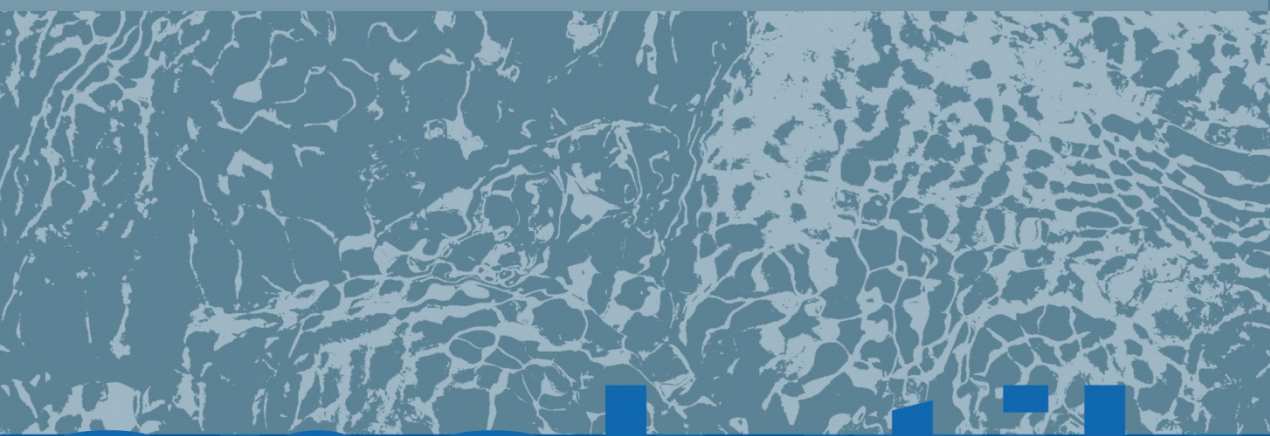




**Untersuchungen zur  
Akkumulation verschiedener persistenter  
Schadstoffe in terrestrischen Wildtieren**



**analytik**





# **Untersuchungen zur Akkumulation verschiedener persistenter Schadstoffe in terrestrischen Wildtieren**

## Impressum

Untersuchungen zur Akkumulation verschiedener persistenter Schadstoffe in terrestrischen Wildtieren

### Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)  
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160  
86179 Augsburg  
Tel.: (08 21) 90 71-0  
Fax: (08 21) 90 71-55 56  
E-Mail: [poststelle@lfu.bayern.de](mailto:poststelle@lfu.bayern.de)  
Internet: [www.lfu.bayern.de](http://www.lfu.bayern.de)

### Bearbeitung/Text/Konzept:

LfU, Referat 74: PD Dr. Wolfgang Körner, Dr. Magdalena Klein, Antonia Wanner  
LfU, Referat 75: Dr. Manfred Sengl  
LfU, Referat 72: Dr. Jürgen Diemer  
Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL): Dr. Hans Lepper

### Redaktion:

LfU, Referat 74: PD Dr. Wolfgang Körner, Dr. Magdalena Klein  
LfU, Referat 75: Dr. Manfred Sengl

### Bildnachweis:

Bayerisches Landesamt für Umwelt

### Stand:

März 2016

Diese Publikation wird kostenlos im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit der Bayerischen Staatsregierung herausgegeben. Sie darf weder von den Parteien noch von Wahlwerbern oder Wahlhelfern im Zeitraum von fünf Monaten vor einer Wahl zum Zweck der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für Landtags-, Bundestags-, Kommunal- und Europawahlen. Missbräuchlich ist während dieser Zeit insbesondere die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken und Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist gleichfalls die Weitergabe an Dritte zum Zweck der Wahlwerbung. Auch ohne zeitlichen Bezug zu einer bevorstehenden Wahl darf die Publikation nicht in einer Weise verwendet werden, die als Parteinahme der Staatsregierung zugunsten einzelner politischer Gruppen verstanden werden könnte. Den Parteien ist es gestattet, die Publikation zur Unterrichtung ihrer eigenen Mitglieder zu verwenden. Bei publizistischer Verwertung – auch von Teilen – wird um Angabe der Quelle und Übersendung eines Belegexemplars gebeten.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte sind vorbehalten. Die Broschüre wird kostenlos abgegeben, jede entgeltliche Weitergabe ist untersagt. Diese Broschüre wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Für die Inhalte fremder Internetangebote sind wir nicht verantwortlich.



BAYERN | DIREKT ist Ihr direkter Draht zur Bayerischen Staatsregierung. Unter Tel. 089 122220 oder per E-Mail unter [direkt@bayern.de](mailto:direkt@bayern.de) erhalten Sie Informationsmaterial und Broschüren, Auskunft zu aktuellen Themen und Internetquellen sowie Hinweise zu Behörden, zuständigen Stellen und Ansprechpartnern bei der Bayerischen Staatsregierung.

## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	5
Tabellenverzeichnis	7
<b>Kurzfassung</b>	<b>9</b>
<b>1 Einführung</b>	<b>12</b>
1.1 Stand der Forschung	12
1.2 Umweltschutzaspekte der untersuchten Stoffgruppen	13
1.2.1 Bromierte Flammschutzmittel	13
1.2.2 Perfluorierte Tenside	14
1.2.3 Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF) und polychlorierte Biphenyle (PCB)	15
1.2.4 Elemente	17
1.2.5 Weitere z. T. endokrin wirksame Substanzen	17
1.3 Zielsetzung	18
<b>2 Probenahme und Analytik</b>	<b>19</b>
2.1 Probenahme für organische und anorganische Stoffe	19
2.2 Analytik	20
2.2.1 Bromierte Flammschutzmittel	20
2.2.2 Perfluorierte Tenside	22
2.2.3 Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF) und polychlorierte Biphenyle (PCB)	24
2.2.4 Elemente	28
2.2.5 Weitere z. T. endokrin wirksame Substanzen	29
<b>3 Ergebnisse</b>	<b>30</b>
3.1 Rehe	30
3.1.1 Bromierte Flammschutzmittel	30
3.1.2 Perfluorierte Tenside	33
3.1.3 PCDD/PCDF	35
3.1.4 PCB	38
3.1.5 Elemente	40
3.1.6 Weitere z. T. endokrin wirksame Substanzen	42

3.2	Wildschweine	43
3.2.1	Bromierte Flammschutzmittel	43
3.2.2	Perfluorierte Tenside	44
3.2.3	PCDD/PCDF	46
3.2.4	PCB	47
3.2.5	Elemente	50
3.2.6	Weitere z. T. endokrin wirksame Substanzen	51
3.3	Gämsen	51
3.3.1	Bromierte Flammschutzmittel	51
3.3.2	Perfluorierte Tenside	52
3.3.3	PCDD/PCDF	53
3.3.4	PCB	54
3.3.5	Elemente	54
3.4	Toxikologische Bewertung	55
3.4.1	PCDD/PCDF und dioxinähnliche PCB	55
3.4.2	Cadmium	57
<b>4</b>	<b>Ausblick</b>	<b>59</b>
<b>5</b>	<b>Literatur</b>	<b>61</b>
<b>6</b>	<b>Danksagung</b>	<b>64</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>65</b>
	Probendatenblatt	65

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Allgemeine Strukturformel der polychlorierten Biphenyle (PCB)	16
Abb. 2:	Fließdiagramm zur Probenaufarbeitung für die Analytik bromierter Flammschutzmittel.	22
Abb. 3:	Fließdiagramm zur Probenaufarbeitung für die Analytik der Dioxine/Furane und PCB.	28
Abb. 4:	Konzentrationen an BDE 47 und BDE 99 in Rehlebern aus dem Öttinger Forst in ng/g Fett.	30
Abb. 5:	Vergleich der Konzentrationen von BDE 47 in Rehlebern aus vier verschiedenen Gebieten.	31
Abb. 6:	Vergleich der Konzentrationen von BDE 99 in Rehlebern aus vier verschiedenen Gebieten.	31
Abb. 7:	Vergleich der PFOS-Konzentrationen in Lebern von Rehen aus drei verschiedenen Gebieten in µg/kg Frischgewicht.	33
Abb. 8:	Konzentrationen an PFOA in µg/kg Frischgewicht in Rehlebern aus dem Öttinger Forst.	34
Abb. 9:	Vergleich der PFOA-Konzentrationen in Lebern von Rehen aus drei verschiedenen Gebieten in µg/kg Frischgewicht.	34
Abb. 10:	Vergleich der PCDD/PCDF-Konzentrationen in Rehlebern aus vier verschiedenen Gebieten in pg WHO-TEQ/g Fett.	35
Abb. 11:	WHO-TEQ-Werte der PCDD/PCDF in Rehfleisch aus dem Öttinger Forst in pg/g Fett (n=9)	37
Abb. 12:	WHO-TEQ-Werte der dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) und PCDD/PCDF in Rehfleisch aus dem Öttinger Forst in pg/g Fett (n = 9)	40
Abb. 13:	Vergleich der Cadmium-Konzentrationen in Lebern von Rehen aus vier verschiedenen Gebieten in mg/kg Trockenmasse.	41
Abb. 14:	Vergleich der Quecksilber-Konzentrationen in Lebern von Rehen aus vier verschiedenen Gebieten in mg/kg Trockenmasse.	41
Abb. 15:	Konzentrationen an BDE 47 und BDE 99 in Wildschweinlebern aus dem Forst Hohenaltheim, Landkreis Donau-Ries in ng/g Fett.	43
Abb. 16:	Konzentrationen an PFOS in µg/kg Frischgewicht in Wildschweinlebern aus Hohenaltheim, Landkreis Donau-Ries.	45
Abb. 17:	WHO-TEQ-Werte der dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) und PCDD/PCDF in pg WHO-TEQ/g Fett in 15 Wildschweinlebern aus Hohenaltheim, Landkreis Donau-Ries.	48
Abb. 18:	WHO-TEQ-Werte der dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) in Wildschweinleber und -fleisch in pg/g Fett.	49
Abb. 19:	Vergleich der Cadmium-Konzentrationen in Lebern von Wildschweinen aus Hohenaltheim, Lkr. Donau-Ries, mit denen von Rehen aus vier anderen Gebieten und von Gämsen aus dem Nationalpark Berchtesgaden in mg/kg Trockenmasse.	50
Abb. 20:	Vergleich der Quecksilber-Konzentrationen in Lebern von Wildschweinen (WS) aus Hohenaltheim, Lkr. Donau-Ries, mit denen von Rehen aus vier anderen Gebieten und von Gämsen aus dem Nationalpark Berchtesgaden in mg/kg Trockenmasse.	51

Abb. 21:	Vergleich der PFOS-Konzentrationen in Lebern von Gämsen aus dem Nationalpark Berchtesgaden, Rehen aus dem gleichen und zwei anderen Gebieten und Wildschweinen (WS) aus Hohenaltheim, Lkr. Donau-Ries, in µg/kg Frischgewicht.	52
Abb. 22:	Vergleich der PCDD/PCDF-Konzentrationen in Lebern von Gämsen und Rehen aus dem Nationalpark Berchtesgaden (jeweils 15 Proben) in pg WHO-TEQ/g Fett.	53
Abb. 23:	WHO-TEQ-Werte der dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) und PCDD/PCDF in Gämseleber aus dem Nationalpark Berchtesgaden in pg/g Fett (n = 15)	54
Abb. 24:	Vergleich der Kobalt-Konzentrationen in Lebern von Gämsen aus dem Nationalpark Berchtesgaden mit denen von Rehen aus dem gleichen und drei anderen Gebieten und von Wildschweinen aus Hohenaltheim, Lkr. Donau-Ries, in mg/kg Trockenmasse.	55



## Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Probenahmestandorte und die Anzahl der erhobenen Proben.	19
Tab. 2:	Übersicht über die untersuchten bromierten Flammschutzmittel. Aufgeführt sind Substanzname, Kurzbezeichnung, Summenformel und Molekülmasse.	20
Tab. 3:	Übersicht über die untersuchten PFT. Aufgeführt sind Substanzname, Kurzbezeichnung, Summenformel und Molekülmasse.	23
Tab. 4:	Übersicht über die untersuchten 17 2,3,7,8-substituierten PCDD- und PCDF-Kongenere. Aufgeführt sind Substanzname, Kurzbezeichnung, Summenformel, Molekülmasse und TEF.	25
Tab. 5:	Übersicht über die untersuchten PCB-Kongenere. Aufgeführt sind Substanzname, Kurzbezeichnung, Summenformel, Molekülmasse und TEF.	26
Tab. 6:	Übersicht über die untersuchten Elemente. Aufgeführt sind Elementname und Kurzbezeichnung.	28
Tab. 7:	Übersicht über die untersuchten weiteren z. T. endokrin wirksamen Substanzen	29
Tab. 8:	PBDE-Konzentrationen in ng/g Fett (Minimum, Maximum, Medianwert) in Rehlebern aus dem Öttinger Forst und dem Nationalpark Berchtesgaden (Probenzahl jeweils 15). BG = Bestimmungsgrenze.	32
Tab. 9:	PCDD/PCDF-Konzentrationen in pg WHO-TEQ/g Fett (Minimum, Maximum, Median, Mittelwert) in Rehlebern aus vier verschiedenen Gebieten.	36
Tab. 10:	PCDD/PCDF-Konzentrationen in pg WHO-TEQ/g Fett in Rehleber und -fleisch sowie Konzentrationsverhältnis Leber / Fett bei neun Tieren aus dem Öttinger Forst.	38
Tab. 11:	Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) in pg WHO-TEQ/g Fett (Minimum, Maximum, Median, Mittelwert) in Rehlebern aus vier verschiedenen Gebieten.	38
Tab. 12:	Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) in pg WHO-TEQ/g Fett in Rehleber und -fleisch sowie Konzentrationsverhältnis Leber / Fett bei neun Tieren aus dem Öttinger Forst.	39
Tab. 13:	Übersicht über die Analysenergebnisse der weiteren, z. T. endokrin wirksamen Substanzen in Rehlebern aus dem Öttinger Forst.	42
Tab. 14:	PBDE-Konzentrationen in ng/g Fett (Minimum, Maximum, Medianwert) in Wildschweinlebern aus dem Forst Hohenthalheim, Landkreis Donau-Ries (n = 15) und Wunsiedel (n = 1). BG = Bestimmungsgrenze.	44
Tab. 15:	Konzentrationen von perfluorierten Tensiden in µg/kg Frischgewicht (Minimum, Maximum, Medianwert) in Wildschweinlebern aus dem Forst Hohenthalheim, Landkreis Donau-Ries (n = 15). BG = Bestimmungsgrenze; nn = nicht nachweisbar.	46
Tab. 16:	PCDD/PCDF-Konzentrationen (Minimum, Maximum, Median, Mittelwert) in pg WHO-TEQ/g Fett in 15 Wildschweinlebern aus Hohenthalheim, Landkreis Donau-Ries.	46
Tab. 17:	PCDD/PCDF-Konzentrationen in pg WHO-TEQ/g Fett in Wildschweinleber und -fleisch sowie Konzentrationsverhältnis Leber / Fett bei vier Tieren aus Hohenthalheim, Landkreis Donau-Ries.	47
Tab. 18:	Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB und der Summe aus dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) und PCDD/PCDF (Minimum, Maximum, Median, Mittelwert) in pg WHO-TEQ/g Fett in 15 Wildschweinlebern aus Hohenthalheim, Landkreis Donau-Ries.	47

Tab. 19:	Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) in pg WHO-TEQ/g Fett in Wildschweinleber und –fleisch sowie Konzentrationsverhältnis Leber / Fett bei vier Tieren aus Hohenaltheim, Landkreis Donau-Ries.	49
Tab. 20:	PBDE-Konzentrationen in ng/g Fett (Minimum, Maximum, Medianwert) in Gämselebern aus dem Nationalpark Berchtesgaden (n = 15). BG = Bestimmungsgrenze.	52
Tab. 21:	PCDD/PCDF-Konzentrationen (Minimum, Maximum, Median, Mittelwert) in pg WHO-TEQ/g Fett in 15 Gämselebern aus dem Nationalpark Berchtesgaden.	53
Tab. 22:	Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB (Minimum, Maximum, Median, Mittelwert) in pg WHO-TEQ/g Fett in 15 Gämselebern aus dem Nationalpark Berchtesgaden.	54
Tab. 23:	Berechnung der Dosen in WHO-TEQ für die Summe der PCDD/F und dl-PCB aus den jeweils gemessenen (höchsten) Medianwerten in Lebern von Rehen, Wildschwein und Gämsen sowie in Rehfleisch. Die zugrunde liegenden Annahmen sind vollständig im Text oben beschrieben.	56
Tab. 24:	Berechnung der Cadmium-Dosen aus dem jeweils gemessenen (höchsten) Medianwert in Lebern von Rehen, Wildschwein und Gämsen. Die zugrunde liegenden Annahmen sind vollständig im Text oben beschrieben.	58
Tab. 25:	Massenübergänge zur Qualifizierung und Quantifizierung der Perfluorverbindungen mittels LC-MS/MS.	66

## Kurzfassung

Das Bayerische Landesamt für Umwelt erfasst seit vielen Jahren Vorkommen und Verbreitung von Schadstoffen in der Umwelt. Über die Belastung von terrestrischen Wildtieren in Bayern mit persistenten Schadstoffen liegen bisher kaum Ergebnisse vor. Um einen Überblick zu erhalten, wurden Leberproben und teilweise Fleischproben von Rehen, Gämsen und Wildschweinen aus Bayern genommen und auf verschiedene polybromierte Flammschutzmittel, perfluorierte Tenside (PFT), polychlorierte Biphenyle (PCB), polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF), verschiedene endokrin wirksame Substanzen sowie Schwermetalle untersucht.

Die Proben wurden in fünf verschiedenen Waldgebieten in Bayern entnommen. Hierbei wurde darauf geachtet, dass die einzelnen Gebiete einen unterschiedlichen Belastungsgrad hinsichtlich der anthropogenen Beeinflussung aufweisen. Als urban beeinflusster Raum wurde der Ebersberger Forst gewählt, der Öttinger Forst im Landkreis Altötting in direkter Nachbarschaft zu Anlagen der chemischen Industrie, das Lehr- und Forschungsrevier der Landesjagdschule des Bayerischen Jagdverbandes bei Wunsiedel als dünn besiedeltes Gebiet und der Nationalpark Berchtesgaden als Naturschutzgebiet. Von den einzelnen Forstbetrieben wurden Leberproben von Rehen sowie – soweit verfügbar – von Wildschweinen bezogen und, falls möglich, auch Fleischproben gewonnen. Aus dem Nationalpark Berchtesgaden wurden zusätzlich Gämselebern untersucht. Da von den genannten Standorten nahezu keine Wildschweinproben erhältlich waren, wurden zusätzlich Wildschweinproben vom privaten Forstbetrieb Hohenaltheim, Landkreis Donau-Ries, bezogen. Hier befinden sich die Tiere in eingezäunten Gebieten, was eine genauere Aussage über das Futterangebot zulässt.

Da sich die fettlöslichen organischen Stoffe außer im Fettgewebe auch im primären Stoffwechselorgan Leber anreichern, ist davon auszugehen, dass die Konzentrationen in der Leber sowohl die Bioakkumulation über einen längeren Zeitraum als auch die aktuelle Belastung repräsentieren. Fleischproben wurden deshalb nur dann untersucht, wenn erhöhte Gehalte einer Stoffgruppe in einer Leberprobe gemessen wurden. In den untersuchten Leberproben war dies bei den PCDD/PCDF und den dioxinähnlichen PCB bei allen drei Tierarten der Fall. Die daraufhin von einigen Rehen und Wildschweinen durchgeführten Analysen der Fleischproben ergaben allerdings jeweils vergleichsweise geringe Konzentrationen beider Stoffgruppen.

Bei der Untersuchung auf 17 weitere, z. T. endokrin wirksame Substanzen verschiedener Stoffgruppen lagen in fast allen Rehlebern die Konzentrationen unterhalb der jeweiligen Bestimmungs- bzw. Nachweisgrenze. Auch in den Wildschweinleberproben konnten bis auf Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) keine endokrin wirksamen Substanzen nachgewiesen werden. Die DEHP-Gehalte lagen zwischen 105 und 320 µg/kg Frischgewicht (FG).

In den Rehlebern wurden von den analysierten polybromierten Flammschutzmitteln überwiegend nur tetra- und pentabromierte Diphenylether (BDE 47, BDE 99) in relativ niedrigen Konzentrationen gefunden. In den Wildschweinlebern lagen die Gehalte mit maximal 1,5 (BDE 47) und 0,6 µg/kg Fett (BDE 99) etwas höher. Als Quelle dieser Stoffe wird der diffuse Eintrag in terrestrische Ökosysteme durch atmosphärische Deposition angenommen. Hexabromcyclododecan (HBCD) konnte erstmals, wenn auch nur in geringen Konzentrationen von kleiner 1 ng/g Fett in drei Rehlebern nachgewiesen werden. Perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren waren in Reh- und Gämselebern in niedrigen Konzentrationen zu finden. Lediglich in vier der 15 Rehlebern aus dem Öttinger Forst lagen die Gehalte der Perfluorooctansäure (PFOA) mit >40 µg/kg FG (Maximum: 132 µg/kg FG) erwartungsgemäß höher. In den untersuchten 15 Wildschweinlebern aus dem Landkreis Donau-Ries lagen die Konzentrationen der Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) in einem engen Konzentrationsbereich von 78 bis 416 µg/kg FG mit einem Medianwert von 138 µg/kg FG und somit ähnlich wie in Untersuchungen aus Hessen und Baden-Württemberg. Von den anderen perfluorierten Tensiden waren die längererkettigen Carbonsäu-

ren ab Perfluorheptansäure in allen Proben zu finden; die Konzentrationen lagen aber in der Regel unter 10 µg/kg FG. Die hier erzielten Messergebnisse weisen auf eine weiträumige Verbreitung von PFOS bzw. von polyfluorierten Vorläuferverbindungen auf dem Luftweg und depositionsbedingte Einträge hin.

In allen Rehleberproben aus den vier Gebieten wurden erhöhte Konzentrationen sowohl an PCDD/PCDF als auch an dioxinähnlichen und nicht dioxinähnlichen PCB gefunden. Die Toxizitätsäquivalentkonzentrationen (TEQ, auf Basis der WHO-Toxizitätsäquivalenzfaktoren von 2005) lagen für PCDD/PCDF wie für dioxinähnliche PCB jeweils im zweistelligen pg/g Fett-Bereich. Die mittleren Gehalte zeigten dabei zwischen den einzelnen Gebieten z. T. deutliche Unterschiede: Für beide Stoffgruppen wurden die niedrigsten Konzentrationen in Rehlebern aus dem Nationalpark Berchtesgaden gefunden, während im Mittel rund doppelt so hohe PCDD/PCDF-Konzentrationen in Rehlebern aus dem Öttinger Forst und dem Revier bei Wunsiedel gemessen wurden. Die mittleren Gehalte der dioxinähnlichen PCB waren in den Proben aus Wunsiedel und dem Ebersberger Forst jeweils rund doppelt so hoch wie in Rehlebern aus dem Nationalpark Berchtesgaden. Von neun Rehen aus dem Öttinger Forst wurden auch die zugehörigen Fleischproben untersucht. Die Gehalte der PCDD/PCDF und der dioxinähnlichen PCB lagen auf Fett bezogen ein bis zwei Größenordnungen niedriger als in den entsprechenden Leberproben mit mittleren Konzentrationen (Medianwerte) von 0,63 und 0,97 pg WHO-TEQ/g Fett.

Ähnlich wie die Rehlebern aus vier anderen Gebieten wiesen auch die Wildschweinlebern aus dem Landkreis Donau-Ries relativ hohe PCDD/PCDF-Gehalte auf, wenngleich der Median mit 14,6 pg WHO-TEQ/g Fett um einen Faktor 1,5 bis 3 niedriger lag als die Mediane der Rehlebern. Die einzige erhaltene Wildschweinleber aus dem Revier bei Wunsiedel wies mit 105 pg WHO-TEQ/g Fett eine wesentlich höhere PCDD/PCDF-Belastung auf, die sogar höher lag als der maximale Gehalt in den neun untersuchten Rehlebern aus diesem Revier. Die TEQ-Werte der dioxinähnlichen PCB betragen in den Wildschweinlebern im Mittel nur knapp ein Viertel der PCDD/PCDF-Gehalte. Die Fleischproben von vier Wildschweinen wiesen mit 0,29 bis 1,77 bzw. 0,35 bis 2,65 pg WHO-TEQ/g Fett relativ geringe PCDD/PCDF- und dl-PCB-Konzentrationen auf. Die PCDD/PCDF-Gehalte im Fleisch lagen ein bis zwei Größenordnungen niedriger als in den entsprechenden Leberproben, während bei den dl-PCB das Konzentrationsverhältnis Leber / Fleisch zwischen 4 und 9 lag.

Die 15 Gämseleberproben aus dem Nationalpark Berchtesgaden wiesen mit einem Median von 58,8 pg WHO-TEQ/g Fett im Mittel fast dreifach höhere PCDD/PCDF-Konzentrationen auf als die Rehlebern aus diesem Gebiet. Auch die Gehalte der dioxinähnlichen PCB lagen mit einem Median von 31,7 pg WHO-TEQ/g Fett um rund 50 % höher als in den Rehlebern. Die Gehalte beider Stoffgruppen erstreckten sich in den Gämselebern mit jeweils fast zwei Größenordnungen (PCDD/PCDF: 2,9 bis 184 pg TEQ/g Fett; dl-PCB: 6,6 bis 105 pg TEQ/g Fett) über einen größeren Konzentrationsbereich als in den Rehlebern.

Die hier für PCDD/PCDF und dioxinähnliche PCB erzielten Messergebnisse weisen ebenfalls auf eine weiträumige Verbreitung dieser Stoffe auf dem Luftweg hin. Es kann von einem diffusen Eintrag in terrestrische Ökosysteme durch atmosphärische Deposition ausgegangen werden, der insbesondere auf Emissionen in der Vergangenheit zurückgeführt wird. Die hier für Lebern von Rehen, Wildschweinen und Gämsen erzielten Messergebnisse überschreiten teilweise z. B. den für Hausschweine geltenden lebensmittelrechtlichen Höchstwert. Auch wenn derartige Höchstwerte nicht für Wildtiere wie Wildschweine gelten, wird auch hier auf entsprechende Verzehrempfehlungen hingewiesen. Da die Messergebnisse für diese Schadstoffe im Fleisch der hier untersuchten Tiere keine erhöhte Belastung zeigten, sind derzeit über Verzehrempfehlungen hinaus auch keine weiteren Maßnahmen erforderlich.

Die Elementanalytik ergab nur für wenige Schwermetalle wie Cadmium und Quecksilber messbare und verbreitete Belastungen der Leberproben. Für signifikant höhere Cadmiumgehalte in Rehlebern aus dem Öttinger Forst (Median: 2,34 mg/kg Trockenmasse (TM)) im Vergleich zu anderen Gebieten gibt es derzeit keine Erklärung. Konkrete Cadmiumlasten oder Emission durch Industriebetriebe, möglicherweise aus früheren Zeiten, in diesem Gebiet sind nicht bekannt. Auch die Quecksilberkonzentrationen waren im Öttinger Forst (Median: 0,057 mg/kg TM) etwas höher als in den Rehlebern der anderen Gebieten, was möglicherweise eine Folge der jahrzehntelang erfolgten Quecksilbereinträge durch die Chloralkalielektrolyse mit dem Amalgamverfahren im benachbarten Industriepark Gendorf ist.

In den Gämselebern aus dem Nationalpark Berchtesgaden lagen die Quecksilbergehalte unter der Bestimmungsgrenze, während die Cadmiumkonzentrationen mit einem Median von 1,11 mg/kg TM in einem ähnlichen Bereich wie in den Rehleberproben aus diesem Gebiet waren. Obwohl Antimontrioxid in großen Mengen als Synergist zusammen mit bromierten und chlorierten Flammschutzmitteln in Kunststoffen und Textilien sowie als Bestandteil von Bremsbelägen verwendet wird, wurden kaum Belastungen gefunden. Möglicherweise wird Antimontrioxid im Gegensatz zu den bromierten Diphenylethern auf atmosphärischem Weg nicht über größere Strecken verbreitet.

Die untersuchten Wildtierproben erwiesen sich insgesamt als geeignet um Belastungen von Waldökosystemen mit persistenten organischen Schadstoffen und Schwermetallen festzustellen. Die Probenzahl pro Gebiet (n = 15) war ausreichend um Belastungsunterschiede zwischen den einzelnen Gebieten zu erkennen.

Die hier analysierten Stoffe (polybromierte Flammschutzmittel, PFT, PCB, PCDD/PCDF und Schwermetalle) sind teilweise seit Jahrzehnten zahlreichen regulatorischen Maßnahmen unterworfen. Wegen deren grenzüberschreitenden Verbreitung sind in der Regel EU-weite Regelungen erforderlich, teilweise gelten weltweit international vereinbarte Maßnahmen. Ziel ist es, die Verbreitung dieser Schadstoffe weiter zu reduzieren. Ob die getroffenen Maßnahmen greifen, kann durch Untersuchungen verschiedener Umweltproben überprüft werden. In der Vergangenheit konnten so beispielsweise erfolgreiche Maßnahmen gegen den Eintrag von Blei in die Umwelt dokumentiert werden (Quelle: LfU 2009, 30 Jahre Immissionsökologie am LfU, [http://www.bestellen.bayern.de/shoplink/lfu\\_all\\_00081.htm](http://www.bestellen.bayern.de/shoplink/lfu_all_00081.htm)).

# 1 Einführung

## 1.1 Stand der Forschung

Persistente organische Stoffe und Schwermetalle werden auf verschiedenen Wegen in Ökosysteme eingetragen. Der atmosphärische Ferntransport von POPs (persistent organic pollutants), besonders von polychlorierten Substanzen, und der Eintrag in marine und terrestrische Ökosysteme durch atmosphärische Deposition ist im großflächigen Maßstab relativ gut erforscht, ebenso wie deren Biomagnifikation in arktischen Nahrungsketten (WANIA und MACKAY 1996; LAMMEL und ZETZSCH 2007).

Zum atmosphärischen (Fern-)transport und zum depositionsbedingten Eintrag von POPs in terrestrische Ökosysteme im lokalen und regionalen Maßstab gibt es allerdings gerade in den gemäßigten Breiten nach wie vor grundlegende Kenntnislücken, insbesondere was die quantitativen Aspekte betrifft. Für den Alpenraum hat das EU-Projekt MONARPOP (OFFENTHALER et al. 2008) und die Fortsetzung auf bayerischer Seite durch das Projekt „Erfassung von POPs im bayerischen Alpenraum“ wichtige neue Daten gebracht (LfU 2013). Allerdings wurde die Bioakkumulation von POPs in Tieren nicht untersucht.

Aufgrund der sehr viel größeren Blatt- bzw. Nadeloberfläche im Verhältnis zur bedeckten Bodenfläche ist der depositionsbedingte Eintrag von persistenten Schadstoffen in Waldökosysteme wesentlich größer als der in Gras- und Ackerland („Auskämmeffekt“). Dies führt in der Folge zu höheren Konzentrationen persistenter Stoffe in Waldoberböden was beispielsweise für die PCDD/PCDF in Deutschland ausführlich untersucht ist ([www.umweltprobenbank.de](http://www.umweltprobenbank.de)).

Da in Waldökosystemen zahlreiche Wirbeltierarten am Boden leben und ihre Nahrung vom oder aus dem Boden beziehen, ist von einer höheren nahrungsbedingten Exposition gegenüber POPs und Schwermetallen auszugehen als bei Tierarten, die bevorzugt offenes Gelände bewohnen. Entsprechend ist als Folge der Bioakkumulation bei Waldtierarten mit einer höheren inneren Belastung, d. h. höheren Schadstoffkonzentrationen im Organismus zu rechnen. So lagen in den Lebern von Wildschweinen, die im November 1994 in einem großen Waldgebiet nördlich von Tübingen in Baden-Württemberg erlegt wurden, die PCDD/PCDF-Konzentrationen etwa sechsfach höher als in den Lebern gleichzeitig untersuchter schlachtreifer Hausschweine (ENGLERT 1996). Die PCDD/PCDF-Belastung von Boden und Vegetation dieses Gebietes wurde jedoch nicht untersucht.

Trotz dieser grundsätzlich bekannten Phänomene ist über die Belastung von höheren Organismen in Waldökosystemen mit POPs bisher relativ wenig bekannt. Meist wurden nur einzelne Stoffe bzw. wenige Stoffgruppen untersucht. Zudem gibt es keinen systematischen Vergleich der Belastung von Tieren aus verschiedenen Gebieten, z. B. urban beeinflusste Waldgebiete und ländliche Räume.

In Baden-Württemberg wurden von der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz (LUBW) über einen längeren Zeitraum Wanderfalkeneier auf persistente Organochlorverbindungen und später auch auf einige bromierte Flammschutzmittel untersucht. Die Schadstoffgehalte der einzelnen Proben umfassten einen großen Konzentrationsbereich. Insgesamt wurden aber bei den meisten Stoffen teilweise hohe Gehalte gefunden. Insbesondere die Konzentrationen der dioxinähnlichen polychlorierten Biphenyle (PCB) erreichen nach dem gegenwärtigen ökotoxikologischen Kenntnisstand die Schwelle adverser Wirkungen bzw. überschreiten sie (VON DER TRENCK et al. 2007).

In der Umweltprobenbank des Bundes wird Material von einigen Wildtierarten von repräsentativen Standorten aus ganz Deutschland aufbewahrt, um die Möglichkeit eines vergleichenden und auch retrospektiven Monitorings zu eröffnen. So werden seit 1985 an elf Standorten Lebern von einjährigen Rehen genommen und auf Schwermetalle, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und einige chlororganische Verbindungen untersucht. Diese Untersuchungen sind in internationale Auswer-

tungen von Umweltbelastungen einbezogen, liefern aber nur bedingt Aussagen zu regionalen und lokalen Belastungsschwerpunkten.

Das Bayerische Landesamt für Umwelt (LfU) führt seit Jahren Messprogramme zur Belastung verschiedener Umweltmedien mit POPs und Schwermetallen durch. Vorrangig wurden dabei bislang Stoffkonzentrationen in den Medien Luft, Wasser und Boden sowie die Anreicherung in der aquatischen Umwelt (z. B. Schwebstoff-, Fisch- und Muschelschadstoffmonitoring) untersucht. Zur Akkumulation in terrestrischen Ökosystemen gibt es bislang nur zu ausgewählten Stoffgruppen (PCDD/PCDF, PCB, PAK) lediglich für die Medien Fichtennadeln, standardisierte Gras- und Grünkohlkulturen und Boden Ergebnisse.

In den vergangenen Jahren wurden deutliche Fortschritte in der Entwicklung von Nachweismethoden am LfU erzielt. Mit Hilfe des Projekts "Bestimmung persistenter, akkumulierender Perfluoralkylverbindungen in verschiedenen Umweltmatrices" (LfU 2010) und des Projekts „Medienübergreifende Umweltanalytik persistenter Perfluortenside und Bestimmung (semi)flüchtiger Vorläuferverbindungen“ (LfU 2012b) können nun neun Perfluorcarbonsäuren, drei Perfluorsulfonsäuren und der PFOA-Ersatzstoff DONA am LfU quantifiziert werden. Für sieben polybromierte Flammschutzmittel wurde die analytische Bestimmung in verschiedenen Umweltmedien zusammen mit den wichtigsten PBDE-Kongeneren und HBCD (Summe) aus einem Extrakt im Projekt „Medienübergreifende Umweltanalytik verschiedener persistenter polybromierter Flammschutzmittel“ etabliert (LfU 2012a).

Zur Belastung der terrestrischen Tierwelt liegen in Bayern zu perfluorierten Tensiden (PFT), PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB veröffentlichte Daten des Bayerischen Landesamtes für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL) vor (LGL 2011a, 2011b, 2012). Unter dem Aspekt der Lebensmittelsicherheit wurden in den letzten Jahren unter anderem in Baden-Württemberg und Hessen Wildschweinlebern auf perfluorierte Verbindungen analysiert, wobei für die Perfluoroctansulfonsäure (PFOS) Maximalwerte von 1600 bzw. 1800 µg/kg Frischgewicht zu finden waren (CVUA Karlsruhe 2009; Stahl 2009). Diese Werte liegen weit über den in Schweine- oder Rinderlebern aus landwirtschaftlichen Betrieben festgestellten Konzentrationen.

## 1.2 Umweltschutzaspekte der untersuchten Stoffgruppen

### 1.2.1 Bromierte Flammschutzmittel

Flammschutzmittel sind eine Vielzahl an organischen und anorganischen Chemikalien, die brennbaren Materialien wie Kunststoffen und Textilien zugesetzt werden, um deren Entzündung zu hemmen und die Ausbreitung von Feuer zu verhindern bzw. zu verzögern. Polybromierte und -chlorierte organische Substanzen sind sehr wirksame Flammschutzmittel. Sie werden den Materialien überwiegend als Additive zugesetzt und können deshalb aus den Produkten durch Diffusion in die umgebende Luft entweichen und über atmosphärischen Transport und nachfolgende Deposition in terrestrische Ökosysteme gelangen.

Polyhalogenierte organische Substanzen sind in der Umwelt oft sehr persistent und es besteht häufig ein erhebliches Potenzial zur Bioakkumulation. Aufgrund dieser problematischen Eigenschaften dürfen nach der Richtlinie 2003/11/EG seit dem 15.08.2004 in der EU Stoffe und Zubereitungen mit Gehalten von technischem Penta- oder Octabromdiphenylether (PentaBDE, OctaBDE) von mehr als 0,1 % nicht mehr in Verkehr gebracht werden (Europäische Kommission 2003). Diese PBDE wurden mit der EU-Verordnung Nr. 756/2010 vom 24.08.2010 in die Liste der besonders überwachungsbedürftigen persistenten organischen Schadstoffe gemäß der Stockholmer POP-Konvention aufgenommen (Änderung POP-Verordnung 2010). Seit dem 01.07.2008 dürfen zudem in Europa nach der RoHS-Richtlinie (2003), die in Deutschland mit dem Elektro- und Elektronikgerätegesetz umgesetzt

wurde (ElektroG 2005), keine Elektro- und Elektronikgeräte auf den Markt gebracht werden, die mehr als 0,1 % Decabromdiphenylether (DecaBDE, BDE 209) oder andere PBDE je homogenen Werkstoff enthalten.

Hexabromcyclododecan (HBCD) wird zur Textilrückenbeschichtung und teilweise als Ersatz von Octa- und DecaBDE in Polystyrolgehäusen von Elektronikgeräten verwendet. Die Hauptanwendungsbereiche sind jedoch Dämmstoffe (Polystyrol-Hartschäume) in der Bauindustrie. Aufgrund seiner Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität (PBT-Stoff) wurde HBCD im Februar 2011 mit der Verordnung (EU) Nr. 143/2011 in den Anhang XIV der REACH-Verordnung aufgenommen (Änderung REACH-Verordnung 2011), sodass diese Substanz seit 21.08.2015 zulassungspflichtig ist. Den Antrag eines Konsortiums von 13 Firmen auf Zulassung für die weitere Verwendung von HBCD in Dämmstoffen aus Polystyrol-Hartschäumen hat die EU-Kommission am 08.01.2016 genehmigt, die Zulassung allerdings nur bis 21.08.2017 erteilt. Durch die Aufnahme von HBCD in die Stockholm-Konvention im Mai 2013 wird es auch unter diesem Regelwerk einen ähnlichen Zeithorizont für den Ausstieg aus der HBCD-Verwendung geben (AHRENS 2013).

Mehr als 70 weitere polybromierte Substanzen werden weltweit als Flammschutzmittel, teilweise als Ersatz für die PBDE, ohne gesetzliche Beschränkungen eingesetzt (COVACI et al. 2011).

### 1.2.2 Perfluorierte Tenside

Perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren sind amphiphile Substanzen mit einem hydrophoben und einem hydrophilen Molekülteil und somit oberflächenaktiv, also perfluorierte Tenside (PFT). Die polare Säuregruppe liegt bei neutralen pH-Werten ionisch vor. Deshalb sind Perfluortenside trotz des hydrophoben Perfluorrestes relativ gut wasserlöslich.

Perfluorooctansäure (PFOA) wird als Emulgator bei der Herstellung von Fluorpolymeren (z. B. PTFE) eingesetzt und findet sich mit Restgehalten in den Polymeren (früher im mg/kg-Bereich, heute unter 10 µg/kg), sodass es aus den Produkten freigesetzt werden kann.

Wegen seiner sehr hohen chemischen Stabilität wurde Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) seit den 1950er Jahren in der Galvanik als Netzmittel bei der Hartverchromung und vor allem für filmbildende Feuerlöschschäume (AFFF = aqueous film forming foam) eingesetzt, da sie im Gegensatz zu herkömmlichen Tensiden auch lipophobe, d. h. fettabstoßende Eigenschaften aufweisen und so verhindern, dass unpolare brennbare Flüssigkeiten wie Kerosin in den Schaum aufgenommen werden. Die Verwendung von PFOS als Feuerlöschmittel wurde in der EU 2011 verboten.

Zahlreiche PFOS-Derivate, z. B. Perfluorooctansulfonamid (FOSA), Perfluorooctan-sulfonamidoethanol (FOSE) oder N-Ethyl-Perfluorooctansulfonamidoethanol (N-EtFOSE), wurden als Ausgangsstoffe für funktionalisierte fluorierte Polymere verwendet. Haupteinsatzgebiete sind die Oberflächenbehandlung von Textilien, Teppichen und Papier. Durch die fluorierten Seitenketten sind diese Materialien sowohl wasser- als auch schmutz-, fett- und ölabweisend. Diese PFOS-Derivate werden in der Umwelt zu PFOS umgewandelt.

Ungeladene polyfluorierte Alkylverbindungen wie Fluortelomeralkohole und Fluortelomerolefine mit meist sechs oder acht C-Atomen und einer nicht fluorierten C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Gruppe, und daraus hergestellte Derivate wie Telomeracrylate und Telomerphosphate, werden aktuell als Ausgangsstoffe für funktionalisierte fluorierte Polymere mit wasser- und schmutzabweisenden Eigenschaften unter anderem in der Textilindustrie und zur Papierveredelung verwendet. Weiterhin werden Fluortelomersulfonate als Ersatz für PFOS in Feuerlöschschäumen und in der Galvanik eingesetzt.



Fluorierte Polymere enthalten oft Restmengen (bis zu 1 %) an ungebundenen PFOS-Derivaten oder polyfluorierten Verbindungen wie Telomeralkohole. Diese relativ flüchtigen Vorläufersubstanzen werden aus den Produkten freigesetzt und durch atmosphärischen Ferntransport verbreitet. In der Umwelt werden polyfluorierte Fluortelomerverbindungen in (Mikro)organismen zu den entsprechenden um zwei C-Atome kürzeren perfluorierten Carbon- bzw. Sulfonsäuren umgewandelt. Perfluorierte Sulfon- und Carbonsäuren sind außerordentlich persistent da es in der Umwelt keinen Abbauweg für die perfluorierte Alkylkette gibt. Als Folge von Persistenz, Ferntransport und der Transformation aus Vorläufersubstanzen sind zumindest PFOS und PFOA global verbreitet.

Insbesondere die längerkettigen perfluorierten Sulfon- und Carbonsäuren zeigen eine ausgeprägte Bioakkumulation und -magnifikation. Durch Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen der polaren Säuregruppe erfolgt eine Assoziation an Proteine vor allem in Leber und Blutplasma und eine bevorzugte Anreicherung dort und nicht im Fettgewebe.

### 1.2.3 Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF) und polychlorierte Biphenyle (PCB)

Die **polychlorierten Dibenzo-p-dioxine (PCDD)** und **polychlorierten Dibenzofurane (PCDF)**, oftmals zusammen kurz als PCDD/F oder „Dioxine“ bezeichnet, sind zwei Stoffklassen mit 75 bzw. 135 Einzelverbindungen (Kongeneren). Sie entstehen als Neben- und Spurenbestandteile bei diversen Verbrennungsvorgängen und thermischen Prozessen, bei denen eine Chlorquelle vorhanden ist, wie z. B. Abfallverbrennung und Eisenerzsinteranlagen. Weitere Quellen waren industrielle Prozesse, die auf der Chlorchemie basieren, sowie die Anwendung PCDD/PCDF-haltiger Chemikalien wie die polychlorierten Biphenyle (PCB) und Pentachlorphenol (PCP). Durch die Verbote von PCP und PCB und die Verminderung der PCDD/PCDF-Freisetzung aus thermischen Quellen ist die Umweltbelastung mit PCDD/PCDF in Deutschland seit Ende der 1980er Jahre stark zurückgegangen.

Bedingt durch ihren niedrigen Dampfdruck, die sehr geringe Wasserlöslichkeit und die starke Adsorption an organischen Kohlenstoff lagern sich die PCDD und PCDF vorzugsweise auf Staubpartikeln, in Böden und Sedimenten sowie auf Pflanzenoberflächen ab. Sie zeigen in allen Umweltkompartimenten eine hohe Persistenz und sind ubiquitär in der Umwelt nachweisbar. Aufgrund ihrer hohen Lipophilie besitzen die PCDD/PCDF prinzipiell ein großes Potenzial zur Bioakkumulation. In höheren Organismen werden alle nicht-2,3,7,8-substituierten PCDD/PCDF relativ rasch metabolisiert und ausgeschieden. Die 17 2,3,7,8-substituierten PCDD/PCDF-Kongeneren akkumulieren jedoch im Organismus vor allem im Fettgewebe und der Leber. Sie zeigen eine außerordentlich starke akute und chronische toxische Wirkung auf Lebewesen. Die vielfältigen Wirkungen beruhen auf der Bindung an den körpereigenen Arylhydrocarbon(Ah)-Rezeptor und dessen Aktivierung.

Aufgrund des gemeinsamen Wirkungsmechanismus addieren sich die Wirkungen der einzelnen Kongeneren in einem PCDD/PCDF-Gemisch, sodass Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) festgelegt wurden, um PCDD/PCDF-Gemische bzw. Analysenergebnisse hinsichtlich ihrer toxikologischen Relevanz bewerten und vergleichen zu können. Mit diesen TEF (s. Tab. 4) wird die toxische Potenz der einzelnen PCDD- und PCDF-Kongeneren relativ zum 2,3,7,8-TCDD (TEF = 1) gewichtet. Die toxische Potenz des in einer Probe enthaltenen PCDD/PCDF-Gemisches lässt sich durch Multiplikation der gemessenen Konzentration jedes Kongeners mit seinem TEF und Addition der einzelnen 2,3,7,8-TCDD-Toxizitätsäquivalente zur Gesamt-Toxizitätsäquivalentkonzentration (TEQ) abschätzen.

Die **polychlorierten Biphenyle (PCB)** bestehen je nach Anzahl der Chloratome aus 10 Homologen-gruppen ( $1 \leq x+y \leq 10$ ) mit insgesamt 209 Kongeneren. An Stelle der Angabe des Substitutionsmusters nach den IUPAC-Regeln wurde die Ballschmierzahl als einfache Nummerierung der Kongeneren eingeführt.

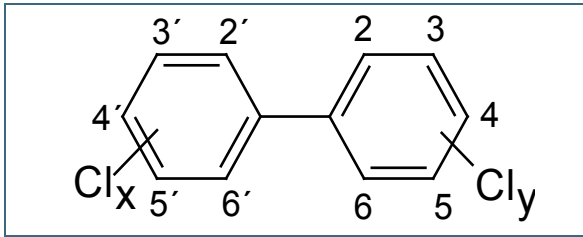


Abb. 1:  
Allgemeine Strukturformel der polychlorierten Biphenyle (PCB)

Von 1930 bis 1985 wurden weltweit über 1,3 Mio. Tonnen PCB hergestellt, davon rund 12 % in Deutschland durch die Bayer AG (Handelsname Clophen und Elanol). Von den in West- und Ostdeutschland verwendeten und in Produkten im Inland verbliebenen 85.000 t gingen etwa 60.000 t in geschlossene und 25.000 t in offene Anwendungen. PCB wurden als technische Gemische, bestehend aus jeweils ca. 70 bis 100 Kongeneren eingesetzt. Wegen ihrer elektrisch isolierenden Eigenschaften und ihrer Nichtbrennbarkeit wurden sie zunächst in Transformatoren (Westdeutschland 23.000 t) und Kondensatoren (Westdeutschland ca. 13.100 t, Ostdeutschland ca. 11.200 t), später auch als Hydrauliköle im Bergbau (Westdeutschland ca. 12.500 t) verwendet. Im Westen wurden von den ca. 10.000 t PCB in Kleinkondensatoren 93 % in Leuchtstofflampen und 4,5 % in Waschmaschinen eingesetzt.

PCB wurden auch in offenen Anwendungen eingesetzt: Als Weichmacher in dauerelastischen Fugendichtungsmassen auf Polysulfidkautschuk-Basis in Gebäuden in Betonfertigbauweise, als Weichmacher und Flammschutzmittel für Farben und Lacke (z. B. Anstriche in Schwimmbädern und an Gebäuden) und als Weichmacher in Kunststoffen, in Klebstoffen und zur Papierbeschichtung. In Westdeutschland wurden von 1960 bis 1975 mindestens 10.000 öffentliche Gebäude, hauptsächlich Schulen und Hochschulen, mit PCB-haltigen Fugendichtungen und häufig auch mit PCB in Akustik-Deckenplatten errichtet. Von den 25.000 t PCB in offenen Anwendungen (24.000 t in Westdeutschland) wurden 20.000 t in Fugendichtungen verbaut.

PCB sind schlecht wasserlöslich und gut fettlöslich. In der Umwelt sind sie persistent. In Lebewesen reichern sich verschiedene mittel- und hochchlorierte PCB entlang von Nahrungsketten stark an. In Westdeutschland wurden die offenen PCB-Anwendungen 1978 verboten; PCB für geschlossene Systeme wurden noch bis 1983 hergestellt. Ein Verbot aller PCB-Anwendungen erfolgte in Deutschland 1989. Seit Mitte der 1980er Jahre ist die Belastung der Umwelt, der Nahrungsmittel und der menschlichen Muttermilch um rund 75 % zurückgegangen.

Aktuell befinden sich in Deutschland noch mehr als die Hälfte der in Fugendichtungsmassen und Anstrichen verwendeten PCB in den betroffenen Gebäuden. PCB verflüchtigen sich aus diesen Materialien permanent in die Luft und führen somit zu einem ständigen Neueintrag von PCB in die Umwelt. In Westdeutschland ist ein erheblicher Teil der PCB aus Kleinkondensatoren in Deponien und über Schredderanlagen und Sekundärmetallindustrien in die Umwelt gelangt, in Ostdeutschland wurden sogar etwa 50 % der PCB aus Kondensatoren nicht fachgerecht entsorgt und gerieten in die Umwelt.

PCB, die an den vier Kohlenstoff-Atomen in ortho-Position zur Ringverknüpfung (2, 2', 6 und 6') kein oder nur ein Chloratom besitzen, haben zwar wie alle anderen PCB-Kongeneren als energetisch günstigste Konformation eine Anordnung, bei der die beiden Phenylringe nicht in einer Ebene liegen. Allerdings können diese nicht-ortho- und mono-ortho-substituierten Kongeneren wegen der geringen elektrostatischen Abstoßung der kleinen Wasserstoffatome an den ortho-C-Atomen leicht eine planare Molekülgeometrie einnehmen.

Solche PCB-Kongenere können an den Ah-Rezeptor binden und deshalb ähnliche toxische Wirkungen auslösen wie die PCDD und PCDF. Diese dioxinähnlich wirkenden nicht- und mono-orthosubstituierten PCB-Kongenere kommen in den technischen PCB-Gemischen und damit in der Umwelt meist nur als Spuren- oder Nebenbestandteile vor. Eine Expertenkommission der WHO setzte 1997 für zwölf PCB-Kongenere TEF bezogen auf 2,3,7,8-TCDD für die Potenz ihrer dioxinähnlichen Wirkung fest; 2005 erfolgte eine Überprüfung und z. T. eine Änderung der Faktoren (s. Tab. 5).

In vielen Umweltmedien sowie Lebens- und Futtermitteln ist der Beitrag der dioxinähnlich wirkenden PCB (dioxinlike PCB oder dl-PCB) zum Gesamt-Toxizitätsäquivalent (TEQ) ähnlich hoch oder z. T. sogar höher als der TEQ der PCDD/PCDF. Entsprechend hoch ist der TEQ-Anteil der PCB bei der inneren Körperbelastung des Menschen (Körner 2005).

#### 1.2.4 Elemente

Für die Mobilisierung und globale Verbreitung umweltrelevanter Elemente und Schwermetalle sind überwiegend anthropogene Aktivitäten wie Bergbau, Metallverarbeitung, Energieerzeugung auf Basis fossiler Brennstoffe, der Kfz-Verkehr etc. verantwortlich. Die hierbei als Bestandteil von Stäuben (bzw. im Fall von Quecksilber gasförmig) emittierten Elemente können durch atmosphärischen Ferntransport global verteilt werden. In dicht besiedelten und industriell genutzten Regionen können zusätzlich erhöhte lokale Belastungen in Form spezifischer Emissionen oder Altlasten vorliegen. Zudem liegt bei vielen Elementen ein relevanter geogener Hintergrund vor, der ebenfalls zu berücksichtigen ist.

Die Aufnahme der Elementen erfolgt überwiegend mit der Nahrung, die direkte Inhalation von Stäuben ist (außer in stark belasteten Bereichen) von untergeordneter Bedeutung. Ein Teil der im Rahmen dieser Studie untersuchten Elemente ist essentiell für den Stoffwechsel höherer Organismen (z. B. Kupfer, Chrom, Molybdän), kann jedoch bei erhöhter Aufnahme toxische Wirkungen auslösen. Andere Schwermetalle, wie Cadmium, Blei und Quecksilber, besitzen nach derzeitigem Kenntnisstand keine essentiellen Funktionen im Organismus und sind als Schadstoffe zu betrachten.

#### 1.2.5 Weitere z. T. endokrin wirksame Substanzen

Rund die Hälfte der mit einer Analysenmethode erfassten Industriechemikalien zeigt ein estrogenes Wirkpotenzial, wobei gegenüber dem endogenen Hormon 17-beta-Estradiol meist eine um einige Größenordnungen höhere Wirkschwelle vorliegt. Die Mehrzahl dieser Stoffe ist allerdings nicht persistent und bioakkumulierbar im engen Sinne. Die in Abschnitt 1.2.3 aufgeführten PCDD/PCDF und PCB gelten ebenfalls als endokrin wirksam.

4-Nonylphenol und 4-Octylphenol sind Abbauprodukte von Alkylphenoethoxylaten, die in Reinigungsmitteln weit verbreitet angewandt wurden. Die Einsatzmengen von Alkylphenoethoxylaten sind in den letzten Jahren deutlich reduziert worden. Beide Stoffe sind in der Liste der prioritären Stoffe gemäß Wasserrahmenrichtlinie enthalten, wobei 4-Nonylphenol sogar als prioritär gefährlicher Stoff eingestuft ist. In der Richtlinie 2008/105/EG sind Umweltqualitätsnormen für beide Stoffe definiert. Der Anhang XVII der REACH-Verordnung verbietet in der EU das Inverkehrbringen von Nonylphenol und Nonylphenolpolyethoxylaten in verschiedenen Anwendungen einschließlich kosmetische Mittel.

HHCB, AHTN und OTNE sind wichtige Vertreter der polycyclischen Moschusduftstoffe. Sie finden Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln, Körperpflegemitteln wie Duschgel, Parfums oder Rasierwasser. Sie gelangen vorwiegend über das Abwasser in die Umwelt, können aber auch über die Luft verteilt werden.

Triclosan ist ein in großen Mengen verwendetes Biozid, das in Kläranlagen gut abgebaut wird. Es wird unter anderem in Kläranlagen teilweise in das Transformationsprodukt Methyl-Triclosan umgewandelt. Dieses ist wesentlich unpolarer und kann daher im Sediment oder in Biota akkumulieren.

DBP, DEHP, DINP und DINCH<sup>®</sup> sind Weichmacher, die in großen Mengen in Kunststoffen verarbeitet werden, insbesondere in Weich-PVC. DEHP ist in der Richtlinie 2008/105/EG als prioritärer Stoff mit einer Umweltqualitätsnorm (Jahresmittelwert aus mindestens 12 Messungen) für Oberflächengewässer in Höhe von 1,3 µg/l geregelt. Die Weichmacher können auch über den Luftpfad zu einer Umweltbelastung beitragen. DINCH<sup>®</sup>, Ersatzstoff für DEHP speziell für Anwendungen mit engem menschlichen Kontakt, ist nach derzeitigem Kenntnisstand keine endokrin wirksame Verbindung.

Bisphenol A dient vor allem als Ausgangsstoff zur Synthese von Kunststoffen und Kunstharzen auf der Basis von Polycarbonaten, Epoxidharzen und Polyestern. Ferner wird Bisphenol A als Antioxidans in Weichmachern verwendet. Auf Grund seiner großen Anwendungsmengen wird es häufig in der Umwelt nachgewiesen.

Die untersuchten Trialkylphosphate werden als Flammschutzmittel und Weichmacher z. B. in Polyurethanschäumen, aber auch in der Textil- und Papierindustrie eingesetzt. Auch sie können sowohl über Abwässer als auch über den Luftpfad in die Umwelt gelangen.

### 1.3 Zielsetzung

Um einen Überblick über die Belastung von Säugetieren in Waldökosystemen in Bayern zu erhalten, sollten im Rahmen dieses Projekts aus mehreren Waldgebieten Bayerns mit unterschiedlicher anthropogener Beeinflussung die Lebern von Rehen (Pflanzenfresser) und Wildschweinen (Allesfresser) bzgl. der Anreicherung verschiedener persistenter organischer Spurenstoffe und Schwermetalle untersucht werden. Die Leber als primäres Anreicherungs- und Entgiftungsorgan des Organismus erfasst zurückliegende wie aktuelle Expositionen.

Im Projekt werden auch zahlreiche organische Substanzen analysiert, die bisher noch nicht in der Routineanalytik erfasst werden, bei denen aber mittlerweile genügend Hinweise auf ihre Persistenz in der Umwelt und damit auf ihr Potenzial zur Bioakkumulation vorliegen.

Aus den Ergebnissen soll das Ausmaß der Bioakkumulation diverser POPs und Schwermetalle in zwei wichtigen, großen Säugetierarten mit verschiedener Nahrungszusammensetzung und unterschiedlichen Lebensgewohnheiten in Waldgebieten Bayerns regional differenziert untersucht werden.

## 2 Probenahme und Analytik

### 2.1 Probenahme für organische und anorganische Stoffe

Als Untersuchungsgebiete waren der Ebersberger Forst als urban beeinflusster Ballungsraum, der Öttinger Forst als Chemiestandort sowie der Nationalpark Berchtesgaden (NP BGD – LfU 2013)) vorgesehen. Zusätzlich wurde mit dem Lehr- und Forschungsrevier der Landesjagdschule in Wunsiedel ein dünn besiedeltes Gebiet ausgewählt.

In diesen Gebieten sollten von jeweils 15 Rehen (Pflanzenfresser) und 15 Wildschweinen (Allesfresser) Leberproben und, wenn möglich, Fleischproben genommen werden. Im NP BGL wurde neben dem Reh zusätzlich die Gämse als Pflanzenfresser mit anderem Habitat und anderer Ernährung untersucht. Wildschweine leben dort nicht.

Im Ebersberger Forst und Öttinger Forst gibt es jeweils nur wenige Wildschweine, so dass trotz intensiver Bemühungen des zuständigen Forstbetriebs Wasserburg leider keine Wildschweinproben aus diesen beiden Gebieten erhältlich waren. Deshalb wurde im Herbst 2011 der Forstbetrieb des Fürst Öttingen-Wallerstein wegen Wildschweinproben angefragt, damit gesichert wenigstens aus einem Gebiet 15 Wildschweinlebern analysiert werden konnten. Von der Landesjagdschule in Wunsiedel konnte zusätzlich noch eine Wildschweinprobe erhalten werden.

Die einzelnen Standorte der Jagdreviere und die entsprechenden Probenzahlen sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1: Probenahmestandorte und die Anzahl der erhobenen Proben.

Forstbetrieb	Jagdrevier	Probenzahl Reh		Probenzahl Gämse		Probenzahl Wildschwein	
		Leber	Fleisch	Leber	Fleisch	Leber	Fleisch
Fürst Wallerstein Forstbetriebe	Hohenaltheim					15	15
Nationalpark Berchtesgaden	Nationalpark Berchtesgaden	15		15			
Bayerische Staatsforsten Wasserburg am Inn	Revier Isen, Ebersberger Forst Auspark	15	15				
Landesjagdschule Wunsiedel	BJV - Lehr- und Forschungsrevier	12	12			1	1
Bayerische Staatsforsten Wasserburg am Inn	Öttinger Forst	15	15				
Gesamtzahl Proben		57	42	15	0	16	16

Für die Probenahme von Leber und Fleisch für die organische Analytik wurde den einzelnen Forstbetrieben bzw. den Jägern Alufolie bereitgestellt, in die die entsprechende Probe eingeschlagen wurde. Für die Schwermetallanalytik wurden den Forstbetrieben wiederverschließbare PE-Beutel bereitgestellt.

Den Forstbetrieben wurde für jedes Tier ein Probendatenblatt mitgeliefert, welches vor Ort von den Jägern ausgefüllt werden sollte. Die Vorlage des Probendatenblatts ist im Anhang (siehe Kapitel 7) aufgeführt.

## 2.2 Analytik

Die Analytik der Proben erfolgte auf folgende Stoffgruppen:

- elf perfluorierte Tenside (PFT), darunter PFOS und PFOA
- 15 polybromierte Flammschutzmittel (8 PBDE-Kongenere, HBCD, HBB, DBDPE, BTBPE u. a.)
- polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF)
- dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (dl-PCB) und Indikator-PCB
- 17 ausgewählte endokrin wirksame Substanzen wie Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)
- 24 verschiedene Elemente und Schwermetalle

Die Rehleberproben aus dem Öttinger Forst wurden zusätzlich auf den im Industriepark Gendorf seit 2009 eingesetzten polyfluorierten PFOA-Ersatzstoff DONA analysiert, der vom LGL in diesem Gebiet bereits in Grasproben gefunden wurde.

### 2.2.1 Bromierte Flammschutzmittel

Für sechs unpolare polybromierte additive Flammschutzmittel (HBB, PBT, PBEB, p-TBX, DBDPE, BTBPE) (siehe Tab. 2) wurde die analytische Bestimmung in verschiedenen Umweltmedien zusammen mit den wichtigsten PBDE-Kongeneren und HBCD (Summe) aus einem Extrakt im Projekt „Medienübergreifende Umweltanalytik verschiedener persistenter polybromierter Flammschutzmittel“ von 2008–2010 etabliert (LfU 2012a). Diese Methoden wurden in diesem Projekt auf die Wildtierproben angewandt.

Tab. 2: Übersicht über die untersuchten bromierten Flammschutzmittel. Aufgeführt sind Substanzname, Kurzbezeichnung, Summenformel und Molekülmasse.

Stoffname	Kurzbezeichnung	Summenformel	Molekülmasse
2,4,4'-Tribromdiphenylether	BDE 28	$C_{12}H_7Br_3O$	406,9
2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether	BDE 47	$C_{12}H_5Br_5O$	485,8
2,2',4,4',6-Pentabromdiphenylether	BDE 100	$C_{12}H_5Br_5O$	564,7
2,2',4,4',5-Pentabromdiphenylether	BDE 99	$C_{12}H_5Br_5O$	564,7
2,2',4,4',5,6'-Hexabromdiphenylether	BDE 154	$C_{12}H_4Br_6O$	643,6
2,2',4,4',5,5'-Hexabromdiphenylether	BDE 153	$C_{12}H_4Br_6O$	643,6

Tab. 2 (Fortsetzung): Übersicht über die untersuchten bromierten Flammschutzmittel. Aufgeführt sind Substanzname, Kurzbezeichnung, Summenformel und Molekülmasse.

Stoffname	Kurzbezeichnung	Summenformel	Molekülmasse
2,2',3,4,4',5,6'-Heptabromdiphenylether	BDE 183	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>7</sub> O	722,5
Decabromdiphenylether	BDE 209	C <sub>12</sub> Br <sub>10</sub> O	959,2
Hexabrombenzol	HBB	C <sub>6</sub> Br <sub>6</sub>	551,5
Pentabromtoluol	PBT	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>5</sub>	485,6
Pentabrommethylbenzol	PBEB	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub>	500,7
Tetrabrom-p-xylyl	p-TBX	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub>	421,8
Decabromdiphenylethan	DBDPE	C <sub>14</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>10</sub>	971,2
Hexabromcyclododecan	α-, β-, γ-HBCD	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>6</sub>	641,7
1,2-Bis[2,4,6-tribromphenoxy]-ethan	BTBPE	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	687,6

Für die Analytik der bromierten Flammschutzmittel werden die einzelnen Proben, ebenso wie für die Bestimmung der PFT, PCDD/PCDF und PCB zunächst gefriergetrocknet. Anschließend werden die Proben mit einer Messermühle gemahlen und in einem Überkopfschüttler ca. 45 min. geschüttelt. Es werden ca. 10 g des Homogenats eingewogen und mittels beschleunigter Lösemittelextraktion (ASE, accelerated solvent extraction) mit n-Hexan/Aceton (1:1) extrahiert (s. Abb. 1).

Nach Zugabe der chemisch identischen <sup>13</sup>C-markierten Quantifizierungsstandards (soweit verfügbar) wird dieser Extrakt mit einer sauren Kieselgelsäule aufgereinigt. Die Säule wird mit 8,5 g neutralem Kieselgel, 25 g saurem Kieselgel (44 % konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und 20 g Natriumsulfat als Trockenmittel gepackt. Die Elution für die PBDE-Fraktion erfolgt mit n-Heptan. Anschließend wird die HBCD Fraktion mit einem Gemisch aus n-Heptan und Dichlormethan (1:1) von der Säule gelöst. Beide Fraktionen werden am Rotationsverdampfer bis auf wenige Milliliter eingengt.

Anschließend wird die PBDE-Fraktion mit einer Aluminiumoxid-Säule gereinigt. Diese ist mit 5 g wasserfreiem Alumina B-Super I und 4 g Natriumsulfat gefüllt. Die Elution erfolgt mit einem Gemisch aus n-Hexan und Dichlormethan (1:1). Diese Fraktion wird am Rotationsverdampfer auf <100 µl eingengt.

Die Feinreinigung der HBCD-Fraktion erfolgt auf einer Florisil® Säule. Dieses besteht aus Siliciumdioxid und Magnesiumoxid (ca. 85:15). Die Säule wird mit Glaswolle verschlossen und mit 4 g aktiviertem Florisil® und 3,5 g Natriumsulfat gefüllt. Die Elution erfolgt mit einem Gemisch aus n-Hexan und Dichlormethan (1:1). Diese Fraktion wird am Rotationsverdampfer bis auf <100 µl eingengt. In beide Fraktionen wird <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-BDE 138 als Wiederfindungsstandard gegeben.

Die Messungen wurden mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS) an einer unpolaren gaschromatographischen Säule SLB-5ms (15 m) durchgeführt. Für jede Substanz werden jeweils die Massenspuren der zwei intensivsten Molekül- oder Fragmentenmassen für die native Verbindung und des internen <sup>13</sup>C-Standards aufgenommen. Die Quantifizierung erfolgt über die internen <sup>13</sup>C-Standards nach der Isotopenverdünnungsmethode unter Berücksichtigung der aktuellen Responsefaktoren. Details sind in LfU 2012a beschrieben.

Aufgrund ihrer ausgeprägten Lipophilie wurden die gemessenen Konzentrationen der bromierten Flammschutzmittel, ebenso wie die der PCDD/PCDF und PCB, im Kapitel 3 jeweils auf den extrahierten Fettanteil bezogen, der bei jedem Probenextrakt gravimetrisch nach dem vollständigen Entfernen des Extraktionsmittels bestimmt wurde.

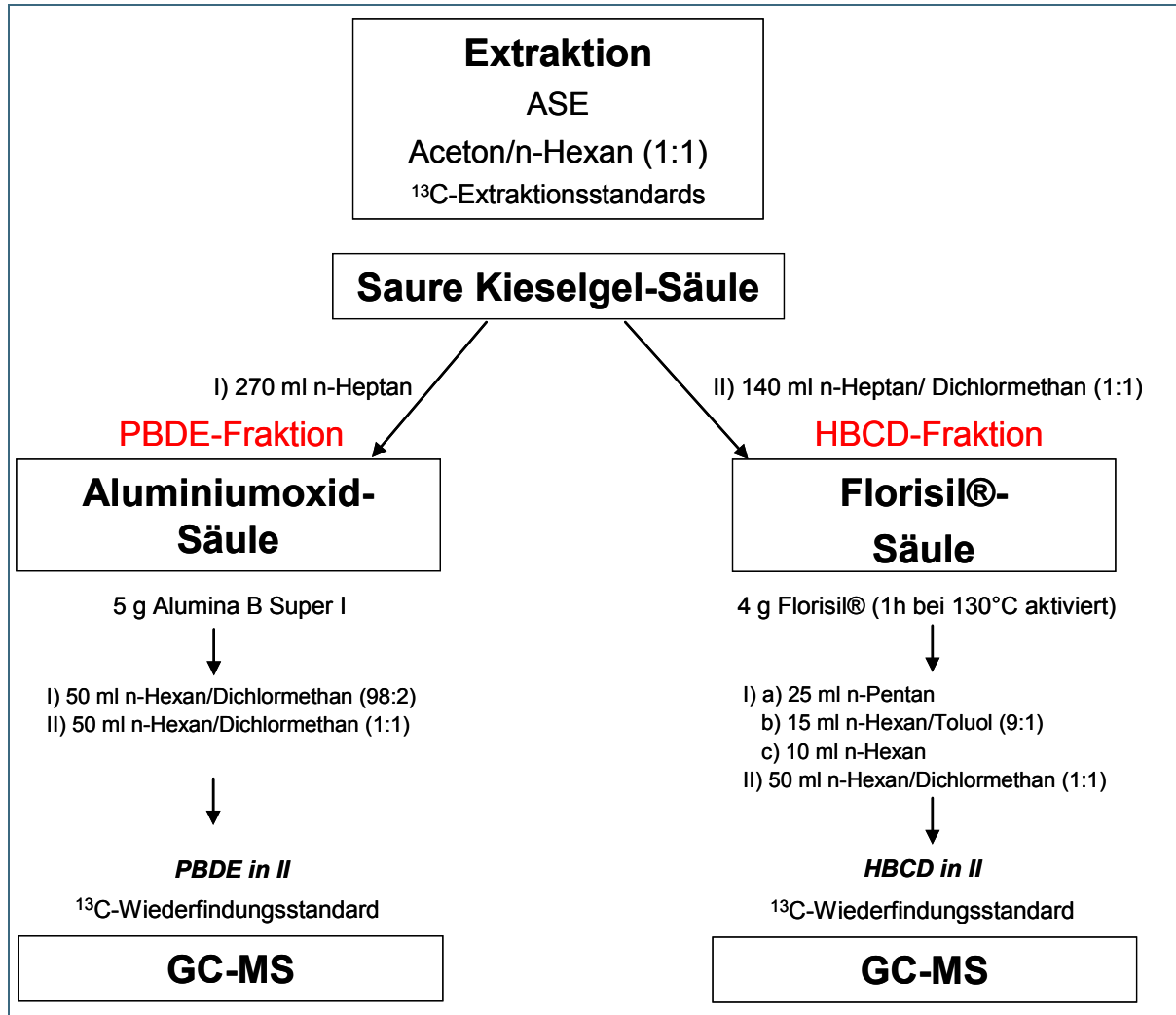


Abb. 2: Fließdiagramm zur Probenaufarbeitung für die Analytik bromierter Flammschutzmittel.

### 2.2.2 Perfluorierte Tenside

Mit der im Projekt "Bestimmung persistenter, akkumulierender Perfluoralkylverbindungen in verschiedenen Umweltmatrices" entwickelten, anschließend beschriebenen LC-MS/MS-Messmethode (LfU 2010), die im Projekt „Medienübergreifende Umweltanalytik persistenter Perfluortenside und Bestimmung (semi)flüchtiger Vorläuferverbindungen“ mit der am Ende dieses Kapitels beschriebenen Aufarbeitungsmethode bereits auf Fischproben angewandt wurde (LfU 2012b), wurden neun Perfluorcarbonsäuren, drei Perfluorsulfonsäuren und der PFOA-Ersatzstoff DONA quantifiziert (siehe Tab. 3).

Die meisten Perfluorverbindungen werden mittels Stabilisotopenverdünnungsanalyse durchgeführt. Hierbei werden isotopologe Verbindungen der Analyten als interne Standards verwendet. Es sind zehn <sup>13</sup>C-markierte Standardverbindungen sowie eine <sup>18</sup>O-markierte Substanz vorhanden (Bezugsquelle: Fa. Wellington über Campro Scientific). Die Ionenmassen der Einzelverbindungen, die zur Quantifizierung eingesetzt werden, sind in Tab. 25 im Anhang zu finden.



Tab. 3: Übersicht über die untersuchten PFT. Aufgeführt sind Substanzname, Kurzbezeichnung, Summenformel und Molekülmasse.

Substanzname	Kurzbezeichnung	Summenformel	Relative molare Masse
Perfluorbutansäure	PFBA	C <sub>4</sub> HF <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	214,04
Perfluorpentansäure	PFPeA	C <sub>5</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	264,05
Perfluorhexansäure	PFHxA	C <sub>6</sub> HF <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	314,05
Perfluorheptansäure	PFHpA	C <sub>7</sub> HF <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	364,06
Perfluoroctansäure	PFOA	C <sub>8</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	414,07
Perfluorononansäure	PFNA	C <sub>9</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>2</sub>	464,08
Perfluordecansäure	PFDA	C <sub>10</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	514,08
Perfluorundecansäure	PFUnA	C <sub>11</sub> HF <sub>21</sub> O <sub>2</sub>	564,08
Perfluordodecansäure	PFDoA	C <sub>12</sub> HF <sub>23</sub> O <sub>2</sub>	614,08
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	C <sub>4</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>3</sub> S	300,10
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	C <sub>6</sub> HF <sub>13</sub> O <sub>3</sub> S	400,11
Perfluoroctansulfonsäure	PFOS	C <sub>8</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>3</sub> S	500,13
4,8-Dioxa-3H-perfluorononansäure	DONA	C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> F <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	377,99

Für die Verbindung PFBS ist kein isotopolog markierter Standard vorhanden. Daher wird PFBS auf den internen Standard <sup>13</sup>C-PFHxS bezogen.

Es wurde für die Analytik ein HPLC-MS/MS-System der Fa. ThermoFisher Scientific verwendet. Es handelt sich um einen Hochleistungsflüssigchromatograph mit Autosampler und PDA (UV-Spektrometer) gekoppelt mit einem TripleQuadrupol-Massenspektrometer (TSQ Quantum).

Bei der verwendeten Trennsäule handelt es sich um eine Synergi 4 u Polar-RP 80A (150 x 2,00 mm, 4 µm, Fa. Phenomenex). Es wird ein Gradientenprogramm unter Verwendung von zwei Lösungsmittelgemischen A und B eingesetzt. Bei Lösung A handelt es sich um ein Gemisch aus 95 % Methanol, 5 % Wasser und 0,05 % Ameisensäure. Lösung B besteht zu 95 % aus Wasser, zu 5 % aus Methanol und zu 0,05 % aus Ameisensäure. Das Injektionsvolumen beträgt 20 µl, die Flussrate 0,25 ml/min.

Gradientenprogramm:	<u>Zeit [min]</u>	<u>Eluent A [%]</u>	<u>Eluent B [%]</u>
	0	55	45
	9	95	5
	14	95	5
	17	40	60
	24	40	60
	27	55	45

Detektion:

UV: 220 und 254 nm  
 MS/MS: Negative Elektrospray-Ionisation (ESI negativ)  
 Spannung: 3000 V  
 Kapillartemperatur: 250 °C

Die Kalibrierung erfolgt über sieben Konzentrationsniveaus in einem Bereich von 0,5 µg/L bis 50 µg/L. In den Kalibrierlösungen waren alle Analyten enthalten, die Konzentrationen der internen Standards lagen bei jeweils 20 µg/L. Die internen Standards wurden in dieser Konzentration auch den Probenextrakten zugegeben. Es wurden Kalibrierkurven erstellt, indem die Konzentration der Analyten gegen das Verhältnis der Fläche von Analyt zu Standard aufgetragen wurde.

Der Gehalt der PFC in den Proben wurde über das Verhältnis der Flächen der Signale von Analyt und entsprechendem internem Standard bestimmt. Über die Geradengleichung der Kalibrierfunktion wird die Konzentration des Analyten errechnet. Verzweigte Isomere, die vor allem bei den Sulfonsäuren vorkommen, wurden ebenfalls quantifiziert. Durch die Aufsummierung der Flächen aller PFOS-Isomere erfolgte eine Berechnung der Gesamtgehalte, wobei die Kalibrierung über die linearen Isomere durchgeführt wurde.

Die gemessenen Konzentrationen der PFC wurden in Kapitel 3 jeweils auf Originalsubstanz (Frischgewicht) bezogen.

### **Probenaufarbeitung**

Für die Aufarbeitung der Proben werden ca. 0,5 bis 1,5 g der gefriergetrockneten Leber eingewogen, mit 2 g Kieselgel gemischt und im Mörser intensiv homogenisiert. Zu dieser Probe werden 20 µl des internen Standard-Gemisches aus isotopenmarkierten PFT (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHxS, PFHpA, PFOA, PFNA, PFOS, PFDA, PFUDA, PFDoA; Konzentrationen jeweils 500 µg/L) gegeben. Anschließend wird die Probe in ein 50 ml Polypropylen-Röhrchen gegeben, mit 5 ml Wasser und 5 ml Methanol versetzt und bei Raumtemperatur 30 min im Ultraschallbad extrahiert und danach zentrifugiert (10 min bei 4.000 rpm). Der Überstand wird abfiltriert und aufgefangen. Das Sediment wird erneut mit 10 ml Methanol extrahiert. Die erhaltenen Extrakte werden vereinigt und mit 200 ml Wasser gemischt.

Diese Lösung wird auf eine Oasis WAX Festphasen-Kartusche gegeben (Konditionierung: 8 ml Methanol, 4 ml H<sub>2</sub>O). Das Festphasenmaterial wird vor der Probenanreicherung nacheinander mit 4 ml H<sub>2</sub>O, 8 ml Waschlösung (Aceton/Acetonitril 50:50 v/v mit 1 % Ameisensäure) und 4 ml Methanol gewaschen. Vor der Elution mit 8 ml einer Lösung aus 1 % Ammoniak in Methanol wird die Kartusche getrocknet. Der erhaltene Extrakt wird mit Stickstoff zur Trockne abgeblasen mit einer Mischung aus 250 µl Methanol und 250 µl H<sub>2</sub>O wieder aufgenommen. Anschließend wird die Probe zentrifugiert (20 min., 25000 rpm), der Überstand in 0,8 ml PP-Vials überführt und mit LC-MS/MS analysiert.

### **2.2.3 Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF) und polychlorierte Biphenyle (PCB)**

In Tab. 4 sind die 17 bioakkumulierenden und stark toxischen 2,3,7,8-substituierten PCDD- und PCDF-Kongeneren aufgeführt, deren Einzelkonzentrationen in jeder Probe bestimmt wurden. Für diese Kongeneren sind Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) festgelegt, welche die toxische Potenz bezogen auf Säugetiere relativ zum 2,3,7,8-TCDD (TEF = 1) gewichten.

Tab. 4: Übersicht über die untersuchten 17 2,3,7,8-substituierten PCDD- und PCDF-Kongenere. Aufgeführt sind Substanzname, Kurzbezeichnung, Summenformel, Molekülmasse und TEF.

Substanzname	Kurzbezeichnung	Summenformel	Molekülmasse	TEF WHO 2005
2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzo-p-dioxin	2378-TCDD	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	322,0	1
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzo-p-dioxin	12378-PeCDD	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	356,4	1
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzo-p-dioxin	123478-HxCDD	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	390,9	0,1
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzo-p-dioxin	123678-HxCDD	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	390,9	0,1
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzo-p-dioxin	123789-HxCDD	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	390,9	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzo-p-dioxin	1234678-HpCDD	C <sub>12</sub> HCl <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	425,3	0,01
1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlordibenzo-p-dioxin	OCDD	C <sub>12</sub> Cl <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	459,8	0,0003
2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-furan	2378-TCDF	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> O	306,0	0,1
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran	12378-PeCDF	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> O	340,4	0,03
2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran	23478-PeCDF	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> O	340,4	0,3
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran	123478-HxCDF	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O	374,9	0,1
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	123678-HxCDF	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O	374,9	0,1
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran	123789-HxCDF	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O	374,9	0,1
2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	234678-HxCDF	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O	374,9	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran	1234678-HpCDF	C <sub>12</sub> HCl <sub>7</sub> O	409,3	0,01
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran	1234789-HpCDF	C <sub>12</sub> HCl <sub>7</sub> O	409,3	0,01
1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlordibenzofuran	OCDF	C <sub>12</sub> Cl <sub>8</sub> O	443,8	0,0003

In Tab. 5 sind die untersuchten PCB-Kongenere aufgeführt. Neben den sechs nicht dioxinähnlichen Indikatorkongeneren wurden die zwölf dioxinähnlich wirkenden mono- und nicht-ortho substituierten PCB-Kongenere analysiert, für die von der WHO Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) bezogen auf 2,3,7,8-TCDD festgelegt sind.

Tab. 5: Übersicht über die untersuchten PCB-Kongenere. Aufgeführt sind Substanzname, Kurzbezeichnung, Summenformel, Molekülmasse und TEF.

Substanzname	Kurzbezeichnung	Summenformel	Molekülmasse	TEF WHO 2005
Indikator-PCB (di-ortho-PCB)				
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	PCB 28	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub>	257,5	-
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	PCB 52	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub>	292,0	-
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	PCB 101	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>	326,4	-
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	PCB 153	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	360,9	-
2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	PCB 138	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	360,9	-
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	PCB 180	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub>	395,3	-
mono-ortho PCB				
2',3,4,4',5-Pentachlorbiphenyl	PCB 123	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>	326,4	0,00003
2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	PCB 118	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>	326,4	0,00003
2,3,4,4',5-Pentachlorbiphenyl	PCB 114	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>	326,4	0,00003
2,3,3',4,4'-Pentachlorbiphenyl	PCB 105	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>	326,4	0,00003
2,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	PCB 167	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	360,9	0,00003
2,3,3',4,4',5-Hexachlorbiphenyl	PCB 156	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	360,9	0,00003
2,3,3',4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	PCB 157	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	360,9	0,00003
2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	PCB 189	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub>	395,3	0,00003
non-ortho PCB				
3,4,4',5-Tetrachlorbiphenyl	PCB 81	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub>	292,0	0,0001
3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl	PCB 77	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub>	292,0	0,0003
3,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	PCB 126	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>	326,4	0,1
3,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	PCB 169	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	360,9	0,01

Probenaufarbeitung und Messung entsprechen weitestgehend der DIN 38414 Teil 24. Von der gefriergetrockneten und gemahlene Probe wurde ein Aliquot von 20 g, welches bei Rehlebern 60 bis 70 g Frischgewicht entspricht, entnommen und nach Zugabe aller chemisch identischen <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-markierten Quantifizierungsstandards in einer Soxhlet-Apparatur 20-24 Stunden mit Toluol extrahiert. Nach Einengen auf ca. 10 ml und erfolgte eine Aufreinigung der Extrakte mit mehreren flüssigchromatographischen Schritten (s. Abb. 2):

- 1) Mehrschichten-Kieselgelsäule mit 40 g Kieselgel/44% konz. Schwefelsäure
- 2) Gelpermeationschromatographie mit Bio-Beads S-X3 (Trennung nach Molekülgröße)
- 3) Säulenchromatographie an 25 g Alumina B Super I (Abtrennung aller PCB von den PCDD/F)
- 4) Feinreinigung der PCDD/F-Fraktion an 2,5 g Alumina B Super I.

Die PCB-Fraktion wurde zunächst an einer Mehrschichten-Kieselgelsäule gereinigt. Anschließend wurden die ortho-substituierten PCB von den nicht-ortho PCB an 5 g Alumina B Super I getrennt.

Nach Einengen der gereinigten Fraktionen wurde in die PCDD/PCDF-Fraktion  $^{13}\text{C}_6$ -1,2,3,4-TCDD zur Bestimmung der Wiederfindung des  $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD-Standards gegeben und auf ca. 30  $\mu\text{l}$  aufkonzentriert. Die beiden PCB-Fractionen wurden bis fast zur Trockene eingengt und danach jeweils 20  $\mu\text{l}$  einer Lösung von  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 80 als Wiederfindungsstandard gegeben.

Die Messungen wurden mit Gaschromatographie gekoppelt mit hochauflösender Massenspektrometrie (GC/HRMS) durchgeführt. Für jeden Chlorierungsgrad der PCDD, PCDF und PCB werden jeweils die Massenspuren der zwei intensivsten Molekülionenmassen für die nativen Verbindungen und die internen  $^{13}\text{C}$ -Standards aufgenommen. Die Quantifizierung erfolgt über die internen  $^{13}\text{C}$ -Standards nach der Isotopenverdünnungsmethode unter Berücksichtigung der aktuellen Responsefaktoren.

#### Gerätekombination

PCDD/F: Gaschromatograph Trace GC Ultra mit Autosampler TriPlus und Split/Splitlos-Injektionssystem gekoppelt an DFS Sektorfeldmassenspektrometer (ThermoFisher Scientific)

PCB: Gaschromatograph Agilent 6890 mit Autosampler 7683 und Split/Splitlos-Injektionssystem gekoppelt an MAT 95XL Sektorfeldmassenspektrometer (ThermoFisher Scientific)

GC-Säulen: Die Analyse der PCDD/F erfolgt an einer unpolaren gaschromatographischen Säule DB-5ms (60 m). Die PCB-Fractionen werden an einer schwach polaren HT8-Säule (60 m) analysiert.

#### Nachweisgrenzen (für Einzelkongenere) und TEQ-Berechnung

Die Nachweisgrenze ist definiert als das Dreifache der mittleren Höhe des Rauschens der zur Quantifizierung verwendeten Massenspur; die Bestimmungs- oder Quantifizierungsgrenze entspricht dem Zehnfachen der mittleren Höhe des Rauschens. Für die Berechnung der Toxizitätsäquivalentkonzentrationen (TEQ) der PCDD/F und der dioxinähnlichen PCB wurden die 2,3,7,8-TCDD-Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) der WHO von 2005 verwendet. Die TEQ-Werte sind jeweils mit Berücksichtigung der vollen Nachweisgrenze für nicht nachweisbare bzw. nicht quantifizierbare Kongenere angegeben und entspricht damit den sogenannten „upper bound Werten“ in der amtlichen Lebensmittelüberwachung.

Die Empfindlichkeit der GC/MS-Analyse nimmt innerhalb einer Substanzgruppe mit steigendem Chlorierungsgrad ab, wodurch die Bestimmungsgrenzen entsprechend ansteigen. Von Probe zu Probe kann die Empfindlichkeit der Messung auch bei gleicher Probenmatrix und ähnlicher Probenmenge schwanken, sodass sich bei jeder Probe unterschiedliche Bestimmungsgrenzen ergeben.

#### Ergebnisunsicherheit

Die Ergebnisunsicherheit der Toxizitätsäquivalentkonzentration (TEQ) beträgt für die PCDD/F und dioxinähnlichen PCB jeweils 25 %. Für die Summe der sechs Indikator-PCB beträgt die Ergebnisunsicherheit 20 %. Dies wird durch regelmäßige Kontrolle eines laborinternen Referenzmaterials sichergestellt.

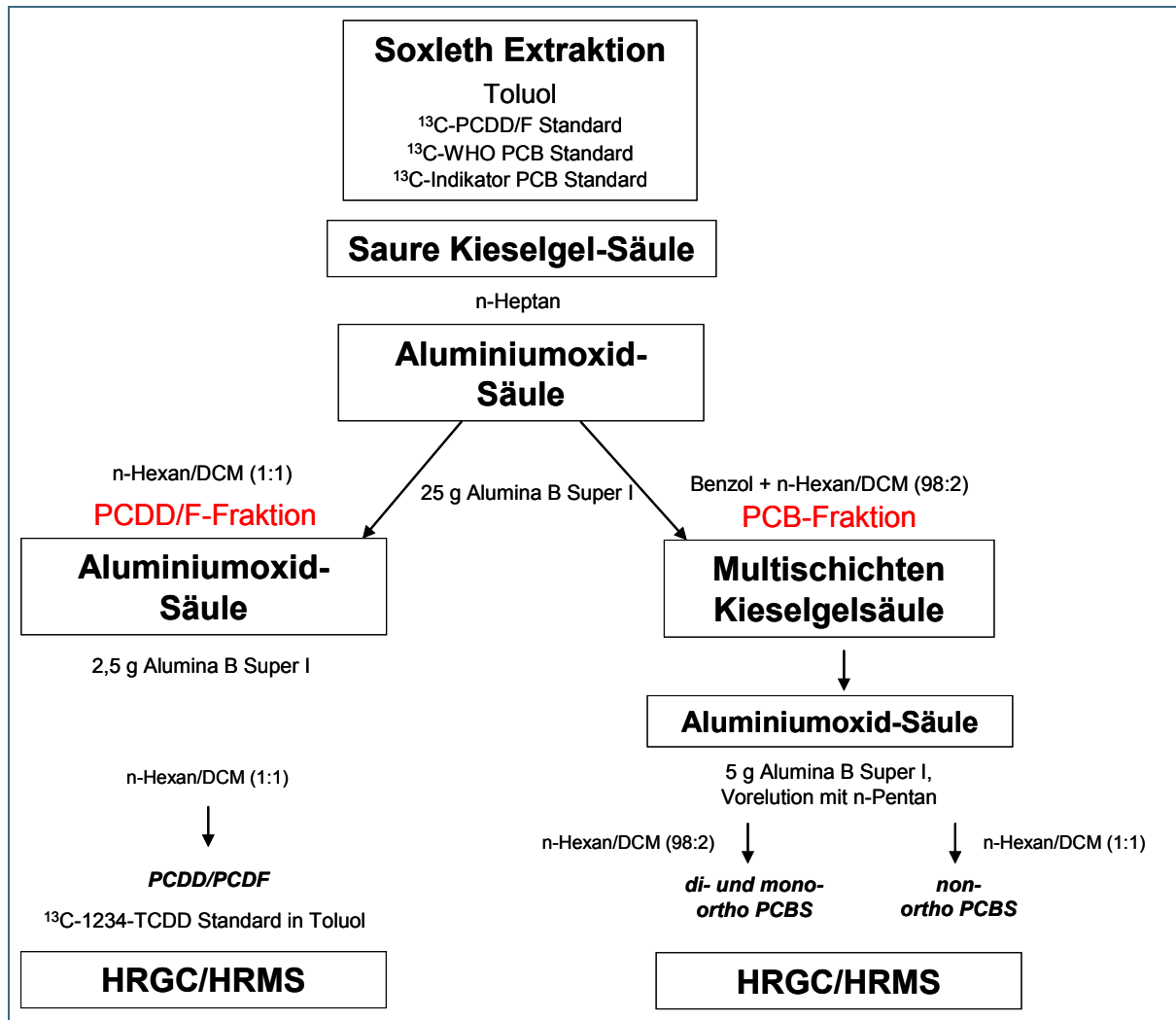


Abb. 3: Fließdiagramm zur Probenaufarbeitung für die Analytik der Dioxine/Furane und PCB.

### 2.2.4 Elemente

In Tab. 6 sind alle untersuchten Elemente aufgeführt.

Tab. 6: Übersicht über die untersuchten Elemente. Aufgeführt sind Elementname und Kurzbezeichnung.

Elementname	Kurzbezeichnung	Elementname	Kurzbezeichnung
Aluminium	Al	Molybdän	Mo
Arsen	As	Nickel	Ni
Barium	Ba	Blei	Pb
Bismut	Bi	Antimon	Sb
Cadmium	Cd	Zinn	Sn
Cer	Ce	Strontium	Sr
Cobalt	Co	Thorium	Th
Chrom	Cr	Titan	Ti
Kupfer	Cu	Thallium	Tl
Eisen	Fe	Uran	U
Lanthan	La	Vanadium	V
Mangan	Mn	Zink	Zn

Für die Element- und Schwermetallanalytik werden die Gewebeprouben zunächst gefriergetrocknet. Anschließend werden die getrockneten Proben in einer Messermühle vermahlen und dadurch homogenisiert.

Der Quecksilbergehalt wird gemäß der EPA-Methode 7473 mittels eines Direktanalysators (AMA 254, Fa. LECO) bestimmt. Es werden ca. 100 mg der getrockneten Probe in ein Nickelschiffchen eingewogen und im Direktanalysator im Sauerstoffstrom verbrannt. Durch Amalgamierung an einer Goldfalle wird das in der Probe enthaltene Quecksilber von den Verbrennungsgasen abgetrennt und atomabsorptionsspektrometrisch quantifiziert. Zur Kontrolle der langzeitstabilen Kalibration des Gerätes werden verschiedene Referenzmaterialien, z. B. NIST 1573a, arbeitstäglich mehrfach am Gerät gemessen.

Zur Quantifizierung der übrigen Elemente werden die Proben zunächst einem Mikrowellendruckaufschluss mit HNO<sub>3</sub> unterzogen. Dazu werden 0,5 g der homogenen Probe in ein Teflongefäß eingewogen und nach Zugabe von Salpetersäure bei 220°C im Mikrowellendruckaufschlussgerät aufgeschlossen. Die Aufschlusslösung wird verdünnt und nach Zugabe der internen Standards Rhodium und Lutetium mittels ICP-MS (inductively coupled plasma – mass spectrometry) nach DIN EN ISO 17294 analysiert. Das zur Messung eingesetzte ICP-MS (7500 cx, Fa. Agilent) ist mit einer heliumbetriebenen Kollisionszelle zur Minimierung polyatomarer Interferenzen ausgestattet. Arbeitstäglich wurde das Gerät mit Hilfe von Multielementlösungen kalibriert und durch Messung von Kontrollstandards überprüft.

Die gemessenen Konzentrationen der Elemente wurden im Gegensatz zu den organischen Stoffen in Kapitel 3 jeweils auf Trockenmasse bezogen.

### 2.2.5 Weitere z. T. endokrin wirksame Substanzen

In Tab. 7 sind verschiedene mit einem Verfahren untersuchte organische Stoffe aufgeführt, die zu unterschiedlichen Substanzgruppen gehören. Für knapp die Hälfte dieser Stoffe gibt es Belege für (ungewollte) Wirkungen auf das endokrine System von höheren Organismen.

Tab. 7: Übersicht über die untersuchten weiteren z. T. endokrin wirksamen Substanzen

Stoffname	Kurzbezeichnung	Gruppe
4-tert.-Octylphenol	OP	Alkylphenole
4-Nonylphenol	NP	Alkylphenole
Iso E Super	OTNE	Nitromoschusverbindungen
Tonalid	AHTN	Nitromoschusverbindungen
Galaxolid	HHCB	Nitromoschusverbindungen
Di-n-butylphthalat	DBP	Weichmacher
Triclosan	TCL	Biozide
Methyltriclosan	TCLM	Biozid-Metabolit
Di(2-ethylhexyl)phthalat	DEHP	Weichmacher
Diisononyl-1,2-cyclohexandicarbonsäureester	DINCH <sup>®</sup> (Hexamoll <sup>®</sup> )	Weichmacher
Diisononylphthalat	DINP	Weichmacher
Bisphenol A	BPA	Monomer zur Herstellung von Epoxidharzen und Polycarbonaten
Tris(2-chlorisopropyl)phosphat	TCPP	Phosphororganische Verbindungen
Tris(2-chlorethyl)phosphat	TCEP	Phosphororganische Verbindungen
Tris(2-butoxyethyl)phosphat	TBEP	Phosphororganische Verbindungen
Tris(1,3-dichlorisopropyl)-phosphat	TDCPP	Phosphororganische Verbindungen
Triphenylphosphat	TPP	Phosphororganische Verbindungen

## Probenaufarbeitung

Für die Analytik dieser z. T. endokrin wirksamen Substanzen wird 1 g der Leber eingewogen, und mit Natriumsulfat und Seesand in einer Mörsermühle gemahlen. Nach Zugabe der internen Standards wird die Probe mittels beschleunigter Lösungsmittelextraktion (ASE, accelerated solvent extraction) mit Ethylacetat/Cyclohexan (1:1) extrahiert. Anschließend wird das Lösungsmittel auf ein Volumen von etwa 1 ml eingengt. Nach weiterer Einengung im Stickstoffstrom auf etwa 200 µl wird der Extrakt auf eine Kieselgel-Säule gegeben und mit 10 ml Toluol und anschließend 10 ml Dichlormethan die erste Fraktion eluiert. Die zweite Fraktion wird mit einem Dichlormethan/Aceton-Gemisch (1:1) von der Säule gelöst. Beide Fraktionen werden auf ein Volumen von weniger als 1.000 µl eingengt. Die beiden Fraktionen werden in je ein braunes GC-Vial überführt und mit 74 µl des Derivatisierungsmittels MSTFA versetzt.

## 3 Ergebnisse

An der Untersuchung der in Kapitel 2.1 beschriebenen Proben waren drei Analytikreferate beteiligt. Die Ergebnisse werden nachfolgend überwiegend in sogenannten Box-Whisker-Diagrammen dargestellt. Die roten Kreuze in diesen Diagrammen geben jeweils Minimum und Maximum an, die untere und obere horizontale Linie des Rechtecks repräsentiert das 25. bzw. 75. Perzentil, der blaue Querstrich stellt den Medianwert dar.

### 3.1 Rehe

#### 3.1.1 Bromierte Flammschutzmittel

Die Analysen auf bromierte Flammschutzmittel zeigten, dass bei den polybromierten Diphenylethern (PBDE) von den acht untersuchten Hauptkongeneren vor allem die bekanntlich stark bioakkumulierenden Kongenere des technischen PentaBDE-Gemisches, BDE 47 (2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether) und BDE 99 (2,2',4,4',5-Pentabromdiphenylether) in praktisch allen Rehleberproben in messbaren Konzentrationen vorhanden waren. In Abb. 4 sind beispielhaft für die 15 Rehleberproben aus dem Öttinger Forst die Gehalte dieser beiden PBDE-Kongenere nebeneinander aufgetragen.

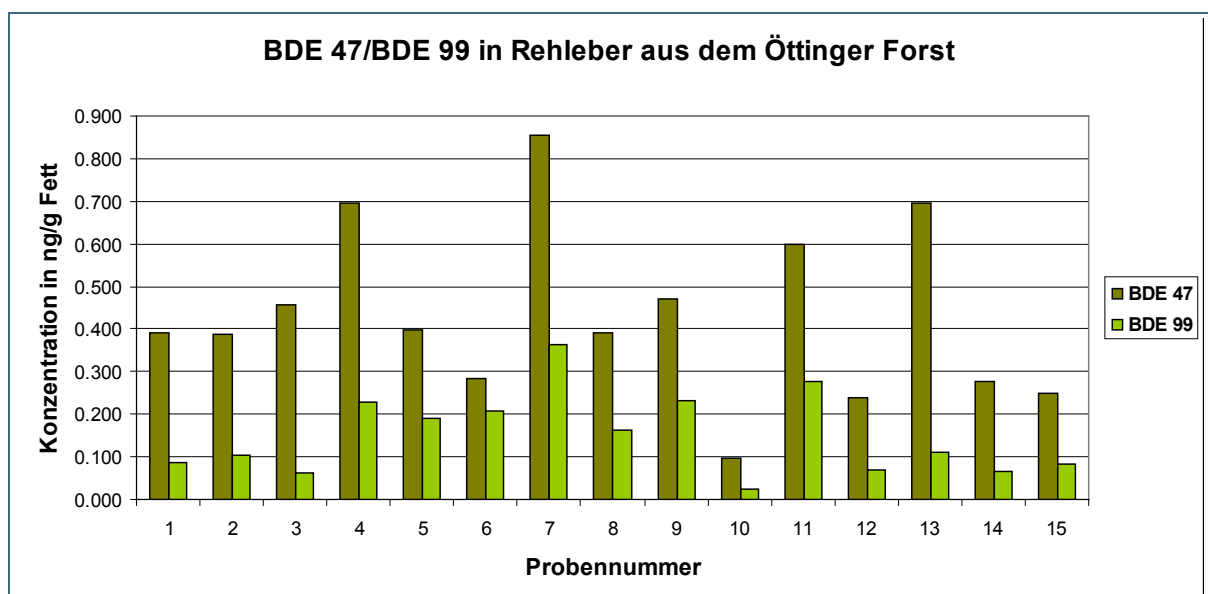


Abb. 4: Konzentrationen an BDE 47 und BDE 99 in Rehlebern aus dem Öttinger Forst in ng/g Fett.



In Abb. 5 und Abb. 6 sind die Konzentrationen von BDE 47 und BDE 99 in den Rehleberproben der vier untersuchten Gebiete vergleichend dargestellt. Vom Ebersberger Forst sind nur die Ergebnisse der acht Proben vom Revier Auspark berücksichtigt. Von den sieben Proben des Reviers Isen waren von drei Proben die Chromatogramme aufgrund zu hoher Bestimmungsgrenzen nicht sinnvoll auswertbar. Von Wunsiedel wurden zehn Proben analysiert.

In Tab. 8 sind die Ergebnisse für die acht analysierten BDE-Kongenere und deren Summe für den Öttinger Forst und dem Nationalpark Berchtesgaden, wo jeweils 15 Proben untersucht wurden, jeweils zusammengefasst.

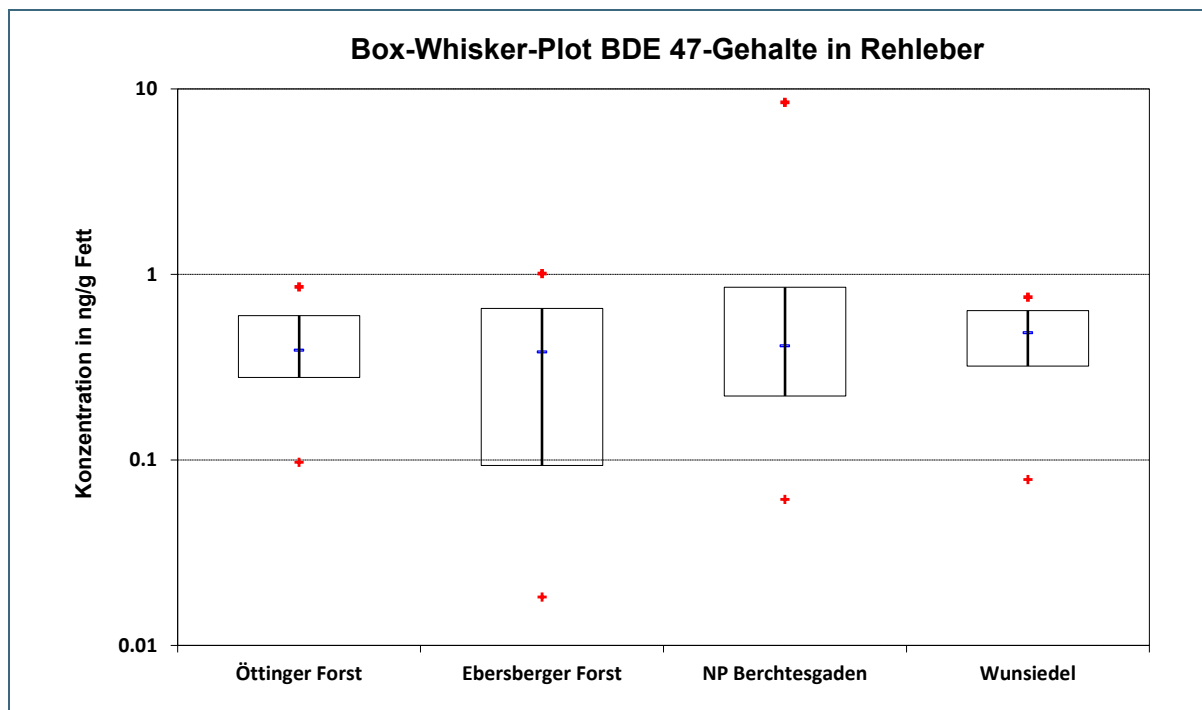


Abb. 5: Vergleich der Konzentrationen von BDE 47 in Rehlebern aus vier verschiedenen Gebieten.

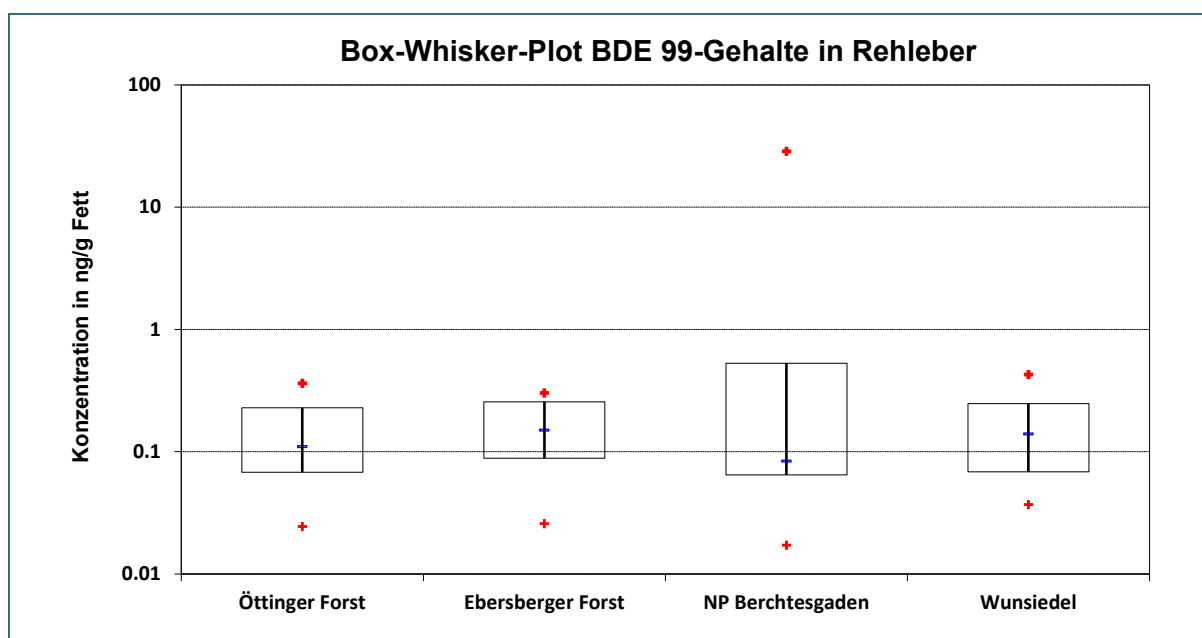


Abb. 6: Vergleich der Konzentrationen von BDE 99 in Rehlebern aus vier verschiedenen Gebieten.

Die Konzentrationen von BDE 47 und BDE 99 lagen mit Ausnahme von drei Proben aus dem NP Berchtesgaden jeweils (deutlich) unterhalb von 1 ng/g Fett. Zwischen den untersuchten Gebieten zeigen sich dabei keine nennenswerten Unterschiede. Dies spiegelt die weiträumige, relativ gleichmäßige Verteilung der PBDE auf dem Luftweg und den diffusen Eintrag in terrestrische Ökosysteme durch atmosphärische Deposition gut wieder. Die Summe der Konzentrationen aller acht analysierten BDE-Kongener lag im Bereich von 0,3 bis 2,1 ng/g Fett. In den drei auffällig höher belasteten Rehlebern aus dem NP Berchtesgaden lag die Summe jedoch bei 14 bis 39 ng/g Fett. Auffällig war dabei die Kongenerenverteilung: Während in allen anderen Proben BDE 47 stets in höherer Konzentration als BDE 99 gefunden wurde, war es hier genau umgekehrt.

Tab. 8: PBDE-Konzentrationen in ng/g Fett (Minimum, Maximum, Medianwert) in Rehlebern aus dem Öttinger Forst und dem Nationalpark Berchtesgaden (Probenzahl jeweils 15). BG = Bestimmungsgrenze.

Kongener	N > BG	Minimum	Maximum	Median
	<b>Öttinger Forst</b>			
BDE 28	1	<0,008	0,022	
<b>BDE 47</b>	<b>15</b>	<b>0,097</b>	<b>0,86</b>	<b>0,39</b>
<b>BDE 99</b>	<b>14</b>	<b>0,024</b>	<b>0,36</b>	<b>0,11</b>
BDE 100	1	<0,008	0,021	
<b>BDE 153</b>	<b>14</b>	<b>0,042</b>	<b>0,13</b>	<b>0,066</b>
BDE 154	0	<0,010	<0,046	
BDE 183	0	<0,028	<0,30	
BDE 209	4	<0,022	0,65	
<b>Summe 8 PBDE</b>		<b>0,35</b>	<b>1,35</b>	<b>0,63</b>
	<b>NP Berchtesgaden</b>			
BDE 28	0	<0,024	<0,092	
<b>BDE 47</b>	<b>15</b>	<b>0,061</b>	<b>8,46</b>	<b>0,41</b>
<b>BDE 99</b>	<b>14</b>	<0,034	<b>28,7</b>	<b>0,084</b>
BDE 100	3	<0,014	0,56	
<b>BDE 153</b>	<b>13</b>	<0,052	<b>3,64</b>	<b>0,089</b>
BDE 154	3	<0,012	0,20	
BDE 183	2	<0,036	0,10	
BDE 209	7	<0,038	2,60	
<b>Summe 8 PBDE</b>		<b>0,39</b>	<b>38,8</b>	<b>0,88</b>

In Leberproben von einjährigen Rehen aus zwei urbanisierten und sieben ländlichen Gebieten Deutschlands aus den Jahren 2001 bis 2007 fanden Pöpke et al. (2011) für die Summe von 13 tri- bis heptabromierten PBDE-Kongeneren Gehalte von 0,67 bis 2,7 ng/g Fett bei einem durchschnittlichen Fettgehalt der Lebern von 4,5 %. Diese Konzentrationen liegen somit in einem vergleichbaren Bereich wie die in den Rehlebern dieses Projekts. Die PBDE-Belastung von 13 untersuchten Wanderfalkeneiern aus Baden-Württemberg aus dem Jahr 2009 lag im Mittel drei Größenordnungen höher, obwohl nach einem starken Anstieg der Gehalte zwischen 2003 und 2005 bis 2009 bereits eine deutliche Abnahme erfolgte (VON DER TRENCK et al. 2010). Die mit Abstand höchsten Gehalte wiesen dabei

BDE 153 und BDE 99 auf, gefolgt von BDE 154, BDE 183 und BDE 100. Die Konzentrationen von BDE 47 waren hingegen relativ niedrig. Die Kongenerenverteilung der PBDE in den Wanderfalkeneiern unterscheidet sich somit deutlich von der in den Rehlebern.

Die anderen analysierten bromierten Flammschutzmitteln waren, wenn überhaupt, nur vereinzelt quantifizierbar. Decabromdiphenylethan (DBDPE) wurde in je einer Probe aus dem Öttinger Forst und dem NP Berchtesgaden gefunden, mit 53 bzw. 15 ng/g Fett allerdings in deutlich höheren Konzentrationen als die PBDE. Die analytischen Bestimmungsgrenzen lagen allerdings für DBDPE mit 0,5 bis 20 ng/g Fett generell wesentlich höher als für die anderen Flammschutzmittel.

Hexabromcyclododecan (HBCD) war in insgesamt drei Rehlebern mit maximal 0,57 ng/g Fett bestimmbar. Vergleichswerte in der Literatur zur Belastung terrestrischer Säugetiere gibt es bisher nicht. Die HBCD-Belastung von Wanderfalkeneiern aus Baden-Württemberg lag 2009 mit einem Median von 8,3 ng/g TM (rund 33 ng/g Fett) deutlich höher, wobei drei der 13 Proben wesentlich höhere Konzentrationen aufwiesen (VON DER TRENCK et al. 2010).

### 3.1.2 Perfluorierte Tenside

In den Rehleberproben aus dem Ebersberger Forst, dem Nationalpark Berchtesgaden und dem Öttinger Forst waren die Konzentrationen an perfluorierten Tensiden durchweg niedrig. Deshalb wurde für die zuletzt erhaltenen Proben aus Wunsiedel auf die aufwändige Analytik verzichtet. In der Mehrzahl der Proben aus allen drei Gebieten waren folgende Substanzen jeweils im unteren µg/kg-Bereich bestimmbar:

PFBA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnA und PFOS.

Beispielhaft sind die Ergebnisse für die Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) vergleichend für die drei Gebiete in der Abb. 8 dargestellt. Nennenswerte Unterschiede zwischen den drei Gebieten sind weder im Median noch für den Konzentrationsbereich erkennbar. Dies weist auf eine weiträumige Verbreitung von PFOS bzw. von relativ flüchtigen PFOS-Precursoren auf dem Luftweg und depositionsbedingte Einträge hin. Dies scheint offensichtlich in ähnlicher Weise für die gefundenen perfluorierten Carbonsäuren zu gelten, deren Verbreitung vermutlich auf dem atmosphärischen Transport von flüchtigen polyfluorierten Telomeralkoholen und anderen Fluortelomerverbindungen und ihrer oxidativen abiotischen und biotischen Transformation zu den entsprechenden perfluorierten Säuren beruht.

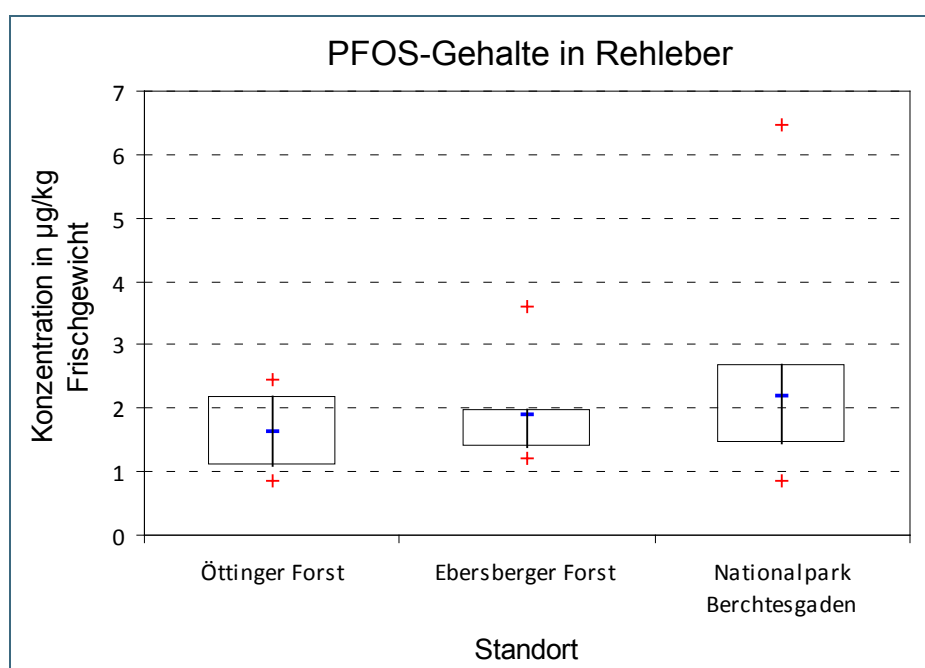


Abb. 7:  
Vergleich der PFOS-Konzentrationen in Lebern von Rehen aus drei verschiedenen Gebieten in µg/kg Frischgewicht.

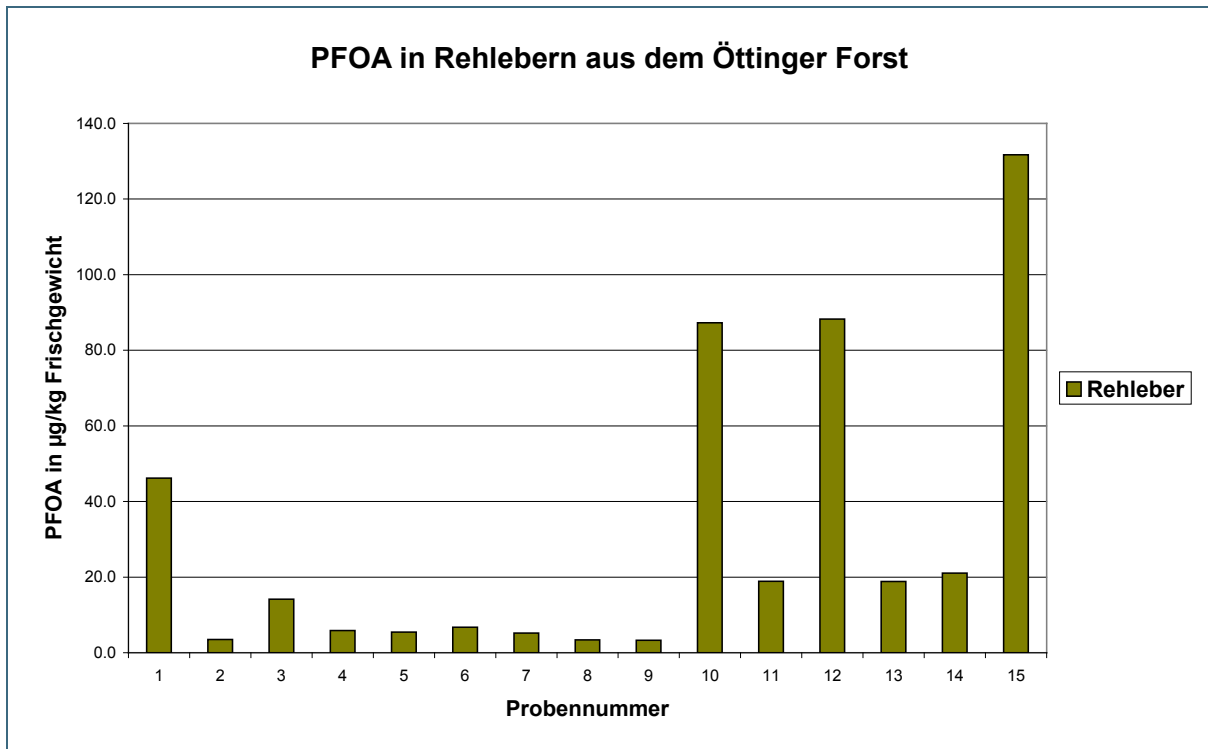


Abb. 8: Konzentrationen an PFOA in µg/kg Frischgewicht in Rehlebern aus dem Öttinger Forst.

Eine Ausnahme waren jedoch die Gehalte an Perfluorooctansäure (PFOA) in den Leberproben aus dem Öttinger Forst. Dort lagen in vier Leberproben die Gehalte über 40 µg/kg Frischgewicht (FG). Der Höchstwert, der in dieser Serie gemessen wurde, lag bei 132 µg/kg FG. In Abb. 8 sind diese Konzentrationen graphisch dargestellt. In Abb. 9 sind die PFOA-Ergebnisse vergleichend für die drei Gebiete dargestellt.

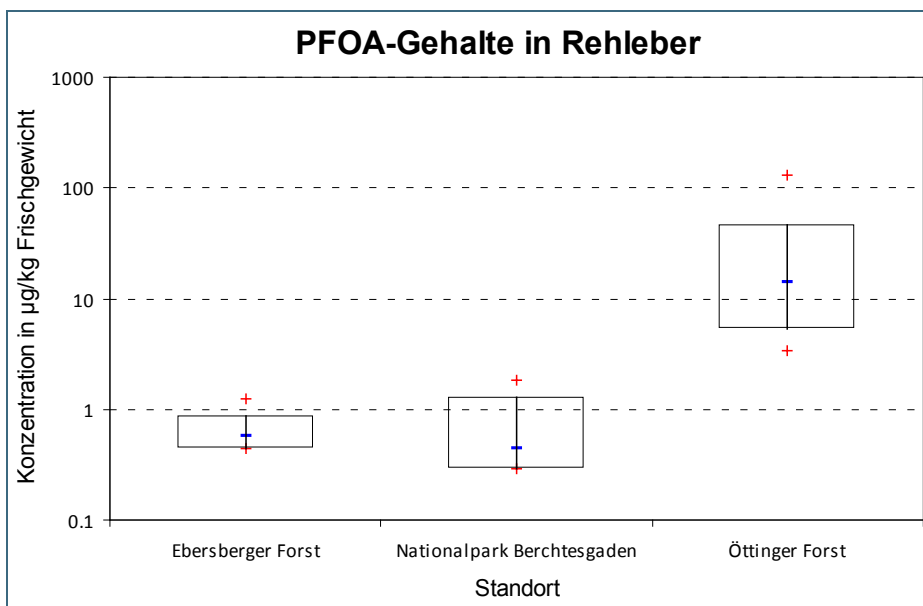


Abb. 9: Vergleich der PFOA-Konzentrationen in Lebern von Rehen aus drei verschiedenen Gebieten in µg/kg Frischgewicht.

Die PFOA-Gehalte spiegeln den depositionsbedingten Eintrag von PFOA-Emissionen aus dem Industriepark Gendorf aus der Vergangenheit und die dadurch bedingte Belastung des Waldökosystems wieder. Bei der Untersuchung von fünf Rehlebern aus verschiedenen Revieren des bayerischen Chemiedreiecks fand das LGL 2009 nur in zwei Proben PFOA bis 4,7 µg/kg FG (LGL 2011a).

Das seit Oktober 2008 im Industriepark Gendorf als PFOA-Ersatzstoff bei der Fluorpolymerherstellung als Emulgator eingesetzte DONA wurde in sechs der 15 Rehlebern oberhalb der Bestimmungsgrenze (0,2 bis 0,3 µg/kg FG) in Konzentrationen von 0,6-1,5 µg/kg FG gefunden. Diese Ergebnisse sind konsistent mit den Resultaten eines Immissionsmessprogrammes im Umfeld des Industrieparks Gendorf von Ende 2009 bis Mai 2010. DONA wurde in Luft- und Depositionsproben in einem Konzentrationsbereich gefunden, der nach Verwendungsmenge und Rückhalteeffizienz zu erwarten war. Die Gehalte lagen deutlich niedriger als die PFOA-Werte in einem analogen Messprogramm im ersten Halbjahr 2008 (LfU 2012).

### 3.1.3 PCDD/PCDF

In allen untersuchten Rehleberproben aus den vier ausgewählten Gebieten wurden erhöhte Konzentrationen an PCDD/PCDF gefunden. Allerdings zeigten die Gehalte zwischen den einzelnen Gebieten z. T. deutliche Unterschiede: Die höchsten PCDD/PCDF-Konzentrationen wurden in den Rehlebern aus dem Öttinger Forst und dem Lehr- und Forschungsrevier des Bayerischen Jagdverbandes im Landkreis Wunsiedel gemessen, die niedrigsten in den Proben aus dem Nationalpark Berchtesgaden, wo der mittlere TEQ-Wert nur etwa halb so hoch war (s. Abb. 10 und Tab. 9). Die mittleren PCDD/PCDF-Konzentrationen in den Rehleberproben aus dem Ebersberger Forst lagen nur wenig höher als in denen aus dem Nationalpark Berchtesgaden.

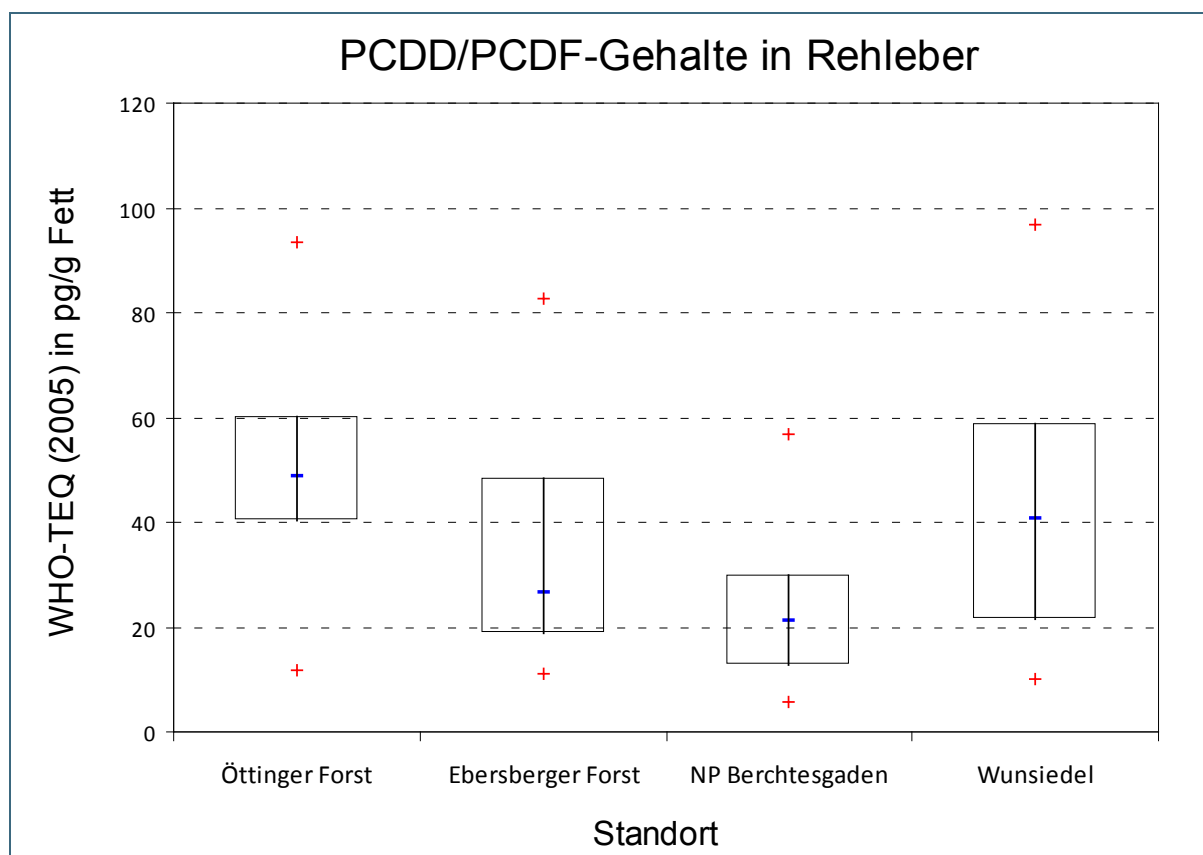


Abb. 10: Vergleich der PCDD/PCDF-Konzentrationen in Rehlebern aus vier verschiedenen Gebieten in pg WHO-TEQ/g Fett.

Tab. 9: PCDD/PCDF-Konzentrationen in pg WHO-TEQ/g Fett (Minimum, Maximum, Median, Mittelwert) in Rehlebern aus vier verschiedenen Gebieten.

PCDD/F in pg WHO-TEQ/g Fett	Öttinger Forst	Ebersberger Forst	NP Berchtesgaden	Wunsiedel
Probenzahl	15	15	15	11
Minimum	11,8	11,1	5,75	10,1
Maximum	70,7	82,6	56,8	96,9
<b>Median</b>	<b>45,3</b>	<b>26,4</b>	<b>21,1</b>	<b>40,6</b>
<b>Mittelwert</b>	<b>45,6</b>	<b>37,2</b>	<b>25,0</b>	<b>43,0</b>

Ähnliche PCDD/PCDF-Gehalte wie im NP Berchtesgaden und im Ebersberger Forst fanden SCHRÖTER-KERMANI et al. (2011) in 21 Leberproben von einjährigen Rehen aus zwei urbanisierten und sieben ländlichen Gebieten Deutschlands (Bereich: 8,5 bis 61,4 pg WHO-TEQ/g Fett; Median: 25,5 pg WHO-TEQ/g Fett). Diese Proben stammten aus der Umweltprobenbank des Bundes aus den Jahren 2001 bis 2007. Etwas höhere PCDD/PCDF-Konzentrationen von 13 bis 109 pg WHO-TEQ/g Fett wurden in zehn Rehleberproben aus verschiedenen Gebieten Großbritanniens in den Jahren 2005 und 2006 gefunden (MORTIMER et al. 2008). Ein Zusammenhang mit dem Fettgehalt der Proben war dabei nicht erkennbar.

Das LGL untersuchte 2011 drei Hirschlebern aus Zuchtbetrieben und fand PCDD/PCDF-Gehalte von 6,8 bis 36,5 pg WHO-TEQ/g Fett (Mittelwert: 25,6 pg WHO-TEQ/g Fett), also eine ähnliche Belastung wie in den in diesem Projekt untersuchten Rehlebern (LGL 2012).

Als Orientierung zur Einschätzung der Höhe dieser Konzentrationen kann der nach der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 bis 31.12.2011 EU-weit geltende lebensmittelrechtliche Höchstwert für PCDD/PCDF in Leber von Haustieren wie Rind, Schaf, Schwein und Geflügel von 6,0 pg WHO-TEQ/g Fett herangezogen werden, der für Leber von Wildtieren und auch von Farmwild jedoch nicht gilt (Europäische Kommission 2006). Demnach wären mit einer Ausnahme die PCDD/PCDF-Konzentrationen von allen untersuchten Rehlebern über diesem Höchstwert gelegen.

Anmerkung:

Dieser PCDD/F-Höchstwert für Leber von Nutztieren wurde zum 01.01.2012 mit der Verordnung (EU) Nr. 1259/2011 auf 4,5 pg WHO-TEQ/g Fett verringert; ebenso wurden einige Höchstwerte für PCDD/F und für die Summe von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) für Fleisch von Nutztieren herabgesetzt (EUROPÄISCHE KOMMISSION 2011). Der PCDD/F-Höchstwert für Leber wurde schließlich zum 01.01.2014 mit der Verordnung (EU) Nr. 1067/2013 geändert und ist seitdem auf Frischgewicht bezogen, wobei für Leber von Schafen nun ein vierfach höherer Wert gilt als für die anderen Nutztiere (EUROPÄISCHE KOMMISSION 2013). Da die Proben in diesem Projekt im Jahr 2011 gewonnen wurden, werden in diesem und den weiteren Kapiteln die im Jahr 2011 gemäß Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 (EUROPÄISCHE KOMMISSION 2006) für Nutztiere geltenden lebensmittelrechtlichen Höchstwerte für PCDD/F bzw. für die Summe von PCDD/F und dl-PCB für Vergleichszwecke verwendet.

Aufgrund der hohen PCDD/PCDF-Konzentrationen in den Rehlebern wurden zum Vergleich von den ersten neun Tieren aus dem Öttinger Forst auch die zugehörigen erhaltenen Fleischproben untersucht, da Rehfleisch für den menschlichen Verzehr mengenmäßig wesentlich relevanter als Rehleber ist.

Der lebensmittelrechtliche EU-weit geltende Höchstwert für PCDD/PCDF in Muskelfleisch von Rindern und Schafen lag bis 31.12.2011 bei 3,0 pg WHO-TEQ/g Fett (seitdem bei 2,5 pg WHO-TEQ/g Fett), gilt aber nicht für Wildtiere (EUROPÄISCHE KOMMISSION 2006).

In den untersuchten Fleischproben lagen die PCDD/PCDF-Gehalte zwischen 0,45 und 1,06 pg WHO-TEQ/g Fett (Median: 0,63 pg WHO-TEQ/g Fett) und somit deutlich unterhalb dieses Höchstwertes. In Abb. 11 sind die WHO-TEQ-Werte der Rehfleischproben graphisch dargestellt.

In Tab. 10 sind die WHO-TEQ-Werte der PCDD/PCDF in Rehleber und Rehfleisch der entsprechenden neun Tiere nebeneinander dargestellt. Es ist deutlich sichtbar, dass in den Fleischproben sehr viel geringere PCDD/PCDF-Konzentrationen gemessen wurden als in den entsprechenden Leberproben. Der Unterschied betrug nahezu zwei Größenordnungen; das PCDD/PCDF-Konzentrationsverhältnis Leber / Fleisch lag auf WHO-TEQ-Basis zwischen 25 und 104.

Diese außerordentlich starke organspezifische Anreicherung von Dioxinen und Furanen in der Leber ist bereits durch Untersuchungen bei Schafen bekannt und tritt offensichtlich auch bei anderen kleinen Wiederkäuern wie Rehen und Hirschen auf (MORTIMER et al. 2008; LGL 2011b). Die genaue Ursache hierfür ist noch nicht bekannt. Das LGL hatte 2009 in einer Probe Hirschleber einen Summengehalt für die PCDD/F und dl-PCB von 65,7 pg WHO-TEQ/g Fett gefunden, während im Fleisch dieses Tieres nur 2,8 pg WHO-TEQ/g Fett gemessen wurden (LGL 2011b).

2011 untersuchte das LGL eine größere Zahl an Fleischproben von Hirschen aus Zucht, Handel und Wildbeständen auf PCDD/F und dl-PCB. Die PCDD/F-Konzentrationen in den zwölf Fleischproben von Wildhirschen lagen bei 0,31 bis 1,3 pg WHO-TEQ/g Fett (Mittelwert: 0,62 pg WHO-TEQ/g Fett) und somit ähnlich niedrig wie die Gehalte in den hier untersuchten Rehfleischproben (LGL 2012). Die PCDD/F-Konzentrationen in neun Hirschfleischproben aus dem Handel (Mittelwert: 0,90 pg WHO-TEQ/g Fett) und in zwölf Fleischproben von Hirschen aus Zuchtbetrieben (Mittelwert: 1,1 pg WHO-TEQ/g Fett) lagen jeweils geringfügig höher, wobei sich unter letzteren auch die Proben der drei Tiere befanden, deren Leber wesentlich höhere PCDD/F-Gehalte aufwiesen (s. vorige Seite).

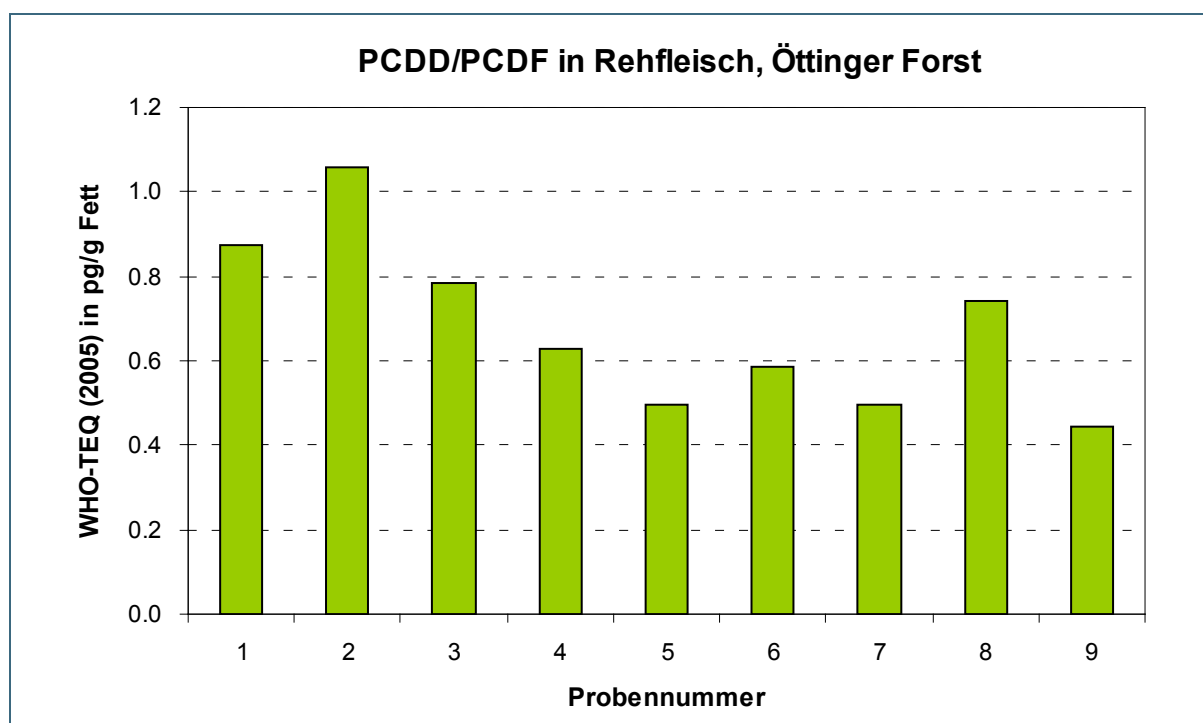


Abb. 11: WHO-TEQ-Werte der PCDD/PCDF in Rehfleisch aus dem Öttinger Forst in pg/g Fett (n=9)

Tab. 10: PCDD/PCDF-Konzentrationen in pg WHO-TEQ/g Fett in Rehleber und -fleisch sowie Konzentrationsverhältnis Leber / Fett bei neun Tieren aus dem Öttinger Forst.

Proben-Nr.	Rehleber PCDD/F (pg WHO-TEQ/g Fett)	Rehfleisch PCDD/F (pg WHO-TEQ/g Fett)	Konz. verhältnis Leber / Fleisch
1	27,6	0,87	31,6
2	63,4	1,06	60,0
3	29,5	0,79	37,5
4	65,1	0,63	104
5	43,3	0,50	87,0
6	14,4	0,59	24,5
7	40,2	0,49	81,2
8	37,0	0,74	50,0
9	11,8	0,45	26,5
<b>Median</b>	<b>37,0</b>	<b>0,63</b>	<b>50,0</b>

### 3.1.4 PCB

Die Erfahrungen aus den Untersuchungen verschiedener Proben tierischer Herkunft haben gezeigt, dass in der Regel die dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) im Vergleich zu den nicht-dioxinähnlichen PCB, zu denen auch die in Tab. 5 aufgeführten sechs Indikator-PCB gehören, die kritischere Belastung darstellen (KÖRNER 2005; VON DER TRENCK et al. 2007). Deshalb und zur besseren Übersichtlichkeit beschränkt sich dieser Bericht auf die Darstellung der Ergebnisse der dl-PCB.

In allen untersuchten Rehleberproben aus den vier ausgewählten Gebieten wurden auch erhöhte Konzentrationen der dl-PCB wie der nicht-dioxinähnlichen PCB gefunden. Die Gehalte der dl-PCB lagen auf TEQ-Basis in einem ähnlichen Bereich wie die der chlorierten Dioxine und Furane. Die Ergebnisse sind in Tab. 11 zusammengefasst.

Tab. 11: Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) in pg WHO-TEQ/g Fett (Minimum, Maximum, Median, Mittelwert) in Rehlebern aus vier verschiedenen Gebieten.

dl-PCB in pg WHO-TEQ/g Fett	Öttinger Forst	Ebersberger Forst	NP Berchtesgaden	Wunsiedel
Probenzahl	15	15	15	11
Minimum	6,3	10,0	10,2	12,6
Maximum	67,0	55,3	84,7	65,2
<b>Median</b>	<b>29,9</b>	<b>39,8</b>	<b>20,7</b>	<b>43,5</b>
<b>Mittelwert</b>	<b>30,7</b>	<b>31,9</b>	<b>26,9</b>	<b>39,9</b>

Bei jeweils ähnlichen Median- und Mittelwerten im Vergleich zu den PCDD/PCDF-Gehalten wurden die höchsten Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB in den Rehlebern aus dem Lehr- und Forschungsrevier des Bayerischen Jagdverbandes im Landkreis Wunsiedel gemessen, die niedrigsten in den Proben aus dem Nationalpark Berchtesgaden, wo die TEQ-Werte im Mittel nur etwa die Hälfte betragen.

In den Rehleberproben aus dem Ebersberger Forst lag der Medianwert des PCB-TEQ um rund 50 % höher als der PCDD/PCDF-TEQ, während es sich in den Proben aus dem Öttinger Forst umgekehrt verhielt. Die höheren mittleren PCB-Konzentrationen in den Rehlebern aus dem Ebersberger Forst



könnten eine Folge des seit Jahrzehnten andauernden atmosphärischen Transportes von PCB aus dem Ballungsraum München mit zahlreichen diffusen PCB-Quellen in die Umgebung sein. Ein solcher atmosphärischer Transport von PCB aus der Großstadt in die ländliche Umgebung wurde für Stadt und Kanton Zürich nachgewiesen (GASIC et al. 2009). Bei der immissionsökologischen Dauerbeobachtung des LfU mit standardisierten Weidelgraskulturen werden an der städtischen Dauerbeobachtungsstation in München seit Beginn der PCB-Analytik im Jahr 2000 deutlich höhere Konzentrationen an Indikator-PCB und dioxinähnlichen PCB gemessen als an allen sieben ländlichen Dauerbeobachtungsstationen.

Die in den Rehlebern aus dem NP Berchtesgaden und dem Öttinger Forst gefundenen Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB entsprechen den Gehalten in 21 Leberproben von einjährigen Rehen aus zwei urbanisierten und sieben ländlichen Gebieten Deutschlands aus den Jahren 2001 bis 2007 mit einem Median von 23,2 pg WHO-TEQ/g Fett und einem Bereich von 7,7 bis 52,0 pg WHO-TEQ/g Fett (SCHRÖTER-KERMANI et al. 2011). Die in den Rehlebern aus der Umweltprobenbank des Bundes gemessenen TEQ-Werte der dl-PCB und PCDD/PCDF lagen in einem ähnlichen Bereich, was mit den Ergebnissen dieses Projektes übereinstimmt. Im Gegensatz dazu lagen die Konzentrationen der dl-PCB in zehn Rehleberproben aus verschiedenen Gebieten Großbritanniens aus den Jahren 2005 und 2006 mit 3,7 bis 50 pg WHO-TEQ/g Fett deutlich niedriger als die PCDD/PCDF-Gehalte (MORTIMER et al. 2008).

Das LGL fand 2011 in drei Hirschlebern aus Zuchtbetrieben dl-PCB-Gehalte von 3,0 bis 60,8 pg WHO-TEQ/g Fett (Mittelwert: 40,6 pg WHO-TEQ/g Fett) und damit eine ähnliche PCB-Belastung wie die in diesem Projekt untersuchten Rehlebern (LGL 2012).

Von neun Rehen aus dem Öttinger Forst wurden die zugehörigen Fleischproben auch auf PCB untersucht. Die Gehalte der dioxinähnlichen PCB lagen zwischen 0,71 und 1,34 pg WHO-TEQ/g Fett (Median: 0,97 pg WHO-TEQ/g Fett) und somit etwas höher als die PCDD/PCDF-Konzentrationen, aber wesentlich niedriger als die Gehalte der dioxinähnlichen PCB in den entsprechenden Leberproben. In Tab. 12 sind die WHO-TEQ-Werte der dioxinähnlichen PCB in Leber und Fleisch der neun Rehe nebeneinander dargestellt. Der Unterschied betrug jeweils mehr als eine Größenordnung; das PCB-Konzentrationsverhältnis Leber / Fleisch lag auf WHO-TEQ-Basis zwischen 8,8 und 57 und war damit im Mittel halb so hoch wie das Konzentrationsverhältnis Leber / Fleisch der PCDD/PCDF.

Tab. 12: Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) in pg WHO-TEQ/g Fett in Rehleber und -fleisch sowie Konzentrationsverhältnis Leber / Fett bei neun Tieren aus dem Öttinger Forst.

Proben-Nr.	Rehleber dl-PCB (pg WHO-TEQ/g Fett)	Rehfleisch dl-PCB (pg WHO-TEQ/g Fett)	Konz. verhältnis Leber / Fleisch
1	21,7	0,81	26,9
2	43,3	1,10	39,4
3	23,9	0,97	24,7
4	67,0	1,18	56,6
5	27,5	0,95	28,9
6	13,6	1,34	10,1
7	22,0	0,93	23,6
8	19,6	1,17	16,8
9	6,3	0,71	8,8
<b>Median</b>	<b>22,0</b>	<b>0,97</b>	<b>24,7</b>

In Abb. 12 ist die Summe der WHO-TEQ-Werte der PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB der neun analysierten Rehfleischproben aus dem Öttinger Forst dargestellt. Die Gesamt-TEQ-Werte lagen in einem engen Bereich von 1,16 bis 2,16 pg WHO-TEQ/g Fett mit einem Median von 1,75 pg WHO-TEQ/g Fett. Der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ-Wert betrug zwischen 48 und 70 % (Median: 62 %); somit lag der PCB-TEQ-Wert in acht von neun Rehfleischproben höher als der PCDD/PCDF-TEQ.

Der lebensmittelrechtliche EU-weit geltende Höchstwert für die Summe aus PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB in Muskelfleisch von Rindern und Schafen lag bis 31.12.2011 bei 4,5 pg WHO-TEQ/g Fett (seitdem bei 4,0 pg WHO-TEQ/g Fett) und somit deutlich höher als die in den Rehfleischproben gemessenen Gehalte (EUROPÄISCHE KOMMISSION 2006).

Das LGL fand 2011 in 12 Fleischproben von Wildhirschen dl-PCB-Konzentrationen von 0,33 bis 4,5 pg WHO-TEQ/g Fett (Mittelwert: 1,8 pg WHO-TEQ/g Fett) und somit meist höhere Gehalte als in den hier untersuchten Rehfleischproben (LGL 2012). Die PCB-TEQ-Werte lagen dabei höher als die TEQ-Werte der PCDD/F, was mit den Ergebnissen der Rehfleischproben aus dem Öttinger Forst übereinstimmt. Höhere dl-PCB-Konzentrationen im Vergleich zu den PCDD/F-Gehalten fand das LGL auch in neun Hirschfleischproben aus dem Handel (Mittelwert: 1,7 pg WHO-TEQ/g Fett) und in 12 Fleischproben von Hirschen aus Zuchtbetrieben (Mittelwert: 2,5 pg WHO-TEQ/g Fett), wobei der Bereich der PCB-Belastung jeweils ähnlich wie im Fleisch von Wildhirschen war.

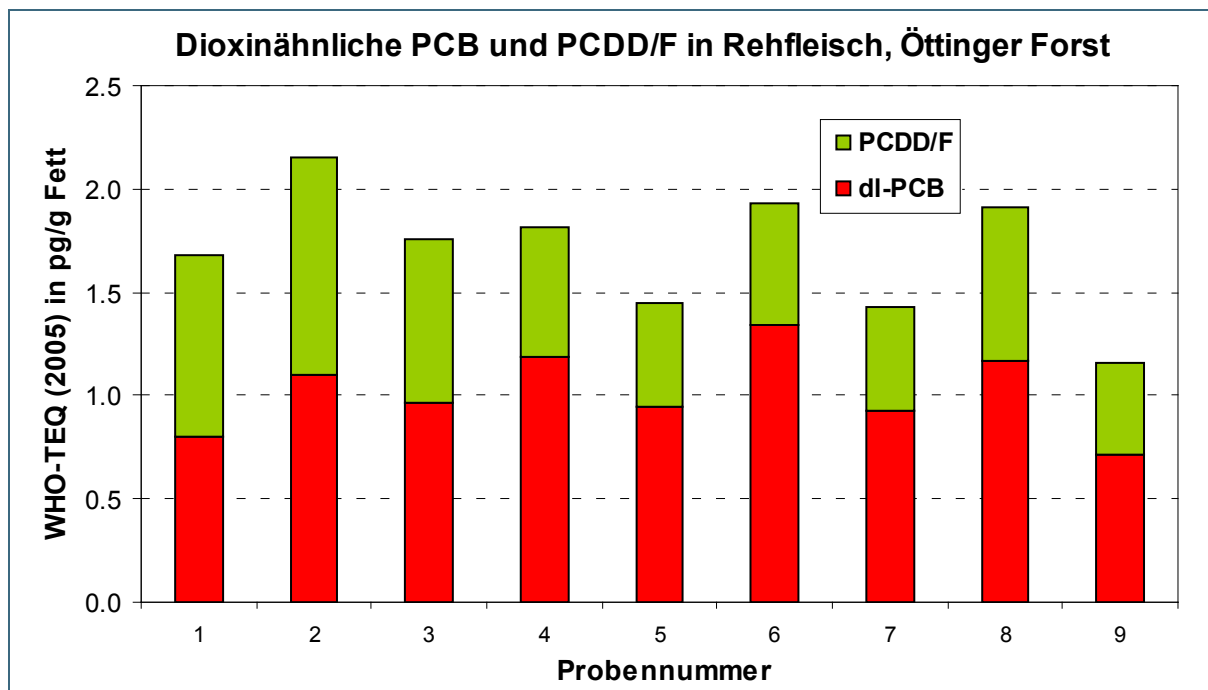


Abb. 12: WHO-TEQ-Werte der dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) und PCDD/PCDF in Rehfleisch aus dem Öttinger Forst in pg/g Fett (n = 9)

### 3.1.5 Elemente

Blei lag mit Ausnahme von fünf Proben in sämtlichen untersuchten Rehlebern aus den vier Gebieten unter der Bestimmungsgrenze von 0,15 bis 0,25 mg/kg Trockenmasse (TM). Bei den fünf Positivbefunden mit maximal 1,6 mg/kg TM ist ein Einfluss durch das Geschoss wahrscheinlich.

Im Gegensatz zum Blei war Cadmium in allen untersuchten 56 Proben zu finden. Die Werte erstreckten sich vom Bereich der Bestimmungsgrenze (0,11 mg/kg TM) bis zu 7,4 mg/kg TM. Wie in Abb. 13

gut zu erkennen ist, weist die Cadmiumbelastung der Rehe in den vier Gebieten deutliche Unterschiede. Die höchsten Cadmiumkonzentrationen wiesen die Rehlebern aus dem Öttinger Forst auf, gefolgt von denen aus dem Nationalpark Berchtesgaden. Die Cadmiumgehalte in den Rehlebern aus dem Ebersberger Forst und besonders denen aus Wunsiedel waren deutlich niedriger. Eine Erklärung für die signifikant höheren Cadmiumgehalte in den Rehlebern aus dem Öttinger Forst kann derzeit nicht gegeben werden. Von einer konkreten Cadmiumlast oder einer (früheren) Emission durch Industriebetriebe in diesem Gebiet war auf Nachfrage im zuständigen Wasserwirtschaftsamt nichts bekannt.

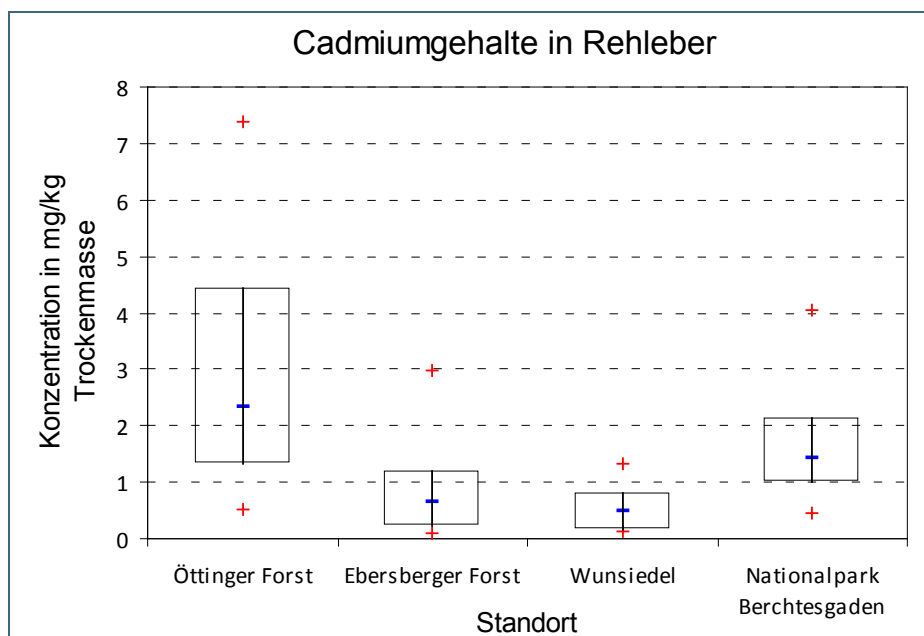


Abb. 13: Vergleich der Cadmium-Konzentrationen in Lebern von Rehen aus vier verschiedenen Gebieten in mg/kg Trockenmasse.

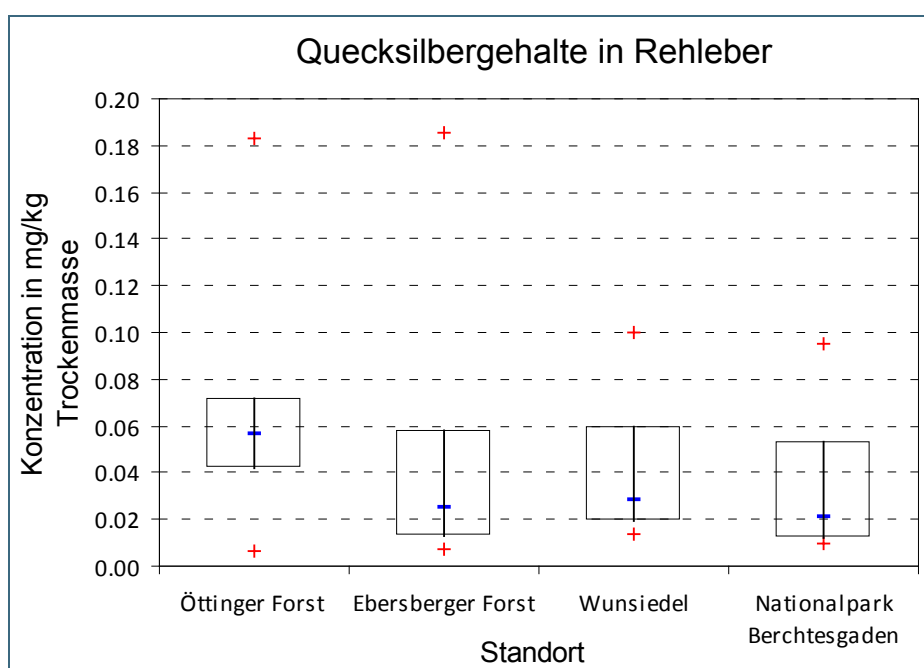


Abb. 14: Vergleich der Quecksilber-Konzentrationen in Lebern von Rehen aus vier verschiedenen Gebieten in mg/kg Trockenmasse.

Im Gegensatz zum Cadmium war die Quecksilberbelastung der Rehe in drei der vier Gebieten mit Medianwerten von 0,021 bis 0,028 mg/kg TM sehr ähnlich (Abb. 14). Im Vergleich zu den übrigen Gebieten sind die Quecksilberkonzentrationen in Rehlebern aus dem Öttinger Forst mit einem Median von 0,057 mg/kg TM leicht erhöht. Möglicherweise ist dies eine Folge der fast ein Jahrhundert lang er-

folgten Quecksilbereinträge durch die Chloralkalielektrolyse mit dem Amalgamverfahren im Industriepark Gendorf. Die Quecksilberbelastung von Wanderfalkeneiern aus Baden-Württemberg lag 2009 mit einem Median von 0,27 ng/g TM um rund eine Größenordnung höher (VON DER TRENCK et al. 2010).

Kobalt war in allen Rehleberproben quantifizierbar; die Gehalte lagen in einem Bereich von 0,07 bis 0,3 mg/kg TM. Arsen war hingegen bei einer Bestimmungsgrenze von 0,024 bis 0,040 mg/kg TM nicht in allen Leberproben quantifizierbar. Größere Unterschiede zwischen den Gebieten waren ebenso wie beim Kobalt nicht erkennbar. Der Maximalgehalt lag bei 0,14 mg/kg TM.

Antimon war lediglich in drei Proben quantifizierbar (Bestimmungsgrenze: 0,015 bis 0,025 mg/kg TM), obwohl Antimontrioxid in großen Mengen als Synergist zusammen mit bromierten und chlorierten Flammenschutzmitteln in Kunststoffen und Textilien sowie als Bestandteil von Bremsbelägen verwendet wird. Möglicherweise wird Antimontrioxid im Gegensatz zu den bromierten Diphenylethern (s. Kap. 3.1.1) auf atmosphärischem Weg nicht über größere Strecken verbreitet, was aufgrund der sehr geringen Flüchtigkeit plausibel wäre. Andererseits kommen auch eine mögliche schlechtere Bioverfügbarkeit und eine geringere Akkumulation in der Leber als Erklärung in Betracht.

### 3.1.6 Weitere z. T. endokrin wirksame Substanzen

Bei der Untersuchung dieser Substanzen stellte sich heraus, dass die Konzentration bei fast allen Proben unterhalb der jeweiligen Bestimmungs- bzw. Nachweisgrenze lag. Lediglich bei wenigen Proben konnten Gehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze gemessen werden. In Tab. 13 sind beispielhaft die Ergebnisse der Analysen von Rehleberproben aus dem Öttinger Forst dargestellt.

Tab. 13: Übersicht über die Analyseergebnisse der weiteren, z. T. endokrin wirksamen Substanzen in Rehlebern aus dem Öttinger Forst.

	110050-01 µg/kg FG	110050-02 µg/kg FG	110050-03 µg/kg FG	110050-04 µg/kg FG	110050-05 µg/kg FG	110050-06 µg/kg FG	110050-07 µg/kg FG	110050-08 µg/kg FG	110050-09 µg/kg FG	110050-10 µg/kg FG
<b>OP</b>	N 1	N 1	N 1	N 1	N 1	N 1	N 1	N 1	N 1	N 1
<b>NP</b>	<5	<5	N 5	<5	N 5	<5	<5	<5	N 5	N 5
<b>OTNE</b>	N 25	N 25	N 25	N 25	N 25	<25	<25	<25	N 25	N 25
<b>AHTN</b>	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5
<b>HHCB</b>	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5
<b>DBP</b>	N 50	N 50	N 50	N 50	N 50	N 50	N 50	N 50	<b>120</b>	<b>85</b>
<b>TCL</b>	N 1	N 1	N 1	N 1	N 1	N 1	N 1	N 1	N 1	N 1
<b>TCLM</b>	N 1	N 1	N 1	N 1	N 1	N 1	N 1	N 1	N 1	N 1
<b>DEHP</b>	<100	N 100	<100	N 100	<100	N 100	<100	N 100	N 100	<b>110</b>
<b>Hexamoll®</b>	N 100	N 100	N 100	N 100	N 100	N 100	N 100	N 100	N 100	N 100
<b>DINP</b>	N 500	N 500	N 500	N 500	N 500	N 500	N 500	N 500	N 500	N 500
<b>BPA</b>	N 50	N 50	N 50	N 50	N 50	N 50	N 50	N 50	N 50	N 50
<b>TCP</b>	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5
<b>TCEP</b>	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5
<b>TBEP</b>	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB
<b>TDCPP</b>	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5
<b>TPP</b>	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5	N 5

#### Legende:

N  $\triangleq$  nicht nachweisbar; Zahl  $\triangleq$  Bestimmungsgrenze

<  $\triangleq$  kleiner Bestimmungsgrenze; Zahl  $\triangleq$  Bestimmungsgrenze

NB  $\triangleq$  nicht auswertbar

Für die phenolischen Substanzen Bisphenol A (BPA), 4-Octylphenol (OP), 4-Nonylphenol (NP) und Triclosan (TCL) ist zu beachten, dass mit der angewandten Analysenmethode nur die freien Substanzen erfasst wurden, nicht aber deren Konjugate mit körpereigenen Substanzen (Glukuronide und Sulfate).

## 3.2 Wildschweine

### 3.2.1 Bromierte Flammschutzmittel

Bei der Analytik der bromierten Flammschutzmittel in Wildschweinleber zeigte sich ebenso wie bei den Rehlebern, dass außer den beiden PBDE-Kongeneren 47 und 99 die Bestimmungsgrenze bei den anderen untersuchten Substanzen nur bei wenigen Proben erreicht wurde. Die Kongenerenverteilung war also bei beiden Tierarten sehr ähnlich. Beispielhaft sind diese beiden Kongenere für 15 der 16 analysierten Proben graphisch in Abb. 15 dargestellt.

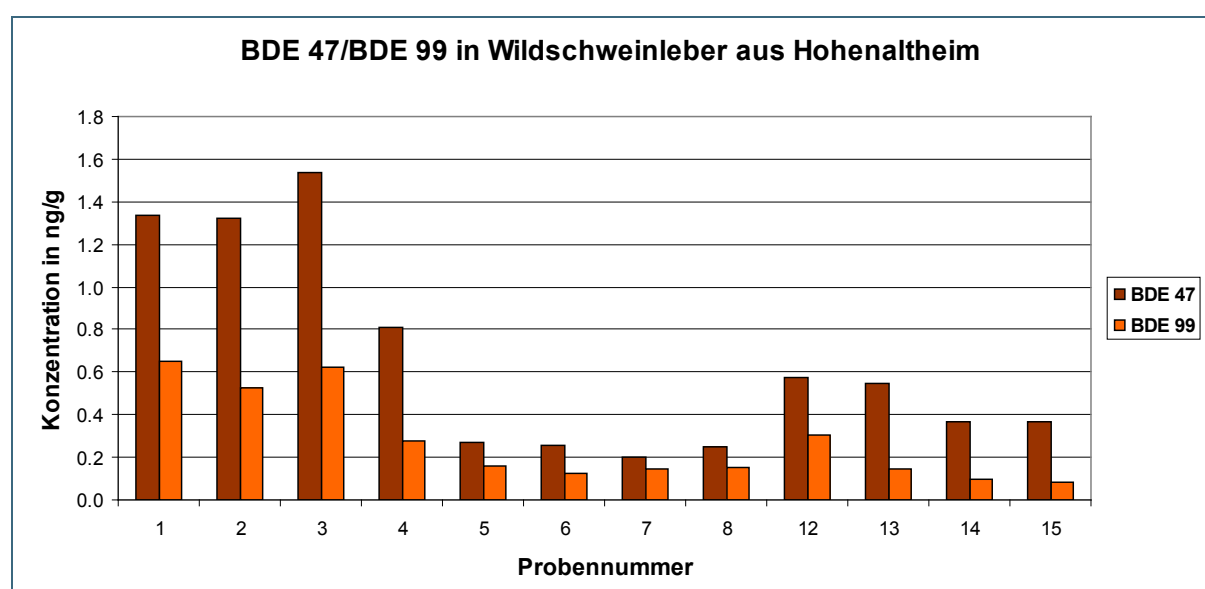


Abb. 15: Konzentrationen an BDE 47 und BDE 99 in Wildschweinlebern aus dem Forst Hohentalheim, Landkreis Donau-Ries in ng/g Fett.

Die Gehalte an BDE 47 lagen zwischen 0,2 und 1,5 ng/g Fett. Für BDE 99 wurden Konzentrationen von 0,08 bis 0,6 ng/g Fett gefunden. Die Gehalte lagen also für beide Kongenere und auch für die Summe der 8 PBDE-Kongenere in etwa im Bereich wie in den Rehlebern aus vier anderen Gebieten (siehe Kapitel 3.1.1). BDE 153, welches in den meisten Rehlebern in vergleichbaren Konzentrationen wie BDE 99 auftrat, war nur in fünf der 16 Wildschweinlebern quantifizierbar (s. Tab. 14).

Von den anderen analysierten bromierten Flammschutzmitteln wurde nur Hexabrombenzol und Hexabromcyclododecan (HBCD) jeweils in zwei Proben gefunden.

Tab. 14: PBDE-Konzentrationen in ng/g Fett (Minimum, Maximum, Medianwert) in Wildschweinlebern aus dem Forst Hohentalheim, Landkreis Donau-Ries (n = 15) und Wunsiedel (n = 1). BG = Bestimmungsgrenze.

Kongener	N > BG	Minimum ng/g Fett	Maximum ng/g Fett	Median ng/g Fett
BDE 28	3	<0,032	0,10	
<b>BDE 47</b>	<b>16</b>	<b>0,18</b>	<b>1,54</b>	<b>0,37</b>
<b>BDE 99</b>	<b>16</b>	<b>0,058</b>	<b>0,65</b>	<b>0,15</b>
BDE 100	4	<0,031	0,16	
<b>BDE 153</b>	<b>5</b>	<0,046	<b>0,43</b>	
BDE 154	4	<0,035	0,12	
BDE 183	3	<0,11	0,21	
BDE 209	2	<0,047	0,57	
<b>Summe 8 PBDE</b>		<b>0,25</b>	<b>2,93</b>	<b>0,68</b>

### 3.2.2 Perfluorierte Tenside

In den untersuchten 15 Wildschweinlebern aus Hohentalheim, Landkreis Donau-Ries, wurden Gehalte an Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) im unteren dreistelligen µg/kg-Bereich nachgewiesen. In Abb. 16 sind die Konzentrationen graphisch dargestellt. Die PFOS-Gehalte lagen in einem engen Konzentrationsbereich von 78 bis 416 µg/kg FG mit einem Medianwert von 138 µg/kg FG.

Der enge Konzentrationsbereich in den Wildschweinlebern ist sicher eine Folge der Umzäunung des Reviers und spiegelt die offensichtlich relativ gleichmäßige räumliche Verteilung der PFOS-Belastung in diesem Waldökosystem wieder. In frei zugänglichen Forsten werden hingegen Wildschweine angetroffen, die im Laufe ihres Lebens weite Wanderungstrecken zurückgelegt haben und sich dadurch in verschiedenen bewachsenen und durchaus unterschiedlich mit persistenten Schadstoffen belasteten Ökosystemen aufgehalten haben.

Die PFOS-Konzentrationen in den Wildschweinlebern aus Hohentalheim lagen in einem ähnlichen Bereich wie in Untersuchungen aus Hessen und Baden-Württemberg: Bei Analysen von mehr als 500 Wildschweinlebern aus Hessen aus den Jahren 2002–2009 durch den Landesbetrieb Hessisches Landeslabor lagen die PFOS-Gehalte mit einem Median von 49 µg/kg FG und einem Maximum von 1.780 µg/kg FG tendenziell niedriger als in diesem Projekt (STAHL 2009). In Baden-Württemberg wurden im Herbst/Winter 2007/08 im Rahmen der staatlichen Verwaltungsjagd aus jedem der vier Regierungsbezirke ca. 25 Proben Wildschweinlebern erhoben und vom CVUA Karlsruhe auf PFT untersucht. Der Medianwert lag mit 418 µg/kg FG höher als die in diesem Projekt gemessenen Gehalte, ebenso das Maximum mit 1590 µg/kg FG (CVUA Karlsruhe 2009).

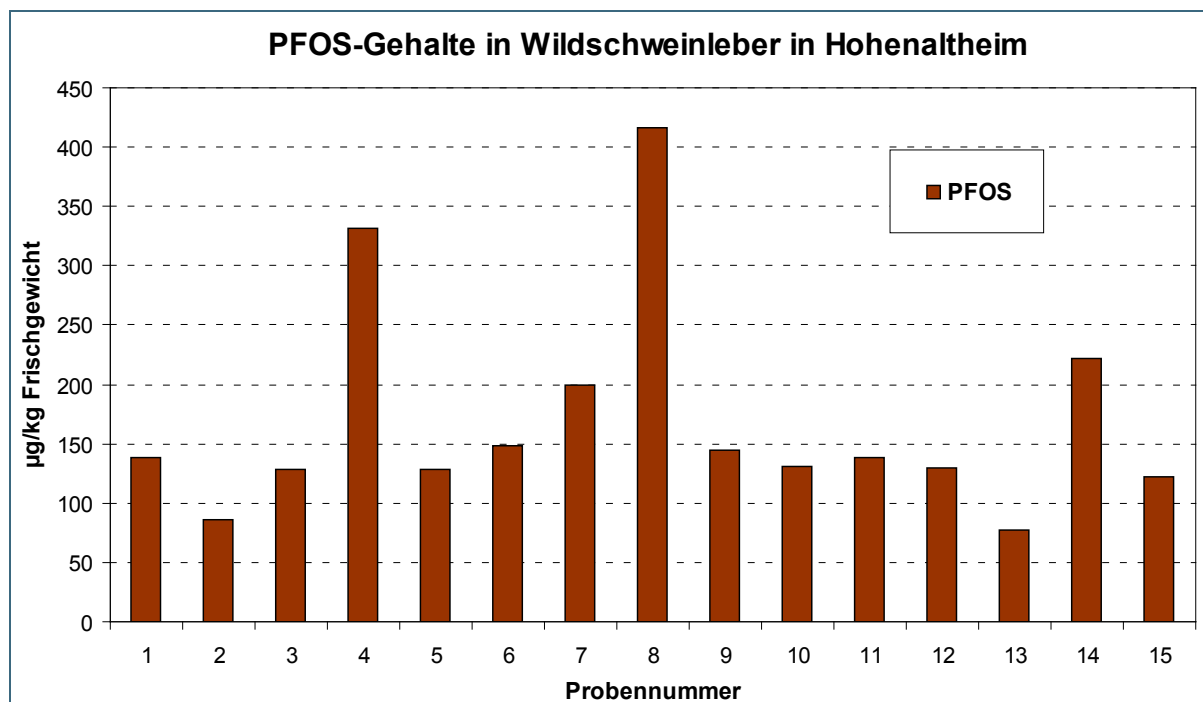


Abb. 16: Konzentrationen an PFOS in µg/kg Frischgewicht in Wildschweinlebern aus Hohenaltheim, Landkreis Donau-Ries.

Veröffentlichte Ergebnisse zu PFOS und PFOA in inneren Organen von Wildschweinen aus Bayern gibt es für fünf Tiere, davon zwei aus Revieren außerhalb des bayerischen Chemiedreiecks, nur unter der Sammelbezeichnung „Wildschweinnereien“ (LGL 2011a), sodass ein direkter Vergleich mit den Ergebnissen dieses Projekts nicht möglich ist.

Erwähnenswert ist, dass PFOS auch in der Leber von Hausschweinen weit verbreitet auftritt, wenngleich offensichtlich in deutlich niedrigeren Konzentrationen: Das LGL fand 2013 in allen 20 untersuchten Leberproben von Hausschweinen PFOS mit einem Mittelwert von 12,2 µg/kg FG (Bereich: 1,9 bis 34,8 µg/kg FG), also etwa eine Größenordnung niedrigere Gehalte als in den hier untersuchten Wildschweinlebern (LGL 2014a). PFOA war hingegen nur in einer einzigen Probe mit 1,5 µg/kg FG nachweisbar.

Von den anderen perfluorierten Säuren waren die längerkettigen Carbonsäuren ab Perfluorheptansäure in allen Proben zu finden; die Konzentrationen lagen aber in der Regel unter 10 µg/kg FG und wie bei PFOS in einem engen Bereich. Eine Übersicht findet sich in Tab. 15. Bei insgesamt niedrigeren Konzentrationen zeigten Wanderfalkeneier aus Baden-Württemberg 2009 eine ähnliche Substanzverteilung (VON DER TRENCK et al. 2010): Von PFOA zu PFDoA stiegen die Gehalte; PFBS und PFHxS waren ebenfalls nachweisbar. Der Median für PFOS lag bei 262 µg/kg TM (rund 52 µg/kg FG).

Tab. 15: Konzentrationen von perfluorierten Tensiden in µg/kg Frischgewicht (Minimum, Maximum, Medianwert) in Wildschweinlebern aus dem Forst Hohenaltheim, Landkreis Donau-Ries (n = 15). BG = Bestimmungsgrenze; nn = nicht nachweisbar.

Substanz	N > BG	Minimum µg/kg FG	Maximum µg/kg FG	Median µg/kg FG
PFBA	15	0,43	1,3	0,73
PFPeA	2	nn	0,30	-
PFBS	8	nn	0,41	0,25
PFHxA	10	nn	1,1	0,49
PFHpA	15	0,30	2,7	1,9
PFHxS	14	<BG	2,7	0,98
PFOA	15	1,4	8,3	5,6
PFNA	15	3,3	12,7	8,7
<b>PFOS</b>	15	<b>78</b>	<b>416</b>	<b>138</b>
PFDA	15	5,4	10,9	7,3
PFUdA	15	4,7	11,0	6,6
PFDoA	15	4,5	9,7	5,6

### 3.2.3 PCDD/PCDF

Von den Wildschweinproben aus Hohenaltheim, Landkreis Donau-Ries, wurden zunächst alle 15 Leberproben auf polychlorierte Dioxine und Furane untersucht. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 16 zusammengefasst.

Ähnlich wie die Rehlebern aus vier anderen Gebieten wiesen auch die Wildschweinlebern aus Hohenaltheim relativ hohe PCDD/PCDF-Gehalte auf, wenngleich der Median mit 14,6 pg WHO-TEQ/g Fett um einen Faktor 1,5 bis 3 niedriger lag als die Mediane der Rehlebern (s. 3.1.3).

Die einzige erhaltene Wildschweinleber aus dem Lehr- und Forschungsrevier des Bayerischen Jagdverbandes bei Wunsiedel wies mit 105 pg WHO-TEQ/g Fett eine wesentlich höhere PCDD/PCDF-Belastung auf, die sogar höher lag als der maximale Gehalt in den neun untersuchten Rehlebern aus diesem Revier.

PCDD/PCDF in pg WHO-TEQ/g Fett	Hohenaltheim
Minimum	4,3
Maximum	46,5
<b>Median</b>	<b>14,6</b>
<b>Mittelwert</b>	<b>16,7</b>

Tab. 16: PCDD/PCDF-Konzentrationen (Minimum, Maximum, Median, Mittelwert) in pg WHO-TEQ/g Fett in 15 Wildschweinlebern aus Hohenaltheim, Landkreis Donau-Ries.

Bis 31.12.2011 lag nach der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 der EU-weit geltende lebensmittelrechtliche Höchstwert für PCDD/F in Schweineleber bei 6,0 pg WHO-TEQ/g Fett (EUROPÄISCHE KOMMISSION 2006). Dieser Wert bezieht sich allerdings nur auf Hausschweine, sodass er lediglich zur Orientierung für Wildschweine dienen kann. Somit wären die PCDD/PCDF-Gehalte in 13 der 15 Wildschweinlebern aus Hohenaltheim und vor allem in der Probe aus dem Revier bei Wunsiedel über dem lebensmittelrechtlichen Höchstwert für Leber von Hausschweinen gelegen.



Deshalb wurden von den ersten vier Wildschweinen aus Hohenaltheim zusätzlich die erhaltenen Fleischproben auf PCDD/PCDF untersucht. In Tab. 17 sind die Ergebnisse in WHO-TEQ zusammen mit denen der zugehörigen Leberproben, jeweils bezogen auf Fett, dargestellt. Deutlich erkennbar ist, dass in den Fleischproben sehr viel geringere PCDD/PCDF-Konzentrationen gemessen wurden als in den entsprechenden Leberproben. Der Unterschied betrug auf WHO-TEQ-Basis ein bis zwei Größenordnungen: Das PCDD/PCDF-Konzentrationsverhältnis Leber / Fleisch lag zwischen 24 und 66. Damit scheint trotz der unterschiedlichen Physiologie eine ähnliche Gewebeverteilung zu bestehen wie bei Rehen (s. 3.1.3).

Tab. 17: PCDD/PCDF-Konzentrationen in pg WHO-TEQ/g Fett in Wildschweinleber und -fleisch sowie Konzentrationsverhältnis Leber / Fett bei vier Tieren aus Hohenaltheim, Landkreis Donau-Ries.

Proben-Nr.	Wildschweinleber PCDD/F (pg WHO-TEQ/g Fett)	Wildschweinfleisch PCDD/F (pg WHO-TEQ/g Fett)	Konz. verhältnis Leber / Fleisch
1	46,5	1,77	26,3
2	10,7	0,44	24,1
3	37,1	0,56	65,6
4	14,7	0,29	51,2

Für Fleisch von Hausschweinen besteht ein lebensmittelrechtlicher Höchstwert für die PCDD/PCDF von 1,0 pg WHO-TEQ/g Fett (EUROPÄISCHE KOMMISSION 2006). Die gemessenen PCDD/PCDF-Gehalte im Fleisch der vier Wildschweine lagen zwischen 0,29 und 1,8 pg WHO-TEQ/g Fett. Somit hätte eine Probe den lebensmittelrechtlichen Höchstwert für Hausschweine überschritten.

Das LGL untersuchte 2011 acht Proben Wildschweinfleisch. Die PCDD/PCDF-Konzentrationen lagen mit einem Bereich von 0,33 bis 7,8 pg WHO-TEQ/g Fett (Mittelwert: 1,7 pg WHO-TEQ/g Fett) abgesehen von einer Probe mit auffällig erhöhten Gehalten in einem vergleichbaren Bereich wie in den hier untersuchten vier Proben aus Hohenaltheim (LGL 2012).

### 3.2.4 PCB

Die Wildschweinproben aus Hohenaltheim, Landkreis Donau-Ries, wurden auch auf PCB untersucht. Die gemessenen TEQ-Werte der dioxinähnlichen-PCB (dl-PCB) sowie der Summe aus dl-PCB und PCDD/PCDF der 15 Leberproben sind in Tab. 18 zusammengefasst und in Abb. 17 für die Einzelproben dargestellt.

Die TEQ-Werte der dioxinähnlichen PCB betragen in den Wildschweinlebern aus Hohenaltheim im Mittel nur knapp ein Viertel der PCDD/PCDF-Gehalte. Der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ-Wert lag zwischen 13 und 42 % (Median: 20 %). Auch in der einzigen verfügbaren Wildschweinleberprobe aus dem Revier bei Wunsiedel hatten die dl-PCB mit 30,3 pg WHO-TEQ/g Fett nur einen Beitrag von 22 % zum Gesamt-TEQ.

pg WHO-TEQ/g Fett	dl-PCB	dl-PCB + PCDD/F
Minimum	0,99	6,75
Maximum	11,5	58,0
<b>Median</b>	<b>3,10</b>	<b>17,4</b>
<b>Mittelwert</b>	<b>4,17</b>	<b>20,8</b>

Tab. 18: Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB und der Summe aus dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) und PCDD/PCDF (Minimum, Maximum, Median, Mittelwert) in pg WHO-TEQ/g Fett in 15 Wildschweinlebern aus Hohenaltheim, Landkreis Donau-Ries.

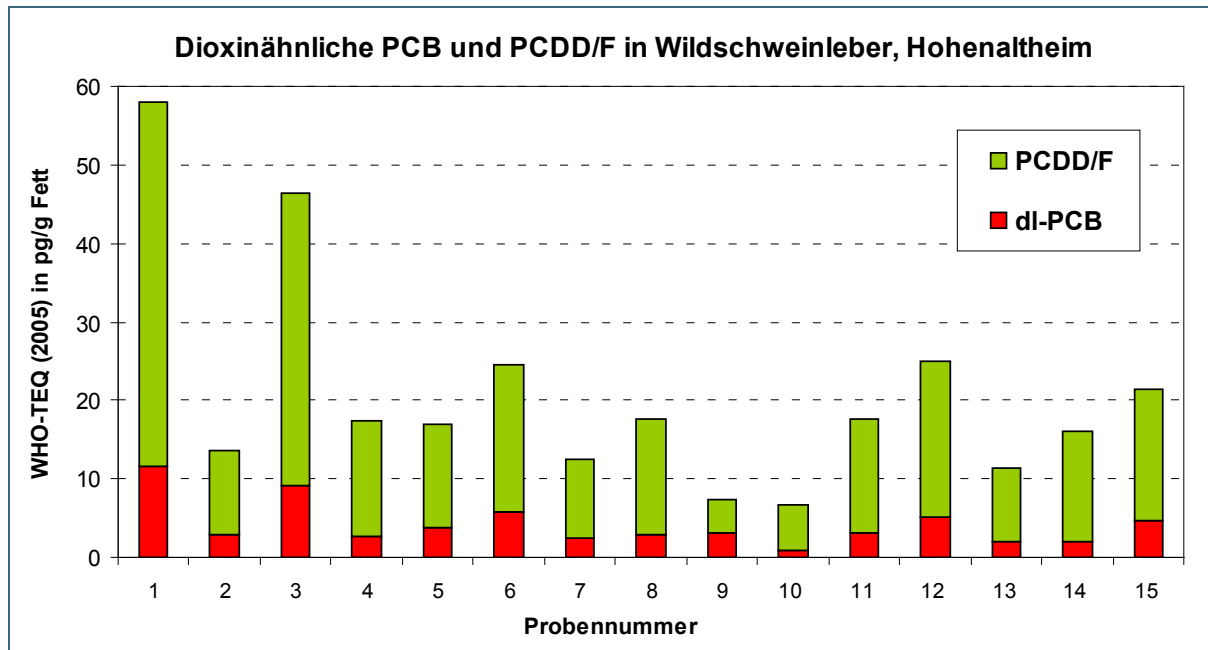


Abb. 17: WHO-TEQ-Werte der dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) und PCDD/PCDF in pg WHO-TEQ/g Fett in 15 Wildschweinlebern aus Hohenaltheim, Landkreis Donau-Ries.

Somit zeigt sich in den Wildschweinlebern ein wesentlich anderes Konzentrationsverhältnis der PCDD/PCDF zu den dioxinähnlichen PCB als in den Rehlebern, wo die TEQ-Werte beider Stoffgruppen in allen vier untersuchten Gebieten im Mittel jeweils in einem ähnlichen Bereich lagen.

Von den ersten vier Wildschweinen aus Hohenaltheim wurden auch die erhaltenen Fleischproben auf dioxinähnliche PCB untersucht. In Abb. 18 und Tab. 19 sind die WHO-TEQ-Werte der dioxinähnlichen PCB der Fleisch- und zugehörigen Leberprobe jeweils nebeneinander dargestellt.

Der lebensmittelrechtliche Höchstwert für die Summe der PCDD/PCDF und der dl-PCB, der allerdings nur für Hausschweine gilt, lag bis 31.12.2011 bei 12 pg WHO-TEQ/g Fett für Leber und bei 1,5 pg/g Fett für Muskelfleisch (Europäische Kommission 2006).

In 10 der 15 Wildschweinleberproben aus Hohenaltheim wäre der Wert von 12 pg/g Fett für den Gesamt-TEQ überschritten, bei drei weiteren Proben liegt der TEQ-Wert in diesem Bereich.

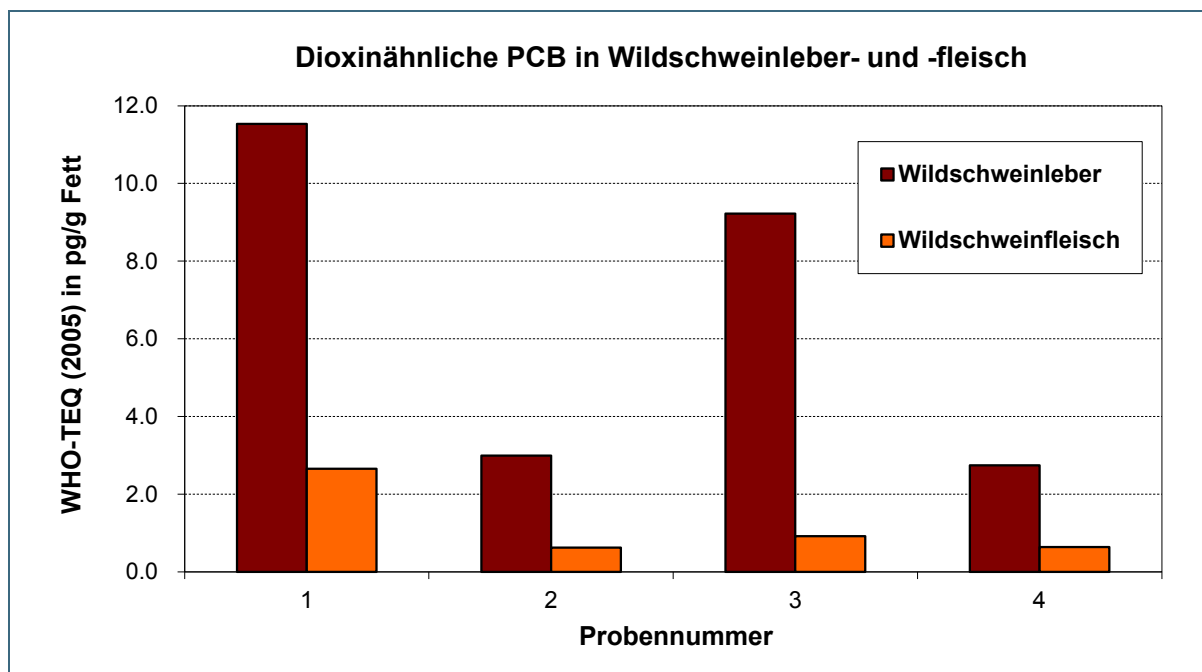


Abb. 18: WHO-TEQ-Werte der dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) in Wildschweinleber und -fleisch in pg/g Fett.

Tab. 19: Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) in pg WHO-TEQ/g Fett in Wildschweinleber und -fleisch sowie Konzentrationsverhältnis Leber / Fett bei vier Tieren aus Hohenaltheim, Landkreis Donau-Ries.

Proben-Nr.	Wildschweinleber dl-PCB (pg WHO-TEQ/g Fett)	Wildschweinfleisch dl-PCB (pg WHO-TEQ/g Fett)	Konz. verhältnis Leber / Fleisch
1	11,5	2,65	4,4
2	3,00	0,62	4,8
3	9,22	0,92	10,0
4	2,74	0,64	4,3

Aus Tab. 19 ist zu erkennen, dass in der Fleischprobe Nr. 1 bereits die Gehalte der dioxinähnlichen PCB über dem lebensmittelrechtlichen Höchstwert für Schweinefleisch von 1,5 pg WHO-TEQ/g Fett (1,25 pg WHO-TEQ/g Fett seit 01.01.2012, s. EUROPÄISCHE KOMMISSION 2011) für die Summe der PCDD/PCDF und dl-PCB liegen würden. Die Leberprobe dieses Tieres war auch diejenige mit den höchsten PCB-Gehalten aller 15 untersuchten Wildschweine aus Hohenaltheim. Bei den anderen drei Proben würde die Summe der PCDD/PCDF und dl-PCB diesen Höchstwert nicht überschreiten (vgl. Tab. 17 und Tab. 19).

Bei acht untersuchten Proben Wildschweinfleisch fand das LGL 2011 eine Probe mit auffällig erhöhten PCB-Gehalten, wobei die dl-PCB-Konzentrationen insgesamt mit einem Bereich von 0,20 bis 6,5 pg WHO-TEQ/g Fett (Mittelwert: 1,6 pg WHO-TEQ/g Fett) in einem ähnlichen Bereich lagen wie in den hier untersuchten vier Proben aus Hohenaltheim (LGL 2012).

Der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ-Wert lag in den vier Wildschweinfleischproben zwischen 58 und 69 %, also etwa so hoch wie in den Rehfleischproben aus dem Öttinger Forst (s. 3.1.4).

### 3.2.5 Elemente

Ähnlich wie in den Rehlebern lagen auch in 14 der 16 untersuchten Wildschweinlebern die Bleigehalte unter der Bestimmungsgrenze von 0,25 mg/kg TM. Bei den zwei Positivbefunden mit 0,60 und 0,27 mg/kg TM ist ein Einfluss durch das Geschoss wahrscheinlich.

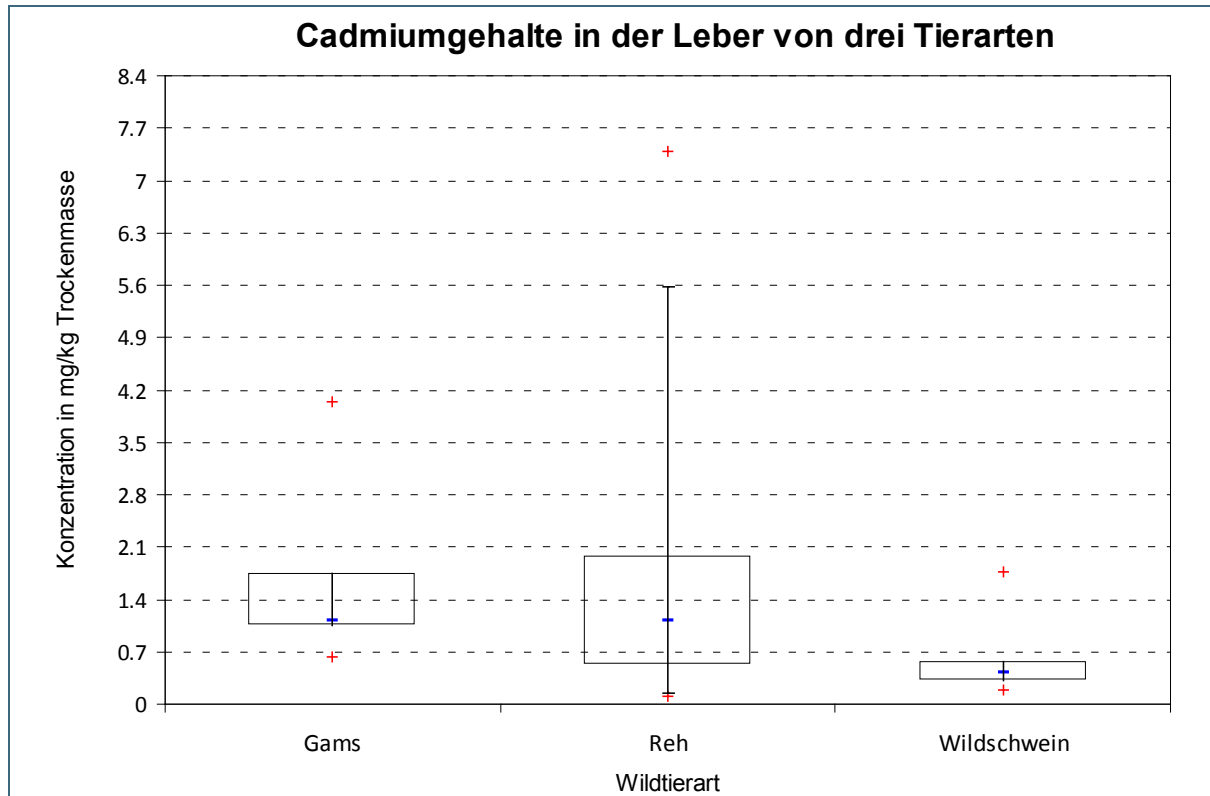


Abb. 19: Vergleich der Cadmium-Konzentrationen in Lebern von Wildschweinen aus Hohenaltheim, Lkr. Donau-Ries, mit denen von Rehen aus vier anderen Gebieten und von Gämsen aus dem Nationalpark Berchtesgaden in mg/kg Trockenmasse.

Wie in Abb. 19 zu sehen ist, lagen im Vergleich zu den Rehlebern die Cadmiumkonzentrationen in den Wildschweinlebern niedriger mit einem Medianwert von 0,43 mg/kg TM und einem Maximalgehalt von 1,78 mg/kg TM. Die einzige erhaltene Wildschweinleber aus dem Gebiet Wunsiedel lag mit 0,50 mg/kg TM dabei im mittleren Bereich der Werte der Proben aus Hohenaltheim. Inwieweit bei den Cadmiumgehalten tatsächlich ein tierartsspezifischer Unterschied besteht oder ob eher standortspezifische Faktoren eine Rolle spielen, müsste durch gezielte Untersuchungen von Wildschweinen und Rehen aus dem gleichen Gebiet geklärt werden, was leider in diesem Projekt trotz intensiver Bemühungen letztlich nicht realisiert werden konnte.

Im Gegensatz zum Cadmium war die Quecksilberbelastung der Wildschweinlebern mit einem Medianwert von 0,071 mg/kg TM höher als die der Rehlebern aller vier untersuchten Gebiete (Abb. 20). Die einzige erhaltene Wildschweinleber aus dem Gebiet Wunsiedel war allerdings mit 0,027 mg/kg TM deutlich geringer mit Quecksilber belastet als die aller Proben aus Hohenaltheim.

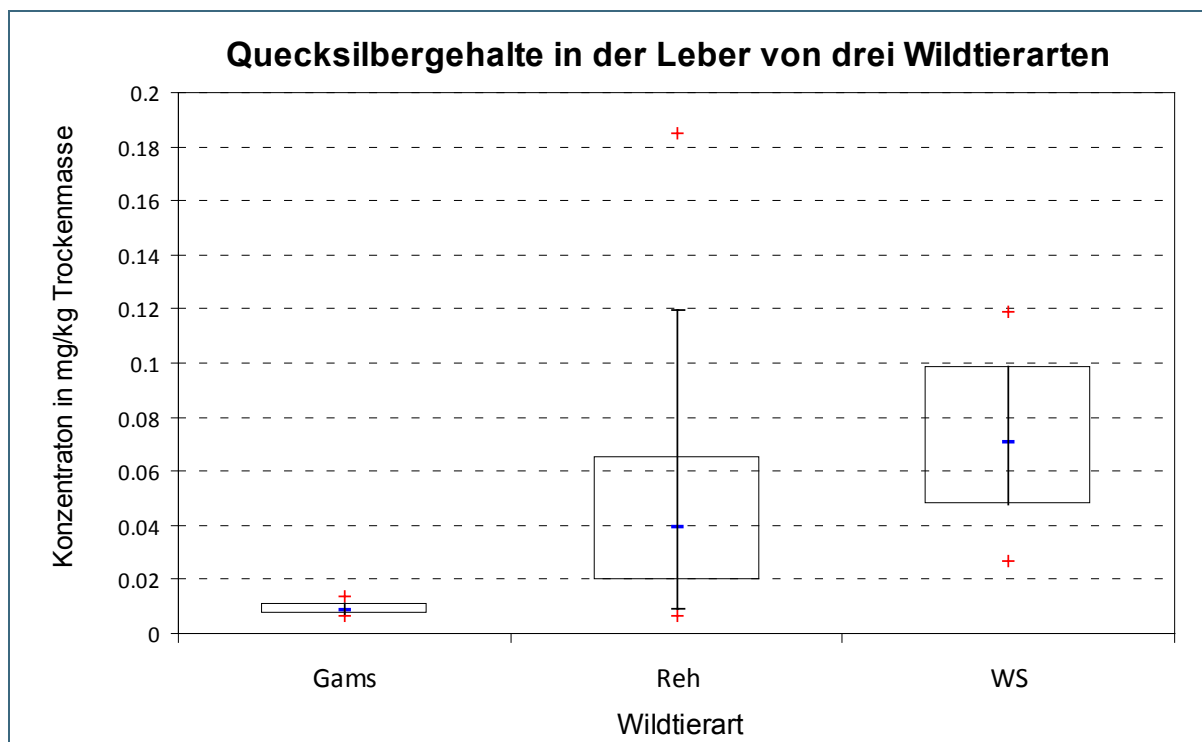


Abb. 20: Vergleich der Quecksilber-Konzentrationen in Lebern von Wildschweinen (WS) aus Hohentalheim, Lkr. Donau-Ries, mit denen von Rehen aus vier anderen Gebieten und von Gämsen aus dem Nationalpark Berchtesgaden in mg/kg Trockenmasse.

Kobalt war in allen Wildschweinlebern quantifizierbar; die Gehalte lagen in einem relativ engen und niedrigen Bereich von 0,056 bis 0,14 mg/kg TM. Arsen war ebenfalls in allen Proben quantifizierbar. Der Gehalt in der einen Probe aus Wunsiedel lag dabei mit 0,24 mg/kg TM höher als der relativ schmale Konzentrationsbereich der Proben aus Hohentalheim von 0,047 bis 0,15 mg/kg TM. Antimon war ähnlich wie in den Rehlebern nur in zwei Proben knapp über der Bestimmungsgrenze von 0,025 mg/kg TM quantifizierbar.

### 3.2.6 Weitere z. T. endokrin wirksame Substanzen

In den Wildschweinleberproben konnten bis auf DEHP keine dieser Substanzen nachgewiesen werden. Die Konzentrationen an DEHP lagen zwischen 105 und 320 µg/kg Frischgewicht. Für diese relativ hohen Gehalte sind verschiedene Ursachen denkbar. Die Zufütterung der Tiere mit kommerziell erhältlichem Schweinefutter wäre eine mögliche DEHP-Quelle.

## 3.3 Gämsen

### 3.3.1 Bromierte Flammschutzmittel

Die Gehalte der polybromierten Diphenylether waren in den untersuchten Gämselebern aus dem Nationalpark Berchtesgaden deutlich niedriger als in den Rehlebern aus dem gleichen oder anderen Gebieten. Einen Überblick der gemessenen Werte bzw. Bestimmungsgrenzen gibt Tab. 20. Lediglich BDE 47 war in der Mehrzahl der Proben quantifizierbar, sodass die Berechnung einer PBDE-Summe nicht mehr sinnvoll war. Der Medianwert des BDE 47 lag mit 0,062 ng/g Fett nur bei knapp einem Sechstel der Medianwerte in Rehlebern aus dem NP Berchtesgaden oder dem Öttinger Forst.

Die anderen analysierten bromierten Flammschutzmitteln waren in keiner Probe nachweisbar.

Tab. 20: PBDE-Konzentrationen in ng/g Fett (Minimum, Maximum, Medianwert) in Gämselebern aus dem Nationalpark Berchtesgaden (n = 15). BG = Bestimmungsgrenze.

Kongener	N > BG	Minimum ng/g Fett	Maximum ng/g Fett	Median ng/g Fett
BDE 28	0	<0,022	<0,10	
<b>BDE 47</b>	<b>9</b>	<0,038	<b>0,30</b>	<b>0,062</b>
<b>BDE 99</b>	<b>6</b>	<0,040	<b>0,17</b>	
BDE 100	1	<0,016	0,049	
<b>BDE 153</b>	<b>6</b>	<0,040	<b>0,083</b>	
BDE 154	1	<0,016	0,028	
BDE 183	0	<0,040	<0,61	
BDE 209	0	<0,050	<3,5	

### 3.3.2 Perfluorierte Tenside

Die Gämseleberproben aus dem Nationalpark Berchtesgaden zeigten insgesamt noch geringere Gehalte an perfluorierten Tensiden als die Rehleberproben aus diesem und zwei anderen Gebieten. PFOA lag in keiner Probe über der Bestimmungsgrenze. In einem Teil der Gämselebern waren PFBA, PFNA, PFDA und PFOS bestimmbar. Die PFUnA wurde in allen 17 untersuchten Gämselebern im Bereich von 0,4 bis 1,3 µg/kg Frischgewicht (FG) gefunden. In einigen Proben waren auch geringe Konzentrationen an PFHxA bzw. PFDoA bis maximal 1,0 µg/kg FG nachweisbar.

Die Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) war in elf der 17 Gämselebern im Bereich von 0,4 bis 1,5 µg/kg FG quantifizierbar, während sie in allen 15 Rehleberproben aus dem Nationalpark Berchtesgaden in Konzentrationen von 0,9 bis 6,5 µg/kg FG gefunden wurde. Die Ergebnisse für PFOS sind vergleichend für die Leberproben der drei untersuchten Tierarten in der Abb. 21 dargestellt. Bei den Rehlebern sind die Werte aller Proben aus den drei untersuchten Gebieten zusammengefasst.

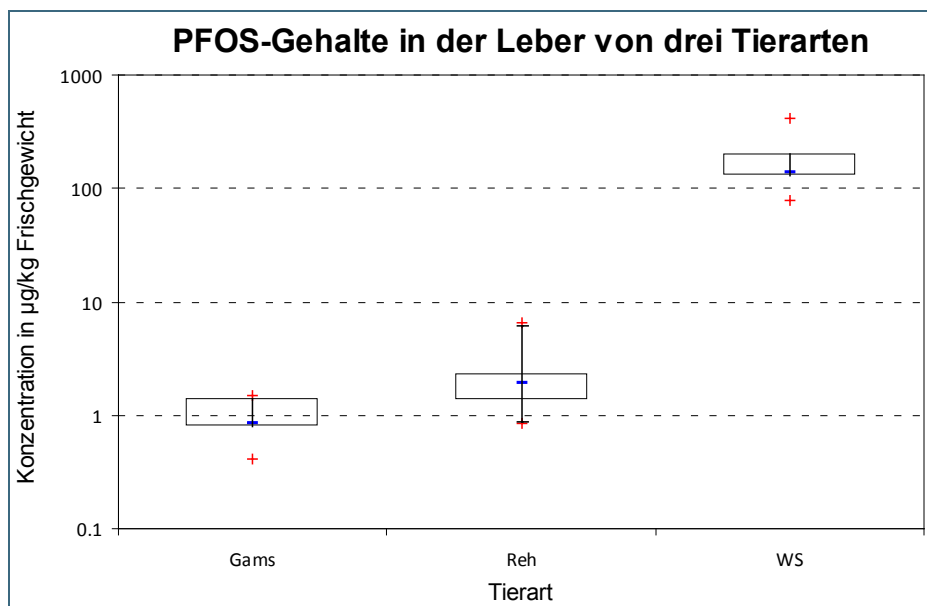


Abb. 21: Vergleich der PFOS-Konzentrationen in Lebern von Gämsen aus dem Nationalpark Berchtesgaden, Rehen aus dem gleichen und zwei anderen Gebieten und Wildschweinen (WS) aus Hohenaltheim, Lkr. Donau-Ries, in µg/kg Frischgewicht.

### 3.3.3 PCDD/PCDF

Die meisten der 15 untersuchten Leberproben von Gämsen aus dem Nationalpark Berchtesgaden wiesen, auf Fett bezogen, hohe Konzentrationen an polychlorierten Dioxinen und Furanen auf. Die TEQ-Werte sind in Tab. 21 zusammengefasst. Median- und Mittelwert lagen jeweils annähernd dreimal höher als in den 15 analysierten Rehlebern aus dem Nationalpark Berchtesgaden; die maximale PCDD/PCDF-Konzentration war sogar mehr als dreifach höher (vgl. 3.1.3). In der Abb. 22 sind die PCDD/PCDF-Gehalte der Gämselebern denen der 15 untersuchten Rehlebern aus dem Nationalpark Berchtesgaden gegenübergestellt. Auffällig ist auch die deutlich größere Streuung der TEQ-Werte in den Gämselebern.

PCDD/PCDF in pg WHO-TEQ/g Fett	Gämselebern Nationalpark Berchtesgaden
Minimum	2,85
Maximum	184
<b>Median</b>	<b>58,8</b>
<b>Mittelwert</b>	<b>67,3</b>

Tab. 21: PCDD/PCDF-Konzentrationen (Minimum, Maximum, Median, Mittelwert) in pg WHO-TEQ/g Fett in 15 Gämselebern aus dem Nationalpark Berchtesgaden.

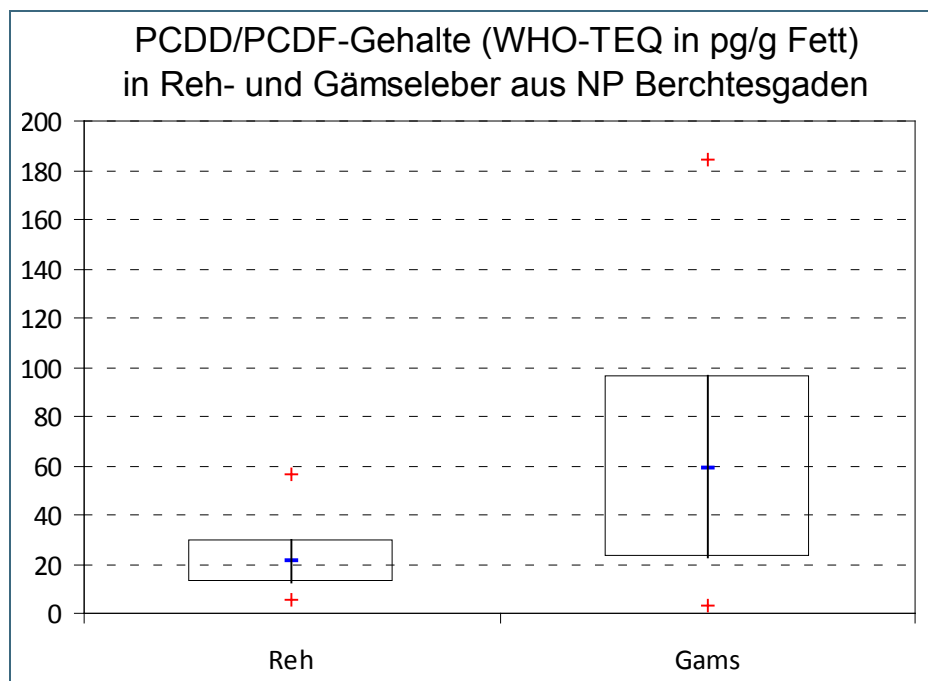


Abb. 22: Vergleich der PCDD/PCDF-Konzentrationen in Lebern von Gämsen und Rehen aus dem Nationalpark Berchtesgaden (jeweils 15 Proben) in pg WHO-TEQ/g Fett.

Möglicherweise ist die Lebensweise der Gämsen in größeren Höhen und die dadurch bedingte anderen Nahrungszusammensetzung eine Ursache für die deutlich höhere Belastung der Lebern mit PCDD/PCDF. Pflanzen in alpinen Regionen oberhalb der Baumgrenze sind sicherlich in stärkerem Maße der direkten atmosphärischen Deposition von persistenten organischen Schadstoffen ausgesetzt als Gräser und andere bodennahe Pflanzen in den niedriger gelegenen Bergwaldgebieten. Es könnte aber auch die unterschiedliche Physiologie der beiden Tierarten die Ursache sein. Zur Klärung dieser Frage hätte evtl. die Untersuchung von Gämsefleischproben einen Beitrag liefern können. Diese Proben waren jedoch nicht erhältlich. Vergleichsdaten zur Belastung von Gämsen mit PCDD/PCDF sind nicht bekannt.

### 3.3.4 PCB

Auch die Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) in den 15 untersuchten Gämseleberproben aus dem Nationalpark Berchtesgaden waren relativ hoch. Die WHO-TEQ-Werte bezogen auf Fett sind in Tab. 22 zusammengefasst. Median- und Mittelwert lagen jeweils etwa 50 % höher als in den 15 analysierten Rehlebern aus dem Nationalpark Berchtesgaden (vgl. 3.1.4).

In Abb. 23 ist die Summe der WHO-TEQ-Werte der PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB der 15 analysierten Gämseleberproben dargestellt. Die Gesamt-TEQ-Werte erstrecken sich über einen großen Bereich von 9,5 bis 221 pg WHO-TEQ/g Fett mit einem Median von 86,7 pg WHO-TEQ/g Fett und einem Mittelwert von 108 pg WHO-TEQ/g Fett.

Der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ-Wert lag zwischen 26 und 70 % mit einem Median von 36 %.

dl-PCB in pg WHO-TEQ/g Fett	Gämselebern Nationalpark Berchtesgaden
Minimum	6,63
Maximum	105
<b>Median</b>	<b>31,7</b>
<b>Mittelwert</b>	<b>40,1</b>

Tab. 22:  
Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB (Minimum, Maximum, Median, Mittelwert) in pg WHO-TEQ/g Fett in 15 Gämselebern aus dem Nationalpark Berchtesgaden.

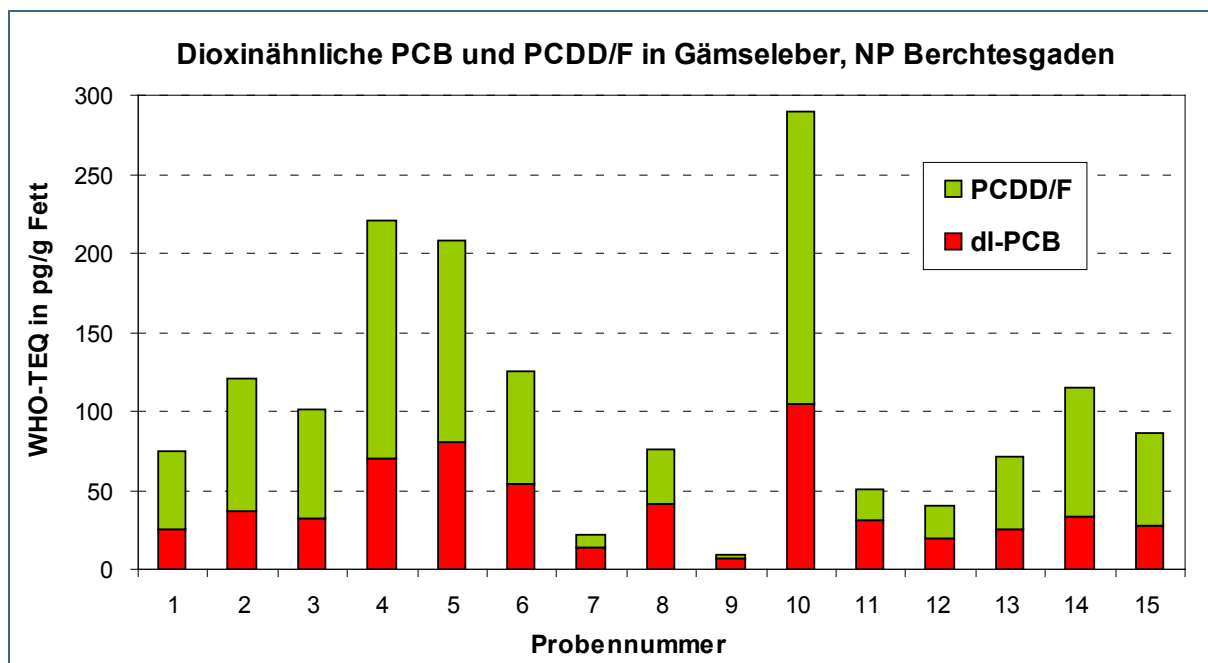


Abb. 23: WHO-TEQ-Werte der dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) und PCDD/PCDF in Gämseleber aus dem Nationalpark Berchtesgaden in pg/g Fett (n = 15)

### 3.3.5 Elemente

Die Cadmiumkonzentrationen in den Gämselebern aus dem Nationalpark Berchtesgaden lagen mit einem Medianwert von 1,11 mg/kg TM in einem ähnlichen Konzentrationsbereich wie die Rehlebern aus dem gleichen und drei anderen Gebieten (vgl. Abb. 19 in 3.2.5).

Im Gegensatz dazu war Quecksilber in den neun auf dieses Element analysierten Gämseleberproben stets unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,006 bis 0,013 mg/kg TM (s. auch Abb. 20 in 3.2.5).



Blei lag fast in der Hälfte der Proben über der Bestimmungsgrenze bei maximal 0,29 mg/kg TM. Auch hier ist jeweils ein Einfluss durch das Geschoss anzunehmen.

Kobalt war in allen Gämselebern quantifizierbar; die Gehalte lagen in einem relativ engen und niedrigen Bereich von 0,069 bis 0,27 mg/kg TM und damit in einem ähnlichen Konzentrationsbereich wie in den Leberproben von Rehen und Wildschweinen wie in Abb. 24 dargestellt ist.

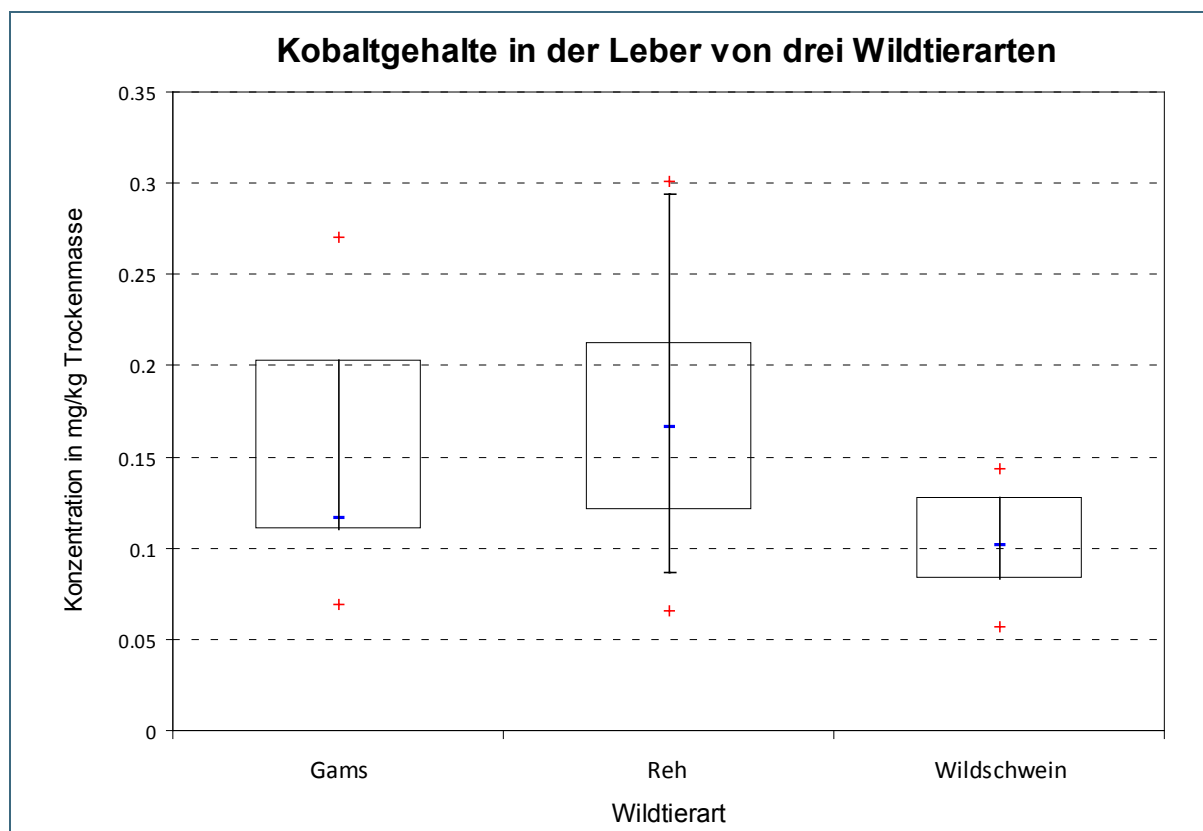


Abb. 24: Vergleich der Kobalt-Konzentrationen in Lebern von Gämsen aus dem Nationalpark Berchtesgaden mit denen von Rehen aus dem gleichen und drei anderen Gebieten und von Wildschweinen aus Hohenaltheim, Lkr. Donau-Ries, in mg/kg Trockenmasse.

Arsen lag in fast der Hälfte der Proben relativ knapp über der Bestimmungsgrenze von 0,024 bis 0,040 mg/kg TM. Antimon war in keiner einzigen Gämseleber quantifizierbar.

### 3.4 Toxikologische Bewertung

Aufgrund der z. T. relativ hohen Konzentrationen von Dioxinen/Furanen, dioxinähnlichen PCB und Cadmium in den Leberproben wurde zur Beurteilung eines möglichen gesundheitlichen Risikos durch den Verzehr solcher Lebern eine entsprechende Bewertung durch das Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL) durchgeführt (LGL 2014b, Az. D2321/2014). Im Folgenden werden die beiden toxikologischen Bewertungen dargestellt.

#### 3.4.1 PCDD/PCDF und dioxinähnliche PCB

Für Europa wurde von der EFSA zur Beurteilung der nahrungsbedingten Aufnahme der Summe an PCDD/F und dl-PCB (ausgedrückt als WHO-TEQ) ein TWI (tolerable weekly intake) – Wert in Höhe von 14 pg/kg Körpergewicht und Woche abgeleitet. Dieser Wert wird als Beurteilungsgrundlage für die beim regelmäßigen chronischen Verzehr der hier untersuchten Lebern bzw. des Fleisches der Wildtiere resultierende Dosis an PCDD/F und dl-PCB herangezogen.

Zudem wird die beim Verzehr der untersuchten Wildtierproben resultierende Dioxin-Aufnahme mit der mittleren allgemeinen nahrungsbedingten Aufnahme an Dioxinen verglichen, die nach den Angaben des BfR (2011) für die deutsche Bevölkerung bei 7 pg/kg KG und Woche liegt.

### Expositionsabschätzung und Risikobeschreibung:

Es wird Bezug genommen auf den jeweils höchsten ermittelten Median der Messwerte für die Summe aus PCDD/F und dl-PCB für die Lebern der untersuchten Rehe, Wildschweine oder Gämsen (siehe Tab. 9, 11 und 18).

Für den Verzehr an Leber von Wildtieren wird Bezug genommen auf die Gruppe der Verzehrer derartiger Lebern und für diese als ungünstige Annahme eine Verzehrsmenge von 70 g Wildtierleber pro Woche angesetzt. Zum Vergleich: Beim Ernährungssurvey (1998) wurde für den Verzehr der Lebensmittelgruppe Innereien vom Rind in der deutschen Bevölkerung für Verzehrer derartiger Innereien eine Verzehrsmenge von 9,8 g (aufgerundet 10 g) pro Tag als 95. Perzentile des Verzehrs ermittelt (siehe in BfR (2009)), wonach für Rinderinnereien eine Verzehrsmenge von 70 g als 95. Perzentile der wöchentlichen Aufnahme resultiert. Diese Verzehrsmenge wird hier im Sinne einer „worst case“-Annahme für den regelmäßigen wöchentlichen Verzehr von Wildtierlebern durch Erwachsene zugrunde gelegt, wobei ein mittleres Körpergewicht (KG) von 70 kg angenommen wird.

Für die Umrechnung vom Gehalt pro g Fett auf den Gehalt pro g Leber der verschiedenen Wildspezies (Reh, Wildschwein, Gams) wird von einem mittleren Fettgehalt der Lebern der genannten Wildtiere von 4 % ausgegangen.

Tab. 23: Berechnung der Dosen in WHO-TEQ für die Summe der PCDD/F und dl-PCB aus den jeweils gemessenen (höchsten) Medianwerten in Lebern von Rehen, Wildschwein und Gämsen sowie in Rehfleisch. Die zugrunde liegenden Annahmen sind vollständig im Text oben beschrieben.

PCDD/F + dl-PCB	Festgestellter Gehalt (höchster Median) in pg/g Fett	Gehalt in pg/g Leber bzw. pg/g Fleisch	Verzehrsmenge Wildtierleber bzw. Wildfleisch pro Woche	Resultierende Dosis an WHO-TEQ [pg/kg KG und Woche]	Ausschöpfung des TWI von 14 pg WHO-TEQ/kg KG und Woche	Vergleich zur allgemeinen nahrungsbedingten Hintergrundbelastung von 7 pg WHO-TEQ/kg KG und Woche
Rehleber	84,1	3,36	70 g	3,36	24 %	48 %
Wildschweinleber	17,4	0,7	70 g	0,7	5 %	10 %
Gämseleber	86,7	3,47	70 g	3,47	24,8 %	49,6 %
Rehfleisch	1,75	0,063	130 g	0,12	0,86 %	1,7 %

Für den Verzehr von Wildfleisch wird im Sinne einer ungünstigen Annahme eine regelmäßige wöchentliche Menge von 130 g zugrunde gelegt. Dieser Wert basiert auf der Angabe aus dem Ernährungssurvey (1998), wonach für die Verzehrer von Wildfleisch eine regelmäßige tägliche Menge von 17,9 g Wildfleisch als 95. Perzentile des Verzehrs ermittelt wurde. Daraus lässt sich eine Menge von 125,3 g (aufgerundet 130 g) als 95. Perzentile des regelmäßigen wöchentlichen Verzehrs von Wildfleisch durch Verzehrer dieses Fleisches ableiten.

Für die Umrechnung vom Gehalt pro g Fett auf den Gehalt pro g Rehfleisch wird von einem mittleren Fettgehalt von 3,6 % ausgegangen (SOUCI, FACHMANN, KRAUT (2008)).

In Tab. 23 sind die sich danach ergebenden Dosen für die Summe der PCDD/F und dl-PCB aufgeführt.

### **Ergebnis:**

Der regelmäßige Verzehr von Reh- bzw. Gämselebern kann bei Verzehrnern dieser Nahrungsmittel zu einer deutlichen Erhöhung der allgemeinen nahrungsbedingten Dioxin-Aufnahme beitragen. Dies zeigt der Vergleich der beim regelmäßigen Vielverzehr der Lebern von Reh bzw. Gams resultierenden Aufnahmedosen von 3,36 bzw. 3,47 pg/kg KG und Woche mit der allgemeinen nahrungsbedingten Aufnahme der Summe an PCDD/F und dl-PCB in Höhe von 7 pg /kg KG und Woche. Zusammen genommen ergäbe sich eine Aufnahme von ca. 10,4 pg/kg KG und Woche, die bedingt durch den Verzehr der Reh- bzw. Gämselebern um etwa 49 % höher wäre als die allgemeine nahrungsbedingte Dioxin-Aufnahme. Trotz dieser deutlichen Erhöhung der allgemeinen nahrungsbedingten Dioxin-Aufnahme bliebe der TWI-Wert von 14 pg/kg KG und Woche immer noch unterschritten, so dass selbst für Vielverzehrer von Reh- bzw. Gämselebern eine Gesundheitsschädigung nicht anzunehmen ist. Wegen der Akkumulation der Dioxine und PCB im Körper (Fettgewebe) sollte allerdings unter Vorsoorgegesichtspunkten eine Zufuhr dieser Schadstoffe, die die übliche nahrungsbedingte Zufuhr deutlich erhöht, vermieden werden.

Wildschweinleber, die im Vergleich zu den untersuchten Reh- und Gämselebern, deutlich geringere Gehalte für die Summe an PCDD/F und dl-PCB aufweist, trägt nach den hier erhobenen Ergebnissen bei Verzehrnern von Wildtierlebern zu einer geringeren Erhöhung (10 %) der allgemeinen nahrungsbedingten Aufnahme an Dioxinen und dl-PCB bei, so dass deren regelmäßiger Verzehr weniger kritisch als der regelmäßige Verzehr von Reh- und Gamslebern einzustufen ist.

Rehfleisch wiederum trägt bei Verzehrnern von Wildtierfleisch nur zu einer sehr geringen Erhöhung (1,7 %) der allgemeinen nahrungsbedingten Dioxin-Aufnahme bei. Verglichen mit der Zufuhr an Dioxinen und dl-PCB über den regelmäßigen Verzehr von Wildtierlebern kann die Zufuhr beim regelmäßigen Verzehr von Rehfleisch als vernachlässigbar eingestuft werden.

Da in der Allgemeinbevölkerung gegenüber der Gruppe der Verzehrer von Wildtierlebern und Wildtierfleisch nur wenig Wildtierleber und Wildtierfleisch verzehrt wird und folglich dieser Verzehr bei der Allgemeinbevölkerung nur wenig zur allgemeinen nahrungsbedingten Dioxin-Aufnahme beiträgt, ist für die Allgemeinbevölkerung der Verzehr dieser Nahrungsmittel hinsichtlich der Zufuhr an Dioxinen und dl-PCB als unerheblich einzustufen.

### **3.4.2 Cadmium**

Als Beurteilungsgrundlage für die beim Verzehr der hier untersuchten Reh-, Wildschwein- oder Gämselebern resultierenden Cadmium-Aufnahme wird der von der EFSA abgeleitete TWI-Wert in Höhe von 2,5 µg/kg KG und Woche herangezogen.

Zudem wird die beim Verzehr der untersuchten Reh-, Wildschwein- oder Gämselebern resultierende Cadmium-Aufnahme mit der mittleren allgemeinen nahrungsbedingten Aufnahme an Cadmium verglichen, die nach den Ermittlungen der EFSA (2012) in der europäischen Bevölkerung bei 2,04 µg/kg KG und Woche liegt.

### **Expositionsabschätzung und Risikobeschreibung:**

Ausgegangen wird von den in den untersuchten Reh-, Wildschwein- bzw. Gämselebern festgestellten Medianwerten von 1,2; 0,43 bzw. 1,11 mg/kg Trockenmasse (siehe Abb. 18) für den Gehalt an Cadmium.

Die in mg/kg Trockenmasse angegebenen Cadmium-Gehalte werden durch Faktor 3 geteilt, um die Angabe in mg/kg Frischgewicht zu erhalten. Der Faktor 3 resultiert durch die Angabe auf S. 26, wonach 20 g gefriergetrockneter Leber 60 bis 70 g frischer Leber entsprechen.

Für den Verzehr der Wildtierlebern wird wie bei der Abschätzung für die Dioxin-Aufnahme von einer Menge von 70 g regelmäßig wöchentlich für die Gruppe der Verzehrer derartiger Lebern ausgegangen.

In Tab. 24 sind die sich danach ergebenden Cadmium-Dosen aufgeführt.

Tab. 24: Berechnung der Cadmium-Dosen aus dem jeweils gemessenen (höchsten) Medianwert in Lebern von Rehen, Wildschwein und Gämsen. Die zugrunde liegenden Annahmen sind vollständig im Text oben beschrieben.

	Cadmium-Gehalt (höchster Median) [mg/kg Trockenmasse]	Cadmium-Gehalt [mg/kg Frischgewicht]	Verzehrs-menge pro Woche	Resultierende Cadmium-Dosis [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ KG und Woche]	Ausschöpfung des TWI von 2,5 $\mu\text{g}$ Cadmium/kg KG und Woche	Vergleich zur allgemeinen nahrungsbedingten Hintergrundbelastung von 2,04 $\mu\text{g}$ Cadmium/kg KG und Woche
Rehleber	1,2	0,4	70 g	0,4	16 %	19,6 %
Wildschwein-leber	0,43	0,14	70 g	0,14	5,6 %	6,9 %
Gämseleber	1,11	0,37	70 g	0,37	14,8 %	18,1 %

### Ergebnis:

Der regelmäßige Verzehr von Reh- bzw. Gämselebern kann bei Verzehrnern dieser Nahrungsmittel zu einer deutlichen Erhöhung der allgemeinen nahrungsbedingten Cadmium-Aufnahme beitragen. Dies zeigt der Vergleich der beim regelmäßigen Vielverzehr der Lebern von Reh bzw. Gams resultierenden Aufnahmedosen von 0,4 bzw. 0,37  $\mu\text{g}/\text{kg}$  KG und Woche mit der allgemeinen nahrungsbedingten Cadmium-Aufnahme in Höhe von ca. 2,04  $\mu\text{g}/\text{kg}$  KG und Woche. Zusammen genommen ergäbe sich eine Cadmium-Aufnahme von ca. 2,44  $\mu\text{g}/\text{kg}$  KG und Woche, die bedingt durch den Verzehr der Reh- bzw. Gämselebern um etwa 19 % höher wäre als die allgemeine nahrungsbedingte Cadmium-Aufnahme. Trotz dieser deutlichen Erhöhung der allgemeinen nahrungsbedingten Cadmium-Aufnahme bliebe der TWI-Wert von 2,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  KG und Woche immer noch (wenn auch nur geringfügig) unterschritten, so dass selbst für Vielverzehrer von Reh- bzw. Gämselebern eine Gesundheitsschädigung nicht anzunehmen ist. Wegen der Akkumulation von Cadmium im Körper (insbesondere in den Nieren) sollte allerdings unter Vorsorgegesichtspunkten eine Cadmiumzufuhr, die die übliche nahrungsbedingte Zufuhr deutlich erhöht, vermieden werden.

Der regelmäßige Verzehr von Wildschweinlebern in der Gruppe der Verzehrer solcher Lebern würde verglichen mit dem regelmäßigen Verzehr von Reh- bzw. Gämselebern zu einer geringeren Erhöhung (6,9 %) der allgemeinen nahrungsbedingten Cadmium-Aufnahme führen. Die insgesamt resultierende Cadmium-Aufnahme läge bei 2,18  $\mu\text{g}/\text{kg}$  KG und Tag und damit deutlicher unterhalb des TWI-Wertes als beim regelmäßigen Vielverzehr von Reh- bzw. Gamslebern. Der regelmäßige Vielverzehr von Wildschweinleber ist damit bezüglich der damit einhergehenden Cadmium-Zufuhr als weniger kritisch einzustufen als der regelmäßige Vielverzehr von Reh- bzw. Gamsleber.

Für die Allgemeinbevölkerung gilt das Gleiche wie bei den Dioxinen und dl-PCB:

Da in der Allgemeinbevölkerung gegenüber der Gruppe der Verzehrer von Wildtierlebern und Wildtierfleisch nur wenig Wildtierleber und Wildtierfleisch verzehrt wird und folglich dieser Verzehr bei der Allgemeinbevölkerung nur wenig zur allgemeinen nahrungsbedingten Cadmium-Aufnahme beiträgt, ist für die Allgemeinbevölkerung der Verzehr dieser Nahrungsmittel hinsichtlich der Cadmium-Zufuhr als unerheblich einzustufen.

## 4 Ausblick

Die vorliegenden Ergebnisse für eine Vielzahl von POPs und für Schwermetallen in Leberproben terrestrischer Wildtiere belegen die Eignung dieser biologischen Materialien für ein flächenhaftes Belastungs-Screening von Waldgebieten. Dabei war die Probenzahl pro Gebiet ( $n = 15$ , teilweise weniger) ausreichend um Belastungsunterschiede zwischen den Gebieten zu erkennen. Grundsätzlich ist dabei zu beachten, dass insbesondere Wildschweine größere Strecken wandern, sodass in der Regel kleinräumige Aussagen nicht getroffen werden können. Allerdings stammten die in diesem Projekt untersuchten Wildschweinproben zum größten Teil aus einem umzäunten Waldgebiet, was in diesem Fall eine kleinräumige Aussage zulässt. Darauf weist der relativ enge Konzentrationsbereich bei der Mehrzahl der untersuchten Substanzen hin.

In Abhängigkeit von Substanzgruppe und der stofflichen Vorbelastung des Untersuchungsgebiets sind sehr unterschiedliche Konzentrationen feststellbar. Während die untersuchten potenziell endokrin wirksamen Substanzen so gut wie nicht gefunden wurden, wurden bei polychlorierten Dioxinen/Furanen und dioxinähnlichen PCB in den Leberproben, offensichtlich aber nicht im Fleisch, erhöhte Konzentrationen gemessen. Die Anreicherung der PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB in der Leber von kleinen Wiederkäuern wie Rehen war bereits bekannt. Erstmals wurden hier erhöhte Konzentrationen dieser ubiquitären Schadstoffe in der Leber von Gämsen nachgewiesen, sogar höher als bei Rehen. Die Untersuchung von Gämsen auf POP ist für diese Tierart eine Neuheit.

In Zukunft wären weitere revier- bzw. gebietsspezifische Untersuchungen von Rehen, Wildschweinen und Gämsen auf PCDD/PCDF und dioxinähnliche PCB sinnvoll um das räumliche Ausmaß der Belastung und die zeitliche Entwicklung weiterzuverfolgen.

Die Vorbelastung des Untersuchungsgebietes Öttinger Forst mit perfluorierten Substanzen bildet sich in den untersuchten Rehleberproben ab. Da auch das erst seit 2009 eingesetzte PFOA-Ersatzprodukt DONA in Rehlebern bereits feststellbar ist, sollte die Entwicklung dieser neuen Belastung in den nächsten Jahren weiterverfolgt werden.

Die Untersuchung von Wildschweinen aus mehreren Gebieten Bayerns auf PFOS und andere perfluorierte Tenside könnte weitere Erkenntnisse über deren Belastung liefern. PFOS wurde im Rahmen dieses Projektes wie auch in Untersuchungen anderer Länder in relativ hohen Konzentrationen gefunden. Auch zahlreiche weitere, insbesondere längerkettige perfluorierte Carbonsäuren waren in allen analysierten Leberproben zu finden, wenngleich in niedrigen Konzentrationen, was auf einen atmosphärischen Ferntransport und Deposition dieser Stoffe bzw. ihrer polyfluorierten Vorläuferverbindungen (Fluortelomerverbindungen) hinweist.

Bei den untersuchten bromierten Flammenschutzmitteln waren nur die beiden besonders stark bioakkumulierenden tetra- und pentabromierten Hauptkongenere (BDE 47, BDE 99) des technischen Pentabromdiphenylethers in den meisten Proben der drei Tierarten nachweisbar. Die sieben anderen bromierten Substanzen wurden praktisch nicht gefunden. Allerdings muss einschränkend erwähnt werden, dass die erzielten Bestimmungsgrenzen insbesondere für Hexabromcyclododecan und

Decabromdiphenylethan relativ hoch liegen, d. h. die angewandte Analysenmethode mit GC-MS war vergleichsweise unempfindlich. In einer am LfU durchgeführten Diplomarbeit wurde gezeigt, dass gerade diese beiden Substanzen in ähnlichen Konzentrationen in Waldoberböden des Nationalparks Berchtesgaden vorkommen wie die polybromierten Diphenylether (WALLNER 2012), d. h. dass atmosphärischer Ferntransport und Deposition in einem vergleichbaren Umfang stattgefunden haben bzw. andauern. Für eine empfindlichere Messmethode bietet sich hier die Tandem-Massenspektrometrie (GC-MS/MS) an. Für HBCD ist auch die Kopplung der Hochleistungsflüssigchromatographie mit der Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS) als empfindliche und spezifische Messmethode möglich.

Im Rahmen einer weiteren Diplomarbeit wurde nachgewiesen, dass das seit den 1970er Jahren umfangreich verwendete chlorierte Flammenschutzmittel Dechlorane Plus offensichtlich ubiquitär in der Umwelt in Bayern verbreitet ist (RIPPERGER 2012). Diese Substanz kann nach dem gleichen Probenaufbereitungsverfahren mit GC-MS gemessen werden wie die in diesem Projekt analysierten bromierten Flammenschutzmittel. In der Diplomarbeit wurden deshalb einige Wildschweinleberproben aus dem Projekt auf Dechlorane Plus und andere Dechlorane untersucht. Auch dabei zeigte sich, dass die verwendete GC-MS-Methode nur mäßig empfindlich ist, was trotz einer zweistufigen flüssigchromatographischen Reinigung der Extrakte überwiegend auf Interferenzen durch nicht abgetrennte Probenmatrix zurückzuführen ist. Erst mit der Anwendung der hochauflösenden Massenspektrometrie (GC-HRMS), also der Methode, die für die PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB eingesetzt wird, gelang der eindeutige Nachweis von Dechlorane Plus sowie von Dechlorane 603 in Wildschweinleber, jeweils in einer Konzentration von wenigen µg/kg Fett.

## 5 Literatur

Ahrens R. **2013**. UN: Verbot für Flammhemmer HBCD ab 2014. VDI-Nachrichten. <http://www.vdi-nachrichten.com/content/UN-Verbot-fuer-Flammhemmer-HBCD-ab-2014/64079/1>

Änderung POP-Verordnung **2010**. Verordnung (EU) Nr. 756/2010 der Kommission vom 24. August 2010 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe hinsichtlich der Anhänge IV und V. Amtsblatt der Europäischen Union L 223/20, Brüssel, 25.08.2010

Änderung REACH-Verordnung **2011**. Verordnung (EU) Nr. 143/2011 der Kommission vom 17. Februar 2011 zur Änderung von Anhang XIV der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH). Amtsblatt der Europäischen Union L44/2 und L49/52 (Berichtigung), Brüssel

BfR **2009**. Bundesinstitut für Risikobewertung. [http://www.bfr.bund.de/cm/343/gesundheitliche\\_risiken\\_durch\\_pfos\\_und\\_pfoa\\_in\\_lebensmitteln.pdf](http://www.bfr.bund.de/cm/343/gesundheitliche_risiken_durch_pfos_und_pfoa_in_lebensmitteln.pdf)

BfR **2011**. Bundesinstitut für Risikobewertung. Dioxin- und PCB-Gehalte in Wild stellen keine Gesundheitsgefahr dar: <http://www.bfr.bund.de/cm/343/dioxin-und-pcb-gehalte-in-wild-stellen-keine-gesundheitsgefahr-dar.pdf>

Covaci A., Harrad S., Abdallah M.A.-E., Ali N., Law R.J., Herzke D., de Wit C.A. **2011**. Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behaviour. Environ. Int. 37, 532-556

CVUA Karlsruhe **2009**. Chemisches Veterinäruntersuchungsamt Karlsruhe. Perfluorierte Tenside in Wildschweinleber 2007/2008. Karlsruhe, [http://www.ua-bw.de/pub/beitrag.asp?subid=2&Thema\\_ID=8&ID=1168&Pdf=No](http://www.ua-bw.de/pub/beitrag.asp?subid=2&Thema_ID=8&ID=1168&Pdf=No) (Bericht online erschienen am 15.05.2009)

EFSA **2012**. European Food Safety Authority. Cadmium dietary exposure in the European population: <http://www.efsa.europa.eu/de/efsajournal/pub/2551.htm>

ElektroG **2005**. Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Elektro- und Elektronikgeräten (Elektro- und Elektronikgerätegesetz - ElektroG). BGBl. I S. 762), geändert durch Artikel 14 des Gesetzes vom 20. September 2013 (BGBl. I S. 3642). <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/elektrog/gesamt.pdf>

Englert P. **1996**. Belastung von Wild- und Hausschweinen mit PCDD/F und PCB. Universität Tübingen, Fakultät für Chemie und Pharmazie. Diplomarbeit

Europäische Kommission **2003**. Richtlinie 2003/11/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 6. Februar 2003 zur 24. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates über Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Pentabromdiphenylether, Octabromdiphenylether). <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:042:0045:0046:DE:PDF>

Europäische Kommission **2006**. Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 der Kommission vom 19. Dezember 2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln. Amtsblatt der Europäischen Union L 364/5 – L 364/24, Brüssel, 20.12.2006

Europäische Kommission **2011**. Verordnung (EU) Nr. 1259/2011 der Europäischen Kommission vom 2. Dezember 2011 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 hinsichtlich der Höchstgehalte für Dioxine, dioxinähnliche PCB und nicht dioxinähnliche PCB in Lebensmitteln. Amtsblatt der Europäischen Union Nr. L 320/18 – L 320/23, Brüssel, 03.12.2011

Europäische Kommission **2013**. Verordnung (EU) Nr. 1067/2013 der Kommission vom 30. Oktober 2013 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 hinsichtlich der Höchstgehalte für Dioxine, dioxinähnliche PCB und nicht dioxinähnliche PCB in Leber von an Land lebenden Tieren. Amtsblatt der Europäischen Union L 289/56 – L 289/57, Brüssel, 31.10.2013

Gasic B., Moeckel C., MacLeod M., Brunner J., Scheringer M., Jones K.C., Hungerbühler K. **2009**. Measuring and Modeling Short-Term Variability of PCBs in Air and Characterization of Urban Source Strength in Zurich, Switzerland. Environ. Sci. Technol. 43, 799–776

Kallenborn R. **2007**. Die Arktis: Umweltchemisches Feldlaboratorium mit globaler Bedeutung. Mitt. Umweltchem. Ökotox. 13, 63–67

Körner W. **2005**. Dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (PCB) in der Umwelt. UWSF — Z. Umweltchem. Ökotox. 5, 116-121.

Lammel G. und Zetzsch C. **2007**. POPs – Schwer abbaubare Chemikalien. Chemie in Unserer Zeit 41, 276–284

LfU, Bayerisches Landesamt für Umwelt **2010**. Bestimmung persistenter, akkumulierender Perfluorkylverbindungen in verschiedenen Umweltmatrices. Augsburg, [http://www.bestellen.bayern.de/shoplink/lfu\\_all\\_00085.htm](http://www.bestellen.bayern.de/shoplink/lfu_all_00085.htm)

LfU **2012a**. Medienübergreifende Umweltanalytik verschiedener persistenter polybromierter Flamm- schutzmittel. Augsburg, [http://www.bestellen.bayern.de/shoplink/lfu\\_all\\_00109.htm](http://www.bestellen.bayern.de/shoplink/lfu_all_00109.htm)

LfU **2012b**. Medienübergreifende Umweltanalytik persistenter Perfluortenside und Bestimmung (semi)flüchtiger Vorläuferverbindungen. Augsburg, [http://www.bestellen.bayern.de/shoplink/lfu\\_all\\_00110.htm](http://www.bestellen.bayern.de/shoplink/lfu_all_00110.htm)

LfU **2013**. Erfassung von persistenten organischen Schadstoffen im bayerischen Alpenraum. Augsburg, [http://www.lfu.bayern.de/umweltqualitaet/umweltbeobachtung/schadstoffe\\_luft/projekte/index.htm](http://www.lfu.bayern.de/umweltqualitaet/umweltbeobachtung/schadstoffe_luft/projekte/index.htm)

LGL, Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit **2011a**. Jahresbericht 2010, S. 67. Erlangen, <http://www.lgl.bayern.de/publikationen/jahresberichte.htm>

LGL **2011b**. Jahresbericht 2010, S. 72. Erlangen, <http://www.lgl.bayern.de/publikationen/jahresberichte.htm>

LGL **2012**. Jahresbericht 2011, S. 79. Erlangen, <http://www.lgl.bayern.de/publikationen/jahresberichte.htm>

LGL **2014a**. Jahresbericht 2013, S. 66. Erlangen, <http://www.lgl.bayern.de/publikationen/jahresberichte.htm>

LGL **2014b**. Toxikologische Bewertung zum Entwurf des Schlussberichts zum FuE-Projekt „Akkumulation verschiedener persistenter Schadstoffe in terrestrischen Wildtieren“. Schreiben des LGL vom 05.03.2014 an das LfU, Az. D2321/2014



- Offenthaler I. et al. **2008**. MONARPOP Technical Report, [http://www.monarpop.at/publications/Technical\\_Report.php](http://www.monarpop.at/publications/Technical_Report.php)
- Ripperger D.L.M. **2012**. Dechlorane in der Umwelt – Untersuchungen zu Quellen, atmosphärischer Verbreitung und Akkumulation in Bayern. Diplomarbeit Universität Trier / Bayerisches Landesamt für Umwelt
- RoHS-Richtlinie **2003**. Richtlinie 2002/95/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (RoHS-Richtlinie). Amtsblatt der Europäischen Union L 37/19, Brüssel, 13.02.2003, <http://eur.-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:037:0019:0023:DE:PDF>
- Souci, Fachmann, Kraut **2008**. Die Zusammensetzung der Lebensmittel Nährwert-Tabellen. 7. Auflage, MedPharm Scientific Publishers, Stuttgart
- Stahl T. **2009**. Chlororganische und perfluorierte Verbindungen in Wildschweinen – aktuelle Untersuchungsergebnisse aus Hessen. Vortrag auf der Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Ernährung. Jena, 11./12.03.2009
- UBA, Umweltbundesamt **2008a**. Presseinformation Nr. 50/2008. Flammschutzmittel DecaBDE ab 1. Juli 2008 in Elektro- und Elektronikgeräten verboten. Dessau-Roßlau, 30.06.2008 <http://www.umweltbundesamt.de/presse/presseinformationen/flammschutzmittel-decabde-ab-1-juli-2008-in-elektro>
- UBA **2008b**. Presseinformation Nr. 20/08. Bromierte Flammschutzmittel: Schutzengel mit schlechten Eigenschaften? Dessau-Roßlau, 31.03.2008 <http://www.umweltbundesamt.de/presse/presseinformationen/bromierte-flammschutzmittel-schutzengel-schlechten>
- UBA **2012**. Chemikalienpolitik und Schadstoffe, REACH. <http://www.umweltbundesamt.de/chemikalien/pops.htm> (09.02.2012)
- Umweltbundesamt Österreich **2012**. Fact Sheet Polybromierte Diphenylether (PBDE). [http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/umwelthemen/gesundheit/fact\\_sheets/Fact\\_Sheet\\_bromierte\\_Diphenylether.pdf](http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/umwelthemen/gesundheit/fact_sheets/Fact_Sheet_bromierte_Diphenylether.pdf) (09.02.2012)
- Von der Trenck K.T., Schilling F., Schmidt D. **2007**. Bioindikation mit Wanderfalken. Neue Ergebnisse aus Baden-Württemberg. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 19, 75–82
- Von der Trenck K.T., Behnisch P.A., Bitomsky N., Brouwer A., Kotz A., Malisch R., Neugebauer F., Pöpke O., Schmidt D. **2010**. 40 years of POPs monitoring with peregrine falcon eggs in Baden-Württemberg/ Germany: Recent results. Organohalogen Compounds 72, 1150-1153
- Wallner A.M. **2012**. Spurenanalytische Untersuchungen zu Quellen und Verbleib neuer bromierter Flammschutzmittel in der terrestrischen Umwelt. Diplomarbeit Fachhochschule NTA Prof. Dr. Grübler gGmbH Isny / Bayerisches Landesamt für Umwelt.
- Wania F. und Mackay D. **1996**. Tracking the distribution of persistent organic pollutants. Environ. Sci. Technol. 30, 390A–396A
- Xie Z., Möller A., Ahrens L., Sturm R., Ebinghaus R. **2011**. Brominated Flame Retardants in Seawater and Atmosphere of the Atlantic and the Southern Ocean. Environ. Sci. Technol. 45, 1820–1826

## 6 Danksagung

Wir danken dem Forstbetrieb Wasserburg der Bayerischen Staatsforsten, der Verwaltung des Nationalparks Berchtesgaden, der Landesjagdschule des Bayerischen Jagdverbandes, dem Forstbetrieb des Fürsten zu Oettingen-Wallerstein sowie allen beteiligten Jägern der genannten Betriebe für die tatkräftige und hervorragende Unterstützung, ohne die dieses Projekt nicht möglich gewesen wäre.

Den zahlreichen beteiligten Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der LfU-Referate 72, 74 und 75 sei für die oft aufwendige Probenaufarbeitung und Analytik herzlich gedankt.

Frau Dr. Julia Schwaiger (LfU-73) und Herrn Dr. Michael Gierig (LfU-76) danken wir für ihre wichtigen Ideen und Anregungen und die begleitenden Diskussionen während des Projekts.

Dem Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz wird für die Finanzierung des Forschungsvorhabens gedankt.

## 7 Anhang

### Probendatenblatt

Tierart	<input type="checkbox"/> Reh <input type="checkbox"/> Wildschwein <input type="checkbox"/> Gämse
Nummer	
Erlegungsdatum	
Zeitraum vom Erlegen bis Aufbrechen	_____ Std.
Zeitraum vom Aufbrechen bis Tiefkühlen	_____ Std.
Geschlecht	<input type="checkbox"/> männlich <input type="checkbox"/> weiblich
Alter	
Gewicht Tier	_____ kg
Gewicht Leber	_____ kg
Standort (Erlegung)	
Gesundheitszustand	
Art und Umfang der Zufütterung	
Art des natürlichen Nahrungsangebotes	
Bemerkungen Besonderheiten	

Tab. 25: Massenübergänge zur Qualifizierung und Quantifizierung der Perfluorverbindungen mittels LC-MS/MS.

Stoffname	ESI-Modus	Quantifizierung		Absicherung	Bezug auf internen Standard
		Vorläufer-Ion m/z	1. Produkt-Ion m/z	2. Produkt-Ion m/z	
PFBA	negativ	213	169	-	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFBA
PFPeA	negativ	263	219	-	<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFPeA
PFHxA	negativ	313	269	119	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFHxA
PFHpA	negativ	363	319	169	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFHpA
PFOA	negativ	413	369	169	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOA
PFNA	negativ	463	419	219	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFNA
PFDA	negativ	513	469	219	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDA
PFUdA	negativ	563	519	269	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFUdA
PFDoA	negativ	613	569	319	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoA
PFBS	negativ	299	80	99	<sup>18</sup> O <sub>2</sub> PFHxS
PFHxS	negativ	399	80	99	<sup>18</sup> O <sub>2</sub> PFHxS
PFOS	negativ	499	80	99	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS
<b>Isotopenmarkierte, interne Standards:</b>					
				<b>Produkt-Ion m/z</b>	
<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFBA	negativ	217		172	
<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFPeA	negativ	268		222	
<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFHxA	negativ	315		270	
<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFHpA	negativ	367		322	
<sup>18</sup> O <sub>2</sub> PFHxS	negativ	403		84	
<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOA	negativ	417		372	
<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS	negativ	503		80 und 99	
<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFNA	negativ	468		423	
<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDA	negativ	515		470	
<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFUdA	negativ	565		520	
<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoA	negativ	615		570	

