



# Per- und polyfluorierte Verbindungen in Wildfischen

Georgia Buchmeier, Jessica Fischer LfU, Ref. 76

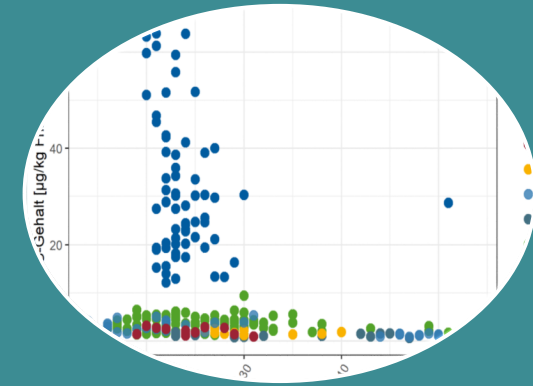




Wasserkörper mit Zielverfehlung der JD-UQN PFOS in Wasser / der ubiquitären PFOS-Belastung in Bayern belastbar bewerten



Trendmonitoring für PFOS mit Fischen etablieren



Bessere Datenbasis

- Streuung PFAS-Gehalte zw. Fischen gleicher Messstelle
- Einfluss von Saison, Parametern wie Länge & Gewicht, Fischart, ...
- Zusammenhang der PFAS-Gehalte in Fisch mit anderen Umweltmedien (Wasser, Sediment, Schwebstoff)

**PFAS in Wildfischen 2020 bis 2025**



# Gesetzliche Grundlagen & Umsetzung

## aktuelle Umweltqualitätsnormen (UQN) PFOS

- JD-UQN (Jahresdurchschnittskonzentration in Wasser) 0,00065 µg/l
- ZHK-UQN (Zulässige Höchstkonzentration in Wasser) 36 µg/l
- Biota-UQN (Fisch, Frischgewicht) 9,1 µg/kg

„Sind für einen Stoff Biota- und JD-UQN für die Gesamtwasserphase vorgesehen, darf die JD-UQN der Einstufung nur zugrunde gelegt werden, wenn die Erhebung von Biotadaten nicht möglich ist“ OGeWV (2016), Anlage 8

## voraussichtliche zukünftige UQN Summenparameter 24 PFAS:

- Biota-UQN (Fisch, Frischgewicht) 0,077 µg/kg

**Ubiquitäre PFOS-Belastung** (für bayerische Oberflächengewässer abgeleitet aus Daten des MOSAIC Projekts\*) **triggert Befischungen** \*statistisch abgeleitet nach Walter et. al. (2012)

➡ **Faktor 3** der JD-UQN (= 1,95 ng/l), errechnet mit Daten aus 2018-2019 bis 2021 für Auswahl FWK (Flusswasserkörper) zur Befischung genutzt

➡ **Faktor 4** der JD-UQN (≈ 2,50 ng/l), errechnet mit Daten aus 2018-2020 seit 2022 für Auswahl FWK zur Befischung genutzt

# Probenahme und -aufbereitung

LAWA-AO (2020), RaKon Monitoring, Teil B, IV.3, Konzeption für Biota-Untersuchungen zur Überwachung von Umweltqualitätsnormen nach der Verordnung zum Schutz von Oberflächengewässern vom 20.06.2016 (BGBl.I S.1373)

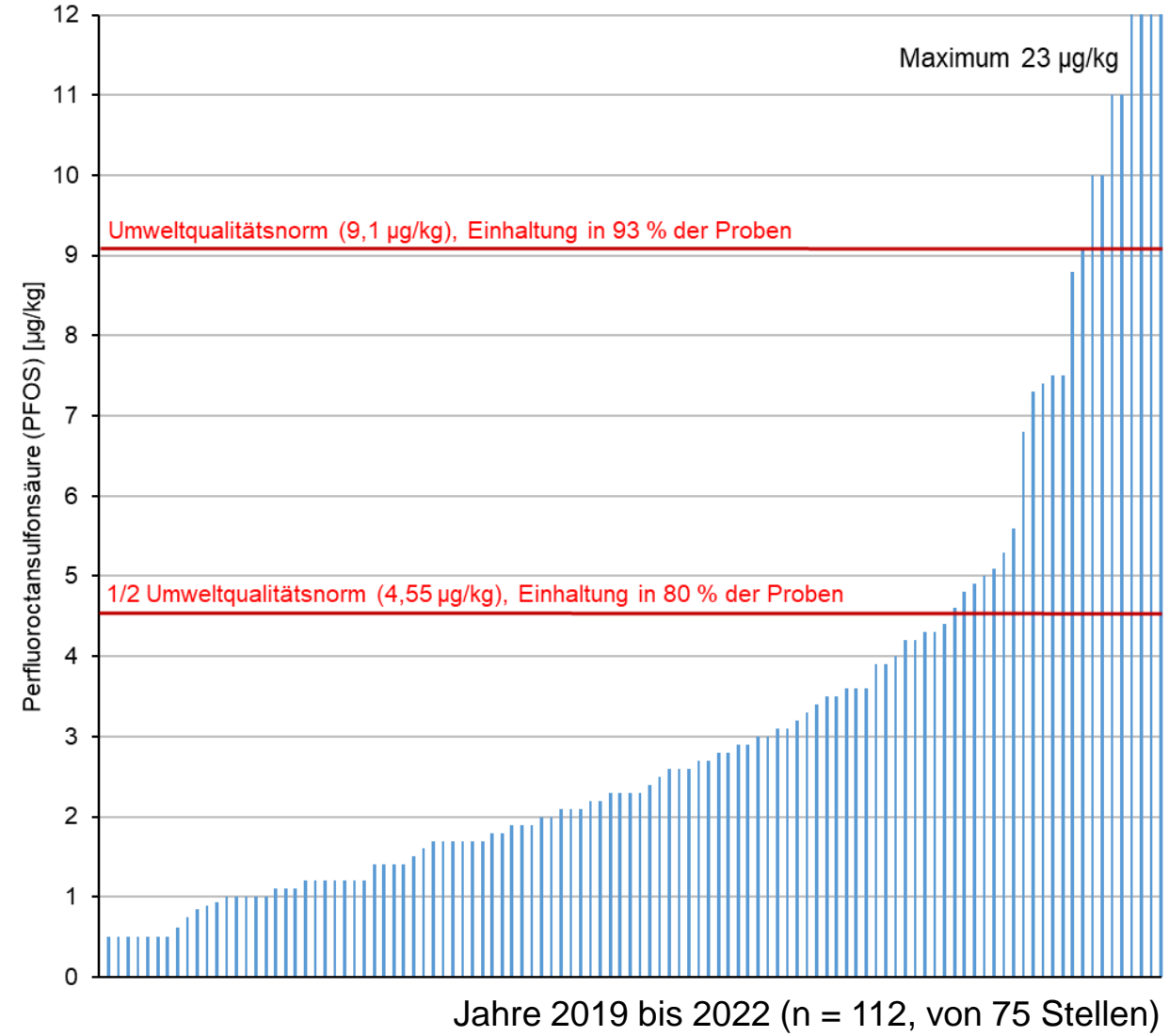
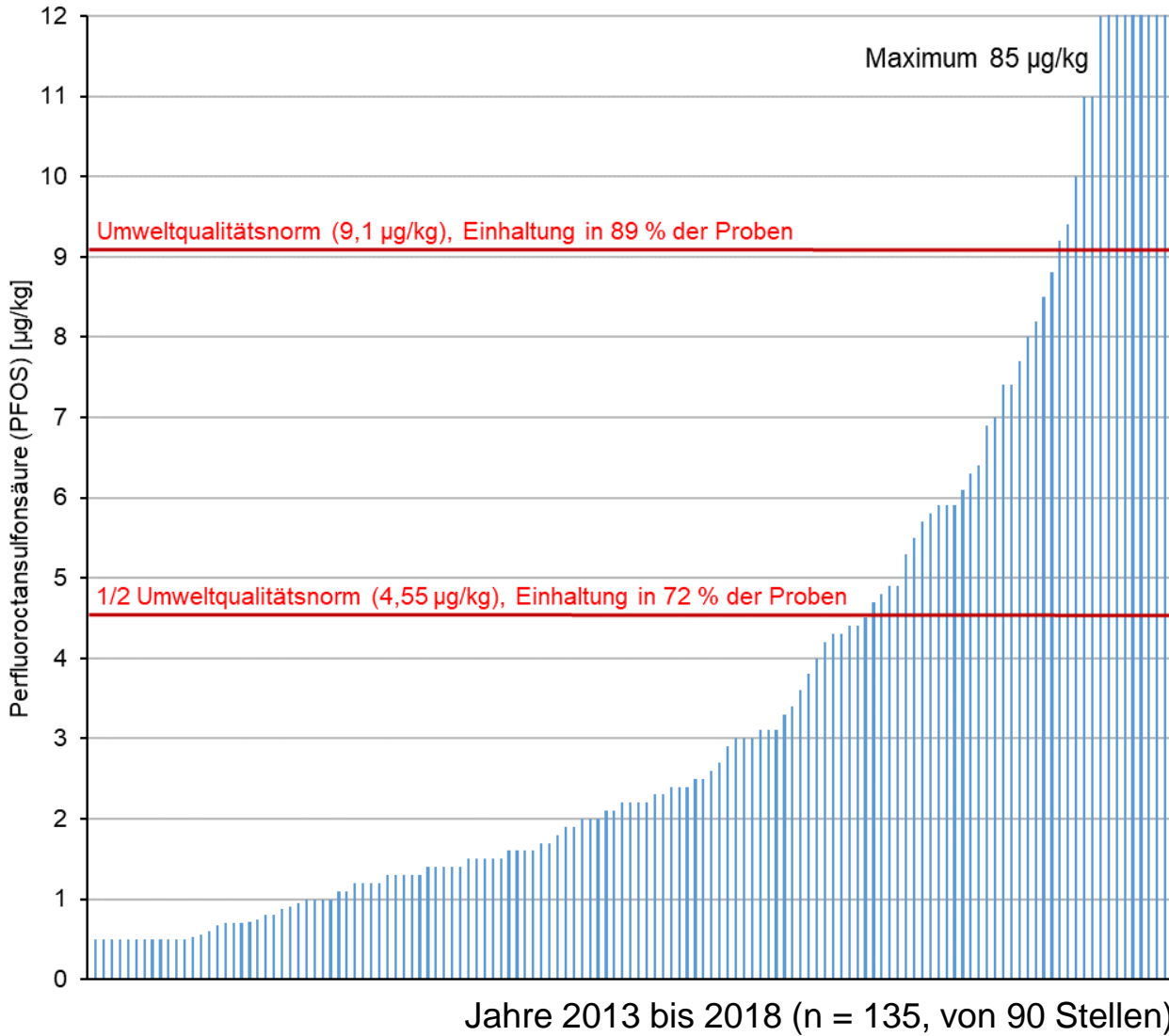
## Genutzte Fische

- weit verbreitete, nicht geschützte, genügend abundante Arten
  - ➡ in bayerischen Flüssen: Aitel / Döbel ggf. Rotaugen, Bachforellen (Forellenregion), selten auch andere Arten
  - ➡ in bay. Seen: Renken / Coregonen, ggf. auch Hechte und oben genannte Arten
- Möglichst 10 Individuen einer Art gleicher Länge / Altersklasse (2+ / 3+)
- Befischung nach Laichzeit bis Beginn Winterruhe

## Sektion

- Vermerk pathologisch-anatomischer Parameter: Länge, Gewicht, Alter, Ernährungszustand, etc.
- Entnahme gesamter Muskulatur ohne Haut, mit Unterhautfettgewebe
- Homogenisierung
  - ➡ Mischprobe aliquoter Muskulatur-Anteile aller Fische einer Art und Befischung (mehrere Mischproben bei verschiedenen Arten und sehr unterschiedlich großen Fischen)
  - ➡ Einzelprobe der Muskulatur jedes Fisches

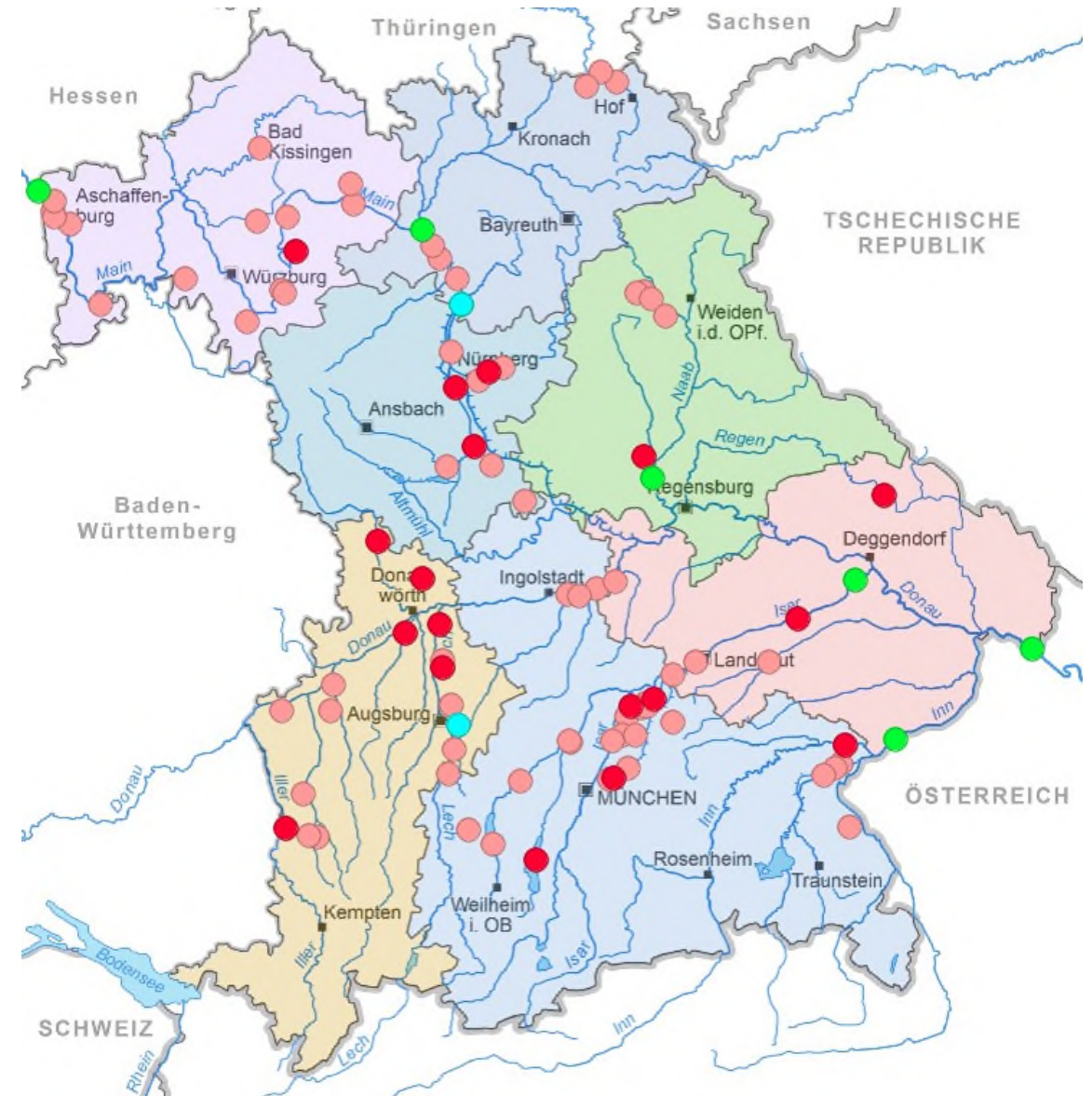
# Einschub: Ergebnisse Bayerisches Fischschadstoffmonitoring PFOS



# Probenahme und -aufbereitung

- bisher **84 Messstellen** (Mst.) befischt (**82 Fließgewässer & 2 Seen**)\* für Bewertung nach OGewV oder auch wenn z.B. weitere PFAS (außer PFOS) erhöht, oder mehrere Arten entnommen werden konnten, ...  
➡ ca. 930 Fische entnommen (Analytik aller Mischproben)
- **7 bayerische Trend-Mst.\*** ab Projektbeginn jährlich befischt
- 2021 **2 ausgewählte Mst.\*** von Mai – Oktober 1x pro Monat befischt  
➡ 625 Fische entnommen (Analytik aller Einzelfische und Mischproben)

\*valide Messergebnisse von Mst., die in leuchtenden Farben dargestellt sind, vorhanden





	Parameter	BG
Parameter, die in allen Mischproben gemessen werden	Perfluorooctansulfonat (PFOS)	0,1 µg/kg
	Perfluorooctansäure (PFOA)	0,3 µg/kg
	Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	0,1 µg/kg
	Perfluorononansäure (PFNA)	0,3 µg/kg
	Perfluorbutansulfonat (PFBS)	0,1 µg/kg
	Perfluorbutansäure (PFBA)	0,3 µg/kg
	Perfluorpentansäure (PFPeA)	0,3 µg/kg
	Perfluorhexansäure (PFHxA)	0,1 µg/kg
	Perfluorheptansulfonat (PFHpS)	0,1 µg/kg
	Perfluorheptansäure (PFHpA)	0,1 µg/kg
	Perfluorooctansulfonamid (PFOSA)	0,3 µg/kg
	Perfluordecansulfonat (PFDS)	0,1 µg/kg
	Perfluordecansäure (PFDA)	0,1 µg/kg
	Perfluorundekansäure (PFUnA)	0,1 µg/kg
	Perfluordodekansäure (PFDoA)	0,1 µg/kg
	Perfluortridekansäure (PFTrA)	0,3 µg/kg
	Perfluortetradecansäure (PFTA)	0,3 µg/kg
	4:2 Fluortelomersulfonat (4:2 FTS) (H4PFHxS)	0,1 µg/kg
	6:2 Fluortelomersulfonat (6:2 FTS) H4PFOS)	0,3 µg/kg
	8:2 Fluortelomersulfonat (8:2 FTS)	0,3 µg/kg
Perfluoro-3,7-dimethyloctansäure (PF-3,7-DMOA)	0,1 µg/kg	
7H-Dodecanfluorheptansäure (HPFHpA)	1 µg/kg	

## Quantifizierung von bis zu 32 Einzelstoffen:

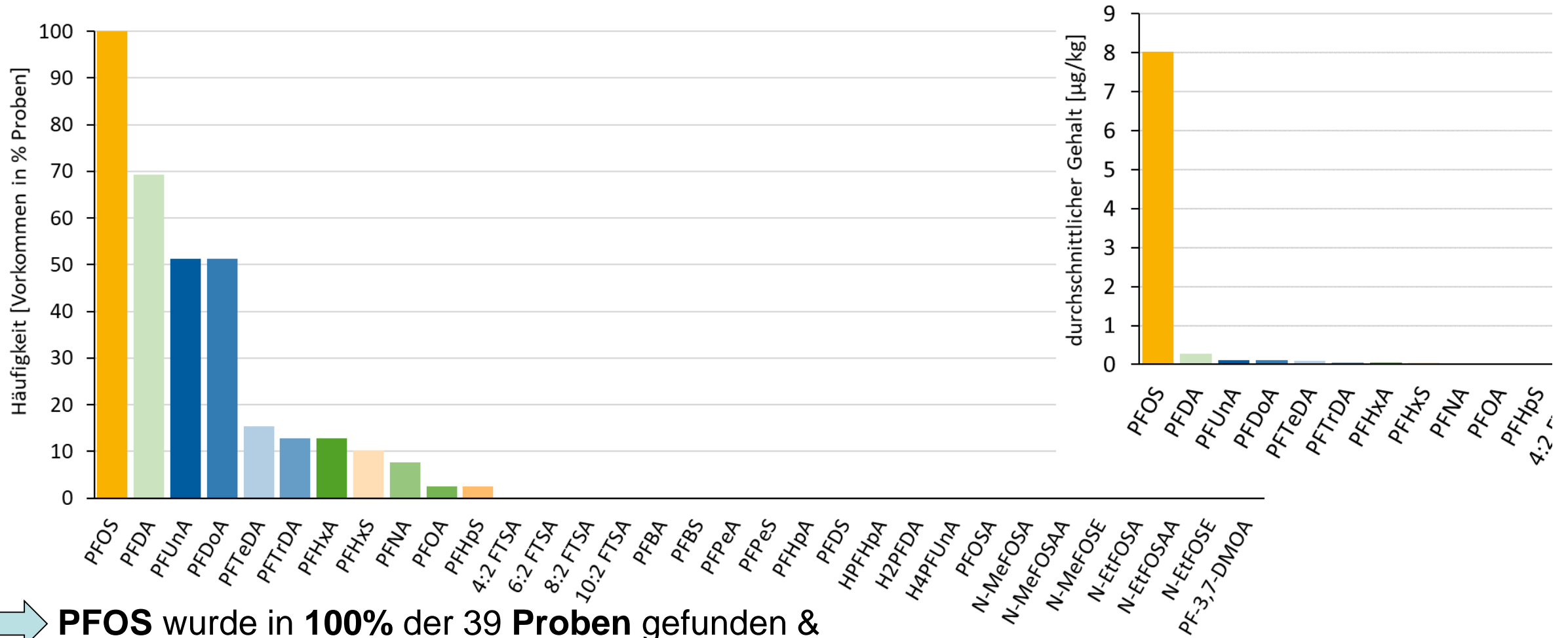
- ➔ Perfluorcarbonsäuren (PFCA) & Perfluorsulfonsäuren (PFSA) inkl. EFSA-Parameter (PFOS, PFOA, PFNA, PFHxA)
- ➔ potentielle Precursor, Substitute & Metaboliten (u.a. FOSA: Perfluorooctansulfonamide, FOSE: Perfluorooctansulfonamidoethanole, FOSAA: Perfluorooctansulfon-amidoessigsäuren, FTSA: Fluortelomersulfonate)

zusätzliche mögliche Parameter	Perfluorpentansulfonsäure (PFPeS)	0,1 µg/kg
	N-Methyl-perfluorooctansulfonamid (N-MeFOSA)	1 µg/kg
	N-Ethyl-perfluorooctansulfonamid (N-EtFOSA)	1 µg/kg
	N-Methyl-perfluorooctane sulfonamidoethanol (N-MeFOSE)	1 µg/kg
	N-Ethyl-perfluorooctansulfonamidoethanol (N-EtFOSE)	1 µg/kg
	N-Methylperfluorooctansulfonamidoessigsäure(N-MeFOSAA)	1 µg/kg
	N-Ethylperfluorooctansulfonamidoessigsäure(N-EtFOSAA)	1 µg/kg
	10:2 Fluortelomersulfonat (10:2 FTS)	0,5 µg/kg
	2H,2H-Perfluordecansäure (H2PFDA)	1 µg/kg
	2H,2H,3H,3H-Perfluorundekansäure (H4PFUnA)	1 µg/kg

\* BG - Bestimmungsgrenze



# Ergebnisse - Mischproben: Überblick

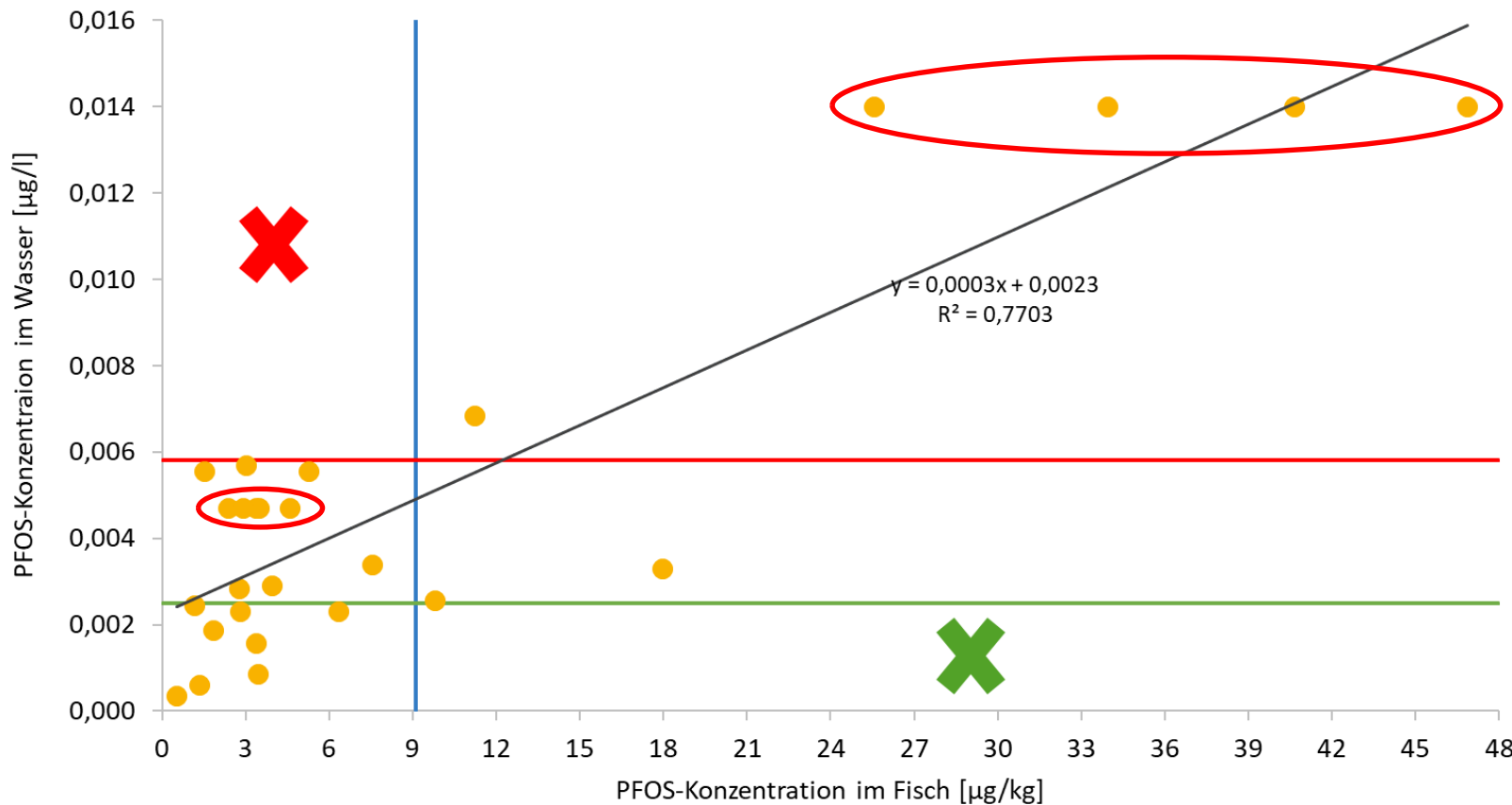


- ➔ **PFOS** wurde in **100%** der **39 Proben** gefunden & auch **qualitativ am bedeutsamsten** (im Ø ca. 90% des Gehalts aller detektierten PFAS)
- ➔ weitere **PFCA & PFAS** ab **C6** mit geringerer Häufigkeit
- ➔ **Precursor & Ersatzstoffe** und weitere PFAS in **keiner Probe** > BG





# Ergebnisse - Mischproben: PFOS-Korrelation Fisch und Wasser



**Blaue Linie** = PFOS-UQN im Fisch  
**Rote Linie** = oberhalb PFOS-Konzentration im Wasser immer Überschreitung Biota-UQN  
**Grüne Linie** = unterhalb PFOS-Konz. im Wasser nie Überschreitung Biota-UQN  
**Punkte\*** = Untersuchungen in *Squalius cephalus* & Wasser gleicher Mst.

- \* einbezogen wurden Wertepaare, mit folgenden Kriterien :
- Max. Abstand zwischen Probenahme in Fisch & Wasser = 1 Jahr
  - $\geq 4$  Probenahmen Wasser / Jahr
  - Jahresmittelwert im Wasser  $\geq$  BG

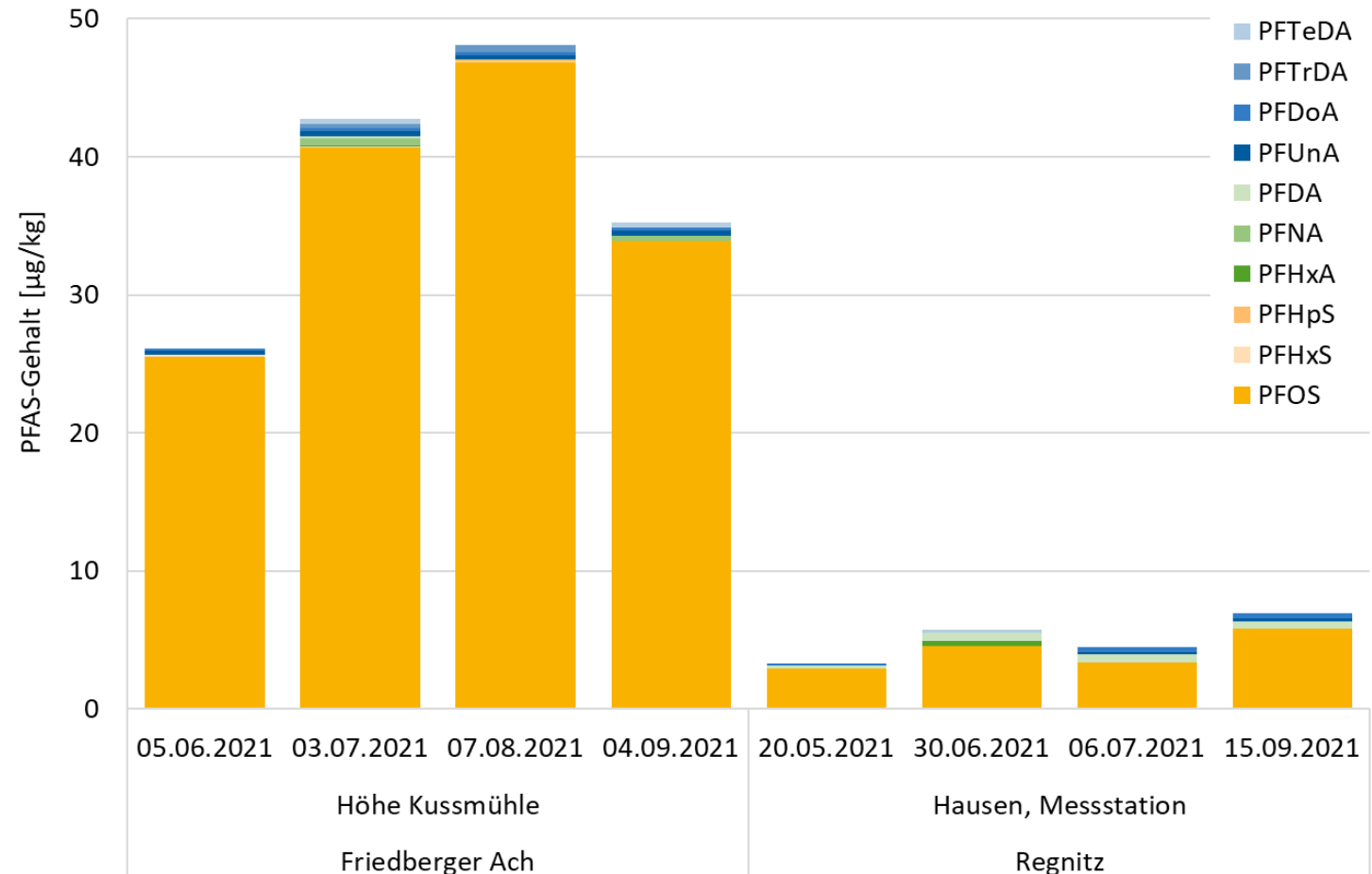
- ➔ **Kein guter Zusammenhang** der PFOS-Gehalte in Wasser & Fisch
- ➔ **Überschreitung** erst ab **ubiquitärer Belastung in bayerischen Oberflächengewässern von ca. 2,5 ng/l** zu erwarten - wenn JD-UQN nicht überschritten, auch nie Biota-UQN
- ➔ ab ca. **6,0 ng/l PFOS-Konzentration** im Jahresdurchschnitt ist **UQN-Überschreitung** zu erwarten



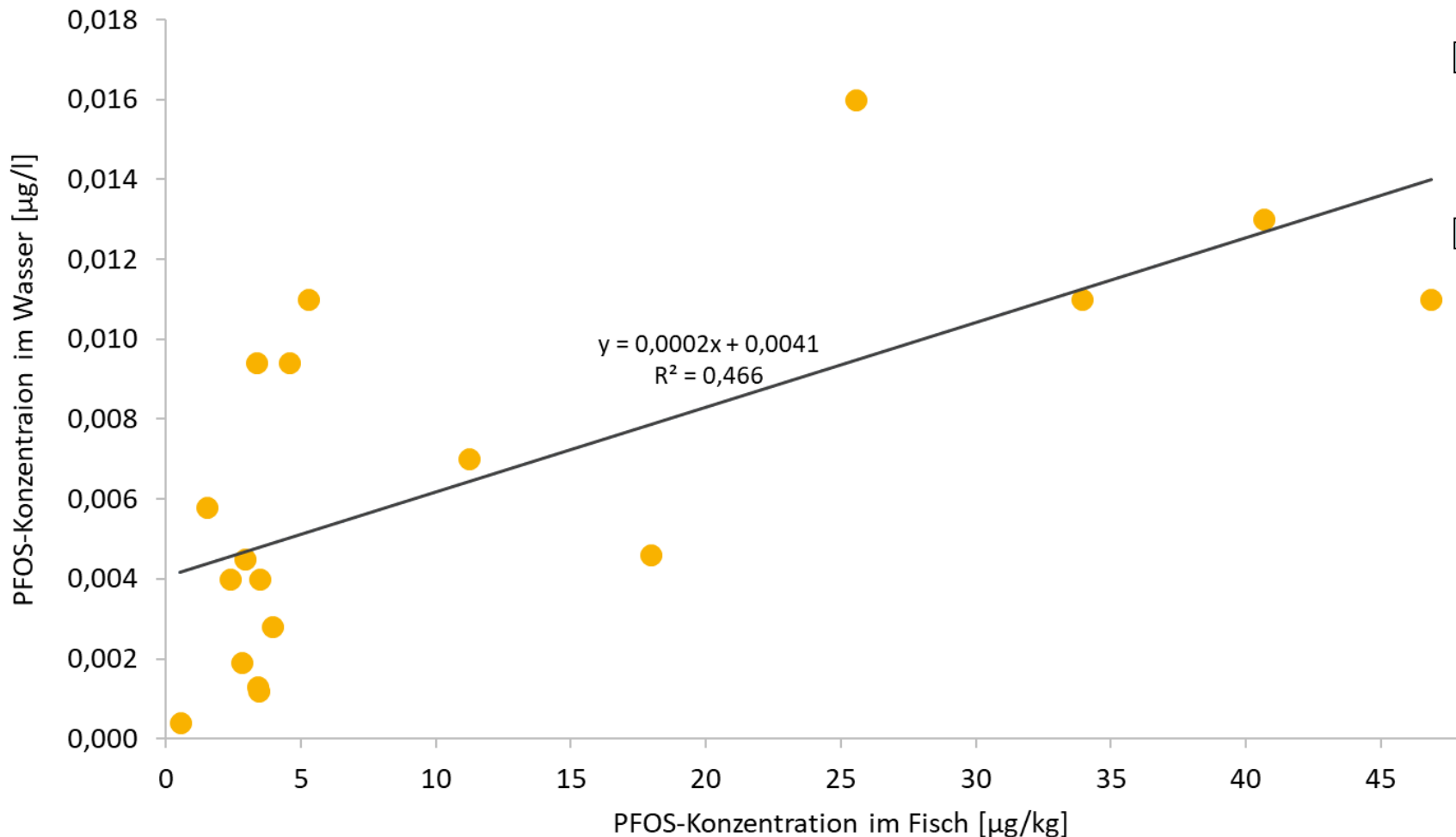
# Ergebnisse - Mischproben: monatliche Befischungen einer Mst.

- ➔ detektiertes Stoffspektrum ändert sich zwischen Befischungen kaum, PFOS ist dominanter Parameter
- ➔ PFAS-Konzentrationen in Proben einer Mst. können stark schwanken
  - ➔ an beiden Mst.  $\triangleq$  die geringste PFOS-Konzentration nur ca. 50% derer, die im Monat mit höchster Belastung gemessen wurde

**Einmalige Befischung probates Mittel, um Überschreitung / Einhaltung von Grenzwerten zu ermitteln?**



# Ergebnisse - Mischproben: PFOS-Korrelation Fisch und Wasser

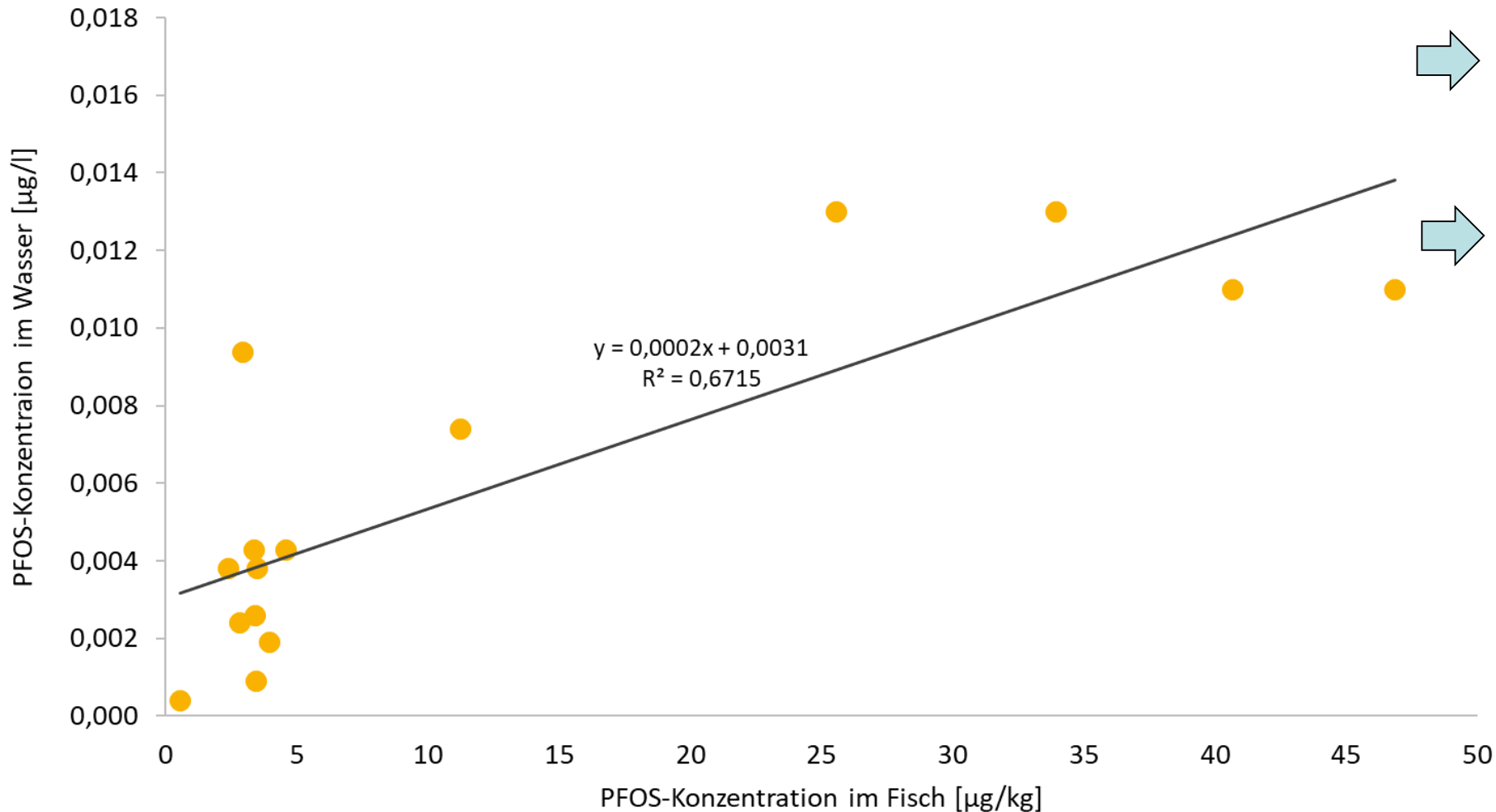


➔ Keine gute Korrelation der PFOS-Gehalte aus Wasser & Fisch (*Squalius cephalus*)

➔ Auch nicht, wenn Wasserprobenahme direkt vor oder nach Befischung herangezogen wird

**Punkte** = Untersuchungen in Filet von Aitel / Döbel (*Squalius cephalus*) und Wasser an gleicher Mst. Durchschnittlicher Abstand von Wasser-Probenahme **vor** Befischung = 26 Tage

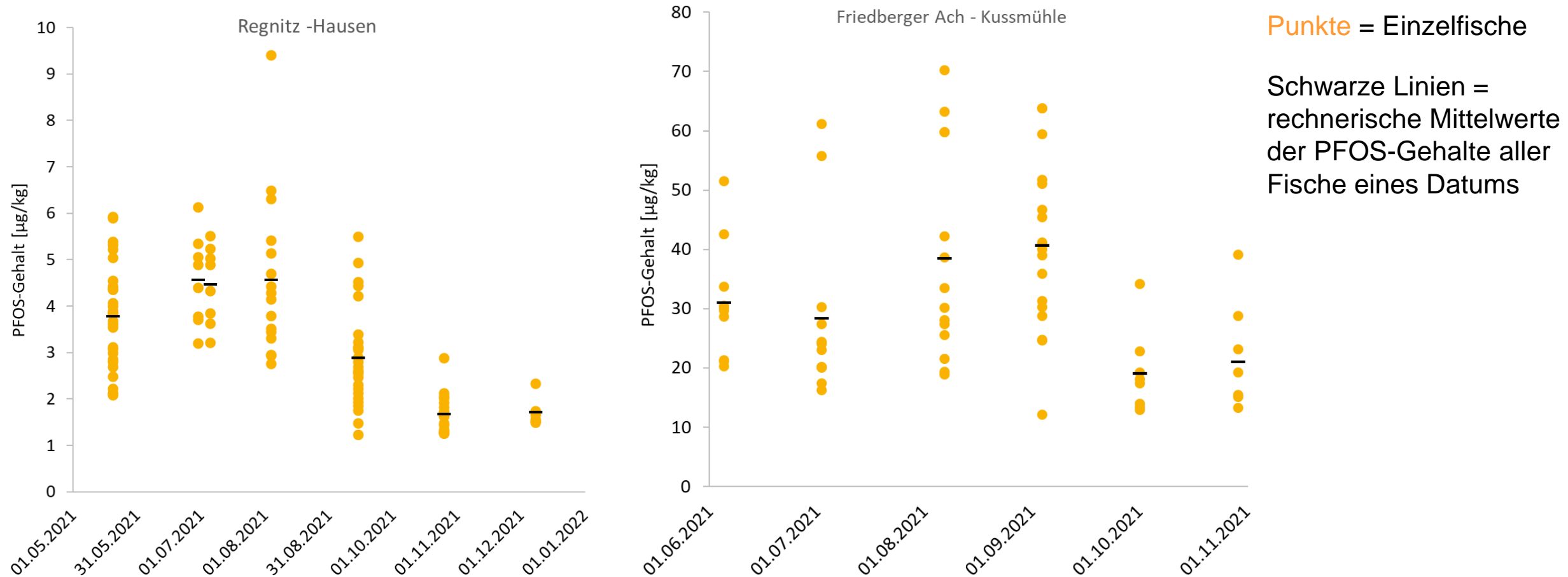
# Ergebnisse - Mischproben: PFOS-Korrelation Fisch und Wasser



- ➔ Keine gute Korrelation der PFOS-Gehalte aus Wasser & Fisch (*Squalius cephalus*)
- ➔ Auch nicht, wenn Wasserprobenahme direkt vor oder nach Befischung herangezogen wird

**Punkte** = Untersuchungen in Filet von Aitel / Döbel (*Squalius cephalus*) und Wasser an gleicher Mst.  
 Durchschnittlicher Abstand von Wasser-Probenahme **nach** Befischung = 52 Tage

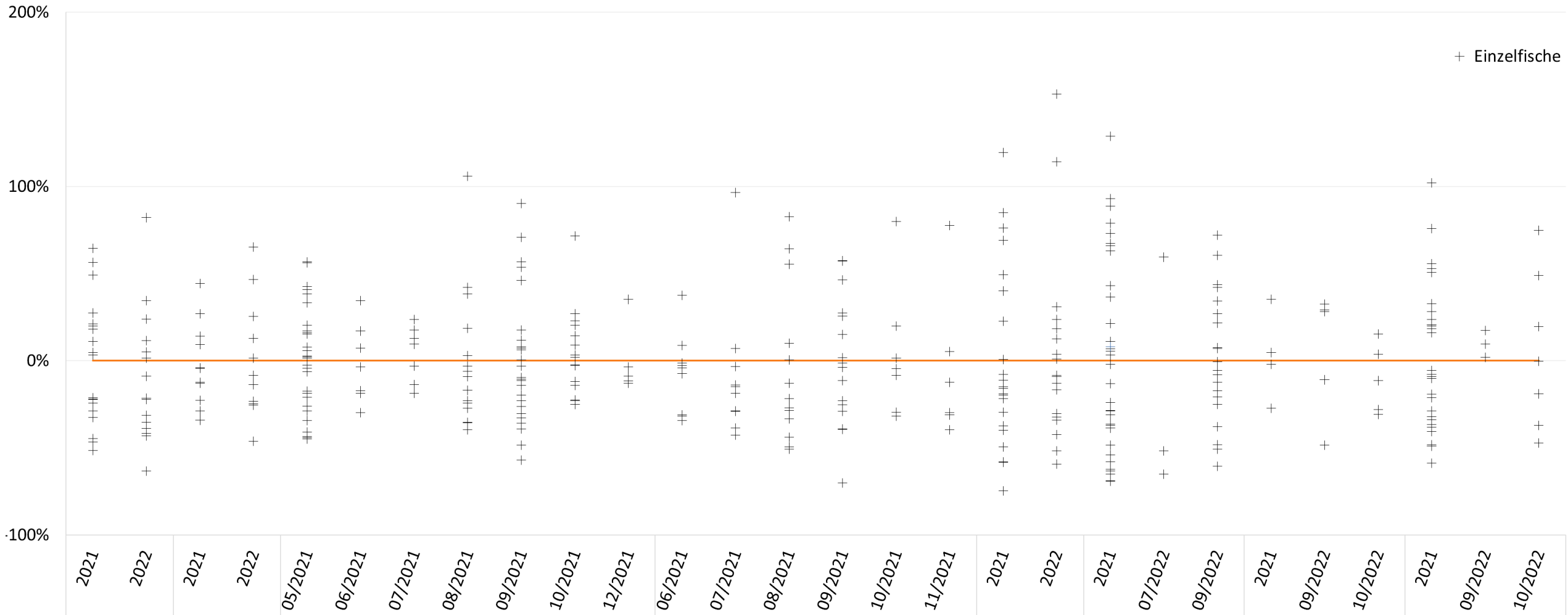
# Ergebnisse - Einzelproben: monatliche Befischungen einer Mst.



⇒ PFOS-Konzentrationen in den Filets der Fische eines Datums streuen oft sehr  
 ⇒ dadurch auch der rechnerische Mittelwert (hypothetische Mischprobe, die zur Einschätzung von Einhaltung / Überschreitung der PFOS-UQN genutzt wird)

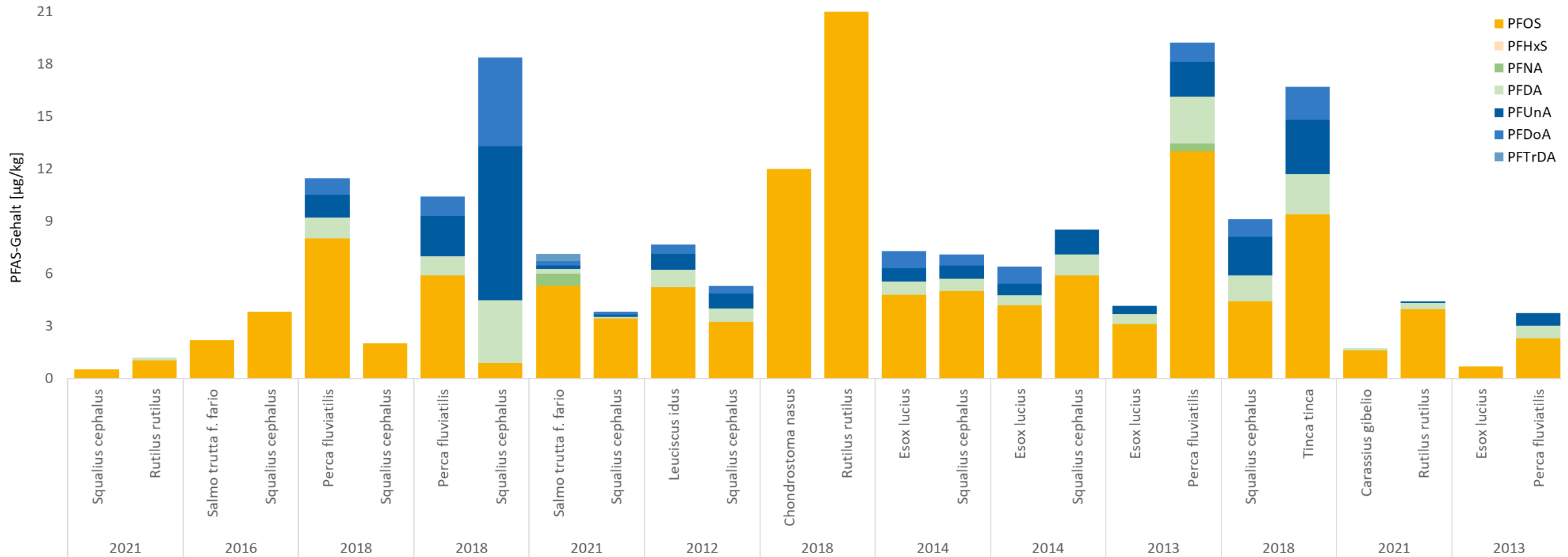
# Ergebnisse - Einzelproben: aller Messstellen

Prozentuale Abweichung der PFOS-Gehalte der Einzelfische vom als Grundwert angenommenen Mittelwert





# Ergebnisse - Mischproben: Fischarten

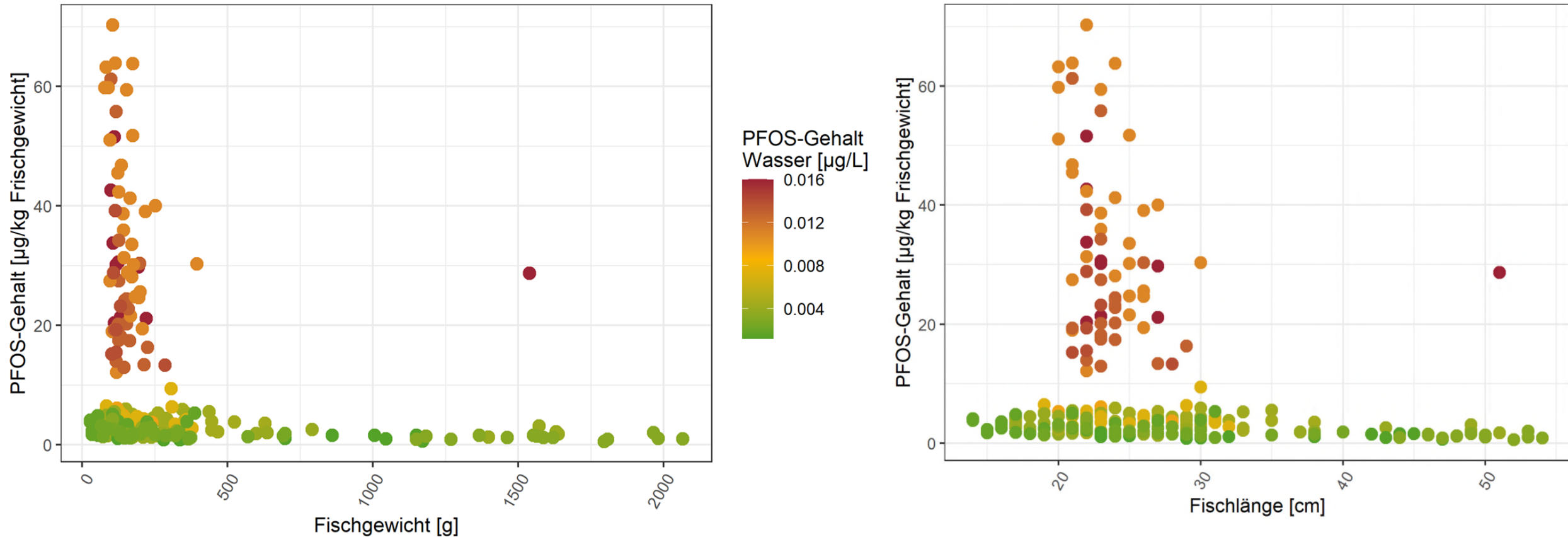


➡ starke Unterschiede zwischen PFAS-Konzentration verschiedener Fischarten einer Mst. des gleichen Probenahme-Datums möglich → UQN-Überschreitung tlw. abhängig von Spezies

➡ Datenmenge für Statistik zu gering, aber Flussbarsche idR. am höchsten belastet  
Hechte, obwohl ebenfalls räuberisch, vergleichsweise gering



# Ergebnisse - Einzelproben: Abhängigkeit Gewicht & Länge



- ➡ Die PFOS-Gehalte in den Filets der Einzelfische korrelieren nicht mit deren Länge oder Gewicht
- ➡ Ein Zusammenhang zeigt sich wiederum nur mit dem PFOS-Gehalt des Wassers der gleichen Mst.





## Take - Home Messages

---

- Im Vergleich zum Medium Wasser, kann man im **Medium Fisch PFCA und PFSA ab Kettenlänge C6** aufgrund von Bioakkumulation gut nachweisen
- PFOS wurde in **100% der Fischproben** aus dem Projekt nachgewiesen und macht den **weitaus größten Anteil des PFAS-Gehaltes (ca. 90%)** in Fischmuskulatur aus
- unterschiedliche **Fischarten** akkumulieren **PFOS unterschiedlich stark**
- Auch **Einzelfische** wiesen sehr **unterschiedliche PFOS-Belastungen auf**, auch wenn sie am gleichen Datum an der gleichen Messstelle entnommen wurden
- Die **PFOS-Belastung der Einzelfischen korreliert aber nicht mit Fischlänge, oder -gewicht**, sondern nur lose mit dem PFAS-Gehalt der an der Messstelle entnommenen Wasserproben



**Danke für die Aufmerksamkeit  
und die gute Zusammenarbeit mit  
allen beteiligten Referaten am LfU,  
den Fachberatungen für Fischerei,  
den Wasserwirtschaftsämtern...!**