



Nationale Kampagne zur Analyse polyfluorierter Chemikalien in Feuerlöschschäumen und Imprägniermitteln

Organisation

Diese Kampagne wird im Rahmen der Marktkontrolle durch die kantonalen Fachstellen für Chemikalien durchgeführt.

www.chemsuisse.ch

Unterstützung

Bundesamt für Umwelt BAFU
Abteilung Luftreinhaltung und Chemikalien
3003 Bern

Verfasser

Philippe Favreau, Labor des toxikologischen Baustoffdienstes STEB, Genf

Projektgruppe

J. Tremp, Bundesamt für Umwelt
H. Bouchex Bellomie, Bundesamt für Umwelt
M. Kohler, Toxikologischer Baustoffdienst, Genf
P. Favreau, Toxikologischer Baustoffdienst, Genf
F. Zosso, Kantonsapothekeramt, Genf
J.-C. Mégevand, Kantonsapothekeramt, Genf
U. Naef, Kantonales Laboratorium Zürich
W. Friedli, Amt für Umwelt, Solothurn
D. Gerber, Amt für Verbraucherschutz und Veterinärwesen, St. Gallen
C. Bachmann, Laboratorium der Urkantone (Uri, Schwyz, Obwalden und Nidwalden)

Probenahmen

Diese Marktkontrollkampagne wurde mit Beteiligung von 12 Kantonen durchgeführt: Basel-Landschaft, Basel-Stadt, Freiburg, Genf, St. Gallen, Solothurn, Tessin, Thurgau, Schwyz, Obwalden, Waadt und Zürich.

Danksagungen

Das Projektteam bedankt sich herzlich bei C. Poncioni-Röthlisberger vom toxikologischen Baustoffdienst (STEB Genf) für die Vorbereitung und Durchführung der gesamten Analysen dieser Kampagne. Das Projektteam dankt auch allen Mitarbeitenden der kantonalen Fachstellen, die an der Probenahmekampagne teilgenommen haben, sowie den Vertretern der betroffenen Produkte für die Durchführung der Marktkontrolle.

1. ZUSAMMENFASSUNG

Gemäss Anhang 1.16 Ziffer 1 der Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung (ChemRRV, SR 814.81), ist das Inverkehrbringen von Stoffen und Zubereitungen, deren Massengehalt an Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) 0,001 Prozent (10 ppm) beträgt oder übersteigt, mit Ausnahme spezifischer Verwendungszwecke verboten.

Aufgrund ihrer äusserst attraktiven physikalisch-chemischen Eigenschaften werden die per- und polyfluorierten Chemikalien (PFCs) in zahlreichen Produkten verwendet, um sie wasser- oder schmutzabweisend zu machen – so in Feuerlöschschäumen und in Imprägniermitteln für Textilien, Kleider, Schuhe oder Baustoffe. Zur Einhaltung der Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung und zur Verringerung der Umweltbelastung durch polyfluorierte Chemikalien müssen die Mengen an PFOS und ihrer Vorläuferstoffe, die zurzeit in gewissen Industrieprodukten und in Konsumprodukten in der Schweiz zum Einsatz kommen, erfasst werden. Aufgrund der raschen Entwicklung neuer Industrieprodukte erstrecken sich die analytischen Untersuchungen auch auf zahlreiche andere polyfluorierte Verbindungen. So wurde vor kurzem die Perfluorooctansäure (PFOA) auf die Kandidatenliste der besonders besorgniserregenden Produkte gesetzt (20.06.2013), insbesondere wegen ihrer Umweltpersistenz, Bioakkumulation und Toxizität.

Dank der Teilnahme von 12 Kantonen und der Entnahme von 167 Proben gewährleistet diese Kampagne eine gute Repräsentativität der entsprechenden Handelserzeugnisse. Eine Mehrheit der entnommenen Proben stammt von Imprägniermitteln (37 %) und Feuerlöschschäumen (21 %). Die übrigen Proben wurden von Reinigungsmitteln, Polituren, Schmiermitteln oder anderen Mitteln gewonnen.

Die Proben wurden mit Flüssig- und Gaschromatographie, gekoppelt mit Massenspektrometrie (LC-MS/MS und GC-MS/MS) analysiert, um die ionischen (33 Verbindungen, darunter PFOS) und volatilen (8 Verbindungen) polyfluorierten Verbindungen zu erfassen. Insgesamt wurden also 41 polyfluorierte Chemikalien analysiert.

Mit diesen Untersuchungen wurde nur ein einziges Produkt gefunden, das den gesetzlich erlaubten Gehalt von 10 ppm PFOS überschreitet. Allerdings handelt es sich dabei um ein Industrieprodukt, das unter die Ausnahmen gemäss ChemRRV fällt. Bei 15 Produkten wurde das Vorliegen von PFOA festgestellt – allerdings in geringer Konzentration (0,1–3,6 ppm). Aus rechtlicher Sicht wurde deshalb kein Verstoss gegen die Bestimmungen festgestellt.

Die Analyse der Gesamtergebnisse weist jedoch darauf hin, dass PFCs in den untersuchten Produkten immer noch häufig verwendet werden. Insgesamt enthalten 47 % der analysierten Erzeugnisse PFCs in einer Konzentrationsspanne zwischen 0,1 und 25 000 ppm, wobei am häufigsten Werte zwischen 100 und 1000 ppm gemessen wurden. Zudem hängt das Vorkommen von PFCs mit dem Verwendungszweck des Produktes zusammen. So enthalten über 60 % der getesteten wasser- und schmutzabweisenden Produkte und etwa 85 % der untersuchten Feuerlöschschäume PFCs. Diese Werte bilden einen Gegensatz zu den weniger als 10 % positiven Befunden bei Reinigungs-, Polier- und Schmiermitteln.

Bei den PFC-Stoffgruppen zeichnet sich ebenfalls eine klare Tendenz ab: PFCs aus Säuren, Sulfonaten, Alkoholen und Acrylaten zum Beispiel kommen mit einer Häufigkeitsrate von 50 bis 70 % vor. Es wird auch eine klare Verteilung dieser Stoffgruppen nach Produkt-Anwendungsbereich festgestellt: die Feuerlöschschäume zum Beispiel enthalten mehrheitlich PFCs aus der Stoffgruppen der Säuren und Sulfonate, während die Imprägniermittel (wasser- und schmutzabweisende Mittel) hauptsächlich PFCs aus Alkoholen und Acrylaten aufweisen.

Zusammenfassend zeigt diese Studie, dass in den untersuchten Handelserzeugnissen kein PFOS mehr vorhanden ist. Die Verwendung zahlreicher nicht geregelter polyfluorierter Chemikalien in den Feuerlöschschäumen und Imprägniermitteln ist hingegen immer noch verbreitet, was die Frage nach ihrer Auswirkung auf Umwelt und Gesundheit der Bevölkerung aufwirft.

Résumé

Selon l'annexe 1.16, chiffre 1 de l'ordonnance sur la réduction des risques liés aux produits chimiques (ORRChim, RS 814.81), est interdite la mise sur le marché des substances et des préparations dont la teneur en sulfonates de perfluorooctane (PFOS) est égale ou supérieure à 0,001 % masse (10 ppm), à l'exception de certaines utilisations spécifiques.

Du fait de leur propriétés physico-chimiques extrêmement intéressantes, les polyfluorés (PFC) sont utilisés dans de nombreux produits tels que les mousses anti-incendies et les produits d'imprégnation de textiles, vêtements, chaussures ou produits de construction à des fins d'imperméabilisation ou de protection antitache. Dans le but de faire respecter l'ordonnance sur la réduction des risques chimiques et de diminuer l'impact environnemental des polyfluorés, il est nécessaire d'évaluer les quantités de PFOS et de ses précurseurs actuellement présents dans certains produits industriels et grand public en Suisse. Au vu de l'évolution rapide des formulations industrielles, les investigations analytiques concernent également de nombreux autres composés polyfluorés. A ce titre, l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) a été récemment introduit dans la liste candidate des substances extrêmement préoccupantes (20/06/2013) notamment en raison de sa persistance, bioaccumulation et toxicité.

Avec la participation de 12 cantons et la collecte de 167 échantillons, cette campagne permet d'obtenir une large représentativité des produits du commerce ciblés. Une majorité de produits concerne les produits d'imprégnation (37%) et les mousses anti-incendies (21%). Les autres échantillons correspondent à des nettoyeurs, lustrants, lubrifiants ou autres types d'applications.

Ces échantillons ont été analysés par chromatographies liquide et gazeuse couplées à des spectromètres de masse (LC-MS/MS et GC-MS/MS) afin de couvrir les polyfluorés ioniques (33 composés, dont le PFOS) et volatils (8 composés), soit un total de 41 polyfluorés quantifiés.

Les résultats ont permis de mettre en évidence 1 seul produit contenant du PFOS et dont la teneur dépasse la valeur légale de 10 ppm. Cependant, il s'agit d'un produit industriel entrant dans les exceptions de l'application de l'ORRChim. Concernant la présence de PFOA, 15 occurrences ont été pointées, cependant à de faibles teneurs (0.1-3.6 ppm). D'un point de vue légal, aucune non-conformité n'a donc été détectée.

Néanmoins, l'interprétation de l'ensemble des résultats indique que les PFC sont encore largement présents dans ce type de produits. Globalement, 47% des produits analysés contiennent des PFC dans la gamme de concentration de 0.1 à 25'000 ppm, le niveau de teneur prépondérant étant de l'ordre de 100 à 1000 ppm. Par ailleurs, la présence des PFC est liée au type d'application des produits. Ainsi, plus de 60% des produits imperméabilisant et antitache contiennent des PFC et environ de 85% des mousses anti-incendies testées en révèlent également. Ceci est à mettre en contraste avec moins de 10% d'échantillons positifs pour les nettoyeurs, lustrants ou lubrifiants.

En ce qui concerne les familles de PFC, certaines sont plus fréquemment observées, telles celles appartenant aux acides, sulfonates, alcools et acrylates, avec des taux d'occurrence de 50 à 70%. Une partition de ces familles est également visible en fonction des types d'application des produits. Par exemple, les mousses anti-incendies contiennent majoritairement des PFC issus des familles acides et sulfonates alors que les produits d'imprégnation (imperméabilisants et antitaches) montrent principalement les familles alcools et acrylates.

En conclusion, cette étude montre que le PFOS n'est plus utilisé dans les produits du commerce investigués et que l'utilisation de nombreux polyfluorés non réglementés reste importante dans les mousses anti-incendies et produits imperméabilisants, soulevant la question de leur impact sanitaire et environnemental.

Riassunto

Secondo l'allegato 1.16, numero 1 dell'ordinanza sulla riduzione dei rischi inerenti ai prodotti chimici (ORRPChim, RS 814.81), è vietata l'immissione sul mercato di sostanze e preparati

con un contenuto di massa di perfluorottano solfonato (PFOS) pari o superiore allo 0.001 per cento (10 ppm), ad eccezione di alcuni utilizzi specifici.

Date le proprietà fisico-chimiche estremamente interessanti, i composti perfluorinati (PFC) sono utilizzati per numerosi prodotti quali le schiume antincendio e le sostanze impregnanti per prodotti tessili, i vestiti, le scarpe o i prodotti da costruzione a scopo di impermeabilizzazione o di protezione antimacchia. Per far rispettare l'ordinanza sulla riduzione dei rischi inerenti ai prodotti chimici e diminuire l'impatto ambientale dei perfluorinati, occorre valutare le quantità di PFOS e dei suoi precursori attualmente presenti in alcuni prodotti industriali e disponibili al pubblico in Svizzera. A seguito della rapida evoluzione delle formule industriali, l'esame analitico riguarda anche i numerosi altri composti perfluorinati. L'acido perfluorottanoico (PFOA) è stato recentemente inserito nell'elenco delle sostanze estremamente problematiche (20.06.2013), in particolare a causa delle sue qualità di persistenza, bioaccumulo e tossicità.

Con la partecipazione di dodici Cantoni e la raccolta di 167 campioni, la campagna ha permesso di ottenere un'ampia gamma dei prodotti mirati in commercio. La maggior parte dei prodotti sono sostanze impregnanti (37%) e schiume antincendio (21%). Gli altri campioni sono prodotti per la pulizia, lucidanti, lubrificanti o altri tipi di applicazioni.

I campioni sono stati analizzati mediante cromatografia liquida e gassosa in combinazione con spettrometri di massa (LC-MS/MS e GC-MS/MS) in modo da includere gli idrocarburi perfluorati (33 composti, tra cui i PFOS) e volatili (8 composti), quindi un totale di 41 perfluorati quantificati.

I risultati hanno permesso di rilevare un solo prodotto contenente PFOS in quantità superiore al valore legale di 10 ppm. Si tratta tuttavia di un prodotto industriale previsto tra le eccezioni dell'applicazione dell'ORRPChim. La presenza di PFOA è stata rilevata in 15 occorrenze. I valori sono tuttavia ridotti (0.1-3.6 ppm). Dal punto di vista legale, non sono quindi stati rilevati prodotti non conformi.

L'interpretazione dell'insieme dei risultati indica tuttavia che i PFC sono ancora molto frequenti in questo tipo di prodotti. In totale, il 47 per cento dei prodotti analizzati contiene PFC in concentrazioni tra 0.1 e 25'000 ppm. Le quantità preponderanti si situano tra 100 e 1000 ppm. La presenza di PFC è legata al tipo di utilizzo dei prodotti. Più del 60 per cento dei prodotti impermeabilizzanti e antimacchia contiene quindi PFC come pure circa l'85 per cento delle schiume antincendio testate. Per prodotti per la pulizia, lucidanti e lubrificanti, solo per meno del 10 per cento dei campioni sono stati rilevati PFC.

Per quanto riguarda le famiglie di PFC, alcune sono utilizzate con maggiore frequenza, ad esempio quelle appartenenti agli acidi, ai solfonati, agli alcoli e agli acrilati, con tassi di occorrenza tra il 50 e il 70 per cento. Una suddivisione in famiglie è visibile anche in funzione del tipo di utilizzo dei prodotti. Per esempio le schiume antincendio contengono principalmente PFC di tipo acido o solfonato, mentre le sostanze impregnanti (impermeabilizzanti e antimacchia) contengono principalmente i tipi alcoli e acrilati.

In conclusione, lo studio mostra che il PFOS non è più utilizzato nei prodotti in commercio analizzati ma che l'utilizzo di diversi perfluorati non regolamentati resta significativo nelle schiume antincendio e nei prodotti impermeabilizzanti e solleva la questione del loro impatto sulla salute e sull'ambiente.

Summary

In accordance with Annex 1.16, number 1, of the Ordinance on the Reduction of Risks relating to the Use of Certain Particularly Dangerous Substances, Preparations and Articles (Chemical Risk Reduction Ordinance, ORRChem, SR 814.81), it is prohibited to bring substances and preparations onto the market that contain a level of perfluorooctane sulphonates equal to or higher than 0.001 percent mass (10 ppm), except for certain specified uses.

In view of their highly attractive physico-chemical properties, polyfluorinated chemicals (PFCs) are used in numerous products such as fire-fighting foams and products for

impregnating textiles, clothing, shoes, as well as products for water-proofing buildings and protecting them against stains. In order to ensure compliance with the Chemical Risk Reduction Ordinance and lessen the impacts of PFCs on the environment, it is important to calculate the quantities of perfluorooctane sulphates and their precursors that are present in certain industrial and consumer products in Switzerland. Because of the rapid pace of development of industrial formulations, analytical studies also have to include numerous other polyfluorinated compounds. Perfluorooctanoic acid (PFOA), for example, was recently added to the list of substances of very high concern (on 20 June 2013) in view of its level of persistency, its bio-accumulation and its toxicity.

With the participation of 12 cantons and using a total of 167 samples, this campaign is able to achieve a broad representation of the targeted commercial products. The majority of these are impregnation products (37 percent) and fire-fighting foams (21 percent). Other samples include cleaning, polishing and lubricating products, plus products for various other applications.

The samples were analysed with the aid of liquid chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-mass spectrometry (LC-MS/MS and GC-MS/MS) in order to encompass ionic (33 compounds, including PFOS) and volatile PFCs (8 compounds), i.e. a total of 41 quantified PFCs.

The analyses revealed that only 1 product contained perfluorooctane sulphates at a level that exceeded the specified limit of 10 ppm. However, this concerned an industrial product that has been declared exempt from the provisions of the Chemical Risk Reduction Ordinance. With respect to PFOA, its presence was detected in 15 products, though in each case the levels were low (between 0.1 and 3.6 ppm). Thus from a legal point of view, no cases of non-compliance with the provisions of ORRChem were detected.

Nonetheless, the interpretation of the overall findings indicates that PFCs are still present in many of these types of products. In all, 47 percent of the analysed products were found to contain PFCs at concentrations ranging from 0.1 to 25,000 ppm, with the most common concentration between 100 and 1,000 ppm. Furthermore, the presence of PFCs varied according to the intended use of the products. More than 60 percent of waterproofing and anti-stain products contained PFCs, while the figure for the tested fire-fighting foams was around 85 percent. These figures are in strong contrast to the findings regarding cleaning, polishing and lubricating products, in which PFCs were detected in less than 10 percent of the samples.

With respect to families of PFCs, some were observed more frequently than others, for example those belonging to acids, sulphonates, alcohols and acrylates, where rates of occurrence ranged between 50 and 70 percent. Here, too, a division of these families was noted according to the intended use of the products. Most of the fire-fighting foams, for example, were found to contain PFCs from the acids and sulphonates families, while the impregnation products (waterproofing and stain protection) were mainly found to contain PFCs from the alcohols and acrylates families.

By way of conclusion, this study found that PFOS is no longer used in the commercial products that were tested, and that numerous non-regulated PFCs are still being used in significant quantities in fire-fighting foams and waterproofing products, which raises the question of their impacts on our health and the environment.

2. INHALTSVERZEICHNIS

1. ZUSAMMENFASSUNG	2
2. INHALTSVERZEICHNIS.....	6
3. Präsentation	6
4. Rechtliche Grundlagen	7
5. Ziele und Durchführung der Marktkontrolle	8
6. Vorbereitung und Analyse der Proben.....	9
7. Teilnehmende Kantone	9
8. Ergebnisse	9
9. Schlussfolgerungen.....	13
10. Bibliographie	14

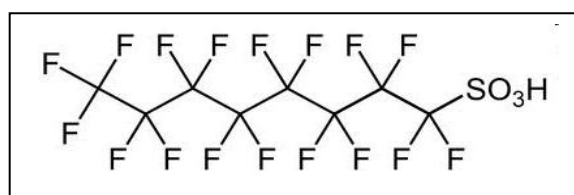
3. PRÄSENTATION

Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFCs) haben äusserst attraktive Eigenschaften und werden deshalb zahlreichen Produkten mit sehr unterschiedlichen Verwendungszwecken beigelegt. Einer der häufigsten Verwendungszwecke betrifft den Zusatz von PFCs in Feuerlöschschäumen. Aufgrund ihrer wasser- und schmutzabweisenden Eigenschaften finden sich PFCs auch in verschiedenen Konsumprodukten wie Imprägnierflüssigkeiten oder -sprays für Textilien, Kleider, Schuhe oder in Baustoffen¹.

Aufgrund ihrer Toxizität, Bioakkumulation und Umweltpersistenz wurden Perfluorooctansulfonate (PFOS und Derivate) 2009 in die Anlage B des Stockholmer Übereinkommens aufgenommen. Sie werden in der Schweiz durch die Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung (ChemRRV)² streng geregelt. Gewisse Substanzen sind als krebserregend (Kat. 2) oder reproduktionstoxisch (Kat. 1B) eingestuft. Herstellung, Inverkehrbringen und Verwendung von PFOS sowie von Substanzen und Zubereitungen, die mehr als 0,001 % PFOS (10 ppm) enthalten, sind verboten. Dieses Verbot gilt allerdings nicht für gewisse spezifische Verwendungszwecke, für die es zurzeit noch keine Ersatzmöglichkeit gibt.

Im Sinne der Reglementierung gelten als Perfluorooctansulfonsäuren und ihre Derivate (PFOS) Stoffe mit der Summenformel $C_8F_{17}SO_2X$, wobei X bedeutet: OH, Metallsalze [O-M+], Halogenide, Amide oder andere Derivate einschliesslich Polymere.

Abb. 1: Strukturformel von Perfluorooctansulfonat



Zur Einhaltung der Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung (ChemRRV) und zur Verringerung der Umweltbelastung durch per- und polyfluorierte Chemikalien müssen die Mengen an PFOS und ihrer Vorläuferstoffe, die zurzeit in der Schweiz in gewissen Industrie- und Konsumprodukten zum Einsatz kommen, erfasst werden. Zu diesem Zweck wurde beschlossen, eine Marktkontrollkampagne über Zubereitungen durchzuführen, die PFOS oder andere PFCs enthalten könnten.

In Anbetracht der raschen Entwicklung neuer Industrieprodukte und aufgrund der Erfahrungen, die während der landesweiten Flammschutzmittel-Kampagne im Jahre 2008 gemacht wurden, wollte man sich nicht ausschliesslich auf die zurzeit regulierten Substanzen beschränken. Deshalb erstreckte sich die Analysemethode nicht nur auf PFOS, sondern auf insgesamt 41 polyfluorierte Verbindungen (Abb. 1).

Abbildung 1: Im Laufe dieser Kampagne untersuchte PFC-Stoffgruppen und Derivate

Stoffgruppen	Anzahl Derivate	Typologie	Analysetechnik
Säuren	14, inkl. PFOA	Ketten C4 bis C18	LC-MS/MS
Sulfonate	8, inkl. PFOS	Ketten C4 bis C10	LC-MS/MS
Phosphonate	3	C6 - C8 - C10 (C8 Fluoralkyl-basiert)	LC-MS/MS
Sulfonamide	3	C8 - C9 - C10 (C8 Fluoralkyl-basiert)	LC-MS/MS
Sulfaminsäuren	3	C10 - C11 - C12 (C8 Fluoralkyl-basiert)	LC-MS/MS
Sulfonamidalkohole	2	C11 - C12 (C8 Fluoralkyl-basiert)	LC-MS/MS
Alkohole	5	4:2 to 10:2 FTOH	GC-MS/MS
Jodate	1	C8 Fluoralkyl-basiert	GC-MS/MS
Acrylate	2	C8 Fluoralkyl-basiert	GC-MS/MS
TOTAL	41		

4. RECHTLICHE GRUNDLAGEN

Anhang 1.16 Ziffer 1 der Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung (ChemRRV, SR 814.81)² verbietet das Inverkehrbringen von Stoffen und Zubereitungen, deren Massengehalt an Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) 0,001 Prozent (10 ppm) oder mehr beträgt. Dieses Verbot gilt allerdings nicht für gewisse spezifische Verwendungszwecke, für die es zurzeit noch keine Ersatzmöglichkeit gibt.

Diese Einschränkungen entsprechen denjenigen in Anlage B des Übereinkommens von Stockholm über persistente organische Schadstoffe (Entscheidungen SC-4/10 bis SC-4/18 der Konferenz der Vertragsparteien vom Mai 2009) – dies aufgrund der Toxizität, Bioakkumulation und Umweltpersistenz von PFOS.

Die Verbote gelten nicht für folgende Produkte und die für deren Herstellung erforderlichen Stoffe und Zubereitungen:

- a. Fotoresistlacke und Antireflexbeschichtungen für fotolithografische Prozesse;
- b. fotografische Beschichtungen von Filmen, Papieren und Druckplatten;
- c. Mittel zur Sprühnebelunterdrückung für nicht-dekoratives Hartverchromen (Chrom VI) in geschlossenen Kreislaufsystemen, bei denen die Menge der PFOS-Emissionen in die Umwelt auf ein Minimum reduziert wird;
- d. Hydraulikflüssigkeiten für die Luftfahrt.

Zudem gibt es Übergangsbestimmungen für PFOS-haltige Feuerlöschschäume, die vor dem 1. August 2011 in Verkehr gebracht wurden. Diese Schäume können noch wie folgt verwendet werden:

- a. in Installationen zum Schutze von Anlagen einschliesslich der Verwendung für die nötigen Funktionskontrollen dieser Installationen: bis zum 30. November 2018;
- b. von Feuerwehren und militärischen Einsatzkräften zur Bekämpfung von Bränden in Ernstfällen: bis zum 30. November 2014.

Die offizielle Klassifikation findet sich in Anlage VI der Verordnung EG 1272/2008.

Zu erwähnen ist auch, dass Perfluorooctansäure (PFOA) zusammen mit vier weiteren langkettigen Perfluorcarbonsäuren (C₁₁ bis C₁₄) vor Kurzem auf die Kandidatenliste der besonders besorgniserregenden Stoffe der europäischen REACH-Verordnung³ gesetzt wurde.

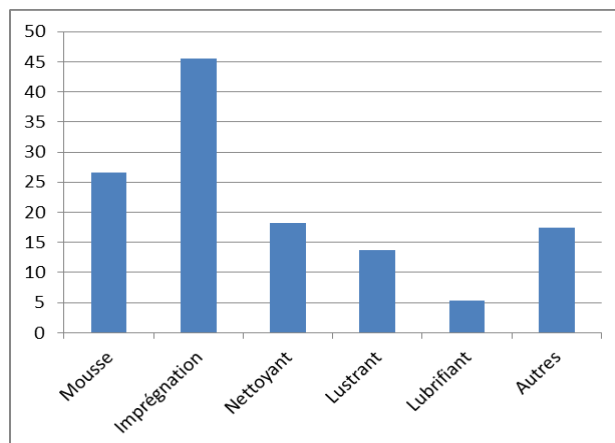
5. ZIELE UND DURCHFÜHRUNG DER MARKTKONTROLLE

Das Hauptziel dieser nationalen Kampagne ist die Beurteilung des PFOS-Gehalts in Feuerlöschschäumen und Imprägniermitteln zur Überwachung der Einhaltung der gesetzlichen Vorschriften. Die Analyse weiterer polyfluorierter Verbindungen (PFCs) neben PFOS soll darüber Aufschluss geben, welche fluorierten Alternativstoffe derzeit in diesen Erzeugnissen verwendet werden.

Die Durchführung der Kampagne wurde von der Koordinationsplattform (KPT) am 30. August 2012 vorgeschlagen und angenommen. Der Ablauf wurde in einem Dokument mit dem Titel «Nationale Kampagne zur Analyse polyfluorierter Verbindungen in Feuerlöschschäumen und Imprägniermitteln» festgehalten und am 22. März 2013 an alle Kantone verschickt. Am gleichen Tag wurden auch Anmeldeformulare und Formulare für die entnommenen Proben erstellt und verschickt. Eine Beschreibung der Kampagne und die entsprechenden Zollkodices (Einfuhrkontrolle) wurden ebenfalls beigelegt. Insgesamt nahmen 12 Kantone teil. 167 Produktproben wurden im Zeitraum vom 30. Mai bis zum 11. Oktober 2013 an den toxikologischen Baustoffdienst (STEB, Genf) geschickt. Diese Proben wurden in 6 Kategorien aufgeteilt (Abb. 2):

1. Feuerlöschschäume
2. Imprägniermittel (wasser- und schmutzabweisende Mittel)
3. Reinigungsmittel
4. Poliermittel (Polituren)
5. Schmiermittel
6. Andere (Industrieprodukte, Farben, Tinten, usw.)

Abb.2: Anteil der Proben pro Anwendungstyp in %
(Text im Bild: Schäume Imprägniermittel Reinigungsmittel Poliermittel Schmiermittel Andere)



6. VORBEREITUNG UND ANALYSE DER PROBEN

Die Proben wurden nach den üblichen validierten Standardarbeitsanweisungen des STEB-Labors mit Flüssig- und Gaschromatographie, gekoppelt mit Massenspektrometrie analysiert (LC-MS/MS und GC-MS/MS).

Bei der LC-MS/MS-Analyse löst man die Proben in einer Methanol/Wasser-Mischung, der die in diesem Verfahren zur quantitativen Bestimmung üblichen internen Standards beigefügt werden. Die Proben werden dann einer Festphasenextraktion mit schwachem Ionenaustausch und schliesslich der LC-MS/MS unterzogen. Diese erfolgt mit Hilfe eines HPLC Agilent 1200SL und eines QTRAP3200-Spektrometers mit negativer Elektrospray-Ionisation (ESI) im Scantyp MRM (Multiple Reaction Monitoring). Die Datenauswertung wird mit Analyst 1.6.1. und Excel 2010 vorgenommen.

Bei der GC-MS/MS-Analyse löst man die Proben in einer Methanollösung, der die verschiedenen in diesem Verfahren zur quantitativen Bestimmung üblichen internen Standards beigefügt werden. Die Lösung wird gefiltert und dann direkt injiziert auf ein GC 7890A Agilent, gekoppelt mit einem 7000 MS-Triple-Quad-Detektor, der mit einer EI-Quelle in MRM-Modus ausgestattet ist. Die Datenauswertung erfolgt mit Masshunter B.07 und Excel 2010.

Je nach erzieltm Ergebnis und validierter Konzentrations-Bandbreite für jede Analysetechnik können die Proben bereits im Vorfeld verdünnt werden. Alle positiv getesteten Proben (Proben mit einem PFC-Gehalt über 0,1 ppm) wurden in einer doppelten Probe analysiert. Das endgültige Ergebnis wurde aus dem Durchschnitt der beiden Proben ermittelt. Alle Analysesequenzen wurden schliesslich durch eine Qualitätskontrolle in drei verschiedenen Konzentrationen über das gesamte Spektrum der quantifizierten Mengen hinweg validiert. Die geschätzte Fehlerquote bei den ermittelten Werten liegt bei ca. 25 %.

7. TEILNEHMENDE KANTONE

Diese Kampagne zur Marktkontrolle wurde mit Beteiligung von 12 Kantonen durchgeführt: Basel-Landschaft, Basel-Stadt, Freiburg, Genf, St. Gallen, Solothurn, Tessin, Thurgau, Schwyz, Obwalden, Waadt und Zürich.

8. ERGEBNISSE

Zu hohe Konzentrationen

Unter den 167 analysierten Proben befand sich nur ein einziges Produkt mit einem PFOS-Gehalt von 22 800 ppm (also über dem gesetzlichen Grenzwert von 10 ppm), und zwar ein Netzmittel für die Oberflächenbehandlung. Dabei handelt es sich um ein Industrieprodukt, das unter die Ausnahmebestimmungen der ChemRRV fällt (Mittel zur Sprühnebelunterdrückung für nicht-dekoratives Hartverchromen (Chrom VI) in geschlossenen Kreislaufsystemen, bei denen die Menge der PFOS-Emissionen in die Umwelt auf ein Minimum reduziert wird). Allerdings gilt in diesem Fall auch die Bestimmung, dass dieses Produkt nur unter gewissen Bedingungen verwendet werden kann (z. B. in einem geschlossenen Kreislaufsystem und in einer Menge, bei der die PFOS-Emissionen in die Umwelt auf ein Minimum reduziert werden). Der Lieferant wurde gebeten, eine Liste mit den Empfängern dieses Produktes zu erstellen, damit überprüft werden kann, ob die Meldepflicht von den verwendenden Unternehmen tatsächlich eingehalten wird.

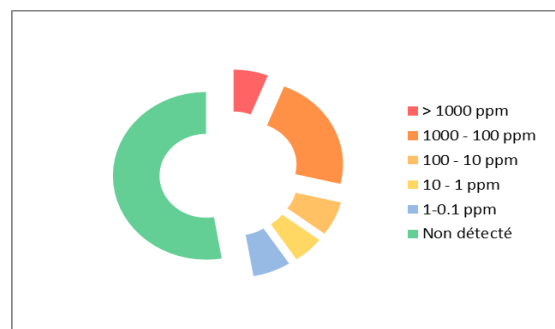
Da PFOA vor Kurzem auf die Kandidatenliste der besonders besorgniserregenden Stoffe (SVHC) der europäischen REACH-Verordnung gesetzt wurde, ist es interessant festzustellen, dass bei 15 verschiedenen Produkten Werte zwischen 0,1 und 3,6 ppm ermittelt wurden und dass diese Chemikalie in 9 % aller geprüften Erzeugnisse nachgewiesen werden konnte.

Aus rechtlicher Sicht konnte aber im Laufe dieser nationalen Kampagne kein Verstoß gegen die geltenden Vorschriften festgestellt werden.

Vorkommen insgesamt

Aufgrund der endgültigen Ergebnisse lässt sich festhalten, dass PFCs in Feuerlöschschäumen und Imprägniermitteln (Abb. 3) noch weit verbreitet sind. Insgesamt enthalten 47 % der analysierten Produkte PFCs in einer Konzentrationsspanne zwischen 0,1 und 25 000 ppm, wobei Gehalte zwischen 100 und 1000 ppm überwiegen. Bei mehr als 60 % der positiv getesteten Produkte steht der ermittelte Gehalt (> 100 ppm) im Einklang mit der gewünschten Wirkung (wasser- oder schmutzabweisende Eigenschaften). Beinahe 40 % der Produkte enthalten jedoch geringe Mengen (1–100 ppm) oder nur Spuren (0,1–1 ppm), was darauf schliessen lässt, dass es bei der Herstellung zu Verunreinigungen gekommen ist oder dass Nebenprodukte eines von der Analyse nicht erfassten PFCs nachgewiesen wurden.

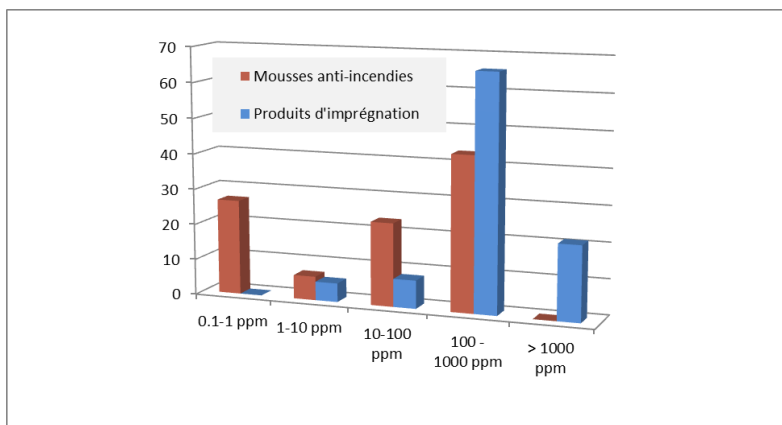
Abb.3: Anzahl Proben nach PFC-Massengehalt
(Im Bild : (grün) : nicht nachgewiesen)



Ermittelter Gehalt bei Feuerlöschschäumen und Imprägniermitteln

Der PFC-Gehalt schwankt stark und ist abhängig vom Produkttyp (Abb. 4). Ein Viertel der Feuerlöschschäume enthält zum Beispiel weniger als 1 ppm PFC, was auf Kontaminierungen oder Nebenprodukte von PFCs schliessen lässt, die nicht Gegenstand der Analyse waren. Letztere Hypothese wird gestärkt durch die Feststellung, dass in Feuerlöschschäumen immer mehr neuartige PFCs verwendet werden, die nicht Gegenstand dieser Analyse waren⁴. Beinahe 90 % der Imprägniermittel enthalten hingegen über 100 ppm PFC, was mit den angestrebten wasser- oder schmutzabweisenden Eigenschaften kompatibel ist. Für diese Produkte zeigen die Ergebnisse, dass die analysierten PFCs repräsentativ sind für die Stoffe, die sich zurzeit auf dem Markt befinden, auch wenn das Vorkommen weiterer PFCs nicht ausgeschlossen werden kann.

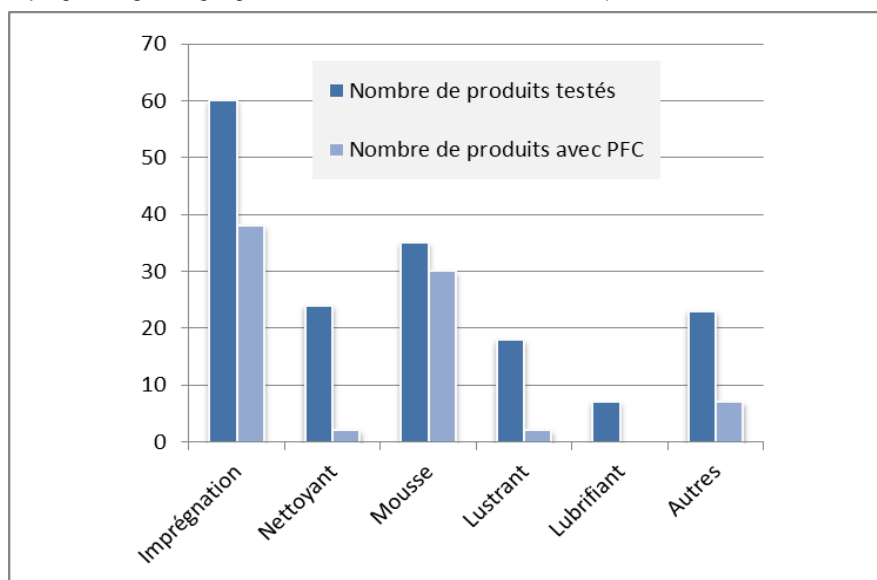
Abb.4: Verteilung der positiven Proben in Abhängigkeit von ihrem Massengehalt an PFCs für Feuerlöschschäume und Imprägniermittel (im Bild: (rot) Feuerlöschschäume (blau) Imprägniermittel)



Vorkommen von PFCs nach Anwendungsbereich

Wenn man das Vorkommen von PFCs in den verschiedenen Probenkategorien vergleicht, stellt man fest, dass gewisse Produkte eher PFC-haltig sind als andere, und zwar in Abhängigkeit von ihrem Verwendungszweck (Abb. 5). So enthalten Feuerlöschschäume und Imprägniermittel in 86 % respektive in 63 % der Fälle PFCs. Bei Reinigungsmitteln, Polituren und Schmiermitteln werden hingegen relativ selten PFCs festgestellt, nämlich in weniger als 10 % der Proben. Diese Ergebnisse bestätigen, dass bei dieser PFC-Kampagne die richtigen Produkte ins Visier genommen wurden.

Abb. 5 : Verteilung der Proben nach Produktfamilien und Vorkommen von PFCs (im Bild: (dunkelblau) Anzahl getesteter Produkte (hellblau) Anzahl Produkte mit PFCs Imprägnierung Reinigung Schaum Politur Schmiermittel Andere).



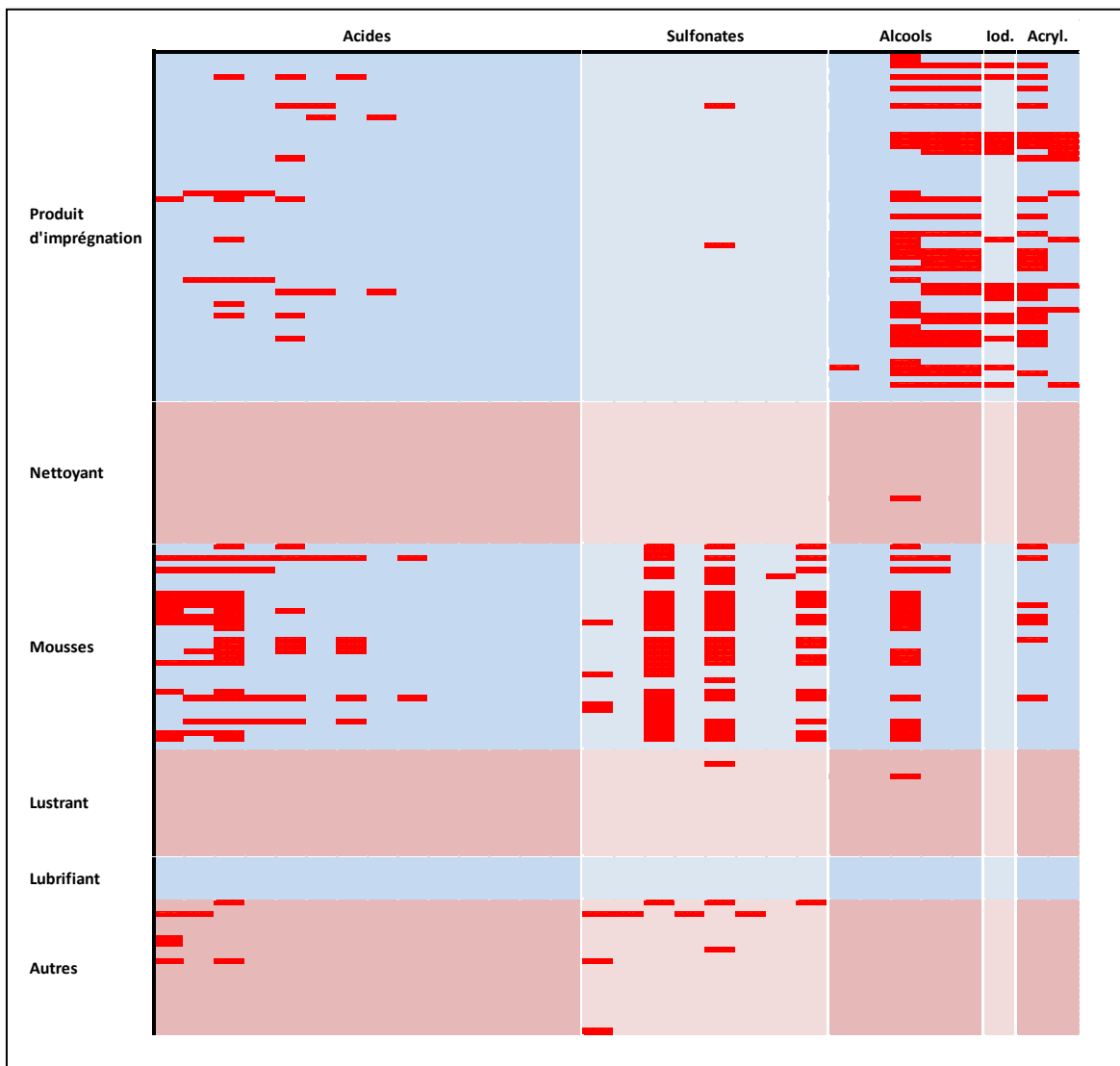
PFC-Stoffgruppen

Gewisse PFC-Stoffgruppen wurden im Laufe der Analysen häufiger nachgewiesen als andere. Betrachtet man die Gesamtheit der positiv getesteten Produkte, so sind PFCs aus Säuren, Sulfonaten, Alkoholen und Acrylaten mit einer Häufigkeit von 50 bis 70 % am

stärksten vertreten. Bei den Stoffgruppen Phosphonate, Sulfonamide, Sulfaminsäuren und Sulfonamidalkohole wurden nur in 3 % aller Proben die anvisierten PFCs nachgewiesen, und auch nur in Spuren (< 2 ppm insgesamt). Die Stoffgruppe der PFC-Jodate liegt mit ca. 20 % positiv getesteten Produkten im Mittelfeld.

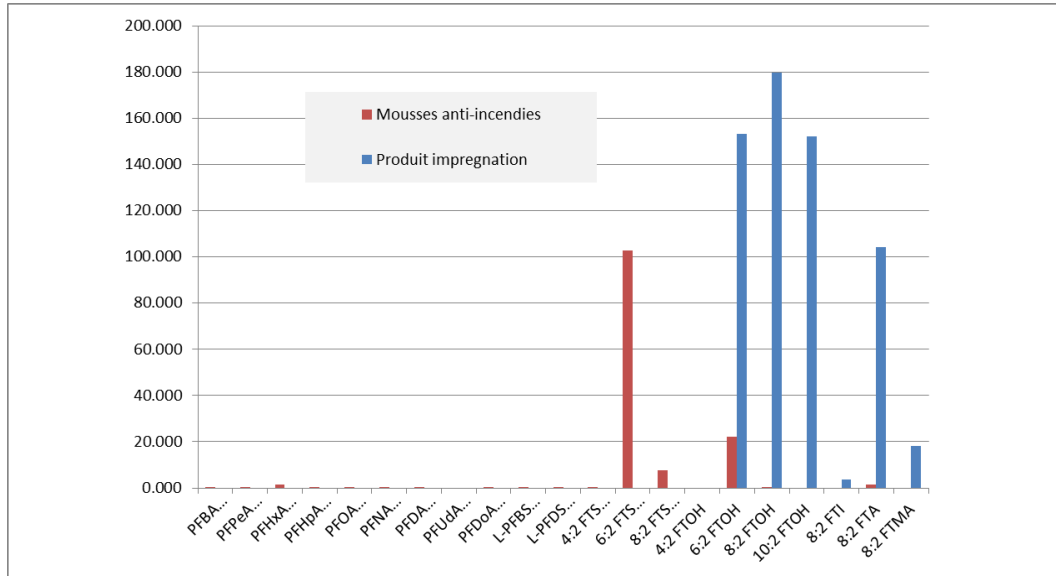
Es lässt sich eine klare Unterteilung dieser Stoffgruppen nach Produkttypus vornehmen (Abb. 6). Die Feuerlöschschäume enthalten mehrheitlich PFCs aus der Stoffgruppe der Säuren und Sulfonate, während die (wasser- und schmutzabweisenden) Imprägniermittel vor allem PFCs aus der Stoffgruppe der Alkohole, Acrylate, Jodate und in geringerem Umfang der Säuren enthalten.

Abb. 6: Grafische Matrixdarstellung aller Proben mit der Verteilung der wichtigsten nachgewiesenen PFC-Stoffgruppen. Für jede Stoffgruppe sind die Derivate mit höchstem Molekulargewicht von links nach rechts dargestellt.
(Text im Bild: oben: Säuren Sulfonate Alkohole Jodate Acrylate
Seite: Imprägniermittel Reinigungsmittel Schäume Politur Schmiermittel Andere)



Wenn man den ermittelten Stoffgehalt und die Verteilung nach Produkttypen (Feuerlöschschäume und Imprägniermittel) analysiert, fällt eine starke Dominanz einiger Substanzen auf (Abb. 8). So enthalten die Feuerlöschschäume überwiegend Sulfonat 6:2 FTS und nur wenige andere PFCs. In den Imprägniermitteln sind es die Alkohole 6:2, 8:2 und 10:2 FTOH sowie Acrylat 8:2 FTA, die den grössten Anteil der nachgewiesenen PFC-Konzentrationen ausmachen. Diese Ergebnisse decken sich auch mit den jüngsten Beobachtungen von Herzke et al.⁵ bei einer Pilotstudie über das Vorkommen von polyfluorierten Substanzen in Konsumprodukten in Norwegen.

Abb. 8: Durchschnittlicher Gehalt an nachgewiesenen Stoffen in den positiv getesteten Feuerlöschschäumen und Imprägniermitteln (Text im Bild: (rot) Feuerlöschschäume (blau) Imprägniermittel)

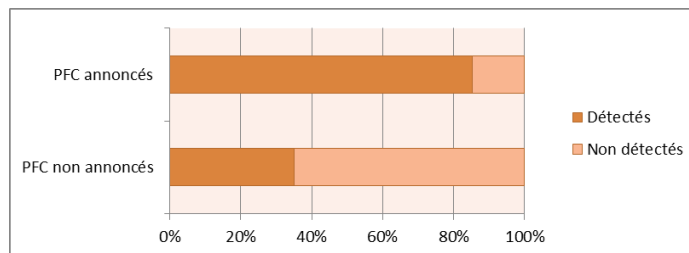


Nachweis von PFCs und Kennzeichnung auf Etiketten und Sicherheitsdatenblättern

Obwohl bei den erfassten Produkten keine besondere Etikettierungspflicht besteht, fällt auf, dass nur ein Viertel der Produkte einen Vermerk zum PFC-Gehalt trägt, sei dies auf der Etikette (10 %) oder auf dem Sicherheitsdatenblatt (25 %).

Bei Vorliegen einer Kennzeichnung konnten in den meisten Fällen die PFCs auch nachgewiesen werden, das heisst, das Vorhandensein der gesuchten Verbindungen konnte mit den gewählten Nachweisverfahren bestätigt werden (Abb. 8). Schliesslich enthielten auch mehr als ein Drittel der Produkte ohne Kennzeichnung polyfluorierte Chemikalien.

Abb. 8: Nachweishäufigkeit von PFC im Verhältnis zur Produktinformation (Bild: Hinweis auf PFC Kein Hinweis auf PFC Nachgewiesen Nicht nachgewiesen)



9. SCHLUSSFOLGERUNGEN

Schlussfolgernd lässt sich festhalten, dass PFOS in den untersuchten Produkten wie Feuerlöschschäumen und wasser- und schmutzabweisenden Imprägniermitteln nicht mehr enthalten ist, ausser bei einem einzigen Industrieprodukt.

Die Studie zeigt ebenfalls, dass PFCs Stoffe sind, die immer noch häufig (je nach gewünschtem Verwendungszweck) zur Herstellung dieser Produkte verwendet werden. Zudem weisen die Ergebnisse darauf hin, dass sehr wahrscheinlich neuartige PFCs, die von dieser Kampagne nicht erfasst wurden, zum Einsatz kommen – insbesondere in Feuerlöschschäumen. Aufgrund ihrer Struktur, die derjenigen von PFOS sehr ähnlich ist, stellt sich durch die Verwendung dieser vielen nicht geregelten polyfluorierten Chemikalien die Frage nach der Auswirkung solcher Stoffe auf Gesundheit und Umwelt.

Die Ergebnisse dieser Kampagne werfen zahlreiche Fragen auf:

- Es werden noch grosse Mengen an PFOS hergestellt – wo kommen sie zum Einsatz?
- Die Gefahr durch neue polyfluorierte Verbindungen ist zurzeit noch nicht klar definiert – wie wird sich das in den kommenden Jahren auswirken?
- Es gibt fluorierte Produkte, die nicht verboten sind und die direkt in der Waschmaschine verwendet werden. Welche Gefahren ergeben sich daraus für Wasser und Umwelt?

Ersatzlösungen (Produkte ohne fluorierte Verbindungen) sind durchaus vorhanden; deshalb schlagen wir vor, diese der Bevölkerung vermehrt zu empfehlen, z.B. im Rahmen eines Präventionsprogramms durch Informationen der Fachstellen des Bundes für Gesundheit und/oder Umwelt.

10. BIBLIOGRAPHIE

1. Buck, R.C. *et al.* 2011. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the Environment: Terminology, classification, and origins. *Integr. Environ. Assess. Manag.*; 7(4): 513–541.
2. Verordnung zur Reduktion von Risiken beim Umgang mit bestimmten besonders gefährlichen Stoffen, Zubereitungen und Gegenständen (Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung, ChemRRV) vom 18. Mai 2005 (Stand vom 1. September 2013) der Schweizerischen Eidgenossenschaft.
3. Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH).
4. Place, B.J & Field, J.A. 2012. Identification of Novel Fluorochemicals in Aqueous Film-Forming Foams (AFFF) Used by the US Military. *Environ Sci Technol.*; 46(13): 7120–7127.
5. Herzke, D. *et al.* 2012. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in consumer products in Norway - a pilot study. *Chemosphere*; 88(8):980–7.