



Endbericht zum Projekt

**Monitoring von per- und polyfluorierten
Alkylsubstanzen (PFAS) in humanen
Plasmaproben aus acht ausgewählten
Gebieten in Bayern (Teil II)**

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: September 2024

Autoren: Sachgebiet Arbeits- und Umweltbezogener Gesundheitsschutz (AP3)

Sachgebiet Organische Kontaminanten, toxische Inhaltsstoffe, toxische
Reaktionsprodukte, Mykotoxine, Mikrocystine, marine Biotoxine (RK3)

Sachgebiet Futtermittel (TG3)

© Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit
alle Rechte vorbehalten

Förderung: Bayerisches Staatsministerium für Gesundheit, Pflege und Prävention

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	5
2	Hintergrund	8
3	Ziel	10
4	Methode	10
4.1	Untersuchungsgebiet	10
4.2	Human-Biomonitoring	12
4.2.1	Blutproben	12
4.2.2	Standards und interne Standards	13
4.2.3	Probenaufbereitung	13
4.2.3.1	Kalibrierreihe	14
4.2.3.2	Qualitätskontrolle	14
4.2.4	LC-MS/MS Methode	14
4.2.5	Datenauswertung	15
4.3	Äußere Exposition über Trinkwasser und Lebensmittel	16
4.3.1	Trinkwasser- und Lebensmittelproben	16
4.3.2	Standards und interne Standards	23
4.3.3	Probenaufarbeitung	26
4.3.3.1	Kalibrierreihe	26
4.3.3.2	Qualitätskontrolle	27
4.3.4	LC-MS/MS Methode	27
4.3.5	Datenauswertung	28
4.4	PFAS-Einträge durch Tränkwasser und Futtermittel in die Lebensmittelkette der ausgewählten Regionen	28
4.4.1	Tränkwasser- und Futtermittelproben	28
4.4.2	Standards und interne Standards	29
4.4.3	Probenaufarbeitung	29
4.4.3.1	Kalibrierreihe	29
4.4.3.2	Qualitätskontrolle	29
4.4.4	LC-MS/MS Methode	29
4.4.5	Datenauswertung	29
5	Ergebnisse des Humanbiomonitorings	30
5.1	Charakterisierung der Untersuchungsgruppe	30
5.2	Ergebnisse der Regionen Giebelstadt (mit bekanntem -) und Ochsenfurt (ohne bekannten PFAS-Eintrag)	31

Monitoring von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

5.3	Ergebnisse der Regionen Forchheim (mit bekanntem -) und Bamberg (ohne bekannten PFAS-Eintrag)	32
5.4	Ergebnisse der Regionen Eschenbach (mit bekanntem -) und Weiden (ohne bekannten PFAS-Eintrag)	33
5.5	Ergebnisse der Regionen Eggenfelden (mit bekanntem -) und Landshut (ohne bekannten PFAS-Eintrag)	34
5.6	Regionaler Vergleich im Hinblick auf HBM-Werte	36
5.7	Stratifizierte Ergebnisse nach Alter und Geschlecht	38
6	Ergebnisse für Trinkwasser und Lebensmittel	42
7	Ergebnisse für Tränkwasser und Futtermittel	44
8	Diskussion	45
9	Schlussfolgerung	49
10	Literaturverzeichnis	50
11	Abkürzungsverzeichnis	51

1 Zusammenfassung

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) haben sowohl eine hohe thermische als auch chemische Stabilität. Seit 1940 werden PFAS im industriellen Maßstab produziert, das Nutzungsspektrum ist breit gefächert.

PFAS sind auch in der Umwelt beständig und zählen zu den persistenten Stoffen. In diesem Zusammenhang gibt es Verbote bzw. Anwendungsregelungen einzelner PFAS u.a. im Rahmen der EU-POP-Verordnung (Verordnung (EU) 2019/1021). Die Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) ist bereits seit 2006, die Perfluorooctansäure (PFOA), ihre Salze und verwandten Verbindungen seit 2020 und die Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS), ihre Salze und verwandten Verbindungen seit 2023 reglementiert und die Anwendung weitestgehend verboten. Darüber hinaus wird derzeit ein Beschränkungsvorschlag zu PFAS im Rahmen der REACH-Verordnung von den wissenschaftlichen Ausschüssen der Europäischen Chemikalienagentur geprüft und weiterentwickelt.

Viele PFAS können sich im Organismus anreichern und führen so zu einer erhöhten inneren Belastung. Bevölkerungsbezogene Studien diskutieren Zusammenhänge zwischen möglicherweise gesundheitlich relevanten Veränderungen (z. B. erhöhte Cholesterinspiegel) in Verbindung mit den Gehalten bestimmter PFAS im Blutserum.

Daten zur aktuellen inneren Belastung mit PFAS in sechs Regionen Bayerns wurden durch das Bayerische Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL) bereits 2020/2021 erhoben. Die aktuelle Untersuchung (Teil II) zielt darauf ab, die Datenlage für Bayern auszuweiten.

Hierfür wurden acht weitere Regionen untersucht. Um den Einfluss möglicher Belastungsquellen (z. B. Einsatz PFAS-haltiger Löschschäume) auf die innere Belastung zu berücksichtigen wurden je vier Regionen (Giebelstadt, Eschenbach, Forchheim, Eggenfelden) mit bekanntem PFAS-Eintrag in die Umwelt im Vergleich zu vier nahegelegenen Regionen ohne bekannten Eintrag (Kontrollregionen: Ochsenfurt, Weiden, Bamberg, Landshut) ausgewählt.

Im Rahmen des One-Health-Ansatzes wurden neben dem Human-Biomonitoring des Blutplasmas auch mögliche Expositionsparameter untersucht. D.h. in den ausgewählten Regionen wurden auch Daten zu PFAS-Gehalten in Trinkwasser, Tränkwasser sowie lokal produzierten Lebens- und Futtermittelproben gewonnen.

Je Region wurden 160 Plasmaproben auf neun verschiedene PFAS untersucht. Insgesamt wurden 1280 Blutproben analysiert, 791 Proben von Männern, 489 Proben von Frauen. Dabei stammten 275 Proben von Frauen im gebärfähigen Alter, für die niedrigere HBM-II-Werte für PFOS und PFOA gelten.

Monitoring von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

Die Mediane der Plasmagehalte in den Regionen variierten zwischen 1,0 und 1,4 ng/ml für PFOS und von 0,7 bis 0,8 ng/ml für PFOA. Die Mediane liegen deutlich unter den HBM-I-Werten von 5,0 ng/ml für PFOS und 2,0 ng/ml für PFOA.

Nur in wenigen Ausnahmefällen wurden die HBM-II-Werte überschritten. Bei sechs Personen aus vier Regionen überstiegen die Plasmakonzentrationen den HBM-II-Wert von PFOS. Die höchste PFOS-Plasmakonzentration wurde in einer Probe aus der Kontrollregion Ochsenfurt gemessen.

Für PFOA wurde der HBM-II-Wert lediglich in der Region Eggenfelden in zwei Fällen überschritten: eine Überschreitung mit 5,4 ng/ml für eine Frau im gebärfähigen Alter (HBM-II-Wert 5,0 ng/ml) und dem gemessenen Maximalwert von rund 76 ng/ml im Plasma eines männlichen Teilnehmers (HBM-II-Wert 10 ng/ml).

Da es sich um Daten einer anonymen Untersuchung basierend auf Einzelbefunden handelt, können persönliche Lebensumstände als Ursache erhöhter PFAS Gehalte nicht ausgeschlossen werden. Persönliche Lebensumstände, u.a. spezielle Ernährungsgewohnheiten, aber auch berufliche Expositionen, können die Plasmagehalte deutlich beeinflussen.

Als relevante Aufnahmepfade für die PFAS-Exposition der Bevölkerung werden Lebensmittel und Trinkwasser angesehen. Da davon auszugehen ist, dass die im Einzelhandel vertriebenen Lebensmittel ohne regionalen Bezug in allen Regionen statistisch gleich verteilte PFAS-Gehalte aufweisen, konzentrierte sich die Studie auf mögliche regional spezifische Expositionen durch Trinkwasser und regional erzeugte Lebensmittel. Die dazu nötigen Proben wurden durch die vor Ort zuständigen Behörden entnommen und am LGL auf eine Auswahl von 38 PFAS analysiert. Für Trinkwasser ließ sich das LGL über das Gesundheitsamt entweder eine aktuelle Eigenanalyse der örtlichen Trinkwasserversorger auf PFAS vorlegen oder eine Probe aus dem Versorgungsnetz der Region zur Untersuchung entnehmen. Für Lebensmittel forderte das LGL aus jeder Region 14 Lebensmittelproben aus regionaler Erzeugung an, wobei die Verteilung auf die verschiedenen Lebensmittelkategorien in Anlehnung an das durchschnittliche Ernährungsverhalten gewählt wurde und für alle Regionen gleich war. Nachweise von PFAS im Trinkwasser ergaben sich bei der Region Bamberg. In zwei Rohwasserproben aus der lokalen Trinkwasserversorgung sowie in einer Probe Brauwasser einer lokalen Brauerei wies das LGL Gehalte an PFOS, PFOA, Perfluorhexansäure (PFHxA) und Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) nach, die nur für PFOS in einer Probe mit 5 ng/l quantifizierbar waren, aber sonst jeweils unter der analytischen Bestimmungsgrenze von 4 ng/l lagen. Die ab 12. Januar 2026 bzw. 2028 geltenden Grenzwerte für PFAS in Trinkwasser (100 ng/l für die Summe PFAS-20 bzw. 20 ng/l für die Summe PFAS-4) werden deutlich unterschritten. In den Zufallsstichproben regionaler Lebensmittel konnte das LGL lediglich in zwei Proben Schweinefleisch aus den Regionen

Giebelstadt und Bamberg jeweils Gehalte an Perfluorbutansäure (PFBA) in Höhe von 1,6 µg/kg und 0,39 µg/kg bestimmen. Für PFBA ist im Lebensmittelrecht kein Höchstgehalt festgesetzt. Da die Substanz wesentlich schneller wieder aus dem menschlichen Körper ausgeschieden wird als z. B. PFOA oder PFOS, ist nach derzeitiger Datenlage, bei den festgestellten Gehalten, durch den Verzehr des beprobten Fleisches keine negative Wirkung auf die Gesundheit zu erwarten.

Im Rahmen der aktuellen Untersuchung (Teil II) untersuchte das LGL 39 von Landwirten selbst produzierte Einzelfuttermittel und sechs Tränkwasserproben aus betriebseigenen Brunnen, insgesamt also 45 Futtermittelproben. Dabei kamen 23 Proben von zwölf Betrieben aus Regionen mit bekanntem PFAS-Eintrag und 22 Proben von elf Betrieben aus den Kontrollregionen.

PFAS waren in 30 % der Proben aus den Regionen mit bekanntem PFAS-Eintrag und in 41 % der Futtermittelproben aus den Kontrollregionen nachzuweisen. Die am häufigsten in Futtermitteln nachgewiesene PFAS-Substanz war PFBA, ein kurzkettiger PFAS-Vertreter. PFBA wurde in insgesamt 13 Futtermittelproben gefunden. Drei dieser Proben kamen dabei aus Regionen mit bekanntem PFAS-Eintrag.

Der höchste bestimmbare PFAS-Gehalt in einer Region mit bekanntem PFAS-Eintrag lag bei 0,73 µg/kg PFBA in einer Gerste-Probe aus Forchheim. Der höchste PFAS-Gehalt einer Kontrollregion lag bei 0,63 µg/kg (ebenfalls PFBA) und wurde in einer Gerste-Probe aus Weiden gemessen.

Langkettige PFAS fand das LGL in zwei Tränkwasserproben aus zwei Regionen mit bekanntem PFAS-Eintrag, Eschenbach und Eggenfelden. In beiden Proben wurde PFOA unterhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen, eine dieser Proben enthielt zusätzlich PFBS, der Gehalt lag ebenfalls unter der Bestimmungsgrenze.

Es kann zusammengefasst werden, dass die ermittelten PFAS-Gehalte der Futtermittel keinen signifikanten Unterschied zwischen den Regionen erkennen ließen und insgesamt als niedrig anzusehen sind. Keiner der gemessenen Gehalte würde zu einem problematischen PFAS-Eintrag in Lebensmitteln beitragen.

Für die untersuchten Regionen zeigt sich den Untersuchungsergebnissen nach, keine flächendeckende erhöhte Exposition der Bevölkerung gegenüber PFOS oder PFOA, weder in den Regionen mit möglichen Belastungsquellen noch in den Kontrollregionen.

Monitoring von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

2 Hintergrund

PFAS werden industriell hergestellt und seit mehr als 60 Jahren produziert. Die Stoffgruppe umfasst insgesamt über 10.000 verschiedene Verbindungen. Aufgrund der stabilen Bindung zwischen Kohlenstoff und Fluor sind viele PFAS in der Umwelt kaum oder gar nicht abbaubar. Da PFAS schmutz-, fett- und wasserabweisende Eigenschaften aufweisen, finden sie, insbesondere die Unterklasse der perfluorierten Tenside, Verwendung in zahlreichen Industrie- und Konsumprodukten. Der bekannteste Vertreter der Substanzklasse dürfte das Teflon sein, das z. B. für antihaft-beschichtetes Kochgeschirr eingesetzt wird. Aber auch andere alltägliche Produkte wie fettabweisende Lebensmittelverpackungen, Sprays für Möbel, Kleidung, Schuhe und Textilien (insbesondere Outdoorbekleidung), gegerbtes Leder, Teppiche, Wandfarben, Haushaltsreinigungsmittel und Feuerlöschschäume können PFAS enthalten. Daneben werden sie im Bereich der Chipherstellung eingesetzt (https://www.bfr.bund.de/de/ausgewaehlte_fragen_und_antworten_zu_geschirr_mit_antihaftbeschichtung_aus_ptfe_fuer_das_braten_kochen_und_backen-7012.html).

PFOA und PFOS sind am weitesten verbreitet und daher auch am besten untersucht. Beide Stoffe sind mittlerweile weitgehend verboten. Wie die große Mehrzahl der PFAS sind auch diese beiden Verbindungen in der Umwelt schwer abbaubar und mittlerweile ubiquitär, d. h. in der Umwelt, in der Nahrungskette und im Menschen nachweisbar. Beispielsweise kam es durch den Einsatz spezieller PFAS-haltiger Feuerlöschschäume bei Übungen und bei Bränden an zahlreichen Orten in Bayern zu Kontaminationen des Erdreiches, hauptsächlich im Bereich von zivilen und militärischen Flugplätzen und im Bereich von Raffinerien (https://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/pfc/pfc_altlasten/index.htm). Bis zum Jahr 2011 wurden für Brände von Treibstoff, entzündlichen Flüssigkeiten und Kunststoff vor allem PFOS-haltige Schaumlöschmittel genutzt ehe sie aufgrund eines EU-weiten Verbots 2011 nicht mehr verwendet werden durften, wenn sie einem Gehalt von mehr als 0,001 % an PFOS überschritten (https://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/pfc/feuerloeschschaeueme_und_umwelt/index.htm).

Aufgrund des breiten Anwendungsspektrum sowie der Persistenz sind PFAS nahezu in allen bayerischen Gewässern nachweisbar (Hintergrundbelastung) (https://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/pfc/pfc_belastung_oberflaechengewaeser/index.htm).

Im Rahmen der EU-POP-Verordnung sind PFOA und PFOS in der EU als persistente organische Schadstoffe (Persistent Organic Pollutants) reguliert und bis auf wenige Ausnahmen seit 2020 verboten (<https://www.bmu.de/faq/welche-pfas-wurden-bislang-reguliert>). PFOS war bereits seit dem Jahr 2006 weitgehend reguliert. Basierend auf toxikologischen und epidemiologischen Daten hat die Human-Biomonitoring Kommission (HBM-K) am Umweltbundesamt HBM-I-Werte für beide Substanzen abgeleitet. Der HBM-I-Wert ist ein Vorsorgewert, der für die Allgemeinbevölkerung altersunabhängig gilt. Bei einer inneren

Belastung mit Stoffen unterhalb der Schwelle des HBM-I-Wertes ist nicht von einer gesundheitlichen Beeinträchtigung auszugehen. Diese betragen 5 ng/ml für PFOS und 2 ng/ml für PFOA in Blutplasma bzw. -serum [1].

Im Jahr 2019 wurden von der HBM-K zudem HBM-II-Werte für PFOS und PFOA festgelegt. Der HBM-II-Wert ist ein Interventionswert, bei dessen Überschreitung eine relevante gesundheitliche Beeinträchtigung nicht ausgeschlossen werden kann, so dass Maßnahmen zur Expositionsreduktion getroffen werden müssen. Für die Allgemeinbevölkerung wurden HBM-II-Werte von 20 ng/ml für PFOS und 10 ng/ml Plasma/Serum für PFOA abgeleitet. Als sensible Gruppe sind Frauen im gebärfähigen Alter zu sehen, für die halb so hohe HBM-II-Werte mit 10 ng/ml für PFOS und 5 ng/ml Plasma/Serum für PFOA gelten [2].

Anfang 2023 wurde für die Stoffgruppe der PFAS von den Behörden mehrerer EU-Mitgliedstaaten, u. a. Deutschland, bei der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) ein Dossier zur Einleitung eines Beschränkungsverfahrens nach der REACH-Verordnung eingereicht. Das Dossier sieht eine Beschränkung der Herstellung, der Verwendung und des Inverkehrbringens von PFAS mit bestimmten Ausnahmen vor. Ziel der Beschränkung ist es, die Freisetzung von PFAS in die Umwelt zu minimieren [3]. Eine öffentliche EU-weite Konsultation zum Beschränkungsossier wurde bis Ende September 2023 durchgeführt. Die 5642 eingegangenen Kommentare werden derzeit von den wissenschaftlichen Ausschüssen der ECHA und den verantwortlichen Behörden sektorweise bewertet. Anhand der Informationen aus den Kommentaren wird das ursprünglich vorgelegte Beschränkungsossier überarbeitet und zu einem finalen Beschränkungsvorschlag weiterentwickelt [4]. Gemäß einem Schreiben der EU-Kommissionspräsidentin beabsichtigt die EU-Kommission im Rahmen der geltenden REACH-Verordnung, Ausnahmeregelungen für Verwendungen in Schlüsseltechnologien vorzuschlagen (https://table.media/wp-content/uploads/2024/05/10143611/Antwort-VDL-PFAS_clean_water.pdf).

Jüngst wurde PFHxS in die EU-POP-Verordnung aufgenommen, es gilt ein Grenzwert von 0,025 mg/kg für PFHxS und ihre Salze in Stoffgemischen und Erzeugnissen als Einzelstoffe bzw. 1 mg/kg für die Summe der Stoffe. [5]. Mit den Daten aus der deutschen Umweltstudie (GerES V) wurde von der HBM-K ein Referenzwert von 1 ng/ml PFHxS für Kinder (3 – 17 Jahre) bestimmt [6]. Referenzwerte werden aus einer Stichprobe einer definierten Bevölkerungsgruppe statistisch (gerundetes 95 % Konfidenzintervall) ermittelt [7].

Zum Zeitpunkt der Untersuchung der Lebensmittelproben aus dem Projekt waren die gesetzlichen Höchstgehalte für Lebensmittel tierischen Ursprungs noch nicht in Kraft. Diese gelten seit dem 01.01.2023 und wurden im Jahr 2023 in die neue Verordnung (EU) 2023/915 übernommen. Festgelegt sind jeweils Höchstgehalte für verschiedene Lebensmittelkategorien für die vier von der europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) bewerteten [8] PFAS (PFNA (Perfluorononansäure), PFOA, PFHxS, PFOS) und den Summengehalt dieser vier

Monitoring von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

Substanzen. Für die Beurteilung von Lebensmitteln pflanzlichen Ursprungs, von Milch und von Beikost hat die EU-Kommission im August 2022 mit der Empfehlung (EU) 2022/1431 Richtwerte für die vier von der EFSA bewerteten PFAS veröffentlicht. Bei einer Überschreitung dieser Richtwerte soll eine weitergehende Untersuchung der Ursache der Kontamination durchgeführt werden.

Für PFAS existieren aktuell keine gesetzlichen Grenzwerte in Futtermitteln. Wie der Mensch können jedoch auch Nutztiere aus der Nahrung oder durch die Umwelt aufgenommene PFAS in ihren Körpergeweben und damit im tierischen Lebensmittel anreichern. Wie viel von der jeweiligen PFAS-Substanz im Körper angereichert wird, ist dabei unter anderem von der Kettenlänge der Substanz, wie auch von der Tierart abhängig. Die Datenlage hierzu ist größtenteils noch sehr lückenhaft.

Die zuständige Behörde ordnet entsprechende Maßnahmen an, wenn die Tiergesundheit durch ein mit PFAS belastetes Futtermittel gefährdet werden sollte oder davon ausgegangen werden muss, dass durch die Verfütterung von mit PFAS belasteten Futtermitteln die Qualität der Lebensmittel nicht mehr ausreicht oder möglicherweise Höchstgehalte im Lebensmittel überschritten werden könnten.

3 Ziel

Ziel der aktuellen Untersuchung war es zu ermitteln, ob eine erhöhte Umweltbelastung durch eine spezifische PFAS-Quelle zu einer erhöhten inneren Belastung der dortigen Bevölkerung führt. Dies geschieht auf Grundlage von Art. 9 und Art. 13 des Gesetzes über den Öffentlichen Gesundheitsdienst (Gesundheitsdienstgesetz – GDG) vom 19. Mai 2022.

Gleichzeitig sollten im Rahmen des One-Health-Ansatzes als mögliche Expositionsparameter Trinkwasser, Tränkwasser sowie lokal produzierte Lebens- und Futtermittelproben untersucht werden, um mögliche Eintragspfade zu identifizieren. Diese Untersuchungen fanden im Rahmen der amtlichen Lebens- und Futtermittelüberwachung gemäß Verordnung (EU) 2017/625 statt.

4 Methode

4.1 Untersuchungsgebiet

Das aktuelle Projekt knüpft an das Forschungsprojekt „Monitoring von PFAS in humanen Plasmaproben aus sechs ausgewählten Gebieten in Bayern“ [9] an, in dem Regionen in den Bezirken Mittelfranken, Oberbayern und Schwaben untersucht wurden. Je Bezirk wurden jeweils Plasmaproben einer Region mit sowie einer Region ohne bekannten Eintrag in die Umwelt auf PFAS untersucht. Eine Ausweitung der Untersuchung auf weitere bayerische

Bezirke, in denen ebenfalls bekannte Altlasten vorhanden sind, erschien sinnvoll, um weiter zu eruieren, ob es an diesen Orten zu einer erhöhten Exposition und einer damit einhergehenden inneren Belastung der Bevölkerung kommt.

PFAS-belastete Regionen sind in einer „PFAS-Fallliste“ erfasst, die im Rahmen eines Koordinierungskreises am StMUV mit Vertretern des StMGP, des LGL und des LfU erstellt wurde und in der Anlage des Berichts „Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) in Bayern“ veröffentlicht ist (https://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/pfc/index.htm).

Folgende Regionen mit bekanntem und ohne bekannten PFAS-Eintrag in die Umwelt wurden für das aktuelle Forschungsprojekt ausgewählt:

1. **Giebelstadt:** Im unterfränkische Giebelstadt befindet sich ein ehemaliger Militärflugplatz, der heute als ziviler Flugplatz genutzt wird. Giebelstadt wird in der PFAS-Fallliste (Liste der bekannten und vermuteten PFAS-Belastungen in Bayern) geführt. Als Kontaminationsquelle wird Löschschaum angegeben.
2. **Ochsenfurt:** Kontrollregion zu Giebelstadt, Distanz: ca. 13 km.
3. **Eschenbach:** Bei Grafenwöhr in der Oberpfalz befindet sich ein Nato-Truppenübungsplatz unter US-amerikanischer Verwaltung. Dort wurden in der Vergangenheit PFAS-haltige Feuerlöschmittel benutzt. Da das BRK während des Untersuchungszeitraums keine Blutspendetermine in Grafenwöhr anbot, wurde das direkt benachbarte Eschenbach als Region mit bekanntem PFAS-Eintrag gewählt.
4. **Weiden:** Kontrollregion zu Eschenbach, Distanz: ca. 29 km
5. **Forchheim:** Für Forchheim in Oberfranken ist keine spezifische PFAS-Umweltbelastung bekannt, allerdings wurden bei Untersuchungen in der Vergangenheit erhöhte PFOS-Konzentrationen bei Fischen festgestellt.
6. **Bamberg:** Kontrollregion zu Forchheim, Distanz ca. 30 km
7. **Eggenfelden:** Eggenfelden ist die größte Stadt im niederbayerischen Landkreis Rottal-Inn und liegt etwa 20 km vom Landkreis Altötting entfernt. Bei einigen Trinkwasserversorgungen in der Region war in der Vergangenheit ein Eintrag von PFAS, hauptsächlich von PFOA und ADONA, festgestellt worden.
8. **Landshut:** Kontrollregion zu Eggenfelden, Distanz ca. 58 km

Abbildung 1 zeigt die Karte der Regionen mit (blau) und ohne (grün) bekannten PFAS-Eintrag.

Monitoring von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

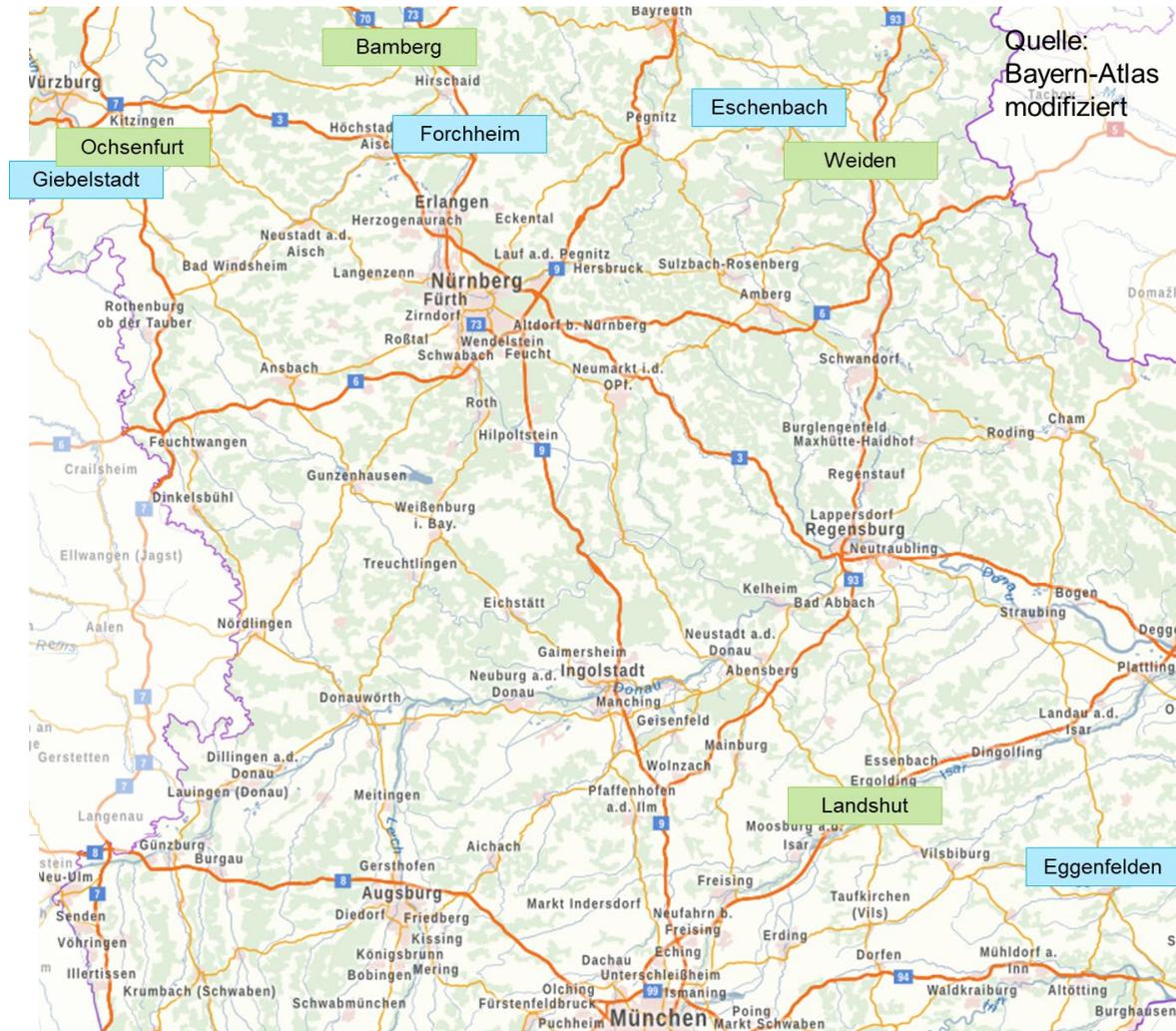


Abb. 1: Karte der Regionen mit und ohne bekannten PFAS-Eintrag, Quelle Bayern-Atlas, modifiziert (Orte hervorgehoben).

4.2 Human-Biomonitoring

4.2.1 Blutproben

1.280 Proben wurden aus den acht Regionen (pro Region 160 Proben) vom Blutspendedienst des Bayerischen Roten Kreuzes (BRK) im Rahmen eines regulären Blutspendetermines bezogen. Nach den Routineuntersuchungen des BRK auf Virusinfektionen wurde jeweils ein entsprechendes Aliquot (ca. 2 ml) der Blutplasmaprobe dem LGL gegen eine Aufwandsentschädigung zur Verfügung gestellt.

Die Blutentnahmen erfolgten am jeweiligen Blutspendetermin des BRK. Jede Probe wurde mit einer Probennummer versehen und dem LGL in pseudonymisierter Form zur Verfügung gestellt. Die Proben wurden schnellstmöglich (ca. 48 bis 72 Stunden) und im gekühlten Zustand von Mitarbeitern des LGL beim Blutspendedienst des BRK in München abgeholt. Bis zur Analyse

wurden die Proben bei -20 °C aufbewahrt. Die Untersuchung der Blutplasmaproben aus den acht Regionen erfolgte im Labor des LGL.

Erst nach der Auswertung aller Proben ergänzte das BRK die Liste der Probennummern um die Angaben zum Alter und Geschlecht zur jeweiligen Probe. Diese Informationen sind im Zuge der Beurteilung nötig, da für Frauen im gebärfähigen Alter andere Beurteilungswerte gelten. Zudem überprüfte das BRK, ob Mehrfachspenden (z. B. mehrere Spenden einer Person am selben Ort zu verschiedenen Zeitpunkten) vorlagen.

4.2.2 Standards und interne Standards

Im Rahmen des Projektes wurden neun verschiedene PFAS analysiert. In Tabelle 1 sind die verwendeten neun nativen Standards sowie die zugehörigen neun internen Standards gelistet.

Tab. 1: Informationen zu den Standards.

Native Standards	Interne Standards
PFBS (Perfluorbutansulfonsäure)	MPFBS (Perfluorbutansulfonsäure-1-[1,2,3,4,- ¹³ C ₄])
PFHxA (Perfluorhexansäure)	MPFHxA (Perfluorhexansäure-[1,2- ¹³ C ₂])
PFHxS (Perfluorhexansulfonsäure)	MPFHxS (Perfluorhexansulfonsäure-[¹⁸ O ₂])
PFOA (Perfluoroctansäure)	MPFOA (Perfluoroctansäure-[1,2,3,4,- ¹³ C ₄])
PFOS (Perfluoroctansulfonsäure)	MFPOS (Perfluoroctansulfonsäure-[1,2,3,4,- ¹³ C ₄])
PFNA (Perfluornonansäure)	MPFNA (Perfluornonansäure-[1,2,3,4,5,- ¹³ C ₅])
PFDA (Perfluordecansäure)	MPFDA (Perfluordecansäure-[1,2,- ¹³ C ₂])
PFDoA (Perfluordodecansäure)	MPFDoA (Perfluordodecansäure-[1,2,- ¹³ C ₂])
ADONA (Perfluoro-4,8-dioxa-3H-nonansäure)	¹³ C ₂ -ADONA (Perfluoro-4,8-dioxa-3H-nonansäure)

4.2.3 Probenaufbereitung

Die Aufbereitung der Proben erfolgte entsprechend der hausinternen Qualitätssicherungs-Arbeitsanweisung für PFAS in Blut. Nach dem Auftauen der gefrorenen Plasmaproben wurden diese gut durchmischt. In ein Mikroreaktionsgefäß wurden 200 µl Plasma, interner Standard-Mix in Methanol/Wasser (1:1, V:V) sowie Acetonitril für die erste Proteinfällung gegeben. Nach Durchmischen erfolgte die Zentrifugation bei 20.817 x g für 15 Minuten. Anschließend wurde der Überstand abpipettiert, in ein neues Mikroreaktionsgefäß mit 200 µl Acetonitril übertragen und durchmischt. Zur weiteren Abtrennung von Störstoffen wurden die Proben für 1 h bei -20 °C tiefgekühlt. Nach erneuter Zentrifugation wurde der Überstand abgenommen und mit 350 µl 2 mM Ammoniumacetat-Puffer gemischt. Auf diese Weise erfolgten zwei Aufarbeitungen je Plasmaprobe.

Monitoring von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

4.2.3.1 Kalibrierreihe

Für den internen Standard Mix werden die isotope markierten internen Standards (siehe Tab. 1) zusammen pipettiert und durch Verdünnen in Methanol-Wasser (1:1, V:V) die Arbeitskonzentration erstellt.

Analog wird die Stammlösung der nativen Standards durch Mischen der Standards (siehe Tab. 1) und Verdünnen in Methanol-Wasser (1:1, V:V) hergestellt.

Die Kalibrierreihe erstreckt sich über den Bereich von 0 bis 20 pg/µl, für die nativen Standards. Die Konzentrationen werden durch Verdünnen der Stammlösung in Methanol-Wasser (1:1, V:V) erreicht, der interne Standard wird über die Kalibrierreihe konstant gehalten.

4.2.3.2 Qualitätskontrolle

Für jede Probe wird eine Doppelbestimmung durchgeführt, d.h. für jede Probe erfolgen zwei Aufarbeitungen, beide werden analysiert und die Ergebnisse auf Kongruenz geprüft.

Mit jeder Probenserie wurde ein Probenblindwert sowie eine dotierte Probe mitaufgearbeitet.

Das Labor nimmt als Referenzlabor für PFOA und PFOS halbjährlich an der externen Qualitätsüberprüfung teil, die im Rahmen der AibM-Qualitätssicherung durchgeführt wird (<https://app.g-equas.de/web/info.htm>). 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.

4.2.4 LC-MS/MS Methode

Die chemische Analytik der zu untersuchenden Verbindungen (Tab. 2) erfolgte mittels Flüssigchromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS) nach [10]. Hierfür wurde das Ultimate 3000 (Thermo Fisher) HPLC-System, gekoppelt an das QTrap 5500 (Sciex) Massenspektrometer, im negativen Modus arbeitend, verwendet.

Über den Autosampler wurden 50 µl Probe injiziert und über die Eluenten (A: 2 mM Ammoniumacetat und B: Methanol) auf die Trapsäule (Oasis® HLB, 20 X 2,1 mm, 25 µm) aufgebracht. Im Anschluss an diesen Sammel- und Reinigungsschritt erfolgte die Rückspülung auf die analytische Säule (Reprosil-Pur C18 AQ, 33 x 3 mm, 5 µm) zur Auftrennung der Analyten über einen Eluentengradienten. Die Säulenofentemperatur betrug 35 °C.

In Tabelle 2 ist die Bestimmungsgrenze für die neun Analyten dargestellt, für die statistische Auswertung ist zudem der Wert der halben Bestimmungsgrenze erfasst.

Tab. 2: Zielparameter und Bestimmungsgrenzen in den Blutproben.

Substanz	Bestimmungsgrenze [ng/ml]	½ Bestimmungsgrenze [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
PFDaA	0,25	0,125
ADONA	0,25	0,125

4.2.5 Datenauswertung

Die erhaltenen Rohdaten wurden mit der massenspektrometrischen Quantifizierungs-Software MultiQuant ausgewertet. Für die Kalibrierung wurde eine Wichtung des Typen 1/x (lineare Regression) angewandt. Die weitere Verarbeitung der Daten, wie die Normierung auf das Bezugsvolumen 1 ml, wurden in der Tabellenkalkulations-Software Excel durchgeführt.

Mit Excel erfolgte auch die Ermittlung der deskriptiven Kenngrößen wie den Quartilen¹, arithmetrischer Mittelwert², Standardabweichung³, Minimum⁴, Maximum⁵ und 95. Perzentil⁶. Die Parameter wurden für jede Region sowie das gesamte Kollektiv ermittelt. Darüber hinaus erfolgte für jede Region sowie das gesamte Kollektiv eine nach Alter (drei Altersgruppen) und Geschlecht stratifizierte Betrachtung der Parameter. Für die deskriptive Auswertung wurden Werte kleiner Bestimmungsgrenze⁷ über den Ansatz der halben Bestimmungsgrenze in der Auswertung berücksichtigt.

¹ Quartile: p-Quantile⁶ mit p=0,25 (unteres Quartil), p=0,50 (mittleres Quartil; Median) und p=0,75 (oberes Quartil)

² arithmetischer Mittelwert: statistischer Lageparameter; Durchschnitt; Summe der betrachteten Zahlen dividiert durch deren Anzahl

³ Standardabweichung: statistischer Streuungsparameter als Maß für die Streuung der Zahlenwerte um den arithmetischen Mittelwert

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: Mindestkonzentration eines Analyten, die innerhalb vorgegebener Grenzen von Präzision und Genauigkeit gemessen werden kann; abgekürzt BG; auch Limit of Quantification (LOQ): 0,25 ng/ml.

Monitoring von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

4.3 Äußere Exposition über Trinkwasser und Lebensmittel

4.3.1 Trinkwasser- und Lebensmittelproben

Das LGL geht davon aus, dass trotz eines Trends zu regionaler Versorgung, die Mehrheit der Verbraucherinnen und Verbraucher den Grundbedarf an Lebensmitteln über den Lebensmittel-einzelhandel nicht kleinteilig regional, sondern überregional bezieht. Für viele Lebensmittel ist dies ohnehin wegen mangelnder regionaler Verfügbarkeit der Produkte auch nicht anders möglich. 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 deshalb nicht zielführend zur Analyse der für die Region spezifischen PFAS-Exposition. Um die regionale Expositionssituation 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. 14 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 aus der Primärproduktion und in Ausnahmefällen auch aus privater Erzeugung. Die Auswahl der Entnahmebetriebe orientierte sich in den Regionen mit besonderer PFAS-Belastung allein an einer möglichst geringen Entfernung zum Schadensherd; die spezifische räumliche Ausbreitung der PFAS in den Umweltmedien konnte dabei jedoch nicht 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	1
Hühnereier	1
Fleisch (Huhn, Rind, Schwein)	3
Gemüse (Kartoffeln, Karotten, Salat)	3
Obst (Apfel, Birnen, entsprechende Säfte)	2
Honig	1
Mehl	1
Bier und Wasser (Tafel-/Mineral-/Brauwater)	2
Gesamt	14

Auf Grund der geringen Entfernung zwischen den Regionen Giebelstadt und Ochsenfurt war der Radius für die Probengewinnung mit ca. 4 km sehr gering und es konnten aus dem direkten Umfeld von Giebelstadt nicht alle geplanten Proben erhalten werden. Bei den übrigen Regionen war die räumliche Trennung besser gegeben und es stand für die Probenentnahme mindestens ein Umkreis mit 10 km Radius zur Verfügung, der sich nicht mit der Vergleichsregion überschneidet. Einige Proben mussten trotzdem außerhalb dieses Bereiches entnommen werden und wurden dann der jeweils näher gelegenen Region zugeordnet. Um Eggenfelden und Landshut betrug der Radius für die Probenahme 20 km, wobei zwei Proben noch ca. 2 km weiter von Landshut entfernt entnommen wurden (siehe Abb. 3 bis 6). Die Anzahl der, für jede Region im Rahmen des Projekts im Jahr 2022, entnommenen Proben ist in Abbildung 2 dargestellt.

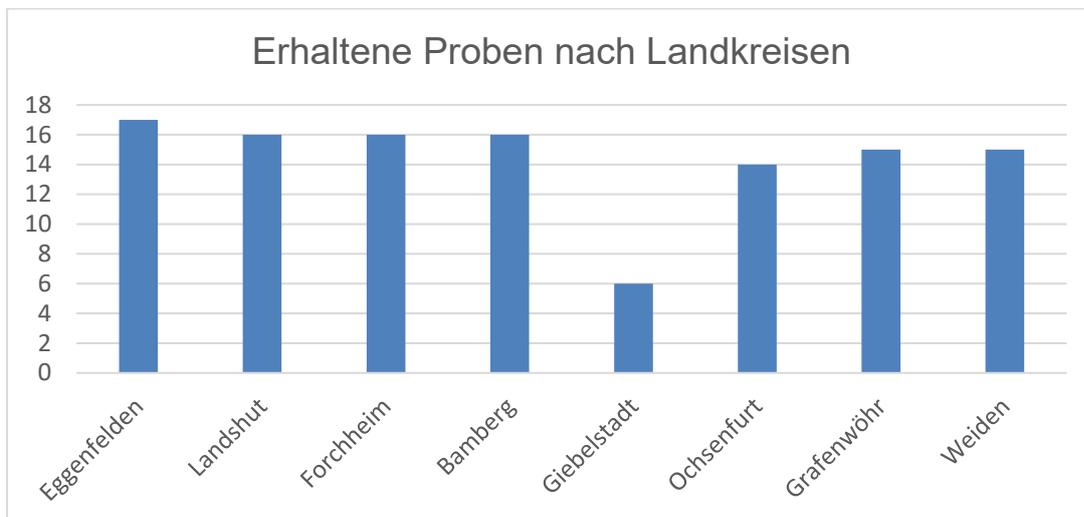


Abb. 2: Anzahl der aus den Untersuchungsregionen entnommenen Lebensmittel- und Wasserproben (ohne Trinkwasser).

Die angegebenen Entnahmeorte für die Lebensmittelproben bzw. die Brau- oder Tafelwasserproben sind in den nachfolgenden Abbildungen 3 bis 6 dargestellt.

Monitoring von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

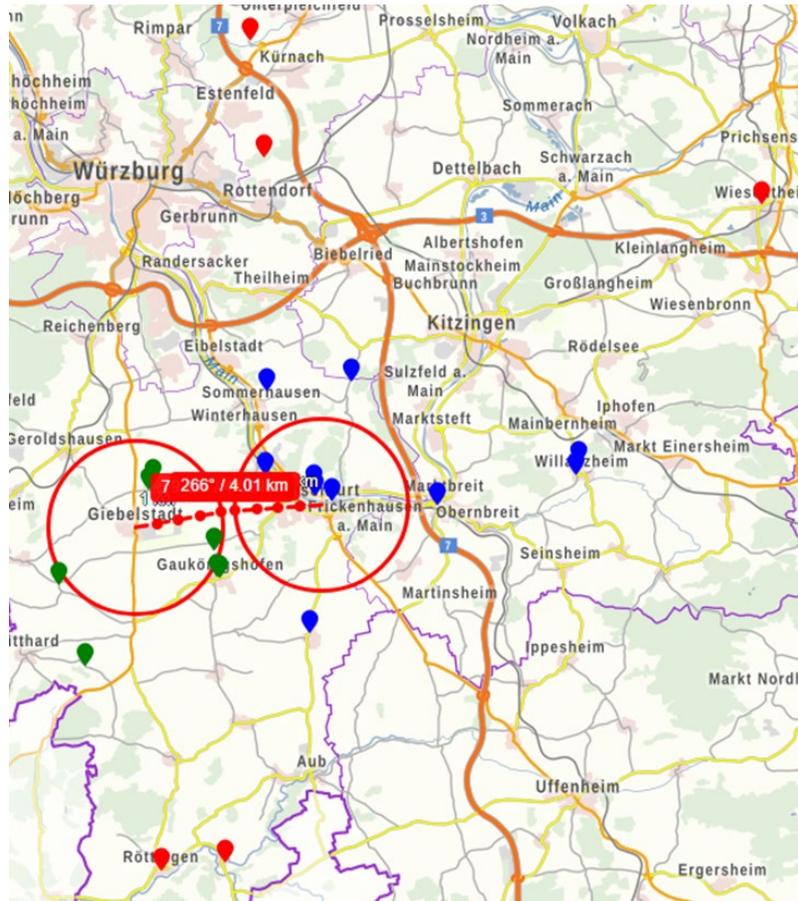


Abb. 3: Herkunft der Lebensmittel-Zufallsstichproben für die Regionen Giebelstadt (PFAS-Schadensfall, grüne Symbole) und die Vergleichsregion Ochsenfurt (blaue Symbole). Rote Symbole stehen für Proben außerhalb der Kernregionen, die nicht berücksichtigt wurden (Quelle: Bayern Atlas, modifiziert durch LGL).

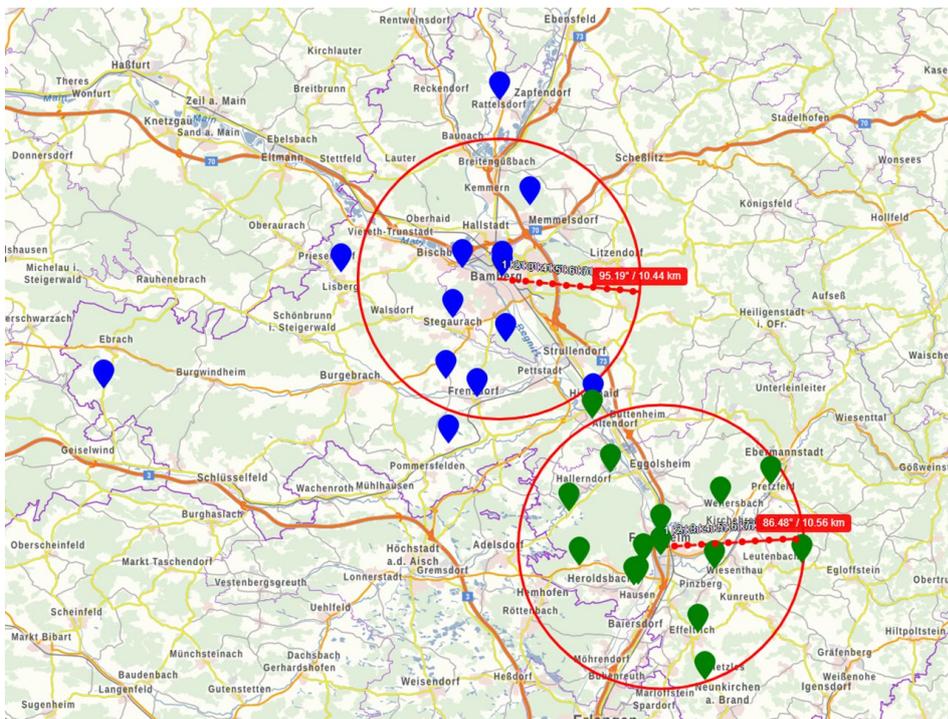


Abb. 4: Herkunft der Lebensmittel-Zufallsstichproben für die Region Forchheim (vermuteter PFAS-Eintrag, grüne Symbole) und die Vergleichsregion Bamberg (blaue Symbole). (Quelle: Bayern Atlas, modifiziert durch LGL).

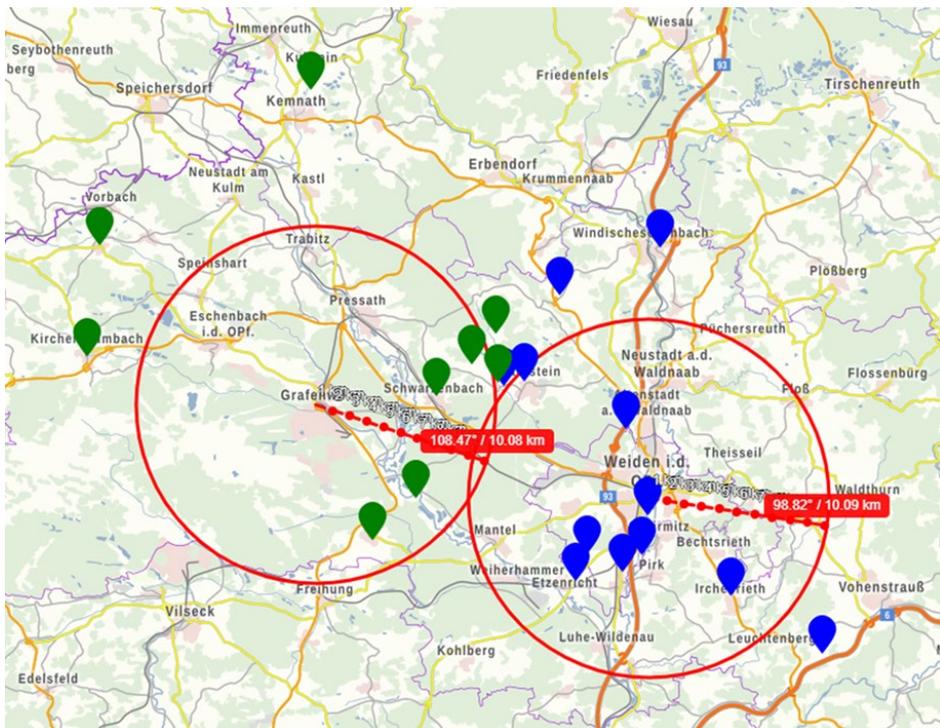


Abb. 5: Herkunft der Lebensmittel-Zufallsstichproben für die Region Grafenwöhr/Eschenbach (PFAS-Schadensfall, grüne Symbole) und die Vergleichsregion Weiden (blaue Symbole). (Quelle: Bayern Atlas, modifiziert durch LGL).

Monitoring von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

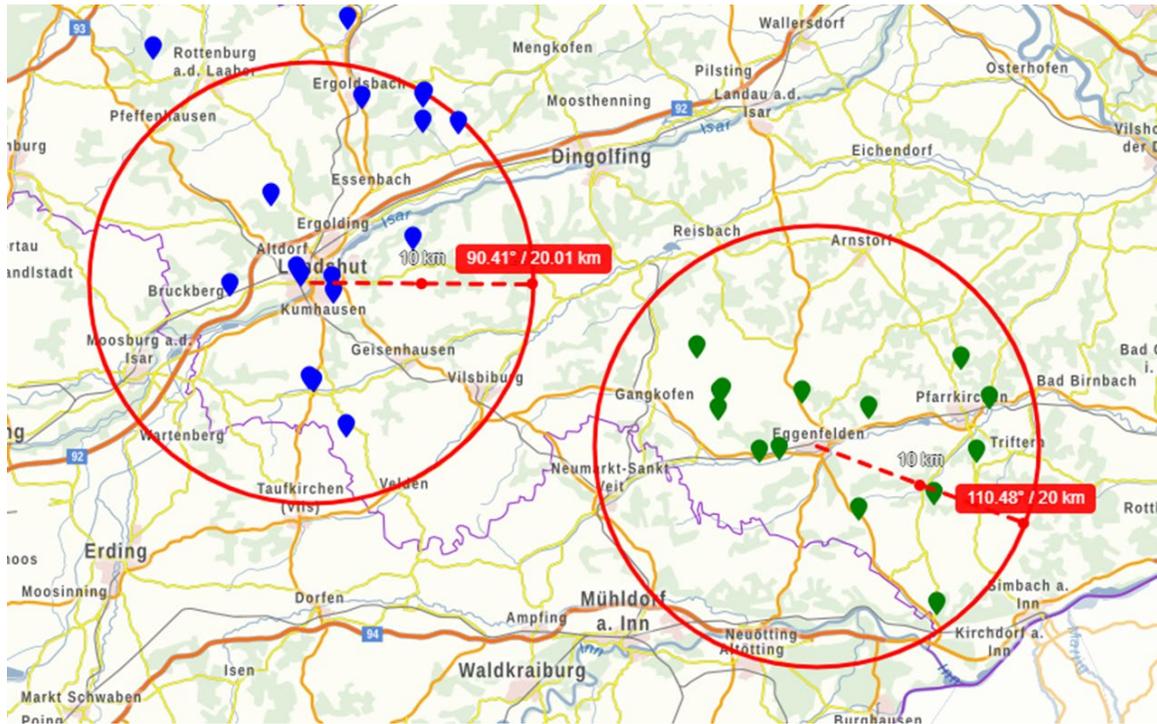


Abb. 6: Herkunft der Lebensmittel-Zufallsstichproben für die Region Eggenfelden (PFAS-Schadensfall, grüne Symbole) und die Vergleichsregion Landshut (blaue Symbole). (Quelle: Bayern Atlas, modifiziert durch LGL).

Die Verteilung der entnommenen Proben auf die unterschiedlichen Probenarten je Region ist in den nachfolgenden Abbildungen 7 bis 10 dargestellt.

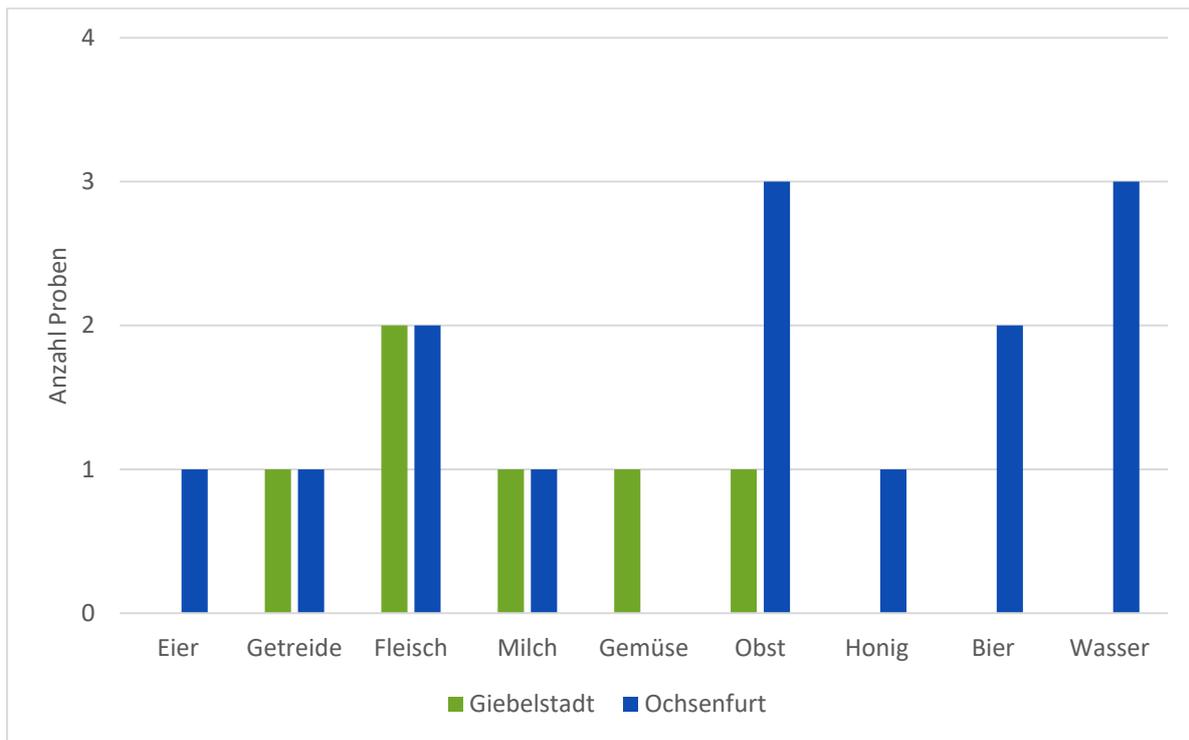


Abb. 7: Verteilung der aus den Regionen Giebelstadt und Ochsenfurt entnommenen Lebensmittel- und Wasserproben auf die verschiedenen Probenarten.

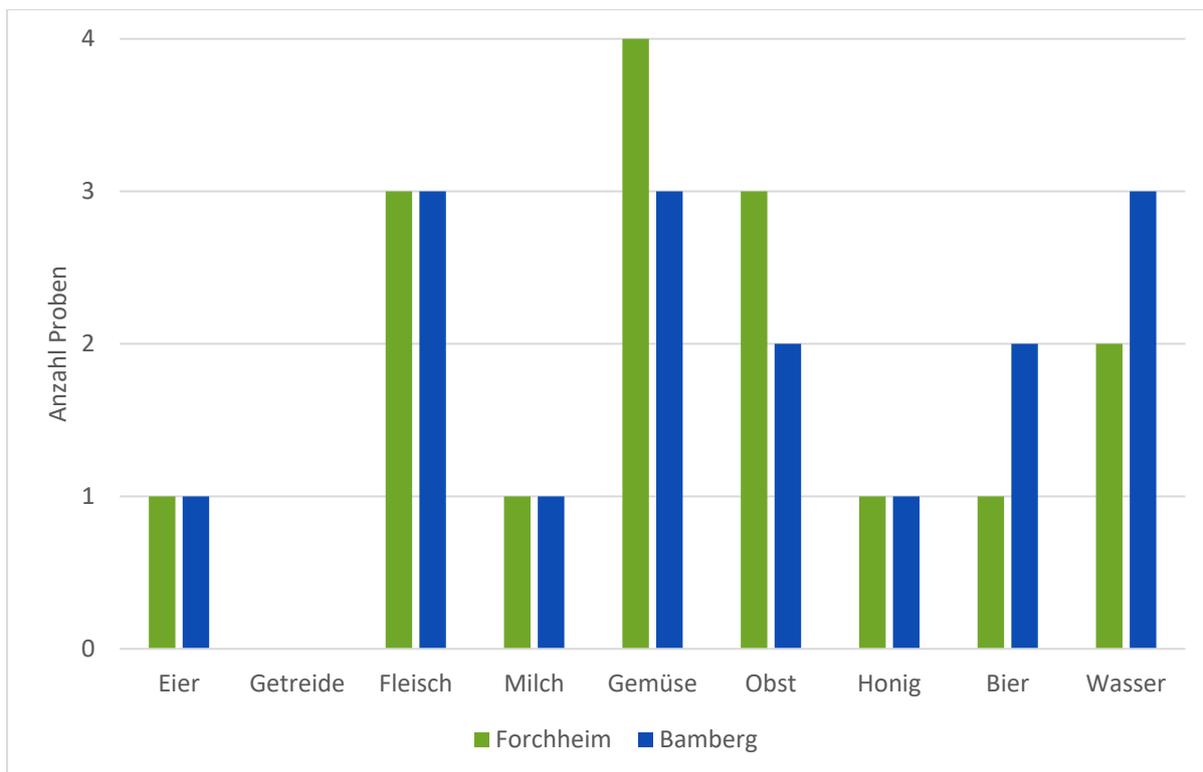


Abb. 8: Verteilung der aus den Regionen Forchheim und Bamberg entnommenen Lebensmittel- und Wasserproben auf die verschiedenen Probenarten.

Monitoring von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

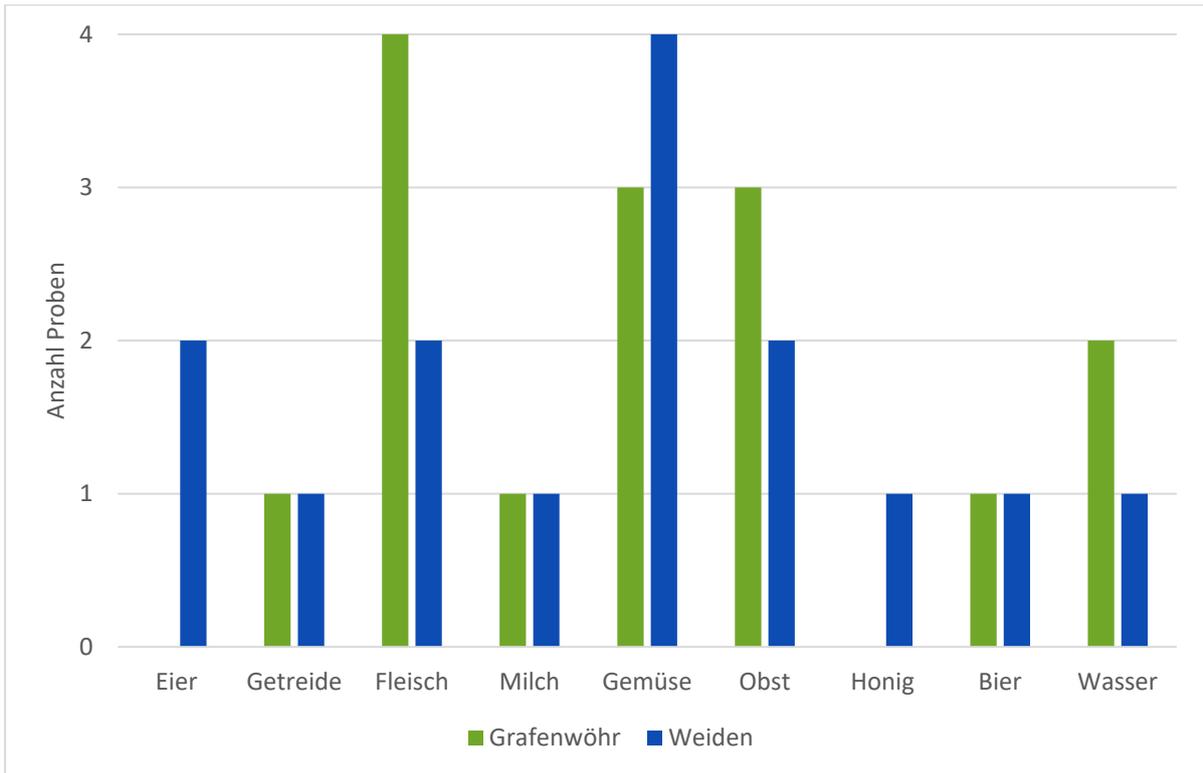


Abb. 9: Verteilung der aus den Regionen Grafenwöhr/Eschenbach und Weiden entnommenen Lebensmittel- und Wasserproben auf die verschiedenen Probenarten.

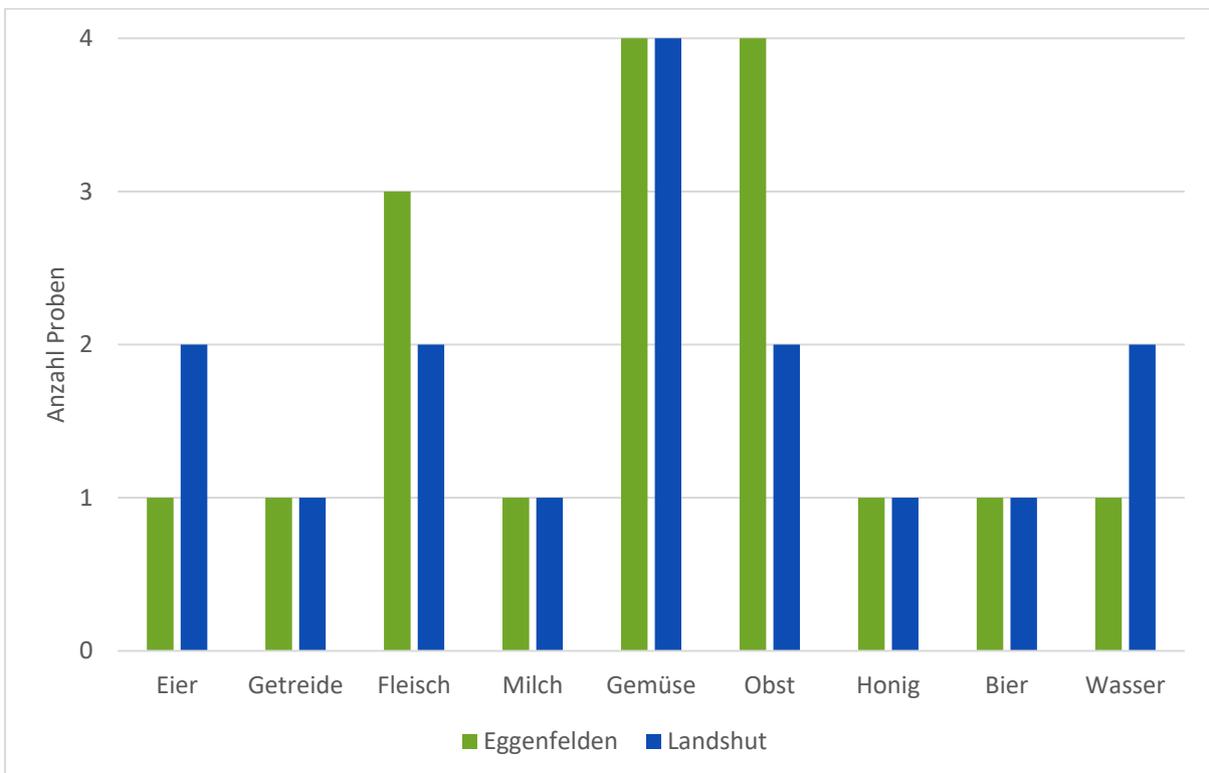


Abb. 10: Verteilung der aus den Regionen Eggenfelden und Landshut entnommenen Lebensmittel- und Wasserproben auf die verschiedenen Probenarten.

Da bereits in einigen Fällen die Kontamination des Trinkwassers mit PFAS ausschlaggebend für die spezifische Exposition der Bevölkerung mit PFAS war [11, 12, 13, 14, 15], wurde für jede Region abgeklärt, 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 [16]. Zum Teil wurden nochmals aktuelle Trinkwasseranalysen am LGL durchgeführt, vor allem im Fall der Vergleichsregionen, so dass jeweils vergleichbare Daten vorlagen.

Da für keine Region aus der Vergangenheit ein größerer Datensatz aus Untersuchungsprogrammen von Lebensmitteln durch Dritte oder durch das LGL vorlag und die vorhandenen Untersuchungsergebnisse über die Regionen nicht vergleichbar sind, wird auf eine Darstellung im Rahmen des Projektberichts verzichtet.

4.3.2 Standards und interne Standards

Die validierte Quantifizierung in Lebens- und Futtermittelproben umfasste 13 Analyten (Fettdruck in Tab. 4), für die die jeweiligen internen Standards eingesetzt wurden. In Trink- und Tränkwasserproben wurde im Jahr 2022 die PFBA aus methodischen Gründen nicht analysiert. Ab dem Jahr 2023 kam ein neues Untersuchungsverfahren mit einem erweiterten Analysenumfang zum Einsatz, das dann auch die PFBA umfasste.

Das LGL erweiterte die Analysenmethode für Lebensmittel ab dem Jahr 2022 um eine Reihe von Analyten. Der erweiterte Messumfang ist ebenfalls in Tabelle 4 dargestellt. Die Validierung im Rahmen der Qualitätssicherung zu den zusätzlichen Analyten, die in Tabelle 4 im Kursivdruck aufgeführt sind, wurde erst im Jahr 2023 abgeschlossen. Das LGL wertete diese Analyten deshalb für die Studie nur qualitativ aus. Auffällige Gehalte wurden jedoch in keinem Fall beobachtet.

Die für die Lebensmittelproben aus dem Jahr 2022 validierten und angewendeten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sind ebenso wie die Angaben für die Futtermittel in Tabelle 5 aufgeführt.

Die entsprechenden Angaben für Trinkwasser sind in Tabelle 6 erfasst.

Monitoring von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

Tab. 4: Informationen zu den Referenzsubstanzen.

Standards	Interne Standards
PFBA	Perfluorbutansäure-[1,2,3,4- ¹³ C ₄] (MPFBA)
PFPeA	Perfluorpentansäure-[1,2,3,4,5- ¹³ C ₅] (M5PFPeA)
PFHxA	Perfluorhexansäure-[1,2,3,4,5,6- ¹³ C ₆] (M5PFHxA)
PFHpA	Perfluorheptansäure [1,2,3,4,- ¹³ C ₄] (M4PFHpA)
PFOA	Perfluoroctansäure [1,2,3,4,5,6,7,8- ¹³ C ₈] (M8PFOA)
PFNA	Perfluornonansäure [1,2,3,4,5,6,7,8,9- ¹³ C ₉] (M9PFNA)
PFDA	Perfluordecansäure [1,2,3,4,5,6- ¹³ C ₆] (M6PFDA)
PFUnA	Perfluorundecansäure [1,2,3,4,5,6,7- ¹³ C ₇] (M7PFUnA)
PFDoA	Perfluordodecansäure [1,2- ¹³ C ₂] (MPFDoA)
<i>PFTrDA</i>	
<i>PFTeDA</i>	
<i>PFPrS</i>	
PFBS (Kaliumsalz)	Perfluorbutansulfonsäure-[2,3,4- ¹³ C ₃] (Natriumsalz); (M3PFBS)
<i>PFPeS (Natriumsalz)</i>	
PFHxS (Kaliumsalz)	Perfluorhexansulfonsäure-[¹⁸ O ₂] (Natriumsalz); (¹⁸ O-PFHxS)
<i>PFHpS (Natriumsalz)</i>	
PFOS (Kaliumsalz)	Perfluoroctansulfonsäure-[1,2,3,4- ¹³ C ₄] (Natriumsalz); (MPFOS)
<i>PFNS (Natriumsalz)</i>	
<i>PFDS (Natriumsalz)</i>	
<i>Perfluorundecansulfonsäure</i>	
<i>Perfluordodecansulfonsäure</i>	
<i>Perfluortridecansulfonsäure</i>	
<i>4:2-FTS (1H,1H,2H,2H-Perfluorhexansulfonsäure)</i>	M2-4:2-FTS (1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-[1,2- ¹³ C ₂]-hexansulfonsäure (4:2))
<i>6:2-FTS (1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonsäure)</i>	M2-6:2-FTS (1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-[1,2- ¹³ C ₂]-octansulfonsäure (6:2))
<i>8:2-FTS (1H,1H,2H,2H-Perfluordecansulfonsäure)</i>	M2-8:2-FTS (1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-[1,2- ¹³ C ₂]-decansulfonsäure (8:2))
<i>Capstone A/DPOSA</i>	
<i>Capstone B/6:2-FTAB</i>	
<i>2-(6-Chloro-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-dodecafluorohexoxy)-1,1,2,2-tetrafluoroethansulfonat (9Cl-PF3ONS)</i>	
<i>11-Chloroeicosafluoro-3-oxaundecane-1-sulfonat (11Cl-PF3OUdS)</i>	
<i>2,3,3,3-Tetrafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxy)propansäure (HFPO-DA)</i>	2,3,3,3-Tetrafluoro-2(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxy)- ¹³ C ₃ -propanoic acid (M3HFPO-DA)
ADONA (Natriumsalz)	¹³ C ₂ -ADONA (Ammoniumsalz)
<i>FBSA (Perfluor-1-butansulfonamid)</i>	
<i>FHxSA (Perfluor-1-octansulfonamid)</i>	
<i>FOSA (Perfluor-1-octansulfonamid)</i>	
<i>NMeFOSAA (N-methylperfluoroctansulfonamidoessigsäure)</i>	N-methyl-d ₃ -perfluoro-1-octansulfonamidoessigsäure (d ₃ -N-MeFOSAA)
<i>NEtFOSAA (N-ethylperfluoroctansulfonamidoessigsäure)</i>	N-ethyl-d ₅ -perfluoro-1-octansulfonamidoessigsäure (d ₅ -N-EtFOSAA)
<i>PFMOPrA (Perfluoro-3-methoxypropansäure)</i>	
<i>PFMOBA (Perfluoro-4-methoxybutansäure)</i>	

Fettdruck etablierte Analyten vor 2023 (13)

Kursivdruck zusätzliche Analyten ab 2023 validiert (25)

Tab. 5: Zielparameter und Bestimmungs- wie Nachweisgrenzen in den Lebensmittel- und Futtermittelproben für die vier angewendeten Bestimmungsmethoden.

Substanz	LM tier. Ursprungs		Leber und Ei		LM pflanzl. Ursprungs		LM/FM pflanzl. Ursprungs (getrocknet)	
	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	BG in µg/kg
PFBS	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3	0,6	2,0
PFHxS	0,05	0,15	0,1	0,3	0,1	0,3	0,07	0,2
PFOS	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3	0,07	0,2
PFBA	0,1	0,3	0,2	0,6	0,1	0,3	0,6	2,0
PFPeA	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3	0,6	2,0
PFHxA	0,1	0,3	0,1	0,3	0,4	1,0	0,6	2,0
PFHpA	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3	0,6	2,0
PFOA	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3	0,07	0,2
PFNA	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3
PFDA	0,1	0,3	0,1	0,3	0,2	0,6	0,6	2,0
PFUnA	0,1	0,3	0,2	0,6	1,0	3,0	1,0	3,0
PFDoA	0,1	0,3	0,2	0,6	1,0	3,0	1,0	3,0
DONA	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3	0,6	2,0

LM Lebensmittel; tier. tierisch;
 FM Futtermittel; pflanzl. pflanzlich

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

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

Monitoring von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

4.3.3 Probenaufarbeitung

Die Lebens- und Futtermittelproben 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 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 zugesetztem Wasser eingeeengt und abschließend ein Acetonitril-Methanol-Gemisch zugefügt. Die erhaltene Probenlösung wird mittels LC-MS/MS analysiert. Proben mit bestimmbareren Gehalten wurden doppelt aufgearbeitet und analysiert.

Trink- und Tränkwasserproben 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. Ab dem Jahr 2023 wendete das LGL alternativ bei Trink- und Tränkwasserproben ein Verfahren mittels Direktinjektion, basierend auf der neuen, zu diesem Zeitpunkt erst in der Entwicklung befindlichen, Norm EN 17892, an. Mit diesem konnte ein erweiterter Parameterumfang, der die gemäß Trinkwasserverordnung 2023 für den Grenzwert „Summe PFAS-20“ zu analysierenden PFAS, sowie weitgehend die in Tabelle 4 für die Lebensmittelanalytik genannten Analyten umfasst, geprüft werden. Bei Nachweisen von PFAS wurden diese mit der F42-Methode abgesichert. Angegeben in Tabelle 6 sind die Analysenparameter für die F42-Methode.

4.3.3.1 Kalibrierreihe

Für die Lebens- und Futtermittelproben wurden für die Kalibrierreihe alle Substanzen und interne Standardsubstanzen in einem Acetonitril- / Methanol- / Wasser-Gemisch gelöst. Die Konzentrationen der Substanzen zum Erstellen der Kalibrierreihe in den Kalibrierlösungen lagen zwischen 0,04 und 10 pg/µl. Die Konzentration der internen Standardsubstanzen betrug 1 pg/µl. Die Kalibrierproben wurden doppelt (vor und nach den Lebensmittelprobenlösungen) analysiert. Für die Trinkwasserproben wurden Matrixstandards durch Dotierung eines PFAS-freien Mineralwassers und Aufarbeitung dieser Kalibrierproben analog der Trinkwasserproben hergestellt. Beim neuen Verfahren EN 17892 erfolgt die Kalibrierung gegen Kalibrierstandards, die in einem Gemisch von Methanol und Wasser erstellt wurden.

4.3.3.2 Qualitätskontrolle

Als Qualitätskontrolle wurden je nach Lebens- oder Futtermittelmatrix 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.

4.3.4 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 (Lebens-/Futtermittel pflanzlichen Ursprungs, QSA-E-1161; Leber und Ei, QSA-E-1524; 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 jeweils 5 mM Ammoniumacetat in Wasser und in Methanol. Für die Lebensmittelproben gemäß QSA-E-1524 und QSA-E-1161, sowie für die Trinkwasserproben gemäß QSA-E-1160 wurden die Eluenten Wasser/Acetonitril (95:5 V/V) sowie Methanol/Acetonitril (40:60 V/V) jeweils mit 5 mM Ammoniumacetat verwendet. Die Flussraten betragen jeweils 270 µl/min. Das Injektionsvolumen war jeweils 3 µl. Die Säulenofentemperatur betrug 25 °C.

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.

Monitoring von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

4.3.5 Datenauswertung

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

4.4 PFAS-Einträge durch Tränkwasser und Futtermittel in die Lebensmittelkette der ausgewählten Regionen

4.4.1 Tränkwasser- und Futtermittelproben

Im Jahr 2023 untersuchte das LGL im Rahmen des Projektes von Landwirten selbst produzierte Einzelfuttermittel und auch Tränkwasser, sofern dieses aus eigenen Brunnen gewonnen wurde. Bei den ausgewählten landwirtschaftlichen Betrieben mit Nutztierhaltung handelte es sich ausschließlich um Betriebe aus den acht unter 4.1. genannten definierten Regionen, bei denen im Jahr 2022 sehr geringe Spuren von PFAS in tierischen Lebensmitteln nachweisbar waren (in der Regel unterhalb der Bestimmungsgrenze).

Insgesamt wurden 48 Proben von 24 Betrieben angefordert, jeweils ein Tränkwasser und ein Futtermittel. Die Proben stammten von zwölf Betrieben aus den vier Regionen mit bekanntem PFAS-Eintrag und zwölf Betrieben aus den vier Kontrollregionen.

Wenn kein eigener Brunnen vorhanden war und Trinkwasser zum Tränken verwendet wurde, wurden zum Teil zwei Futtermittelproben durch die amtlichen Probenehmer gezogen. Auf die Tränkwasserprobe wurde dann verzichtet.

Das LGL untersuchte insgesamt 45 Proben von 23 unterschiedlichen Betrieben. 23 Futtermittelproben wurden aus zwölf Betrieben der vier Regionen mit bekanntem PFAS-Eintrag gezogen. Aus den Kontrollregionen stammten 22 Proben, die von elf Betrieben genommen wurden. Bei einem Geflügelhof aus der Region Landshut wurde auf die Probenahme verzichtet, da dort ausschließlich zugekauftes Futter und Trinkwasser zur Tränkung verwendet wird.

Bei den beprobten Futtermitteln handelte es sich überwiegend um Getreide, zum Teil auch Silage, Leguminosen, Heu, Mischfutter, Wiesengras, Raps, und Tränkwasserproben. Die Futtermittelarten waren dabei relativ gleichmäßig zwischen den Regionen mit bekanntem PFAS-Eintrag und den Kontrollregionen verteilt.

In Abbildung 11 ist die Verteilung der gezogenen Futtermittelproben nach Futtermittelart für die Regionen dargestellt.

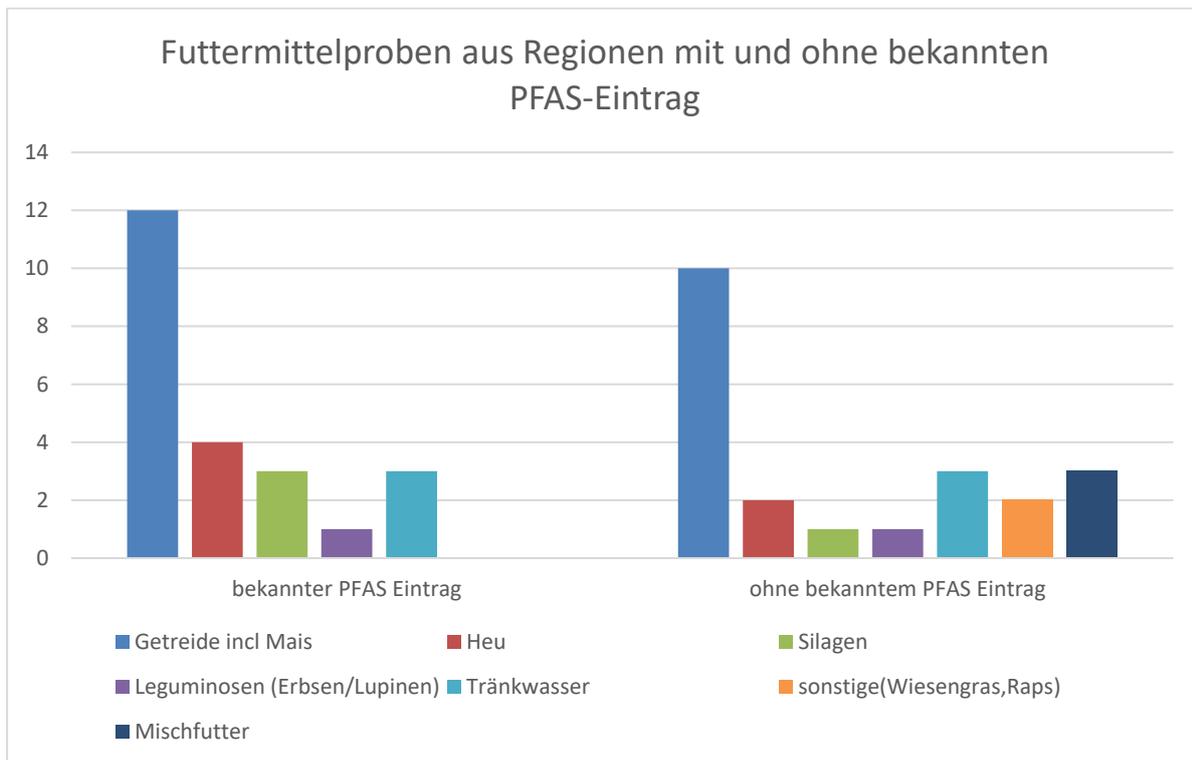


Abb. 11: Futtermittelproben aus Regionen mit und ohne bekannten PFAS-Eintrag.

4.4.2 Standards und interne Standards

siehe Abschnitt 4.3.2

4.4.3 Probenaufarbeitung

siehe Abschnitt 4.3.3

4.4.3.1 Kalibrierreihe

siehe Abschnitt 4.3.3.1

4.4.3.2 Qualitätskontrolle

siehe Abschnitt 4.3.3.2

4.4.4 LC-MS/MS Methode

siehe Abschnitt 4.3.4

4.4.5 Datenauswertung

siehe Abschnitt 4.3.5

Monitoring von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

5 Ergebnisse des Humanbiomonitorings

5.1 Charakterisierung der Untersuchungsgruppe

Für die 1280 untersuchten Blutplasmaproben lagen neben dem Spenderort auch die Angaben zu Alter und Geschlecht vor.

791 Plasmaproben und somit der überwiegende Teil der untersuchten Proben stammte von Männern, 489 Proben stammten von Frauen.

In Abbildung 12 ist die Anzahl der Teilnehmer unterteilt nach Geschlecht und Region dargestellt. Je nach Region variierte der Anteil von Frauen und Männern.

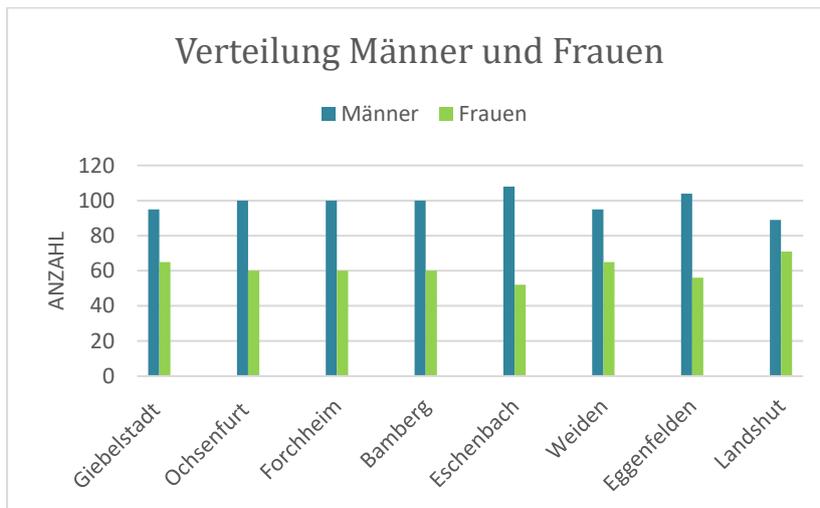


Abb. 12: Darstellung der Verteilung der Teilnehmer nach Anzahl, Geschlecht und Untersuchungsregion.

Es erfolgte eine Unterteilung in drei Altersgruppen:

Gruppe 1: 18-40 Jahre

Gruppe 2: 41-60 Jahre

Gruppe 3: über 60 Jahre.

In der Tabelle 7 sind die Anzahl der Teilnehmer je Altersgruppe für Männer und Frauen erfasst.

In den Regionen mit und ohne bekannten PFAS-Eintrag Giebelstadt und Ochsenfurt, sowie Forchheim und Bamberg lag die Verteilung mit rund 100 Proben von Männern und etwa 60 Proben von Frauen auf einem ähnlichen Niveau. In den Regionen Eschenbach und Eggenfelden mit bekanntem PFAS Eintrag war der Anteil der männlichen Spender erhöht, in den Kontrollregionen Weiden und Landshut hingegen war der Anteil weiblicher Spender höher.

Tab. 7: Anzahl der Teilnehmer nach Altersgruppe und Geschlecht

Region	Altersgruppe 1 (18-40 Jahre)		Altersgruppe 2 (41-60 Jahre)		Altersgruppe 3 (über 60 Jahre)		Insgesamt	
	Männer	Frauen	Männer	Frauen	Männer	Frauen	Männer	Frauen
Giebelstadt	32	15	50	40	13	10	95	65
Ochsenfurt	34	15	45	36	21	9	100	60
Forchheim	34	19	47	33	19	8	100	60
Bamberg	28	22	57	35	15	3	100	60
Eschenbach	26	17	53	26	29	9	108	52
Weiden	38	26	43	32	14	7	95	65
Eggenfelden	28	29	59	22	17	5	104	56
Landshut	39	31	39	24	11	16	89	71
Insgesamt	259	174	393	248	139	67	791	489

5.2 Ergebnisse der Regionen Giebelstadt (mit bekanntem -) und Ochsenfurt (ohne bekannten PFAS-Eintrag)

Die ermittelten Gehalte der neun untersuchten Analyten für die Regionen Giebelstadt (mit bekanntem) und Ochsenfurt (ohne bekannten PFAS-Eintrag) sind in den Tabellen 8 und 9 zusammengefasst. Pro Region wurden 160 Plasmaproben analysiert.

Tab. 8: Auswertung der Proben aus Giebelstadt in ng/ml Plasma (Anzahl 160).

Parameter	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDoA	PFHxA	PFBS	ADONA
Minimum	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
Median	1,1	0,8	0,5	-	-	-	-	-	-
95. Perzentil	5,4	1,4	1,0	0,8	1,1	0,6	-	-	-
Maximum	44,6	2,2	4,8	1,3	1,6	0,7	-	-	-
Mittelwert ²	2,4	0,8	0,5	-	-	-	-	-	-
Standardabw.	5,8	0,3	0,5	0,2	0,3	0,2			
Anzahl > BG	160	157	139	54	23	3	0	0	0

- Wert kleiner Bestimmungsgrenze siehe Tab. 2

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

Parameter	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDoA	PFHxA	PFBS	ADONA
Minimum	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-
Median	1,1	0,8	0,5	-	-	-	-	-	-
95. Perzentil	2,8	1,6	1,1	0,6	0,3	-	-	-	-
Maximum	74,9	4,0	4,0	2,7	1,4	-	-	-	-
Mittelwert ²	1,8	0,9	0,5	-	-	-	-	-	-
Standardabw.	5,9	0,5	0,4	0,4	0,3				
Anzahl > BG	160	159	121	39	4	0	0	0	0

- Wert kleiner Bestimmungsgrenze siehe Tab. 2

Monitoring von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

PFOS konnte in allen Proben beider Regionen nachgewiesen werden, bei einem vergleichbaren Median von 1,1 ng/ml. Die höchste PFOS-Konzentration mit 74,9 ng/ml wurde in einer Plasmaprobe aus der Kontrollregion Ochsenfurt bestimmt. Das 95. Perzentil für PFOS der Region Giebelstadt mit bekanntem PFAS-Eintrag befindet sich mit 5,4 ng/ml knapp über dem HBM-I-Wert von 5 ng/ml.

Die PFOA-Gehalte lagen in fast allen Proben über der Bestimmungsgrenze, der Median lag sowohl für die Region Giebelstadt mit bekanntem PFAS-Eintrag als auch für die Kontrollregion Ochsenfurt bei 0,8 ng/ml. Das 95. Perzentil für PFOA der Kontrollregion Ochsenfurt war mit 1,6 ng/ml etwas höher als in der Region Giebelstadt mit bekanntem PFAS-Eintrag mit 1,4 ng/ml und damit unter dem HBM-I-Wert von 2,0 ng/ml.

Auch für PFHxS waren Median und 95. Perzentil in beiden Regionen auf einem ähnlichen Niveau, bei nur geringfügig höherer Detektionshäufigkeit in Giebelstadt.

Weder PFHxA, noch PFBS oder ADONA konnten in den Plasmaproben aus Giebelstadt oder Ochsenfurt über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Für die längerkettigen Säuren PFNA, PFDA sowie PFDoA lagen die Mediane unter der Bestimmungsgrenze.

5.3 Ergebnisse der Regionen Forchheim (mit bekanntem -) und Bamberg (ohne bekannten PFAS-Eintrag)

In den Tabellen 10 und 11 sind die PFAS-Gehalte für die Regionen Forchheim und Bamberg aufgelistet. Pro Region wurden 160 Plasmaproben analysiert.

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

Parameter	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDoA	PFHxA	PFBS	ADONA
Minimum	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-
Median	1,2	0,7	0,3	-	-	-	-	-	-
95. Perzentil	3,6	1,4	0,9	0,6	0,4	-	-	-	-
Maximum	15,3	3,3	2,4	2,0	0,8	-	-	0,9	-
Mittelwert ²	1,6	0,8	0,4	-	-	-	-	-	-
Standardabw.	1,8	0,4	0,3	0,3	0,2			0,1	
Anzahl > BG	160	158	102	32	12	0	0	2	0

- Wert kleiner Bestimmungsgrenze siehe Tab. 2

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

Parameter	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	PFDA	PFD _o A	PFHxA	PFBS	ADONA
Minimum	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-
Median	1,2	0,8	0,5	-	-	-	-	-	-
95. Perzentil	3,2	1,5	1,3	0,5	0,5	-	-	-	-
Maximum	10,5	2,8	2,6	0,8	1,2	-	2,2	-	-
Mittelwert ²	1,4	0,8	0,6	-	-	-	-	-	-
Standardabw.	1,3	0,4	0,3	0,2	0,3		0,2		
Anzahl > BG	158	160	133	53	12	0	2	0	0

- Wert kleiner Bestimmungsgrenze siehe Tab. 2

In nahezu allen Proben der Regionen Forchheim und Bamberg waren PFOS und PFOA bestimmbar. Hinsichtlich PFOS liegen die Mediane mit je 1,2 ng/ml sowie die 95. Perzentile mit 3,6 ng/ml für Forchheim und 3,2 ng/ml für Bamberg auf einem ähnlichen Niveau.

Auch für PFOA sind die Werte Median (0,7 ng/ml und 0,8 ng/ml), 95. Perzentil (1,4 ng/ml und 1,5 ng/ml) und Maximum (3,3 ng/ml und 2,8 ng/ml) für Forchheim und Bamberg vergleichbar. Nur wenige Proben der beiden Regionen überschritten die HBM-I-Werte für PFOS und PFOA (vgl. Abschnitt 5.6).

PFHxS wurde in der Kontrollregion Bamberg in 83 % der Proben und für die Region Forchheim mit bekanntem PFAS-Eintrag in 63 % der Proben bestimmt. Mittelwert und Median waren in der Kontrollregion etwas höher im Vergleich zur Region Forchheim mit bekanntem PFAS-Eintrag. In einem Drittel der Plasmaproben aus Bamberg und in 20 % der Proben aus Forchheim konnte PFNA über der Bestimmungsgrenze ermittelt werden. Die Detektionshäufigkeit von PFDA lag in beiden Regionen bei 7,5 %.

PFBS wurde lediglich in zwei Proben aus Forchheim und PFHxA in zwei Proben aus Bamberg bestimmt. PFD_oA und ADONA waren in keiner der untersuchten Proben der beiden Regionen nachweisbar.

5.4 Ergebnisse der Regionen Eschenbach (mit bekanntem -) und Weiden (ohne bekannten PFAS-Eintrag)

Je Region wurden 160 Plasmaproben auf PFAS untersucht. Die Ergebnisse für die Region Eschenbach mit bekanntem PFAS-Eintrag sind in Tabelle 12 zusammengestellt. In Tabelle 13 sind die Ergebnisse für die Kontrollregion Weiden erfasst.

Monitoring von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

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

Parameter	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDoA	PFHxA	PFBS	ADONA
Minimum	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
Median	1,4	0,7	0,4	-	-	-	-	-	-
95. Perzentil	6,6	1,7	1,3	0,6	0,5	-	-	-	-
Maximum	59,2	2,9	7,6	1,1	0,6	-	-	0,3	-
Mittelwert ²	2,2	0,8	0,5	0,3	-	-	-	-	-
Standardabw.	4,8	0,4	0,7	0,1	0,2				
Anzahl > BG	160	155	110	76	5	0	0	1	0

- Wert kleiner Bestimmungsgrenze siehe Tab. 2

Tab. 13: Auswertung der Proben aus Weiden in ng/ml Plasma (Anzahl 160).

Parameter	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDoA	PFHxA	PFBS	ADONA
Minimum	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Median	1,0	0,8	-	-	-	-	-	-	-
95. Perzentil	4,3	2,0	1,0	0,9	0,4	-	-	-	-
Maximum	15,8	9,6	1,3	3,5	0,9	-	-	-	-
Mittelwert ²	1,6	1,0	0,3	-	-	-	-	-	-
Standardabw.	1,9	1,1	0,3	0,6	0,2				
Anzahl > BG	157	158	77	41	22	0	0	0	0

- Wert kleiner Bestimmungsgrenze siehe Tab. 2

In den Plasmaproben der Region Eschenbach mit bekanntem PFAS-Eintrag war der Median für PFOS 1,4 ng/ml und für PFOA 0,7 ng/ml und damit deutlich unter den HBM-I-Werten (PFOS 5 ng/ml und PFOA 2 ng/ml). Daneben waren in 69 % der Proben PFHxS und in 48 % der Proben PFNA zu bestimmen. Lediglich in 5 Proben aus Eschenbach war PFDA und in einer Probe PFBS zu detektieren.

Für die Kontrollregion Weiden war der Median für PFOS 1,0 ng/ml und für PFOA 0,8 ng/ml. Mit den 95. Perzentilen von 4,3 ng/ml für PFOS und 2,0 ng/ml für PFOA zeigt sich, dass nur wenige Proben die HBM-I-Werte überschreiten. Die Mediane von PFHxS, PFNA, PFDA, PFDoA, PFHxA, PFBS und ADONA für die Plasmaproben aus Weiden lagen unter der Bestimmungsgrenze.

5.5 Ergebnisse der Regionen Eggenfelden (mit bekanntem -) und Landshut (ohne bekannten PFAS-Eintrag)

Für die Region Eggenfelden mit bekanntem und Landshut ohne bekannten PFAS-Eintrag wurden je 160 Proben auf PFAS analysiert. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 14 (Eggenfelden) und 15 (Landshut) zusammengefasst.

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

Parameter	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDoA	PFHxA	PFBS	ADONA
Minimum	0,3	0,3	-	-	-	-	-	-	-
Median	1,2	0,8	-	0,3	-	-	-	-	-
95. Perzentil	3,3	3,1	0,6	0,7	0,6	-	-	-	-
Maximum	6,4	76,2	1,1	9,5	3,8	-	-	-	-
Mittelwert ²	1,6	1,6	0,2	0,4	0,2	-	-	-	-
Standardabw.	1,0	6,0	0,1	0,9	0,4				
Anzahl > BG	160	160	48	85	48	0	0	0	0

- Wert kleiner Bestimmungsgrenze siehe Tab. 2

Tab. 15: Auswertung der Proben aus Landshut in ng/ml Plasma (Anzahl 160).

Parameter	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDoA	PFHxA	PFBS	ADONA
Minimum	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Median	1,0	0,8	0,3	-	-	-	-	-	-
95. Perzentil	2,8	1,7	0,8	0,5	0,6	-	-	-	-
Maximum	9,8	3,3	1,1	0,7	0,7	0,4	-	-	-
Mittelwert ²	1,3	0,9	0,3	0,2	-	-	-	-	-
Standardabw.	1,4	0,5	0,2	0,1	0,2				
Anzahl > BG	158	157	103	38	7	1	0	0	0

- Wert kleiner Bestimmungsgrenze siehe Tab. 2

Alle untersuchten Plasmaproben aus Eggenfelden enthielten PFOS und PFOA mit Medianen von 1,2 ng/ml und 0,8 ng/ml. Ein Vergleich mit den HBM-Werten zeigt, dass der überwiegende Teil der Proben aus Eggenfelden Konzentrationen unter dem HBM-I-Wert für PFOS und PFOA aufweisen. Der höchste ermittelte Wert für PFOA ist mit 76,2 ng/ml auffällig hoch, allerdings liegt Eggenfelden in räumlicher Nähe zum Landkreis Altötting mit bekannter PFOA-Belastung. Eine berufliche Belastung oder auch entsprechende Ernährungs- (u.a. Jäger, Fischer) und Lebensgewohnheiten sind daher für diesen Ausnahmefall nicht auszuschließen.

PFNA wurde in 53 % der Proben, PFDA und PFHxS je in 30 % der Proben bestimmt.

Keine der Plasmaproben aus Eggenfelden enthielt PFDoA, PFHxA, PFBS oder ADONA in Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze.

Nur wenige Proben aus Landshut wiesen Gehalte über den HBM-I-Werten von PFOS (5 ng/ml) und PFOA (2 ng/ml) auf, wie Median (1,0 ng/ml und 0,8 ng/ml) und 95. Perzentil (2,8 ng/ml und 1,7 ng/ml) zeigen.

In 64 % der Proben aus Landshut war PFHxS zu bestimmen, daneben waren die längerkettigen Säuren PFNA, PFDA und PFDoA in 38, 7 und 1 Probe zu finden. Die Konzentration von PFHxA, PFBS oder ADONA lag in keiner Probe über der Bestimmungsgrenze.

Monitoring von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

5.6 Regionaler Vergleich im Hinblick auf HBM-Werte

Für PFOS sind die HBM-I-Wert und HBM-II-Wert Überschreitungen je Region, getrennt für die Gruppen Allgemeinbevölkerung und Frauen im gebärfähigen Alter in Tabelle 16 abgebildet. Zudem sind die Daten in Abbildung 13 grafisch umgesetzt worden.

Tab. 16: Überschreitungen der HBM-I-Werte und HBM-II-Werte für PFOS im regionalen Vergleich

Anzahl der Überschreitungen je Region	Allgemeinbevölkerung (n=1005)		Frauen gebärfähiges Alter (n=275)		Σ HBM-I (n=1280)	Σ HBM-II (n=1280)
	HBM-I	HBM-II	HBM-I	HBM-II		
Giebelstadt	7	3	-	-	7	3
Ochsenfurt	1	1	-	-	1	1
Forchheim	5	-	-	1	5	1
Bamberg	4	-	-	-	4	-
Eschenbach	8	1	1	-	9	1
Weiden	5	-	1	-	6	-
Eggenfelden	3	-	-	-	3	-
Landshut	5	-	-	-	5	-
Σ	38 (3,4 %)	5 (0,5 %)	2 (0,7 %)	1 (0,4 %)	40 (3,1 %)	6 (0,5 %)

-keine Überschreitung

Insgesamt wurde der HBM-I-Wert für PFOS in 40 Fällen überschritten. Der Maximalwert für PFOS mit 74,9 ng/ml wurde in der Kontrollregion Ochsenfurt für einen 53 Jahre alten Mann ermittelt.

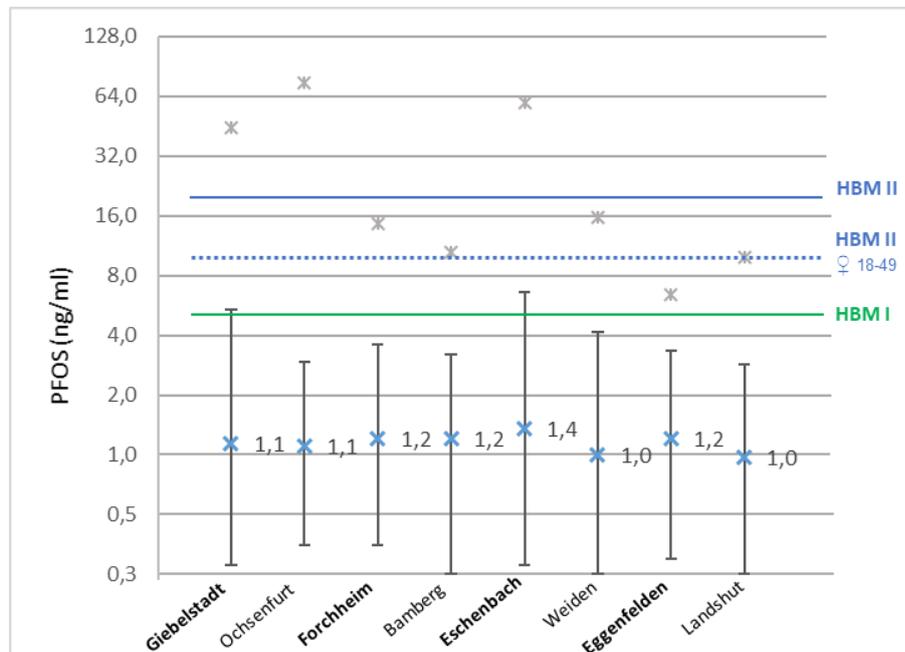


Abb. 13: Darstellung der PFOS-Gehalte im Plasma (Median, Spannweite Minimum bis 95. Perzentil und Maximum *) für die Regionen im Vergleich zu den HBM-Werten; Größenachse logarithmisch zur Basis 2 skaliert.

In Forchheim war in einem Fall eine Frau im gebärfähigen Alter (Alter der Frau 49 Jahre) betroffen, mit 13,8 ng/ml lag der Wert allerdings nur knapp über dem HBM-II-Wert für Frauen im gebärfähigen Alter von 10 ng/ml.

Bei getrennter Betrachtung der HBM-I-Wert Überschreitungen für PFOS der Gruppen Allgemeinbevölkerung und Frauen im gebärfähigen Alter zeigt sich, dass die Gruppe der gebärfähigen Frauen mit 0,7 % Überschreitungen eine geringere Quote (Allgemeinbevölkerung 3,4 %) aufweist.

In Tabelle 17 und Abbildung 14 sind die Anzahl der HBM-I-Wert und HBM-II-Wert Überschreitungen der acht untersuchten Regionen für PFOA dargestellt.

Tab. 17: Überschreitungen der HBM-I-Werte und HBM-II-Werte für PFOA im regionalen Vergleich.

Anzahl der Überschreitungen je Region	Allgemeinbevölkerung (n=1005)		Frauen gebärfähiges Alter (n=275)		Σ HBM-I (n=1280)	Σ HBM-II (n=1280)
	HBM-I	HBM-II	HBM-I	HBM-II		
Giebelstadt	1	-	-	-	1	-
Ochsenfurt	4	-	-	-	4	-
Forchheim	4	-	-	-	4	-
Bamberg	2	-	-	-	2	-
Eschenbach	3	-	1	-	4	-
Weiden	9	-	-	-	9	-
Eggenfelden	15	1	2	1	17	2
Landshut	7	-	-	-	7	-
Σ	45 (4,5 %)	1 (0,1 %)	3 (1 %)	1 (0,4 %)	48 (3,8 %)	2 (0,2 %)

- keine Überschreitung

Der HBM-I-Wert für PFOA mit 2 ng/ml wurde in 48 Fällen überschritten, in Eggenfelden gab es zudem zwei HBM-II-Wert Überschreitungen. Ein 46 Jahre alter Mann hatte mit 76,2 ng/ml PFOA im Plasma einen sehr hohen Gehalt. Wie schon im Abschnitt 5.5 ausgeführt, kann aufgrund der räumlich Nähe zu Altötting/Burgkirchen an der Alz eine berufliche Exposition ebenso möglich sein wie eine ernährungsbedingte erhöhte Aufnahme. Über dem HBM-II-Wert für Frauen im gebärfähigen Alter von 5 ng/ml PFOA lag auch der Wert einer 27 Jahre alten Frau, mit 5,4 ng/ml war der HBM-II-Wert allerdings nur geringfügig überschritten.

Insgesamt zeigt sich für Eggenfelden mit einem Median von 0,8 ng/ml PFOA eine vergleichbare Belastungssituation wie in den anderen untersuchten Regionen (siehe Abb. 14). Der erhöhte Anteil von HBM-Wert Überschreitungen sowie der etwas höhere 95. Perzentil Wert sind aufgrund der räumlichen Nähe zum Landkreis Altötting erklärbar und betreffen nur einen geringen Anteil der untersuchten Proben. Dieses Ergebnis zeigt damit deutlich, dass die erhöhten PFOA-Blutwerte auf die bislang bekannten Regionen im Landkreis Altötting begrenzt sind.

Monitoring von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

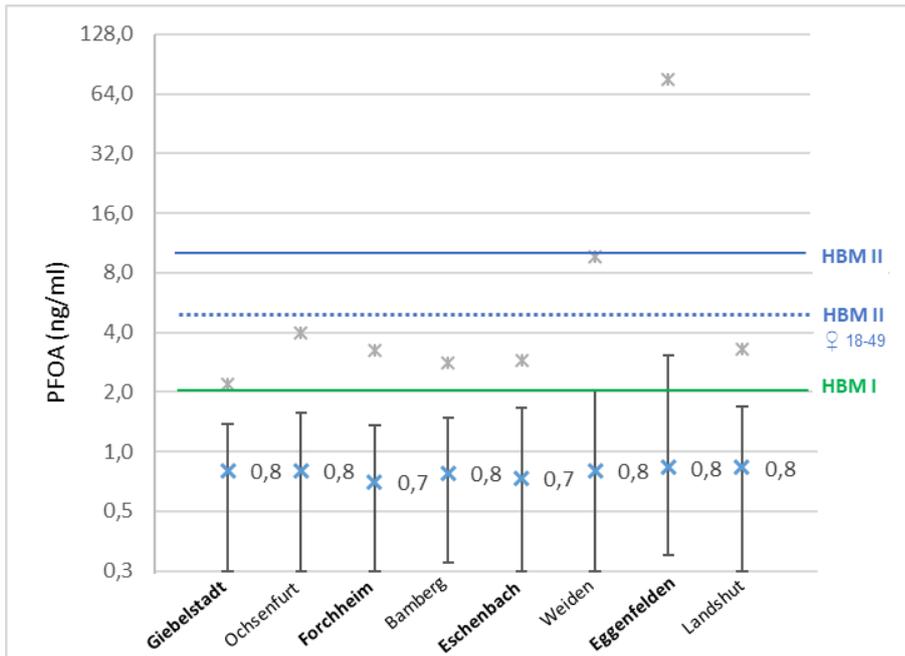


Abb. 14: Darstellung der PFOA-Gehalte im Plasma (Median, Spannweite Minimum bis 95. Perzentil und Maximum *) für die Regionen im Vergleich zu den HBM-Werten; Größenachse logarithmisch zur Basis 2 skaliert.

5.7 Stratifizierte Ergebnisse nach Alter und Geschlecht

Um Effekte hinsichtlich alters- und geschlechtsspezifischer Varianzen in den Regionen bestimmen zu können, wurden lediglich die drei PFAS (PFOS, PFOA und PFHxS), deren Detektionshäufigkeit über 50 % lag, berücksichtigt.

In den Tabellen 18 und 19 sind die Parameter für die Männer der Regionen mit und ohne bekannten PFAS Eintrag in die Umwelt nach Altersgruppen (a bis c) erfasst. Die Daten der Frauen nach Altersgruppen (a bis c) sind in der Tabelle 20 für die Regionen mit bekanntem PFAS-Eintrag und in der Tabelle 21 für die Kontrollregionen zusammengestellt.

Tab. 18: PFAS Parameter im Plasma der Männer der vier Regionen mit bekanntem Eintrag in ng/ml.

Altersgruppe	a: 18-40 Jahre (n=120)			b: 41-60 Jahre (n=209)			c: >60 Jahre (n=78)		
	PFOS	PFOA	PFHxS	PFOS	PFOA	PFHxS	PFOS	PFOA	PFHxS
Minimum	0,38	-	-	0,28	-	-	0,29	-	-
Median	1,25	0,83	0,40	1,20	0,73	0,35	1,30	0,80	0,35
95. Perzentil	3,59	1,81	0,90	4,98	2,14	1,03	4,84	2,04	1,10
Maximum	36,34	5,93	4,83	59,15	76,18	7,58	12,55	3,23	1,67
Mittelwert	2,01	0,95	0,48	2,29	1,26	0,46	1,91	0,97	0,41
Standardabw.	3,69	0,72	0,50	5,91	5,24	0,59	1,79	0,59	0,34
Anzahl > BG	120	119	94	209	208	144	78	76	49

- Wert kleiner Bestimmungsgrenze siehe Tab. 2; Standardabw. Standardabweichung

Tab. 19: PFAS Parameter im Plasma der Männer der vier Kontrollregionen in ng/ml.

Altersgruppe	a: 18-40 Jahre (n=139)			b: 41-60 Jahre (n=184)			c: >60 Jahre (n=61)		
	PFOS	PFOA	PFHxS	PFOS	PFOA	PFHxS	PFOS	PFOA	PFHxS
Minimum	0,40	-	-	-	0,28	-	-	0,25	-
Median	1,13	0,85	0,40	1,25	0,83	0,45	1,18	0,80	0,30
95. Perzentil	3,06	1,45	1,08	4,09	1,99	1,10	2,88	1,78	1,00
Maximum	9,68	2,78	2,58	74,85	9,25	4,03	15,75	2,65	1,25
Mittelwert	1,45	0,91	0,48	1,93	1,01	0,52	1,65	0,93	0,38
Standardabw.	1,24	0,41	0,33	5,56	0,81	0,41	2,34	0,48	0,29
Anzahl > BG	139	138	118	183	184	146	60	61	40

- Wert kleiner Bestimmungsgrenze siehe Tab. 2; Standardabw. Standardabweichung

Tab. 20: PFAS Parameter im Plasma der Frauen der vier Regionen mit bekanntem Eintrag in ng/ml.

Altersgruppe	a: 18-40 Jahre (n=80)			b: 41-60 Jahre (n=121)			c: >60 Jahre (n=32)		
	PFOS	PFOA	PFHxS	PFOS	PFOA	PFHxS	PFOS	PFOA	PFHxS
Minimum	0,28	0,30	-	0,33	-	-	0,50	0,35	-
Median	1,00	0,73	-	1,22	0,63	-	1,42	0,88	0,38
95. Perzentil	3,18	1,36	0,56	3,98	1,25	0,72	6,79	1,95	1,11
Maximum	7,08	5,38	0,75	15,25	2,48	2,35	9,98	4,13	1,86
Mittelwert	1,27	0,84	-	1,74	0,71	0,33	2,19	1,05	0,44
Standardabw.	1,04	0,73	0,16	2,11	0,38	0,32	2,12	0,71	0,39
Anzahl > BG	80	80	39	121	116	61	32	32	21

- Wert kleiner Bestimmungsgrenze siehe Tab. 2; Standardabw. Standardabweichung

Tab. 21: PFAS Parameter im Plasma der Frauen der vier Kontrollregionen in ng/ml.

Altersgruppe	a: 18-40 Jahre (n=94)			b: 41-60 Jahre (n=127)			c: >60 Jahre (n=35)		
	PFOS	PFOA	PFHxS	PFOS	PFOA	PFHxS	PFOS	PFOA	PFHxS
Minimum	-	-	-	-	-	-	-	0,28	-
Median	0,78	0,68	-	1,03	0,75	0,30	1,15	0,88	0,35
95. Perzentil	2,10	1,38	0,59	2,89	1,53	0,88	5,23	1,71	0,69
Maximum	5,80	1,70	1,38	10,48	9,60	1,38	9,83	2,05	0,98
Mittelwert	0,99	0,76	0,27	1,39	0,89	0,38	1,69	0,91	0,39
Standardabw.	0,69	0,31	0,21	1,33	0,92	0,26	1,91	0,45	0,20
Anzahl > BG	93	93	47	127	125	86	35	35	29

- Wert kleiner Bestimmungsgrenze siehe Tab. 2; Standardabw. Standardabweichung

Exemplarisch für PFOS sind in den Abbildungen 15a bis 15d jeweils die PFOS Gehalte für die Regionspaare (mit versus ohne bekannten PFAS-Eintrag) separiert nach Altersgruppe und Geschlecht dargestellt.

Monitoring von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

Für alle vier Regionenpaare zeigt sich, dass die mediane Plasmakonzentration von PFOS bei jungen Frauen im Vergleich zu den Männern geringer ist und mit dem Alter ansteigt. Für den Großteil der jungen Frauen kann die Menstruation als zusätzlicher Exkretionspfad für PFOS angenommen werden, was geringere Plasmakonzentrationen bedingt und erst ab der Menopause zu ansteigenden Werten führt, die sich dann auf ähnlichem Niveau wie dem der Männer einpendelt. Dies wurde auch schon von anderen Arbeitsgruppen berichtet [17].

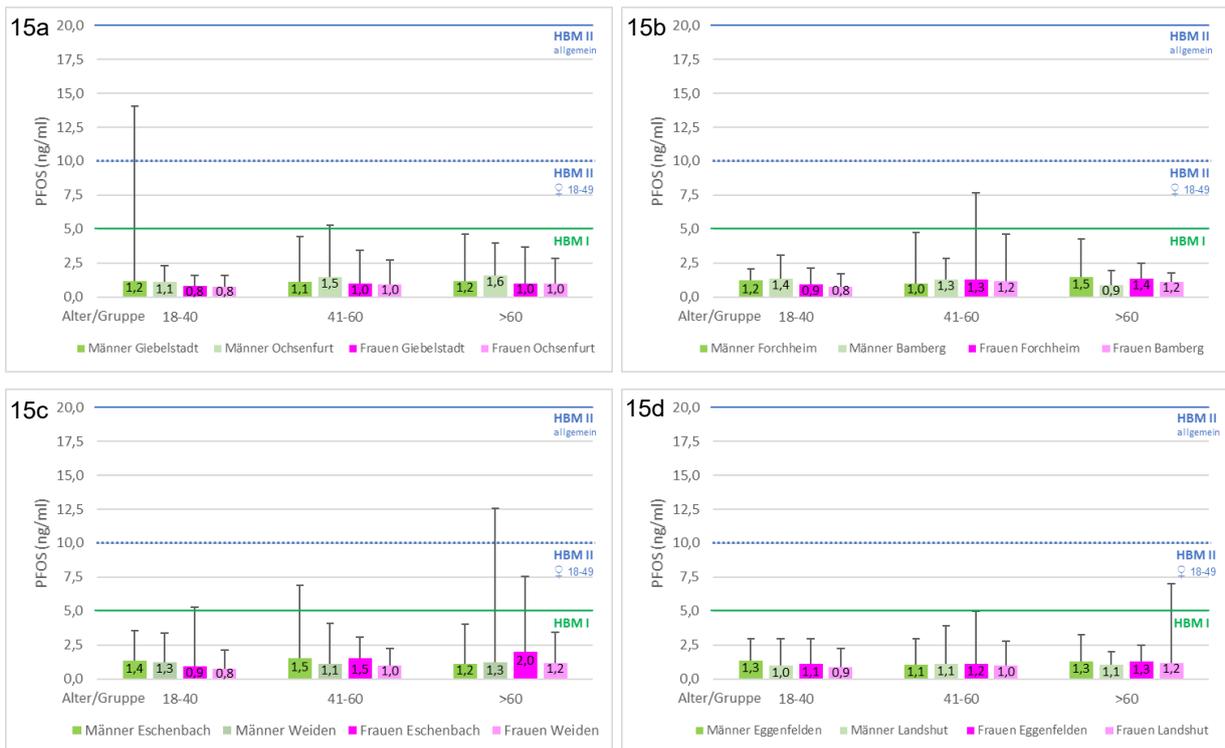


Abb. 15a bis 15d: Darstellung der PFOS-Gehalte im Plasma für den Median (Zahlenwert) 95. Perzentil (Ende Streuung) nach Geschlecht, Altersgruppe und Region unterteilt, im Vergleich zu den HBM-Werten.

Die medianen PFOS-Gehalte im Plasma der Männer variieren minimal, für Giebelstadt von 1,2 ng/ml (18-40 Jahre) über 1,1 ng/ml (41-60 Jahre) zu 1,2 ng/ml (>60 Jahre). Vergleichbare Variationen der PFOS-Gehalte, ohne Alterstrend weisen die Plasmaproben der Männer aus Forchheim, Weiden, Eggenfelden, Eschenbach und Landshut auf. Einzig für Ochsenfurt (Abb. 15a) zeigt sich mit zunehmendem Alter ein Anstieg für die PFOS Plasmakonzentration bei Männern (von 1,2 ng/ml über 1,5 ng/ml zu 1,6 ng/ml), während sich für Bamberg (Abb. 15b) eine Abnahme abzeichnet (1,4 ng/ml über 1,3 ng/ml zu 0,9 ng/ml). Für Frauen ist ein klarer Trend der PFOS-Zunahme mit zunehmendem Alter zu sehen, für Männer ist dies nicht der Fall, wie auch die konträren Beobachtungen für Ochsenfurt und Bamberg bekräftigen.

Wie für PFOS dargestellt (Abb. 15a bis 15d) zeigen sich keine Unterschiede zwischen den Regionen mit und ohne bekannten PFAS-Eintrag. Für eine übersichtliche Darstellung des Einflusses von Alter und Geschlecht wurde daher im Weiteren auf den Regionenpaarvergleich verzichtet. In den Abbildungen 16a bis 16c sind die Plasmakonzentration von PFOS, PFOA sowie PFHxS in Abhängigkeit von Geschlecht und Altersgruppe dargestellt.



Abb. 16a bis 16c: Darstellung der PFOS (a), PFOA (b) und PFHxS (c) - Gehalte im Plasma (Median) nach Geschlecht und Altersgruppen unterteilt.

Für die Plasmaproben der Frauen zeigt sich insbesondere für PFOS und PFHxS mit zunehmendem Alter ein ansteigender Trend. Wobei im Plasma junger Frauen im Vergleich zu Männern geringere Gehalte an PFOS, PFOA und PFHxS enthalten sind, was, wie bereits für PFOS diskutiert, aufgrund des zusätzlichen Exkretionspfades erklärbar ist [16].

In den Plasmaproben der Männer zeigen sich für PFOS, PFOA und PFHxS lediglich leichte Variationen ohne einen klaren Trend.

Der Geschlechterunterschied ist für PFOS und PFHxS stärker ausgeprägt als für PFOA. Eine Untersuchung schwedischer Plasmaproben zeigt ebenfalls einen stärkeren Effekt für PFOS und PFHxS im Vergleich zu PFOA bei insgesamt deutlich höheren Gehalten [18].

Monitoring von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

6 Ergebnisse für Trinkwasser und Lebensmittel

Eine flächendeckende erhöhte Exposition über das Trinkwasser besteht in keiner der untersuchten Regionen. In den Gemeinden Giebelstadt und Ochsenfurt, Forchheim, Grafenwöhr und Weiden sowie Eggenfelden und Landshut stellte das LGL in eigenen Analysen, die in den Jahren 2019 bis 2024 durchgeführt worden waren, jeweils keine PFAS des Messumfangs mit Gehalten über der Nachweisgrenze von 0,001 µg/l fest. Lediglich in der Stadt Bamberg wurden niedrige Gehalte an verschiedenen PFAS in zwei Trinkwasserproben und einer Brauwasserprobe (aus Trinkwasser) nachgewiesen, wobei sowohl der gemäß der Trinkwasserverordnung ab Januar 2026 einzuhaltende Grenzwert von 0,1 µg/l für die Summe PFAS-20 als auch der ab Januar 2028 in Deutschland zusätzlich gültige Grenzwert von 0,02 µg/l für die Summe PFAS-4 eingehalten wurden.

Für die Abschätzung der Exposition über Lebensmittel konnte nicht jede zuständige Kreisverwaltungsbehörde die komplette Lebensmittelanforderung für die Studie liefern (siehe unter 4.3.1). In den Tabellen 22 und 23 sind die Ergebnisse der Lebensmittel-Zufallsstichproben aus den acht Untersuchungsregionen zusammengefasst. Das LGL konnte nur bei zwei Schweinefleischproben, die in den Regionen Giebelstadt und Bamberg erzeugt wurden, die kurzkettige PFBA quantitativ bestimmen. Von dem Betrieb in der Region Giebelstadt wurde nachfolgend Futtermittel analysiert, wobei sich jedoch kein Anhaltspunkt für die Ursache des Befundes ergab. Die festgestellten Gehalte im Fleisch sind gesundheitlich unbedenklich. Da Höchstgehalte für PFBA im Lebensmittelrecht nicht festgelegt sind, waren keine regulatorischen Maßnahmen erforderlich.

Bei weiteren sieben Proben wies das LGL Gehalte an unterschiedlichen PFAS nach, die jedoch so gering waren, dass ein genauer Wert nicht mit ausreichender statistischer Sicherheit angegeben werden konnte. Die Nachweise wurden jedoch zum Anlass genommen, Futtermittel- oder Tränkwasser zu beproben, sofern es sich um Lebensmittel tierischen Ursprungs handelte, um dadurch möglicherweise Hinweise auf die Ursache für die Befunde zu erhalten.

Die Nachweise von PFAS in Lebensmittelproben verteilten sich sowohl auf Regionen mit bekannten PFAS-Einträgen als auch auf die Kontrollregionen. Insgesamt lassen die Zufallsstichproben keine besonderen PFAS-Belastungen in gewerblich erzeugten Lebensmitteln aus den hier untersuchten Regionen erkennen.

Tab. 22: PFAS-Gehalte in flüssigen (z. B. Milch in µg/l) und festen (z. B. Fleisch in µg/kg) Lebensmitteln aus den Regionen in Unter- und Oberfranken (Quelle: LGL). Anzahl der untersuchten Proben in Klammern.

Zufallsproben aus 2022	Giebelstadt	Ochsenfurt	Forchheim	Bamberg
Hühnereier	- (1)	- (1)	PFOS < 0,3	- (1)
Getreide	...	- (1)
Fleisch	- (1) PFBA 1,6 (1)	- (2)	- (2) PFNA < 0,3 (1)	- (2) PFBA 0,39 (1)
Milch	...	- (1)	- (1)	- (1)
Gemüse	- (1)	...	- (4)	- (3)
Obst	- (1)	- (3)	- (3)	- (2)
Honig	- (1)	- (1)	- (1)	- (1)
Bier	...	- (2)	- (1)	- (2)
Mineral-/ Brauwasser	...	- (3)	- (2)	- (2) PFOA/PFOS/PFHxS/ PFBS < 0,004 (1)

- keine PFAS in der Probe nachweisbar (Anzahl der Proben);

... keine entsprechende Probe untersucht;

< 0,3 bedeutet, dass der festgestellte Gehalt kleiner als die Bestimmungsgrenze von 0,3 µg/kg war

Tab. 23: PFAS-Gehalte in flüssigen (z. B. Milch in µg/l) und festen (z. B. Fleisch in µg/kg) Lebensmitteln aus den Regionen in der Oberpfalz und in Niederbayern (Quelle: LGL). Anzahl der untersuchten Proben in Klammern.

Zufallsproben aus 2022	Grafenwöhr	Weiden	Eggenfelden	Landshut
Hühnereier	...	- (2)	- (1)	- (1) PFOS < 0,3 (1)
Getreide	- (1)	- (1)	- (1)	- (1)
Fleisch	- (4)	- (2)	- (3)	- (1) PFBA < 0,3 (1)
Milch	- (1)	- (1)	- (1)	- (1)
Gemüse	- (3)	- (3) PFPeA < 0,3 (1)	- (4)	- (4)
Obst	- (3)	- (2)	- (4)	- (2)
Honig	...	PFBA, PFPeA < 0,3 (1)	- (1)	- (1)
Bier	- (1)	- (1)	- (1)	- (1)
Mineral-/ Brauwasser	- (2)	- (1)	- (1)	- (2)

- keine PFAS in der Probe nachweisbar (Anzahl der Proben);

... keine entsprechende Probe untersucht;

< 0,3 bedeutet, dass der festgestellte Gehalt kleiner als die Bestimmungsgrenze von 0,3 µg/kg war

Monitoring von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

7 Ergebnisse für Tränkwasser und Futtermittel

In 70 % (16/23) der Proben aus den Regionen mit bekanntem PFAS-Eintrag und in 59 % (13/22) der Futtermittelproben aus den Kontrollregionen wies das LGL keine PFAS nach.

Die am häufigsten nachgewiesene PFAS-Substanz war PFBA, ein kurzkettiger PFAS-Vertreter. PFBA wurde in insgesamt 13 Futtermittelproben, einer Tränkwasserprobe, elf Getreideproben und einem Alleinfuttermittel für Legehennen gefunden. Dabei kamen fünf Futtermittel aus Regionen mit bekanntem PFAS-Eintrag und acht Futtermittel aus Kontrollregionen.

Tab. 24: Übersicht über die Anzahl der beprobten Betriebe und Proben der acht Regionen sowie der Ergebnisse

	Betriebe	Proben	Unterteilung der Proben anhand des PFAS Gehalts		
			< NG	> BG	< BG
Regionen mit bekanntem PFAS-Eintrag					
Forchheim	3	6	1	2 (PFBA 0,65 µg/kg Gerste, PFBA 0,73 µg/kg Gerste)	3 (PFBA; Weizen, Gerste, Heu)
Eschenbach	4	7	6		1 (PFOA; TW)
Eggenfelden	2	4	3		1 (PFOA, PFBS TW)
Giebelstadt	3	6	6		
Gesamt	12	23	16	2	5
Regionen ohne bekanntem PFAS Eintrag					
Bamberg	3	6	5		1 (PFBA; Weizen-Gerste)
Weiden	3	6	2	1 (PFBA 0,63 µg/kg; Gerste)	3 (PFBA; 2xHafer, Gerste)
Landshut	2	4	2		2 (PFBA; TW, Weizen)
Ochsenfurt	3	6	4	1 (PFBS 0,0036 µg/l, PFPeA < BG, TW)	1 (PFBA; AF Legehennen)
Gesamt Kontrolle	11	22	13	2	7

< NG: kleiner Nachweisgrenze; TW: Tränkwasser; AF: Alleinfuttermittel

In vier der 45 untersuchten Futtermittelproben konnten PFAS oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden.

Dabei handelte es sich um drei Gerste-Proben, in denen PFBA festgestellt wurde. Zwei der Proben stammten aus der Region Forchheim mit bekanntem PFAS-Eintrag (PFBA 0,65 µg/kg, 0,73 µg/kg), die andere Probe aus der Kontrollregion Weiden (PFBA 0,63 µg/kg). Bei der vierten Probe handelte es sich um eine Tränkwasserprobe aus der Kontrollregion Ochsenfurt in der PFBS mit einem Gehalt von 0,0036 µg/l und PFPeA unterhalb der Bestimmungsgrenze (< BG) gefunden wurde.

In den Regionen mit bekanntem PFAS-Eintrag wies das LGL in fünf Proben (drei aus Forchheim, sowie je einer aus Eschenbach und einer aus Eggenfelden) PFAS-Spuren < BG nach. In drei Proben wurde PFBA < BG gemessen (Heu, Gerste und Weizen aus Forchheim) und in den Tränkwasserproben aus Eschenbach und Eggenfelden wurde PFOA < BG und im Tränkwasser aus Eggenfelden auch PFBS gefunden.

In den Kontrollregionen fand das LGL in sieben Proben PFBA in Spuren ohne bestimmbarer Gehalt (< BG). Die Proben stammten aus den Regionen Bamberg (Weizen-Gerste-Mischung); Weiden (Hafer, Gerste), Landshut (Weizen, Tränkwasser) sowie Ochsenfurt (Alleinfutter für Legehennen). Die Ergebnisse sind in Abbildung 17 und Tabelle 24 zusammengefasst.

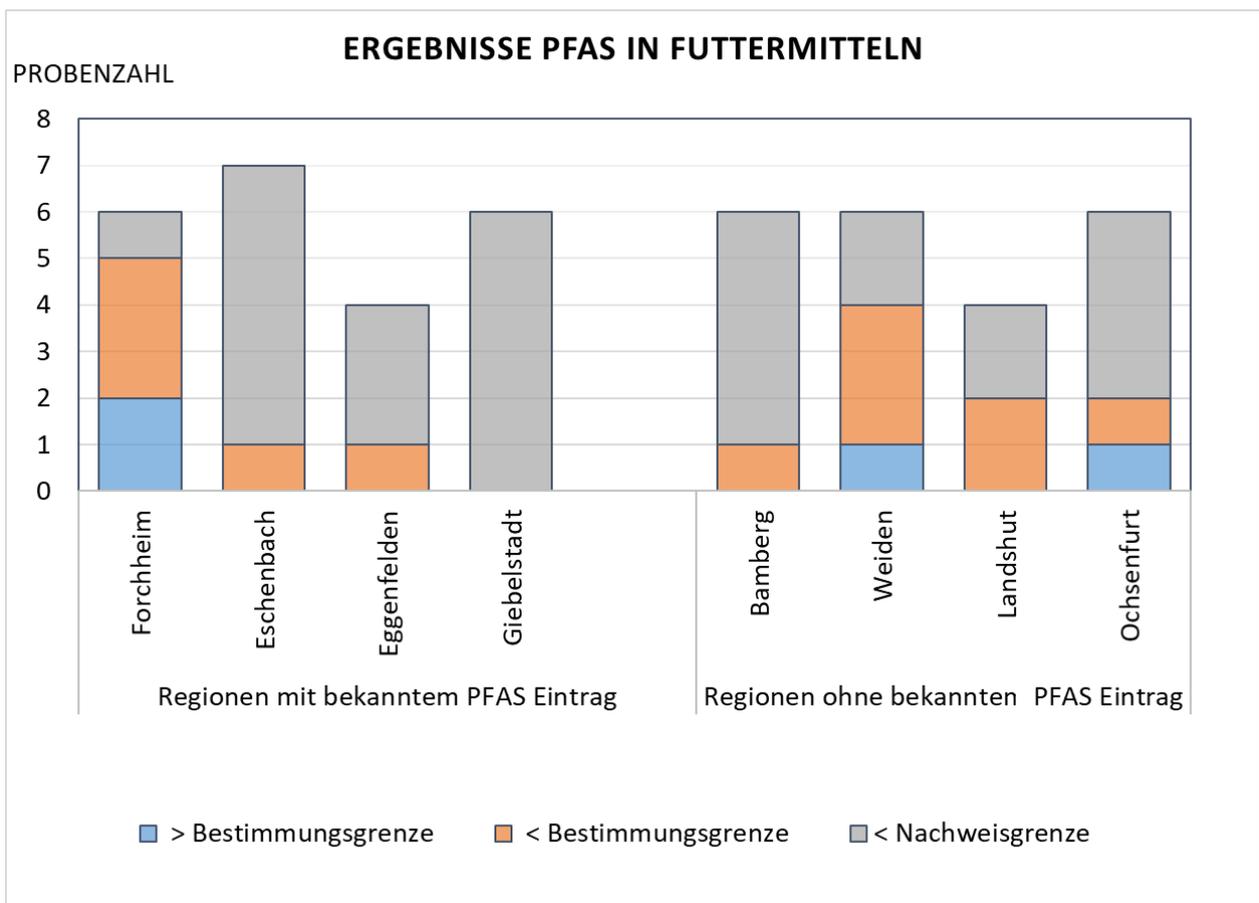


Abb. 17: Ergebnisse der PFAS Untersuchungen in Futtermitteln.

8 Diskussion

Anhand von Umweltdaten sowie den Daten von Trinkwasser- und Lebensmittelanalysen wurden für die Untersuchung vier Regionen mit bekanntem PFAS-Eintrag gewählt: Giebelstadt, Forchheim, Eschenbach und Eggenfelden. Zum Vergleich wurden vier in der Nähe gelegene Regionen (Kontrollregionen) ohne bekannten zusätzlichen PFAS-Eintrag in die Umwelt herangezogen: Ochsenfurt, Bamberg, Weiden und Landshut.

Monitoring von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

Neben der inneren Belastung der Bevölkerung wurden im Rahmen des One-Health-Ansatzes auch äußere Expositionsfaktoren untersucht, d.h. neben den Plasmaproben wurden auch Trinkwasser, Tränkwasser sowie regional erzeugte Lebens- und Futtermittelproben der Regionen auf PFAS analysiert.

Die Ergebnisse der HBM-Untersuchung zeigen übliche Schwankungen ohne besondere Tendenzen. Die ermittelten Mediane für PFOS (1,0 bis 1,4 ng/ml) und PFOA (0,7 bis 0,8 ng/ml) in den Plasmaproben liegen deutlich unter den HBM-I-Werten von 5,0 ng/ml für PFOS und 2,0 ng/ml für PFOA.

In wenigen Fällen werden die HBM-II-Werte überschritten. Für PFOS sind in vier Regionen vereinzelte Überschreitungen des HBM-II Wertes von 20 ng/ml zu verzeichnen. Der höchste Einzelwert wurde hierbei in der Kontrollregion Ochsenfurt ermittelt. Persönliche Lebensgewohnheiten, z. B. spezielle Ernährungsgewohnheiten (Verzehr hochbelasteter Lebensmittel) oder eine berufliche Exposition, können einen großen Effekt auf die PFAS-Gehalte haben.

Für PFOA wurde der HBM-II-Wert von 10 ng/ml lediglich in Eggenfelden, einer Region angrenzend an eine Region mit einer deutlichen PFOA-Belastung (Altötting), überschritten. Die Plasmaprobe einer Frau im gebärfähigen Alter überstieg mit 5,4 ng/ml den HBM-II-Wert von 5,0 ng/ml geringfügig. Der Maximalwert im Plasma eines männlichen Spenders lag bei 76 ng/ml. Für diese Region zeigt sich auch eine etwas breitere Spannbreite hin zu höheren Gehalten. Mit einem Median von 0,8 ng/ml für PFOA in den Plasmaproben aus Eggenfelden zeigt sich jedoch, dass hier keine kollektive Belastung der Bevölkerung vorliegt, sondern nur sehr vereinzelt höhere Werte auftreten.

Zum Vergleich wurden die Daten der aktuellen Untersuchung mit denen der vorangegangenen Untersuchung verglichen [9]. Hier waren die drei Regionspaare, Ansbach/Schwabach, Manching/Wolnzach und Königsbrunn/Neusäß untersucht worden. In den Abbildungen 18 (PFOS) und 19 (PFOA) sind die Daten grafisch dargestellt.

Die Spannweite (Minimum bis 95. Perzentil) für PFOS ist vergleichbar mit der vorangegangenen Untersuchung von sechs bayerischen Regionen [9] bei einem geringfügig niedrigeren Median von 1,2 ng/ml (2020/21 1,4 ng/ml) siehe Abbildung 18.

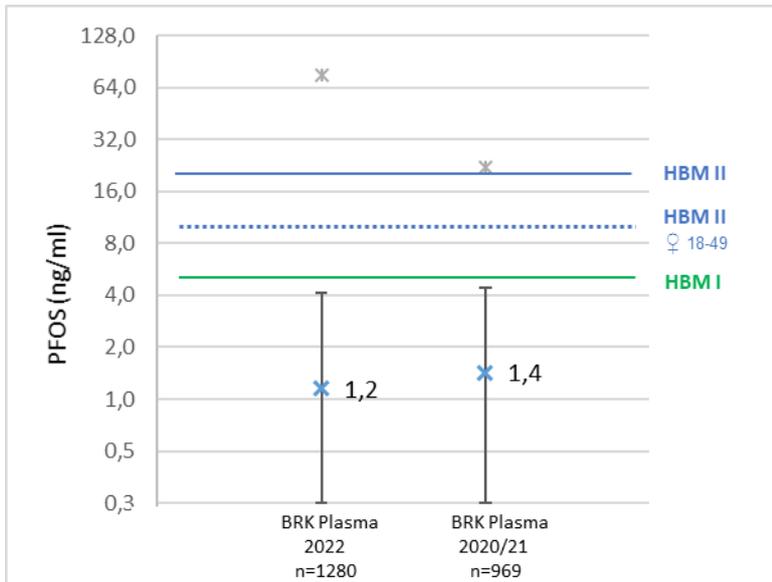


Abb. 18: Darstellung der PFOS-Gehalte im Plasma (Median, Spannweite Minimum bis 95. Perzentil und Maximum *) verschiedener Untersuchungen im Vergleich zu den HBM-Werten;Größenachse logarithmisch zur Basis 2 skaliert.

Die Quote der HBM-I-Wert und HBM-II-Wert Überschreitungen für PFOS liegt mit 3,1 % und 0,5 % auf vergleichbarem Niveau, wie in der vorangegangenen Untersuchung [9] mit 3,0 % und 0,3 %.

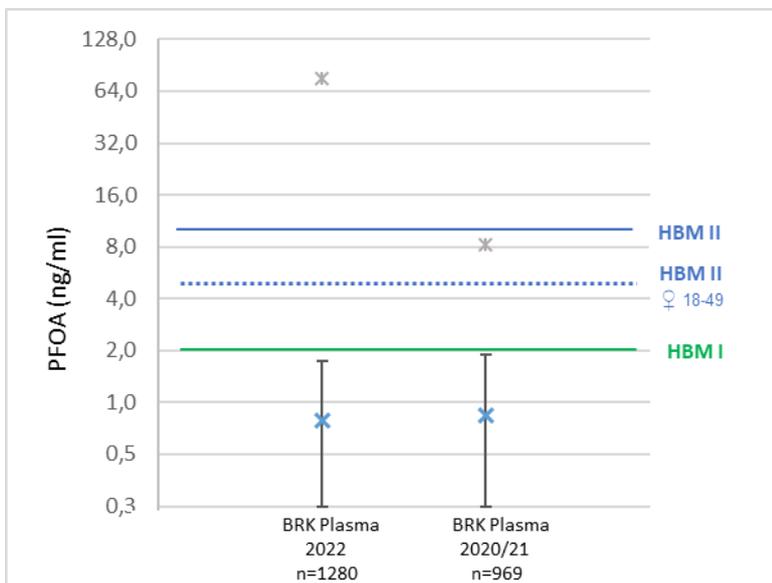


Abb. 19: Darstellung der PFOA-Gehalte im Plasma (Median, Spannweite Minimum bis 95. Perzentil und Maximum *) verschiedener Untersuchungen im Vergleich zu den HBM-Werten; Größenachse logarithmisch zur Basis 2 skaliert.

Wie aus Abbildung 19 ersichtlich, ist auch für PFOA die Spannweite (Minimum bis 95. Perzentil) in den Plasmaproben vergleichbar zur vorangegangenen Untersuchung [9] mit

Monitoring von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

übereinstimmenden Medianen von 0,8 ng/ml. Das 95. Perzentil liegt mit 1,7 ng/ml in den Proben von 2022 etwas niedriger als in der vorangegangenen Untersuchung mit 1,9 ng/ml [9].

Im vorangegangenen Projekt [9] gab es keine HBM-II-Wert Überschreitungen für PFOA. In der vorliegenden Studie waren lediglich zwei Überschreitungen in einer Region nahe eines bekannten PFOA-belasteten Gebietes aufgetreten. Die Quote der HBM-I-Wert Überschreitungen für PFOA ist in der vorliegenden Studie mit 3,8 % etwas niedriger als im vorangegangenen Projekt mit 4,4 %.

Die Zufallsstichproben an Lebensmitteln sowie die Trinkwasserproben lassen keine spezifisch erhöhte Exposition in den Regionen mit bekanntem PFAS-Eintrag erkennen. Die geringfügigen Nachweise von PFAS verteilen sich sowohl auf diese Regionen als auch auf die Kontrollregionen. Auch wenn durch die geringe Probenanzahl keine statistisch valide Aussage möglich ist, kann durch die Stichproben zumindest eine flächendeckend erhöhte spezifische Exposition durch Lebensmittel und Trinkwasser ausgeschlossen werden. Dies deckt sich mit den Ergebnissen des vorangegangenen Projekts [9], bei dem im Rahmen der Zufallsstichproben ebenfalls in der überwiegenden Anzahl der verschiedenen Lebensmittelproben keine PFAS nachgewiesen werden konnten. Besondere Ernährungsgewohnheiten, wie sie unter Umständen bei Jägern oder Anglern gegeben sind, sowie eine spezielle berufliche Exposition, werden durch die vorliegende allgemeine Untersuchung nicht abgedeckt. Es ist bekannt, dass Fisch und Wildschwein bei lokalen Umweltbelastungen stark PFAS anreichern können. Dies war im vorangegangenen Projekt [9] durch die Zusammenstellung weiterer Daten für die genannten Matrices aus den Regionen mit bekannten Umweltkontaminationen durch PFAS belegt worden. So ist es denkbar, dass die beim HBM vereinzelt beobachteten, erhöhten Befunde durch solche besonderen Ernährungsgewohnheiten hervorgerufen wurden, ohne dass diese Expositionsquellen bei der vorliegenden Studie erfasst sind.

Die Ergebnisse der untersuchten Futtermittelproben lassen keine besondere PFAS-Belastung in eigenerzeugten Futtermitteln und Tränkwasser aus Eigenversorgung erkennen.

Das LGL wies zwar den langkettigen PFAS-Vertreter PFOA in zwei Tränkwasserproben aus Regionen mit bekanntem PFAS-Eintrag nach, die Gehalte lagen jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenzen und stellen in dieser Größenordnung keine Gefahr für die Tiergesundheit oder für eine Höchstgehaltsüberschreitung im Lebensmittel dar. Dies steht im Einklang mit den Befunden aus den tierischen Lebensmitteln (Ergebnisse in der Regel kleiner Nachweisgrenze). Bei den anderen nachgewiesenen PFAS-Substanzen handelt es sich um PFBA, PFPeA sowie PFBS, drei kurzkettige PFAS-Kongenere, die kaum oder nur geringes

Bioakkumulationspotential besitzen und sich somit im Tier und damit im Lebensmittel im Vergleich zu den Leitsubstanzen PFOS und PFOA gar nicht, bis kaum anreichern [19, 20]. Auch das toxische Potential ist, der aktuellen Datenlage nach, gering im Vergleich zu den Leitsubstanzen PFOA und PFOS [19, 20].

Es kann festgehalten werden, dass keine der untersuchten Futtermittelproben zu problematischen PFAS-Gehalten in tierischen Lebensmitteln beiträgt oder die Tiergesundheit gefährdet. Eine höhere Belastung durch PFAS in Futtermitteln ist in Regionen mit bekanntem PFAS-Eintrag im Vergleich zu den Kontrollregionen aus den untersuchten Futtermittelproben nicht abzuleiten.

9 Schlussfolgerung

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass das Trinkwasser den Anforderungen der Trinkwasserverordnung auch hinsichtlich der künftigen Regulierung ab Januar 2026 entspricht.

Nur vereinzelt konnten PFAS in Lebensmitteln und Futtermitteln nachgewiesen werden. Dabei handelte es sich eher um kurzkettige Substanzen im Spurenbereich als PFOA oder PFOS, sowohl in Regionen mit als auch ohne bekannten PFAS Eintrag. Es ist deshalb davon auszugehen, dass diese Nachweise auf der allgemeinen Verbreitung geringer Gehalte von PFAS in Umweltmedien beruhen.

Die HBM-Ergebnisse spiegeln ebenfalls eine geringe Exposition der Bevölkerung mit PFAS sowohl in den Regionen mit als auch ohne bekannten Eintrag wider. Für den weitaus größten Teil der Bevölkerung in den untersuchten Regionen liegen die Gehalte von PFOS und PFOA in den Plasmaproben unterhalb der HBM-I-Werte.

Monitoring von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

10 Literaturverzeichnis

- [1] Umweltbundesamt, *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz*, Bd. 61, p. 474–487, 2018.
- [2] Umweltbundesamt, *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz*, Bd. 63, p. 356–360, 2020.
- [3] ECHA, „ANNEX XV, RESTRICTION REPORT: Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs),“ Finland, 2023.
- [4] ECHA, „<https://echa.europa.eu/de/-/echa-receives-5-600-comments-on-pfas-restriction-proposal>,“ 2023a. [Online].
- [5] EU, „Delegierte Verordnung (EU) 2023/1608 der Kommission vom 30. Mai 2023,“ Amtsblatt der Europäischen Union, Brüssel, 2023.
- [6] Umweltbundesamt, 2021. [Online]. Available: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/4031/dokumente/tab._referenzwerte_-_pfas_28.06.2021_aktualisiert.pdf.
- [7] Umweltbundesamt, „<https://www.umweltbundesamt.de/themen/gesundheit/kommissionen-arbeitsgruppen/kommission-human-biomonitoring/beurteilungswerte-der-hbm-kommission>“.
- [8] EFSA CONTAM Panel, „Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food,“ *EFSA Journal*, Bd. 18, Nr. 9, p. 391, 17 September 2020.
- [9] LGL, „Endbericht zum Projekt Monitoring von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) in humanen Plasmaproben aus sechs ausgewählten Gebieten in Bayern,“ München, 2022.
- [10] C. Mosch, M. Kiranoglu, H. Fromme und W. Volkel, „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*, pp. 2652-8, 2010.
- [11] H. Fromme, E. Roscher, W. Völkel, S. Dietrich, V. Fuchs, M. Wöckner, L. Cursino-Hron, L. Fembacher, W. Schober und 2018, „Human-Biomonitoring von perfluorierten Substanzen in Teilen des Landkreises Altötting - Abschlussbericht,“ Im Internet verfügbar unter https://www.lgl.bayern.de/downloads/gesundheit/arbeitsplatz_umwelt/doc/bericht_hbm_altoetting_2018_07_11.pdf, [Zugriff am 20.03.2024].
- [12] K. Rauchfuss und 2009, „Neue Ergebnisse zum Humanbiomonitoring von perfluorierten Verbindungen, Vortrag zur ÖGD-Tagung, 20.05.2009,“ [Zugriff am 20.03.2024].
- [13] K. Steenland, C. Jin, J. MacNeil, C. Lally, A. Ducatman, V. Viera, T. Fletcher und 2009, „Predictors of PFOA Levels in a Community Surrounding a Chemical Plant,“ *Environ Health Perspective*, pp. 117; 1083-1088, 2009.
- [14] Pressemitteilung_08.06.2021_Baden-Württemberg., „ Im Internet verfügbar unter: <https://www.baden-wuerttemberg.de/de/service/presse/pressemitteilung/pid/pfoa-konzentration-bei-einwohnern-im-landkreis-rastatt-gesunken/>,“ [Zugriff am 20.03.2024].
- [15] A. Ingelido, A. Abballe, S. Gemma, E. Dellatte, N. Iacovella, D. Angelis, G., F. Zampaglioni, V. Marra, R. Miniero, S. Valentini, F. Russo, M. Vazzoler, E. Testai, E. De Felip und 2018, „Biomonitoring of perfluorinated compounds in adults exposed to contaminated drinking water in the Veneto Region, Italy,“ *Environ Int*, pp. 149-159.
- [16] M. Lechner, S. Wittig, Velasco-Schön, K. H. C. und 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,“ [Online]. [Zugriff am 20 März 2024].
- [17] K. Upson, J. A. Shearston und M.-A. Kioumourtzoglou, „An epidemiologic review of menstrual blood loss as an excretion,“ *Curr Environ Health Rep*, pp. 29-37, 9(1) March 2022.
- [18] Y. Li, D. Fletcher, D. Mucs, K. Scott, C. H. Lindh, P. Tallving und K. Jakobsson, „Half-lives of PFOS, PFHxS and PFOA after end of exposure to contaminated drinking water,“ *Occup Environ Med*, pp. 46-51, Jan 2018.
- [19] BfR, *Gesundheitliche Bewertung des Vorkommens der Per- und Polyfluoralkylsubstanzen PFAS) PFOS, PFOA, PFNA und PFHxS in Lebensmitteln*, Bundesinstitut für Risikobewertung, 2021.
- [20] UBA, *Fortschreibung der vorläufigen Bewertung von per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) im Trinkwasser*, Umweltbundesamt, 2016.

11 Abkürzungsverzeichnis

¹³ C ₂ -ADONA	Perfluoro-4,8-dioxa-3H-nonansäure
ADONA	Perfluoro-4,8-dioxa-3H-nonansäure
BRK	Bayerisches Rotes Kreuz
BG	Bestimmungsgrenze
Capstone A	N-[3-(Dimethylamino)propyl]3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctansulfonamid-N-oxid (DPOSA)
Capstone B	N-(carboxymethyl)-N,N-dimethyl-3-(((perfluorohexyl)ethyl)sulfonyl)amino)-hydroxide, 6:2-Fluortelomersulfonamidalkylbetain (6:2-FTAB)
DPOSA	Capstone A (siehe oben)
6:2-FTAB	Capstone B (siehe oben)
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
LC-MS/MS	Flüssigchromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie
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	Perfluorooctansäure-[1,2,3,4,- ¹³ C ₄]
MPFOS	Perfluorooctansulfonsäure-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]
MS	Massenspektrometrie
NG	Nachweisgrenze
PFAS	Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen
PFBA	Perfluorbutansäure
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PFDA	Perfluordecansäure
PFDS	Perfluordecansulfonsäure
PFDoA	Perfluordodecansäure
PFDoS	Perfluordodecansulfonsäure
PFHpA	Perfluorheptansäure
PFHpS	Perfluorheptansulfonsäure
PFHxA	Perfluorhexansäure
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
PFNA	Perfluornonansäure
PFNS	Perfluornonansulfonsäure
PFOA	Perfluorooctansäure
PFOS	Perfluorooctansulfonsäure
PFPeA	Perfluorpentansäure
PFPeS	Perfluorpentansulfonsäure
PFPPrS	Perfluorpropansulfonsäure
PFTeA	Perfluortetradecansäure

Monitoring von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

PFTrA	Perfluortridecansäure
PFTrS	Perfluortridecansulfonsäure
PFUdA	Perfluorundecansäure
PFUdS	Perfluorundecansulfonsäure
V	Volumen