blut, Leber** und **Niere** binden.
- Besonders kritisch ist auch die Weitergabe einiger PFAS von der Mutter zum Kind während der **Schwangerschaft** und **Stillzeit**.
- Erhöhte Konzentrationen von PFOA und PFOS im menschlichen Blut können **Wirkungen von Impfungen** vermindern, die **Neigung zu Infekten** erhöhen, zu **erhöhten Cholesterinwerten** führen und bei Nachkommen ein verringertes Geburtsgewicht zur Folge haben.

Die Umweltproblematik

- PFAS sind entweder NICHT biologisch abbaubar, dies gilt für **perfluorierte** PFAS bzw. nur teilweise abbaubar:
- Aus **poly**fluorierten PFAS werden **perfluorierte** PFAS, letztere sind NICHT abbaubar
- Erst bei Temperaturen $> 1.000\text{ °C}$ werden PFAS thermisch zerstört
- PFAS sind mobil und gelangen so in Gewässer
- Insbesondere langkettige PFAS reichern sich in Tieren (Menschen) an. In Pflanzen reichern sich eher kurzkettige PFAS an.
- **Perfluorierte** PFAS sind humantoxisch
- **Poly**fluorierte PFAS ebenfalls, nach Umwandlung in **perfluorierte** PFAS

Per ...

Poly ...



Quelle: HMuKLV

Ist die Chemikalienpolitik überreguliert?



Über **1.000** PFAS sind bekannt, viele sind kommerziell erhältlich

- **13** PFAS sind toxikologisch bewertbar
- **2** PFAS sind verboten

Von den **13** genannten PFAS sind **12** perfluoriert und werden in westlichen Industriestaaten nicht mehr hergestellt.



Wer weiß wo was drin ist?



Zitat eines Mitgliedverbandes des VCI hinsichtlich PFAS in Farben:

„Problem ist, dass Rohstofflieferanten erst ab 1 % bzw. 0,1 % angeben ob PFAS in ihren Rezepturen enthalten ist.“

Hinweis:

Stuft die Europäische Chemikalienagentur (ECHA) einen Stoff als „**besonders Besorgnis erregender Stoff**“ ein, dann gilt:

Unternehmen, die Erzeugnisse herstellen oder einführen, diesen Stoff in einer **Konzentration von mehr als 0,1 Massenprozent** des Erzeugnisses enthalten, müssen die Abnehmer der Erzeugnisse ... informieren.



Für eine lebenswerte Zukunft

Man nehme ...

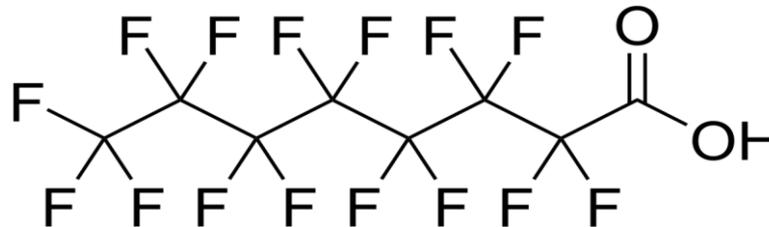


... und verkaufe es als



Perfluorierte PFAS (typ. bei Altlasten)

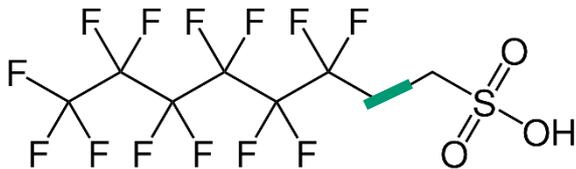
- einige Stoffe wie **PFOS** und **PFOA** sind verboten
- **Analytik** „etabliert“, es gibt **Bewertungsmaßstäbe**
- Die perfluorierten PFAS sind (weitgehend) vom Markt verschwunden



PFOA
(perfluoriert)

Polyfluorierte PFAS (Ersatzstoffe)

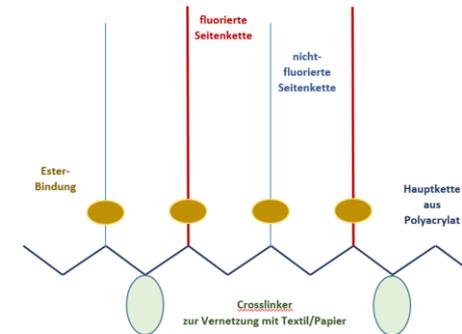
- große **Stoffvielfalt** (mehr als 1.000 industriell hergestellte Stoffe)
- oftmals „unbekannte“ Stoffe (chemisch nicht genau definiert)
- viele Stoffe unterliegen dem **Betriebsgeheimnis**
- **Analytik** oftmals NICHT möglich



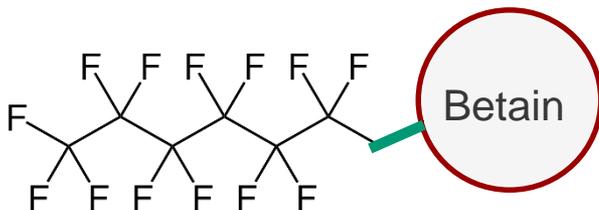
H4PFOS, z.B. bei Galvaniken

Textil / Papier

Polyacrylate mit fluorierten Seitenketten



Feuerlöschschäume



Chemischer Name	CAS-Nr.
1,1,2,2,3,3,3-Heptafluoro-N,N-bis(heptafluoropropyl)propan-1-amin	338-83-0

Polyfluorierte PFAS



- Wenige **Hersteller**, z. B.:
 - 3M, DuPont / Chemours (USA)
 - Daikin (Japan)
 - Solvay (Belgien)

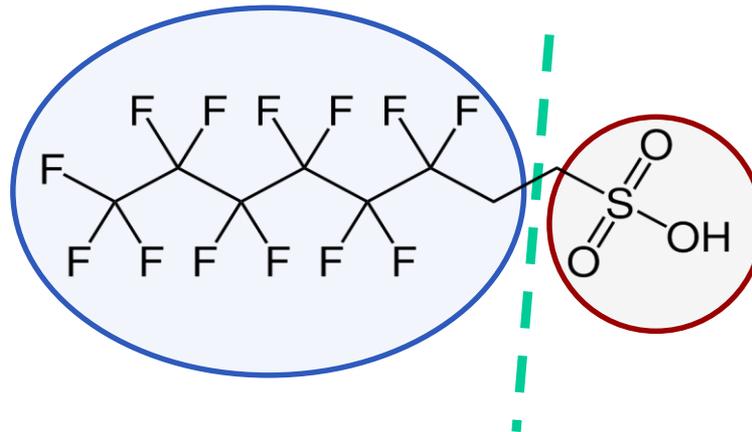
- Viele mittelständige „**Weiterverarbeiter**“, z. B. Hersteller von
 - Löschmittel
 - Imprägniermittel (Textil, Papier, Federn, ...)
 - Farben, Druckerfarben
 - Wärmeübertragungsölen
 - ...



Abbaubarkeit

- **Perfluorierte** PFAS wie z.B. **PFOS** nicht biologisch abbaubar
- **Polyfluorierte** PFAS Teilabbau zu **perfluorierten** PFAS

H4PFOS



Hier kann das Molekül
„gespalten“ werden
(Temperatur, Enzyme)

Zwischen-Fazit



- PFAS werden in vielen Produkten eingesetzt
- Ersatzstoffe haben oft deutlich schlechtere Produkteigenschaften
- PFAS sind nicht oder nur teilweise abbaubar
- PFAS findet man ubiquitär (Blut, Böden, Gewässer, ...)
- Polyfluorierte PFAS, wie sie derzeit eingesetzt werden, sind analytisch nicht oder schwer fassbar
- Jedoch sind die Abbauprodukte, also perfluorierte PFAS, analytisch bestimmbar

Fragestellungen



- Wie gelangen PFAS in Wildschweine und Mensch fernab von PFAS-Schadenfällen?
 - **Kläranlagen** -> oberirdische Gewässer -> **Trinkwasser**
 - **Klärschlamm** -> Böden -> **Nahrungsmittel**
 - **Müllverbrennung** -> Böden -> **Nahrungsmittel**
(Sonnenschirme, Outdoorjacken, Teflonpfannen, ...)
- Gelangen polyfluorierte PFAS in die Umwelt (wo sie nicht erkannt werden), wandeln sich in perfluorierte PFAS (dann sind sie nachweisbar) ?

*Viele offene Fragen,
im Folgenden nicht
thematisiert*

Laborversuche TZW – HLNUG

„Abbau / Mobilisierung von PFAS in Böden“

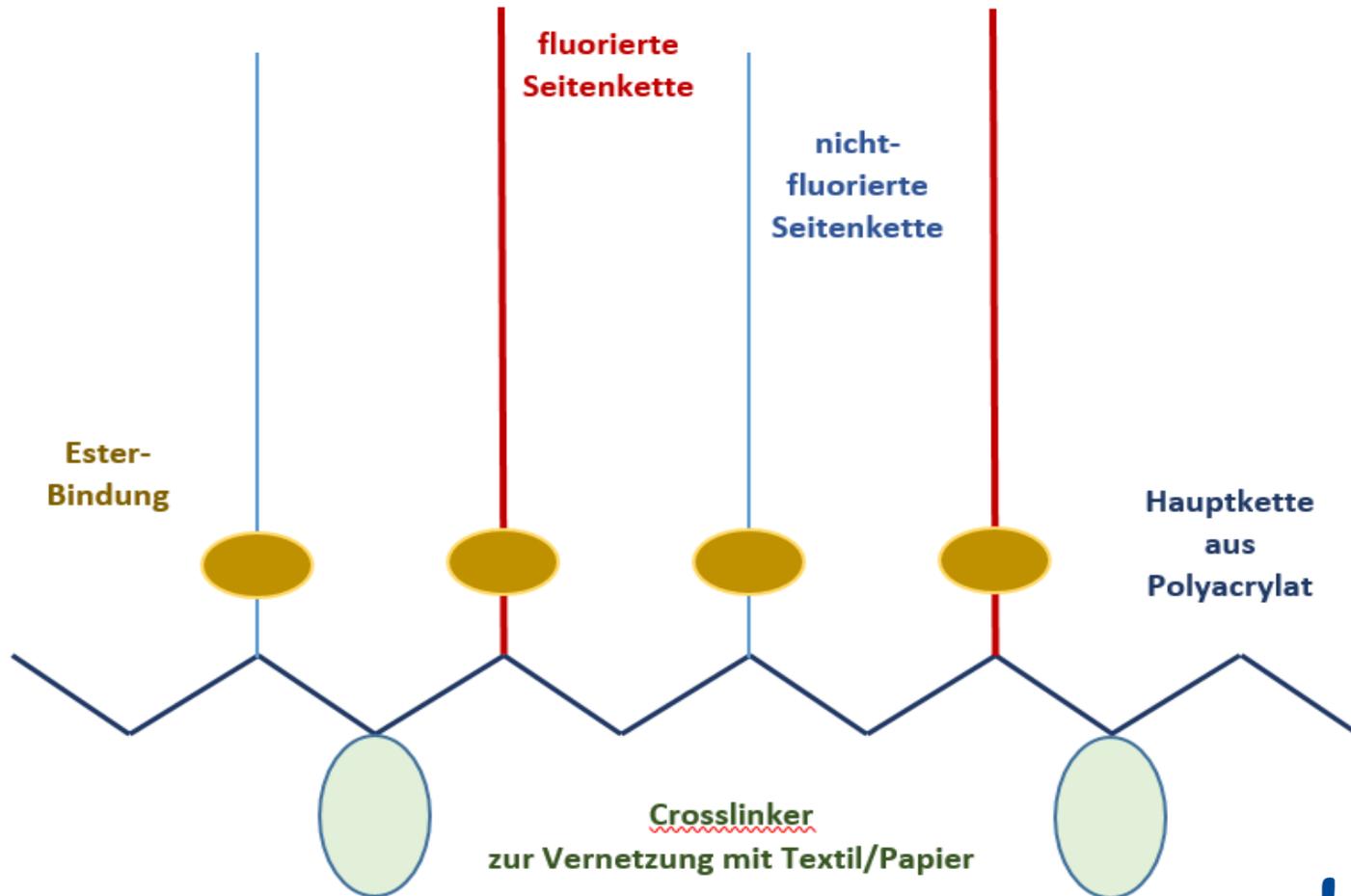
Gemische aus Boden und 5 % Kompost wurden mit PFAS-haltigen Materialien versetzt:

- **Imprägniermittel** (Fluorcarbonharz)
- **Textil**, mit dem o. g. Imprägniermittel behandelt
- **Papier**, mit einem ähnlichen Imprägniermittel behandelt

Eluatuntersuchungen (2:1-Schüttelverfahren)

Versuchsdauer 11 Monate, regelmäßige Befeuchtung der Proben

Fluorcarbonharze



Standard – Analytik zum Nachweis perfluorierter PFAS



Mit Standard-Analytik (ca. 20 bis 30 PFAS) können i.d.R. bestimmt werden

- ✓ **Per**fluorierte PFAS
- ✓ Einige **Poly**fluorierte PFAS wie **H4PFOS**

Bestimmungsgrenzen:

- Wasser ca. 0,001 µg/l = **1 ng/l**
- Boden ca. 1 µg/kg, im Spezialfall 0,1 µg/kg = **100 ng/kg**

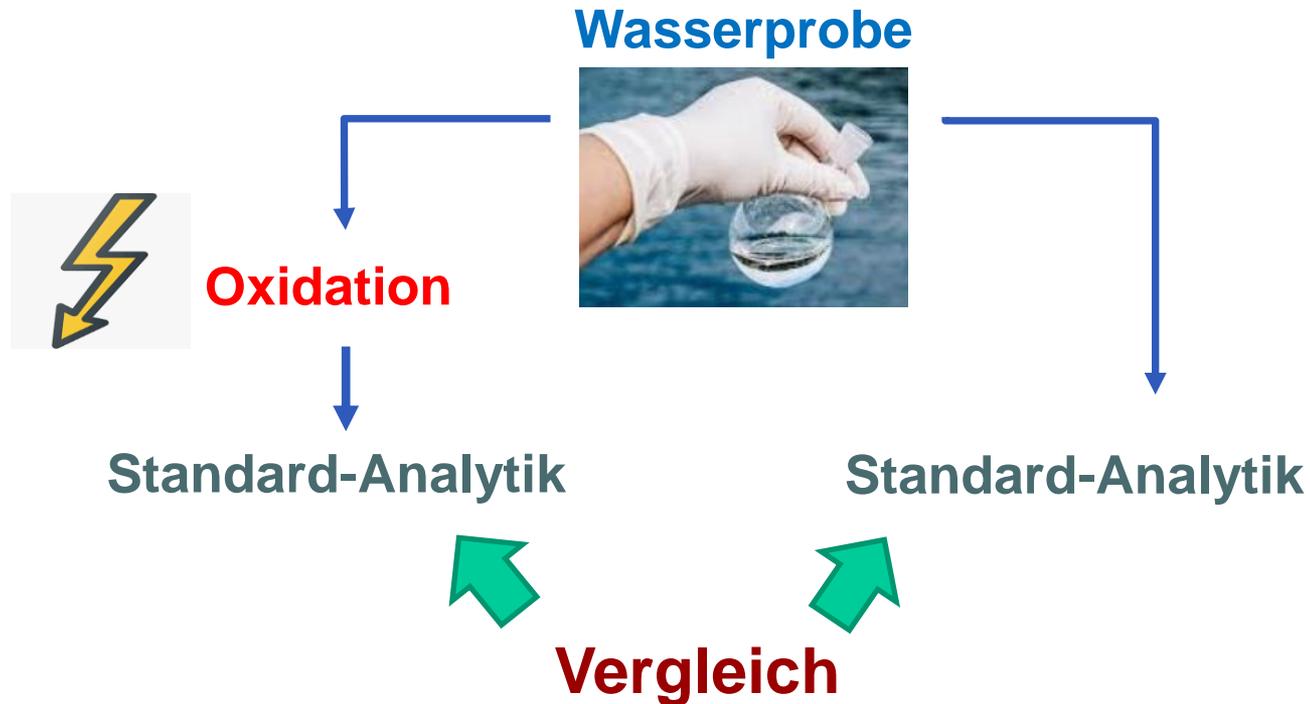
TOP – Analytik zum Nachweis polyfluorierter PFAS



TOP total oxidable precursor

- Die (Wasser)probe wird geteilt
- Ein Teil wird **ohne Vorbehandlung** mit Standardanalytik untersucht; **perfluorierte** PFAS können bestimmt werden, die meisten **poly**fluorierten PFAS dagegen nicht
- Die andere (Wasser)probe wird **oxidiert** und anschließend mit Standardanalytik untersucht; dabei werden **poly**fluorierten PFAS in **perfluorierte** PFAS umgewandelt; diese sind nun analysierbar.
- Die beiden Analysen werden verglichen

TOP - Analytik

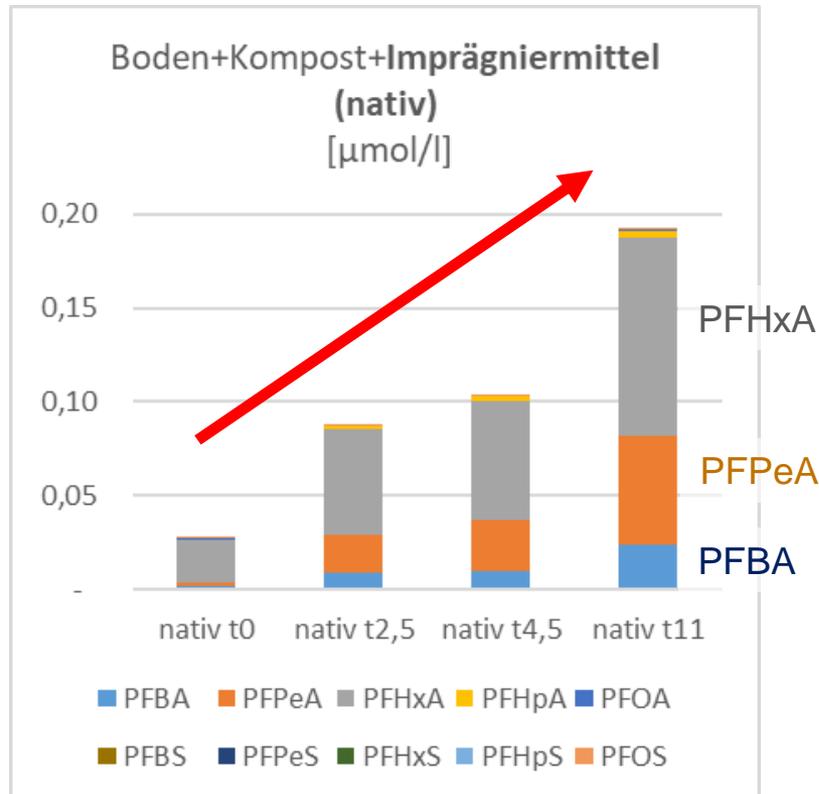


Sind beide **Analysen ähnlich**, sind in der Probe **keine / wenige polyfluorierten PFAS** enthalten

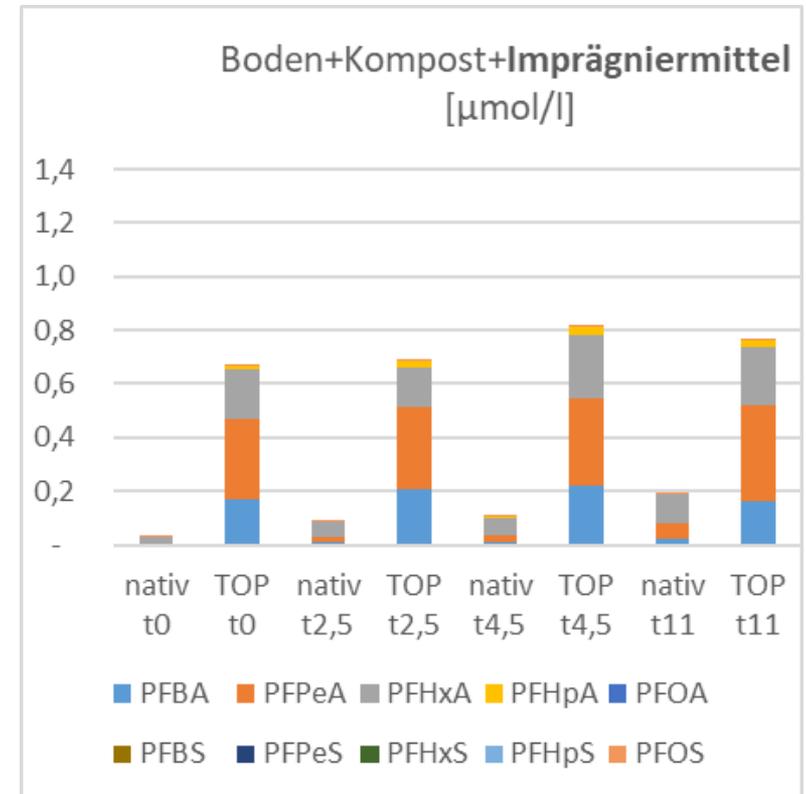
Zeigt die **oxidierte Probe (TOP)** deutlich **höhere Analysenwerte**, sind in der Probe **polyfluorierte PFAS** enthalten

Laborversuche TZW – HLNUG

„Abbau/Mobilisierung von PFAS in Böden“



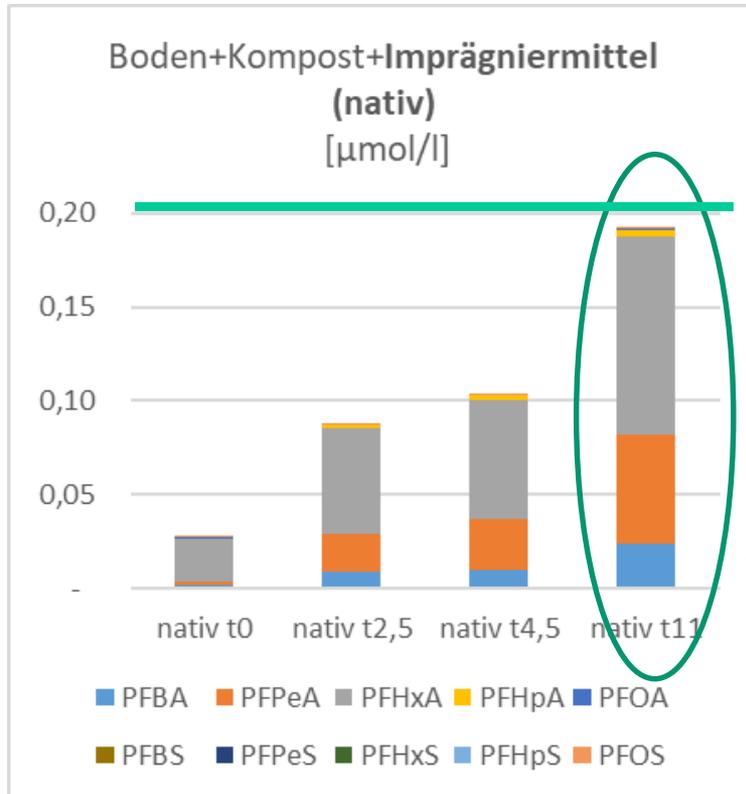
Standard-Analytik



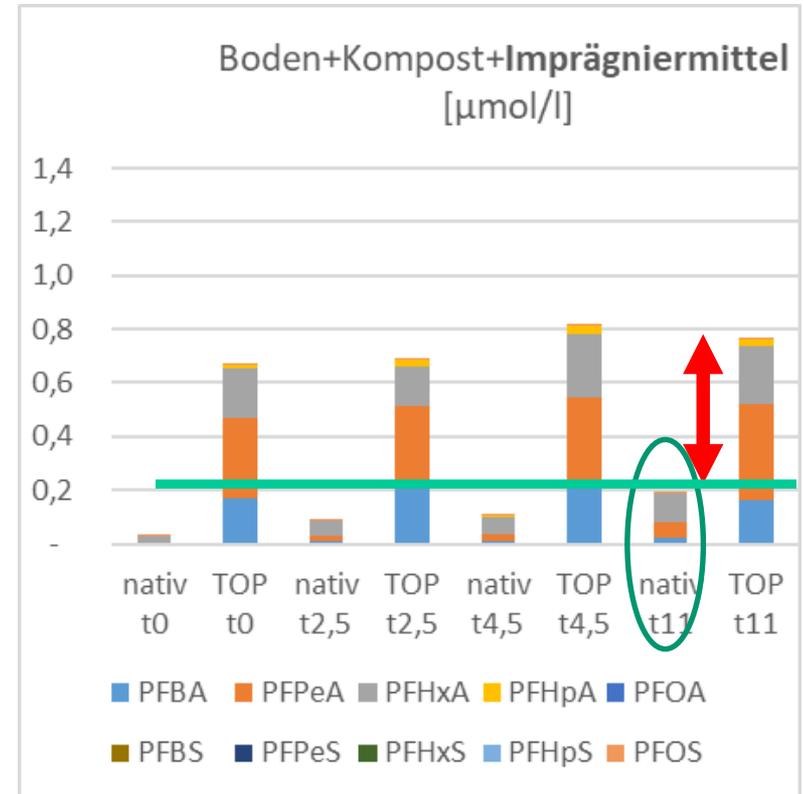
Standard-Analytik und
TOP-Analytik

Laborversuche TZW – HLNUG

„Abbau/Mobilisierung von PFAS in Böden“



Standard-Analytik



Standard-Analytik und
TOP-Analytik

Laborversuche TZW – HLNUG

„Abbau/Mobilisierung von PFAS in Böden“

Spezialanalytik **TOP-direct** an PFAS-haltigen Materialien:

- **TOP** (Extraktion, „übliche Menge Oxidationsmittel“)
- **TOP-direct** (ohne Extraktion, hoher Überschuss Oxidationsmittel)

Der Vergleich zeigt:

Mit dem **TOP-direct** werden alle PFAS-Fluorcarbonharze erfasst,

Mit dem „normalen“ TOP nur ein Bruchteil

Laborversuche TZW – HLNUG

„Abbau/Mobilisierung von PFAS in Böden“

Für **Fluorcarbonharze** gilt:

Weniger als **0,5 Prozent** des vorhandenen Fluors waren mit dem **TOP**-Verfahren nachweisbar,
Mit Standardanalytik sogar nur ca. 0,1 %.

**Was passiert mit den restlichen 99 %
in 10 oder 100 Jahren ?**

Beschränkung von PFAS ?



95. UMK – Top 32 – Nov. 2020

„Die Umweltministerkonferenz sieht daher die Notwendigkeit, die Nutzung von PFC auf das unbedingt notwendige Maß zu beschränken und zu verhindern, dass diese Verbindungen zu einer Kontamination von Grund- und Oberflächengewässern sowie der Böden führen oder sich im Stoffkreislauf anreichern können.“



Für eine lebenswerte Zukunft

Beschränkung von PFAS ?

- Fünf europäische Länder wollen die Produktion, Verwendung und Import der Stoffgruppe EU-weit verbieten lassen und haben der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) einen **Vorschlag zur Beschränkung von PFAS** zur Prüfung vorgelegt. Deutschland und die Niederlande sind dabei federführend.
- Anschließend wird die EU-Kommission gemeinsam mit den Mitgliedsstaaten über rechtlich bindende Beschränkungen für Herstellung und Nutzung entscheiden. Laut Umweltbundesamt ist mit möglichen Beschränkungen frühestens 2025 zu rechnen.

Per- und Polyfluorierte Chemikalien:
Begehrt, beliebt, überall drin, aber ... !
Droht ein „Asbest 2.0“?



Asbest 2.0 ?

Generell gilt: PFAS sind voraussichtlich ein ebenso großes Umweltproblem wie **Asbest** :

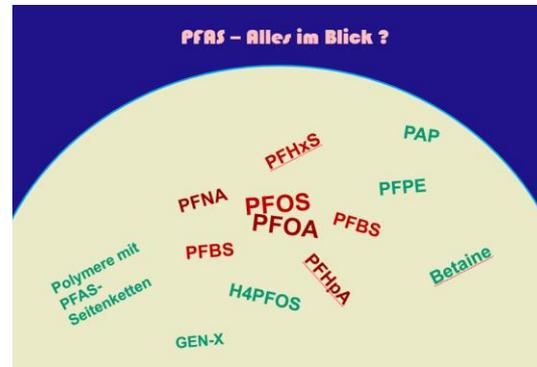
Nahezu 100 % aller jemals produzierten PFAS (egal ob **per-** oder **polyfluoriert**) bleiben für immer in der Umwelt, denn ...

... weder in Hausmüllverbrennungsanlagen noch durch biologische Abbauprozesse können PFAS vollständig abgebaut werden. Letztlich bleiben perfluorierte PFAS zurück und ...

... aufgrund der Mobilität der PFAS verbreiten sich diese in allen Ökosystemen.

Menschen werden durch Verwendung von PFAS in „Alltagsprodukten“ steigenden PFAS-Belastungen ausgesetzt sein.

Ich danke für die Aufmerksamkeit



und stehe für Fragen gerne zur Verfügung