



Gesundheitliche Bewertung kurzkettiger PFC im Trinkwasser

**Arbeitstagung Umweltmedizin/-hygiene des ÖGD NRW 2010
Dortmund, 03.03.2010**



Zur Chemie der Fluorchemikalien (PFC)

- PFC = perfluorierte und polyfluorierte Chemikalien
- Kohlenstoffketten verschiedener Längen, bei denen die Wasserstoffatome vollständig (perfluoriert) oder teilweise (polyfluoriert) durch Fluoratome ersetzt sind
- Kohlenstoff-Fluor-Bindung gehört zu stabilsten der Bindungen der org. Chemie
⇒ hohe Persistenz
- Fluortelomere (=Monomere) werden zu Polymeren unterschiedlicher Länge zusammengesetzt
- OECD: 853 verschiedene PFC

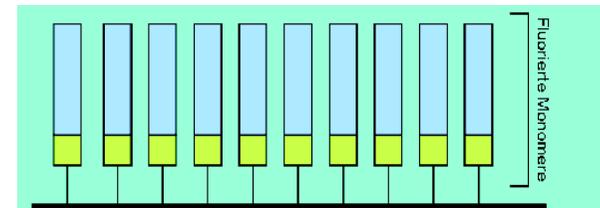


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines fluorierten Polymers

Art	Beispiel einer Verbindung	Chemische Struktur
Perfluorsulfonsäuren	Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)	$\text{F}-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{S}(\text{O})_2\text{O}^-$
Perfluorcarbonsäuren	Perfluoroktansäure (PFOA)	$\text{F}-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$
Fluortelomeralkohole	8:2 Fluortelomeralkohol (FTOH)	$\text{F}-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{H})_2-\text{C}(\text{H})_2-\text{OH}$
Fluorpolymer	Polytetrafluorethylen (PTFE)	$\left[\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2 \right]_n$

(nach: UBA 2009)

Akronym	Substanzname	CAS-Nummer	Summenformel
Perfluorierte Alkylcarbonsäuren (PFCA)			
PFBA	Perfluorbutansäure	375-22-4	C ₄ HF ₇ O ₂
PFPA	Perfluorpentansäure	2706-90-3	C ₅ HF ₉ O ₂
PFHxA	Perfluorhexansäure	307-24-4	C ₆ HF ₁₁ O ₂
PFHpA	Perfluorheptansäure	375-85-9	C ₇ HF ₁₃ O ₂
PFOA	Perfluoroctansäure	335-67-1	C ₈ HF ₁₅ O ₂
PFNA	Perfluorononansäure	375-95-1	C ₉ HF ₁₇ O ₂
PFDA	Perfluordecansäure	335-76-2	C ₁₀ HF ₁₉ O ₂
PFUnDA	Perfluorundecansäure	2058-94-8	C ₁₁ HF ₂₁ O ₂
PFDoDA	Perfluordodecansäure	307-55-1	C ₁₂ HF ₂₃ O ₂
Perfluorierte Alkylsulfonate (PFAS)			
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure	375-73-5	C ₄ HF ₉ SO ₃
PFPS	Perfluorpentansulfonsäure	2706-91-4	C ₅ HF ₁₁ SO ₃
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure	355-46-4	C ₆ HF ₁₃ SO ₃
PFHpS	Perfluorheptansulfonsäure		C ₇ HF ₁₅ SO ₃
PFOS	Perfluoroctansulfonsäure	1763-23-1	C ₈ HF ₁₇ SO ₃
PFNS	Perfluorononansulfonsäure	474511-07-4	C ₉ HF ₁₉ SO ₃
PFDS	Perfluordecansulfonsäure	335-77-3	C ₁₀ HF ₂₁ SO ₃
PFUnDS	Perfluorundecansulfonsäure		C ₁₁ HF ₂₃ SO ₃
PFDoDS	Perfluordodecansulfonsäure	79780-39-5	C ₁₂ HF ₂₅ SO ₃
Fluortelomeralkohole (FTOH)			
4:2 FTOH	2-Perfluorbutylethanol	2043-47-2	CF ₃ (CF ₂) ₃ CH ₂ CH ₂ OH
6:2 FTOH	2-Perfluorhexylethanol	647-42-7	CF ₃ (CF ₂) ₅ CH ₂ CH ₂ OH
8:2 FTOH	2-Perfluoroctylethanol	678-39-7	CF ₃ (CF ₂) ₇ CH ₂ CH ₂ OH
10:2 FTOH	2-Perfluordecylethanol	865-86-1	CF ₃ (CF ₂) ₉ CH ₂ CH ₂ OH
12:2 FTOH	2-Perfluordodecylethanol	39239-77-5	CF ₃ (CF ₂) ₁₁ CH ₂ CH ₂ OH
14:2 FTOH	2-Perfluortetradecylethanol	60699-51-6	CF ₃ (CF ₂) ₁₃ CH ₂ CH ₂ OH
16:2 FTOH	2-Perfluorhexadecylethanol	65104-67-8	CF ₃ (CF ₂) ₁₅ CH ₂ CH ₂ OH
Fluortelomercarbonsäuren			
6:2 FTCA	2-Perfluorhexylessigsäure		CF ₃ (CF ₂) ₅ CH ₂ COOH
8:2 FTCA	2-Perfluoroctylessigsäure	27854-31-5	CF ₃ (CF ₂) ₇ CH ₂ COOH
6:2 FTUCA	2H-Perfluor-2-octensäure		CF ₃ (CF ₂) ₄ CF=CHCOOH
8:2 FTUCA	2H-Perfluor-2-decensäure	70887-84-2	CF ₃ (CF ₂) ₆ CF=CHCOOH
Fluortelomerolefine			
8:2 FTOlefin	Perfluoroctylethen oder 1H,1H,2H-Perfluor-1-decen	21652-58-4	CF ₃ (CF ₂) ₇ CH=CH ₂
10:2 FTOlefin	Perfluordecylethen oder 1H,1H,2H-Perfluor-1-dodecen	30389-25-4	CF ₃ (CF ₂) ₉ CH=CH ₂
Vorläufersubstanzen für PFOS/PFOA			
N-EtFOSA	N-Ethylperfluoroctansulfonamid	4151-50-2	C ₁₀ H ₆ F ₁₇ NO ₂ S
N-MeFOSA	N-Methylperfluoroctansulfonamid	31506-32-8	C ₉ H ₄ F ₁₇ NO ₂ S
N-EtFOSE	N-Ethylperfluoroctansulfonamidethanol	1691-99-2	C ₁₂ H ₁₀ F ₁₇ NO ₃ S
N-MeFOSE	N-Methylperfluoroctansulfonamidethanol	24448-09-7	C ₁₁ H ₈ F ₁₇ NO ₃ S
N-EtFOSEA	N-Ethylperfluoroctansulfonamidethylacrylat	423-82-5	C ₁₅ H ₁₂ F ₁₇ NO ₄ S
N-MeFOSEA	N-Methylperfluoroctansulfonamidethylacrylat	25268-77-3	C ₁₄ H ₁₀ F ₁₇ NO ₄ S

PFC unterschiedlicher Länge

Akronym	Substanzname	CAS-Nummer	Summenformel
Perfluorierte Alkylcarbonsäuren (PFCA)			
PFBA	Perfluorbutansäure	375-22-4	$C_4HF_7O_2$
PFPA	Perfluorpentansäure	2706-90-3	$C_5HF_9O_2$
PFHxA	Perfluorhexansäure	307-24-4	$C_6HF_{11}O_2$
PFHpA	Perfluorheptansäure	375-85-9	$C_7HF_{13}O_2$
PFOA	Perfluoroctansäure	335-67-1	$C_8HF_{15}O_2$
PFNA	Perfluornonansäure	375-95-1	$C_9HF_{17}O_2$
PFDA	Perfluordecansäure	335-76-2	$C_{10}HF_{19}O_2$
PFUnDA	Perfluorundecansäure	2058-94-8	$C_{11}HF_{21}O_2$
PFDoDA	Perfluordodecansäure	307-55-1	$C_{12}HF_{23}O_2$
Perfluorierte Alkylsulfonate (PFAS)			
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure	375-73-5	$C_4HF_9SO_3$
PFPS	Perfluorpentansulfonsäure	2706-91-4	$C_5HF_{11}SO_3$
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure	355-46-4	$C_6HF_{13}SO_3$
PFHpS	Perfluorheptansulfonsäure		$C_7HF_{15}SO_3$
PFOS	Perfluoroctansulfonsäure	1763-23-1	$C_8HF_{17}SO_3$
PFNS	Perfluornonansulfonsäure	474511-07-4	$C_9HF_{19}SO_3$
PFDS	Perfluordecansulfonsäure	335-77-3	$C_{10}HF_{21}SO_3$
PFUnDS	Perfluorundecansulfonsäure		$C_{11}HF_{23}SO_3$
PFDoDS	Perfluordodecansulfonsäure	79780-39-5	$C_{12}HF_{25}SO_3$



Bewertungsschema der Trinkwasserkommission

Bundesgesundheitsbl-
Gesundheitsforsch-
Gesundheitsschutz

Band 46(3): 249-251 (2003)

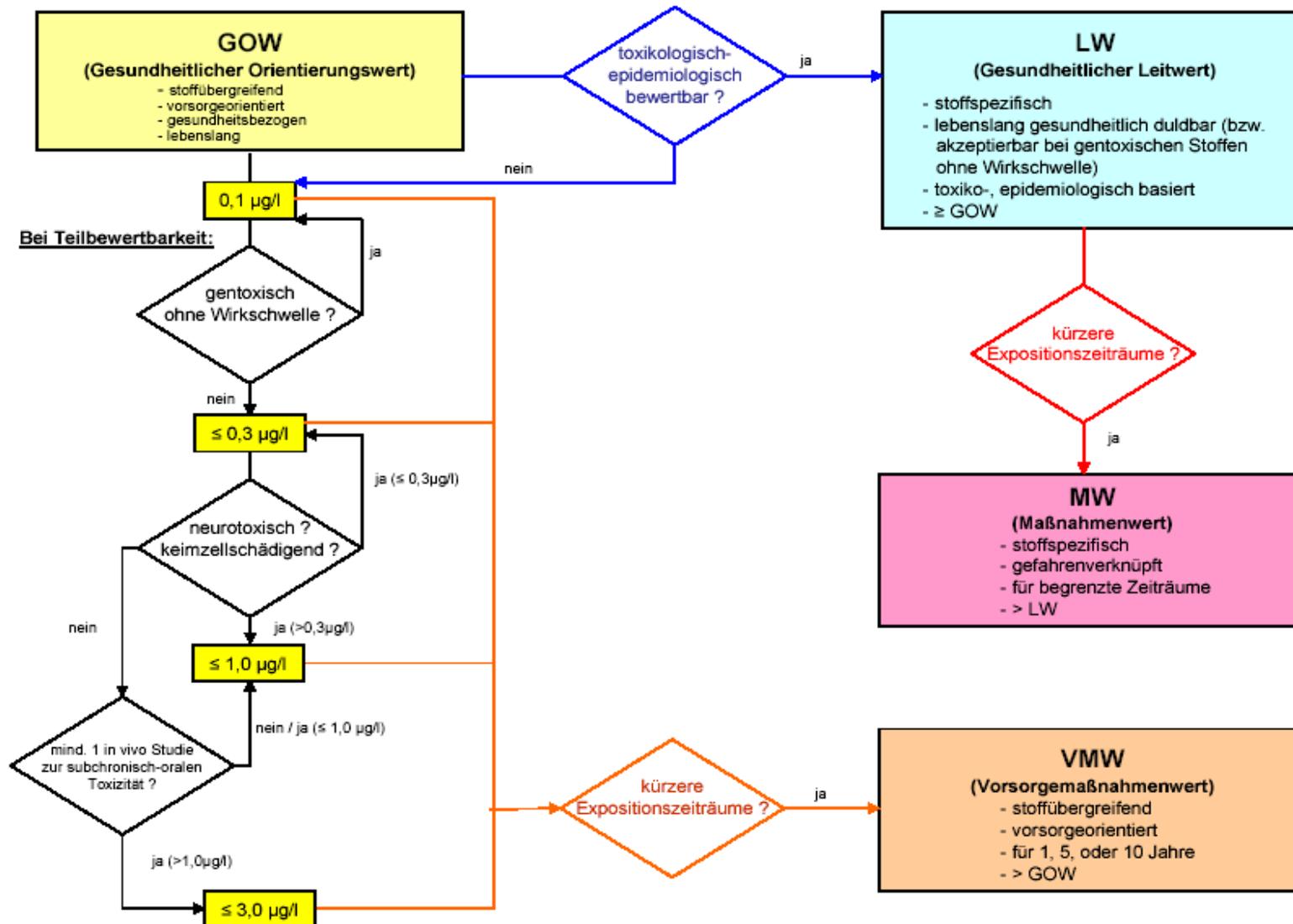
Empfehlung des Umweltbundesamtes

Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht

Empfehlung des Umweltbundesamtes
nach Anhörung der Trinkwasserkommission
beim Umweltbundesamt



Beurteilung von teil- oder nicht bewertbaren Stoffen



Bewertung UBA (nach Dieter 2008)

	<i>Test:</i> Stark gen- toxisch? JA!	<i>Test:</i> Schwach oder nicht gen- toxisch? JA!	<i>Plus:</i> Immun- und Neurotox getestet? NEIN!	<i>Plus:</i> Subchron Tox getestet? NEIN!	<i>Plus:</i> Chronische Tox getestet? NEIN!	<i>Ersatzweise:</i> Informative SAB bekannt? JA!	<i>Plus:</i> Chronische Tox. Getestet? JA!	
Gesundheitliche Orientierungswerte [µg/l]	Besorgnisbereich					≤3,0 bis >1,0	Vorsorgebereich	>3,0
						≤1,0 bis >0,30		>0,10 bis ≤3,0 µg/l
	Besorgnisbereich					≤0,30 bis >0,10	Vorsorgebereich	
						≤0,10 (GOW ₁) bis >0,010		
	≤0,01 (GOW ₂)	Vorsorgebereich						

Umwelt
Bundes
Amt 
Für Mensch und Umwelt

Bewertung der TWK

(vom 13.07.06 - zuletzt bekräftigt am 17.09.2009)

- Niedrigste N(O)AEL für PFOS und PFOA: 0,1-0,15 mg / kg Körpergewicht und Tag
- Endpunkt: Reproduktionstoxizität / Exposition: subchronisch
- Summe der Sicherheitsfaktoren: 1000
- TDI (Tolerable Daily Intake) von 0,1 µg / kg Körpergewicht und Tag
- gilt zur Bewertung der Summe PFOA + PFOS
- 10% Allokation auf Trinkwasser

⇒ **gesundheitlich duldbarer Leitwert (LW) von 0,3 µg/l**

Bewertungen weiterer Organisationen:

TDI EFSA: PFOS 0,15 µg / kg Körpergewicht und Tag (NOAEL 0,03 mg /kg d; SF 200)
PFOA 1,5 µg / kg Körpergewicht und Tag (NOAEL 0,3 mg /kg d; SF 200)

Trinkwasserleitwert PFOA US-Bundesstaat New Jersey: 0,04 µg/l



Bewertung der TWK (13.07.2006)

Art des Höchstwertes	Abkürzung	Zahlenwert	Begründung
Zielwert (Langfristiges Mindestqualitätsziel bzw. allgemeiner Vorsorgewert für PFOA, PFOS und evtl. weitere PFT)	GOW (Gesundheitlicher Orientierungswert) des UBA	$\leq 0,1 \mu\text{g/l}$	Abschnitt 2.1: Lebenslange gesundheitliche Vorsorge, z.B. gegen die Anwesenheit weiterer PFT
Lebenslang gesundheitlich duldbarer Leitwert für alle Bevölkerungsgruppen	LW des UBA	$\leq 0,3 \mu\text{g/l}$	Abschnitt 3: Bis zu dieser Konzentration sind Summen aus PFOA und PFOS lebenslang gesundheitlich duldbar
Vorsorglicher Maßnahmewert für Säuglinge	VMW_s	$0,5 \mu\text{g/l}$	Abschnitt 2.4: Vorsorglicher Schutz von Säuglingen, z.B. gegen die Anwesenheit weiterer PFT
Maßnahmewert für Erwachsene	MW = VMW₀	$5,0 \mu\text{g/l}$	Abschnitte 2.3 (VMW₀) und 3 (MW) in Verbindung mit der MW-Empfehlung: Trinkwasser für Lebensmittelzecke nicht mehr verwendbar

Bewertung der TWK (13.07.2006)

- $>0,1 - 0,6 \mu\text{g/l}$: tolerierbar für einen Zeitraum von bis zu zehn Jahren (**VMW₁₀**)
- $>0,6 - 1,5 \mu\text{g/l}$: tolerierbar für einen Zeitraum von bis zu drei Jahren (**VMW₃**)
- $>1,5 - 5,0 \mu\text{g/l}$: tolerierbar für einen Zeitraum von bis zu einem Jahr (**VMW₁**)
- $5,0 \mu\text{g/l}$: **Handlungswert** für Sofortmaßnahmen zur Absenkung der Aufnahme von PFOA+PFOS durch Erwachsene über das Trinkwasser (**VMW₀**)
- Bei gleichzeitiger Anwesenheit von PFOA neben PFOS ist die **Additionsregel**^{*} anzuwenden. Dieser Regel zufolge darf die Summe der jeweiligen Quotienten aus stoffspezifischem Messwert und dem fallspezifisch anzuwendenden VMW nicht größer als 1 werden.

* Additionsregel (gemäß TRGS 403): Zunächst ist für jede einzelne Komponente der Quotient aus gemessener Konzentration und dem zugehörigen, stoffspezifischen GOWx bzw. LWTW zu errechnen. Wenn danach als Summe aller Quotienten ein Wert von „kleiner oder gleich 1“ erhalten wird, ist das betreffende Trinkwasser lebenslang gesundheitlich duldbar. Bei Summen „größer 1“ ist dies dagegen nicht der Fall, wohl aber möglicherweise für kürzere als lebenslange Zeiträume.

PFC-Wirkungen

Kein prinzipieller Unterschied zw. PF-Carbon- und -Sulfonsäuren hinsichtlich folgender Endpunkte:

- Hemmung der β -Oxidation von Fettsäuren in Mitochondrien
- Oxidativer Stress nach Peroxisomen-Proliferation durch Aktivierung spezifischer Rezeptor-Gene
- Im Tierversuch vielleicht karzinogen nach sekundär-genotoxischem Mechanismus
- PFC induzieren und hemmen unterschiedlichste Gene des Fett-, Kohlehydrat- und Proteinstoffwechsels (Guruge et al. 2006) und der Zelladhäsion
- Vielleicht erhöhen PFC die Membrandurchlässigkeit für primär-genotoxische (Jernbro et al 2007) Kanzerogene
- kurzkettige und verzweigte PFC sind weniger toxisch als langkettige und lineare PFC

Bewertung von PFBA (TWK 23.09.2008)

neuere tox. Daten:

- nicht zyto- und genotoxisch
- beim Menschen um 3 Größenordnungen niedrigere biologische Halbwertszeit als PFOA und PFOS
- NOAEL Ratte in Höhe von 6,9 mg/kg und Tag
- TDI = 23 µg/kg KG d
- GOW: 7 µg/l
- bei Anwendung der Summenformel ☞ Faktor von 0,05
- TWK unterstützt einen eigenen GOW für PFBA

Bewertung von PFBS

- Bewertung der TWK für PFBA ist nach derzeitigem Kenntnisstand auf PFBS übertragbar.
- TDI = 23 µg/kg KG d
- GOW: 7 µg/l

Bewertung von PFPA, PFPS, PFHxA, PFHxS, PFHpA und PFHpS

- kein primär genotoxisches Potenzial, Wirkschwelle vorhanden
- Endpunkte gleichen PFOS und PFOA
- in fraglichen Konzentrationen weder immun- noch neurotoxisch oder keimzellschädigend
- Kumulationspotenzial deutlich geringer
- Einstufung nach dem GOW-Konzept möglich





Verbindung in Klammern: Anzahl der perfluorierten C-Atome	VW _a Allg. Vor- sorgewert pro Stoff gem. ALA- RA-Prinzip bzw. § 6(3) TrinkwV 2001	GOW _x Gesundheitl. Orientie- rungswert pro Stoff gem. „GOW-Empfehlung“ des UBA vom März 2003 und § 6(1) TrinkwV 2001	LW _{TW} Gesundheitl. Leit- wert des UBA ¹⁾ pro Stoff gem. § 6(1) TrinkwV 2001
PFBA Perfluorbutansäure (3)	↑ 0,1 µg/l* ↓	--	LW _{TW} = 7 µg/l
PFPA Perfluorpentansäure (4)		GOW ₅ = 3 µg/l	??
PFHxA Perfluorhexansäure (5)		GOW ₄ = 1 µg/l	??
PFHpA Perfluorheptansäure (6)		GOW ₃ = 0,3 µg/l	??
PFOA Perfluoroktansäure (7)		--	LW _{TW} = 0,3 µg/l
PFBS Perfluorbutylsulfonsäure (4)		GOW ₅ = 3 µg/l	??
PFPS Perfluorpentylsulfonsäure (5)		GOW ₄ = 1 µg/l	??
PFHxS Perfluorhexylsulfonsäure (6)		GOW ₃ = 0,3 µg/l	??
PFHpS Perfluorheptenylsulfonsäure (7)		GOW ₃ = 0,3 µg/l	??
PFOS Perfluoroktoylsulfonsäure (8)		--	LW _{TW} = 0,3 µg/l

= PFOA + PFOS

= PFOA + PFOS

¹⁾ nach Anhörung der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit am 21. Juni 2006 (PFOS und PFOA) und am 17. Juni 2008 (PFBA)

* Additionsregel gemäß TRGS 403



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

