



Ökotoxikologische Bewertung von PFAS in Gewässern und ihren Sedimenten

Marion Junghans, Carmen
Casado und Alexandra Kroll

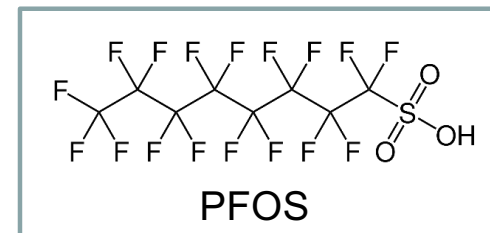


<https://www.fisch-fotos.de>

Stoffgruppe PFAS - Ewigkeitschemikalien



PFAS = Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen
auch PFC (per- und polyfluorierte Chemikalien)
oder PFT (perfluorierte Tenside)



- Verwendung aufgrund von sehr guten antihaft sowie wasser- und schmutzabweisenden Eigenschaften

> 4700 verschiedene organische Stoffe (nach CAS Nr., OECD-Liste 2018¹)

- Kohlenstoffketten verschiedener Längen

- Ersatz von Wasserstoffatomen durch Fluoratome → spezifische Eigenschaften vollständig (perfluoriert) oder teilweise (polyfluoriert)

Polymere

Hauptgruppen:

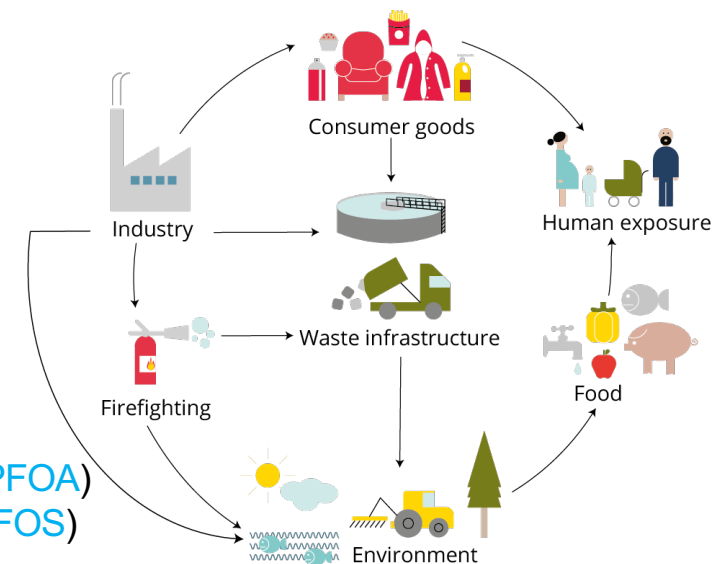
- Fluorpolymere (e.g. PTFE/»Teflon«)
- Seitenkettenfluorierte Polymere

Nicht-Polymere

Wichtigste Gruppe:

- Perfluoralkylsäuren (PFAA)**
- Perfluorcarbonsäuren (e.g. PFOA)
- Perfluorsulfonsäuren (e.g. PFOS)
- Perfluorphosphonsäuren

Hauptexpositionsquellen²



¹<https://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-management/global-database-of-per-and-polyfluoroalkyl-substances.xlsx>

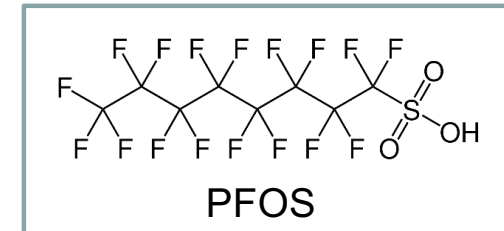
²<https://www.eea.europa.eu/publications/emerging-chemical-risks-in-europe/emerging-chemical-risks-in-europe>

Umweltverhalten bestimmt durch Molekülstruktur



Übergeordnete Molekülstruktur:

- 1) hydrophobe Kette, die einen hohen Anteil an Fluor enthält;
 - 2) hydrophile Gruppe;
 - 3) organische "Spacer"-Gruppe.
- bestimmen Sorption an Böden und Sedimenten
- Praktisch keine Hydrolyse, keine Photodegradation, kein mikrobieller Abbau im Wasser/im Sediment



Mobilität und Bioakkumulation:

- kurzkettinge PFAS gut wasserlöslich → Wasser wichtiger Verbreitungspfad;
- PFOS und PFOA (C-8) sind moderat wasserlöslich und bioakkumulieren in Gewässerorganismen
- langkettige PFAS adsorbieren stark an Boden → Retention.

Direkte chronische Toxizität in Gewässerorganismen



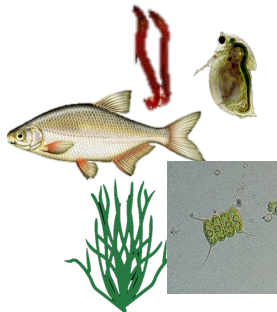
Beispiel PFOS (EU Draft EQS Dossier PFAS 2021)



10 µg/L

> 1 mg/L

Beispiel Flubendiamid (PPDB; Pesticide Properties DataBase)



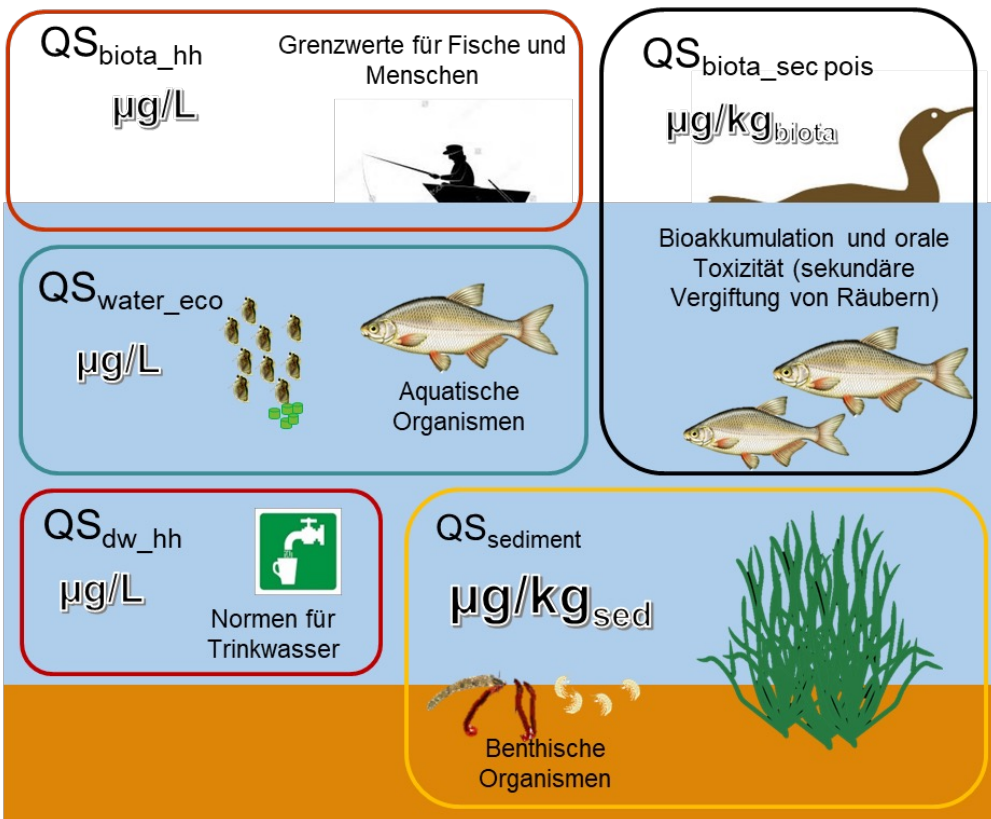
10 µg/L

> 1 mg/L



Qualitätsstandard für PFAS in Gewässern

Überblick der Qualitätsstandards für die Wasserrahmenrichtlinie (EU)¹



CH GSchV berücksichtigt:

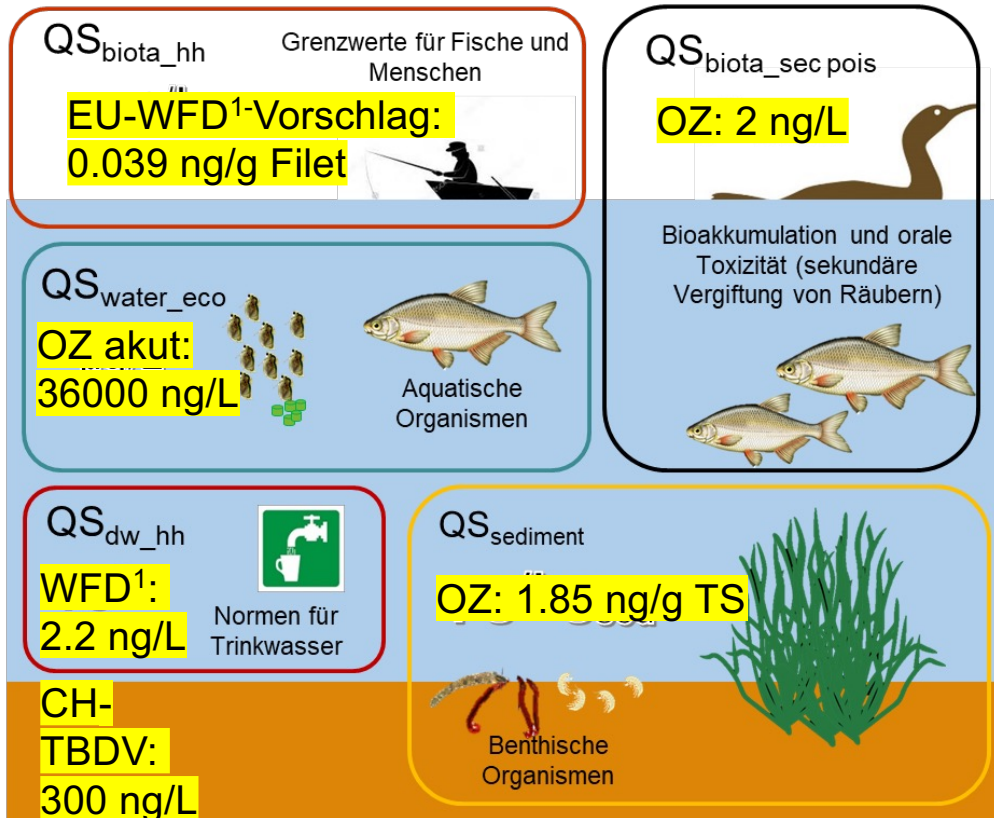
QS_{water_eco}

$QS_{biota_sec\ pois}$

¹Abzuleiten nach *EU Guidance Document No. 27*

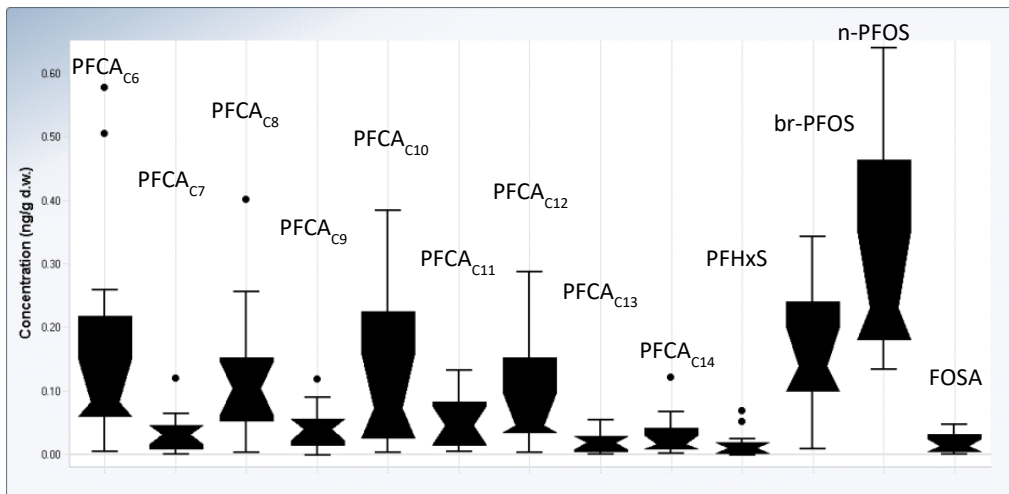
²<https://circabc.europa.eu/ui/group/9ab5926d-bed4-4322-9aa7-9964bbe8312d/library/e6137ae7-3056-4d01-ae44-de003185ab1c/details>,

Beispiel Qualitätsstandard für PFOS

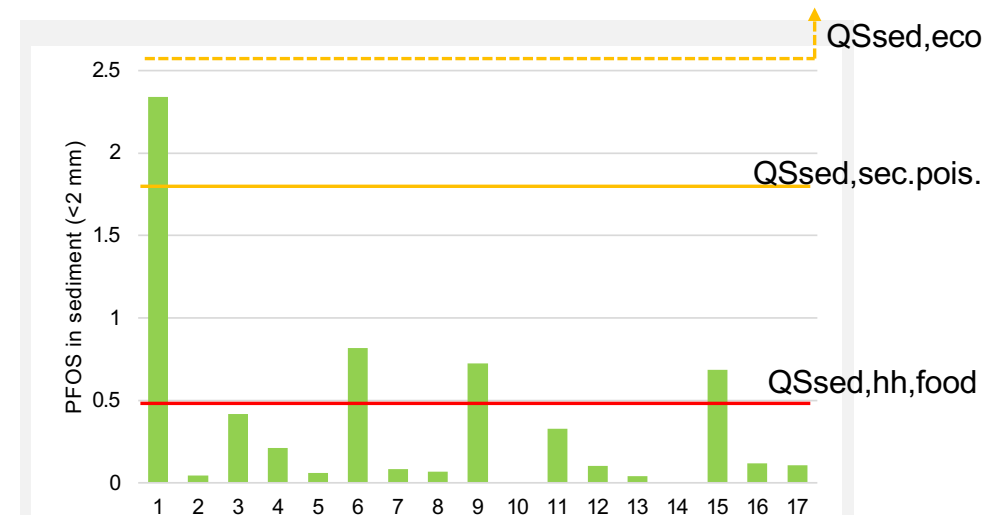


¹ Vorschlag 2022 https://environment.ec.europa.eu/document/download/5aa45d99-811a-4e45-b89a-c10e30745fc1_en?filename=Annexes%20to%20the%20proposal_0.pdf

Sediment



Measured concentrations in sediments from small streams (n=17) in Switzerland (August 2018).



Measured concentrations in sediments from small streams (n=17) in Switzerland (August 2018).

- PFOS dominiert basierend auf der Konzentration
- Weitere PFAS tragen ebenfalls zum Risiko bei



EQS für PFAS Wasserrahmenr. – PFOA als Referenz

Qualitätsstandards für die Wasserrahmenrichtlinie (EU)¹

QS_{biota_hh} Grenzwerte für Fische und Menschen
EU-WFD²: 0.077 ng/g
Filet

QS_{water_eco}
mitgeschützt
Aquatische Organismen

QS_{dw_hh} Normen für Trinkwasser
WFD²: 0.0044 ng/L

QS_{biota_sec pois}
mitgeschützt
Bioakkumulation und orale Toxizität (sekundäre Vergiftung von Räubern)

QS_{sediment}
mitgeschützt
Benthische Organismen

Nr.	PFAS	Relative Potenz
1	PFOA	1
2	PFOS	2
3	PFHxS	0.6
4	PFNA	10
5	PFBS	0.001
....		
24	C ₆ O ₄	0.06

$$\sum \text{Konzentration}_i * \text{relative Potenz}_i$$

¹Abzuleiten nach *EU Guidance Document No. 27*

²<https://circabc.europa.eu/ui/group/9ab5926d-bed4-4322-9aa7-9964bbe8312d/library/e6137ae7-3056-4d01-ae44-de003185ab1c/details>,

EQS für PFAS Wasserrahmenrichtlinie - Grundlage



Zeitliche Entwicklung der toxikologischen Referenzwerte der EFSA

2008 TDI 150 ng/kg (PFOS) 1500 ng/kg (PFOA)

2018 TWI 13 ng/kg (PFOS) 6 ng/kg (PFOA)

2020 Summen-TWI 4.4 ng/kg (ΣPFOS, PFOA, PFNA, PFHxS)
--

TDI = tolerable tägliche Aufnahmemenge

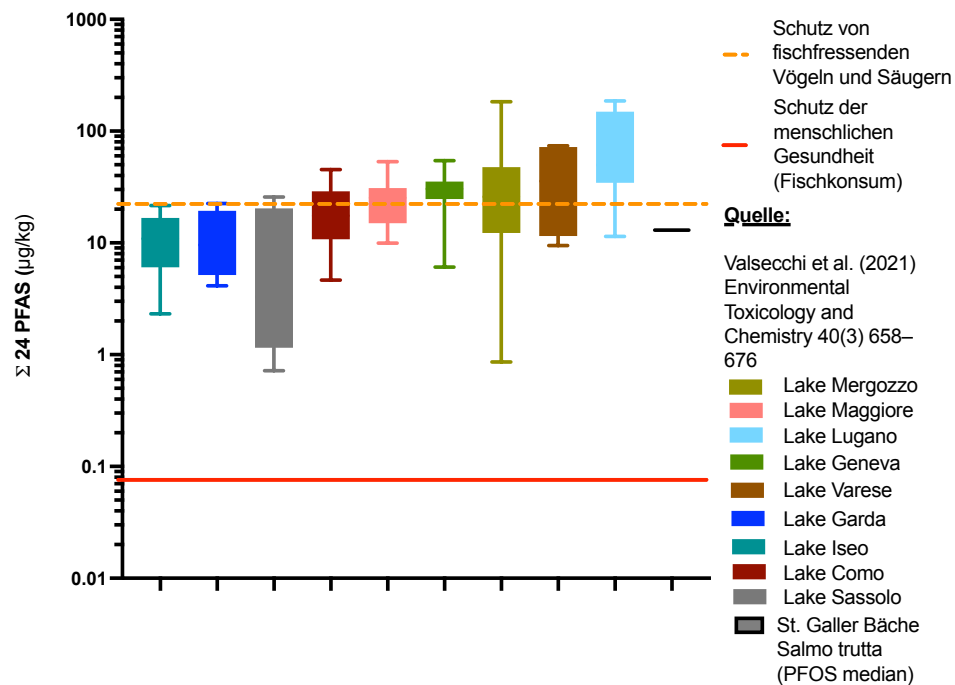
TWI = tolerable wöchentliche Aufnahmemenge

- Grundlage für PFOA ist der Summen-TWI von 4.4 ng/kg Körpergewicht
 - epidemiologischen Studie, verminderte Impfreaktion
- Relative Potenzen auf Grundlage der Lebertoxizität in Ratten gerechnet
- Wert für die Wasserphase nur Trinkwasserschutz (2 l/d, 70 kg, 1/5 PFOA über TW)
- Wert in Biota (Fischen) Schutzziel Fischkonsum (115 g/d, 70 kg, 1/5 PFOA über Fischkonsum)
 - 115 g/d ist 95. Perzentil einer Erhebung in 16 EU Ländern aus dem Jahr 2015
- **Gesamtzuschutzziel:**
 - **Oberflächengewässer können bedenkenlos und uneingeschränkt als Nahrungs- und Trinkwasserquelle genutzt werden**

PFAS in Fischfilets aus dem Alpenraum - WRRL



Rückstände in Fischfilets im Vergleich zum EQS-Vorschlag der Wasserrahmenrichtlinie

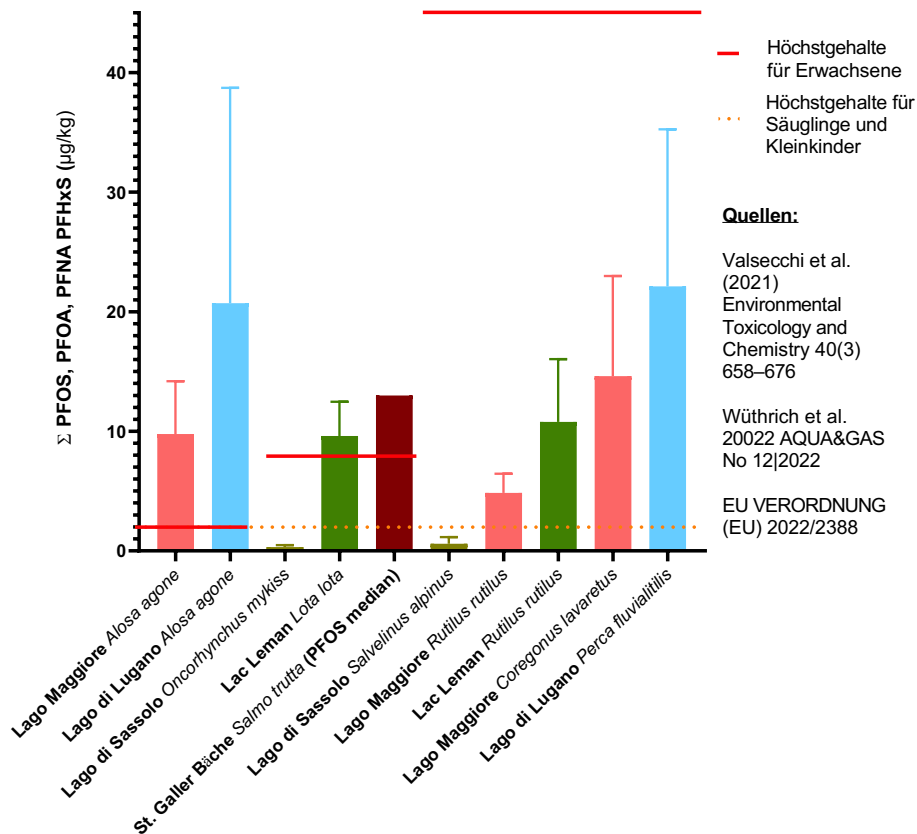


- Anforderungen zum Schutz von fischfressenden Vögeln und Säugern können in einigen Gewässern erfüllt werden
 - Häufig entlegene hochalpine Seen
- Kein beprobtes Gewässer erfüllt die Anforderungen der EU Wasserrahmenrichtlinie zum Schutz der menschlichen Gesundheit
 - Überschreitungen von mindestens um das 10-fache

PFAS in Fischfilets aus dem Alpenraum – VHK 817.022.15



Rückstände in Fischfilets im Vergleich zu den Höchstgehalten an Perfluoralkylsubstanzen in bestimmten Lebensmitteln (EU)



- Artenspezifische Höchstgehalten in Fischfilet für Erwachsene für 4 PFAS
- Einheitlicher strenger Höchstgehalt für Säuglinge und Kleinkinder
- Grundlage der Höchstgehalten
 - EFSA TWI von 4.4 ng/kg Körpergewicht
 - Daten zur Zusammensetzung der konsumierten Lebensmittel (Food Basket)
 - Gesundheitlicher Nutzen des Fischkonsums
 - Technische Machbarkeit (wie niedrig können die PFAS Rückstände in Fischfilet sein)
 - Keine detaillierte öffentliche Dokumentation
- Für Erwachsene bei üblichen Speisefischen nur wenig Überschreitungen
- Höchstgehalten für Säuglinge und Kleinkinder häufig überschritten



Zusammenfassung

- Die direkte Toxizität von PFAS für Gewässerorganismen ist vergleichsweise gering
- Problematisch ist die Anreicherung von PFAS in der Nahrungskette und damit die Risiken für die fischfressende Vögel und Säuger
- Der im Oktober 2022 vorgeschlagene Summenwert für PFOA-Äquivalente basiert auf der Gefahr für die menschliche Gesundheit
 - Wasserwert: beim Konsum von Trinkwasser
 - Biotawert: beim Verzehr von Fischereiprodukten

Herzlichen Dank

