



Sachstandsbericht ADONA und perfluorierte Substanzen

H. Fromme, E. Roscher, W. Völkel

Bayerisches Landesamt für
Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL)
Sachgebiet Chemikaliensicherheit und Toxikologie
Pfarrstraße 3, 80538 München

Dezember 2016

Inhaltsverzeichnis

1	Hintergrund	4
2	Probengewinnung / Analyten	5
3	Ergebnisse	6
4	Gesundheitliche Bewertung	11
5	Schlussfolgerungen	13
6	Literatur	14

2 Probengewinnung / Analyten

Vor diesem Hintergrund sollte, nach Synthese eines entsprechenden isotopenmarkierten $^{13}\text{C}_2$ -markierten Analysestandards, ADONA in Blutproben aus dem Raum Emmerting und der Stadt Passau bestimmt werden. Während Emmerting in der Nähe des primären Produzenten liegt und in der Vergangenheit das Trinkwasser immer wieder mit PFOA belastet war, wird in Passau nach unseren Kenntnissen ein Teil des Trinkwassers als Uferfiltrat aus der Donau gewonnen. Darüber hinaus wurden zur Ermittlung des zeitlichen Verlaufs auch andere perfluorierte Verbindungen, insbesondere PFOS und PFOA, in den Proben untersucht.

Zu diesem Zweck hat uns der Blutspendedienst des Bayerischen Roten Kreuzes 50 Plasma-proben aus Passau und 26 aus Emmerting übermittelt, die im Sommer 2015 gesammelt wurden. Außerdem wurden 60 historische Proben aus Passau und 60 aus Emmerting, jeweils aus dem Jahr 2009, in die Analytik einbezogen. Diese stammten gleichfalls von Blutspendern. Zum Vergleich wurden die vorgenannten Substanzen noch in 42 bzw. 158 Plasmaproben von Blutspendern aus München untersucht, deren Blutproben im Jahr 2014 bzw. 2016 genommen worden waren und die als Kontrollgruppe fungieren können.

Folgende Analyten wurden in den Blutproben bestimmt:

Substanz	Abkürzung	Bestimmungsgrenze ($\mu\text{g/l}$)
Perfluoroktansulfonsäure	PFOS	0,1
Perfluoroktansäure	PFOA	0,4
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	0,4
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	0,2
Perfluornonansäure	PFNA	0,4
Perfluordecansäure	PFDA	0,4
Perfluordodecansäure	PFDoDA	0,4
Perfluoro-4,8-dioxa-3H-nonansäure	ADONA	0,2

3 Ergebnisse

Die statistischen Kenngrößen im Blut aus Emmerting sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Außerdem sind die Einzelergebnisse in der Abbildung 2 grafisch aufgetragen. Während für PFOS eine deutliche Abnahme der Konzentrationen zu beobachten ist, trifft dies beim PFOA nur auf die Spitzengehalte zu, während sich im Median keine rückläufige Tendenz beobachten lässt. ADONA wird überwiegend nur im Bereich der Bestimmungsgrenze gefunden. Eine zeitliche Tendenz ist nicht ableitbar.

Tab. 1: Perfluorierte Substanzen im Blutproben aus Emmerting in µg/l

	PFOS	PFOA	PFBS	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDoDA	ADONA
2009								
Anzahl	60	60	60	60	60	60	60	60
Anzahl>BG	60	60	0	53	56	44	3	5
Mittelwert	7,1	39,2		0,5	1,1	1,1		
Median	6,0	15,6		0,4	0,8	0,5	<0,4	<0,2
95. Perzentil	17,3	170,9		1,3	2,9	2,9	<0,4	<0,2
Maximum	26,6	575,0	<0,4	2,3	8,6	19,2	3,9	14,4
2015								
Anzahl	26	26	26	26	26	26	26	26
Anzahl>BG	26	26	0	20	16	8	2	3
Mittelwert	3,3	26,9		0,4	0,7			
Median	2,4	20,2		0,4	0,5	<0,4	<0,4	<0,2
95. Perzentil	13,5	85,8		0,9	3,0	3,1	<0,4	<0,2
Maximum	15,4	100,8	<0,4	1,1	3,8	3,3	0,8	1,7

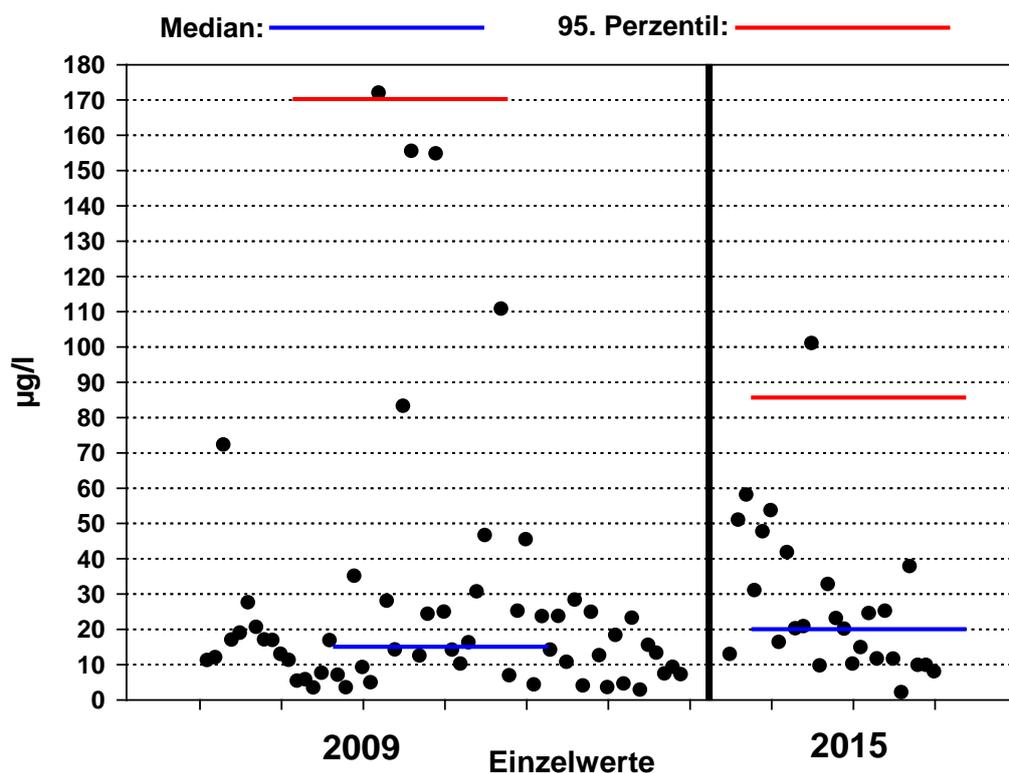
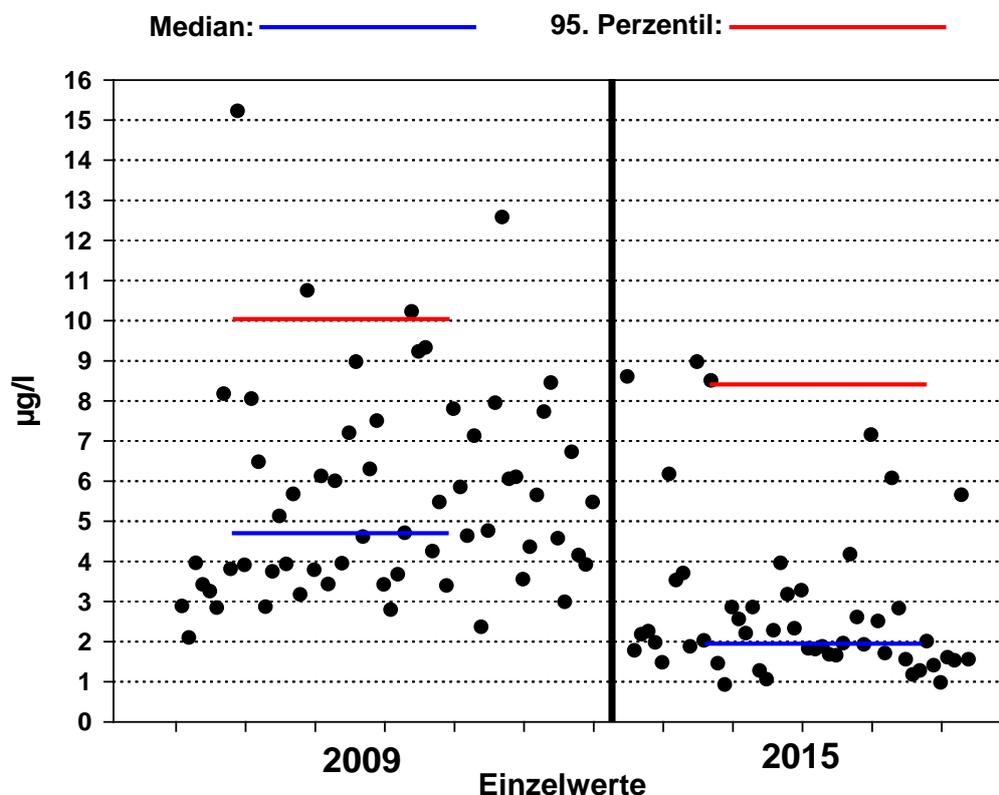


Abb. 2: Einzelmessergebnisse und statistische Parameter für PFOA in Blutproben aus Emmerling (zur besseren Übersicht wurden 2 Werte [228 µg/l und 575 µg/l] aus 2009 nicht dargestellt)

Die statistischen Kenngrößen aus Passau sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Außerdem sind die Einzelergebnisse in der Abbildung 3 grafisch aufgetragen. Für PFOS und PFOA lässt sich eine deutliche Abnahme der Konzentrationen beobachten. ADONA wird nur in wenigen Proben im Bereich der Bestimmungsgrenze oder darunter gefunden. Wie der Vergleich mit der Tabelle 3 zeigt, in der Ergebnisse aus München dargestellt sind, liegen die Gehalte in Passau höher.

Tab. 2: Perfluorierte Substanzen im Blutproben aus Passau in $\mu\text{g/l}$

	PFOS	PFOA	PFBS	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDODA	ADONA
2009								
Anzahl	60	60	60	60	60	60	60	60
Anzahl>BG	60	60	0	60	57	30	0	17
Mittelwert	8,0	5,6		0,8	0,8	0,4		
Median	7,5	4,7		0,7	0,8	0,3		<0,2
95. Perzentil	14,3	10,7		1,4	1,6	0,7		0,5
Maximum	19,0	15,2	<0,4	5,7	2,9	1,3	<0,4	0,7
2015								
Anzahl	50	50	50	50	50	50	50	50
Anzahl>BG	50	50	0	44	30	7	0	1
Mittelwert	2,7	2,8		0,4	0,5	0,3		
Median	2,1	2,0		0,3	0,5	0,2		<0,2
95. Perzentil	8,9	8,5		0,8	0,9	1,5		<0,2
Maximum	11,6	9,0	<0,4	1,0	2,6	2,6	<0,4	0,5

**Abb. 3:** Einzelmessergebnisse und statistische Parameter für PFOA in Blutproben aus Passau

Tab. 3: Perfluorierte Substanzen im Blutproben aus München in µg/l

	PFOS	PFOA	PFBS	PFHxS	PFNA	PFDA	PFDoDA	ADONA
2014								
Anzahl	42	42	42	42	42	42	42	42
Anzahl>BG	42	42	4	24	26	1	0	0
Mittelwert	1,8	1,3		0,2	0,4	0,2		
Median	1,5	1,1		0,2	0,4	0,2		
95. Perzentil	3,7	3,1		0,5	0,8	0,2		
Maximum	3,7	3,8	0,1	0,6	0,8	0,5	<0,4	<0,2
2016								
Anzahl	158	158	158	158	158	158	158	158
Anzahl>BG	158	158	0	155	89	3	0	0
Mittelwert	2,6	1,2		0,7	0,4			
Median	2,1	1,1		0,5	0,4			
95. Perzentil	6,4	2,4		1,5	0,8			
Maximum	17,9	3,7	<0,4	11,6	1,5	1,0	<0,4	<0,2

In der folgenden Abbildung 4 sind die 95. Perzentilwerte der internen Belastung in den einzelnen Untersuchungsorten und Zeiten zusammengestellt. Außerdem können die Ergebnisse mit einer älteren Untersuchung aus dem Raum München und Umgebung verglichen werden, in der damals 95. Perzentile für PFOA von 10,0 µg/l bzw. für PFOS von 23,9 µg/l gefunden wurden.

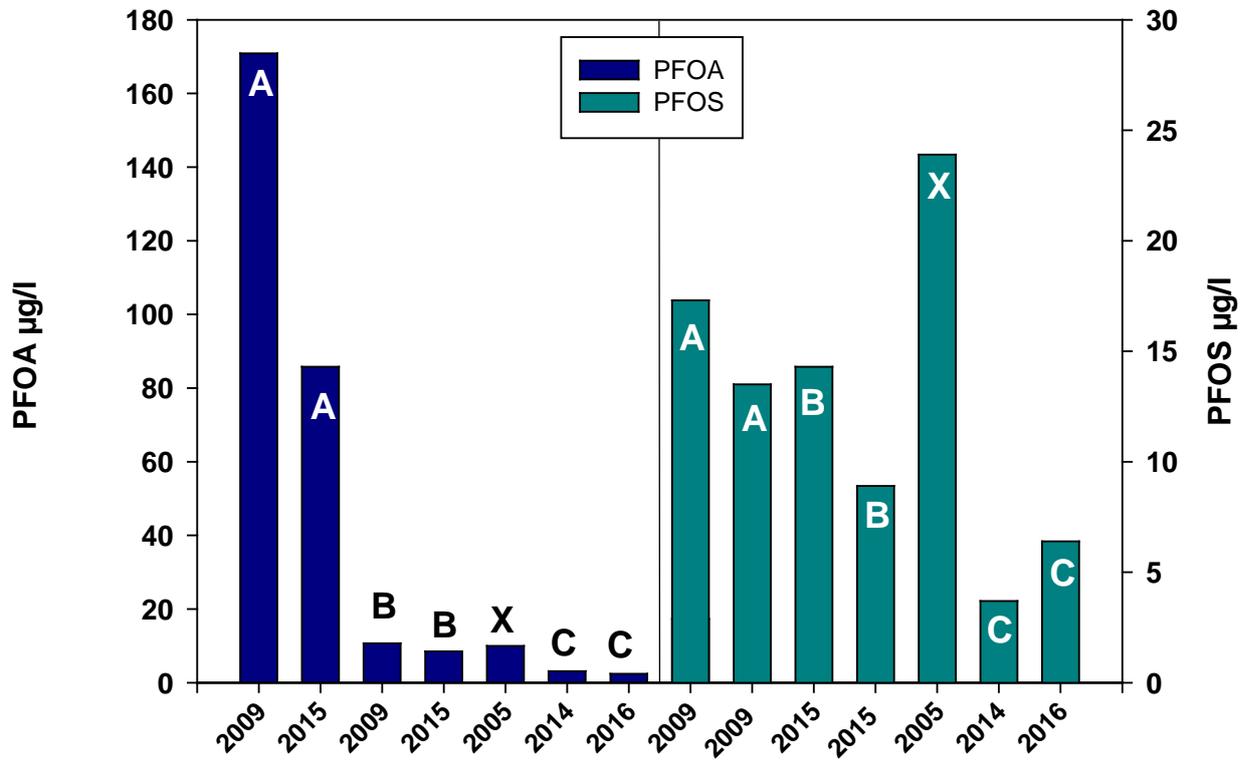


Abb. 4: 95. Perzentile der internen Belastung mit PFOA und PFOS in unterschiedlichen Jahren. A: Emmerting; B: Passau; C: München; X: Vergleichsdaten München 2005

4 Gesundheitliche Bewertung

ADONA

Die Belastungssituation der Bevölkerung in Passau und Emmerting ist niedrig und liegt im Bereich der Bestimmungsgrenze des analytischen Verfahrens und oft darunter. Bisher ist kein TDI-Wert festgelegt. Aufgrund der bisher vorliegenden Kenntnisse zu ADONA muss von einem deutlich günstigeren toxikologischen Profil als PFOA und PFOS ausgegangen werden. Negative gesundheitliche Wirkungen, auch langfristige, sind somit nach derzeitigem Kenntnisstand nicht zu erwarten.

PFOA/ PFOS

Deutlich kritischer muss die aktuelle interne Belastung der Bevölkerung mit PFOA gesehen werden.

Bewertung mit Bezug zum TDI-Wert:

Unter Zugrundelegung eines einfachen toxikokinetischen Modells lässt sich aus dem Median bzw. 95. Perzentil der internen Belastung in Emmerting im Jahr 2015 eine täglich Zufuhr von 2,8 ng/kg KG bzw. 12,0 ng/kg KG abschätzen. Der TDI-Wert der europäischen Lebensmittelbehörde (EFSA) von 1500 ng PFOA/kg KG wird nach dieser Rechnung nur zu einem geringen Anteil ausgeschöpft. Für PFOS trifft dies auf Basis ähnlicher Schätzungen auch zu (TDI in diesem Fall 150 ng/kg KG). Allerdings muss angemerkt werden, dass die vorgenannten TDI-Werte im Jahre 2008 abgeleitet wurden. Zu diesem Zeitpunkt lagen viele Ergebnisse epidemiologischer Studien, z. B. die des sogenannten C8-Panels aus den USA noch nicht vor. Vor diesem Hintergrund hat die Europäische Kommission und das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) die EFSA um Überprüfung der TDI-Werte gebeten.

Die amerikanische Umweltschutzbehörde hat in einer neueren Bewertung auf der Basis tierexperimenteller Studien eine deutlich niedrigere - mit dem TDI-Wert vergleichbare - Reference Dose (RfD) von 20 ng/kg Körpergewicht (KG) für PFOA und PFOS abgeschätzt (US-EPA 2016 a, b).

Bewertung mit Bezug zum HBM-I-Wert:

Im Rahmen einer Neubewertung von PFOS und PFOA durch die Kommission Humanbiomonitoring wurde für PFOS und PFOA ein aktueller HBM-I-Wert abgeleitet. Die Neubewertungen sind insbesondere deshalb notwendig, da epidemiologische Studien reproduzierbare Effekte auf die Schilddrüse, das Immunsystem und die Reproduktion in sehr niedrigen Dosisbereichen ergeben haben. Auf der Grundlage einer umfassenden Literaturrecherche, der

Sichtung vorliegender Originalarbeiten und nach Auswahl als kritisch eingestufte gesundheitlicher Endpunkte, für die belastbare, auf unterschiedlichen Kollektiven beruhende Studien mit guter Qualität vorliegen, hat die vorgenannte Kommission mit Datum vom 06.07.2016 HBM-I-Werte für PFOA von 2 µg/l Blutplasma und für PFOS von 5 µg/l abgeleitet (HBM-K 2016). Dabei kennzeichnet der HBM-I-Wert die Konzentration eines Stoffes in einem Körpermedium, bei deren Unterschreitung nach dem aktuellen Stand der Bewertung nicht mit einer gesundheitlichen Beeinträchtigung zu rechnen ist. Eine ausführliche fachliche Begründung wird demnächst von der Kommission veröffentlicht. Ein HBM-II-Wert wurde nicht abgeleitet.

Mit Hilfe eines einfachen toxikokinetischen Modells kann gefolgert werden, dass die interne Belastung im Bereich des oben genannten HBM-I-Wertes mit einer täglichen Zufuhr von ca. 0,3 ng/kg KG PFOA bzw. 0,4 ng/kg KG PFOS korrespondieren würde.

Der wesentliche Belastungspfad für die Region Emmerting, aber auch Passau, stellt das Trinkwasser dar. Aktuell wurde im Trinkwassernetz der Gemeinde Emmerting ein Wert von 0,25 µg/l PFOA gemessen. Dies würde unter realistischer Annahme eines Trinkwasserkonsums von einem Liter und einem Körpergewicht von 70 kg zu einer Zufuhr von 3,6 ng PFOA/kg KG oder einer internen Belastung von 27 µg/l Blut führen. Diese Belastung stimmt mit den von uns aktuell gemessenen Konzentrationen in Emmerting gut überein (Median: 20,2 µg PFOA/l).

5 Schlussfolgerungen

Der HBM-I-Wert kennzeichnet die Konzentration eines Stoffes in einem Körpermedium, bei deren Unterschreitung nicht mit einer gesundheitlichen Beeinträchtigung zu rechnen ist. Darüber sind gesundheitliche Beeinträchtigungen nicht mit ausreichender Sicherheit auszuschließen. Allerdings ist erst bei einer anhaltenden Überschreitung des HBM-II-Wertes, der von der HBM-Kommission nicht festgelegt wurde, eine für die Betroffenen als relevant anzusehende gesundheitliche Beeinträchtigung gegeben.

Nach Anhörung der Trinkwasser-Kommission am 20.09.2016 hat das Umweltbundesamt für PFOA und PFOS einen Trinkwasserleitwert von jeweils 0,1 µg/l empfohlen (UBA 2016). Dies lässt sich für den Erwachsenen (70 kg Körpergewicht, 1 Liter Trinkwasserkonsum) grob zu einer internen Belastung von ca. 10 µg PFOA/l umrechnen.

Auf Basis des HBM-I-Wertes halten wir deshalb eine dauerhafte Absenkung der Trinkwassergehalte unter 0,1 µg/l für erforderlich. Nur so lässt sich mittelfristig eine interne Belastung in der Bevölkerung erreichen, die sicherstellt, dass der HBM-I-Wert nicht mehr überschritten wird.

Unterstützt wird ein genereller Trinkwasserleitwert unter 0,1 µg/l auch durch neuere Stellungnahmen der amerikanischen Umweltschutzbehörde vom Mai 2016, in denen für Trinkwasser ein sogenannter Health Advisory Wert von 0,07 µg/l für die Summe von PFOS und PFOA festgelegt wurde (US-EPA 2016 a, b).

In Emmerting überschreiten alle bis auf eine Blutprobe den HBM-I-Wert für PFOA. Diese unbefriedigende Situation sollte unverzüglich durch Maßnahmen der Trinkwasseraufbereitung verbessert werden.

Auch in Passau überschreiten immer noch 50 % der Blutproben den HBM-I-Wert. Allerdings sind hier sowohl die interne Belastung als auch die Konzentrationen im Trinkwasser in den letzten Jahren rückläufig. Dennoch sollten auch in diesem Versorgungsgebiet weitere Maßnahmen geprüft werden. Dies wird unter dem Aspekt einer gesundheitlichen Vorsorge für sinnvoll erachtet.

In München wurden in 11 % der aktuellen Proben Überschreitungen des HBM-I-Wertes für PFOA beobachtet. Da diese Belastung nicht auf eine Punktquelle zurückgeführt werden kann, sind entsprechende Maßnahmen schwer zu definieren.

Angesichts der vorgenannten epidemiologischen Studien ist damit zu rechnen, dass auch die EFSA den TDI für PFOA und PFOS absenken wird. Somit sollten wirksame Maßnahmen er-

griffen werden, um insbesondere bekannte Expositionen, die zu einer zusätzlichen Belastung mit PFOA und PFOS führen, deutlich zu reduzieren.

6 Literatur

Fromme H, Midasch O, Twardella D, Angerer J, Boehmer S, Liebl B (2007) Occurrence of perfluorinated substances in an adult German population in southern Bavaria. *Int Arch Occup Environ Health* 80: 313-319.

HBM-K (Kommission Human-Biomonitoring) (2016) HBM-I-Werte für Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) in Blutplasma. Stellungnahme der Kommission Human-Biomonitoring des Umweltbundesamtes. Online:
http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/355/dokumente/hbm-i-werte_fuer_pfoa_und_pfos.pdf

UBA (Umweltbundesamt) (2016) Fortschreibung der vorläufige Bewertung von Per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) im Trinkwasser. Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission am 20.09.2016 Online:
http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/bewertung_der_konzentrationen_von_pfc_im_trinkwasser_-_endfassung.pdf

US-EPA (2016a) Drinking water health advisory for perfluorooctanoic acid (PFOA). EPA Document number: 822-R-16-005. Washington, DC. Online:
https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-05/documents/pfoa_health_advisory_final_508.pdf

US-EPA (2016b) Drinking water health advisory for perfluorooctane sulfonate (PFOS). EPA Document number: 822-R-16-004. Washington, DC. Online:
https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-05/documents/pfos_health_advisory_final_508.pdf