



Endbericht zum Projekt Projekt-Nr. 20-21

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) in humanen Plasmaproben aus sechs ausgewählten Gebieten in Bayern

Sachgebiet Arbeits- und Umweltbezogener Gesundheitsschutz

Herausgeber: Bayerisches Landesamt für
Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL)
Eggenreuther Weg 43, 91058 Erlangen

Telefon: 09131 6808-0

Telefax: 09131 6808-2102

E-Mail: poststelle@lgl.bayern.de

Internet: www.lgl.bayern.de

Bildnachweis: Bayerisches Landesamt für
Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL)

Stand: Juni 2022

Bearbeitung im LGL: Sachgebiet Arbeits- und Umweltbezogener Gesundheitsschutz (AP3)
Sachgebiet Organische Kontaminanten, toxische Inhaltsstoffe,
toxische Reaktionsprodukte, Mykotoxine, Mikrocystine, marine Biotoxine (RK3)

Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit
Sachgebiet Arbeits- und Umweltbezogener Gesundheitsschutz
Pfarrstraße 3, 80538 München

© Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit
alle Rechte vorbehalten

Im Auftrag des Bayerischen Staatsministeriums für Gesundheit und Pflege

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	4
2	Hintergrund	6
3	Zielsetzung der Untersuchung	7
4	Methode.....	8
4.1	Untersuchungsgebiet	8
4.2	Human-Biomonitoring.....	9
4.2.1	Blutproben.....	9
4.2.2	Standards und Interne Standards.....	9
4.2.3	Probenaufbereitung.....	10
4.2.3.1	Erstellen der Kalibrierreihe	10
4.2.3.2	Qualitätskontrolle	11
4.2.4	LC-MS/MS Methode.....	11
4.2.5	Datenauswertung	12
4.3	Äußere Exposition über Trinkwasser und Lebensmittel	13
4.3.1	Trinkwasser- und Lebensmittelproben.....	13
4.3.2	Interne Standards.....	14
4.3.3	Probenaufarbeitung.....	15
4.3.3.1	Erstellen der Kalibrierreihe	16
4.3.3.2	Qualitätskontrolle	16
4.3.3.3	LC-MS/MS-Methode.....	16
4.3.3.4	Datenauswertung	18
5	Ergebnisse des Human-Biomonitorings	18
5.1	Charakterisierung der Untersuchungsgruppe	18
5.2	Ergebnisse der Untersuchungsregion Ansbach und der Kontrollregion Schwabach	20
5.3	Ergebnisse für die Untersuchungsregion Manching und Kontrollregion Wolnzach	21
5.4	Ergebnisse für die Untersuchungsregion Königsbrunn und Kontrollregion Neusäß	22
5.5	Darstellung im regionalen Vergleich mit Blick auf HBM-Werte.....	24
6	Ergebnisse für Lebensmittel und Trinkwasser.....	26
7	Diskussion	33
8	Literaturverzeichnis.....	36
9	Abkürzungsverzeichnis	37
	Zusätzliche Ergebnisse und Auswertungen.....	Anhang

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

1 Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel

PFAS (per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen) sind biopersistente fluororganische Verbindungen, die in vielen Industrie- und Konsumprodukten Verwendung finden. Die Verwendung von Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) ist seit 2006 und die von Perfluorooctansäure (PFOA) seit Juli 2020 weitgehend verboten. Laut Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz (BMUV) wird derzeit auf europäischer Ebene an weiteren Beschränkungen bzw. Verboten zur Herstellung und Verwendung entsprechender PFAS gearbeitet. Viele PFAS reichern sich in Blut und Gewebe von Organismen an und können zu einer erhöhten inneren Belastung führen. In bevölkerungsbezogenen Studien werden Zusammenhänge zwischen Gehalten bestimmter PFAS im Blutserum und dem Auftreten möglicherweise gesundheitlich relevanter Veränderungen (z. B. höhere Cholesterinspiegel) diskutiert.

Um die innere Belastungssituation der lokalen Bevölkerung mit PFOS und PFOA sowie weiterer PFAS näher zu untersuchen, führte das Bayerische Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL) im Zeitraum von September 2020 bis Dezember 2021 ein Human-Biomonitoring (HBM) in sechs ausgewählten bayerischen Regionen durch. Ziel dieser Untersuchung war es, auf Grundlage des Art. 10 des Gesetzes über den öffentlichen Gesundheits- und Veterinärdienst, den Verbraucherschutz sowie die Lebensmittelüberwachung (GDVG) festzustellen, ob und in welchem Umfang eine erhöhte Umweltbelastung mit PFAS auch mit einer erhöhten inneren Exposition der dortigen Bevölkerung einhergeht. Gleichzeitig sollten in einem One-Health-Ansatz mögliche, für die Region spezifische Expositionspfade für PFAS-Belastungen in der Bevölkerung untersucht werden.

Methodik

Für die Untersuchung wurden sechs Regionen in Mittelfranken, Oberbayern und Schwaben ausgewählt: in jedem Regierungsbezirk eine Untersuchungsregion mit bekannter PFAS-Kontamination der Umwelt (Ansbach, Manching und Königsbrunn), die z. B. durch den Einsatz PFAS-haltiger Feuerlöschmittel in der Vergangenheit verursacht wurde, und jeweils eine in räumlicher Nähe lokalisierte Kontrollregion ohne bekannte PFAS-Kontamination (Schwabach, Wolnzach und Neusäß). Es wurden Blutplasmaproben von Blutspendern aus den sechs Regionen mittels Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie auf das Vorkommen von neun verschiedenen, gesundheitlich bedeutsamen PFAS untersucht.

Bezüglich spezifischer Expositionspfade für PFAS-Belastungen in der Bevölkerung wurde jeweils überprüft, inwieweit das Trinkwasser in der Region PFAS-frei ist und ob besondere PFAS-

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

Belastungen in regional erzeugten Lebensmitteln vorliegen. Die dazu nötigen Proben wurden durch die vor Ort zuständigen Behörden entnommen und am LGL auf PFAS analysiert.

Ergebnisse

Zur Auswertung lagen 969 Blutproben vor (593 Männer, 375 Frauen, 1 Probe ohne geschlechtsspezifische Zuordnung). Die Mediane der Blutplasmakonzentrationen von PFOS und PFOA lagen in allen sechs Regionen unter dem jeweiligen HBM-I-Wert^[1] (PFOS 5 ng/ml, PFOA 2 ng/ml). Insgesamt zeigte sich in den Analysen der Messergebnisse kein statistisch signifikanter Unterschied zwischen der inneren PFOS/PFOA-Belastung der Bevölkerung in einer Untersuchungsregion mit bekanntem PFAS-Eintrag in die Umwelt und der in einer Kontrollregion ohne bekanntem PFAS-Eintrag in die Umwelt.

In Manching war in 3 Blutproben der HBM-II-Wert^[2] für PFOS (20 ng/ml) geringfügig überschritten. Es handelt sich dabei um Einzelbefunde aus einer anonymen Untersuchung, die durch die persönlichen Lebensumstände der betroffenen Personen begründet sein müssen. Eine flächendeckende erhöhte Exposition der Bevölkerung mit PFAS über Trinkwasser oder über Lebensmittel kann nach Erkenntnissen der Behörden für die Region Manching ausgeschlossen werden. Auch in den anderen Regionen ist eine flächendeckende erhöhte Exposition der Bevölkerung mit PFAS über Lebensmittel und Trinkwasser nach den bisherigen Erkenntnissen auszuschließen. Ähnlich wie in Manching sind vereinzelt Belastungen bei bestimmten regionalen Lebensmitteln vorhanden. Diese waren jeweils nur kleinen, speziellen Verbrauchergruppen zugänglich und spielen im Ernährungsverhalten und damit auch für die innere Belastung der Gesamtbevölkerung keine Rolle.

Schlussfolgerung

Die Ergebnisse stützen Beobachtungen aus anderen PFAS-belasteten Regionen, die zeigen, dass PFAS-Einträge in die Umwelt in erster Linie für die Schutzgüter Grundwasser, Pflanze und Tier belastungsrelevant sind. Mit einer PFAS-Belastung auf Populationsebene ist im Allgemeinen erst dann zu rechnen, wenn PFAS-Einträge auch zu Kontaminationen der regionalen Trinkwasserversorgung führen. Dies ist in den untersuchten Gebieten mit bekanntem PFAS-Eintrag in die Umwelt nicht der Fall. Das Trinkwassernetz weist in allen drei Regionen keine Kontaminationen mit PFAS über den geltenden Trinkwasser-Leitwerten auf.

^[1] HBM-I-Wert: Vorsorge- oder Zielwert, bei dessen Einhaltung kein Handlungsbedarf besteht.

^[2] HBM-II-Wert: Interventions- oder Maßnahmenwert. Der HBM-II-Wert entspricht der Konzentration eines Stoffes in einem Körpermedium, bei dessen Überschreitung eine gesundheitliche Beeinträchtigung möglich ist, aber nicht auftreten muss. Es besteht Handlungsbedarf zur Reduktion der Belastung.

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

2 Hintergrund

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) sind organische Verbindungen, die industriell hergestellt werden, und nicht natürlich vorkommen. Bei PFAS sind die am Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome vollständig (perfluoriert) oder teilweise (polyfluoriert) durch Fluoratome ersetzt. Die Stoffgruppe umfasst insgesamt mehr als 4.500 verschiedene Verbindungen. PFAS werden seit mehr als 60 Jahren produziert und weisen eine hohe Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung und Verwitterung auf.

PFAS und insbesondere die Unterklasse der perfluorierten Tenside sind schmutz-, farb-, fett-, öl- und gleichzeitig wasserabweisend und finden daher in zahlreichen Industrie- und Konsumprodukten Anwendung. Der bekannteste Vertreter der Substanzklasse der PFAS dürfte das Teflon (Kunststoff Polytetrafluorethylen, kurz PTFE) sein, das z. B. für antihafbeschichtetes Kochgeschirr eingesetzt wird. Dabei handelt es sich um ein Polymer, das vom Körper nicht aufgenommen werden kann, siehe

https://www.bfr.bund.de/de/ausgewaehlte_fragen_und_antworten_zu_geschirr_mit_antihafbeschichtung_aus_ptfe_fuer_das_braten_kochen_und_backen-7012.html. Problematischer in dieser Hinsicht sind andere PFAS, die in so alltäglichen Produkten wie fettabweisende Lebensmittelverpackungen, Sprays für Möbel, Kleidung, Schuhe und Textilien (insbesondere Outdoorbekleidung), gegerbtes Leder, Teppiche, Wandfarben, Haushaltsreinigungsmittel und Feuerlöschschäumen enthalten sein können.

In der Untergruppe der Perfluoralkylsubstanzen sind PFOA und PFOS am weitesten verbreitet und daher auch am besten untersucht. Wie alle PFAS sind auch diese beiden Verbindungen in der Umwelt schwer abbaubar und damit ubiquitär in der Umwelt, in der Nahrungskette und im Menschen nachweisbar. Beispielsweise kam es durch den Einsatz spezieller PFAS-haltiger Feuerlöschschäume bei Übungen und Bränden an zahlreichen Orten in Bayern – hauptsächlich im Bereich von zivilen und militärischen Flugplätzen und Raffinerien zu Kontaminationen des Erdreiches, siehe

https://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/pfc/fachtagungen/doc/pfas2021/pfas_loeschwassereingleitungen.pdf. Da viele PFAS gut wasserlöslich sind, werden sie aus dem Erdreich langsam ins Grundwasser oder in Oberflächengewässer eingetragen. Dadurch entsteht ein mehr oder weniger großes Gebiet mit einer im Vergleich zur üblichen Hintergrundbelastung erhöhten PFAS-Kontamination in der Umwelt.

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

Durch den Übergang auf Lebensmittel tierischen und pflanzlichen Ursprungs oder durch Nutzung kontaminierten Wassers als Trinkwasser kann dies auch zu einer Aufnahme beim Menschen und einer Anreicherung besonders im Blut führen. Die direkte Aufnahme aus der Umwelt dürfte demgegenüber zu vernachlässigen sein. Die Ausscheidung über die Niere läuft beim Menschen deutlich langsamer ab als bei anderen Spezies, wie z. B. Ratten, Mäusen und Affen. Beim Menschen liegen die Halbwertszeiten für PFOA und PFOS im Blut je nach Untersuchung im Bereich von 3 bis 4 Jahren bzw. 5 Jahren; bei Ratten, Mäusen und Affen dagegen im Bereich von Stunden beziehungsweise wenigen Monaten. Wegen der Persistenz der gesamten Stoffgruppe sollten Einträge von PFAS in die Umwelt möglichst vermieden werden. Human-Biomonitoring-Untersuchungen kommen vor diesem Hintergrund eine besondere Bedeutung zu (Pabel & Kowalczyk, 2018) (Numata, et al., 2014).

PFOA und PFOS sind in der EU durch die sog. POP-Verordnung zu persistenten organischen Schadstoffen (Persistent Organic Pollutants) reguliert und bis auf wenige Ausnahmen seit 2020 verboten <https://www.bmuv.de/faq/welche-pfas-wurden-bislang-verboten>. Die Kommission Human-Biomonitoring (HBM-K) am Umweltbundesamt hat auf der Grundlage toxikologischer und vor allem epidemiologischer Untersuchungen HBM-I-Werte für beide Substanzen abgeleitet: 2 ng/ml für PFOA und 5 ng/ml für PFOS in Blutplasma bzw. -serum (Umweltbundesamt, 2018). 2019 wurden HBM-II-Werte festgelegt: Für Frauen im gebärfähigen Alter liegen die Werte bei 5 ng/ml für PFOA und bei 10 ng/ml für PFOS, für die übrigen Bevölkerungsgruppen sind die Werte mit 10 ng/ml für PFOA und 20 ng/ml für PFOS doppelt so hoch (Umweltbundesamt, 2020). Der HBM-I-Wert ist ein Vorsorgewert für die Allgemeinbevölkerung jeder Altersgruppe. Nach aktuellem Stand der Bewertung ist bei einer Unterschreitung des HBM-I-Wertes nicht mit einer gesundheitlichen Beeinträchtigung zu rechnen. Der HBM-II-Wert ist ein Interventionswert, dessen Überschreitung Maßnahmen erforderlich macht, da gesundheitliche Beeinträchtigungen nicht auszuschließen sind.

3 Zielsetzung der Untersuchung

Ziel des Human-Biomonitorings war es, zu untersuchen, ob eine erhöhte Umweltbelastung durch eine spezifische PFAS-Kontamination in einer Region zu einer erhöhten inneren Exposition der dortigen Bevölkerung führt und welche für die Region spezifische äußere Exposition (z. B. regional produzierte Lebensmittel, Trinkwasser) primär für die ggf. erhöhte innere Exposition verantwortlich ist (One-Health-Ansatz). Dies geschieht auf Grundlage des Art. 10 des Gesetzes über den öffentlichen Gesundheits- und Veterinärdienst, den Verbraucherschutz sowie die Lebensmittelüberwachung (Gesundheitsdienst- und Verbraucherschutzgesetz – GDVG) vom 24. Juli 2003.

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

4 Methode

4.1 Untersuchungsgebiet

Aus den Fällen, für die am LGL und am Landesamt für Umwelt (LfU) PFAS-Kontaminationen bekannt sind (z. B. https://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/pfc/pfc_atlasten/index.htm), und unter Verwendung aktueller Daten des LGL zu PFAS-Gehalten in Lebensmitteln und Grund- und Oberflächenwasser wurden folgende Regionen ausgewählt:

Kontaminierte Standorte:

1. Manching, Oberbayern; Schadensherd: Flugplatz der Bundeswehr Manching, PFAS-haltige Löschmittel; Fischmonitoring in Probengewässer im Abstrombereich des Flugplatzes Manching, Fische vor allem mit PFOS belastet <https://www.landkreis-pfaffenhofen.de/landratsamt/pfc-belastungen-am-flugplatz-manching/>. Das LGL empfiehlt seit 2018 im Moment generell auf den Verzehr von Fischen aus Gewässern im Abstrom des Flugplatzes Manching zu verzichten.

2. Ansbach, Mittelfranken; Schadensherd: Feuerlöschübungsplatz der US-Armee am Flugplatz der Kaserne Ansbach-Katterbach, Böden am Flugplatz und Gewässer in der Umgebung mit per- und polyfluorierten Chemikalien verunreinigt <https://www.ansbach.de/B%C3%BCrger/Umwelt-Natur/Boden-Altlasten/PFC-Schaden-Katterbach/>.

3. Landkreis Augsburg, Königsbrunn, Schwaben; Schadensherd: Flugplatz der Bundeswehr (Fliegerhorst Lechfeld), PFAS-haltige Löschmittel. Die Gehalte an PFOS bei Fischen aus zahlreichen Seen im Grundwasserabstrom des Flugplatzes Lechfeld lagen bei Untersuchungen über 1,5 µg/kg. Beim regelmäßigen Verzehr dieser Fische in üblichen Mengen für Vielverzehrer würde die PFOS-Aufnahme über der von der europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) aktuell empfohlenen tolerierbaren wöchentlichen Aufnahmemenge (TWI, „Tolerable Weekly Intake“) von 4,4 ng/kg Körpergewicht (KG) liegen <https://www.efsa.europa.eu/de/news/pfas-food-efsa-assesses-risks-and-sets-tolerable-intake>.

Der TWI ist ein Summenwert für die vier PFAS (PFOA, PFOS, Perfluornonansäure (PFNA) und Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)), für die derzeit ausreichend Daten für eine gesundheitliche Bewertung zur Verfügung stehen. Es wurden teilweise auch Gehalte festgestellt, bei denen bereits bei geringeren Verzehrsmengen eine PFOS-Aufnahme über dem TWI-Wert der EFSA erreicht werden würde. Zudem sind einige Einzelwasserversorgungsanlagen von Anwesen in dem betroffenen Gebiet bekannt, die ebenfalls eine geringe Kontamination mit vor allem PFOS und PFHxS aufweisen. Das betroffene Gebiet ist auch stark besiedelt (südlich der Stadt Augsburg: Königsbrunn und Oberottmarshausen).

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

http://www1.bayern.landtag.de/www/ElanTextAblage_WP18/Drucksachen/Schriftliche%20Anfragen/18_0009915.pdf.

Kontrollregionen:

4. Kontrollregion zu Manching (ca. 12.500 Einwohner): Wolnzach (11.600 Einwohner), Distanz ca. 22 km.
5. Kontrollregion zu Ansbach (ca. 42.000 Einwohner): Schwabach (41.000 Einwohner), Distanz ca. 40 km.
6. Kontrollregion zu Königsbrunn (ca. 28.000 Einwohner): Neusäß (22.000 Einwohner), Distanz ca. 19 km.

4.2 Human-Biomonitoring

4.2.1 Blutproben

Die Blutproben wurden vom Bayerischen Roten Kreuz (BRK) akquiriert. Die Blutentnahmen erfolgten an lokalen Blutspendetagen des BRK. Eine Probenmenge von ca. 6 ml wurde vom BRK auf verschiedene Parameter wie Hepatitis oder HIV untersucht. Einen Teil dieser Probenmenge gab das BRK gegen eine Aufwandsentschädigung an das LGL ab. Das BRK anonymisierte die Proben, die dem LGL zur Verfügung gestellt wurden. Jede Probe wurde mit einer Probennummer versehen und dann an das LGL weitergegeben. Die Proben wurden innerhalb von 48 bis 72 Stunden nach Entnahme im nicht gefrorenen Zustand von Mitarbeitern des LGL beim Münchner Blutspendedienst des BRK abgeholt. Die Proben wurden bei – 20 °C aufbewahrt, bis sie im Labor des LGL am Standort München/Pfarrstraße untersucht wurden.

4.2.2 Standards und Interne Standards

Für die Quantifizierung der Analyten wurden neun Standards und acht interne Standards verwendet (Tabelle 1).

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

Tab. 1: Informationen zu den Standards.

Standards	Interne Standards
Kaliumsalz der Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	Natriumsalz der Perfluorooctansulfonsäure-[1,2,3,4- ¹³ C ₄] (MPFOS)*
Perfluorhexansäure (PFHxA)	Perfluorhexansäure-[1,2- ¹³ C ₂] (MPFHxA)
Natriumsalz der Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	Natriumsalz der Perfluorhexansulfonsäure [¹⁸ O ₂] (MPFHxS)
Perfluorooctansäure (PFOA)	Perfluorooctansäure [1,2,3,4,- ¹³ C ₄] (MPFOA)
Natriumsalz der Perfluorooctansulfonsäure (PFOS)	Natriumsalz der Perfluorooctansulfonsäure [1,2,3,4- ¹³ C ₄] (MPFOS)*
Perfluorononansäure (PFNA)	Perfluorononansäure [1,2,3,4,5- ¹³ C ₅] (MPFNA)
Perfluordecansäure (PFDA)	Perfluordecansäure [1,2- ¹³ C ₂] (MPFDA)
Perfluordodecansäure (PFDoA)	Perfluordodecansäure [1,2- ¹³ C ₂] (MPFDoA)
Natriumsalz der 4,8-Dioxa-3H-perfluorononansäure (ADONA)	Ammoniumsalz der Perfluor-4,8-dioxa-3H nonansäure (¹³ C ₂ -ADONA)

*MPFOS wurde als interner Standard für die Quantifizierung von PFOS und PFBS eingesetzt.

4.2.3 Probenaufbereitung

Die Aufbereitung der Plasmaproben wurde nach einer hausinternen Qualitätssicherungs-Arbeitsanweisung durchgeführt. Zuerst wurden die Proben aufgetaut, gut durchmischt und 200 µl in ein Mikroreaktionsgefäß übertragen. Interner Standard-Mix, Methanol/Wasser (1:1, V:V) und am Ende Acetonitril (ACN) wurden für die erste Proteinfällung zusätzlich zugegeben. Nach einer Zentrifugation von fünfzehn Minuten bei 20.817 x g wurde der Überstand abpipettiert und in ein neues Mikroreaktionsgefäß mit 200 µl Acetonitril übertragen. Danach wurden die durchgemischten Proben bei -20 °C gelagert. Nach einer Stunde wurden die Proben erneut zentrifugiert, um anschließend den Überstand abzunehmen und mit 350 µl 2 mM Ammoniumacetat (2 mM NH₄Ac)-Puffer gemischt, nacheinander mittels LC-MS/MS zu analysieren. Alle Proben wurden doppelt aufgearbeitet und analysiert.

4.2.3.1 Erstellen der Kalibrierreihe

Für die Kalibrierreihe wurden alle Substanzen in Methanol (MeOH) und Wasser (H₂O) (1:1, V:V) gelöst. Die Konzentrationen der Substanzen zum Erstellen der Kalibrierreihe lagen zwischen 0 bis 20 pg/µl. Auch diese Proben wurden doppelt bestimmt. Vom internen Standard Mix (IS-Mix) wurden je Probe 10 µl zusammen mit den anderen Lösemitteln aus Abschnitt 4.4, zugegeben (Tabelle 1). Anschließend wurden die Proben durch Vortexen gut gemischt und in HPLC-Vials überführt. Diese wurden mit Deckel und Crimp-Zange verschlossen.

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

4.2.3.2 Qualitätskontrolle

Als Qualitätskontrolle wurden mit Standards versetzte (dotierte) Kontrollproben aus gemischten Seren (sog. Poolseren) hergestellt und bei jeder Analysenserie mitgeführt. Durch dieses Vorgehen können Wiederfindungen (Verhältnis zwischen gemessener und tatsächlicher Konzentration) und Hintergrundkonzentrationen ermittelt werden. Die Wiederfindung soll idealerweise zwischen 80 % und 120 % liegen.

4.2.4 LC-MS/MS Methode

Die chemische Analytik der in Tabelle 1 gelisteten, zu untersuchenden Verbindungen erfolgte mittels Flüssigchromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS) nach einer modifizierten AibM-Methode (DFG-Arbeitsgruppe Analysen im biologischen Material) aus dem Jahre 2003 <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/3527600418.bi176323d0017>. Es wurden die Geräte HPLC Ultimate 3000 (Thermo Fisher) gekoppelt mit dem Massenspektrometer QTrap 5500 (Sciex) sowie UHPLC Agilent 1290 Infinity II gekoppelt mit dem Massenspektrometer Triple Quad 5500 (Sciex) jeweils im negativen Modus verwendet. Die Anzahl der Analyten (Tabelle 2) und der Einsatz einer sogenannten Säulenschaltung stellen die Hauptmodifikationen dar. Die analytische Säule (Material Reprosil-Pur C18 AQ, 33 X 3 mm, 5 µm) und Trapsäule (Oasis HLB, 20 X 2,1 mm, 25 µm) wurden mit den Eluenten 2 mM Ammoniumacetat und Methanol verwendet. Das Injektionsvolumen betrug 50 µl. Die Säulenofentemperatur betrug 35 °C.

Tab. 2: Zielparameter und Bestimmungsgrenzen in den Blutproben.

Substanz	Bestimmungsgrenze in ng/ml	½ Bestimmungsgrenze (1/2 LOQ) in ng/ml
PFOA	0,25	0,125
PFOS	0,25	0,125
PFBS	0,25	0,125
PFHxA	0,25	0,125
PFHxS	0,25	0,125
PFNA	0,25	0,125
PFDA	0,25	0,125
PFD _o A	0,25	0,125
ADONA	0,25	0,125

Das Labor nimmt als Referenzlabor für PFOA und PFOS halbjährlich an der externen Qualitätsüberprüfung teil, die im Rahmen der AibM-Qualitätssicherung durchgeführt wird <http://www.g-equas.de/>. Die Nutzung interner Standards ermöglicht die empfindliche Analytik aller Analyten in komplexer Matrix, da die nachgewiesene Menge an Analyten auf den jeweiligen internen Standard bezogen wird. Jede einzelne Probe wurde doppelt ausgewertet, d. h. die automatische

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

Integration durch die Software wurde für alle Analyten nochmals durch erfahrenes Personal überprüft. Weitere Details finden sich in (Mosch, et al., 2010).

Sobald alle Proben ausgewertet waren, wurde seitens des LGL eine Liste mit allen Probennummern dem BRK rückgespiegelt. Das BRK ergänzte die Liste der Probennummern mit Angaben zum Alter und Geschlecht der jeweiligen Probanden. Diese Information ist wichtig, da für Frauen und Männer unterschiedliche Beurteilungswerte zu Grunde gelegt werden. Ferner überprüfte das BRK, ob es seitens eines Blutspenders Mehrfachspenden gibt (z. B. dadurch, dass er im Untersuchungszeitraum zweimal am selben Ort, jedoch zu unterschiedlichen Zeitpunkten Blut spendete). In diesem Fall wurde nur die erste Probe in die Auswertung mit einbezogen. Daraufhin wurden die Ergebnisse zusammengestellt und die Ergebnisse aus belasteten Gebieten mit denen aus Referenzgebieten verglichen. Entsprechende statistische Kennzahlen wurden ermittelt und die Ergebnisse mit Literaturdaten verglichen.

4.2.5 Datenauswertung

Die Integration der Signale erfolgte mit Hilfe der Datensoftware Multi Quant. Alle Kalibrierreihen wurden mit dem Weighting Type 1/x linear (gewichtete lineare Regression) ausgewertet. Da 200 µl Matrix eingesetzt wurden, mussten die Werte entsprechend mit dem Faktor 5 (1.000 µl/200 µl) multipliziert werden. So kann der Wert pro ml Matrix bestimmt werden.

Statistische Kennzahlen wurden mit Hilfe der Tabellenkalkulationssoftware Excel ermittelt (Mittelwert¹, Standardabweichung², Median³, Minimum⁴, Maximum⁵ und 95. Perzentil⁶ für jede Region und für das gesamte Kollektiv sowie für das gesamte Kollektiv getrennt nach Geschlecht und aufgeteilt in Altersgruppen). Bei der Hauptauswertung wurden die Werte < Bestimmungsgrenze⁷ als ½ x Bestimmungsgrenze einbezogen. Zusätzliche Auswertungen (Sensitivitätsanalysen) wurden mit zwei Datensatzvarianten einmal unter Ausschluss der Werte < Bestimmungsgrenze sowie ein zweites Mal unter Ausschluss der Werte > 95. Perzentil (bei Beibehaltung der Werte < BG mit 50 % des Wertes der BG) durchgeführt.

¹ Mittelwert: statistischer Lageparameter; arithmetischer Mittelwert, Durchschnitt; Summe der betrachteten Zahlen dividiert durch deren Anzahl

² Standardabweichung: statistischer Streuungsparameter als Maß für die Streuung der Zahlenwerte um den arithmetischen Mittelwert

³ Median: statistischer Lageparameter; Zentralwert; der Median steht in einer sortierten Liste der betrachteten Zahlenwerte genau in „der Mitte“

⁴ Minimum: kleinster Wert der betrachteten Zahlenwerte

⁵ Maximum: größter Wert der betrachteten Zahlenwerte

⁶ Perzentile: p-Quantile mit p von 0,01 bis 0,99 in Schritten von 0,01 bzw. p-% von 1 % bis 99 %; in Schritten von 1 %; jede p-Quantile bzw. p-%-Quantile teilt die betrachteten Zahlenwerte so ein, dass ein Anteil von p bzw. p-% kleiner als das p(-%)-Quantil ist und ein Anteil von 1-p bzw. 100-p-% größer als das p(-%)-Quantil ist

⁷ Bestimmungsgrenze: BG auch Limit of Quantification LOQ: 0,25 ng/ml

4.3 Äußere Exposition über Trinkwasser und Lebensmittel

4.3.1 Trinkwasser- und Lebensmittelproben

Das LGL geht davon aus, dass ein Großteil der Bevölkerung den Grundbedarf an Lebensmitteln über Handelsketten und Discounter nicht kleinteilig regional, sondern überregional bezieht. Die PFAS-Exposition über Lebensmittel unterscheidet sich bei diesem Konsumverhalten nicht zwischen Regionen mit und ohne besondere Umweltbelastungen. Eine Analyse dieser überregional vermarkteten Lebensmittel ist nicht zielführend, da diese nicht Ursache von für die Region spezifischen PFAS-Belastungen sein können. Um die regionale Belastungssituation zu erfassen, wurden deshalb bei den zuständigen Lebensmittelüberwachungsbehörden ausschließlich regional erzeugte Lebensmittel als Zufallsstichproben angefordert. Zur besseren Vergleichbarkeit der Regionen orientierte sich die Auswahl der Lebensmittel an dem in Ernährungsstudien ermittelten Warenkorb. Tabelle 3 gibt die angestrebte Probenverteilung wieder. Auf Grund der geringen Größe der Regionen und der damit verbundenen begrenzten Verfügbarkeit regional erzeugter Lebensmittel beschränkte sich die Probenanforderung auf ca. 25 Proben aus jeder Region und wurde jeweils an die Verfügbarkeit regional erzeugter Lebensmittel angepasst. Die Entnahme der Proben erfolgte bevorzugt bei bäuerlichen Betrieben mit Direktvermarktung, darunter auch Wochenmärkte sowie Discounter und Lebensmittelgeschäfte mit regionalem Angebot. Die Auswahl der Entnahmebetriebe war in den Regionen mit besonderer PFAS-Belastung durch die räumliche Nähe zum Schadensherd bedingt; die spezifische räumliche Ausbreitung der PFAS in den Umweltmedien konnte dabei jedoch nicht speziell berücksichtigt werden, da sonst in den meisten Fällen keine Lebensmittelproben mehr gewonnen hätten werden können.

Tab. 3: Übersicht zur angestrebten standardisierten Lebensmittelprobenanforderung

Lebensmittel	Anzahl Proben
Milch	2
Hühnereier	2
Rindfleisch	2
Schweinefleisch	2
Geflügelfleisch	2
Weizen/Roggen (Körner oder Mehl)	2
Kartoffeln	2
Blattgemüse (Kopfsalat)	1
Wurzelgemüse (Karotte)	1
Äpfel	1
Erdbeeren	1
Honig	1
Apfelsaft o. ä.	2

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

Bier	2
Tafel-/Mineralwasser	2
Gesamt	25

Als entscheidend für die spezifische Exposition der Bevölkerung mit PFAS hat sich in etlichen untersuchten Schadensfällen die Belastung des Trinkwassers erwiesen (Fromme, et al., 2018; Rauchfuss, 2009; Baden-Württemberg, 2021; Steenland, et al., 2009; Ingelido, et al., 2018). Deshalb war für jede Region abzuklären, ob ggf. eine Kontamination des Trinkwassers mit PFAS vorliegt. Dies war für die Regionen mit PFAS-Schadensfällen bereits in der Vergangenheit durch das LGL in Zusammenarbeit mit den örtlich zuständigen Gesundheitsämtern erfolgt (Lechner, et al., 2019). Da die Gesundheitsämter durch die COVID-19-Pandemie im Jahr 2021 sehr stark belastet waren, wurde im Rahmen des Projekts auf eine Trinkwasserprobenahme jeweils verzichtet. Wenn im Fall der Vergleichsregionen keine Daten zu PFAS-Gehalten in Trinkwasser bekannt waren, konnte die Lebensmittelüberwachung mit Proben aushelfen, die sie außerhalb ihres Zuständigkeitsbereiches hilfsweise zur Verfügung stellten.

Für die Gesamtbetrachtung der Expositionspfade zur äußeren Exposition wurden zusätzlich zu den oben beschriebenen Zufallsstichproben von Lebensmitteln auch Daten aus gezielten Lebensmittel-Probenahmen auf Grund von Hinweisen zu besonderen PFAS-Belastungen herangezogen. Diese stammten vom LGL oder von Dritten wie z. B. aus gezielten Untersuchungsprogrammen der Bundeswehr.

4.3.2 Interne Standards

Für die validierte Quantifizierung der Analyten in Lebensmittelproben wurden fünfzehn Standards und acht interne Standards verwendet (Tabelle 4). In Trinkwasserproben wurden die beiden Fluortelomersulfonsäuren und die Perfluorbutansäure aus methodischen Gründen nicht analysiert.

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

Tab. 4: Informationen zu den Standards.

Standards	Interne Standards
Kaliumsalz der Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	Natriumsalz der Perfluorbutansulfonsäure-[2,3,4- ¹³ C ₃] (M3PFBS)
Natriumsalz der Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	Natriumsalz der Perfluorhexansulfonsäure-[¹⁸ O ₂] (¹⁸ O-PFHxS)
Natriumsalz der Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	Natriumsalz der Perfluoroctansulfonsäure-[1,2,3,4- ¹³ C ₄] (MPFOS)
Perfluorbutansäure (PFBA)	Perfluorbutansäure-[1,2,3,4- ¹³ C ₄] (MPFBA)
Perfluorpentansäure (PFPeA)	Perfluorpentansäure-[3,4,5- ¹³ C ₂] (M3PFPeA)
Perfluorhexansäure (PFHxA)	Perfluorhexansäure-[1,2- ¹³ C ₂] (MPFHxA)
Perfluorheptansäure (PFHpA)	Perfluorheptansäure [1,2,3,4,- ¹³ C ₄] (M4PFHpA)
Perfluoroctansäure (PFOA)	Perfluoroctansäure [1,2,3,4,- ¹³ C ₄] (MPFOA)
Perfluorononansäure (PFNA)	Perfluorononansäure [1,2,3,4,5- ¹³ C ₅] (MPFNA)
Perfluordecansäure (PFDA)	Perfluordecansäure [1,2- ¹³ C ₂] (MPFDA)
Perfluorundecansäure (PFUnA)	Perfluorundecansäure [1,2- ¹³ C ₂] (MPFUnA)
Perfluordodecansäure (PFDoA)	Perfluordodecansäure [1,2- ¹³ C ₂] (MPFDoA)
Natriumsalz der 4,8-Dioxa-3H-perfluorononansäure (NaDONA)	Ammoniumsalz der Perfluor-4,8-dioxa-3H nonansäure (¹³ C ₂ -ADONA)
Natriumsalz der 6-2 Fluortelomersulfonsäure (6:2 FTS, H4PFOS)	Natriumsalz der 6-2 Fluortelomersulfonsäure-[1,2- ¹³ C ₂] (M2-6:2FTS)
Natriumsalz der 8-2 Fluortelomersulfonsäure (8:2 FTS)	Natriumsalz der 8-2 Fluortelomersulfonsäure-[1,2- ¹³ C ₂] (M2-8:2FTS)

4.3.3 Probenaufarbeitung

Die Lebensmittelproben wurden je nach Matrix nach vier akkreditierten hausinternen Qualitätssicherungs-Arbeitsanweisungen mit modifizierten QuEChERS-Methoden analysiert. Ein Aliquot der gut homogenisierten Probe wird jeweils mit internem Standard-Mix versetzt und im Ultraschallbad unter Zusatz von Acetonitril (ACN) extrahiert. Danach wird der Suspension ein Citrat-Extraktionspuffer zugegeben, geschüttelt und zentrifugiert. Ein Aliquot des Überstands wird abpipettiert, im Stickstoffstrom auf ein definiertes Volumen an vorher zugesetztes Wasser eingengt und abschließend ein Acetonitril-Methanol-Gemisch zugefügt. Die erhaltene Probenlösung wird mittels LC-MS/MS analysiert. Proben mit bestimmaren Gehalten wurden doppelt aufgearbeitet und analysiert.

Trinkwasserproben wurden nach einer akkreditierten hausinternen Qualitätssicherungs-Arbeitsanweisung analysiert, bei der in Analogie zur F42-Methode (DIN 38407-42; 2011-03) die Analyten mittels Festphasenextraktion angereichert und dann mittels LC-MS/MS analysiert werden.

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

4.3.3.1 Erstellen der Kalibrierreihe

Für die Lebensmittelproben wurden für die Kalibrierreihe alle Substanzen und interne Standardsubstanzen in einem Acetonitril-/ Methanol- /Wasser-Gemisch gelöst. Die Konzentrationen der Substanzen zum Erstellen der Kalibrierreihe lagen zwischen 0 bis 10 pg/µl. Die Konzentration der internen Standardsubstanzen betrug 3 pg/µl. Die Kalibrierproben wurden doppelt (vor und nach den Lebensmittelprobenlösungen) bestimmt.

Für die Trinkwasserproben wurden Matrixstandards durch Dotierung eines PFAS-freien Mineralwassers und Aufarbeitung dieser Kalibrierproben wie Trinkwasserproben hergestellt.

4.3.3.2 Qualitätskontrolle

Als Qualitätskontrolle wurden je nach Lebensmittelmatrix mit Standards versetzte (dotierte) Kontrollproben oder Referenzmaterial aus Laborvergleichsuntersuchungen bzw. kommerziell erhältliches Material in jeder Analysenserie mitgeführt und die Einhaltung von in der Methode definierter Qualitätsparametern überwacht.

4.3.3.3 LC-MS/MS-Methode

Die chemische Analytik der in Tabelle 4 gelisteten, zu untersuchenden Verbindungen erfolgte mittels Flüssigchromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS). Zum Einsatz kamen ein Massenspektrometer QTrap 5500 (Sciex) mit einer Shimadzu Prominence HPLC sowie ein Massenspektrometer Triple Quad 5500 Plus (Sciex) mit einer Sciex Exion HPLC jeweils im Modus ESI negativ. In Abhängigkeit von der Methode erfolgte die chromatographische Trennung der PFAS auf folgenden analytischen Säulen: Gemini C18 110 Å, 100 x 2 mm, 3 µm, Fa. Phenomenex (Lebensmittel mit Matrixstörungen, QSA-E-1524, Lebensmittel pflanzlichen Ursprungs, QSA-E-1161 und Trinkwasser, QSA-E-1160) und Synergi Fusion-RP 80 Å, 150 x 2 mm, 4 µm in Kombination mit Synergi Hydro 80 Å, 75 x 2 mm, 4 µm, beide Fa. Phenomenex (Lebensmittel tierischen Ursprungs, QSA-E-1492). In den Analysensystemen war zwischen Pumpen und Injektionsventil eine sogenannte Trap- bzw. Delaysäule verbaut (Agilent PFC Delay Column, 30 x 4,6 mm oder Macherey & Nagel Nucleodur PFAS Delay Column, 50 x 2 mm, 5 µm), um Blindwerte aus dem Analysensystem zu eliminieren. Für die Lebensmittelproben gemäß QSA-E-1492 waren die Eluenten 2 mM Ammoniumacetat in Wasser und Methanol (MeOH). Für die Lebensmittelproben gemäß QSA-E-1524 und 1161, sowie für die Trinkwasserproben gemäß QSA-E-1160 wurden die Eluenten Wasser/Acetonitril (95:5 V/V) mit 2mM Ammoniumacetat sowie Methanol (MeOH)/Acetonitril (ACN) (40:60 V/V) verwendet. Die Flussraten betragen jeweils 0,27 ml/min Das Injektionsvolumen betrug jeweils 3 µl. Die Säulenofentemperatur betrug 25 °C.

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

Tab. 5: Zielparameter und Bestimmungs- wie Nachweisgrenzen in den Lebensmittelproben für die vier unterschiedlichen Bestimmungsmethoden.

Substanz	LM tier. Ursprungs		LM tier. Ursprungs mit Matrixstörung		LM pflanzl. Ursprungs		LM pflanzl. Ursprungs (getrocknet)	
	BG in µg/kg	NG in µg/kg	BG in µg/kg	NG in µg/kg	BG in µg/kg	NG in µg/kg	BG in µg/kg	NG in µg/kg
PFBS	2,0	1,0	2,7	0,9	0,3	0,1	2,0	0,6
PFHxS	1,0	0,5	0,5	0,2	0,3	0,1	2,0	0,6
PFOS	1,0	0,5	0,5	0,2	0,3	0,1	1,0	0,6
PFBA	10,0	3,0	22,0	7,0	-	-	-	-
PFPeA	3,0	1,0	2,0	0,5	0,3	0,1	2,0	0,6
PFHxA	2,0	1,0	2,0	1,0	1,0	0,4	2,0	0,6
PFHpA	1,0	0,5	0,6	0,2	0,3	0,1	2,0	0,6
PFOA	1,0	0,5	0,5	0,2	0,3	0,1	1,0	0,6
PFNA	1,0	0,3	0,5	0,2	0,3	0,1	2,0	0,6
PFDA	1,0	0,5	0,5	0,2	0,6	0,2	2,0	0,6
PFUnA	5,0	2,0	2,0	0,7	3,0	1,0	3,0	1,0
PFDoA	10,0	5,0	5,0	2,0	3,0	1,0	3,0	1,0
DONA	1,0	0,3	0,5	0,2	0,3	0,1	2,0	0,6
6:2 FTS	3,0	1,0	-	-	1,0	1,0	2,0	0,6
8:2 FTS	3,0	1,0	-	-	1,0	1,0	3,0	1,0

Tab. 6: Zielparameter und Bestimmungs- wie Nachweisgrenzen in den Trinkwasserproben.

Substanz	Bestimmungsgrenze in µg/l	Nachweisgrenze in µg/l
PFBS	0,004	0,001
PFHxS	0,004	0,001
PFOS	0,004	0,001
PFBA	0,015	0,004
PFHPeA	0,015	0,004
PFHxA	0,004	0,001
PFHpA	0,004	0,001
PFOA	0,004	0,001
PFNA	0,004	0,001
PFDA	0,004	0,001
PFUnA	0,015	0,004
PFDoA	0,015	0,004
DONA	0,004	0,001

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

Das Labor nimmt für Lebensmittel und Trinkwasser regelmäßig an externen Qualitätsüberprüfungen wie Ringversuchen und Laborvergleichsuntersuchungen teil. Die Nutzung interner Standards ermöglicht die empfindliche Analytik aller Analyten in komplexer Matrix, da die nachgewiesene Menge an Analyten auf den jeweiligen internen Standard bezogen wird. Jede einzelne Probe, in der quantifizierbare Gehalte festgestellt wurden, wurde doppelt aufgearbeitet, d. h. die Bestimmung zweifach unabhängig voneinander durchgeführt und Gehalte nur bei ausreichender Übereinstimmung gewertet. Die automatische Integration der Messsignale durch die Software wurde für alle Analyten durch erfahrenes Personal überprüft und ggf. korrigiert.

Alle Ergebnisse wurden den vor Ort zuständigen Behörden mitgeteilt. Bei positiven Befunden erfolgte eine rechtliche Einordnung durch das LGL sowie Empfehlungen zum weiteren Vorgehen.

4.3.3.4 Datenauswertung

Die Integration der Signale erfolgte mit Hilfe der Datensoftware MultiQuant. Alle Kalibrierreihen wurden ohne Weighting über eine lineare Regression ausgewertet.

5 Ergebnisse des Human-Biomonitorings

In den sechs Regionen wurden insgesamt 969 Blutproben für die Untersuchung gesammelt. Die Ergebnisse aus belasteten Gebieten wurden mit denen aus Kontrollregionen und HBM-Werten verglichen.

5.1 Charakterisierung der Untersuchungsgruppe

Zu den untersuchten 969 Blutproben wurden die jeweiligen Spenderdaten erhoben, wobei zu einer Probe keine Spenderdaten verfügbar waren. Insgesamt wurden damit Daten zu Alter und Geschlecht für 968 Probanden erhoben, davon 593 Männer und 375 Frauen (Abbildung 1). Für die Analyse der Daten mit Blick auf das Alter der Spender wurden drei Altersgruppen gebildet: 18 bis 40 Jahre, 41 bis 60 Jahre und über 60 Jahre (Tabellen 7 und 8).

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

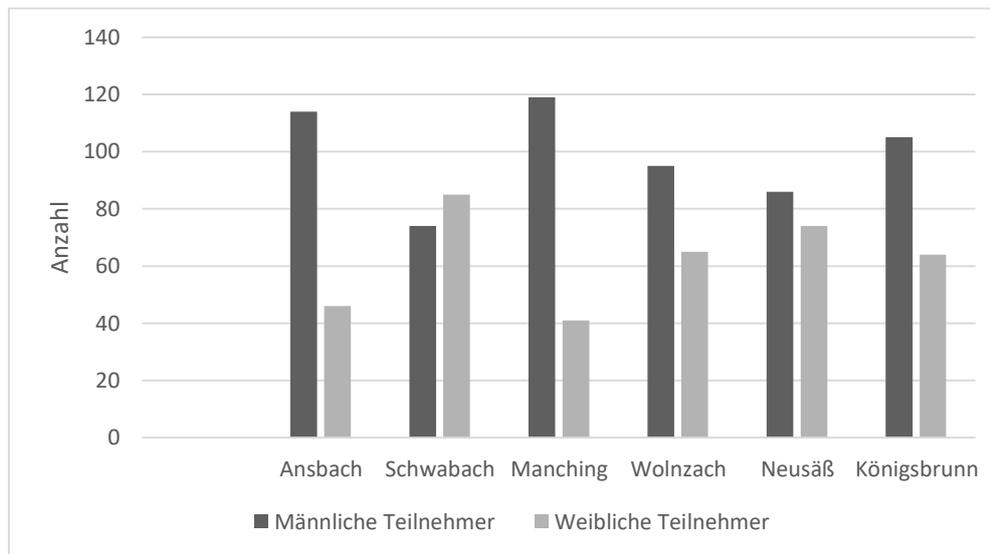


Abb. 1: Darstellung der Teilnehmer nach Anzahl, Geschlecht und Untersuchungsregion.

Tab. 7: Anzahl der männlichen Teilnehmer nach Altersgruppe.

Region	Altersgruppe 1 (18 bis 40 Jahre)	Altersgruppe 2 (41 bis 60 Jahre)	Altersgruppe 3 (über 60 Jahre)	Insgesamt
Ansbach	35	60	19	114
Schwabach	29	26	19	74
Manching	56	51	12	119
Wolnzach	40	45	10	95
Königsbrunn	46	43	16	105
Neusäß	19	50	17	86
Insgesamt	225	275	93	593

Tab. 8: Anzahl der weiblichen Teilnehmer nach Altersgruppe.

Region	Altersgruppe 1 (18 bis 40 Jahre)	Altersgruppe 2 (41 bis 60 Jahre)	Altersgruppe 3 (über 60 Jahre)	Insgesamt
Ansbach	21	17	8	46
Schwabach	32	41	12	85
Manching	21	19	1	41
Wolnzach	35	26	4	65
Königsbrunn	25	36	3	64
Neusäß	26	39	9	74
Insgesamt	160	178	37	375

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

5.2 Ergebnisse der Untersuchungsregion Ansbach und der Kontrollregion Schwabach

Tabellarisch ist nachfolgend die Auswertung für die 160 untersuchten Proben der Untersuchungsregion Ansbach (Tabelle 9) sowie für die 160 untersuchten Proben der Kontrollregion Schwabach (Tabelle 10) dargestellt.

Tab. 9: Auswertung der Proben aus Ansbach in ng/ml (Anzahl 160).

	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDaA	PFHxA	PFBS	ADONA
Minimum	0,3	< LOQ							
Median	1,3	0,8	0,5	0,3	< LOQ				
95. Perzentil	4,0	1,6	1,4	0,5	< LOQ				
Maximum	12,6	3,6	3,0	1,0	0,6	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
arithmet. Mittel	1,8	0,9	0,7	< LOQ					
Standardabw.	1,5	0,4	0,4	< LOQ					
Anzahl \geq LOQ	160	159	149	83	6	0	0	0	0

Tab. 10: Auswertung der Proben aus Schwabach in ng/ml (Anzahl 160).

	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDaA	PFHxA	PFBS	ADONA
Minimum	0,4	< LOQ							
Median	1,4	0,9	0,4	< LOQ					
95. Perzentil	4,8	1,8	1,3	0,5	0,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Maximum	13,6	2,6	4,0	0,9	0,6	< LOQ	0,3	< LOQ	< LOQ
arithmet. Mittel	1,9	1,0	0,5	< LOQ					
Standardabw.	1,7	0,4	0,5	< LOQ					
Anzahl \geq LOQ	160	159	132	69	20	0	1	0	0

Für die Untersuchungsregion Ansbach lag der Median für PFOS bei 1,3 ng/ml und für PFOA bei 0,8 ng/ml. Die Mediane liegen damit, ebenso wie die 95. Perzentile, unter den entsprechenden HBM-I- und HBM-II-Werten. Für die anderen untersuchten PFAS der Proben aus Ansbach – PFHxS und PFNA – lagen die Mediane niedriger als bei PFOS und PFOA mit jeweils 0,5 ng/ml und 0,3 ng/ml. Für PFDA, PFDaA, PFHxA, PFBS und ADONA lagen die Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze (Tabelle 9).

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

Für die Kontrollregion Schwabach lag der Median für PFOS bei 1,4 ng/ml und für PFOA bei 0,9 ng/ml. Die Mediane liegen damit, ebenso wie die 95. Perzentile, unter den entsprechenden HBM-I- und HBM-II-Werten. Für PFHxS lag der Median niedriger als bei PFOA und PFOS mit 0,4 ng/ml. Für die anderen untersuchten PFAS der Proben aus Schwabach PFNA, PFDA, PFDoA, PFHxA, PFBS und ADONA lagen die Konzentrationen der Mediane unter der Bestimmungsgrenze (Tabelle 10).

5.3 Ergebnisse für die Untersuchungsregion Manching und Kontrollregion Wolnzach

Tabellarisch ist nachfolgend die Auswertung für die 160 untersuchten Proben der Untersuchungsregion Manching (Tabelle 11) sowie für die 160 untersuchten Proben der Kontrollregion Wolnzach (Tabelle 12) dargestellt.

Tab. 11: Auswertung der Proben aus Manching in ng/ml (Anzahl 160).

	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDoA	PFHxA	PFBS	ADONA
Minimum	< LOQ								
Median	1,5	0,9	0,5	0,3	< LOQ				
95. Perzentil	11,2	2,1	1,4	0,6	0,3	< LOQ	0,8	0,4	< LOQ
Maximum	22,0	8,3	8,6	4,7	1,1	< LOQ	1,0	0,7	< LOQ
arithmet. Mittel	2,4	1,1	0,7	0,3	< LOQ				
Standardabw.	3,5	0,8	1,0	0,5	< LOQ				
Anzahl ≥ LOQ	155	155	125	90	13	0	22	19	0

Tab. 12: Auswertung der Proben aus Wolnzach in ng/ml (Anzahl 160).

	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDoA	PFHxA	PFBS	ADONA
Minimum	< LOQ								
Median	1,5	0,8	0,4	0,3	< LOQ				
95. Perzentil	5,2	2,4	0,9	0,7	0,4	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Maximum	15,6	5,3	2,8	1,4	0,7	0,7	0,7	0,3	< LOQ
arithmet. Mittel	2,0	1,0	0,4	0,3	< LOQ				
Standardabw.	1,8	0,7	0,3	< LOQ					
Anzahl ≥ LOQ	158	158	123	106	32	1	3	1	0

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

Für die Untersuchungsregion Manching lag der Median für PFOS bei 1,5 ng/ml und für PFOA bei 0,9 ng/ml. Die Mediane liegen damit unter den entsprechenden HBM-I- und HBM-II-Werten. Die 95. Perzentile liegen sowohl für PFOS (11,2 ng/ml) als auch für PFOA (2,1 ng/ml) über dem HBM-I-Wert. Für die anderen untersuchten PFAS der Proben aus Manching – PFHxS, PFNA und PFDA – lagen die Mediane niedriger als bei PFOS und PFOA mit jeweils 1,4 ng/ml, 0,6 ng/ml und 0,3 ng/ml. Für PFDA, PFDoA, PFHxA, PFBS und ADONA lagen die Mediane unter der Bestimmungsgrenze (Tabelle 11).

Für die Kontrollregion Wolnzach lag der Median für PFOS bei 1,5 ng/ml und für PFOA bei 0,8 ng/ml. Die Mediane liegen damit unter den entsprechenden HBM-I- und HBM-II-Werten. Die 95. Perzentile liegen sowohl für PFOS (5,2 ng/ml) als auch für PFOA (2,4 ng/ml) über dem HBM-I-Wert. Für PFHxS und PFNA lagen die Mediane niedriger als bei PFOA und PFOS mit jeweils 0,4 ng/ml und 0,3 ng/ml. Für die anderen untersuchten PFAS der Proben aus Wolnzach PFDA, PFDoA, PFHxA, PFBS und ADONA lagen die Mediane unter der Bestimmungsgrenze (Tabelle 12).

Die ermittelten Mediane der PFAS für die Untersuchungsregion Manching liegen leicht höher bzw. auf demselben Niveau als die der Kontrollregion Wolnzach. Die Werte der 95. Perzentile für PFOS und PFHxS liegen in Manching jeweils höher als in Wolnzach. Das 95. Perzentil für PFOA ist in der Untersuchungsregion Manching jedoch niedriger (2,1 ng/ml) als in der Kontrollregion Wolnzach (2,4 ng/ml).

5.4 Ergebnisse für die Untersuchungsregion Königsbrunn und Kontrollregion Neusäß

Tabellarisch ist nachfolgend die Auswertung für die 169 untersuchten Proben der Untersuchungsregion Königsbrunn (Tabelle 13) sowie für die 160 untersuchten Proben der Kontrollregion Neusäß (Tabelle 141) dargestellt.

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

Tab. 13: Auswertung der Proben aus Königsbrunn in ng/ml (Anzahl 169).

	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDoA	PFHxA	PFBS	ADONA
Minimum	0,5	< LOQ							
Median	1,4	0,9	1,3	0,3	< LOQ				
95. Perzentil	3,6	1,6	4,1	0,8	0,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Maximum	9,4	4,5	6,1	1,8	1,3	< LOQ	0,5	< LOQ	< LOQ
arithmet. Mittel	1,7	0,9	1,7	0,4	< LOQ				
Standardabw.	1,2	0,5	1,2	< LOQ					
Anzahl ≥ LOQ	169	168	164	122	11	0	2	0	0

Tab. 14: Auswertung der Proben aus Neusäß in ng/ml (Anzahl 160).

	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDoA	PFHxA	PFBS	ADONA
Minimum	0,3	< LOQ							
Median	1,4	0,8	0,8	0,3	< LOQ				
95. Perzentil	4,4	2,4	2,0	0,6	0,3	< LOQ	0,4	0,4	< LOQ
Maximum	7,9	4,7	3,3	0,9	0,8	< LOQ	1,0	0,6	< LOQ
arithmet. Mittel	1,7	1,0	0,9	0,3	< LOQ				
Standardabw.	1,2	0,7	0,6	< LOQ					
Anzahl ≥ LOQ	160	159	151	85	27	0	13	27	0

Für die Untersuchungsregion Königsbrunn lag der Median für PFOS bei 1,4 ng/ml und für PFOA bei 0,9 ng/ml. Die Mediane liegen damit ebenso wie die 95. Perzentile, unter den entsprechenden HBM-I-Wert (2 ng/ml für PFOA und 5 ng/ml für PFOS). Für PFHxS und PFNA lagen die Mediane niedriger als bei PFOA und PFOS mit jeweils 1,3 ng/ml und 0,3 ng/ml. Für die anderen untersuchten PFAS der Proben aus Königsbrunn PFDA, PFDoA, PFHxA, PFBS und ADONA lagen die Mediane unter der Bestimmungsgrenze (Tabelle 13).

Für die Kontrollregion Neusäß lag der Median für PFOS bei 1,4 ng/ml und für PFOA bei 0,8 ng/ml. Die Mediane liegen damit unter dem entsprechenden HBM-I-Wert (2 ng/ml für PFOA und 5 ng/ml für PFOS). Das 95. Perzentil liegt für PFOA (2,4 ng/ml) über dem HBM-I-Wert. Für PFHxS (0,8 ng/ml) und PFNA (0,3 ng/ml) lagen die Mediane niedriger als bei PFOS (1,4 ng/ml). Im Vergleich zu PFOA (0,8 ng/ml) und PFHxS (0,8 ng/ml) liegt der Median von PFNA (0,3 ng/ml) niedriger. Für die anderen untersuchten PFAS der Proben aus Neusäß PFDA, PFDoA, PFHxA, PFBS und ADONA lagen die Mediane unter der Bestimmungsgrenze (Tabelle 14).

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

Die Mediane für PFOA und PFHxS in der Untersuchungsregion Königsbrunn liegen höher als in der Kontrollregion Neusäß, wo keine PFAS-Kontamination bekannt ist. Für PFOS und PFNA befinden sich die Mediane auf einem identischen Level wie in der Kontrollregion Neusäß. Das 95. Perzentil für PFHxS liegt in der Untersuchungsregion Königsbrunn (4,1 ng/ml) höher als in der Kontrollregion Neusäß (2,0 ng/ml). Die 95. Perzentile für PFOS und PFOA dagegen liegen in der Kontrollregion Neusäß höher als in der Untersuchungsregion Königsbrunn.

5.5 Darstellung im regionalen Vergleich mit Blick auf HBM-Werte

PFOS

Bei PFOS lagen 29 Proben über dem HBM-I-Wert von 5 ng/ml und drei Proben über dem HBM-II-Wert von 20 ng/ml für die Allgemeinbevölkerung (Tabelle 15).

PFOA

Bei PFOA lagen 43 Proben über dem HBM-I-Wert von 2 ng/ml. Eine Überschreitung des HBM-II-Werts von 10 ng/ml für die Allgemeinbevölkerung bezüglich PFOA wurde bei keiner der 969 untersuchten Proben festgestellt (Tabelle 15).

Tab. 3: Überschreitung des HBM-I-Werts und des HBM-II-Werts im regionalen Vergleich.

Region	Anzahl Überschreitungen			
	HBM-I-Wert		HBM-II-Wert Allgemeinbevölkerung	
	PFOA 2 ng/ml	PFOS 5 ng/ml	PFOA 10 ng/ml	PFOS 20 ng/ml
Ansbach	4	4	0	0
Schwabach	6	6	0	0
Manching	9	2	0	3
Wolnzach	9	7	0	0
Königsbrunn	5	6	0	0
Neusäß	10	4	0	0

Der HBM-II-Wert für Frauen im gebärfähigen Alter⁸ für PFOA (5 ng/ml) und PFOS (10 ng/ml) wurde von keiner Frau im gebärfähigen Alter überschritten, deswegen wurden sie in obiger Tabelle 15 nicht getrennt dargestellt.

In Abbildung 2 und 3 sind die Ergebnisse der Gehalte für PFOS und PFOA der Regionen graphisch zusammengefasst.

⁸ Frauen im gebärfähigen Alter: DeStatis (Statistisches Bundesamt). In der Geburtenstatistik ist für die Abgrenzung des gebärfähigen Alters derzeit die Altersspanne zwischen 15 und 49 Jahren üblich.

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

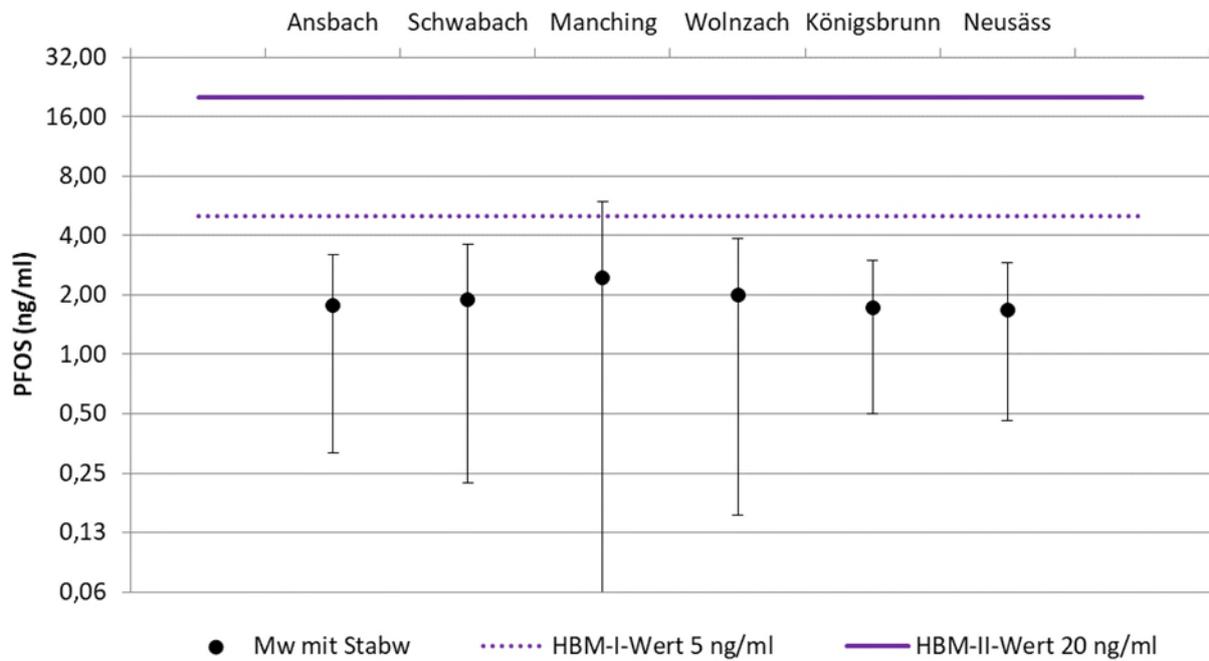


Abb. 2: Mittelwert mit Streuungsparameter Standardabweichung der PFOS-Gehalte in ng/ml; als horizontale Linien sind der HBM-I- und HBM-II-Wert angedeutet; Größenachse logarithmisch zur Basis 2 skaliert (Details dazu siehe Anhang).

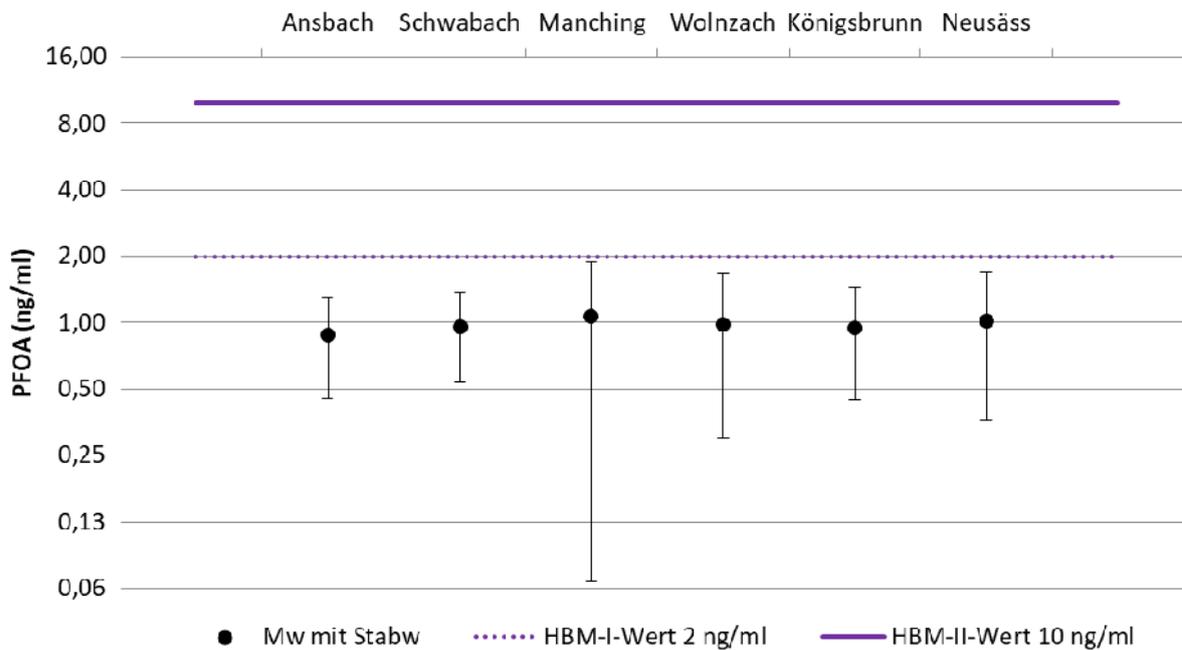


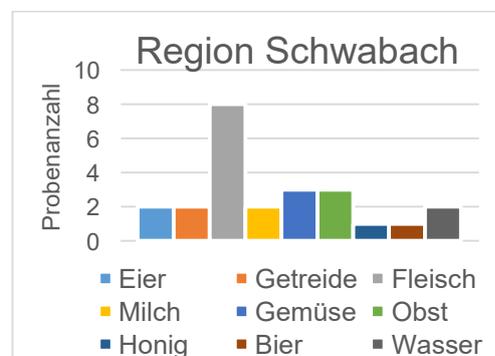
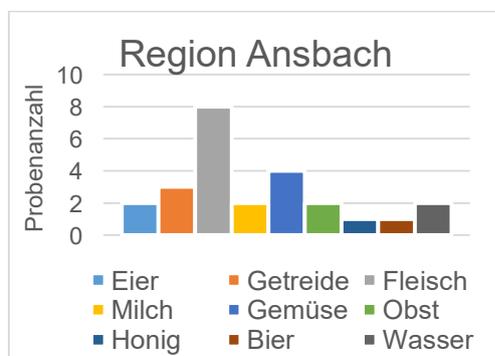
Abb. 3: Mittelwert mit Streuungsparameter Standardabweichung der PFOA-Gehalte in ng/ml; als horizontale Linien sind der HBM-I- und HBM-II-Wert angedeutet; Größenachse logarithmisch zur Basis 2 skaliert (Details dazu siehe Anhang).

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

6 Ergebnisse für Lebensmittel und Trinkwasser

Eine flächendeckende erhöhte Exposition über das Trinkwasser besteht in keiner der untersuchten Regionen. In eigenen Analysen des LGL sowie in Analysen, die dem Gesundheitsamt z. B. für Manching vorlagen, waren mit einer Nachweisgrenze von 1 ng/l für die PFAS bis zu einer Kettenlänge von zehn Kohlenstoffatomen keine PFAS in den Regionen Ansbach, Schwabach, Manching und Wolnzach nachweisbar. Sowohl Königsbrunn als auch Neusäß beziehen Trinkwasser der Stadtwerke Augsburg. Bei einer Eigenuntersuchung waren Spurengehalte von je 0,002 µg/l an PFOS und PFHxS im Trinkwasser festgestellt worden. Bei einer aktuellen Kontrollanalyse des LGL von Ende 2021 im Stadtgebiet Augsburg war kein PFOS mehr nachweisbar. Der Gehalt von PFHxS lag unterhalb der Bestimmungsgrenze des LGL von 0,004 µg/l und kann deshalb nicht exakt angegeben werden. Die festgestellten Gehalte liegen deutlich unter dem für beide Substanzen derzeit empfohlenen Trinkwasser-Leitwert von 0,1 µg/l und sind deshalb nicht zu beanstanden. In der Region Königsbrunn wurden einige Einzelwasserversorgungsanlagen in der Vergangenheit auffällig, die bei Untersuchungen des LGL Summengehalte bis 0,027 µg/l an PFAS aufwiesen. Diese Anlagen versorgen jeweils nur einzelne Haushalte mit Trinkwasser und stellen keine öffentliche Wasserversorgung dar. Die Gehalte liegen ebenfalls unter den derzeit empfohlenen Trinkwasser-Leitwerten und sind deshalb nicht zu beanstanden. Alle Betreiber wurden jedoch darauf hingewiesen, dass die Gehalte im Trinkwasser zu einer erhöhten PFAS-Exposition beitragen, so dass entsprechende Maßnahmen bei Bedarf getroffen werden könnten.

Für die Abschätzung der Exposition über Lebensmittel konnte nicht jede zuständige Kreisverwaltungsbehörde die komplette Lebensmittelanforderung für die Studie liefern, da nicht in allen Fällen die angeforderten Zufallsstichproben von Lebensmitteln mit dem benötigten Ursprung in den räumlich begrenzten Untersuchungsregionen verfügbar waren. Die tatsächlich entnommenen Proben sind in Lebensmittelgruppen zusammengefasst in Abbildung 4 dargestellt.



Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

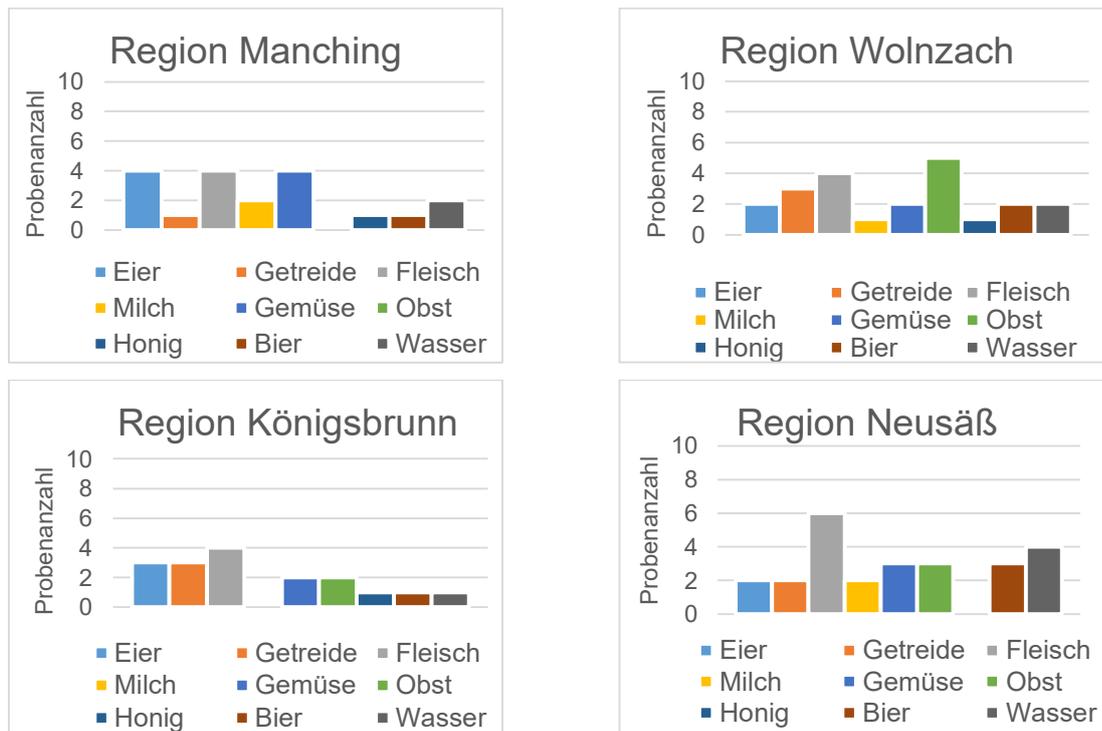


Abb. 4: Übersicht der im Rahmen der Studie im Jahr 2021 untersuchten Lebensmittelproben nach Lebensmittelkategorie gruppiert. (Quelle: LGL).

Insgesamt wurden in jeder Region mit Ausnahme von Königsbrunn mehr als 80 % des Probenolls entnommen. In der Region Königsbrunn konnten nur 65 % der geplanten Proben vorgelegt werden. Die Proben stammten jeweils aus einem Umkreis von maximal 10 km um den PFAS-Schadensfall bzw. dem Zentrum der Vergleichsregion (siehe Abbildungen 5-7). Allerdings konnten nur in einigen Fällen amtliche Lebensmittelproben aus dem Gebiet entnommen werden, für das z. B. auf Grund eines Abstroms von belastetem Grundwasser eine besondere Betroffenheit gegeben ist. Ursache ist, dass diese Gebiete räumlich sehr begrenzt sind und deshalb nur in wenigen Fällen Lebensmittel dort gewerblich erzeugt und vermarktet werden.

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

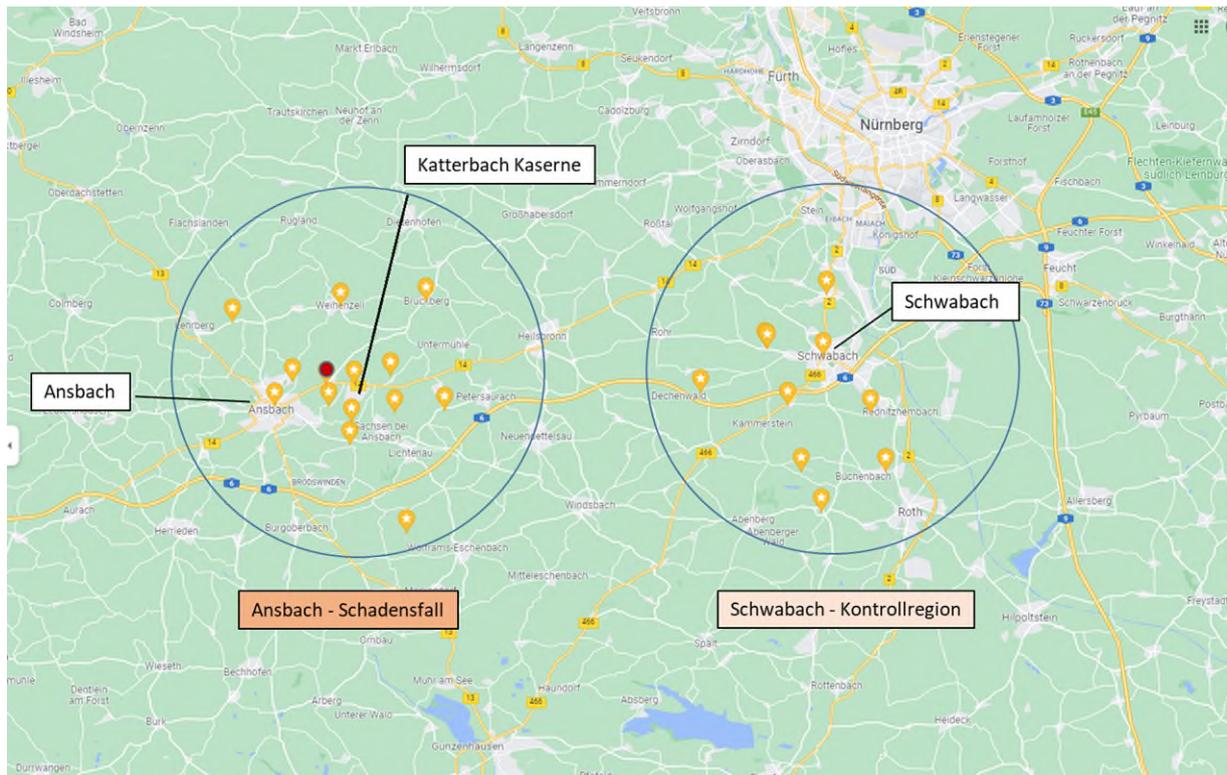


Abb. 5: Herkunft der Lebensmittel-Zufallsstichproben für die Region Ansbach (PFAS-Schadensfall Kaserne Katterbach) und die Vergleichsregion Schwabach. Probenentnahmeorte gelb markiert, roter Punkt: Probe mit PFAS-Nachweis (Quelle: Google Maps, modifiziert durch LGL).

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

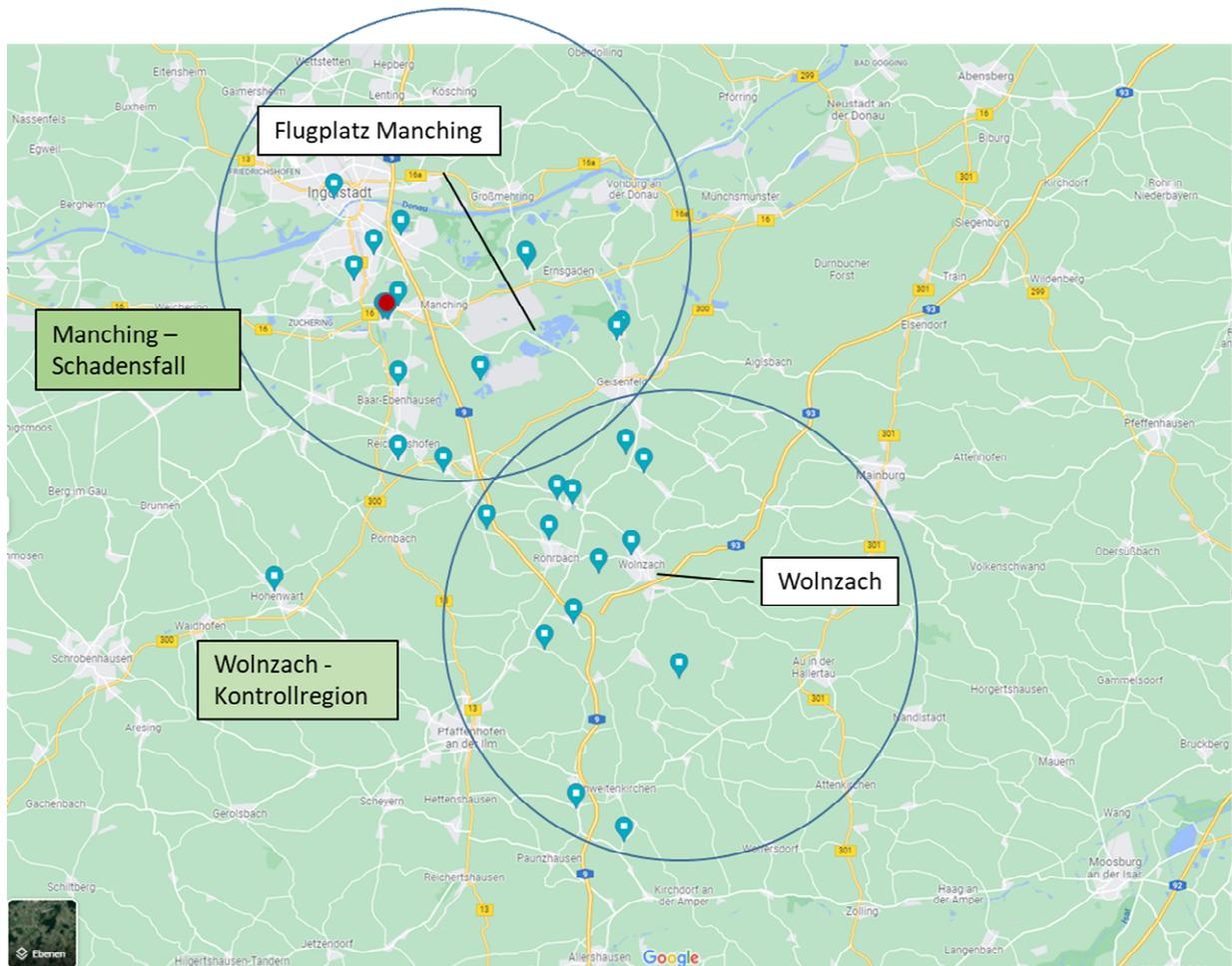


Abb. 6: Herkunft der Lebensmittel-Zufallsstichproben für die Region Manching (PFAS-Schadensfall Flugplatz Manching) und die Vergleichsregion Wolnzach. Probenentnahmorte blau markiert, roter Punkt: Probe mit PFAS-Nachweis (Quelle: Google Maps, modifiziert durch LGL).

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)



Abb. 7: Herkunft der Lebensmittel-Zufallsstichproben für die Region Königsbrunn (PFAS-Schadensfall Fliegerhorst Lechfeld) und die Vergleichsregion Neusäß. Probenentnahmeorte blau markiert (Quelle: Google Maps, modifiziert durch LGL).

In Tabelle 16 sind die Ergebnisse der Lebensmittel-Zufallsstichproben aus den sechs Untersuchungsregionen zusammengefasst. Es konnten nur in zwei Einzelfällen in der Region Ansbach und in der Region Manching jeweils für Hühnereier eine Belastung mit Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) festgestellt werden. In beiden Fällen wurden die Erzeuger auf die Belastung hingewiesen und zu Minimierungsmaßnahmen aufgefordert. Im Fall der Probe aus der Region Manching wurde der Verkauf auf Grund der Höhe des Gehaltes untersagt. Inzwischen hat das LGL eine Nachprobe des Erzeugers untersucht, in der die Gehalte in den Hühnereiern auf Grund der ergriffenen Maßnahmen deutlich niedriger waren, so dass die Hühnereier wieder vertrieben werden dürfen. Ein unmittelbarer Zusammenhang mit der PFAS-Belastung am Flugplatz Manching war bei der Probe nicht erkennbar. Der Betrieb lag nicht im Abstrombereich des belasteten Grundwassers vom Flugplatz und bei weiteren Betrieben im selben Ort waren keine Belastungen in Hühnereiern festgestellt worden. Im Fall der Probe aus der Region Ansbach war der Gehalt an PFOS niedriger als bei der Probe aus der Region Manching und es handelte sich um Hühnereier lediglich zum Eigenverbrauch, so dass keine lebensmittelrechtlichen Maßnahmen erforderlich waren. Das LGL hat ein halbes Jahr später auch in diesem Fall eine Nachprobe des Erzeugers untersucht, nachdem die Haltungsbedingungen der Hühner geändert worden waren.

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

Der in der Nachprobe festgestellte Gehalt an PFOS war gegenüber der ersten Probe in etwa um die Hälfte niedriger.

Insgesamt lassen die Zufallsstichproben keine besonderen PFAS-Belastungen in gewerblich erzeugten Lebensmitteln aus den hier untersuchten Regionen erkennen.

Tab. 16: PFAS-Gehalte in flüssigen (z. B. Milch in µg/l) und festen (z. B. Fleisch in µg/kg) Lebensmitteln aus den untersuchten Regionen (Quelle: LGL). Anzahl der untersuchten Proben in Klammern.

Zufallsproben aus 2021	Ansbach	Schwabach	Manching	Wolnzach	Königsbrunn	Neusäß
Hühnereier	PFOS 1,4 (1) ¹⁾ n.n. (1)	n.n. (2)	PFOS 2,8 (1) ²⁾ n.n. (3)	n.n. (2)	n.n. (3)	n.n. (2)
Getreide	n.n. (3)	n.n. (2)	n.n. (1)	n.n. (3)	n.n. (3)	n.n. (2)
Fleisch	n.n. (8)	n.n. (8)	n.n. (4)	n.n. (4)	n.n. (4)	n.n. (5)
Milch	n.n. (2)	n.n. (2)	n.n. (2)	n.n. (1)	-	n.n. (2)
Gemüse	n.n. (4)	n.n. (3)	n.n. (4)	n.n. (2)	n.n. (2)	n.n. (3)
Obst	n.n. (2)	n.n. (3)	-	n.n. (5)	n.n. (2)	n.n. (3)
Honig	n.n. (1)	n.n. (1)	n.n. (1)	n.n. (1)	n.n. (1)	-
Bier	n.n. (1)	n.n. (1)	n.n. (1)	n.n. (2)	n.n. (1)	n.n. (3)
Mineral-/Brau- wasser	n.n. (2)	n.n. (2)	n.n. (2)	n.n. (2)	n.n. (1)	n.n. (4)

PFOS: in der Probe war als einziges PFAS nur Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) bestimmbar.

n.n.: keine PFAS in der Probe nachweisbar.

-: keine entsprechende Probe untersucht.

¹⁾ Nachprobe Hühnerei Ende 2021: Nach Änderung der Haltungsbedingungen liegt der PFOS-Gehalt in den Hühnereiern bei 0,7 µg/kg.

²⁾ Nachprobe Hühnerei im Jahr 2022: Nach Umstellung der Versorgung der Hühner auf Trinkwasser als Tränkewasser liegt der PFOS-Gehalt in den Hühnereiern unter der Bestimmungsgrenze von 0,3 µg/kg.

Ein anderes Bild ergibt sich, wenn Proben gezielt auf Grund von Hinweisen auf eine Kontamination z. B. durch Umweltdaten entnommen werden. Eine Übersicht zu solchen Proben, die entweder vom LGL oder von Dritten wie der Bundeswehr in der Vergangenheit untersucht wurden, findet sich in Tabelle 17. Direkt im Abstrombereich des mit PFAS belasteten Grundwassers vom Flugplatz Manching führte z. B. die Bundeswehr nach Auflagen durch die Behörden über vier Jahre ein Erntegutmonitoring von Flächen durch, für die eine Belastung mit PFAS im Boden durch Analysen bekannt war. Zudem wurden über drei Jahre durch die Bundeswehr Fische aus Gewässern im Grundwasserabstrombereich untersucht. Dabei zeigte sich, dass vor allem die Fische fast ausnahmslos und teilweise auch außergewöhnlich hoch mit PFAS, vor allem mit PFOS belastet sind. Das Landratsamt empfahl deshalb im Jahr 2019 den Fischereiberechtigten direkt und durch eine Pressemitteilung der Allgemeinheit, auf den Verzehr von Fischen aus den betroffenen Gewässern zu verzichten (<https://www.landkreis-pfaffenhofen.de/alle-meldungen/pfc-untersuchungen-umfeld-des-flugplatzes-manching-ergebnisbericht-der-bundeswehr-zum-fischmonitoring-2018/>). Ein gewerblicher Verkauf wurde untersagt. Bei den pflanzlichen Proben aus dem Gebiet wurden nur vereinzelt Gehalte nachgewiesen, wobei diese nicht bestimmten Flurstücken zugeordnet werden konnten, sondern von Jahr zu Jahr verschieden und

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

immer vergleichsweise niedrig waren. Da bei Erntegütern in den meisten Fällen bei der Weiterverarbeitung eine Vermischung stattfindet bzw. der PFAS-Gehalt noch verändert oder das Erntegut überhaupt nicht für die Lebensmittelproduktion verwendet wird, dürfte die Exposition der Bevölkerung vor Ort durch den Pfad pflanzliche Lebensmittel sehr gering sein. Auffällige Belastungen mit PFAS wiesen in der Region Manching auch zwei amtliche Proben Rehleber auf, wobei diese Tiere offenbar im Bereich des Flugplatzes erlegt worden waren. Das Fleisch der Tiere war dagegen nur geringfügig bzw. nicht nachweisbar belastet. Die PFAS-Gehalte in der Rehleber waren im Vergleich zu den in den Fischen festgestellten Gehalten gering und dürften auf Grund geringer Verzehrhäufigkeit nicht wesentlich zur PFAS-Exposition beitragen. Zudem zeigte sich bei amtlichen Proben, dass Wildschweinleber in allen Regionen deutlich mit PFAS belastet ist und deshalb für Verzehr eine Expositionsquelle darstellen könnte. Diese Belastung ist aber jeweils nicht spezifisch für die Regionen mit besonderen Umweltbelastungen.

In den Regionen Königsbrunn und Ansbach wurden bei amtlichen Proben ebenfalls Belastungen in Fischen aus kontaminierten Gewässern festgestellt, die jedoch in ihrer Höhe deutlich geringer waren als in den oben beschriebenen Gewässern der Region Manching. Für Vielverzehrer könnten solche Fische jedoch trotzdem ein wichtiger Expositionspfad sein. Die Fischereiberechtigten wurden deshalb auch in diesen Fällen informiert und entsprechende Verzehrsempfehlungen gegeben.

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

Tab. 17: PFAS-Gehalte in flüssigen (z. B. Milch in µg/l) und festen (z. B. Fleisch in µg/kg) Lebensmitteln, die gezielt wegen PFAS-Einträgen in Umweltmedien entnommen worden waren (Quelle: LGL und Bundeswehr). Anzahl der untersuchten Proben in Klammern.

gezielte Proben 2016-21 ¹⁾	Ansbach	Schwabach	Manching	Wolnzach	Königsbrunn	Neusäß
Hühnereier	PFOS 3,2 (1) PFOS 0,7 (1) ²⁾ n.n. (1)	-	n.n. (2)	-	-	-
Rind Fleisch / Leber	PFAS 0,6 / 15,8 (1) ⁵⁾	-	-	-	-	-
Schwein Fleisch / Leber	PFAS n.n. / n.n. (1)	-	-	-	-	-
Fisch Fleisch	PFAS bis 21,6 (nur PFOS) (3)	-	PFAS bis 3095* (überw. PFOS) (159) ³⁾	-	PFAS bis 212 (überw. PFOS) (24)	-
Wildschwein Fleisch / Leber	PFAS 1,3 (1) / 110 (überw. PFOS i. d. Leber) (2)	-	PFAS 1,2 / 328 (überw. PFOS i. d. Leber) (1)	PFAS 1,3 / 88,0 (überw. PFOS i. d. Leber) (1)	-	-
Reh Fleisch / Leber	PFAS - / < 1,0 (1)	-	PFAS <0,5 / 42,2 (1) PFAS n.n. / 8,9 (1)	-	-	-
Pflanzliche Proben, Ernte- monitoring	n.n. (5)	-	PFAS bis 2,2* (Gartenfrüchte) PFAS bis 14,1* (Grünfut- ter) (551) ⁴⁾	-	n.n. (1)	-
Milch	n.n. (4)	-	-	-	-	-

PFAS: Summengehalt aller bestimmbarer PFAS-Einzelstoffe.

PFOS: in der Probe war als einziges PFAS nur Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) bestimmbar.

n.n.: keine PFAS in der Probe nachweisbar.

-: keine entsprechende Probe untersucht.

* im Analysenbericht wird keine Aussage gemacht, ob neben unverzweigtem PFOS auch verzweigte Isomere bei der Gehaltsbestimmung berücksichtigt wurden. In allen nicht markierten Proben wird der Summengehalt aus unverzweigten und verzweigten Isomeren des PFOS angegeben.

¹⁾ Die Proben wurden entnommen, weil der Verdacht bestand, dass sie mit PFAS kontaminiert sein könnten, z. B. weil eine PFAS-Kontamination im Fischgewässer oder im Tränkewasser bekannt war oder nicht ausgeschlossen werden konnte.

²⁾ Nachprobe Hühnerei Ende 2021 zu Probe mit PFOS-Gehalt von 1,4 µg/kg (siehe Tabelle 16).

³⁾ Fischmonitoring Bundeswehr 2018-20; je 13 betroffene Gewässer und 3 Kontrollgewässer, insgesamt 159 Proben.

⁴⁾ Vorentgeltmonitoring der Bundeswehr 2018-21, insgesamt 551 Proben.

⁵⁾ Einzelprobe war nicht zu beanstanden.

7 Diskussion

In der vorgelegten Untersuchung wurden drei Regionen in Mittelfranken, Oberbayern und Schwaben ausgewählt, für die eine PFAS-Kontamination (Ansbach, Manching und Königsbrunn, beispielsweise auf Basis von Umweltdaten und Lebensmitteluntersuchungen) bekannt war. Zusätzlich wurden in räumlicher Nähe lokalisierte Kontrollregionen (Schwabach, Wolnzach und Neusäß) ebenfalls beprobt. Gleichzeitig wurden in einem One-Health-Ansatz mögliche, für die Region spezifische Expositionspfade für PFAS-Belastungen in der Bevölkerung untersucht. Dazu wurde jeweils überprüft, inwieweit das Trinkwasser in der Region PFAS-frei ist und ob besondere PFAS-Belastungen in regional erzeugten Lebensmitteln vorliegen.

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

Die Untersuchungen des Human-Biomonitorings ergaben, dass im Rahmen der üblichen Schwankungen nur für den Bereich Manching eine gering erhöhte Exposition gegenüber PFOS zu beobachten war. Es zeigte sich jedoch in den weiteren statistischen Analysen kein signifikanter Unterschied der Messergebnisse zwischen Untersuchungsregionen mit und ohne bekannter PFAS-Kontamination der Umwelt (s. Anhang). Dies betrifft sowohl den Vergleich der verschiedenen einzelnen Regionenpaare als auch den Vergleich aller Regionen. Die Durchführung einer Sensitivitätsanalyse mit zwei Datensatzvarianten unter Ausschluss der Werte <BG und Ausschluss von Werten >95. Perzentil ergab ebenso keine Signifikanz. Es ist daher davon auszugehen, dass sich die regionalen Belastungen in der Umwelt nicht kollektiv auf die ansässige Bevölkerung auswirken.

Aus den direkt im Grundwasserabstrombereich vom Flugplatz Manching gelegenen Gemeinden lag nur eine Blutprobe vor. Die innere PFOS-/PFOA-Belastung lag bei dieser Blutprobe deutlich unterhalb der entsprechenden HBM-I-Werte. Die drei Blutproben, in denen PFOS-Gehalte über dem HBM-II-Wert gefunden wurden, stammen von Personen, die in verschiedenen Ortschaften außerhalb des Abstrombereiches des Flugplatzes Manching ansässig sind. Es handelt sich um Einzelbefunde.

Eine flächendeckende erhöhte Exposition über das Trinkwasser besteht nicht. In Analysen des Manchinger Trinkwassers waren mit einer Nachweisgrenze von 1 ng/l keine PFAS nachweisbar. Dagegen sind Hausbrunnen und landwirtschaftliche Brunnen in größerem Umfang durch PFAS-Belastungen betroffen, sodass vor Erlass der Allgemeinverfügung zur Untersagung der erlaubnisfreien Benutzung von Grundwasser und Oberflächenwasser zu Bewässerungszwecken ein Eintrag von PFAS in den Oberboden bestanden haben könnte. Aus dem mehrjährigen Vorerntegutmonitoring der Bundeswehr ist bekannt, dass z. B. im Ort Lindach regelmäßig in Gartenfrüchten niedrige Gehalte an PFAS feststellbar waren. Dadurch könnte für bestimmte Verbraucher eine geringe wiederkehrende Exposition auftreten. Für weitere Erntegüter ergab das Programm vereinzelte und nicht für bestimmte Flurstücke konstante niedrige PFAS-Gehalte, die auf Grund der Vermischung der Erntegüter im Produktionsprozess und der niedrigen Gehalte keinen Expositionspfad darstellen dürften. Bei der amtlichen Untersuchung von in der Region Manching erzeugten Lebensmitteln durch das LGL war nur in einem Einzelfall ein erhöhter PFAS-Gehalt in Hühnereiern feststellbar. Auf Grund der ausgesprochenen Beanstandung konnte die Belastung zwischenzeitlich fast vollständig abgestellt werden. Deshalb ist die wahrscheinlichste Ursache für die in der HBM-Studie festgestellten einzelnen erhöhten PFOS-Werte der Konsum von stark PFOS-belasteten Fischen durch Angler vor dem Bekanntwerden der

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

Kontamination und der dann erfolgten Empfehlung des Landratsamtes im Jahr 2019 an die Fischereiberechtigten direkt und durch eine Pressemitteilung an die Allgemeinheit, auf den Verzehr von Fischen aus den betroffenen Gewässern zu verzichten (<https://www.landkreis-pfaffenhofen.de/alle-meldungen/pfc-untersuchungen-umfeld-des-flugplatzes-manching-ergebnisbericht-der-bundeswehr-zum-fischmonitoring-2018/>). Im Vergleich zu den Gartenfrüchten und zu Fischen aus anderen Gebieten war die Belastung der Fische in Gewässern im Grundwasserabstrombereich des Manchinger Flugplatzes außergewöhnlich hoch.

Die HBM-Kommission betont, dass die derzeit geltende Definition von HBM-II-Werten (aus dem Jahr 1996), wonach für die jeweils betroffene Person grundsätzlich „akuter Handlungsbedarf“ zur Reduktion der Belastung besteht und eine umweltmedizinische Beratung zu veranlassen ist, für PFOA- und PFOS-Belastete im Sinne einer Einzelfallbeurteilung nur eingeschränkt gültig ist. Die HBM-Kommission wollte mit der Festlegung der HBM-II-Werte für PFOA und PFOS vor allem Orientierungspunkte für erforderliche bevölkerungsbezogene Maßnahmen setzen. Die HBM-II-Werte sind demzufolge v. a. als populationsbezogene Maßnahme- bzw. Interventionswerte zu verstehen (Umweltbundesamt, 2020). Nach Einschätzung der HBM-Kommission besteht kein Anlass, bei Überschreitungen des HBM-II-Wertes für PFOA und PFOS ohne Vorliegen weiterer Risikofaktoren oder Vorerkrankungen die Bestimmung klinisch-chemischer Messgrößen zu empfehlen. Auch sollten auf Empfehlung der HBM-Kommission Versuche, die Ausscheidung von PFOA und PFOS zu beschleunigen, aufgrund fehlender geeigneter Methoden und mangels medizinischer Begründung unterbleiben. Eine konkrete gesundheitliche Gefährdung des Einzelnen durch PFOA oder PFOS bei Überschreitung des jeweiligen HBM-II-Wertes ist daher nicht zu erwarten. Weitere Informationen beispielsweise zum Thema Stillen sind auf den Internetseiten des LGL zusammengefasst (https://www.lgl.bayern.de/lebensmittel/chemie/kontaminanten/pfas/et_pfoa_bewertung_nach_hbm_2.html#med).

Die HBM-Kommission fordert bei Überschreiten des HBM-II-Wertes, die Expositionsquelle zu ermitteln und zeitnah zu eliminieren. Mit dem Erlass der Allgemeinverfügung im Jahr 2018 (<https://www.landkreis-pfaffenhofen.de/alle-meldungen/pfc-untersuchungen-umfeld-des-flugplatzes-manching-ergebnisbericht-der-bundeswehr-zum-fischmonitoring-2018/>) und dem Aussprechen der Empfehlung im Jahr 2019, auf den Verzehr von Fischen aus den betroffenen Gewässern zu verzichten, wurden vom zuständigen Landratsamt alle notwendigen Maßnahmen zur Vermeidung einer Exposition der betroffenen Bevölkerung ergriffen. Auch in den anderen beiden Regionen mit bekanntem PFAS-Eintrag in die Umwelt lassen sich keine grundsätzlichen Unterschiede in den Expositionsquellen für die Bevölkerung bei Lebensmittel und Trinkwasser feststellen. Ähnlich wie in Manching sind punktuelle Belastungen bei bestimmten Lebensmitteln, vor allem bei Fischen aus kontaminierten Gewässern und vereinzelt bei Hühnereiern,

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

festzustellen, die aber im Hinblick auf die innere Belastung der Bevölkerung ebenso wenig zu Auffälligkeiten führten wie die Belastung von einigen Einzelwasserversorgungen in der Region Königsbrunn mit PFAS-Gehalten unter den derzeit gültigen Leitwerten für Trinkwasser.

Zusammenfassend lässt sich Folgendes sagen:

Die Ergebnisse stützen Beobachtungen aus anderen PFAS-belasteten Regionen, die zeigen, dass PFAS-Einträge in die Umwelt in erster Linie für die Schutzgüter Grundwasser, Pflanze und Tier belastungsrelevant sind. Mit einer PFAS-Belastung auf Populationsebene ist im Allgemeinen erst dann zu rechnen, wenn PFAS-Einträge auch zu Kontaminationen der regionalen Trinkwasserversorgung führen. Dies ist in den untersuchten Gebieten mit bekanntem PFAS-Eintrag in die Umwelt nicht der Fall. Das Trinkwassernetz weist in allen drei Regionen keine Kontaminationen mit PFAS über den geltenden Trinkwasser-Leitwerten auf.

8 Literaturverzeichnis

- Mosch, C., Kiranoglu, M., Fromme, H. & Völkel, W., 2010. Simultaneous quantitation of perfluoroalkyl acids in human serum and breast milk using on-line sample preparation by HPLC column switching coupled to ESI-MS/MS. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, Band 878, pp. 2652-8.
- Numata, J. et al., 2014. Toxicokinetics of Seven Perfluoroalkyl Sulfonic and Carboxylic Acids in Pigs Fed a Contaminated Diet. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Band 62, pp. 6861-6870.
- Pabel, U. & Kowalczyk, J., 2018. *Umweltbundesamt - Per- und Polyfluoralkylsubstanzen als persistente organische Kontaminanten in der Lebensmittelkette*. Im Internet verfügbar unter: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/360/publikationen/pfas_lebensmittelkette.pdf [Zugriff am 19.04.2022].
- Umweltbundesamt, 2018. Ableitung von HBM-I-Werten für Perfluoroktansäure (PFOS) - Stellungnahme der Kommission "Humanbiomonitoring" des Umweltbundesamts. *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz*, Band 61, p. 474–487.
- Umweltbundesamt, 2020. HBM-II-Werte für Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) in Blutplasma - Stellungnahme der Kommission Human-Biomonitoring des Umweltbundesamtes. *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz.*, Band 63, p. 356–360.
- Umweltbundesamt, 2021. *Beurteilungswerte der HBM-Kommission*. Im Internet verfügbar unter: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/gesundheit/kommissionen->

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

[arbeitsgruppen/kommission-human-biomonitoring/beurteilungswerte-der-hbm-kommission](#)
[Zugriff am 19.04.2022].

Baden-Württemberg, Pressemitteilung vom 08.06.2021. Im Internet verfügbar unter:
<https://www.baden-wuerttemberg.de/de/service/presse/pressemitteilung/pid/pfoa-konzentration-bei-einwohnern-im-landkreis-rastatt-gesunken/> [Zugriff am 16.05.2021].

Fromme, H., Roscher, E., Völkel, W., Dietrich, S., Fuchs, V., Wöckner, M., Cursino Hron, L., Fembacher, L., Schober, W., 2018. Human-Biomonitoring von perfluorierten Substanzen in Teilen des Landkreises Altötting – Abschlussbericht. Im Internet verfügbar unter
https://www.lgl.bayern.de/downloads/gesundheitsarbeitsplatz_umwelt/doc/bericht_hbm_altoetting_2018_07_11.pdf [Zugriff am 16.05.2022].

Ingelido, A.M., Abballe, A., Gemma, S., Dellatte, E., Iacovella, N., De Angelis, G., Zampaglioni, F., Marra, V., Miniero, R., Valentini, S., Russo, F., Vazzoler, M., Testai, E., De Felip, E., 2018. Biomonitoring of perfluorinated compounds in adults exposed to contaminated drinking water in the Veneto Region, Italy. *Environ Int.*, 110, pp. 149-159.

Lechner, M., Wittig, S., Velasco-Schön, C., Knapp, H., 2019. Bericht zum LGL-Sonderuntersuchungsprogramm „PFAS in Trinkwasser“, Band 13 der Schriftenreihe Lebensmittelsicherheit in Bayern. Im Internet verfügbar unter: https://www.bestellen.bayern.de/shop/link/lgl_lms_00016.htm [Zugriff am 16.05.2022].

Rauchfuss, K., 2009. Neue Ergebnisse zum Humanbiomonitoring von perfluorierten Verbindungen, Vortrag zur ÖGD-Tagung, 20.05.2009. im Internet verfügbar unter: <https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/gesundheits/pdf/PraesRauchfuss.pdf> [Zugriff am 16.05.2022].

Steenland, K., Jin, C., MacNeil, J., Lally, C., Ducatman, A., Viera, V., Fletcher, T., 2009. Predictors of PFOA Levels in a Community Surrounding a Chemical Plant. *Environ Health Perspective*, 117, pp. 1083-1088.

9 Abkürzungsverzeichnis

¹³ C ₂ -DONA	Ammoniumsalz der Perfluor-4,8-dioxa-3H-nonansäure
ACN	Acetonitril
ADONA	Natriumsalz der Perfluor-4,8-dioxa-3H-nonansäure
BRK	Bayerisches Rotes Kreuz
CAS-Nr.	Chemical Abstract Service Nummer
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
GDVG	Gesundheitsdienst- und Verbraucherschutzgesetz
H ₂ O	Wasser
HBM-K	Kommission Human-Biomonitoring

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
IS	Interner Standard
LC-MS/MS	Flüssigchromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie
LOD	Limit of Detection, bzw. Nachweisgrenze
LOQ	Limit of Quantitation, bzw. Bestimmungsgrenze
M	Molar
MeOH	Methanol
mM	Millimolar
MPFDA	Perfluordecansäure [1,2- ¹³ C ₂]
MPFDoA	Perfluordodecansäure [1,2- ¹³ C ₂]
MPFHxA	Perfluorhexansäure [1,2- ¹³ C ₂]
MPFHxS	Perfluorhexansulfonsäure [¹⁸ O ₂]
MPFNA	Perfluornonansäure [1,2,3,4,5- ¹³ C ₅]
MPFOA	Perfluoroctansäure [1,2,3,4,- ¹³ C ₄]
MPFOS	Perfluoroctansulfonsäure [1,2,3,4- ¹³ C ₄]
MS	Massenspektrometrie
NH ₄ Ac	Ammoniumacetat-Puffer
PFAS	Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PFDA	Perfluordecansäure
PFDaA	Perfluordodecansäure
PFHxA	Perfluorhexansäure
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
PFNA	Perfluornonansäure
PFOA	Perfluoroctansäure
PFOS	Perfluoroctansulfonsäure
POP	Persistent Organic Pollutants
QSA	Qualitätssicherungs-Arbeitsanweisung
TWI	Tolerierbare wöchentliche Aufnahmemenge oder „Tolerable Weekly Intake“
UBA	Umweltbundesamt
UV	Ultraviolettstrahlung



Endbericht zum Projekt Projekt-Nr. 20-21

ANHANG - Zusätzliche Ergebnisse und Auswertungen

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) in humanen Plasmaproben aus sechs ausgewählten Gebieten in Bayern

Sachgebiet Arbeits- und Umweltbezogener Gesundheitsschutz

Herausgeber: Bayerisches Landesamt für
Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL)
Eggenreuther Weg 43, 91058 Erlangen

Telefon: 09131 6808-0

Telefax: 09131 6808-2102

E-Mail: poststelle@lgl.bayern.de

Internet: www.lgl.bayern.de

Bildnachweis: Bayerisches Landesamt für
Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL)

Stand: Juni 2022

Bearbeiter im LGL: Sachgebiet Arbeits- und Umweltbezogener Gesundheitsschutz (AP3)
Sachgebiet Organische Kontaminanten, toxische Inhaltsstoffe,
toxische Reaktionsprodukte, Mykotoxine, Mikrocystine, marine Biotoxine (RK3)

Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit
Sachgebiet Arbeits- und Umweltbezogener Gesundheitsschutz
Pfarrstraße 3, 80538 München

© Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit
alle Rechte vorbehalten

Im Auftrag des Bayerischen Staatsministeriums für Gesundheit und Pflege

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

Inhaltsverzeichnis

1	Stratifizierte Ergebnisse nach Alter und Geschlecht und Diskussion.....	4
2	Statistische Auswertung der PFOS-Ergebnisse	10
2.1	Vergleich der Regionenpaare.....	10
2.2	Sensitivitätsanalysen.....	11
3	Literaturverzeichnis Anhang.....	12

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

1 Stratifizierte Ergebnisse nach Alter und Geschlecht und Diskussion

Die bestimmten Mittelwerte, Mediane, Minima, Maxima und 95. Perzentile für alle drei Kontrollregionen (Schwabach, Wolnzach und Neusäß) und der drei Regionen mit bekannter PFAS-Kontamination (Ansbach, Manching, Königsbrunn) werden nachfolgend getrennt nach Geschlecht (Tabellen **1** bis **4**) und aufgeteilt in Altersgruppen (Tabellen **5** bis **10**) dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die 95. Perzentile und Mediane für Frauen bei PFOS und PFOA geringfügig niedriger als bei Männern sind. Grundsätzlich sind bei Frauen aufgrund der zusätzlichen Ausscheidung bedingt z. B. durch die Menstruation (Wong, et al., 2014) niedrigere PFAS-Gehalte im Blut als bei Männern zu erwarten (Fromme, et al., 2007; Fromme, et al., 2009).

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

Tab. 1: Auswertung der Proben aus den drei Kontrollregionen in ng/ml für Frauen (Anzahl 224).

	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDaA	PFHxA	PFBS	ADONA
Minimum	< LOQ								
Median	1,3	0,7	0,4	< LOQ					
95. Perzentil	4,5	1,7	1,7	0,6	0,4	< LOQ	< LOQ	0,4	< LOQ
Maximum	13,6	4,7	4,0	1,0	0,8	< LOQ	1,0	0,6	< LOQ
arithmet. Mittel	1,7	0,9	0,5	< LOQ					
Standardabw.	1,5	0,5	0,5	< LOQ					
Anzahl \geq LOQ	222	222	167	98	38	0	7	15	0

LOQ: *Limit of Quantification* d. h. Bestimmungsgrenze 0,25 ng/ml.

Tab. 2: Auswertung der Proben aus den drei Regionen mit bekannter PFAS-Kontamination in ng/ml für Frauen (Anzahl 151).

	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDaA	PFHxA	PFBS	ADONA
Minimum	0,3	0,3	< LOQ						
Median	1,3	0,8	0,6	0,3	< LOQ				
95. Perzentil	3,8	1,8	3,4	0,6	0,3	< LOQ	0,3	< LOQ	< LOQ
Maximum	7,1	4,5	8,6	1,0	0,6	< LOQ	0,9	0,5	< LOQ
arithmet. Mittel	1,6	0,9	1,0	0,3	< LOQ				
Standardabw.	1,0	0,5	1,2	< LOQ					
Anzahl \geq LOQ	151	151	127	77	10	0	8	3	0

LOQ: *Limit of Quantification* d. h. Bestimmungsgrenze 0,25 ng/ml.

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

Tab. 3: Auswertung der Proben aus den drei Kontrollregionen in ng/ml für Männer (Anzahl 255).

	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDoA	PFHxA	PFBS	ADONA
Minimum	0,4	< LOQ							
Median	1,5	0,9	0,5	0,3	< LOQ				
95. Perzentil	4,7	2,4	1,6	0,6	0,4	< LOQ	< LOQ	0,3	< LOQ
Maximum	15,6	5,3	3,3	1,4	0,7	0,7	0,8	0,5	< LOQ
arithmet. Mittel	2,0	1,1	0,7	0,3	< LOQ				
Standardabw.	1,7	0,6	0,5	< LOQ					
Anzahl ≥ LOQ	255	253	238	162	41	1	10	13	0

LOQ: *Limit of Quantification* d. h. Bestimmungsgrenze 0,25 ng/ml.

Tab. 4: Auswertung der Proben aus den drei Regionen mit bekannter PFAS-Kontamination in ng/ml für Männer (Anzahl 338).

	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDoA	PFHxA	PFBS	ADONA
Minimum	< LOQ								
Median	1,5	0,9	0,7	0,3	< LOQ				
95. Perzentil	5,4	1,8	2,7	0,7	0,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Maximum	22,0	8,3	6,6	4,7	1,3	< LOQ	1,0	0,7	< LOQ
arithmet. Mittel	2,1	1,0	1,0	0,3	< LOQ				
Standardabw.	2,7	0,6	1,0	0,4	< LOQ				
Anzahl ≥ LOQ	333	331	311	218	20	0	16	16	0

LOQ: *Limit of Quantification* d. h. Bestimmungsgrenze 0,25 ng/ml.

Mit Blick auf die Höhe der Konzentrationen in den drei Kontrollregionen Schwabach, Wolnzach sowie Neusäß und die drei betrachteten Altersgruppen zeigt sich, dass bei PFOS das 95. Perzentil und der Median bei der Altersgruppe 3 (über 60 Jahre) am höchsten sind, gefolgt von Altersgruppe 2 (41 bis 60 Jahre) und Altersgruppe 1 (18 bis 40 Jahre). Die interne Belastung der Teilnehmer steigt demnach mit ihrem Alter an. Dieses Bild zeigt sich auch beim 95. Perzentil von PFHxS: Hier ist das 95. Perzentil bei der Altersgruppe 3 (über 60 Jahre) am höchsten (2,0 ng/ml), gefolgt von der Altersgruppe 2 (41 bis 60 Jahre) (1,7 ng/ml) und der Altersgruppe 1

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

(18 bis 40 Jahre) (1,1 ng/ml). Im Gegensatz dazu ist bei PFOA das 95. Perzentil bei der Altersgruppe 2 (41 bis 60 Jahre) (2,4 ng/ml) am höchsten, gefolgt von Altersgruppe 3 (über 60 Jahre) (2,1 ng/ml) und Altersgruppe 1 (18 bis 40 Jahre) (1,7 ng/ml).

Verschiedene Faktoren (spezifische Kontaminationsquelle, zeitliche Ausdehnung einer Kontamination etc.) können einen Einfluss auf die Altersverteilung haben.

Tab. 5: Auswertung der Proben aus den drei Kontrollregion in ng/ml für Altersgruppe 1 (18 bis 40 Jahre, Anzahl 181).

	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDoA	PFHxA	PFBS	ADONA
Minimum	< LOQ								
Median	1,2	0,8	0,4	< LOQ					
95. Perzentil	3,4	1,7	1,1	0,5	0,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Maximum	8,3	5,3	4,0	0,8	0,4	< LOQ	0,9	0,6	< LOQ
arithmet. Mittel	1,5	0,9	0,5	< LOQ					
Standardabw.	1,0	0,6	0,4	< LOQ					
Anzahl ≥ LOQ	179	177	144	75	17	0	8	6	0

LOQ: *Limit of Quantification* d. h. Bestimmungsgrenze 0,25 ng/ml.

Tab. 6: Auswertung der Proben aus den drei Regionen mit bekannter PFAS-Kontamination in ng/ml für Altersgruppe 1 (18 bis 40 Jahre, Anzahl 204).

	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDoA	PFHxA	PFBS	ADONA
Minimum	1,4	0,8	0,7	0,3	< LOQ				
Median	4,0	1,7	2,5	0,6	< LOQ	< LOQ	0,4	0,3	< LOQ
95. Perzentil	20,1	4,5	6,1	4,1	1,3	< LOQ	0,9	0,7	< LOQ
Maximum	2,0	0,9	0,9	0,3	< LOQ				
arithmet. Mittel	2,5	0,5	0,8	0,4	< LOQ				
Standardabw.	202	201	181	109	10	0	11	11	0
Anzahl ≥ LOQ	1,4	0,8	0,7	0,3	< LOQ				

LOQ: *Limit of Quantification* d. h. Bestimmungsgrenze 0,25 ng/ml.

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

Tab. 7: Auswertung der Proben aus den drei Kontrollregionen in ng/ml für Altersgruppe 2 (41 bis 60 Jahre, Anzahl 227).

	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDoA	PFHxA	PFBS	ADONA
Minimum	0,5	0,3	< LOQ						
Median	1,5	0,9	0,5	0,3	< LOQ				
95. Perzentil	4,8	2,4	1,7	0,6	0,4	< LOQ	< LOQ	0,4	< LOQ
Maximum	13,6	4,7	3,3	1,0	0,8	< LOQ	0,8	0,5	< LOQ
arithmet. Mittel	2,0	1,1	0,7	0,3	< LOQ				
Standardabw.	1,6	0,6	0,5	< LOQ					
Anzahl \geq LOQ	227	227	199	141	43	0	7	20	0

LOQ: *Limit of Quantification* d. h. Bestimmungsgrenze 0,25 ng/ml.

Tab. 8: Auswertung der Proben aus den drei Regionen mit bekannter PFAS-Kontamination in ng/ml für Altersgruppe 2 (41 bis 60 Jahre, Anzahl 226).

	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDoA	PFHxA	PFBS	ADONA
Minimum	< LOQ								
Median	1,5	0,9	0,7	0,3	< LOQ				
95. Perzentil	4,9	1,9	3,8	0,7	0,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Maximum	22,0	8,3	8,6	4,7	1,1	< LOQ	1,0	0,6	< LOQ
arithmet. Mittel	2,0	1,0	1,1	0,3	< LOQ				
Standardabw.	2,3	0,7	1,2	0,4	< LOQ				
Anzahl \geq LOQ	223	222	201	145	16	0	11	7	0

LOQ: *Limit of Quantification* oder Bestimmungsgrenze 0,25 ng/ml.

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

Tab. 9: Auswertung der Proben aus den drei Kontrollregionen in ng/ml für Altersgruppe 3 (über 60 Jahre; Anzahl 71).

	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDaA	PFHxA	PFBS	ADONA
Minimum	0,5	0,4	< LOQ						
Median	1,7	0,8	0,4	0,3	< LOQ				
95. Perzentil	7,9	2,1	2,0	0,6	0,6	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Maximum	15,6	2,7	2,1	1,4	0,7	0,7	1,0	0,3	< LOQ
arithmet. Mittel	2,6	1,0	0,7	0,3	< LOQ				
Standardabw.	2,4	0,5	0,6	< LOQ					
Anzahl ≥ LOQ	71	71	62	44	19	1	2	2	0

LOQ: *Limit of Quantification* d. h. Bestimmungsgrenze 0,25 ng/ml.

Tab. 10: Auswertung der Proben aus den drei Regionen mit bekannter PFAS-Kontamination in ng/ml für Altersgruppe 3 (über 60 Jahre; Anzahl 59).

	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDaA	PFHxA	PFBS	ADONA
Minimum	0,5	0,3	< LOQ						
Median	1,4	0,9	0,7	0,3	< LOQ				
95. Perzentil	4,4	2,1	2,4	0,7	0,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Maximum	7,5	3,6	5,4	1,1	0,7	< LOQ	0,8	0,3	< LOQ
arithmet. Mittel	1,8	1,0	1,0	0,3	< LOQ				
Standardabw.	1,2	0,6	0,9	< LOQ					
Anzahl ≥ LOQ	59	59	56	41	4	0	2	1	0

LOQ: *Limit of Quantification* d. h. Bestimmungsgrenze 0,25 ng/ml.

Bei Interpretation der o.g. Ergebnisse der drei Kontrollregionen zu PFAS-Konzentrationen und der Beziehung zu Geschlecht sowie Alter ist zu beachten, dass die Ergebnisse mit der Literatur konsistent sind, wonach bei Frauen niedrigere PFAS-Gehalte im Blut als bei Männern beschrieben sind (Fromme, et al., 2009) (Fromme, et al., 2018) sowie ein Anstieg der internen Belastung mit zunehmenden Alter diskutiert wird (Fromme, et al., 2007).

2 Statistische Auswertung der PFOS-Ergebnisse

2.1 Vergleich der Regionenpaare

Die anhand der PFOS Ergebnisse vorliegenden Effekte, d. h. die Unterschiede zwischen bekanntermaßen belasteter Region und zugehöriger Kontrollregion, wurden mittels einer statistischen Analyse auf Signifikanz untersucht. Der dafür geeignete statistische Test ist der Mittelwertvergleich mittels t-Test. Voraussetzung für den t-Test ist das Vorliegen einer annähernd normalverteilten Grundgesamtheit. Die vorliegenden Messergebnisse sind rechtsschief verteilt und damit nicht normalverteilt (d. h. viele kleine Messergebnisse, wenige hohe Messergebnisse). Nach einer Transformation der Messergebnisse mittels Logarithmus zur Basis 2 verbesserte sich die Datenverteilung und es konnte eine Annäherung an die Normalverteilung angenommen werden. Die zu Grunde gelegten Testhypothesen lauteten: Nullhypothese H_0 : Erwartungswert der bekanntermaßen belasteten Region und der zugehörigen Kontrollregion unterscheiden sich nicht und stammen aus derselben Grundgesamtheit bzw. Alternativhypothese H_1 : Erwartungswert der bekanntermaßen belasteten Region ist signifikant größer als der der zugehörigen Kontrollregion. Ein Effekt kann in diesem Studienkontext nur dann erklärt werden, wenn der Erwartungswert der bekanntermaßen belasteten Region größer ist als der der zugehörigen Kontrollregion. Ist diese Grundvoraussetzung nicht erfüllt, ist ein statistischer Test nicht angezeigt.

In Tabelle 11 sind die arithmetischen Mittelwerte und Varianzen der logarithmierten PFOS-Messergebnisse und deren Anzahl je Region zusammengefasst. Daraus geht für die Vorprüfung der Effekte hervor, dass sich für das Regionenpaar Ansbach-Schwabach ein statistischer Test erübrigt. Der Mittelwert der Messergebnisse der bekanntermaßen belasteten Region Ansbach ist kleiner als der der zugehörigen Kontrollregion Schwabach. Damit ist der erwartete Effekt nicht eingetreten.

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

Tab. 11: Zusammenfassung der statistischen Lage- und Streuparameter sowie der Anzahl der Messergebnisse je Region für PFOS anhand der logarithmierten Messergebnisse zur Annäherung der Normalverteilung.

Regionen	Anzahl	Mittelwert		Varianz	
		logarithmiert	delogarithmiert (ng/ml)	logarithmiert	delogarithmiert (ng/ml)
Ansbach	160	0,537	1,451	0,731	1,660
Schwabach	160	0,604	1,520	0,812	1,756
Manching	155	0,765	1,700	1,180	2,266
Wolnzach	158	0,673	1,594	0,868	1,825
Königsbrunn	169	0,572	1,487	0,552	1,466
Neusäß	160	0,468	1,383	0,793	1,732

Für die beiden Regionenpaare Königsbrunn-Neusäß und Manching-Wolnzach kann die Nullhypothese H_0 mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % nicht abgelehnt werden. Der Erwartungswert der PFOS-Gehalte der bekanntermaßen belasteten Region Königsbrunn bzw. Manching ist statistisch signifikant nicht größer als der Erwartungswert der jeweiligen Kontrollregion Neusäß bzw. Wolnzach.

2.2 Sensitivitätsanalysen

Für die PFOS-Ergebnisse wurden drei Datensatzvarianten ausgewertet. Variante 1 enthält alle quantifizierten Werte der Proben und zusätzlich die Werte kleiner der Bestimmungsgrenze (0,25 ng/ml) als fiktive Werte in der Größe der halben Bestimmungsgrenze (0,125 ng/ml) (siehe Abschnitt 2.1 und Hauptdokument).

Variante 2 verfolgt die in der chemischen Analytik übliche Strategie der Auswertung von Messergebnissen, Werte kleiner als die Bestimmungsgrenze auszuschließen; die Auswertung wurde nur mit den tatsächlich quantifizierten Werten durchgeführt.

Der Datensatz in Variante 3 enthält wieder die Werte kleiner der Bestimmungsgrenze als fiktive Werte der halben Bestimmungsgrenze. Die oberen 5 % (acht größten Werte) der Datensätze wurden dabei aber weggelassen.

Die beiden Datensatzvarianten 2 und 3 zeigen sich, wie die Variante 1, im Rückschluss auf die Grundgesamtheit (t-Test) statistisch unauffällig. Die Nullhypothese, dass sich die Erwartungswerte der Regionen nicht unterscheiden, lässt sich bei keiner Variante statistisch signifikant ablehnen.

Die Durchführung von Sensitivitätsanalysen mit zwei zusätzlichen Datensatzvarianten unter Ausschluss der Werte < LOQ (Variante 2) sowie unter Ausschluss von Werten > 95. Perzentil

Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

(bei Beibehaltung der Werte < LOQ mit 50 % des Wertes der BG; Variante 3) ergab ebenso keinen Hinweis auf einen signifikanten Effekt.

Zusammenfassend zeigte sich in den Analysen kein signifikanter Unterschied der Messergebnisse zwischen Untersuchungsregionen mit und ohne bekannter PFAS-Kontamination der Umwelt. Dies betrifft sowohl den Vergleich der verschiedenen einzelnen Regionenpaare als auch den Vergleich aller Regionen. Die Durchführung einer Sensitivitätsanalyse mit zwei Datensatzvarianten unter Ausschluss der Werte <BG und Ausschluss von Werten >95. Perzentil ergab ebenso keine Signifikanz.

3 Literaturverzeichnis Anhang

Fromme, H. et al., 2007. Occurrence of perfluorinated substances in an adult German population in southern Bavaria. Band 80, pp. 313-319.

Fromme, H. et al., 2018. *Human-Biomonitoring von perfluorierten Substanzen in Teilen des Landkreises Altötting*, München: Bayerischen Staatsministeriums für Gesundheit und Pflege.

Fromme, H. et al., 2009. Perfluorinated compounds—Exposure assessment for the general population in western countries. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, Band 212, p. 239–270.

Wong, F., MacLeod, M., Mueller, J. & Cousins, I., 2014. Enhanced elimination of perfluorooctane sulfonic acid by menstruating women: evidence from population-based pharmacokinetic modeling. *Environ. Health Perspect.* 122(15), p. 8807–8814.