



Retrospektives Monitoring von Perfluorierten Verbindungen (PFCs) in archivierten Silbermöweneiern

Heinz Ruedel¹, Josef Müller¹, Heinrich Jürling¹, Martin Paulus² und Christa Schröter-Kermani³

¹Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de),

²Universität Trier, FB VI - Biogeographie (paulus@uni-trier.de),

³Umweltbundesamt (christa.schroeter-kermani@uba.de)

Kurzfassung

Zur Überprüfung möglicher Konzentrationstrends von PFCs in der marinen Umwelt wurde ein retrospektives Monitoring mit Silbermöweneiern durchgeführt. Untersucht wurden Eiprobe der Zeiträume 1988-2008 (Nordsee) und 1991-2008 (Ostsee) aus der Umweltprobenbank des Bundes. Die PFCs mit den höchsten nachgewiesenen Konzentrationen waren Perfluor-octansulfonsäure (PFOS) und Perfluor-octansäure (PFOA). Nordsee-Eier enthielten in den meisten Jahren mehr PFOS als Ostsee-Eier. Während die PFOS-Konzentrationen in den Möweneiern von der Nordsee im Beobachtungszeitraum stark variierten, wurde für PFOS in Ostsee-Eiern, die aus einem Bereich mit nur geringen anthropogenen Einflüssen stammen, ein ansteigender Trend beobachtet. Die PFOA-Gehalte in Eiern von der Ostsee-Insel waren dagegen im Vergleich zu den Möweneiern von den Nordsee-Inseln niedrig.

Motivation der Untersuchung

Perfluorierte Verbindungen (perfluorinated compounds, PFCs) werden beispielsweise in der Textilindustrie zur Imprägnierung, in der Paperindustrie zur Herstellung fett- und wasserabweisender Kartons oder als Netzmittel in der Galvanikindustrie eingesetzt. Obgleich PFCs seit den 1950er-Jahren verwendet werden, ist ihre Umweltrelevanz erst in den letzten Jahren offensichtlich geworden. In der Umwelt nachgewiesene PFC sind teilweise Abbauprodukte von Vorläufersubstanzen, aber sie stammen auch aus direkten Emissionen (DeSilva and Mabury 2006; Paul et al. 2009). Die seit den 1970er-Jahren global stark ansteigende Produktion spiegelt sich auch in zunehmenden PFC-Konzentrationen in Biotaprobe wider (Paul et al. 2009). Für einige PFCs wurde nachgewiesen, dass sie persistent, bioakkumulierend und toxisch sind. PFOS, ihre Salze und Perfluor-octansulfonyl-fluorid wurden im Mai 2009 in den Anhang B der Stockholm-Konvention über langlebige organische Schadstoffe (UNEP 2009) aufgenommen, so dass die Anwendung dieser Stoffe zukünftig beschränkt wird.

Für das weitere Risiko-Management von PFC im Rahmen der Chemikaliengesetzgebung werden Expositionsdaten benötigt. Um mögliche Konzentrationstrends in marinen Organismen in den letzten zwanzig Jahren aufzuzeigen, wurde ein retrospektives Monitoring mit Proben aus der Umweltprobenbank des Bundes (UPB; Umweltbundesamt 2008) durchgeführt. Da anzunehmen ist, dass die PFC-Gehalte in der Nahrungskette ansteigen, wurden hier Eier von

Silbermöwen (*Larus argentatus*) als Probenart gewählt. Silbermöwen zählen zu den Top-Predatoren in den deutschen Küstenregionen. Für die UPB werden Silbermöweneier jährlich auf der Ostsee-Insel Heuwiese sowie den Nordsee-Inseln Trischen und Mellum gesammelt.

Material und Methoden

Die Probenahme der Silbermöweneier erfolgt entsprechend der Verfahrensrichtlinien der Umweltprobenbank (Paulus et al. 2003). Archivierte Jahresmischproben der Beobachtungsperioden 1988-2008 (Nordsee) und 1991-2008 (Ostsee) wurden dem UPB-Archiv entnommen und auf sieben Perfluorcarbonsäuren und fünf Perfluorsulfonsäuren untersucht. Sofern verfügbar, wurden entsprechende isotonenmarkierte PFCs als interne Standards verwendet. Untersucht wurden: Perfluorbutansäure (PFBA), Perfluorhexansäure (PFHxA), Perfluor-octansäure (PFOA), Perfluorononansäure (PFNA), Perfluordecansäure (PFDA), Perfluorundecansäure (PFUnA), Perfluordodecansäure (PFDoA), Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS), Perfluorheptansulfonsäure (PFHpS), Perfluor-octansulfonsäure (PFOS) und Perfluordecansulfonsäure (PFDS). Um die Verfügbarkeit von gebundenen PFCs zu erhöhen, umfasste die Extraktion alkalische und saure Bedingungen. Zur Probenvorbereitung wurden die Silbermöwenei-Proben zunächst mit Ammoniaklösung versetzt und mit Hexan extrahiert (Ultraschallbad und Schütteln). Die durch Zentrifugation abgetrennte wässrige Phase wurde dann mit Salzsäure versetzt und mit tert.-Butylmethylether extrahiert. Der Etherextrakt wurde durch Zentrifugation abgetrennt und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in einem Methanol/Wasser-Gemisch (1:1) gelöst und nach Filtration durch eine 0,45 µm-Membran mittels Flüssig-Chromatographie in Kopplung mit einem Triple-Quad-Massenspektrometer (LC-MS-MS) analysiert. Zur Validierung wurden Aufstockungsexperimente auf acht Konzentrationsniveaus durchgeführt (Wiederfindungen 70 - 120%). Die Blindwerte lagen unter 0,1 ng/g und die Bestimmungsgrenzen bei 0,5 ng/g Frischgewicht.

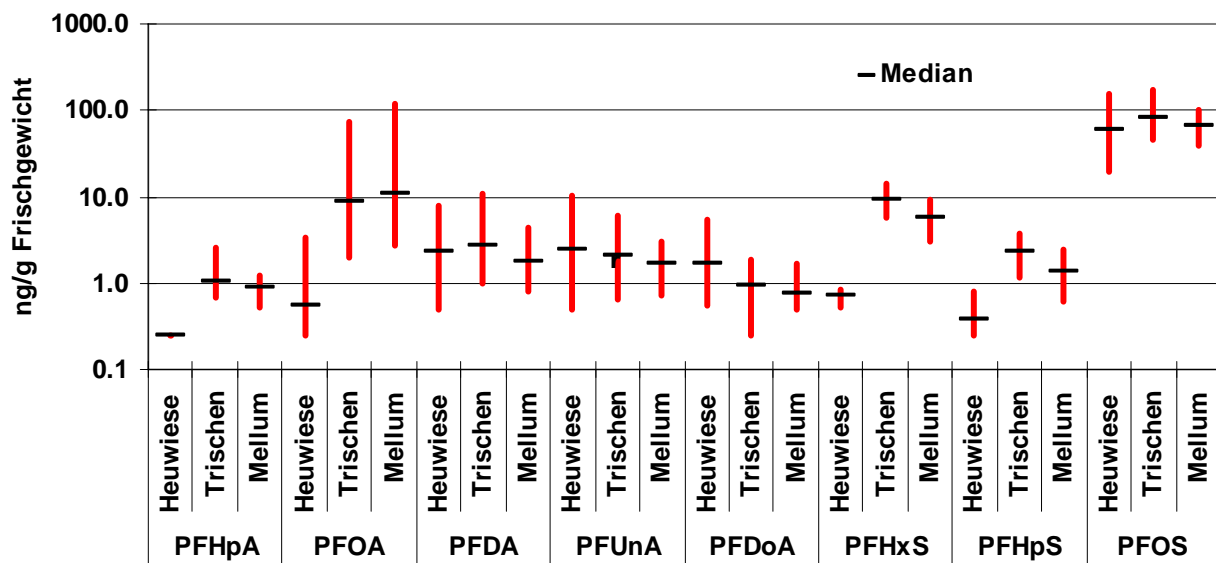


Abb. 1: Konzentrationsbereiche der nachgewiesenen PFCs in Möweneiern der Ostsee (Heuwiese) und Nordsee (Trischen, Mellum). Angaben als ng/g Frischgewicht, logarithmische Darstellung. Quelle: Rüdell et al. 2010.

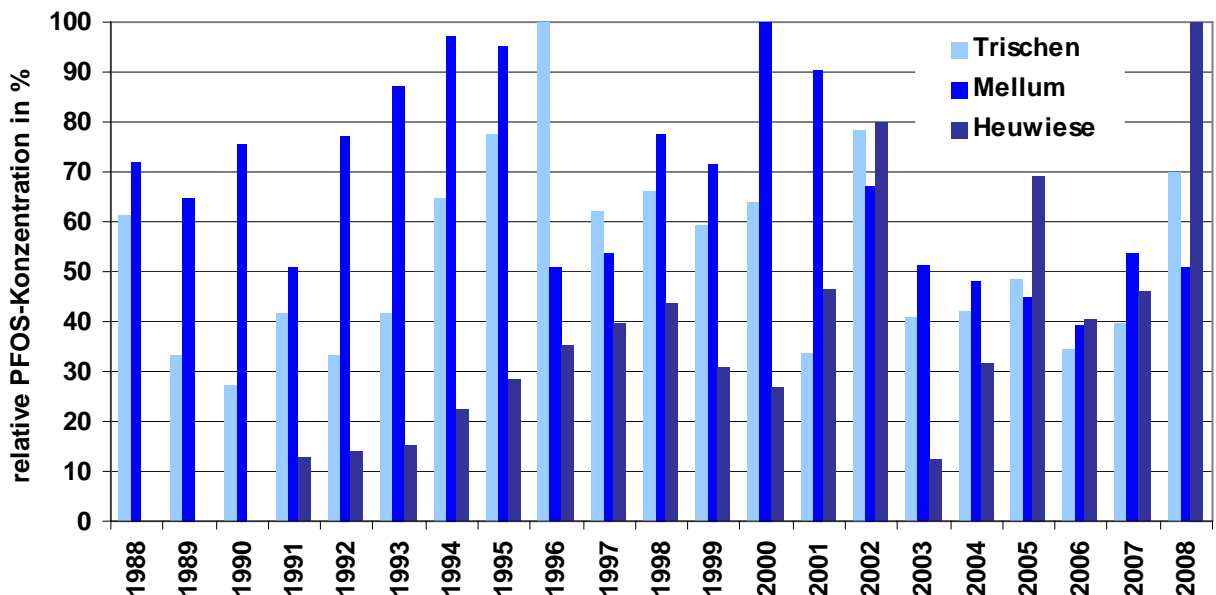


Abb. 2: PFOS-Zeitreihen für Silbermöweneier von der Ostsee (Heuwiese) und Nordsee (Trischen, Mellum). Die Konzentrationswerte wurden normalisiert und sind in % angegeben (Höchstwert je Standort = 100 %). Quelle: Rüdell et al. 2010.

Ergebnisse und Diskussion

Stoffspektrum: Die Konzentrationen der untersuchten PFC im Untersuchungszeitraum waren an den drei Standorten teilweise sehr unterschiedlich (Abb. 1). Von allen untersuchten PFC wiesen PFOS und PFOA die höchsten Gehalte auf. PFHpA, PFDA, PFUnA, PFDoA, PFHxS und PFHpS wurden in deutlich niedrigeren Konzentrationen gefunden, während PFNA-, PFBA-, PFHxA-, PFBS- und PFDS-Konzentrationen in den meisten Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen (Rüdell et al. 2010).

Regionale Unterschiede: Möweneier von den Nordsee-Inseln wiesen höhere PFOA-Konzentrationen (Mediane 9 bzw. 11 ng/g; Abb. 1) auf als Eier von der Ostsee-Insel (< 1 ng/g). In

einzelnen Jahren wurden relativ hohe PFOA-Gehalte in den Nordsee-Eiern gefunden (bis 120 ng/g), während in den meisten anderen Jahren die Gehalte im Bereich von 3 - 20 ng/g lagen (Ostsee-Eier: < 0,5 - 3 ng/g). Auch für PFOS wiesen Nordsee-Eier fast im gesamten Zeitraum höhere Konzentrationen auf, wobei sich jedoch die Unterschiede zwischen den Eiern der Nordsee und der Ostsee in den letzten Jahren vermindert haben.

Zeitlicher Vergleich: Die PFOS-Konzentrationen in den Eiern von der Insel Heuwiese (Ostsee) stiegen signifikant an (Abb. 2; ca. Faktor 8 im Untersuchungszeitraum). In den Eiern von den Nordsee-Inseln wiesen die PFOS-Gehalte dagegen keinen durchgehenden zeitlichen Trend auf. In den

Möweneiern von den beiden Nordsee-Inseln wurden in den Jahren von ca. 1994 bis 2002 die höchsten PFOS-Gehalte nachgewiesen, aber auch in einigen anderen Jahren wurden hohe PFOS-Werte gefunden (Abb. 2).

Vergleich mit anderen Monitoring-Daten: Bislang gibt es nur wenige Monitoring-Studien zu PFCs in Vogeleiern aus europäischen Meeresregionen. Für Eier von Trottellummen (*Uria aalge*) von einem Standort im schwedischen Teil der Ostsee berichten Holmström et al. (2005) ebenfalls von signifikant ansteigenden PFOS-Konzentrationen im Zeitraum von 1968 bis 2003 (30facher Anstieg von 25 ng/g auf 614 ng/g Frischgewicht). Diese Belastungen liegen deutlich oberhalb der für die hier untersuchten Standorte in den deutschen Küstengewässern gemessenen PFOS-Konzentrationen. Die Ursache hierfür kann eine generell höhere Belastung im Bereich des schwedischen Standorts sein, aber auch mögliche Unterschiede im Bioakkumulationspotential der untersuchten Spezies. Auch für Silbermöweneier aus Nord-Norwegen wurden über einen Zeitraum von 1983 bis 2003 ansteigende PFOS- und PFOA-Gehalte nachgewiesen (Verreault et al. 2007). Im Jahr 2003 lagen die Gehalte bei ca. 40 ng/g PFOS und < 1 ng/g PFOA (Basis Frischgewicht). Damit sind die PFOS-Gehalte auf einem ähnlichen Niveau, wie bei den Silbermöweneiern aus der Umweltprobenbank, während die PFOA-Gehalte in den norwegischen Eiern niedriger lagen als die in den hier untersuchten Eiern aus deutschen Küstengewässern.

Fazit

Der im Jahr 2000 von einem Hauptproduzenten (3M) erklärte freiwillige Herstellungsstopp von PFOS sowie die öffentliche Diskussion im Vorfeld der Einschränkungen der PFOS-Nutzung (EU 2006, UNEP 2009) werden im Untersuchungszeitraum nicht durch kontinuierlich sinkende Gehalte in Wildtieren widerspiegelt. Während die PFOS-Konzentrationen in den Möweneiern von der Nordsee variierten, wurde für die PFOS-Zeitreihe der Ostsee-Eier sogar über den fast zwanzigjährigen Untersuchungszeitraum ein ansteigender Trend beobachtet. Die Probenahmeinsel liegt hier in einem Bereich mit nur geringen anthropogenen Einflüssen, da es sich um eine durch Inseln von der offenen Ostsee abgetrennte Region handelt (Bodden). Dagegen waren die PFOA-Gehalte der Ostsee-Eier im Vergleich zu den Möweneiern von den Nordsee-Inseln durchgängig niedrig. Die, verglichen mit anderen Untersuchungen, insbesondere in den Nordsee-Eiern, höheren PFOA-Konzentrationen sind vermutlich auf das leistungsfähigere Extraktionsverfahren zurückzuführen. Im Gegensatz zu den zitierten Untersuchungen, bei denen entweder alkalisch oder ohne pH-Einstellung extrahiert wurde, umfasste die Extraktion hier sowohl alkalische als auch saure Bedingungen. Wir empfehlen dieses Verfahren, weil wir annehmen, dass so der bioverfügbare Anteil der PFCs besser erfasst wird (z.B. analog zur Nahrungsmittelverdauung).

Literatur

- DeSilva A O, Mabury S A (2006): Isomer distribution of perfluorinated carboxylates in human blood - potential correlation to source. *Environ Sci Technol* 40:2903-2909
- EU, European Union (2006): Directive 2006/122/EC of the European Parliament and of the Council. *Official Journal of the European Union*, L 372/32 EN. December 27, 2006
- Holmström K E, Jönberg U, Bignert A (2005): Temporal trends of PFOS and PFOA in guillemot eggs from the Baltic Sea, 1968-2003. *Environ Sci Technol* 39:80-84
- Paul A G, Jones K C, Sweetman A J (2009): A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate. *Environ Sci Technol* 43:386-392
- Paulus M, Bartel M, Klein R, Neitzke M, Nentwich K, Quack M, Wagner G (2003): Guideline for Sampling and Sample Treatment: Herring gull (*Larus argentatus*) http://www.umweltprobenbank.de/upb_static/fck/download/SOP_Silbermöwe.pdf
- Rüdell H, Müller J, Jüriling H, Schröter-Kermani C (2010): Retrospective monitoring of perfluorinated compounds in archived herring gull eggs. In: *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry - Environmental Specimen Bank*. Hrsg.: T. Isobe, K. Nomiyama, A. Subramanian und S. Tanabe. TERRAPUB, Matsuyama, Japan 2010 (im Druck)
- Umweltbundesamt (2008): Umweltprobenbank - Konzeption. Berlin, 2008 http://www.umweltprobenbank.de/upb_static/fck/download/Konzeption_Okt_2008_de.pdf
- UNEP, United Nations Environmental Programme (2009): Report of the Conference of the Parties of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants on the work of its fourth meeting. May 4-8, 2009. UNEP, Geneva <http://chm.pops.int/Portals/0/Repository/COP4/UNEP-POPS-COP.4-38.English.pdf>
- Verreault J, Berger U, Gabrielsen G W. (2007): Trends of perfluorinated alkyl substances in herring gull eggs from two coastal colonies in northern Norway 1983-2003. *Environ Sci Technol* 41:6671-6677

Korrespondenzadresse:

Dr. Heinz Rüdell
Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (Fraunhofer IME)
Umweltprobenbank und Elementanalytik
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Tel. 02972 302 301, Fax 02972 302 319
<http://www.ime.fraunhofer.de/umweltprobenbank>