

# Retrospektives Monitoring von perfluorierten Verbindungen in archivierten Silbermöweneiern

## Ausgangssituation

Obleich perfluorierte Verbindungen (PFCs) seit den 1950er-Jahren für viele Anwendungen benutzt wurden, ist ihre Umweltrelevanz erst in den letzten Jahren offensichtlich geworden. So wurde für einige PFCs nachgewiesen, dass sie persistent, bioakkumulierend und toxisch sind.

## Ziel und Vorgehen

Um mögliche Konzentrationstrends der letzten 20 Jahre in marinen Organismen zu untersuchen, wurde ein retrospektives Monitoring mit Proben aus der Umweltprobenbank des Bundes (UPB; [www.umweltprobenbank.de](http://www.umweltprobenbank.de)) durchgeführt. Da anzunehmen ist, dass die PFC-Gehalte in der Nahrungskette ansteigen, wurden Eier von Silbermöwen als Probenart gewählt. Für die UPB werden Silbermöweneier jährlich auf den Inseln Heuwiese (Ostsee) sowie Trischen und Mellum (Nordsee) gesammelt. Archivierte Jahreshomogenate der Beobachtungsperioden 1988 - 2008 (Nordsee) und 1991 - 2008 (Ostsee) wurden dem UPB-Archiv entnommen und auf 12 PFCs einschließlich PFOS und PFOA untersucht (Table 1).

Die Analyse erfolgte durch Flüssig-Chromatographie in Kopplung mit einem Triple-Quad-Massenspektrometer (LC-MS-MS). Um die Verfügbarkeit von gebundenen PFCs zu erhöhen, umfasste die Extraktion saure und alkalische Bedingungen. Zur Validierung wurden Aufstockungsexperimente durchgeführt (Wiederfindungen 74 - 112%). Die Blindwerte lagen unter 0,1 ng/g und die Bestimmungsgrenzen (BG) bei 0,5 ng/g Frischgewicht (FG).

## Ergebnisse und Diskussion

Von allen untersuchten PFCs wiesen PFOS und PFOA die höchsten Gehalte auf. PFNA, PFDA, PFUnA, PFHxS und PFHpS waren meistens nur in niedrigeren Konzentrationen nachweisbar, während die Gehalte für PFBA, PFHxA, PFBS und PFDS in den meisten Proben im Bereich der BG lagen.

**Regionale Unterschiede:** Möweneier von den Nordseeinseln wiesen höhere PFOA-Konzentrationen (Mittelwerte 17 - 18 ng/g FG) auf als Eier von der Ostseeinsel (1 ng/g). Für einzelne Jahre wurden relativ hohe Gehalte in den Nordseeeiern gefunden (bis 120 ng/g), während in den meisten anderen Jahren die PFOA-Gehalte im Bereich von 3 - 20 ng/g lagen (Ostseeieier: < 0.5 - 3 ng/g).

Auch für PFOS wiesen Nordseeieier in den meisten Jahren höhere Konzentrationen auf, wobei sich jedoch die Unterschiede zwischen Nord- und Ostseeeiern den letzten Jahren vermindert haben.

**Zeitlicher Vergleich:** PFOS-Konzentrationen in den Eiern von Heuwiese stiegen signifikant an: von ca. 20 ng/g Mitte der 1990er-Jahre auf ca. 160 ng/g in aktuellen Proben. Die PFOS-Gehalte in den Eiern der Nordseeinseln zeigten dagegen keinen zeitlichen Trend. In Möweneiern von beiden Nordseeinseln wurden im Zeitraum von ca. 1994 - 2002 die höchsten PFOS-Gehalte nachgewiesen, aber auch in einigen anderen Jahren wurden hohe PFOS-Werte gefunden.

**Vergleich mit anderen Monitoring-Daten:** Für Silbermöweneier aus Nord-Norwegen werden über den Zeitraum 1983 - 2003 ansteigende PFOS- und PFOA-Gehalte berichtet (Verreault et al., Environ. Sci. Technol. 2007, 41, 6671-7). Im Jahr 2003 lagen die Gehalte bei ca. 40 ng/g FG PFOS und 3 - 4 ng/g FG PFOA. Damit sind die PFOS-Gehalte mit unseren Daten vergleichbar, während die PFOA-Gehalte niedriger sind.

## Fazit

Der im Jahr 2000 von einem Hauptproduzenten erklärte freiwillige Herstellungsstopp von PFOS sowie die Einschränkung der Verwendung in der EU spiegeln sich bis jetzt nicht in kontinuierlich sinkenden Gehalten in Wildtieren. Höhere Konzentrationen an PFOA, die - verglichen mit anderen Untersuchungen - in den hier untersuchten Eiern ermittelt wurden, sind vermutlich auf das leistungsfähigere Extraktionsverfahren zurückzuführen. Wir empfehlen dieses Verfahren, weil wir annehmen, dass so der bioverfügbare Anteil der PFCs besser erfasst wird (z. B. analog zur Nahrungsmittelverdauung).

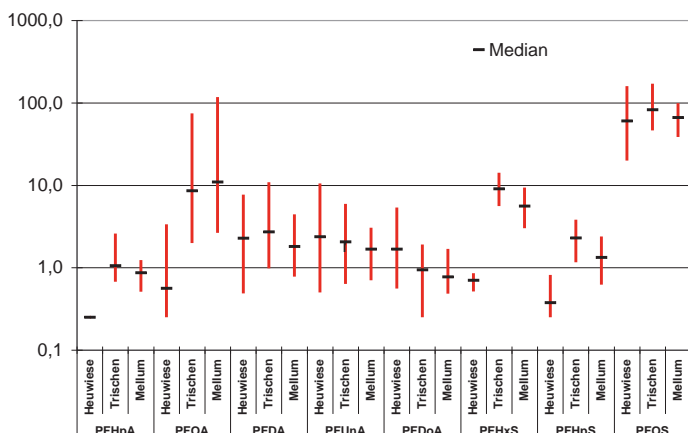


Figure 1: Range of major PFCs in herring gull eggs from three marine sites. H - Heuwiese, M - Mellum, T - Trischen

# Retrospective Monitoring of Perfluorinated Compounds in Archived Herring Gull Eggs

## Background

Although perfluorinated compounds (PFCs) have been used for many applications since the 1950s their environmental relevance has become obvious only in recent years. Meanwhile, the persistent, bioaccumulative and toxic potential of several PFCs has been proven.

## Aims and approach

To assess concentration trends in marine biota over the past 20 years a retrospective monitoring was performed using samples from the German Environmental Specimen Bank (ESB; [www.umweltprobenbank.de](http://www.umweltprobenbank.de)). Since it is assumed that PFC levels are highest in top predators, eggs of herring gulls were chosen as indicators. In the framework of the German ESB herring gull eggs are collected annually from the sampling sites Island Heuwiese (Baltic Sea), Island Trischen and Island Mellum (both North Sea). Archived annual homogenate samples covering the period 1988 - 2008 (North Sea) and 1991 - 2008 (Baltic Sea) were retrieved and analysed for a set of 12 perfluorinated compounds (Table 1) by liquid chromatography

**Table 1:** Analyzed perfluorinated compounds. If available, isotopically labeled PFCs were used as internal standards.

Abbreviation	Chemical name	Isotopically labeled
PFBA	Perfluorobutanoate	yes
PFHxA	Perfluorohexanoate	yes
PFOA	Perfluorooctanoate	yes
PFNA	Perfluorononanoate	yes
PFDA	Perfluorodecanoate	no
PFUnA	Perfluoroundecanoate	yes
PFDoA	Perfluorododecanoate	yes
PFBS	Perfluorobutanesulfonate	no
PFHxS	Perfluorohexanesulfonate	yes
PFHpS	Perfluoroheptanesulfonate	no
PFOS	Perfluorooctanesulfonate	yes
PFDS	Perfluorodecanesulfonate	no

coupled with a triple-quad mass spectrometer (LC-MS-MS). Extraction included acidic and alkaline treatments to enhance the availability of bound PFCs. The method was validated by standard fortification experiments (recovery 74 - 112 %). Blanks were below 0.1 ng/g and limits of quantification (LOQ) were 0.5 ng/g wet weight (ww) for each compound. Typical standard deviations for PFOS and PFOA concentrations were 5 - 30 % (for representative samples analyzed in triplicate).

## Results and discussion

PFOS and PFOA showed the highest concentrations of all PFCs investigated. PFNA, PFDA, PFUnA, PFHxS and PFHpS were mostly detectable at lower concentrations, while PFBA, PFHxA, PFBS and PFDS concentrations were below the respective LOQs in most of the samples.

**Regional differences:** PFOA levels in eggs from the North Sea sampling sites (mean values 17 - 18 ng/g) were higher as compared to Baltic Sea eggs originating from a region with low anthropogenic impacts (1 ng/g). In single years quite high levels were found for the North Sea sites (up to 120 ng/g), while in most other years PFOA levels were in the range 3 - 20 ng/g (Baltic Sea eggs: range < 0.5 - 3 ng/g). In case of PFOS North Sea eggs also had higher concentrations in most years. However, differences in PFOS concentrations between North Sea and Baltic Sea eggs diminished in recent years.

**Temporal trends:** PFOS concentrations in Baltic Sea eggs significantly increased from ca. 20 ng/g ww in the mid-1990s to ca. 160 ng/g ww in recent years. PFOS in eggs from the North Sea sites showed no temporal trend. For eggs from the North Sea islands highest levels were found throughout the period of about 1994 -

2002, but also in some other years high PFOS values were detected.

**Comparison with other monitoring data:** For herring gull eggs from Northern Norway sampled in the period 1983 to 2003 increasing levels of PFOS and PFOA were detected. In 2003 concentrations were about 40 ng/g ww for PFOS and 3 - 4 ng/g ww for PFOA (Verreault et al., Environ. Sci. Technol. 2007, 41, 6671-7). Thus the PFOS levels are similar to the values reported here, while the PFOA levels are lower.

## Conclusions

The voluntary cease in producing PFOS and respective precursor substances declared by a primary manufacturer in 2000 as well as the restricted use of PFOS in the European Union is not reflected in continuously decreasing PFOS levels in wildlife up to now. The observed higher PFOA-levels in herring gull eggs from the North and Baltic Sea as compared to other investigations are probably due to the more efficient extraction procedure which includes both an acidic and an alkaline treatment. We recommend this procedure because we believe that it better reflects the bioavailable amount of PFCs (analogously to conditions during food digestion).

## Contact / Ansprechpartner

Dr. Heinz Rüdell  
[heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de](mailto:heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de)  
 Tel: +49 2972 302-301

Dr. Josef Müller  
[josef.mueller@ime.fraunhofer.de](mailto:josef.mueller@ime.fraunhofer.de)  
 Tel: +49 2972 302-216

Dr. Christa Schröter-Kermani  
 German Federal Environment Agency  
[christa.schroeter-kermani@uba.de](mailto:christa.schroeter-kermani@uba.de)  
 Tel: +49 30 8903-1501