

Perfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) in Flussfischen

Inhalt

1. Grundsätzliche (chemische und gesundheitsrelevante) Informationen zu PFAS	2
2. Erläuterungen zum geänderten TWI-Wert.....	3
3. Anlass des Flussfisch-Monitorings in Niedersachsen.....	4
4. Darstellung der Situation in niedersächsischen Abschnitten der Ochtum	4
5. Zusammenstellung der für Niedersachsen bisher vorliegenden PFAS- Untersuchungsergebnisse.....	7
6. Ursache der Kontamination.....	8
7. Verzehrwarnung für „Fische aus der Ochtum“	9

1. Grundsätzliche (chemische und gesundheitsrelevante) Informationen zu PFAS

Was sind PFAS-Substanzen?

Unter dem Begriff der perfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) werden gemeinhin oberflächenaktive, organische Substanzen zusammengefasst, deren Kohlenstoffkette komplett fluoriert ist. Eine weitere Einteilung erfolgt in der Regel in perfluorierte Alkylcarbonsäuren und perfluorierte Alkylsulfonsäuren.

Aufgrund ihrer Eigenschaften werden PFAS in zahlreichen industriellen Produkten und Prozessen genutzt. Sie werden u. a. zur Oberflächenbeschichtung von Papier, zur Imprägnierung von Kleidung, Polstermöbeln und Teppichen und in Feuerlöschschäumen eingesetzt. Nach Beschichtung und Imprägnierung verfügen diese Materialien über öl- und wasserabweisende Eigenschaften. In Löschschäumen erleichtern PFAS die Verteilung über brennende Oberflächen. Eine Freisetzung in die Umwelt erfolgt durch den Gebrauch dieser Produkte. Bei der Herstellung von Polytetrafluorethylen (PTFE) werden PFAS zudem als Prozesshilfsstoffe verwendet. Eine Freisetzung des Stoffes kann z. B. während des Produktionsprozesses, aber auch aus Verunreinigungen und Abbauprozessen im Endprodukt erfolgen. Es wird jedoch auch durch Abbau der Vorläufersubstanzen in der Umwelt freigesetzt.

Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) bilden die Leitsubstanzen der PFAS-Verbindungsgruppe und sind innerhalb dieser Klasse bisher die Grundlage wissenschaftlicher Diskussionen. Die meisten industriell verwendeten PFAS leiten sich von PFOA und PFOS ab. Je nach Herstellungsverfahren entstehen jedoch auch verzweigte Derivate von PFOA und PFOS als Nebenprodukt, die ebenso in die Umwelt gelangen können.

Aufgrund ihres weitreichenden Einsatzes und ihrer enormen chemischen Stabilität sind PFOA und PFOS überall verbreitet und wurden bereits in Böden, Gewässern, Fleisch und Organen von Tieren und im Menschen nachgewiesen. Als Expositionsquellen werden vordergründig kontaminierte Lebensmittel und kontaminiertes Trinkwasser, Staub und der direkte Kontakt mit PFAS-modifizierten Bedarfsgegenständen diskutiert.

Um zunehmende Umweltbelastungen zu vermeiden, wurde der Einsatz von PFOS stark eingeschränkt (Stockholm Konvention). Seit Juli 2011 ist der Einsatz von PFOS-haltigen Schaummitteln (Löschschäume) verboten.

<https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/chemikalien-management/stockholm-konvention>

Was bewirken PFAS-Substanzen bei Mensch und Tier?

Einige PFAS werden rasch resorbiert und vor allem in Plasma und Leber verteilt. Es wird davon ausgegangen, dass PFOA und PFOS nach Aufnahme in den Körper an das Protein Serumalbumin binden. Im menschlichen Körper geht man bei PFOS von einer Halbwertszeit von ca. 5 Jahren und bei PFOA von ca. 2 bis 4 Jahren aus. Bei chronischer Belastung deuten Studien darauf hin, dass negative Effekte in Leber und Schilddrüse auftreten. Ebenso gelten die Substanzen als immun- und fortpflanzungsschädigend. Aus wissenschaftlichen Studien ergeben sich zudem starke Beweise, dass

PFOS und PFOA zu einer Erhöhung des Cholesteringehalts im Blutserum führen. In einer Neubewertung durch die EFSA wurde dieses als kritischster Effekt ausgemacht.

2. Erläuterungen zum geänderten TWI-Wert¹

Was bedeuten die alten EFSA-Richtwerte für PFAS-Substanzen?

Basierend auf Ergebnissen aus tierexperimentellen Arbeiten bestimmte die EFSA in 2008 einen NOAEL² von 30 µg (Mikrogramm) pro kg Körpergewicht für PFOS. Unter Berücksichtigung eines Unsicherheitsfaktors von 200 wurde ein vorläufiger Wert einer tolerierbaren täglichen Aufnahme (TDI, Tolerable Daily Intake) von 0,15 µg PFOS pro kg Körpergewicht ermittelt. Bezogen auf eine Person mit 60 kg Körpergewicht entspricht dieses somit einer zu tolerierenden Aufnahme von 9 µg PFOS pro Tag. Dieser Wert wäre beispielsweise bei dem täglichen Verzehr von 300 g Fischfilet, welches mit 30 µg PFOS kontaminiert ist, bereits voll ausgeschöpft. Dabei bleiben andere potentielle Aufnahmequellen für PFOS unberücksichtigt. Dieser Wert wurde als „EFSA-Richtwert“ bei der Bewertung der Belastung von z.B. Fischmuskel herangezogen.

Für PFOA wurde in einer vergleichbaren Studie ein TDI-Wert von 1,5 µg PFOA pro kg/Körpergewicht ermittelt. Bezogen auf eine Person mit 60 kg Körpergewicht entspricht somit dieses einer duldbaren Aufnahme von 90 µg PFOA absolut pro Tag.

Was bedeutet die Absenkung des TWI durch die EFSA?

Nach neuesten Erkenntnissen der EFSA wurden im Jahr 2018 erhebliche Absenkungen der toxikologischen Referenzwerte für PFOS und PFOA beschlossen. Unter der Berücksichtigung der langen Halbwertzeiten beider Substanzen wurden durch die EFSA TWI- (Tolerable Weekly Intake) Werte von 13 ng/kg Körpergewicht für PFOS und 6 ng/kg Körpergewicht für PFOA etabliert. Für die tägliche tolerierbare Aufnahme (TDI, Tolerable Daily Intake) sind für PFOS als Referenzpunkt 1,8 ng/kg Körpergewicht und für PFOA 0,8 ng/kg Körpergewicht durch die EFSA genannt.

Für **PFOA** wurde in der Neubewertung ebenso ein TWI-Wert eingeführt, der sich nun bei 6 ng/kg Körpergewicht befindet. Als tägliche Referenzdosis sind für PFOA 0,8 ng/kg Körpergewicht abgeleitet worden (vgl. EFSA Opinion 2018: <https://www.efsa.europa.eu/de/press/news/181213>, BfR-Stellungnahme: <https://www.bfr.bund.de/cm/343/perfluorierte-verbindungen-pfos-und-pfoa-sind-in-lebensmitteln-unerwunscht.pdf>).

¹ TWI = Tolerable Weekly Intake (duldbare wöchentliche Aufnahmenge) = Menge eines Stoffes, die über die gesamte Lebenszeit wöchentlich aufgenommen werden kann, ohne spürbare Auswirkungen auf die Gesundheit von Verbraucher/-innen zu haben.

² NOAEL = No Observed Adverse Effect Level = höchste Dosis eines Stoffes, bei der keine schädigenden Effekte beobachtet werden

3. Anlass des Flussfisch-Monitorings in Niedersachsen

Warum wird ein niedersächsisches Flussfisch-Monitoring in der Ochtum zu PFAS-Substanzen in Fischen durchgeführt?

Auf dem Bremer Flughafen wurden bis 2003 PFOS-haltige Löschsäume im Rahmen von Löschübungen eingesetzt. Die Verwendung dieser Schäume ist allerdings inzwischen verboten.

Aufgrund gesetzlicher Vorgaben werden regelmäßig Untersuchungen von Oberflächengewässern durchgeführt. In diesen Untersuchungen wurde ein erhöhter Gehalt an PFOS im Wasser der Ochtum/Grollander Ochtum festgestellt. Daraufhin wurden auch Fische auf PFOS untersucht.

Es wurden erhöhte Werte an PFAS in Fischen bestimmt. Aufgrund der durch die EFSA im Dezember 2018 erfolgten Absenkung der toxikologischen Referenzwerte für PFAS veröffentlichte die Senatorische Dienststelle für Wissenschaft, Gesundheit und Verbraucherschutz (SWGv), eine Verzehrempfehlung für Fische aus der Ochtum/Grollander Ochtum.

Aufgrund des Flussverlaufs der Ochtum musste damit gerechnet werden, dass in den niedersächsischen Flussabschnitten unter Umständen dortige Fische auch mit PFAS belastet sind. Daten zu PFAS-Gehalten in Speisefischen aus diesem Flussabschnitt lagen bisher nicht vor. Das Flussfisch-Monitoring der Ochtum dient dem Ziel, einen umfassenden Überblick über die Belastung mit PFAS in Fischen in den niedersächsischen Teilen der Ochtum zu erhalten. Anhand der gewonnenen Daten wurden Verzehrempfehlungen zu Fischen aus den niedersächsischen Abschnitten der Ochtum ausgegeben.

Mit der Neubewertung der EFSA in 2018 von PFOS und PFOA und wurde die Analytik hinsichtlich der neuen Erfordernisse wesentlich überarbeitet und optimiert. Das neue Verfahren ermöglicht die simultane Untersuchung von Fischproben auf derzeit dreizehn PFAS-Substanzen im unteren ng/kg-Bereich.

4. Darstellung der Situation in niedersächsischen Abschnitten der Ochtum

Die Ochtum, ein etwa 13 km langer linksseitiger Zufluss zur Tideweser, entsteht durch den Zusammenfluss von Hache und Süstedter Bach direkt unterhalb des Kirchweyher Sees. Innerhalb der Freien Hansestadt Bremen wurde der Flusslauf dahingehend umgestaltet, dass die Ochtum nordwestlich des Flughafengeländes in einen neuen Hauptlauf (Neue Ochtum), welcher die Hauptwassermenge westlich am Stadtteil Grolland vorbeiführt, sowie die sogenannte Grollander Ochtum (umfließt den Stadtteil Grolland östlich) geteilt. Bei Mittelshuchting vereinigen sich beide Abflussarme wieder. Vor ihrer Einmündung in die Weser östlich von Altenesch nimmt die Ochtum noch die beide wichtigsten Zuflüsse Klosterbach und Delme auf. Die Ochtum durchquert somit sowohl Niedersachsen als auch Bremen und bildet streckenweise die Grenze zwischen beiden Bundesländern. Die niedersächsischen Flussabschnitte wurden für die Beprobungen unterteilt, so dass 5 Probenahmestellen festgelegt wurden.

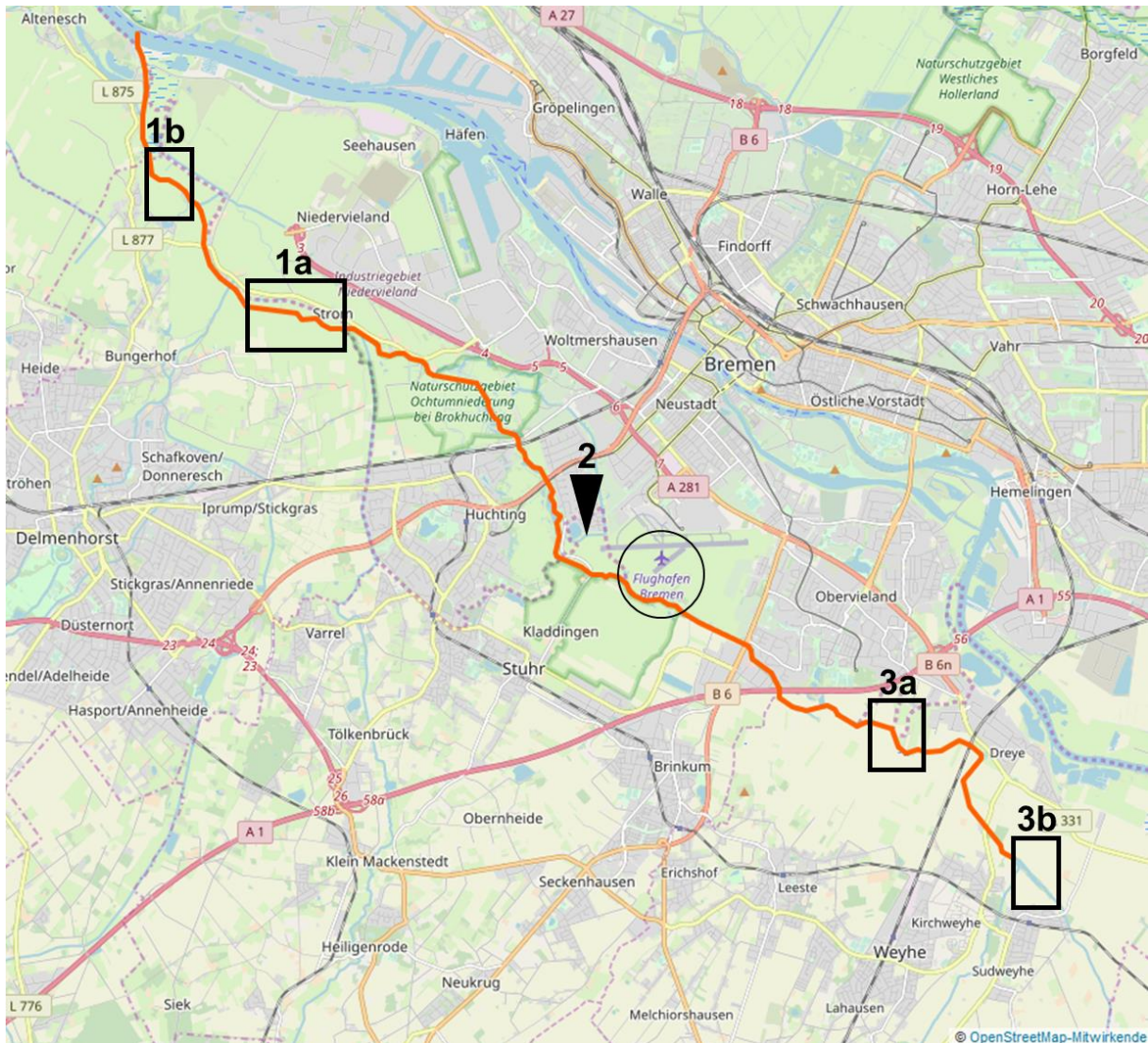


Abb. 1: Darstellung der Probenahmestellen im niedersächsischen Verlauf der Ochtum

Es wurden an den folgenden Stellen Proben entnommen:

1a) Es wurde ein Flussabschnitt der Ochtum zwischen Wehr/Stau nordöstlich Hasbergen und Landesgrenze zu Bremen mit einer Streckenlänge von ca. 2.000 m beprobt. Der Streckenabschnitt befindet sich unterhalb der Einleitung des Flughafens Bremen. Hier ist anzunehmen, dass Fische eine eventuelle Belastung abbilden und dass die Zuwanderung von Weserfischen durch die Wehranlage erheblich eingeschränkt wird.

1b) Es wurde ein Flussabschnitt der Ochtum zwischen der Landesstraße L877 (östl. Deichhausen, etwa 1.300 m stromab vom Wehr/Stau nordöstlich Hasbergen bis zum Sperrwerk beprobt. Die Streckenlänge beträgt ca. 3.600 m. Diese Strecke liegt unterhalb Einleitung, so dass Fische eine eventuelle Belastung abbilden sollten. Es ist jedoch davon auszugehen, dass eine regelmäßige Zuwanderung von Weserfischen durch das im Regelfall geöffnete Sperrwerk in die Gewässerstrecke erfolgt.

2) Die Probestelle 2 ist die Grollander Ochtum, am Ausleitungskanal südlich des Grollander Sees. Die Streckenlänge beträgt ca. 600 m (niedersächsischer Abschnitt). Diese Gewässerstrecke ist

möglicherweise ebenfalls eine durch PFOS-Einträge beeinträchtigte Gewässerstrecke, da sie unmittelbar an Flughafengelände angrenzt.

3a) Die Probestelle 3a ist ein Flussabschnitt der Ochtum westlich von Dreye, zwischen der Straßenquerung „Vorwiese“ und der Landesstraße L334 gelegen mit einer Streckenlänge von ca. 3.800 m. Aufgrund der erheblichen Entfernung von mehr als 10 km zur mutmaßlichen Einleitung im Umfeld des Flughafens ist mit gewisser Wahrscheinlichkeit davon auszugehen, dass hier gefangene Fische keine Belastung bzw. nur eine allgemeine Grundbelastung zeigen sollten (Vergleichsprobestelle).

3b) Die Probestelle 3b ist der Kirchweyher See (Süstedter Bach) mit einer Länge von etwa 800m stromauf bis zur Straßenquerung L334. Aufgrund der erheblichen Entfernung von mehr als 10 km zur mutmaßlichen Einleitung im Umfeld des Flughafens ist mit gewisser Wahrscheinlichkeit davon auszugehen, dass hier gefangene Fische keine Belastung bzw. nur eine allgemeine Grundbelastung zeigen sollten (Vergleichsprobestelle).

Es wurden insgesamt 146 Fische der Fischarten Aal, Rotauge, Flussbarsch und Brasse mittels Elektrofischerei gefangen und zum Untersuchungsinstitut des LAVES für Fische und Fischereierzeugnisse in Cuxhaven verbracht. Die Auswahl der Fischarten ergab sich aus den aktuellsten Befischungsergebnissen des Fisch-Monitorings nach der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL).

Die Untersuchungen der Fische umfassten die Substanzen Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) als die Leitsubstanzen der PFAS-Verbindungsklasse sowie neun weitere PFAS-Substanzen. Gleichwohl die Auswertungen zu den einzelnen PFAS-Substanzen noch offen sind und die statistische Absicherung der PFOS-Daten noch aussteht, können bereits aus den Ergebnissen zu PFOS erste Beobachtungen und Tendenzen wie folgt abgeleitet werden:

- Die Substanz PFOS ist bei allen Fischarten und an allen beprobten Flussabschnitten nachweisbar.
- Im Mittel beträgt die PFOS-Konzentration 11,22 µg/kg Fischmuskel, wobei starke Unterschiede im Gehalt je Fischart und je Probenahmestelle festzustellen waren. Der absolute Maximalwert war in einem Flussbarsch an Probenahmestelle 3a mit einem PFOS-Gehalt von 2075,76 µg/kg zu finden. Im gesamten Untersuchungsprogramm enthielten insgesamt zehn der 146 untersuchten Fische über 100 µg/kg PFOS, davon alleine 9 Fische an der Probenahmestelle 2.
- Insbesondere waren Fische, die der Probenahmestelle 2 entnommen wurden, mit einem mittleren PFOS-Gehalt von 57,18 µg/kg Fischmuskel besonders auffällig.
- **Es ist an den Vergleichsprobentnahmestellen 3a und 3b eine geringere Belastung aller Fischarten festzustellen als an der Probenahmestelle 2 und an den flussabwärts gelegenen Stellen 1a und 1b.**

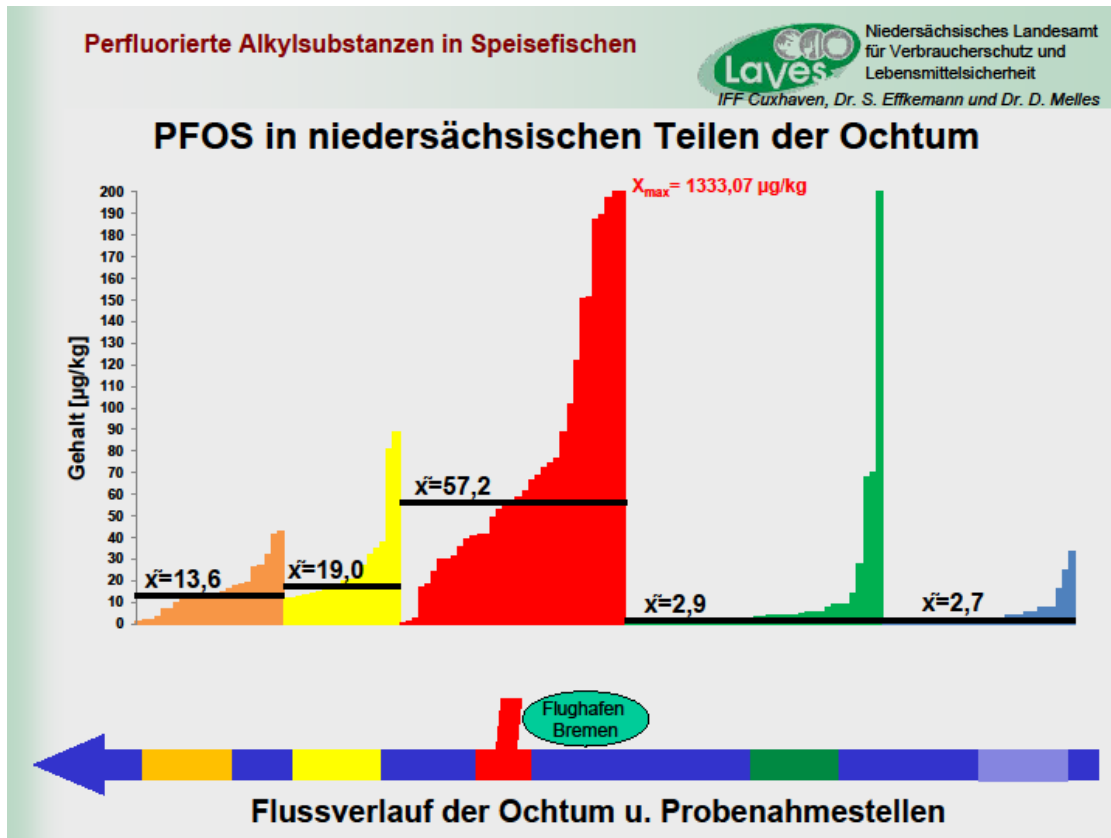


Abb. 2: Darstellung der Ergebnisse des Flussfisch-Monitorings der niedersächsischen Abschnitte der Ochtum (146 Fische)
 \bar{x} = Median, mittlerer Wert der Daten

5. Zusammenstellung der für Niedersachsen bisher vorliegenden PFAS-Untersuchungsergebnisse

Aufgrund von Studienergebnissen in NRW zu PFAS in Gewässern wurden in Niedersachsen erstmalig im Jahr 2006 Flussfische aus der Elbe und Weser (vorwiegend Brassen) auf PFAS untersucht. Durch die Untersuchungen wurden in 45 von 62 untersuchten Flussfischproben ebenfalls PFOS nachgewiesen. In 8 Proben wurden dabei PFOS-Gehalte oberhalb des damaligen „EFSA-Richtwertes“ von $30 \mu\text{g}/\text{kg}$ festgestellt. Der Median für PFOS aller in 2006 untersuchten Flussfischproben lag unter dem damaligen EFSA-Richtwert. Im Gegensatz zu PFOS war PFOA durchweg nicht nachweisbar. Der Maximalgehalt von PFOS betrug im Jahr 2006 $127 \mu\text{g}/\text{kg}$ Fischmuskel. Diese Probe stammte aus der Elbe im Bereich Winsen. Im Jahr 2008 wurden erneut 52 Proben Flussfische (Brassen und Aale) aus der Ems, Weser und Elbe auf Rückstände von PFAS untersucht (Schütze et al., 2010).

Parallel zu Flussfischen wurden seit 2006 auch Forellen, Karpfen und sonstige Fische des nationalen Rückstandskontrollplans (NRKP) aus niedersächsischen Aquakulturen und weitere Meeresfische auf diese Substanzen untersucht. Dabei wurden für PFOS und PFOA meist keine Gehalte oberhalb der Nachweisgrenze des damaligen Untersuchungsverfahrens von $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ festgestellt.

In 2009 bildete die Analytik von PFAS erneut einen Schwerpunkt in Untersuchungen an Muscheln, Fische aus der Aquakultur und Meeresfische. Darüber hinaus wurden in 2009 Fische aus

niedersächsischen Flüssen (überwiegend Brassen) auf PFAS untersucht. Erneut war PFOS in den Flussfischen häufig nachweisbar. Im Vergleich zu Aquakulturfischen und Meeresfischen wiesen Flussfische wieder eine nicht unerhebliche Belastung mit PFOS auf. Obwohl die PFOS-Gehalte einzelner Individuen deutlich den ursprünglichen „EFSA-Richtwert“ überschritten, lagen die Mediane für alle Probenahmepunkte unterhalb von 30 µg/kg.

Deutlich höhere Gehalte von PFOS in Flussfischen wurden in Niedersachsen gemessen, nachdem am 29.03.2011 in einer Erdölraffinerie in Lingen ein Tankschiff mit 900.000 Litern Superbenzin brannte. Beim Löschen wurden in einem großen Umfang PFOS-haltige AFFF-Löschschäume eingesetzt, die zu einer Kontamination der Ems und darin lebender Fische führte. PFOS-haltige Löschschäume durften seinerzeit noch bis zum 27.06.2011 verwendet werden. Anlassbezogen wurden damals 79 Fischproben aus der Ems bei Lingen entnommen und im IFF Cuxhaven auf Rückstände von PFOS und PFOA untersucht. In diesen Untersuchungen wurden PFOS-Konzentrationen von bis zu 515 µg/kg Fischmuskel festgestellt. Die Mehrheit der Proben überschritt den „EFSA-Richtwert“ von 30 µg/kg PFOS deutlich. Aus diesem Grund wurde damals eine Verzehrwarnung durch den Landkreis Emsland ausgesprochen.

In den Folgejahren wurden immer wieder Fischproben auf Rückstände von PFAS untersucht. Auch in 2017 wurden am IFF Cuxhaven insgesamt 78 Proben Meeresfische und Aquakulturfische (darunter 53 Proben aus dem Lebensmittelmonitoring) aus Niedersachsen auf PFAS untersucht. Erneut wurden dabei in keiner Probe Rückstände von PFOS und PFOA oberhalb von 1 µg/kg festgestellt.

Zwischen Mai und Dezember 2018 wurden zunächst 181 Planproben auf Rückstände von PFAS untersucht. Die Proben aus diesem Kontingent stammten sowohl aus dem Fang als auch aus Süß- und Salzwasseraquakulturen. Flussfische wurden im Rahmen dieses Projektes zunächst nicht untersucht. Von den 181 untersuchten Proben wiesen vor dem Hintergrund der neu festgesetzten TWI- bzw. TDI-Werte lediglich 4 Proben problematische Konzentrationen für PFOS (> 0,36 µg/kg) und PFOA (> 0,16 µg/kg) auf.

Aufgrund langjähriger Erkenntnisse ist bekannt, dass Flussfische grundsätzlich problematisch im Hinblick auf die Kontamination mit organischen Kontaminanten sein können. So wurden auch PFAS-Verbindungen in der Vergangenheit bereits mehrfach in bedenklich hohen Konzentrationen in Flussfischen nachgewiesen. Im Rahmen des niedersächsischen Flussfisch-Monitorings 2018-2019 werden daher im laufenden Kalenderjahr weitere Flussfischproben u.a. auch auf PFAS-Substanzen untersucht.

6. Ursache der Kontamination

Weitere Details zur Ursache der Kontamination sind der Internetseite des Senats für Wissenschaft, Gesundheit und Verbraucherschutz Bremens zu entnehmen (siehe <https://www.gesundheit.bremen.de/>).

7. Verzehrwarnung für „Fische aus der Ochtum“

Aufgrund der aktuellen Untersuchungsergebnisse rät das Niedersächsische Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz auf den Verzehr von Fischen aus der Ochtum zu verzichten:

https://www.ml.niedersachsen.de/startseite/themen/verbraucherschutz_amp_lebensmittelsicherheit/gesundheitsbezogener_verbraucherschutz/verzehrempfehlung-fur-fisch-aus-der-ochtum-178949.html