

Praktisch, langlebig und **giftig**

**Organische Fluorverbindungen
in Alltagsprodukten, in der Umwelt
und im menschlichen Körper:
Bewertung und Konsequenzen
für Politik und VerbraucherInnen**

Impressum

Herausgeber: Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland e.V. (BUND) · Friends of the Earth Germany · Am Köllnischen Park 1 · 10179 Berlin
Telefon: 030/2 75 86-40 · **Telefax:** 030/2 75 86-440 · **E-Mail:** info@bund.net · www.bund.net · **Autor:** Dr. Heribert Wefers (mail@h-wefers.de), Patricia Cameron · **ViSdP:** Dr. Norbert Franck · **Titelbild:** ag visuell/Fotolia · **Gestaltung und Produktion:** Natur & Umwelt Verlags GmbH, Berlin 2015

Weitere Infos über Chemiepolitik und REACH finden Sie unter www.bund.net

Förderhinweis: Förderhinweis:

Diese Publikation wurde finanziell vom Bundesumweltministerium und vom Umweltbundesamt gefordert. Die Förderer übernehmen keine Gewähr für Richtigkeit, Genauigkeit und Vollständigkeit der Angaben und für die Beachtung privater Rechte Dritter. Die geäußerten Ansichten und Meinungen müssen nicht mit denen der Förderer übereinstimmen.

Inhalt

1. Zusammenfassung	5
2. Einleitung	6
3. Organische Fluorverbindungen	8
3.1 Eigenschaften	8
3.2 Per- und Polyfluorverbindungen	8
3.3 Per- und Polyfluortenside	8
3.4 Fluoralkane	11
3.5 Perfluorpolymere	11
3.6 Fluorierte Polymere	11
4. Anwendungsbereiche und Produkte	13
4.1 Verbrauchernahe Artikel	13
4.1.1 Goretex und andere Membranen	13
4.1.2 Textilausrüstungen und Imprägnierungen	14
4.1.2.1 Produkte für den industriellen Einsatz	15
4.1.2.2 Endverbraucherprodukte im Textilbereich	16
4.1.3 Leder	17
4.1.4 Ski-Wachse	17
4.1.5 Oberflächenpflegemittel für Stein, Holz u.a.	18
4.1.6 Papier und Karton, Verpackungsmaterialien	19
4.1.7 Farben, Lacke, Beschichtungen	20
4.1.8 Haushalts- und Küchenartikel	21
4.1.9 Auto/Motorrad/Fahrrad und Technik für Haus und Garten	22
4.2 Untersuchungsergebnisse in Verbraucherprodukten	22
4.3 Industrie und Gewerbe	24
4.3.1 Teflon®	24
4.3.2 Tenside und Netzmittel	25
4.3.3 Galvanik	25
4.3.4 Feuerlöschmittel	25
4.3.5 Kunststoffadditive	26
4.3.6 Schmierstoffe	26
4.3.7 Weitere Einsatzbereiche	26
5. Umweltbelastungen	27
5.1 Vorkommen im Oberflächenwasser	27
5.2 Wirkungen auf Wasserlebewesen	29
5.3 Beispiele für Schadstoffeinträge	30
5.3.1 Industrie-Emissionen in das Grundwasser und in den Fluss Alz	30
5.3.2 Grundwasserkontamination in Düsseldorf durch Löschmittel	31
5.3.3 Kriminelle Klärschlamm Entsorgung im Hochsauerlandkreis	31
5.3.4 Oberflächen- und Grundwassereinträge, Kläranlagen	33

5.4 Konzentrationen in Lebewesen	34
5.4.1 Vorkommen in Wildtieren	34
5.4.2 Vorkommen in Pflanzen	36
5.5 Luftkonzentrationen	37
5.5.1 Verteilung in der Luft	37
5.5.2 Verbrennung und Abbau	38
5.5.3 Arbeitsplatz- und Innenraumlufbelastungen	38
6. Gesundheitsgefahren	40
6.1 PFOS, PFOA und langkettige organische Fluorverbindungen	40
6.1.1 Belastungspfade	40
6.1.2 Aufnahme und Ausscheidung	41
6.1.3 Giftige Wirkungen von PFOA und PFOS	41
6.1.4 Langkettige organische Fluorverbindungen	43
6.1.5 Entstehung von Perfluoroktansäure im Organismus	44
6.2 Kurzketttige „Ersatzstoffe“: zweifelhafte Alternativen	44
6.2.1 C4- und C6-Verbindungen	44
6.2.2 Verhalten im Organismus	45
6.2.3 Verhalten in der Umwelt	47
6.2.4 Vorteile und Probleme	48
6.3 Vergiftungen durch Überhitzung von Teflon®	49
6.4 Belastung von Blut und Muttermilch	52
6.5 Toxikologisch abgeleitete Werte	54
6.6 Belastungsquellen für den Menschen	55
6.6.1 Nahrung	55
6.6.2 Verbrauchernahe Artikel	57
7. Grenzwerte und gesetzliche Regelungen	58
7.1 Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)	58
7.2 Perfluoroktansäure (PFOA)	58
7.3 Trinkwasser, Lebensmittel und Textilien	59
7.4 REACH	61
7.5 Ökolabel	62
8. Bewertung und Folgerungen	63
8.1 Nach der Chlor- nun die Fluorchemie?	63
8.2 Die Fokussierung auf PFOS und PFOA reicht nicht aus	63
8.3 Kurzketttige PFC: Keine nachhaltige Alternative	63
8.4 Nanomaterialien?	64
8.5 Alternativen in der Textilbranche	65
8.6 Verbraucherempfehlungen	66
9. Forderungen des BUND	67
10. Quellen/Literatur	68
11. Abkürzungen	73

1. Zusammenfassung

Teflon® und Goretex® gehören zur Gruppe der organischen Fluorverbindungen (PFC), Substanzen, die durch Fluor-Kohlenstoff-Bindungen besondere Eigenschaften haben. Diese Bindung kommt in der Natur kaum vor, sie ist enorm stabil und entzieht sich jedem biologischen Abbau.

Alltagsartikel, die ihre praktischen Eigenschaften den organischen Fluorverbindungen verdanken, sind allgegenwärtig: Neben den antihafbeschichteten Kochutensilien und den wasserabweisenden Goretex-Membranen machen sie Textilien wasser- und schmutzabweisend, in Lacken, Beschichtungen und Polituren sorgen sie für glatten und haltbaren Oberflächenschutz, im Skiwachs sorgen sie für geringe Reibung, bei Papier und Karton erzeugen sie eine Antihafwirkung. Sie dienen der Industrie als Hilfsmittel bei der Herstellung zahlreicher Produkte, ohne dass die VerbraucherInnen etwas davon wissen. Anwendung finden sie auch in der Galvanik, als Feuerlöschmittel und im technischen Bereich.

Organische Fluorverbindungen sind inzwischen auch weltweit in der Umwelt zu finden: Im Wasser, in der Luft, im Boden, in Pflanzen, im Blut der Tiere und im Blut des Menschen. Manche reichern sich in der Nahrungskette an, so dass auch der arktische Eisbär hohe Konzentrationen im Blut aufweist. Diejenigen, die man als die problematischsten ansieht, Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und Perfluoroktansäure (PFOA), binden sich an menschliche Serumproteine und haben eine Verweilzeit von etwa neun bzw. vier Jahren im menschlichen Organismus. PFOS und PFOA sind giftig für die Leber, sie können Krebs erzeugen, es gibt Hinweise auf fortpflanzungsgefährdende Eigenschaften und sie führen zu Entwicklungsstörungen.

Die Aufmerksamkeit der Behörden und der Wissenschaft hat sich lange auf die beiden genannten Stoffe konzentriert. PFOS ist inzwischen als „persistent organic pollutant (POP)“ in die Liste der Stockholmer Konvention aufgenommen worden. Diese umfasst neben den ursprünglich 12 Stoffen („Dreckiges Dutzend“) weitere besonders giftige und langlebige organische Stoffe. Deren Herstellung und Anwendung ist weltweit, allerdings mit bestimmten Ausnahmen, verboten. Für das ähnlich wirkende PFOA gibt es ebenfalls Bestrebungen, seine Anwendung zu beschränken, bisher gibt es allerdings noch keine Verbote in Deutschland. Diese Ansätze greifen jedoch zu kurz:

Zahlreiche organische Fluorverbindungen (z.B. bei Outdoorartikeln) basieren auf langkettigen Perfluorverbindungen, die in der Umwelt und im tierischen oder menschlichen Organismus zu PFOA und ähnlichen Substanzen abgebaut werden. Gesetzliche Regelungen besitzen also nur dann Sinn, wenn auch die Vorläuferstoffe einbezogen werden.

Die Industrie setzt auf „kurzkettige Ersatzstoffe“. Natürlich können perfluorierte Moleküle, die auf der Basis einer Kette mit vier oder sechs Kohlenstoffatomen aufgebaut sind, nicht zu PFOA oder PFOS abgebaut werden, die sieben bzw. acht fluorierte Kohlenstoffatome enthalten. Die kürzerkettigen organischen Fluorverbindungen (PFC) scheinen vorteilhaft zu sein, da sie eine geringere Verweilzeit im Organismus haben und deshalb geringere giftige Wirkungen zeigen. Sie sind besser wasserlöslich und damit mobiler in der Umwelt und können daher kaum in Kläranlagen zurückgehalten werden und leicht in Grund- und Trinkwasser übergehen. Sie sind genau so wenig vollständig abbaubar wie die längerkettigen Substanzen. Auch sind sie schon im Oberflächen- und Grundwasser, in Pflanzen und Tieren und im menschlichen Blut nachweisbar. Die Entsorgung ist ebenfalls in keiner Weise geklärt: Ob die bei der Verbrennung entstehenden, zum Teil hochgiftigen Substanzen hinreichend zurückgehalten werden können, ist noch nicht beantwortbar. Viele für eine Bewertung notwendige Daten sind nicht vorhanden.

Der BUND fordert gesetzliche Regelungen für ein umfassendes Verbot aller langkettigen organischen Fluorverbindungen. Für kurzkettige organische Fluorverbindungen sind Maßnahmen zu prüfen, wie ihre Freisetzung in die Umwelt weitestgehend verhindert werden kann. In verbrauchernahen Artikeln sollten auch die kurzkettigen Vertreter nach Möglichkeit nicht eingesetzt werden. Dort wo dies nicht realisierbar ist, muss eine Kennzeichnungspflicht den VerbraucherInnen die Möglichkeit geben, nach Alternativen außerhalb der Fluorchemie zu suchen.

Die vorliegende Studie gibt einen Überblick über die wichtigsten Anwendungen im privaten und gewerblichen Bereich, über die ökologischen und gesundheitlichen Gefahrenpotentiale, zeigt auf, wo Handlungsbedarf besteht und gibt Empfehlungen für die VerbraucherInnen.

2. Einleitung

Mit der gleichen Sorglosigkeit, mit der vor wenigen Jahrzehnten damit begonnen wurde, chlororganische chemische Verbindungen in die Umwelt freizusetzen, die sich später als extrem langlebig und kaum abbaubar, nicht rückholbar, sich sehr stark im Körper anreichernd und zum Teil (siehe PCB, chlorierte Dioxine, Chlorpestizide) als hochgiftig herausstellten, werden heute organische Fluorverbindungen eingesetzt und gelangen in die Umwelt, in Lebensmittel und in das Blut und die Gewebe von Tieren und Menschen.

Teflon® ist der Handelsname eines Kunststoffes, der zur Gruppe der organischen Fluorverbindungen oder auch Per- und Polyfluorverbindungen (gemeinsam mit PFC abgekürzt) gehört. Zumindest diese Polymere (sehr große Moleküle, die aus zahlreichen chemisch miteinander verknüpften Untereinheiten bestehen) galten lange als wenig problematisch, da sie enorm reaktionsträge sind, das heißt praktisch nicht mit biologischem Material in Wechselwirkung treten. Perfluorierte Polymere sind jedoch nicht losgelöst von den niedermolekularen Fluorverbindungen (kleinere, nicht miteinander verknüpfte Moleküle) zu sehen, die als Vorstufen bei der Produktion des Teflons dienen oder auch zur Textil- und Papierimprägnierung eingesetzt werden. Außerdem spielen sie eine Rolle als Tenside, das sind oberflächenaktive Stoffe bei industriellen Anwendungen, etwa bei der Verchromung. Als Bestandteil von Löschschäumen haben sie zu katastrophalen Umweltbelastungen geführt. Es liegen schon seit den sechziger Jahren Publikationen vor, die die potenziellen Risiken dieser Verbindungen in wichtigen Endverbraucherprodukten untersuchten, sie fanden jedoch bis vor wenigen Jahren kaum Beachtung. Erst als die weltweite Verbreitung verschiedener Fluor-Tenside im menschlichen Blut und in Wildtieren bis in entfernte Polarregionen gemessen wurde, kam es zu einer intensiven wissenschaftlichen Erforschung dieser chemischen Substanzen. Organische Fluorverbindungen werden inzwischen in zunehmendem Umfang als umwelt- und gesundheitsgefährdende Chemikalien wahrgenommen. Sie sind langlebig, reichern sich in Organismen und der Nahrungskette an und zeigen zum großen Teil toxische Eigenschaften.

Die VerbraucherInnen nehmen in erster Linie das Produkt Teflon® (PTFE, Polyteratrafluorethylen) in Form von beschichteten Pfannen und anderen Küchengeräten wahr, das sich durch

eine relativ beständige Antihaftwirkung der Beschichtung auszeichnet. Goretex steht für das gleiche chemische Material und ist als wasserundurchlässige und atmungsaktive Folie in wetterfester Kleidung und Schuhen bekannt. Weitere Anwendungen sind Papier- und Kartonbeschichtungen zur Erzeugung einer Antihaftwirkung auch gegenüber fettigen Lebensmitteln, sowie Textilausrüstungen für den Outdoorbereich oder für andere schmutz- und wasserabweisende Textilien.

Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) sind die bekanntesten niedermolekularen organischen Fluorverbindungen (PFC), die nicht nur im Abwasser und Klärschlamm gefunden werden, sondern weltweit auch im Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser, im Boden, in der Luft, im Hausstaub, in zahlreichen Lebensmitteln, und schließlich auch im Blut der Menschen. Direkte Quellen für Umwelteinträge sind unter anderem industrielle Anwendungen, wo sie als Tenside, als Ausgangs- oder Produktionshilfsstoffe dienen sowie in Feuerlöschmitteln eingesetzt werden. Während PFOS für die meisten Anwendungen inzwischen verboten ist, wird PFOA noch in beträchtlichem Umfang eingesetzt, auch wenn es Bestrebungen gibt, auf diesen Stoff ebenfalls zu verzichten. PFOA und nach wie vor auch PFOS gelangen in großen Mengen zusätzlich aus indirekten Quellen in die Umwelt: Sie werden aus vielen Produkten freigesetzt, häufig entstehen sie als Abbauprodukte aus Beschichtungen, Textilausrüstungen und anderen Anwendungen. Sie reichern sich in Klärschlämmen an und können bei dessen Ausbringung Boden und Wasser kontaminieren. Auf Grund ihrer Langlebigkeit verteilen sich die PFC, die einmal in die Umwelt freigesetzt wurden, weltweit und gelangen über globale Transportprozesse bis in arktische und antarktische Regionen. Wegen der hohen Bioakkumulation wurden besonders hohe Konzentrationen in Fischen gemessen, auch in freilebenden Tieren (zum Beispiel in Wildschweinen) wurden beträchtliche Gehalte festgestellt.

Im Jahr 2006 war die unzulässige Verbringung von PFC-haltigen Abfällen auf Ackerflächen in Nordrhein-Westfalen und das Auswaschen dieser Flächen durch Regen der Grund für eine weitreichende Umweltkatastrophe. Organische Fluorverbindungen ließen sich in den Trinkwasserstauseen der Möhne und im Trinkwasser selbst nachweisen und führten zu deutlich erhöhten Blutwerten der dort lebenden Menschen.

Heute ist bekannt, dass durch den Einsatz von Feuerlöschschäumen in großem Umfang Boden- und Grundwasserschäden entstanden sind.

PFOS und PFOA sind als besonders problematische, weil auch für die Gesundheit der Menschen unmittelbar schädigende, Stoffe erkannt worden. PFOS ist als langlebiger und giftiger Stoff international über die Stockholmer Konvention (internationales Übereinkommen zum Verbot von hochgiftigen Chemikalien) bereits in seiner Anwendung beschränkt und auch PFOA als ähnlich wirkende Substanz soll ebenfalls reglementiert werden. PFOS und PFOA besitzen organschädigende Eigenschaften, sie sind giftig für die Fortpflanzungsfähigkeit, stehen im Verdacht, Krebs zu erzeugen und in der Lage zu sein, in das Hormonsystem von Mensch und Tier eingreifen zu können.

Ob und in welchem Umfang die von der Industrie propagierten „Ersatzstoffe“ eine Lösung darstellen, bleibt zu beantworten. Es handelt sich um chemische Stoffe mit in der Regel vier oder sechs fluorierten Kohlenstoff-Atomen im Molekül. Auch die Ersatzstoffe sind auf Grund der sehr energiereichen Kohlenstoff-Fluor-Bindung absolut langlebig. Das heißt, auch sie sind nicht vollständig biologisch abbaubar, nicht mineralisierbar. Ihre Wasserlöslichkeit und Mobilität hat nicht nur Vor-, sondern auch beträchtliche Nachteile.

Auch wenn es hauptsächlich die niedermolekularen organischen Fluorverbindungen sind, die unmittelbar mit ökologischen und gesundheitlichen Problemen in Verbindung gebracht werden, erübrigt sich die Betrachtung des zunehmenden Einsatzes von Fluorpolymeren wie Teflon sowie fluorhaltiger Polymere (etwa für Oberflächenbehandlungen von Textilien und Papier) nicht. Sie sind während der Produktion, während des Gebrauchs und der Entsorgung mit der Freisetzung niedermolekularer langlebiger Stoffe verbunden. Deren zahlreiche Nachweise in Verbraucherartikeln wie Kleidung und Verpackungspapier zeigt, dass eine kritische Auseinandersetzung mit der Fluorchemie als Ganzes erforderlich ist.

Der ökologische und gesundheitliche Preis für den leichtfertigen Umgang mit Fluorchemie und ihren Anwendungen ist deutlich zu hoch im Vergleich zum Nutzen der Anwendungen, die im Verbraucherbereich sowieso oft fragwürdig sind. Etwa im Fall von Outdoor-Kleidung: Schutz gegen Nässe lässt sich auch ohne Fluor erreichen. Die extremen Anforderungen, mit denen der Einsatz von Fluorchemie begründet wird, brauchen die VerbraucherInnen in aller Regel nicht.

3. Organische Fluorverbindungen

3.1 Eigenschaften

Organische Fluorverbindungen (PFC) existieren in der natürlichen Umwelt kaum, diejenigen chemischen Stoffe, die uns als PFC heute Sorgen bereiten, sind ausschließlich menschlichen Ursprungs. Weder werden sie von Pflanzen, Tieren oder Mikroorganismen erzeugt, noch kommen sie in der Geologie vor. Das Wort „organisch“ ist hier im chemischen Sinne zu verstehen: Zu den organischen Verbindungen werden (mit wenigen Ausnahmen) Moleküle gerechnet, die Kohlenstoff enthalten. Mineralische Fluorverbindungen (Flussspat, Fluorapatit, Kryolith u.a.) gehören nicht in diese Gruppe und sollen hier nicht betrachtet werden.

Die Kohlenstoff-Fluor-Verbindung ist entscheidend für die besonderen Eigenschaften dieser Stoffe: Sie ist enorm stabil. Dies ist der Grund für die Beständigkeit von Fluorkunststoffen wie Teflon gegenüber fast allen Chemikalien. Auf der anderen Seite bedeutet diese Beständigkeit, dass diese Substanzen sehr langlebig und nicht biologisch abbaubar sind. Die Spaltung der Fluor-Kohlenstoffbindung erfordert mehr Energie als biochemische Reaktionen in Organismen in der Regel zur Verfügung stellen können. In der Evolution haben sich keine Organismen entwickelt, welche eine Kohlenstoff-Fluor-Bindung aufbrechen und damit in eine anorganische Form umbauen können.

Ein vollständiger Abbau organischer Fluorverbindungen findet demzufolge weder im Boden, noch in Gewässern oder in Kläranlagen statt. Wenn vom Abbau von Fluorverbindungen die Rede ist, bedeutet dies häufig eine Spaltung großer Moleküle in kleinere, die dann allerdings nach wie vor die Kohlenstoff-Fluor-Bindungen enthalten.

Im Gegensatz zu vielen anderen langlebigen Stoffen, die in der Regel extrem lipophil, d.h. fettlöslich (und damit wasserunlöslich) sind, wie zum Beispiel DDT und PCBs, sind PFC überwiegend auch in gewissem Umfang in Wasser löslich. Sie reichern sich deshalb nicht in erster Linie im Fettgewebe an, sondern in anderen Kompartimenten der Organismen und sind beim Menschen über die Gehalte im Blut zu erfassen.

3.2 Per- und Polyfluorverbindungen

Per- und Polyfluorverbindungen unterscheiden sich dadurch, dass die Kohlenstoffatome in unterschiedlichem Umfang mit Fluoratomaten verknüpft sind. Bei den perfluorierten organischen Verbindungen sind sämtliche Wasserstoffatome der Kohlenstoffkette, das heißt alle möglichen Bindungsstellen, vollständig durch Fluoratomate ersetzt (substituiert). Bei Polyfluorverbindungen liegt nur eine unvollständige Substitution vor. Polyfluorierte und perfluorierte Chemikalien fasst man als organische Fluorverbindungen (PFC) zusammen.

Es gibt eine sehr große Zahl verschiedener Fluorverbindungen, die Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD) listet 853 Stoffe, die tatsächliche Zahl dürfte noch höher liegen. Kleinere Moleküle sind in der Umwelt wesentlich mobiler und weitaus besser bioverfügbar. Bei Molekülen unterhalb einer bestimmten Molekülgröße (Molekülmasse kleiner als 1000) geht man im Allgemeinen davon aus, dass sie über den Magen-Darm-Trakt in die Blutbahn von Tieren und Menschen aufgenommen werden können.

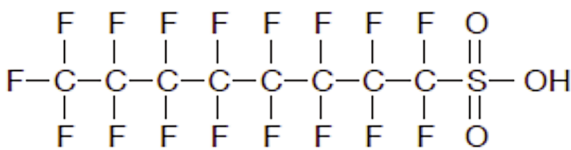
Im Gegensatz dazu bestehen Polymere, wie etwa Teflon®, aus vielen gleichartigen, chemisch miteinander verknüpften Einheiten und sind somit deutlich größer. Zwar gelten sie hinsichtlich ihrer Bioverfügbarkeit und somit auch Toxizität als wenig problematisch, solange sie nicht, wie etwa bei der thermischen Zersetzung, in Bruchstücke gespalten werden. Problematisch sind jedoch ihre Herstellung und Entsorgung und vor allem die im fertigen Produkt enthaltenen niedermolekularen Restbestandteile aus der Produktion. Insofern sind die Polymere und die zu ihrer Herstellung erforderlichen niedermolekularen Substanzen nicht zu trennen.

3.3 Per- und Polyfluortenside

Tenside verändern die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten. Sie ermöglichen Mischungen von Flüssigkeiten, die normalerweise nicht mischbar sind. Sie wirken als Lösungsvermittler, oder bilden Emulsionen (feinverteilte Tröpfchen einer Flüssigkeit in einer anderen) oder Dispersionen (feinverteilte Partikel in einer Flüssigkeit). Per- und polyfluorierte Tenside (PFT) haben einen hydrophilen (wasseranziehenden) und einen fluorierten Molekülanteil, der hydrophob (wasserabstoßend) ist.

Das besondere Merkmal der PFT ist, im Gegensatz zu den meisten nicht fluorierten Tensiden, dass dieser hydrophobe Molekülteil gleichzeitig fettabstoßend ist. Bei hoher chemischer Beständigkeit lassen sich mit ihnen also gleichzeitig wasser-, fett- und schmutzabweisende Anwendungen herstellen. Sie wirken auch als Netzmittel, indem sie die Benetzbarkeit von Oberflächen und in Reinigungsmitteln deren Leistungsfähigkeit erhöhen können.

Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und Perfluoroktansäure (PFOA) sind zwei Beispiele für extrem langlebige niedermolekulare Perfluorverbindungen. Sie sind auf der Basis einer Kette aus acht Kohlenstoffatomen aufgebaut und haben sich als besonders problematisch hinsichtlich ihrer Umwelteigenschaften und ihrer gesundheitlichen Auswirkungen gezeigt. Sie stehen hier stellvertretend für die Gruppen der perfluorierten *Alkylsulfonsäuren* und *Carbonsäuren*, die zahlreiche Stoffe mit unterschiedlicher Anzahl von C-Atomen umfassen.

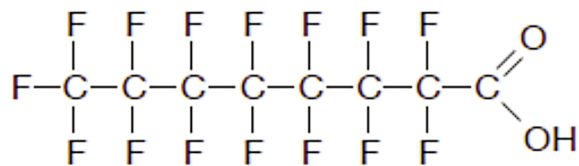


Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)

PFOS wurde von dem amerikanischen Unternehmen 3M mittels elektrochemischer Fluorierung hergestellt, ein Verfahren, das lediglich eine Ausbeute von 30 bis 45 Prozent PFOS erlaubte. Der Rest waren Nebenprodukte und Verunreinigungen wie kürzerkettige und verzweigtkettige Substanzen. Auch im Endprodukt waren Verunreinigungen enthalten.

Für PFOS hat die amerikanische Umweltbehörde EPA bereits im Jahr 2000 ein Verbot für den amerikanischen Markt ausgesprochen. PFOS gehört zu den durch die Stockholmer Konvention international für die meisten Anwendungen verbotenen langlebigen giftigen Stoffen (POP, persistent organic pollutants). Gemäß der Verordnung (EU) Nr. 757/2010 ist die Verwendung von PFOS auf wenige Anwendungen beschränkt. Zu den Ausnahmen gehören die Metallverarbeitung (Galvanik) und die Halbleiterindustrie. PFOS war in bestimmten schaumbildenden

Feuerlöschmitteln enthalten, die mit einer Übergangsfrist bis Juni 2011 eingesetzt werden durften. Deren Einsatz bei Bränden, aber auch bei Feuerlöschübungen, etwa auf Flughäfen, hat zu zahlreichen schwerwiegenden Grundwasserbelastungen geführt. PFOS kann jedoch auch als das letztlich stabile Abbauprodukt zahlreicher anderer Fluorverbindungen entstehen und in die Umwelt gelangen.



Perfluoroktansäure (PFOA)

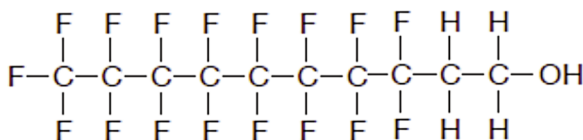
Das Unternehmen 3M hat die Produktion im Jahr 2000 eingestellt. PFOS und eine Vorläufersubstanz wurden jedoch in China weiterhin produziert, in 2006 mit einer Jahresproduktionsmenge von über 200 Tonnen (Yue 2008).

PFOA und andere perfluorierte Carbonsäuren werden bei der Herstellung von Polytetrafluorethylen (PTFE, Handelsname Teflon®) und Polyvinylidenfluorid (PVDF) sowie anderen fluorhaltigen Polymeren als Hilfsmittel (Emulgator) eingesetzt. Reste davon können in Endprodukten auftreten, PFOA wird jedoch auch als Abbauprodukt zahlreicher langkettiger oder hochmolekularer Moleküle genannt.

Insgesamt wurden bisher (1951 bis 2004) nach Schätzungen von Prevedouros et al. (2006) 4.400–8.000 Tonnen Perfluorcarbonsäuren als Hilfs- und Rohstoffe hergestellt. Davon gelangten zwischen 3.200 und 7.300 Tonnen in die Umwelt. Es kann davon ausgegangen werden, dass der größte Teil (etwa 80%) aus der Produktion und Anwendung von Fluoropolymeren stammen.

Weltweit finden sich PFOS und PFOA in Gewässern und Organismen. Unter ökologischen Gesichtspunkten sind sicherlich diese offenen Anwendungen von Perfluortensiden von besonderer Relevanz: Die unsachgemäße Ausbringung von PFC-belasteten Schlämmen oder hochgradige Belastungen von Boden und Wasser nach Feuerlöscheinätzen werden in Kapitel 5.3 beschrieben.

Die Fluorindustrie bietet sogenannte „Ersatzstoffe“ für PFOS und PFOA sowie andere längerkettige Per- und polyfluorierte Tenside (PFT) an. Diese Stoffe, die vergleichsweise kürzere Verweilzeiten im menschlichen Organismus haben, unterscheiden sich im Wesentlichen durch die niedrigere Zahl der Kohlenstoffatome (3 bis 6). Zu den ökologischen und gesundheitlichen Gefahren von PFOA, PFOA und den Ersatzstoffen Kapitel 5 und 6.



Fluortelomeralkohol (8:2 FTOH)

Die erste Ziffer gibt die Zahl der perfluorierten C-Atome an, die zweite Ziffer die Zahl der nicht fluorierten C-Atome.

Fluortelomeralkohole (FTOH) sind nicht vollständig fluoriert. Sie sind somit polyfluorierte Tenside. Unter Telomerisierung versteht man ein chemisches Verfahren, bei dem ausgehend von Tetrafluorethan und Iod schrittweise die Länge der fluorierten Kohlenstoffkette erhöht wird. Es hat Vorteile gegenüber dem älteren Verfahren der elektrochemischen Fluorierung.

Besondere Bedeutung besitzen die FTOH bei der Synthese von fluorierten Polymeren, die unter anderem zur Ausrüstung („Phobierung“) wasser- und schmutzabweisender Textilien genutzt werden. Sie bilden die perfluorierten Seitenarme des nicht fluorierten Polymer-Grundgerüsts (Kapitel 3.5), eingesetzt zum Beispiel für die Textilausrüstung. Weitere Anwendungsbereiche siehe Tabelle 1. Beim Abbau der Telomeralkohole kann wieder PFOA entstehen.

Für 2006 wurde von 20.000 Tonnen fluorierten Polymeren ausgegangen, zu dessen Herstellung 10.000 Tonnen Telomeralkohole gebraucht wurden (Jensen und Poulsen 2008). Es wurde angenommen, dass etwa die Hälfte für die Textilausrüstung eingesetzt wurde. Inzwischen dürften die Mengen deutlich angestiegen sein.

Die fluorierten Telomeralkohole lassen sich weltweit in der Atmosphäre und auch in der Innenraumluft nachweisen.

Weitere Beispiele für fluorierte Tenside sind Perfluoralkansulfonamide und polyfluorierte Alkylphosphate, deren Anwendungsbereiche sich teilweise mit denen der Fluortelomeralkohole bzw. daraus hergestellter Substanzen überlappen, werden in Tabelle 1 benannt.

Tabelle 1: Fluorierte Telomere und andere neutrale organische Fluorverbindungen

Substanzgruppe	Stoffe	Anwendungsbereiche
Fluortelomeralkohole	8:2 FTOH	Ausgangsmaterial/Vorstufe für andere PFC, insbesondere für fluorierte Polymere zur Textilausrüstung und Oberflächenbeschichtung von fett- und wasserabweisenden Papieren und Pappen (zum Beispiel Popcorn-Tüten für die Mikrowelle, Verpackungen für Lebensmittel und Tierfutter), Farben, Imprägnier- und Reinigungsmittel, Sprays, Antihafmittel
Perfluoralkansulfonamide	PFOSA (Perfluoroktansulfonamid)	wasser- und fettabweisende Oberflächenveredelung von Teppichen, Kleidung und Lebensmittelverpackungen, photographische Papiere, Pestizide
Polyfluorierte Alkylphosphate	MonoPAPs, diPAPs (polyfluorierte Phosphorsäurediester) S-diPAPs, SN-diPAPs	Lebensmittelverpackungspapier (Mikrowellen- oder ofenfesten Verpackungen, Fastfood-Verpackungen, Einwickelpapiere, wasserabweisende Imprägnierungen, Haarfestiger, Gleit- und Schmiermittel für Polymere, Hilfsmittel für Farben und Lacke

3.4 Fluoralkane

Es handelt sich bei den Fluoralkanen um sehr kurzkettige gasförmige oder leichtflüchtige fluorierte chemische Stoffe, die als Kältemittel und in Industriechemikalien verwendet werden. Die Einsatzbereiche sind:

- **Kältemittel:** Ähnlich den Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKWs); Tetrafluormethan und weitere auf zwei oder drei Kohlenstoffatomen basierende Stoffe.
- Mono-, Di- und Tetrafluorethen sind Ausgangsmaterialien für die Polymerherstellung.
- Hexafluorethan (F₆C₂) wird bei Ätzprozessen in der Halbleiterindustrie eingesetzt (Ätzgas).

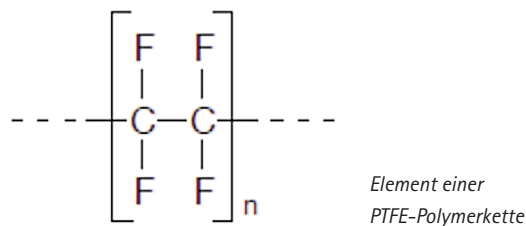
Tetrafluormethan (F₄C) tritt in beträchtlichem Umfang als unerwünschte Emission bei der Primär-Aluminiumgewinnung auf. Es ist ein extrem starkes Treibhausgas.

3.5 Perfluorpolymere

Im Gegensatz zu den niedermolekularen chemischen Stoffen sind Perfluorpolymere sehr große Moleküle, die aus einer Vernetzung zahlreicher kleiner Moleküle, den Monomeren, entstanden sind. Polytetrafluorethylen (PTFE, besser bekannt unter dem Handelsnamen Teflon®), ist das prominenteste Beispiel für perfluorierte Polymere. Teflon® ist sehr inert und chemikalienbeständig, lässt sich gut verformen und besitzt eine hohe Gleitfähigkeit. Wie die meisten Polymere ist es nicht bioverfügbar und reagiert weder mit körpereigenen Elementen noch wird es durch den Stoffwechsel verändert. Obwohl die gesundheitliche Relevanz des Polymers selbst gering ist, können bei einer thermischen Zersetzung (Beispiel: überhitzte Teflon-Bratpfanne) sehr wohl giftige Produkte entstehen. Außerdem werden bei der Herstellung von Teflon PFOA oder ähnliche Per- und polyfluorierte Tenside (PFT) eingesetzt, diese können somit auch im Endprodukt enthalten sein. Allerdings kann wohl bei höheren Verarbeitungstemperaturen (oberhalb von 300 Grad Celsius) davon ausgegangen werden, dass PFOA und andere PFT weitgehend entweichen. Insbesondere bei der Beschichtung von Küchengeräten, bei denen das Fluorpolymer bei 300°C aufgetragen wird, sollen zum Beispiel keine Rückstände von PFOA oder anderen PFT mehr nachgewiesen werden (Powley et al. 2005).

Die weltweite Produktionskapazität von Fluorpolymeren wurde für 2002 auf 144.000 Tonnen geschätzt (CEH 2002). Davon dürfte Teflon® den größten Anteil ausmachen. Für 2004 wurde der weltweite Verbrauch von Fluorpolymeren auf etwa 133.000 Tonnen geschätzt, was einem Wert von 2,5 Milliarden US-Dollar entspricht (Huber et al. 2009). Der Verbrauch von Teflon® in Westeuropa lag bei 23.900 Tonnen, 6800 Tonnen Polyvinylidenfluorid (PVDF), und 4.000 Tonnen anderer Fluorpolymere. Die westeuropäische Produktion betrug in 2007 46.800 Tonnen.

Weitere Fluorpolymere sind zum Beispiel Polyethylen-Tetrafluorethylen (ETFE; Tefzel®, Fluon®) und Perfluorelastomere, die hauptsächlich in der Elektronik- und Bauindustrie sowie in der chemischen Industrie verwendet werden.



3.6 Fluorierte Polymere

Neben den ausschließlich aus perfluorierten Bausteinen aufgebauten Polymeren wie Teflon® gibt es Mischpolymere und fluorierte Polymere: Hier handelt es sich ebenfalls um sehr große, vernetzte oder kettenförmige Moleküle, deren Grundgerüst nicht notwendigerweise Fluor enthält, denen jedoch perfluorierte Seitenketten hinzugefügt werden. Vorprodukt für diese Seitenketten sind in der Regel Fluortelomeralkohole (FTOH) mit Kettenlängen zwischen acht und 14 Kohlenstoffatomen. Inzwischen kommen auch zunehmend kurzkettige FTOH zum Einsatz.

Ein Beispiel ist Fluoracrylat, das zur Beschichtung von textilen Fasern oder Gewebe eingesetzt wird, um sie wasser-, fett- und schmutzabweisend zu machen. Outdoormaterialien sind ein wichtiger Anwendungsbereich (Kapitel 4.1.2).

Einsatzbereiche für fluorierte Polymere sind:

- Beschichtungen von Textilien, Papier, Karton, Leder
- Sprays zur Oberflächenimprägnierung
- Beschichtung von Kunststoffen: Kaffeebecher und Einmalgeschirr aus Polystyrol
- Oberflächenbeschichtungen, Lacke, Polituren
- UV-härtende Beschichtungen

Auch als Zusatzstoffe oder Hilfsstoffe können fluorierte Polymere, zum Beispiel in Form feinverteilter Partikel eingesetzt werden:

- Oberflächenglättung und Glanz für Farben und Beschichtungen
- Netzmittel für Wachse, Polituren, graphische Anwendungen
- Antischaummittel
- Antikleb- und Hautschutzwirkung bei Lippenstiften, Cremes, Haar-Conditioner

Für verschiedene Anwendungsbereiche wurde gezeigt, dass auch fluorierte Polymere Perfluoroktansäure (PFOA) sowohl als

unerwünschtes Rest- oder Nebenprodukt, als auch als Abbauprodukt enthalten können. Außerdem können Fluortelomeralkohole (FTOH) als Reste im Material enthalten sein oder durch Freisetzung aus dem Polymer entstehen (Schröder 2012, Müller et al. 2012).

Fluorsilikone sind temperatur- und oxidationsbeständige Silikone, bei denen die Methyl- durch Fluoralkylgruppen ersetzt sind. Die Fluorsilikone haben eine noch höhere Oxidations- und Chemikalienbeständigkeit als die Silikone, sind unlöslich in Wasser, Kohlenwasserstoffen und Chlorkohlenwasserstoffen, beständig zwischen -60 und +290 Grad Celsius und in Form von Ölen, Fetten, Pasten und dergleichen erhältlich. Sie werden vor allem als Schmiermittel für extreme Temperaturen, Entschäumer, Kompressorenöle, Hydrauliköle und Dämpfungsmedien verwendet.

Polyfluoropolyether (PFPE) kann zur Oberflächenbehandlung von optischen Elementen eingesetzt werden, außerdem als Flammenschutzmittel in wiederaufladbaren Batterien (patent.de).

4. Anwendungsbereiche und Produkte

Die VerbraucherInnen erfahren nur in den seltensten Fällen, etwa bei antihaftbeschichteten Pfannen, ob Fluorverbindungen in Alltagsartikeln enthalten sind. Hunderte organische Fluorverbindungen (PFC) Stoffe werden eingesetzt, ohne dass die VerbraucherInnen dies wissen. Es handelt sich häufig um Gemische unterschiedlicher Fluorverbindungen, die in der Form niedermolekularer oder polymerer Netzmittel (erhöhen die Benetzbarkeit von Oberflächen), sonstiger Hilfsstoffe oder als Rückstände im Produkt vorliegen.

Es lassen sich somit kaum Informationen über konkrete Produkte finden, so lange sie nicht analytisch untersucht wurden. Aus den Anwendungsbereichen für industrielle Additive lässt sich lediglich schließen, in welchen Produktgruppen organische Fluorverbindungen zu erwarten sind. Ob jedoch zum Beispiel eine bestimmte Wandfarbe PFC enthält, oder eine bestimmte Papiersorte mit PFC vergütet ist, wird in der Regel weder angegeben, noch lässt sich dies von den VerbraucherInnen ermitteln.

In der vorliegenden Studie sollen Schwerpunkte einerseits auf die Einsatzbereiche gelegt werden, mit denen die VerbraucherInnen im Alltag zu tun haben kann, andererseits sollen auch diejenigen Einsatzbereiche benannt werden, die Ursache für besonders gravierende Umweltschäden waren oder sein können. In den einzelnen Produktgruppen werden typische Beispiele aufgeführt, wobei kein Anspruch auf Vollständigkeit besteht.

4.1 Verbrauchernahe Artikel

4.1.1 Goretex und andere Membranen

Membranen sind von Textilausrüstungen zu unterscheiden. Die Membranen sind aus Polytetrafluorethylen (PTFE; Handelsname Teflon®). Sie sind häufig zwischen zwei oder mehreren Gewebelagen fixiert, das heißt sie befinden sich zwischen dem in der Regel zusätzlich wasserabstoßend ausgerüstetem Obermaterial und einem inneren Futterstoff. Wenn sie flächig mit den anderen Gewebeschichten verbunden/verklebt sind, spricht man von Laminaten. Die Einsatzbereiche sind vielfältig, unter anderem im Outdoorbereich, Sport und Arbeitsschutz. Membranen kommen auch in Schuhen und Handschuhen zur

Anwendung. Sie werden unter anderem unter den folgenden Handelsnamen verkauft:

Gore-Tex®: Gore-Tex®-Material besteht aus Laminaten, welche aus einem textilen Obermaterial und einer Gore Tex® Membran hergestellt werden. Die Gore-Tex® Membranen bestehen aus expandiertem (vorgedehntem) Teflon® und haben eine mikroporöse Struktur (W. L. Gore & Associates 2013). Die Poren der Gore Tex® Membran sind nach Angaben der Hersteller so groß, dass Wasserdampfmoleküle hindurch gelangen, jedoch keine Wassertropfen. Die Membran soll daher wasserdicht, windundurchlässig und gleichzeitig atmungsaktiv (dampfdurchlässig) sein und wird bei zahlreichen Kleidungsstücken eingesetzt. Vom gleichen Hersteller wird **Windstopper®** angeboten, es besteht ebenfalls aus Laminaten, die sich aus einer Membran aus vorgedehntem Teflon® und verschiedenen Textilien zusammensetzen. Diese Membran soll besonders winddicht und atmungsaktiv sein (W. L. Gore & Associates 2013) und wird bei entsprechenden Kleidungsstücken, wie zum Beispiel Fleecejacken oder Mützen eingesetzt.

eVent® ist eine Membran aus expandiertem Teflon®, die laut Vertreiberangaben wasserdicht und besonders atmungsaktiv sein soll. Sie wird bei einigen Kleidungsherstellern (u.a. Firma Montane) auch auf dem deutschen Markt angeboten.

Fast alle Anbieter für wetterfeste Kleidung, Schuhe, Handschuhe und weiterer Outdoor-Ausrüstung setzen, zumindest in einigen Produkten, Teflon-Membranen ein. Die folgende Liste nennt Beispiele: Arc'teryx, Berghaus, Bill Jordan Bekleidung, Gore Bike Wear, Haglöfs, Hatland, Hut Hardwoods Green, Jack Wolfskin, Keen, Löffler, Mammut, Marmot, Merrell, Millet, Montane Mountain Equipment, Musto, Sea to Summit, Schöffel, SwedTeam, Tecnica, The North Face, Zamberlan, Meindl, Lowe, Ecco, Hanwag, Aku, Scarpa, Salomon.

Die Firma VauDe initiierte schon 1994 das so genannte Eco-Log-Label, welches besagt, dass derart gekennzeichnete Kleidung aus 100% Polyester besteht (Palstek 2008).

4.1.2 Textilausrüstungen und Imprägnierungen

Eine Textilausrüstung umhüllt die einzelnen Fasern. Das Gewebe ändert dadurch nicht seine Struktur und sein optisches Aussehen, allerdings seine Eigenschaften. Beschichtungen sind demgegenüber flächig auf das Textil aufgetragene Kunststoffe, die eine wasserdichte Oberfläche ergeben können. Hier spielen jedoch eher andere Materialien wie Polyurethan (PU) eine Rolle.

Bei Textilausrüstungen mit Fluorverbindungen wird das Gewebe wasser- und fettabweisend (Hydrophobierung und Oleophobierung) (Abbildung 2). Dies geht einher mit einer Beständigkeit gegen Verschmutzung und einer leichteren Reinigung (Fleckschutz), da Schmutz entweder wasserlösliche oder fettlösliche Komponenten enthält. Die Bildung wasserabweisender Filme auf der Faser ist ein relativ universell anwendbares Verfahren, das zu beständigen, waschfesten Ausrüstungen führt.

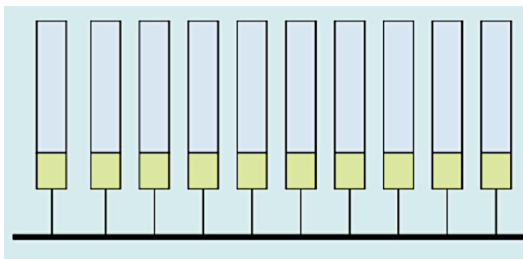


Abbildung 1: Schema der Herstellung wasser- und fettabweisender Eigenschaften auf der Oberfläche einer textilen Faser. Die blauen Teile der Seitenketten sind wasser- und fettabweisende perfluorierte Telomere, sie sind chemisch an eine Polymerkette gebunden. Diese wird wiederum über „Crosslinker“ mit der Faser verknüpft (Umweltbundesamt 2009a).

Fluorierte Polymere werden auch als Fluorcarbone bezeichnet. Das Gewebe enthält etwa 0,04–0,25 Gewichtsprozent Fluor (BfR 2012).

Wasser- und schmutzabweisende Textilausrüstung

Die Ausrüstung erfolgt mittels eines fluorierten Polymers. Dies besteht aus einem hochmolekularen, nicht fluorierten Grundgerüst aus Polyacryl, Polymethacryl oder Polyurethan, das polyfluorierte Seitenketten trägt, die für die wasser- und schmutzabweisenden Eigenschaften verantwortlich sind. Das Polymer enthält in der Regel 20 bis 50 Gewichtsprozent Fluor. Außerdem befinden sich am Polymer sogenannte Crosslinker, reaktive Molekülanteile, die es mit der Faser verbinden.

Das Polymer liegt in der Regel als wässrige Dispersion vor, das heißt in Form kleinster Partikel, die im Wasser verteilt sind. Das textile Material wird durch diese Appreturflotte gezogen und durch Walzen abgepresst (Foulard-Verfahren). Die Polymere können jedoch auch auf das Gewebe gesprüht oder als Paste aufgetragen werden. Bei erhöhter Temperatur erfolgt anschließend die Fixierung und chemische Bindung des Polymers an das Textilmaterial.

Bei Textilbeschichtungen und Ausrüstungen kommen keine niedermolekularen Substanzen zum Einsatz, sondern nur Polymere (BfR 2012). Dennoch lässt sich Perfluoroktansäure (PFOA) finden, es tritt als Verunreinigung im Ausgangsmaterial auf und entsteht als Abbauprodukt. Reste von Fluor-olomeralkoholen (FTOH) sind als nicht umgesetzte Zwischenprodukte vorhanden (Schröder 2012). Eine Freisetzung von Telomer-Resten wurde bei Papierbeschichtungen gezeigt (Müller et al. 2012) und ist auch bei Textilien anzunehmen.

Die genaue chemische Beschaffenheit ist in den seltensten Fällen aus den Produktinformationen zu entnehmen. Es werden im Folgenden zunächst mögliche Ausrüstungs- und Beschichtungskemikalien beschrieben, danach werden als Beispiele Endprodukte aufgeführt, die Perfluorverbindungen enthalten oder dies erwarten lassen. Welche fluorhaltigen Chemikalien in welchem Endprodukt eingesetzt werden, lässt sich somit in der Regel nicht angeben. Auch die Datensicherheitsblätter und technischen Unterlagen enthalten häufig keine Informationen über die genaue Zusammensetzung der Imprägnier- und Beschichtungsmittel. Selbst die Ergebnisse von Laboruntersuchungen helfen nur bedingt weiter, da die Analytik aufwändig und oft nicht in der Lage ist, die Vielzahl der sehr unterschiedlichen Fluorverbindungen zu erfassen.

4.1.2.1 Produkte für den industriellen Einsatz

3M: Unter dem Namen Scotchgard™ werden Teppiche, Textilien und Lederartikel verkauft, die eine wasser- und schmutzabweisende Ausrüstung erhalten haben. Die Ausrüstung bzw. Imprägnierung erfolgt industriell, die VerbraucherInnen erhalten das fertig ausgerüstete Produkt. Seit 2003 setzt der Technologiekonzern 3M für seine fluorhaltigen Produkte Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) ein.

Scotchgard™ Oxy Teppichreiniger ist ein wasserbasierendes Produkt, das einerseits Flecken entfernen, andererseits eine Neuverschmutzung verhindern soll. Der flüssige Teppichreiniger wird mit einer Sprühflasche aufgebracht. 3M weist darauf hin, das Produkt nur in gut belüfteten Räumen zu verwenden, den Dampf nicht einzuatmen und Berührung mit der Haut und den Augen zu vermeiden. Im Sicherheitsdatenblatt sind fluorierte Verbindungen nicht angegeben. Die Kennzeichnungsverordnung (67/568/EG) schreibt nicht vor, diese Verbindungen anzugeben (Quelle: 3M 2013). Die Inhaltsstoffe (wahrscheinlich organische Fluorverbindungen) von Scotchgard können aber auch Bestandteil von Produkten sein, die unter anderen Namen verkauft werden.

DuPont: DuPont bietet ebenfalls Mittel zur Textilausrüstung und Imprägnierung an. Teflon Advanced Carpet Protector wird industriell verarbeitet, es werden jedoch auch Anwendungen (u.a. Sprays) für den Einsatz im Haus angeboten, um die Aus-

rüstung der Teppiche zu erneuern. Teflon Fabric Protector wird in unterschiedlichen Qualitäten für Hosen, Oberbekleidung, Berufsbekleidung, Schuluniformen, Kinderbekleidung, Möbelbezugsstoffe, Heimtextilien, Outdoortextilien, Teppiche und Bettwaren eingesetzt. Für ausgerüstete Materialien wird ein Siegel vergeben, wobei der Ablauf relativ kompliziert ist: DuPont zeigt dazu eine Übersicht über die Produktkette, deren Startpunkt die Chemikalie Capstone® ist. Diese wird von der Firma HUNTSMAN in Oberflächenbehandlungsmittel für Textilien eingebaut. Unter dem Handelsnamen Oleophobol® cp wird sie an die Textilausrüster geliefert, wo sie nach den Verfahrensanweisungen von HUNTSMAN eingesetzt werden. Textilien, die den Spezifikationen von DuPont entsprechen, dürfen dann mit Teflon® Fabric Protector ausgezeichnet werden (DuPont 2012).

DuPont wirbt damit, dass führende Modelabel Materialien verwenden, die mit Teflon® Fabric Protector ausgerüstet sind: Hugo Boss, Prada, Ralph Lauren, Nautica, Yeohlee, Kenneth Cole, Woolrich, Pendleton, Koret, The Gap, J. Crew, L.L. Bean, Eddie Bauer, Robert Allen Beacon Hill Fabrics and Lee Jofa Fabrics, und andere (DuPont 2013a).

Als Verbesserung des Fabric Protectors wird der Ultra Release DuPont™ Teflon® Fabric Protector beworben. Diese Textilausrüstung soll einerseits wasser- und ölabweisend sein und zusätzlich beim Waschen die Entfernung von Flecken erleichtern.

Auf der Basis der Produkte von zum Beispiel DuPont, 3M oder anderen Herstellern werden zahlreiche Weiterverarbeitungen unter einem Eigenlabel für industrielle Anwender auf den Markt gebracht. Für die Behandlung von Textilien, Papier und Leder werden für die industrielle Verarbeitung Tauch- und Walzenapplikationen angeboten, für die EndverbraucherInnen sind es in der Regel Sprühapplikationen oder Zusätze für die Imprägnierung in der Waschmaschine.

Invista: Stainmaster® ist eine registrierte Handelsmarke für schmutzabweisende Teppichböden, die mit organischen Fluorverbindungen ausgerüstet sind.

Sympatex Technologies GmbH: Unter der Bezeichnung Sympatex werden Kleidung und Textilien mit einer wasserundurchlässigen Membran angeboten, wobei diese Membran aus Polyester (Verkettung aus Polyester- und Polyethermolekülen) besteht und fluorfrei ist. Das außenliegende Obermaterial kann jedoch zusätzlich „phobiert“ sein, das heißt wasser- und möglicherweise auch öl- und schmutzabweisend sein. Für die Ausrüstung bietet Sympatex verschiedene Qualitäten an: Sympatex FC8, Sympatex FC6, Sympatex® Bionic.

Nur Sympatex Bionic ist fluorfrei, es bietet keine Öl- und Schmutzabweisung und ist die ökologische Alternative. FC8 ist eine Ausrüstung auf der Basis von organischen Fluorverbindungen (PFC) mit 8 Kohlenstoffatomen. Es wird auf folgendes hingewiesen: „Kann u.a. PFOA enthalten oder in PFOA zerfallen: ökologisch bedenklich für Mensch und Natur“. FC6 ist ebenfalls PFC-haltig, enthält kürzere Fluorcarbone und wird wie folgt beschrieben: „Umweltverträglichere Variante: geringere Anreicherung im menschlichen Körper“ (Quelle: Sympatex 2013). Die übersichtliche und sachlich korrekte Darstellung der Alternativen auf der Website von Sympatex ist leider die Ausnahme und nicht die Regel.

Rudolf Chemie: Eine umfangreiche Produktpalette wird von Rudolf Chemie angeboten (Quelle: Rudolf Group 2013). Es gibt unter der Bezeichnung

- Ruco Guard Ausrüstungen auf der Basis von C8-Fluorchemie und C6-Fluorchemie als „ökologische“ Variante, sowie unter der Bezeichnung
- Bionic Finish eine völlig fluorfreie Alternative, die auf einer „Dendrimer-Technologie“ beruht (sternförmige, hochverzweigte Polymere mit wasserabweisenden Eigenschaften).

4.1.2.2 Endverbraucherprodukte im Textilbereich

Endverbraucherprodukte für den Textilbereich sind vor allem Sprays zur nachträglichen oder auffrischenden Imprägnierung und sogenannte „Wash-Ins“, Zusätze für die Imprägnierung in der Waschmaschine. Die im Folgenden dargestellten Produkte für die Textilimprägnierung werden nur beispielhaft genannt.

Blue Guard Wash-In

Die Fibertec GmbH wirbt mit den folgenden Worten für das Imprägnierungsmittel Blue Guard Wash-In:

„Fibertec Blue Guard Wash-In enthält einen völlig neuen Fluor-Wirkstoff, der deutlich umweltverträglicher ist als herkömmliche Fluor-Imprägnierungen. Er generiert eine dauerhaft wasserabweisende Imprägnierung auf allen Funktionsmaterialien wie zum Beispiel GoreTex® und anderen synthetischen Stoffen.“

Das Mittel soll wasser-, schmutz- und ölabweisend wirken ist nach Angaben des Herstellers nicht bioakkumulativ. Für eine optimale Wirksamkeit der Imprägnierung soll die imprägnierte Bekleidung feucht oder trocken für 30 Minuten bei normaler Temperatur in den Wäschetrockner gegeben werden. Alternativ kann die Imprägnierung auch mit einem Bügeleisen bei Stufe 1 (Seide oder Synthetik) optimiert werden. Die imprägnierte Bekleidung kann trocken oder feucht gebügelt werden. (Quelle: Fibertec 2013)

Blue Guard Textile

Zu dem Fibertec-Produkt Blue Guard Textile heißt es:

„Fibertec Blue Guard Textile ist eine konzentrierte Spezial-Imprägnierung auf Basis völlig neuer, umweltverträglicher Fluor-Wirkstoffe.“

Bei dem Mittel handelt es sich um ein Spray. Auch hier soll die Bekleidung nach dem Trocknen für 30 Minuten bei normaler Temperatur in einen Wäschetrockner gegeben werden oder mit niedriger Temperatur gebügelt werden. (Quelle: Fibertec 2013)

Yachticon Grangers Extreme Wash-In

„Innovative auf Wasserbasis hergestellte fluor-chemische Imprägnierung zum Einwaschen für alle natürlichen Stoffe, stellt eine wasserabweisende Schicht her, ohne die Atmungsaktivität zu beeinträchtigen.“ (Quelle: Nothnagel 2013)

4.1.3 Leder

DuPont hat für industrielle Anwender ein Produkt mit dem Handelsnamen Capstone® LPA „Leather Protector im Programm, ein teilfluoriertes Polymer auf der Basis von Monomeren mit 6 C-Atomen. Damit lassen sich nach Angaben des Herstellers insbesondere Sprays herstellen, die bei der Imprägnierung von Leder (und Textilien) gegen Wasser, Fett/Öl und Schmutz einsetzbar sind. DuPont nennt als typische Auftragsmenge 0,6 bis 2,5 Gramm pro Quadratmeter Leder. (Quelle: DuPont 2012)

3M bietet mit Scotchgard Protector ein Mittel an, welches beim gewerblichen Gerben von Leder für Schuhe, Polster, Bekleidung und Täschnerartikel (Taschen, Lederhandschuhe, Ledergürtel, etc.) eingesetzt wird. Wässrige und ölige Verschmutzungen sollen auf der Oberfläche leicht entfernt werden können. Scotchgard Protector wird auch in Lederpflegeprodukten eingesetzt. Neben den Erzeugnissen für den gewerblichen und industriellen Einsatz sind einige Produkte auf dem Markt, die von den privaten VerbraucherInnen zuhause eingesetzt werden:

Collonil: Das internationale Unternehmen bietet eine Vielzahl von Schuh- und Lederpflegemittel für die EndverbraucherInnen an, außerdem Mittel für Textilien. Die Lederpflege- und Imprägniermittel werden als Creme, Spray oder Schaum in Schuhgeschäften angeboten. Die klassischen Imprägniersprays enthalten Fluorcopolymere. Beispiele:

- Outdoor Imprägnierer für Leder, Textilien und High-Tech-Materialien
- Bike Cleaner pflegender Reinigungsschaum für Motorradbekleidung
- Clean & Care pflegender Reinigungsschaum für alle Materialien

Eine Kombination von Fluorcarbon und Nanopartikeln soll die Produktserie Nanopro besonders wasser- und schmutzabweisend machen.

- Das Imprägnierspray Nanopro enthält Nanopartikel (nicht weiter spezifiziert) und kann für Glatt-, Nubuk- und Velourleder sowie Textilien angewendet werden. Zudem gibt es aus der Produktserie Nanosohlenschutz, Nanocream und Nanofoam mit Nanotechnik. Das Imprägnierspray Nanopro enthält auch Fluorcopolymere.
- Zudem wird ein Dress-Imprägnierer mit Nanoschutz für Bekleidung aus Leder, Synthetik oder Textil angeboten. Auch dieses Produkt enthält Fluorcopolymere. (Quelle: Collonil 2013)

Salamander: Das Unternehmen bietet die Produkte Universal SMS, Combi Care und Oil Protect an. Es handelt sich um fluorhaltige Sprays. Geworben wird mit *„Die spezielle Schutzformel mit Fluor weist Schnee, Matsch und Schmutz effektiv ab und verhindert die Bildung von Schnee- und Wasserrändern.“* (Quelle: Salamander 2013)

Fibertec: Die Produkte Blue Guard Footwear Spray und Blue Guard Leather Spray dienen laut firmeneigener Werbung der *„Imprägnierung für Schuhe auf Basis umweltverträglicher Fluor-Wirkstoffe“*. (Quelle: Fibertec 2013)

4.1.4 Ski-Wachse

Bei allen Skiwachsen scheinen fluorhaltige Produkte zum Standardrepertoire zu gehören. High Fluor bezeichnet eine ganze Produktgruppe. Zur besonderen Umwelt- und Gesundheitsrelevanz von Skiwachsen und den im Organismus gebildeten Abbauprodukten siehe Kapitel 6.1.5.

Holmenkol: Die Firma bietet u.a. das Produkt High Fluor RacingMix WET an, ein „hochfluoriertes RennwachsMix“; genauere Angaben zu den Inhaltsstoffen werden nicht gemacht.

SWIX Sport GmbH: Das SWIX Cera F Rennwachs Pulver FC8X – ROT ist laut Firmenwerbung ein „100%es Perfluor-Alkane Pulver-Wachs zum Einbügeln oder Einpolieren. ... SWIX Cera F

ist unverzichtbar, wenn es um kompromißlose Geschwindigkeits-Hochleistung geht. Für hochwertigste Ski- und Snowboard-Beläge" (Quelle: XC-elitesports 2013).

Offensichtlich handelt es sich um pulverförmige Fluorcarbon-säuren oder -derivate. Leider wird nicht ersichtlich, in welcher Korngröße diese Produkte vorliegen, nanoskalige Partikel sind jedenfalls nicht auszuschließen. Dass hochkonzentrierte organische Fluorverbindungen in dieser Form zu enormen Einträgen in die Umwelt führen und insbesondere beim Heißauftragen beträchtliche Gesundheitsrisiken mit sich bringen, ist mit Sicherheit anzunehmen (Kapitel 6.1.5).

4.1.5 Oberflächenpflegemittel für Stein, Holz u. a.

Die Hersteller von organischen Fluorverbindungen bieten Additive für Pflege- und Beschichtungsmittel für Fußböden an. Beispiele: DuPonts Capstone® FS60 ist ein wasserlösliches anionisches Fluortensid für Bodenbeschichtungen, Wachse, Polituren und Additiv für wasserbasierte Farben und Beschichtungen. Auch 3M bietet, etwa mit Scotchguard Protector, Glasflächen-, Bad-Keramik- und Steinflächen-Imprägnierer an. Für Fliesen, Natur- und Kunststein, Beton, polierte Flächen und andere Oberflächen gibt es zahlreiche fluorhaltigen Imprägnierungen

und Oberflächenbeschichtungen. Besonders interessant, da es als Nano-Spezialimprägnierung angeboten wird, ist das Produkt Fleckstop von Lithofin. Auf Fluorverbindungen wird in der Produktbeschreibung nicht hingewiesen. Im Merkblatt ist lediglich Folgendes zu finden: „Dieses Spezialprodukt ist ein wassergelöstes (>W<) Imprägniermittel. Es ist lösemittelfrei, anwendungsfertig und enthält hochwirksame öl- und wasserabweisende Polymere und Additive." (Quelle: Lithofin 2012). Tatsächlich sind jedoch organische Fluorverbindungen enthalten, und zwar nicht nur in Polymerform, wie sich durch eine analytische Untersuchung zeigen ließ. Die Ergebnisse (Tabelle 2) sind in zweierlei Hinsicht interessant: Es zeigt sich, dass auch in einem Produkt, dessen Wirkung auf einem fluorierten Polymer (oder einem Fluorpolymer wie Teflon) basiert, Perfluoroktansäure (PFOA), Perfluorheptansäure (PFHpA) und Perfluorhexansäure (PFHxA) in nicht unbeträchtlicher Konzentration vorkommen, offensichtlich als Verunreinigung. Sollten die fluorierten Polymere tatsächlich in Nano-Größe vorliegen, wäre damit ein zusätzliches gesundheitliches Risiko gegeben, da Nanopartikel über die Atmung aufgenommen werden und sich im Organismus verteilen. Nanopartikel können als Abrieb des getrockneten Materials freigesetzt werden. Welche Wirkung Fluor-Nano-Partikel auf die menschliche Gesundheit haben, ist nicht bekannt.

Tabelle 2: Konzentration verschiedener organischer Fluorverbindungen in Mikrogramm pro Liter (µg/l) im Imprägniermittel Lithofin® Fleckstop W. Die Analyseergebnisse wurden freundlicherweise von Dr. Roland Weber, POPs Environmental Consulting, zur Verfügung gestellt.

Stoffbezeichnung	Konzentration
PFHxA (Perfluorhexansäure, 6 C-Atome)	10,45
PFHpA (Perfluorheptansäure, 7 C-Atome)	33,04
PFOA (Perfluoroktansäure, 8 C-Atome)	13,91
PFNA (Perfluornonansäure, 9 C-Atome)	6,47
PFDA (Perfluordekansäure, 10 C-Atome)	0,36
PFUnA (Perfluorundekansäure, 11 C-Atome)	0,20
Weitere Perfluorverbindungen (PFBS, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFDS, PFBA, PFPA, PFDaA, PFTrDA, PFTA, FOSA)	Nicht nachweisbar
Summe der organischen Fluorverbindungen	64,43

Weitere Produkte:

- **Megatran® 260F:** Die Interpolymer GmbH bewirbt ihr Produkt mit den folgenden Worten „*Fluoro-Acrylic Copolymer. Shows superior depth of gloss, excellent durability, dirt resistance and exceptional leveling and application properties. Used in floor finishes*“. Quelle: Interpolymer (2013).
- Die Anti-Graffiti-Imprägnierung **m.a.c.s.® Fluorosil Classic** und die **Fluorognal Fleckschutz Imprägnierung** für den „*Einsatzbereich: Beton, Naturstein, Klinker, Backstein, Fliesen, Terrakotta, Kunststein, rein mineralische Putze*“ der Firma Scheidel, Quelle: Scheidel (2010)
- **RUCOTEC-Produkte:** Die Fleckschutz-Imprägnierungen für Natur- und Kunststeine der Firma Rudolf Chemie werden wie folgt beworben: „*Der Fleckschutz für Stein. ... Fluorcarbon-Fleckschutz-Imprägnierungen - wässrig - lösemittelhaltig; auf Basis C6 und C8*“. (Quelle: Rudolf Chemie 2012).
- **Funcosil AG:** die Remmers Baustofftechnik GmbH bietet diese oleo- und hydrophobierende Imprägnierung auf der Basis von Fluor-Acryl-Copolymer zum Bautenschutz und zur Instandsetzung für die folgenden Baubereiche als Dienstleistung an:
 - saugfähige Wand und Bodenbaustoffe (Sandsteine, Kalksandsteine, Sicht- und Waschbeton)
 - Warte- und Schalterhallen, Flure, Treppenhäuser und Küchen sowie allgemein porige Baustoffoberflächen
 - Fensterbänke und Tischtennisplatten aus Natur- oder Kunststein sowie Bodenflächen aus Terrakotta zur Reduzierung der Verschmutzungsneigung. Quelle: Remmers (2013).

4.1.6 Papier und Karton, Verpackungsmaterialien

Verpackungsmaterialien für Lebensmittel, wie Verpackungspapiere, Kartons, Buttereinwickler, und Einweggeschirr sind häufig mit organischen Fluorverbindungen (PFC) beschichtet oder behandelt. Damit sollen sie wasser- und fett-abweisend werden. Gleichzeitig ist damit ein gesundheitsrelevanter Belastungspfad vorgezeichnet: PFC können aus dem Verpackungspapier in das Lebensmittel übergehen und somit ihren Weg in die menschliche Nahrung finden. Lebensmittel, die damit in Kontakt kommen, sind Kaffee, Sandwiches, Popcorn, Kekse, Pizza, Burger, Pommes Frites, Eiscreme, Schokolade, Kaugummi, Müsli, Fisch und andere.

Die Kunststoffempfehlungen des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) nennen für die Oberflächenveredelung von Papier und Karton für den Lebensmittelkontakt auch perfluorierte Verbindungen (zum Beispiel Copolymere mit Acrylaten, Polymere mit Fluortelomerseitenketten, Perfluorpolyether) (BfR 2012a). Für Backpapiere gibt es eine weitere Empfehlung, die ebenfalls organische Fluorverbindungen enthält (BfR 2012b). DuPont Capstone® P-600, ein fluoriertes Acrylpolymer und DuPont Capstone® P-640, das fluoriertes Polyurethan enthält, entsprechen zum Beispiel laut DuPont diesen Richtlinien.

Die Bindung der Fluorverbindungen an die Papier-Matrix erfolgt über Wasserstoffbrückenbindung und ionische Bindung. Eingesetzt werden Seitenketten mit einer Kettenlänge von 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, in der Regel jedoch überwiegend mit 8 und 10 (Pfaff 2006).

In umfassenden Untersuchungen (Trier et al. 2011) an technischen Produkten, die für die Oberflächenmodifizierung von Papier und Karton eingesetzt werden, wurden über 115 Stoffe aus der Guppe der organischen Fluorverbindungen identifiziert. Für viele dieser Stoffe und Stoffgruppen werden Handelsnamen und Herstellerangaben angegeben. Endprodukte werden jedoch auch hier nicht benannt. Für die VerbraucherInnen wäre dies auch kaum nachvollziehbar, da auf den Verpackungen in der Regel nicht die Bezeichnung und der Hersteller des Papiers oder des Kartons genannt werden; Informationen über Inhaltsstoffe oder Hilfsstoffe, die bei der Herstellung eines bestimmten Papiers benutzt werden, sind für die VerbraucherInnen praktisch unzugänglich. Die Untersuchungen zeigen somit in erster Linie auf, womit VerbraucherInnen rechnen können und müssen, wenn er Lebensmittel kauft, die in wasser- und fettabweisendem Papier oder Karton verpackt sind. In der Tabelle 3 wird eine Zusammenstellung der wichtigsten chemischen Stoffe und Stoffgruppen gegeben.

Tabelle 3: Mögliche organische Fluorverbindungen in oberflächenmodifiziertem Papier mögliche PFC
(Trier et al. 2011)

Reste chemischer Grundstoffe für die Herstellung von Fluormonomeren und -polymeren und/oder Abbauprodukt anderer Fluorverbindungen	FTOH Fluortelomeralkohol PFSA Perfluoralkylsulfonat, Ammoniumsalz PFOSF Perfluoroktansulfonylfluorid PFOS Perfluoroktansulfonsäure
Zwischenprodukte, Hilfschemikalien, Nebenprodukte der Synthese	PFOSA, Perfluoroktansulfonamid Et-PFOSA, N-Ethylperfluoroktansulfonamid Alkyl-PFOSA, Alkylperfluoroktansulfonamid mono-PAPS, Perfluoralkylphosphat-Tensid (engl. Surfactant) tri-PAPS, Perfluoralkylphosphat-Tensid (engl. Surfactant)
Antihafchemikalien und andere Wirkstoffe (Auswahl)	di-PAPS, Perfluoralkylphosphat-Tensid (engl. Surfactant) Fluoralkoxylate, Perfluoralkylpolyethoxylat-Alkohol Fluoracrylate Polyfluorpolyether (PFPE)

Offenbar spielt bei der Papierbeschichtung neben den bekannten fluorierten Polymeren auch die Gruppe der diPAPS (Perfluoralkylphosphate Surfactant = Perfluoralkylphosphat-Tensid) eine Rolle. An einem Phosphatmolekül sind beim diPAPS zwei fluorierte Ketten gebunden. Diese Chemikalien werden unter Verwendung von Telomeralkoholen hergestellt, und können auch wieder zu Telomeralkoholen und in der Folge zu den fluorierten Karbonsäuren (zum Beispiel PFOA) oxidiert werden (Martin et al. 2005, D'eon and Mabury 2007). Produkte mit diPAPS sind vom Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) für den Lebensmittelkontakt zugelassen.

Es wurde gezeigt (Trier et al. 2011), dass kommerzielle Produkte oft eine Vielzahl von unterschiedlichen fluorierten chemischen Stoffen enthalten können, auch die Reste von den Ausgangsmaterialien, Abbauprodukten und Zwischenprodukten. In Verpackungsmaterialien werden organische Fluorverbindungen in beträchtlichen Mengenanteilen eingesetzt (0,1 bis 4 Prozent des Gewichtes). Untersuchungsergebnisse zum Übergang aus beschichtetem Papier weisen auf zum Teil hohe Belastungen in Lebensmitteln hin, siehe Kapitel 4.2 „Untersuchungsergebnisse in Verbraucherprodukten“.

4.1.7 Farben, Lacke, Beschichtungen

Lacke, Sprays oder Poliermittel können Teflon-Partikel in Form feinverteilter (dispergierter bzw. emulgierter) Partikel enthalten. Es kann davon ausgegangen werden, dass Teflon® oder andere fluorhaltige Polymere sowie niedermolekulare organische Fluorverbindungen in zahlreichen Farben, Lacken und Beschichtungen enthalten sind, einschließlich der Lacke, die das EU-Umweltzeichen tragen. Sie werden eingesetzt, um Oberflächen wasser-, fett- und schmutzabweisend zu machen. Angaben über diese Inhaltsstoffe werden für ein konkretes Produkt den VerbraucherInnen nicht zur Verfügung gestellt. Angaben auf dem Produkt und den Datenblättern beschränken sich in der Regel auf die Einsatzbereiche des Produktes und gegebenenfalls bestimmte Eigenschaften der fertigen Lackierung oder Beschichtung.

Zum Beispiel bietet DuPont mit seinem Produkt FS-81 ein Additiv für wasserlösliche Farben und Beschichtungen an, das die Reinigung der damit ausgestatteten Außenfarben erleichtern sowie die öl- und schmutzabweisende Wirkung („dirt pick up resistance“) der Farben verbessern soll. Es handelt sich um ein fluoriertes Polymer. Es kann direkt Latexfarben für den Innen- und Außenbereich zugesetzt werden. Der Hersteller wirbt damit, dass es den Kriterien für mögliche Vergabe des EU-Umweltzeichens (C(2008)4452 und C(2008)4453) nicht

widerspricht, da die aktiven Substanzen nicht in einer Zusammenstellung der OECD mit dem Titel „PFOS, PFAS, PFOA, PFCA, ähnlichen Verbindungen und Chemikalien, die sich zu PFCA abbauen können“ aufgelistet sind (DuPont 2012a). Vor allem bei sehr wetterfesten und belastbaren Außenanstrichen ist der Einsatz fluorhaltiger Farbaditive möglich und wahrscheinlich. So wird der Zusatzstoff Lumiflon® LF-200 des Anbieters DSM Neo Resins für Anstriche und Beschichtungen auf Beton, Stahl und andere Unterlagen angeboten; er soll wetterbeständigkeit und wasser- sowie schmutzabweisende Eigenschaften vermitteln. Er ist auch einsetzbar für antikorrosive Schiffsanstriche (specialchem4coatings 2013).

Da Lacke und Farben keinen Hinweis auf diese Inhaltsstoffe enthalten, haben die VerbraucherInnen weder Möglichkeiten durch seine Kaufentscheidung der Verbreitung von fluororganischen Verbindungen (PFC) entgegenzuwirken, noch sind mögliche Gesundheitsgefahren erkennbar. Dies betrifft insbesondere Anwendungen, wo Farben und Lacke gesprüht werden, das heißt, wo Aerosole mit einzuatmenden PFC-Partikeln auftreten können.

4.1.8 Haushalts- und Küchenartikel

Haushalts- und Küchengeräte wie antihaftbeschichtete Pfannen, Töpfe, Bräter, Kuchen- und Backformen, Grills und andere Behälter sind Beispiele für leicht zu reinigende Anwendungen, die in der Mehrzahl der Fälle auf Polytetrafluoroethylen (PTFE; Handelsname Teflon®) basieren. Bügeleisen, Werkzeuge und Geräte, etwa Sägen oder anderes Schneidwerkzeug sollen auf Grund der Beschichtung mit Teflon® besonders leichtgängig sein. Als Antihaftversiegelung werden von DuPont verschiedene Qualitätsmarken angeboten, die den Namen Teflon beinhalten: Teflon® classic, Teflon® xtra, Teflon® Platinum, Teflon® Platinum plus, Teflon® select (DuPont 2013). Auch unter der Bezeichnung Autograph® und Silverstone® sind DuPont-Antihaftbeschichtungen auf dem Markt. Die Beschichtungen werden z.T. mit Markennamen bezeichnet, manchmal nur als „PTFE-Beschichtung“ oder nur als „antihaftbeschichtet“. Auch Öle, Schmier- und Gleitmittel können Teflonpartikel zur Erhöhung der Gleitfähigkeit enthalten. Für Fahrräder und Motorräder sind teflonhaltige Kettensprays üblich.

Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) bewertet den Übergang von Restgehalt des PFOA aus Teflon-Beschichtungen in Lebensmittel so, dass unter normalen Verwendungsbedingungen keine nennenswerte Exposition der VerbraucherInnen zu erwarten ist (BfR 2005). Die Firma DuPont weist in ausführlichen Berichten auf ihrer Internetseite darauf hin, dass das im Herstellungsprozess verwendete Perfluoroktansäure (PFOA) bei der Verwendung von teflonbeschichteten Küchengeräten keinerlei schädliche Wirkungen auf den Menschen hat (DuPont 2013). Interessanterweise gibt es aber einen Teflon-beschichteten Partygrill von Campingaz, obwohl vom Lizenzgeber DuPont ausdrücklich davon abgeraten wird, Teflon beim Grillen einzusetzen, da die Temperatur dabei zu hoch sein kann.

Xylan® – Eclipse® – Excalibur®: Diese drei stehen zusammen mit weiteren Handelsnamen für Antihaft-Beschichtungsstoffe des internationalen Herstellers Whitford, einem weltweit agierenden Produzenten von Beschichtungsmaterialien auf der Basis von Fluorpolymeren. Es werden Beschichtungsstoffe für Koch- und Backgeräte, Waffelmacher, Wärmeplatten und andere Produkte für den privaten als auch für den professionellen Gastronomiebereich angeboten. Die Beschichtungen bestehen aus Bindemitteln, Füllstoffen, Pigmenten und eben Fluorpolymeren. Prinzipiell werden drei Arten von Fluorpolymeren eingesetzt: Teflon (zumeist), Perfluorethylenpropylen-Copolymer (FEP) und Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA), welche zu unterschiedlichen Eigenschaften in den Beschichtungen führen (Whitford 2013).

NanoDur®-multislide® ist eine Antihaftversiegelung für Pfannen, die vom Hersteller WMF genutzt wird. Angaben zum Material finden sich nicht (mehr) auf der Website von WMF, allerdings werden Pfannen mit dieser Beschichtung im Handel angeboten und wie folgt beworben: „Die Beschichtung ist eine Materialkombination aus Polyetherketon (PEK) und Teflon. Es werden PEK-Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 100 Nanometer verarbeitet. Das PEK-Material sorgt für die Härte, Verschleißfestigkeit und gute Haftung an dem Pfannenbodenmaterial, das Teflon für die Antihaftwirkung zum Bratgut. Bei der Beschichtung nehmen die PEK-Partikel zur Materialoberfläche hin in ihrer Häufigkeit ab und die Teflon-Partikel zu“ (zum Beispiel Amazon 2013).

Die Materialinformationen von Antihafbeschichtungen lassen oft Fragen offen, da häufig von Antihafbeschichtung gesprochen wird, jedoch nicht erwähnt wird, ob das Beschichtungsmaterial ein Fluorpolymer ist (oder organische Fluorverbindungen enthält). Nur in wenigen Fällen wird der Handelsname, etwa Teflon oder NanoDur®-multislide® angegeben.

Von Silit werden fluor-freie Pfannen mit CeraProtect®-Hartversiegelung angeboten. Die Beschichtung wird als Hartversiegelung auf rein mineralischer Basis, ultrahart, abriebfest und hitzebeständig bis 400°C beschrieben. Aus welchem Material die Beschichtung konkret besteht, bleibt offen. Der Umweltverband Waschbär bietet dieses Produkt als erste Pfanne mit ökologisch unbedenklicher Antihafbeschichtung an und beschreibt ausführlich die Nachteile der sonst üblichen Teflon-Beschichtungen (Waschbär 2013).

WMF hat eine Pfanne mit der Antihafversiegelung CeraDur® im Programm und wirbt ebenfalls mit den mineralischen Grundsubstanzen, die eine harte, glasartige Schicht bilden und frei von PTFE und PFOA sind. Permadur ist, nach Angaben von WMF, ebenfalls PFOA-frei (WWF 2013).

4.1.9 Auto/Motorrad/Fahrrad und Technik für Haus und Garten

Für die zahlreichen Anwendungen von Teflon® und fluorierten Polymeren seien hier beispielhaft einige weitere genannt: Scheibenwischerblätter zur Reduzierung des Reibungswiderstandes, Auto- und Bootslacke, Brillenglasbeschichtungen, Haarstylinggeräte, Beschichtungen von Sonnenkollektoren, Harze und Additive für industrielle Anwendungen, Farben.

4.2 Untersuchungsergebnisse in Verbraucherprodukten

Das Fraunhofer-Institut hat in Kooperation mit dem Umweltbundesamt in verschiedenen Verbrauchermaterialien, in denen fluororganische Verbindungen zu erwarten waren, Untersuchungen auf Perfluorcarbonsäuren (incl. PFOA), Perfluorsulfonsäuren (incl. PFOS), sowie auf Fluortelomeralkohole durchgeführt (Jürling et al. 2011). Die Ergebnisse der ersten beiden Gruppen sind in Tabelle 4 aufgeführt. Laut der europäischen Verordnung 757/2010 über langlebige organische Schadstoffe dürfen die PFOS-Gehalte 1 Mikrogramm pro Quadratmeter ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) nicht überschreiten. In Outdoormaterialien wurden demgegenüber Werte gemessen, die bis zu zehnmal höher als der Grenzwert waren.

Tabelle 4: Gehalte von organischen Fluorverbindungen in Mikrogramm pro Quadratmeter in diversen Verbraucherartikeln. (Aus: Jürling et al. 2011).

	Teppiche (n=6)	Outdoor Material (n=6)	Leder (n=13)
PFOS (Perfluoroktansulfonsäure)	0,8–1,9	2,8–10,4	0,6–5,0
PFOA (Perfluoroktansäure)	n.b.–0,8	0,9–19,0	0,8–11,2
PFBA (Perfluorbutansäure)	3,5–12,1	n.b.	1,4–227,9
PFPA (Perfluorpentansäure)	0,9–3,8	n.b.	15,7–197,0
PFBS (Perfluorbutansulfonsäure)	9,2–19,5	n.b.	0,8–120,1
Prozent der Proben, die den EU-Grenzwert für PFOS ($1 \mu\text{g}/\text{m}^2$) überschreiten	83 %	100 %	77 %

n = Anzahl der Proben; n.b.: unterhalb der Bestimmungsgrenze

In den Untersuchungen des Fraunhofer-Instituts wurden auch weitere Perfluorcarbonsäuren (PFCA), Perfluorsulfonsäuren (PFSA) und Fluortelomeralkohole (FTOH) nachgewiesen. PFCA wurden auch in Imprägniersprays, in Papierproben sowie in Ski-Wachsen gefunden. Im Papier und in den Ski-Wachsen wurden zum Teil Gehalte über 100 µg/m² gemessen. Kurzket- tige PFCA und PFSA wurden in Teppichen gefunden, in Leder waren deren Gehalte zum Teil oberhalb von 100 Mikrogramm pro Kilogramm (µg/kg).

FTOH wurden in Reinigungsmitteln und in Teppichen mit Gehalten von bis zu 100 µg/kg nachgewiesen, in Imprägnier- sprays, Outdoor-Materialien und Papier auch mit Gehalten oberhalb von 100 µg/kg. Es handelt sich dabei um stichpro-

benartige Untersuchungen, die allerdings zeigen, dass leicht- flüchtige PFC in relevanten Konzentrationen aus verbraucher- nahen Artikeln emittiert werden.

Greenpeace hat im Rahmen der Detox-Kampagne Outdoor- texilien auf Fluorchemikalien untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass in allen der 14 zufällig ausgesuchten Produkten Fluorche- mikalien enthalten sind. Für Perfluorcarbonsäuren (PFCA) gibt es keine gesetzlichen Grenzwerte. Zum Vergleich kann statt- dessen der Grenzwert für Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) (1,0 µg/m²) herangezogen werden, da die gesundheits- und umweltschädigenden Wirkungen von PFOS ähnlich denen der PFCA sind (Tabelle 5).

Tabelle 5: Fluorchemikalien in Outdoorbekleidung. Angegeben ist die Summe aller gemessenen Perfluorcarbonsäuren, ein- schließlich PFOA und PFOS. (Greenpeace 2012). Angaben in Mikrogramm pro Quadratmeter (µg/m²)

Outdoor-Artikel		Produktionsland	Summe PFCA
Jack Wolfskin	Kinderjacke	Indonesien	5,1
Vaude	Kinderjacke	China	2,8
Vaude	Damenjacke	Vietnam	1,2
North Face	Damenjacke	China	3,4
Mountain Equipment	Damenjacke	Ukraine	0,8
Marmot	Kinderhose	China	6,3
Fjällräven	Damenjacke	China	1,2
Patagonia	Damenjacke	China	8,5
Adidas	Damenjacke	China	1,0
Northland	Kinderponcho	China	1,2
Seven Summits	Kinderjacke	China	0,7
Mammut	Damenjacke	China	5,4
Kaikkialla	Damenjacke	China	11,0
Zimtstern/Greenpeace	leichte Jacke	China	0,7
Zum Vergleich der Grenzwert für PFOS (Perfluoroktansäure)			1,0

Bemerkenswert waren außerdem die Gehalte an Fluortelomer- alkoholen (FTOH), die in der Summe bei zwei Artikeln oberhalb von 400 µg/m² lagen. Es wird hier deutlich, dass eine Fokus- sierung auf Perfluoroktansäure (PFOA) zu kurz greifen würde, da FTOH sowohl zu PFOA oxidiert werden können und als flüch- tige Substanzen für den Ferntransport von organischen Fluor- verbindungen eine große Rolle spielen. In der Sendung des

ARD-Magazins „Monitor“ am 01.03.2012 wurde in vier Out- doorjacken PFOS nachgewiesen (0,5; 0,9; 1,1 und 1,9 µg/m²); außerdem PFOA in Imprägniersprays (Monitor 2012). Ökotest untersuchte im Mai 2012 15 Schlafsäcke: Bei drei Produkten konnten perfluorierte Verbindungen nachgewiesen werden (Deuter, Ajungilak und Wehnke) (Ökotest 2012).

Papier- und Kartonbeschichtungen: Untersuchungen zum Übergang von organischen Fluorverbindungen (PFC) aus beschichtetem Papier ergaben beträchtliche Gehalte in Lebensmitteln. In der Mikrowelle hergestelltes Popcorn enthielt PFC in einer Konzentration von 3,2 Milligramm pro Kilogramm (mg/kg). Butter, die 40 Tage bei 4°C im Kühlschrank aufbewahrt wurde, enthielt 0,1 mg/kg. Die Untersuchungen zeigten darüber hinaus, dass die bisher üblichen Untersuchungsverfahren für den Übergang von PFC in Lebensmittel unzureichend sind. Vor allem emulgierte Öle nehmen besonders hohe Mengen auf (Begley et al. 2008). In Papier- und Kartonextrakten waren außerdem in 60 Prozent der Proben polyfluorierte Phosphorsäurediester (diPAPS) und ähnliche chemische Stoffe nachweisbar, mit Gehalten bis zu 120 mg/kg (Trier et al 2010). Untersuchungen zum Übergang in Lebensmittel wiesen in vier von 14 Papier- oder Kartonverpackungen diPAPS nach (Trier et al. 2011).

4.3 Industrie und Gewerbe

4.3.1 Teflon®

Polytetrafluorethylen (PTFE; Handelsname Teflon®) ist sicherlich die wichtigste Perfluorverbindung. Ein großer Teil der Produktion geht in den gewerblichen und industriellen Bereich für technische Anwendungen (Tabelle 6).

- Schmiermittel: Öle, Schmier- und Gleitmittel können Teflonpartikel enthalten, vor allem wenn sie für besonders hohe Belastungen konzipiert sind. Dies gilt z.B. für Hydrauliköle, die in Flugzeugen eingesetzt werden.
- Behältnisse aus Teflon® sind in der Chemie im Einsatz, Dichtungen und andere technische Hilfsmittel aus Teflon oder anderen Perfluor-Polymeren kommen praktisch überall zur Anwendung, wo es auf hohe Beständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegenüber Chemikalien ankommt. Auch Kabelummantelungen und Isolierungen werden häufig aus Teflon® hergestellt. In der Medizin wird es für Implantate eingesetzt.
- Beschichtungen zum Schutz vor Wetter, Chemikalien und mechanischer Belastung bei Stahl, Edelstahl, Glas, Fiberglas, Plastik, u.a. auch in der Elektronikindustrie werden unter Verwendung von Teflon® oder anderen Fluorpolymeren bzw. fluorierten Polymeren erstellt.

Tabelle 6: Teflon und seine Verwendung in verschiedenen Marktsegmenten (Huber et al. 2009). Gesamtjahresvolumen ca. 24.600 Tonnen

Form	Anwendungsbeispiele	Mengen (Tonnen pro Jahr)	Anteile (%)
Granulate	Chemische Verarbeitung, Halbleiterfertigung, Lamine	8.200 – 10.000	33
Feinpulver	Textillamine, Draht- und Kabelfertigung, Rohrleitungen, Automobile	6.400 – 7.000	26
wäßrige Dispersionen	Beschichtungen (Verbraucher- und Industriebereich), beschichtete Glasfaser u. Gewebe, Leiterplatten, imprägnierte Gegenstände	5.400 – 6.000	22
Mikropulver	Farben und Lacke, Kunststoffe, Fette und Schmierstoffe	4.600 – 4.800	19

4.3.2 Tenside und Netzmittel

Tenside sind oberflächenaktive Substanzen, sie erleichtern zum Beispiel die Mischbarkeit verschiedener Flüssigkeiten. Nicht nur den Farben, auch ihren Vor- und Zwischenprodukten können fluorhaltige Tenside zugesetzt werden. Im Endprodukt ist dies nicht erkennbar, es besteht auch keine Pflicht, diese Inhaltsstoffe zu deklarieren.

Wie umfangreich die möglichen Einsatzbereiche dieser Tenside sind, wird am Beispiel eines Zusatzstoffes „FS22“ von DuPont deutlich. Das lösemittelbasierte Additiv, ein teilweise fluoriertes Akryl-Copolymer, verringert die Oberflächenspannung in Farben und Beschichtungen, Wachsen und Polituren, Druckfarben und Tinten, Reinigern, Schaumregulatoren und Dispergierhilfsmittel für Fluorpolymere. Auch in Bodenbeschichtungen und -Pflegemitteln, Klebstoffen, Zusätzen zur Erzielung bestimmter Eigenschaften bei der Kunststoffherstellung und -verarbeitung, Vorbehandlungsmitteln von Metalloberflächen etwa zur Verbesserung der Ätzfähigkeit sowie Schutzkomponenten von Zinkbatterien finden Perfluortenside oder fluorierte Polymere Anwendung.

4.3.3 Galvanik

Galvanische Verfahren werden unter anderem eingesetzt, um Metall- oder Kunststoffteile zu verchromen. In den galvanischen Bädern oder bei der Vorbehandlung von Kunststoffteilen liegt Chrom häufig in der krebserregenden sechswertigen Form vor. Perfluorverbindungen werden aus Gründen des Arbeitsschutzes zugesetzt, da diese auf der Oberfläche aufschwimmen und die Bildung von Sprühnebeln, Dämpfen und Spritzern unterdrücken. Die galvanische Hartverchromung ist einer der wenigen Bereiche, in denen Ausnahmeregelungen noch den Einsatz von PFOS erlauben. Hier darf es weiterhin als Mittel zur Sprühnebelunterdrückung für nicht dekoratives Hartverchromen (Chrom VI) in geschlossenen Kreislaufsystemen eingesetzt werden. Der Einsatz als Netzmittel für überwachte Galvanotechniksysteme ist ab dem 26. August 2015 verboten.

Es gibt zahlreiche Versuche, auch mittels öffentlich geförderter Programme alternative Verfahren einzuführen, die zum Teil jedoch ebenfalls auf Fluorverbindungen beruhen. In manchen Fällen ist auch ein Ersatz von Chrom-VI durch das weniger gefährliche Chrom-III möglich.

Laut Datenblatt ist zum Beispiel das Produkt DuPont TM Capstone® FS10 für galvanische Zwecke einsetzbar. Es enthält "halogenierte aliphatische Säuren", also möglicherweise auch Perfluorcarbonsäuren.

4.3.4 Feuerlöschmittel

Bestimmte Eigenschaften von Feuerlöschmitteln, etwa die Bildung von wässrigen Filmen auf der Oberfläche von Lösemitteln lassen sich besonders gut mit Fluorverbindungen herstellen („aqueous film-forming foam“ (AFFF)). Der Einsatz PFC-haltiger Löschmittel bei Bränden hat zu massiven Grundwasser- und Bodenbelastungen geführt (vgl. Kapitel 5.3). Auch Feuerlöschübungen, etwa auf Flughäfen wurden und werden mit PFC-haltigen Mitteln durchgeführt. Es kann davon ausgegangen werden, dass daraus resultierende, auch massive Grundwasserkontaminationen zu einem großen Teil noch unerkannt sind. Hier besteht dringender Handlungsbedarf.

„Ersatzstoffe“ für das nicht mehr zulässige PFOS beruhen in der Regel auch auf Fluorchemie. Der Einsatz dieser per- oder polyfluorierte Substanzen bleibt vor dem Hintergrund des entweder ungeklärten oder bereits bekanntermaßen problematischen Umweltverhaltens unbefriedigend. In Feuerlöschmitteln sind zum Beispiel fluoridierte Tenside, wie PFMP (Perfluormethylpentanon) oder eine fluoridierte Ammoniumverbindung (Betain) (DuPontTM Capstone® 1157) oder teilfluorierte Polymere mit niedrigem Molekulargewicht enthalten (DuPontTM Capstone® 1460). Letztere werden etwa vom Hersteller damit beworben, dass sie aus Einheiten von sechs Kohlenstoffatomen (C6) aufgebaut sind und sich nicht zu Perfluoroktansäure (PFOA) (C8) zersetzen können.

Die ökologischen Probleme der kurzkettigen PFC sind jedoch ebenfalls beträchtlich, hinsichtlich der Mobilität und Bioverfügbarkeit können sie sogar größer sein als diejenigen der langkettigen PFC. So ist die chemische Umwandlung bestimmter Ersatzstoffe zu PFHxA möglich, das zunehmend in Gewässern und auch im Blut nachgewiesen werden kann (Umweltbundesamt 2011). Für zuständige Behörden kommt erschwerend hinzu, dass die Analytik mancher Ersatzstoffe schwierig ist, da validierte Analyseverfahren nicht für alle Substanzen zur Verfügung stehen und Herstellerfirmen zum Teil keine reinen

Standards für die Untersuchungen zur Verfügung stellen (vgl. Bantz et al. 2013).

Neben der Forderung an die Hersteller, Transparenz und Kooperation in analytischen Fragen zu bieten, muss in jedem Fall sichergestellt werden, dass der Einsatz von Lösschäumen mit poly- oder perfluorierten Substanzen auf das absolute Mindestmaß zu begrenzen ist. Insbesondere bei Löschübungen sollten fluorhaltige Mittel nicht zum Einsatz kommen. Löschmittelreste sind aufzufangen und ordnungsgemäß zu entsorgen (vgl. Umweltbundesamt 2013).

Es ist allerdings sowohl für den privaten als auch den professionellen Anwender in der Regel nicht erkennbar, um welche Substanzen es sich handelt. So vertreibt etwa die Firma Prymos GmbH (PRYMOS 2013) ein „Feuerlöscherspray“ (in Österreich und der Schweiz trägt es den Namen Xymos). Angaben im technischen Merkblatt lassen zwar vermuten, dass es sich zumindest bei den Löschmitteln bestimmter Brandklassen um Fluorverbindungen handelt, genauere Informationen erhalten die VerbraucherInnen dazu jedoch nicht. Die Herstellerangaben beschränken sich auf Formulierungen wie „Xymos Löschsprays für die Brandklassen A und B enthalten spezielle hochwertige Löschmittel, so genannte *Aqueous Film Forming Foams (AFFF)* – Wasserfilmbildende Schaummittel.“ Der Aspekt Umweltverträglichkeit wird mit der Formulierung erledigt: „*Unschädliches Löschmittel. Da Wasser ein wesentlicher Bestandteil der Xymos Feuerlöscher Sprays ist, hinterlassen sie verhältnismäßig geringe Rückstände und sind somit besonders gut für geschlossene Räume und Fahrzeuginnenräume geeignet. ... Xymos Löschmittel sind für Mensch und Tier ungefährlich.*“ Gerade für Feuerlöschmittel wären konkretere Angaben zur Umweltgefährlichkeit der Inhaltsstoffe wünschenswert und notwendig, um Einträge etwa in das Grundwasser nach Möglichkeit zu verhindern.

4.3.5 Kunststoffadditive

In der Kunststoffproduktion wird eine Vielzahl von Additiven eingesetzt, deren chemische Zusammensetzungen in der Regel dem Verarbeiter, und erst recht dem Endkunden, unbekannt sind. Lediglich aus den technischen Datenblättern der Additivhersteller kann geschlossen werden, mit welchen chemischen Stoffen zu rechnen ist. Fluorverbindungen gehören definitiv

dazu, sowohl als Tenside, als auch in der Form von Polymerpartikeln. Polymere können zum Beispiel aus Teflon® bestehen und als Pulver mit Partikelgrößen im unteren Mikrometerbereich eingesetzt werden (Beispiel: Zonyl® Fluoradditive).

4.3.6 Schmierstoffe

Teflon® hat eine herausragende Gleitfähigkeit. Schmierstoffe enthalten deshalb häufig feinverteilte mikroskalige Teflon-Partikel. Auch Moleküle, die aus nur sehr wenigen Monomeren bestehen (Beispiel Perfluoropolyether) werden als Bestandteil von Öl oder Schmierstoff eingesetzt.

4.3.7 Weitere Einsatzbereiche

Bestimmte organische Fluorverbindungen (z. B. N-alkyl-substituierte Perfluorooctansulfonamide) werden auch als Pestizide in der Landwirtschaft eingesetzt (Theobald 2007).

Für Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) und ähnliche Verbindungen nennt die Stockholmer Konvention (auch POPs Konvention genannt, Übereinkunft über völkerrechtlich bindende Verbots- und Beschränkungsmaßnahmen für bestimmte langlebige organische Schadstoffe (engl. persistent organic pollutants, POPs)) Ausnahmeregelungen für Bereiche, in denen der Einsatz noch zulässig ist: Beschichtungen von Halbleiterelementen, bestimmte photographische Zwecke, Hydraulikflüssigkeiten für Flugzeuge und bestimmte medizinische Anwendungen. Die eingesetzten Mengen sind durchaus relevant: So wurden 2005 nach Angaben der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD 2006) zum Beispiel 20 Tonnen PFOS in der photographischen Industrie als Antireflexmittel eingesetzt.

Es gibt zahlreiche weitere Anwendungen, über die im Rahmen dieser Studie keine Informationen beschafft werden können. Hydrauliköle für die Luftfahrt sollen hohe Anteile an PFOS enthalten. Auch militärische Anwendungen fluorierter Chemikalien als Additive zu Treibstoffen sind ebenfalls immer wieder in der Diskussion. Falls dies zutrifft, könnten die ökologischen Auswirkungen beträchtlich sein.

5. Umweltbelastungen

Organische Fluorverbindungen (PFC) sind mittlerweile überall anzufinden, sie sind weltweit verbreitet vorhanden. Es ist offensichtlich, dass diese Stoffe menschlichen Ursprungs sind, da es in der Natur nur sehr seltene Sonderfälle fluorierter organischer Verbindungen gibt, die zudem andere chemische Strukturen haben. Erst in den siebziger Jahren wurden PFC zum ersten Mal in der Umwelt gemessen; seitdem steigen die Konzentrationen stetig an (Perforce 2006). Perfluortenside (PFT, Kapitel 3.2) werden heute weltweit in Gewässern, und zwar von kleinen Binnengewässern bis zur Tiefsee, in der Atmosphäre sowie im Gewebe bzw. Blut von Menschen und Tieren nachgewiesen.

5.1 Vorkommen im Oberflächenwasser

Organische Fluorverbindungen (PFC) sind wasserlöslich. Wenn sie einmal in das Grundwasser oder in die Flüsse gelangt sind, verteilen sie sich im und mit dem Wasser. Da sie nicht abgebaut werden, ist dies ein unaufhaltbarer Prozess. Sie gelangen jedoch nicht nur über direkte Einträge in die Gewässer. Vielmehr spielt auch der Transport über die Luft vor allem bei der Überwindung großer Distanzen eine Rolle. In der Atmosphäre der USA und Kanada konnten polyfluorierte Sulfonamide und Fluortelomeralkohole (FTOH) nachgewiesen werden. Diese Stoffe verteilen sich mit den globalen Luftströmungen, dabei können sie in kleinere Bestandteile gespalten und oxidiert werden. Endprodukte sind unter anderen die stabilen Verbindungen Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und Perfluoroktansäure (PFOA) (Fricke & Lahl, 2005), die dann in das Oberflächenwasser gelangen (Tabelle 7). Die großräumige Verteilung von PFOA in relativ kurzer Zeit ist somit über Abbauprodukte flüchtiger FTOH und anderer Verbindungen erklärbar.

Tabelle 7: Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und Perfluoroktansäure (PFOA) in Oberflächengewässern in Nanogramm pro Liter (ng/l) (Umweltbundesamt 2009a)

Oberflächengewässer	PFOS	PFOA	Quelle
Pazifik (1.000–4.400 m Tiefe)	0,003–0,02	0,05–0,12	Yamashita et al. 2004
Nordatlantik, Arktis	0,01–0,05	0,04–0,1	Theobald et al. 2006
Japan, Bucht von Tokyo	13–25	154–192	Yamashita et al. 2004
Great Lakes, USA	11–121	15–70	Boulanger et al. 2005
Resolute Lakes, Arktis	49–90	12–16	Stock et al. 2007
Nordsee, Elbemündung	0,03–7,3	0,2–6,8	Theobald et al. 2006
Po, Italien	2–12	2–337	Loos et al. 2008

PFOS und PFOA verhalten sich wie langlebige organische Schadstoffe (POPs = persistent organic pollutants) und unterliegen offenbar keinem Abbau durch Licht, Oxidation oder andere Prozesse. Sie werden weder bei Anwesenheit von Sauerstoff noch unter Sauerstoffausschluss biologisch abgebaut. Die Halbwertszeit (d.h. die Zeit, in der die Hälfte der Substanzen abgebaut wurde) wird für Wasser mit größer als 92 Jahren angegeben (US-EPA 2012), d.h. eine Abbaubarkeit wird im Rahmen der Messverfahren nicht festgestellt.

Im Zeitraum von 2003 bis 2005 wurden an 55 Stationen in Nord- und Ostsee ca. 90 Wasserproben auf organische Fluorverbindungen mit Kettenlängen zwischen 4 und 10 Kohlenstoffatomen untersucht (Theobald et.al. 2007). Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) wiesen auf allen Stationen die höchsten Konzentrationen auf. In der Ostsee wurden relativ gleichmäßig verteilte Werte gemessen (PFOA 0,47–0,9 Nanogramm pro Liter (ng/l); PFOS 0,33 – 0,58 ng/l), wobei vor der Odermündung etwas erhöhte Werte festgestellt wurden (PFOA 1,1 ng/l; PFOS 0,9 ng/l). In der Nordsee variierten die Konzentrationen von PFOA und PFOS zwischen 0,03 und 6 ng/l, wobei ein starker Gradient von den Küsten zur offenen See zu beobachten war. Rhein und Elbe wurden dabei in der südlichen Nordsee als deutliche Quellen identifiziert. Bei der Untersuchung von Oberflächensedimenten der Deutschen Bucht und westlichen Ostsee zeigte sich, dass PFOS eine im Vergleich zu anderen organischen Fluorverbindungen hohe Affinität zu Sedimenten hat (PFOA 0,06–1,57 Mikrogramm pro Kilogramm Trockenmasse (µg/kg TM); PFOS 0,02–2,4 µg/kg TM).

In dem über zwei Jahre andauernden europaweiten Forschungsprojekt PERFORCE wurden umfangreiche Messdaten über verschiedenste perfluorierte Substanzen im Wasser, Sedimenten, Luft und biologischem Material ermittelt (2005/2006). In Deutschland wurden Daten von Perfluorcarbonsäuren in Elbe und Oder erfasst. Die Werte lagen zwischen 0,27 –15,3 Nanogramm pro Liter (ng/l). Andere Messungen im Rhein, allerdings im niederländischen Teil, zeigen Konzentrationen von PFOA und PFOS zwischen 16–30 ng/l (PERFORCE 2006).

Während die Mehrzahl der Untersuchungen vor allem die Stoffgruppen Perfluorcarbonsäuren (incl. PFOA) und Perfluor-

sulfonsäuren (incl. PFOS) zum Gegenstand hatten, wurden ähnliche Verhältnisse auch für andere organische Fluorverbindungen in Gewässern nachgewiesen. So finden sich im Wasser der Elbe und in der Nordsee in gelöster oder in partikulär gebundener Form folgende Stoffgruppen (Ahrens et al. 2009):

- Perfluorsulfonsäuren (Kettenlängen zwischen 4 und 8 Kohlenstoffatomen),
- Fluortelomersulfonate (6 Kohlenstoff-Atome perfluoriert)
- Perfluorierte Sulfinate (Kettenlängen 6 und 8 Kohlenstoff-Atome)
- Perfluorcarboxylsäuren (Kettenlänge 4 bis 12 Kohlenstoff-Atome)
- Perfluor-3,7-dimethyl-Oktansäure
- Perfluoroktansulfonamid (FOSA)
- N-Ethyl-Perfluoroktansulfonamidoethanol (EtFOSE)

In gelöster Form war PFOA mit 2,9–12,5 ng/l in der höchsten Konzentration vorhanden. Partikelgebunden war N-Alkyl-Perfluoroktansulfonamid (FOSA) mit 4,0 ng/l Spitzenreiter.

Es wird deutlich, dass auch kurzkettinge organische Fluorverbindungen (weniger als 8 Kohlenstoff-Atome) in der Umwelt angekommen sind. Die Ergebnisse zeigen darüber hinaus, dass die Elbe hinsichtlich der organischen Fluorverbindungen als Schadstoffquelle für die Nordsee anzusehen ist; allerdings sind zwei Substanzen (Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) und Perfluorbutansäure (PFBA)) in der Nordsee in höherer Konzentration als in der Elbe vorhanden, was auf andere Quellen hinweist.

5.2 Wirkungen auf Wasserlebewesen

Die vorliegenden Daten zur Giftigkeit von organischen Fluorverbindungen gegenüber Organismen im Wasser sind sehr begrenzt. Die Angaben in der Tabelle 8 sind entnommen aus

Gerst et al. (2008). Für die genannten Endpunkte sind auch in überdurchschnittlich belasteten Gewässern keine Wirkungen zu erwarten. Dies mag bei Betrachtung anderer Endpunkte deutlich anders aussehen.

Tabelle 8: Giftigkeit von Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) gegenüber Testorganismen.
(Gerst et al. 2008)

Arten	Dauer (d)	Endpunkt	Konzentration (EC ₅₀) (mg/l)
akut			
Goldelritze (<i>Pimephales promelas</i>)	96	Tod	4,7
Wasserfloh (<i>Daphnia magna</i>)	48	Tod	27
Grünalge (<i>Selenastrum capricornutum</i>)	96	Wachstum	126
chronisch			
Goldelritze (<i>Pimephales promelas</i>)	42	Tod	0,3
Wasserfloh (<i>Daphnia magna</i>)	28	Reproduktion	0,25
Grünalge (<i>Selenastrum capricornutum</i>)	96	Zelldichte, Wachstum	44

h=Stunden; d=Tage; mg/l=Milligramm pro Liter; EC₅₀: Konzentration, bei der 50% der Organismen Schäden (bezogen auf den jeweiligen Endpunkt) aufweisen

Untersuchungen allein der Kurzzeitwirkungen (maximal 96 Stunden) von acht poly- oder perfluorierten Carbonsäuren auf verschiedene Wasserorganismen (Grünalgen, Wasserflöhe, Fische) durch DuPont (Hoke et al. 2012) ergaben Werte zwischen 1 und 100 Milligramm pro Liter (mg/l), bei denen 50 Prozent der Organismen abgestorben waren (LC₅₀), bei den perfluorierten Carbonsäuren nahm die Giftigkeit mit der geringer werdenden Zahl der perfluorierten Kohlenstoff-Atome ab. Bei den polyfluorierten Carbonsäuren zeigte sich eine relativ hohe Giftigkeit für die 7:3-Säure (perfluorierte:nicht fluorierte Kohlenstoff-Atome) mit Werten zwischen 0,4 und 32 mg/l bei denen Schäden bei 50 Prozent der Organismen festzustellen waren (EC₅₀). Auf der Basis dieser Ergebnisse wurden Konzentrationen errechnet, für die keine Schädigung zu erwarten ist (predicted no effect concentration = PNEC) und der Schluss gezogen, dass bei Betrachtung bekannter Umweltkonzentrationen nur ein geringes Risiko für aquatische Organismen vorliegt. Die akute Giftigkeit für Wasserlebewesen im Bereich bis hinun-

ter zu 0,4 mg/l als „geringes Risiko“ zu bezeichnen, erscheint allerdings fragwürdig.

Die für Langzeitwirkungen hinreichenden Konzentrationen sind in der Regel um Größenordnungen niedriger (zum Vergleich siehe die Konzentrationen für akute und chronische Wirkung im Test mit Wasserflöhen, dazwischen liegt der Faktor 100). Daten zur chronischen Giftigkeit liegen jedoch nicht vor. Dazu kommt, dass die untersuchten Stoffe negative Wirkungen auf das Hormonsystem zeigen. Wie an anderen Substanzen hinreichend deutlich wurde, können durchaus auch sehr niedrige Konzentrationen zu ökologischen Störungen führen.

Insgesamt sind die vorliegenden Daten zur Ökotoxizität von organischen Fluorverbindungen nicht hinreichend, um Wirkungen für auftretende Umweltkontaminationen abzuschätzen, insbesondere sind sie nicht hinreichend, um eine Gefährdung auszuschließen.

5.3 Beispiele für Schadstoffeinträge

Massive Grundwasser- und Bodenbelastungen mit PFC wurden vor allem an Industriestandorten, sowie an Orten gefunden, an denen größere Löscheinsätze oder auch Feuerlöschübungen (etwa auf Flughäfen) durchgeführt wurden. In der Literatur werden zum Beispiel Grundwasserkonzentrationen von 105.000 Nanogramm pro Liter (ng/l) Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und 110.000 ng/l Perfluoroktansäure (PFOA) genannt (Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA; Moody et al. 2003). Auch in Deutschland wurden Fälle bekannt, in denen umfangreiche PFC-Einträge in Grund- und Oberflächenwasser erfolgt sind. Neben industriellen Einleitungen und Löschmitteleinsätzen gehörte die kriminelle Verbringung von PFC-belasteten Schlämmen auf landwirtschaftlich genutzte Flächen zu den Ursachen.

Die unten aufgeführten Fälle stellen Beispiele dar. Eine umfassende Darstellung der PFC-Einträge in Boden und Grundwasser und daraus resultierende Belastungen kann hier nicht gegeben werden. Es kann außerdem davon ausgegangen werden, dass die bisher bekannten Boden- und Grundwasserkontaminationen lediglich die Spitze eines Eisbergs darstellen, da viele Fälle, etwa aufgrund von Feuerlöschübungen, bisher unbekannt sein dürften. Da die eingesetzten PFC, beziehungsweise daraus entstehende Substanzen chemisch sehr stabil und biologisch nicht abbaubar sind, ist eine Sanierung der Schadensfälle enorm aufwändig und teuer.

5.3.1 Industrie-Emissionen in das Grundwasser und in den Fluss Alz

Im Landkreis Altötting leitete die Firma Dyneon (Tochterunternehmen von 3M) mit rechtsgültigem Bescheid ihr gereinigtes, aber noch mit organischen Fluorverbindungen belastetes Abwasser in die Alz. Jährlich eine Tonne Perfluoroktansäure (PFOA) wurden in den Fluss entsorgt (Greenpeace 2006). Im Industriepark Werk Gendorf (IPWG) wurde PFOA bis 2008 hergestellt und bei der Produktion von Fluorpolymeren als Produktionshilfsstoff (Emulgator) verwendet (Bayrisches Landesamt für Umwelt 2013).

Bei der Beprobung von 20 Oberflächengewässern und zwei Trinkwassertalsperren durch das Bayerische Landesamt für Umwelt wurden im September 2006 in der Alz unterhalb der

wasserrechtlich genehmigten Einleitung des Industrieparks Werk Gendorf hohe Werte von perfluorierten Stoffen festgestellt (Summe ca. 8 Mikrogramm pro Liter ($\mu\text{g/l}$), davon PFOA $7,5 \mu\text{g/l}$). Stromabwärts am Inn und an der Donau wurden, entsprechend der Verdünnung, noch $0,1$ bzw. $0,05 \mu\text{g/l}$ PFOA gemessen. Unterhalb von Siedlungsschwerpunkten wurden in niedrigeren Konzentrationsbereichen PFT nachgewiesen, da diese durch kommunale Kläranlagen in die Umwelt gelangen. Die Trinkwassertalsperren Mauthaus und Frauenau waren PFT-frei. Greenpeace stellte im Oktober 2006 eine maximale Konzentration von $72,4 \mu\text{g/l}$ PFOA im Einleiterwasser vom Industriepark Gendorf in die Alz fest (Greenpeace 2006).

In Proben aus der Alz an der Einleitungsstelle Gendorf zeigten Fische erhöhte Gehalte von PFOA (Maximalwert in 2006: $52,5$ Mikrogramm pro Kilogramm ($\mu\text{g/kg}$)) (Bayrisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit 2010). Eine toxikologische Abschätzung ergab, dass durch den Verzehr von Fischen aus der Alz unter ungünstigen Bedingungen etwa 30 Prozent der tolerierbaren täglichen Aufnahmemenge (TDI) ausgeschöpft werden könnte. Nach der Umstellung des Produktionsprozesses nahm die Belastung der Fische mit PFOA signifikant ab. In Grundwässern entlang der Alz, die nicht zur Trinkwassergewinnung genutzt werden, fanden sich ebenfalls erhöhte PFOA-Werte. Offenbar erfolgte auch eine Kontamination des Bodens über die Luft. „Ein Teil der vom Industriepark Werk Gendorf (IPWG) emittierten PFOA gelangte auch in die Luft. Durch Auswaschungseffekte und partikelgebundenen Transport erfolgte eine Deposition von PFOA auch in die Böden der Umgebung“ (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2014).

Im Bereich Altötting fielen bei einem Monitoring tierischer Lebensmittel (Zimmermann et al. 2011) auch Gehalte von $21,5$ Mikrogramm pro Kilogramm ($\mu\text{g/kg}$) PFOA in einer Rinderniere und $8,1 \mu\text{g/kg}$ in einer Schweineniere auf. In vergleichbaren Proben aus anderen Landkreisen war PFOA nicht nachweisbar. Zwei Wildschweinproben aus der Region Altötting enthielten PFOA in Fleisch und Innereien ($3,1$ – $95,3 \mu\text{g/kg}$) sowie PFOS ($19,5$ und $153,1 \mu\text{g/kg}$). Der anstelle von PFOA seit 2008 eingesetzte Prozesshilfsstoff (genauere Angaben werden von Dyneon nicht gemacht) trat in den Innereien mit $11,7$ bzw. $25,2 \mu\text{g/kg}$ deutlich in Erscheinung.

Ob die Gesundheitsgefährdung damit abgenommen hat, darf in Frage gestellt werden. Schließlich zeigt das Messergebnis, dass innerhalb von weniger als drei Jahren ein „Ersatzstoff“ offenbar bereits seinen Weg in die Umwelt und in die Tiere gefunden hat. Wenn er sich nicht anreichern würde, wäre er nicht nachweisbar. Die hohe Konzentration weist auf eine nicht zu vernachlässigende biologische Halbwertszeit hin, d.h. die Zeit, in der die Hälfte der Substanz abgebaut werden konnte (Kapitel 8.3).

5.3.2 Grundwasserkontamination in Düsseldorf durch Löschmittel

2010 wurde in Düsseldorf Gerresheim eine massive Grundwasserunreinigung mit organischen Fluorverbindungen festgestellt. Es wurde relativ schnell deutlich, dass es sich um einen Schaden handelt, der durch Löschwasser entstanden ist, welches bei einem Großbrand im Jahr 2001 dort eingesetzt wurde. Die höchsten im Grundwasser gemessenen Gehalte an perfluorierten Tensiden (PFT) betrugen 89.000 Nanogramm pro Liter (ng /l). Eine Trinkwassergewinnung fand in diesem Bereich nicht statt. Allerdings war davon auszugehen, dass belastetes Grundwasser aus privaten Gartenbrunnen zur Bewässerung von Zier- und Nutzpflanzen verwendet wurde.

Die Stadt Düsseldorf erließ deshalb ein Nutzungsverbot in Form einer Allgemeinverfügung. In Gartenböden, die mit Brunnenwasser bewässert worden waren, ergaben sich bis zu 18 Mikrogramm pro Kilogramm ($\mu\text{g}/\text{kg}$) Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) im oberen Bodenbereich. Lebensmittelproben aus ausgewählten Gärten wiesen sehr unterschiedliche Gehalte auf, es wurden Gehalte bis zu 32 $\mu\text{g}/\text{kg}$ festgestellt. Bei den auf der ehemaligen Lagerfläche durchgeführten Bodenuntersuchungen wurden maximale PFC-Belastungen von bis 6.410 $\mu\text{g}/\text{kg}$ festgestellt, PFOS machte dort mit 92 – 100 Prozent den größten Anteil aus (Umweltamt Düsseldorf 2010)."

5.3.3 Der PFC-Skandal im Sauerland

Bereits seit 2002 beobachteten BUND-Aktive im Kreis Soest, ohne etwas von PFC jemals gehört zu haben, dass auf manchen gedüngten Flächen Bäume abstarben und Feldraine verdorrten und Erdbeerfelder erbärmlich stanken. Erst 4 Jahre später kam man der Ursache auf die Spur:

In einer Untersuchungsreihe des Karlsruher Technologiezentrum Wasser (TZW) zur PFC-Belastung des Rheins und seiner

Nebengewässer wurden bereits 2004 hohe Konzentrationen vor allem von Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und Perfluoroktansäure (PFOA) unter anderem in der Ruhr festgestellt. Erst die Ursachenermittlung durch Wissenschaftler der Universität Bonn und später des Landesumweltamtes NRW ließen in 2006 den PFT-Skandal bundesweit öffentlich werden, als nämlich im Einzugsbereich und Oberlauf der Ruhr und ihrem Nebengewässer Möhne im Hochsauerlandkreis und im Kreis Soest Spitzenbelastungen mit Werten bis über 43.000 ng/l (Summe PFC) in kleineren Bächen gefunden wurden.

Als Quelle der Wasserkontaminationen stellte sich das Ausbringen von sogenannten Bodenverbesserern – einem Gemisch aus PFC-haltigen Industrieabfällen und allen Formen biologischer Abfälle mit der Bezeichnung „Terraform“ – auf landwirtschaftlichen Flächen heraus. Die PFC gelangten über das Grund- und Oberflächenablaufwasser in die Flüsse Möhne und Ruhr, die zur Trinkwassergewinnung genutzt werden. Die hohen PFC-Konzentrationen im Trinkwasser führten zu erhöhten Blutwerten der Menschen im Einzugsbereich. Wie sich später herausstellte, wurden diese Abfälle auch in anderen Bundesländern (Niedersachsen, Hessen, Brandenburg, Mecklenburg-Vorpommern, Sachsen-Anhalt) auf Böden ausgebracht.

Die Situation an der Ruhr offenbart, dass neben kriminellem Handeln von Abfallentsorgern zusammen mit Begehrlichkeiten von Landwirten, zweifelhaften Genehmigungsbescheiden und mangelhafter behördlicher Überwachungspraxis auch eine erhebliche Belastung der Gewässer im Einzugsgebiet durch Einleitungen aus Kläranlagen vorlag. Der aktuelle Statusbericht zum "Programm reine Ruhr" (Statusbericht Reine Ruhr 2014) stellt hierzu fest: "Während in den Teileinzugsgebieten der oberen Ruhr und der Möhne die PFT-Teilfrachten von diffusen Emissionen hunderter belasteter landwirtschaftlichen Flächen herrühren, bestimmen die Emissionsfrachten der kommunalen Kläranlagen die PFT-Fracht in der mittleren und unteren Ruhr."

Die an Schwebstoffe bindenden PFC gelangen in den Klärschlamm, die weniger an organisches Material bindenden PFC gelangen, solange nicht sehr aufwändige Verfahren zu ihrer Abtrennung eingesetzt werden, zu einem großen Teil über das Abwasser in das Oberflächengewässer. Dies war und ist an der

Ruhr der Fall. Sowohl die PFC-Fracht des Möhnestausees als auch die Einleitungen aus Kläranlagenabläufen gelangen somit in einen Fluss, der für die Trinkwassergewinnung großer Teile des Ruhrgebietes genutzt wird. Durch hinreichende Verdünnung werden zwar Orientierungs- und Leitwerte eingehalten, dennoch handelt es sich um eine nicht akzeptable Belastung des Trinkwassers chemischen Stoffen, zu deren gesundheitlichem Gefahrenpotential noch viele Fragen offen sind.

Da die großen kommunalen Kläranlagen, die weitgehend durch den Ruhrverband betrieben werden, nicht in der Lage sind, organische Fluorverbindungen (PFC) aus dem Abwasser zu entfernen, war und ist es die bessere und effektivere Strategie, mit entsprechenden Maßnahmen bei den relevanten Indirekteinleitern anzusetzen. Dies wurde an der Ruhr bereits teilweise umgesetzt und führte immerhin dazu, dass die Fracht der jährlichen PFOS-Emissionen der Kläranlagen im Ruhreinzugsgebiet durch viele PFC reduzierende Maßnahmen bei den Indirekteinleitern (insbesondere den Galvaniken) von ca. 80 kg/Jahr im Jahre 2007 auf ca. 18 kg/Jahr in 2011 abgesenkt werden konnte (Statusbericht Reine Ruhr 2014). Das Thema Entfernung von Mikroverunreinigungen aus dem Abwasser wird allerdings in Nordrhein-Westfalen weiter und verstärkt debattiert.

Im aktuellen Statusbericht zum "Programm reine Ruhr" (Statusbericht Reine Ruhr 2014) wird ausgeführt: "Mit der dem Stand der Technik entsprechenden Klärtechnik ist eine gezielte Elimination von organischen Spurenstoffen jedoch nicht möglich. Zur gezielten Elimination von Spurenstoffen müssten andere weitergehende Verfahrenstechniken zum Einsatz kommen. Grundsätzlich mögliche Verfahren sind derzeit die Nanofiltration, die Ozonierung ggf. in Kombination mit einer UV-Behandlung und die Aktivkohlefiltration. Diese Verfahren sind in Deutschland großtechnisch im Bereich der kommunalen Abwasserbehandlung nicht bzw. kaum erprobt."

Die Tatsache, dass die Wasserversorger an der Ruhr das Flusswasser ohne wirkungsvolle Elimination von PFC und anderen chemischen Stoffen, als Trinkwasser an die VerbraucherInnen weitergeleitet und aus Kostengründen auf bessere Reinigungungsverfahren verzichtet haben, hat zu jahrelangen erbitterten

Auseinandersetzungen in Nordrhein-Westfalen geführt. Mittlerweile wurden aber unterstützt durch öffentliche Fördermittel entsprechende Investitionsentscheidungen der Wasserversorger zur Modernisierung und Verbesserung der Trinkwasseraufbereitung an der Ruhr getroffen.

5.3.4 Oberflächen- und Grundwassereinträge, Kläranlagen

Mögliche Eintragsquellen von organischen Fluorverbindungen in die Umwelt sind Emissionen im Zusammenhang mit:

- Fluorpolymerherstellung und -verwendung (ca. 80 Prozent der Perfluorcarbonsäuren, nach Prevedouros 2006)
- Metallbe- und -verarbeitende Unternehmen, Verchromung
- Kunststoffoberflächenbearbeitung
- Halbleiterherstellung (Sengl 2008)
- Textilindustrie und Wäschereien
- Papierindustrie
- Einsatz von Löschmitteln (bei Bränden oder zu Übungszwecken)

Außerdem kommen als indirekte Quellen in Betracht:

- Bodenbelastungen durch illegale Abfallbeseitigung
- Abfallablagerungen, Altlasten
- Kläranlagenabläufe
- Klärschlammverbringung auf landwirtschaftlich genutzte Flächen
- Umwandlung leichtflüchtiger Vorläufersubstanzen, Abbau von fluorierten Polymeren
- Emissionen aus verbrauchernahen Produkten

Kläranlagen spielen bei der Betrachtung von Oberflächenwasserbelastungen eine wesentliche Rolle. In der Regel sind Betriebe, durch die organische Fluorverbindungen (PFC) in die Umwelt gelangen, Indirekteinleiter, das heißt sie führen ihr (vorgereinigtes) Abwasser einer Kläranlage zu, wo es sich mit Abwässern aus Privathaushalten, die in gewissem Umfang ebenfalls PFC enthalten können, vermischt. Als relevante Indirekteinleiter sind u.a. Galvanikbetriebe anzusehen, 92 Prozent der Einleitungen aus 17 Betrieben war in den Jahren 2007 bis 2009 Perfluoroktansulfonsäure (PFOS). Auch Großwäschereien dürften mit der Zunahme von wasser- und schmutzabweisenden

den Textilien vor allem im Outdoorbereich wachsende Relevanz bekommen. Messungen in Nordrhein-Westfalen ergaben PFOS, Perfluoroktansäure (PFOA), Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) und Perfluorhexansäure (PFHxA) als Hauptkomponenten im Abwasser. Indirekteinleiter in Nordrhein-Westfalen, für die eine Überschreitung des Orientierungswertes für die Summe aus PFOS und PFOA (0,3 Mikrogramm pro Liter ($\mu\text{g/l}$)) festgestellt wurde, kamen aus folgenden Branchen (Bergmann 2009): Galvanik, Galvanotechnik, Hartverchromung, Kunststoffgalvanik, Metallbearbeitung, Metallbehandlung, Chemikalienhandel, Abfallentsorgung, Großlager/Waschplatz, Großwäschereien, Chemisch-physikalische Abwasserbehandlungsanlagen, Flughäfen, Krankenhäuser (PFT vermutlich aus der Radiologie), Papierindustrie, Druckerei, Textilausrüster, Textilindustrie i.w.S. (Nadelfilzherstellung), Kabelummantelung, Leuchtenhersteller / Oberflächenbehandlung und Leiterplattenfertigung.

Kläranlagenabwasser: In 2006 überschritten 30 Kläranlagen den Orientierungswert, in 2009 waren es noch elf Kläranlagen. Am häufigsten und in den höchsten Konzentrationen waren nach Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) die Stoffe Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), Perfluoroktansäure (PFOA), Perfluorhexansäure (PFHxA) und Perfluorbutansäure (PFBA) festzustellen, wobei vor allem das Auftreten der „Ersatzstoffe“ PFBS, PFHxA und PFBA bemerkenswert ist. Messungen der Gehalte von organischen Fluorverbindungen (PFC) in der Elbe und in Kläranlagen (Ahrens et al. 2009) ergaben, dass die Konzentrationen im Kläranlagen-Abflusswasser fünffach höher als die Flusskonzentrationen waren. Kläranlagen gehören damit eindeutig zu den Quellen der Flussbelastung mit PFC. Sowohl kurz- als auch langkettige PFC konnten nachgewiesen werden.

Die Kohlenstoff-Fluor-Bindung kann durch Mikroorganismen nicht gespalten werden. Perfluorierte Substanzen wie Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) können nicht abgebaut werden. In der Kläranlage kann allerdings der (Teil-)Abbau fluorierter Vorläufersubstanzen, etwa Fluorolomere aus der Textilausrüstung, erfolgen. Je nach Ausgangssubstanzen kann daraus PFOA oder PFOS entstehen (Fricke und Lahl 2005). Auch die Feststellung, dass im Waschwasser von Textilien mehr PFOA gefunden wird, als im Material vorhanden war, spricht für die Entstehung von PFOA aus Vorgängermolekülen wie Telomerketten (van Driezum et al. 2012).

Untersuchungen an **Klärschlämmen** ergaben in Nordrhein-Westfalen für die Summe von Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und Perfluoroktansäure (PFOA) (Sauerland 2009):

- in 37 von 403 Anlagen war der Klärschlamm mit über 100 Mikrogramm pro Kilogramm ($\mu\text{g/kg}$) belastet
- Einträge von organischen Fluorverbindungen (PFC) werden häufig durch Galvanik -Betriebe verursacht,
- 13 Anlagen zeigten PFC-Gehalte von über 1000 $\mu\text{g/kg}$
- der Maximalwert erreichte 6.300 $\mu\text{g/kg}$

Die Untersuchung von 157 Kläranlagen in Baden-Württemberg (Umweltministerium Baden-Württemberg 2008) zeigte ähnliche Ergebnisse:

- in 47 Anlagen war der Klärschlamm mit über 100 $\mu\text{g/kg}$ belastet,
- zwölf Anlagen zeigten in 2007 oder 2008 PFC-Gehalte von über 1.000 $\mu\text{g/kg}$
- der Maximalwert erreichte 5.136 $\mu\text{g/kg}$

Bei Klärschlämmen aus zwölf Anlagen fand eine landwirtschaftliche Verwertung statt; diese wurde aufgrund der Ergebnisse eingestellt.

5.4 Konzentrationen in Lebewesen

5.4.1 Vorkommen in Wildtieren

Organische Fluorverbindungen werden nicht wie die meisten langlebigen Schadstoffe im Fettgewebe gefunden, sondern reichern sich in Leber, Niere und Gallenblase an und binden an Proteine (Eiweiß) im Blut. Dadurch reichern sie sich auch in der Nahrungskette an. So wurden Perfluoroktansulfonsäuren (PFOS) und Perfluoroktansäure (PFOA) in Möwen, Adlern, Albatrossen, Kormoranen, Eisbären, Robben, Fischottern, marinen Säugern und Fischen an den Küsten von Nordamerika, Alaska, der Arktis, Europa, Indien, Korea, Japan und China gefunden (Tabelle 9) (Fricke & Lahl 2005, Greenpeace 2006). Die Belastung der Tiere nimmt kontinuierlich von Jahr zu Jahr zu. In einer Untersuchung an 128 Proben von Eisbären, die im Zeitraum von 1984 bis 2006 genommen wurden, wurde der jährliche Anstieg für die einzelnen Substanzen berechnet (Tabelle 10) (Dietz et al. 2008).

Greenpeace veröffentlichte 2006 eigene Untersuchungen zu Gehalten von PFOS und PFOA in Aalen. Hierbei wurden in Leberproben von Aalen aus dem Main 498 Mikrogramm pro Kilogramm ($\mu\text{g/kg}$) PFOS und im Filet von Aalen aus der Elbe 18 $\mu\text{g/kg}$ gemessen (Greenpeace 2006). Bei Aufnahme von 300 Gramm Fischfilet pro Tag und einer Belastung von 20 $\mu\text{g/kg}$

wäre bereits die aktuelle Belastungsgrenze erreicht (s.a. Fromme et al. 2006). Für PFOS gilt seit August 2013 eine europaweite Qualitätsnorm für Wasser (EU 2013). Für Fisch als dem sensibelsten Schutzgut gelten 9,1 $\mu\text{g/kg}$. Damit korrespondiert eine Wasserkonzentration für Binnengewässer von lediglich 0,65 Nanogramm pro Liter (ng/l), siehe auch Kapitel 7.1. Dieser Wert gilt europaweit ab dem 22. Dezember 2018.

Die höchsten Konzentrationen von PFOS und PFOA finden sich in Meeressäugern und fischfressenden Tieren in industrialisierten Gebieten: In der Ostsee, im Mittelmeer, den großen Seen Nordamerikas und an den Küsten Asiens. Organische Fluorverbindungen werden aber auch in Tieren entlegener Gebiete Alaskas und der Arktis gefunden. Die weltweite Verteilung ist zwischenzeitlich so weit fortgeschritten, dass in allen untersuchten Wildtieren Europas PFOS nachgewiesen werden kann. Tiere am oberen Ende der Nahrungskette weisen dabei höhere Konzentrationen auf. In einer Studie an 41 Seehunden in der Nordsee wurden Anreicherungen von PFOS in der Leber im Bereich von 26–1.149 $\mu\text{g/kg}$ festgestellt. Hierbei zeigte sich auch, dass die Seehunde aus der Deutschen Bucht wesentlich höhere Werte aufwiesen als die Tiere vor Norwegen. PFOA lag in diesen Proben unter der Nachweisgrenze (van der Vijver et al. 2004).

Tabelle 9: Konzentrationen von Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und Perfluorooctansäure (PFOA) in Mikrogramm pro Kilogramm ($\mu\text{g/kg}$) in der Leber von Tieren (Umweltbundesamt 2009a)

	PFOS	PFOA	Quelle
Eisbär (1990)	454–1474	0,04–14	Dietz et al. 2008
Eisbär (2006)	2108–3868	12–18	Dietz et al. 2008
Robben, Arktis (2005)	8,0–44	12–16	Butt et al. 2007
Robben, Baikalsee	< 0,55–18	< 1,1	Ishibashi et al. 2008
Aale, Europäische Flüsse	bis 498	bis 23	Greenpeace 2006

Tabelle 10: Jährliche prozentuale Zunahme der Gehalte von Perfluorverbindungen mit unterschiedlicher Kettenlänge in Lebern von Eisbären. (Dietz et al. 2008)

Fluorverbindungen	jährliche Zunahme (%)	Kettenlänge (C-Atome)
Perfluorooctansäure (PFOA)	2,3	8
Perfluorononansäure (PFNA)	6,1	9
Perfluorodekansäure (PFDA)	4,3	10
Perfluorundekansäure (PFUnA)	5,9	11
Perfluordodekansäure (PFDoA)	5,2	12
Perfluortridekansäure (PFTrA)	8,5	13
Perfluorooctylsulfonsäure (PFOS)	4,7	8
Perfluorooctansulfonsäureamid (PFOSA) -> nach 1990	9,2	8

In einem anderen Berechnungsmodell ergaben sich für den Zeitraum ab 2000 noch deutlich höhere Steigerungsraten: Für Perfluoroktansulfonsäure (PFOS), Perfluorodekansäure (PFDA) und Perfluortridekansäure (PFTrA) betrugen sie zwischen 18,6 bis 27,4 Prozent pro Jahr. Bei Zugrundelegung der höchsten Zuwachsraten ist vorauszusehen, dass die Konzentrationen, die in Untersuchungen an Ratten oder Affen Gesundheitsschädigungen hervorrufen (Kapitel 6), in den Jahren 2014 bis 2024 bei den Eisbären überschritten werden.

Untersuchungen von archivierten Fischproben der Umweltdatenbank des Bundes (Theobald et al. 2011) verfolgten das Ziel, die räumliche Verteilung und den zeitlichen Konzentrationsverlauf von organischen Fluorverbindungen (PFC) in Fischproben aus verschiedenen deutschen Flüssen und Küstengebieten der Nord- und Ostsee zu ermitteln. Die Ergebnisse der Messungen in Muskel- und Lebergewebe von Brassen (*Abramis brama*) und Aalmuttern (*Zoarces viviparus*) über die Jahre 1995 bis 2010 zeigten, dass vor allem die Lebern mit PFC mit Gehalten von 60 bis 450 Mikrogramm pro Kilogramm Feuchtgewicht ($\mu\text{g/kg FG}$) belastet waren, aber auch im Muskelgewebe wurden PFC nachgewiesen. Die PFC-Belastung der Brassen in den Flüssen Rhein, Elbe, Donau, Saar und Saale war deutlich höher als in Fischen aus einem geringer belasteten Kontrollgebiet. Nahezu alle Proben enthielten Perfluoroktansulfonsäureamid (PFOSA), bei einem Maximalwert von 28 $\mu\text{g/kg FG}$. Die PFOS-

und PFOA-Belastungen zeigten im beobachteten Zeitfenster einen abnehmenden Trend. Andere perfluorierte Sulfonsäuren, einschließlich der Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), sowie die kurzkettigen perfluorierten Carbonsäuren (Kohlenstoff-Kettenlängen 5 bis 9) waren nur in geringen Konzentrationen nachweisbar bzw. lagen unter ihren Bestimmungsgrenzen. Perfluoroktansäure (PFOA) war nur in wenigen Fischproben nachweisbar (Rüdel et al. 2011). Interessanterweise waren die länger-kettigen perfluorierte Carbonsäuren (Kohlenstoff-Kettenlängen 10 bis 14) in den meisten Brassenproben in signifikanten Konzentrationen bestimmbar (0,2–16 $\mu\text{g/kg FG}$, mit einem Medianwert um 5 $\mu\text{g/kg}$). Sie wiesen im untersuchten Zeitraum einen zunehmenden Trend auf.

Retrospektive Untersuchungen der Lebern von Jagd-Wild-Proben aus Deutschland aus den Jahren 1989 bis 2010 auf organische Fluorverbindungen (Falk et al. 2012) ergaben hohe Konzentrationen an Perfluoroktansulfonsäure (PFOS). 50% der Ergebnisse lag oberhalb von 6,3 Mikrogramm pro Kilogramm ($\mu\text{g/kg}$). Der Gesamtgehalt der organischen Fluorverbindungen (PFC) nahm seit etwa dem Jahr 2000 signifikant ab, bedingt durch sinkende PFOS-Gehalte. Gleichzeitig ist festzustellen, dass die Gehalte von PFNA und PFDA in den Jahren nach 2000 höher sind als in den Jahren davor. Insgesamt ergibt sich daraus eine deutliche Verschiebung des PFC-Musters.

5.4.2 Vorkommen in Pflanzen

Organische Fluorverbindungen reichern sich in Pflanzen an. Untersuchungen mit dem Ziel, die Belastungssituation des Menschen über die Nahrung zu ermitteln, wurden im Freiland an verschiedenen Pflanzen durchgeführt (Fraunhofer Institut IME 2008). Pflanzen wurden auf unbelastetem, auf hochbelastetem und mäßig belastetem Boden gesät und geerntet. Dabei entsprach der hochbelastete Boden dem Bodenmaterial aus dem hochkontaminierten Areal in Brilon-Scharfenberg (Fallbeschreibung in Kapitel 5.3.1), der mäßig belastete Boden war

1:10 mit unbelastetem Boden vermischt. Die Ergebnisse (Tabelle 11) zeigen die Aufnahme von organischen Fluorverbindungen in die Pflanzen im mäßig belasteten Boden und, in größerem Umfang, im hochbelasteten Boden. Neben auffallend hohen Werten bei Gras, die vor allem für die Rinderhaltung von Bedeutung sein können, zeigten Kartoffeln und Weizen hohe Gehalte. Eine landwirtschaftliche Nutzung dieser Flächen ist nach diesen Ergebnissen nicht zu verantworten.

Tabelle 11 : Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) im Pflanzenmaterial in Mikrogramm pro Kilogramm Trockengewicht ($\mu\text{g}/\text{kg}$) bei unterschiedlich belasteten Böden (Fraunhofer 2008).

Variante	PFOA	PFOS
Weizenkorn, Boden unbelastet	0,5	0,1
Weizenkorn, Boden mäßig belastet	1,1	0,3
Weizenkorn, Boden hoch belastet	42,9	4,3
Silomais, Boden unbelastet	0,5	0,5
Silomais, Boden mäßig belastet	1,6	14,4
Silomais, Boden hoch belastet	6,4	93,9
Gras, 2. Schnitt, Boden unbelastet	9,5	1,0
Gras, 2. Schnitt, Boden mäßig belastet	37,0	26,4
Gras, 2. Schnitt, Boden hoch belastet	254,4	435,2
Kartoffel, geschält, Boden unbelastet	3,0	1,0
Kartoffel, geschält, Boden mäßig belastet	3,5	0,5
Kartoffel, geschält, Boden hoch belastet	15,0	6,0

Angaben sind Mittelwerte aus Zweifach-Bestimmungen. Bei Kartoffeln sind die Werte bezogen auf das Feuchtgewicht (FG) um einen Faktor 5 niedriger.

Spätere Untersuchungen (Müller 2011) zeigen, dass die Verteilung für unterschiedliche Verbindungen durchaus verschieden ist. Bei Radieschen lassen sich sowohl kurz- als auch langkettige organische Fluorverbindungen (PFC) in relativ hohen Anteilen in den Blättern nachweisen. PFC mit einer Kettenlänge von 4 bis 9 Kohlenstoffatomen finden sich fast ausschließlich dort, langkettige (11 bis 14 Kohlenstoffatome) sind in hohen Gehalten auch in der Schale und in den Wurzeln zu finden.

Die Tendenz, vor allem im Blattgewebe relativ hohe Konzentrationen zu erreichen, ist mit der guten Wasserlöslichkeit der organischen Fluorverbindungen erklärbar. Blätter verdunsten viel Wasser, wobei gelöste Stoffe im Gewebe zurückbleiben. Dies ist auch im Einklang mit anderen Untersuchungen. Vergleichende Untersuchungen von Perfluoroktansäuren (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäuren (PFOS) in Maiskolben und Maisstroh nach experimenteller Kultur auf belastetem Boden zeigten beim Maisstroh Werte bis zu 15.500 Mikrogramm pro Kilogramm ($\mu\text{g/kg}$), im Maiskolben lediglich 440 $\mu\text{g/kg}$ (Stahl et al. 2008).

Andere Untersuchungen zeigten relativ hohe Akkumulationsfaktoren bei Tomaten (de Voogt und Herzke 2012). Besonders interessant ist die Tatsache, dass die stärkste Anreicherung dort bei PFBS (Perfluorbutansulfonsäure), also einem Molekül mit nur 4 C-Atomen nachgewiesen wurde. Hohe Anreicherungen in Tomaten wurden auch für Perfluorcarbonsäuren mit Kettenlängen von 6 bis 12 C-Atomen festgestellt (einschließlich PFOA) sowie bei PFHxS (Perfluorhexansulfonsäure). Deutlich geringer war die Anreicherung in Zucchini und Kohl.

5.5 Luftkonzentrationen

5.5.1 Verteilung in der Luft

Während der Haupttransport für Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) über die Lösung und Verteilung im Wasser erfolgt, spielt bei den leichtflüchtigen Fluorverbindungen der Eintrag in die Luft und die Verteilung mit Luftströmungen eine wesentliche Rolle. Aus Letzteren können dann während und nach einem Lufttransport über weite Strecken Abbauprodukte wie PFOA entstehen. Von besonderem Interesse sind die Fluortelomeralkohole (FTOH). Sie haben

einen hohen Dampfdruck, sind also leicht flüchtig und konnten in der Außen- wie auch in der Innenraumluft nachgewiesen werden. Untersuchungen von Luftproben, die auf verschiedenen Schiffsexpeditionen in der Nordsee und auf dem Atlantik genommen wurden, zeigten, dass sie in allen Proben, auch bei denen aus der Antarktis, nachweisbar waren (Abbildung 2; Dreyer et al. 2009). Fluortelomeralkohol (8:2 FTOH) lag in der Regel in den höchsten Konzentrationen vor, die Ergebnisse lagen bei 1,8 – 130 Pikogramm pro Kubikmeter (pg/m^3). Die Konzentrationen waren in Europa deutlich höher als in der Arktis oder in der Antarktis, außerdem zeigten die Ergebnisse aus marinen Bereichen mit hoher Entfernung zum Kontinent deutlich niedrigere Werte.

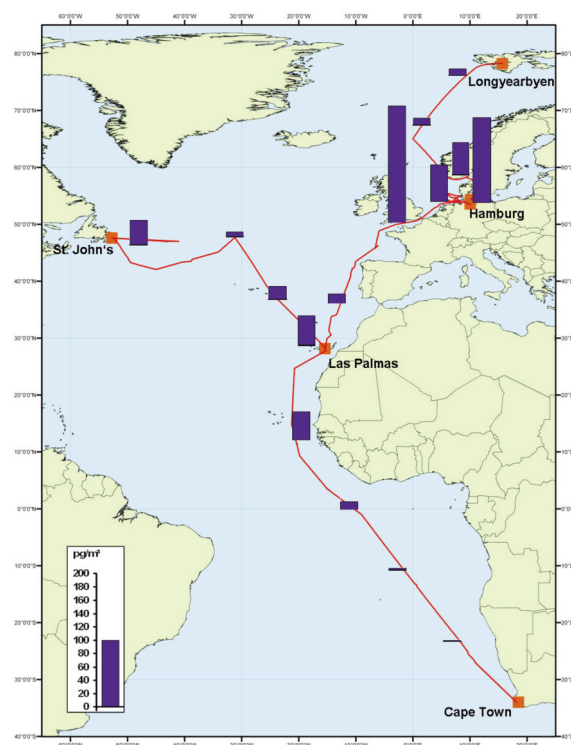


Abbildung 2: Verteilung von Fluortelomeralkoholen (8:2 FTOH) in der Luft. Die Proben wurden während mehrerer Expeditionen in 2005 und 2007 genommen. (Aus: Dreyer und Jahnke 2009).

Hinweis zu 8:2 FTOH: Die erste Ziffer gibt die Zahl der perfluorierten C-Atome an, die zweite Ziffer die Zahl der nicht fluorierten C-Atome

Fluortelomeralkohole (FTOH) werden in wachsendem Umfang bei der Herstellung von chemischen Produkten zur Ausrüstung wasser- und schmutzabweisender Textilien und für die Oberflächenvergütung von Papieren eingesetzt. Sie sind im Textil oder im Papier nicht nur gebunden als Teil eines fluorierten Polymers, sondern auch frei als Reststoff vorhanden. Außerdem können sie aus den fluorierten Polymeren wieder freigesetzt werden, so zum Beispiel beim Gebrauch von (Outdoor-)Kleidung oder Teppichen, bei deren Pflege (Imprägnierung und Waschen) oder auch bei deren Entsorgung.

Emissionen von FTOH konnten in der Kläranlagenluft und auf Deponien nachgewiesen werden (Ahrens et al. 2011). Im Vergleich zu Kontrollmessungen lagen die Konzentrationen in Klärwerken 3 bis 15 mal höher als die Hintergrundbelastung, und die Konzentrationen auf den Deponien 5 bis 30 mal höher, mit einem Maximalwert von 24.040 Pikogramm pro Kubikmeter (pg/m^3). Fluortelomeralkohole waren die vorherrschende Stoffgruppe, mit 6:2 FTOH ($895\text{--}12.290 \text{ pg}/\text{m}^3$ in den Kläranlagen), und 8:2 FTOH auf den Deponien ($1.290\text{--}17.380 \text{ pg}/\text{m}^3$). Außerdem wurden Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und Perfluorbutansäure (PFBA) nachgewiesen. Die Ergebnisse weisen auf einen beträchtlichen Beitrag zur atmosphärischen Belastung mit organischen Fluorverbindungen durch Deponien und Kläranlagen hin.

5.5.2 Verbrennung und Abbau

Bei der Verbrennung von Fluorpolymeren oder fluorierten Polymeren (Kapitel 3.5) werden diese nicht völlig zerstört. Sie können in kleinere zum Teil extrem stabile Bruchstücke gespalten werden, die sich auch bei einer Verbrennungstemperatur von 850°C nicht zersetzen. Es entstehen Flußsäure (HF) und zahlreiche organische Fluorverbindungen, darunter hochgradig klimaschädigende Gase und fluorierte Carbonsäuren, unter anderem Trifluoressigsäure. Die Zusammensetzung der Produkte ist sehr von der Verbrennungstemperatur abhängig. Auch fluorierte Dioxine und Benzofurane können nachgewiesen werden (Literaturauswertung von Huber et al. 2009). Die Bildung hochgiftiger Stoffe wie Perfluorisobuten (Kampfgas) wurde bei der Erhitzung von Teflon über 500°C nachgewiesen, sie erscheint auch in Müllverbrennungsanlagen möglich. Allerdings zersetzt sich dieser chemische Stoff in Wasser und wird dadurch entgiftet.

In welchem Umfang die entstehenden Gase zum Treibhauseffekt beitragen bzw. die entstehenden Fluorcarbonsäuren Umwelt und Gesundheit beeinträchtigen, und in welchem Ausmaß von dioxinartigen Fluorverbindungen Gefahren ausgehen, ist auf der Basis verfügbarer Informationen kaum abzuschätzen. Hinsichtlich des Beitrages zum Treibhauspotential liegen allerdings Aussagen vor, die keine relevante Größenordnung erwarten lassen (Otterlei et al. 2011). Es bleibt jedoch festzuhalten, dass die Verbrennung von Fluorverbindungen mit klimaschädlichen, aggressiven, giftigen und langlebigen Produkten verbunden ist. Dass die bestehenden Hausmüllverbrennungsanlagen diese Stoffe aus dem Rauchgas hinreichend zerstören oder abscheiden, darf bezweifelt werden. Es kann auch davon ausgegangen werden, dass angesichts einer relativ aufwändigen Analytik kaum bekannt ist, welche Stoffe in welchem Umfang emittiert werden. Eine routinemäßige Überwachung findet nur für anorganische Fluorverbindungen statt. Nicht nur die über die Stockholmer Konvention inzwischen verbotene Perfluoroktansulfonsäure (PFOS), auch zahlreiche der genannten Zerfallsprodukte sind Stoffe, für die Hausmüllverbrennungsanlagen nicht ausgelegt sind. Bei dem wachsenden Anteil fluorhaltiger Hausmüllbestandteile, wie dies durch die Zunahme ausgerüsteter Textilien anzunehmen ist, besteht Forschungsbedarf.

5.5.3 Arbeitsplatz- und Innenraumlufbelastungen

In einem Screening-Programm auf organische Fluorverbindungen in Verbraucherartikeln, initiiert vom Umweltbundesamt, wurden Innenraumluftproben von elf Arbeitsplätzen untersucht: Büros, Küchen, Verkaufsräume für Bodenbeläge, Sportartikel und Outdoortextilien, außerdem zwei Arbeitsplätze in der Metallbearbeitung und in einer Autolackiererei, sowie die Innenraumluft in einem Auto. Die Ergebnisse (Abbildung 3) zeigen Fluortelomeralkohole 6:2, 8:2 und 10:2, wobei deren Summe in Büros und in der Küche unter 2 Nanogramm pro Kubikmeter (ng/m^3) lag. Die höchste Belastung wurde mit $390 \text{ ng}/\text{m}^3$ in einem Verkaufsraum für Outdoortextilien gemessen (Schlummer et al. 2011).

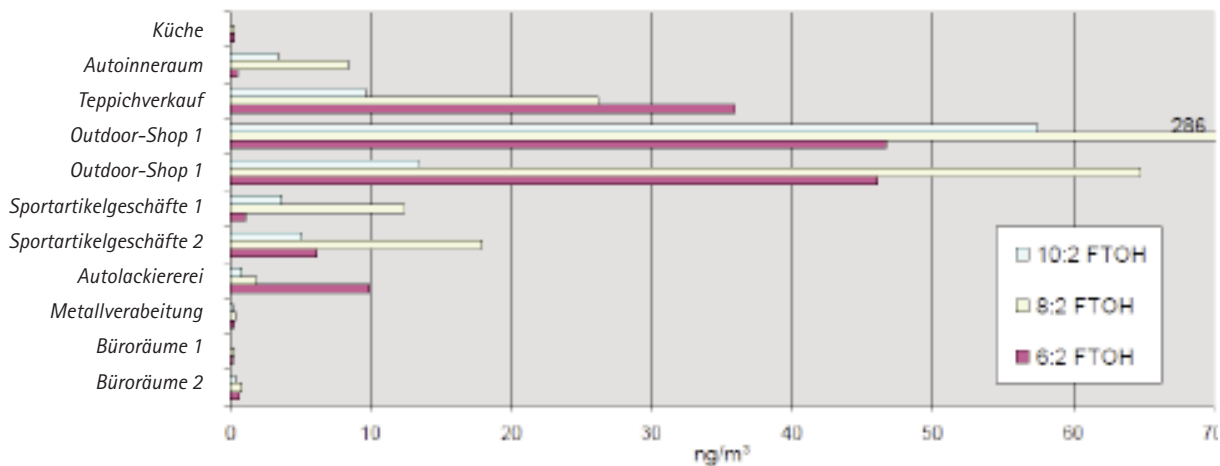


Abbildung 3: Gehalte verschiedener Fluortelomeralkohole (FTOH) in Nanogramm pro Kubikmeter (ng/m³) in der Luft diverser Arbeitsplätze. (Schlummer et al. 2013)

Emissionen von Fluortelomeralkoholen (FTOH), die beim Tragen, Lagern, Waschen und Imprägnieren von Outdoorjacken entstehen, wurden in Modellversuchen simuliert (van Driezum et al. 2012). So wurden die Jacken bzw. Proben daraus mit Luft überströmt und in diesen Luftproben FTOH nachgewiesen. Im Waschwasser fanden sich Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluorhexansäure (PFHxA). Im Vergleich zu den im Gewebe bestimmten Anteilen wurden mehr als 100 Prozent dieser chemischen Stoffe freigesetzt, was darauf hinweist, dass PFOA und PFHxA im Gewebe entsteht, wahrscheinlich aus den in relativ hohen Konzentrationen vorliegenden FTOH. Es wurde berechnet, dass ein nur sehr geringer Abbau der vorhandenen FTOH (2,6 Prozent) ausreichen würde, um den PFOA-Gehalt im Gewebe zu verdoppeln.

Ergebnisse aus der Untersuchung von Staubproben in amerikanischen Haushalten (Knobloch et al. 2012) zeigen, dass organische Fluorverbindungen allgegenwärtig sind: Perfluorcarbonsäuren und Perfluorsulfonsäuren unterschiedlicher Kettenlänge wurden in allen Haushalten gefunden, wobei PFOS, PFOA und

PFHxS (Perfluorhexansulfonsäure) bis zu 70 Prozent der Gesamtbelastung ausmachten (70 bis 2.513 Mikrogramm pro Kilogramm).

Zunehmend finden sich auch langkettige Fluortelomeralkohole (FTOH) mit Kettenlängen von 10 bis 14 Kohlenstoffatomen (BAUA 2012).

Die Ergebnisse zeigen: Outdoortextilien und andere ausgerüstete Textilien wie Teppiche sind Quellen für Luftbelastungen mit Fluortelomeralkoholen (FTOH). FTOHs sind sehr mobile (weil leichtflüchtige) Vorläufer für Perfluoroktansäure (PFOA) und andere Abbauprodukte und tragen zu deren schnellen Verbreitung bei.

6. Gesundheitsgefahren

6.1 PFOS, PFOA und langkettige organische Fluorverbindungen

Bei einer Bewertung möglicher gesundheitsgefährdenden Wirkungen sind Expositionssituation (Belastungspfade und Menge der Substanz), die Aufnahme, Verteilung und Ausscheidung, sowie deren schädigende Wirkungen auf den Organismus und dessen Funktionen zu betrachten. Zugrundeliegende Datenquellen für die folgenden Darstellungen sind u.a. ECHA (2013), US EPA (2012 und 2012 a) sowie Vierke et al. (2012).

6.1.1 Belastungspfade

In Tierversuchen wurde gezeigt, dass Perfluoroktansäure (PFOS) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOA) über die Haut (dermal), über die Nahrung (oral) und über die Atemwege (inhalativ) aufgenommen werden können. Sie werden offensichtlich im Körper nicht abgebaut.

Sämtliche Belastungspfade können für den Menschen relevant sein (Abbildung 4). Die dermale Aufnahme könnte bei mit organischen Fluorchemikalien (PFC) ausgerüsteten Textilien eine Rolle spielen, die orale Aufnahme bei belasteter Nahrung etwa aufgrund von Lebensmittelverpackungen aus PFC-beschichtetem Papier oder Karton, sowie bei antihaftbeschichteten Behältnissen. Die inhalative Aufnahme erfolgt über die Luft, zum Beispiel am Arbeitsplatz, aber auch im Haushalt bei der Nutzung von PFC-haltigen Imprägniersprays (Kapitel 6.7.1).

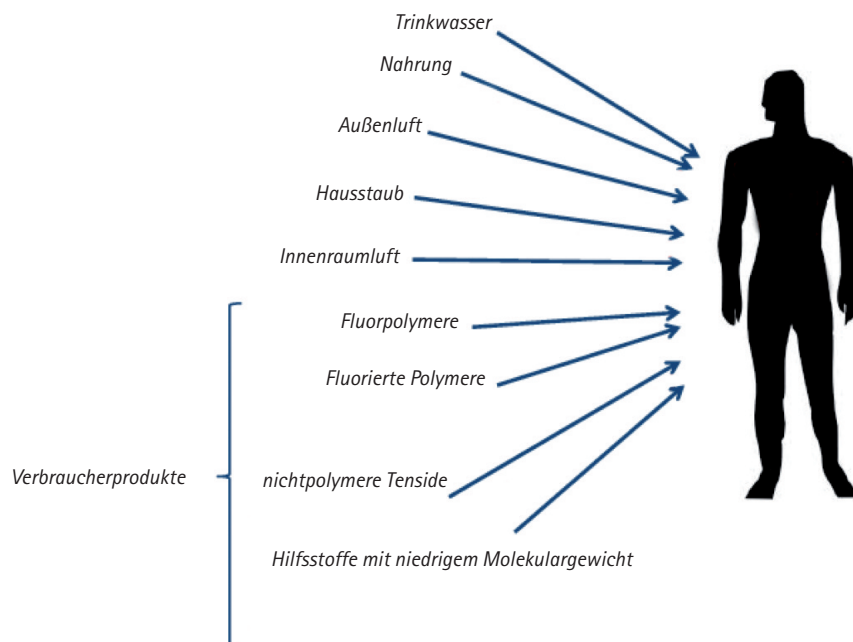


Abbildung 4: Mögliche Belastungsquellen mit organischen Fluorverbindungen für den Menschen

6.1.2 Aufnahme und Ausscheidung

Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) werden nach oraler Aufnahme schnell und zu hohen Prozentsätzen durch den Verdauungstrakt vom Organismus aufgenommen (resorbiert). Eine Verstoffwechselung findet nicht statt. Laut Tierversuchen mit Nagetieren liegen sie, an Proteine gebunden, vor allem in der Leber, den Nieren und dem Blutplasma vor. Allerdings können sie auch in den Hoden und Eierstöcken nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu den bekannten fettliebenden langlebigen Schadstoffen wie etwa DDT, PCB und ähnlichen reichern sie sich nicht im Fettgewebe an. Allerdings lassen sie sich in zum Teil beträchtlichen Konzentrationen in der Muttermilch nachweisen (Kapitel 6.4). Sie können über die Plazenta in den Embryo übergehen. Dabei scheint die Plazentagängigkeit für kurzkettige organische Fluorverbindungen höher zu sein (Hanssen et al. 2011).

Die Ausscheidung von PFOS und PFOA ist bei Ratten geschlechtsabhängig. Bei weiblichen Ratten wird PFOS weitgehend über den Urin ausgeschieden, bei männlichen zu etwa gleichen Teilen über Urin und Kot. Die biologische Halbwertszeit, das heißt die Zeit, die benötigt wird, um die Hälfte der Substanz auszuschcheiden, beträgt für PFOA aus dem Blut bei weiblichen Ratten zwischen 3 und 24 Stunden, bei männlichen Tieren zwischen 4,4– und 9 Tagen. Für PFOA gilt entsprechend 2,8 bis 16 Stunden bzw. 138 bis 202 Stunden. Bei Affen liegt die Halbwertszeit in beiden Geschlechtern für PFOA bei ca. 30 Tagen, für PFOS bei 180 Tagen.

Die Datenlage zur Toxikokinetik beim Menschen (das heißt zu Aufnahme, Verteilung, Verbleib und Ausscheidung) ist nach wie vor dürrtig: Die mittlere Ausscheidungshalbwertszeit wird mit 3,8 Jahren angegeben, wobei Studien an Arbeitern Werte zwischen 1,5 und 9,1 Jahren ergaben. Die Halbwertszeit für PFOS liegt deutlich höher. Im Mittel ergeben sich 8,7 Jahre, Maximalwerte erreichten 21,3 Jahre. Die Tatsache, dass die Ausscheidung beim Menschen deutlich langsamer erfolgt als in den beschriebenen Tierversuchen, begrenzt die Übertragbarkeit von Tierversuchsergebnissen auf den Menschen. Offenbar sind die Ausscheidungswege anders als bei Mäusen und Ratten. Da PFOS und PFOA nicht abgebaut werden und für den Menschen eine nur sehr langsame Ausscheidung erfolgt, können sie sich stark im Organismus anreichern, was zu gesundheitlichen Schäden führen könnte.

Obwohl perfluorierte Substanzen wie PFOA und PFOS häufig an Proteinen angelagert sind, können die die Blut-Hirn-Schranke überwinden. Sie wurden bei Eisbären in allen Teilen des Gehirns nachgewiesen (Greaves et al. 2013), wobei PFOS und die längerkettigen PFC (10 bis 15 Kohlenstoffatome) in den fettreichen Arealen des Gehirns stärker konzentriert waren.

6.1.3 Giftige Wirkungen von PFOA und PFOS

Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und Perfluoroktansäure (PFOA) zeigen eine moderate akute Giftigkeit bei oraler (über den Mund) und inhalativer (über die Atemwege) Aufnahme. Bei den Säugetieren scheinen die Meerschweinchen mit LD50-Werten (Dosis, bei der 50 Prozent der Tiere sterben) um 200 Milligramm pro Kilogramm (mg/kg) am empfindlichsten zu sein. Bei dermalen Aufnahme (über die Haut) ist die Giftigkeit geringer. Zu Hautirritationen durch PFOA und PFOS liegen Studien mit unterschiedlichen Ergebnissen vor.

Die Schädigung der Leber scheint bei PFOA und PFOS im Vordergrund zu stehen. Ein Anstieg der Leberenzyme (Aminotransferasen) im Serum erfolgt bereits bei Dosismengen, die in anderen Organen noch keine Schädigung hervorrufen. Bei wiederholter Belastung ergaben sich bei oraler Aufnahme häufig Lebervergrößerungen und Leberschäden, degenerative Effekte und Nekrosen (Absterben von Gewebe) bis hin zum Absterben. Bei PFOA erfolgt dies in Konzentrationsbereichen zwischen 1,5 und 15 Milligramm pro Kilogramm Körpergewicht und Tag (mg/kg KG x d) mit steigendem Schweregrad der Wirkungen. Offensichtlich führen wiederholte Gaben von PFOS zu steigenden Belastungen durch Anreicherung im Körper. In einer 6-Monatsstudie an Cynomolgus-Affen traten ab einer Dosis von 0,75 mg/kg/Tag Todesfälle ein.

Auf der Basis von Untersuchungsergebnissen, die bei PFOA bereits beim Einatmen von 0,008 Milligramm pro Liter (mg/l) schwere Leberschäden und tödliche Wirkungen zeigten, gilt PFOA als inhalativ giftig (zielspezifische Organtoxizität für wiederholte Belastung), mit der Gefahren-Kennzeichnung H372 („schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition“). In Untersuchungen an Mäusen wurden für PFOA auch giftige Effekte auf das Immunsystem festgestellt.

Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) sind nicht mutagen (erbutschädigend). Allerdings deuten einige tierexperimentelle Studien auf krebserzeugende Wirkungen hin, die Leber, Bauchspeicheldrüse und die weibliche Brust betreffen. Bei PFOS wurde bei einer täglichen Dosismenge von 1,45 Milligramm pro Kilogramm Körpergewicht (mg/kg KG) eine signifikante Zunahme der Häufigkeit von Leberadenomen festgestellt (Adenome sind gutartige Tumoren, die jedoch häufig Vorstufen von bösartigen Tumoren sind), bei weiblichen Tieren trat auch Leberkrebs auf. Tägliche PFOA-Dosis Mengen von etwa 15 mg/kg KG bewirkten Leberadenome, Leydigzelltumoren (Hoden) und Azinartumoren (Bauchspeicheldrüse) sowie Fibroadenome (Brustdrüse). PFOA wirkte in anderen Studien an Ratten als Tumorpromotor. Für die Einstufung von PFOA wurde „Carc. 2 (H351)“ vorgeschlagen (kann vermutlich Krebs erzeugen).

Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) zeigen reproduktionstoxische Wirkungen. Reproduktionstoxisch heißt, dass die chemische Substanz die Fruchtbarkeit und/oder die Entwicklung des Fötus schädigt. Studien zeigen eine PFOA-bedingte verringerte Fruchtbarkeit auf Grund von Spermien-Anomalien und vermindertem Testosteron-Spiegel bei Mäusen. Die Aussagekraft dieser Studien wurde durch das Komitee für Risikobewertung (RAC) der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) als „noch“ nicht hinreichend für eine Klassifizierung als reproduktionstoxisch angesehen. Gleichzeitig wird eine erneute Betrachtung dieses toxikologischen Endpunktes empfohlen.

Untersuchungen an Mäusen ergaben entwicklungsschädigende Wirkungen, gravierende Effekte reichten bis zur völligen Resorption (Auflösung) der Föten ab 5 Milligramm pro Kilogramm (mg/kg) PFOA. Auch Wachstumsstörungen, erhöhte

Sterblichkeit der Nachkommen, geschlechtsspezifische Verschiebung des Zeitpunktes der Geschlechtsreife und andere Effekte wurden beschrieben. Das RAC der ECHA hat eine Klassifizierung von PFOA als entwicklungsschädigend „reproduktionstoxisch 1B“ mit der Kennzeichnung „H360D“ vorgeschlagen (kann das Kind im Mutterleib schädigen) sowie „H362“ (kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen).

Endokrine Wirkungen, die u.a. auf den weiblichen Zyklus und die Hormonspiegel einwirken, wurden auf der Basis von tierexperimentellen Untersuchungen an Ratten ebenfalls beschrieben (Austin et al. 2003).

Eine dänische epidemiologische Untersuchung (Joensen et al. 2009) an 105 jungen Männern zeigte einen Zusammenhang zwischen der Konzentration von zehn Perfluorcarbonsäuren (u.a. PFOA), den Geschlechtshormonen und der Spermienqualität. Der Medianwert von PFOA im Blut betrug 4,9 Mikrogramm pro Liter (µg/l). Eine andere Studie (Bonefeld-Jorgensen 2011) liefert Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen organischen Fluorverbindungen (PFC) und Brustkrebs bei grönländischen Inuit. Des Weiteren ließen sich in verschiedenen Studien mit PFC-Konzentrationen im menschlichen Organismus folgende Wirkungen in Verbindung bringen: Verringeres Geburtsgewicht und Schwangerschaftsdauer, Veränderungen im Hormonspiegel der Schilddrüse sowie veränderte Cholesterin- und Triglycerid-Konzentrationen. Weitere Hinweise liegen für einen Zusammenhang zwischen PFC-Konzentrationen in Trinkwasser und Hoden- sowie Nierenkrebs vor (Fletcher 2012). Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) bestritt allerdings 2008 einen Zusammenhang zwischen PFC-Konzentrationen im Blut und Schädigungen auf die menschliche Gesundheit.

Untersuchungen zum Wirkmechanismus von Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und Perfluoroktansäure (PFOA) zeigen Aktivierungen von Rezeptoren im Zellkern („PPARs“), die bei der Umsetzung der Information bestimmter Gene (Expression) beteiligt sind. Sie spielen eine Rolle bei der zellulären Differenzierung, bei Entwicklungsprozessen, beim Kohlenhydrat- und Fettstoffwechsel und auch bei der Tumorentstehung, insbesondere bei Nagetieren. Sie wirken auch auf das Steroidhormonsystem ein. Andere Mechanismen werden ebenfalls diskutiert,

insofern ist die Frage nach einem Wirkmechanismus noch nicht geklärt. Aktuelle Ergebnisse von Untersuchungen an Zellkulturen und Hühnerembryonen weisen ebenfalls auf eine Beeinflussung der Genexpression: Perfluorcarbonsäuren (u.a. PFOA) beeinträchtigen die Expression von Genen, die auf Thyroid-Hormone reagieren (Cassone 2012, Vongphachan et al. 2011).

Aktuelle epidemiologische Studien zeigen einen Zusammenhang der Serumkonzentration von PFOA und PFOS bei Kindern mit einer immuntoxischen Wirkung (Grandjean und Budtz-Jørgensen 2013). Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass immunologische Endpunkte sehr empfindlich auf PFOA und PFOS reagieren. Als Konsequenz daraus müssten die Werte für maximal zulässige Aufnahmemengen für Serumkonzentrationen von PFOA und PFOS deutlich korrigiert werden. Da PFOA/PFOS-Trinkwasserkonzentrationen häufig mit dem Serumgehalt von Menschen korrelieren, die dieses Trinkwasser nutzen, müssten auch Trinkwassergrenzwerte substantiell herabgesetzt werden.

Fluortelomeralkohole (FTOH) sind aus mehreren Gründen für die toxikologische Bewertung von Fluorchemikalien von Bedeutung: Sie sind Grundlage für zahlreiche mengenmäßig relevante Anwendungen im Bereich der Papierbeschichtung und Textilausrüstung; sie sind als Restmaterial in den Produkten enthalten und sie können aus fluorierten Polymeren entstehen. Innenraumbelastungen mit FTOH sind zum Teil beträchtlich (Kapitel „Innenraumluft“) und bewirken erhöhte Gehalte im Organismus. Die vorliegenden Daten zu FTOH lassen sie hinsichtlich ihrer toxischen (giftigen) Wirkungen weniger problematisch erscheinen als Perfluoroktansäure (PFOA). Allerdings zeigen FTOH hormonelle Wirkungen, wie zum Beispiel eine Aktivierung des (weiblichen) Östrogenrezeptors (Ishibashi et al. 2008a). Die Datenlage erscheint jedoch sehr unzureichend; reaktive Zwischenprodukte und Unterschiede in den Stoffwechselwegen bei Menschen und Nagetieren lassen zahlreiche Fragen offen.

Wichtig erscheint jedoch, dass FTOH als Vorläufersubstanzen von PFOA und anderen Perfluorcarbonsäuren anzusehen sind. Sie können sowohl in der Umwelt als auch im Körper zu PFOS und PFOA umgewandelt werden (Kapitel 6.1.5).

Auch hinsichtlich der Datenlage vieler weiterer Stoffe sind Defizite offensichtlich. Die wissenschaftliche und öffentliche Diskussion konzentriert sich sehr stark auf Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS). Es ist fraglich, ob relevante Gesundheitsgefährdungen durch andere Stoffe und deren Abbauprodukte hinreichend berücksichtigt werden.

6.1.4 Langkettige organische Fluorverbindungen

Auf Initiative des Umweltbundesamtes wurden vier Substanzen, deren Kohlenstoffketten 11 bis 14 Kohlenstoffatome enthalten, auf die REACH-Kandidatenliste (Kap. 7.4) für „besonders besorgniserregende Stoffe (SVHC)“ gesetzt. Die Begründung liegt, neben der enormen Langlebigkeit, die diese Stoffe mit den anderen Perfluorcarbonsäuren gemeinsam haben („very persistent“), in der besonders hohen Fähigkeit zur Anreicherung im Körper („very bioaccumulative“) (ECHA 2013, BAuA 2012, Vierke et al. 2012).

Generell wird angenommen, dass die Aufnahme und die Anlagerung an Proteine umso stärker sind, je länger die Kohlenstoffketten der Perfluorcarbonsäuren sind. Der Biokonzentrationsfaktor und die Zeit, nach der die Hälfte der Substanz wieder ausgeschieden wurde (Eliminationshalbwertszeit) sind demzufolge deutlich größer als etwa bei Perfluoroktansäure (PFOA). Zum Beispiel werden für die Perfluorcarbonsäure mit 11 Kohlenstoffatomen Biokonzentrationsfaktoren in Fischen von 2.700 (Karpfen) bis zu 11.000 (Blut der Forelle) angegeben (BAuA 2012). Unter dem Biokonzentrationsfaktor ist das Verhältnis der Konzentration im Organismus relativ zur Konzentration im Wasser zu verstehen. Bei den noch längeren Perfluorcarbonsäuren wurden noch höhere Biokonzentrationsfaktoren ermittelt bzw. angenommen. Für die kürzeren Kettenlängen von 9 bis 10 Kohlenstoffatomen erreicht der Biokonzentrationsfaktor nicht den erforderlichen Wert von 5.000, um eine Einstufung als „very bioaccumulative“ zu rechtfertigen.

Die Datenlage zur Toxikologie dieser Stoffe ist äußerst unzureichend. Als wichtiges Zielorgan kann wiederum die Leber angesehen werden. Für die langkettigen organischen Fluorverbindungen weisen die vorliegenden Daten auf eine Erhöhung der Toxizität (Giftigkeit) mit steigender Kettenlänge der Kohlenstoffatome hin (US-EPA 2012a).

Perfluorcarbonsäuren bzw. Perfluortelomere mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen werden bei der Textilausrüstung eingesetzt und lassen mit dem steigenden Einsatz in Gebrauchsartikeln, insbesondere in Textilien, einen Anstieg ihrer Konzentration in der Umwelt erwarten. Wie im Kapitel 5.4.1 ausgeführt, ist die jährliche Zunahme der langkettigen Perfluorcarbonsäuren mit 9 bis 13 Kohlenstoffatomen bereits höher als die Zunahme von Perfluoroktansäure (PFOA).

6.1.5 Entstehung von Perfluoroktansäure im Organismus

Zahlreiche organische Fluorverbindungen sind Vorläufersubstanzen von Perfluoroktansäure (PFOA) oder Perfluoroktansulfonsäure (PFOS). Fluortelomeralkohole (FTOH) werden zu Perfluorcarbonsäuren (u.a. PFOA) umgesetzt, Perfluoroktansulfonamide und andere fluorierte Sulfonsäurederivate zu Perfluoralkylsulfonsäuren (u.a. PFOS). Diese und andere Vorläufersubstanzen sind ebenfalls im menschlichen Organismus und in der Umwelt weltweit gegenwärtig, und können zum Teil in höheren Konzentrationen als PFOS und PFOA nachgewiesen werden. Auch fluorierte Polymere sind hier zu nennen, da eine Freisetzung von polyfluorierten Seitenketten erfolgen kann. Die OECD (Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung) hat eine Liste von über 500 Ausgangsstoffen zusammengestellt, für die es Gründe gibt, anzunehmen, dass sie zu PFOA abgebaut werden können (OECD 2007).

Inzwischen konnte auch für den Menschen nachgewiesen werden, dass insbesondere FTOH, die über die Atemluft (inhalativ) aufgenommen wurden, im Organismus zu Perfluorcarbonsäuren und anderen fluorierten Verbindungen umgesetzt werden. Es liegen Untersuchungen (Nilsson et al. 2013) an technischen Mitarbeitern vor, die Ski-Wachs auf Skier auftragen. Ski-Wachs enthält oft hohe Anteile an organischen Fluorverbindungen (Kapitel 4.1.4). Diese Personen arbeiten in Räumen, die offenbar extrem hohe FTOH-Konzentrationen in der Atemluft aufweisen. Zum Teil wird das Wachs heiß aufgetragen, was das Ausgasen oder die mikro- (oder nano-) partikuläre Freisetzung von Fluorverbindungen begünstigt. 8:2 FTOH-Arbeitsplatzkonzentrationen erreichten Werte bis zu 250 Mikrogramm pro Kubikmeter ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Untersucht wurden Abbauprodukte von 8:2 FTOH im Blut. Es ließen sich extrem erhöhte Gehalte von Perfluorcarbonsäuren im Blut nachweisen, mit Gehalten von

Perfluoroktansäure (PFOA) im Bereich zwischen 1,90 bis 628 Mikrogramm pro Liter ($\mu\text{g}/\text{l}$). Weitere Abbauprodukte in allen Proben waren Fluortelomersäuren, darunter auch ungesättigte Säuren. Außerdem fanden sich sehr langkettige Perfluorcarbonsäuren in Konzentrationen von bis zu 4,25 $\mu\text{g}/\text{l}$ im Blut. Es wird ein Abbaumechanismus beschrieben, der vom 8:2 FTOH über den entsprechenden Aldehyd zur 8:2-Fluortelomercarbonsäure, zu Perfluorononansäure (PFNA), Perfluorheptansäure (PFHpA) und über eine ungesättigte Säure zu PFOA führt. Insbesondere der Aldehyd dürfte sehr reaktiv sein. Was die toxikologische Bewertung betrifft, müsste die Giftigkeit der Abbauprodukte berücksichtigt werden, da nicht davon ausgegangen werden kann, dass mit den Endprodukten notwendigerweise die relevantesten Aspekte erfasst wurden. Die länger-kettigen organischen Fluorverbindungen selbst sowie ihre Zwischenprodukte lassen jedenfalls für manche Endpunkte eine höhere Toxizität erwarten als PFOS / PFOA.

6.2 Kurz-kettige „Ersatzstoffe“: zweifelhafte Alternativen

6.2.1 C4- und C6-Verbindungen

Der Einsatz von Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) ist seit 2009 nur noch für Ausnahmen zulässig (Kapitel 7.1). Darüber hinaus unterzeichneten im Jahr 2006 acht große Fluororganik-Produzenten das „2010/2015 PFOA Stewardship Program“ der US-EPA, in dem festgelegt wird, dass Emissionen und Produktgehalte von PFOA und Vorläufersubstanzen bis 2010 um 95 Prozent reduziert wird (relativ zum Jahr 2000), sowie ein Ausstieg aus der Produktion dieser Substanzen bis 2015 angestrebt wird.

Die Fluorindustrie hat als Folge davon „Alternativen“ entwickelt. Einerseits wurde der Ansatz verfolgt, Ersatzstoffe auf der Basis der „C-6-Chemie“ (Chemikalien mit sechs Kohlenstoffatomen) zu schaffen (zum Beispiel DuPont), andererseits wurde auf Perfluorbutansäure (PFBA) und Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), beides organische Fluorverbindungen mit vier Kohlenstoffatomen, gesetzt (zum Beispiel 3M/Dyneon).

In der Folge lassen sich kurz-kettige organische Fluorverbindungen auf der Basis von sechs oder vier Kohlenstoffatomen, insbesondere PFBA und PFBS, vermehrt in Produkten (Jürling et al.

2011), im Wasser (Möller et al. 2010) und in der Luft (Weinberg et al. 2011a und b) nachweisen. Von der amerikanischen Umweltbehörde EPA wird kurzketig (short chain) wie folgt definiert:

- Perfluorcarbonsäuren mit weniger als sieben perfluorierten Kohlenstoffatomen (d.h. kürzer als Perfluoroktansäure (PFOA))
- Perfluoralkylsulfonsäuren mit weniger als sechs perfluorierten Kohlenstoffatomen (d.h. kürzer als Perfluorhexansäure (PFHxS)).

6.2.2 Verhalten im Organismus

Die vorliegenden Daten etwa zu PFBA zeigen eine im Vergleich zu PFOA und PFOS deutlich verringerte Verweilzeit im Organismus und eine offenbar damit zusammenhängende vergleichsweise geringere Giftigkeit. Tabelle 12 stellt den Vergleich zwischen PFBA, PFBS und PFOS dar.

Tabelle 12: Halbwertszeit organischer Fluorverbindungen im Organismus. Es wird die Zeit angegeben, nach der noch die Hälfte der Substanz nachweisbar ist (Eliminationshalbwertszeit).

Eliminationshalbwertszeit	PFBA* Perfluorbutansäure*	PFBS** Perfluorbutansulfonsäure	PFOS*** Perfluoroktansulfonsäure
Ratte	< 10 Stunden	4 Stunden	1 bis 2 Monate
Affe	2 Tage	4 Tage	4 Monate
Mensch	3–4 Tage	26 Tage	4,8 Jahre

*: Aus: Chang et al. 2008; **: Aus: Olsen et al. 2009; ***: Aus: Chang et al. 2012

Die Wirkkonzentrationen der kurzkettigen Perfluorverbindungen im Organismus sind auf Grund der besseren Ausscheidungsrate (Elimination) geringer. Sollten in Organismen steady state-Konzentrationen vorliegen (etwa bei kontinuierlich hoher Aufnahme oder bei beeinträchtigter Ausscheidung), können ähnliche Effekte wie bei den längerkettigen organischen Fluorverbindungen jedoch nicht ausgeschlossen werden. So zeigt eine Untersuchung auf entwicklungshemmende Wirkungen von Perfluorbutansäure (PFBA) (Das et al. 2008) zwar deutlich weniger gravierende Effekte im Vergleich zu Perfluoroktansäure (PFOA), doch auch bei PFBA wurde eine (reversible) Vergrößerung der Leber bei 175 und 350 Milligramm pro Kilogramm Körpergewicht (mg/kg KG) bei Mäusen festgestellt, eine verlängerte Zeitspanne bis zum ersten Öffnen der Augen bei allen untersuchten Konzentrationen und ein verspäteter Beginn der Geschlechtsreife. Die Autoren gehen davon aus, dass die Unterschiede im Vergleich zu PFOA zumindest zum Teil durch die schnellere Elimination hervorgerufen werden.

Insgesamt ist jedoch die Datenbasis zur Abschätzung toxikologischer Wirkungen im Vergleich zu PFOS und PFOA sehr dünn. Die kurzkettigen organischen Fluorverbindungen (PFC) sind im Vergleich zu PFOA und PFOS besser wasserlöslich und deutlich mobiler in der Umwelt und in Organismen. Es gibt Hinweise darauf, dass kurzkettige PFC besser die Plazenta passieren können. So war in Nabelschnurblut der prozentuale Anteil der kurzkettigen PFC höher als der Anteil der langkettigen PFC (Gützkow et al. 2012). Perfluorhexansäure (PFHxS), die zwar laut EPA-Definition (s.o.) nicht als kurzkettig gilt, wurde in der Muttermilch nachgewiesen (So et al. 2006).

Die allgemein schnellere Ausscheidung kurzkettiger organischer Fluorverbindungen und ihre höhere Mobilität werden häufig so gedeutet, dass eine Anreicherung im Gewebe (Bioakkumulation) nicht oder nur in geringerem Umfang stattfindet. Dass eine solche Verallgemeinerung ein Fehlschluss sein könnte, zeigen Ergebnisse von Untersuchungen, die das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) in Kooperation mit dem Chemischen und Veterinäruntersuchungsamt Münsterland-Emscher-Lippe (CVUA-MEL) (Kowalczyk 2012) durchgeführt hat: Die Fütterung von Kühen und Schweinen mit PFC-belastetem Futter ergab unter anderem, dass im Blutplasma der Schweine mit der Zeit eine kontinuierlich ansteigende Anrei-

cherung von Perfluorbutansäure (PFBS) stattfand, mit einer Steigung, die signifikant höher war als die Steigung von Perfluorhexansäure (PFHxS), was sich wiederum stärker anreichte als Perfluoroktansäure (PFOS) (Abbildung 5). Der in 21 Tagen erreichte Wert betrug 473 Mikrogramm pro Liter ($\mu\text{g/l}$). Auch die kurzkettige Perfluorhexansäure (PFHxA) reicherte sich im Blut von Schweinen stärker an als PFOS. Bei Kühen fand für PFBS keine vergleichbare Anreicherung im Plasma statt, während dort die Konzentration von Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) sehr stark anstieg. Hinsichtlich der kurzkettigen organischen Fluorverbindungen folgern die Autoren:

- Je kürzer die Kette der Perfluoralkylsulfonsäuren ist, desto stärker ist bei den Schweinen der Anstieg der Substanz im Plasma (PFBS > PFHxS > PFOS),
- sowohl PFHxA als auch Perfluorheptansäure (PFHpA) und PFOA-Plasmakonzentrationen steigen bei Schweinen im zeitlichen Verlauf kontinuierlich an,
- auch im Muskelgewebe konnten bei Schweinen kurzkettige Perfluorcarbonsäuren nachgewiesen werden, unter anderem war bei PFBS war eine bemerkenswerte Akkumulation festzustellen.
- Es wird darauf hingewiesen, dass Schweine ein besseres Modell für die Risikoabschätzung hinsichtlich der menschlichen Gesundheit sind.

Die Ergebnisse sind insofern interessant, als eine stärkere Anreicherung bei kürzeren Molekülen im Widerspruch zu Ergebnissen an Ratten steht, die im Allgemeinen so interpretiert werden, dass kürzere Kettenlängen mit einer geringeren Anreicherung verbunden sind. So stellten Conder et al. (2008) in einem anderen Review fest, dass die Konzentration und Anreicherung im Organismus (Biokonzentration und Bioakkumulation) von perfluorierten Carbonsäuren direkt mit der Länge der fluorierten Kohlenstoffkette in Verbindung steht, eine Verallgemeinerung, die mit den oben dargestellten Untersuchungsergebnissen als widerlegt betrachtet werden kann.

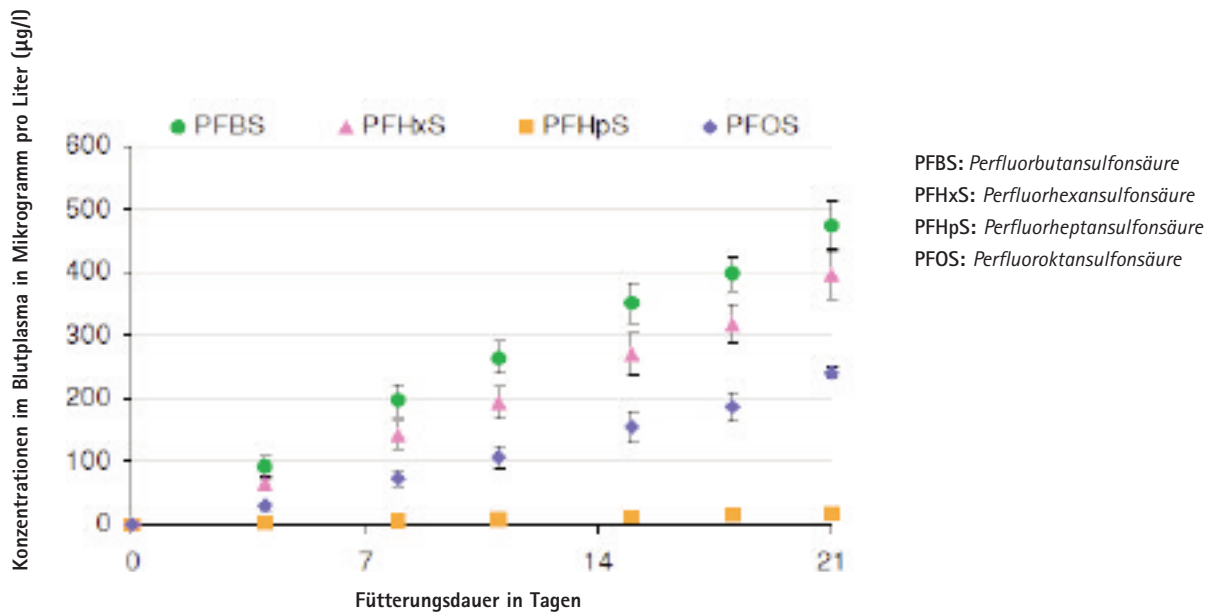


Abbildung 5: Anreicherung kurzketziger organischer Perfluorverbindungen in Schweinen nach Fütterung mit belastetem Futter, im Vergleich zu PFOS (Kowalczyk 2012). Angegeben sind die Konzentrationen im Blutplasma in Mikrogramm pro Liter ($\mu\text{g/l}$) in Abhängigkeit von der Fütterungsdauer in Tagen.

6.2.3 Verhalten in der Umwelt

Die Eigenschaft, eine relativ hohe Wasserlöslichkeit und damit auch eine relativ hohe Mobilität zu zeigen, kann nicht immer als vorteilhaft angesehen werden. Die Stoffe sind auf Grund dieser Eigenschaften prädestiniert dafür, von Pflanzen aus dem Boden aufgenommen zu werden. Kartoffeln und Gemüse, vor allem Blattgemüse zeigt sich in diesem Zusammenhang als besonders relevanter Belastungsspfad für PFHxA (Kapitel 6.6.1, Kapitel 5.4.2).

Die hohe Mobilität in der Umwelt lässt ebenfalls erwarten, dass diese Stoffe eine beträchtliche Relevanz für die Belastung des Grundwassers und Trinkwasser erhalten werden. Perfluorbutansäure (PFBA), ebenso wie Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), ist aus dem Trinkwasser mit gängigen Verfahren (zum Beispiel Mehrschichtfiltration, Ufer- oder Bodenpassage, Aktivkohlefiltration) derzeit nicht bzw. nur mit besonderem Aufwand zu entfernen. In Nordrhein-Westfalen ließen sich

neben PFBA und PFBS mit vergleichbarer Häufigkeit auch andere kurzketzige organische Fluorverbindungen mit weniger als acht Kohlenstoffatomen wie Perfluorpentansäure (PFPA), PFHxA und Perfluorheptansäure (PFHpA) in Trinkwasserproben finden.

In Kläranlagen sind die langkettigen PFC überwiegend im Klärschlamm zu finden, demgegenüber ist der Anteil der kurzketzigen Vertreter im Ablaufwasser relativ hoch. Kläranlagen können heute kurzketzige PFC nicht aus dem Wasser entfernen.

6.2.4 Vorteile und Probleme

Obwohl die kurzkettigen organischen Fluorverbindungen in großen und weiter zunehmenden Mengen produziert und als „ökologische“ Alternativlösung vermarktet werden, stehen ihren Vorteilen nach wie vor relevante Problembereiche gegenüber (Tabelle 13).

Tabelle 13: Vorteile und Probleme von kurzkettigen „Ersatzstoffen“ im Vergleich zu langkettigen organischen Fluorverbindungen

Vorteile	Probleme
Die Verweildauer im Organismus ist vergleichsweise geringer (laut Tierversuchen an Ratten und anderen Arten)	Einige Daten zeigen jedoch Anreicherung im Organismus und unerwartetes artspezifisches Verhalten (Abbildung 5). Verallgemeinerungen sind deshalb fragwürdig.
Als Folge davon ist ihre Giftigkeit im Vergleich zu den langkettigen organischen Fluorverbindungen (PFC) bei diesen Tieren geringer	Die Eliminationshalbwertszeit ist, etwa bei PFBS mit 26 Tagen, beim Menschen immer noch lang.
	Die Datenbasis ist für eine toxikologische Risikoabschätzung zu den durchaus verschiedenen PFC nicht hinreichend, lediglich für Perfluorbutansäure/Perfluorbutansulfonsäure (PFBA/PFBS) liegen einige aussagekräftigere Untersuchungen vor.
	Sie sind, genauso wie längerkettige Substanzen, nicht vollständig abbaubar (mineralisierbar)
	Die höhere Mobilität lässt einen höheren Eintrag in Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser befürchten.
	Kurzkettige PFC sind in Wasser, Boden, Luft, Tieren, Blut und Muttermilch nachweisbar. Die höhere Mobilität lässt auch eine stärkere Aufnahme in Pflanzen und ein Transport in die Blätter annehmen.
	In Verbrennungsanlagen sind ähnliche toxische Verbrennungsprodukte zu erwarten, wie bei den längerkettigen Molekülen. In welchem Umfang diese Stoffe aus dem Rauchgas abgeschieden werden, ist unklar. Auch zum Umweltverhalten dieser Stoffe, sowie deren Toxikologie sind die Kenntnisse unzureichend.
	PFBA und PFBS lassen sich mittels Aktivkohle nicht hinreichend aus dem Abwasser von Kläranlagen entfernen.

Ein Schlaglicht auf die Datenlage und auf die derzeitigen Verhältnisse liefert das Internet-Panel der OECD mit dem Titel „Information on Short-Chain PFCs and other Alternatives“ (OECD 2013): Aktuell findet sich zu den Aspekten

- Exposition,
- Verhalten in der Umwelt und Transport,
- Emissionen, sowie
- Monitoring

einheitlich der Kommentar „No information received yet“ (deutsch: Bislang liegen dazu keine Informationen vor).

Die US Environmental Protection Agency (US-EPA, US-amerikanische Umweltbehörde) erklärt, dass kurzkettige organische Fluorverbindungen als Alternative für eine Vielzahl von Anwendungen registriert wurden: Für Textilien, Teppiche, Papieradditive und Oberflächenbehandlung für Fliesen. Bis heute (Website der EPA, Stand Mai 2013) erhielt die EPA über 75 Mitteilungen von Herstellern der Vorprodukte (US-EPA 2013). Der regulatorische Ansatz der US-EPA fordert, dass die Ersatzstoffe hinsichtlich ihrer toxikologischen und ökologischen Auswirkungen sicherer als die langkettigen organischen Fluorverbindungen sind. Die EPA fordert weiter, dass ein umfangreiches Untersuchungsprogramm auf verschiedene toxikologische Endpunkte und auf das Verhalten in der Umwelt vom Antragsteller gefordert wird. Gleichzeitig darf die Substanz aber produziert und vermarktet werden.

Man kann sich des Eindrucks nicht erwehren, dass die Industrie sich beträchtliche Handlungsfreiräume geschaffen hat, während Behörden allenfalls reagieren. Dies ist insofern kritikwürdig, als die wenigen zur Verfügung stehenden Informationen zu kurzkettigen organischen Fluorverbindungen durchaus Anlass zur Besorgnis geben, auch an Stellen, die laut Aussagen der Industrie vorteilhaft für diese Stoffe zu bewerten seien. Es handelt sich dagegen definitiv nicht um umwelt- und gesundheitsverträgliche Alternativen.

6.3 Vergiftungen durch Überhitzung von Teflon®

Polytetrafluorethylen (PTFE; Handelsname Teflon®) ist unter normalen Bedingungen sehr stabil und nicht reaktiv. Bei höheren Temperaturen zersetzt sich Teflon® jedoch und bildet zum Teil extrem giftige Gase und Partikel (Gnass und Watermann 2008; die Ausführungen in diesem Kapitel sind zum Teil dieser Arbeit entnommen).

Zahlreiche Untersuchungen zur Toxikologie von organischen Fluorverbindungen befassen sich mit der Wirkung dieser Zersetzungsprodukte, die nach Erhitzen von Teflon® oberhalb von 200°C auftreten und bei steigender Temperatur stark zunehmen.

Schon in den fünfziger Jahren erschienen die ersten Publikationen aus der experimentellen Toxikologie über die Wirkungen von Teflon®-Zersetzungsprodukten. Die Versuche fanden bei Temperaturen von ca. 300–375°C statt, in dem Bereich, der auch bei der industriellen Beschichtung von Pfannen, Töpfen oder anderen Formen mit Teflon® eingesetzt wurde, dem sogenannten Sintern. Es traten in den Betrieben erste Fälle von kurzfristigem Fieber und Atembeschwerden auf, welche bald als „Polymer fume fever“ (Polymer-Dampf-Fieber) in die Literatur einging (Harris 1951). Als Auslöser wurden schon früh partikuläre Substanzen vermutet. Zudem wurden bei diesen Temperaturen eine Reihe von fluorierten gasförmigen Verbindungen analysiert: Tetrafluorethylen (TFE), Hexafluorethan, Hexafluorpropylen (HFP), Oktafluorzyklobutan (OFCB), Oktafluorisobutylen syn. Perfluorisobutan (PFIB), welches ca. zehnmal giftiger ist als Phosgen.

DuPont, einer der größten Hersteller von Teflon®, geht von einer Zersetzung ab 260°C aus und empfiehlt auf seiner Internetseite nicht über 260°C zu erhitzen und generell keine Vögel in der Küche zu halten, da alle Gase oberhalb 260°C für die Tiere giftig sein könnten.

Bereits 1967 gab es eine Stellungnahme des damaligen Bundesgesundheitsamtes zu dem Problem der Überhitzung: Bei 15 Minuten langem Erhitzen von (mit Lebensmitteln) gefüllten Teflon®-beschichteten Gefäßen auf 250°C bilden sich nur unbedeutende Mengen gasförmiger Teflon®-Zersetzungsprodukte. Beim Erhitzen leerer Teflon®-beschichteter Koch- und Bratgefäße auf einer großen Gasflamme eines

haushaltsüblichen Gasherds lässt sich der über der Flamme befindliche Bereich der Gefäße einschließlich der Teflon®-Beschichtung jedoch schon nach kurzer Zeit auf 500°C und darüber aufheizen. Auch auf Elektroherden, die auf die höchste Heizstufe eingestellt sind, kann die Temperatur der Teflon®-Beschichtung über der Heizfläche, wenn auch etwas langsamer, auf 500°C ansteigen. Da sich Teflon® bei Temperaturen zwischen 400 und 500°C in größerem Umfang zersetzt, ist es nicht auszuschließen, dass aus solchen Gefäßen, wenn sie zum Beispiel leer oder längere Zeit ohne Aufsicht in der Küche erhitzt werden, gesundheitlich bedenkliche Konzentrationen von flüchtigen Zersetzungsprodukten des Teflon® entstehen (BGA 1967). Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) warnt mit einem sehr ähnlichen Tenor heute vor dem nicht bestimmungsgemäßen Gebrauch und der Überhitzung beschichteter Koch- und Bratgefäße (BfR 2005). Bei bestimmungsgemäßen Gebrauch sei keine Gefahr gegeben.

In berufsbedingten Belastungen kam es in der Vergangenheit immer wieder zu Arbeitsunfällen durch direktes Einatmen von Teflon®-Gasen, auch tödliche Fälle wurden damit in Verbindung gebracht (Auclair et al. 1983, Lee et al. 1976). Lewis und Kerby (1965) berichteten von einer epidemieartigen Ausbreitung des „Teflon-Fiebers“ in einer Fabrik in den USA, als formgebende Teile für Epoxy-Kunststoffe mit Teflon® eingesprüht wurden. Von 61 Arbeitern zeigten 36 (59 Prozent) Atembeschwerden, Hustenanfälle und Fieber. Die Beschwerden traten immer 4–5 Stunden nach Arbeitsbeginn und besonders nach der nachmittäglichen Zigarettenpause auf. Die Autoren gingen davon aus, dass sich Teflon® als Staub auf den Werkzeugen und Maschinen niederschlug und hiermit die Zigaretten belastet waren, die die Arbeiter in der Pause rauchten. Durch die Zigarettenenglut wurden Teflon®-Partikel zersetzt und eingeatmet. Untersuchungen wiesen nach, dass minimale Mengen erkalteter Zersetzungsprodukte, etwa an den Händen eines Arbeiters, ausreichen, um eine Zigarette zu belasten (Brubaker 1977, Albrecht und Bryant 1987). Dies dürfte heute auch für die Nutzer von Teflon-Sprays von Interesse sein.

Schon 1961 hatten Cavagna et al. die hohe Giftigkeit von Teflon-Zersetzungsprodukten bei Inhalationsversuchen an Kaninchen nachgewiesen. Ihre Versuche basierten auf der Erhitzung von Teflon® auf 350–550°C. Die dabei entstehenden

Partikel untersuchten sie mithilfe eines Elektronenmikroskops und konnten nachweisen, dass nanopartikuläre Partikel in Größenbereichen von 100 bis 700 Nanometer (nm) entstanden. Die bei Kaninchen auftretenden Symptome eines kurzfristigen Fiebers konnten durch Filtration der Dämpfe vermieden werden. Diese Versuche konnten später von Lee et al. (1976) bestätigt werden, welche bei Zersetzung ab 450°C Nanopartikel in Größen von 16–5.000 nm nachweisen konnten. Diese Ergebnisse wurden in mehreren Versuchen mit Ratten bestätigt (Warheit et al. 1990, Lee et al. 1991, Oberdörster et al. 1995, Johnston et al. 1996).

Schon seit den siebziger Jahren ist auch bekannt, dass häufigere Expositionen mit Teflon®-Zersetzungsprodukten zu langfristigen Schäden in der Lunge führen können. Hierzu zählen sogenannte Fibrosierungen des Lungengewebes. Dabei wird das Lungengewebe durch örtliche Schädigungen und Absterben von Zellen des Lungenepithels durch Bindegewebe ersetzt, welches dann verhärtet und vernarbt (fibrosiert). Die Funktionsfähigkeit der Lunge nimmt je nach Grad der Schädigung ab (Williams et al. 1974).

Unfälle im Haushalt können durch unbeabsichtigtes Überhitzen von beschichteten Küchengeräten oder nach Einsatz von Teflon®-Sprays (verstärkt bei gleichzeitigem Rauchen) hervorgerufen werden. Hierbei ist der sehr schmale Temperaturbereich zwischen der üblichen Erhitzung von Gerichten und der gefährlichen Überhitzung von Teflon® als kritisch anzusehen. Beim Braten von Fleisch kann es normalerweise zu Temperaturen bis 240°C kommen, nur 20°C mehr und die ersten Zersetzungsprodukte werden, wenn auch in sehr geringem Umfang freigesetzt (Waritz 1975).

Wirkung von Teflon-Zersetzungsprodukten auf Vögel

Schon sehr früh nach Markteinführung von Teflon-beschichteten Haushaltsgeräten wurden Fälle von plötzlichem Versterben von Ziervögeln dokumentiert, welche sich in der Wohnung oder direkt in der Küche befanden, in der Teflon-beschichtete Pfannen oder Töpfe kurzzeitig überhitzt worden waren. Der Ablauf glich in den meisten Fällen der folgenden Schilderung: „... Nach Überhitzung einer mit Teflon® beschichteten Kochpfanne zeigten in Zimmervögelern gehaltene Sittiche und Ziervögel deutliche Atemnot. Trotz sofortiger Frischluftzufuhr stürzten

(sie) in kurzer Zeit wie betäubt zu Boden und starben.... Von total 64 Vögeln verlor der Besitzer deren 45." (Ehrsham 1969). In zahlreichen Versuchen konnten diese Befunde bestätigt werden. Eine Überhitzung von antihaftbeschichteten Pfannen auf 500°C war bei Kleinvögeln nach 30 Minuten tödlich. Die Sektionsbefunde wiesen ein Lungenödem, eine Degeneration des Herzmuskels und Leberschädigungen auf.

Forbes und Jones (1992) berichteten von einigen Fällen mit Todesfolge nach Überhitzung von Teflon-beschichtetem Back-

papier in England. Auch nach Einsatz von Teflon-beschichteten Heiz- und Wärmestrahlern kam es zu tödlichen Vergiftungen. Detailliert schilderten Boucher et al. (2000) einen Fall einer tödlichen Vergiftung von 1248 (Gesamtbestand 2400) Hühnerküken in einer Hühnerfarm auf Grund eines Einsatzes von Teflon-beschichteten Wärmelampen. In späteren Publikationen wird die Teflon®-Vergiftung als die häufigste Inhalations-Toxikose bei Vögeln genannt (LaBonde 1996).

Antihafbeschichtung: Für Vögel zu gefährlich ...

In der Literatur gibt es zahlreiche Hinweise auf die Giftigkeit von Teflon-Zersetzungsprodukten, wobei diese bei Vögeln offenbar sehr schnell tödlich wirken. Dazu die Meinung des Herstellers, DuPont, der allerdings lieber nicht von Zersetzungsprodukten, sondern von „Kochdämpfen“ spricht. Die selbstgestellte Frage lautet:

„Sind Dämpfe von überhitztem Kochgeschirr mit Antihafbeschichtung für Vögel gefährlich?“

Antwort: „Kochdämpfe von unbeaufsichtigtem oder überhitzten Kochgeschirr jeder Art [...] können erschreckend rasch die Lunge eines Vogels schädigen. Deshalb sollten Vogelbesitzer [...] ihre Vögel nicht in der Küche halten, niemals Kochgeschirr unbeaufsichtigt lassen, niemals Töpfe und Pfannen überhitzen und sicherstellen, dass ihre Küche stets ordnungsgemäß entlüftet wird.“

Für Nicht-Vogelbesitzer ist das nicht so kritisch, so DuPont auf seiner Website:

„Die Dämpfe, die durch überhitztes Polymer (ab)gegeben werden, können Symptome erzeugen, die als "Polymerdampf-Fieber" bezeichnet werden – grippeähnliche Symptome, die bei Menschen schnell vorübergehen, für das hoch empfindlichen Atmungssystem von Vögeln jedoch tödliche Folgen haben können. ... Deutliche Veränderungen des Aussehens oder der Funktion von DuPont Antihafbeschichtungen treten jedoch erst jenseits einer Temperatur des Kochgeschirrs von ca. 260°C auf. Erst ab einer Temperatur von ungefähr 349°C weist die Beschichtung signifikante Zersetzung auf.“

Noch ein Tipp von DuPont, dem man nicht widersprechen kann:

„Sogar höhere Temperaturen (über 316°C) können innerhalb von Minuten erreicht werden, wenn trockenes oder leeres Kochgeschirr auf einer heißen Herdplatte oder in einem heißen Backofenrohr stehen gelassen wird. Antihafbeschichtetes Kochgeschirr darf niemals unbeaufsichtigt gelassen werden oder im leeren Zustand stark erhitzt werden.“

Teflonbeschichteter Partygrill?

Für das Braten von Fleisch in der Pfanne gibt DuPont einen Temperaturbereich von 204–243°C an. Gegrillt wird nach Aussage von DuPont bei 260–288°C. Also besser nicht auf einem teflonbeschichteten Grill.

6.4 Belastung von Blut und Muttermilch

Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) bleiben über mehrere Jahre im menschlichen Organismus. Im Unterschied zu vielen anderen sich anreichernden chemischen Stoffen sind sie nicht sehr gut fettlöslich. Sie reichern sich deshalb nicht in vergleichbarem Maß im Fettgewebe an, sondern binden sich an Proteine des Blutserums und sind dort gut zu untersuchen (Tabelle 14).

Organische Fluorverbindungen im Blut: Nach der zufälligen Entdeckung fluororganischer Verbindungen im Humanserum Ende der sechziger Jahre, konnten in den Folgejahren auf Grund verbesserter Analysemethoden verschiedene perfluorierte Tenside (PFT) identifiziert werden. Ab 2001 (zum Beispiel Hanssen et al. 2001) liegen Veröffentlichungen über den Nachweis von PFOS, PFOA und anderen organischen Fluorverbindungen im menschlichen Blut vor, zunächst vor allem für beruflich den Stoffen ausgesetzte Personen. Als höchste je gemessene Konzentration wurde 1995 im Blut eines Arbeiters der Wert 12.830 Mikrogramm pro Liter ($\mu\text{g/l}$) gemessen (Fricke und Lahl 2005).

Die durchschnittlichen PFOS-Werte von Arbeitern der Herstellerfirma 3M mit berufsbedingter Exposition in Decatur (Alabama, US) und Antwerpen (Belgien) gingen in den neunziger Jahren kontinuierlich zurück, die Maximalkonzentrationen aber blieben konstant bei etwa 10.000 $\mu\text{g/l}$. In Decatur sind die Werte infolge von Maßnahmen zum Arbeitnehmerschutz von 2.440 $\mu\text{g/l}$ im Jahre 1995 auf 1.320 $\mu\text{g/l}$ im Jahre 2000 gesunken. Damit liegen sie aber weiterhin über den Werten der allgemeinen Bevölkerung (3,4–1.656 $\mu\text{g/l}$) (Fricke und Lahl 2005).

Der Firma DuPont war bereits im Jahre 1981 bekannt, dass das Blut von Mitarbeitern mit PFOA (bzw. APFO, das Ammoniumsalz der Perfluoroktansäure) belastet ist und dieser Stoff auf ungeborene Kinder übertragen werden kann (Fricke und Lahl 2005). Die höchsten PFOA-Werte der allgemeinen Bevölkerung wurden im Blutserum von US-Kindern gemessen (1,9–5,61 $\mu\text{g/l}$, Mittelwert 5,6 $\mu\text{g/l}$). In weiteren Studien von 3M konnten PFOS, PFOA und PFHxA im Blutserum und zum Teil in der Leber von US-Bürgern ohne berufsbedingte Exposition in ähnlich hohen Konzentrationen gefunden werden (Hanssen et al. 2001).

Tabelle 14: Gehalte an Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und Perfluoroktansäure (PFOA) in Mikrogramm pro Liter ($\mu\text{g/l}$) im Blutplasma beruflich nicht belasteter Personen in Deutschland.

PFOS	PFOA	Altergruppe, Region	Quelle
37,0 (32 – 45,6)	-	Gepoolte Proben aus Blutbanken 1999	OECD 2002
5,5 – 104	1,4 – 57,7	Umweltprobenbank, 20 – 30 Jahre	UBA 2004
22,3 (6,2 – 131)	6,8 (1,7 – 39,3)	Nordbayern, 5 – 84, 2005	Midasch et al 2006
13,7 (2,1 – 55,0)	5,7 (0,5 – 19,1)	München und Umgebung, 14 – 67 Jahre, 2005	Fromme et al 2006
4,1 – 11,6	20,1 – 28,0	Arnsberg und Umgebung*	Hölzer et al 2008

*: Arnsberg und Umgebung: Belastung durch Trinkwasserkontaminationen

Die Umweltprobenbank des Bundes wies im Blutplasma junger, nicht beruflich belasteter Probanden Konzentrationen von 5,5–104 Mikrogramm pro Liter ($\mu\text{g/l}$) Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und Konzentrationen von 1,4–57,7 $\mu\text{g/l}$ Perfluoroktansäure (PFOA) nach (Umweltbundesamt 2004). Neuere und umfassenderen Untersuchungen (Schröter-Kermani et al. 2012) von Proben aus den Jahren 1982 bis 2010 auf elf Perfluorcarbonsäuren (Kettenlängen aus 4–14 Kohlenstoffatomen) und fünf Perfluorulfonate (4–10 Kohlenstoffatome) ergaben PFOS, PFOA und Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) als häufigste Substanzen. Während PFOS Ende der 1990er Jahre nach einem deutlichen Anstieg bei 20–24 $\mu\text{g/l}$ (Medianwerte) lag, sanken die Gehalte im Plasma in den darauffolgenden Jahren auf Werte um 4 $\mu\text{g/l}$. Auch PFOA zeigte einen Anstieg in den neunziger Jahren und schwankte danach zwischen 4,8 und 6,3 $\mu\text{g/l}$. PFHxS stieg dagegen von einem Wert von etwa 1,2 $\mu\text{g/l}$ in den Jahren 1982 bis 2001 kontinuierlich an, die Konzentration ist jedoch inzwischen wieder gesunken.

Die beschriebene Abnahme des PFOS-Gehaltes ist im Einklang mit Untersuchungen aus anderen Ländern. Allerdings zeigen Daten aus den USA, Australien und Norwegen insgesamt höhere Gehalte, in Japan sind die Werte niedriger. Auch bei PFOA

scheint in den letzten Jahren ein Rückgang der durchschnittlichen Konzentration festzustellen zu sein, dies ist jedoch wesentlich weniger deutlich als bei PFOS.

Das Umweltbundesamt hat 2009 Referenzwerte für PFOS und PFOA in Blutplasma veröffentlicht (Umweltbundesamt 2009). Diese Werte (Tabelle 15) orientieren sich an Messergebnissen verschiedener Studien und sind somit nicht toxikologisch begründet. Da die Werte von PFOS im Vergleich zu den 1990er Jahren deutlich gesunken sind, wurden auch nur neuere Untersuchungsergebnisse berücksichtigt, für die keine besondere Belastungssituation vorlag. Die Referenzwerte basieren auf 95-Perzentilwerten, das heißt auf Konzentrationen, die von 95 Prozent der Bevölkerung unterschritten werden. Eine Überschreitung des Referenzwertes ist „... als Hinweis auf eine die allgemeine, hauptsächlich nahrungsbedingte Hintergrundbelastung überschreitende individuelle Belastung zu bewerten.“

Perfluorierte Verbindungen lassen sich auch in der Muttermilch nachweisen. In sämtlichen 70 Muttermilchproben, die in einer Studie in Deutschland untersucht wurden, ließ sich PFOS nachweisen, die Konzentrationen lagen zwischen 0,028 und 0,309 Mikrogramm pro Liter ($\mu\text{g/l}$) (Völkel et al. 2008).

Tabelle 15: Referenzwerte des Umweltbundesamtes (2009) für Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) im Blutplasma (Mikrogramm pro Liter)

PFOA im Blutplasma	generell	10
	Männer	25
PFOS im Blutplasma	Frauen	20
	Kinder unter 10 Jahren	10

6.5 Toxikologisch abgeleitete Werte

Bei der Abschätzung, ob bestimmte Belastungen der Umwelt oder der Nahrung eine mögliche Gefahr für die menschliche Gesundheit spielen, ist die folgende Größe von Bedeutung:

Die „tolerierbare tägliche Aufnahmemenge“ TDI (tolerable daily intake) gibt an, welche Menge einer chemischen Substanz pro Tag, auch über einen langen Zeitraum, aufgenommen werden kann, ohne die menschliche Gesundheit zu gefährden. Der TDI kann in Mikrogramm dieser Substanz pro Kilogramm Körpergewicht und pro Tag ausgedrückt werden ($\mu\text{g/kg KG d}$). Bei einer deutlichen oder längerfristigen Überschreitung der täglichen Aufnahmemenge kann eine gesundheitliche Gefährdung nicht ausgeschlossen werden. Der TDI wird in der Regel auf der Basis von tierexperimentellen Untersuchungen ermittelt. Soweit epidemiologische Daten zur Verfügung stehen, werden diese ebenfalls berücksichtigt.

Mittels Tierversuchen oder über andere Verfahren werden die Konzentrationen ermittelt, die für einen bestimmten betrachteten toxikologischen Endpunkt (zum Beispiel Leberschädigung oder Fehlbildungen während der Schwangerschaft) gerade keinen Effekt mehr hervorrufen. Mit Hilfe von Sicherheitsfaktoren, die auch die Übertragbarkeit vom Tierversuch auf den Menschen sowie andere Unsicherheiten berücksichtigen sollen, wird daraus der TDI ermittelt. Für bestimmte schädliche Chemikalien, zum Beispiel für das Erbgut schädigende (mutagene) und Krebs erregende Stoffe lässt sich allerdings kein No-Effect-Level bestimmen, da bereits sehr niedrige Konzentrationen eine Schadwirkung hervorrufen können. Es kann somit keine Schwelle geben, unterhalb derer das Risiko Null ist. Die Konsequenz ist, dass auf diese Chemikalien, soweit dies möglich ist, verzichtet werden muss.

Für Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und Perfluorooctansäure (PFOA) liegen TDI-Werte vor, die von der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) festgelegt wurden (EFSA 2008):

TDI (PFOS): $0,15 \mu\text{g/kg KG d}$ und TDI (PFOA): $1,50 \mu\text{g/kg KG d}$.

Der Wert für PFOS berücksichtigt als niedrigste Wirkung, die in einem Tierversuch festgestellt wurde, 30 Mikrogramm pro

Kilogramm Körpergewicht ($\mu\text{g/kg KG}$) in einer Studie an Affen. Dort wurden Veränderungen der Fettwerte und der Schilddrüsenhormone untersucht. Mit einem Sicherheitsfaktor von 200 ergibt sich daraus der TDI-Wert für Menschen. Der Faktor 200 setzt sich aus einem Faktor 100 für die Unsicherheiten bei der Übertragung von einer Tierart auf den Menschen und für unterschiedliche Empfindlichkeiten der Individuen innerhalb einer Art, sowie einen zusätzlichen Faktor 2 für Unsicherheiten, die sich wegen der relativ kurzen Versuchsdauer dieser tierexperimentellen Untersuchung ergeben.

Für den TDI-Wert für PFOA wurden mehrere Langzeitstudien an Ratten und Mäusen berücksichtigt, aus denen ein No-Effekt Dosiswert von 300 bis $700 \mu\text{g/kg KG}$ abgeleitet wurde. Der TDI wurde daraus über einen Unsicherheitsfaktor von 200 bestimmt. Eine andere Studie, die einen No-Effekt-Level von $60 \mu\text{g/kg KG d}$ nahelegt, fand keine Berücksichtigung (alle Angaben aus EFSA 2008).

Insgesamt lässt der Vergleich der beiden TDI-Werte für PFOS und PFOA Fragen offen. Die Ausscheidung von PFOS und PFOA ist bei Menschen und Nagetieren deutlich unterschiedlich, was sich auch in den sehr unterschiedlichen Zeiten ausdrückt, nach denen die Hälfte der Substanz ausgeschieden wurde (Eliminationshalbwertszeit, vergleiche Tabelle 12). Der für PFOS berücksichtigte niedrigste Effekt wurde in einer Studie an Affen ermittelt. Dagegen wurde die Übertragbarkeit der Ergebnisse an Nagetieren mehrfach in Frage gestellt. Der TDI-Wert für PFOA ist unter diesen Aspekten mit Fragezeichen zu versehen.

Auch neuere epidemiologische Ergebnisse (Grandjean und Budtz-Jørgensen 2013) legen nahe, dass eine Korrektur erforderlich ist, wenn andere Endpunkte in Betracht gezogen werden.

Eine andere Herangehensweise zur Erstellung von Grenzwerten für zulässige Belastungen ist unter der europäischen Chemikalienverordnung REACH vorgegeben: Die Ableitung von DNEL-Werten (derived no effect level = abgeleitete Expositionshöhe, unterhalb deren der Stoff zu keiner Beeinträchtigung der menschlichen Gesundheit führt). Diese Werte beziehen sich auf bestimmte Belastungspfade, dabei werden Sicherheitsfaktoren berücksichtigt. Die Gesamtbelastung ergibt sich durch die Addition über verschiedene Belastungspfade. DNELs können

auch auf der Basis interner Stoffkonzentrationen ermittelt werden, also etwa Plasmakonzentrationen, die in Relation zu epidemiologischen Ergebnissen gesetzt werden. Interne DNELs sind über Ausscheidungsfaktoren und andere Parameter mit den externen DNELs verknüpft. Es liegen einige Ansätze hierzu vor (Bernauer 2010 und 2011), eine abschließende Bewertung und Abschätzung der Konsequenzen für PFOA erscheint zurzeit jedoch nicht möglich.

6.6 Belastungsquellen für den Menschen

Obwohl es einige Unsicherheiten diesbezüglich gibt, und naturgemäß unterschiedliche Lebenssituationen starke Unterschiede hervorrufen können, ist davon auszugehen, dass die Belastung des menschlichen Organismus durch Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und Perfluoroktansäure (PFOA) überwiegend über die Aufnahme über das Essen (orale Exposition) erfolgt (Vestergren 2012). Die Schätzungen, wie hoch der prozentuale Anteil des oralen Expositionspfades an der Gesamtbelastung ist, unterscheiden sich allerdings. Die Situation ist wesentlich davon geprägt, dass es Schwerpunkte (hot spots) der Belastung gibt. Abhängig etwa von den Verzehrsgewohnheiten, können hoch belastete Lebensmittel beträchtliche Belastungen hervorrufen. Für PFOS und sehr langkettige organische Fluorverbindungen (PFC) stellen der Fleisch- und Fischkonsum mit Abstand die wichtigste Quelle dar, allerdings scheint dies unter bestimmten Bedingungen auch für kurzkettige PFC möglich zu sein, wie die Anreicherung kurzkettiger PFC in Schweinen zeigt (Kap. 6.2.2).

Sowohl für PFOA als auch insbesondere für die kurzkettigen PFC spielen auch pflanzliche Lebensmittel sowie Trinkwasser eine Rolle. Darüber hinaus sind sowohl lang- als auch kurzkettige PFC bei der Aufnahme von Hausstaub über die Atmung von Bedeutung.

Wesentlich ist darüber hinaus, dass sich die verschiedenen PFC sehr unterschiedlich in der Umwelt verhalten (Vestergren 2012). Je länger die Kohlenstoffketten der Moleküle sind, desto größer ist die Bindungstendenz zum Beispiel an Eiweiße (Proteine) und desto geringer ist die Mobilität in Wasser. So spielen Perfluorhexansulfonsäure und Perfluorhexansäure (PFHxS bzw. PFHxA, jeweils sechs Kohlenstoffatome) im Trink-

wasser eine relativ bedeutende Rolle im Hinblick auf die Gesamtbelastung. Eine entsprechende Relevanz lässt sich auch für PFOS (8 Kohlenstoffatome) konstatieren. Demgegenüber ist bei den langkettigen Verbindungen mit zehn oder mehr Kohlenstoffatomen die Belastung über Trinkwasser weniger bedeutend. Vor allem für langkettige Perfluorcarbonsäuren mit 12, 13 und 14 Kohlenstoffatomen, in geringerem Maß auch für diejenigen mit 6 Kohlenstoffatomen, besitzt die Belastung durch Hausstaub einen relativ hohen Anteil an der Gesamtbelastung. Dies wäre im Einklang mit deren Einsatz zur Oberflächenimprägnierung von Innenraumtextilien oder Kleidung und darüber entstehende Stäube in Innenräumen.

6.6.1 Nahrung

Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) hat 2011 Ergebnisse von Lebensmitteluntersuchungen auf Gehalte von organischen Fluorverbindungen (PFC) zusammengestellt (EFSA 2011). Dabei wurden 4.881 Proben aus den Jahren 2000–2009 berücksichtigt. Die höchsten Kontaminationen wurden in inneren Organen von Fischen gefunden, gefolgt von essbaren inneren Organen aus Jagdwild (Wildschwein, Rotwild), Fleisch vom Wild, Muscheln, Krebsen und Fischfleisch. Hinsichtlich der Konzentration der unterschiedlichen organischen Fluorverbindungen ergaben sich die häufigsten Funde für Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) mit 31,1 Prozent der Proben. Auffällig ist das häufige Vorkommen langkettiger PFC mit mehr als neun Kohlenstoffatomen. Der „Ersatzstoff“ Perfluorbutansäure (PFBS) wurde neben den oben genannten Gruppen auch in Getreideproben, Kartoffeln und daraus hergestellten Produkten, sowie in Hülsenfrüchten, Nüssen und Ölsaaten häufig nachgewiesen, außerdem in Trinkwasser.

Die Ergebnisse werden so kommentiert, dass nur 11,8 Prozent der Einzelergebnisse einen Wert oberhalb der Nachweisgrenze zeigen. Allerdings erreichen nicht alle Nachweisverfahren auch nur die Nachweisgrenze 1 Mikrogramm pro Kilogramm ($\mu\text{g}/\text{kg}$). Weiterhin ist das Ergebnis insofern zu relativieren, als es sich um eine Zusammenfassung sehr vieler unterschiedlicher Lebensmittel und sehr vieler untersuchter Substanzen handelt. Konzentriert man sich dagegen auf bestimmte Lebensmittelgruppen, sieht dies deutlich anders aus: So sind in Innereien von Wild bei etwa zwei Drittel aller Proben organische Fluorverbindungen

dungen (PFC) nachweisbar. Sieht man auf die Konzentrationen, wird die Situation eher dramatisch: Der Mittelwert für PFOS in Wildinnereien liegt bei 216 µg/kg, der Maximalwert erreicht 770 µg/kg. Bei 70 Kilogramm Körpergewicht würden weniger als 50 Gramm Leber ausreichen, um die tolerierbare Tagesmenge (TDI) zu überschreiten, wenn der oben genannte Mittelwert der Belastung zugrunde gelegt wird. Bei der am höchsten belasteten Leber wäre dies bereits bei 12 Gramm der Fall. Kritisch ist auch anzumerken, dass die Daten für bestimmte Lebensmittelgruppen überwiegend jeweils von nur einem Mitgliedsstaat der Europäischen Union (EU) erhoben wurden.

Um zu einer Abschätzung der menschlichen Exposition über Nahrung und Trinkwasser zu gelangen, wurden im Rahmen des Projektes PERFOOD Daten zur durchschnittlichen Aufnahme von bestimmten Lebensmitteln für die einzelnen Länder der EU erhoben, sowie die durchschnittliche Belastung dieser Lebensmittel festgestellt (de Voogt und Herzke 2012). Eine Auswertung für vier Länder (Belgien, Tschechische Republik, Italien, Niederlande) ergab, dass die Belastung etwa mit Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) in den einzelnen Ländern sehr unterschiedliche Schwerpunkte hat: Während in Norwegen und Italien der Verzehr von Fisch und Meeresfrüchten zu einem sehr großen Anteil für die Belastung der Menschen beiträgt, sind es in der Tschechischen Republik vor allem Früchte, in Belgien bei den Erwachsenen wiederum Fisch und Meeresfrüchte, bei Kindern Früchte. Insgesamt lagen die mittleren Belastungen bei Kindern in Belgien und Tschechien bei etwa 1 Nanogramm pro Kilogramm Körpergewicht pro Tag (ng/kg KG d).

Ebenfalls im Rahmen des Projektes PERFOOD ging das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) der Frage nach, welche Lebensmittel in beträchtlichem Umfang zu einer Belastung mit organischen Fluorverbindungen (PFC) beitragen. Schwerpunkte der Belastung wurden für Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) bei Fisch und Meeresfrüchten sowie in Früchten gefunden, PFOA war in einigen Gemüseproben auffällig, PFOS auch in Fleischprodukten. Dabei ergeben sich sehr unterschiedliche Bilder, je nachdem, ob eine systematische Probenahme erfolgt, oder ob „hot spots“ betrachtet werden. Bei „hot spot“-Proben lagen vor allem PFOS-Werte extrem hoch.

Das BfR zeichnet als Konsequenz daraus ein differenziertes Bild: Das Auftreten von hohen Belastungen auf Grund von „hot spots“ ist vor allem bei PFOS und in den Lebensmitteln Fisch, Eiern und Milch in Betracht zu ziehen. Grundsätzlich spielt unabhängig davon PFOS auch bei Fleisch eine sehr wichtige Rolle, PFOA bei Fisch, Obst, Blatt- und Wurzelgemüsen und Hülsenfrüchten, bei Fisch ist dies auch bei Perfluorundekansäure (PFUnA) und bei Fleisch bei Perfluorodekansäure (PFDA) der Fall. Interessant ist die über viele PFC hinweg hohe Relevanz von Früchten sowie das Vorkommen von PFHxA in Kartoffeln, Süßigkeiten und in Gemüse. Die Schlussfolgerung des BfR ist, dass bei einer durchschnittlichen Ernährung mit Kontaminationen, die der systematischen Probenahme entsprechen, keine Gesundheitsgefahren zu erwarten sind.

Offensichtlich gibt es regionale Belastungsschwerpunkte. Bei Verzehr von Fisch aus so genannten "hot spot"-Gebieten in Norwegen kann auch bei durchschnittlichen Verzehrsmengen der TDI-Wert überschritten werden. Bei Verzehr überdurchschnittlicher überdurchschnittlicher Mengen findet eine massive Überschreitung des TDI, in besonderem Maß bei Kindern statt. Neben Fischverzehr gibt es weitere „hot spots“ (Klenow 2012). Zum Beispiel wurden hohe Belastungen in belgischen Eiern nachgewiesen, die ebenfalls zu einer Überschreitung der tolerierbaren täglichen Aufnahmemenge führen können.

Es kann davon ausgegangen werden, dass die Belastung der Lebensmittel auch sekundär, das heißt durch Lebensmittelkontaktmaterialien erfolgt. Dies kann über phobierte (wasser- und fettabweisende) Papiere, zum Beispiel Buttereinpackpapier, über Kontakt mit antihafbeschichteten Behältnissen, über Stäube und Ausgasungen erfolgen. Ausgasungen etwa von Outdoorbekleidung in die Innenraumluft können unter bestimmten Bedingungen zu hohen Konzentrationen führen (Schlummer et al. 2011). Auch staub- oder gasförmige Lufteinträge aus Teppichen oder anderen Heimtextilien kann dazu beitragen. Flüchtige Stoffe wie Fluorotelomeralkohole (FTOH) können in der Luft oder im Lebensmittel oxidiert werden und als PFOA oder PFOS im Lebensmittel erscheinen.

Die Untersuchung des Übergangs von organischen Fluorverbindungen aus Buttereinpackpapier, Sandwichverpackungen Kar-

tons und aus „Muffincups“ in Lebensmittel oder in Testmedien (Müller et al. 2012) ergab relativ geringe Kontaminationen durch PFOA (einstellige Nanogramm pro Quadratdezimeter (ng/dm^2)). Gleichzeitig werden beträchtliche Mengen 8:2 FTOH abgegeben. In Butter wurde bei 5 Grad Celsius 683, bei 20 Grad Celsius 1.336 ng/dm^2 nachgewiesen. In einem Muffin, der auf 200 Grad Celsius erhitzt wurde, 3.594 ng/dm^2 . Vor allem der letztgenannte Wert macht im Vergleich zum Gehalt der Verpackung (636 ng/dm^2) deutlich, dass mehr FTOH freigesetzt wird, als in der Verpackung vorhanden ist. Das heißt, zumindest bei einer Temperatur oberhalb von 200 Grad Celsius kann FTOH aus Vorläufersubstanzen wie fluorierten Polymeren gebildet werden. Im Organismus erfolgt der Abbau von FTOH in PFOA.

6.6.2 Verbrauchernahe Artikel

Neben der oben beschriebenen Belastung über Nahrung und Trinkwasser ist auch die Aufnahme von Hausstaub relevant (s.o. und Vestergren 2012), aber auch die Belastung der Atemluft mit gasförmigen oder auch partikulären organischen Fluorverbindungen (PFC) kann eine Rolle spielen. Hinsichtlich der inhalativen Belastung (Atemluft) sei auf das Beispiel des Ski-Wachsens hingewiesen (Kapitel 6.1.5). Dort wurde gezeigt, dass ausgasende Fluortelomeralkohole (FTOH) im Körper zu Perfluoroktansäure (PFOA) umgewandelt werden können und zu sehr hohen Belastungen führen können.

Verbrauchernahe Anwendungen, die zu Innenraumkontaminationen mit FTOH führen können, sind Oberflächenbeschichtungen von Papier und Karton sowie die Textilausrüstung mit wasser-, fett- und schmutzabweisenden Substanzen. Beide basieren in zunehmendem Umfang auf organischen Fluorverbindungen, wie etwa Perfluoracrylate. Die Herstellung der fluorierten Polymere ist ein mehrstufiger Prozess, der Rückstände der technischen Ausgangsmaterialien, unerwünschter Begleitstoffe und Hilfsstoffe im Produkt mit sich bringt.

Als ungebundene Restbestandteile fluorierter Polymere sind in erster Linie Fluortelomeralkohole (FTOH) verschiedener Kettenlängen zu nennen, die in hohen Konzentrationen als ungebundene Restbestandteile in verschiedenen Materialien nachgewiesen wurden (Dinglasan-Panlilio und Mabury 2006). Freiset-

zung dieser bereits im Material enthaltenen, niedermolekularen Restbestandteile aus der Produktion ist auch bei Raumtemperatur zu erwarten. Bei höheren Temperaturen verstärkt sich dieser Prozess.

Fluortelomere werden jedoch zusätzlich vom Polymergerüst abgespalten, die fluorierten Seitenketten können sich vom Polymer lösen und freigesetzt werden (Swedish Chemicals Agency 2006). Auch dies findet bei Raumtemperatur statt, verstärkt natürlich bei erhöhter Temperatur.

Für die Innenraumluft relevante Quellen (Kapitel 5.5.1), soweit sie mit organischen Fluorverbindungen wasser- und schmutzabweisend ausgerüstet bzw. imprägniert sind:

- Outdoorkleidung und Schuhe,
- Teppiche und Bodenbeläge,
- Polstermöbel und Dekorationsstoffe,
- Tischdecken, sowie
- Fliesenpolituren oder Holzversiegelungen.

Für ein hypothetisches „typisches“ amerikanisches Haus wurde die Bedeutung der Quellen für organische Fluorverbindungen (PFC) ermittelt (Guo et al. 2009). Die wichtigsten Quellen waren schmutzabweisend ausgerüstete Teppiche, der Einsatz von gewerblichen Teppichpflegemitteln, mit weitem Abstand gefolgt von Fußbodenversiegelungen und Beschichtungen für Fliesen, Holz und Steinmaterialien, ausgerüstete Polstermöbel, Haushaltspflegemitteln für Teppiche (Schaumreiniger u.ä.).

7. Grenzwerte und gesetzliche Regelungen

7.1 Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)

Europäische Union

Laut Verordnung der Europäischen Union Nr. 757/2010 wurde der Gehalt an Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) in Stoffen, Zubereitungen und Erzeugnissen begrenzt.

Danach dürfen PFOS und seine Salze nicht als Stoff oder als Bestandteil von Zubereitungen in einer Konzentration von mehr als 10 Milligramm pro Kilogramm (mg/kg), entsprechend 0,001 Gewichts-Prozent in Verkehr gebracht oder verwendet werden. Erzeugnisse oder Teile davon dürfen nicht mehr als 0,1 Gewichts-Prozent PFOS enthalten. In Textilien oder anderen beschichteten Werkstoffen darf der Gehalt von 1 Mikrogramm pro Quadratmeter ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) nicht überschritten werden.

Als Ausnahmen von den Verboten werden u. a. genannt:

- Antirefleksbeschichtungen für fotolithographische Verfahren,
- bestimmte photographische Beschichtungen,
- Hydraulikflüssigkeiten für die Luft- und Raumfahrt,
- Sprühnebelunterdrückung für nicht-dekorative Hartverchromung, sowie
- Netzmittel für überwachte Galvanotechniksysteme.

Voraussetzung ist, dass die Emissionen durch vollständigen Einsatz des Standes der Technik begrenzt werden. Durch zusätzliche Maßnahmen soll schrittweise die Verwendung von PFOS eingestellt werden.

Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass der Einsatz von Produkten mit PFOS-Gehalten unterhalb des Grenzwertes von 0,001 Gewichtsprozent durchaus noch beträchtliche Boden- und Grundwasserverunreinigungen hervorrufen kann.

Die seit August 2013 vorliegende europaweite Umweltqualitätsnorm für Wasser (EU 2013) weist den sehr strengen Wert von 0,65 Nanogramm pro Liter (ng/l) für Binnengewässer auf. Der Wert wurde begründet über den Fischverzehr. Die Qualitätsnorm für PFOS in Fisch beträgt 9,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

International

Die Stockholmer Konvention ist die völkerrechtlich bindende Übereinkunft zu weltweiten Verbots- und Beschränkungsmaßnahmen für bestimmte langlebige organische Schadstoffe

(„persistent organic pollutants“, POPs). In 2009 wurde PFOS in den Anhang B (bezieht sich auf Herstellungs- und Einsatzbeschränkungen) der Konvention aufgenommen, wiederum mit den Ausnahmen, wie sie für die Regelungen der Europäischen Union dargestellt wurden.

7.2 Perfluoroktensäure (PFOA)

Im Jahr 2006 unterzeichneten acht große Fluororganik-Produzenten das „2010/2015 PFOA Stewardship Program“ der US-amerikanischen Umweltbehörde, in dem festgelegt wird, dass Emissionen und Produktgehalte von PFOA und Vorläufersubstanzen bis 2010 um 95 Prozent reduziert wird (relativ zum Jahr 2000), sowie ein Ausstieg aus der Produktion dieser Substanzen bis 2015 angestrebt wird. Unterzeichnet haben die Firmen Arkema, Asahi, BASF, Clariant, Daikin, 3M/Dyneon, DuPont, Solvay Solexis.

Die Europäische Kommission wird einen Vorschlag des Risikobewertungskomitees (RAC) der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) zu PFOA übernehmen. PFOA und sein Ammoniumsalz APFO wurde auf der Basis eines von Norwegen erstellten Dossiers wie folgt entsprechend CLP-Verordnung (EG 2008) klassifiziert:

Kann vermutlich Krebs erzeugen; kann das Kind im Mutterleib schädigen; kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen; schädigt die Leber bei längerer oder wiederholter Exposition; gesundheitsschädlich bei Einatmen; gesundheitsschädlich bei Verschlucken; verursacht schwere Augenschäden.

Die Einstufung und Kennzeichnung bestimmter gefährlicher Chemikalien müssen in der gesamten Europäischen Gemeinschaft „harmonisiert“ werden. Die Europäische Kommission beabsichtigt, diese Klassifizierung zu übernehmen.

Die norwegische Regierung hat in 2013 ein Verbot von PFOA in Verbraucherprodukten beschlossen. Danach dürfen ab Juni 2014 keine Produkte importiert, hergestellt oder exportiert werden, die PFOA enthalten. Für eine Übergangszeit gelten Ausnahmeregelungen. Seitens der Kommission werden allerdings spezifische Regelungen für einzelne Mitgliedsstaaten kritisch gesehen.

7.3 Trinkwasser, Lebensmittel und Textilien

Trinkwasservorsorge-, Leit- und Maßnahmenwerte in Deutschland

Die in Tabelle 16 dargestellten Werte sind den Bewertungs-

maßstäben des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen entnommen (LANUV 2012). Sie beruhen auf den Empfehlungen der Trinkwasserkommission und des Umweltbundesamtes.

Tabelle 16: Vorsorge-, Leit- und Maßnahmenwerte für Trinkwasser in Deutschland

Stoff	allgemeiner Vorsorgewert* (µg/l)	Gesundheitlicher Orientierungswert** (µg/l)	Trinkwasserleitwert*** (µg/l)
PFOS + PFOA	0,1	--	0,3
PFBA		--	7,0
PFBS		3,0	--
PFPA		3,0	
PFPS		1,0	
PFHxA		1,0	
PFHxS		0,3	
PFHpA		0,3	
PFHpS		0,3	

*: Zielvorgabe

**: gilt jeweils vorläufig, bis ein LW existiert

***: toxikologisch abgeleiteter Wert, der bei lebenslanger Nutzung keine Gesundheitsgefahren erwarten lässt.

**: Darf bei (auch kurzfristiger) Überschreitung nicht mehr als Trinkwasser genutzt werden

Weiter enthalten die Bewertungsmaßstäbe folgende Festlegungen:

- **Vorsorglicher Maßnahmenwert für Säuglinge und sensible Gruppen:** Trinkwasser mit mehr als 0,5 Mikrogramm pro Liter (µg/l) PFOA + PFOS (Summe) oder mehr als 1,0 µg/l (für die Summe aller organischen Fluorverbindungen) sollte nicht zur Zubereitung von Säuglingsnahrung verwendet werden; auch schwangere Frauen sollten dieses Wasser nicht regelmäßig trinken.
- **Maßnahmewert für Erwachsene:** Bei Überschreitung des Wertes 5 µg/l (Summe aller perfluorierten Tenside, auch bei kurzfristiger Überschreitung) soll das Wasser nicht mehr als Trinkwasser und für die Herstellung von Lebensmitteln verwendet werden.
- Klärschlamm darf in Nordrhein-Westfalen und Baden-Württemberg 100 Mikrogramm pro Kilogramm (µg/kg) PFOA + PFOS (Summe) nicht überschreiten. Auch Düngemittel dürfen höchstens 100 µg/kg beider Substanzen enthalten.

Lebensmittel

Die europäischen Rahmenvorschriften sagen aus, dass für Lebensmittelkontaktmaterialien sichergestellt sein muss, dass keine Stoffe in das Lebensmittel übergehen können, die die menschliche Gesundheit schädigen können.

Für Kunststoffmaterialien, die mit Lebensmitteln in Kontakt kommen, erlaubt die Verordnung der Europäischen Kommission Nr. 10/2011 den Einsatz von Perfluoroktansäure (PFOA) und einigen anderen organischen Fluorverbindungen (PFC) unter bestimmten Bedingungen. Für Lebensmittelkontaktmaterialien aus Papier, Karton und Pappe hat das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) Empfehlungen herausgegeben. Darin sind auch fluorierte Stoffe enthalten, die etwa bei der Beschichtung von Papier und Karton eingesetzt werden können (BfR 2012a). Außerdem gibt es Empfehlungen für Papier und Karton, wenn der Einsatz in Temperaturbereichen oberhalb von 90°C vorgesehen ist (BfR 2012b).

Spezifische, EU-weite und gesetzlich bindende Regelungen oder Grenzwerte für einzelne PFC oder für deren Gesamtmenge, die in Lebensmittel übergehen könnten, existieren über die genannten Regelungen hinaus nicht.

Textilien

Es gibt einige Verbote und Kennzeichnungspflichten, organische Fluorverbindungen sind hierbei aber bisher in keiner Weise konkret betroffen oder auch nur in den Gesetzen benannt, außer den generellen Einschränkungen zu PFOS in der RL 2006/122/EG. Für Textilien gibt es nur punktuell für einige potenziell gefährliche Substanzen Verbote und Kennzeichnungspflichten.

Zwar müssen alle in Deutschland in den Verkehr gebrachten Textilien Angaben über Art und Anteil der verwendeten textilen Rohstoffe gemäß Textilkennzeichnungsgesetz enthalten. Davon betroffen sind Textilerzeugnisse, wie Bezugstoffe für Möbel, Matratzen und sonstige Waren, die zumindest mit 80 Gewichtsprozent aus textilen Rohstoffen hergestellt sind. Angaben über die verwendeten Hilfsstoffe bzw. textile Ausrüstungen müssen aber nicht gemacht werden. Das führt dazu, dass auf einem Etikett zum Beispiel 100% Baumwolle steht, der eigentliche Anteil am Produkt aber nur 80% sein kann. Sehr selten lässt die Textilkennzeichnung erkennen, aus welchem Mittel textiler Ausrüstung sich der restliche Teil zusammensetzt.

Zur Orientierung des Käufers oder Klärung der Sachlage in Bezug auf perfluorierte Substanzen in Textilien trägt dieses Gesetz nichts bei.

Bedarfsgegenstände

Bedarfsgegenstände sind Gegenstände des täglichen Bedarfs wie zum Beispiel Töpfe, Gläser, Geschirr, d.h. Gegenstände, die mit Lebensmitteln in Kontakt kommen, sowie Zahnbürsten, Kleidung, Schuhe, Spielwaren, Haushaltschemikalien, auch Imprägniermittel sowie Verpackungen von Lebensmitteln und kosmetischen Produkten.

In der Bedarfsgegenständeverordnung werden verschiedene Anforderungen an die stoffliche Zusammensetzung von Be-

darfsgegenständen inklusive Verboten und Höchstmengen gestellt und Pflichten für Warnhinweise, Kennzeichnungen und Nachweise sowie Untersuchungsverfahren geregelt. Der Gesetzgeber fordert hierbei, Bedarfsgegenstände so herzustellen, dass von ihnen zu keiner Zeit gesundheitliche Gefahren für VerbraucherInnen ausgehen. Konkretere Aussagen und Grenzwerte zu den hauptsächlich in verbrauchernahen Produkten eingesetzten organischen Fluorverbindungen gibt es auch hier nicht.

7.4 REACH

REACH ist das 2007 in Kraft getretene europäische Chemikalienrecht. Es steht für die Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals). Ein Element von REACH ist die Benennung bestimmter Substanzen als „besonders besorgniserregend“ (SVHC, substances of very high concern). Auf Antrag eines Mitgliedstaates der Europäischen Union (EU) können vom Ausschuss der Mitgliedstaaten der Europäischen Chemikalienbehörde (ECHA) diese Substanzen auf die „Kandidatenliste“ zur Aufnahme als SVHC gesetzt werden. Auf der Kandidatenliste befinden sich zurzeit 144 chemische Stoffe. Diese Liste hat sich bereits als ein sehr wertvolles Werkzeug erwiesen. Für viele Hersteller und Importeure ist die Benennung eines chemischen Stoffes als SVHC der Anlass, nach Alternativen für diesen Stoff zu suchen und diesen Stoff durch sichere Alternativen zu ersetzen. Die Europäische Chemikalienbehörde kann in weiteren Schritten die Zulassungspflicht für alle Anwendungen dieser Substanz oder Beschränkungen ihres Einsatzes vorschlagen.

REACH: Besonders besorgniserregende Stoffe sind

- *karzinogene (Krebs hervorrufende), mutagene (das Erbgut schädigende) und reproduktionstoxische (die Fortpflanzung gefährdende) Stoffe, zusammengefasst als CMR (cancerogens, mutagens, reproductive toxins);*
- *langlebige (schwer abbaubare), bioakkumulierende (sich anreichernde) und toxische (giftige) Stoffe, zusammengefasst als PBT (persistent, bioaccumulative, toxic);*
- *sehr langlebige und stark bioakkumulierende Stoffe, als vPvB bezeichnet (very persistent, very bioaccumulative); sowie*
- *andere Stoffe von ähnlich hohem Besorgnisgrad, wie hormonell wirksame Substanzen (EDCs, endocrine disrupting chemicals)*

Auf Initiative Deutschlands sind seit 2012 vier langkettige Perfluorcarbonsäuren auf der Kandidatenliste:

- Perfluorundekansäure (PFUnA, 11 Kohlenstoffatome)
- Perfluordodekansäure (PFDoA, 12 Kohlenstoffatome)
- Perfluortridekansäure (PFTrA, 13 Kohlenstoffatome)
- Perfluortetradekansäure (PFTeA, 14 Kohlenstoffatome)

Im Juni 2013 wurden auch

- Perfluorooctansäure (PFOA) und das Ammoniumsalz APFO auf die Kandidatenliste aufgenommen.

Die Aufnahme der langkettigen Perfluorcarbonsäuren ist insofern konsequent, als sie ähnliche Eigenschaften wie PFOA, ein hohes Anreicherungspotential im Körper und eine hohe Verweilzeit im Organismus besitzen, und wie alle organischen Fluorverbindungen nicht biologisch abbaubar sind.

PFOA (sowie die langkettigen Perfluorcarbonsäuren der Kandidatenliste) könnten auf Anhang XIV REACH als zulassungspflichtige Stoffe gesetzt werden. Aus verschiedenen Gründen wäre dies nicht zielführend, so werden nur geringe Mengen der chemischen Substanz PFOA importiert, in Textilien und anderen Produkten wären sie unterhalb eines Gewichtanteils von 0,1% nicht zulassungspflichtig, außerdem würden Vorstufen oder Folgeprodukte nicht erfasst.

Im Sinne eines wirksamen Schutzes gegen Einträge in die Umwelt und für einen effektiven Schutz der menschlichen Gesundheit ist eine Beschränkung (restriction) von PFOA vorzuziehen. Die REACH-Verordnung sieht vor, dass die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung gefährlicher Stoffe und Erzeugnisse für bestimmte Anwendungsbereiche verboten werden kann. Dies ermöglicht das Verbot des Einsatzes in Produkten und deren Import, einschließlich der Vorläufersubstanzen und Reststoffe im Produkt.

Deutschland und Norwegen beabsichtigen ein Beschränkungsverfahren für PFOA, seine Salze und Vorläufersubstanzen zu initiieren (Vierke et al. 2012).

Für die VerbraucherInnen hat die erfolgte Aufnahme von PFOA und die langkettigen Perfluorcarbonsäuren auf die Kandidaten-

liste die Konsequenz, dass ein „Verbraucherinformationsrecht“ in Kraft tritt: Jeder Lieferant oder Händler ist verpflichtet, dem oder der Verbraucherin innerhalb von 45 Tagen kostenlos mitzuteilen, ob in diesem Artikel ein Stoff enthalten ist, der auf der Kandidatenliste steht und in einer Konzentration von mehr als 0,1 Gewichtsprozent vorliegt.

Mit dem Anfrage-Generator von BUND und Umweltbundesamt haben VerbraucherInnen die Möglichkeit, sich einfach und schnell direkt an die Hersteller und Händler zu wenden und nachzufragen, ob in ihren Produkten besonders besorgniserregende Stoffe enthalten sind. Mehr dazu unter www.bund.net/giftfrage.

Ob die Aufnahme in die Kandidatenliste zur Konsequenz hat, dass die VerbraucherInnen im besonders wichtigen Bereich der Outdoorbekleidung das durchsetzbare Recht erhält, über eingesetzte organische Fluorverbindungen informiert zu werden, ist allerdings aus folgenden Gründen fraglich: Es sind eben nicht jene vier Kandidatenstoffe, die im Produkt eingesetzt werden, sondern im Textil liegen fluorierte Polymere vor. Deren Seitenketten können jedoch aus Telomeren bestehen, die zu Perfluorcarbonsäuren abgebaut werden können. Die Fluorpolymere erfasst das Auskunftsrecht nicht, da diese nicht auf der Kandidatenliste stehen. Ob Vorläufersubstanzen wie Telomeralkohole (in Zukunft) erfasst werden, ist unklar. Hinzu kommt, dass Perfluorcarbonsäuren im Produkt kaum eine Konzentration von 0,1 Prozent Gewichtsanteilen überschreiten dürften. Sinnvoll wäre deshalb eine Ausweitung der Verfahren unter REACH auf Stoffgruppen. Vor allem bei chemischen Substanzgruppen mit sehr zahlreichen Einzelstoffen kann nur eine stoffgruppenumfassende Regulierung sinnvoll und wirksam sein.

7.5 Ökolabel

Es gibt eine Reihe von Ökolabeln, von denen das bekannteste und von den Herstellern am meisten genutzte „Öko Tex Standard 100“ ist. Die Schadstoffgrenzwerte nach Öko Tex 100 richten sich nach dem Verwendungszweck von Textilien und sind dafür in vier Produktklassen eingeteilt, die von Babykleidung bis Heimtextilien reichen. Die einzuhaltenden Grenzwerte beziehen sich auf eine Vielzahl von Stoffen.

Es werden gesetzlich reglementierte Substanzen, wie krebserregende Farbstoffe, Weichmacher, Pentachlorphenol (PCP), Formaldehyd und Schwermetalle begrenzt. Zusätzlich werden Prüfungen auf Pestizide, zinnorganische Verbindungen und allergene Farbstoffe durchgeführt. Die aktuell geltende Liste der Substanzen beinhaltet jedoch keine organischen Fluorverbindungen.

Auch andere Umweltzeichen, etwa das EU-Umweltlabel für Textilien, machen keine Aussagen über organische Fluorverbindungen (PFC). BlueSign schließt zwar einige der problematischsten PFC ausdrücklich aus („usage ban“) – darunter praktisch alle Perfluorcarbonsäuren und alle langkettigen Perfluoralkylsulfonsäuren – und gibt auch Grenzwerte für andere Monomere an, lässt jedoch die Textilausrüstung mit PFC-Polymeren grundsätzlich zu.

Einige anspruchsvolle Ökolabel beziehen sich auf reine und nicht chemisch modifizierte Naturfasern, andere nur auf Einsatzbereiche, in denen eine wasser- und schmutzabweisende Ausrüstung ohnehin nicht gewollt ist, insofern sind sie hier nicht einschlägig.

Leider bleibt den VerbraucherInnen nichts anderes übrig, als auf eindeutige Deklarationen des Herstellers zu achten, wie „fluorfrei“, „ohne PFC“ oder „PFC-free“. Bisher liegen nur wenige eindeutige Erklärungen zum generellen Verzicht auf PFC vor (z.B. H&M). Einige Hersteller von Outdoorbekleidung haben dagegen immerhin erklärt, bis zu einem bestimmten Datum, etwa 2020, ohne PFC produzieren zu lassen, da ansonsten die wasser- und schmutzabweisenden Eigenschaften nicht in gewünschter Qualität zugesichert werden könnten. Bis dahin können Artikel somit noch mit PFC ausgerüstet sein, soweit nicht ausdrücklich das Gegenteil erklärt wird.

8. Bewertung und Folgerungen

8.1 Nach der Chlor- nun die Fluorchemie?

Die ökologischen und gesundheitlichen Probleme chlorchemischer Anwendungen sind hinreichend bekannt. Langlebigkeit, globale Verteilung und Anreicherung in biologischen Geweben, Auftreten von chlororganischen Verbrennungsprodukten mit enormer Giftigkeit (chlorierte Dioxine und Furane), in großem Umfang belastete Abwässer mit Stoffspektren, die sich der Analytik und der Kontrolle oft lange entzogen haben, sollen hier nur kurz als Beispiele für viele Aspekte erwähnt werden. Es ist schwer nachvollziehbar, dass Umwelt und menschliche Gesundheit nun mit Ersatzstoffen aus der gleichen Stoffgruppe und sehr ähnlichen, möglicherweise noch verstärkten Problemen konfrontiert werden.

Das Ausmaß der Umweltbelastung mit organischen Fluorverbindungen ist allenfalls für Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) abschätzbar, wenn überhaupt. Andere Stoffe, insbesondere unbeabsichtigt entstehende Stoffe wie Verbrennungsprodukte und ihre Auswirkungen sind kaum bekannt, über Effekte und Verbleib in der Umwelt gibt es sehr große Kenntnislücken. Maßnahmen zum Schutz der Umwelt und der Gesundheit werden umso komplexer und teurer, je länger eine Verteilung dieser Stoffe in die Umwelt erfolgt ist. Eine Rückholbarkeit ist nicht gegeben, Akkumulationsprozesse werden sich nicht unterbinden lassen.

8.2 Die Fokussierung auf PFOS und PFOA reicht nicht aus

Dass die Belastung von Umwelt und Menschen durch Stoffe wie Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und Perfluoroktansäure (PFOA) reduziert werden muss, ist unbestritten. Die in manchen Lebensmitteln auftretenden Spitzenbelastungen sind extrem hoch, der Abstand zu Grenzwerten, deren Unterschreitung gesundheitliche Risiken ausschließt, ist zu klein, oder wird bereits unter ungünstigen Bedingungen (hot spots) überschritten. Erschreckend ist die ständig zunehmende globale Belastung mit PFOA und PFOS. Auch wenn PFOS nur noch für bestimmte Ausnahmen zulässig ist, findet ein weiterer Austrag in die Umwelt statt. Große Mengen von PFOS und PFOA bzw. ihre Vorläufersubstanzen sind in Produkten enthalten, die ihren Weg in Deponien und Abfallverbrennungsanlagen finden und dort zur Freisetzung von PFOS und PFOA führen werden. Bestehende Deponien sind ebenfalls als langjährige Quellen für diese Stoffe anzusehen.

Das Fokussieren auf das Verbot und die Eliminierung von PFOS sowie auf Maßnahmen, PFOA ebenfalls mit Verboten und Einschränkungen zu belegen, greift jedoch zu kurz. Viele weitere Verbindungen der Substanzklasse der organischen Fluorverbindungen weisen ähnliche Eigenschaften wie PFOA und PFOS auf, und werden in der Umwelt und / oder im menschlichen und tierischen Organismus zu PFOA bzw. PFOS abgebaut. Die Ausweitung auf alle Stoffe, die zu PFOA und PFOS sowie ähnlicher Stoffe abgebaut werden können, wäre daher eine Minimalforderung.

Die Einbeziehung von Vorläuferstoffen ist auch insofern entscheidend, als manche dieser Vorläufersubstanzen leichtflüchtig sind und entscheidend zum globalen Transport beitragen. Durch Oxidation oder durch den Teilabbau in Organismen entsteht PFOA, was sich wiederum in der Umwelt anreichert.

8.3 Kurzketzige PFC: Keine nachhaltige Alternative

Der wohl wichtigste direkte Einsatzbereich für Perfluoroktansäure (PFOA) ist seine Nutzung als Hilfsstoff bei der Herstellung von Fluorpolymeren. Hier werden Alternativen entwickelt, die jedoch häufig ebenfalls auf der Fluorchemie basieren. Auch die Herstellung von kurzketzigen Fluoralkoholen (FTOH) für die Herstellung von Phobierungsmitteln (machen Oberflächen wasser- und/oder fettabweisend), die nicht mit PFOA kontaminiert sind, wird angestrebt und scheint machbar zu sein.

Generell wirkt der Weg, den die Fluorindustrie bei der Entwicklung beschreiten will, vorgezeichnet: Sowohl niedermolekulare Stoffe wie Netzmittel und Tenside, als auch höhermolekulare Substanzen wie Polymere sollen aus kurzketzigen organischen Fluorverbindungen (PFC) bestehen. Dies ist entweder Fluorchemie auf der Basis von Molekülen mit sechs oder weniger fluorierten Kohlenstoffatomen, oder mit Substanzen wie Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) und Perfluorbutansäure (PFBA) auf der Basis von vier Kohlenstoffatomen.

Diese Stoffe werden zwar von vielen Organismen schneller ausgeschieden, besitzen deshalb auch geringere giftige Wirkungen, zeigen jedoch bei allen anderen Kriterien dieselben kaum löslichen Probleme für die Umwelt. Hinsichtlich der

menschlichen Gesundheit kann ebenfalls keine Entwarnung ausgesprochen werden. Aktuelle Untersuchungen haben zum Beispiel gezeigt, dass es überraschende Anreicherungen in Tieren (Schweinen) gibt, die möglicherweise auch eine Neubewertung der Giftigkeit gegenüber dem Menschen notwendig machen könnten. Die ausführlich in Kapitel 6.2 dargelegten Problembereiche bei den kurzkettigen „Ersatzstoffen“ sollen hier noch einmal schlagwortartig wiedergegeben werden.

- Die kurzkettigen „Ersatzstoffe“ sind, genauso wenig wie länger-kettige Substanzen, vollständig abbaubar (mineralisierbar).
- Ihre höhere Mobilität lässt einen höheren Eintrag in Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser befürchten.
- Ihre höhere Wasserlöslichkeit bedingt, dass sie sich auch durch Aktivkohle nicht hinreichend aus dem Abwasser von Kläranlagen eliminieren lassen.
- Sie sind besser pflanzenverfügbar, sie werden in pflanzlichen Lebensmitteln häufig nachgewiesen; reichern sich vor allem in den Blättern von Salat und Gemüse an.
- Sie sind bereits in Wasser, Boden, Luft, Tieren, Blut und Muttermilch nachweisbar.
- Informationen zur Toxikologie sind sehr lückenhaft. Ihre Eigenschaften müssen jedoch nicht vorteilhaft sein, so sind sie besser plazentagängig und somit auch für das Ungeborene von größerer Bedeutung.
- In Verbrennungsanlagen sind ähnliche hochgiftige Verbrennungsprodukte zu erwarten wie bei den länger-kettigen Molekülen.

8.4 Nanomaterialien?

Nanomaterialien sind aus zwei Gründen ein Thema:

- Wasser- und schmutzabweisende Oberflächen lassen sich auch durch Nanomaterialien und Nanostrukturen erzeugen.
- In zunehmendem Umfang werden organische Fluorverbindungen (PFC) in Form kleinster dispergierter Partikel, zum Teil auch in Pulverform angeboten. Es ist technisch offenbar nicht allzu schwierig, Teflon® mikro- oder nanoskalig herzustellen. In vielen Anwendungsbereichen ist es erklärtes Ziel der Hersteller, einen Ersatz der als problematisch erkannten organischen Fluorverbindungen mit acht Kohlenstoffatomen durch Polymere voranzutreiben, wobei die Polymerpartikel ihre Wirkung bei sehr kleinen Partikelgrößen optimal entfalten, etwa als Schmierstoff. Auch in Oberflächenbehandlungsmitteln, Beschichtungen, Polituren und ähnlichen Produkten kommen dispergierte Teflon-, Perfluoracryl- oder ähnliche Partikel in Nanogröße zum Einsatz.

Generell sind die Auswirkungen der Exposition des menschlichen Organismus mit Nanopartikeln nicht hinreichend untersucht. Es liegen Untersuchungsergebnisse vor, die für bestimmte Nanomaterialien nachweisen, dass sie völlig andere Eigenschaften im Organismus besitzen, dass sie biologische Barrieren (Membranen, Plazenta, Blut-Hirnschranke) leicht überwinden können und, im Fall etwa der Kohlenstoffnanoröhrchen, bei Aufnahme über die Atmung möglicherweise auch Krebs auslösen können (siehe Publikationen des BUND zu Nanomaterialien). Eine generelle Kennzeichnung für nanomaterialhaltige Produkte gibt es nicht, lediglich für einige Produktbereiche (zum Beispiel Kosmetika und Biozide) gibt es Regelungen. Nanomaterialien können somit nicht als risikolose Alternative zu Ausrüstungen mit organischen Fluorverbindungen etwa im Bereich Outdoorkleidung angesehen werden.

Der Einsatz von Nanotechnologie bei organischen Fluorverbindungen (PFC) muss darüber hinaus besonders kritisch gesehen werden. In den Nanopartikeln sind auch Rückstände von Perfluoroktansäure (PFOA) und ähnlichen Stoffen enthalten. Die mit PFC verbundenen Risiken potenzieren sich, wenn Partikel mit diesen Stoffen zum Beispiel eingeatmet werden und sich auf Grund der besseren Bioverfügbarkeit der Nanoform im Organismus verteilen.

Es sind Imprägniersprays mit partikulären fluorierten Verbindungen auf dem Markt. Leider gibt es fast keine Informationen, wie die Größenverteilung dieser Partikel ist. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass es sich zum Teil um nanoskalige (< 300 nm) Partikel handelt, oder um ein Gemisch von Größen, das auch nanoskalige Partikel enthält. Dass Teflon-Stäube oder -Sprays eine besondere Giftigkeit entfalten, wenn die Tröpfchen bzw. Partikel erhitzt werden (Kap. 6.3) dürfte jedoch den wenigsten VerbraucherInnen bekannt sein.

8.5 Alternativen in der Textilbranche

Textilien, insbesondere Outdoortextilien stellen für VerbraucherInnen einen der wichtigeren Anwendungsbereiche für Fluorchemikalien dar. Das Ziel einer Textilausrüstung ist die „Phobierung“. Wenn das Gewebe abweisend gegen Wasser gemacht wird, spricht man von Hydrophobierung, ölabweisende Gewebe sind oleophob. Mit einer Phobierung ist auch eine abweisende Eigenschaft gegenüber wasserlöslichem oder fettlöslichem Schmutz verbunden. Fluorierte Polymere, die zur Textilausrüstung eingesetzt werden, besitzen beide Eigenschaften, sie sind hydrophob und oleophob.

Alternativen zu den mit Fluorverbindungen ausgerüsteten Textilien sind auf dem Markt. In einer Masterarbeit (Schöttmer, 2012) wurden die Gebrauchseigenschaften fluorfreier Produkte mit Textilien verglichen, die mittels fluorhaltiger Chemikalien ausgerüstet waren. Sowohl Fluorchemie auf der Basis von acht Kohlenstoffatomen (FC8) als auch Anwendungen auf der Basis von sechs Kohlenstoffatomen (FC6) wurden einbezogen. Die berücksichtigten Produkte sind die Lamine Sympatex FC8, Sympatex FC6, Sympatex® Bionic und die Ausrüstungen mit RUCO-GUARD AFC® - FC8; RUCO-GUARD AFC® - FC6; RUCOSTAR EEE - FC8 + Dendrimere und RUCOSTAR EEE6 - FC6 + Dendrimere, RUCO DRY ECO® Bionic (Polyurethan), Purtex (Polyurethan), ecorepel (Paraffine) und Globetrotter RWPF500 (silikonisiert und mit Wachs ausgerüstet).

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass eine ölabweisende Eigenschaft bei allen fluorhaltigen Mitteln gegeben ist. Die beste Wirkung zeigt Sympatex FC8, die FC6-Produkte sind im Vergleich zu FC8 unterlegen. Von den fluorfreien Produkten besitzt nur Globetrotter RWPF500 eine ölabweisende Wirkung.

Die ölabweisende Eigenschaft nimmt bei allen Produkten nach mehrfachem Waschen ab.

Alle ausgerüsteten Materialien besaßen im Originalzustand eine sehr gute Wasserabweisung. Zwischen den fluorhaltigen Produkten und den fluorfreien Produkten waren keine Unterschiede messbar. Die Abbildung 6 zeigt den Vergleich im Originalzustand sowie nach drei und nach zehn Wäschen. Die mit Purtex ausgerüstete Probe schneidet von den fluorfreien Alternativen am besten ab. Das Wasser perlt zwar nicht von der Oberfläche ab, aber das Gewebe wird dennoch nicht benetzt und lässt kein Wasser durch. Bei Globetrotter RWPF500 sind nach den Wäschen einige wachsfreie Stellen zu sehen, dort ist eine starke Benetzung feststellbar. Bei dem Scheuertest schneidet das fluorfreie Sympatex Bionic am besten ab. Bei der Wasserdichtigkeit (Wassersäule) liegen die Lamine vorn, wobei es keinen Unterschied zwischen Sympatex Bionic und den beiden Laminaten mit Fluorausrüstung (Sympatex FC8 und FC6) gab. Auch bei der Winddichtigkeit sind die Lamine, unabhängig vom Material, überlegen; sie gelten als winddicht Klasse 2.

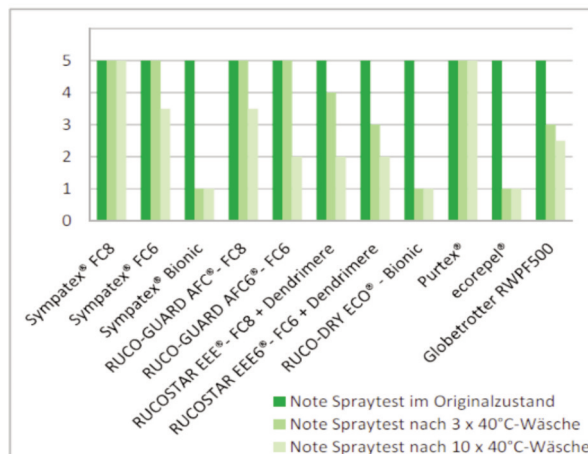


Abbildung 6: Vergleich der Wasserabweisung mittels Spraytest bei fluorhaltigen („FC“) und fluorfreien Textilien, im Original, nach drei und zehn Wäschen (Schöttmer 2012).

Die Untersuchungen lassen sich so zusammenfassen: Kein Material ist hinsichtlich aller Eigenschaften universell einsetzbar. Bei der ölabweisenden Eigenschaft sind fluoridierte Materialien überlegen, nur das silikonisierte und gewachste Material von Globetrotter zeigt eine, allerdings kaum beständige Ölabweisung. Innerhalb der fluorhaltigen Materialien sind die F8-Produkte im Vergleich zu den F6-Produkten leistungsstärker. Bei allen anderen geprüften Eigenschaften konnte keine Überlegenheit der fluoridierten Produkte gezeigt werden.

In den Untersuchungen wurde auch deutlich, dass „viele für Outdoorbekleidung wichtige Anforderungen wie Luftdurchlässigkeit, Wasserdichtigkeit oder Atmungsaktivität nicht durch die Ausrüstung beeinflusst werden.“ Sie hängen vielmehr von der Beschaffenheit der textilen Trägermaterialien, wie etwa der Webart und der Webdichte ab. Je dichter das Material gewebt ist, desto weniger Wasser und Luft wird durchgelassen. Absolut wasser- und winddicht sind neben beschichteten Flächen nur Lamine mit einer Membran.

8.6 Verbraucherempfehlungen

- Fluorchemie ist mit ökologischen und mit gesundheitlichen Risiken verbunden. Die VerbraucherInnen sollten deshalb nach Möglichkeit auf Fluorchemie verzichten. Zwar haben die heute von der Industrie in euphorischer Weise angebotenen „ökologischen“ Ersatzstoffe auf der Basis von vier oder sechs Kohlenstoffatomen in der Regel wahrscheinlich weniger gravierende unmittelbare Auswirkungen auf die Umwelt, sie sollten jedoch nicht als umweltfreundliche Lösung angesehen werden. Es existieren zahlreiche Hinweise auf ein umweltschädigendes Potential auch dieser „Ersatzstoffe“, für eine abschließende Bewertung ist die Datenlage jedoch noch nicht hinreichend.
- Es gibt für praktisch alle Anwendungen von organischen Fluorverbindungen im Verbraucherbereich Alternativen. Es kann nicht erwartet werden, dass die fluorfreien Alternativen immer die gleiche Leistungsfähigkeit zeigen wie die fluorhaltigen Entsprechungen. Eine in allen Punkten gleiche Leistungsfähigkeit ist jedoch auch nicht unbedingt erforderlich.

- Die VerbraucherInnen sind somit aufgefordert, sich zu fragen, ob bestimmte Eigenschaften wirklich gebraucht werden. Muss etwa eine Regenjacke unbedingt auch ölabweisend sein? Es wäre viel gewonnen, wenn die VerbraucherInnen auf Kauf und Anwendung umweltschädigender Produkte zumindest dann verzichten, wenn sie die maximale Performance nicht unbedingt benötigen.
- Grundsätzlich abgeraten wird vom Einsatz fluorhaltiger Sprays, Imprägniermittel oder anderer sprayförmigen Anwendungen, da die Aerosole eingeatmet werden können. Im Innenraum verteilen sich die Tröpfchen und belasten andere Gegenstände, außen geraten sie in die Umwelt. Untersuchungen an Mäusen mit einem Perfluorsilan-haltigen Spray zur Oberflächenbeschichtung („Nanofilm Spray Product“) bewirkte akute und schwere Lungenschäden (Nørgaard et al. 2010).
- Kritisch wird auch die Anwendung von organischen Fluorverbindungen (PFC) in Papieren und Kartons oder anderer Verpackung mit fettabweisender Beschichtung vor allem bei erhöhten Temperaturen gesehen, da beträchtliche Mengen fluorierter Verbindungen in die Raumluft und möglicherweise in Lebensmittel gelangen können, die mit der Verpackung Kontakt haben.
- Großflächige Anwendungen von Fluorverbindungen können insofern problematisch sein, als sie über ausgasende Chemikalien oder über Stäube die Innenraumluft belasten. Beispiele für großräumige Quellen sind schmutzabweisend ausgestattete Teppiche, PFC-haltige Wandfarben, aber auch Outdoorbekleidung und Bodenbeschichtungen. Farben, Lacke, Oberflächenbeschichtungen und Polituren enthalten häufig Fluorverbindungen. Leider wird darauf in den meisten Fällen nicht hingewiesen. Manche Hersteller, u.a. auch Farbenhersteller, weisen jedoch ausdrücklich auf den Verzicht von PFC hin.

9. Forderungen des BUND

- Der BUND sieht eine hohe Priorität für einen konsequenten Ausstieg aus dem als besonders problematischen Stoff Perfluoroktansäure (PFOA). PFOA wird nach wie vor in großen Mengen in die Umweltmedien abgegeben, es ist in fast allen fluorhaltigen Produkten nachweisbar. Wichtig ist jedoch eine Einbeziehung von Vorläufersubstanzen, d.h. Stoffen, die sich in der Umwelt oder im Organismus in PFOA umsetzen.
- Bei einer Regulierung über REACH sind Beschränkungen (Grenzwerte) dieser Stoffe für den verbrauchernahen Bereich nach Ansicht des BUND zwingend notwendig.
- Für alle Produkte, die organische Fluorverbindungen (PFC) enthalten, ist eine Kennzeichnungspflicht erforderlich. Die VerbraucherInnen, ebenso wie der Handel und möglicherweise auch die verarbeitende Industrie und das Gewerbe sind bisher nicht in der Lage, zu erkennen, ob Beschichtungen, Farbe, Lacke etc. diese Stoffe enthalten. Auch auf Datensicherheitsblättern und technischen Merkblättern finden sich die Informationen in der Regel nicht. Es gibt bisher keine Verpflichtung, die Hilfsstoffe zu deklarieren. Wenn PFC als Hilfsstoffe eingesetzt werden, geschieht dies oft in sehr niedrigen Anteilen. Auch hierfür müssten Kennzeichnungspflichten bestehen. Imprägniersprays müssen (auch bei kleinvolumigen Behältnissen) deutliche Warnhinweise angegeben werden.
- Verbot von Sprays mit nanoskaligen organischen Fluorverbindungen (PFC): Sprays und andere Anwendungen auf der Basis von nanoskaligen Fluor-Partikeln werden als besonders problematisch hinsichtlich gesundheitlicher Risiken gesehen und sollten im Verbraucherbereich nicht zulässig sein.
- Für Kartonagen und Papiere sollen Beschichtungen auf Basis Organischer Fluorverbindungen (PFC) nicht verwendet werden: Die Verwendung von Papierschlämmen in der Landwirtschaft hat bereits in einigen Fällen zu massiven PFC-Kontaminationen von Böden und Grundwasser geführt.
- Zahlreiche langkettige PFC können sowohl in der Umwelt als auch im Organismus zu den Perfluorcarbonsäuren oder zu den Perfluorsulfonsäuren abgebaut werden und sind als Vorläufersubstanzen anzusehen und ebenfalls zu regulieren. Dazu sind Datensätze zu ihren ökologischen und toxikologischen Eigenschaften erforderlich. Dies betrifft auch Fluorolomeralkohole (FTOH).
- Kurzkettige „Ersatzstoffe“ sind keine umweltverträgliche Alternative. Auf Grund der vielen Hinweise auf umwelt- und gesundheitsschädigendes Potential auch der kurzkettigen fluorierten chemischen Stoffe ist zu fordern, letztere nicht als umweltfreundliche Alternative anzuerkennen, sondern mittelfristig die gesamte Stoffgruppe der organischen Fluorverbindungen zu reglementieren.
- Der BUND unterstützt grundsätzlich die Forderungen des "Madrid Statements" zu Per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS). Hierin wird der wissenschaftliche Kenntnisstand zu Persistenz und Gefährdungspotential von Per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFASs) dokumentiert und notwendige Schritte zur Vermeidung zukünftiger Risiken formuliert. (Madrid Statement 2015)

10. Quellen/Literatur

Ahrens L, Plassmann M, Xie Z, Ebinghaus R (2009). Determination of polyfluoroalkyl compounds in water and suspended particulate matter in the River Elbe and North Sea, Germany. In: *Frontiers of Environmental Science and Engineering in China* (2009). Higher Education Press and Springer DOI: 10.1007/s11783-009-0021-8

Ahrens L, Felizeter S, Sturm R, Xie Z, Ebinghaus R (2009). Polyfluorinated compounds in waste water treatment plant effluents and surface waters along the River Elbe, Germany. *Mar. Pollut. Bull.* (2009), doi:10.1016/j.marpolbul.2009.04.028

Ahrens L, Shoeib M, Harner T, Lee SC, Guo R, Reiner EJ (2011). Wastewater Treatment Plant and Landfills as Sources of Polyfluoroalkyl Compounds to the Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45 (19), pp 8098–8105. DOI: 10.1021/es1036173

Albrecht WN, Bryant CJ (1987). Polymer-fume fever associated with smoking and use of a mold-release spray containing polytetrafluoroethylene. *J Occup Med* 29(10):817–819

Amazon (2013). WMF 0568244171 Servierpfanne Ø 24 cm TopTec. http://www.amazon.de/WMF-0568244171-Servierpfanne-24-TopTec/dp/B000FQTFFA/ref=sr_1_1?s=kitchen&ie=UTF8&qid=1362665112&sr=1-1 (letzter Zugriff: 20.09.2013)

Auclair F, Baudot P, Beiler D, Limasset JC (1983). Accidents bénins et mortel dus aux 'traitements' du polytétrafluoroéthylène en milieu industriel: observations cliniques et mesures physico-chimiques des atmosphères polluées. *Toxicol Eur Res* 1 :43–48

Austin ME, Kasturi BS, Barber M, Kannan K, MohanKumar PS, MohanKumar SMJ (2003). Neuroendocrine Effects of Perfluorooctane Sulfonate in Rats. *Environ Health Perspect* 111:1485–1489 (2003). doi:10.1289/ehp.6128

AWWR (2012). Wasserwerke Westfalen investieren 20 Millionen Euro in vorsorgliche Sicherheitsbarrieren. [http://www.awwr.de/news_detail.html?&Hash=d190769d2c&tx_ttnews\[backPid\]=66&tx_ttnews\[tt_news\]=26](http://www.awwr.de/news_detail.html?&Hash=d190769d2c&tx_ttnews[backPid]=66&tx_ttnews[tt_news]=26) (letzter Zugriff: 25.06.2014)

Bantz I, Hähnle J, Schroers S und Valentin I (2013). Schaden durch Feuerlöschschaum. *TerraTech* 4/2013, 12–16.

BAuA (2012). Annex XV dossier. Proposal for identification of a substance as a CMR CAT 1A or 1B, PBT, vPvB or a substance of an equivalent level of concern. Substance Name(s): Henicosafuoroundecanoic acid. European Chemicals Agency.

Bayerisches Landesamt für Umwelt (2006). Sonderuntersuchung von 20 bayerischen Oberflächengewässern auf perfluorierte Tenside. Zitiert nach UBA 2009

Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (2010). Untersuchung von Lebensmitteln tierischen Ursprungs auf PFT – Untersuchungsergebnisse 2007–2010, Stand 31. Juli 2010. www.lgl.bayern.de/lebensmittel/chemie/kontaminanten/pft/ue_2010_pft_lebensmittel_tierisch.htm; (letzter Zugriff: 5.02.2013)

Bayrisches Landesamt für Umwelt (2013). PFOA-Problematik im Raum Gendorf. www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/pfoa_gendorf/index.htm (letzter Zugriff: 23.09.2013)

Bayerisches Landesamt für Umwelt (2013a). PFC- Belastung in Oberflächengewässer und Trinkwassertalsperren. www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/pfc_belastung_oberflaechengewasser_talsperren/index.htm (letzter Zugriff: 23.09.2013)

Bayerisches Landesamt für Umwelt (2014). PFOA-Problematik im Raum Gendorf. Bayerisches Landesamt für Umwelt. http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/pfoa_gendorf/index.htm (letzter Zugriff 26.06.2014)

Begley TH, Hsu W, Noonan G, Diachenko G (2008). Migration of fluorochemical paper additives from food-contact paper into foods and food simulants. *Food Addit Contam A* 25(3): 384–390 (zitiert nach Trier et al. 2011)

Bergmann S (2009). Gesamtüberblick über die PFC- Untersuchungen in NRW. Fachgespräch des MUNLV und UBA zu Polyfluorierten organischen Verbindungen (PFC) am 19. Juni in der Landesvertretung Nordrhein- Westfalen in

Berlin. www.umweltbundesamt.de/wasser-und-gewaesserschutz/publikationen/fgpfc/gesamtueberblick_ueber_pfc-untersuchungen_in_nrw-bergmann.pdf

Bernauer U (2010). Critical Appraisal on DNEL Derivation on PFOA. Presented at: Workshop on PFOA and ist ammonium salt, Brussels, May 2010. http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/reach/docs/events/pfoa-bernauer_en.pdf (letzter Zugriff: 23.09.2013)

Bernauer U (2011). DNEL-Ableitung aus Humandaten DNEL/DMEL/Biomonitoring-Informationsveranstaltung der BAuA, www.reach-clp-helpdesk.de/de/Veranstaltungen/pdf/2011/110922/110922-03-Bernauer.pdf (letzter Zugriff: 23.09.2013)

BGA (1967). Bericht des Bundesgesundheitsamtes Berlin-Dahlem, C III-2706-1845/67, 25.9.1967 an den Bundesminister für Gesundheitswesen, Zit. n. Ehrsham, 1969

BfR (2005). www.bfr.bund.de/de/fragen_und_antworten_zu_koch_und_bratgeschirr_mit_antihafbeschichtung-7012.html (letzter Zugriff: 23.09.2013)

BfR (2012). Einführung in die Problematik der Bekleidungstextilien. Aktualisierte Stellungnahme Nr. 041/2012 des BfR vom 6. Juli 2012. www.bfr.bund.de/cm/343/einfuehrung-in-die-problematik-der-bekleidungstextilien.pdf (letzter Zugriff: 23.09.2013)

BfR (2012a). Empfehlung XXXVI. Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt. Stand vom 01.01.2012 bfr.zadi.de/kse/faces/resources/pdf/360.pdf (letzter Zugriff: 23.09.2013)

BfR (2012b). Empfehlung XXXVI/2. Papiere, Kartons und Pappen für Backzwecke. <http://bfr.zadi.de/kse/fa-cs/resources/pdf/362.pdf> (letzter Zugriff: 23.09.2013)

Bonefeld-Jorgensen EC, Long M, Bossi R, Ayotte P, Asmund G, Krüger T, Ghisari M, Mulvad G, Kern P, Nzulumiki P, Dewailly E (2011). Perfluorinated compounds are related to breast cancer risk in Greenlandic Inuit: A case control study. *Environmental Health* 2011, 10:88 doi:10.1186/1476-069X-10-88

Boulanger B, Vargo JD, Schnoor JL, Horn-buckle KC (2005). Evaluation of perfluorooctane surfactants in a wastewater treatment system and in a commercial surface protection product. *Environ Sci Technol* 2005; 39: 5524–30

Brubaker RE (1977). Pulmonary problems associated with the use of polytetrafluoroethylene. *J Occup Med* 19(10):693–695

Butt CM, Muir DC, Stirling I, Kwan M, Mabury SA (2007). Rapid response of Arctic ringed seals to changes in perfluoroalkyl production. *Environ Sci Technol* 41: 42–49

Cassone C (2012). Effects of Perfluoroalkyl Acids on In Ovo Toxicity and Gene Expression in the Domestic Chicken (*Gallus gallus domesticus*). Thesis submitted to the Faculty of Graduate and Postdoctoral Studies for the M.Sc. degree in Chemical and Environmental Toxicology. Department of Biology, Faculty of Science, University Ottawa.

Cavagna G, Finelli M, Vigliani EC (1961). Studio sperimentale sulla patogenesi della febbre da inalazione di fumi di Teflon (politetrafluoroetilene) *Med Lavoro* 52(4):251–261

CEH (2002). Marketing Research Report 2002; Menlo Park, CA; zitiert nach Prevedouros et al. 2006.

Chang SC, Das K, Ehresman DJ, Ellefson ME, Gorman GS, Hart JA, Noker PE, Tan YM, Lieder PH, Lau C, Olsen GW, Butenhoff JL (2008). Comparative pharmacokinetics of perfluorobutylate in rats, mice, monkeys, and humans and relevance to human exposure via drinking water. *Toxicol Sci.* 2008 Jul;104(1):40–53. doi: 10.1093/toxsci/kfn057.

Chang SC, Noker PE, Gorman GS, Gibson SJ, Hart JA, Ehresman DJ, Butenhoff JL (2012). Comparative pharmacokinetics of perfluorooctanesulfonate (PFOS) in rats, mice, and monkeys. *Reprod Toxicol.* 2012 Jul;33(4):428–40. doi: 10.1016/j.reprotox.2011.07.002.

Collonil (2013). NANOPRO. High-tech material protection in a spray can. www.collonil-nanotech.de/en/nanopro.html, (letzter Zugriff: 31.01.2013)

Conder JM, Hoke RA, de Wolf W, Russell MH, Buck RC (2008). Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds. *Environ Sci Technol* 42(4):995–1003

- D'eon JC, Mabury SA (2007). Production of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) from the biotransformation of poly-fluoroalkyl phosphate surfactants (PAPS): exploring routes of human contamination. *Environ Sci Technol* 41(13):4799–4805; zitiert nach Trier et al. 2011.
- de Voogt P, Herzke D (2012). PERFOOD Perfluorinated Organics in Our Diet. Presented at 4th International Workshop Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances – PFASs. November 7–9, 2012, Idstein, Germany. <http://pft.hs-fresenius.de>
- Dietz R, Bossi R, Rig  t FF, Sonne C, Born EW (2008). Increasing Perfluoroalkyl Contaminants in East Greenland Polar Bears (*Ursus maritimus*): A New Toxic Threat to the Arctic Bears. *Environ Sci Technol* 42(7): 2701–2707
- Dinglasan–Panlilio MJ, Mabury SA (2006). Significant residual fluorinated alcohols present in various fluorinated materials. *Environ Sci Technol* 40(5):1447–53.
- Dreyer A, Weinberg I, Temme C, Ebinghaus R (2009). Polyfluorinated compounds in the atmosphere of the Atlantic and Southern Oceans: evidence for a global distribution. *Environ Sci Technol* 43(17):6507–14.
- Dreyer A und Jahnke A (2009). Polyfluorinated compounds – a new class of global pollutants in the coastal environment. http://www.coastalwiki.org/wiki/Polyfluorinated_compounds_-_a_new_class_of_global_pollutants_in_the_coastal_environment (Letzter Zugriff: 23.09.2013).
- DuPont (2012). Over 60 different Capstone® repellents and surfactants for a wide range of applications. www2.dupont.com/Capstone/en_US/products/index.html; (Letzter Zugriff: 26.01.2013)
- DuPont (2012a). DuPont™ Capstone® Fluoropolymer FS-81 technical information. www2.dupont.com/Capstone/en_US/assets/downloads/Capstone_FS-81_tech_data_sheet_K23803_17may2010.pdf; (Letzter Zugriff: 29.01.2013)
- DuPont (2013). Teflon Cookware Coatings. www2.dupont.com/Teflon/en_US/products/cookware_coatings/index.html (Letzter Zugriff 23.09.2013)
- DuPont (2013a). The History of Teflon® <http://www.mindfully.org/Plastic/Teflon/Teflon-HistoryDuPont.htm> (Letzter Zugriff 23.09.2013)
- DuPont (2013b). Simple Tips to Keep Your Feathered Friends Safe. www2.dupont.com/Teflon/en_US/products/safe-ty/safety_for_birds.html (Letzter Zugriff 23.09.2013)
- DuPont (2013c). Teflon® Myths and Facts. http://www2.dupont.com/Teflon/en_US/products/nonstick_cookware_myths.html (Letzter Zugriff 23.09.2013)
- ECHA (2011). Background document to the Opinion proposing harmonised classification and labelling at Community level of Perfluorooctanoic acid (PFOA). Adopted 2 December 2011.
- ECHA (2013). Member State Committee Support Document for Identification of Pentadecafluorooctanoic Acid (PFOA) as a substance of Very High Concern because of its CMR and PBT Properties. echa.europa.eu/documents/10162/1b26b219-6783-4981-9acf-154d620937b4 (Letzter Zugriff 23.09.2013)
- EFSA (2008). Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain. doi:10.2903/j.efsa.2008.653
- EFSA (2011a). Results of the monitoring of perfluoroalkylated substances in food in the period 2000 – 2009. *EFSA Journal* 2011; 9(2): 2016
- Ehrsham H (1969). Tödlich verlaufende Intoxikationen bei kleinen Ziervögeln nach akzidentieller Überhitzung von Pfannen mit Polytetrafluoräthylen-Beschichtung. *Schweiz Arch Tierheilk* 111:181–186
- EU (2013). Richtlinie 2013/39/EU vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG (Umweltqualitätsnorm-Richtlinie). Amtsblatt der Europäischen Union.
- Falk S, Brunn H, Schröter-Kermani C, Failing K, Georgii S, Tarricone K, Stahl T (2012). Temporal and spatial trends of perfluoroalkyl substances in liver of roe deer (*Capreolus capreolus*). <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2012.07.022>
- Fath A (2009). Fachgespräch des MUNLV und UBA zu Polyfluorierten organischen Verbindungen (PFC)– F&E Vorhaben der Firma Hansgrohe AG zur Reduzierung der PFC-Emissionen (BUT 015, 01/08 – 12/08) 19. 06. 2009. www.umweltbundesamt.de
- Fibertec (2013). <http://www.fibertec-waterproofing.de/wash-in-waterproof.html> (Letzter Zugriff 23.09.2013)
- Fletcher T (2012). Which diseases are probably linked to PFOA contaminated drinking water? Presented at 4th International Workshop Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances – PFASs. November 7–9, 2012, Idstein, Germany. <http://pft.hs-fresenius.de>
- Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME) (2008). Abschlussbericht zum Vorhaben „Untersuchungen zum Übergang aus PFT-belasteten Böden in Pflanzen“. Schmallenberg, Feb. 2008.
- Fricke M, Lahl U (2005). Risikobewertung von Perfluortensiden als Beitrag zur aktuellen Diskussion zum REACH-Dossier der EU-Kommission. *Z Umweltchem   kotox* 17(1):36–49
- Fromme H, Schlummer M, Ungewiss J, Roscher E (2006). Umweltmedizinische Bedeutung perfluorierter Kohlenwasserstoffe (PFC). Bayrisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit. 16:79S
- Gerst M, Ferling H, Römer C, Schwaiger J (2008). PFT-Wirkungen auf die aquatische Umwelt. In: Persistente Fluorverbindungen – eine Gefahr für Mensch und Umwelt? Bayrisches Landesamt für Umwelt (Hrsg.), Oldenbourg Industrieverlag München.
- Gnass K und Watermann B (2008). Risiko perfluorierter Chemikalien in verbrauchernahen Produkten – Stellen nanotechnologische Produkte eine ungefährliche Alternative dar? Im Auftrag des BUND, unveröffentlicht.
- Grandjean P, Budtz-J  rgensen E (2013). Immunotoxicity of perfluorinated alkylates: calculation of benchmark doses based on serum concentrations in children. *Environmental Health* 2013, 12:35
- Greaves AK, Letcher RJ, Sonne C, Dietz R. (2013). Brain region distribution and patterns of bioaccumulative perfluoroalkyl carboxylates and sulfonates in East Greenland polar bears (*Ursus maritimus*). *Environmental Toxicology and Chemistry* Volume 32, Issue 3, pages 713–722, March 2013, DOI: 10.1002/etc.2107
- Greenpeace (2006). Slipping Away – Presence of perfluorinated chemicals in eels from 11 European countries. Greenpeace Report 2006, 48p
- Greenpeace (2012). Chemie f  r jedes Wetter. www.greenpeace.de
- Guo Z, Liu X, Krebs KA, Roache NF (2009). Perfluorocarboxylic Acid Content in 116 Articles of Commerce EPA/600/R-09/033
- G  tzkow KB, Haug LS, Thomsen C, Sabaredzovic A, Becher G, Brunborg G (2012). Placental transfer of perfluorinated compounds is selective—a Norwegian Mother and Child sub-cohort study. *Int J Hyg Environ Health*. 2012 Feb; 215(2):216–9. doi: 10.1016/j.ijheh.2011.08.011. Epub 2011 Sep 19.
- Hanssen L, Dudarev A, Odland J  1, Sandanger TM (2011). Perfluorinated alkyl substances in whole blood and plasma; an assessment in maternal and umbilical cord samples from two communities in Russia and Uzbekistan. Presented at 3rd International Workshop on Anthropogenic Perfluorinated Compounds, 15–17 Juni 2011, Amsterdam, Niederlande. www.perfood.eu
- Harris DK (1951). Polymer fume fever. *Lancet* 261:1008
- H  lzer J, Midasch O, Rauchfuss K, Kraft M, Reupert R, Angerer J, Klee-schulte P, Marschall N, Wilhelm M (2008). Biomonitoring of perfluorinated compounds in children and adults exposed to perfluorooctanoate-contaminated drinking water. *Environ Health Perspect* 116 (5): 651–657
- Hoke RA, Bouchelle LD, Ferrell BD, Buck RC (2012). Comparative acute freshwater hazard assessment and preliminary PNEC development for eight fluorinated acids. *Chemosphere*. 87(7):725–33. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.12.066.
- Huber S, Moe MK, Schmidbauer N, Hansen GH, Herzke D (2009). Emissions from Incineration of Fluoropolymer Materials. A Literature Survey. Norwegian Institute for Air Research, OR 12/2009. www.nilu.no/Publikasjoner/ta-bid/62/cti/PublicationDetails/mid/764/publicationid/24739/ language/en-GB/Default.aspx (Letzter Zugriff 23.09.2013)

Hygiene Institut des Ruhrgebietes (2007). Perfluorierte Verbindungen im Trinkwasser von Ruhrwasserwerken. www.hyg.de

Interpolymer (2013). <http://www.interpolymer.com/contentmgr/showdetails.php?id/215> (Letzter Zugriff 23.09.2013)

Ishibashi H, Iwata H, Kim EY, Tao L, Kannan K, Amano M, Miyazaki N, Tanabe S, Batoev VB, Petrov EA (2008). Contamination and Effects of Perfluorochemicals in Baikal Seal (*Pusa sibirica*). 1. Residue Level, Tissue Distribution, and Temporal Trend Environ Sci Technol 42: 2295–301

Ishibashi H, Yamauchi R, Matsuoka M, Kim JW, Hirano M, Yamaguchi A, Tominaga N, Arizono K (2008a). Fluorotelomer alcohols induce hepatic vitellogenin through activation of the estrogen receptor in male medaka (*Oryzias latipes*). Chemosphere 71(10):1853–9. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.01.065.

Jensen AA & Poulsen PB (2008). Survey and environmental/health assessment of fluorinated substances in impregnated consumer products and impregnating agents. Danish EPA, Survey of Chemical Substances in Consumer Products, No. 99 2008

Joensen UN, Bossi R, Leffers H, Astrup AA, Skakkebaek NE and Jørgensen N (2009). Do perfluoroalkyl compounds impair human semen quality? Environmental Health Perspectives, 117(6): 923–927.

Johnston CF, Finkelstein JN, Gelein R, Baggs R, Oberdörster G (1996). Characterization of the early pulmonary response associated with PTFE fume exposure. Toxicol Appl Pharmacol 140(1):154–163

Jurling H, Schlummer M, Biegel Engler A, Muller J (2011). Per- and polyfluorinated compounds in consumer products. Posterpräsentation, 3rd International Workshop on Anthropogenic Perfluorinated Compounds, 15–17. Juni 2011, Amsterdam, Niederlande. www.perfood.eu/

Klenow S (2012). Regional differences in dietary exposure to PFOS and PFOA in Europe. Presented at 4th International Workshop Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances – PFASs. November 7–9, 2012, Idstein, Germany. <http://pft.hs-fresenius.de>

Knobeloch L, Imm P, Anderson H (2012). Perfluoroalkyl chemicals in vacuum cleaner dust from 39 Wisconsin homes. Chemosphere 88(7):779–83. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.082.

Kowalczyk J (2012). Presented at 4th International Workshop Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances – PFASs. November 7–9, 2012, Idstein, Germany. <http://pft.hs-fresenius.de>

LaBonde J (1996). Toxic disorders. In: Roskopf W, Woerpel R (eds.) Diseases of Cage and Aviary Birds Williams and Wilkins, Baltimore, S. 520

LANUV (2012). Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen. Bewertungsmaßstäbe für PFT-Konzentrationen in NRW. <http://www.lanuv.nrw.de/pft/pft-bewertung.htm> (Letzter Zugriff 23.02.2013)

Lee KP, Zapp JA, Sarver JW (1976). Ultrastructural alterations of rat lung exposed to pyrolysis products of polytetrafluoroethylene (PTFE, Teflon). Lab Invest 35(2):152–160

Lee KP, Seidel WC (1991). Pulmonary response to perfluoropolymer fume and particles generated under various exposure conditions. Fundam Appl Toxicol 17(2):254–269

Lewis CE, Kerby GR (1965). An epidemic of polymer-fume fever. JAMA 191(5):103–106

Lithofin (2012). <http://www.fleckstop.de/store-search-result.php?keywords=lithofin+w> (Letzter Zugriff 23.09.2013)

Loos R, Locoro G, Huber T, Wollgast J, Christoph EH, de JA, Manfred GB, Hanke G, Umlauf G, Zaldivar JM (2008). Analysis of perfluorooctanoate (PFOA) and other perfluorinated compounds (PFCs) in the River Po watershed in N-Italy. Chemosphere 71: 306–13

Madrid Statement (2015). Blum A, Balan SA, Scheringer M, Trier X, Goldenman G, Cousins IT, Diamond M, Fletcher T, Higgins C, Lindeman AE, Peaslee G, de Voogt P, Wang Z, Weber R. 2015. The Madrid statement on poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs). Environ Health Perspect 123:A107–A111; <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.1509934>

Martin JW, Mabury SA, O'Brien PJ (2005). Metabolic products and pathways of fluorotelomer alcohols in isolated rat hepatocytes. Chem Biol Interact 155:165–180; zitiert nach Trier et al. 2011.

Midasch O, Schettgen T, Angerer J. (2006). Pilot study on the perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate exposure of the German general population. Int J Hyg Environ Health 209(6):489–496.

Monitor (2012). Outdoorjacken und Imprägniersprays: Gefahr für Umwelt und Gesundheit. www.wdr.de/tv/monitor/sendungen/2012/0301/outdoorjacken.php5 (Letzter Zugriff 23.02.2013)

Moody CA, Hebert GN, Strauss SH, Field JA (2003). Occurrence and persistence of perfluorooctane-sulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a free-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA. J Environ Monit 5: 341–45

Möller A, Ahrens L, Sturm R, Westerveld J, van der Wielen F, Ebinghaus R, de Voogt P (2010). Distribution and sources of polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the River Rhine watershed. Environ Pollut 158:3243–3250.

Müller J (2011). PFC-Transfer in Pflanzen – Beitrag zum EU-Projekt PER-FOOD. In: Forschungsarbeiten Fraunhofer IME, 2011, 66–67

Müller K, Fengler R, Still M, Schlummer M, Gruber L, Wolz G, Fiedler D (2012). Poster presentation at the 5th international Symposium on Food Packaging, 14–16 November 2012, Berlin. www.ivv.fraunhofer.de/no_html/gf3_43.pdf (Letzter Zugriff: 2.02.2013)

Nilsson H, Kärrman A, Rotander A, van Bavel B, Lindström G, Westberg H (2013). Biotransformation of fluorotelomer compound to perfluorocarboxylates in humans, Environment International, 51, Pages 8–12, <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2012.09.001>

Nørgaard AW, Larsen ST, Hammer M, Poulsen SS, Jensen KA, Nielsen GD, Wolkoff P (2010). Lung damage in mice after inhalation of nanofilm spray products: The role of perfluorination and free hydroxyl groups. Toxicol Sci. 116(1):216–24. doi: 10.1093/toxsci/kfq094

Norin, P., & Schulze, H. (2006). Fluorinated pollutants in all-weather clothing. Göteborg: Friends of the Earth Norway.

Nothnagel (2013). www.noethnagel-marine.de/index.php?cat=c224_Textil-Impraegnierung---Grangers.html (Letzter Zugriff: 2.02.2013)

Oberdörster G, Gelein RM, Ferin J, Weiss B (1995). Association of particulate air pollution and acute mortality: involvement of ultrafine particles? Inhal Toxicol 7(1):111–124

OECD (2002). Environment Directorate. Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and its Salts. www.oecd.org/dataoecd/23/18/2382880.pdf (Letzter Zugriff: 2.02.2013)

OECD (2006). Results of the 2006 Survey on Production and Use of PFOS, PFAS, PFOA, PFCA, their Related Substances and Products/Mixture Containing These Substances. OECD Environment, Health and Safety Publications Series on Risk Management No. 22.

OECD (2007). Lists of PFOS, PFAS, PFOA, PFCA, related compounds and chemicals that may degrade to PFCA (as revised in 2007). OECD Environment, Health and Safety Publications Series on Risk Management No. 21

OECD (2013). OECD Portal on Perfluorinated Chemicals. <http://www.oecd.org/ehs/pfc/informationonshort-chainpfcas-and-otheralternatives.htm>; (Letzter Zugriff: 12.01.2013)

Ökotest (2012). Heft Mai 2012, Schlafsäcke. Wir gehen an die Decke. <http://emedienoekotest.de/cgi/in-dex.cgi?artnr=99929;bernr=23> (Letzter Zugriff: 2.02.2013).

Olsen GW, Chang SC, Noker PE, Gorman GS, Ehresman DJ, Lieder PH, Butenhoff JL (2009). A comparison of the pharmacokinetics of perfluorobutanesulfonate (PFBS) in rats, monkeys, and humans. Toxicology. 2009 Feb 4;256(1–2): 65–74. doi: 10.1016/j.tox.2008.11.008.

Olsen GW, Lange CC, Ellefson ME, Mair DC, Church TR, Goldberg CL, Herron RM, Medhizadehkashi Z, Nobilotti JB, Rios JA, Reagan WK, Zobel LR (2012). Temporal trends of perfluoroalkyl concentrations in American Red Cross adult blood donors, 2000–2010. Environ Sci Technol. 2012 Jun

5;46(11):6330-8. doi: 10.1021/es300604p.

Otterlei ET, Kjerschow E, Borgnes D (2011). Emissions from Fluoropolymers from Municipal Waste Incineration. Norwegian Climate and Pollution Agency Doc. ID: 29673-RT-0001-E06.

Palstek (2008). Auf Tuchfühlung – Special Funktionsbekleidung, Technisches Magazin für Segler, Nr.3-08, S.72-93

patent.de (2004). Verwendung von Polyfluoropolyethern. <http://www.patent-de>

PERFORCE (2006). Perfluorinated Organic Compounds in the European Environment, scientific report. <http://perforce.org>

Pfaff C (2006). Perfluorverbindungen in Lebensmittelbedarfsgegenständen. www.bfr.bund.de/cm/343/perfluorverbindungen_in_lebensmittelbedarfsgegenstaenden.pdf (Letzter Zugriff: 23.09.2013)

Powley CR, Michalczyk MJ, Kaiser MA, Buxton LW Determination of perfluorooctanoic acid (PFOA) extractable from the surface of commercial cookware under simulated cooking conditions by LC/MS/MS. *Analyst* 2005; 130: 1299–1302.

Prevedouros K, Cousins IT, Buck RC, Korzeniowski SH (2006). Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environ Sci Technol* 40(1): 32–44

PRYMOS (2013). Prymos Brandschutz. <http://prymos.de/de/produkte/technik.php> (Letzter Zugriff: 23.09.2013)

Remmers (2013).

[www.remmers.de/Produktprogramm.3769+M5fdcc33d074.0.html?&tx_remprouductswithtypo3_pi2\[id\]=26275bot](http://www.remmers.de/Produktprogramm.3769+M5fdcc33d074.0.html?&tx_remprouductswithtypo3_pi2[id]=26275bot) (Letzter Zugriff: 23.09.2013)

Rudolf Chemie (2012), Rudolf (2013). <http://www.rudolf.de/>

Rüdel H, Müller J, Jüriling H, Bartel-Steinbach M, Koschorreck J (2011). Survey of patterns, levels, and trends of perfluorinated compounds in aquatic organisms and bird eggs from representative German ecosystems. *Environ Sci Pollut Res* 18 (2011), 9, 1457–1470; doi:10.1007/s11356-011-0501-9

Ruhr-Universität Bochum, Abteilung für Hygiene, Sozial- und Umweltmedizin (2008). Konzentration perfluorierter Verbindungen (PFT) im Blutplasma von Anglern am Möhnesee. www.lanuv.nrw.de/gesundheit/pdf/angler_pdf.pdf (Letzter Zugriff: 23.09.2013)

Salamander (2013). <http://www.salamander.de/index.php?id=342&cat=0> (Letzter Zugriff: 23.09.2013)

Sauerland U (2009). PFC in Abfällen und im Klärschlamm. Fachgespräch am 19. Juni 2009; Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz NRW. www.umweltbundesamt.de/

Sengl M (2008). Bayerisches Umweltmessprogramm. In: Persistente Fluorverbindungen – eine Gefahr für Mensch und Umwelt? Bayrisches Landesamt für Umwelt (Hrsg.), Oldenbourg Industrieverlag München.

Scheidel (2010). www.scheidel.com/

Schlummer M, Kizlauskas M, Gruber L, Fiedler D, Müller J, Biegel Engler A (2011). Detection of FTOHs in indoor air of work places. Posterpräsentation, 3rd International Workshop on Anthropogenic Perfluorinated Compound, 15–17. Juni 2011, Amsterdam, Niederlande. www.perfood.eu/

Schlummer M, Gruber L, Fiedler D, Kizlauskas M, Müller (2013). Detection of fluorotelomer alcohols in indoor environments and their relevance for human exposure. *J. Environ Int.* 2013 Jul;57-58:42–9. doi: 10.1016/j.envint.2013.03.010. Epub 2013 May 5.

Schöttmer M (2012). Untersuchung von Alternativen zur Fluorcarbonausrüstung bei Textilien im Rahmen der Greenpeace Detox-Kampagne. Masterarbeit, www.greenpeace.de/fileadmin/gpd/user_upload/themen/chemie/Masterarbeit_Marijke_Schoettmer_reduziert.pdf (Letzter Zugriff: 23.09.2013)

Schröder (2012). Textile Applications of Fluorinated Polymers. Presented at 4th International Workshop Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances – PFASs. November 7–9, 2012, Idstein, Germany. <http://pft.hs-fresenius.de>

Schröder-Kermani C, Müller J, Jüriling H, Conrad A, Schulte C (2012). Retrospective monitoring of perfluorocarboxylates and perfluorosulfonates in human plasma archived by the German Environmental Specimen Bank. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheh.2012.08.004>

specialchem4coatings (2013). Lumiflon LF-200. www.specialchem4coatings.com/product-directory/fluoropolymer_13_12971/index.aspx?did=1 (Letzter Zugriff: 23.09.2013)

Skutlarek D, Exner M, Farber H (2006). Perfluorinated surfactants in surface and drinking waters. *Environ Sci Pollut Res Int*; 13: 299–307

So MK, Yamashita N, Taniyasu S, Jiang Q, Giesy JP, Chen K, Lam PKS (2006). Health risks in infants associated with exposure to perfluorinated compounds in human breast milk from Zhoushan, China. *Environ Sci Technol.* 40:2924–2929.

Stahl T, Heyn J, Georgii S (2008). Systematische Untersuchungen zum Übergang perfluorierter Tenside (PFT) Boden/Pflanze. In: Persistente Fluorverbindungen – eine Gefahr für Mensch und Umwelt? Bayrisches Landesamt für Umwelt (Hrsg.), Oldenbourg Industrieverlag München.

Statusbericht Reine Ruhr (2014). Programm Reine Ruhr zur Strategie einer nachhaltigen Verbesserung der Gewässer- und Trinkwasserqualität in Nordrhein-Westfalen. Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. http://www.umwelt.nrw.de/extern/epaper/2014/programm_reine_ruhr/ (Letzter Zugriff: 25.06.2014)

Stock NL, Furdul VI, Muir DC, Mabury SA (2007). Perfluoroalkyl contaminants in the Canadian Arctic: evidence of atmospheric transport and local contamination. *Environ Sci Technol* 2007; 41:3529–36

Sympatex (2013). <http://www.sympatex.com/de/laminate/273/ausruestungen> (Letzter Zugriff: 23.09.2013)

Swedish Chemicals Agency (2006). Perfluorinated substances and their uses in Sweden, KEMI Report 7/06 ISSN: 0284-1185, Stockholm.

Theobald N, Hühnerfuss M, Caliebe C (2006). Entwicklung und Validierung einer Methode zur Bestimmung von polyfluorierten organischen Substanzen im Meerwasser, Sedimenten und Biota. Untersuchungen zum Vorkommen dieser Schadstoffe in der Nord- und Ostsee. Umweltbundesamt 2006; FKZ 202 22 213

Theobald N, Gerwinski W, Caliebe C, Haarich M (2007). FuE-Vorhaben Entwicklung und Validierung einer Methode zur Bestimmung von polyfluorierten organischen Substanzen in Meerwasser, Sedimenten und Biota. UBA-FB 001049

Theobald N, Schäfer S, Baaß AC (2011). Perfluorierte Verbindungen in archivierten Fischproben der Umweltprobenbank des Bundes. Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie. www.umweltprobenbank.de/de/documents/publications/16904

Trier X, Jackson DH, Mabury S, Weiner B, Christensen JH, Granby K (2010). Discovery of emerging fluorinated surfactants in Danish, Swedish and Canadian paper and boards for food contact by LC-MS and 19F NMR. Vortrag in Idstein 18/6 2010. Germany. <http://pft.hs-fresenius.de>

Trier X, Granby K, Christensen JH (2011). Polyfluorinated surfactants in paper and board coatings for food packaging. *Environ. Sci. Pollut. Res.* DOI:10.1007/s11356-010-0439-3

Trinkwasserkommission (2007). Aktuelle gesundheitliche und gewässerhygienische Bewertung perfluorierter Verbindungen (PFC). Stellungnahme der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit vom 07.08.07

Umweltamt Düsseldorf (2010). Informationsblatt zu PFT und zur Schadenssituation in Gerresheim. Stand Februar 2010. www.duesseldorf.de/umweltamt/download/altlast/pft_informationsblatt.pdf (Letzter Zugriff: 23.09.2013)

Umweltbundesamt (2004). Untersuchung archivierter Proben der Umweltprobenbank des Bundes auf perfluorierte organische Verbindungen. Zitiert nach Fricke und Lahl 2005.

Umweltbundesamt (2009). Referenzwerte für Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) im Blutplasma. Stellungnahme der Kommission Human-Biomonitoring des Umweltbundesamtes. Bundesgesundheitsbl 52:878–875; DOI 10.1007/s00103-009-0899-0

Umweltbundesamt (2009a). Perfluorierte Verbindungen: Einträge vermeiden – Umwelt schützen. www.umweltbundesamt.de/publikationen/fpdpf-l/3812.pdf (Letzter Zugriff: 23.02.2013)

- Umweltbundesamt (2011). Risikominderungsstrategien und regulatorische Optionen am Beispiel PFC-haltige Feuerlöschmittel. http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/fachtagungen/doc/20_feuerloeschmittel.pdf (letzter Zugriff 27.06.2014).
- Umweltbundesamt (2013). Fluorhaltige Schaumlöschmittel umweltschonend einsetzen. http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/fluorhaltige_schaumloeschmittel_version_21.6.2013a.pdf (letzter Zugriff 27.06.2014).
- Umweltministerium Baden-Württemberg (2008). Zwischenbericht Perfluorierte Tenside (PFT) in Baden-Württemberg. Ergebnisse und Perspektiven.
- US-EPA (2012). Emerging Contaminants – Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA) Additional information fact sheet, EPA 505-F-11-002
- US-EPA (2012a). Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Fluorinated Telomers. Risk assessment. www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/pfoarisk.html (Letzter Zugriff: 23.09.2013)
- US-EPA (2013). New Chemical Review of Alternatives for PFOA and Related Chemicals. www.epa.gov/opptintr/pfoa/pubs/altnewchems.html (Letzter Zugriff 25.05.2013)
- van de Vijver, K.I., P.T. Hoff, K. Das, W. van Dongen, E.L. Esmans, U. Siebert, J.M. Bouquegneau, R. Blust & W.M. de Coen (2004). Baseline study of perfluorochemicals in harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) from Northern Europe. *Mar. Pollut. Bull.*, 48: 992-997.
- van Driezum I, Frömel T, Periša M, Gremmel C, Knepper TP (2012). Environmental exposure to PFASs from air and water emissions of DWR jackets. Presented at 4th International Workshop Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances – PFASs. November 7-9, 2012, Idstein, Germany. <http://pft.hs-fresenius.de>
- Vestergren R (2012). Human Exposure to Perfluoroalkyl Acids. Presented at 4th International Workshop Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances – PFASs. November 7-9, 2012, Idstein, Germany. <http://pft.hs-fresenius.de>
- Vierke L, Staude C, Biegel-Engler A, Drost W, Schulte C (2012). Perfluorooctanoic acid (PFOA) – main concerns and regulatory developments in Europe from an environmental point of view. *Environmental Sciences Europe* 2012, 24:16 doi:10.1186/2190-4715-24-16
- Völkel W, Genzel-Boroviczény O, Demmelmaier H, Gebauer C, Koletzko B, Twardella D, Raab U, Fromme H. (2008). Perfluorooctane sulphonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in human breast milk: results of a pilot study. *Int J Hyg Environ Health*. 2008 Jul;211(3-4):440-6.
- Vongphachan V, Cassone CG, Wu D, Chiu S, Crump D, Kennedy SW (2011). Effects of Perfluoroalkyl Compounds on mRNA Expression Levels of Thyroid Hormone-Responsive Genes in Primary Cultures of Avian Neuronal Cells. *Toxicological Sciences* 120(2), 392–402. doi:10.1093/toxsci/kfq395
- Warheit DB, Seidel WC, Carakostas MC, Hartsky MA (1990). Attenuation of perfluoropolymer fume pulmonary toxicity: effect of filters, combustion method, and aerosol age. *Exp Mol Pathol* 52(3):309-329
- Waritz RS (1975). An industrial approach to evaluation of pyrolysis and combustion hazards. *Environ Health Perspect* 11:197-202
- Waschbär (2013). Haftfrei braten. www.waschbaer.de/Haftfrei-braten--762d.html (Letzter Zugriff: 23.09.2013)
- Weinberg I, Dreyer A, Ebinghaus R (2011a). Landfills as sources of polyfluorinated compounds, polybrominated diphenyl ethers and musk fragrances to ambient air. *Atmos Environ* 45:935–941.
- Weinberg I, Dreyer A, Ebinghaus R (2011b). Waste water treatment plants as sources of polyfluorinated compounds, polybrominated diphenyl ethers and musk fragrances to ambient air. *Environ Pollut* 159:125–132.
- Whitford (2013). Housewares Coating Guide. <http://www.whitfordww.com/housewares.cfm> (Letzter Zugriff: 23.09.2013)
- Williams N, Atkinson GW, Patchefsky S (1974). Polymer-fume fever: Not so benign. *J Occup Med* 16(8):519-522
- W. L. Gore & Associates (2013). Anwendungen von expandiertem PTFE und anderen Fluorpolymer-Kunststoffen, www.gore.com/en_xx/
- xc-elitesports (2013). <http://www.xc-elitesports.com/index.html> (Letzter Zugriff: 23.09.2013)
- Yamashita N, Kannan K, Taniyasu S, Horii Y, Okazawa T, Petrick G, Gamo T (2004). Analysis of per-fluorinated acids at parts-per-quadrillion levels in seawater using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Environ Sci Technol* 2004; 38: 5522–28
- Yue R (2008). Additional information on production and use of PFOS (30 April 2008). http://chm.pops.int/Portals/0/Repository/addinfo_2008/UNEP-POPS-POPRC-SUB-F08-PFOS-ADIN-CHI.English.pdf. (Letzter Zugriff: 23.09.2013)
- Zimmermann B, Völkel W, Mosch C (2011). Rückstände perfluorierter Tenside in Lebensmitteln tierischer Herkunft – Situation in Bayern. Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit. www.lfu.bayern.de/analytik_stof-fe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/fachtagungen/doc/12_pft_tier.pdf (Letzter Zugriff: 23.09.2013)
- 3M (2013). http://solutions.3mdeutschland.de/wps/portal/3M/de_DE/EU-Scotchgard/Home/Solutions/Pre-treatedSurfaces/ (Letzter Zugriff: 23.09.2013)

11. Abkürzungen

Chemische Stoffe

fett: Carbonsäuren und deren Salze

kursiv: Sulfonate und deren Derivate

APFO	Ammoniumperfluoroctanoat
<i>FOSA</i>	<i>Perfluoroctylsulfonamid</i>
<i>FOSAAcOH</i>	<i>Perfluoroctylsulfonamidoacetat</i>
<i>FOSE</i>	<i>Perfluoroctylsulfonamidoethanol</i>
FTOH x:y	Fluortelomeralkohole; x: Zahl der fluorierten C-Atome, y: Zahl der nicht fluorierten C-Atome
HFP	Hexafluorpropylen
<i>NEtFOSA</i>	<i>N-Ethylperfluoroctylsulfonamid</i>
<i>NEtFOSAAcOH</i>	<i>2-(N-Ethylperfluoroctylsulfonamido)acetat</i>
<i>NEtFOSE</i>	<i>N-Ethylperfluoroctylsulfonamidoethanol</i>
OFCB	Oktafluorcyklobutan
<i>PFAS</i>	<i>Perfluorierte Alkylsulfonate</i>
<i>PFC</i>	<i>Perfluorierte Chemikalien (Perfluorinated Compound)</i>
PFCA	Perfluorierte Carbonsäuren
PFDA	Perfluordekansäure
PFDoA	Perfluordodekansäure
PFHxA	Perfluorhexansäure
PFIB	Perfluorisobutan
PFNA	Perfluorononsäure
PFOA	Perfluoroctansäure
<i>PFOS</i>	<i>Perfluoroctylsulfonsäure</i>
<i>PFOSA</i>	<i>Perfluoroctansulfonsäureamid</i>
PFT	Perfluortenside
PFTrA	Perfluortridekansäure
PFUnA	Perfluorundekansäure
PTFE	Polytetrafluorethylen (<i>Teflon</i> ®)
PVDF	Polyvinylidenfluorid
TFE	Tetrafluorethylen

Sonstige Abkürzungen

BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
PNEC	berechnete No-Effect-Konzentration (Predicted No-Effect-Concentration)

DNEL

CMR-Stoffe

PBT-Stoffe

POP

ECHA

EFSA

TDI

US EPA

REACH

UBA

Einheiten

mg	Milligramm (tausendstel Gramm)
µg	Mikrogramm (millionstel Gramm)
ng	Nanogramm (milliardstel Gramm)
mg/l	Milligramm pro Liter (tausendstel Gramm pro Liter)
µg/l	Mikrogramm pro Liter (millionstel Gramm pro Liter)
ng/l	Nanogramm pro Liter (milliardstel Gramm pro Liter)

mg/kg KG

abgeleitete Expositionshöhe, unterhalb deren der Stoff zu keiner Beeinträchtigung der menschlichen Gesundheit führt (Derived No-Effect-Level),
krebserregende, mutagene oder reproduktionstoxische Stoffe (carcinogen, mutagen or repro toxic); reproduktionstoxisch: fruchtbarkeits-schädigend oder den Embryo im Mutterleib schädigend
langlebige, bioakkumulierbare und toxische Chemikalien
(Persistant Organic Pollutant)
Langlebige organische Schadstoffe
Europäische Chemikalienbehörde (European Chemicals Agency)
Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit
Tolerierbare tägliche Aufnahmemenge (Tolerable Daily Intake)
Umweltbehörde der USA
Europäisches Chemikalienrecht (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals; Registrierung, Bewertung und Zulassung von Chemikalien)
Umweltbundesamt

Dosis (Aufnahmemenge) einer chemischen Substanz in Milligramm pro Kilogramm Körpergewicht



Broschüre „Achtung Plastik!
Chemikalien in Plastik
gefährden Umwelt und
Gesundheit“



Broschüre „Löst Nanotechnolo-
gie unsere Umweltprobleme?“



www.bund.net/toxfox

Hier können Sie die Broschüren herunterladen oder
bestellen: www.bund.net/publikationsdatenbank

Zu Folgen und Risiken der mobilen Kommunikationstechnologien: www.bund.net/emf

Wir würden gerne noch mehr für Sie tun

Studien, Ratgeber, Lobbyarbeit und Aktionen haben ihren Preis. Der BUND ist die einzige Organisation in Deutschland, die sich intensiv dem Thema Chemikalien widmet. Unterstützen Sie unsere Arbeit dauerhaft – damit wir noch mehr für sie tun können.

Werden Sie noch heute BUNDmitglied – www.bund.net/mitgliedwerden

Unterstützen Sie uns mit einer Spende!

BUND e.V.
Kennwort: Gegen Gift
Spendenkonto: 232
Sparkasse Köln/Bonn
BLZ 370 501 98



Bleiben Sie mit dem BUND-Newsletter Chemie auf dem Laufenden. Er liefert Ihnen Verbraucherschutz und Chemie-Neuigkeiten frei Haus. Mit dem Newsletter sind Sie immer informiert, was der BUND gegen Schadstoffe und für mehr Transparenz beim Einsatz gefährlicher Chemikalien tut und wo Sie aktiv werden können. Wenn Sie das nicht verpassen möchten, tragen Sie sich hier ein: www.bund.net/chemie_newsletter