

# Perfluorierte Tenside

## in Fischen aus dem Bodensee



### Einleitung:

Seit der industriellen Verwendung von perfluorierten Tensiden (ca. 50 Jahren) unter anderem zur Veredelung von Fasern und Papier, ist diese Stoffgruppe in vielen Umweltbereichen anzutreffen. Die prominentesten Vertreter sind Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS).

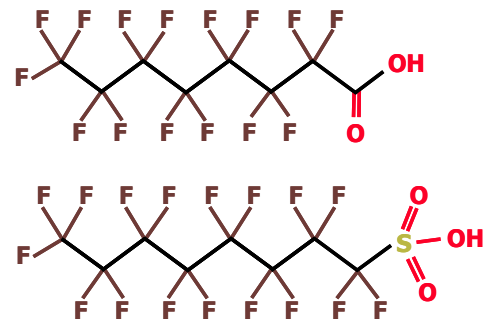


Abbildung 0: Teilweise als Leitsubstanzen bezeichnete Vertreter der PFT: Perfluorooctansäure (oben) und Perfluorooctansulfonsäure (unten)

PFTs konnten in verschiedenen Wasserkompartimenten wie zum Beispiel in Oberflächenwasser, Grundwasser und Trinkwasser nachgewiesen werden. Danach sind sie aufgrund ihrer Persistenz und Mobilität als wasserwerks- und trinkwasserrelevante Stoffe anzusehen. Der Bodensee mit seinen Zu- und Abflüssen wurde im Jahr 2006 untersucht. Die detektierten Konzentrationen von unter 5 ng/L liegen im Spurenbereich, was als eine schwache Belastung für Oberflächengewässer einzustufen ist (Lange et al. 2008).

Bei Untersuchungen der Landesbehörden von Nordrhein-Westfalen sind im Jahr 2006 in Zuchtforellen aus zwei Teichanlagen im Hochsauerlandkreis hohe Gehalte an perfluorierten organischen Tensiden (PFT) festgestellt worden. Daraufhin hat das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) zu PFT-Gehalten in Fischen Stellung genommen und ein TDI-Wert (Tolerable Daily Intake) von 0,15 µg/kg Körpergewicht (KG) zur Sicherstellung der Gesundheit des Verbrauchers festgelegt (BfR, 2006 und 2008).

Um die Belastung von Fischen aus dem Bodensee zu eruieren hat das Ministerium für Ernährung und Ländlichen Raum Baden-Württemberg ein Untersuchungsprogramm beschlossen. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen Aufschluss über die PFT-Kontamination von Bodenseefischen liefern.

### Untersuchungsprogramm:

Von der Fischereiforschungsstelle (FFS) Langenargen wurden im Mai 2009 43 Fische verschiedener Arten in vermarktungsüblichen Größen gefangen. Das Probenspektrum umfasste fettreiche Fische und am Sediment lebende Fische, aber auch Fische und Fischgrößen, die üblicherweise und überwiegend vermarktet werden (siehe Tabelle 1). Die Proben wurden an verschiedenen, für den Aufenthalt und Fang der Fische jeweils typischen Stellen gezogen. Das beinhaltet eine Erfassung von ufernahen Bereichen, insbesondere auch Bereichen von Zuflüssen (Schussen).

**Tabelle 1: Beim CVUA Karlsruhe eingegangene Fischarten und deren Längen und Gewichte**

Fisch-Art	Anzahl	Länge [cm]		Gewicht [g]	
		min	max	min	max
Aal	5	37	68	68	517
Barsch	11	20	23	85	157
Brachsen	1	45	-	1260	-
Felchen	20	31	37	228	354
Hecht	2	55	100	1282	7200
Karpfen	1	52	-	2006	-
Rotauge	1	36	-	664	-
Zander	2	22	27	76	173
Gesamtergebnis	43				

### Untersuchungsmethode:

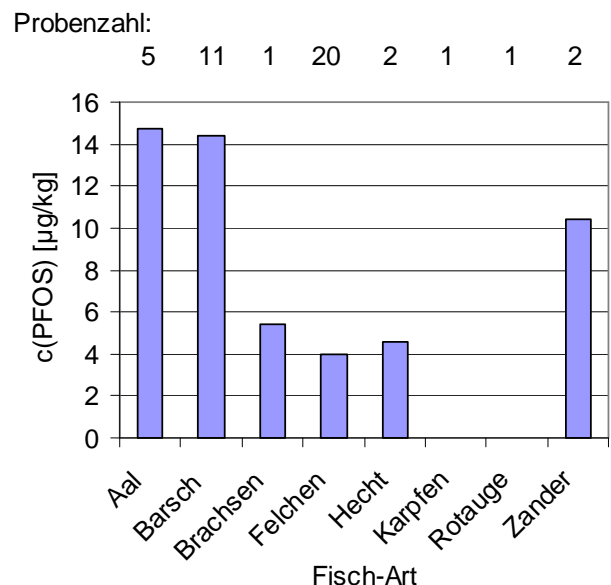
Die Analyse erfolgte nach der Probenaufarbeitung mittels chromatografischer Trennung und anschließender Detektion der Substanzen mit der Massenspektrometrie (LC-MS). Insgesamt wurde auf 10 PFT Einzelsubstanzen mit Kettenlängen von C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub> untersucht. Zur Quantifizierung wurden Matrixkalibrierkurven aufgenommen und daraus nach DIN 32645 die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen berechnet.

### Ergebnisse:

#### **PFT in Fischmuskulatur :**

In 40 von 43 untersuchten Fischen wurde Perfluorooctansulfonsäure (PFOS; eine der sog. Leitsubstanzen) mit mittleren Konzentrationen von 9,9 µg/kg (Maximum 28,9 µg/kg) nachgewiesen. Dagegen fiel die Untersuchung auf die zweite sog. Leitsubstanz Perfluorooctansäure (PFOA) für alle Fische negativ aus. Perfluorodecansäure (PFDA) wurde in drei Fischen mit Gehalten oberhalb der Nachweisgrenze (0,9 µg/kg) nachgewiesen. Alle anderen PFT Einzelsubstanzen waren in der Fischmuskulatur nicht nachweisbar. Somit besteht die Summe der PFTs in Muskulatur lediglich aus einer Einzelsubstanz, dem PFOS.

Wie in Abbildung 1 dargestellt wurden die höchsten Konzentrationen an PFOS bei Aal und Barsch gemessen (Mittelwerte Aal =14,7 µg/kg und Barsch = 14,4 µg/kg). Da Aal und Barsch Raubfische sind und somit weiter hinten in der Nahrungskette stehen, könnten die höheren Konzentrationen auf eine



**Abbildung 1: Konzentration an Perfluorooctansäure PFOS (der verschiedenen beprobten Fischarten aus dem Bodensee; oben Probenanzahl**

Biomagnifikation (siehe Kästchen) zurückzuführen sein. Derartige Beobachtungen wurden auch in einigen Veröffentlichungen diskutiert (Tomy et al. 2004, Bossi et al. 2005, Stahl et al. 2007). Auch die Konzentrationen im Zander - ebenfalls ein Raubfisch - bestätigen diese Beobachtungen, wogegen der Hecht - als „klassischer“ Raubfisch - lediglich durchschnittliche PFOS Konzentrationen aufweist. Für beide Fischarten ist allerdings durch geringe Probenzahlen eine statistisch fundierte Aussage nicht möglich.

Felchen sind Friedfische und sehr beliebte Speisefische des Bodensees. Die eher geringeren Konzentrationen an PFOS in den Felchen (Mittelwert 4

µg/kg) bestätigen die Theorie der geringeren PFT Belastung bei Tieren, die weiter vorne in der Nahrungskette stehen. Drei weitere Friedfische gingen ins Netz: ein Brachsen, Karpfen und Rotaugen, wobei hier ebenfalls geringere PFOS Konzentrationen im Muskelfleisch detektiert wurden (Brachsen = 5,4 µg/kg; Karpfen und Rotaugen = n.n. (< 1 µg/kg)).

Auch der Fettgehalt der Fische könnte eine Rolle für die Höhe der PFOS Belastung spielen. In dieser Studie war der Einfluss des Fettgehaltes allerdings widersprüchlich. Der Aal gehört mit einem Fettgehalt von über 10% Fett in der Muskulatur zu den fettreichen Fischarten. Mit einer maximalen PFOS Konzentration von 29 µg/kg Muskulatur wurden in dieser Studie in einem Aal die höchsten Konzentration im Filet gemessen. Mit einer durchschnittlichen Konzentration von 14,7 µg/kg ist der Aal demnach die am höchsten belastete Fischart dieser Untersuchung. Allerdings ist die Belastung im Aal dicht gefolgt von der PFOS Belastung in Barsch und Zander (Mittel 14,4 µg/kg und 10,4 µg/kg), die zu den fettarmen Fischen zählen (Fett < 1%).

Insgesamt liegt die Belastung der Muskulatur von Bodenseefischen bei durchschnittlich  $9,9 \pm 2,5$  µg/kg. Der vom BfR vorgeschlagene TDI von 0,15 µg PFOS pro kg Körpergewicht und Tag würde bei einem durchschnittlichen Verzehr von 300 g Fisch pro Tag und einem Körpergewicht von 60 kg bei einer Belastung von 30 µg/kg ausgeschöpft werden. Der Gehalt von 30 µg/kg wird in keiner der untersuchten Fischfiletproben erreicht.

### ***PFT in Fischleber :***

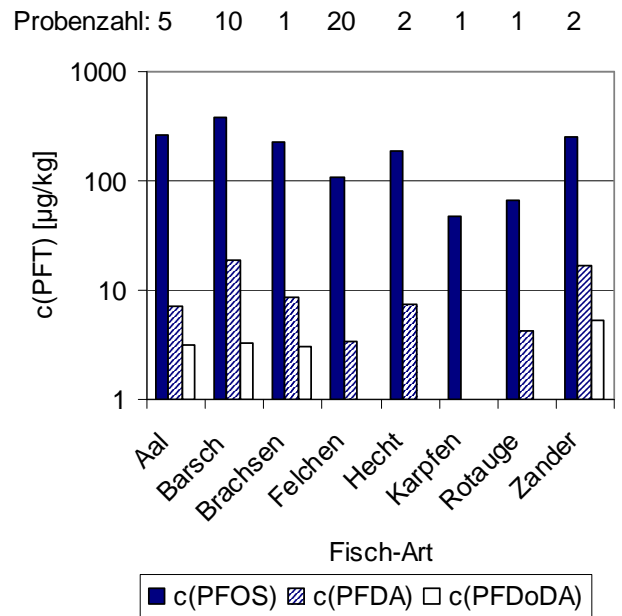
In allen Lebern der Bodenseefische konnten PFTs nachgewiesen werden. Auch in der Leber wies PFOS mit durchschnittlich 200 µg/kg (Maximum 590 µg/kg) die höchsten Konzentrationen auf. Daneben wurden in allen Lebern PFDA-Gehalte von im Mittel 9,0 µg/kg (Maximum 30,5 µg/kg) nachgewiesen. In 14 Fischlebern konnte Perfluorododecansäure (PFDoDA) mit einem Mittelwert von 3,4 µg/kg (Maximum 5,4 µg/kg) nachgewiesen werden. Auch in der Leber war die zweite Leitsubstanz PFOA in den untersuchten Fischen nicht nachweisbar (Nachweisgrenze 3,3 µg/kg).

**Biomagnifikation** ist ein Teilaspekt der Bioakkumulation und beschreibt die Anreicherung von Schadstoffen aus der Umwelt in Lebewesen über die Nahrung.

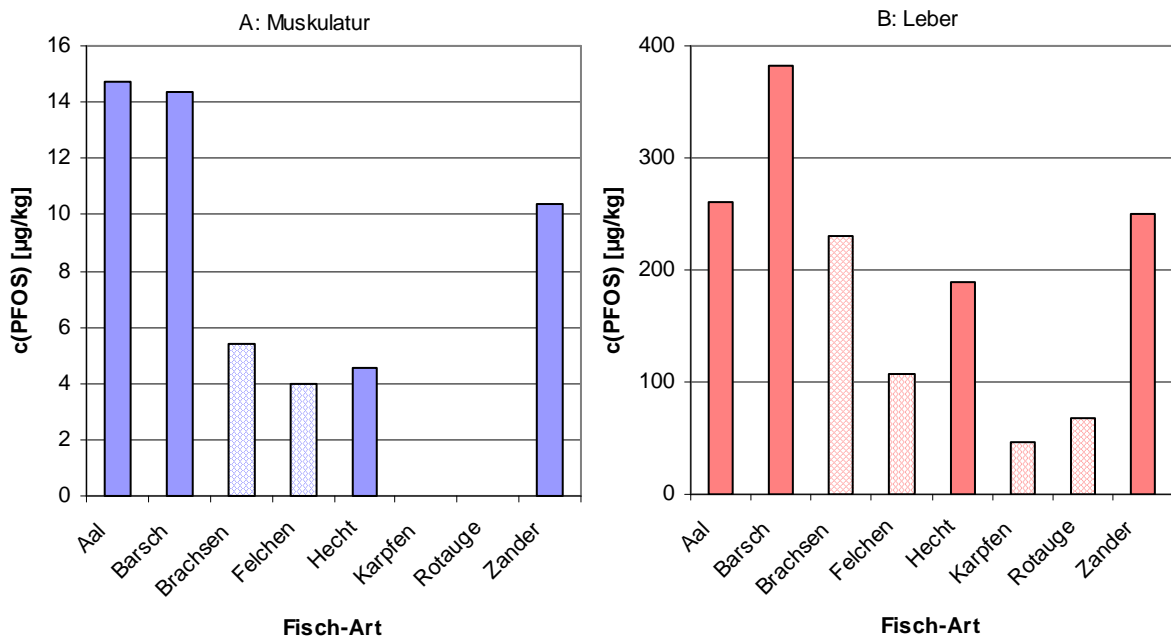
Die Biomagnifikation betrifft insbesondere Substanzen, die nur langsam von Lebewesen abgebaut werden und sich aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften anreichern. Diese Stoffe akkumulieren hierdurch und können über den kontinuierlichen Stofffluss durch die Nahrungskette in zunehmend höherer Konzentration auftreten.

In Abbildung 2 sind die Konzentrationen der unterschiedlichen PFTs mit positiven Befunden in der Leber für die verschiedenen Fischarten dargestellt. Die Konzentrationen an PFDA und PFDoDA stellen nur einen sehr geringen Anteil an der gesamt-PFT Belastung dar (logarithmische Skalierung). Wie auch in der Muskulatur ist die PFOS Konzentration in den verschiedenen Fischarten unterschiedlich hoch und kann mit der Nahrung in Korrelation gebracht werden.

Um den Vergleich zur PFOS-Belastung in der Muskulatur deutlich zu machen, wurden in Abbildung 3 die PFOS-Gehalte in Muskulatur und Leber für die verschiedenen Fischarten gegenübergestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Mehrzahl der Raubfische eine höhere PFOS-Belastung aufweisen als die Friedfische. Abgesehen von drei Ausreißern (Brachsen-Leber und Hecht-Muskulatur) ist somit auch Anhand der Konzentrationen in der Leber eine Akkumulation und Biomagnifikation des PFOS entlang der Nahrungskette erkennbar.



**Abbildung 2: Konzentrationen an PFT Einzelverbindungen mit positiven Befunden in Fischleber verschiedener Fischarten des Bodensees (logarithmisch)**



**Abbildung 3: PFOS Konzentration in Muskulatur und Leber von verschiedenen Fischarten aus dem Bodensee; einfarbig: Raubfische, kariert: Friedfische**

Für Barsch und Felchen liegen die meisten Proben in diesem Untersuchungsprogramm vor, sodass mit diesen Fischarten geprüft werden kann, ob ein Zusammenhang der PFOS-Konzentration mit Körpergewicht und Körperlänge und somit Lebensalter besteht.

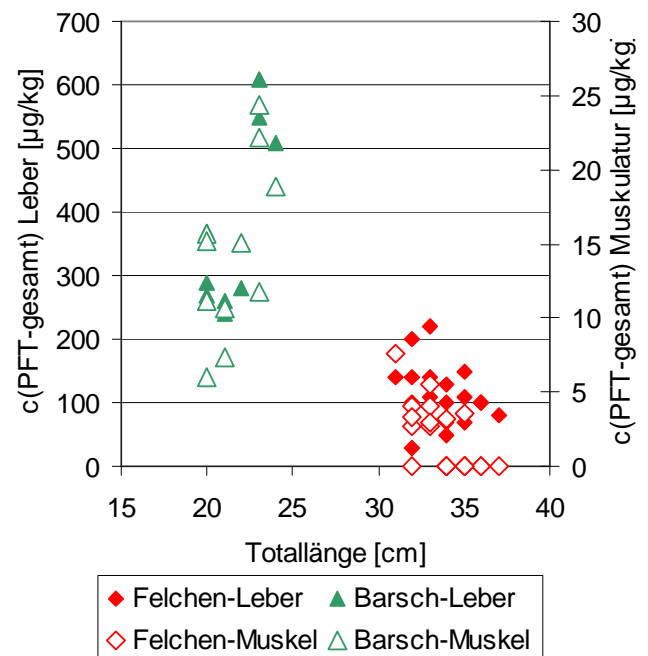
In Abbildung 4 ist zunächst erneut der Unterschied in der PFT-Belastung zwischen beiden Fischarten sichtbar. Die Belastung der Felchen in Muskulatur und Leber ist deutlich geringer als bei den Barschen.

Obwohl von beiden Fischarten ähnlich lange und schwere Tiere beprobt wurden (vermarktungsübliche Größe) und somit alle Fische einer Art ähnlich alt sind, ist nur für die Barsche eine Korrelation zu den Körpermaßen zu erkennen. In Abbildung 4 ist beispielhaft die Korrelation zur Fischlänge dargestellt. Sowohl in der Muskulatur (Symbol leer) als auch in den Lebern (Symbol gefüllt) scheint die PFT Konzentration mit steigender Fischlänge zuzunehmen. Möglicherweise ist die erhöhte Akkumulation der PFT in Raubfischen, wie dem Barsch, für die steigenden PFT Konzentrationen mit steigendem Lebensalter verantwortlich.

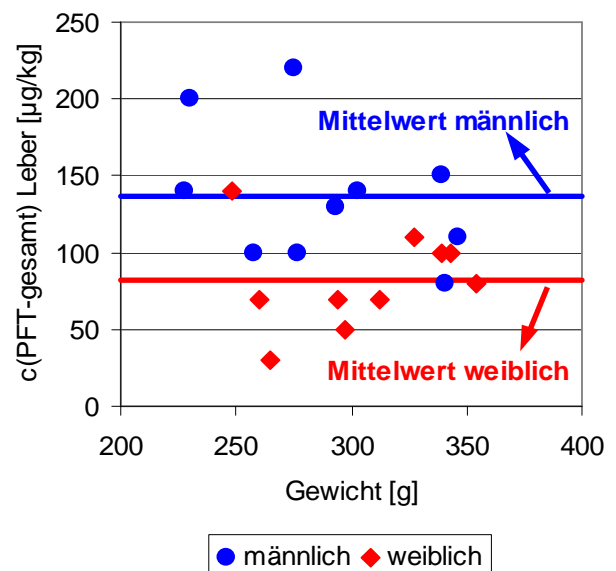
Für die Felchen liegt in diesem Monitoringprogramm eine genügend große Probenzahl beider Geschlechter vor, sodass in Abbildung 5 die Abhängigkeit der PFT-Konzentration in der Leber von dem Geschlecht der Fische dargestellt werden kann. Dazu wurde getrennt nach dem Geschlecht der Fische die PFT-Konzentration in der Leber über das Fischgewicht aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass männliche Felchen unabhängig von ihrem Gewicht höhere PFT-Konzentrationen aufweisen als weibliche Felchen. Im Mittel konnten in männlichen Felchen 137 µg PFT / kg Leber detektiert werden, wogegen weibliche Felchen einen mittleren PFT-Gehalt von 82 µg/kg in der Leber aufwiesen.

### Toxikologische Beurteilung:

Aus den bekannten toxikologischen Daten und wegen der relativ langen Halbwertszeiten beim Menschen (ca. 5 Jahre) wurde mit einem Sicherheitsfaktor von 1000 vom BfR für PFOS ein TDI-Wert (Tolerable Daily Intake) von 0,15 µg/kg KG berechnet. Dies bedeutet bei einem durchschnittlichen Körpergewicht von 60 kg ein Leben lang eine tägliche Aufnahme von 9 µg PFOS. Für einen durchschnittlich belasteten Bodenseefisch mit ca. 10 µg PFOS/kg



**Abbildung 4: PFT-Konzentration in Felchen (rot) und Barsch (grün) in Abhängigkeit zur Totallänge; Symbol ausgefüllt = Leber, leer = Muskulatur**



**Abbildung 5: Abhängigkeit der PFT Konzentration in Felchen des Bodensees zum Geschlecht**

Muskulatur würde das einem täglichen Verzehr von 900 g Fischfilet oder wöchentlich 6,3 kg Fischfilet, entsprechen.

### **Literatur:**

Bossi R., Riget F.F., Bietz R., Sonne C., Fauser P., Dam M., Vorkamp K. 2005 *Environmental Pollution* **136**: 323-329,

Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) Stellungnahme Nr. 035/2006 vom 27.07.2006,

Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) Stellungnahme vom 11.09.2008

[http://www.bfr.bund.de/cm/208/gesundheitsliche\\_risiken\\_durch\\_pfos\\_und\\_pfoa\\_in\\_lebensmitteln.pdf](http://www.bfr.bund.de/cm/208/gesundheitsliche_risiken_durch_pfos_und_pfoa_in_lebensmitteln.pdf),

Lange und Brauch (Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe) 2008 *DVGW energie/wasser-praxis* **4**.

Stahl T., Ackmann R., Georgii S., Wohlfarth R., Brunn H. 2007 *Ernährung* **1**: 27-35

Tomy G.T., Budakowski W., Halldroson T. et al. 2004 *Environmental Science and Technology* **38**: 6475-6481.