

4

BELASTUNGSSITUATION DES RHEINS BEI KÖLN MIT 4-PFAS

Dr. Frederik Lessmann

RheinEnergie AG, Köln

Dr. Carsten K. Schmidt

RheinEnergie AG, Köln

4.1 Einleitung

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) sind synthetische Chemikalien, die aufgrund ihrer amphiphilen Eigenschaften (gleichzeitig wasser- und fettabweisend) zur Behandlung von Oberflächen eingesetzt werden. Bekannte verbrauchernahe Anwendungen sind u.a. Antihaftbeschichtungen von Kochgeschirr (Teflon®), oder Imprägnierungen von Textilien. PFAS kommen darüber hinaus aber auch in Feuerwehrlöschschäumen, Teppichen oder Kabelisolierungen vor und konnten in einer Vielzahl kosmetischer Mittel nachgewiesen werden (Whitehead 2021).

Die Gruppe der PFAS ist vielfältig: die OECD beziffert die Anzahl verschiedener PFAS aktuell auf mehr als 4700 (OECD 2018). Die zwei bekanntesten Vertreter dieser Stoffgruppe sind Perfluoroctansulfonsäure (PFOS) und Perfluoroctansäure (PFOA). PFAS bestehen aus einer hydrophoben Alkylkette, bei der die Wasserstoffatome vollständig oder zu großen Teilen durch Fluor-Atome substituiert sind. Darüber hinaus besitzen sie eine hydrophile Komponente, diese kann sowohl anionisch, kationisch als auch neutral sein. Aufgrund der äußerst stabilen, kovalenten Kohlenstoff-Fluor-Bindung (R-C-F), sind viele PFAS persistent und reichern sich daher in sämtlichen Umweltkompartimenten an. PFAS konnten zum Beispiel in mehr als 90% der untersuchten Proben europäischer Flüsse nachgewiesen werden (Ahrens und Bundschuh 2014).

Neben den persistenten und bioakkumulativen Eigenschaften konnten in Tierversuchen für einige PFAS - insbesondere PFOS und PFOA - immuntoxische Effekte nachgewiesen werden. Das Immunsystem gilt als primärer Endpunkt der PFAS (EFSA 2020). Ein Zusammenhang zwischen verringerter Wirksamkeit von Impfungen und erhöhter PFAS Exposition, die im Tierversuch nachgewiesen wurde (Dong et al., 2009), konnte in epidemiologischen Querschnittstudien bei Kindern ebenfalls beobachtet werden (Stein et al., 2016a).

Aufgrund ihrer von der EU-Kommission als besonders kritisch eingestuften Eigenschaften („substances of very high concern“, SVHC), ist der Einsatz der „klassischen“ PFAS (PFOS und PFOA) in der EU heute bereits stark eingeschränkt oder gänzlich verboten (EU Kommission 2011). Von der Industrie werden die stark regulierten PFAS jedoch durch andere Stoffe ausgetauscht. Hier kommen aktuell vor allem kurzkettenige PFAS mit Kohlenstoffketten von C4 bis C6 zum Einsatz, die bisher kaum reguliert sind.

Die Belastung des Menschen erfolgt primär über die Nahrungsaufnahme. Die quantitativ bedeutendsten PFAS sind derzeit PFOS, PFOA, Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) und Perfluorononansäure (PFNA) (im Weiteren bezeichnet als „4-PFAS“). Die European Food Safety Authority (EFSA) leitete deshalb kürzlich für 4-PFAS einen gesundheitsbasierten Richtwert (tolerable weekly intake, TWI) von 4,4 ng/kg Körpergewicht pro Woche ab. Die durchgeführten Expositionsabschätzungen der EFSA liegen insbesondere für Säuglinge und Kleinkinder zu großen Teilen oberhalb des TWI, sie stuft die Expositionen daher als bedenklich ein und leitete auf verschiedenen Ebenen Handlungsbedarf ab (EFSA 2020).

Vor diesem Hintergrund lassen sich auch die Verschärfungen der Regulation von PFAS im Trinkwasser einordnen, die mit der neuen EU-Trinkwasser-Richtlinie beschlossen wurden und bis Januar 2023 in nationales Recht umzusetzen sind. Mit der neuen EU-TW-RL wird erstmals ein numerischer Grenzwert für die Summe von 20 definierten PFAS im Trinkwasser festgelegt. Er beträgt 100 ng/L (EU Parlament und Rat 2020).

4.2 Material und Methoden

Vor dem Hintergrund aktueller Regulationen wurde der zeitliche Verlauf der Belastungssituation mit 4-PFAS im Rhein bei Köln untersucht. Ausgewertet wurden Daten im Zeitraum von Januar 2010 bis Juli 2021 (n=151). Die untersuchten Proben stammen aus monatlichen Probenahmen (Schöpfproben) im Rhein bei Köln (km 685,8). Für PFOS und PFOA liegen für den Gesamtzeitraum vollständige Datenreihen vor, für PFHxS und PFNA lediglich Daten für die Jahre 2010–2012 und 2020–2021.

Die in diesem Beitrag präsentierten PFAS-Konzentrationen wurden in Anlehnung an die DIN 38407-42 durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Tandem-Massenspektrometrie (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion von 50 mL unfiltrierter Wasserprobe an einem schwachen Anionenaustauscher (200 mg Strata X-AW, Phenomenex) bestimmt. Die Berichtsbestimmungsgrenzen (BG) betragen 1 ng/L je Einzelsubstanz. Ergebnisse zwischen 1 ng/L und 10 ng/L wurden mit einer signifikanten Stelle, Werte ab 10 ng/L mit zwei signifikanten Stellen angegeben. Die Daten wurden für die Messstelle Köln im Rahmen des ARW-Messprogramms ermittelt.

Die deskriptive Statistik erfolgte mit Microsoft Excel. Werte <BG wurden mit 0,5*BG substituiert. Boxplots wurden mit SigmaPlot Version 14.5 erstellt.

4.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse des gesamten Untersuchungszeitraums sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst, Abbildung 4.1 zeigt den zeitlichen Verlauf der Mediankonzentrationen der 4-PFAS im Rhein bei Köln.

Tabelle 4.1: Gesamtergebnisse für 4-PFAS im Rhein bei Köln zwischen 2010 und 2021

	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	Σ4-PFAS
n	151	151	60	60	
n> BG	149	139	51	2	
n> BG in %	99	92	85	3	
Mittelwert in ng/L	5	2	2	1	9
Median in ng/L	5	2	2	<BG	8
min in ng/L	<BG	<BG	<BG	<BG	
max in ng/L	15	9	6	1	27
90.perz in ng/L	9	4	2	<BG	15

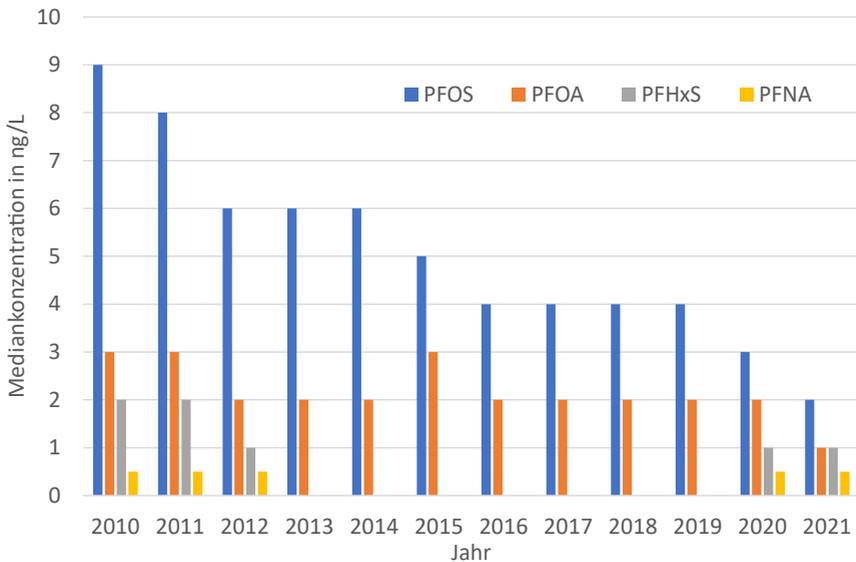


Bild 4.1: Zeitlicher Verlauf der Mediankonzentration für PFOS, PFOA, PFHxS und PFNA im Rhein bei Köln zwischen 2010 und 2021
*Teildatensatz 01/2021 bis 07/2021

PFNA konnte in lediglich zwei Einzelproben (3%) der Jahre 2010 und 2011 oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Aufgrund der geringen Detektionsrate wurde auf eine weitere Auswertung des Parameters verzichtet.

Für PFHxS konnte eine durchgängig niedrige Belastung oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden (85% >BG). Die gemessenen Gehalte lagen durchschnittlich bei 1,4 ng/L.

Zur weiteren Veranschaulichung wird die Befundlage im Rhein bei Köln auf der Basis der ermittelten Daten zu PFOS, PFOA und $\Sigma 4$ -PFAS als Boxplot dargestellt (Abb. 4.2 bis 4.4).

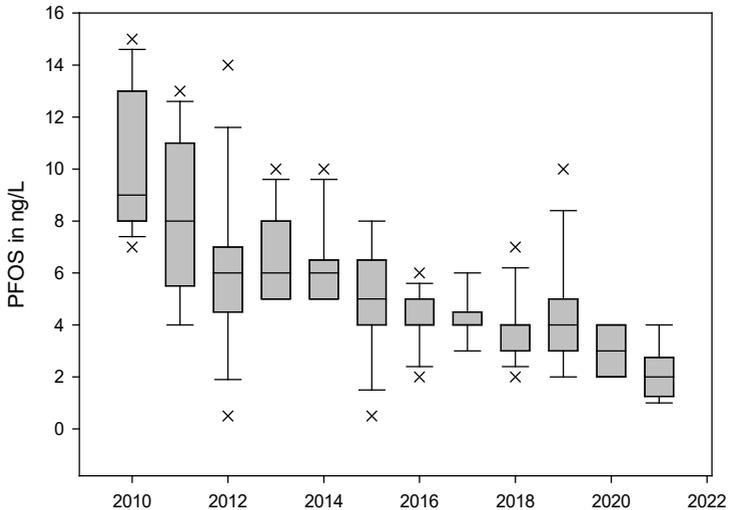


Bild 4.2: Zeitlicher Verlauf der PFOS Konzentration im Rhein bei Köln (km 685,8) von 2010-2021. Die Boxen markieren das 25. und 75. Perzentil. Der Median liegt innerhalb der Box. Minimal- und Maximalwerte sind als x markiert.
*Teildatensatz 01/2021 bis 07/2021

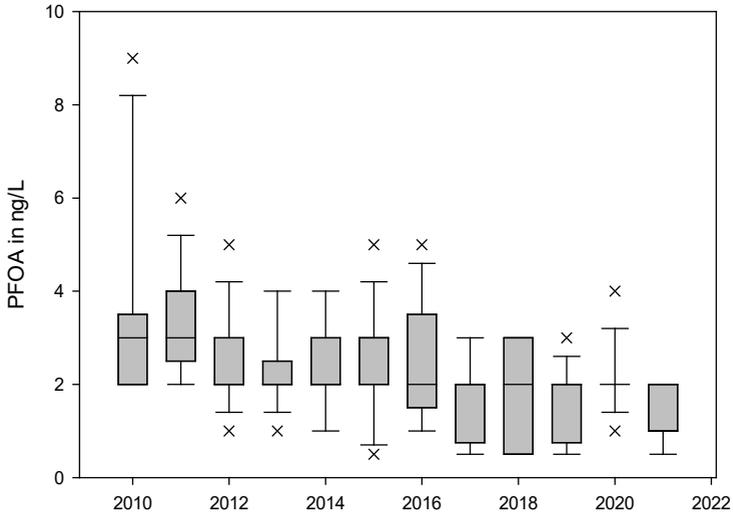


Bild 4.3: Zeitlicher Verlauf der PFOA Konzentration im Rhein bei Köln (km 685,8) von 2010-2021. Die Boxen markieren das 25. und 75. Perzentil. Der Median liegt innerhalb der Box. Minimal- und Maximalwerte sind als x markiert.
*Teildatensatz 01/2021 bis 07/2021

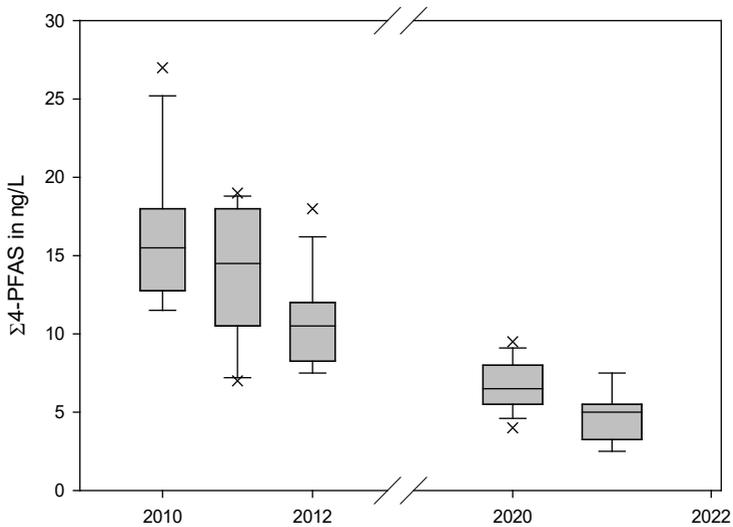


Bild 4.4: Zeitlicher Verlauf der Konzentration für Σ4-PFAS im Rhein bei Köln (km 685,8) von 2010-2021. Die Boxen markieren das 25. und 75. Perzentil. Der Median liegt innerhalb der Box. Minimal- und Maximalwerte sind als x markiert.*
Teildatensatz 01/2021 bis 07/2021

PFOS und PFOA konnten in nahezu jeder untersuchten Probe nachgewiesen werden (>90%). Deutlich zu erkennen ist die Abnahme der Gehalte an PFOS von maximal 15 ng/L im Jahr 2010 auf 4 ng/L im Jahr 2021. Die Gehalte an PFOA lagen insgesamt niedriger, auch hier deutet sich ein Trend zur Abnahme an (von 9 ng/L in 2010 auf 2 ng/L in 2021). Für die Summe der 4-PFAS ergibt sich ein ähnlicher zeitlicher Verlauf, der vor allem durch die relativ hohen Anteile an PFOS bestimmt wird.

4.4 Diskussion und Ausblick

Die über den gesamten Untersuchungszeitraum beobachtete Abnahme der Gehalte an PFOS und PFOA im Rhein ist vermutlich auf die stärker regulierten Anwendungen und den weiter rückläufigen Einsatz dieser klassischen PFAS zurückzuführen. „Neue“ Einträge in den Rhein scheinen insgesamt abzunehmen. Aufgrund ihrer Persistenz ist jedoch davon auszugehen, dass die PFAS weiträumig in der Umwelt verteilt werden und letztendlich wieder zum Menschen gelangen. Andere Auswertungen zu den in diesem Bericht nicht behandelten, kurzzeitigen PFAS belegen einen Anstieg der entsprechenden Gehalte, was den kontinuierlichen Substitutionsprozess von PFOS und PFOA durch diese Ersatzprodukte verdeutlicht (Scheurer et al. 2020).

Eine Änderung der Belastungssituation für die Stoffe PFHxS und PFNA kann aus den vorliegenden Daten nicht abgeleitet werden. Im Hinblick auf die beschriebenen Substitutionsprozesse sollte die zeitliche Entwicklung der Belastung auch für diese Stoffe weiterhin genau verfolgt werden.

Der von der EFSA abgeleitete, niedrige gesundheitsbasierte Richtwert für 4-PFAS könnte langfristig zu einer weiteren Verschärfung der regulatorischen Anforderungen an Trinkwasser führen und die Wasserversorger vor Probleme stellen, da die Befundlage im Rhein durchaus relevante Größenordnungen erreicht. Weitere Einträge von PFAS in die Umwelt sollten daher so schnell wie möglich unterbunden werden.

Referenzen

- [1] Whitehead H.D. et al. (2021) Fluorinated Compounds in North American Cosmetics. *Environmental Science & Technology Letters* 8 (7), 538-544
- [2] The Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) (2018) Toward a New Comprehensive Global Database of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs): Summary Report on Updating the OECD 2007 List of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs). Series on Risk Management No. 39.
[http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV-JM-MONO\(2018\)7&doclanguage=en](http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=E NV-JM-MONO(2018)7&doclanguage=en) ; aufgerufen am 19.08.2021
- [3] Ahrens L und Bundschuh M (2014) Fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: a review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 33, 1921–1929
- [4] European Food Safety Authority (EFSA) (2020) Scientific Opinion on Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food. *EFSA Journal* 18(9):6223
- [5] Dong et al. (2009) Chronic effects of perfluorooctanesulfonaten exposure on immunotoxicity in adult male C57BL/6 mice. *Archives of Toxicology*, 83, 805–815
- [6] Stein C.R. et al. (2016) Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances and indicators of immune function in children aged 12–19 y: national health and nutrition examination survey. *Pediatric Research*, 79, 348–357
- [7] EU Kommission (2011) VO EU 10/2011 vom 14. Januar 2011 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, Amtsblatt der Europäischen Union vom 14.01.2011
- [8] EU Parlament und Rat (2020) RL EU 2020/2148 vom 16. Dezember 2020 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, Amtsblatt der Europäischen Union
- [9] Scheurer et al. (2020) Wissenschaftliche Auswertung und Beurteilung der Belastungssituation des Rheins mit Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS). Studienbericht des TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser für die Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V. (ARW).