



Persistente Schadstoffe in terrestrischen Wildtieren

PD Dr. Wolfgang Körner

LfU, Referat 74 - Organische Analytik

18.11.2016



Hintergrund

- **Oberflächengewässer**

Monitoringpflicht für POPs (prioritäre Stoffe) in Fischen nach WRRL
Umsetzung der Richtlinie 2013/39/EC

- **Terrestrische Biota**

Keine Monitoringpflicht für POPs

Stockholm-Konvention: nur Monitoring von Luft und Humanbelastung

- **Atmosphärischer Ferntransport und Deposition**

Eintrag von POPs auch in entlegene terrestrische Ökosysteme möglich

Besonders hohe Depositionsraten in **Wald**gebieten:

- Große Oberfläche der Nadeln und Blätter
- Effektive Deposition durch Diffusion in Wachsschicht

⇒ **Potentielle Anreicherung von POPs in terrestrischen Wildtieren**



LfU-Projekt 09/2010 – 12/2013

Untersuchungen zur Akkumulation verschiedener persistenter Schadstoffe in terrestrischen Wildtieren

- **Untersuchung von terrestrischen Säugetieren auf alle (potentiellen) POPs, für die am Bayer. LfU Analyseverfahren etabliert sind und Bestimmung von Schwermetallen**
- **Zwei Tierarten**

Reh	Pflanzenfresser
Wildschwein	Allesfresser
Leber	primäres Anreicherungs- und Entgiftungsorgan
Fleisch	Akkumulation lipophiler Stoffe
- **Vier Gebiete mit unterschiedlicher anthropogener Beeinflussung**
→ **Welche regionalen Unterschiede gibt es in der Belastung?**



Untersuchte Gebiete

- **Ebersberger Forst:** östlich von München
mögl. Immissionen aus dem Ballungsraum München
Rehe aus zwei benachbarten Revieren
- **Öttinger Forst:** Lkr. Altötting
mögl. Einfluss durch benachbarte chemische Industrie (Gendorf)
- **NP Berchtesgaden**
wenig beeinflusstes, entlegenes Naturschutzgebiet
POP-Deposition durch hohe Niederschläge und cold condensation
zusätzlich Leberproben von Gämsen
- **Wunsiedel:** NO-Bayern, Lehr- und Forschungsrevier des BJV
dünn besiedeltes Gebiet (Naturpark Fichtelgebirge)
mögl. (früherer) Immissionseinfluss aus östlichen Ländern



Untersuchte Gebiete (2)

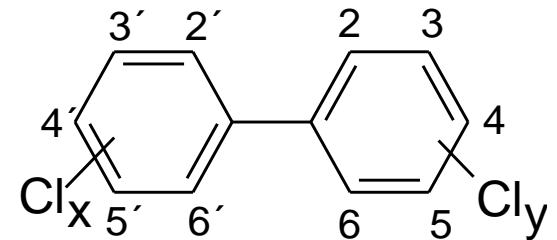
- **Revier Hohenaltheim:** Lkr. Donau-Ries
dünn besiedeltes Gebiet
nur Wildschweine
eingezäuntes Revier, Zufütterung im Winter
- **Probenahmen 2010/11 bzw. 2011/12**
 - möglichst **einjährige** Tiere, ggf. auch zwei und dreijährige
 - Verpackung in Alufolie und PE-Falzbeutel durch die Jäger
 - schriftliche Anleitung für die Jäger
 - zeitnahe Abholung
 - (Zwischen)lagerung bei unter -20 °C
 - **Gefriertrocknung**, Homogenisierung, Teilung der Proben

Untersuchte Schadstoffe und Analytik

- **Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF)**

- **Polychlorierte Biphenyle (PCB)**

12 dioxinähnliche PCB nach WHO
6 Indikator-PCB



Analytik nach DIN 38414-24 und VDI 3498-4

- 60 - 70 g Frischgewicht
- Zugabe aller ^{13}C -Standards
- Soxhlet-Extraktion mit Toluol
- Gravimetrische Fettbestimmung
- Mehrstufige flüssigchromatographische Reinigung
→ 3 Fraktionen
- **GC-HRMS**



Untersuchte Schadstoffe und Analytik (2)

- Unpolare bromierte Flammschutzmittel**

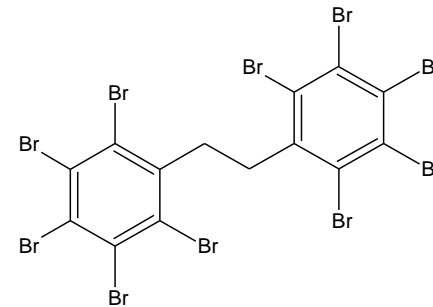
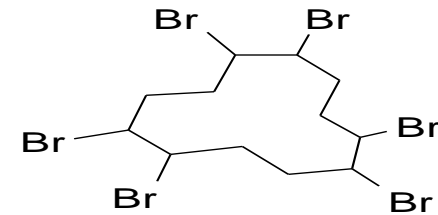
PBDE: BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 209

Hexambromcyclododecan (HBCD, Summe)

Decabromdiphenylethan (DBDPE)

Bis[2,4,6-Tribromphenoxy]ethan (BTBPE)

Hexabrombenzol (HBB) und 3 Derivate



Analytik nach VDI 2464-3

- Druckextraktion (ASE) mit n-Hexan/Aceton-(1:1)
- Zugabe der ^{13}C -Standards, Fettbestimmung
- Dreistufige flüssigchromatographische Reinigung
→ PBDE- und HBCD-Fraktion
- GC-MS





Untersuchte Schadstoffe und Analytik (3)

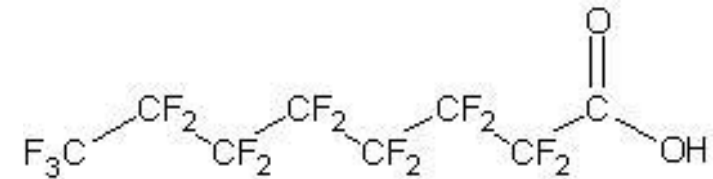
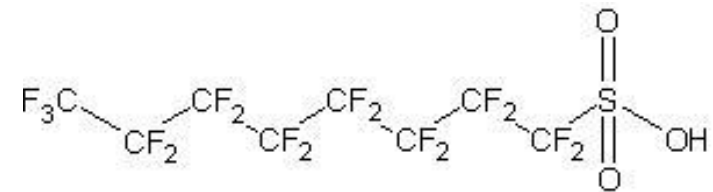
- **12 Perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren (PFT)**

PFBS, PFHxS, **PFOS**

PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, **PFOA**,

PFNA, PFDA, PFUdA, PFDoA

DONA (PFOA-Ersatzstoff)



Analytik nach DIN 38414-14

Zugabe der ¹³C-Standards

Ultraschallextraktion mit Wasser/Methanol

Zentrifugation

Verdünnen mit Wasser

Reinigung durch SPE an schwachem Anionenaustauscher (OASIS Wax)

LC-MS/MS

Untersuchte Schadstoffe und Analytik (4)

- **Weitere potentiell persistente Stoffe, z.T. endokrin wirksam**

Bisphenol A

4-Nonylphenol, 4-tert.-Octylphenol

Phosphororgan. FSM/Weichmacher: TCPP, TCEP, TBEP, TDCPP, TPP

Phthalate: DEHP, DiNP, DBP und DINCH®

Triclosan, Methyltriclosan

polyzykl. Moschusduftstoffe: HHCB, AHTN, OTNE

Analytik

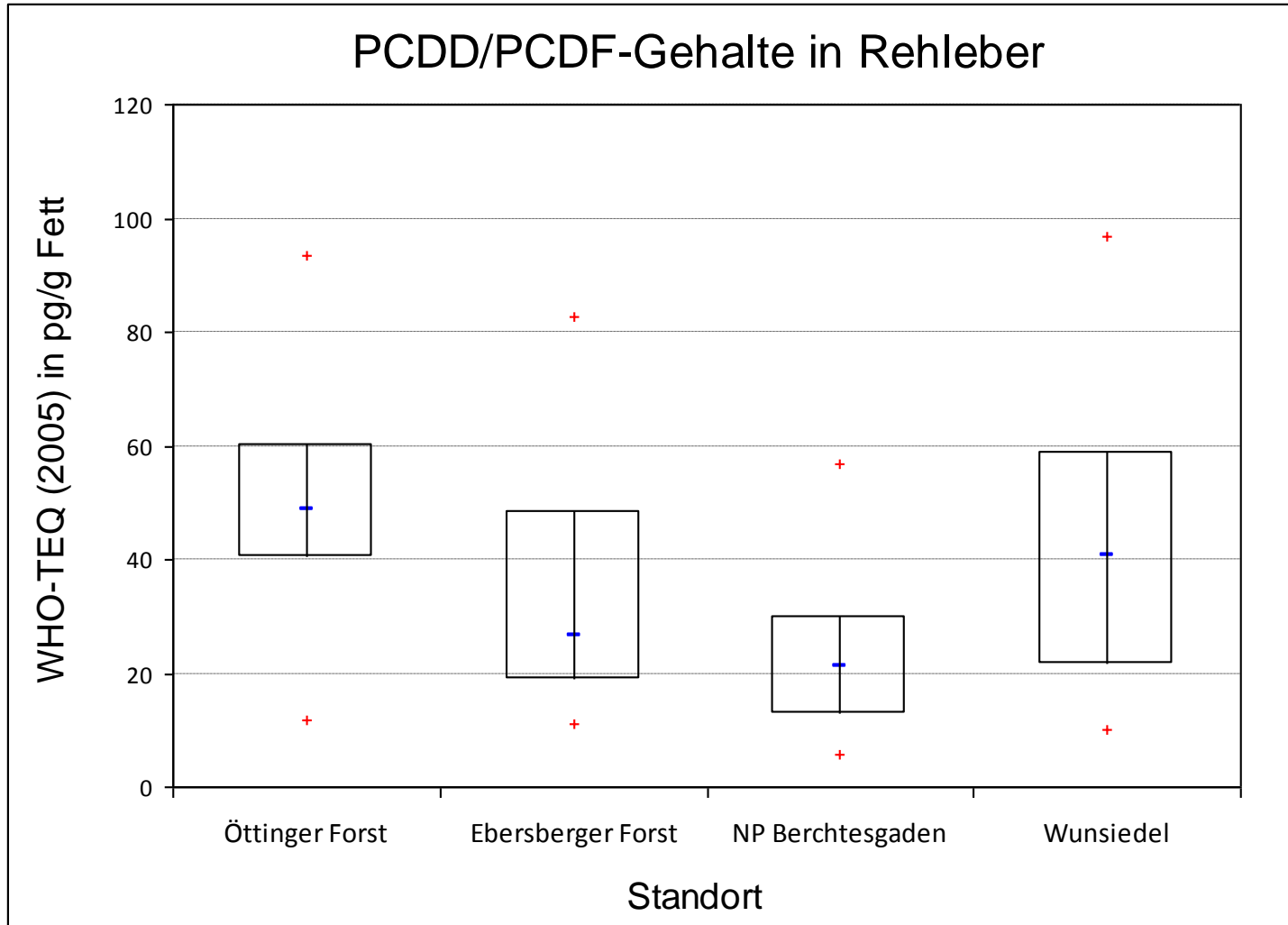
Druckextraktion frische Probe (ASE) mit Ethylacetat/Cyclohexan-(1:1)

Reinigung/Fraktionierung an Kieselgel-Säule

Derivatisierung (MSTFA)

GC-MS

Ergebnisse: Dioxine/Furane und dl-PCB



Dioxine/Furane und dl-PCB (2)

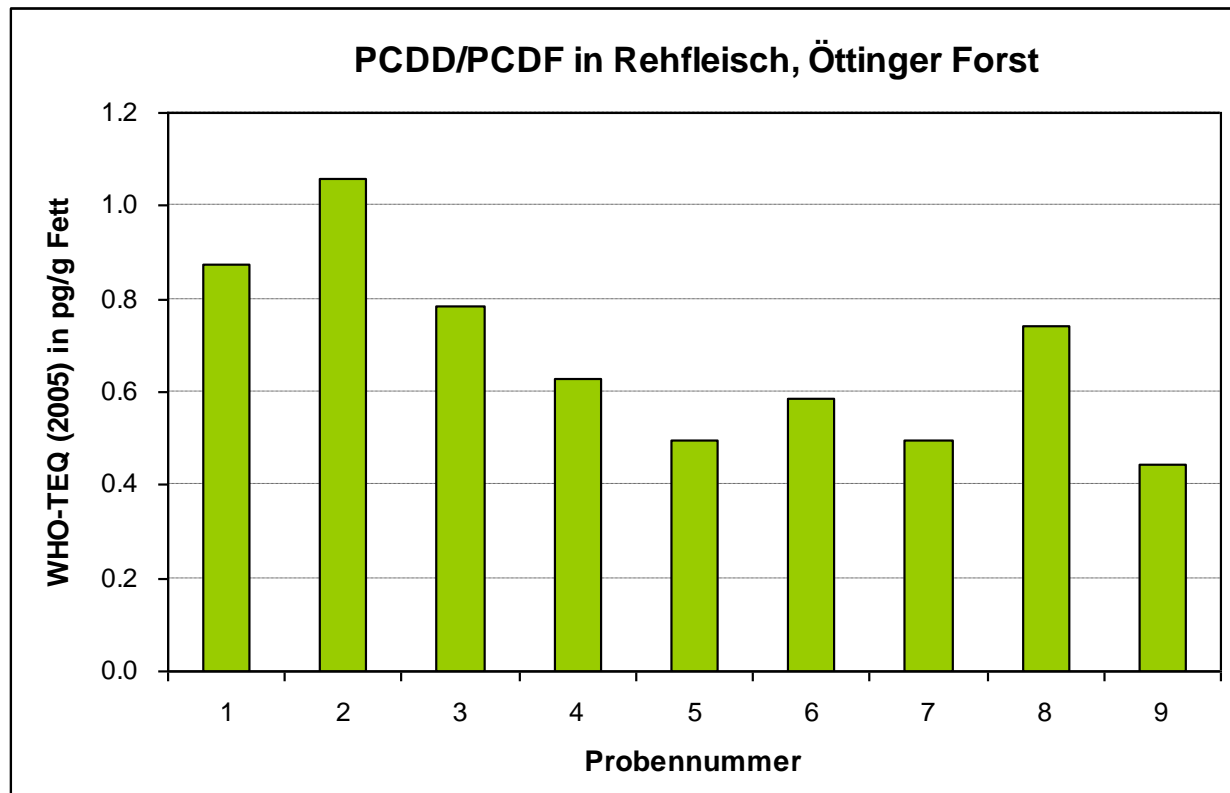
PCDD/PCDF in Rehleber in pg WHO-TEQ/g Fett

	Öttinger Forst	Eberberger Forst	NP BGD	Wunsiedel	Schröter-Kermani et al. (2011)*
n	15	15	15	11	21
Median	45,3	26,4	21,1	40,6	25,5
Bereich	11,8 - 70,7	11,1 - 82,6	5,8 - 56,8	10,1 - 96,9	8,5 - 61,4

* 2 urbane und 5 ländliche Gebiete (2001 – 2007)

Dioxine/Furane und dl-PCB (3)

PCDD/PCDF in Rehfleisch



TEQ-Konzentrationsverhältnis Leber / Fleisch: **50** (25 – 104)

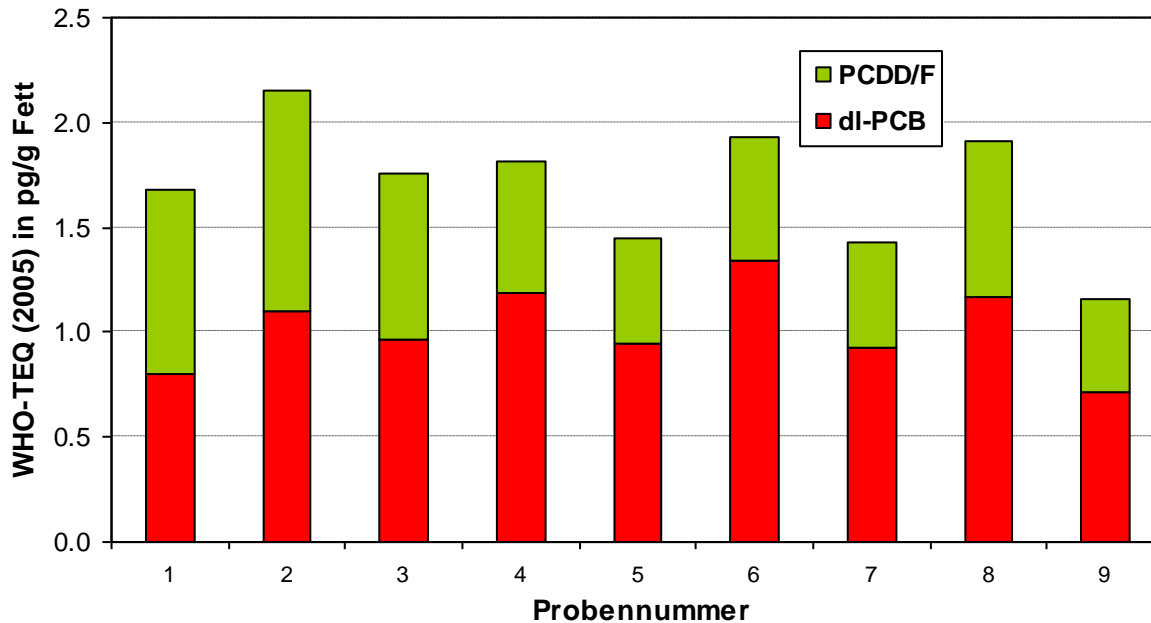
Dioxine/Furane und dl-PCB (4)

Dioxinähnliche PCB ähnlich wie PCDD/F

Leber: Median **dl-PCB** **20,7 – 43,5** pg TEQ/g Fett
 Median dl-PCB+PCDD/F **bis 84,1** pg TEQ/g Fett

Fleisch: dl-PCB (n=9) **0,71 – 1,3** pg TEQ/g Fett

Dioxinähnliche PCB und PCDD/F in Rehfleisch, Öttinger Forst



dl-PCB

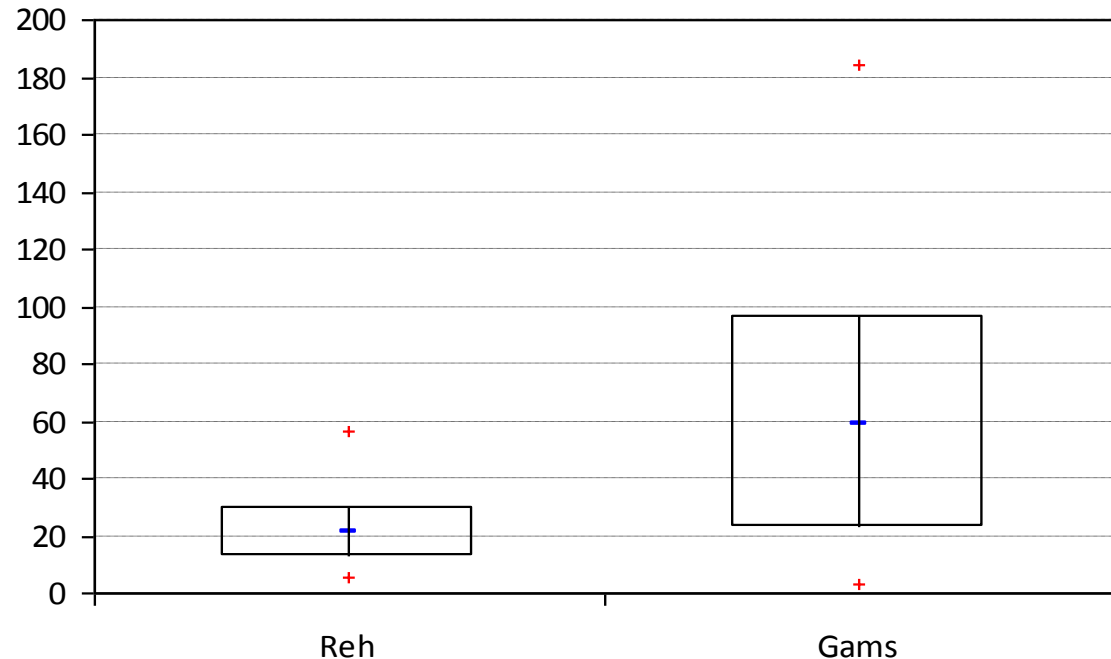
TEQ-Verhältnis Leber/
Fleisch:

25 (8,8 – 57)

Dioxine/Furane und dl-PCB (5)

PCDD/PCDF in Gämseleber

PCDD/PCDF-Gehalte (WHO-TEQ in pg/g Fett) in Reh- und Gämseleber aus NP Berchtesgaden



Mediane (n=15)

PCDD/F **58,8** pg TEQ/g Fett

3x höher als in Rehen

dl-PCB **31,7** pg TEQ/g Fett

1,5x höher als in Rehen

dl-PCB+PCDD/F **86,7** pg TEQ/g Fett

Dioxine/Furane und dl-PCB (6)

Wildschweinleber: dl-PCB und PCDD/F **niedriger** als in Rehen
nur Hohenaltheim

Mediane (Bereich)	PCDD/F	14,6 (4,3 – 46,5
in pg TEQ/g Fett	dl-PCB	3,1 (0,99 – 11,5)
	dl-PCB+PCDD/F	17,4 (6,8 – 58)

Fleisch (n=4)

dl-PCB+PCDD/F:

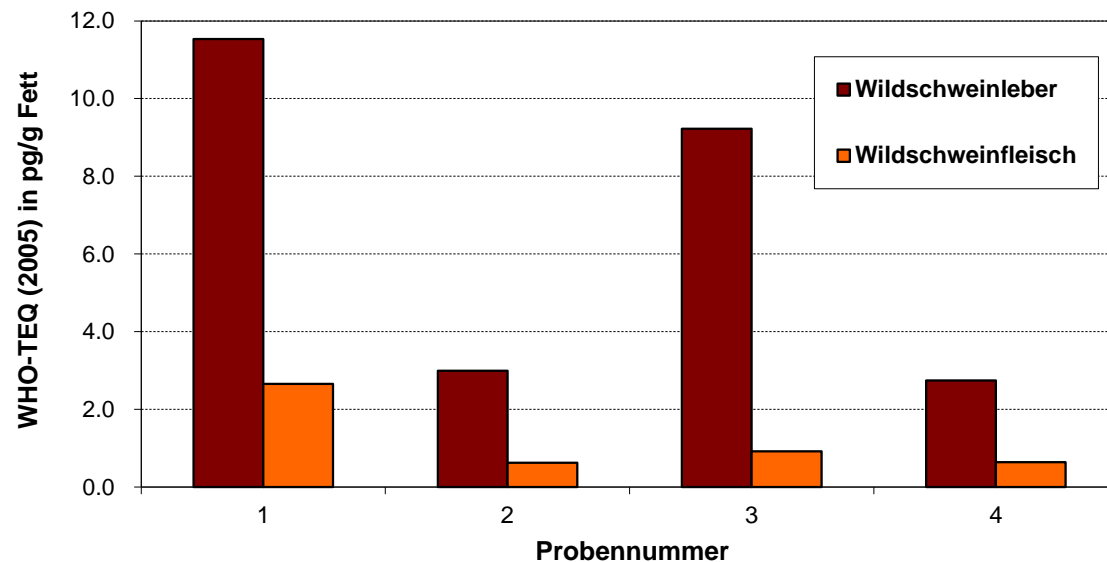
0,93 – 4,4 pg TEQ/g Fett

TEQ-Verhältnis Leber/ Fleisch

PCDD/F: 24 – 66

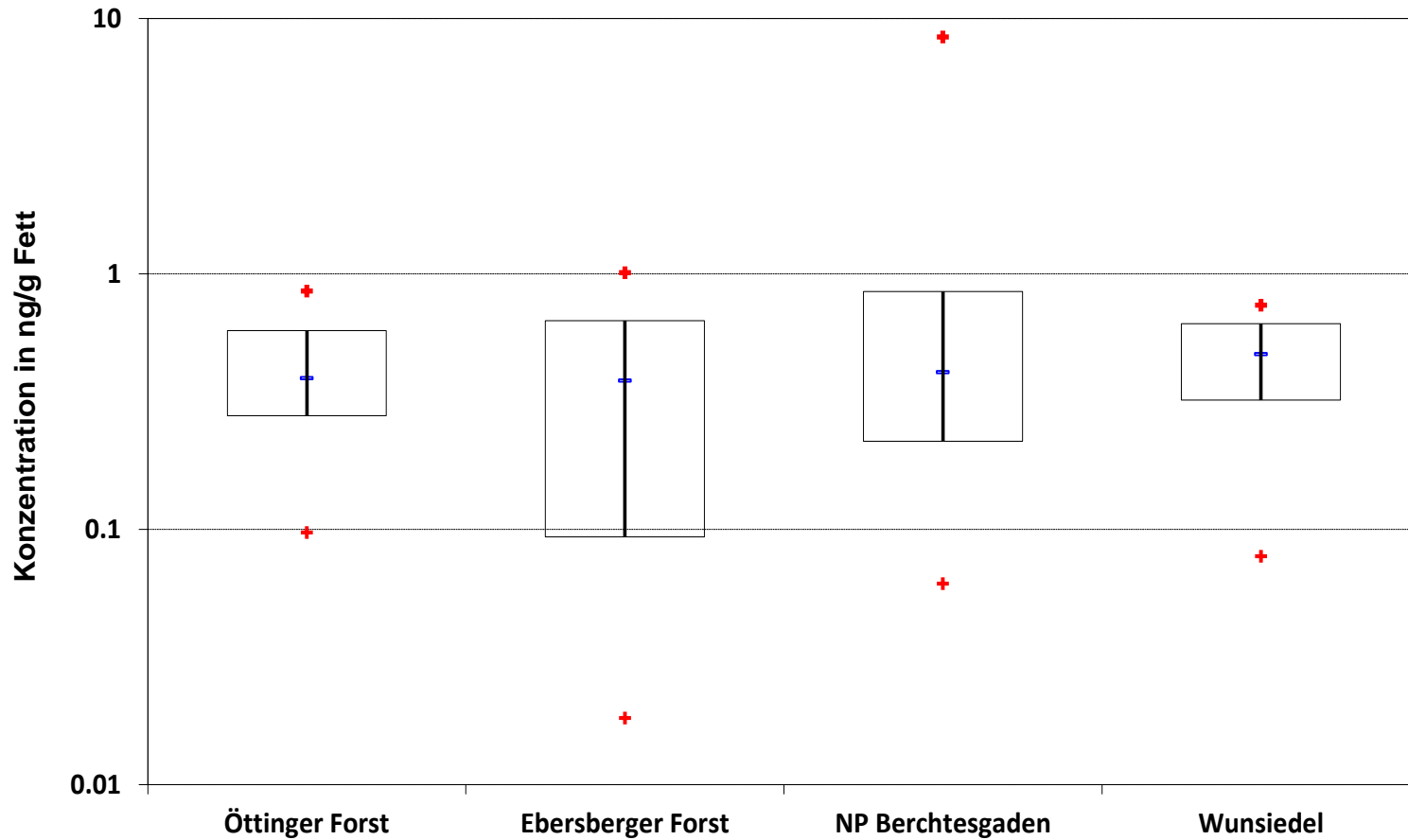
dl-PCB: 4,3 – 10

Dioxinähnliche PCB in Wildschweinleber- und -fleisch



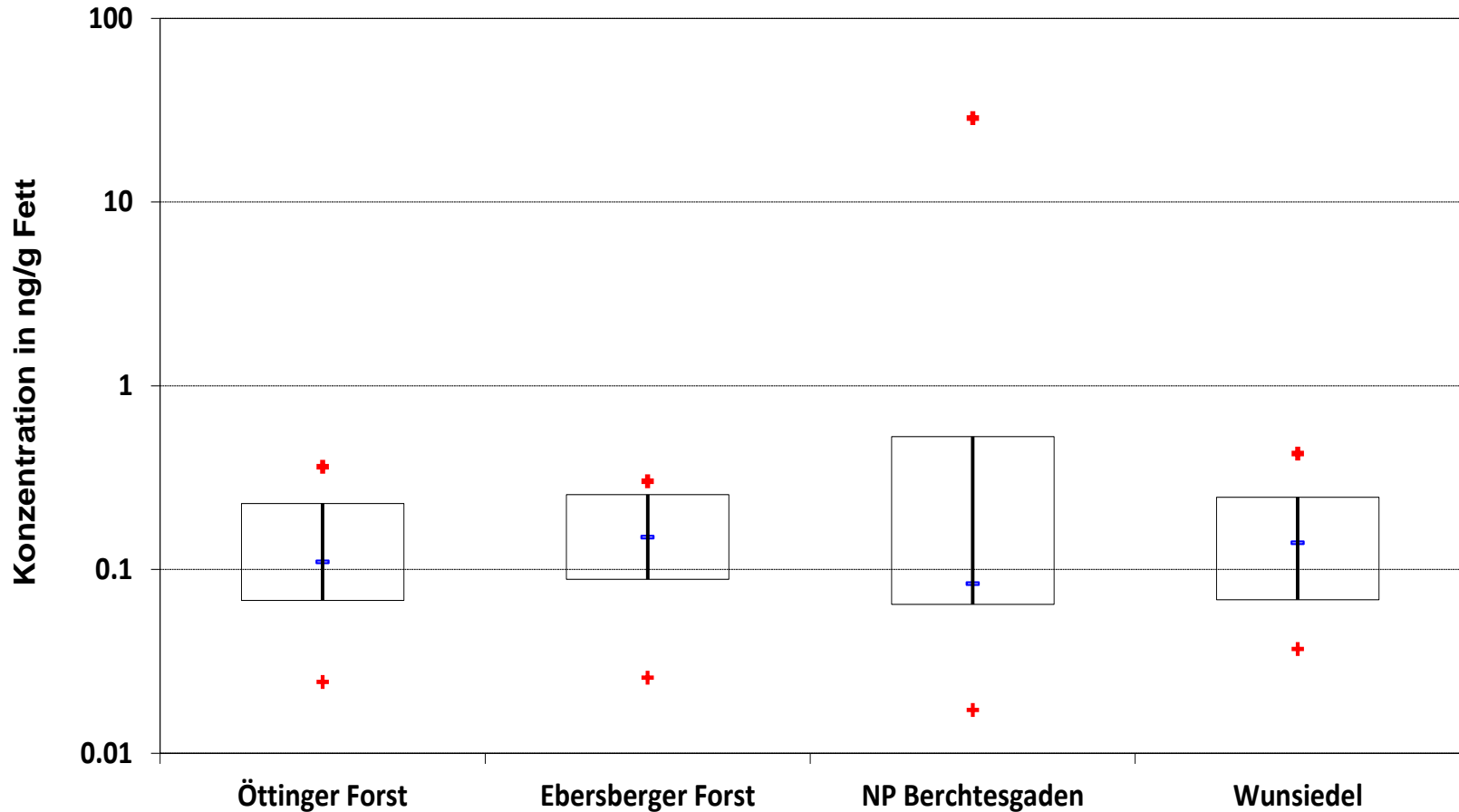
Ergebnisse: Bromierte Flammschutzmittel

Box-Whisker-Plot BDE 47-Gehalte in Rehleber



Bromierte Flammschutzmittel (2)

Box-Whisker-Plot BDE 99-Gehalte in Rehleber



Bromierte Flammschutzmittel (3)

PBDE in Rehleber in ng/g Fett

	Öttinger Forst	NP BGD
BDE 47	0,39 (0,097 - 0,86)	0,41 (0,061 - 8,46)
BDE 99	0,11 (0,024 - 0,36)	0,084 (<0,034 - 28,7)
BDE 153	0,066 (0,042 - 0,13)	0,089 (<0,052 - 3,64)
BDE 209	<0,022 - 0,65	<0,038 - 2,60
Σ 8 BDE	0,63 (0,35 - 1,35)	0,88 (0,39 - 38,8)

Σ 13 BDE **0,67 - 2,7**

2 urbane und 5 ländliche Gebiete, Pöpke et al. (2011)

Wanderfalkeneier (BW 2009): PBDE-Gehalte im Mittel ca. **1000x höher**
 Von der Treck et al. 2010 **andere** Kongenerenverteilung



Bromierte Flammschutzmittel (4)

PBDE in Wildschweinleber: ähnlich wie in Rehlebern

	n>BG	Median	Bereich (ng/g Fett)
BDE 47	16	0,37	0,18 - 1,54
BDE 99	16	0,15	0,058 - 0,65
BDE 153	5	-	<0,046 – 0,43
Σ 8 BDE		0,68	0,25 – 2,93

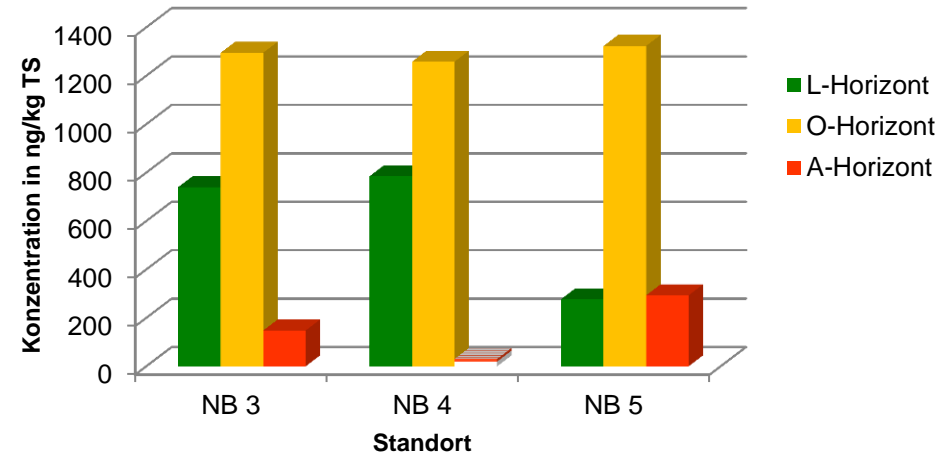
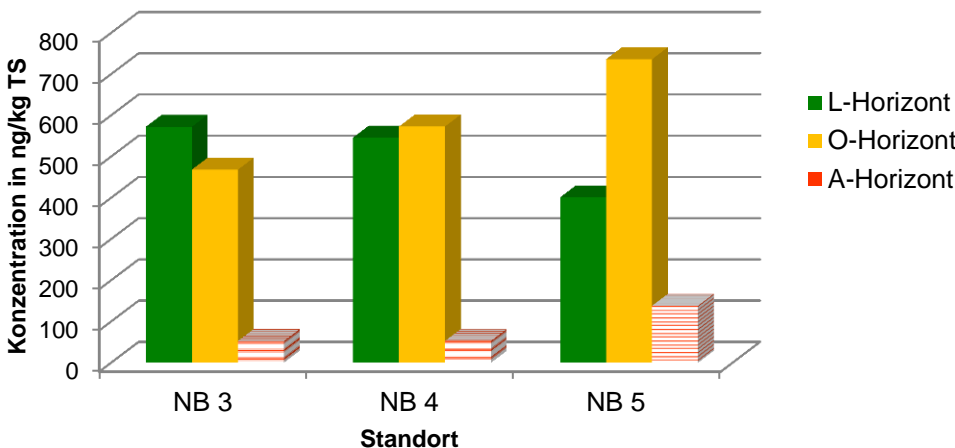
PBDE in Gämseleber: deutlich niedriger als in Rehlebern

	n>BG	Median	Bereich (ng/g Fett)
BDE 47	9	0,062	<0,038 - 0,30
BDE 99	6	-	<0,040 – 0,17
BDE 153	6	-	<0,040 – 0,083

Bromierte Flammschutzmittel (5)

HBCD: nur in 3 Rehlebern, bis 0,57 ng/g Fett
und in 2 Wildschweinlebern

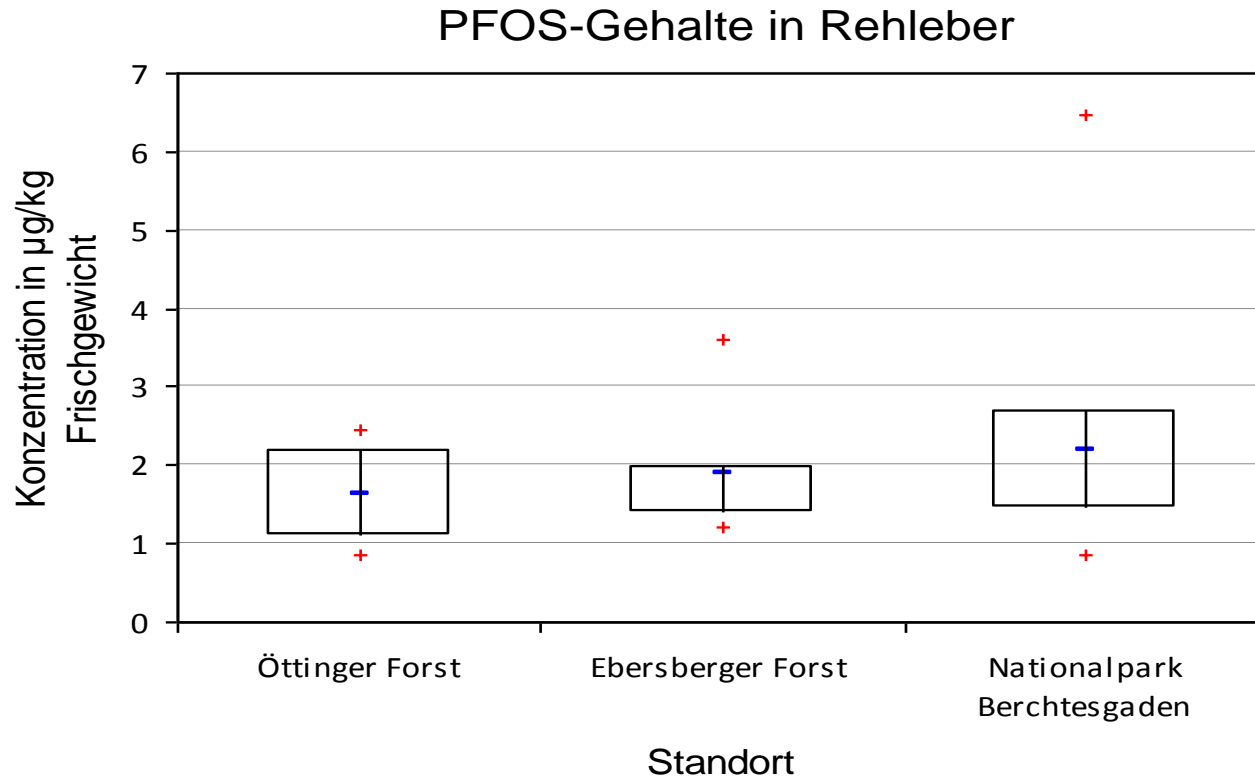
DBDPE: 53 ng/g Fett (Öttinger Forst) 15 ng/g Fett (NP BGD)
je 1 Probe



DBDPE (links) und HBCD (rechts) in Bergwaldböden (1200-1420m), NP BGD, 2010

A.M. Wallner, Diplomarbeit, FH Isny, 2012

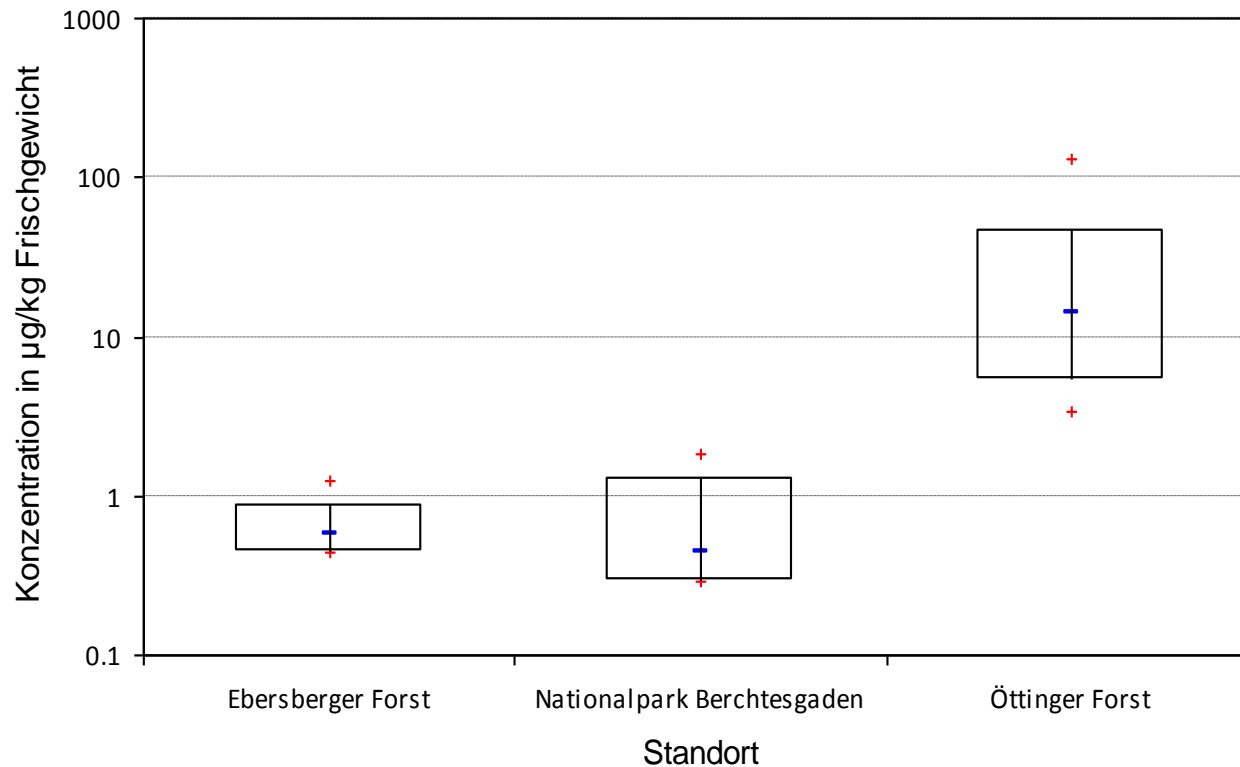
Ergebnisse: Perfluorierte Tenside



PFBA, PFNA, PFDA, PFUnA: in meisten Proben, unterer $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich
 → atmosphärischer Transport und Transformation von polyfluorierten Vorläufersubstanzen

Perfluorierte Tenside (2)

PFOA-Gehalte in Rehleber



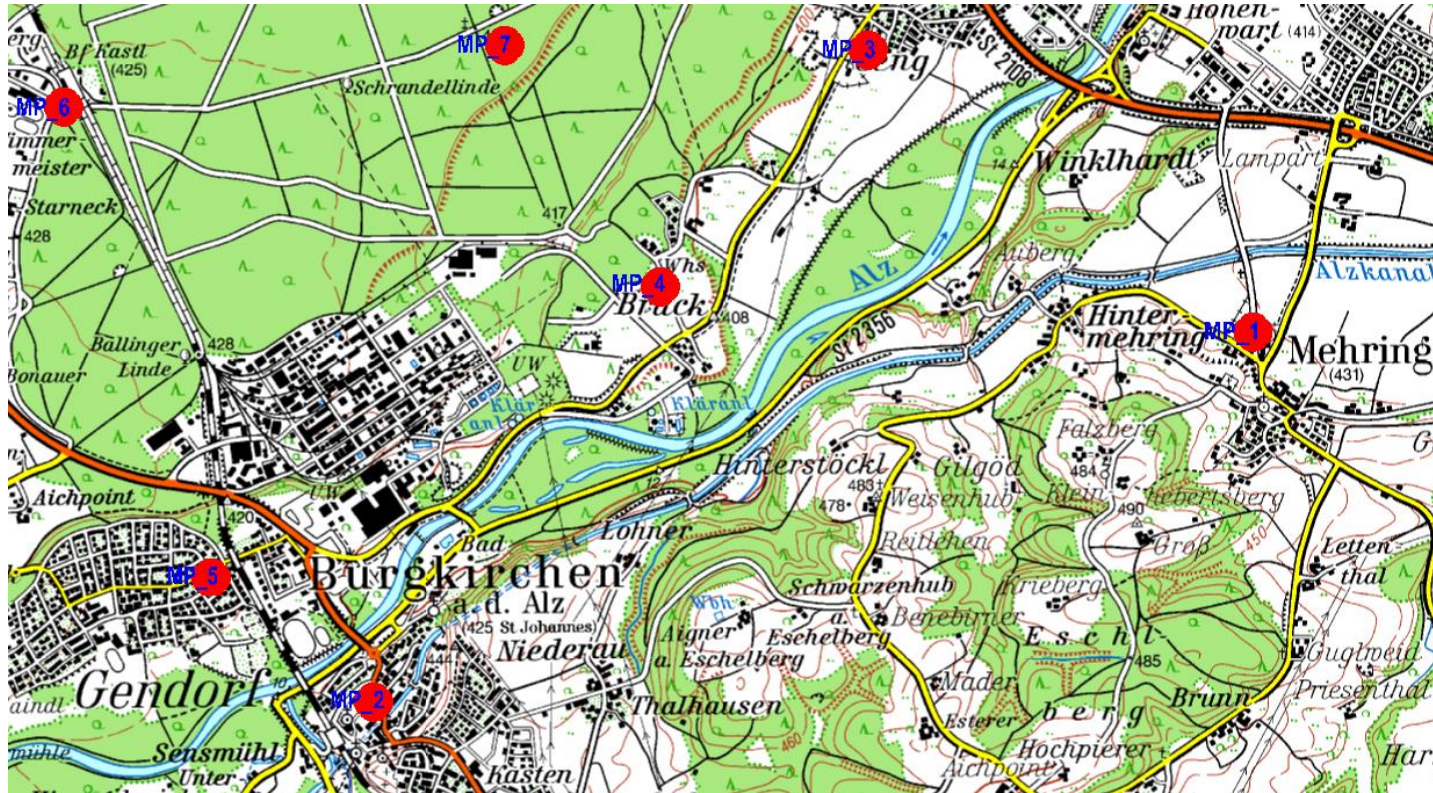
PFOA: bis 2009 Verwendung als Emulgator für die Fluorpolymerherstellung im benachbarten Industriepark Gendorf

→ **Emissionen (< 1 %) und atmosphärische Deposition**



Perfluorierte Tenside (3)

Öttinger Forst

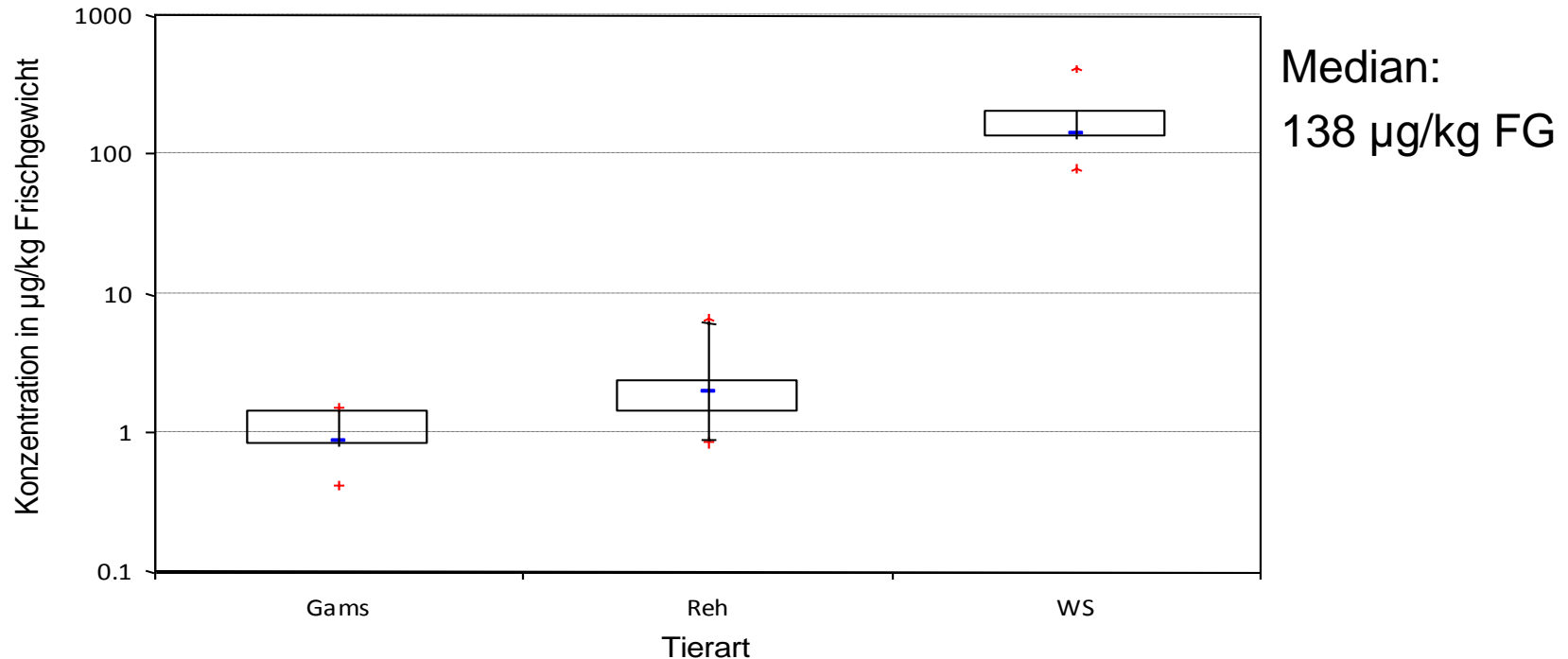


Ab Ende 2008 sukzessiver PFOA-Ersatz durch polyfluorierte Substanz „DONA“ 4,8-Dioxa-3H-perfluorononansäure

→ Ende 2010 in 6 v. 15 Rehlebern: **0,6 – 1,5 µg/kg FG** (BG: ca. 0,2 µg/kg)

Perfluorierte Tenside (4)

PFOS-Gehalte in der Leber von drei Tierarten



Wildschweinleber Hohenaltheim: **PFOS enger Bereich: 78 – 416 µg/kg FG**
ähnliche Gehalte in Hessen und BW

PFBA, PFHxA, PFHxS.... in allen Proben: Mediane 0,49 – 8,7 µg/kg FG



Ergebnisse: z.T. endokrin wirksame Substanzen

Rehleber (Öttinger Forst): nur wenige Proben >BG

BG Phthalate, DINCH®: 100 – 500 µg/kg FG

BG übrige Stoffe: 1 – 50 µg/kg FG

DBP: 120 und 85 µg/kg FG

DEHP: 110 µg/kg FG

Wildschweinleber (Hohenaltheim): nur DEHP >BG

DEHP: 105 - 320 µg/kg FG

Quelle: *Futter?*

Zusammenfassung und Ausblick

- In Lebern von Rehen, Gämsen und Wildschweinen aus bayerischen Waldgebieten sind persistente halogenierte Schadstoffe zu finden
- Die Belastung der Rehlebern aus 4 Gebieten ist z.T. sehr ähnlich (PBDE, PFT), z.T. unterschiedlich (PFOA, PCDD/F, dl-PCB)
→ Einfluss von atmosphär. Ferntransport und lokalen/regionalen Quellen
- Die Belastung der Rehlebern mit PCDD/F und dl-PCB ist relativ hoch, nicht aber das Fleisch; in Wildschweinen tendenziell geringere Gehalte
- Höhere Belastung von **Gämselebern** mit PCDD/F und dl-PCB i.V. zu Rehlebern → weitere Untersuchungen im Projekt PureAlps 2017-2019
- Mäßige und relativ gleichmäßige **PBDE**-Belastung in Rehlebern
geringe Gehalte in Gämselebern
DecaBDE in Einzelproben zu finden



Zusammenfassung und Ausblick (2)

- Andere bromierte FSM (HBCD, DBDPE) nur vereinzelt zu finden, aber GC-MS-Methode relativ unempfindlich
→ GC-MS/MS-Verfahren etabliert → Analysen im Projekt PureAlps
- PFT-Hintergrundgehalte in Reh- und Gämselebern gering
aber: Einfluss lokaler PFOA-Punktquelle nachweisbar
- Zahlreiche PFT in Wildschweinleber belegen atmosphärischen Ferntransport und Transformation von Vorläuferverbindungen
PFOS-Gehalte relativ hoch
- Analytische Methodenentwicklung für weitere (potenziell) persistente, bioakkumulierende Stoffe mit Potenzial zu (diffuser) Freisetzung und Beobachtung in terrestrischer Biota aus Vorsorgegründen sinnvoll
- **Bericht:**
http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_pop/index.htm

Danksagung

Antonia Wanner, Dr. Magdalena Klein (LfU-74)

Dr. Manfred Sengl, Siegfried Frey (LfU-75)

Dr. Jürgen Diemer (LfU-72)

zahlreiche Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter in den Laboren

Beteiligte Institutionen

Forstbetrieb Wasserburg der Bayerischen Staatsforsten (BSF)

Nationalparkverwaltung Berchtesgaden

Landesjagdschule des Bayerischen Jagdverbands (BJV)

Forstbetrieb Fürst zu Oettingen-Wallerstein

und alle beteiligten Jäger

Auftraggeber

Bayerisches Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz