

## Neuer Fachgruppenvorstand - Ausblick auf die Arbeitsschwerpunkte der nächsten Jahre

Andreas Schäffer ([andreas.schaeffer@bio5.rwth-aachen.de](mailto:andreas.schaeffer@bio5.rwth-aachen.de)), Christine Achten, Elke Fries, Stefanie Jäger, Thomas Knacker, Thorsten Reemtsma, Andreas Willing

Liebe Fachgruppenmitglieder,

turnusgemäß hat die Amtsperiode des neuen Fachgruppenvorstandes am 1. Januar 2011 begonnen. Am 26. Januar 2011 ist der neue Fachgruppenvorstand zu seiner konstituierenden Sitzung in Frankfurt zusammengetreten. Auf der Tagesordnung standen dabei die Wahl der/des Vorsitzenden und ihrer/seines Stellvertreter(in)(s), sowie die Arbeitsschwerpunkte der kommenden Jahre.

Der neue Vorstand möchte die Gelegenheit nutzen, sich bei allen Mitgliedern, die sich an der Vorstandswahl beteiligt haben, zu bedanken. Interessierte finden als Annex zu diesem Editorial eine Vorstellung der neuen Vorstandsmitglieder mit ihren Arbeitsschwerpunkten.

Es zeigte sich, dass die zunehmende Arbeitsverdichtung in den letzten Jahren und der daraus resultierende generelle Trend zur nur noch zögerlichen Übernahme ehrenamtlicher Tätigkeiten auch vor den Vorstandsmitgliedern nicht Halt macht. Nach Rücksprache und Erfahrungsaustausch mit dem bisherigen Vorsitzenden, Gerhard Lammel, haben sich die Altvorstände Andreas Schäffer und Thomas Knacker bereit erklärt, für den Vorsitz (Schäffer) und als Stellvertreter (Knacker) zu kandidieren. Die Wahl erfolgte am 11. Februar per Telefonkonferenz. Für die nächsten 12 Monate wurde Andreas Schäffer mehrstimmig zum neuen Vorsitzenden des Vorstands der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie und Thomas Knacker zu dessen Stellvertreter gewählt.

Seine Aufgaben in der kommenden Amtsperiode sieht der neue Vorstand zum einen in der kontinuierlichen Fortführung der bisherigen Arbeitsschwerpunkte, sowie dem Aufgreifen aktueller Entwicklungen im Bereich Umweltchemie und Ökotoxikologie. Zu den Themen, die fortgeführt und weiterentwickelt werden sollen, gehören die wissenschaftliche Einordnung und Kommentierung Umwelt-relevanter Diskussionen in Gesellschaft und Politik, die nachhaltige Verankerung der Fächer Umweltchemie und Ökotoxikologie in der deutschen Hochschullandschaft, sowie die Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses. In diesem Zusammenhang sei auf das Wissenschaftsforum Chemie 2011 im September in Bremen hingewiesen, bei dem unsere Fachgruppe einen Vortragsblock von 80 Minuten gestalten wird, in dem Nachwuchswissenschaftler (Doktoranden und Post-Docs) über ihre Arbeitsergebnisse berichten können. Interessierte

sind herzlich eingeladen, sich bei Andreas Schäffer zu melden.

Eine aktuelle Entwicklung, die der Vorstand aufgreifen möchte, ist die zunehmende Verbreitung von e-Journalen. Dieser Trend betrifft auch die Mitteilungen Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie, da der Springer Verlag beschlossen hat, die Zeitschrift UWSF zugunsten der nur noch elektronisch verbreiteten Nachfolgezeitschrift Environmental Science Europe (ESEU) auslaufen zu lassen. Dies hat Konsequenzen für die Mitteilungen unsere Fachgruppe. Nach intensiver Diskussion möglicher Alternativen und einem attraktiven Angebot des Springer-Verlags bezüglich ESEU (keine Kostenbeteiligung der Fachgruppe, acht kostenlose Publikationen aus der Fachgruppe pro Jahr), hat der Vorstand beschlossen, eine Kooperation mit der Nachfolgezeitschrift von UWSF einzugehen. Wir hoffen, mit dieser Entscheidung den Mitteilungen eine zukunftsfähige Plattform geschaffen zu haben. Es wird sicher als Vorteil gesehen werden, dass die Fachgruppe nun bei ESEU die Möglichkeit hat, im ISI Web of Science aufgeführte Artikel veröffentlichen zu können.

Ein weiteres wichtiges Thema für den Vorstand ist „Toxizität von Mischungen“. Mit der Veröffentlichung des Kortenkamp-Reports Ende 2009, der von Kortenkamp/Backhaus/Faust im Auftrag der EU-Kommission erarbeitet worden ist, ist dieses Thema wieder in den Mittelpunkt des wissenschaftlichen und regulatorischen Interesses gerückt. Wichtige Stakeholder, sowohl aus der Wissenschaft (SETAC), als auch aus der Industrie (CEFIC) haben im Februar 2011 Workshops zur „Toxizität von Mischungen“ abgehalten. Für Mitte des Jahres wird zudem eine Stellungnahme (Scientific opinion) des wissenschaftlichen Beratergremiums der EU-Kommission erwartet, die neben den wissenschaftlichen Aspekten auch die Frage adressieren wird, ob und ggf. wie die Toxizität von Mischungen in der Gesetzgebung verankert werden sollte. Hier gibt es auch eine inhaltliche Anknüpfung zum neuen Europäischen Chemikaliengesetz (EC/1907/2006, REACH), das detaillierte Risikobewertungen sowohl für reine Stoffe (mono-constituent substances), als auch für Mischungen (multi-constituent bzw. „unidentified-variable-complex-biological“ [UVCB] substances) fordert.

Wir wünschen allen Mitgliedern und Lesern ein erfolgreiches Jahr 2011 und freuen uns auf eine konstruktive Zusammenarbeit mit der Fachgruppe und ihren Arbeitskreisen, sowie auch mit der Fachgruppe Nachhaltige Chemie.

## Annex: Kurzvorstellung der Vorstandsmitglieder

### Behörden

**Dr. Stefanie Jäger**, Umweltbundesamt Dessau-Roßlau, Fachgebiet Biozide, Arbeitsschwerpunkte: Bewertung des Bioabbaus von Bioziden, Risikominderung, Gesamtbewertung Materialschutz, Gewässerbelastung, Umweltmonitoring von Bioziden

### Hochschulen

**Prof. Dr. Christine Achten**, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Institut für Geologie und Paläontologie - Angewandte Geologie. Arbeitsschwerpunkte: Laser-gestützte Aromatenanalytik im Ultraspurenbereich, zwei-dimensionale Gaschromatographie-Massenspektrometrie, Bioverfügbarkeit von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Heterozyklen, Analytik, Vorkommen, Verhalten und Verbleib von polaren Spurenstoffen im Wasser, Natural Attenuation.

**Prof. Dr. Elke Fries**, Universität Osnabrück, Fachbereich Mathematik/Informatik, Institut für Umweltsystemforschung, Arbeitsgruppe Angewandte Umweltsystemanalyse. Arbeitsschwerpunkte: Entwicklung von Monitoringsystemen für anthropogene Spurenstoffe in terrestrischen und aquatischen Ökosystemen, Kopplung von Modellen und Experimenten, Risikobewertung sowie Bewertung von Konzepten zur Vermeidung und Verringerung von stofflichen Belastungen.

**Prof. Dr. Thorsten Reemtsma**, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ) in Leipzig, Diplom-Chemiker, Leiter des Department "Analytik" und Professor für Analytische Chemie an der Universität Leipzig. Bis Ende 2010 am Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR, Berlin), zuletzt als Leiter der Fachgruppe "Kontaminanten" der Abteilung "Sicherheit in der Nahrungskette" und des "Nationalen Referenzlabors für Dioxine und PCB in Lebens- und Futtermitteln" und apl. Professor für Umweltchemie an der Technischen Universität Berlin.

**Prof. Dr. Andreas Schäffer**, RWTH Aachen, Direktor des Instituts für Umweltforschung, Lehrstuhl für Umweltbiologie und Chemodynamik. Arbeitsschwerpunkte: Verbleib und Wirkung von Umweltchemikalien in Böden und Gewässern, Umweltrisikobewertung von Chemikalien, Bioremediation belasteter Böden und Gewässer.

### Industrie

**Dr. Thomas Knacker**, ECT Oekotoxikologie GmbH Flörsheim, Geschäftsführer des Prüfinstituts. Arbeitsschwerpunkte: Bewertung des Umweltrisikos von Arzneimitteln, Wirkung und Risikobewertung von Spurenstoffen im Wasserkreislauf, Bewertung endokriner Substanzen im Rahmen von REACH.

**Dr. Andreas Willing**, Cognis GmbH (jetzt Teil der BASF), Abteilung Produktsicherheit, Leiter Regulatorische Ökotoxikologie. Arbeitsschwerpunkte: Bewertung der Umwelteigenschaften von Chemikalien im regulatorischen Kontext, Struktur-Wirkungsbeziehungen zur Vorhersage der Umwelteigenschaften nicht experimentell geprüfter Stoffe, Umweltrisikobewertung von Chemikalien mit breit gefächerten Verwendungen.

## Impressum

Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie

Herausgegeben von der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der Gesellschaft Deutscher Chemiker  
[www.gdch.de/umweltchemie](http://www.gdch.de/umweltchemie)

### Redaktion:

Prof. Dr. Dr. Klaus Fischer  
Analytische und Ökologische Chemie  
FB VI – Geografie/ Geowissenschaften –  
Universität Trier  
Campus II, Behringstr. 21, D-54296 Trier  
Tel. und Fax: 0651/ 201-3617  
Sekretariat: 0651/ 201-2243  
E-Mail: [fischerk@uni-trier.de](mailto:fischerk@uni-trier.de)

### Abkürzung:

Mitt Umweltchem Ökotox

### Design/ Technische Umsetzung:

Dr. Matthias Kudra, Universität Leipzig  
E-Mail: [kudra@uni-leipzig.de](mailto:kudra@uni-leipzig.de)

### ISSN: 1618-3258

Das vorliegende Heft der Mitteilungen wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Herausgeber, Autoren und Redakteure für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

### Titelbild:

Messvorrichtung zur Erfassung der PFC-Freisetzung aus dem Nachklärbecken einer Kläranlage (Quelle: L. Vierke)

## Editorial

- 1 What lies ahead? Neuer Fachgruppenvorstand - Ausblick auf die Arbeitsschwerpunkte der nächsten Jahre

## Originalbeiträge

- 4 **L. Vierke, L. Ahrens, M. Shoeib, T. Harner, W.-U. Palm, R. Ebinghaus:** Kläranlagen als Quelle für polyfluorierte Verbindungen in der Atmosphäre
- 8 **C. Schlechtriem, K. Hohgardt, C. Rauert:** Bioakkumulations- und Metabolismusstudien an Fischen - aktuelle Themen in der Richtlinienentwicklung

## Aus der Fachgruppe

- 11 Neues E-Journal Environmental Sciences Europe (ESEU), Kooperation der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie mit dem Springer Verlag
- 11 Hinweise zur Publikation in der „ESEU“
- 12 Hello ESEU – Good bye "Mitteilungen"? Zur Zukunft der Fachgruppenzeitschrift
- 13 Übersicht des AK Umweltmonitoring zu Untersuchungen von ‚emerging substances‘

## Kurz vorgestellt

- 14 Juniorprofessur „Angewandte Umweltsystemanalyse“, Universität Osnabrück
- 15 Lehrstuhl für Luftchemie und Luftreinhaltung der Brandenburgischen Technischen Universität (BTU) Cottbus

## Informationen

### Tagungsankündigungen

- 17 7th Int. SedNet Conference, 6 – 9. 04. 2011, Venedig
- 17 13th Workshop on Progress in Trace Metal Speciation for Environmental Analytical Chemistry, May 18-20, Pau (France)
- 18 Fachtagung "Per- und polyfluorierte Verbindungen und kein Ende", 24.-25.05.2011, München
- 18 15th Annual Green Chemistry & Engineering Conference der ACS, 21.-23.06.2011, Washington DC, USA
- 19 Enzymes in the Environment: Activity, Ecology, & Applications, 17.-21.07. 2011, Bad Nauheim
- 19 Statusseminar „Arzneistoffe in der Umwelt“, 7./8. September 2011, Dresden
- 19 1st Int. Conference "Wastes – Solutions, Treatments, Opportunities", 12.-14.09.2011, Guimarães, Portugal
- 20 20. Chemisches Kolloquium der BfG „Schadstoffdynamik in Flussgebieten“, 19./20. 09. 2011, Koblenz
- 21 BfG-Kolloquium "Partikuläre Stoffströme in Flusseinzugsgebieten", 20./21. September 2011, Koblenz

### Tagungsberichte

- 21 Bericht über die 26. Jahrestagung der Gesellschaft für Mineralstoffe und Spurenelemente

### Kurznachrichten

- 23 Umweltkontaminanten in Lebensmitteln: BfR-Forschungsprojekt zur Aufnahme von Schwermetallen und Dioxinen abgeschlossen
- 23 Beurteilung eines möglichen Krebsrisikos von Nanomaterialien und von aus Produkten freigesetzten Nanopartikeln
- 24 Doktorandenstellen im ETH-GlazioPOP-Projekt und EMPA/ETH-CityPOP-Projekt zu vergeben

## Personalien

- 26 Geburtstag 2. Quartal 2011



## Kläranlagen als Quelle für polyfluorierte Verbindungen in der Atmosphäre

Lena Vierke ([Lena.Vierke@uba.de](mailto:Lena.Vierke@uba.de)), Lutz Ahrens ([Lutz.Ahrens@ec.gc.ca](mailto:Lutz.Ahrens@ec.gc.ca)), Mahiba Shoeib ([Mahiba.Shoeib@ec.gc.ca](mailto:Mahiba.Shoeib@ec.gc.ca)), Tom Harner ([Tom.Harner@ec.gc.ca](mailto:Tom.Harner@ec.gc.ca)), Wolf-Ulrich Palm ([palm@uni.leuphana.de](mailto:palm@uni.leuphana.de)), Ralf Ebinghaus ([ralf.ebinghaus@hzg.de](mailto:ralf.ebinghaus@hzg.de))

### Zusammenfassung

Die Ergebnisse der vorliegenden Studie zeigen, dass eine Kläranlage eine Quelle für Polyfluorierte Verbindungen (PFCs) in der Atmosphäre darstellt. Generell waren die mittlere Konzentrationen in der Gas- und Partikelphase am Belebungsbecken höher als am Nachklärbecken (Fluortelomeralkohole [FTOHs]: 11000 und 590  $\text{pg m}^{-3}$ , Perfluoroktansulfonamide und Perfluoroktansulfonamidethanole [FOSAs & FOSEs]: 120 und 30  $\text{pg m}^{-3}$  und Perfluoroalkylcarboxylate und Perfluoroalkylsulfonate [PFCAs & PFSAs]: 4000 und 1300  $\text{pg m}^{-3}$ ). Partikelgebundene Anteile lagen bei ~3% für FTOHs, ~30% für FOSAs, ~40% für FOSEs, ~60–100% für PFCAs und ~98% für PFSAs, wobei der Anteil der PFCAs mit zunehmender Kettenlänge anstieg. Aktive und passive Probennahme wurden in der Studie miteinander verglichen und zeigten gute Übereinstimmung.

### 1. Hintergrund und Ziel

Die bekanntesten Vertreter der Polyfluorierten Verbindungen (PFCs) sind das Perfluorooktanoat (PFOA) und das Perfluoroktansulfonat (PFOS). PFOA und PFOS gehören zu den Perfluoroalkylcarboxylaten (PFCAs) bzw. Perfluoroalkylsulfonaten (PFSAs). Sie sind sehr persistent, konnten in einer Vielzahl von Umweltmedien und im Menschen nachgewiesen werden und weisen zum Teil toxische Eigenschaften auf (Lau et al. 2007). Vorläuferverbindungen der PFCAs und PFSAs sind Fluortelomeralkohole (FTOHs), Perfluoroktansulfonamide (FOSAs) und Perfluoroktansulfonamidethanole (FOSEs) (Ellis et al. 2004; Martin et al. 2006). Sie sind flüchtig und können in der Atmosphäre weiträumig transportiert werden (Dreyer et al. 2009). Dagegen erfolgt der weiträumige Transport von PFCAs und PFSAs überwiegend über Ozeanströmungen (Ahrens et al. 2009). Die beiden beschriebenen Transportwege können jedoch nicht das Vorkommen von PFCs in entlegenen Regionen vollständig erklären (Schenker et al. 2008; Young et al. 2007). Deshalb werden weitere Transportmöglichkeiten diskutiert: In einem Laborexperiment konnte gezeigt werden, dass PFOA in ionischer Form gebunden an wässrigen Aerosolen einen Wasserkörper verlassen und in neutraler Form in die Gasphase übergehen kann (McMurdo et al. 2008). Der Transport von gasförmigen PFCAs wurde somit vorgeschlagen. Bisher gibt es eine Vielzahl von Messungen die nachweisen, dass PFCAs und PFSAs partikelgebunden in der Atmosphäre vorkommen (Dreyer et al. 2009). Das Vorkommen von PFCAs und PFSAs in der Gasphase wurde jedoch nur in wenigen Studien untersucht (Kim, Kannan 2007; Barton et al. 2007).

In dieser Studie fand eine Luftprobennahme über dem Belebungsbecken und Nachklärbecken einer Kläranlage statt, um zu untersuchen, ob Kläranlagen als Quelle von PFCs in Frage kommen. Des Weiteren wurde die Verteilung der PFCs zwischen der Gas- und Partikelphase untersucht. Zum Schluss wurden die Ergebnisse von aktiver und passiver Probennahme verglichen.

### 2. Material und Methoden

In einer Kläranlage in Ontario, Kanada, wurden im Frühjahr 2010 Luftproben parallel am Belebungsbecken und am Nachklärbecken genommen. Zum Einsatz kamen an jedem Probennahmestandort ein hochvolumiges (hi-vol) aktives Probennahmesystem (~140  $\text{m}^3$  pro Probe), bei dem die Partikelphase auf Glassfaserfiltern (GFF) und die Gasphase auf PUF/XAD/PUF-Kartuschen angereichert wurden. Zusätzlich kamen zwei Passivsammler mit sorbensimprägnierten Polyurethanschaum (SIP)-Disks (Shoeib et al. 2008) zum Einsatz. Die SIP Disks waren über einen Zeitraum von sechs Wochen installiert. Während dieses Zeitraums wurden zweimal pro Woche für jeweils 12 Stunden hi-vol Proben genommen (12 Proben pro Probennahmestandort).

Die Extraktion der Kartuschen und der SIP-Disks erfolgte mittels Soxhletextraktion (Lösungsmittel: Petroleumether und Methanol). Die Extraktion der GFF wurde mit Dichlormethan und Methanol im Ultraschallbad vorgenommen. Die Zielanalyten beinhalteten drei FTOHs (6:2 FTOH, 8:2 FTOH und 10:2 FTOH), drei FOSAs (PFOSA, MeFOSA und EtFOSA), zwei FOSEs (MeFOSE und EtFOSE), vier PFSAs ( $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_{10}$ ) und zehn PFCAs ( $\text{C}_4$ – $\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_{14}$ ). Die instrumentelle Analytik erfolgte mittels Gaschromatographie – Massenspektrometrie (GC-MS) und Flüssigkeitschromatographie – negativ Elektrospray Ionisation – Tandem Massenspektrometrie (LC-ESI-MS/MS). Die Konzentrationen aus den Proben wurden mit den Wiederfindungen von internen Standards und den Konzentrationen von Blindwertproben korrigiert.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Konzentrationen in der Atmosphäre

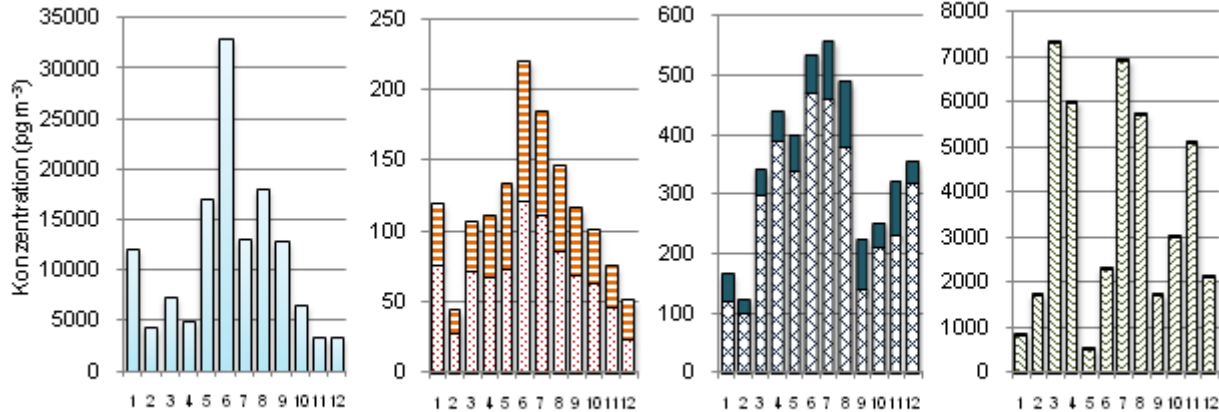
Die atmosphärischen Konzentrationen in der Gas- und Partikelphase sind in Abb. 1 und Tab. 1 zusammengefasst. Der Vergleich zwischen Konzentrationen am Belebungs- und am Nachklärbecken zeigte ~19 mal höhere  $\Sigma$ FTOH Konzentrationen, ~7 mal höhere  $\Sigma$ FOSA&FOSE Konzentrationen und ~3 mal höhere  $\Sigma$ PFCA&PFSA Konzentrationen am Belebungsbecken

	Belebungsbecken		Nachklärbecken	
	Gas (pg m <sup>-3</sup> )	Partikel (pg m <sup>-3</sup> )	Gas (pg m <sup>-3</sup> )	Partikel (pg m <sup>-3</sup> )
ΣFTOH	3300–33000 (11000)	4,5–79 (25)	34–1700 (590)	1,4–5,8 (2,5)
ΣFOSA& FOSE	11–100 (43)	23–120 (69)	11–31 (16)	4,2–31 (11)
ΣPFSA	1,2–42 (6,6)	500–7300 (3600)	1,1–30 (5,2)	630–1600 (1100)
ΣPFCA	24–110 (63)	100–470 (290)	16–56 (29)	68–230 (120)

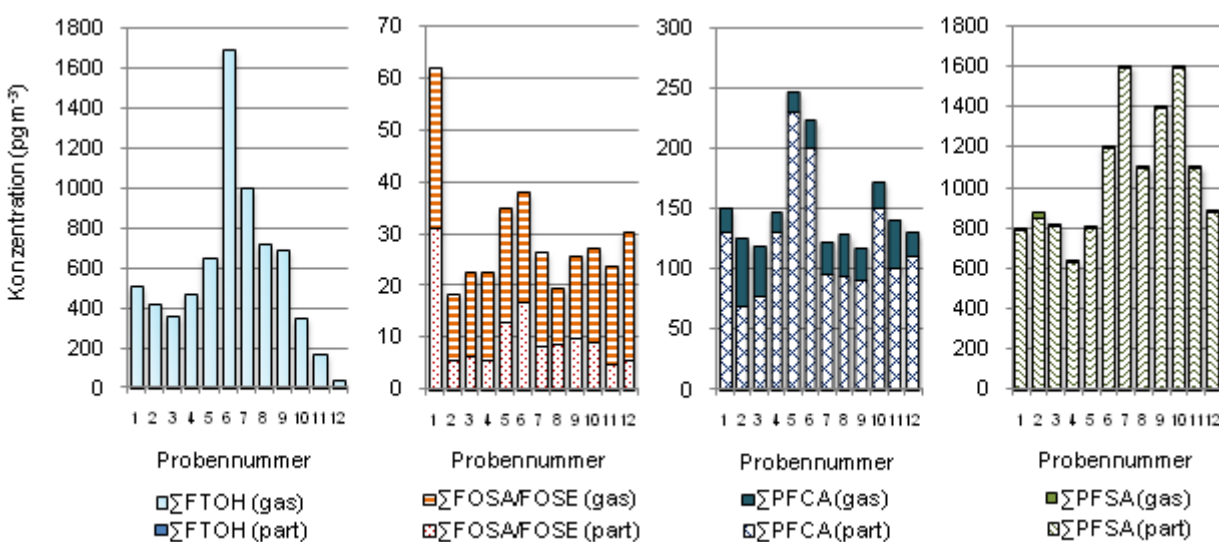
In der Gasphase wiesen die FTOHs die höchsten Konzentrationen auf. Die Verteilung von 6:2 FTOH (54%), 8:2 FTOH (38%) und 10:2 FTOH (8%) war ähnlich an beiden Probenahmestellen. Die FOSA- und FOSE-Konzentrationen in der Gasphase waren ein bis drei Größenordnungen geringer. Am Belebungsbecken hatten MeFOSE (47%) und MeFOSA (27%) die höchsten Anteile, während am Nachklärbecken PFOSA (39%) und MeFOSA (24%) dominierend waren. Bei den PFCA und PFSA in der Gasphase waren vor allem die kürzerkettigen PFCA von Bedeutung (am Belebungsbecken PFHxA 29%, PFOA und PFBA jeweils ~19%; am Nachklärbecken PFBA 48%, PFPA 15% und PFOS 11%).

**Tab. 1:** PFC-Konzentration in der Gas- und Partikelphase am Belebungs- und Nachklärbecken in pg m<sup>-3</sup> (Min–Max, Mittelwerte in Klammern).

## Belebungsbecken



## Nachklärbecken



**Abb. 1:** PFC-Konzentrationen in der Gas- und Partikelphase am Belebungsbecken (oben) und Nachklärbecken (unten) in pg m<sup>-3</sup> über einen Zeitraum von 6 Wochen (Probe 1–12).



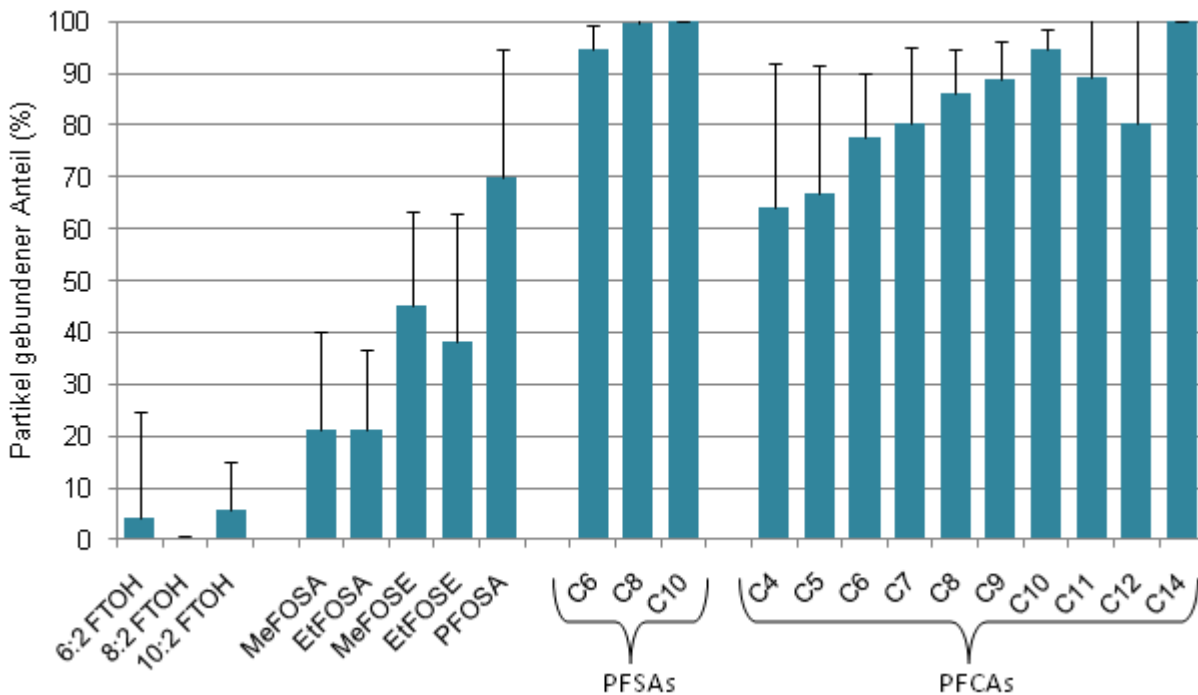
In der Partikelphase wiesen die  $\Sigma$ PFCAs&PFSAAs etwa zwei Größenordnungen höhere Konzentrationen auf als  $\Sigma$ FTOH und  $\Sigma$ FOSA&FOSE. PFOS hatte dabei einen Anteil von ~90% der  $\Sigma$ PFCAs&PFSAAs gefolgt von PFOA (4%), PFHxS, PFHxA und PFDA (jeweils >0.5%). Die Verteilung der FOSAs und FOSEs in der Partikelphase war ähnlich an beiden Probenahmestellen (PFOSA ~46%, MeFOSE ~32%, EtFOSE ~17%). Niedrigste Partikelkonzentrationen lagen für die FTOHs vor.

Die Verknüpfung der atmosphärischen Konzentrationen mit Parametern wie Lufttemperatur, relative Feuchte und organischer Kohlenstoffgehalt der Partikel ergab keine relevanten Korrelationen. Somit kann darauf geschlossen werden, dass die Belüftung im Belebungsbecken (eine potentielle Aerosolquelle) für die erhöhten atmosphärischen Konzentrationen verantwortlich war. Ein Vergleich der Konzen-

trationen aus dieser Studie mit urbanen Gebieten [z. B.  $\Sigma$ FTOH 81  $\mu\text{g m}^{-3}$  (Shoeib et al. 2006),  $\Sigma$ C<sub>6,C10</sub> PFSA&C<sub>7-12</sub>PFCA 8.03  $\mu\text{g m}^{-3}$  und PFOS 2.34  $\mu\text{g m}^{-3}$  (Kim, Kannan 2007)] zeigte ein bis drei Größenordnungen höhere Konzentrationen an der Kläranlage. Kläranlagen sollten somit als Quelle für PFCs in die Atmosphäre in Betracht gezogen werden.

### 3.2 Gas-Partikel Verteilung

Die Verteilung von PFCs zwischen der atmosphärischen Gas- und Partikelphase, berechnet als Verhältnis der Konzentrationen in der Partikelphase und der Summe in der Gas- und Partikelphase, ist in Abb. 2 dargestellt. Die FTOHs wiesen die geringsten partikelgebundenen Anteile auf, während PFSAAs fast vollständig partikelgebunden vorlagen. Bei den PFCAs war ein Anstieg der partikelgebundenen Anteile mit zunehmender Kettenlänge zu beobachten.

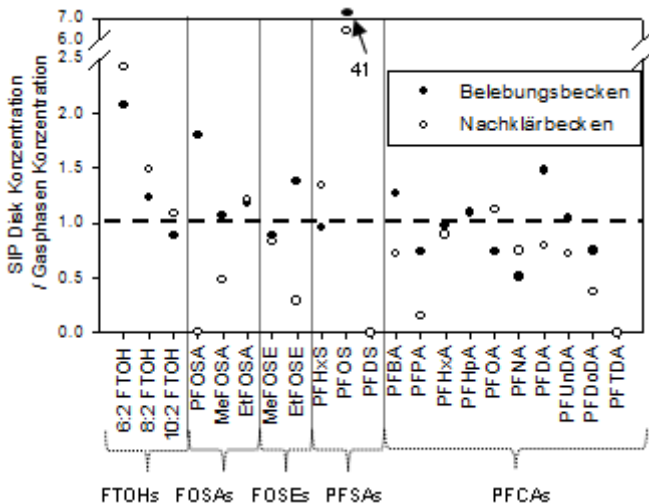


**Abb. 2:** Partikel gebundener Anteil einzelner PFCs über dem Belebungs- und dem Nachklärbecken. (Vierke et al. accepted, s. "weiterführende Literatur")

### 3.3 Vergleich von aktiver und passiver Probennahme

Der Vergleich der Ergebnisse der aktiven und passiven Probennahme ist in Abb. 3 gezeigt. Für den Vergleich muss berücksichtigt werden, dass die Zeiträume der Probennahme verschieden waren (6 Wochen passive Probennahme vs. 12x24 h hi-vol Probennahme) und die Aufnahmegeschwindigkeit (Sampling rates) der SIP Disks für einige PFCs mit Unsicherheiten verbunden sind. Hinzu kommen Diskussionen um Probennahmeartefakte: Laborergebnisse zeigen, dass PFCAs aus der Gasphase auf Filtern adsorbieren können und somit die Partikelkonzentrationen überschätzt werden. Für SIP Disks wurde gezeigt, dass diese bis zu 10% der partikulären Phase sammeln und somit die Gasphasenkonzen-

trationen überschätzt werden. Nichtsdestotrotz zeigten die Ergebnisse der verschiedenen Probennahmetechniken in dieser Studie gute Übereinstimmung, so dass davon auszugehen ist, dass Einflüsse durch Probennahmeartefakte gering waren.



**Abb.3:** Verhältnis der Konzentrationen der einzelnen PFCs in den SIP Disk Passivsammlern und in der Gasphase der hi-vol Proben. Bei 1,0 liegt eine perfekte Übereinstimmung der Konzentrationen vor. (Vierke et al. accepted)

### Danksagung

Wir danken dem Chemical Management Plan der kanadischen Regierung und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für die finanzielle Unterstützung. Außerdem gilt unser Dank Eric Reiner, Rui Guo und Cathy Cheng für Ihre Unterstützung.

### Weiterführende Literatur

Vierke, Lena; Ahrens, Lutz; Shoeib, Mahiba; Reiner, Eric J; Guo, Rui; Palm, Wolf-Ulrich; Ebinghaus, Ralf; Harner, Tom (accepted): Air Concentrations and Particle-Gas Partitioning of Polyfluoroalkyl Compounds at a Wastewater Treatment Plant. In: *Env. Chem.*

### Literaturverzeichnis

- Ahrens, Lutz; Barber, Jonathan L.; Xie, Zhiyong; Ebinghaus, Ralf (2009): Longitudinal and Latitudinal Distribution of Perfluoroalkyl Compounds in the Surface Water of the Atlantic Ocean. In: *Environ. Sci. Technol.*, Jg. 43, S. 3122–3127.
- Barton, Catherine A.; Kaiser, Mary A.; Russell, Mark H. (2007): Partitioning and Removal of Perfluorooctanoate during Rain Events: The Importance of Physical-chemical Properties. In: *Journal of Environmental Monitoring*, Jg. 9, S. 839–846.
- Dreyer, Annekatrin; Weinberg, Ingo; Temme, Christian; Ebinghaus, Ralf (2009): Polyfluorinated Compounds in the Atmosphere of the Atlantic and Southern Oceans: Evidence for a Global Distribution. In: *Environ. Sci. Technol.*, Jg. 43, S. 6507–6514.
- Ellis, David A.; Martin, Jonathan W.; De Silva, Amila O.; Mabury, Scott A.; Hurley, Michael D.; Andersen, Mads P. S.; Wallington, Timothy J. (2004): Degradation of Fluorotelomer Alcohols: A Likely Atmospheric Source of Perfluorinated Carboxylic Acids. In: *Environ. Sci. Technol.*, Jg. 38, S. 3316–3321.
- Kim, Seung Kyu; Kannan, Kurunthachalam (2007): Perfluorinated Acids in Air, Rain, Snow, Surface Runoff, and Lakes: Relative Importance of Pathways to Contamination of Urban Lakes. In: *Environ. Sci. Technol.*, Jg. 41, S. 8328–8334.
- Lau, Christopher; Anitole, Katherine; Hodes, Colette; Lai, David; Pfahles-Hutchens Andrea; See, Jennifer (2007):

Perfluoroalkyl Acids: A Review of Monitoring and Toxicological Findings. In: *Toxicological Sciences*, Jg. 99, H. 2, S. 366–394.

- Martin, Jonathan W.; Ellis, David A.; Mabury, Scott A. (2006): Atmospheric Chemistry of Perfluoroalkanesulfonamides: Kinetic and Product Studies of the OH Radical and Cl Atom Initiated Oxidation of N-Ethyl Perfluorobutanesulfonamide. In: *Environ. Sci. Technol.*, Jg. 40, S. 864–872.
- McMurdo, Colin J.; Ellis, David A.; Webster, Eva; Butler, Jessica; Christensen, Rebecca; Reid, Liisa K. (2008): Aerosol Enrichment of the Surfactant PFO and Mediation of the Water-Air Transport of Gaseous PFOA. In: *Environ. Sci. Technol.*, Jg. 42, S. 3969–3974.
- Schenker, Urs; Scheringer, Martin; Macleod, Matthew; Martin, Jonathan W.; Cousins, Ian T.; Hungerbühler, Konrad (2008): Contribution of Volatile Precursor Substances to the Flux of Perfluorooctanoate to the Arctic. In: *Environ. Sci. Technol.*, Jg. 42, S. 3710–3716.
- Shoeib, Mahiba; Harner, Tom; Lee, Sum Chi; Lane, Douglas; Zhu, Jiping (2008): Sorbent-Impregnated Polyurethane Foam Disk for Passive Air Sampling of Volatile Fluorinated Chemicals. In: *Anal. Chem.*, Jg. 80, S. 675–682.
- Shoeib, Mahiba; Harner, Tom; Vlahos, P. (2006): Perfluorinated Chemicals in the Arctic Atmosphere. In: *Environ. Sci. Technol.*, Jg. 40, S. 7577–7583.
- Young, Cora J.; Furdui, Vasile I.; Franklin, James; Koerner, Roy M.; Muir, Derek C. G.; Mabury, Scott A. (2007): Perfluorinated Acids in Arctic Snow: New Evidence for Atmospheric Formation. In: *Environ. Sci. Technol.*, Jg. 41, S. 3455–3461.

### Korrespondenzadresse

Lena Vierke  
Air Quality Research Division  
Science and Technology Branch  
Environment Canada  
4905 Dufferin Street  
Downsview, Ontario M3H 5T4 Canada

aktuell  
Umweltbundesamt,  
Fachgebiet Chemikalien (IV 2.3)  
Wörlitzer Platz 1  
06844 Dessau  
Tel. 0340 2103 6642, Fax. 0340 2104 6642



## Bioakkumulations- und Metabolismusstudien an Fischen – aktuelle Themen in der Richtlinienentwicklung

Christian Schlechtriem ([christian.slechtriem@ime.fraunhofer.de](mailto:christian.slechtriem@ime.fraunhofer.de)),  
Karsten Hohgardt ([karsten.hohgardt@bvl.bund.de](mailto:karsten.hohgardt@bvl.bund.de)), Caren Rauert  
([caren.rauert@uba.de](mailto:caren.rauert@uba.de))

### Abstract

Experimentell bestimmte Bioakkumulationsfaktoren sind ein wichtiges Element der Bewertung stofflicher Risiken. Basis für die Durchführung von Bioakkumulationsstudien an Fischen ist die momentan in Revision befindliche Richtlinie OECD 305 (Flow-through fish test). Fischmetabolismusstudien liefern die Basis für Rückstandsdefinitionen und zur Bestimmung des Anreicherungspotentials von Pflanzenschutzmitteln und deren Metaboliten in Aquakulturprodukten. Im Vergleich zu anderen Nutztierarten, wie Wiederkäuer, Geflügel und Schweine, gibt es jedoch für Fische bislang keine Leitlinie zur Durchführung entsprechender Studien. Die Studienkonzepte zur Durchführung von Bioakkumulations- und Metabolismusstudien an Fischen werden beschrieben und ein Einblick in den aktuellen Stand der Richtlinienentwicklung gegeben.

### 1. Revision der Richtlinie OECD 305

#### 1.1 Biokonzentrationsstudien

Bioakkumulation beschreibt die Anreicherung von Chemikalien im Organismus. Dabei wird die Aufnahme von Substanzen über die Nahrung (Biomagnifikation) von der direkten Anreicherung aus der abiotischen Umwelt (Biokonzentration) unterschieden. Experimentell bestimmte Bioakkumulationsfaktoren sind ein wichtiges Element der Risikobewertung chemischer Substanzen. Basis für die Durchführung von Biokonzentrationsstudien an Fischen ist die Richtlinie OECD 305 (Flow-through fish test). Seit der Konsolidierung dieser Richtlinie im Jahr 1996 wurden zahlreiche Substanzen getestet und dabei umfangreiche Erfahrungen durch die Prüflabore und Regulationsbehörden gesammelt. Die gewonnenen Erkenntnisse fließen nun in die Revision der Richtlinie ein.

Insbesondere der hohe Verbrauch an Versuchstieren bei der Chemikalienbewertung hat den Ruf nach vereinfachten Testmethoden verstärkt. Ein auf der Arbeit von Springer et al. 2008 basierendes minimierendes Testdesign wird in die Richtlinie aufgenommen und kann in Zukunft, falls bestimmte Kriterien erfüllt sind, als Alternative zur klassischen Biokonzentrationsstudie eingesetzt werden. Dabei sind weniger Probennahmezeitpunkte und die Option des Einsatzes nur einer einzelnen Testkonzentration vorgesehen. Die Berechnung der Biokonzentrationsfaktoren (BCF) erfolgt auf Basis eines kinetischen Einkompartiment-Modells. Aufgrund der relativ geringen Präzision der erzielten Ergebnisse sollte das minimierte Testdesign insbesondere zur Überprüfung QSAR basierter BCF-Werte dienen, die deutlich über oder unter den regulatorischen Triggerwerten liegen.

#### 1.2 Biomagnifikationsstudien

Insbesondere für Chemikalien hoher Lipophilie ( $\log P > 5$ ) stellt die Durchführung von Biokonzentrationsstudien häufig ein Problem dar. Die schlechte Wasserlöslichkeit lipophiler Substanzen beeinträchtigt die Einstellung stabiler Testkonzentrationen und kann unter bestimmten Bedingungen zu unpräzisen Messungen der Testsubstanz im Medium führen. Zudem reichern sich Chemikalien in der Umwelt mit steigender Lipophilie verstärkt über die Nahrungskette an, so dass den Biomagnifikationsprozessen eine höhere Beachtung geschenkt werden müsste. Für Chemikalien mit schlechter Wasserlöslichkeit wird daher zukünftig ein alternatives Testdesign zur Durchführung von Bioakkumulationsstudien auf Basis von Fütterungsexperimenten zur Wahl stehen. Ziel dieser Studien ist die Bestimmung eines Biomagnifikationsfaktors (BMF). Zukünftig werden somit zwei unterschiedliche Bioakkumulationsfaktoren in die Stoffbewertung eingehen. Im Rahmen des Revisionsprozesses der Richtlinie OECD 305 wird momentan geprüft, ob aus den Aufnahme- und Ausscheidungsdaten eine Umrechnung in BCF-Werte möglich ist, oder ob zukünftig eigene Triggerwerte zur Bewertung des Biomagnifikationsprozesses erforderlich werden.

#### 1.3 Lipidnormalisierung von Bioakkumulationsfaktoren

Da eine klare Beziehung zwischen dem Bioakkumulationspotential organischer Substanzen und dem Grad der Lipophilie besteht, hat der Fettgehalt der Versuchstiere einen entscheidenden Einfluss auf die Konzentration akkumulierter Substanzen. Die Fettgehalte der Versuchstiere sollten daher in Zukunft stets zusammen mit den ermittelten BCF-Werten angegeben werden. Die Nutzung geeigneter Extraktionsverfahren zur Fettbestimmung ist dabei essentiell (Schlechtriem et al. 2009). Die Möglichkeit der Normalisierung auf einen durchschnittlichen Lipidgehalt (z.B. 5%) gewährleistet die Vergleichbarkeit von BCF-Werten aus unterschiedlichen Studien. Für die Berechnung von Biomagnifikationsfaktoren werden die Fettgehalte im Fischfutter und im Fischgewebe sowie das Fischwachstum berücksichtigt.

#### 1.4 Ringtest

Die im Auftrag der OECD von den nationalen Umweltbehörden aus Deutschland (Umweltbundesamt), England (Environment Agency) und der Niederlande (RIVM) koordinierte und durch ein internationales Expertenteam unterstützte Revision der Richtlinie wird im Laufe des kommenden Jahres zum Abschluss kommen. Die Durchführung von Biomagnifikationsstudien gemäß der revidierten



Richtlinie wird momentan in einem internationalen Ringtest validiert. Neben den Testlabors für Fischstudien des Fraunhofer IME, Schmallenberg und der BASF, Ludwigshafen, nehmen weitere Labors aus den USA, Kanada, Japan, England, Frankreich, Norwegen und der Schweiz an der Studie teil.

Die revidierte Richtlinie OECD 305 wird es ermöglichen, die stoffspezifischen Expositionspfade der Testsubstanzen bei der Durchführung von Bioakkumulationsstudien stärker zu berücksichtigen. Die Komplexität von Biokonzentrationsstudien kann durch die Nutzung eines minimierten Testdesigns reduziert werden, soweit ein definierter Kriterienkatalog erfüllt ist. Neben der Reduktion von Kosten kann somit insbesondere ein geringerer Verbrauch an Versuchstieren erzielt werden.

## 2. Fischmetabolismusstudien

Fische (einschließlich Krusten- und Weichtiere) aus Aquakulturen hatten 2006 einen Anteil von 47% am gesamten Fischverzehr der Menschheit (FAO, 2009). Auf Grund des steigenden Anteils pflanzlicher Rohstoffe in kommerziellen Fischfuttermitteln, richtet sich das Interesse zunehmend auch auf die Bestimmung möglicher Rückstandsgehalte von Pflanzenschutzmitteln (PSM) in Fisch aus Aquakultur. Im Rahmen der Zulassung von PSM werden Metabolismus- und Fütterungsstudien an landwirtschaftlichen Nutztieren erforderlich, wenn ein Risiko der Aufnahme von Rückständen in tierischen Produkte nach Verfütterung belasteten Futters besteht (Anhänge II und III der Richtlinie 91/414/EWG). Die Europäische Kommission wird im Herbst 2011 im Rahmen der Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 entsprechende Datenaufforderungen für Fische veröffentlichen, die nach einer Übergangsfrist von zwei Jahren wirksam werden. Basis für die Durchführung von Fütterungsstudien sind Metabolismusexperimente. Im Vergleich zu anderen Nutztierarten, wie Wiederkäuer, Geflügel und Schweine, gibt es jedoch für Fische bislang keine Leitlinie zur Durchführung entsprechender Studien. Ein Leitfaden für die Durchführung von Metabolismusstudien an Fischen wird momentan unter Leitung des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) entwickelt.

### 2.1 Ziel von Metabolismusstudien

Ziel von Metabolismusstudien ist es, die Anreicherung von PSM höherer Lipophilie ( $\log P > 3$ ) in tierischen Produkten durch die Aufnahme kontaminierten Futters abzuschätzen und Metabolitenmuster zu identifizieren. Von Interesse sind dabei ausschließlich PSM, die zur Anwendung in potentiellen Futterpflanzen zugelassen sind. Metabolismusstudien werden mit radioaktiv markierten PSM durchgeführt, um die Detektion und Identifikation von Metaboliten zu ermöglichen. Auf Basis der erzielten Ergebnisse wird über die Notwendigkeit einer weiterführenden Fütterungsstudie zur Bestimmung von Rückstandshöchstgehalten entschieden. Fütterungsstudien sind nur dann erforderlich, wenn signifikante Rückstandsmengen an PSM in der Futtertrockenmasse auftreten und im Rahmen

von Metabolismusstudien Rückstände über 0.01 mg/kg in verzehrbaren tierischen Produkten erwartet werden können.

### 2.2 Fischmetabolismusstudie: Eine methodische Herausforderung

Metabolismus- und Fütterungsstudien sollten mit Fischarten durchgeführt werden, die zum menschlichen Verzehr geeignet sind und in Aquakulturanlagen kultiviert werden (z.B. Regenbogenforelle und Karpfen). Das Körpergewicht der Versuchstiere sollte der üblichen Marktgröße entsprechen, um die Verfügbarkeit ausreichender Probenmengen für die Metabolitenbestimmung zu gewährleisten. Im Vergleich zu Bioakkumulationsstudien, bei der die Anreicherung von Substanzen im Gesamtkörper untersucht wird, steht bei Metabolismusstudien ausschließlich die Akkumulation von PSM-Rückständen im tierischen Produkt (Muskelgewebe) im Mittelpunkt des Interesses. Die Untersuchung von Lebergewebe kann zusätzlich wichtige Informationen zur Identifikation von Metabolitenmustern liefern.

Die Durchführung von Metabolismusstudien an Fischen stellt eine methodische Herausforderung dar. Für eine Studie werden 5-10 Versuchstiere benötigt. Die verhältnismäßig großen Tiere müssen in Tankheiten ausreichender Größe möglichst unter Durchflussbedingungen gehalten werden, um die Akkumulation gelöster Testsubstanz und ausgeschiedener Metabolite im Wasser während der Metabolismusstudien zu vermeiden. Metabolismusstudien werden mit Versuchsfuttermitteln durchgeführt, die mit radioaktiv markiertem PSM angereichert sind. Während der Studien entstehen große Mengen radioaktiv kontaminierten Wassers, das durch eine leistungsstarke Filtertechnologie behandelt werden muss. Die Länge einer Metabolismusstudie hängt insbesondere von der erzielten Gewebekonzentration und der damit verbundenen Möglichkeit einer Metabolitenbestimmung ab. Nach Überprüfung der Art und Höhe der PSM-Rückstände im tierischen Produkt ist gegebenenfalls eine weitere Fütterungsstudie erforderlich. Fütterungsstudien werden in der Regel mit nicht radioaktiv markiertem Testmaterial und an einer größeren Gruppe von Tieren durchgeführt, um notwendige Daten zur Bestimmung von Rückstandshöchstgehalten in Lebensmitteln tierischer Herkunft ableiten zu können.

Fraunhofer IME ist momentan intensiv mit der Durchführung von Pilotstudien zur Überprüfung der technischen Umsetzbarkeit von Metabolismusexperimenten mit Fischen befasst. Die Ergebnisse werden einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung der Leitlinie für Fischmetabolismusstudien leisten.

Die neue Leitlinie stellt zusammen mit der noch zu erarbeitenden Leitlinie zu Fütterungsstudien an Fischen einen wichtigen Beitrag zum Schutz der Verbraucher dar.



## Referenzen

- Schlechtriem C., Fliedner A. and Schäfers C. (2009). Lipid measurement. Contributions to the Revision of TG OECD 305. Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology (IME), Schmallenberg, Germany.
- Springer T.A., Guiney P.D., Krueger H.O. and Jaber M.J. (2008). Assessment of an approach to estimating aquatic bioconcentration factors using reduced sampling. *Environ. Toxicol. Chem.* 27: 2271-2280
- OECD (1996). OECD Guideline for Testing of Chemicals 305: Bioconcentration: Flow-through Fish Test. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), Paris, France.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (2009). The State of World Fisheries and Aquaculture 2008. FAO Fisheries and Aquaculture Department, Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Rome, ISBN 978-92-5-106029-2. Im Internet unter <http://www.fao.org> (ISSN 1020-5489).
- Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Oktober 2009 über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln und zur Aufhebung der Richtlinien 79/117/EWG und 91/414/EWG des Rates. ABl. L 309 vom 24.11.2009, S. 1.
- Richtlinie 91/414/EWG des Rates vom 15. Juli 1991 über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln. ABl. L 230 vom 19.8.1991, S. 1.

## Korrespondenzadresse:

Christian Schlechtriem  
Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte  
Ökologie (IME)  
Postfach 12 60  
D-57377 Schmallenberg





































