

Rückstände perfluorierter Tenside in Lebensmitteln tierischer Herkunft - Situation in Bayern

Dr. Birgit Zimmermann⁽¹⁾, Dr. Wolfgang Völkel⁽²⁾, Christine Mosch⁽²⁾,
Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit, Veterinärstr. 2,
85764 Oberschleißheim⁽¹⁾ bzw. Pfarrstr. 3, 80538 München⁽²⁾

Im Rahmen seiner zahlreichen Aufgaben zur vorausschauenden Erfassung gesundheitlicher Risiken untersucht das Bayerische Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL) seit einigen Jahren Lebensmittel tierischer Herkunft auf Rückstände von perfluorierten Verbindungen. Damit kam das LGL bereits im Vorfeld der Empfehlung der EU-Kommission vom 17. März 2010 zur Überwachung von perfluorierten Alkylsubstanzen in Lebensmitteln ⁽¹⁾ nach und leistete so einen weiteren Beitrag zur Bereitstellung sicherer Lebensmittel für die Bevölkerung. Die Untersuchungen erstreckten sich hierbei überwiegend auf die beiden Leitsubstanzen Perfluorooctancarbonsäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) ⁽²⁾.

Zur Ermittlung der Hintergrundbelastung durch in Bayern erzeugte bzw. vermarktete Lebensmittel erfolgte die Probenahme sowohl bayernweit als auch gezielt an Orten mit bekannter Immissionsproblematik („Hot Spots“) nach einem Risiko orientierten Stufenplan.

Ein derartiger Schwerpunkt befindet sich im Umfeld des bayerischen Chemiedreiecks im Landkreis Altötting. Dort wurde bis 2004 PFOA produziert und bis 2008 als Prozesshilfsmittel bei der Herstellung von Fluorpolymeren eingesetzt. Hier lag besonderes Augenmerk auf den Gehalten an PFOA, da nach dem Ersatz von PFOA durch einen anderen Prozesshilfsstoff ein Rückgang der PFOA-Belastung in Lebensmitteln aus dieser Gegend zu erwarten war.

An einem weiteren Hot Spot im Landkreis Kelheim war durch Verunreinigung von Oberflächengewässern mit Feuerlöschmitteln eine Belastung der Fische insbesondere mit PFOS und Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) zu befürchten.

Die angewandte LC-MS/MS-Methode wurde für die Bestimmung von Humanmilchproben ⁽³⁾ entwickelt und für Lebensmittelproben adaptiert.

Ergebnis- Übersicht

Bei über 80% der zwischen November 2006 und März 2011 untersuchten Lebensmittelproben tierischer Herkunft lag die Durchschnittsbelastung an PFOA bzw. PFOS unter 5µg/kg. Lediglich einzelne Proben Binnenfische und Haarwild wiesen PFOS-Gehalte >100µg/kg auf. Sämtliche Proben waren nach den, wegen der nicht bestehenden rechtlichen Höchstgehaltsregelungen vorgenommenen toxikologischen Bewertungen, als nicht gesundheitsgefährdend einzustufen.

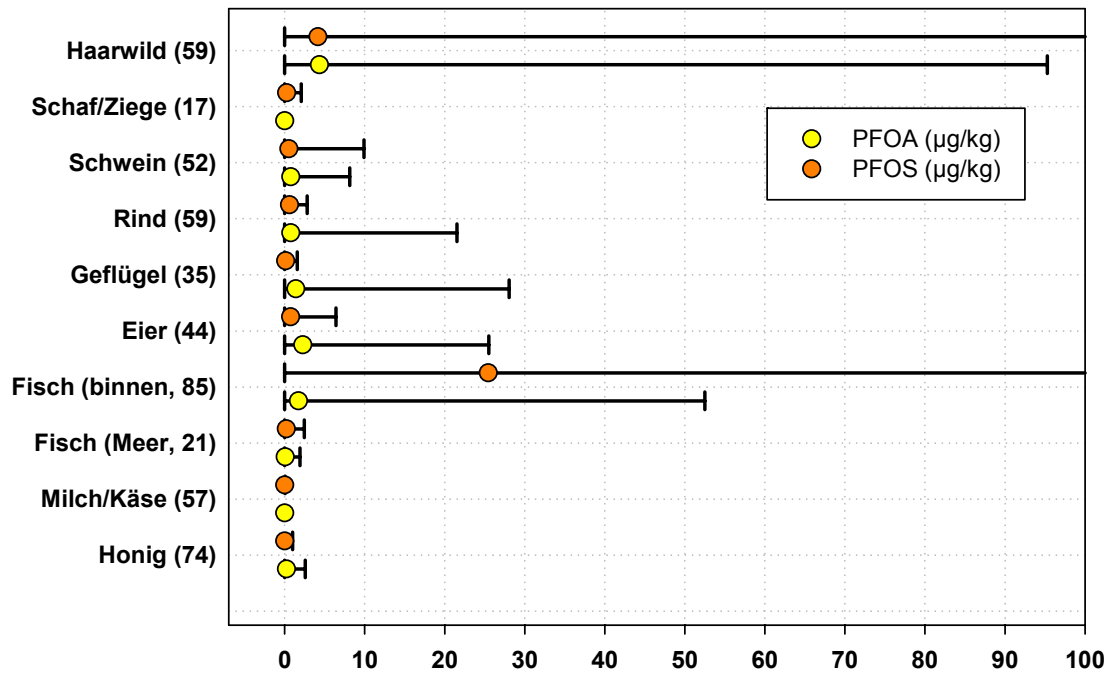


Abb. 1: Übersicht über Gehalte an PFOA/PFOS in tierischen Lebensmitteln aus bayernweiter Probenahme 2006-2011 (Minimum-Mittelwert (farbiger Punkt)-Maximum)

1. Ergebnisse im Einzelnen

1.1 Fleisch und Innereien von Schlachttieren

Die untersuchten Fleisch- und Innereienproben stammten bevorzugt aus extensiver Haltung (Weide- oder Almvieh), um Einflüsse von standardisierten Futtermitteln zu minimieren und so ggf. Hinweise auf lokale umweltbedingte Belastungen zu erhalten.

Tab. 1: Übersicht über PFT-Gehalte in Fleisch und Innereien verschiedener Schlachttiere

| Produktgruppe | Jahr | Proben | PFOA (µg/kg) | | PFOS (µg/kg) | |
|--|------------|--------|--------------|------|--------------|------|
| | | | min. | max. | min. | max. |
| Rindfleisch und -innereien | | | | | | |
| Rindfleisch (AÖ) | 2008 | 5 | n.n. | 1,6 | n.n. | n.n. |
| sonstiges Bayern | 2008 | 12 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| Rinderleber und -niere (AÖ) | 2008/ 2009 | 8 | 1,0 | 21,5 | n.n. | 1,6 |
| sonstiges Bayern | 2008/ 2009 | 34 | n.n. | n.n. | n.n. | 2,8 |
| Schweinefleisch und -innereien | | | | | | |
| Schweinefleisch (AÖ) | 2010 | 8 | n.n. | 3,3 | n.n. | n.n. |
| sonstiges Bayern | 2010 | 13 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| Schweineleber und -niere (AÖ) | 2010/ 2011 | 16 | n.n. | 8,1 | n.n. | 9,9 |
| sonstiges Bayern | 2011 | 15 | n.n. | n.n. | n.n. | 2,8 |
| Schaf- und Ziegenfleisch mit -leber (BY) | 2009 | 17 | n.n. | n.n. | n.n. | 2,1 |
| Putenfleisch (sonstiges Bayern) | 2010 | 9 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |

n.n.= nicht nachweisbar (<1 µg/kg)

AÖ= Herkunft Landkreis Altötting

In sämtlichen Fleischproben von Rind, Schwein, Schaf, Ziege oder Pute waren keine Rückstände von PFOS festzustellen, PFOA fand sich ausschließlich in Proben, die aus dem Landkreis Altötting stammten. Signifikant war überregional die bei Innereienproben im Vergleich zum Muskelfleisch der gleichen Tiere stärkere Anreicherung von perfluorierten Tensiden, die auf die Funktion von Leber und Niere als Entgiftungsorgane zurückzuführen ist. Die Ergebnisse liegen für unbelastete Regionen in der gleichen Größenordnung wie im EFSA-Bericht 2011⁽⁴⁾ beschrieben. Überdurchschnittlich hoch, jedoch ohne Anlass für gesundheitliche Bedenken, waren lediglich Gehalte von 21,5 µg PFOA/ kg in einer Rinderniere sowie 8,1 µg PFOA/ kg in Schweineniere und 9,9 µg PFOS/ kg in Schweineleber aus dem Bereich Altötting.

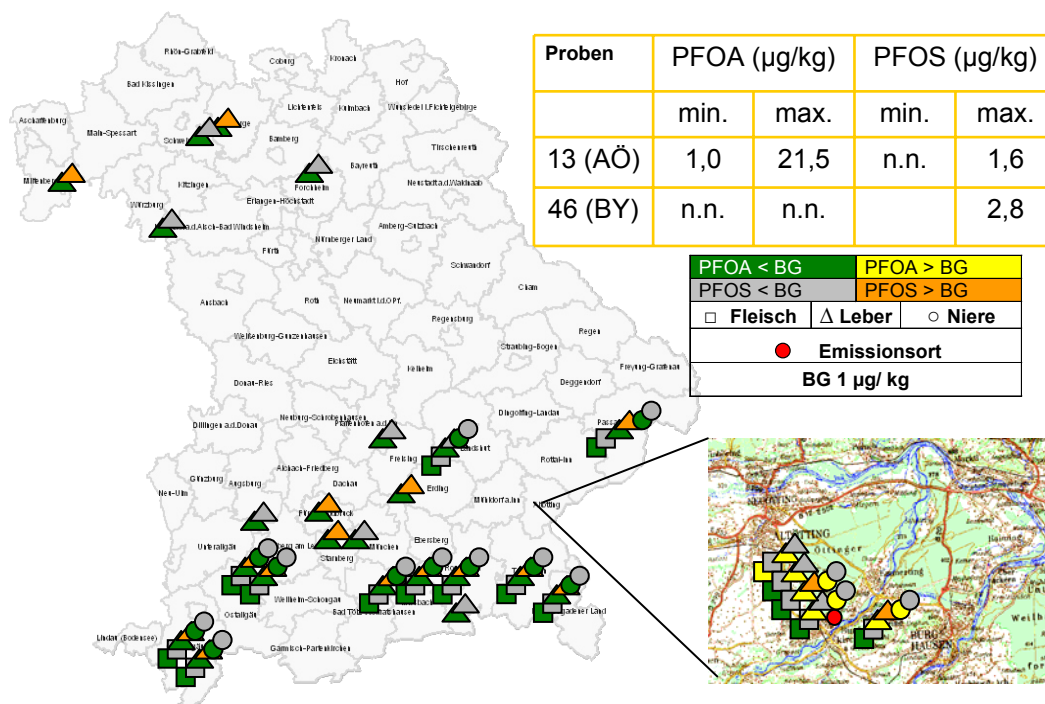


Abb. 2: PFT in Fleisch und Innereien (Leber, Niere) von Rindern und Kälbern 2008-2009 mit räumlicher Zuordnung zum Herkunftslandkreis; der Bereich Altötting ist wegen der speziellen Situation gesondert dargestellt

1.2 Fleisch und Innereien von Wild

Wildtiere, insbesondere Wildschweine, sind durch ihre Lebensweise besonders auffällige Indikatoren für Umweltbelastungen.

Im Zeitraum 2009-2010 waren bei insgesamt 25 Hasen-, Hirsch-, Reh- und Fasanenfleischproben aus einheimischen Jagden bzw. Gehegen keine Gehalte an PFOA bzw. PFOS oberhalb der Bestimmungsgrenze 1 µg/kg nachzuweisen. Wildleber konnte im Rahmen der amtlichen Lebensmittelüberwachung nur begrenzt beprobt werden. Lediglich eine von zwei Hirschlebern enthielt PFOS (5,5 µg/kg), die fünf Rehlebern aus dem Landkreis Altötting wiesen zweimal PFOA (1,7 bzw. 4,7 µg/kg) und einmal PFOS (1,7 µg/kg) auf.

Bei den Wildschweinen waren auch Proben aus Regionen ohne bekannte Industrieemissionen mit PFOA-Rückständen belastet (1/3 der 23 Proben). Die Höchstgehalte lagen im Fleisch bei 13,6 µg/kg, bei den Innereien bei 13,0 µg/kg. PFOS

war bei 2/3 der Proben mit Höchstgehalten von 4,4 µg/kg (im Fleisch) bzw. 27,3 µg/kg (Innereien) nachweisbar. Die höher belasteten Proben stammten aus Gegenden, bei denen bereits früher Wildschweine durch Belastungen mit anderen Kontaminanten (Pestizide bzw. polychlorierte Biphenyle) auffielen.

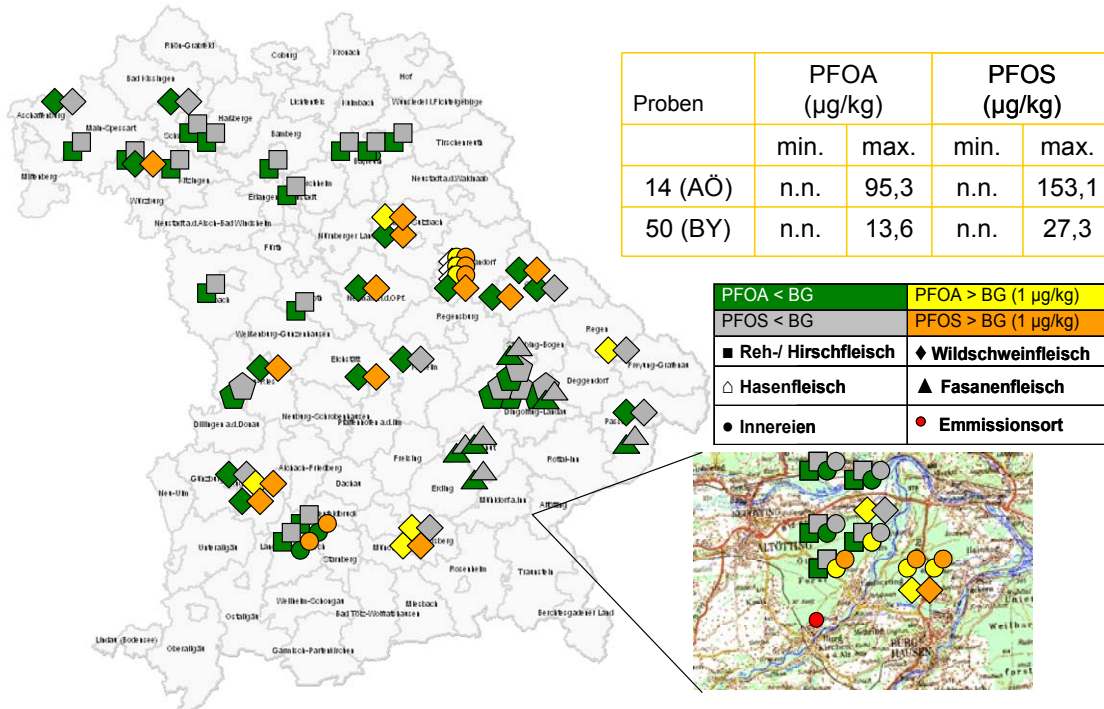


Abb.3: PFT in Wildfleisch und –innereien 2009-2010 mit räumlicher Zuordnung zum Herkunftslandkreis; der Bereich Altötting ist wegen der speziellen Situation gesondert dargestellt

Beide Wildschweinproben aus der Region Altötting enthielten in Fleisch und Innereien PFOA (3,1 – 95,3 µg/kg), bei PFOS war das Fleisch kaum (max. 1,2 µg/kg), die Innereien mit 19,5 bzw. 153,1 µg/kg signifikant, jedoch im Vergleich zu den aus anderen Bundesländern⁽⁵⁾ bekannten Daten unterdurchschnittlich belastet. Der anstelle von PFOA seit 2008 eingesetzte Prozesshilfsstoff trat im Fleisch mit Gehalten knapp unter bzw. über der Bestimmungsgrenze kaum, in den Innereien mit 11,7 bzw. 25,2 µg/kg allerdings deutlich in Erscheinung.

1.3 Fische

Eine Übersicht über die Gehalte an PFOA und PFOS in den zwischen 2006 und 2011 untersuchten Fischen zeigt Tab. 2. Die Proben aus den Schwerpunktbereichen Altötting und Kelheim sind hier gesondert aufgeführt. Die Untersuchungen begannen im Jahr 2006 wegen der bekannten Immission mit den Alzfischen und erstreckten sich in der Folge auf Fische aus weiteren Oberflächengewässern und Teichwirtschaften.

Tab. 2: Übersicht über PFT-Gehalte in Fischproben

| Produktgruppe und Herkunft | Jahre | Proben | PFOA (µg/kg) | | PFOS (µg/kg) | |
|---|-------------|-----------|--------------|------------|--------------|------------|
| | | | Min. | Max. | Min. | Max. |
| Süßwasserfische | | | | | | |
| Alz und Teiche Bereich Altötting | 2006-2010 | 48 | n.n. | 52,5 | n.n. | 21,3 |
| Teiche Bereich Kelheim | 2010/ 2011 | 15 | n.n. | 4,0 | 6,1 | 491,2 |
| Teiche und Oberflächengewässer sonstiges Bayern | 2007- 2010 | 68 | n.n. | 2,8 | n.n. | 70,0 |
| davon aus Main, Donau, Bodensee | 2007- 2010 | 30 | n.n. | 1,1 | 7,3 | 70,0 |
| Meeresfische | 2010 | 35 | n.n. | 1,9 | n.n. | 2,5 |

n.n.= nicht nachweisbar (< 1 µg/kg)

Wegen ihrer Marktbedeutung untersuchte das LGL 2010 auch 35 Proben Meeresfisch (Scholle/ Seezunge/ Kabeljau/ Lachs) aus dem Handel auf ihre Gehalte an PFOA und PFOS. Die gemessenen Konzentrationen waren als vernachlässigbar gering einzustufen.

Eine detailliertere Betrachtung der Süßwasserfische aus nicht punktuell belasteten Regionen Bayerns verdeutlicht Abb. 4.

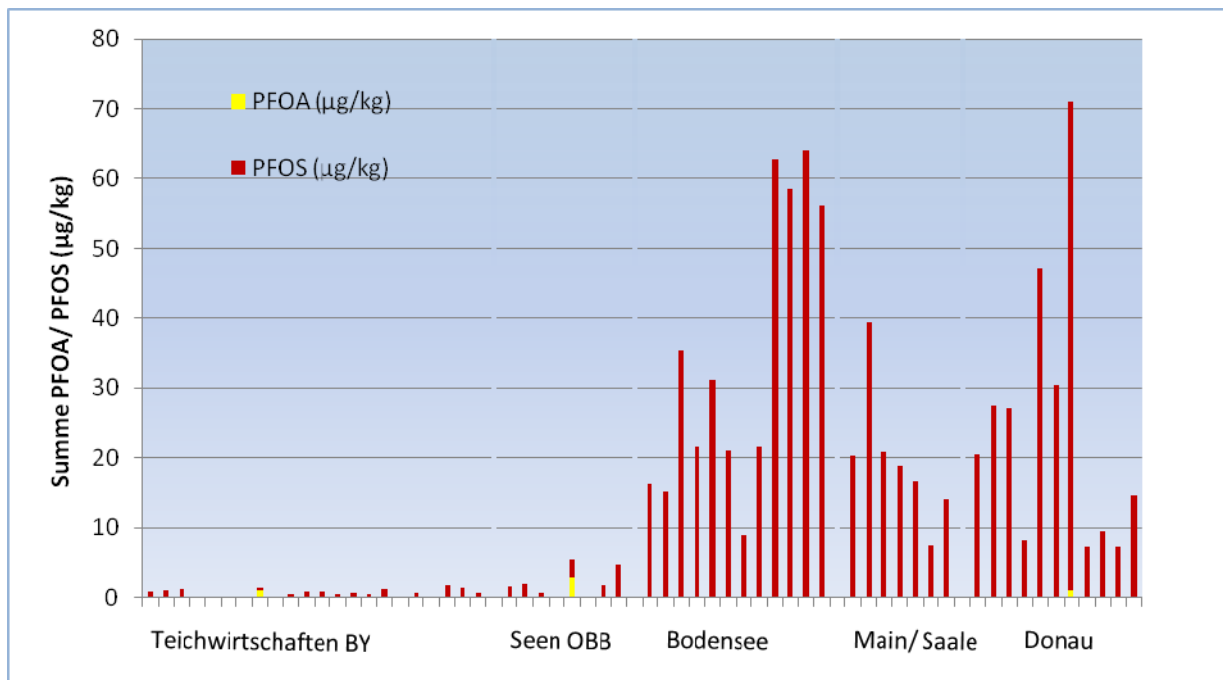


Abb. 4: PFT in Süßwasserfischen aus bayerischen Gewässern

Bei diesen Fischen war nur in 3 Proben PFOA (max. 2,8 µg/kg) nachzuweisen, die PFOS-Konzentrationen lagen unter 1 bis 70,0 µg/kg und damit im vergleichbaren deutschen ⁽⁶⁾ bzw. europäischen ⁽⁴⁾ Rahmen.

Dabei erwiesen sich die Karpfen- und Forellenproben aus vorwiegend fränkischen Teichwirtschaften als nicht oder nahezu unbelastet. Die PFT-Konzentrationen der aus den oberbayerischen Seen entnommenen Brachsen und Renken lagen mit maximal 5,5 µg/kg auf einem ähnlich niedrigen Niveau. Höher belastet waren erwartungsgemäß die Fische aus dem Bodensee. Hier fielen die im Vergleich zu den Felchen (Renken) mit maximal 35,4 µg/kg deutlich höheren PFOS -Gehalte der „Kretzer“ (Flussbarsche) von durchschnittlich 60,3 µg/kg auf, die bei diesen Raubfischen auf die Akkumulation in der Nahrungskette zurückgehen dürften ⁽⁷⁾. Ein ähnliches vorhersehbares Anreicherungsverhalten bestätigte sich für die Aale aus Main und Donau. Die höchste

bisher gemessene Einzelbelastung wurde für einen Donau-Aal mit 71,0 µg PFT/kg ermittelt.

Wegen des langjährigen Eintrags von PFOA in die Alz war die Entwicklung der PFT-Gehalte in Fischen aus diesem Fluss besonders zu beobachten. Wie die ersten im Herbst 2006 durchgeführten Untersuchungen zeigten, lag die hauptsächliche PFT-Belastung der Fische bei PFOA (maximal 52,5 µg/kg), während die PFOS-Gehalte im üblichen Bereich von Flussfischen einzustufen waren. Nach einer ersten Reduktion der Einleitung durch verbesserte Abwasserreinigung sowie dem vollständigen Verzicht auf den Einsatz von PFOA im Herbst 2008 war nach einem Rückgang der PFOA-Konzentrationen im Jahr 2007 seit 2009 nur noch in einer der 32 Proben PFOA (9,5 µg/kg) nachzuweisen. Allerdings hat die betroffene Fischart (Aalquappe) keine Bedeutung als Speisefisch. Der anstelle von PFOA seit 2008 eingesetzte Prozesshilfsstoff, auf den erst seit 2010 geprüft werden kann, fand sich lediglich in einer der 20 Proben aus diesem Zeitraum in einer Konzentration von 1,3 µg/kg.

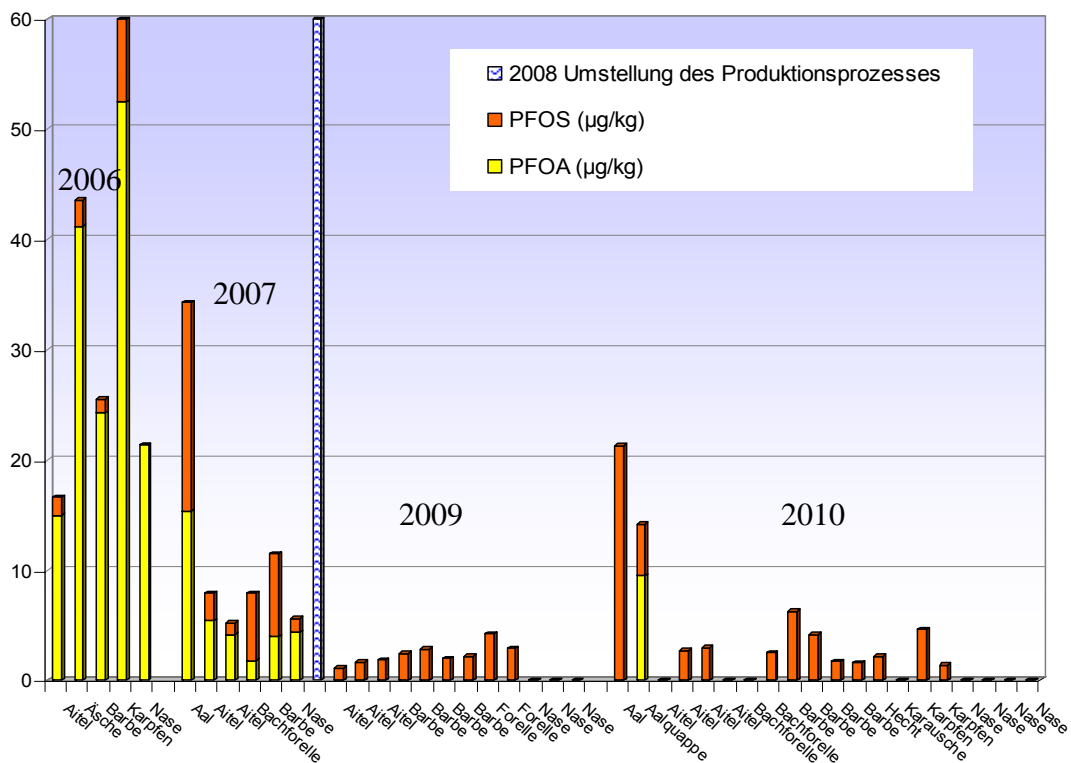


Abb. 5: PFT- Ergebnisse am „Hot Spot“ Altötting – Beispiel Alzfische

Extrem hohe Konzentrationen an PFOS (bis zu 491 µg/kg) waren in einzelnen Fischen aus dem zweiten bisher bekannten Immissionsschwerpunkt im Landkreis Kelheim nachzuweisen. Die Kontamination der Fischgewässer ging hier auf die Verwendung PFT-haltiger Löschmittel zurück. Wegen der Zusammensetzung der Löschschäume wurde die Analytik auch auf Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) ausgedehnt. Da die ersten Untersuchungen der dem Emissionsort nächst gelegenen Teiche durch das LGL alarmierende Gesamt-PFT-Gehalte in den Fischen (bis zu 516 µg/kg) ergaben, wurden auch weitere Teiche nach Absprache mit Umwelt- und Fischereifachbehörden beprobt. Die vorgestellten Ergebnisse stammen zu einem Großteil vom Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung, Freising.

Zur lebensmittelrechtlichen Beurteilung der Proben war neben der toxikologischen Bewertung der Vergleich mit den durchschnittlichen PFT-Konzentrationen in Fischen aus unbelasteten Regionen Bayerns heranzuziehen. Die Ergebnisse und die Beurteilung der Fische aus den verschiedenen Weihern sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tab. 3: PFT-Belastung von Fischen aus Emissionsschwerpunkt im Landkreis Kelheim nach Gewässern

| Weiher Nr. | Proben | Summe PFOA/PFOS/PFHxS (µg/kg) | | MW (µg/kg) | Beurteilung |
|------------|--------|--------------------------------|-------|-------------|--|
| | | min | max | | |
| W1 | 5 | n.n. | 1,6 | 0,7 | nicht bzw. geringfügig belastet, keine Verzehrseinschränkung |
| W2 | 5 | 4,6 | 22,7 | 12,1 | im Rahmen der üblichen Umweltbelastung tolerabel |
| W3 | 6 | 0,6 | 8,7 | 3,7 | nicht bzw. geringfügig belastet, keine Verzehrseinschränkung |
| W4 | 5 | 1,7 | 43,1 | 12,9 | im Rahmen der üblichen Umweltbelastung tolerabel |
| W5 | 7 | 41,8 | 516,4 | 242,5 | Verkehrsverbot nach Art. 14 VO 178/2002 |
| W6 | 3 | 127,0 | 178,9 | 156,2 | Verkehrsverbot nach Art. 14 VO 178/2002 |
| W7 | 11 | 9,0 | 87,5 | 39,3 | kein Verkehrsverbot, Verzicht auf Konsum von Aalen empfohlen |
| W8 | 5 | 3,8 | 30,2 | 11,0 | im Rahmen der üblichen Umweltbelastung tolerabel |
| W10 | 3 | 152,5 | 333,6 | 215,1 | Verkehrsverbot nach Art. 14 VO 178/2002 |
| W11 | 5 | 14,5 | 40,8 | 28,6 | im Rahmen der üblichen Umweltbelastung tolerabel |
| W12 | 4 | 1,9 | 11,0 | 4,9 | nicht bzw. geringfügig belastet, keine Verzehrseinschränkung |
| W13 | 5 | n.n. | 1,4 | 0,4 | nicht bzw. geringfügig belastet, keine Verzehrseinschränkung |
| W14 | 11 | 21,6 | 341,5 | 152,6 | Verkehrsverbot nach Art. 14 VO 178/2002 |
| W15 | 4 | 4,3 | 15,5 | 10,1 | im Rahmen der üblichen Umweltbelastung tolerabel |
| W16 | 4 | 7,2 | 11,6 | 8,5 | im Rahmen der üblichen Umweltbelastung tolerabel |

Der Versuch, die festgestellten Belastungen mit der Fischart zu korrelieren, gelang nur bedingt. In den verhältnismäßig wenig belasteten Teichen wiesen auch die bekanntlich stark PFT anreichenden Arten wie Aale nur niedrige Konzentrationen an diesen Kontaminanten auf.

Die Erlaubnis zur Fischereiausübung wurde daher generell Weiher bezogen ausgesprochen, wobei für den Weiher 7 der Verzehr von Aalen nicht empfohlen wurde.

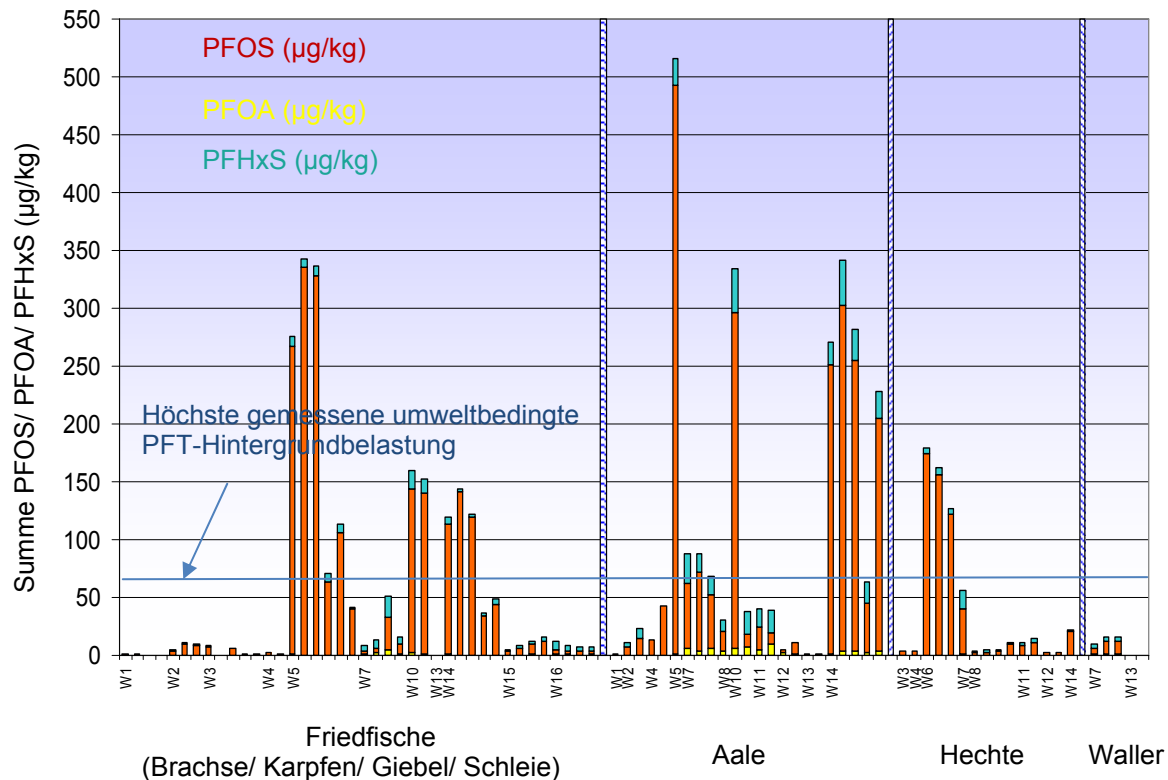


Abb. 6: PFT-Belastung von Fischen aus Emissionsschwerpunkt im Landkreis Kelheim nach Fischarten

2. Zusammenfassung

- Die umweltbedingte Hintergrundbelastung durch PFT in Lebensmitteln tierischer Herkunft aus Bayern ist generell als niedrig einzustufen.
- Höhere, jedoch gesundheitlich unbedenkliche Konzentrationen, finden sich lediglich bei Tieren mit starker Tendenz zur Anreicherung von Kontaminanten (Wildschweine, einzelne Fischarten wie Aale) und Innereien.
- Am Immissionsschwerpunkt im Landkreis Altötting geht die PFOA-Belastung in Fischen deutlich zurück, liegt aber bei Wildschweinen noch auf hohem Niveau.
- Am Immissionsschwerpunkt im Raum Kelheim wurden die bisher höchsten PFT-Konzentrationen in Fischen festgestellt, die erstmals zu einem Verkehrsverbot führten.

3. Künftige Untersuchungsschwerpunkte

- Zur Ermittlung der Hintergrundbelastung werden, auch im Rahmen bundesweiter Monitoring-Programme, relevante Lebensmittel auf ihre PFT-Belastung untersucht.
- Die Analytik wird auf einen größere Bandbreite von Perfluorverbindungen ausgeweitet.
- Im Umkreis Altötting wird die weitere Beobachtung der Wildschweine einen Schwerpunkt darstellen, ebenso die Untersuchungen auch weiterer Lebensmittel auf Entwicklung der Rückstände des PFOA-Ersatzstoffs.
- In sämtlichen Regionen werden die Bemühungen zur Ermittlung weiterer Immissionsschwerpunkte intensiviert.

Literatur:

- (1) Empfehlung der Kommission vom 17. März 2010 zur Überwachung von perfluorierten Alkylsubstanzen in Lebensmitteln (Text von Bedeutung für den EWR), (2010/161/EU). *ABl. L 68* vom 18.3.2010, S. 22–23
- (2) Stellungnahme 004/2009 des BfR vom 11.09.2008
- (3) Mosch, C., et al, 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* 878 (2010) 2652-2658
- (4) *EFSA Journal* 2011; 9(2):2016
- (5) http://www.ua-bw.de/pub/beitrag.asp?subid=2&Thema_ID=8&ID=1168&Pdf=No
- (6) Schütze, A., et al, Occurrence and assessment of perfluorinated chemicals in wild fish of Northern Germany; *Chemosphere* 78 (2010) 647-652
- (7) http://www.ua-bw.de/pub/beitrag.asp?subid=2&Thema_ID=2&ID=1230&Pdf=No