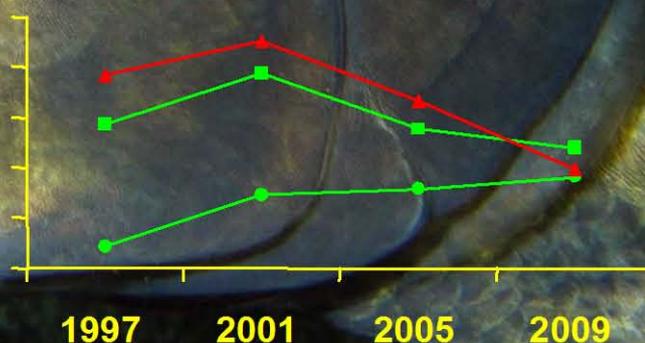


Perfluorierte Verbindungen in archivierten Fischproben der Umweltprobenbank des Bundes

—●— PFDA —■— PFOSA —▲— PFOS (* 10)



N. Theobald, S. Schäfer und A.-C. Baaß (BSH)
im Auftrag des Umweltbundesamtes

Perfluorierte Verbindungen in archivierten Fischproben der Umweltprobenbank des Bundes

Dr. Norbert Theobald, Sandra Schäfer und Dr. Anne-Christina Baaß

Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie
Bernhard-Nocht-Str. 78, D-20359 Hamburg

Im Auftrag des

Umweltbundesamtes
FKZ 301 02 038

August 2011

Inhaltsverzeichnis

1.	Abkürzungen und Erläuterungen	3
2.	Zusammenfassung	5
3.	Hintergrund.....	7
4.	Projektbeschreibung	9
5.	Material und Methoden	10
5.1.	Muskulatur –und Leberproben von Brassern und Aalmuttern	10
5.2.	Analytik.....	12
5.2.1.	Zielanalyten	12
5.2.2.	LC/MS/MS-Analytik.....	15
5.2.3.	Extraktion und Aufarbeitung.....	16
6.	Ergebnisse/Diskussion	17
6.1.	PFC-Konzentrationen in Muskel- und Leberproben; summarischer Überblick	17
6.2.	Räumliche Verteilung und zeitliche Entwicklung der PFC-Konzentrationen	20
6.2.1.	PFOS-Konzentrationen	20
6.2.2.	PFOSA-Konzentration	25
6.2.3.	Zeitliche Entwicklung und räumliche Verteilung der PFDA-Konzentration... ..	29
6.3.	Regionale Detail-Aspekte	32
6.3.1.	Beispiel: Rhein	32
6.3.2.	Beispiel: Referenzgebiet Belauer See	36
6.3.3.	Beispiel: Küstengebiete der Nord- und Ostsee	37
6.3.4.	Untersuchung der PFC-Muster.....	39
7.	Summarische Zusammenfassung.....	41
8.	Literatur	42
9.	Anhang	45
9.1.	Verfahrensbeschreibung und Analytische Bedingungen	45
9.1.1.	Proben-Extraktion und Aufarbeitung	45
9.1.2.	Parameter der HPLC-MS/MS Analysen	45
9.2.	Qualitätssicherung	48
9.2.1.	Selektivität.....	48
9.2.2.	Quantifizierung/Linearität.....	49
9.2.3.	Richtigkeit	49

9.2.4.	Präzision	50
9.2.5.	Nachweis- und Bestimmungsgrenze	52
9.2.6.	Blindwerte	53
9.3.	Tabellarische Darstellung aller Messwerte	56
10.	Listen der Abbildungen und Tabellen	65

1. Abkürzungen und Erläuterungen

BG	Bestimmungsgrenze
BLMP	Bund-Ländermessprogramm
BSH	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie
CE	collision energy (Kollisionsenergie)
DAR	Deutscher Akkreditierungsrat
DIN	Deutsche Industrienorm
DP	declustering potential
ESI	Elektrospray Ionisation
FG	Frischgewicht
HPLC	high performance liquid chromatography (Hochleistungsflüssigchromatographie)
IS	Interner Standard
LC	liquid chromatography
M	Mittelwert
min	Minute
MRM	multiple reaction monitoring
MS	Massenspektrometrie
MS/MS	Tandemmassenspektrometrie
MW	Molekulargewicht
m/z	Masse zu Ladungsverhältnis
n.a.	nicht analysiert
n.n.	nicht nachweisbar
NWG	Nachweisgrenze
PBT	persistent bioakkumulierbar toxisch
PFC	Perfluorierte Verbindungen (perfluorinated compounds)
PFT	Perfluortenside
PP	Polypropylen
RP	reversed phase (Umkehrphase)
rpm	Umdrehungen pro min (rounds per minutes)
RT	Retentionszeit
SIM	selected ion monitoring
Stabw	Standardabweichung

UPB	Umweltprobenbank des Bundes
WF	Wiederfindungsrate

Perfluorierte Verbindungen

NEtFOSA	N-Ethylperfluorooctylsulfonamid
NEtFOSE	N-Ethylperfluorooctylsulfonamidoethanol
NMeFOSE	N-Methylperfluorooctylsulfonamidoethanol
PFPeA	Perfluorpentansäure
PFHxA	Perfluorhexansäure
PFHpA	Perfluorheptansäure
PFOA	Perfluorooctansäure
PFNA	Perfluornonansäure
PFDA	Perfluordecansäure
PFUdA	Perfluorundecansäure
PFDoA	Perfluordodecansäure
PFTTrDA	Perfluortridecansäure
PFTeDA	Perfluortetradecansäure
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
PFHpS	Perfluorheptansulfonsäure
PFOS	Perfluorooctansulfonsäure
PFDS	Perfluordecansulfonsäure
PFOSA	Perfluorooctansulfonsäureamid
POSF	Perfluorooctansulfonylfluorid

2. Zusammenfassung

Ziel dieser Studie war eine Verbesserung der Datenlage zur räumlichen Verteilung und zum zeitlichen Konzentrationsverlauf von perfluorierten Verbindungen (PFC) in Fischproben aus verschiedenen deutschen Flüssen und Küstengebieten der Nord- und Ostsee. Dazu wurde in einem retrospektiven Monitoring über den Zeitraum von 1995 – 2010 die PFC-Belastung in Muskel- und Lebergewebe von Brassen (*Abramis brama*) und Aalmuttern (*Zoarces viviparus*) der Umweltprobenbank des Bundes (UBP) ermittelt. Zuvor wurden für 10 perfluorierte Carbonsäuren der Kettenlänge C₅ – C₁₄, fünf perfluorierte Sulfonsäuren der Kettenlänge C₄, C₆, C₇, C₈ und C₁₀ und iso-PFOS (die Summe aller verzweigten Isomere) sowie für Perfluorooctylsulfonamid (PFOSA, linear) und iso-PFOSA (die Summe aller verzweigten Isomere) eine geeignete Analysenmethode optimiert und validiert.

Die PFC-Belastung der Leber- und Muskulaturproben war in Brassen aus den Flüssen Rhein, Elbe, Donau, Saar und Saale deutlich höher als in Brassen aus dem Belauer See (unbelastetes Referenzgebiet) und Aalmuttern aus den Küstengebieten der Nord- und Ostsee. Leberproben waren grundsätzlich höher belastet als Muskelproben.

Die als persistent, bioakkumulierbar und toxisch eingestufte Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) konnte in allen Brassenproben der verschiedenen Flüsse in recht hohen Konzentrationen nachgewiesen werden: In Muskulaturproben wurden Werte von 5 ng/g bis 80 ng/g Frischgewebe (FG) beobachtet, während in Leberproben 60 ng/g bis 450 ng/g FG_{Leber} gemessen wurden. Aalmutterproben aus den Küstengebieten wiesen wesentlich geringere, aber deutlich messbare PFOS-Konzentrationen auf (4 ng/g – 15 ng/g FG_{Leber}). Ebenso waren nahezu alle Proben mit PFOSA belastet. Die gemessenen Konzentrationen waren jedoch etwa um eine Größenordnung geringer (Brassen aus Flüssen: 0,2 ng/g – 6,5 ng/g FG_{Muskel} bzw. 0,8 ng/g – 28 ng/g FG_{Leber}; Aalmuttern aus Küstengebieten: 0,3 ng/g – 17 ng/g FG_{Leber}). Beide Komponenten wiesen im untersuchten Zeitraum an den meisten Probenahmeorten einen abnehmenden Trend auf.

Die anderen perfluorierten Sulfonsäuren – wie z. B. die als Ersatzstoff für PFOS industriell eingesetzte Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) – sowie die kurzkettigen perfluorierten Carbonsäuren (Kettenlänge C₅ – C₉) waren nur in geringen Konzentrationen nachweisbar bzw. lagen unter ihren Bestimmungsgrenzen. Bemerkenswerterweise war auch die im Wasser meist in höheren Konzentrationen vorkommende Perfluorooctansäure (PFOA) nur in wenigen Fischproben nachweisbar.

Längerkettige perfluorierte Carbonsäuren (Kettenlänge $C_{10} - C_{14}$) waren in den meisten Brassenproben in signifikanten Konzentrationen bestimmbar (0,1 ng/g – 3 ng/g FG_{Muskel} bzw. 0,2 ng/g – 16 ng/g FG_{Leber}). In Aalmutterleberproben aus den Küstengebieten konnten Werte bis zu 1 ng/g FG_{Leber} nachgewiesen werden. Im untersuchten Zeitraum wiesen die langkettigen perfluorierten Carbonsäuren einen zunehmenden Trend auf.

Summary

The aim of this study was an improvement of information about the spatial distribution and time trends of concentrations of perfluorinated compounds (PFCs) in fish from German rivers and coastal areas of the North and Baltic Seas. The investigations were carried out by retrospective monitoring of liver and muscle tissue of bream (*Abramis brama*) and eelpout (*Zoarces viviparus*) sampled in the years 1995 to 2010 and archived by the German Environmental Specimen Bank (UBP). For this, a HPLC/MS/MS procedure was developed to analyse 10 PFCAs ($C_5 - C_{14}$), 5 PFSAAs ($C_4, C_6 - C_8$ and C_{10}), and iso-PFOS (total of the branched isomers), as well as PFOSA (linear) and iso-PFOSA (total of the branched isomers). The PFC burdens of liver and muscle samples from bream of the Rivers Rhine, Elbe, Danube, Saar and Saale were significantly higher than burdens of breams from Lake Belau (enclosed lake; reference area) and of eelpouts from marine coastal areas (North and Baltic Sea). In general, PFC concentrations in liver tissue were clearly higher than in muscle tissue.

PFOS - which is classified as persistent, bioaccumulative and toxic – was detected in all bream samples at quite high concentrations. In muscle tissue levels varied from 5 ng/g to 80 ng/g fresh weight (fw_{muscle}); in liver tissues values were in the range of 60 ng/g – 450 ng/g fw_{liver}). In eelpout liver samples from the coastal stations concentrations ranged from 4 ng/g – 15 ng/g fw_{liver} . Concentrations of PFOSA were one order of magnitude lower than those of PFOS (Bream from rivers: 0.2 ng/g – 6.5 ng/g fw_{muscle} and 0.8 ng/g – 28 ng/g fw_{liver} ; eelpout from marine coastal areas: 0.3 ng/g – 17 ng/g fw_{liver}). At most sampling sites both compounds showed decreasing time trends in the investigation period.

The other perfluorinated sulphonates and all short-chain perfluorinated carboxylates ($C_5 - C_9$) were close or below the limit of quantification. Remarkably, perfluorooctanoic acid (PFOA) which generally is present in higher concentrations in surface waters was below the limit of determination in most fish samples.

Long-chain carboxylates ($C_{10} - C_{14}$) were found in most bream samples in significant concentrations (0.1 ng/g – 3 ng/g fw_{muscle} and 0.2 ng/g – 16 ng/g fw_{liver}). In liver samples

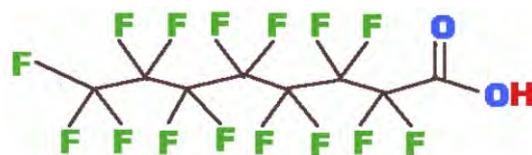
from eelpouts concentrations up to 1 ng/g fw_{liver} were analysed. Most of these series showed increasing time trends.

3. Hintergrund

Seit einigen Jahren stehen perfluorierte Verbindungen (PFC) im Fokus der öffentlichen Schadstoffdiskussion, da sie aufgrund ihrer hohen Beständigkeit (Persistenz) und großen Produktionsmengen ubiquitär in der Umwelt und insbesondere in verschiedenen Biota nachgewiesen werden können [Prevedouros et al., 2006; Houde et al., 2006; Houde et al., 2011; Paul et al., 2009; Ahrens, 2011]. PFC sind organische Verbindungen, deren Wasserstoffatome – abgesehen von denen in funktionellen Gruppen - vollständig durch Fluoratome substituiert sind. Durch diese Fluorierung werden die organischen Verbindungen chemisch, photochemisch und thermisch sehr stabil und somit interessant für eine Reihe von kommerziellen und industriellen Anwendungen. Durch ihre chemische Stabilität sind die PFC allerdings auch sehr beständig (persistent) in der Umwelt und werden dort nur sehr langsam abgebaut. Insbesondere Verbindungen mit einer längeren perfluorierten Alkylkette und einer polaren Endgruppe (perfluorierte Tenside (PFT)) weisen eine Reihe hoch geschätzter Eigenschaften mit einem breiten Anwendungsspektrum auf (z. B. wasserabweisende Beschichtung von Papier und Verpackungen, atmungsaktive Funktionskleidung, Farben, Lacke, hydraulische Flüssigkeiten, Emulgatoren bei der Erzeugung von Fluorpolymeren) [Fricke und Lahl, 2005; Fromme et al., 2006].

In dieser Arbeit werden Vertreter der perfluorierten Carbonsäuren, der perfluorierten Sulfonsäuren und ein perfluoriertes Sulfonsäureamid untersucht (Abbildung 1).

Perfluorcarbonsäuren



Perfluorsulfonsäuren

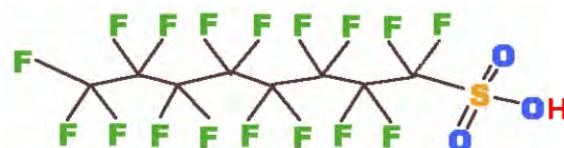


Abbildung 1 Strukturen der Perfluorcarbonsäuren und Perfluorsulfonsäuren am Beispiel der Perfluorooctylverbindungen.

Die perfluorierten Säuren sind nicht die alleinigen Verbindungen, die in den verschiedenen Produkten und Prozessen zur Anwendung kommen sondern stellen z.T. nur die persistenten Transformationsprodukte zahlreicher anderer Stoffe dar (z.B. von perfluorierten substituierten Amiden und anderen sowie von Oligomeren) [Prevedouros et al. 2006].

Zur Produktion von PFC wurden bisher zwei verschiedene technische Verfahren angewendet: Zum einen die Anfang der 1940er Jahre von Simons entwickelte elektrochemische Fluorierung und zum anderen die Fluortelomerisierung [Fricke und Lahl, 2005]. Zu Beginn der technischen Produktion 1949 durch die US amerikanische Firma 3M erfolgte die Herstellung der PFC – hauptsächlich die der Octanderivate – durch elektrochemische Fluorierung. Bei der Synthese von PFOS entsteht hier als Zwischenprodukt Perfluoroctansulfonylfluorid (POSF). Diese Substanz wurde auch für verschiedene Anwendungen in großen Mengen eingesetzt und gelangte so auch in erheblichen Mengen in die Umwelt. Der weltweite PFOS-Eintrag zwischen 1970 – 2002 wird auf 450 – 2700 t geschätzt; der Eintrag von POSF – aus dem PFOS entstehen kann – beträgt in diesem Zeitraum 45250 t [Paul et al., 2009]. Als Nebenprodukte bei der elektrochemischen Fluorierung entstehen neben den gewünschten linearen Produkten auch verzweigte Isomere in erheblichen Mengen (ca. 30 %) [Fricke und Lahl, 2005]. Diese können ebenfalls in verschiedenen Biota nachgewiesen werden [Houde, 2011].

Als alternatives Verfahren zur Herstellung von PFC hat sich seit einigen Jahren die Fluortelomerisierung etabliert [Fricke und Lahl, 2005]. Der Vorteil dieses Verfahrens ist die wesentlich größere Ausbeute an linearem Hauptprodukt.

Bis etwa 2001 wurden hauptsächlich die auf Perfluoroctan basierenden Verbindungen Perfluoroctansäure (PFOA), Perfluoroctansulfonsäure (PFOS) und das Perfluoroctansulfonsäureamid (PFOSA) produziert und industriell eingesetzt. PFOS erwies sich jedoch nicht nur als **persistent** sondern auch als **bioakkumulierbar** und **toxisch** und wurde inzwischen als PBT-Stoff eingestuft [OSPAR, 2006]. Eine gute Übersicht über die akute und chronische Toxizität der PFC für Mensch, Tiere und Umwelt gibt die Arbeit von Fricke und Lahl [Fricke und Lahl, 2005]. Aufgrund des nachgewiesenen statistisch signifikanten Zusammenhanges zwischen Blasenkrebs und der Exposition mit Perfluoroctansäure (PFOA) ersetzte der Hauptproduzent 3M ab 2001 die Perfluoroctanderivate durch die weniger toxische und nicht bioakkumulierbare Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) [3M, 2002; Australian Government, 2005].

Neben freiwilligen Selbstverpflichtungen der Industrie ist der Einsatz von PFOS seit einigen Jahren auch gesetzlich beschränkt worden [EU-Richtlinie, 2006; UNEP, 2009]. Für solche

gesetzlichen Regelungen ist eine fundierte Risikoabschätzung unerlässlich. Dazu gehört u. a. die Beobachtung von zeitlichen PFC-Konzentrationsentwicklungen in der Umwelt [Rüdel, 2010]. Mit der vorliegenden Arbeit soll ein solcher Datensatz für verschiedene deutsche Flüsse und Ästuargebiete zur Verfügung gestellt werden.

4. Projektbeschreibung

In dieser Studie wurde ein retrospektives Monitoring für einen Zeitraum von 15 Jahren (1995 – 2010) mit Muskel- und Lebergewebe von Brassen (*Abramis brama*) und Aalmuttern (*Zoarces viviparus*) der Umweltprobenbank (UPB) aus verschiedenen deutschen Flüssen und Küstengebieten der Nord- und Ostsee durchgeführt. Das Ziel dabei war, einen Überblick über die Konzentrationen und die zeitlichen Trends persistenter Perfluorcarbon- und sulfonsäuren zu erhalten. Von besonderem Interesse war zu untersuchen, ob durch die freiwillige Umstellung industrieller Prozesse [3M, 2001] oder gesetzliche Beschränkungsmaßnahmen Auswirkungen auf die Konzentrationen der C₈-Verbindungen (PFOA, PFOS, PFOSA) nachweisbar sind und ob eventuell andere Konzentrationsmuster durch Ersatzstoffe erkennbar werden. Daher wurden die Konzentrationen einer breiten Palette perfluorierter Verbindungen untersucht.

Im ersten Schritt wurde eine im Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH) bestehende Analysenmethode zur Bestimmung von polyfluorierten Verbindungen in Biotaprobenn hinsichtlich der zu erreichenden Bestimmungsgrenzen und Wiederfindungsraten optimiert. Zielanalyten waren 10 perfluorierte Carbonsäuren der Kettenlänge C₅ – C₁₄, die perfluorierten Sulfonsäuren PFBS, Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS), Perfluorheptansulfonsäure (PFHpS), PFOS und Perfluordecansulfonsäure (PFDS) sowie das perfluorierte Sulfonsäureamid PFOSA. Ebenso wurden die verzweigten Isomere – Nebenprodukte aus der elektrochemischen Fluorierung - von PFOS und PFOSA miterfasst, um so eventuell Auswirkungen von Prozessverschiebungen zu beobachten.

Im zweiten Schritt erfolgte die Analyse von 220 Fischmuskulatur- bzw. Fischleberproben aus der UPB entsprechend der optimierten Methode.

5. Material und Methoden

5.1. Muskulatur –und Leberproben von Brassen und Aalmuttern

Die Brasse (*Abramis brama*) wird aufgrund ihrer weiten Verbreitung in Mitteleuropa, ihres häufigen Vorkommens (in unterschiedlichen Gewässerarten) und ihrer Resistenz gegenüber hohen Schadstoffbelastungen häufig als Akkumulationsindikator im Biomonitoring von Süßwassersystemen eingesetzt. Außerdem bildet sie als sogenannter „Friedfisch“ Gewässersohle und Freiwasserkörper ab [Klein et al, 2010a]. Im marinen Bereich werden wegen ihrer weiten Verbreitung (Nordküste Spaniens bis zum Weißen Meer und in der Ostsee), ihrer hohen Standorttreue in salzarmen, teilweise stark kontaminierten Ästuar- und Küstengebieten und ihrer leichten Identifizierbarkeit Aalmuttern (*Zoarces viviparus*) als Akkumulations- und Wirkungsindikator verwendet [Klein et al, 2010b]. Als Zielkompartimente wurden Muskel und Leber gewählt, da bei der Muskulatur ein direkter Bezug zur Nahrungskette des Menschen besteht. Als zentrales Organ im Stoffwechsel spielt die Leber eine wichtige Rolle beim Abbau von Schadstoffen und wird daher zur Beobachtung aller ökotoxikologisch relevanten Komponenten untersucht [UPB, 2011].



Abbildung 2 Probenahmegebiete der Brassen und Aalmuttern. Die Punkte symbolisieren die einzelnen Probenahmeflächen.

Brassen und Aalmuttern wurden nach UPB-Standardverfahren gefangen und präpariert [Klein et al., 2010a; Klein et al., 2010b]. Tabelle 1 zeigt die Probenahmegebiete und –jahre der untersuchten Proben. Eine geografische Übersicht über die Probenahmegebiete gibt Abbildung 2. Zur Untersuchung wurden Poolproben aus Muskel- und Lebergewebe von 20 Brassen (8 bis 12 Jahre) und bis zu 250 Aalmuttern (1 bis 4 Jahre) der UPB verwendet.

Tabelle 1 Probenahmegebiete und -jahre der untersuchten Brassen.

Probenahmegebiet	Gewebe	Probenahmejahr
<i>Binnenland</i>		
Rhein / Weil, R1 (km 174) ¹	Muskulatur	1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009
	Leber	1996, 2000, 2004, 2008
Rhein / Iffezheim, R2 (km 334)	Muskulatur	1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010
	Leber	1996, 2000, 2004, 2008
Rhein / Koblenz, R3 (km 590)	Muskulatur	1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010
	Leber	1996, 2000, 2004, 2008
Rhein / Bimmen, R4 (km 865)	Muskulatur	1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010
	Leber	1996, 2000, 2004, 2008
Donau / Ulm, D1 (km 2593)	Muskulatur	2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010
	Leber	2003, 2005, 2007, 2009
Donau / Kelheim, D2 (km 2404)	Muskulatur	2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010
	Leber	2003, 2005, 2007, 2009
Donau / Jochenstein, D3 (km 2210)	Muskulatur	2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010
	Leber	2003, 2005, 2007, 2009
Elbe / Prossen, E1 (km 13)	Muskulatur	1995, 1997, 1999, 2001, 2003, 2005, 2007, 2009, 2010
	Leber	1997, 2001, 2005, 2009
Elbe / Barby, E2 (km 296)	Muskulatur	1995, 1997, 1999, 2001, 2003, 2005, 2007, 2009, 2010
	Leber	1997, 2001, 2005, 2009
Elbe / Blankenese, E3 (km 632)	Muskulatur	1995, 1997, 1999, 2001, 2003, 2005, 2007, 2009, 2010
	Leber	1997, 2001, 2005, 2009
Saale / Wettin	Muskulatur	1995, 1997, 1999, 2001, 2003, 2005, 2007, 2009, 2010
	Leber	1997, 2001, 2005, 2009
Saar / GÜdingen, S1	Muskulatur	1992 (Referenz), 1995, 1997, 1999, 2001, 2003, 2005, 2007, 2009, 2010
	Leber	1992 (Referenz)
Saar / Rehlingen, S2	Muskulatur	1995, 1997, 1999, 2001, 2003, 2005, 2007, 2009, 2010

¹ Flusskilometer

Probenahmegebiet	Gewebe	Probenahmejahr
Belauer See	Muskulatur	1997, 1999, 2001, 2003, 2005, 2007, 2009
	Leber	1997, 2001, 2005, 2009
<i>Küstengebiete</i>		
Varel-Mellum	Leber	1995, 1998, 2001, 2004, 2007, 2010
Meldorfer Bucht	Leber	1995, 1998, 2001, 2004, 2007, 2010
Darßer Ort	Leber	1995, 1998, 2001, 2004, 2007, 2010

5.2. Analytik

5.2.1. Zielanalyten

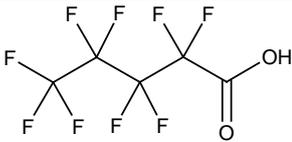
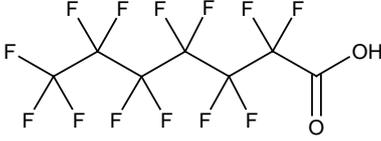
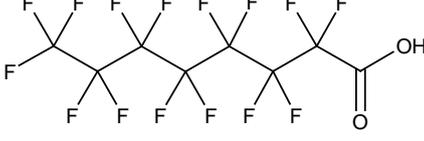
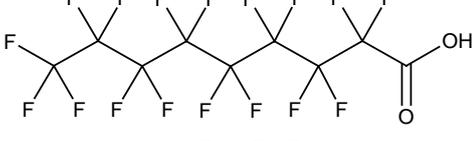
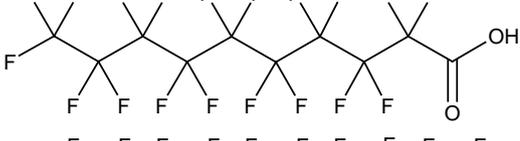
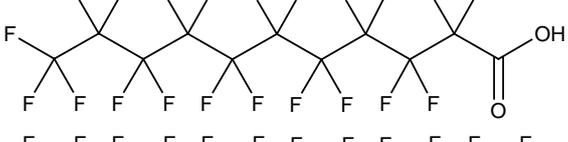
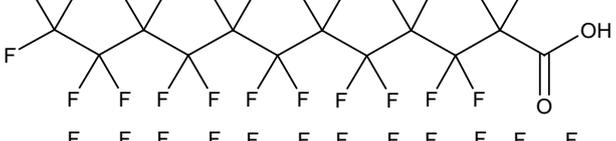
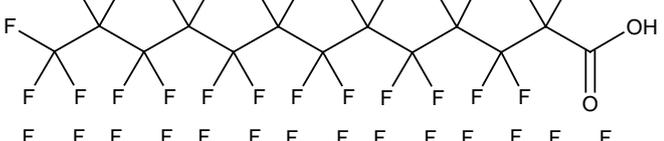
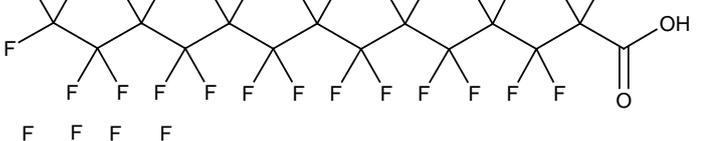
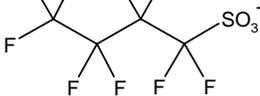
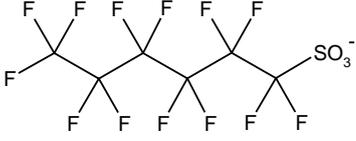
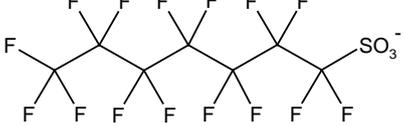
Die Analytik erfolgte in Anlehnung an ein im BSH (DAR-Registrierungsnummer: DAC-PL-0391-05) nach DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditierten Verfahren zur Bestimmung von PFC in marinen Sedimenten. Diese Methode umfasst die Bestimmung der fünf Perfluoralkylcarbonsäuren PFH_xA, PFHpA, PFOA, PFNA und PFDA, der zwei Perfluoralkylsulfonsäuren PFH_xS und PFOS sowie des Perfluoralkylsulfonsäureamids PFOSA.

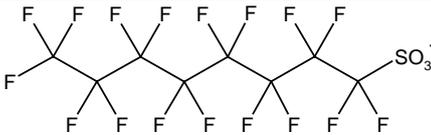
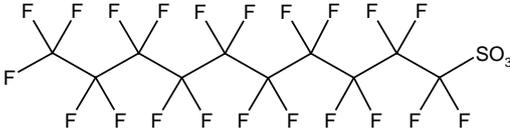
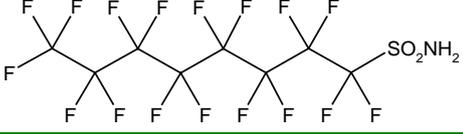
Aus Biota-Untersuchungen von Seehunden [Ahrens et al., 2009] und Minkwalen [Moon et al., 2010] ist bekannt, dass gerade PFC mit Kettenlängen C>10 ein hohes Bioakkumulationspotenzial aufweisen können. Daher wurde das Analytenspektrum für diese Untersuchung um die vier Carbonsäuren PFUdA, PFDoA, PFTrDA, PFTeA und das Sulfonat PFDS erweitert. Alle linearen Analyte wurden von der Fa. Wellington als Einzellösung bzw. als Gemisch bezogen. Diese PFC-Gemische enthielten weitere PFC (PFPeA, PFBS und PFHpS), die ebenfalls ausgewertet wurden (Tabelle 2).

Standards für die Quantifizierung der Isomerengemische, die als Nebenprodukte bei der elektrochemischen Fluorierung entstehen, – in dieser Arbeit als PFOS-2 und PFOSA-2 bezeichnet – sind kommerziell nicht erhältlich. Auch sind die einzelnen verzweigten Isomere unter den eingesetzten chromatographischen Bedingungen nicht vollständig trennbar. Somit erfolgte die Bestimmung der verzweigten Isomere über die Kalibrierung ihrer linearen Analoga als Summenpeak.

Tabelle 2 Name, Akronym und Strukturformel der untersuchten PFC.

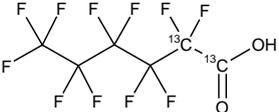
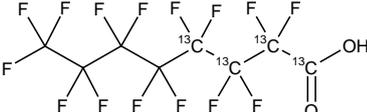
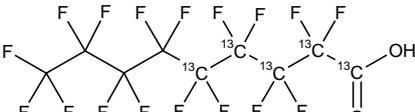
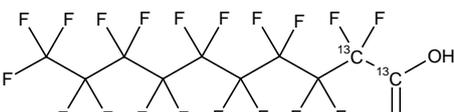
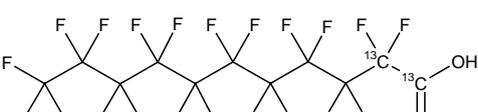
Name	Akronym	Strukturformel
Perfluorpentansäure	PFPeA	

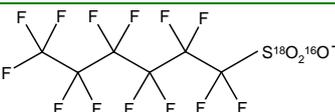
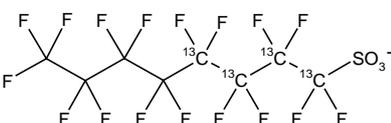
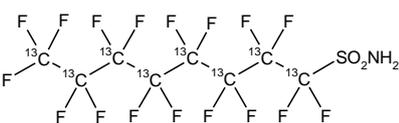
Name	Akronym	Strukturformel
Perfluorhexansäure	PFHxA	
Perfluorheptansäure	PFHpA	
Perfluoroctansäure	PFOA	
Perfluornonansäure	PFNA	
Perfluordecansäure	PFDA	
Perfluorundecansäure	PFUdA	
Perfluordodecansäure	PFDoA	
Perfluortridecansäure	PFTrDA	
Perfluortetradecansäure	PFTeDA	
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	
Perfluorheptansulfonsäure	PFHpS	

Name	Akronym	Strukturformel
Perfluorooctansulfonsäure	PFOS	
Perfluorodecansulfonsäure	PFDS	
Perfluorooctansulfonsäureamid	PFOSA	

Die Kalibrierung und Quantifizierung der Zielanalyten erfolgte mit internen Standards (IS). Als IS (Tabelle 3) standen für PFHxA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUdA, PFDoA, PFHxS, PFOS und PFOSA analoge isotope markierte Verbindungen zu Verfügung. Die Zuordnung der übrigen Analyte zu den isotope markierten Standards erfolgte nach struktureller Ähnlichkeit und Retentionszeit (Tabelle 2, 3 und 7 (im Anhang unter 9.1.1)).

Tabelle 3 Verwendete Interne Standards und Zuordnung zu den Analyten.

Akronym	Strukturformel	Analyt
$^{13}\text{C}_2$ -PFHxA		PFPeA, PFHxA, PFHpA
$^{13}\text{C}_4$ -PFOA		PFOA
$^{13}\text{C}_5$ -PFNA		PFNA
$^{13}\text{C}_2$ -PFDA		PFDA
$^{13}\text{C}_2$ -PFUdA		PFUdA
$^{13}\text{C}_2$ -PFDoA		PFDoA, PFTriDA, PFTeDA

Akronym	Strukturformel	Analyt
$^{18}\text{O}_2$ -PFHxS		PFBS, PFHxS
$^{13}\text{C}_4$ -PFOS		PFHpS, PFOS, PFOS-2, PFDS
$^{13}\text{C}_8$ -PFOSA		PFOSA, PFOSA-2

5.2.2. LC/MS/MS-Analytik

Die Analytik der Zielanalyten erfolgte analog der Methode von Theobald et al. [2007] mittels HPLC/MS/MS. (siehe Tabellen 6 und 7, Anhang 9.1.2). Mit der verwendeten Säulenkombination ließen sich alle linearen Analyten ausreichend voneinander trennen; Abbildung 3 zeigt das Chromatogramm einer PFC-Standardlösung. Eine vollständige Trennung der Isomergemische PFOS-2 (iso-PFOS) bzw. PFOSA-2 (iso-PFOSA) war unter diesen Bedingungen nicht möglich, die verzweigt-kettigen Isomeren wurden daher als Summe bestimmt.

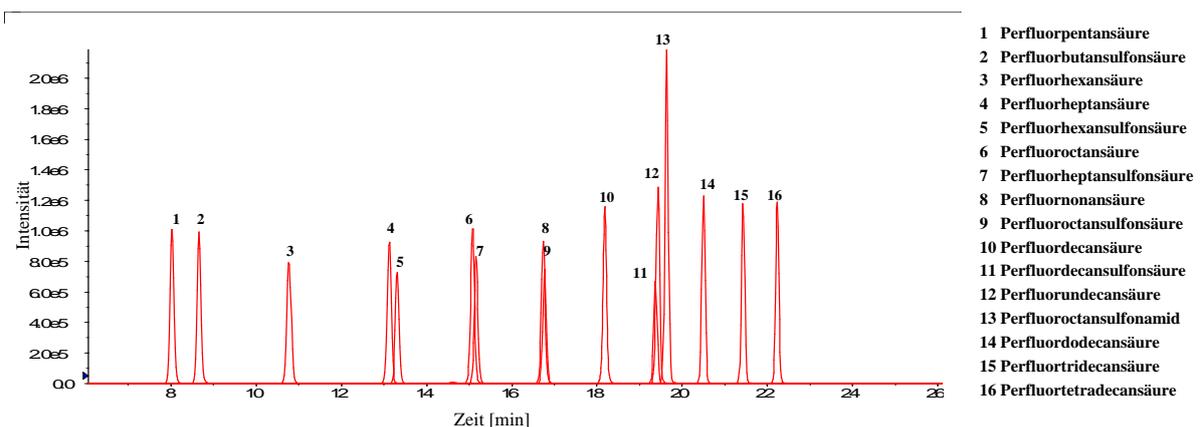


Abbildung 3 Chromatogramm der PFC-Standardlösung.

Nach der chromatographischen Trennung erfolgte die Detektion der Substanzen mit einem Triple-Quadrupol-Linear-Ion-Trap-Massenspektrometer (API 5500, Applied Biosystems, Darmstadt) im Multiple-Reaction-Mode (MRM) mit negativer Electrospray-Ionisierung (ESI). Bei negativer Ionisierung ließen sich für alle PFC negative $[\text{M}-1]^-$ -Precursor-Ionen erzeugen.

Bei weiterer Fragmentierung lieferten diese dann mindestens ein ausreichend intensives Fragment-Ion. Die MS-Parameter wie Retentionszeiten, Precursorionen, Fragmentmassen, Declustering-Potentiale und Kollisionsenergien der Zielanalyten sind im Anhang unter 9.1.2 (Tabelle 7) angegeben.

5.2.3. Extraktion und Aufarbeitung

Die Proben aus dem Bestand der UPB wurden unter Trockeneiskühlung versandt und bis zur Aufarbeitung (max. 4 bis 8 Wochen) im Tiefkühlschrank bei mind. – 20 °C zwischengelagert. Die Aufarbeitung der Fischleber- und Fischmuskulaturproben erfolgte nach einer leicht modifizierten Methode von Theobald [Theobald et al., 2007] und wird in Kap. 9.1.1 beschrieben. Die bereits von der UBP homogenisierten Proben wurden in Abwandlung der ursprünglichen Methanolextraktion dreimal mit Acetonitril extrahiert. Diese Änderung war erforderlich, um eine Erfassung der langkettigen PFC in guten Ausbeuten zu gewährleisten [Ahrens, 2009]. Abbildung 4 zeigt das modifizierte Aufarbeitungsschema:

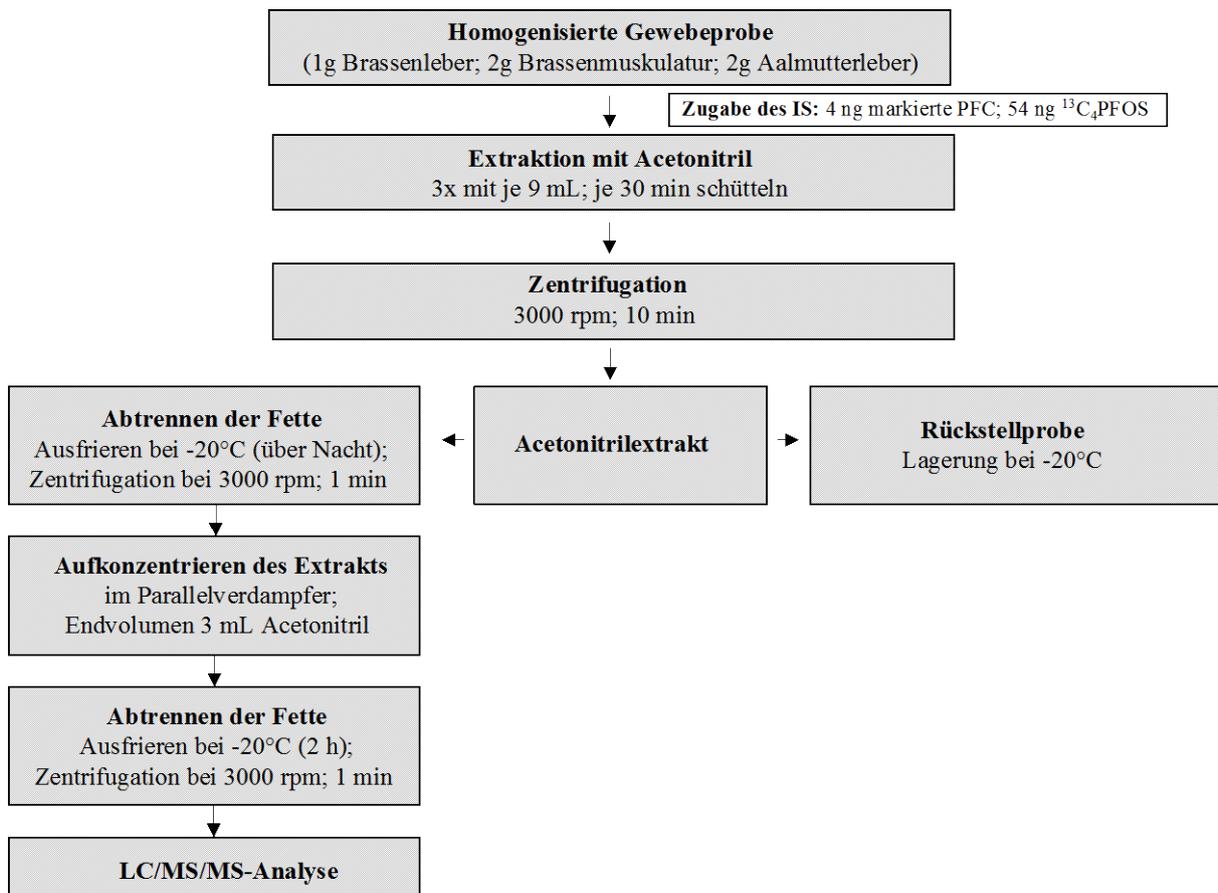


Abbildung 4 Fließschema zur Aufarbeitung der Leber- und Muskulaturproben.

Auf ein Clean-Up der Extrakte mittels HR-P Adsorbermaterial, wie in der Methode von Theobald et al. [2007] beschrieben, konnte verzichtet werden, da das in diesem Projekt zur Messung verwendete Massenspektrometer eine signifikant höhere Empfindlichkeit im Vergleich zu dem in der ursprünglichen Methode aufwies und dadurch die Proben nicht so stark aufkonzentriert werden mussten.

Die Beschreibung der Methodvalidierung und Qualitätssicherung erfolgt im Anhang (Kap. 9.2). Mit Bestimmungsgrenzen zwischen 0,05 und 1,8 ng/g FG, Wiederfindungsraten im Bereich von 98 % bis 103 % und Methodenpräzisionen von 1,2 % bis 6,3 % lagen die wesentlichen Qualitätskriterien in einem guten Bereich.

6. Ergebnisse/Diskussion

6.1. PFC-Konzentrationen in Muskel- und Leberproben; summarischer Überblick

In Abbildung 5 werden anhand der Beprobungsstelle Rhein / Bimmen beispielhaft die typischen Konzentrationsbereiche [ng/g FG] der verschiedenen PFC dargestellt. Dazu sind die Daten aller Leberproben der Jahre 1996 bis 2008 (oben) und aller Muskulaturproben der Jahre 1995 bis 2010 (Mitte) zusammengefasst; es werden jeweils die Min- und Max-Werte als Bereich sowie die Medianwerte angegeben. Ferner werden die PFC-Konzentrationsverhältnisse zwischen Leber und Muskulatur dargestellt (unten).

PFOS ist in allen Proben die dominierende Komponente und weist Konzentrationen auf, die etwa um eine Größenordnung höher als die der anderen PFC sind (200 ng/g - 400 ng/g FG_{Leber} ; 20 ng/g - 60 ng/g $FG_{\text{Muskulatur}}$). Diese hohen Konzentrationen spiegeln den bis etwa 2001 dauernden großen industriellen Einsatz dieser Substanz und somit höheren Eintrag in die Umwelt wider. Die mittlere PFOS-Konzentration in Leber (320 ng/g FG) ist etwa um den Faktor 10 größer als die mittlere PFOS-Konzentration in Muskulatur (30 ng/g FG). Die verstärkte Anreicherung von PFOS in der Leber wurde auch in anderen Spezies - wie z. B. Belugawal, Seehund, Fisch - beobachtet [Ahrens et al., 2009; Kelly et al, 2009].

Die PFOSA-Konzentrationen sind im Vergleich zu den PFOS-Konzentrationen etwa um eine Größenordnung geringer (Mediane: 10 ng/g FG_{Leber} und 2 ng/g $FG_{\text{Muskulatur}}$). Der Anreicherungsfaktor_{Muskulatur-Leber} beträgt nur 5.

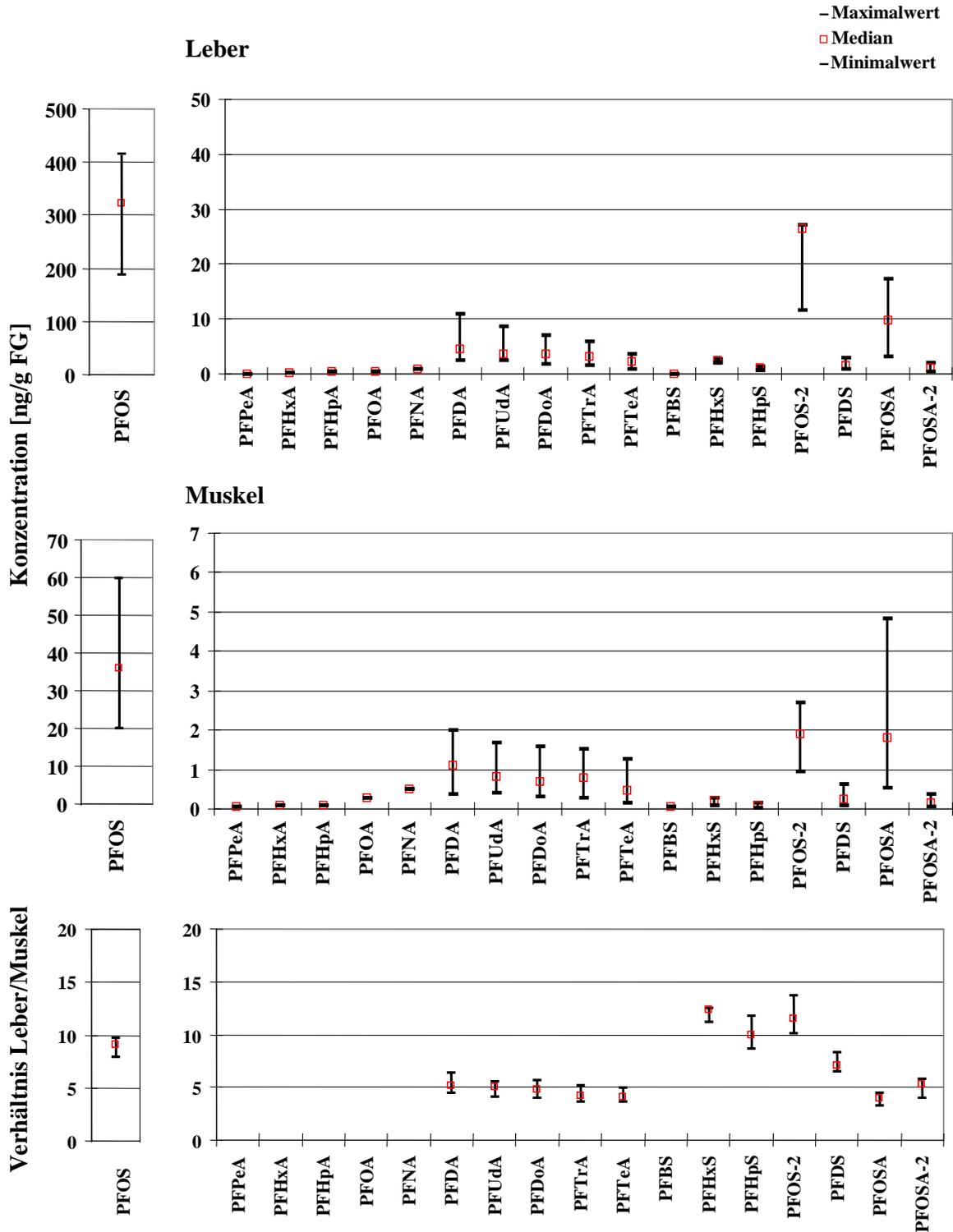


Abbildung 5 Konzentrationsbereiche [ng/g FG] der perfluorierten Carbonsäuren (C₅ – C₁₄), der perfluorierten Sulfonsäuren (PFBS, PFHxS, PFHpS und PFDS sowie PFOS (linear) und PFOS-2 (Summe der verzweigten Isomere)) und des Sulfonsäureamids PFOSA (linear) sowie PFOSA-2 (Summe der verzweigten Isomere). Für Werte unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze sind Konzentrationen angegeben, die der Hälfte der Bestimmungsgrenze entsprechen. Dargestellt sind die Werte in Brassenmuskulatur (1995 – 2010) und Brassenleber (1996 – 2008) sowie das Verhältnis Leber/Muskulatur – berechnet mit den Medianwerten - an der Probenahmestelle Rhein / Bimmen. Bei Konzentrationen unterhalb der BG sind keine Verhältnisse angegeben.

Perfluorierte Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von $C_{10} - C_{14}$ weisen jeweils sehr ähnliche Konzentrationsbereiche sowohl in Leber (etwa 5 ng/g FG) als auch in Muskulatur (etwa 1 ng/g FG) auf, auch hier wird ein Anreicherungsfaktor_{Muskel-Leber} von 5 beobachtet.

Die Konzentrationen der anderen perfluorierten Sulfonsäuren PFHxS, PFHpS und PFDS sowie der perfluorierten Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von $C_5 - C_9$ sind gering bzw. liegen unterhalb ihrer Bestimmungsgrenzen. Bemerkenswerterweise liegt auch die im Wasser meist in höheren Konzentrationen vorkommende Perfluorooctansäure (PFOA) in den meisten Fischproben unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die Konzentrationen der seit einigen Jahren als Ersatzstoff für PFOS eingesetzten PFBS liegen ebenfalls weitestgehend unterhalb der Bestimmungsgrenze ($<0,1$ ng/g FG_{Muskel}; $<0,2$ ng/g FG_{Leber}).

Clusteranalyse

Der gesamte Datensatz - d. h. die Konzentrationen sämtlicher untersuchter PFC in allen Leber- und Muskulaturproben von allen Probenahmeflächen - ist in Tabelle 14 im Anhang (9.3) angegeben.

Mit den über 4000 Einzelkonzentrationen wurde eine Clusteranalyse durchgeführt, um Ähnlichkeiten, Strukturen und Besonderheiten der einzelnen Daten zu untersuchen. Die Ähnlichkeiten zwischen den verschiedenen PFC-Einzelsubstanzen sind in dem Dendrogramm in Abbildung 6 dargestellt. Bei den Muskulaturproben lassen sich drei Gruppen separieren: Die kurzkettigen Carbonsäuren zeigen die größten Ähnlichkeiten (sie liegen alle unter den BG), die übrigen Carbonsäuren bilden eine weitere Gruppe und sind deutlich von den Sulfonsäuren und PFOSA als dritter Gruppe getrennt. Eine ganz ähnliche Einteilung ist bei den Leberproben vorhanden, allerdings ist hier n- und iso-PFOA stärker von den Sulfonsäuren getrennt.

Aufgrund dieser Ähnlichkeitsverteilung wurden drei repräsentative Einzelsubstanzen ausgewählt, um den Datensatz weiter zu untersuchen und zu interpretieren (s. Kap. 6.2). PFOS wurde als Hauptkomponente und repräsentativ für die Sulfonsäuren gewählt. PFDA wurde als Vertreter der länger-kettigen Carbonsäuren verwendet und PFOA wurde ausgewählt, weil es in den Leberproben stärker separierte und sich als neutrale Verbindung auch chemisch stärker von den anderen PFC unterscheidet. Die gewählten Substanzen zählen gleichzeitig zu den Hauptkomponenten in den meisten Proben. PFOA und PFNA, die beide eine enge Subgruppe bilden, werden nicht gesondert betrachtet, weil sie meist unter den BG liegen.

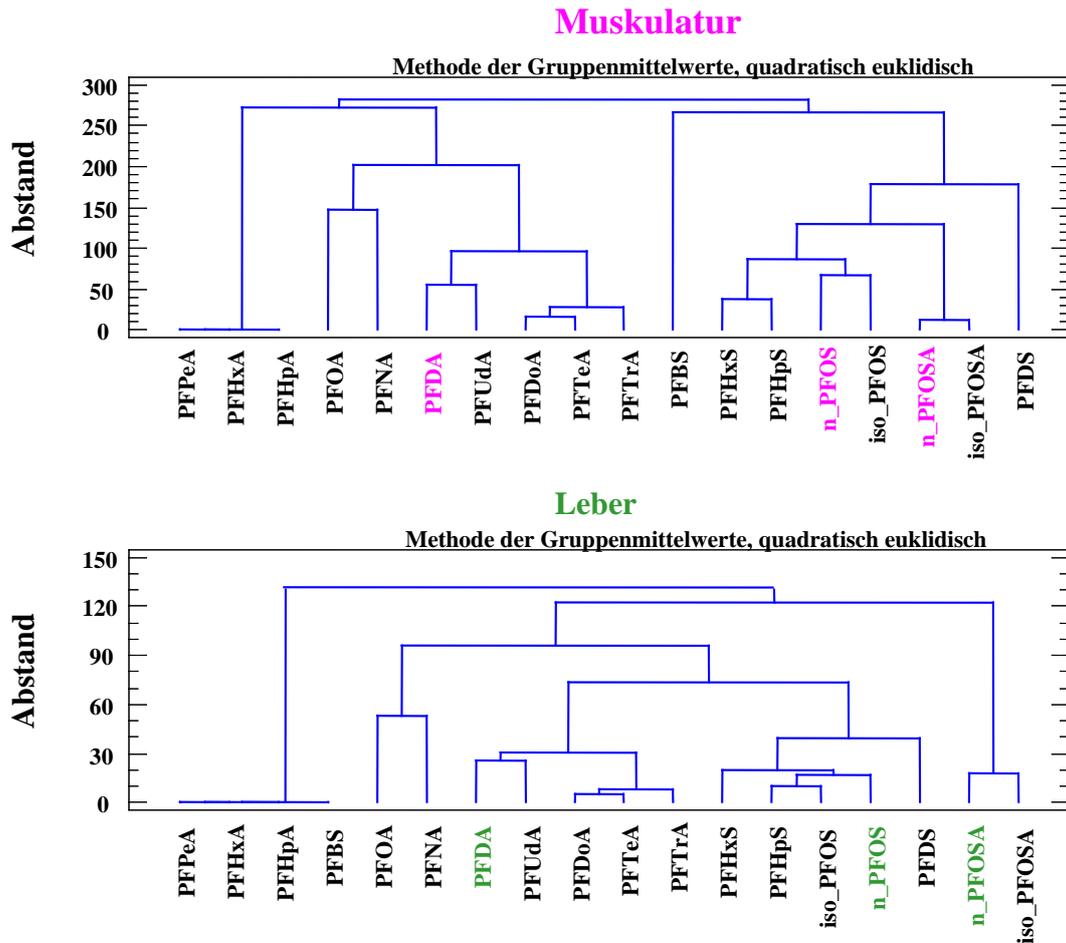


Abbildung 6 Dendrogramm der PFC in Muskulaturproben (oben) und Leberproben (unten). (Je kleiner der Abstand der Verbindungslinien auf der y-Achse ist, desto größer ist die Ähnlichkeit zwischen den verbundenen Substanzen)

Anhand der drei ausgesuchten Verbindungen (PFOS, PFOSA und PFDA) werden in den folgenden Kapiteln die räumliche Verteilung und die zeitlichen Entwicklungen der PFC näher untersucht und dargestellt. Die kürzerkettigen Verbindungen sind fast ausschließlich < BG und benötigen keine weitergehende Interpretation.

6.2. Räumliche Verteilung und zeitliche Entwicklung der PFC-Konzentrationen

6.2.1. PFOS-Konzentrationen

Leberproben

Die PFOS-Konzentrationen in den Fischleberproben sind in Abbildung 7 gebietsweise zusammengefasst, während Abbildung 8 die räumliche Verteilung und die zeitliche Entwicklung der Einzelprobenkonzentrationen in den Jahren 1995 – 2010 zeigt.

Brassenleberproben aus dem Rhein weisen die höchsten PFOS-Konzentrationen (bis zu 440 ng/g FG_{Leber}) auf. An der Probenahmestelle Elbe/Blankenese (450 ng/g FG_{Leber}) – im unteren

Teil des Flusslaufes - können PFOS-Konzentrationen in der gleichen Größenordnung wie im Rhein (440 ng/g FG_{Leber}) nachgewiesen werden. Die PFOS-Konzentrationen im oberen bzw. mittleren Teil der Elbe sind etwas geringer, dadurch sind die Konzentrationen im Mittel in der Elbe geringer als im Rhein (Abbildung 7). Die Werte in der Donau liegen etwas unter den Werten aus Rhein und Elbe. Die Leberproben aus dem Probenahmegebiet der Saale weisen im Verhältnis zu den Leberproben aus den anderen Flüssen die geringsten PFOS-Konzentrationen (Maximalwert: 95 ng FG_{Leber}) auf.

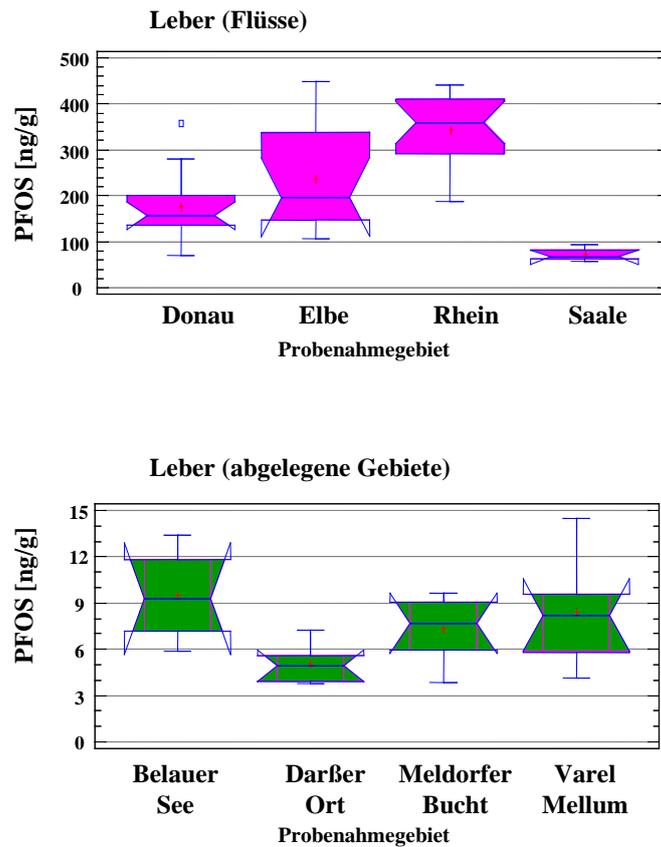


Abbildung 7 Zusammenfassende PFOS-Konzentrationsbereiche in Leberproben in den Flüssen (oben) und abgelegenen Gebieten (unten)

Die PFOS-Gehalte der Aalmutterleberproben aus den Küstengebieten der Nord- und Ostsee (Maximalwert: 15 ng/g FG_{Leber}) liegen in der Größenordnung der Brassenleberproben aus dem Referenzgebiet Belauer See (Maximalwert: 13 ng/g FG_{Leber}) und in etwa um den Faktor 30 unter den Konzentrationen der Rheinproben.

Im Allgemeinen ist kein eindeutig zunehmender Trend der PFOS-Konzentrationen vom oberen Flusslauf zur Mündung zu beobachten (Abbildung 8). Möglicherweise spielen lokale Einträge wie die Nähe zu Ballungszentren und PFC verarbeitende Industriebetriebe eher eine Rolle als die kontinuierliche Anreicherung des Stoffes von der Quelle zur Mündung.

An den meisten Probenahme­flächen ist in den letzten Jahren eine deutliche zeitliche Abnahme der PFOS-Konzentrationen zu beobachten (Abb. 8). Dieser abnehmende Trend beginnt an einigen Probenahme­flächen bereits 1997 (z. B. Elbestationen E1 und E2). Bei den meisten Stationen beginnt der Abwärtstrend aber über ein Maximum zwischen 2000 und 2005.

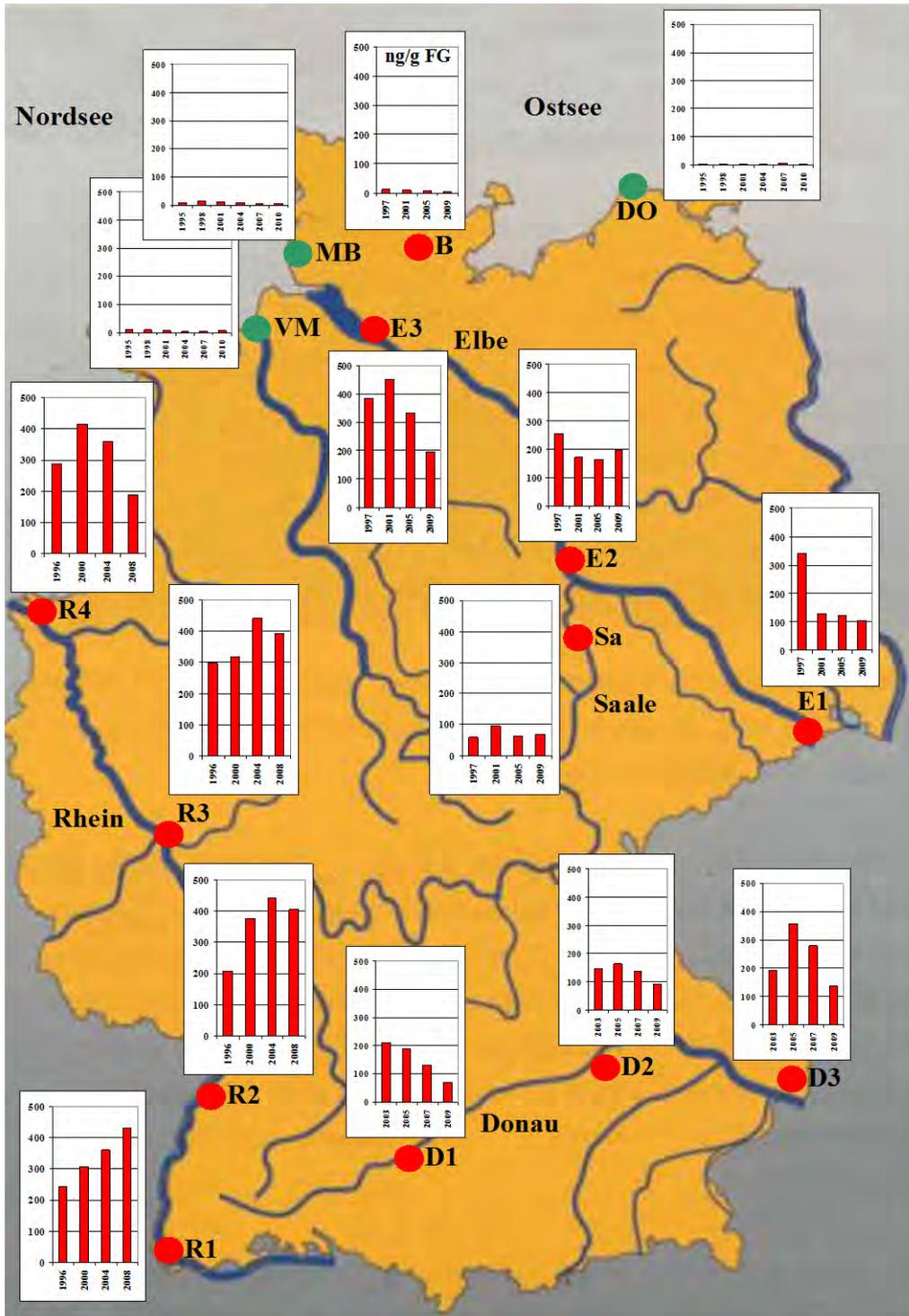


Abbildung 8

Verlauf der PFOS-Konzentrationen [ng/g FG] in den Jahren 1995 – 2010 in Brassenleber an den Probenahme­stellen: Elbe: E1-Prossen, E2-Barby, E3-Blankenese; Saale: Sa-Wettin; Rhein: R1-Weil, R2-Iffezheim, R3-Koblenz, R4-Bimmen; Donau: D1-Ulm, D2-Kelheim, D3-Jochenstein; Belauer See: B bzw. in Aalmutterleber an den Probenahme­stellen: Varel-Mellum: VM, Meldorfer Bucht: MB, Darßer Ort: DO.

Bei den Rhein-Proben ist an den vier verschiedenen Probenahmestellen keine einheitliche Tendenz in der Konzentrationsentwicklung zu erkennen. An drei der vier Standorte ist eine Abnahme über ein Konzentrationsmaximum zu beobachten, während die Konzentration an der Probenahmestelle R1/Weil zunimmt (s. a. Abb. 18 und 19, Kap. 6.3.1.). In den Leberproben aus der Donau ist der abnehmende Trend der PFOS-Konzentrationen am eindeutigsten zu erkennen. Da jedoch die Messungen der Donauproben erst 2003 beginnen, ist ein direkter Vergleich zu den anderen Probenahmeflächen erst ab diesem Zeitpunkt möglich.

Die zeitlichen Trends an der Referenzstation Belauer See und den Küstenstationen sind in Abbildung 8 aufgrund der kleinen Messwerte kaum erkennbar; sie sind jedoch ähnlich wie in den Flussgebieten und werden in den Kap. 6.3.2. und 6.3.3. explizit dargestellt.

Muskulaturproben

Die räumlichen Verteilungen und zeitlichen Trends der PFOS-Konzentrationen in den Muskulaturproben verhalten sich analog zu den Leberkonzentrationen. Eine Zusammenfassung der PFOS-Konzentrationen in Brassenmuskulatur in allen Flüssen in den verschiedenen Probenahmejahren gibt Abbildung 9. Auch hier zeigt sich ein abnehmender Trend von 1995 bis 2010 über ein Maximum 1999 (die Breite des Maximums wird durch summarische Darstellung mit Berücksichtigung aller Gebiete bewirkt). Weitere Einzelheiten sind in Kap. 6.3.1 dargestellt.

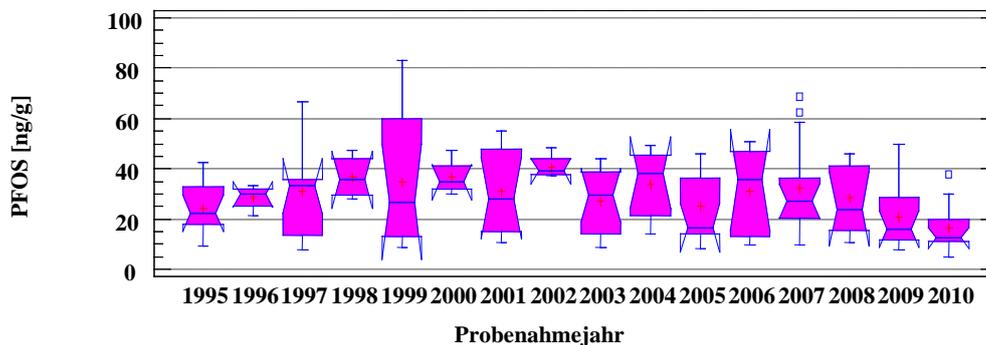


Abbildung 9 Zeitliche Entwicklung (1995 - 2010) der PFOS-Konzentration in Brassenmuskulatur in Flüssen.

Iso-PFOS

In Abbildung 10 sind die prozentualen Anteile des PFOS-Isomerenmischtes am PFOS-Gesamtgehalt und deren zeitliche Verläufe dargestellt, die möglicherweise Hinweise auf

Änderungen im Produktionsprozess erlauben. Die Graphik zeigt deutlich, dass sich der Anteil des Isomerengemisches in allen Proben – mit Ausnahme der Proben von Donau/Ulm - im Zeitraum 1995 bis 2010 verringert. Ferner ist bemerkenswert, dass Proben mit geringeren PFOS-Konzentrationen (Nebenflüsse, Küstenstationen, Belauer See) höhere Isomeranteile aufweisen als solche von höher belasteten Flüssen.

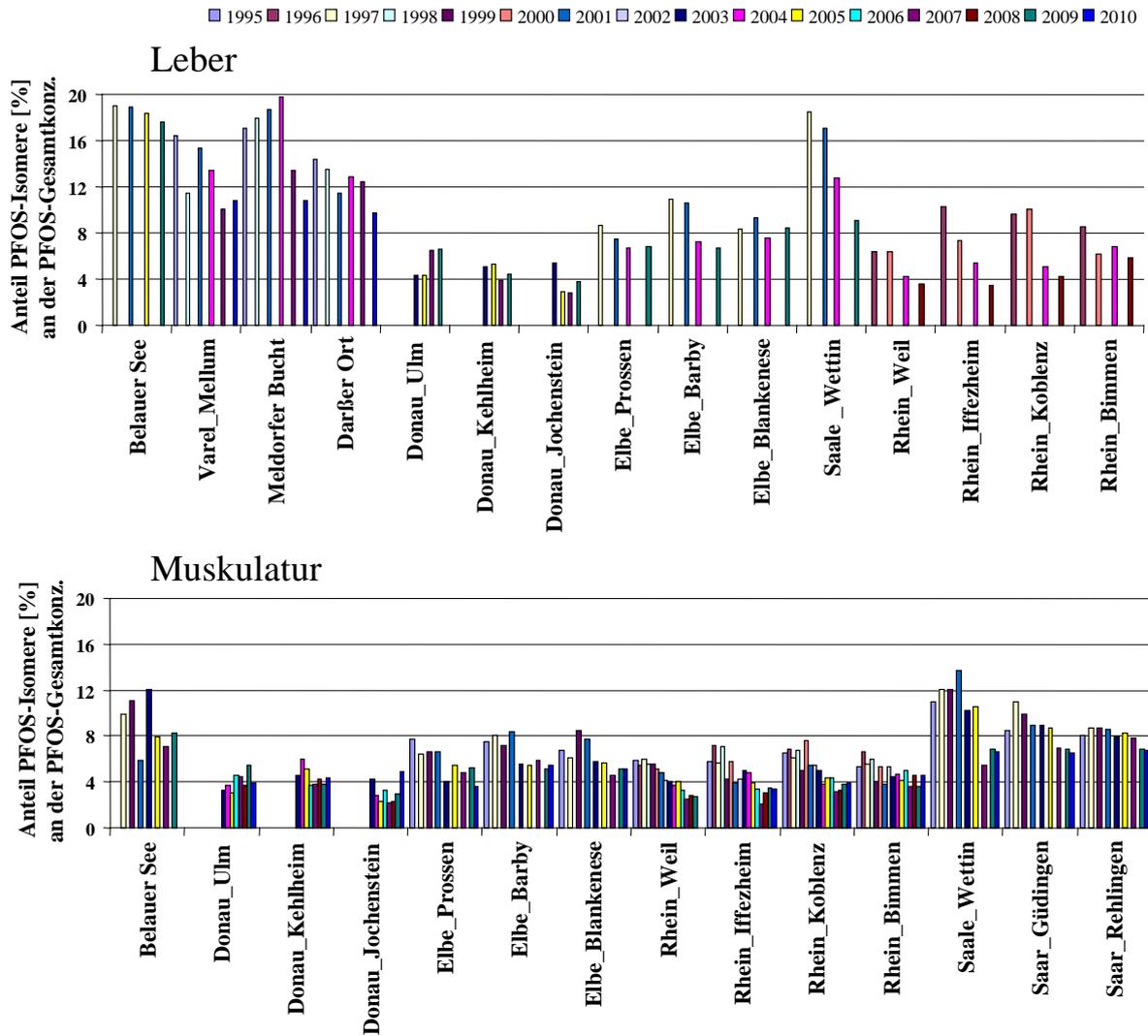


Abbildung 10 Anteil des PFOS-Isomerengemisches [%] an der PFOS-Gesamtkonzentration (linear und Isomere) in Leber- und Muskulaturproben.

Vergleich mit anderen Untersuchungen

Für die Probenahmestelle Donau/Jochenstein liegen PFOS-Konzentrationen auch für andere Fischarten vor [Bayer. Landesamt, 2011] (siehe Tabelle 4). Wie ein Vergleich der Werte aus Tabelle 4 zeigt, sind die PFOS-Konzentrationen in Brassenleber und –muskulatur den Konzentrationen in Hecht und Barsch recht ähnlich. Dagegen weisen die Aalgewebe fast doppelt so hohe und die Gewebe aus Rotaugen nur halb so große Werte auf.

Tabelle 4 Vergleich der PFOS-Konzentrationen in Brassern mit anderen Fischarten an der Probenahmestelle Donau/Jochenstein.

Fischart	PFOS-Konzentration	PFOS-Konzentration
	Leber [ng/g]	Muskulatur [ng/g]
Aal [Bayer. Landesamt, 2011]	510 (2007)	110 (2007)
Hecht [Bayer. Landesamt, 2011]	210 (2007)	19 (2007)
Rotauge [Bayer. Landesamt, 2011]	110 (2007)	6,4 (2007)
Barsch [Bayer. Landesamt, 2011]	390 (2007)	50 (2007)
Brassen	280 (2007)	31 (2007)

Tabelle 5 zeigt den Vergleich der PFOS-Konzentrationen zur Konzentration der Summe der polychlorierten Biphenyle (PCB) aus PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153 und PCB 180 als Beispiel für einen "klassischen" persistenten Schadstoff. Die Größenordnung der PFOS-Konzentrationen in Brassernleber ist mit der der Konzentrationen der Summe der PCB in Muskulatur vergleichbar. Der räumliche Konzentrationsverlauf der betrachteten Substanzen ist jedoch gegenläufig: Während die PCB-Konzentrationen vom südlichen Teil des deutschen Rheins zum nördlichen hin zunehmen, nehmen die PFOS-Konzentrationen ab.

Tabelle 5 Vergleich der PFOS-Konzentrationen in Brassernleber mit der Summe der PCB in Brassernmuskulatur an Probenahmestellen des Rheins.

Probenahmestelle	PFOS-Konzentration	PCB-Konzentration
	Brassenleber [ng/g]	Brassenmuskulatur [ng/g]
Rhein/Weil	430 (2008)	56 (2009) [UBP, 2011]
Rhein/ Iffezheim	406 (2008)	193 (2009) [UBP, 2011]
Rhein/ Koblenz	394 (2008)	271 (2009) [UBP, 2011]
Rhein/ Bimmen	188 (2008)	458 (2009) [UBP, 2011]

6.2.2. PFOSA-Konzentration

Leberproben

Die PFOSA-Konzentrationen in den Fischleberproben sind in Abbildung 11 gebietsweise zusammengefasst, während Abbildung 12 die räumliche Verteilung und die zeitliche Entwicklung der Einzelprobenkonzentrationen in den Jahren 1995 – 2010 zeigt.

Es zeigen sich wiederum unterschiedlich hohe Belastungen der einzelnen Flüsse, die allerdings wesentlich geringer sind als beim PFOS. Der Rhein weist wie beim PFOS auch die höchsten PFOSA-Konzentrationen (bis zu 27 ng/g FG) auf. Etwas geringere Konzentrationen werden in der Elbe, den Nordsee-Küstengebieten und der Saale beobachtet (Konzentrationsmaxima zwischen 10 – 15 ng/g FG). Im Vergleich zu den anderen

Flussproben weisen Leberproben aus der Donau die geringsten PFOSA-Konzentrationen um 5 ng/g auf. Darunter liegen die Konzentrationen aus der Küstenstation der Ostsee (Konzentrationsmaximum: 2 ng/g FG_{Leber}) und dem Referenzgebiet Belauer See (Konzentrationsmaximum: 0,7 ng/g FG_{Leber}).

Die PFOSA Konzentrationen in den beiden Nordsee-Küstenstationen (Meldorfer Bucht und Varel/Mellum) sind außergewöhnlich hoch, eine Erklärung hierfür konnte bisher nicht gefunden werden (s.a. Kap. 6.3.3.).

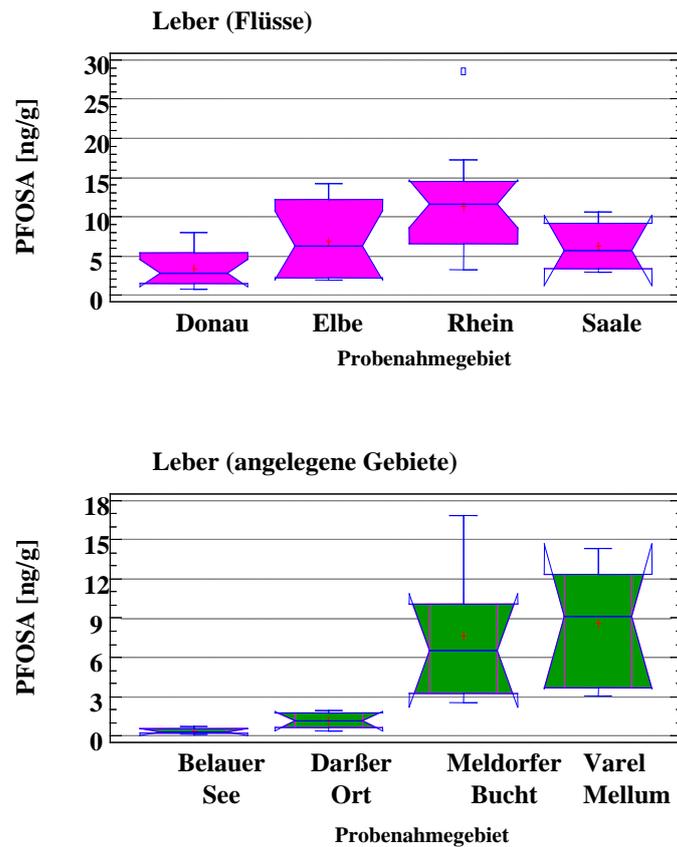


Abbildung 11 Zusammengefasste PFOSA-Konzentrationsbereiche in Leberproben in den Flüssen (oben) und abgelegenen Gebieten (unten)

Ebenso wie die PFOS-Konzentrationen weisen die PFOSA-Konzentrationen in den Jahren 1997 – 2010 einen abnehmenden Trend auf (Abbildung 12), allerdings sind die PFOSA-Abnahmen wesentlich deutlicher und einheitlicher als beim PFOS.

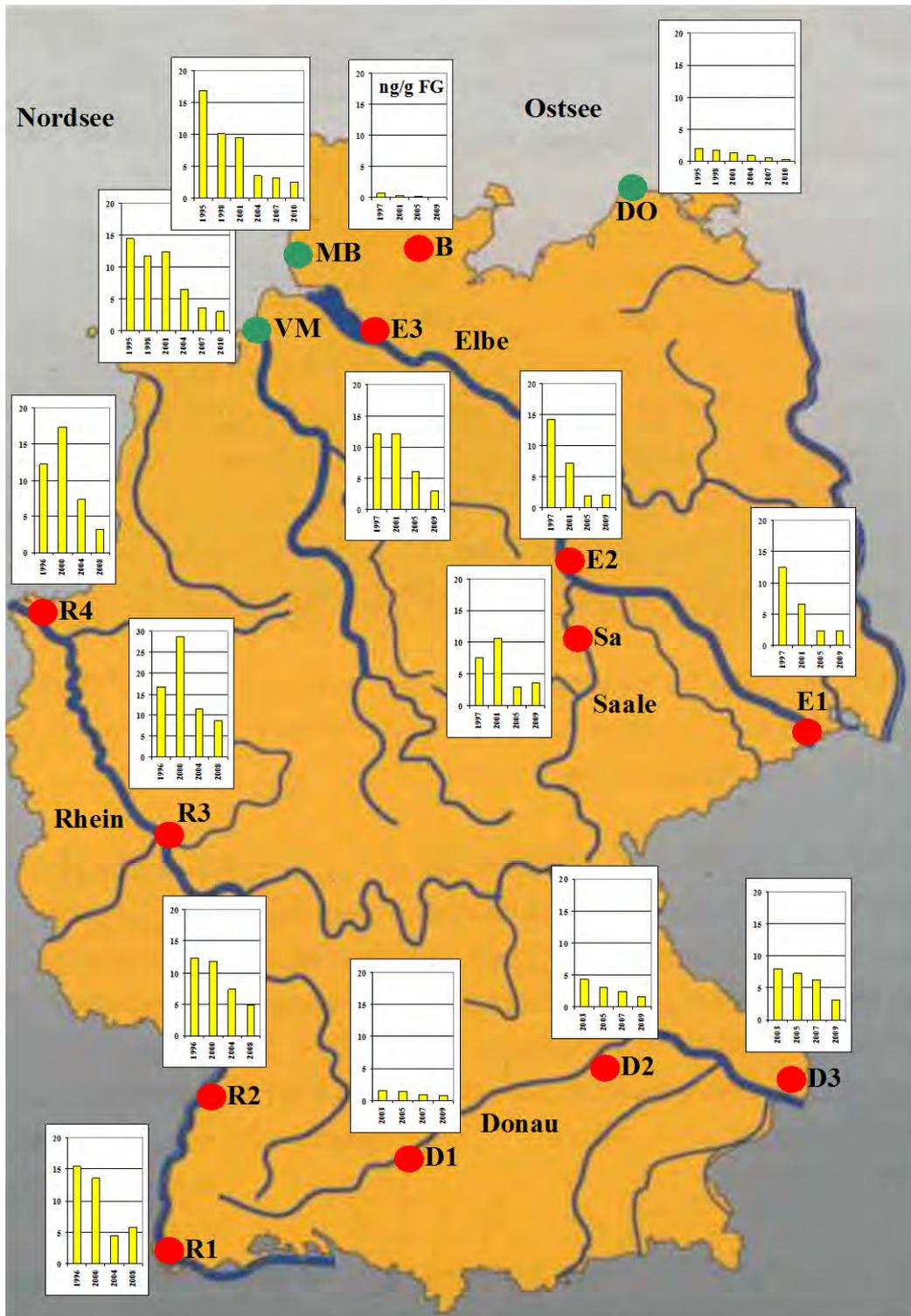


Abbildung 12 Verlauf der PFOSA-Konzentrationen [ng/g FG] in den Jahren 1995 – 2010 in Brassenleber an den Probenahmestellen: Elbe: E1-Prossen, E2-Barby, E3-Blankenese; Saale: Sa-Wettin; Rhein: R1-Weil, R2-Iffezheim, R3-Koblenz, R4-Bimmen; Donau: D1-Ulm, D2-Kelheim, D3-Jochenstein; Belauer See: B bzw. in Aalmutterleber an den Probenahmestellen: Varel-Mellum: VM, Meldorfer Bucht: MB, Darßer Ort: DO.

Muskulatur

Die räumlichen Verteilungen und zeitlichen Trends der PFOSA-Konzentrationen in den Muskulaturproben verhalten sich analog zu den Leberkonzentrationen. Eine

Zusammenfassung der PFOSA-Konzentrationen in Brassenmuskulatur in allen Flüssen in den verschiedenen Probenahmejahren gibt Abbildung 13. Auch hier zeigt sich ein abnehmender Trend von 1995 bis 2010, der etwa ab dem Jahr 2000 beginnt. Im Vergleich zu PFOS (Abbildung 9) sind die Abnahmen deutlicher und setzen früher ein.

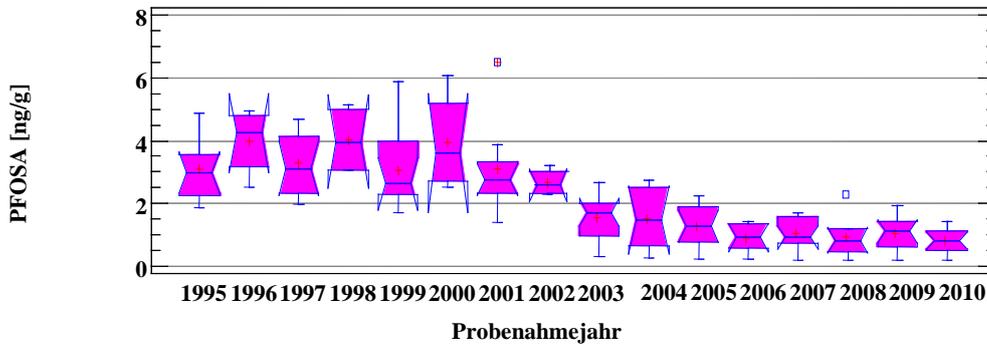


Abbildung 13 Zeitliche Entwicklung (1995 - 2010) der PFOSA-Konzentration in Brassenmuskulatur in Flüssen.

Iso-PFOSA

Abbildung 14 zeigt den prozentualen Anteil des PFOSA-Isomerengemisches an der PFOSA-Gesamtkonzentration zwischen 1995 – 2010. Während der Anteil des Isomerengemisches in

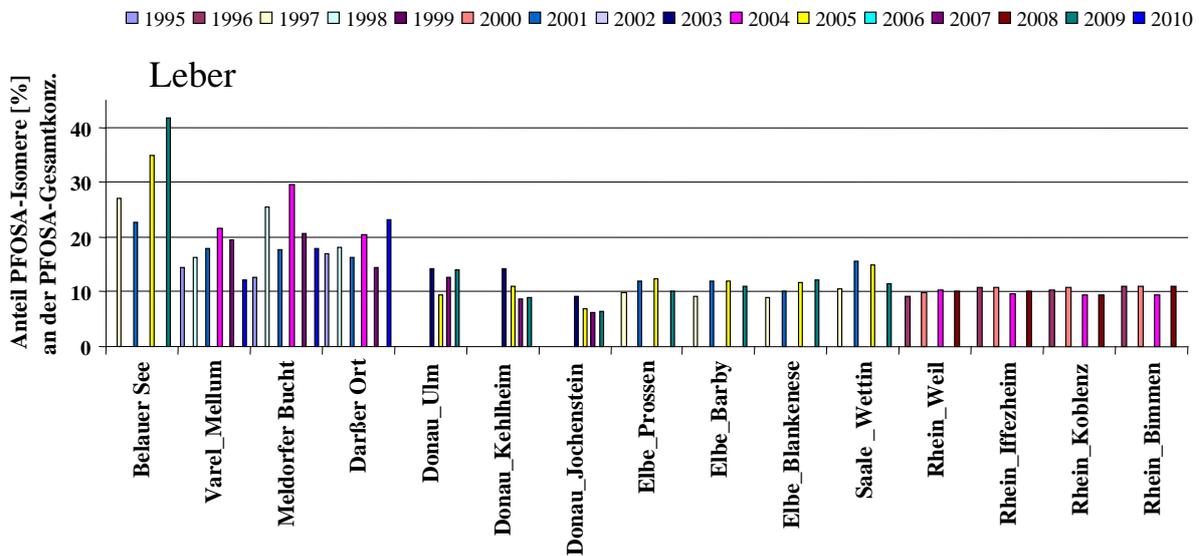


Abbildung 14 Anteil des PFOSA-Isomerengemisches [%] an der PFOS-Gesamtkonzentration (linear und Isomere) in Leberproben.

den Leberproben aus den Flüssen in etwa konstant bleibt, zeigen die Proben aus den gering belasteten Gebieten höhere Isomerenanteile mit zum Teil steigenden Trends. Hier ist wiederum ein paralleles Verhalten zum PFOS - in diesem Fall zu den Isomeren-Anteilen - zu beobachten.

Grundsätzlich verhalten sich räumliche Verteilung und zeitliche Entwicklung der PFOSA-Konzentrationen sehr ähnlich wie die der PFOS-Konzentrationen. Eine Ausnahme stellen hier die erhöhten PFOSA-Konzentrationen im Küstengebiet der Nordsee dar. Dieses Verhalten wird auch in den Dendrogrammen in Abbildung 6 abgebildet: In den Muskulaturproben befinden sich PFOS und PFOSA relativ eng benachbart in der Gruppe der perfluorierten Sulfonsäuren - jeweils nahe begleitet von ihren Isomeren. Bei den Leberproben sind PFOSA und iso-PFOSA etwas stärker separiert, dies liegt wahrscheinlich an den hohen Konzentrationen der Nordsee-Küstenstationen. Diese Besonderheit konnte für Muskulaturproben nicht beobachtet werden, da Aalmuttermuskulaturen nicht untersucht wurden.

6.2.3. Zeitliche Entwicklung und räumliche Verteilung der PFDA-Konzentration

Leberproben

Die PFDA-Konzentrationen in den Fischleberproben sind in Abbildung 15 gebietsweise zusammengefasst, während Abbildung 16 die räumliche Verteilung und die zeitliche Entwicklung der Einzelprobenkonzentrationen in den Jahren 1995 – 2010 zeigt.

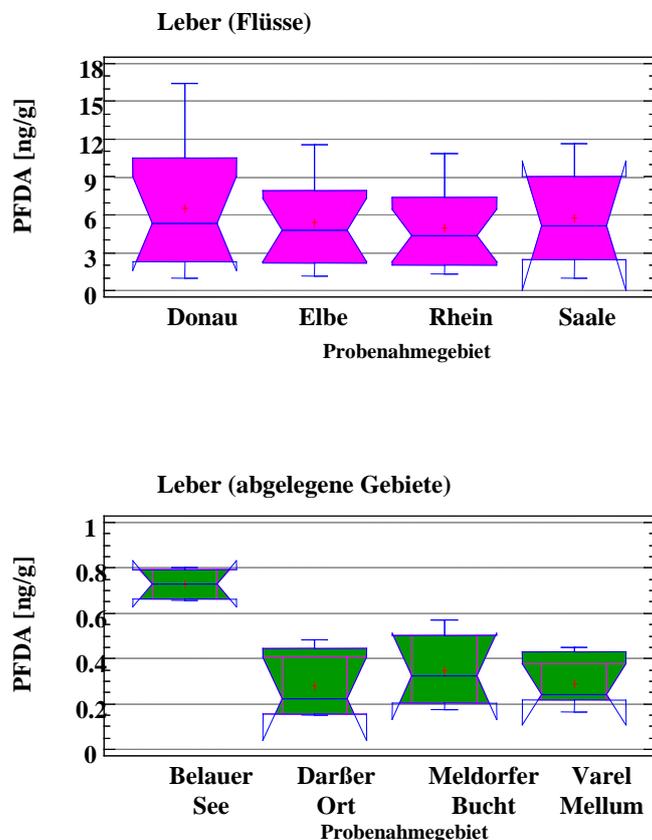


Abbildung 15 PFDA-Konzentrationsbereiche in Leberproben in den Flüssen (oben) und abgelegenen Gebieten (unten)

Die PFDA-Konzentrationen der Leberproben (Abb. 15) liegen etwa in der Größenordnung wie die PFOSA-Gehalte (vgl. Abb. 11 und 12). Es zeigen sich allerdings weit geringere Unterschiede zwischen den einzelnen Flüssen. Die höchsten PFDA-Konzentrationen wurden in der Donau bei Jochenstein gemessen (15 ng/g) der Median Wert liegt jedoch bei 5,5 ng/g FG. Die PFDA-Konzentrationen aus Elbe-, Saale- und Rheinproben liegen zwischen 5 – 10 ng/g. Proben aus dem Referenzgebiet Belauer See sowie aus den Küstengebieten der Nord- und Ostsee weisen eine sehr geringe Hintergrundbelastung auf (0,2 ng/g bis 0,8 ng/g FG).

Bei den zeitlichen Verläufen zeigt sich ein deutlicher Unterschied zu den PFOS- und PFOSA-Trends: Die PFDA-Konzentrationen nehmen an den meisten Stationen über den betrachteten Zeitraum signifikant zu (Abb. 16). Dabei weisen die Proben aus Elbe und Saale eine sehr deutliche und konstante Konzentrationszunahme auf. In Rheinproben ist auch insgesamt eine zunehmende Tendenz vorhanden. An den Stationen Koblenz und Bimmen deutet sich nach einer Konzentrationszunahme bis zu einem Maximum im Jahr 2004 ein leicht abnehmender Verlauf an. Eine leichte Abnahme nach einem Maximum im Jahr 2005 deutet sich auch für die Donau-Station Ulm an. Die anderen Donaustationen weisen eine stagnierende oder eine abnehmende Tendenz auf.

Die Trends der gering belasteten Küsten und Referenz-Stationen werden in Kap. 6.3.2. und 6.3.3. dargestellt.

Bei den anderen langkettigen perfluorierten Carbonsäuren (C_{11} – C_{14}) ist ebenfalls eine Konzentrationszunahme zu beobachten (Werte hier nicht gezeigt; siehe Tabelle 14; Anhang Kap. 9.2.). Die Zunahme der längerkettigen Carbonsäuren könnte darauf hindeuten, dass seit der gesetzlichen Beschränkung des PFOS-Einsatzes neben der nicht bioakkumulierbaren PFBS auch langkettige bioakkumulierbare perfluorierte Carbonsäuren für industrielle Zwecke angewendet werden und so in die Umwelt gelangen.

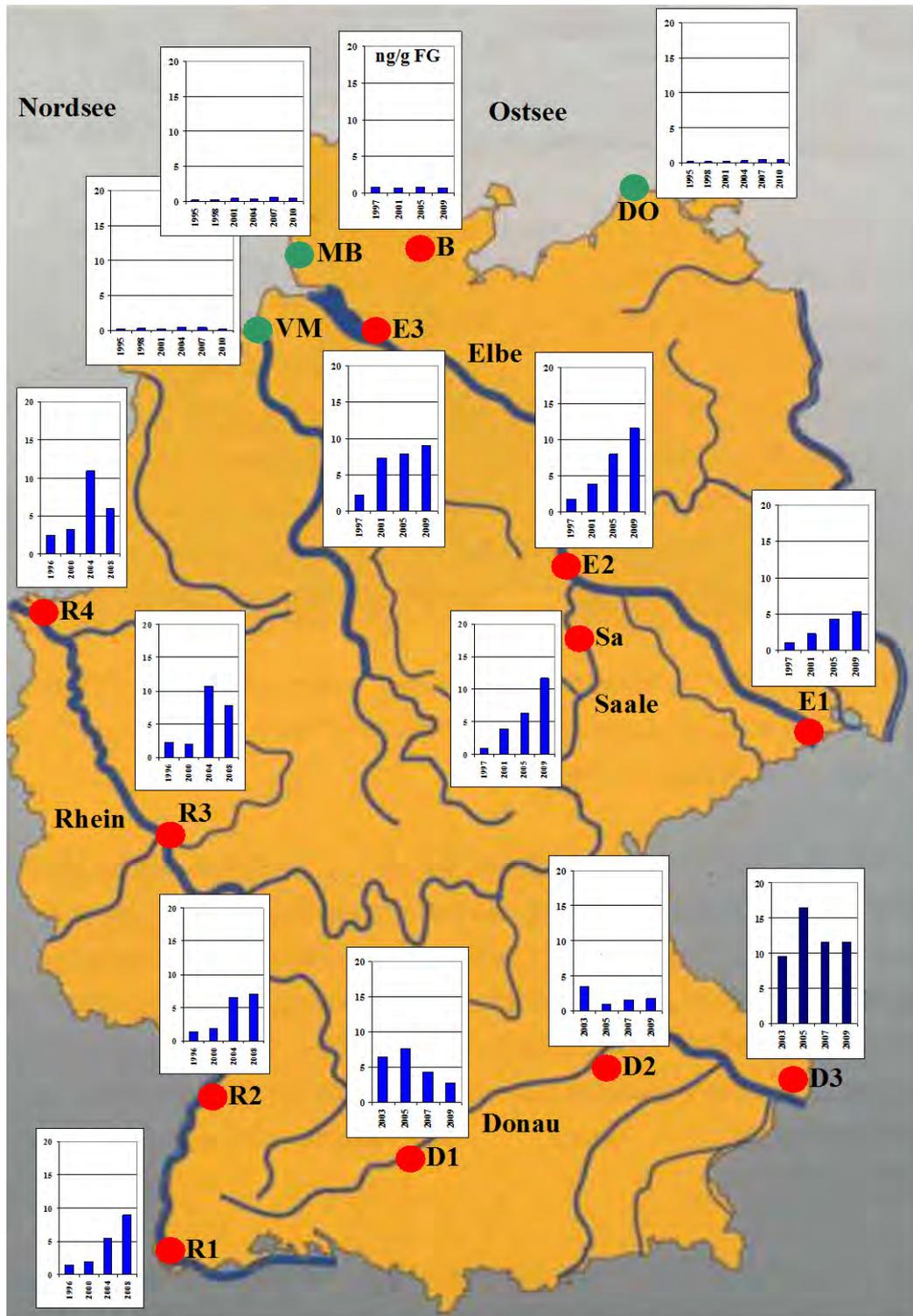


Abbildung 16 Verlauf der PFDA-Konzentrationen [ng/g FG] in den Jahren 1995 – 2010 in Brassenerleber an den Probenahmestellen: Elbe: E1-Prossen, E2-Barby, E3-Blankenese; Saale: Sa-Wettin; Rhein: R1-Weil, R2-Iffezheim, R3-Koblenz, R4-Bimmen; Donau: D1-Ulm, D2-Kelheim, D3-Jochenstein; Belauer See: B bzw. in Aalmutterleber an den Probenahmestellen: Varel-Mellum: VM, Meldorfer Bucht: MB, Darßer Ort: DO.

Muskulatur

Die räumlichen Verteilungen und zeitlichen Trends der PFDA-Konzentrationen in den Muskulaturproben verhalten sich analog zu den Leberkonzentrationen. Eine

Zusammenfassung der PFDA-Konzentrationen in Brassenmuskulatur in allen Flüssen in den verschiedenen Probenahmejahren gibt Abbildung 17. Auch hier zeigt sich ein zunehmender Trend von 1995 bis 2010, der etwa ab dem Jahr 2000 beginnt und um 2006 in ein Plateau übergeht.

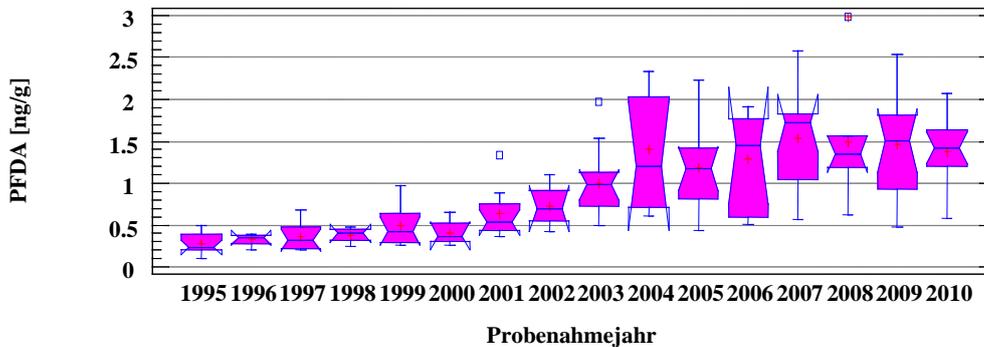


Abbildung 17 Zeitliche Entwicklung (1995 - 2010) der PFDA-Konzentration in Brassenmuskulatur in Flüssen.

Vergleich mit anderen Untersuchungen

Die PFDA-Belastung von Seehunden aus der Deutschen Bucht beträgt in Leber 15,2 ng/g FG_{Leber} [Ahrens, 2009]. Die maximalen PFDA-Konzentrationen der Aalmutterlebern aus den Küstengebieten der Nordsee betragen 0,5 – 0,6 ng/g FG_{Leber} . Somit beträgt der PFDA-Anreicherungsfaktor von einem carnivoren Konsumenten wie der Aalmutter zu einem Konsumenten einer höheren trophischen Stufe wie dem Seehund in etwa 30.

6.3. Regionale Detail-Aspekte

Die in Kap. 6.2 dargestellten Ergebnisse dienen insbesondere dem Aufzeigen übergreifender und summarischer Zusammenhänge. Der Datensatz erlaubt jedoch darüber hinaus auch die Untersuchung verfeinerter Einzelheiten und Strukturen, wie in den folgenden Kapiteln exemplarisch gezeigt werden soll.

6.3.1. Beispiel: Rhein

Abbildung 18 zeigt die Zeitreihen aller PFC-Konzentrationen der Brassenmuskulaturproben aus den 4 Probenahmegebieten des Rheins. Diese Zeitreihen sind in dieser Untersuchung die umfangreichsten, da hier im Zeitraum von 1995 – 2010 eine jährliche Konzentrationsbestimmung erfolgte. Die analogen Zeitreihen der Brassenleberproben aus dem Rhein

umfassen den Zeitraum von 1996 – 2008 (Abbildung 19), wobei der zeitliche Abstand zwischen den Konzentrationsbestimmungen 4 Jahre betrug.

Die PFOS-Konzentrationen weisen an den einzelnen Stationen unterschiedliche zeitliche Trends auf. An der südlichsten Station des Rheins (Weil) sind in den Muskulatur- und Leberproben die längsten zeitlichen Zunahmen der PFOS-Belastung erkennbar, die bis in den Zeitraum 2008 bis 2010 anhalten. Die nördlichste Station Bimmen bildet dazu den Gegenpol, hier sind abnehmende Konzentrationen ab 1999/2000 zu beobachten. Die dazwischenliegenden Stationen weisen deutliche Abnahmen in den PFOS-Konzentrationen ab 2004 bis 2007 auf; zu diesen Zeiten werden für die Leber- und Muskulaturproben jeweils Maximalwerte erreicht. Insgesamt überwiegt somit ein abnehmender Trend in den letzten Jahren; die zeitlichen Trends sind in Muskulatur und Leber trotz unterschiedlicher Zeitauflösung gut vergleichbar.

Die mittlere PFOS-Konzentration in Leber (320 ng/g FG) ist etwa um den Faktor 10 größer als die mittlere PFOS-Konzentration in Muskulatur (30 ng/g FG). Folglich beträgt der Anreicherungsfaktor zwischen Muskulatur und Leber 10. Die PFOS-Konzentrationen im Wasser lagen 2007 – 2010 an der Messstelle Bimmen zwischen 10 und 30 ng/L (LANUV NRW, 2011). Somit beträgt der Bioakkumulationsfaktor für PFOS zwischen Wasserphase und Brassenmuskulatur etwa 1000; zwischen Wasserphase und Brassenleber etwa 10000.

Die Konzentrationen der seit einigen Jahren als Ersatzstoff für PFOS eingesetzten PFBS liegen in den Fischproben weitestgehend unterhalb der Bestimmungsgrenze ($<0,1$ ng/g FG_{Muskel} ; $<0,2$ ng/g FG_{Leber}), obgleich die Substanz im Wasser durchaus nachweisbar ist. So wurden im Zeitraum von 2007 – 2010 Werte zwischen 10 und 100 ng/L im Wasser gemessen (LANUV NRW, 2011). Die "Anreicherungsfaktoren" liegen somit unter 10 (Wasser zu Muskulatur) bzw. unter 20 (Wasser zu Leber). Dieses Ergebnis bestätigt die geringe Tendenz von PFBS zur Bioakkumulation.

Die Konzentrationen der anderen perfluorierten Sulfonsäuren PFH_xS, PFHpS und PFDS sowie des PFOSA-Isomerengemisches sind gering und weisen in den meisten Zeitreihen einen abnehmenden Trend auf. Auch die im Vergleich etwas höheren Gehalte an PFOSA und PFOS-Isomerengemisch nehmen im betrachteten Zeitraum sowohl in den Muskulatur- als auch in den Leberproben deutlich ab.

Bei den Konzentrationen der perfluorierten Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von C₅ – C₉ konnten keine zeitlichen Trends beobachtet werden, da sie weitestgehend unterhalb ihrer Bestimmungsgrenzen liegen.

Perfluorierte Verbindungen in archivierten Fischproben der Umweltprobenbank des Bundes

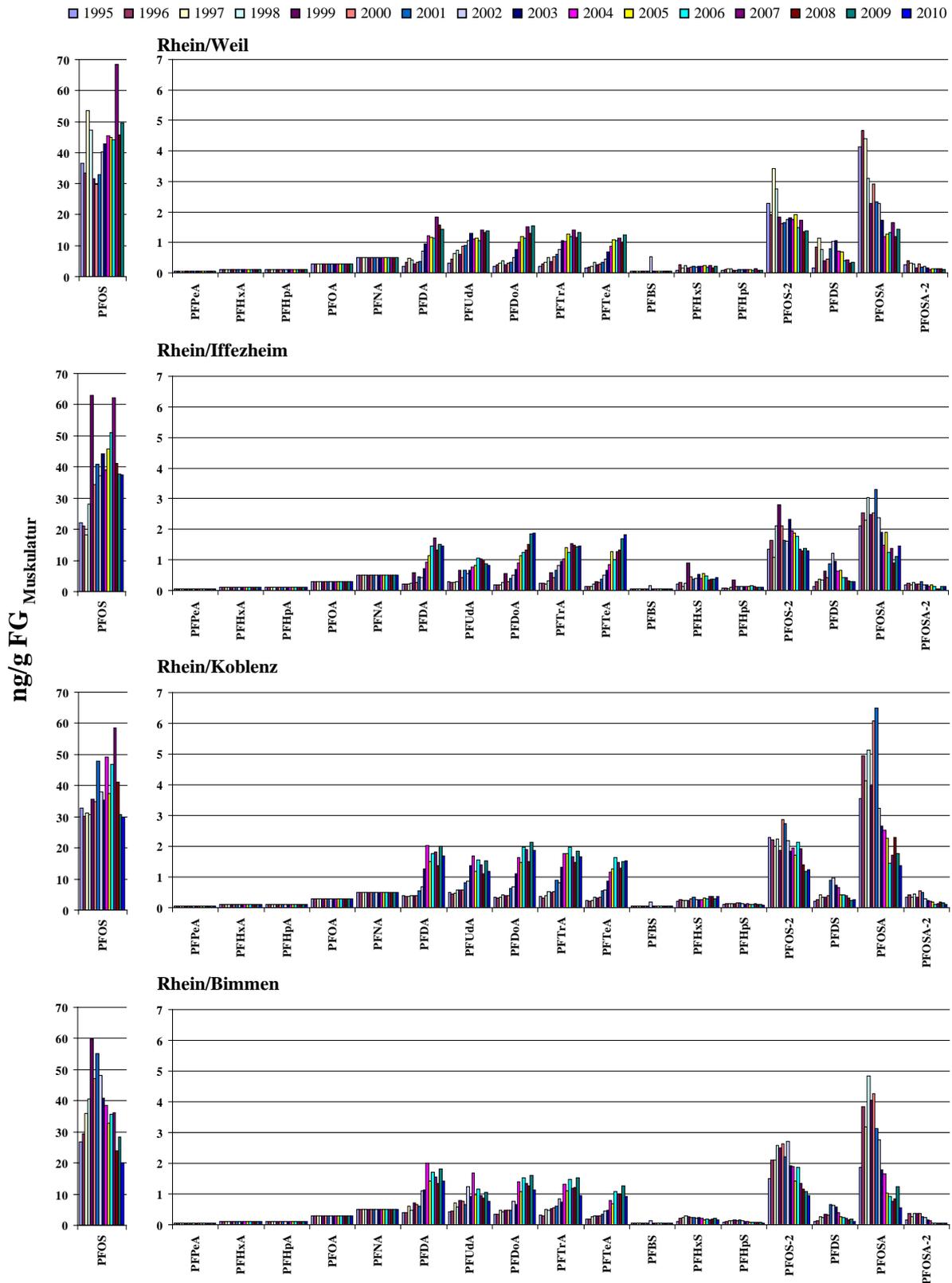


Abbildung 18

Konzentrationen [ng/g FG] der perfluorierten Carbonsäuren ($C_5 - C_{14}$), der perfluorierten Sulfonsäuren (PFBS, PFHxS, PFHpS und PFDS sowie PFOS (linear) und PFOS-2 (Summe der verzweigten Isomere)) und des Sulfonsäureamids PFOSA (linear) sowie PFOSA-2 (Summe der verzweigten Isomere). Für Werte unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze sind Konzentrationen angegeben, die der Hälfte der Bestimmungsgrenze entsprechen. Dargestellt sind die Werte in Brassenmuskulatur (1995 – 2010) an allen Probenahmestellen des Rheins.

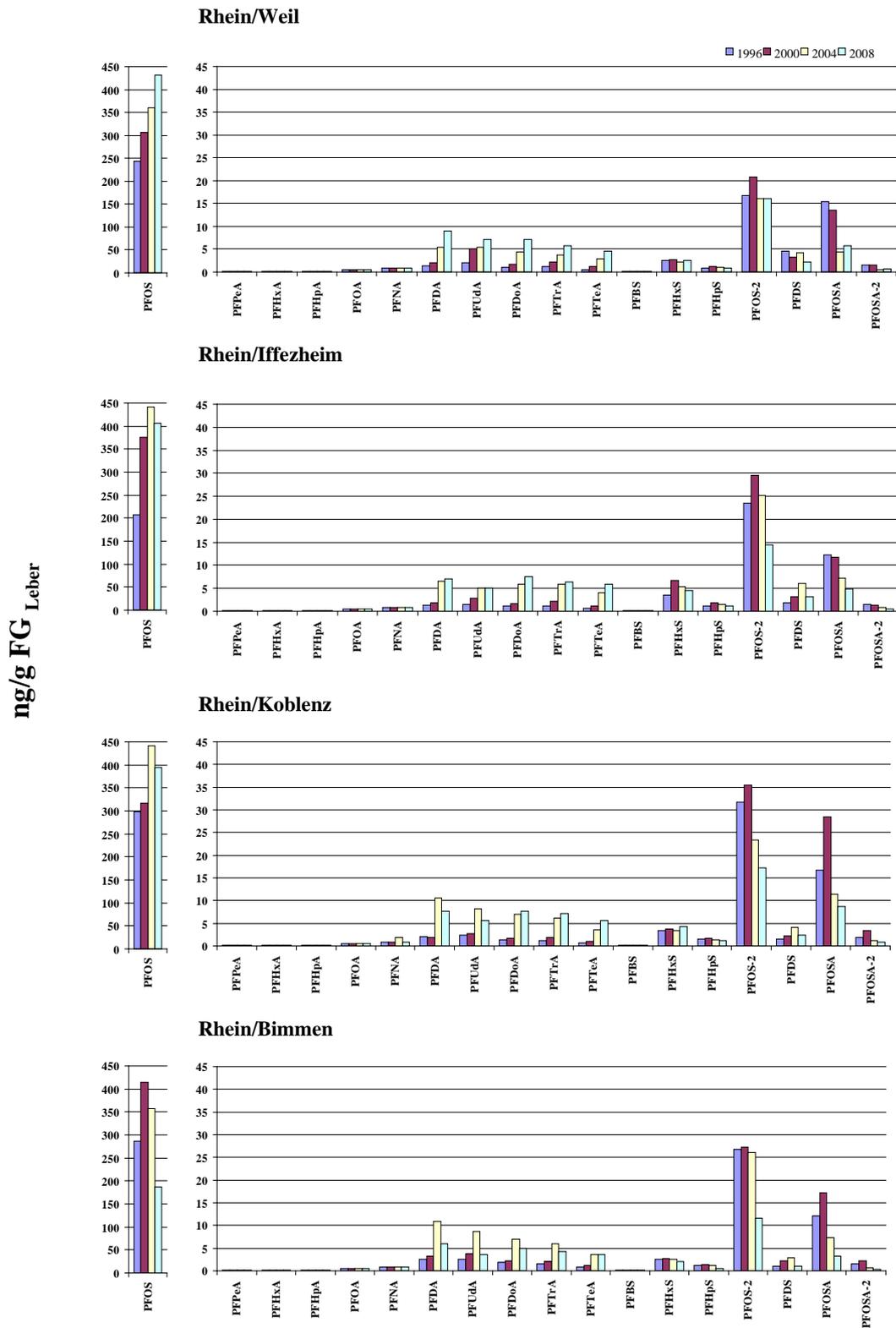


Abbildung 19

Konzentrationen [ng/g FG] der perfluorierten Carbonsäuren (C₅ – C₁₄), der perfluorierten Sulfonsäuren (PFBS, PFHxS, PFHpS und PFDS sowie PFOS (linear) und PFOS-2 (Summe der verzweigten Isomere)) und des Sulfonsäureamids PFOSA (linear) sowie PFOSA-2 (Summe der verzweigten Isomere). Für Werte unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze sind Konzentrationen angegeben, die der Hälfte der Bestimmungsgrenze entsprechen. Dargestellt sind die Werte in Brassenleber (1996 – 2008) an allen Probenahmestellen des Rheins.

Bei den perfluorierten Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von $C_{10} - C_{14}$ dominiert ein in allen Proben ähnlicher zunehmender Trend. Außerdem weisen sie alle einen sehr ähnlichen Konzentrationsbereich sowohl in Leber (etwa 5 ng/g FG) als auch in Muskulatur (etwa 1 ng/g ng/g FG) und somit einen Anreicherungsfaktor_{Muskel-Leber} von 5 auf. Für PFDA waren nur bedingt Konzentrationen im Wasserkörper verfügbar. So lag die PFDA-Konzentration im Wasser zwischen 2007 und 2010 unter der Bestimmungsgrenze von <10 ng/L (LANUV NRW, 2011). Eine Berechnung von Anreicherungsfaktoren mit der halben BG führt höchst wahrscheinlich nicht zu belastbaren Abschätzungen. Zieht man beispielsweise PFDA-Wasserkonzentrationen aus der Elbe zum Vergleich heran, die bei 0,5 ng/L liegen [Caliebe, 2007, Theobald et al., 2011], so wird deutlich, dass eine Abschätzung anhand der halben BG zu deutlich zu hohen Wassergehalten führen würde; dadurch wiederum würde eine zu geringe Anreicherung errechnet werden. Mit den Elbwasser Konzentrationen würden Anreicherungsfaktoren von 2000 resultieren (Wasser zu Muskulatur) bzw. 10000 (Wasser zu Leber). Diese liegen im Bereich der oben abgeschätzten Werte für PFOS. Zieht man die von Higgins und Luthy [2006] ermittelten $\log K_{OC}$ -Werte für Sedimente für eine Abschätzung der Anreicherungen heran, so lassen die im Vergleich zu PFOS (2,57) etwas höheren $\log K_{OC}$ -Wert von PFDA (2,76) und PFUnA (3,30) erwarten, dass die langkettigen perfluorierten Carbonsäuren im Vergleich zu PFOS etwas besser bioakkumulierbar sind. Dies ist im Einklang mit den beobachteten Werten.

6.3.2. Beispiel: Referenzgebiet Belauer See

Abbildung 20 zeigt die PFC-Konzentrationen in Brassenmuskulatur und –leber aus dem Referenzgebiet Belauer See. Erwartungsgemäß liegen alle Konzentrationen wesentlich unter den in den Flüssen beobachteten Werten. Die Konzentrationen der kurzkettigen PFC (PFPeA, PFHxa, PFHpA, PFOA, PFNA, PFBS, PFHxS, PFHpS und PFDS) liegen ebenso wie in den Proben aus den Küstengebieten (s. 4.3.3.) unterhalb ihrer jeweiligen Bestimmungsgrenzen. Anders als in den Proben aus Nordsee-Küstengebieten ist die Konzentration von PFOSA sehr gering bzw. liegt unter der Bestimmungsgrenze. Die langkettigen PFC ($C_{10} - C_{14}$) sind im niedrigen Konzentrationsbereich nachweisbar. PFOS und sein Isomerenmisch kann in allen Leberproben in erhöhten Konzentrationen (6 – 15 ng/g FG) gemessen werden.

Die zeitlichen Trends entsprechen denen der in den Flüssen beobachteten: klare und stetig abnehmende Trends für PFOS und PFOSA, leicht ansteigende Trends für die längerkettigen Carbonsäuren.

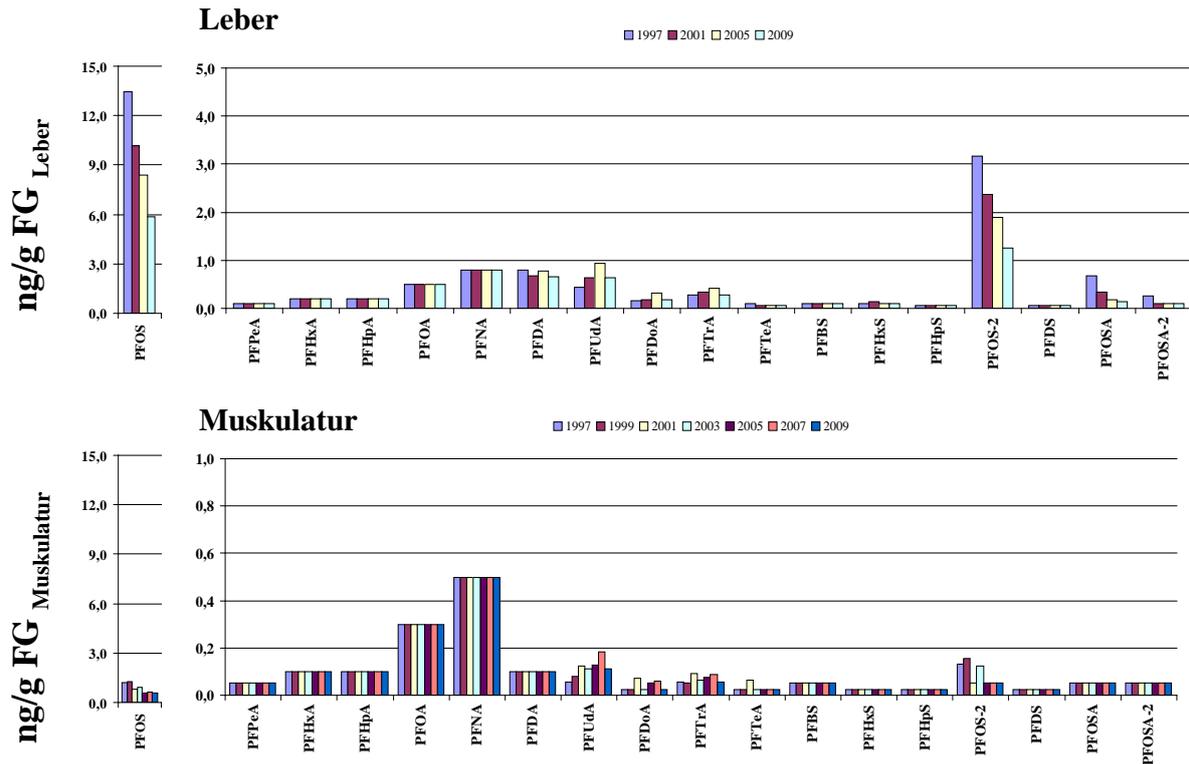


Abbildung 20 Konzentrationen [ng/g FG] der perfluorierten Carbonsäuren (C₅ – C₁₄), der perfluorierten Sulfonsäuren (PFBS, PFHxS, PFHpS und PFDS sowie PFOS (linear) und PFOS-2 (Summe der verzweigten Isomere)) und des Sulfonsäureamids PFOSA (linear) sowie PFOSA-2 (Summe der verzweigten Isomere). Für Werte unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze sind Konzentrationen angegeben, die der Hälfte der Bestimmungsgrenze entsprechen. Dargestellt sind die Werte in Leber (1997 – 2009) und Muskulatur (1997 – 2009) von Brassen der Probenahmestelle Belauer See (Referenzgebiet).

Die Gründe für die Nachweisbarkeit von PFOS selbst in entlegenen Gebieten, die weder von Ballungszentren noch von industriellen Eintragsquellen beeinflusst werden, sind vielfältig. Als eine Quelle für diese ubiquitäre Hintergrundkonzentration wird die Transformation von volatilen PFOS-Vorläufer-Verbindungen wie N-Ethylperfluorocetyl-sulfonamid (NEtFOSA), N-Methylperfluorocetyl-sulfonamidoethanol (NMeFOSE) und N-Ethylperfluorocetyl-sulfonamidoethanol (NEtFOSE) diskutiert [Fricke und Lahl, 2005; Ahrens 2011]. Diese Verbindungen haben einen sehr viel höheren Dampfdruck und eine geringere Wasserlöslichkeit als PFOS und können daher durch atmosphärischen Transport über weite Distanzen verteilt werden. Durch metabolische Transformation können sie in verschiedenen Biota letztlich zu PFOS umgewandelt werden.

6.3.3. Beispiel: Küstengebiete der Nord- und Ostsee

In Abbildung 21 sind die Konzentrationsverläufe der Aalmutterleberproben aus den Küstengebieten der Nord- und Ostsee im Zeitraum von 1995 – 2010 im Drei-Jahres-Abstand dargestellt. Im Vergleich zu den Brassenleberproben aus Rhein oder Elbe weisen diese Proben

eine deutlich geringere PFC-Belastung auf (Faktor 10 – 50). Unabhängig von der Höhe der Konzentration ist auch in den Aalmutterproben PFOS gegenüber den anderen PFC die dominierende Komponente.

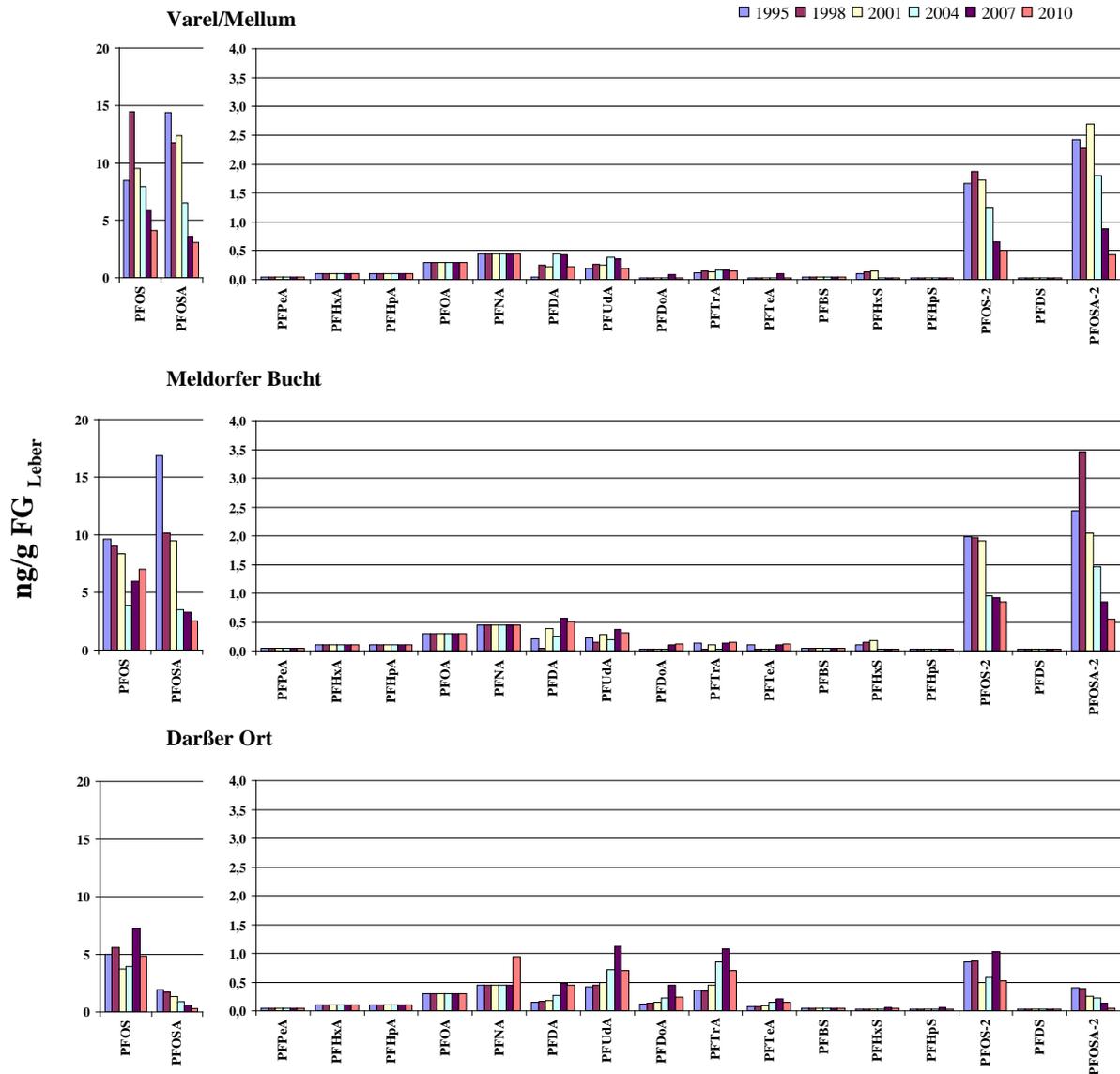


Abbildung 21 Konzentrationen [ng/g FG] der perfluorierten Carbonsäuren (C₅ – C₁₄), der perfluorierten Sulfonsäuren (PFBS, PFHxS, PFHpS und PFDS sowie PFOS (linear) und PFOS-2 (Summe der verzweigten Isomere)) und der Sulfonsäureamids PFOSA (linear) sowie PFOSA-2 (Summe der verzweigten Isomere). Für Werte unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze sind Konzentrationen angegeben, die der Hälfte der Bestimmungsgrenze entsprechen. Dargestellt sind die Werte in Leber von Aalmuttern (1995 – 2010) der Probenahmestellen Varel/Mellum und Meldorfer Bucht (Nordsee) sowie Darßer Ort (Ostsee).

Eine bemerkenswerte Ausnahme stellen allerdings die PFOSA-Konzentrationen in Aalmuttern aus den Küstengebieten der Nordsee dar, die eine mit den Brassenproben aus dem Rhein vergleichbare Höhe haben. PFOSA-Konzentrationen von Aalmutterleberproben aus dem Ostseeküstenbereich sind dagegen um ca. einen Faktor 15 geringer. Ein Spezies-spezifischer Grund (Brasse versus Aalmutter) kann also nicht als Erklärung für die hohen

PFOSA-Werte angeführt werden. Allerdings findet sich auch in dem Konzentrationsmuster der Fische aus der Elbe – der wichtigsten potentiellen Eintragsquelle für dieses Gebiet - keine Erklärung.

Die Konzentrationen der langkettigen perfluorierten Carbonsäuren PFDoA und PFTrA sind in Leberproben aus der Ostsee höher als in denen aus der Nordsee. Die Verteilungsmuster der einzelnen PFC weisen somit im Detail signifikante regionale Unterschiede auf, die allerdings z.Z. noch nicht erklärt werden können.

Die PFC-Konzentrationen in den Aalmutterproben weisen ähnliche zeitliche Trends wie die höher belasteten Brassenleber-Proben aus dem Rhein auf: So nehmen die Konzentrationen von PFOS und PFOSA ab, während die Konzentrationen der langkettigen perfluorierten Carbonsäuren zunehmen.

Ein Vergleich mit PFC-Konzentrationen in Silbermöweneiern von Inseln der Nord- und Ostsee [Rüdel et al., 2010] zeigt, dass PFOS sowohl in Aalmutterleber als auch in Silbermöweneiern die höchste Einzelkomponentenkonzentration aufweist, wobei die Konzentration in den Eiern etwa zehnmal so hoch wie in den hier untersuchten Leberproben ist. Anders als in den Leberproben, in denen die PFOA-Konzentration in allen Proben unter der Bestimmungsgrenze liegt, sind die PFOA-Gehalte in den Eiern deutlich erhöht. Die langkettigen perfluorierten Carbonsäuren (PFDA, PFUnA, PFDoA) sind im Vergleich zu PFOS sowohl in den Silbermöweneiern als auch in den Leberproben etwa um den Faktor 20 geringer. PFNA, PFHxA, PFBS und PFDS liegen in den meisten Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze. Somit weisen PFOS, PFDA, PFUnA, PFDoA, PFNA, PFHxA, PFBS und PFDS in Leberproben und Silbermöweneiern ein ähnliches Konzentrationsmuster auf.

6.3.4. Untersuchung der PFC-Muster

Um zu untersuchen, ob bestimmte Gebiete spezielle, charakteristische PFC-Muster aufweisen oder ob sich diese im Laufe der Zeit verändern, wurden von den PFC-Konzentrationen aller Leberproben Clusteranalysen durchgeführt. Das Ergebnis ist recht komplex und ist zusammenfassend in Form eines Dendrogramms in Abbildung 22 dargestellt. Leicht abgetrennt werden natürlich alle Proben aus den "abgelegenen Gebieten" (Belauer See und Küstenstationen), allerdings befinden sich auch 5 Flussproben in dieser Gruppe. Der Rest der Flussproben lässt sich in drei größere Gruppen und eine kleine Gruppe separieren. Letztere besteht aus zwei Donau-Proben (Jochenstein), die als Besonderheit relativ hohe PFOA und PFNA Werte aufweisen. Die mittlere "Fluss-Gruppe" enthält hauptsächlich Proben aus den

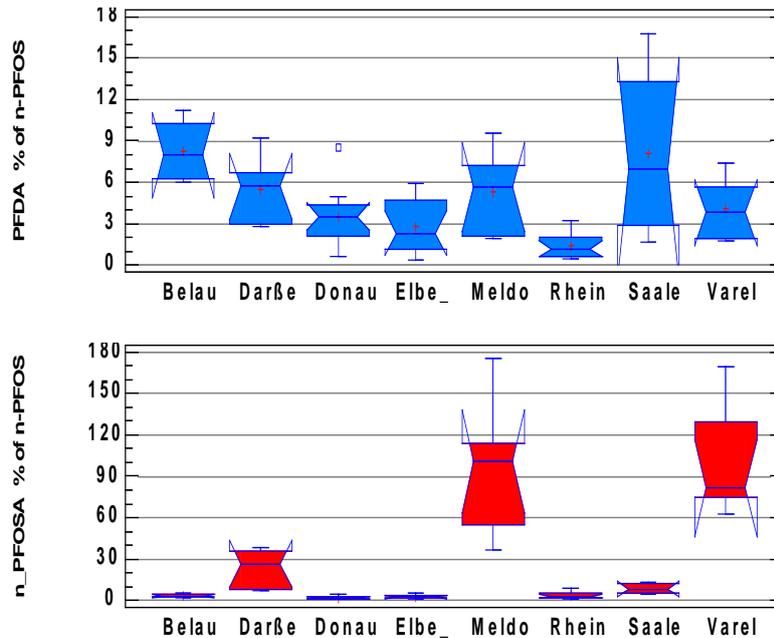


Abbildung 23 Relative Konzentrationsanteile von PFDA und n-PFOA (bez. auf PFOS) in Leberproben der Untersuchungsgebiete

Auf eine weitergehende, detaillierte Untersuchung von Feinstrukturen muss verzichtet werden, da diese den Umfang und die Zielrichtung dieses Berichtes sprengen würde.

7. Summarische Zusammenfassung

- PFOS ist in allen Proben die Hauptkomponente.
- PFCs mit weniger als 8 Kohlenstoffatomen liegen unterhalb der Bestimmungsgrenzen.
- Die PFC-Konzentrationen in den Leberproben liegen um einen Faktor 5 bis 10 über denen in der Muskulatur.
- Die Konzentrationsmuster sind meist ähnlich, zeigen in Details jedoch z.T. komplexe Besonderheiten; z.B. weisen PFOSA, iso-PFOS und die längerkettigen Carbonsäuren in wenig belasteten Gebieten relativ betrachtet höhere Konzentrationen auf.
- Die Konzentrationen nehmen in der folgenden Reihenfolge ab: Rhein \geq Elbe $>$ Donau $>$ Saale $>$ Saar \gg Belauer See $>$ Nordsee-Küstenstationen $>$ Ostsee-Küstenstation.
- Für PFOS und PFOSA wurden überwiegend abnehmende Trends beobachtet.
- Für die längerkettigen Carbonsäuren (C₁₀ bis C₁₄) wurden überwiegend zunehmende Trends gefunden.

8. Literatur

3M, Technical Data Bulletin (2002); www.3m.com/electronicmaterials

Ahrens, L. (2011): Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate, *Journal of Environmental Monitoring* 13, 20 - 31

Ahrens, L., Siebert, U., Ebinghaus, R. (2009): Total body burden and tissue distribution of polyfluorinated compounds in harbor seals (*Phoca vitulina*) from the German Bight, *Marine Pollution Bulletin* 58, 520 - 525

Australian Government Department of Health and Ageing (2005), Existing Chemical Hazard Assessment Report Potassium Perfluorobutane Sulfonate National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme

Bayerisches Landesamt (2011): <http://www.lfu-bayern.de> (08.03.2011)

Caliebe, C. (2007): Vorkommen und ökologische Relevanz polyfluorierter Schadstoffe in der Meeresumwelt (Dissertation, Universität Hamburg)

EU-Richtlinie: Richtlinie 2006/122/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. 12.2006

Fricke, M., Lahl, U. (2005): Risikobewertung von Perfluortensiden als Beitrag zur aktuellen Diskussion zum REACH-Dossier der EU-Kommission, *UWSF – Z Umweltchem Ökotox* 17, 1 36 - 49

Fromme, H., Schlummer, M., Ungewiss, J., Roscher, E., Lepper, H. (2006): Umweltmedizinische Bedeutung perfluorierter Kohlenwasserstoffe (PFC); Materialien zur Umweltmedizin, Band 16 der Schriftenreihe Herausgeber: Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit

Higgins, C. P., Luthy, R. G. (2006): Sorption of Perfluorinated Surfactants on Sediments, *Environ Sci Technol* 40, 23 7251 - 7256

Houde, M., Martin, J. W., Letcher, R. J., Solomon, K. R., Muir, D. C. G. (2006): Biological Monitoring of Polyfluoroalkyl Substances: A Review, *Environ Sci Technol* 40, 11 3463 - 3473

Houde, M., De Silva, A. O., Muir, D. C. G., Letcher, R. J. (2011): Monitoring of Perfluorinated Compounds in Aquatic Biota: An Updated Review, *Environ Sci Technol* 45, 19 7962 - 7973

Kelly, B. C., Ikonomidou, M. G., Blair, J. D., Surridge, B., Hoover, D., Grace, R., Gobas, F. A. P. C. (2009): Perfluoroalkyl Contaminants in an Arctic Marine Food Web: Trophic Magnification and Wildlife Exposure, *Environ Sci Technol* 43, 4037 - 4043

Klein R., Bartel M., Tarricone K., Paulus M., Quack M., Teubner D., Wagner G. (2010a): Guideline for Sampling and Sample Treatment Bream (*Abramis brama*); <http://www.umweltprobenbank.de/en/documents/publications/11544>

Klein R., Bartel M., Paulus M., Quack M., Tarricone K., Teubner D., Wagner G. (2010b): Guideline for Sampling and Sample Treatment Eelpout (*Zoarces viviparus*); <http://www.umweltprobenbank.de/en/documents/publications/14526>

LANUV: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (2011): Messstelle Kleve/ Bimmen; http://www.lua.nrw.de/owl/GIS/exhibit/pft_ow.php?exhibit-use-local-resources

Moon, H.-B., Kannan, K., Yun, S., An, Y.-R., Choi, S.-G., Park, J.-Y., Kim, Z.-G., Moon, D.-Y., Choi, H.-G. (2010): Perfluorinated compounds in minke whales (*Balaenoptera acutorostrata*) and long-beaked common dolphins (*Delphinus capensis*) from Korean coastal waters, *Marine Pollution Bulletin* 60, 1130 – 1135

OSPAR Commission (2006): OSPAR Background Document on PFOS

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

Prevedouros, K., Cousins, I. T., Buck, R. C., Korzeniowski (2006): Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates (Review), *Environ Sci Technol* 40, 1 32 - 44

Rüdel, H., Müller, J., Jüriling, H., Schröter-Kermani, C. (2010): Retrospective Monitoring of Perfluorinated Compounds in Archived Herring Gull Eggs, *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry — Environmental Specimen Bank*, Eds. T. Isobe, K. Nomiya, A. Subramanian and S. Tanabe *Terrapub* 81–86

Theobald, N., Gerwinski, W., Caliebe, C., Haarich, M. (2007): Entwicklung und Validierung einer Methode zur Bestimmung von polyfluorierten organischen Substanzen in Meerwasser, Sedimenten und Biota; Untersuchungen zum Vorkommen dieser Schadstoffe in der Nord- und Ostsee, *Forschungsbericht* 202 22 213 UBA-FB 00 001049 <http://www.umweltbundesamt.de>

UPB (2011): <http://www.umweltprobenbank.de>; (25.05.2011)

Theobald, N., Caliebe, C., Gerwinski, W., Hühnerfuss, H., and Lepom P.: Occurrence of Perfluorinated Organic Acids in the North and Baltic Seas. Part 1: Distribution in Sea Water, Environm.Sc.Poll.Res. (2011) Vol. 18 (7), 1057-1069.

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

Van Leeuwen, S., Strub, M.P., Cofino, W., Lindström, G., van Bavel, B. (2011): 3rd interlaboratory study on perfluorinated compounds in environmental and human matrices. Report R-11/04, IVM Institute for Environmental Studies, VU University, Amsterdam.

Wellmitz, J., Gluschke, M. (2005): Leitlinie zur Methodvalidierung, Texte 01/05 (UBA), ISSN 0722-186X

9. Anhang

9.1. Verfahrensbeschreibung und Analytische Bedingungen

9.1.1. Proben-Extraktion und Aufarbeitung

2 g Muskulatur- bzw. 1 g Leberhomogenisat (bei Proben aus den Küstengebieten wurden 2 g Leberhomogenisat verwendet) wurden in ein 35-mL-Zentrifugenröhrchen eingewogen, mit 1 mL interner Standardlösung (4 ng/mL markierte PFC; s. Tabelle 4) versetzt. Bei Proben mit einem hohen Gehalt an PFOS wurde zusätzlich 0,5 mL einer weiteren internen Standardlösung (100 ng/mL $^{13}\text{C}_4$ -PFOS) dazugegeben. Die Probe wurde dann dreimal mit jeweils 9 mL Acetonitril extrahiert. Hierfür wurde mit Hilfe der Schüttelmaschine jeweils für 30 min geschüttelt und anschließend für 10 min bei 3000 rpm zentrifugiert. Die klaren Überstände wurden vereinigt, in zwei Aliquote (eine Rückstellprobe und eine Probe zur Weiterverarbeitung) aufgeteilt und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht in 15-mL-Zentrifugenröhrchen gelagert. Die dabei ausgefrorenen Fette wurden mittels Zentrifugation (1 min, 3000 rpm) abgetrennt. Der klare Überstand wurde dann in ein Büchi-Gefäß überführt und mit Hilfe eines Parallelverdampfers auf 1 mL aufkonzentriert. Der Extrakt wurde anschließend in ein 15-mL-Zentrifugengefäß überführt, und das Büchi-Gefäß mit 2 mL Acetonitril nachgespült, so dass das Endvolumen des Extraktes 3 mL betrug. Die aufkonzentrierten Proben wurden für mindestens zwei Stunden in den Gefrierschrank gestellt, um weitere Lipide durch Ausfrieren zu entfernen. Die Proben wurden dann im gekühlten Zustand für 1 min bei 3000 rpm zentrifugiert, der klare Überstand in ein Vial pipettiert und mit einem Crimp-Cap mit kombinierten PP/Silicon-Septum verschlossen. Die Messung erfolgte anschließend mittels LC/MS/MS.

9.1.2. Parameter der HPLC-MS/MS Analysen

Für die chromatographische Trennung wurde ein HPLC-System der Serie 1100 der Firma Agilent verwendet, das aus Autosampler, Entgaser, Säulenofen und ternärer Pumpe bestand. Die aufgelisteten Retentionszeiten gelten für die in Tabelle 6 angegebenen LC-Bedingungen.

Tabelle 6 HPLC-Parameter.

Säulen	Synergi Polar-RP, 50 x 2 mm, Partikelgröße: 4 µm (Phenomenex; Phenyl-Phase)		
	Synergi Hydro-RP, 75 x 2 mm, Partikelgröße: 4 µm (Phenomenex; C18-Phase)		
Säulenofentemperatur	28 °C		
Injektionsvolumen	4 µL		
Eluent A	Wasser, 10 mM Ammoniumacetat, 10 mM Essigsäure		
Eluent B	Methanol, 10 mM Ammoniumacetat, 10 mM Essigsäure		
Flussrate	300 µL/min		
Gradient	Laufzeit [min]	Eluent A [%]	Eluent B [%]
	-7	85	15
	0.1	85	15
	0.3	60	40
	22	5	95
	28	5	95

Nach der chromatographischen Trennung erfolgte die Detektion der Substanzen mit einem Triple-Quadrupol-Linear-Ion-Trap-Massenspektrometer (API 5500, Applied Biosystems, Darmstadt) im Multiple-Reaction-Mode (MRM) mit negativer Electrospray-Ionisierung (ESI). Bei negativer Ionisierung ließen sich für alle PFC negative $[M-1]^-$ -Precursor-Ionen erzeugen. Bei weiterer Fragmentierung lieferten diese dann mindestens ein ausreichend intensives Fragment-Ion. Tabelle 7 zeigt die für die einzelnen PFC spezifischen Retentionszeiten, Precursor- und Fragment-Ionen. Daneben sind die für die Intensität der Precursor-Ionen optimierten Declusteringpotentiale (DP) bzw. die für die Intensität der Fragmentierung optimierten Kollisionsenergien (CE) dargestellt.

Tabelle 7 Retentionszeiten, Precursor- und Fragment-Ionen, Declustering-Potentiale und Kollisionsenergien der Zielanalyten.

Analyt	Retentionszeit [min]	Precursor-Masse [m/z]	Fragment-Masse [m/z]	Declustering Potential [V]	Kollisions Energie [V]
PFBS	8.8	299.0	79.8	-60	-65
PFPS-Q	8.8	299.0	98.9	-60	-42
PFHxS	13.4	399.1	80.0	-70	-85
PFHxS-Q	13.4	399.1	98.9	-70	-75
PFHpS	15.3	449.0	80.0	-70	-86

Analyt	Retentionszeit	Precursor-Masse	Fragment-Masse	Declustering Potential	Kollisions Energie
	[min]	[m/z]	[m/z]	[V]	[V]
PFHpS-Q	15.3	449.0	98.9	-70	-81
PFOS	16.9	499.0	80.0	-70	-101
PFOS-Q1	16.9	499.0	99.0	-70	-86
PFOS-Q2	16.9	499.0	129.9	-70	-54
PFOS-2	16.4	499.0	80.0	-70	-101
PFDS	19.4	598.9	79.8	-70	-110
PFDS-Q	19.4	598.9	98.9	-70	-95
PFPeA	8.2	263.0	218.9	-35	-12
PFHxA	10.9	313.2	268.9	-35	-13
PFHxA-Q	10.9	313.2	118.8	-35	-28
PFHpA	13.3	363.2	318.9	-40	-14
PFHpA-Q	13.3	363.2	168.8	-40	-22
PFOA	15.2	413.1	368.9	-45	-14
PFOA-Q	15.2	413.1	168.8	-45	-24
PFNA	16.8	463.1	419.0	-45	-16
PFNA-Q	16.8	463.1	218.8	-45	-23
PFDA	18.3	513.0	469.0	-50	-17
PFDA-Q	18.3	513.0	218.8	-50	-25
PFUdA	19.5	562.9	519.0	-55	-17
PFUdA-Q	19.5	562.9	269.0	-55	-25
PFDoA	20.6	613.0	568.9	-60	-18
PFDoA-Q	20.6	613.0	319.0	-60	-28
PFTTrDA	21.5	663.0	618.9	-60	-18
PFTTrDA-Q	21.5	663.0	168.8	-60	-37
PFTeDA	22.3	713.0	669.0	-60	-18
PFTeDA-Q	22.3	713.0	319.0	-60	-31
PFOSA	19.6	498.0	77.9	-85	-83
PFOSA-2	19.3	498.0	77.9	-85	-83
PFHxS- ¹⁸ O ₂	13.4	402.9	84.0	-70	-85
PFHxS- ¹⁸ O ₂ -Q	13.4	402.9	103.0	-70	-75
PFOS- ¹³ C ₄	16.9	502.9	79.9	-70	-101
PFOS- ¹³ C ₄ -Q1	16.9	502.9	98.9	-70	-86
PFHxA- ¹³ C ₂	10.9	315.0	270.0	-35	-13
PFHxA- ¹³ C ₂ -Q	10.9	315.0	119.8	-35	-28
PFOA- ¹³ C ₄	15.2	417.0	372.0	-45	-14

Analyt	Retentionszeit [min]	Precursor-Masse [m/z]	Fragment-Masse [m/z]	Declustering Potential [V]	Kollisions Energie [V]
PFOA- ¹³ C ₄ -Q	15.2	417.0	171.8	-45	-24
PFNA- ¹³ C ₅	16.8	468.0	423.0	-45	-16
PFNA- ¹³ C ₅ -Q	16.8	468.0	222.8	-45	-23
PFDA- ¹³ C ₂	18.3	515.0	470.0	-50	-17
PFDA- ¹³ C ₂ -Q	18.3	515.0	219.8	-50	-25
PFUDA- ¹³ C ₂	19.5	565.0	520.0	-55	-17
PFUDA- ¹³ C ₂ -Q	19.5	565.0	270.0	-55	-25
PFDOA- ¹³ C ₂	20.6	615.0	570.0	-60	-18
PFDOA- ¹³ C ₂ -Q	20.6	615.0	320.0	-60	-28
PFOSA- ¹³ C ₈	19.6	506.0	77.9	-85	-83

Q: Einstellung für den Qualifier-Übergang

9.2. Qualitätssicherung

Die Qualitätssicherung und Validierung der analytischen Methode erfolgte in Anlehnung der Leitlinie zur Methodvalidierung im BLMP [Wellnitz und Gluschke, 2005]. Als Qualitätssicherungsmaßnahmen wurden in der Routinephase des Projektes jeweils zwei Methoden-Leerwerte über das gesamte Verfahren pro Messserie mitbestimmt. Bei einem signifikanten Leerwert wurden die Werte der Proben um den gemessenen Leerwert korrigiert. Weiterhin wurde pro Messserie ein Aufstockungsversuch zur Berechnung der Wiederfindung durchgeführt. Die Überprüfung der Zuverlässigkeit und Langzeitreproduzierbarkeit des analytischen Verfahrens erfolgte durch die Untersuchung einer internen Referenzprobe pro Messserie.

9.2.1. Selektivität

Unter den optimierten analytischen Bedingungen (s. 5.2.2. und 9.1) war eine spezifische Identifizierung der PFC möglich. Diese wurde gewährleistet durch die Prüfung der Retentionszeiten, durch die sehr selektive MS-MS Methodik und durch die zusätzliche Berücksichtigung eines zweiten Qualifier-Übergangs. Die in der Literatur beschriebene mögliche Störung der PFOS-Bestimmung durch ein natürliches Steroid wurde überprüft. Eine Co-Elution mit PFOS wurde unter den verwendeten HPLC-Bedingungen ausgeschlossen.

9.2.2. Quantifizierung/Linearität

Als Arbeitsbereich für das Messsystem wurde der Konzentrationsbereich für die PFC von 0,02 – 16 ng/mL festgelegt. Die Konzentration der internen Standards betrug in den Kalibrierlösungen jeweils 4 ng/mL. Die Linearität war für alle untersuchten Komponenten in dem entsprechenden Arbeitsbereich sehr gut; die Regressionskoeffizienten lagen stets bei $r^2 > 0,998$.

9.2.3. Richtigkeit

Wiederfindungsraten dotierter Proben

Zur Überprüfung der Richtigkeit des Verfahrens wurde die Wiederfindungsrate von dotierten Proben bestimmt. Die Zugabe des internen Standards und der Dotierungslösung erfolgte dazu vor der Probenextraktion. Dabei wurden den Proben jeweils 4 ng, 2 ng oder 0,4 ng der einzelnen linearen PFCs zugegeben. Aufgrund des hohen PFOS-Gehaltes in den Leberproben wurden diese noch zusätzlich mit 50 ng PFOS versetzt. Eine Dotierung mit den verzweigten Isomeren von PFOS und PFOSA war nicht möglich (s. 3.2.1.). Alle Berechnungen wurden auf die den Proben zugesetzten internen Standards bezogen, daher handelt es sich im Folgenden immer um relative Wiederfindungsraten. Diese wurden aus der Differenz der PFC-Konzentrationen von dotierten und undotierten Fischproben ermittelt.

Während des Projekts wurden insgesamt 34 Wiederfindungsversuche durchgeführt, davon 11 Versuche mit Leberproben und 23 mit Muskulaturproben. Die Mittelwerte der Wiederfindungsraten und die dazugehörigen Standardabweichungen der Aufstockungsversuche sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Die relativen Wiederfindungsraten liegen zwischen 98 – 103 % mit Standardabweichungen zwischen 1,7 % und 14,2 % und können damit als zuverlässig angesehen werden.

Tabelle 8 Relative Wiederfindungsraten (WF) [%] und relative Standardabweichung [%] der PFC in Muskel- und Lebergewebe aus Brassen und Aalmuttern.

Substanz	WF _{Muskel} [%]	Rel. Stabw. [%]	WF _{Leber} [%]	Rel. Stabw. [%]
PFPeA	98	2,6	94	3,1
PFHxA	99	2,7	101	2,9
PFHpA	99	3,0	102	3,3
PFOA	99	5,9	98	4,7
PFNA	96	8,8	94	6,8
PFDA	99	1,8	102	3,7
PFUdA	99	1,8	99	5,1
PFDaA	101	5,5	100	5,3

PFT _r DA	106	5,3	91	10,1
PFT _e DA	111	6,3	90	10,1
PFBS	100	3,5	99	2,3
PFH _x S	100	2,6	102	2,3
PFHpS	100	4,3	101	1,7
PFOS (linear)	98	14,2	99	9,6
PFOS (Isomere)	-	-	-	-
PFDS	100	6,2	90	9,4
PFOSA (linear)	103	4,3	99	3,8
PFOSA (Isomere)	-	-	-	-

Ringversuchsergebnisse

Kurz vor dem Projekt hat das BSH an einem internationalen Ringversuch im Rahmen des PERFOOD-Projekts teilgenommen. Die Analysen wurden im Jahr 2009 durchgeführt; zu diesem Zeitpunkt waren die Bestimmungsgrenzen schlechter als die nach der Optimierung in diesem Projekt erzielten (s. 9.2.5).

In Tabelle 9 sind die für diese Studie wesentlichen Ergebnisse der Fischprobe wiedergegeben [van Leeuwen, 2011]. Das Labor hatte bei dem Versuch die Labor-Nr.: 1.

Tabelle 9 Ergebnisse des PERFOS Ring-Versuchs

Substanz	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFT _r DA	n-PFOS	PFDS	n-PFOA
Assigned Values	*	0,52	2,62	1,43	0,27	*	65,4	*	1,44
BSH-Ergebnisse	< 1	< 1	2,7	1,4	< 0,5	< 0,5	76,1	< 0,5	1,1

* nicht bestimmt

Die Ergebnisse bestätigen eine gute Qualität sowie die Richtigkeit der Bestimmungen.

9.2.4. Präzision

Methodenpräzision

Zur Ermittlung der Methodenpräzision wurden eine Leberprobe und eine Muskulaturprobe sieben- bzw. sechsmal parallel wie in der Methodenbeschreibung beschrieben extrahiert, aufgearbeitet und die Analyt-Gehalte bestimmt. Die hierfür verwendeten Proben stammen aus der Saar (Güdingen) aus dem Jahr 1992. Zur Abschätzung der Methodenpräzision wurde die relative Standardabweichung berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 23 und 24 dargestellt. Bei der Muskulaturprobe (Abbildung 23) wurden für die Analyten PFPeA, PFH_xA, PFHpA, PFOA und PFNA sowie für PFBS keine Werte angegeben, da die Konzentrationen unter den jeweiligen Bestimmungsgrenzen lagen. Die Methodenpräzisionen

ausgedrückt als relative Standardabweichungen lagen bei den 6 Aufarbeitungen für PFC-Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenzen zwischen 1,2 und 6,3 %.

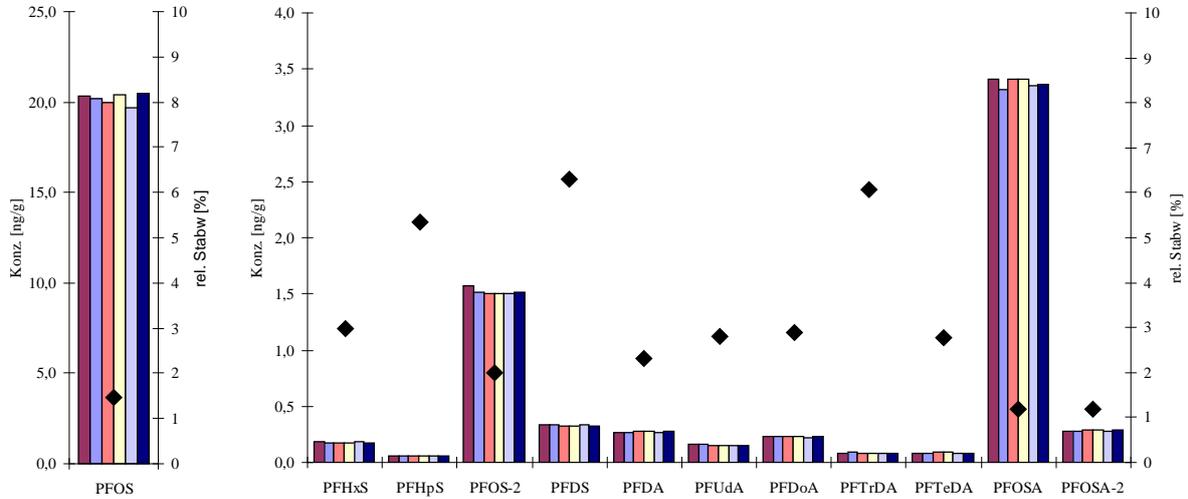


Abbildung 24 Methodenpräzision – Sechsfache Analyse der Fischmuskulaturprobe von 1992 aus der Saar (Güdingen) (Balken: Konzentrationen; Vierecke: relative Standardabweichungen).

Bei der Leberprobe (Abbildung 24) lagen die Konzentrationen der Analyten PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA und PFNA sowie PFBS ebenfalls unter den Bestimmungsgrenzen und sind daher nicht im Diagramm angegeben. Die relativen Standardabweichungen der Positivbefunde aus den 6 Messungen variierten zwischen 1,4 und 6,2 %. Somit ist die zufällige Streuung der Analysenergebnisse über die gesamte Methode sehr gering.

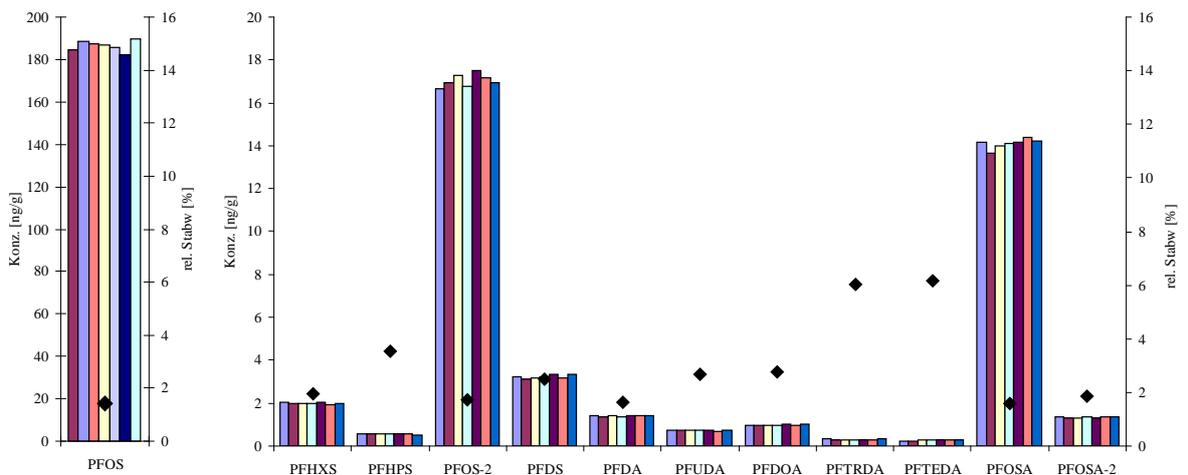


Abbildung 25 Methodenpräzision – Siebenfache Analyse der Fischleberprobe von 1992 aus der Saar (Güdingen) (Balken: Konzentrationen; Vierecke: relative Standardabweichungen).

Wiederholpräzision

Die Überprüfung der Zuverlässigkeit des analytischen Verfahrens erfolgte durch die Aufarbeitung und Messung der Leber- bzw. der Muskulaturprobe aus der Saar (Güdingen) von 1992. Diese Proben wurden in jeder Messserie je nach zu bestimmender Fischmatrix analog der anderen Proben aufgearbeitet und die Gehalte der PFCs bestimmt. Insgesamt erfolgte die Analyse der Muskulaturprobe 20-mal und die der Leberprobe 7-mal. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 angegeben.

Tabelle 10 Mittelwert M [ng/g] und relative Standardabweichung [%] der wiederholten Messungen der Leber- bzw. der Muskulaturprobe aus der Saar (Güdingen) von 1992.

Substanz	M_{Muskel}	Rel. Stabw [%]	M_{Leber}	Rel. Stabw [%]
	[ng/g FG]	n=20	[ng/g FG]	n=10
PFPeA	<BG	-	<BG	-
PFHxA	<BG	-	<BG	-
PFHpA	<BG	-	<BG	-
PFOA	<BG	-	<BG	-
PFNA	<BG	-	<BG	-
PFDA	0,28	4,6	1,39	1,6
PFUdA	0,16	3,5	0,72	2,2
PFDoA	0,23	1,9	0,99	2,1
PFTTrDA	0,08	6,4	0,28	6,7
PFTeDA	0,09	7,2	0,27	10,4
PFBS	<BG	-	<BG	-
PFHxS	0,18	3,6	2,0	2,4
PFHpS	0,06	10,6	0,58	3,1
PFOS (linear)	19,8	2,2	186	1,1
PFOS (Isomere)	1,5	4,3	16,5	1,5
PFDS	0,32	6,9	3,1	6,2
PFOSA (linear)	3,4	2,0	13,9	3,0
PFOSA (Isomere)	0,29	3,0	1,37	2,8

Die geringen relativen Standardabweichungen – hier als Maß für die Wiederholpräzision verwendet – belegen die Zuverlässigkeit der analytischen Methode. Mit Annäherung der Konzentrationen an die jeweiligen Bestimmungsgrenzen steigen die Wiederholstandardabweichungen erwartungsgemäß an.

9.2.5. Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenzen wurden getrennt nach Fischleber und Fischmuskulatur anhand von dotierten und undotierten Proben über das Signal/Rauschverhältnis ($S/N_{pp} = 3$) [Wellmitz und

Gluschke, 2005] ermittelt. Die Bestimmungsgrenzen der verzweigten Isomere von PFOS und PFOSA gelten unter der Annahme, dass der Responsefaktor der Isomere in etwa denen der linearen Verbindungen entspricht. Bei den Verbindungen PFHxA, PFHpA, PFOA und PFNA waren Blindwerte bzw. Störpeaks zu beobachten (s. 9.2.6.). Als Bestimmungsgrenzen wurde daher für diese Komponenten der dreifache Blindwert bzw. Störpeak festgelegt.

Die Bestimmungsgrenzen (Tabelle 11) lagen somit je nach Response der Komponente, Beschaffenheit der Matrix (Leber- oder Muskelgewebe) und Blindwert/Störpeak zwischen 0,05 – 1,8 ng/g Frischgewicht (FG).

Tabelle 11 Bestimmungsgrenzen (BG) [ng/g FG] der PFC in Muskel- und Lebergewebe aus Brassen und Aalmuttern. Erläuterungen im Text.

Substanz	BG_{Muskel;Leber} 2g Einwaage [ng/g FG]	BG_{Leber} 1g Einwaage [ng/g FG]
PFPeA	0,1	0,2
PFHxA	0,2	0,4
PFHpA	0,2	0,4
PFOA	0,6	1,2
PFNA	0,9	1,8
PFDA	0,1	0,2
PFUdA	0,05	0,1
PFDoA	0,05	0,1
PFTrDA	0,05	0,1
PFTeDA	0,05	0,1
PFBS	0,1	0,2
PFHxS	0,05	0,1
PFHpS	0,05	0,1
PFOS (linear)	0,1	0,2
PFOS (Isomere)	0,1	0,2
PFDS	0,05	0,1
PFOSA (linear)	0,05	0,1
PFOSA (Isomere)	0,05	0,1

9.2.6. Blindwerte

Blindwerte sind ein grundsätzliches Problem bei der Analyse von perfluorierten Verbindungen, da sie im Laborbereich häufig eingesetzt werden und einige PFC aufgrund ihres weiten Anwendungsspektrums mittlerweile ubiquitär in der Umwelt vorkommen. Eine Kontamination der Proben mit diesen Verbindungen während der Analyse ist deshalb eine permanente Gefahr und erfordert eine ständige Kontrolle.

Zur Minimierung der Kontaminationen wurden folgende Maßnahmen getroffen:

- Soweit es möglich war, wurden Geräte und Bauteile aus Fluorkunststoffen und –elastomeren durch Edelstahl oder PP ersetzt.
- Alle Glas- und Kunststoffgeräte wurden vor Verwendung sorgfältig gereinigt und mit verschiedenen Lösungsmitteln gespült.
- In jeder Analysenserie wurden zwei Verfahrensblindwerte aufgearbeitet und gemessen; die Leerwerte wurden gegebenenfalls bei der Berechnung der Ergebnisse berücksichtigt.

Die Methode wurde auf Blindwerte überprüft, indem das gesamte Verfahren ohne Matrix durchgeführt wurde. Die Ergebnisse von sechs parallel bestimmten Blindwerten sind in Tabelle 12 und 13 aufgelistet. Die Werte wurden für eine fiktive Probenmenge von 1 g (Einwaage der Leberproben) und 2 g (Einwaage der Muskulaturproben) ermittelt und in ng/g angegeben.

Die im Extrakt gemessenen Blindwerte liegen bei den meisten PFC unter den durch das Signal-Rausch-Verhältnis abgeschätzten Bestimmungsgrenzen (vgl. 9.2.5.).

Tabelle 12 Verfahrensblindwerte 2 g Probe [ng/g]

	BW 1	BW 2	BW 3	BW 4	BW 5	BW 6	M	Stabw	9 x Stabw
PFBS	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PFHxS	0,002	0,000	0,003	0,002	0,001	0,000	0,002	0,001	0,010
PFHpS	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PFOS	0,014	0,015	0,011	0,020	0,015	0,023	0,016	0,004	0,040
PFDS	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PFPeA	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PFHxA	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PFHpA	0,065	0,060	0,056	0,050	0,054	0,046	0,055	0,007	0,060
PFOA	0,131	0,116	0,122	0,126	0,154	0,152	0,134	0,016	0,142
PFNA	0,102	0,075	0,086	0,078	0,088	0,077	0,084	0,010	0,092
PFDA	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PFUdA	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,006
PFDoA	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PFTTrDA	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005	0,006	0,002	0,003	0,025
PFTeDA	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PFOSA	0,006	0,008	0,005	0,006	0,003	0,005	0,005	0,002	0,015

Tabelle 13 Verfahrensblindwerte 1 g Probe [ng/g]

	BW 1	BW 2	BW 3	BW 4	BW 5	BW 6	M	Stabw	9 x Stabw
PFBS	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PFHxS	0,005	0,001	0,006	0,004	0,003	0,001	0,003	0,002	0,020
PFHpS	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PFOS	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03	0,05	0,032	0,009	0,080

PFDS	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PFPeA	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PFHxA	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PFHpA	0,129	0,120	0,112	0,100	0,108	0,092	0,110	0,013	0,120
PFOA	0,263	0,232	0,245	0,252	0,308	0,303	0,267	0,031	0,283
PFNA	0,102	0,075	0,086	0,078	0,088	0,077	0,084	0,010	0,092
PFDA	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PFUdA	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,012
PFDoA	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PFTriDA	0,000	0,000	0,000	0,000	0,009	0,012	0,004	0,006	0,050
PFTeDA	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PFOSA	0,011	0,016	0,010	0,012	0,006	0,010	0,011	0,003	0,030

Bei den Verbindungen PFHxA, PFHpA, PFOA und PFNA sind im Chromatogramm Peaks zu erkennen die um 0,1 min von der eigentlichen Retentionszeit abweichen. Es handelt sich aufgrund der leicht verschobenen Retentionszeit somit nicht nur um die Blindwerte der PFCs sondern auch um Störpeaks.

9.3. Tabellarische Darstellung aller Messwerte

Die Werte für PFPeA, PFHxA und PFHpA liegen in allen Proben unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze und sind daher nicht in der Tabelle angegeben.

Tabelle 14 Konzentrationen der untersuchten PFC [ng/g FG] (Gesamtdatensatz)

Probenbezeichnung	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTTrA	PFTeA	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFOS_2	PFDS	PFOSA	PFOSA_2
Leberproben															
Belauer See_L_B_1997	< 0,6	< 0,9	0,80	0,43	0,16	0,28	0,10	< 0,1	0,10	0,05	13,43	3,16	0,05	0,67	0,25
Belauer See_L_B_2001	< 0,6	< 0,9	0,67	0,63	0,17	0,33	0,05	< 0,1	0,13	0,05	10,16	2,38	0,05	0,34	0,1
Belauer See_L_B_2005	< 0,6	< 0,9	0,79	0,94	0,32	0,42	0,05	< 0,1	0,10	0,05	8,40	1,89	0,05	0,19	0,1
Belauer See_L_B_2009	< 0,6	< 0,9	0,66	0,65	0,18	0,28	0,05	< 0,1	0,11	0,05	5,89	1,26	0,05	0,14	0,1
Donau_Ulm_L_B_2003	< 1,2	3,27	6,38	3,04	1,19	1,55	0,53	< 0,2	1,05	0,64	209,84	9,54	0,88	1,57	0,26
Donau_Ulm_L_B_2005	< 1,2	2,60	7,60	4,06	2,01	2,11	0,69	< 0,2	0,99	0,54	189,08	8,65	0,65	1,45	0,1
Donau_Ulm_L_B_2007	< 1,2	< 1,8	4,29	1,92	1,28	1,28	0,59	< 0,2	0,84	0,32	133,16	9,22	0,32	0,89	0,1
Donau_Ulm_L_B_2009	< 1,2	< 1,8	2,71	1,42	1,20	1,04	0,58	< 0,2	1,14	0,28	71,32	5,00	0,24	0,77	0,1
Donau_Kehlheim_L_B_2003	< 1,2	< 1,8	3,43	4,57	2,13	3,78	1,28	< 0,2	1,25	0,55	146,86	7,86	1,99	4,32	0,72
Donau_Kehlheim_L_B_2005	< 1,2	< 1,8	1,01	3,75	2,84	4,63	2,03	< 0,2	2,21	0,62	165,27	9,29	1,87	3,01	0,37
Donau_Kehlheim_L_B_2007	< 1,2	< 1,8	1,61	5,33	3,56	6,21	2,57	< 0,2	1,84	0,44	136,97	5,59	1,13	2,48	0,24
Donau_Kehlheim_L_B_2009	< 1,2	< 1,8	1,75	8,55	6,67	10,36	4,40	< 0,2	1,54	0,37	92,75	4,31	0,63	1,67	0,1
Donau_Jochenstein_L_B_2003	4,95	2,17	9,56	5,16	4,67	5,19	2,48	< 0,2	1,67	0,72	192,16	10,94	3,63	7,95	0,79
Donau_Jochenstein_L_B_2005	6,75	3,69	16,43	6,89	8,84	8,09	5,01	< 0,2	2,32	0,92	357,31	10,61	3,49	7,29	0,54
Donau_Jochenstein_L_B_2007	2,50	2,43	11,55	5,19	5,54	5,41	3,17	< 0,2	2,42	0,62	279,05	8,05	1,31	6,31	0,42
Donau_Jochenstein_L_B_2009	1,06	2,56	11,60	8,07	7,80	7,27	4,03	< 0,2	1,39	0,43	136,37	5,39	0,82	3,17	0,22
Elbe_Prossen_L_B_1997	< 1,2	< 1,8	1,12	1,33	0,62	0,56	0,27	< 0,2	1,01	0,80	341,2	32,1	0,75	12,47	1,36
Elbe_Prossen_L_B_2001	< 1,2	< 1,8	2,29	2,45	1,26	1,13	0,36	< 0,2	0,52	0,31	130,0	10,5	0,75	6,53	0,89
Elbe_Prossen_L_B_2005	< 1,2	< 1,8	4,27	4,57	2,51	2,55	0,94	< 0,2	0,41	0,20	123,0	8,8	0,99	2,23	0,31
Elbe_Prossen_L_B_2009	< 1,2	< 1,8	5,30	6,59	5,04	4,79	1,93	< 0,2	0,36	0,16	105,5	7,7	0,41	2,21	0,25
Elbe_Barby_L_B_1997	< 1,2	< 1,8	1,76	2,80	0,80	0,61	0,31	< 0,2	1,22	0,92	255,62	31,27	1,04	14,26	1,44
Elbe_Barby_L_B_2001	< 1,2	< 1,8	3,84	4,90	1,26	0,82	0,44	< 0,2	1,19	0,67	170,78	20,15	1,11	7,15	0,98

Perfluorierte Verbindungen in archivierten Fischproben der Umweltprobenbank des Bundes

Probenbezeichnung	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTra	PFTeA	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFOS_2	PFDS	PFOSA	PFOSA_2
Elbe_Barby_L_B_2005	< 1,2	< 1,8	7,93	4,92	3,01	1,68	0,90	< 0,2	0,60	0,26	164,25	12,79	0,62	1,96	0,26
Elbe_Barby_L_B_2009	< 1,2	< 1,8	11,58	8,40	7,48	3,99	2,27	< 0,2	0,87	0,38	196,49	14,00	0,61	2,01	0,25
Elbe_Blankenese_L_B_1997	< 1,2	< 1,8	2,14	2,24	0,72	0,53	0,24	< 0,2	2,73	1,53	384,69	34,79	0,79	12,16	1,21
Elbe_Blankenese_L_B_2001	< 1,2	2,50	7,22	5,69	1,62	1,05	0,48	< 0,2	4,04	2,06	449,92	46,04	1,22	12,12	1,37
Elbe_Blankenese_L_B_2005	< 1,2	2,11	7,83	4,87	1,90	1,21	0,63	< 0,2	2,47	1,00	333,52	27,27	1,20	6,03	0,80
Elbe_Blankenese_L_B_2009	< 1,2	< 1,8	9,02	6,08	2,87	1,39	0,81	< 0,2	1,15	0,46	196,21	18,17	0,52	2,97	0,41
Rhein_Weil_L_B_1996	< 1,2	< 1,8	1,43	1,99	1,04	1,11	0,54	< 0,2	2,61	0,88	242,96	16,67	4,53	15,44	1,58
Rhein_Weil_L_B_2000	< 1,2	< 1,8	1,98	5,01	1,77	2,20	1,10	< 0,2	2,64	1,12	306,11	20,77	3,16	13,54	1,49
Rhein_Weil_L_B_2004	< 1,2	< 1,8	5,46	5,37	4,37	3,76	2,81	< 0,2	2,19	0,95	360,93	16,08	4,19	4,48	0,52
Rhein_Weil_L_B_2008	< 1,2	< 1,8	9,02	7,08	7,08	5,75	4,50	< 0,2	2,50	0,91	430,71	16,08	2,14	5,73	0,64
Rhein_Iffezheim_L_B_1996	< 1,2	< 1,8	1,32	1,54	1,13	1,23	0,63	< 0,2	3,49	1,12	206,51	23,56	1,85	12,34	1,50
Rhein_Iffezheim_L_B_2000	< 1,2	< 1,8	1,83	2,77	1,71	2,18	1,24	< 0,2	6,68	1,77	375,71	29,59	3,11	11,80	1,43
Rhein_Iffezheim_L_B_2004	< 1,2	< 1,8	6,51	5,11	5,93	5,84	4,02	< 0,2	5,44	1,59	442,35	25,20	5,97	7,30	0,78
Rhein_Iffezheim_L_B_2008	< 1,2	< 1,8	7,00	5,06	7,60	6,40	5,86	< 0,2	4,50	1,10	406,09	14,51	3,19	4,86	0,54
Rhein_Koblenz_L_B_1996	< 1,2	< 1,8	2,12	2,45	1,43	1,28	0,67	< 0,2	3,45	1,55	298,11	31,66	1,58	16,74	1,95
Rhein_Koblenz_L_B_2000	< 1,2	< 1,8	1,96	2,74	1,71	1,79	1,08	< 0,2	3,75	1,71	316,45	35,40	2,22	28,47	3,41
Rhein_Koblenz_L_B_2004	< 1,2	1,90	10,65	8,13	6,97	6,12	3,63	< 0,2	3,43	1,43	440,84	23,35	4,07	11,42	1,19
Rhein_Koblenz_L_B_2008	< 1,2	< 1,8	7,74	5,62	7,74	7,15	5,60	< 0,2	4,26	1,11	393,90	17,26	2,42	8,65	0,91
Rhein_Bimmen_L_B_1996	< 1,2	< 1,8	2,49	2,50	1,85	1,56	0,85	< 0,2	2,63	1,24	286,79	26,84	1,09	12,18	1,50
Rhein_Bimmen_L_B_2000	< 1,2	< 1,8	3,20	3,69	2,22	2,12	1,13	< 0,2	2,76	1,31	415,18	27,19	2,14	17,29	2,14
Rhein_Bimmen_L_B_2004	< 1,2	< 1,8	10,87	8,66	7,03	5,98	3,52	< 0,2	2,61	1,17	357,97	26,06	2,90	7,35	0,75
Rhein_Bimmen_L_B_2008	< 1,2	< 1,8	5,98	3,60	5,00	4,24	3,66	< 0,2	2,09	0,58	187,78	11,56	0,98	3,24	0,40
Saale_Wettin_L_B_1997	< 1,2	< 1,8	1,00	2,38	0,48	0,34	0,15	< 0,2	0,90	0,68	59,08	13,39	0,47	7,58	0,90
Saale_Wettin_L_B_2001	< 1,2	2,36	3,87	9,41	1,61	1,29	0,60	< 0,2	2,05	0,95	95,10	19,59	1,66	10,63	1,96
Saale_Wettin_L_B_2005	< 1,2	1,32	6,39	8,49	3,57	2,61	1,72	< 0,2	1,12	0,44	64,61	9,43	1,24	2,93	0,51
Saale_Wettin_L_B_2009	< 1,2	1,44	11,65	8,82	6,71	5,02	4,32	< 0,2	1,02	0,40	69,52	6,98	1,10	3,68	0,48
Varel_Mellum_L_A_1995	< 1,2	< 0,9	0,16	0,20	0,025	0,12	0,025	< 0,1	0,10	< 0,05	8,48	1,67	0,025	14,38	2,43
Varel_Mellum_L_A_1998	< 1,2	< 0,9	0,25	0,27	0,025	0,15	0,025	< 0,1	0,13	< 0,05	14,47	1,87	0,025	11,77	2,28
Varel_Mellum_L_A_2001	< 1,2	< 0,9	0,23	0,26	0,025	0,13	0,025	< 0,1	0,15	< 0,05	9,53	1,72	0,025	12,39	2,69
Varel_Mellum_L_A_2004	< 1,2	< 0,9	0,45	0,38	0,025	0,17	0,025	< 0,1	0,05	< 0,05	7,92	1,23	0,025	6,49	1,79
Varel_Mellum_L_A_2007	< 1,2	< 0,9	0,43	0,35	0,10	0,16	0,10	< 0,1	0,05	< 0,05	5,82	0,65	0,025	3,63	0,88

Perfluorierte Verbindungen in archivierten Fischproben der Umweltprobenbank des Bundes

Probenbezeichnung	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTrA	PFTeA	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFOS_2	PFDS	PFOSA	PFOSA_2
Varel_Mellum_L_A_2010	< 1,2	< 0,9	0,22	0,20	0,025	0,15	0,025	< 0,1	0,05	< 0,05	4,15	0,50	0,025	3,09	0,43
Meldorfer Bucht_L_A_1995	< 0,6	< 0,9	0,20	0,23	0,025	0,13	0,11	< 0,1	0,10	< 0,05	9,60	1,98	0,025	16,88	2,43
Meldorfer Bucht_L_A_1998	< 0,6	< 0,9	0,05	0,14	0,025	0,025	0,025	< 0,1	0,14	< 0,05	9,02	1,98	0,025	10,13	3,47
Meldorfer Bucht_L_A_2001	< 0,6	< 0,9	0,39	0,29	0,025	0,10	0,025	< 0,1	0,18	< 0,05	8,34	1,92	0,025	9,49	2,05
Meldorfer Bucht_L_A_2004	< 0,6	< 0,9	0,26	0,19	0,025	0,025	0,025	< 0,1	< 0,05	< 0,05	3,87	0,95	0,025	3,49	1,46
Meldorfer Bucht_L_A_2007	< 0,6	< 0,9	0,57	0,37	0,10	0,13	0,10	< 0,1	< 0,05	< 0,05	5,96	0,92	0,025	3,25	0,85
Meldorfer Bucht_L_A_2010	< 0,6	< 0,9	0,50	0,31	0,12	0,15	0,12	< 0,1	< 0,05	< 0,05	7,01	0,85	0,025	2,56	0,56
Darßer Ort_L_A_1995	< 0,6	< 0,9	0,1	0,42	0,12	0,35	0,025	< 0,1	< 0,05	< 0,05	5,03	0,84	0,025	1,95	0,40
Darßer Ort_L_A_1998	< 0,6	< 0,9	0,1	0,45	0,13	0,35	0,025	< 0,1	< 0,05	< 0,05	5,58	0,87	0,025	1,74	0,39
Darßer Ort_L_A_2001	< 0,6	< 0,9	0,1	0,49	0,16	0,45	0,025	< 0,1	< 0,05	< 0,05	3,77	0,49	0,025	1,33	0,26
Darßer Ort_L_A_2004	< 0,6	< 0,9	0,27	0,71	0,22	0,84	0,15	< 0,1	< 0,05	< 0,05	3,95	0,58	0,025	0,87	0,22
Darßer Ort_L_A_2007	< 0,6	< 0,9	0,48	1,12	0,44	1,08	0,20	< 0,1	< 0,05	< 0,05	7,24	1,03	0,025	0,59	0,05
Darßer Ort_L_A_2010	< 0,6	< 0,9	0,45	0,70	0,24	0,70	0,14	< 0,1	< 0,05	< 0,05	4,84	0,52	0,025	0,33	0,05
Muskulaturproben															
Belauer See_M_B_1997	< 0,6	< 0,9	< 0,1	0,06	0,025	0,06	0,025	< 0,1	< 0,05	< 0,05	1,19	0,13	< 0,05	< 0,1	< 0,1
Belauer See_M_B_1999	< 0,6	< 0,9	< 0,1	0,08	0,025	0,05	0,025	< 0,1	< 0,05	< 0,05	1,25	0,16	< 0,05	< 0,1	< 0,1
Belauer See_M_B_2001	< 0,6	< 0,9	< 0,1	0,12	0,07	0,09	0,06	< 0,1	< 0,05	< 0,05	0,80	0,05	< 0,05	< 0,1	< 0,1
Belauer See_M_B_2003	< 0,6	< 0,9	< 0,1	0,11	0,025	0,06	0,025	< 0,1	< 0,05	< 0,05	0,90	0,12	< 0,05	< 0,1	< 0,1
Belauer See_M_B_2005	< 0,6	< 0,9	< 0,1	0,13	0,05	0,08	0,025	< 0,1	< 0,05	< 0,05	0,58	0,05	< 0,05	< 0,1	< 0,1
Belauer See_M_B_2007	< 0,6	< 0,9	< 0,1	0,18	0,06	0,09	0,025	< 0,1	< 0,05	< 0,05	0,66	0,05	< 0,05	< 0,1	< 0,1
Belauer See_M_B_2009	< 0,6	< 0,9	< 0,1	0,11	0,025	0,06	0,025	< 0,1	< 0,05	< 0,05	0,55	0,05	< 0,05	< 0,1	< 0,1
Donau_Ulm_M_B_2003	< 0,6	< 0,9	0,98	0,50	0,22	0,31	0,11	< 0,1	0,06	0,06	19,30	0,64	0,12	0,31	< 0,1
Donau_Ulm_M_B_2004	< 0,6	< 0,9	0,72	0,38	0,16	0,25	0,10	< 0,1	0,08	< 0,05	13,97	0,53	0,09	0,27	< 0,1
Donau_Ulm_M_B_2005	< 0,6	< 0,9	1,05	0,64	0,32	0,36	0,14	< 0,1	0,05	< 0,05	14,11	0,45	0,07	0,24	< 0,1
Donau_Ulm_M_B_2006	< 0,6	< 0,9	0,59	0,38	0,22	0,25	0,11	< 0,1	0,05	< 0,05	9,64	0,46	0,06	0,22	< 0,1
Donau_Ulm_M_B_2007	< 0,6	< 0,9	0,57	0,29	0,21	0,23	0,12	< 0,1	0,05	< 0,05	9,82	0,46	0,025	0,20	< 0,1
Donau_Ulm_M_B_2008	< 0,6	< 0,9	1,19	0,76	0,62	0,41	0,21	< 0,1	0,08	0,05	15,69	0,61	0,05	0,20	< 0,1
Donau_Ulm_M_B_2009	< 0,6	< 0,9	0,48	0,28	0,26	0,22	0,14	< 0,1	0,08	< 0,05	7,81	0,45	< 0,05	0,20	< 0,1
Donau_Ulm_M_B_2010	< 0,6	< 0,9	0,59	0,32	0,30	0,24	0,19	< 0,1	0,07	< 0,05	7,03	0,28	< 0,05	0,19	< 0,1
Donau_Kehlheim_M_B_2003	< 0,6	< 0,9	0,50	0,71	0,38	0,79	0,29	< 0,1	0,08	< 0,05	14,26	0,68	0,29	0,96	0,13
Donau_Kehlheim_M_B_2004	< 0,6	< 0,9	0,62	0,71	0,46	0,80	0,32	< 0,1	0,12	0,07	21,20	1,34	0,34	0,66	< 0,1

Perfluorierte Verbindungen in archivierten Fischproben der Umweltprobenbank des Bundes

Probenbezeichnung	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTrA	PFTeA	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFOS_2	PFDS	PFOSA	PFOSA_2
Donau_Kehlheim_M_B_2005	< 0,6	< 0,9	0,44	0,49	0,40	0,64	0,31	< 0,1	0,13	0,05	13,78	0,75	0,18	0,60	< 0,1
Donau_Kehlheim_M_B_2006	< 0,6	< 0,9	0,50	0,60	0,42	0,78	0,33	< 0,1	0,08	< 0,05	12,99	0,50	0,18	0,62	< 0,1
Donau_Kehlheim_M_B_2007	< 0,6	< 0,9	0,75	1,01	0,71	1,22	0,54	< 0,1	0,14	< 0,05	15,66	0,62	0,14	0,48	< 0,1
Donau_Kehlheim_M_B_2008	< 0,6	< 0,9	0,63	0,82	0,64	1,05	0,54	< 0,1	0,12	< 0,05	10,65	0,48	0,08	0,48	< 0,1
Donau_Kehlheim_M_B_2009	< 0,6	< 0,9	0,92	1,37	1,10	1,65	0,80	< 0,1	0,11	< 0,05	10,41	0,42	0,08	0,40	< 0,1
Donau_Kehlheim_M_B_2010	< 0,6	< 0,9	1,23	1,68	1,05	1,44	0,69	< 0,1	0,12	< 0,05	11,88	0,54	0,06	0,29	< 0,1
Donau_Jochenstein_M_B_2003	< 0,6	< 0,9	1,54	1,01	0,93	1,14	0,60	< 0,1	0,10	0,06	19,46	0,85	0,46	2,37	0,18
Donau_Jochenstein_M_B_2004	1,58	< 0,9	2,34	1,20	1,35	1,60	0,91	< 0,1	0,11	0,07	30,33	0,87	0,61	2,73	0,16
Donau_Jochenstein_M_B_2005	0,60	< 0,9	2,23	0,98	1,38	1,65	1,05	< 0,1	0,13	0,07	32,36	0,74	0,40	2,10	0,12
Donau_Jochenstein_M_B_2006	< 0,6	< 0,9	1,91	1,10	1,11	1,25	0,70	< 0,1	0,08	< 0,05	17,47	0,59	0,18	0,58	< 0,1
Donau_Jochenstein_M_B_2007	< 0,6	< 0,9	1,96	1,06	1,17	1,45	0,90	< 0,1	0,16	0,06	31,26	0,68	0,22	1,62	< 0,1
Donau_Jochenstein_M_B_2008	< 0,6	< 0,9	2,99	2,12	2,01	1,95	1,00	< 0,1	0,10	0,05	22,44	0,52	0,17	0,63	< 0,1
Donau_Jochenstein_M_B_2009	< 0,6	< 0,9	1,77	1,27	1,30	1,53	0,96	< 0,1	0,10	< 0,05	16,09	0,48	0,13	0,83	< 0,1
Donau_Jochenstein_M_B_2010	< 0,6	< 0,9	1,34	1,00	0,99	1,27	0,85	< 0,1	0,08	< 0,05	12,25	0,63	0,08	0,64	< 0,1
Elbe_Prossen_M_B_1995	< 0,6	< 0,9	0,1	0,29	0,14	0,13	0,05	< 0,1	0,05	< 0,05	22,73	1,91	0,08	2,77	0,24
Elbe_Prossen_M_B_1997	< 0,6	< 0,9	0,20	0,23	0,12	0,11	0,05	< 0,1	0,07	0,06	35,51	2,45	0,09	2,79	0,24
Elbe_Prossen_M_B_1999	< 0,6	< 0,9	0,45	0,58	0,22	0,23	0,08	< 0,1	0,025	< 0,05	19,98	1,41	0,10	2,74	0,26
Elbe_Prossen_M_B_2001	< 0,6	< 0,9	0,50	0,56	0,32	0,32	0,10	< 0,1	0,05	< 0,05	18,52	1,32	0,14	2,48	0,22
Elbe_Prossen_M_B_2003	< 0,6	< 0,9	1,13	1,03	0,54	0,55	0,21	< 0,1	0,06	< 0,05	29,55	1,24	0,25	0,87	< 0,1
Elbe_Prossen_M_B_2005	< 0,6	< 0,9	0,82	0,88	0,53	0,63	0,23	< 0,1	< 0,05	< 0,05	14,99	0,86	0,12	0,76	< 0,1
Elbe_Prossen_M_B_2007	< 0,6	< 0,9	1,04	1,25	0,70	0,85	0,31	< 0,1	< 0,05	< 0,05	20,20	1,01	0,08	0,91	< 0,1
Elbe_Prossen_M_B_2009	< 0,6	< 0,9	0,84	1,09	0,90	0,94	0,40	< 0,1	< 0,05	< 0,05	11,67	0,64	0,05	0,61	< 0,1
Elbe_Prossen_M_B_2010	< 0,6	< 0,9	1,42	1,53	1,24	1,21	0,61	< 0,1	< 0,05	< 0,05	18,47	0,69	0,05	1,14	< 0,1
Elbe_Barby_M_B_1995	< 0,6	< 0,9	0,23	0,43	0,17	0,17	0,07	< 0,1	0,07	0,06	21,66	1,75	0,15	3,40	0,23
Elbe_Barby_M_B_1997	< 0,6	< 0,9	0,41	0,73	0,22	0,18	0,09	< 0,1	0,12	0,11	35,79	3,14	0,17	4,67	0,35
Elbe_Barby_M_B_1999	< 0,6	< 0,9	0,63	1,02	0,37	0,27	0,12	< 0,1	0,07	0,06	21,71	1,69	0,14	2,17	0,18
Elbe_Barby_M_B_2001	< 0,6	< 0,9	0,89	1,17	0,36	0,25	0,14	< 0,1	0,11	0,08	23,34	2,14	0,20	2,31	0,22
Elbe_Barby_M_B_2003	< 0,6	< 0,9	1,96	1,89	0,97	0,68	0,32	< 0,1	0,08	0,06	31,11	1,84	0,30	0,89	< 0,1
Elbe_Barby_M_B_2005	< 0,6	< 0,9	1,40	0,95	0,65	0,42	0,21	< 0,1	0,05	< 0,05	16,57	0,96	0,09	0,51	< 0,1
Elbe_Barby_M_B_2007	< 0,6	< 0,9	2,57	2,02	1,40	0,85	0,48	< 0,1	0,05	< 0,05	22,73	1,42	0,10	0,40	< 0,1
Elbe_Barby_M_B_2009	< 0,6	< 0,9	2,04	1,61	1,48	0,87	0,56	< 0,1	0,07	< 0,05	18,88	1,02	0,09	0,50	< 0,1

Perfluorierte Verbindungen in archivierten Fischproben der Umweltprobenbank des Bundes

Probenbezeichnung	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTrA	PFTeA	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFOS_2	PFDS	PFOSA	PFOSA_2
Elbe_Barby_M_B_2010	< 0,6	< 0,9	2,07	1,70	1,30	0,78	0,51	< 0,1	< 0,05	< 0,05	12,50	0,72	0,08	0,44	< 0,1
Elbe_Blankenese_M_B_1995	< 0,6	< 0,9	0,49	0,52	0,15	0,11	0,04	< 0,1	0,20	0,14	42,39	3,08	0,13	4,87	0,41
Elbe_Blankenese_M_B_1997	< 0,6	< 0,9	0,68	0,73	0,25	0,19	0,08	< 0,1	0,31	0,20	66,50	4,29	0,18	4,02	0,31
Elbe_Blankenese_M_B_1999	< 0,6	< 0,9	0,97	1,03	0,35	0,23	0,12	< 0,1	1,61	0,50	83,23	7,73	0,28	5,87	0,64
Elbe_Blankenese_M_B_2001	< 0,6	< 0,9	1,34	1,16	0,36	0,28	0,13	< 0,1	0,38	0,20	53,01	4,44	0,20	3,88	0,35
Elbe_Blankenese_M_B_2003	< 0,6	< 0,9	0,88	0,77	0,27	0,21	0,12	< 0,1	0,26	0,11	38,69	2,34	0,26	2,01	0,24
Elbe_Blankenese_M_B_2005	< 0,6	< 0,9	1,57	1,02	0,41	0,28	0,18	< 0,1	0,19	0,08	36,40	2,16	0,18	1,61	0,17
Elbe_Blankenese_M_B_2007	< 0,6	< 0,9	1,82	1,02	0,49	0,29	0,20	< 0,1	0,15	0,06	31,92	1,53	0,10	0,92	< 0,1
Elbe_Blankenese_M_B_2009	< 0,6	< 0,9	1,66	1,25	0,63	0,30	0,21	< 0,1	0,08	< 0,05	19,69	1,07	0,07	0,83	< 0,1
Elbe_Blankenese_M_B_2010	< 0,6	< 0,9	1,59	1,04	0,51	0,31	0,23	< 0,1	0,10	< 0,05	20,23	1,08	0,07	0,89	< 0,1
Rhein_Weil_M_B_1995	< 0,6	< 0,9	0,21	0,33	0,20	0,22	0,16	< 0,1	0,09	0,07	36,47	2,28	0,16	4,15	0,27
Rhein_Weil_M_B_1996	< 0,6	< 0,9	0,33	0,46	0,26	0,30	0,18	< 0,1	0,27	0,11	33,47	1,91	0,84	4,65	0,41
Rhein_Weil_M_B_1997	< 0,6	< 0,9	0,48	0,62	0,32	0,35	0,22	< 0,1	0,15	0,12	53,58	3,43	1,15	4,40	0,31
Rhein_Weil_M_B_1998	< 0,6	< 0,9	0,42	0,74	0,40	0,50	0,34	< 0,1	0,24	0,13	47,40	2,77	0,78	3,09	0,29
Rhein_Weil_M_B_1999	< 0,6	< 0,9	0,30	0,62	0,28	0,38	0,26	< 0,1	0,15	0,09	31,62	1,84	0,41	2,28	0,17
Rhein_Weil_M_B_2000	< 0,6	< 0,9	0,35	0,89	0,33	0,52	0,29	< 0,1	0,19	0,09	29,82	1,61	0,44	2,91	0,29
Rhein_Weil_M_B_2001	< 0,6	< 0,9	0,37	0,90	0,33	0,62	0,34	< 0,1	0,21	0,10	32,94	1,65	0,80	2,32	0,19
Rhein_Weil_M_B_2002	< 0,6	< 0,9	0,71	1,07	0,50	0,78	0,46	< 0,1	0,20	0,10	40,12	1,74	1,03	2,29	0,20
Rhein_Weil_M_B_2003	< 0,6	< 0,9	0,94	1,30	0,78	1,05	0,68	< 0,1	0,20	0,10	42,95	1,81	1,05	1,71	0,17
Rhein_Weil_M_B_2004	< 0,6	< 0,9	1,21	1,11	1,02	1,05	0,87	< 0,1	0,21	0,10	45,46	1,76	0,72	1,19	0,11
Rhein_Weil_M_B_2005	< 0,6	< 0,9	1,17	1,14	1,18	1,26	1,09	< 0,1	0,24	0,10	44,92	1,91	0,69	1,28	0,13
Rhein_Weil_M_B_2006	< 0,6	< 0,9	1,13	1,05	1,14	1,21	1,05	< 0,1	0,20	0,09	44,27	1,49	0,41	1,34	0,13
Rhein_Weil_M_B_2007	< 0,6	< 0,9	1,83	1,41	1,51	1,41	1,13	< 0,1	0,23	0,12	68,53	1,72	0,44	1,66	0,13
Rhein_Weil_M_B_2008	< 0,6	< 0,9	1,56	1,32	1,29	1,17	1,00	< 0,1	0,15	0,08	45,71	1,34	0,32	1,19	0,12
Rhein_Weil_M_B_2009	< 0,6	< 0,9	1,42	1,37	1,55	1,32	1,25	< 0,1	0,20	0,09	49,71	1,37	0,35	1,43	0,12
Rhein_Iffezheim_M_B_1995	< 0,6	< 0,9	0,20	0,29	0,19	0,24	0,14	< 0,1	0,21	0,09	22,05	1,35	0,13	2,11	0,20
Rhein_Iffezheim_M_B_1996	< 0,6	< 0,9	0,21	0,26	0,19	0,24	0,14	< 0,1	0,26	0,09	21,16	1,65	0,28	2,53	0,24
Rhein_Iffezheim_M_B_1997	< 0,6	< 0,9	0,21	0,27	0,18	0,22	0,14	< 0,1	0,13	0,06	18,20	1,09	0,36	2,30	0,18
Rhein_Iffezheim_M_B_1998	< 0,6	< 0,9	0,25	0,30	0,25	0,31	0,22	< 0,1	0,24	0,11	28,01	2,11	0,34	3,05	0,27
Rhein_Iffezheim_M_B_1999	< 0,6	< 0,9	0,59	0,66	0,54	0,57	0,30	< 0,1	0,89	0,34	62,93	2,79	0,64	2,48	0,22
Rhein_Iffezheim_M_B_2000	< 0,6	< 0,9	0,26	0,42	0,28	0,41	0,26	< 0,1	0,45	0,14	34,25	2,11	0,43	2,53	0,22

Perfluorierte Verbindungen in archivierten Fischproben der Umweltprobenbank des Bundes

Probenbezeichnung	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTrA	PFTeA	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFOS_2	PFDS	PFOSA	PFOSA_2
Rhein_Iffezheim_M_B_2001	< 0,6	< 0,9	0,44	0,67	0,40	0,67	0,36	< 0,1	0,37	0,12	40,83	1,64	0,87	3,31	0,28
Rhein_Iffezheim_M_B_2002	< 0,6	< 0,9	0,42	0,54	0,50	0,82	0,51	0,15	0,39	0,12	37,08	1,62	1,22	2,38	0,19
Rhein_Iffezheim_M_B_2003	< 0,6	< 0,9	0,72	0,66	0,67	0,95	0,65	< 0,1	0,52	0,14	44,15	2,32	0,95	1,90	0,18
Rhein_Iffezheim_M_B_2004	< 0,6	< 0,9	0,92	0,76	0,91	1,04	0,83	< 0,1	0,40	0,13	39,12	1,95	0,62	1,48	0,13
Rhein_Iffezheim_M_B_2005	< 0,6	< 0,9	1,13	0,81	1,14	1,39	1,27	< 0,1	0,57	0,13	45,82	1,87	0,67	1,90	0,20
Rhein_Iffezheim_M_B_2006	< 0,6	< 0,9	1,45	1,05	1,25	1,25	1,02	< 0,1	0,48	0,15	50,87	1,78	0,42	1,23	0,13
Rhein_Iffezheim_M_B_2007	< 0,6	< 0,9	1,72	1,03	1,33	1,53	1,26	< 0,1	0,34	0,12	62,11	1,34	0,42	1,37	< 0,1
Rhein_Iffezheim_M_B_2008	< 0,6	< 0,9	1,32	0,97	1,51	1,48	1,32	< 0,1	0,36	0,10	41,00	1,28	0,32	0,91	< 0,1
Rhein_Iffezheim_M_B_2009	< 0,6	< 0,9	1,50	0,86	1,86	1,44	1,70	< 0,1	0,38	0,11	37,73	1,36	0,30	1,11	0,13
Rhein_Iffezheim_M_B_2010	< 0,6	< 0,9	1,44	0,82	1,88	1,45	1,81	< 0,1	0,43	0,10	37,54	1,29	0,28	1,44	0,14
Rhein_Koblenz_M_B_1995	< 0,6	< 0,9	0,39	0,50	0,35	0,36	0,25	< 0,1	0,21	0,12	32,72	2,29	0,20	3,56	0,34
Rhein_Koblenz_M_B_1996	< 0,6	< 0,9	0,37	0,46	0,31	0,31	0,22	< 0,1	0,25	0,13	30,07	2,22	0,26	4,95	0,43
Rhein_Koblenz_M_B_1997	< 0,6	< 0,9	0,37	0,47	0,35	0,39	0,24	< 0,1	0,23	0,13	31,12	2,01	0,41	4,12	0,34
Rhein_Koblenz_M_B_1998	< 0,6	< 0,9	0,38	0,58	0,42	0,53	0,34	< 0,1	0,23	0,12	30,72	2,23	0,35	5,13	0,44
Rhein_Koblenz_M_B_1999	< 0,6	< 0,9	0,41	0,59	0,39	0,51	0,32	< 0,1	0,23	0,12	35,72	1,88	0,34	3,98	0,33
Rhein_Koblenz_M_B_2000	< 0,6	< 0,9	0,39	0,58	0,39	0,52	0,35	< 0,1	0,28	0,15	34,98	2,87	0,40	6,07	0,56
Rhein_Koblenz_M_B_2001	< 0,6	< 0,9	0,55	0,82	0,63	0,89	0,56	< 0,1	0,35	0,16	48,00	2,75	0,90	6,49	0,51
Rhein_Koblenz_M_B_2002	< 0,6	< 0,9	0,68	0,87	0,68	0,81	0,58	0,19	0,27	0,13	37,87	2,19	0,96	3,22	0,30
Rhein_Koblenz_M_B_2003	< 0,6	< 0,9	1,26	1,36	1,09	1,31	0,87	< 0,1	0,26	0,11	35,41	1,85	0,74	2,66	0,24
Rhein_Koblenz_M_B_2004	< 0,6	< 0,9	2,03	1,68	1,63	1,76	1,16	< 0,1	0,26	0,13	49,13	1,94	0,66	2,52	0,20
Rhein_Koblenz_M_B_2005	< 0,6	< 0,9	1,50	1,17	1,47	1,77	1,27	< 0,1	0,31	0,11	37,46	1,70	0,42	2,26	0,19
Rhein_Koblenz_M_B_2006	< 0,6	< 0,9	1,77	1,55	1,98	1,98	1,62	< 0,1	0,29	0,11	46,85	2,13	0,43	1,45	0,11
Rhein_Koblenz_M_B_2007	< 0,6	< 0,9	1,81	1,40	1,90	1,65	1,47	< 0,1	0,37	0,14	58,50	1,92	0,41	1,71	0,13
Rhein_Koblenz_M_B_2008	< 0,6	< 0,9	1,37	1,11	1,50	1,47	1,30	< 0,1	0,36	0,11	41,21	1,39	0,32	2,29	0,19
Rhein_Koblenz_M_B_2009	< 0,6	< 0,9	1,99	1,52	2,13	1,83	1,49	< 0,1	0,30	0,10	30,67	1,20	0,23	1,77	0,17
Rhein_Koblenz_M_B_2010	< 0,6	< 0,9	1,68	1,18	1,87	1,66	1,52	< 0,1	0,36	0,08	30,02	1,24	0,26	1,36	0,11
Rhein_Bimmen_M_B_1995	< 0,6	< 0,9	0,40	0,41	0,33	0,32	0,19	< 0,1	0,11	0,08	26,83	1,50	0,12	1,87	0,17
Rhein_Bimmen_M_B_1996	< 0,6	< 0,9	0,39	0,45	0,33	0,30	0,17	< 0,1	0,21	0,11	29,46	2,10	0,13	3,83	0,37
Rhein_Bimmen_M_B_1997	< 0,6	< 0,9	0,61	0,71	0,48	0,49	0,27	< 0,1	0,24	0,13	35,98	2,09	0,28	3,20	0,28
Rhein_Bimmen_M_B_1998	< 0,6	< 0,9	0,49	0,57	0,41	0,46	0,29	< 0,1	0,28	0,14	40,50	2,59	0,24	4,83	0,38
Rhein_Bimmen_M_B_1999	< 0,6	< 0,9	0,71	0,78	0,48	0,52	0,28	< 0,1	0,26	0,16	59,77	2,49	0,33	4,06	0,36

Perfluorierte Verbindungen in archivierten Fischproben der Umweltprobenbank des Bundes

Probenbezeichnung	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTra	PFTeA	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFOS_2	PFDS	PFOSA	PFOSA_2
Rhein_Bimmen_M_B_2000	< 0,6	< 0,9	0,65	0,77	0,48	0,54	0,30	< 0,1	0,23	0,14	47,16	2,64	0,32	4,27	0,38
Rhein_Bimmen_M_B_2001	< 0,6	< 0,9	0,62	0,67	0,47	0,60	0,35	< 0,1	0,25	0,15	55,22	2,20	0,65	3,14	0,27
Rhein_Bimmen_M_B_2002	< 0,6	< 0,9	1,11	1,23	0,75	0,84	0,45	0,13	0,20	0,12	48,18	2,70	0,63	2,77	0,25
Rhein_Bimmen_M_B_2003	< 0,6	< 0,9	1,13	0,93	0,66	0,73	0,47	< 0,1	0,24	0,10	40,88	1,92	0,59	1,79	0,16
Rhein_Bimmen_M_B_2004	< 0,6	< 0,9	2,01	1,69	1,40	1,33	0,79	< 0,1	0,21	0,11	38,42	1,90	0,39	1,66	0,13
Rhein_Bimmen_M_B_2005	< 0,6	< 0,9	1,43	0,97	1,07	1,10	0,69	< 0,1	0,16	0,07	32,83	1,42	0,26	1,01	< 0,1
Rhein_Bimmen_M_B_2006	< 0,6	< 0,9	1,70	1,16	1,53	1,47	1,07	< 0,1	0,18	0,09	35,54	1,88	0,23	0,93	< 0,1
Rhein_Bimmen_M_B_2007	< 0,6	< 0,9	1,56	0,96	1,35	1,19	0,99	< 0,1	0,15	0,08	36,13	1,34	0,21	0,75	< 0,1
Rhein_Bimmen_M_B_2008	< 0,6	< 0,9	1,35	0,87	1,27	1,20	1,00	< 0,1	0,19	0,07	23,92	1,15	0,15	0,83	< 0,1
Rhein_Bimmen_M_B_2009	< 0,6	< 0,9	1,81	1,04	1,60	1,52	1,26	< 0,1	0,22	0,08	28,47	1,07	0,18	1,23	< 0,1
Rhein_Bimmen_M_B_2010	< 0,6	< 0,9	1,42	0,77	1,13	0,94	0,93	< 0,1	0,15	0,05	19,92	0,95	0,11	0,55	< 0,1
Saale_Wettin_M_B_1995	< 0,6	< 0,9	0,31	0,75	0,15	0,11	0,06	< 0,1	0,06	0,05	9,13	1,12	0,22	2,60	0,22
Saale_Wettin_M_B_1997	< 0,6	< 0,9	0,21	0,51	0,12	0,09	0,025	< 0,1	0,08	0,06	7,63	1,05	0,09	1,97	0,20
Saale_Wettin_M_B_1999	< 0,6	< 0,9	0,30	0,61	0,13	0,12	0,08	< 0,1	0,06	0,025	8,63	1,18	0,06	1,69	0,20
Saale_Wettin_M_B_2001	< 0,6	< 0,9	0,76	1,92	0,37	0,30	0,18	< 0,1	0,16	0,08	10,58	1,67	0,25	2,99	0,43
Saale_Wettin_M_B_2003	< 0,6	< 0,9	0,99	2,08	0,63	0,51	0,32	< 0,1	0,09	0,05	8,90	1,01	0,30	1,23	0,15
Saale_Wettin_M_B_2005	< 0,6	< 0,9	1,23	1,79	0,78	0,62	0,49	< 0,1	0,10	0,05	8,15	0,96	0,23	0,96	0,13
Saale_Wettin_M_B_2007	< 0,6	< 0,9	2,38	2,97	2,10	1,45	1,19	< 0,1	0,10	0,025	13,13	0,76	0,20	0,85	< 0,1
Saale_Wettin_M_B_2009	< 0,6	< 0,9	2,53	2,07	1,69	1,29	1,23	< 0,1	0,09	0,025	8,73	0,64	0,18	1,12	0,11
Saale_Wettin_M_B_2010	< 0,6	< 0,9	1,83	1,93	1,59	1,23	1,20	< 0,1	0,05	0,025	4,99	0,36	0,10	0,79	0,08
Saar_Güdingen_M_B_1995	< 0,6	< 0,9	0,24	0,19	0,28	0,13	0,15	< 0,1	0,21	0,05	17,79	1,64	0,36	3,19	0,26
Saar_Güdingen_M_B_1997	< 0,6	< 0,9	0,25	0,20	0,25	0,10	0,13	< 0,1	0,19	0,05	13,76	1,70	0,30	2,34	0,21
Saar_Güdingen_M_B_1999	< 0,6	< 0,9	0,27	0,23	0,33	0,17	0,19	< 0,1	0,18	0,05	12,96	1,42	0,33	2,54	0,24
Saar_Güdingen_M_B_2001	< 0,6	< 0,9	0,52	0,36	0,47	0,31	0,33	< 0,1	0,20	0,06	13,43	1,31	0,83	1,41	0,14
Saar_Güdingen_M_B_2003	< 0,6	< 0,9	0,52	0,36	0,47	0,31	0,33	< 0,1	0,20	0,06	13,43	1,31	0,83	1,41	0,14
Saar_Güdingen_M_B_2005	< 0,6	< 0,9	0,77	0,49	0,87	0,51	0,62	< 0,1	0,30	0,08	15,95	1,52	0,61	1,45	0,15
Saar_Güdingen_M_B_2007	< 0,6	< 0,9	0,77	0,44	1,03	0,59	0,82	< 0,1	0,87	0,22	24,98	1,87	0,43	1,35	0,12
Saar_Güdingen_M_B_2009	< 0,6	< 0,9	0,81	0,42	1,19	0,84	1,14	< 0,1	0,54	0,06	13,48	0,99	0,28	1,95	0,22
Saar_Güdingen_M_B_2010	< 0,6	< 0,9	0,70	0,41	1,15	0,73	1,12	< 0,1	0,35	0,05	10,81	0,76	0,20	1,09	0,12
Saar_Rehlingen_M_B_1995	< 0,6	< 0,9	0,20	0,16	0,25	0,12	0,14	< 0,1	0,11	0,025	10,31	0,90	0,26	2,23	0,18
Saar_Rehlingen_M_B_1997	< 0,6	< 0,9	0,27	0,25	0,38	0,17	0,19	< 0,1	0,20	0,06	13,65	1,30	0,41	3,02	0,23

Perfluorierte Verbindungen in archivierten Fischproben der Umweltprobenbank des Bundes

Probenbezeichnung	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTrA	PFTeA	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFOS_2	PFDS	PFOSA	PFOSA_2
Saar_Rehlingen_M_B_1999	< 0,6	< 0,9	0,27	0,20	0,33	0,16	0,19	< 0,1	0,13	0,05	11,23	1,07	0,30	2,69	0,24
Saar_Rehlingen_M_B_2001	< 0,6	< 0,9	0,36	0,31	0,53	0,33	0,33	< 0,1	0,19	0,06	14,97	1,41	0,59	2,50	0,25
Saar_Rehlingen_M_B_2003	< 0,6	< 0,9	0,52	0,37	0,62	0,41	0,42	< 0,1	0,21	0,06	11,08	0,96	0,84	2,00	0,14
Saar_Rehlingen_M_B_2005	< 0,6	< 0,9	0,74	0,52	1,13	0,78	1,00	< 0,1	0,40	0,08	14,23	1,28	0,66	1,92	0,14
Saar_Rehlingen_M_B_2007	< 0,6	< 0,9	1,13	0,77	1,74	1,11	1,47	< 0,1	0,91	0,23	26,99	2,30	0,50	1,60	0,13
Saar_Rehlingen_M_B_2009	< 0,6	< 0,9	1,30	0,75	2,05	1,43	1,84	< 0,1	0,50	0,07	15,64	1,14	0,44	1,53	0,15
Saar_Rehlingen_M_B_2010	< 0,6	< 0,9	1,19	0,65	1,83	1,16	1,48	< 0,1	0,38	0,06	12,28	0,89	0,24	0,84	< 0,1

10. Listen der Abbildungen und Tabellen

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Strukturen der Perfluorcarbonsäuren und Perfluorsulfonsäuren am Beispiel der Perfluorooctylverbindungen.....	7
Abbildung 2	Probenahmegebiete der Brassen und Aalmuttern. Die Punkte symbolisieren die einzelnen Probenahmeflächen.....	10
Abbildung 3	Chromatogramm der PFC-Standardlösung.	15
Abbildung 4	Fließschema zur Aufarbeitung der Leber- und Muskulaturproben.....	16
Abbildung 5	Konzentrationsbereiche [ng/g FG] der perfluorierten Carbonsäuren (C ₅ – C ₁₄), der perfluorierten Sulfonsäuren (PFBS, PFHxS, PFHpS und PFDS sowie PFOS (linear) und PFOS-2 (Summe der verzweigten Isomere)) und des Sulfonsäureamids PFOSA (linear) sowie PFOSA-2 (Summe der verzweigten Isomere). Für Werte unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze sind Konzentrationen angegeben, die der Hälfte der Bestimmungsgrenze entsprechen. Dargestellt sind die Werte in Brassenmuskulatur (1995 – 2010) und Brassenleber (1996 – 2008) sowie das Verhältnis Leber/Muskulatur – berechnet mit den Medianwerten - an der Probenahmestelle Rhein / Bimmen. Bei Konzentrationen unterhalb der BG sind keine Verhältnisse angeben.	18
Abbildung 6	Dendrogramm der PFC in Muskulaturproben (oben) und Leberproben (unten). (Je kleiner der Abstand der Verbindungslinien auf der y-Achse ist, desto größer ist die Ähnlichkeit zwischen den verbundenen Substanzen).....	20
Abbildung 7	Zusammengefasste PFOS-Konzentrationsbereiche in Leberproben in den Flüssen (oben) und abgelegenen Gebieten (unten).....	21
Abbildung 8	Verlauf der PFOS-Konzentrationen [ng/g FG] in den Jahren 1995 – 2010 in Brassenleber an den Probenahmestellen: Elbe: E1-Prossen, E2-Barby, E3-Blankenese; Saale: Sa-Wettin; Rhein: R1-Weil, R2-Iffezheim, R3-Koblenz, R4-Bimmen; Donau: D1-Ulm, D2-Kelheim, D3-Jochenstein; Belauer See: B bzw. in Aalmutterleber an den Probenahmestellen: Varel-Mellum: VM, Meldorfer Bucht: MB, Darßer Ort: DO.	22
Abbildung 9	Zeitliche Entwicklung (1995 - 2010) der PFOS-Konzentration in Brassenmuskulatur in Flüssen.	23
Abbildung 10	Anteil des PFOS-Isomeregemisches [%] an der PFOS-Gesamtkonzentration (linear und Isomere) in Leber- und Muskulaturproben.	24
Abbildung 11	Zusammengefasste PFOSA-Konzentrationsbereiche in Leberproben in den Flüssen (oben) und abgelegenen Gebieten (unten).....	26
Abbildung 12	Verlauf der PFOSA-Konzentrationen [ng/g FG] in den Jahren 1995 – 2010 in Brassenleber an den Probenahmestellen: Elbe: E1-Prossen, E2-Barby, E3-Blankenese; Saale: Sa-Wettin; Rhein: R1-Weil, R2-Iffezheim, R3-Koblenz, R4-Bimmen; Donau: D1-Ulm, D2-Kelheim, D3-Jochenstein; Belauer See: B bzw. in Aalmutterleber an den Probenahmestellen: Varel-Mellum: VM, Meldorfer Bucht: MB, Darßer Ort: DO.....	27
Abbildung 13	Zeitliche Entwicklung (1995 - 2010) der PFOSA-Konzentration in Brassenmuskulatur in Flüssen.	28

Abbildung 14	Anteil des PFOSA-Isomerengemisches [%] an der PFOS-Gesamtkonzentration (linear und Isomere) in Leberproben.....	28
Abbildung 15	PFDA-Konzentrationsbereiche in Leberproben in den Flüssen (oben) und abgelegenen Gebieten (unten)	29
Abbildung 16	Verlauf der PFDA-Konzentrationen [ng/g FG] in den Jahren 1995 – 2010 in Brassenleber an den Probenahmestellen: Elbe: E1-Prossen, E2-Barby, E3-Blankenese; Saale: Sa-Wettin; Rhein: R1-Weil, R2-Iffezheim, R3-Koblenz, R4-Bimmen; Donau: D1-Ulm, D2-Kelheim, D3-Jochenstein; Belauer See: B bzw. in Aalmutterleber an den Probenahmestellen: Varel-Mellum: VM, Meldorfer Bucht: MB, Darßer Ort: DO.	31
Abbildung 17	Zeitliche Entwicklung (1995 - 2010) der PFDA-Konzentration in Brassenmuskulatur in Flüssen. 32	32
Abbildung 18	Konzentrationen [ng/g FG] der perfluorierten Carbonsäuren (C₅ – C₁₄), der perfluorierten Sulfonsäuren (PFBS, PFHxS, PFHpS und PFDS sowie PFOS (linear) und PFOS-2 (Summe der verzweigten Isomere)) und des Sulfonsäureamids PFOSA (linear) sowie PFOSA-2 (Summe der verzweigten Isomere). Für Werte unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze sind Konzentrationen angegeben, die der Hälfte der Bestimmungsgrenze entsprechen. Dargestellt sind die Werte in Brassenmuskulatur (1995 – 2010) an allen Probenahmestellen des Rheins.	34
Abbildung 19	Konzentrationen [ng/g FG] der perfluorierten Carbonsäuren (C₅ – C₁₄), der perfluorierten Sulfonsäuren (PFBS, PFHxS, PFHpS und PFDS sowie PFOS (linear) und PFOS-2 (Summe der verzweigten Isomere)) und des Sulfonsäureamids PFOSA (linear) sowie PFOSA-2 (Summe der verzweigten Isomere). Für Werte unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze sind Konzentrationen angegeben, die der Hälfte der Bestimmungsgrenze entsprechen. Dargestellt sind die Werte in Brassenleber (1996 – 2008) an allen Probenahmestellen des Rheins.	35
Abbildung 20	Konzentrationen [ng/g FG] der perfluorierten Carbonsäuren (C₅ – C₁₄), der perfluorierten Sulfonsäuren (PFBS, PFHxS, PFHpS und PFDS sowie PFOS (linear) und PFOS-2 (Summe der verzweigten Isomere)) und des Sulfonsäureamids PFOSA (linear) sowie PFOSA-2 (Summe der verzweigten Isomere). Für Werte unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze sind Konzentrationen angegeben, die der Hälfte der Bestimmungsgrenze entsprechen. Dargestellt sind die Werte in Leber (1997 – 2009) und Muskulatur (1997 – 2009) von Brassen der Probenahmestelle Belauer See (Referenzgebiet).....	37
Abbildung 21	Konzentrationen [ng/g FG] der perfluorierten Carbonsäuren (C₅ – C₁₄), der perfluorierten Sulfonsäuren (PFBS, PFHxS, PFHpS und PFDS sowie PFOS (linear) und PFOS-2 (Summe der verzweigten Isomere)) und des Sulfonsäureamids PFOSA (linear) sowie PFOSA-2 (Summe der verzweigten Isomere). Für Werte unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze sind Konzentrationen angegeben, die der Hälfte der Bestimmungsgrenze entsprechen. Dargestellt sind die Werte in Leber von Aalmuttern (1995 – 2010) der Probenahmestellen Varel/Mellum und Meldorfer Bucht (Nordsee) sowie Darßer Ort (Ostsee).	38
Abbildung 22	Cluster-Analyse aller Leberproben.	40
Abbildung 23	Relative Konzentrationsanteile von PFDA und n-PFOSA (bez. auf PFOS) in Leberproben der Untersuchungsgebiete.....	41

Abbildung 24 Methodenpräzision – Sechsfache Analyse der Fischmuskulaturprobe von 1992 aus der Saar (Güdingen) (Balken: Konzentrationen; Vierecke: relative Standardabweichungen). 51

Abbildung 25 Methodenpräzision – Siebenfache Analyse der Fischleberprobe von 1992 aus der Saar (Güdingen) (Balken: Konzentrationen; Vierecke: relative Standardabweichungen). 51

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Probenahmegebiete und -jahre der untersuchten Brassen.....	11
Tabelle 2	Name, Akronym und Strukturformel der untersuchten PFC.....	12
Tabelle 3	Verwendete Interne Standards und Zuordnung zu den Analyten.....	14
Tabelle 4	Vergleich der PFOS-Konzentrationen in Brassen mit anderen Fischarten an der Probenahmestelle Donau/Jochenstein.	25
Tabelle 5	Vergleich der PFOS-Konzentrationen in Brassenleber mit der Summe der PCB in Brassenmuskulatur an Probenahmestellen des Rheins.....	25
Tabelle 6	HPLC-Parameter.	46
Tabelle 7	Retentionszeiten, Precursor- und Fragment-Ionen, Declustering-Potentiale und Kollisionsenergien der Zielanalyten.....	46
Tabelle 8	Relative Wiederfindungsraten (WF) [%] und relative Standardabweichung [%] der PFC in Muskel- und Lebergewebe aus Brassen und Aalmuttern.	49
Tabelle 9	Ergebnisse des PERFOS Ring-Versuchs	50
Tabelle 10	Mittelwert M [ng/g] und relative Standardabweichung [%] der wiederholten Messungen der Leber- bzw. der Muskulaturprobe aus der Saar (Güdingen) von 1992.	52
Tabelle 11	Bestimmungsgrenzen (BG) [ng/g FG] der PFC in Muskel- und Lebergewebe aus Brassen und Aalmuttern. Erläuterungen im Text.	53
Tabelle 12	Verfahrensblindwerte 2 g Probe [ng/g]	54
Tabelle 13	Verfahrensblindwerte 1 g Probe [ng/g]	54
Tabelle 14	Konzentrationen der untersuchten PFC [ng/g FG] (Gesamtdatensatz)	56