

Schadstoffmonitoring mit Fischen und Muscheln: Methoden und Ergebnisse



analytik



Bayerisches Landesamt für
Umwelt



Schadstoffmonitoring mit Fischen und Muscheln: Methoden und Ergebnisse

Fachtagung am 01./02. Juli 2014

UmweltSpezial

Impressum

Schadstoffmonitoring mit Fischen und Muscheln: Methoden und Ergebnisse
Fachtagung des LfU am 01./02.07.2014

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
86179 Augsburg
Tel.: 0821 9071-0
Fax: 0821 9071-5556
E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de
Internet: www.lfu.bayern.de

Redaktion:

LfU Referat 12

Bildnachweis:

Bayerisches Landesamt für Umwelt / Autoren

Druck:

Eigendruck Bayer. Landesamt für Umwelt
Gedruckt auf Papier aus 100 % Altpapier.

Stand:

Juli 2014

Diese Druckschrift wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Sofern in dieser Druckschrift auf Internetangebote Dritter hingewiesen wird, sind wir für deren Inhalte nicht verantwortlich.

Inhaltsverzeichnis

Biotamonitoring: Zielsetzungen und rechtliche Voraussetzungen	5
Dr. Werner Reifenhäuser, LfU	
Fisch- und Muschel-Schadstoffmonitoring: Ergebnisse Bayern	6
Dr. Manfred Sengl, Sonja Krezmer, Michael Rohleder, Max Wanzinger, Monique Bartels, Marco Fioretti, LfU	
Schadstoffmonitoring mit Fischen und Muscheln: Methoden und Ergebnisse – Baden-Württemberg	10
Dr. Uwe Matthias, Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg	
Schadstoffgehalt in Fischen in Rheinland-Pfalz	13
Lothar Kroll, Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz, Mainz	
Biota-Untersuchungen in NRW	14
Jaqueline Lowis, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW	
Biota-Monitoring in Niedersachsen – unter besonderer Berücksichtigung der zinnorganischen Verbindungen	18
Dr. Dieter Steffen, Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN), Hildesheim	
Konzeption und Durchführung des Untersuchungsprogramms; Analytik	24
Dr. Fred Schulz, Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume des Landes Schleswig-Holstein (LLUR); Christiane Benthe, Landeslabor Schleswig-Holstein (LSH)	
Schadstoffuntersuchungen in Muscheln und Fischen aus Gewässern Mecklenburg-Vorpommerns	30
Dr. Alexander Bachor, Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern (LUNG)	
Schadstoffmonitoring in Fischen – Ergebnisse aus Österreich	34
Dr. Karin Deutsch, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien	
Wirkungsmonitoring an Oberflächengewässern und Kläranlagen – Erfassung estrogenen Belastungen	38
Dr. Julia Schwaiger, Hermann Ferling, LfU	
PFAS – Akkumulation in Fischen und Muscheln	40
Dr. Thorsten Stahl, H. Brunn, S. Georgii, B. Kusebauch, S. Falk, Landesbetrieb Hessisches Landeslabor	
Bioakkumulation und Histopathologie in Muscheln	42
Dr. Sabine Schäfer, Franz Schöll, Evelyn Claus, Christel Möhlenkamp und Georg Reifferscheid, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz	

Methodische Aspekte	44
Lothar Kroll, Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz, Mainz	
Fisch- und Muschel-Schadstoffmonitoring: Vorgehensweise	45
Georgia Buchmeier, Hermann Ferling, Karin Scholz, Jürgen Diemer, LfU	
Auswertung von Fischmonitoringdaten – Stoffgehalte und Biometrie	48
Dr. Heinz Rüdell, Annette Fliedner, Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME), Schmallenberg Dr. Peter Lepom, Jan Koschorreck, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau	
Überwachung von Biota-UQN – Was empfiehlt der neue EU-Leitfaden?	51
Dr. Peter Lepom, Labor für Wasseranalytik, Umweltbundesamt, Berlin	
Umweltprobenbank: Die Bank an Ihrer Seite	54
Jan Koschorreck, Jörg Wellnitz, Umweltbundesamt Nina Lohmann, Eurofins GfA Lab Service Heinz Rüdell, Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie	
Tagungsleitung / Moderation / Referenten	57
Programm	59

Biotamonitoring: Zielsetzungen und rechtliche Voraussetzungen

Dr. Werner Reifenhäuser, LfU

Unpolare Spurenstoffe sind in Wasser nur in niedrigen Konzentrationen gelöst und deshalb selbst mit hochentwickelten analytischen Verfahren nicht ausreichend empfindlich nachweisbar. Aufgrund ihres lipophilen Charakters und ihrer hohen Persistenz reichern sich diese unpolaren Stoffe allerdings im Ökosystem sehr stark an, sodass am Ende der aquatischen Nahrungskette z. B. bei Fischen, Muscheln z. T. hohe Belastungen mit diesen Stoffen festgestellt werden können (Bioakkumulation).

Die Europäische Gemeinschaft hat deshalb 2008 mit der Richtlinie 2008/105/EG erstmals europaweit einheitliche Umweltqualitätsnormen für drei prioritäre Stoffe in Biota (Fischen) festgelegt (Quecksilber, Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien). Die Umweltqualitätsnorm für Quecksilber ist dabei mit 20µg/kg so niedrig, dass dieser Wert in Europa flächenhaft überschritten wird und damit die betroffenen Gewässer in einen schlechten chemischen Zustand eingestuft werden müssen. Die Ableitung der Umweltqualitätsnormen für Biota erfolgt auf Basis normierter Biotestverfahren gemäß „Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards“ (TGD-EQS, 2011) unter Berücksichtigung des für den jeweiligen Stoff bzw. Stoffgruppe relevanten empfindlichsten Schutzgutes (menschliche Gesundheit oder Wildtiere via „Secondary Poisoning“). Neben der Festlegung von Umweltqualitätsnormen ist nach der Richtlinie 2008/105/EG für 14 prioritäre Stoffe bzw. Stoffgruppen, die sich in Biota und/oder Sediment anreichern, ein Trendmonitoring zu etablieren, um sicherzustellen, dass die Konzentrationen dieser Stoffe bzw. Stoffgruppen im Ökosystem nicht signifikant ansteigen (Verschlechterungsverbot).

Die Bedeutung des Biotamonitorings wurde mit der Novellierung der Richtlinie „Prioritäre Stoffe“ am 12. August 2013 (2013/39/EU) nochmals hervorgehoben. Neben der Festlegung zusätzlicher Umweltqualitätsnormen in Biota für eine Reihe persistenter und stark bioakkumulierender Stoffe bzw. Stoffgruppen wie PFOS, PBDE oder Dioxine bzw. dioxinähnliche PCB, wurde auch die Verpflichtung zum Trendmonitoring von bisher 14 auf 20 prioritäre Stoffe bzw. Stoffgruppen erweitert. Betroffen von diesen Regelungen sind neben Fischen erstmals auch Muscheln (für Fluoranthen und weitere PAK), aufgrund der in Fischen relativ raschen Metabolisierung dieser Stoffgruppe.

Die Umweltqualitätsnormen für die neuen Stoffe der Richtlinie 2013/39/EU gelten ab 2018 und sind ab 2021 in die Bewirtschaftungspläne zu integrieren. Ziel für die Erreichung des guten Zustands ist 2027. Dabei ist für viele ubiquitäre prioritäre Stoffe z. B. Quecksilber bereits heute schon absehbar, dass diese Zielmarke gerissen wird. Um langfristig eine Minimierung bzw. dem Stopp des Eintrags dieser Stoffe („phasing out“) zu erreichen, sind neben der Verschärfung chemikalienrechtlicher Regelungen auf europäischer Ebene z. B. im Rahmen des REACH-Verfahrens zusätzlich global ansetzende Maßnahmen (z. B. Internationales Übereinkommen von Minamata über Quecksilber) notwendig und zielführend.

Fisch- und Muschel-Schadstoffmonitoring: Ergebnisse Bayern

Dr. Manfred Sengl, Sonja Krezmer, Michael Rohleder, Max Wanzinger, Monique Bartels, Marco Fioretti, LfU

Das Fischschadstoffmonitoring ist seit 1995, das Muschelschadstoffmonitoring seit dem Jahr 2000 als Teil der technischen Gewässeraufsicht in Bayern etabliert.

Während lange Jahre die persistenten halogenierten Kohlenwasserstoffe sowie die Metalle/Elemente im Mittelpunkt der Untersuchungen standen, werden die Programme seit 2011 auf die Anforderungen der europäischen Wasserrahmenrichtlinie ausgerichtet. Im Rahmen der analytischen Kapazitäten werden immer wieder auch zusätzliche potenziell bioakkumulierende Stoffe analysiert.

Die Untersuchungen bei Fischen erfolgen in Muskulatur und/oder Leber, wobei teilweise Pool-Proben verwendet werden. Bei Muscheln werden Pools von 10 - 100 Exemplaren verwendet (Details siehe Beitrag von Fr. Buchmeier, LfU).

Die Ergebnisse mehrerer Jahre werden jeweils in Berichten zusammengefasst. Der Bericht über die Jahre 2007 – 2011 ist unter www.lfu.bayern.de/publikationen/index.htm abrufbar.

Weitere Untersuchungen finden in Muskulatur- und Leberproben von Karpfen aus sog. Bioakkumulationsteichen statt, die gemäß Eigenüberwachungsverordnung bei Kläranlagen >100.000 EW eingerichtet sein müssen und mit gereinigtem Abwasser beschickt werden. Dort werden von April bis November unbelastete Karpfen exponiert und als Probenmaterial gewonnen.

Untersuchte Stoffe

Die am häufigsten untersuchten Stoffe sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tab. 1: Im Fisch- und Muschelschadstoffmonitoring am häufigsten untersuchte Stoffe.

Stoffgruppe	Einzelstoffe
Elemente	V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ru, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Gd, Hg, Tl, Pb, U
Halogenhaltige Stoffe	1,2,4-Trichlorbenzol, Pentachlorbenzol, Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien (HCBD), Indikator-PCB
Alkylphenole	4-iso-Nonylphenol, p-Octylphenol
Duftstoffe	HHCB, AHTN
Biozid	Triclosan, Methyl-Triclosan (Transformationsprodukt)
Weichmacher	DEHP

Darüber hinaus wurden in ausgewählten Jahren auch Stoffgruppen wie Dibenzodioxine und -furane, dioxinähnliche PCB, Flammschutzmittel, der Duftstoff OTNE und PFC analysiert. Für die Hexachlorcyclohexane und den PSM-Wirkstoff Quinoxifen sowie die Gruppe der C10-C13-Chloralkane stehen ebenfalls Analysenverfahren zur Verfügung.

Ein Schwerpunkt der Untersuchungen seit 2011 sind die prioritären Stoffe, die neu mit einer Umweltqualitätsnorm für Biota in der Richtlinie 2013/39/EU aufgeführt sind. Für Fluoranthen und Benzo(a)pyren liegen validierte Verfahren vor. Die Methodenentwicklung für Heptachlor, Heptachlorepoxid

und Dicofol ist abgeschlossen. Auch Dioxine und dioxinähnliche Verbindungen sowie polybromierte Diphenylether und Hexabromcyclododecan aus der Gruppe der bromierten Flammschutzmittel sind prinzipiell am LfU analysierbar. Allerdings können aus Kapazitätsgründen nicht alle prioritären Stoffe überprüft werden. Auch die häufig untersuchten Analysenparameter wurden über die Jahre nicht in allen Proben bestimmt.

Analytik

Für die Elementanalytik werden die Proben mittels Mikrowellendruckaufschluss mit Salpetersäure/Wasserstoffperoxid aufgeschlossen, die Bestimmung erfolgt mit ICP-MS bzw. für Quecksilber mit Kaltdampf-AAS oder FIMS (Flow Injection Mercury System).

Die organischen Stoffe werden nach Verreiben der frischen Proben mit wasserfreiem Natriumsulfat und Seesand mittels ASE (Accelerated Solvent Extraction) extrahiert. Die Extrakt-reinigung erfolgt entweder durch Zugabe von Aluminiumoxid direkt mit dem Extraktionsschritt oder durch säulenchromatographische oder gelchromatographische Verfahren. Zur Messung wird ein GC-MS- bzw. GC-MS/MS-System eingesetzt, bei der Analytik von Dioxinen und dioxinähnlichen Stoffen kommt ein hochauflösendes Massenspektrometer zum Einsatz.

Allerdings werden derzeit für die prioritären Stoffe Benzo(a)pyren (UQN 5 µg/kg FG) und die Summe Heptachlor/Heptachlorepoxyd (UQN 0,0067 µg/kg FG) die geforderten Bestimmungsgrenzen von 1/3 der jeweiligen UQN nicht erreicht.

(Ausgewählte) Ergebnisse

In früheren Jahren wurden die Untersuchungen von Fischen meist in Muskulatur und Leber parallel durchgeführt. Für die Überwachung der Umweltqualitätsnormen werden seit 2011 die Konzentrationen in der Muskulatur herangezogen. Im Trendmonitoring werden, außer für den Parameter Quecksilber, die Gehalte im Lebergewebe verwendet, da die Gehalte von Pentachlorbenzol, Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien und Hexachlorcyclohexan in der Leber in der Regel deutlich höher sind als in der Muskulatur und weniger oft unter der Nachweisgrenze liegen.

Eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse für die Jahre 2007-09 (Fische) sowie 2008-11 (Muscheln) wurde vor kurzem publiziert (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2013).

Hexachlorbenzol und Indikator-PCB waren in den sechs statistisch auswertbaren Fischarten in Hecht-leber am höchsten angereichert. Die Medianwerte betragen für HCB 3,6 µg/kg FG und für das mengenmäßig bedeutendste Indikator-PCB (PCB-153) 183 µg/kg FG. Hexachlorbutadien konnte nur an einem Gewässer mit einer bekannten Altlast als Punktquelle in Biota nachgewiesen werden. 1,2,4-Trichlorbenzol und Pentachlorbenzol sind nur in wenigen Proben in fettreicher Muskulatur bzw. Leber im unteren µg/kg-Bereich zu finden.

Die Umweltqualitätsnorm für Quecksilber in Biota von 20 µg/kg FG wurde in mehr als 98 % der untersuchten Fischmuskelpollen nicht eingehalten, während andere Metalle/Elemente eher lokale Auffälligkeiten zeigten.

In **Muscheln** wurden vergleichsweise geringe Medianwerte für die Stoffe 4-iso-Nonylphenol (15 µg/kg FG), p-Octylphenol (<1 µg/kg FG), HHCB (25 µg/kg FG), AHTN (5 µg/kg FG), DEHP (<100 µg/kg FG) und Methyl-Triclosan (1 µg/kg FG) ermittelt. Diese Stoffe werden über Kläranlagen als Punktquellen, aber auch über die atmosphärische Deposition in die Gewässer eingetragen.

Da PAK in Fischmuskulatur schlecht akkumulieren, beziehen sich die Umweltqualitätsnormen für Fluoranthen (30 µg/kg FG, blaue Linie) und Benzo(a)pyren (5 µg/kg FG, rote Linie) auf Krebstiere und

Weichtiere. In Abbildung 1 ist die Konzentration der beiden PAK-Einzelstoffe in Muscheln von 14 Probenahmestellen (bei Entnahme im Frühjahr 2013 nach halbjähriger Exposition) sowie der Entnahmestelle der „Nullmuscheln“ (Starnberger See) dargestellt. Nur im Einzelfall werden die UQN überschritten, wobei für Benzo(a)pyren die geforderte Bestimmungsgrenze beim angewandten Analyseverfahren nicht ganz erreicht wird. Die Vorbelastung der „Nullmuscheln“ mit Fluoranthen zeigt die Schwierigkeit, für ubiquitär vorhandene Stoffe geeignetes Material zu bekommen. Allerdings ist nach einer halbjährigen Exposition von einer neuen Gleichgewichtseinstellung am jeweiligen Standort auszugehen.

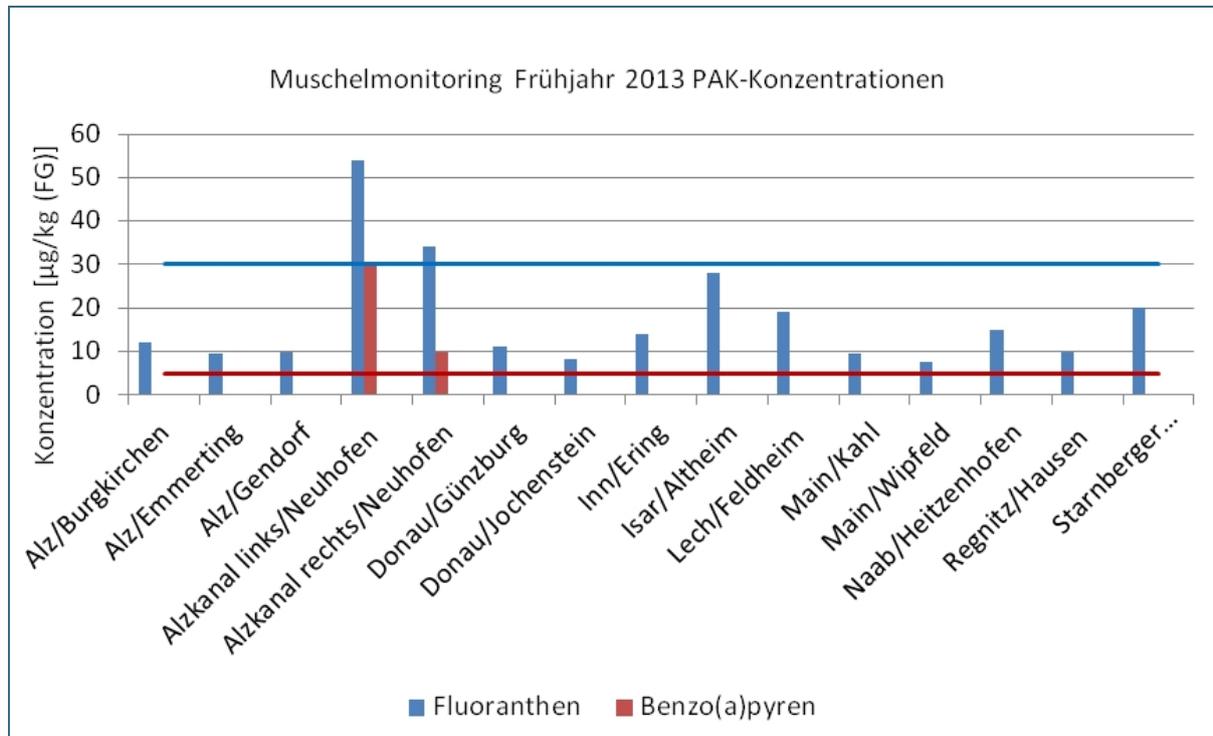


Abb. 1: Konzentration von Fluoranthen und Benzo(a)pyren in Muscheln (Frühjahr 2013)

Untersuchungen von Karpfen aus sog. Bioakkumulationsteichen, die ca. ein halbes Jahr in gereinigtem Abwasser gehalten worden sind, geben wertvolle Hinweise auf akkumulierende Stoffe bzw. auf zu erwartende Größenordnungen von Fischen in den unterliegenden Gewässern.

So wurde beispielsweise im Jahr 2008 Perfluorooctansäure (PFOS) in der Karpfenmuskulatur von rund 40 Proben in Konzentrationen von 1 - 205 µg/kg FG und in Karpfenleber in Konzentrationen von 17 - 5900 µg/kg FG bestimmt. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die neue UQN für PFOS in Gewässern von 9,1 µg/kg FG nicht immer einzuhalten sein wird.

Darüber hinaus wurde eine Analysenmethode für die Gruppe der C10-C13-Chloralkane in Fischmuskulatur entwickelt (s. Abb. 2).

Da in „worst-case-Probenmaterial“ aus Bioakkumulationsteichen lediglich Belastungen im unteren µg/kg-Bereich zu finden waren, wurde entschieden, diese Gruppe von prioritären Stoffen künftig bevorzugt in Schwebstoffen/Sedimenten zu untersuchen.

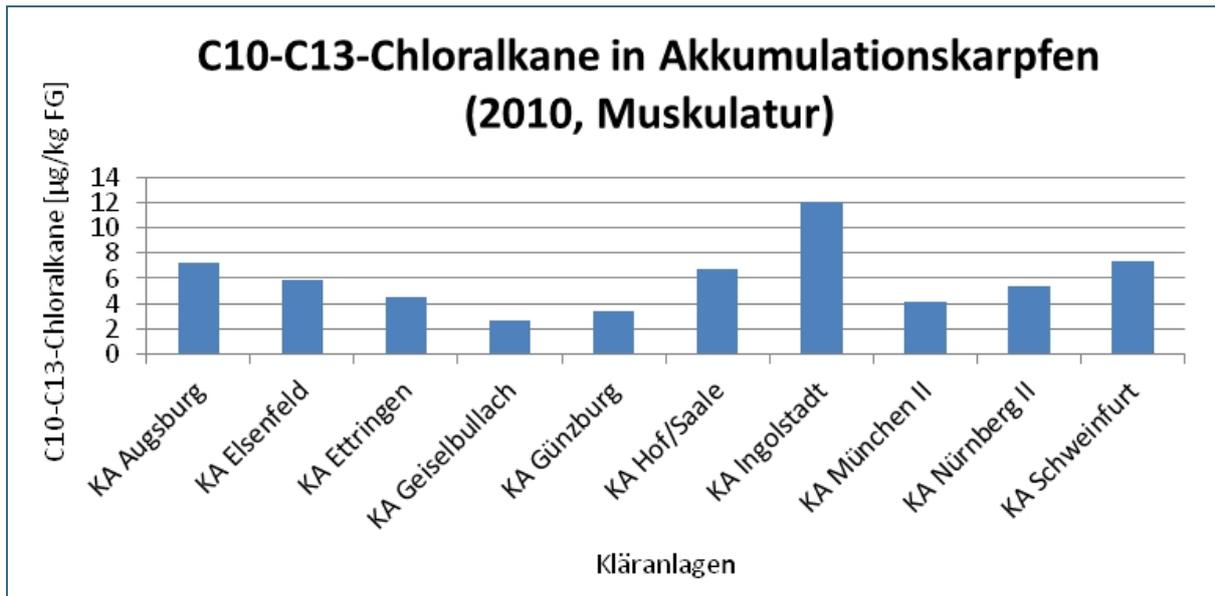


Abb. 2: C10-C13-Chloralkane in der Muskulatur von Karpfen aus „Bioakkumulationsteichen“ von Kläranlagen >100.000 EW

Literatur

EU 2013: Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik.

Bayerisches Landesamt für Umwelt [Hrsg.] (2013): Bayerisches Fisch- und Muschel-Schadstoffmonitoring Teil 1: Textteil. Umwelt Spezial, Augsburg.

Schadstoffmonitoring mit Fischen und Muscheln: Methoden und Ergebnisse – Baden-Württemberg

Dr. Uwe Matthias, Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg

Baden-Württemberg hat in den Jahren 2012/2013 erstmals Biota (Fische und Muscheln) auf die gemäß neuer EU-UQN-Richtlinie relevanten Schadstoffe untersucht. Die Durchführung erfolgte gemäß dem von der IKSR erarbeiteten „Vorschlag für ein Pilotprogramm für Messungen zur Kontamination von Biota/Fischen mit Schadstoffen im Einzugsgebiet des Rheins“. Die beprobten Gewässer und die untersuchten Biota sind nachfolgender Tabelle (Tab. 1) zu entnehmen.

Die Probenahme der Muscheln erfolgte im schiffbaren Teil des Rheins und im Neckar mit dem Messschiff der LUBW. Die Muscheln im nicht schiffbaren Hochrhein wurden von einem Forschungstaucher gesammelt. Die Fische wurden per Werkvertrag mittels Elektrofischerei gefangen. Die Präparation der Fische und Muscheln erfolgte im Biologielabor der LUBW. Die chemische Analytik wurde per Werkvertrag in einem externen Labor durchgeführt.

Ergebnisse

Bei einigen Parametern der neuen Umweltqualitätsnormen (UQN) der Richtlinie 2008/105/EG wurden deutliche Überschreitungen festgestellt. So wurden für Quecksilber und bromierte Diphenylether die UQN-Grenzwerte an allen untersuchten Messstellen überschritten. Bei den Parametern PFOS, Fluoranthen, PAK's und Dioxine/dl-PCB wurden an einigen Stellen Überschreitungen festgestellt. Im „grünen Bereich“ befanden sich die Parameter Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien, HBCDD und Heptachlor-epoxid (vgl. Tab. 2).

Weiteres Vorgehen

Baden-Württemberg wird auch in diesem Jahr wieder Biota in ähnlichem Umfang wie 2012/2013 untersuchen. Zusätzlich zu den o. g. Gewässern sollen einige kleinere Fließgewässer mit höherer Abwasserbelastung untersucht werden. Ziel ist es, das Ausmaß der UQN-Überschreitungen für das gesamte Land besser einschätzen zu können bzw. evtl. Belastungsschwerpunkte zu identifizieren.

Tab. 1: untersuchte Gewässer und analysierte Biota

Im Rahmen des Biotamessprogramms 2012/2013 untersuchte Gewässer									
Gewässer	Rhein unterhalb Auslauf Bodensee und Zufluss Aare	Rhein unterhalb Basel bis Breisach	Rhein zwischen Lauter und Neckarzufluss	Neckar oberhalb Fils	Neckar unterhalb Fils bis oberhalb Enz	Neckar unterhalb Enz bis oberhalb Kocher	Neckar unterhalb Kocher bis Mündung in den Rhein	Donau unterhalb Lauchert bis oberhalb Zwiefalter Aach	Donau oberhalb Iller
an den jeweiligen Probenahmestellen untersuchte Fische									
Untersuchte Fischart	Flussbarsch	Döbel	Rotauge	Döbel	Döbel	Flussbarsch	Döbel	Döbel	Rotauge, Döbel, Flussbarsch [Mischprobe]
Entnahmedatum	23.10.2012	05.11.2012	28.09.2012	24.09.2012	24.09.2012	28.09.2012	24.09.2012	24.09.2012	31.10.2012
an den jeweiligen Probenahmestellen untersuchte Muscheln									
Untersuchte Muschelart	Körbchenmuschel (<i>Corbicula fluminea</i>)	Körbchenmuschel (<i>Corbicula spec.</i>)	Wandermuschel, Zebromuschel (<i>Dreissena spec.</i>)		Körbchenmuschel (<i>Corbicula fluminea</i>)	Körbchenmuschel (<i>Corbicula fluminea</i>)	Körbchenmuschel (<i>Corbicula fluminea</i>)		
Entnahmedatum	02.08.2013	14.08.2013	20.08.2013		30.07.2013	25.07.2013	27.08.2013		

Tab. 2: Ergebnisse der Schadstoffanalytik

gemäß der neuen Umweltqualitätsnormen (UQN) in Biota gemessene Stoffe				
Stoff	CAS-Nummer	UQN $\mu\text{g/kg}$ Nassgewicht	Biota	Überschreitungen der UQN ?
Quecksilber	22967-92-6	20	Fische	Überschreitungen an allen Probestellen von Rhein, Neckar und Donau
Hexachlorbenzol	118-74-1	10	Fische	keine Überschreitungen
Hexachlor-butadien	87-68-3	55	Fische	keine Überschreitungen
Dicofol	115-32-2	33	Fische	keine Überschreitungen
Summe Dioxine/dl-PCB	Fußnote 1	0,0065	Muscheln	1 Überschreitung bei Muscheln am Rhein
HBCDD	Fußnote 2	167	Fische	keine Überschreitungen
Heptachlor/-epoxid	76-44-8/1024-57-3	0,0067	Fische	alle Messwerte < 0,02 $\mu\text{g/kg}$
PFOS	1763-23-1	9,1	Fische	Überschreitungen an einigen Stellen von Rhein und Neckar
bromierte Diphenylether	Fußnote 3	0,0085	Fische	Überschreitungen an allen Probestellen von Rhein, Neckar und Donau
Fluoranthen	206-44-0	30	Muscheln	Überschreitungen am Neckar
PAK's	Fußnote 4	5	Muscheln	Benzo(a)pyren am Neckar an einer Stelle überschritten

Schadstoffgehalt in Fischen in Rheinland-Pfalz

Lothar Kroll, Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz, Mainz

Eine systematisch durchgeführte, aktuelle Synopsis der Schadstoffe Dioxin/PCB in Fischen rheinland-pfälzischer Fließgewässer wurde in 2009 und 2010 durchgeführt. DI-PCB stellen den überwiegenden Schadstoffanteil dar. Junge und fettarme Fischarten (Barsch, Zander, Hecht) sind wenig belastet. Lebensmittelrechtliche Grenzwerte werden in der Regel bei allen Aalen (älter als 10 Süßwasserjahre) festgestellt. Hier ist der gewerbliche Fang zum Erliegen gekommen. Je höher der Fettgehalt eines Fisches, desto höher der Gehalt an dl-PCB (altersabhängig); je höher der typische Fettgehalt einer Fischart, desto höher ist der Gehalt an dl-PCB (artabhängig). Verdichtungsräume (frz. Obermosel, Saarland) sind bestimmend für die Funde dieser Schadstoffe entlang der Mosel. Industriestandorte am Rhein sowie Zuflüsse von Neckar und Main wirken auf Rheinfische konzentrationssteigernd, die Mosel hat hierbei einen leicht verdünnenden Effekt. Fische aus grundwasserdominierten, mit dem Rhein verbundene Altrheine bzw. Baggerseen können sehr niedrige Schadstoffgehalte aufweisen. Die PCB-Gehalte haben von 1991 bis heute signifikant (Beispiel Aal in der Mosel) abgenommen. Grund dafür war eine aufgedeckte Quelle und anschließende Sanierung an der Obermosel. Standardisierte Probennahme und -verarbeitung eignen sich zur Erkennung von Emissionsquellen und deren langjährige Entwicklung nach Maßnahmen zur Emissionsminderung. Warnhinweise für Angler werden in Form von Merkblättern beim Erwerb der Angelscheinerlaubnis ausgegeben.

Biota-Untersuchungen in NRW

Jaqueline Lowis, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW

Grundlage der nordrhein-westfälischen Biota-Untersuchungen ist das „**Konzept zur Beprobung und Untersuchung von Fischen aus Gewässern in Nordrhein-Westfalen**“ (2010). Dieses Konzept hat zum Ziel, die Anforderungen des ökologischen Gewässerschutzes für die Bestimmung von Kontaminanten in Fischen im Rahmen der Umsetzung der UQN RL (2013/39/EU) und die Anforderungen des gesundheitlichen Verbraucherschutzes weitest möglich aufeinander abzustimmen, die Ergebnisse auszutauschen und die vorhandenen Labor- und Probenahmekapazitäten optimal auszunutzen. Dem Konzept sind jedoch Grenzen gesetzt durch unterschiedliche fachliche Anforderungen sowie häufig auch durch die natürlichen Begebenheiten vor Ort.

Auswahl der zu untersuchenden Fischarten

Die Auswahl der zu untersuchenden Fischarten erfolgte auf Basis der vorhandenen Befischungsdaten aus dem Fischartenkataster Nordrhein-Westfalen. Nach Streichung von aus Artenschutzgründen problematischen Arten (z. B. Lachs, Flußneunauge, Quappe) sowie Kleinfischarten (z. B. Blaubandbärbling, Stichling, Gründling, Schmerle) und dem Karpfen (meist Besatz) blieben 16 Arten übrig, die in für die Fischprobenahme relevanten Größenklassen vorkommen und regelmäßig geangelt werden. Diese wurden nach Gildenzugehörigkeit (relevant sind hier vor allem Ernährungstyp und Habitat) sowie nach Fischregionsverteilung zu vier Schwerpunktgruppen gruppiert. Ferner wurde das Akkumulationsverhalten innerhalb der Gruppen genauer verglichen, um Fischarten zu identifizieren, die im Akkumulationsverhalten deutlich abweichen. Abschließend wurde geprüft, ob für die einzelnen Arten die statistisch gebotenen mindestens zehn Exemplare regelmäßig bei den Befischungen gefangen wurden. Generell zeigte sich, dass es nicht möglich ist landesweit nur eine Fischgruppe auszuwählen.

Probenahme und Analytik

Für die mittelgebirgsgeprägten Messstellen wurde die Bachforelle ausgewählt, die nach der Laichzeit im Frühjahr beprobt und untersucht wird. Für alle anderen Messstellen wird die Rangfolge Döbel, Hasel, Aland, Rotaugen und Barsch gewählt. Diese frühjahrs- bis sommerlaichenden Fischarten werden im Spätsommer und Herbst beprobt. Der Fang erfolgt ausschließlich mittels Elektrofischerei. Da das Alter der Fische vor Ort nicht direkt bestimmbar ist und die Fische in unterschiedlichen Gewässern, je nach Wassertemperatur und Nahrungsangebot verschieden stark wachsen, wurden für die einzelnen Fischarten Mindestgrößen festgelegt, die bei der Probenahme zu beachten sind. Gefangen werden je Messstelle mindestens 10 besser 15 Fische. Von den gefangenen Fischen werden Art, Länge und Gewicht protokolliert, sowie später im Labor das Alter ermittelt. Die Fische werden einzeln verpackt und erhalten ein Datenblatt mit den vorgenannten Angaben sowie Datum, Fangort und laufende Probestellnummer. Alle Fische einer Probenahmestelle kommen in ein gemeinsames Sammelbehältnis und werden tiefgefroren. Die Analytik der Fische erfolgt ausschließlich über Fremdvergabe. Für die Analytik wird das Muskelfleisch der Fische ohne Haut mit Unterhautfettgewebe verwendet. Vereinzelt werden Untersuchungen in Fischlebern durchgeführt. Sämtliche Daten werden in einer Datenbank gehalten. Parallel zu den Fischuntersuchungen werden Wasser- und/oder Schwebstoffproben entnommen und analysiert.

Ergebnisse

Im Folgenden sollen ausgewählte Ergebnisse aus dem nordrhein-westfälischen Biota-Untersuchungsprogramm vorgestellt werden:

I. Biota-Untersuchungen im Rahmen der Umsetzung der RL 2013/39/EU (2010,2011/2012)

Biota-Untersuchungen werden an Überblickmessstellen im Rahmen des compliance check (39 Messstellen) und des Trendmonitorings (22 Messstellen) durchgeführt. Die Untersuchungen zum compliance check ergaben, dass die Umweltqualitätsnorm (UQN) für Quecksilber an allen untersuchten Messstellen überschritten wird (s. Abb. 1). Aus Sicht des Verbraucherschutzes sind gemäß VO (EG) 1881/2006 (KontaminantenVO) dagegen 95% der untersuchten Fische unkritisch, lediglich 5 % überschreiten die Höchstgehalte für Quecksilber von 0,5 bzw. 1 mg/kg FG.

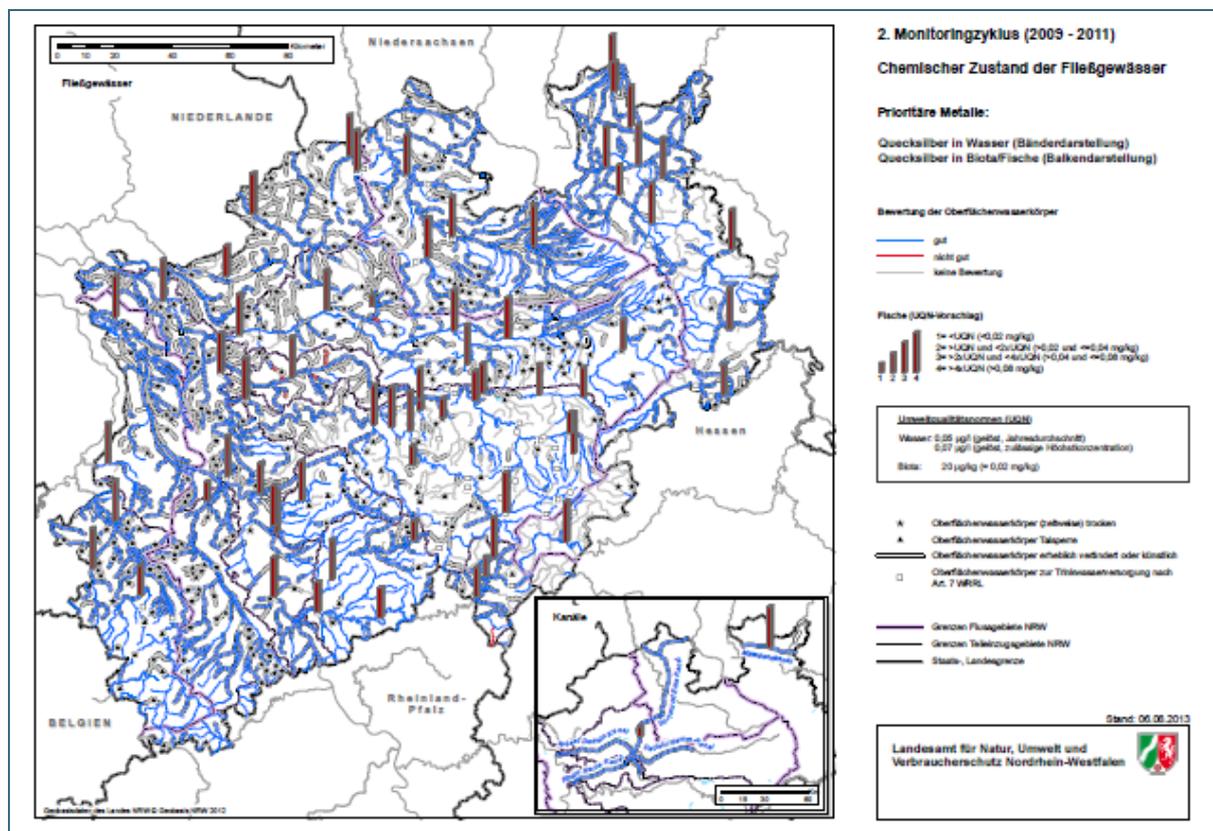


Abb. 1: Kartografische Darstellung der Quecksilberbelastung im zweiten Monitoringzyklus

Die UQN für Hexachlorbenzol (HCB) wurde an allen untersuchten Messstellen eingehalten, für Hexachlorbutadien (HCBd) lag an einer Messstelle (Lippemündung bei Wesel) eine Überschreitung der UQN vor. Nur vereinzelt wiesen die untersuchten Fische Überschreitungen der UQN für HCB und HCBd auf, die sich jedoch mit Ausnahme von HCBd an der Lippemündung nicht auf die Messstellenbewertung auswirkten. Hier wurde die UQN von 55 µg/kg FG jedoch bei 13 von 15 untersuchten Fischen überschritten (Werte zwischen 15 und 242 µg/kg FG).

Parallel zum Muskelfleisch wurden exemplarisch die HCB- und HCBd- Gehalte in 61 Fischlebern untersucht. 33 % der untersuchten Fischlebern zeigten messbare Befunde an HCB zwischen 0,005 und 0,12 mg/kg FG. In 20 % der untersuchten Fischlebern wurde die UQN überschritten (12 Fische an 4 Messstellen und 3 Gewässern; Rhein, Bad Honnef und Bimmen, Ems und Dhünn).

Von den 61 auf HCBD untersuchten Fischlebern zeigten 10 % messbare Befunde zwischen 0,005 und 0,224 mg/kg FG. In zwei Proben (3 %) wurde die UQN überschritten (Rhein-Bimmen und Lippemündung).

Aussagen über Trendentwicklungen sind mit den bisher vorliegenden Ergebnissen noch nicht möglich.

II. Aalmonitoring in NRW (2009/2010)

In den Jahren 2009/2010 wurden 127 Aale von 14 Probenahmestellen an 11 Gewässern (Rhein: Bad Honnef, Düsseldorf, Rees, Emmerich; Rhein-Nebengewässer: Sieg, Wupper, Ruhr, Lippe, Erft, sowie Berkel, Niers, Schwalm, Rur und Urft-Talsperre) sowohl auf ihr biometrischen und physiologischen Parameter wie auch auf ihre Schadstoffgehalte untersucht. Die untersuchten Aale zeigten hohe Schadstoffgehalte, die insbesondere für die Parameter Summe PBDE, Summe Dioxine/Furane + dl-PCB und PFOS über den gesetzlichen Grenzwerten lagen. Für die Überschreitungen des Parameters Summe Dioxine/Furane + dl-PCB waren im Wesentlichen die dl-PCB Gehalte ausschlaggebend. In Bezug auf den Parameter Quecksilber war die Höchstmenge gemäß KontaminantenVO an allen Messstellen eingehalten, während die UQN gemäß UQN-RL immer überschritten war. Erwartungsgemäß sind Dioxine, Furane, PCB, HCB und PBDE mit dem Fettgehalt der Aale – und anderen damit verbundenen biometrischen Parametern – korreliert [1].

III. Sondermessprogramm PCDD/F und dl-PCB (2013)

In Nordrhein-Westfalen wurde in 2013 ein Sondermessprogramm auf den Summenparameter PCDD/F + dl-PCB durchgeführt. Gemäß bekannter vorliegender Überschreitungen der Grenzwerte der Höchstmengen-VO sollte die Notwendigkeit ggf. auszusprechender Verzehrsempfehlungen für Angler auf den Summenparameter PCDD/F + dl-PCB überprüft werden. Es wurden Fische von insgesamt 36 Messstellen an 13 Gewässern (Rhein 6 Messstellen (Mst.), Rheinhäfen 3 Mst., Rheinnebenflüsse: Erft 2 Mst., Sieg 2 Mst., Wupper 3 Mst., Ruhr 2 Mst., Lippe 4 Mst. sowie Weser 1 Mst., Dortmund Ems Kanal 3 Mst., Wesel Datteln Kanal 3 Mst., Ems 2 Mst., Niers 2 Mst., Rur 2 Mst. und Albauer Bach als Referenzgewässer mit einer Messstelle) auf ihre Gehalte an PCDD/F und PCB untersucht. Für die Messstellen am Rhein und an den Rheinhäfen sowie an der Weser wurden Einzelproben untersucht, an allen anderen Messstellen wurden aus Kostengründen Poolproben analysiert. An allen untersuchten Messstellen wurde sowohl die UQN als auch die Höchstmenge eingehalten. Überschreitungen konnten nur vereinzelt bei den Untersuchungen der Einzelfische am Rhein (insgesamt bei 5 Fischen) beobachtet werden.

Fazit

In Nordrhein-Westfalen werden seit mehreren Jahren Biota-Untersuchungen an Fischen durchgeführt. Die UQN für Quecksilber ist an allen untersuchten Messstellen überschritten, während der Grenzwert gem. KontaminantenVO an 95 % der Messstellen eingehalten wird. Die Umweltqualitätsnorm für Hexachlorbenzol wird an allen Messstellen eingehalten, für Hexachlorbutadien liegt lediglich an einer Messstelle in NRW (Lippemündung) eine Überschreitung der UQN vor. Die im Rahmen des Aalmonitorings untersuchten Aale sind nicht für den menschlichen Verzehr geeignet. Sie weisen Überschreitungen der gesetzlichen Grenzwerte für die Parameter Summe PBDE, Summe Dioxine/Furane + dl-PCB und PFOS auf. Für die Überschreitungen des Parameters Summe Dioxine/Furane + dl-PCB waren im Wesentlichen die dl-PCB Gehalte ausschlaggebend. Die im Rahmen eines Sondermessprogramms auf PCDD/F und dl-PCB untersuchten Fische wiesen lediglich vereinzelt Überschreitungen der Grenzwerte auf (insgesamt bei 5 Fischen an drei Rhein-Messstellen). Generell hat sich die Ver-

zahnung von Verbraucherschutz und Gewässerschutz bei der Untersuchung von Fischen bewährt und sowohl bei der Nutzung der Probenahme- und Laborkapazitäten als auch bei der Bewertung vorliegender Ergebnisse zu Synergieeffekten geführt.

Literatur

- [1] Guhl B., Stürenberg F. und Satora G: Contaminant levels and parasite infection in the European eel (*Anguilla anguilla*) in North Rhine-Westfalian rivers. Environmental Sciences Europe, 2014 (eingereicht)

Biota-Monitoring in Niedersachsen – unter besonderer Berücksichtigung der zinnorganischen Verbindungen

Dr. Dieter Steffen, Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN), Hildesheim

1 Biota-Monitoring in Niedersachsen

Biota-Untersuchungen auf Schadstoffe werden vom NLWKN im Binnenbereich Niedersachsens ab dem Jahr 1998 (ehemaliges: Niedersächsisches Landesamt für Ökologie) durchgeführt. Zunächst innerhalb von Projekten, ab 2007 systematisch entsprechend den Anforderungen der EG-WRRL.

In die Biota-Untersuchungen sind insgesamt 6 Messstellen einbezogen, die Elbe bei Schnackenburg-Gorleben, Weser bei Drakenburg, Aller bei Verden, Ems bei Herbrum (oberhalb Tidewehr) und die Vechte bei Laar. Somit ist gewährleistet, dass in den Flussgebieten Elbe, Weser, Ems und Rhein mindestens jeweils eine Messstelle vorhanden ist.

Die Untersuchungen erfolgen alternierend alle zwei Jahre.

Das Monitoring wurde entsprechend der LAWA-Rahmenkonzeption „Arbeitspapier IV.3“ (LAWA 2011) durchgeführt, bei dem beispielsweise 10 Fische einer Fischart und einer definierten Altersklasse (als praktikable Länge definiert, um die Arbeit vor Ort zu erleichtern und möglichst nicht mehr Fische als zwingend notwendig töten zu müssen) untersucht wurden. In Niedersachsen wurde neben dem Aal auch jeweils eine zweite Fischart, Weißfische - je nach Vorkommen -, Döbel, Brasseln oder Rotaugen gefangen und jeweils die Mischproben aus Muskulatur (Filet) und Leber analysiert. Als ein besonders wichtiges Kriterium des LAWA-Arbeitspapiers ist anzusehen, dass man sich innerhalb Deutschlands darauf geeinigt hat, die Muskulaturgehalte zur Bewertung heranzuziehen.

Die Fische wurden von den Fischereibiologen des Niedersächsischen Landesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (LAVES, Dezernat Binnenfischerei und fischereikundlicher Dienst) gefangen und vor Ort seziiert, wobei bevorzugt die Elektrofischerei, aber auch Reusen, Stellnetze und Angeln zur Anwendung kamen (Abb. 1).



Abb. 1:
Fischfang unter Einsatz
von Reusen

Hinsichtlich der anzuwendenden Analytik existiert ein Entwurf der LAWA (LAWA 2013). Die niedersächsischen Biota-Proben wurden im Auftrag des NLWKN durch das Labor GALAB (Hamburg-Bergedorf) analysiert, wobei für die drei Schadstoffe, für die entsprechend der Oberflächengewässerverordnung (OGewV 2011) Umweltqualitätsnormen (UQN) existieren, folgende Verfahren angewandt wurden. Hexachlorbenzol/Hexachlorbutadien: GC-MSD; Quecksilber: Mikrowellenaufschluss, ICP-MS.

Im niedersächsischen Küstenbereich werden seit Jahren systematisch Biota-Untersuchungen durchgeführt, wobei sich die Kriterien, wie z. B. die Untersuchungsparameter und die Matrix, an denen der Oslo-/Paris-Konventionen (OSPAR) orientieren.

1.1 Bewertung nach Oberflächengewässerverordnung (OGewV)

Exemplarisch wurden die Aal-Ergebnisse aus den Jahren 2009/2010 dargestellt und nach OGewV bewertet. Demzufolge ergaben sich an sämtlichen 6 Messstellen deutliche Überschreitungen (Muskulatur) mit Quecksilber (UQN: 20 µg/kg Nassgewicht), während bezüglich Hexachlorbenzol (UQN: 10 µg/kg Nassgewicht) lediglich in der Elbe deutliche Überschreitungen und im Hinblick auf Hexachlorbutadien (UQN: 55 µg/kg Nassgewicht) durchweg keine zu verzeichnen waren.

Zudem konnte hinsichtlich des Hexachlorbenzol in der Elbe der Nachweis geführt werden, dass die alternative Anwendung der in der OGewV enthaltenen strengeren Wasser-UQN (JD: 0,0004 µg/l) zum gleichen Bewertungsergebnis führt wie bei den Biota-Untersuchungen.

Zudem haben weitergehende Untersuchungen gezeigt, dass Methylquecksilber den weitaus größten Anteil des erfassten (Gesamt-) Quecksilber ausmacht.

Auf die Ergebnisse der Biota-Küstenergebnisse wurde im Rahmen dieser Präsentation nur am Rande eingegangen. Aber auch hier zeigte sich bei den untersuchten Fischen ein deutliches Quecksilberproblem, die UQN von 20 µg/kg Nassgewicht wurde durchweg überschritten.

1.2 Bewertung prioritäre Stoffe entsprechend dem Vorschlag der EU-Kommission (31.01.2012) bzw. der RL 2013/39/EU v. 12.08.2013

Nachdem das Europäische Parlament am 31.01.2012 einen Vorschlag bezüglich der prioritären Stoffe veröffentlichte (EU-KOMMISSION 2012), wurde mit Datum vom 12.08.2013 die Richtlinie 2013/39/EU erlassen. Neben den drei genannten wurden für 8 weitere Schadstoffe bzw. Schadstoffgruppen Biota-UQN (in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Nassgewicht) festgelegt: BDE (0,0085), Fluoranthen (30), Benzo(a)pyren (5), Dicofol (33), PFOS (9,1), Dioxine und dioxinähnliche Verbindungen (0,008 TEQ), HBCDD (167) und Heptachlor-/epoxid (0,0067). Die UQN bei Fluoranthen und Benzo(a)pyren beziehen sich auf die Untersuchung von Krebs-/Weichtieren.

Vom NLWKN sind bereits im Jahr 2012 an der Elbe und Vechte entsprechende Biota-Untersuchungen auf die oben genannten Stoffe – mit Ausnahme von Dioxinen – durchgeführt worden, allerdings bisher nicht auf Krebs-/Weichtiere. Es hatte sich bei einer exemplarischen Betrachtung von Aalen und Brasen der Elbe (Schnackenburg-Gorleben) (Muskulatur) gezeigt, dass für eine fundierte Bewertung die Bestimmungsgrenzen bei den BDE und Heptachlor-/epoxid zu hoch waren. Während bei den übrigen Stoffen die vorgeschlagenen UQN durchweg eingehalten wurden, konnte bei den untersuchten Elbe-Aalen eine Überschreitung der vorgeschlagenen UQN bei Heptachlorepoxyd festgestellt werden.

2 Projekt : Zinnorganische Verbindungen

Im Jahr 1996 in der Aller durchgeführte Sedimentuntersuchungen haben gezeigt, dass die aus dem Yachthafen Verden entnommene Sedimentprobe die mit Abstand höchsten TBT-Gehalte aufwies. Die Ursache hierfür ist, dass TBT als aktives Biozid in Antifouling-Farben für Schiffsanstriche zur Vermeidung des Bewuchses durch Organismen eingesetzt wurde. Durch Auslaugung (sog. leaching) gelangt das TBT über die Wasserphase in das aquatische System und reichert sich dort überwiegend an Feststoffpartikeln an. Es stellt sich die Frage, in welchem Maß eine Bioakkumulation von den TBT in den Fischen des Yachthafens stattfinden würde. Im Jahr 1998 fanden dann erste Biota-Untersuchungen statt, bei denen aus dem Yachthafen gefangene Aale, Barsche, Hechte und Rotaugen auf zinnorganische Verbindungen untersucht wurden. Hierbei stellte sich heraus, dass nicht TBT, sondern vielmehr Triphenylzinn (TPT) – insbesondere in den Lebern – dominierend war (Abb. 2).

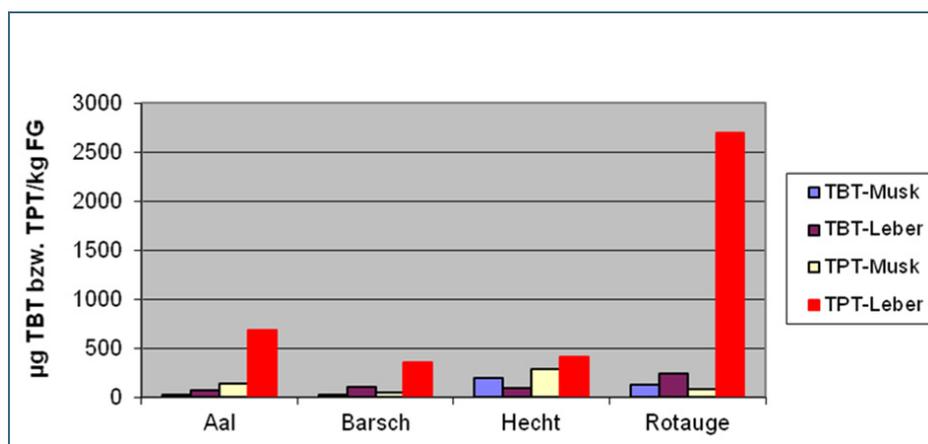


Abb. 2: Biota-Untersuchungsbefunde [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Nassgewicht bzw. Frischgewicht] - Yachthafen Verden/Aller - 1998

TPT wurde neben TBT bis Mitte der 1990er Jahre in Antifouling-Farben eingesetzt, zu-dem kam TPT auch als Fungizid zur Bekämpfung der pilzlichen Kraut- und Knollenfäule bei Kartoffeln in der Landwirtschaft zur Anwendung. Von der damaligen Biologischen Bundesanstalt wurde bereits im August 2001 vorsorglich ein Anwendungsverbot triphenylzinnhaltiger Pflanzenschutzmittel ausgesprochen. TPT weist – ähnlich wie TBT – eine erhöhte endokrine und toxische Wirkung auf.

Um der Frage nachzugehen, welcher der beiden möglichen Eintragspfade für die festgestellten erhöhten TPT-Gehalte verantwortlich ist, wurde in den Jahren 2001 und 2002 ein flächendeckendes Monitoring durchgeführt. Hierbei sind an etwa 100 niedersächsischen Messstellen Rotaugen entnommen, aus jeweils 10 Fischen Mischproben aus Muskulatur und Lebern erstellt und auf TPT analysiert worden. Die Ergebnisse der Leber-Untersuchungen sind in Abb. 3 dargestellt.

Dieser Grafik ist zu entnehmen, dass signifikante Konzentrationsunterschiede festzustellen waren und die mit Abstand höchsten TPT-Gehalte im Gebiet der Lüneburger Heide auftraten. Als hot-spot war die Messstelle Lachtehausen/Lachte (Nähe Celle) anzusehen, die Lebern der dort gefangenen Rotaugen wiesen einen TPT-Gehalt von 6990 µg/kg Nassgewicht auf, in der Muskulatur 557 µg/kg Nassgewicht. Da die Lüneburger Heide das größte Kartoffelanbauggebiet Deutschlands ist, konnte somit der Beweis geführt werden, dass die damalige legale Anwendung von triphenylzinnhaltigen Pflanzenschutzmitteln zu der erhöhten Belastung in den Fischen geführt hatte. Als eine weitere auffällige Region wurde das Emsland ausgemacht, allerdings auf einem im Vergleich zur Lüneburger Heide geringeren Konzentrationsniveau. Nach einer Recherche konnte festgestellt werden, dass dort eine Kartoffelstärkefabrik ansässig ist, so dass auch dort von einem intensiveren Kartoffelanbau auszugehen ist. Erwähnenswert ist noch das Phänomen, dass TPT in den Kompartimenten Wasser und Sediment/Schwebstoff keine Auffälligkeiten aufwies.

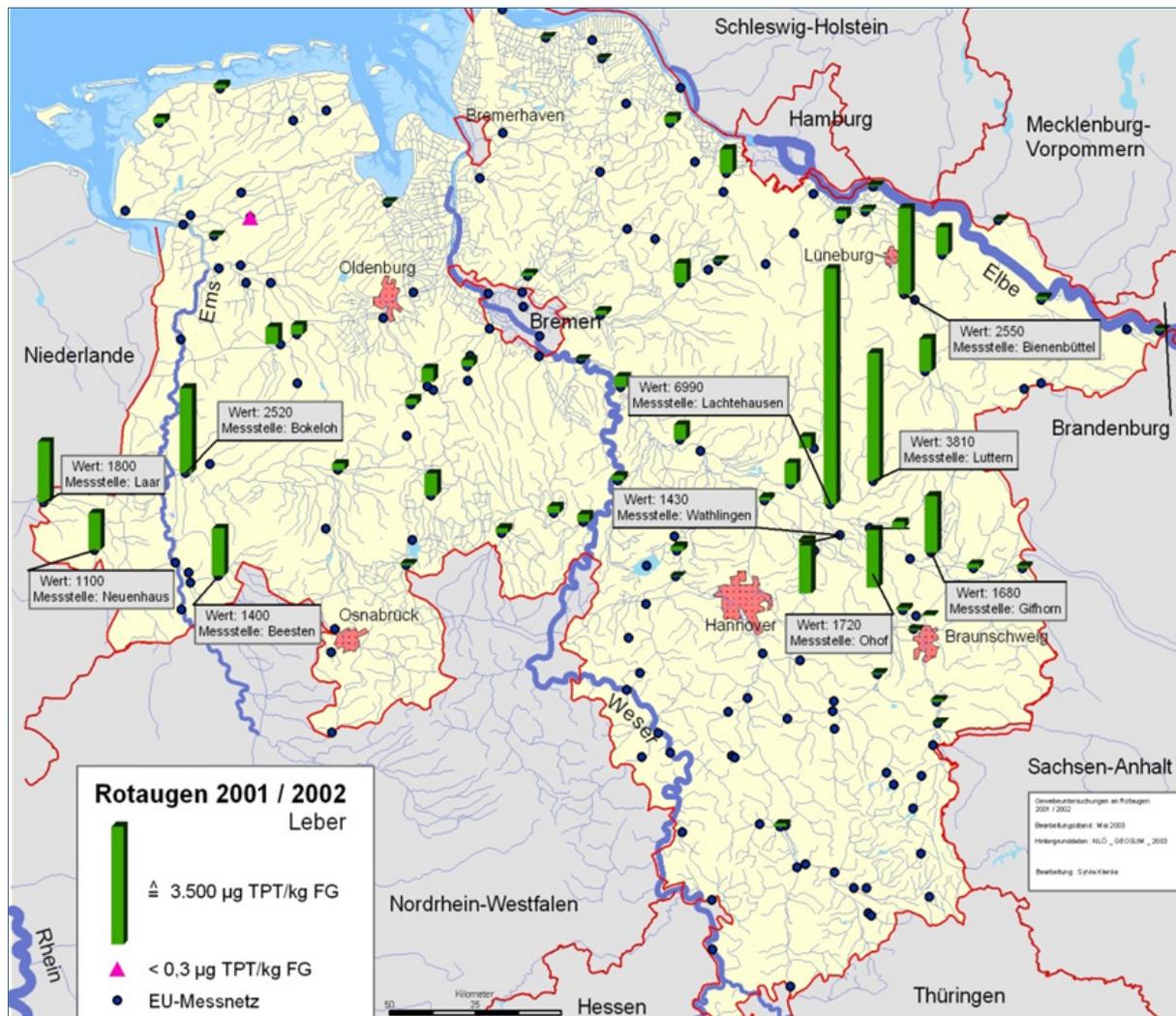


Abb. 3: Triphenylzinngelalte [µg/kg Nassgewicht bzw. Frischgewicht] in Lebern von Rotaugen – 2001/2002

Etwa 3 Jahre nach dem Verbot des Einsatzes triphenylzinnhaltiger Pflanzenschutzmittel, am 01.09.2004, wurde erneut die Lachte bei Lachtehausen untersucht (Modus wie 2001). Zur Absicherung der Ergebnisse wurden zweimal 10 Rotaugen betrachtet (Paralleluntersuchungen). Die Ergebnisse sind in Abb. 4 vergleichend dargestellt. Es zeigte sich erfreulicher Weise, dass die TPT-Gehalte in den Muskulaturen der Rotaugen deutlich geringer geworden waren, von ursprünglich 557 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Nassgewicht auf 23 bzw. 11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Nassgewicht. Für TPT in Fischen existiert kein Grenzwert der Rückstandshöchstmengenverordnung, so dass zur Einschätzung der Ergebnisse (näherungsweise) der von Fleisch/-Produkten mit 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ herangezogen wurde. Die im Jahr 2004 ermittelten TPT-Gehalte lagen somit deutlich darunter, das im Jahr 2001 ausgesprochene Verbot hatte gewirkt.

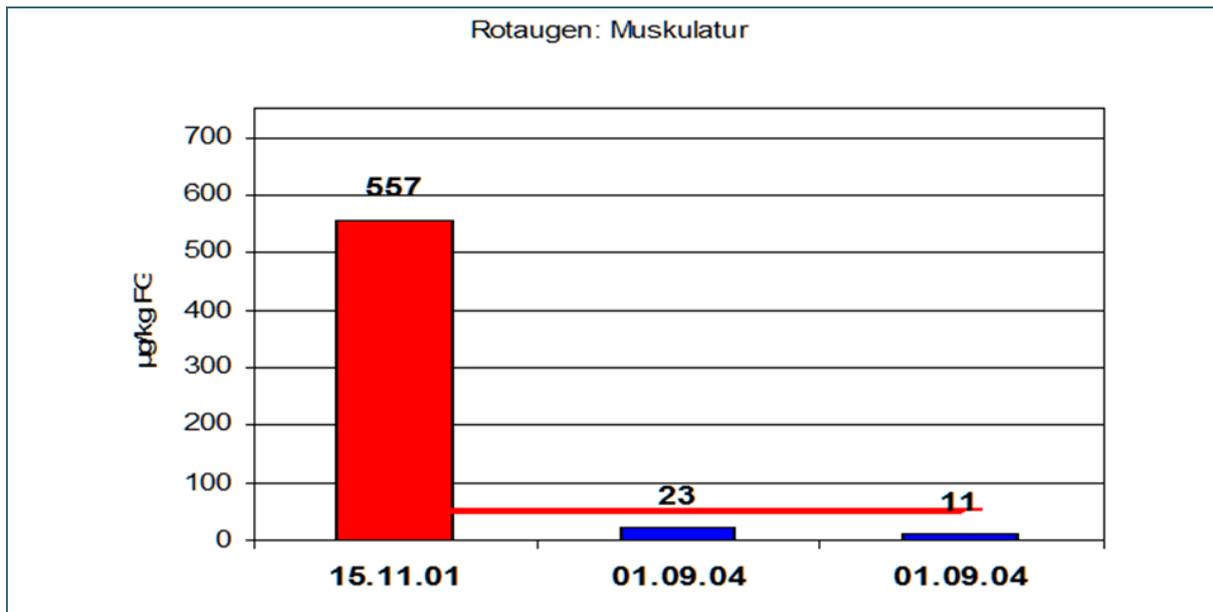


Abb. 4: Triphenylzinngelalte [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Nassgewicht bzw. Frischgewicht] in der Muskulatur von Rotaugen der Messstelle Lachtehausen/Lachte – Vergleich 2001 zu 2004 (2004: Doppeluntersuchungen), rote Linie entspricht der Rückstandshöchstmengenverordnung von 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Nassgewicht (allerdings existiert für Fisch kein Triphenylzinn-Grenzwert)

Danksagung

Der Autor möchte sich an dieser Stelle ganz herzlich bei den Binnenfischern des LAVES, Lutz Meyer, Ulrich Matthes, Reinald Werner, Michael Kämmereit und Eva Mosch sowie Hans Wunsch vom Labor GALAB für die stets tatkräftige und kollegiale Unterstützung bedanken.

Literatur

- BUSCH, D. (2011): Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV), persönliche Mitteilung
- EFFKEMANN, ST. (2011): Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (LAVES), Institut für Fische und Fischereierzeugnisse Cuxhaven, persönliche Mitteilung
- EU-KOMMISSION (2012): Europäische Kommission, Vorschlag für eine Richtlinie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik, Brüssel den 31.01.2012, SEK(2011) 1546 final
- EU-RICHTLINIE 2013/39/EU (2013): Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik, L 226/1- L 226/17.
- LAWA (2011): LAWA-Rahmenkonzeption, Arbeitspapier IV.3, Konzeption für Biota-Untersuchungen zur Überwachung von Umweltqualitätsnormen gemäß RL 2008/105/EG (Oktober 2011)
- LAWA (2013): LAWA-Rahmenkonzeption Monitoring Teil B, Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen, Anlage 3: Analytik für Biota-Untersuchungen (Entwurf vom 22.01.2013)
- SCHULTE-OEHLMANN, U.; TILLMANN, M.; MARKERT, B.; OEHLMANN, J.; WATERMANN, B.; SCHERF, S. (2000): Effects of Endocrine Disruptors on Prosobranch Snails (Mollusca: Gastropoda) in the Laboratory. Part II: Triphenyltin as a Xeno-Androgen, *Ecotoxicologie*, 9(6), 399-412.
- OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011, Bundesgesetzblatt Jahrgang 2011 Teil I Nr. 37
- STEFFEN, D.; WUNSCH, H.; KÄMMEREIT, M.; KUBALLA, J. (2003): Flächendeckendes Biotamonitoring zur Triphenylzinnproblematik.- Hrsg.: Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Oberirdische Gewässer 20/2003, 17 Seiten.
- STEFFEN, D.; WUNSCH, H.; KÄMMEREIT, M.; KOHLMAYER, U. (2005): Zur Bioverfügbarkeit von Schwermetallen am Beispiel ausgesuchter Gewässer in Niedersachsen.- Hrsg.: Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, Oberirdische Gewässer Band 24, 20 Seiten.
- STEFFEN, D.; WUNSCH, H.; KÄMMEREIT, M. (2007a): Organische Schadstoffe in Fischen als Endglied der aquatischen Nahrungskette.- Hrsg.: Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, Oberirdische Gewässer Band 27, 32 Seiten.
- STEFFEN, D.; WUNSCH, H.; KÄMMEREIT, M. (2007b): Triphenylzinn-Biota-Monitoring in Gewässern Niedersachsens.- *VOM WASSER* 105 (1) 2007, 3-42, 20-24.
- STEFFEN, D. (2013): Schadstoffuntersuchungen in Biota – Monitoring und Fallbeispiele aus Niedersachsen.- Kolloquium „Bioakkumulation in aquatischen Systemen: Methoden, Monitoring, Bewertung“ der Bundesanstalt für Gewässerkunde Koblenz, 6./7.März 2013.

Konzeption und Durchführung des Untersuchungsprogramms; Analytik

Dr. Fred Schulz, Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume des Landes Schleswig-Holstein (LLUR);
Christiane Benthe, Landeslabor Schleswig-Holstein (LSH)

Die Oberflächengewässerverordnung vom 20. Juli 2011, ergänzt durch die Richtlinie 2013/39/EU, schreibt für 11 Stoffe und Stoffgruppen des chemischen Zustands Untersuchungen in Biota vor. Damit erhalten die Mitgliedstaaten die Möglichkeit, anstelle der teilweise extrem niedrigen (oder fehlenden) Umweltqualitätsnormen (UQN) der Wasserphase Untersuchungen in Biota durchzuführen. Die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) hat hierfür eine Konzeption für Biota-Untersuchungen zur Überwachung von Umweltqualitätsnormen mit Stand 18. Oktober 2011 erarbeitet, auf deren Grundlage das vorgestellte Untersuchungsprogramm im Herbst 2013 durchgeführt worden ist. Für Untersuchungen in Biota kommen Fische, für PAK Krebstiere und Weichtiere (Mollusken) in Frage. Für Dioxine sind beide Speziesgruppen zugelassen. Die EU schreibt ein mindestens dreijähriges Untersuchungsintervall vor.

Tab. 1: UQN Biota im Vergleich mit lebensmittelrechtlichen Regelungen (alle Angaben in µg/kg FG)

Stoffgruppe	Parameter	UQN	Lebensmittelrechtliche Regelungen*	Schutzgut
Metalle	Quecksilber	20	500	Beutegreifer
Chlorpestizide	Hexachlorbenzol (HCB)	10	50	Mensch - Fischverzehr
	Dicofol	33	keine	Beutegreifer
	Heptachlor/ cis- u. trans-HE	0,0067	0,01	Mensch - Fischverzehr
	Hexachlorbutadien	55	0,01	Beutegreifer
Bromierte Flamm- schutzmittel	PBDE (Summe PBDE -28, -47, -99, -100, -153, -154)	0,0085	keine	Mensch - Fischverzehr
	Hexabromcyclododekan (Summe a-, b-, y-HBCD)	167	keine	Beutegreifer
Perfluorierte Tenside	PFOS und -derivate	9,1	20 - 30	Mensch - Fischverzehr
PAK**	Fluoranthen	30	keine	Mensch - Fischverzehr
	Benzo(a)pyren	5	5	Mensch - Fischverzehr
Dioxine/Furane/dl-PCB	PCDD+PCDF+DL-PCB	0,0065	0,0065	Mensch - Fischverzehr

* VO (EG) Nr. 1881/2006 (Kontaminanten-Verordnung)
Schadstoff-Höchstmengenverordnung v. 18.7.2007

** Untersuchung in Muscheln; alle anderen in Fisch!

Eckdaten des Untersuchungsprogramms

- 14 Messstellen in Schleswig-Holstein (6 Fließgewässer, 2 Übergangsgewässer, 6 Seen)
- Spezies: Flussbarsch bei Fließgewässern und Seen; Hering beim Übergangsgewässer Elbe
- Alter der Fische: 3 bis 4 Jahre
- Größe der Individuen: 20 bis 30 cm
- Bildung einer Poolprobe aus mind. 10 Individuen
- Untersuchung ausschließlich in der Muskulatur
- PAK-Messungen in Dreissena polymorpha (Dreikantmuschel)

Probenahme und Probenvorbereitung

Die Probenahme ist vom LLUR organisiert und veranlasst worden. Der Fang der Fische in der Eider und in Seen ist durch Berufsfischer und im Schluensee durch den Sportfischerverein Plön mittels Netzen. Die Probenahme in den übrigen Flüssen erfolgte durch vom LLUR beauftragte Probenehmer (Biologen) mittels Elektrofischerei. In der Stör wurden Brassen gefangen, in der Treene zu den Barschen auch Plötzen und in der Elbe Heringe. Auch Dreikantmuscheln konnten nicht an allen Gewässern in ausreichender Menge gesammelt werden, diese Ergebnisse werden im Herbst 2014 nachgeholt.

Analytik

Die Untersuchungen erfolgten hauptsächlich im Geschäftsbereich 7 „Rückstands- und Kontaminantenanalytik in Lebensmitteln“ des Landeslabors Schleswig-Holstein, für einzelne Parameter auch im Institut für Hygiene und Umwelt in Hamburg (PAK) und im Landesamt für Landwirtschaft, Lebensmittelsicherheit und Fischerei Mecklenburg-Vorpommern (PFOS) sowie bei einem privaten Auftragslabor (Dioxine/Furane/dl-PCB).

Analytische Methoden und Bestimmungsgrenzen; gelb: die benötigten UQN werden nicht erreicht

Stoffgruppe	Parameter	Methode	Benötigte Probenmenge [g]	UQN [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG]	BG LSH/ HU/ LLAF/ Vergabelabor
Metalle	Quecksilber	§ 64-Methode: Salpetersäure-Aufschluss; Kaltdampf-AAS (FIMS)	10 bis 15	20	8
Chlorpestizide	Hexachlorbenzol (HCB)	Fettextraktion; clean up über GPC und Mini-Kieselgelsäule; Messung mittels GC-ECD und GC-MS	20	10	1
	Dicofol			33	2
	Heptachlor/ cis- u. trans-HE			0,0067	1
	Hexachlorbutadien			55	2
Bromierte Flammschutzmittel	PBDE (Summe PBDE -28, -47, -99, -100, -153, -154)	Fettextraktion; clean up über GPC und Mini-Kieselgelsäule; Messung mittels GC-MS (NCI)	20	0,0085	0,05
	Hexabromcyclododekan (Summe a-, b-, y-HBCD)	Fettextraktion; clean up über GPC; Messung mittels LC-MS/MS	10	167	0,1
Perfluorierte Tenside	PFOS und -derivate	Extraktion mit t-Butylmethylether; Messung mittels LC-MS/MS	10 bis 20	9,1	2
PAK**	Fluoranthen	ASE-Extraktion; clean up über GPC und Florisil; Messung mittels GC-MS/MS	20 bis 50	30	1
	Benzo(a)pyren			5	0,05
Dioxine/Furane/dl-PCB	PCDD+PCDF+DL-PCB	lt. VO 252/2012 v. 21.3.2012 zur Festlegung der Probenahmeverfahren und Analysemethoden	20 bis 50	0,0065	0,0012

Auswertung

Ein besonderes Problem ergibt sich bei der Auswertung der Messwerte für Quecksilber. Hier weisen sämtlich Ergebnisse für Fließgewässer, Seen und Übergangsgewässer Überschreitungen auf, mit der Folge einer erforderlichen Übertragung der Ergebnisse auf alle übrigen Oberflächengewässer Schleswig-Holsteins, die somit in einem nicht guten chemischen Zustand sind. Zusätzlich sind im Übergangsgewässer Elbe Polybromierte Diphenylether überschritten. Alle übrigen Ergebnisse liegen unterhalb der Umweltqualitätsnormen.

Untersuchungen zur Schadstoffbelastung von Fischen in Nord- und Ostsee werden regelmäßig vom Thünen-Institut für Fischereiökologie im Rahmen des BLMP-Biota-Monitorings durchgeführt. Die Untersuchungen in der Nordsee ergaben, dass die Biota-UQN für Quecksilber in Klieschen vor Helgo-

land deutlich überschritten werden, je nach Meeresregion liegen die Konzentrationen zwischen 92,7 und 99 µg/kg Nassgewicht (Medianwerte, der Daten von 2011 und 2012, Hinweis zum Küstengewässer von Thorkild Petenati, LLUR, Dezernat Küstengewässer).

Biometrische Daten der gefangenen Tiere:

Biota 2013 - Biometrische Daten													
Gewässertyp	Bezeichnung	Fische	Anzahl Individuen	Fischlängen	Fischgewichte	Korpulenzfaktor	Anzahl Individuen	Gesamtmenge Filet	Fettgehalt Filet	Teilprobe Dioxine	Teilprobe Hg	Teilprobe OC	Muscheln
		Einheit		cm	g			g	%	g	g	g	
Fließgewässer	Bille	Barsche	14	16,1 - 28	54 - 331	1,17 - 1,51	10	290	0,6	86	34	170	keine Muscheln verfügbar
	Stör	Brassen	11	15 - 41,3	31 - 911	0,92 - 1,29	10	390	0,5	118	52	220	keine Muscheln verfügbar
	Treene	Barsche Plötze	18/12	11 - 19	18 - 81	1,02 - 1,44	10/2	146	0,6	30	12	104	keine Muscheln verfügbar
	Bongsieeler Kanal, Soholmer Au, Lecker Au	Barsche	11	13,5 - 21,5	29 - 136	1,10 - 1,55	11	162	0,7	40	12	110	keine Muscheln verfügbar
	Schwentine	Barsche	11	14,8 - 22,5	40 - 155	1,19 - 1,40	10	255	0,5	70	40	145	keine Muscheln verfügbar
	Trave	Barsche	14	11,5 - 16,5	15 - 52	0,98 - 1,27	14	101	0,6	31	10	60	keine Muscheln verfügbar
Übergangsgewässer	Elbe/Brunsbüttel	Hering	21	20 - 25	64 - 136	0,91 - 1,05	10	376	11,9	103	43	230	keine Muscheln verfügbar
	Eider/Tönning	Barsche	10	21 - 30	125 - 250	1,09 - 1,78	10	405	0,7	110	45	250	Dreissena polymorpha*
Seen	Schluensee	Barsche	10	19 - 27	91 - 262	1,19 - 1,63	10	399	0,9	102	47	250	Dreissena polymorpha*
	Schaalsee	Barsche	10	26 - 30	284 - 431	1,43 - 1,80	10	525	0,6	105	60	360	Dreissena polymorpha*
	Wittensee	Barsche	10	28 - 33	274 - 462	1,38 - 1,60	10	553	0,5	130	53	370	Dreissena polymorpha*
	Selenter See	Barsche	10	29 - 32	302 - 380	1,14 - 1,34	10	514	0,6	117	47	350	Dreissena polymorpha*
	Großer Plöner See	Barsche	10	26 - 30	300 - 400	1,51 - 1,86	10	555	0,7	126	54	375	Dreissena polymorpha*
	Großer Ratzeburger See	Barsche	10	27 - 28	295 - 350	1,37 - 1,78	10	498	0,6	122	26	350	Dreissena polymorpha*

* Muschelgrößen und -gewichte: ca. 1 bis 2 cm; 0,5 bis 2 g; Anteil Muschelfleisch: ca. 30 bis 40 %

Ergebnistabelle:

Biota 2013														
Prioritäre Stoffe in Biota [µg/kg Nassgewicht], Summe Dioxine [µg/kg TEQ Nassgewicht]														
Fische (Filet):		UQN überschritten			Bestimmungsgrenze zu hoch			Muscheln (blaue Schrift)						
Messstelle Nr.	Messstelle	Probenahme Fische	Summe PBDE	Fluoranthren	Hexachlorbenzol	Hexachlorbutadien	Quecksilber	Benzo(a)pyren	Dicofof	PFOS	Dioxine TEWHO	HBCDD	Heptachlor/-epoxid	
UQN			0,0085	30	10	55	20	5	33	9,1	0,0065	167	0,0067	
120002	Bille bei Sachsenwaldau	10.09.2013	<0,05	-	<1	<2	130	-	<2	3,8	0,00025	<0,05	<1	
120019	Stör bei Heiligenstedten	06.11.2013	<0,05	-	<1	<2	29	-	<2	6	0,00044	<0,05	<1	
123016	Treene bei Friedrichstadt	24.09.2013	<0,05	-	<1	<2	60	-	<2	5,3	0,00028	<0,05	<1	
123030	Bongsieler, Soholmer, Lecker Au	10.10.2013	<0,05	-	<1	<2	50	-	<2	2,4	0,0002	<0,05	<1	
126029	Schwentine bei Kiel	04.09.2013	<0,05	-	<1	<2	75	-	<2	<2	0,00019	<0,05	<1	
126194	Trave in Lübeck	29.10.2013	<0,04	-	<1	<2	57	-	<2	3,7	0,00046	<0,34	<1	
120207	Elbe bei Brunsbüttel	10.10.2013	0,17	-	1	<2	45	-	<2	<2	0,0011	0,35	<1	
123075	Eider bei Tönning	08.10.2013	<0,05	4,5	<1	<2	200	<0,05	<2	5,1	0,00027	<0,05	<1	
129006	Schluensee	10.08.2013	<0,05	1,5	<1	<2	220	0,43	<2	<2	0,00022	<0,05	<1	
129011	Schaalsee	10.10.2013	<0,05	6,7	<1	<2	230	1,8	<2	<2	0,00018	<0,05	<1	
129019	Wittensee	22.08.2013	<0,05	1,9	<1	<2	500	0,74	<2	<2	0,00019	<0,05	<1	
129073	Selenter See	20.08.2013	<0,05	7,3	<1	<2	290	<0,05	<2	<2	0,00025	<0,05	<1	
129102	Großer Plöner See	20.08.2013	<0,05	5,6	<1	<2	290	<0,05	<2	3,9	0,00020	<0,05	<1	
129128	Großer Ratzeburger See	21.08.2013	<0,05	5,5	<1	<2	100	<0,05	<2	<2	0,00035	<0,05	<1	

Karte der Messstellen



Schadstoffuntersuchungen in Muscheln und Fischen aus Gewässern Mecklenburg-Vorpommerns

Dr. Alexander Bachor, Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern (LUNG)

1 Messnetze und Messprogramme

Das Land Mecklenburg-Vorpommern (MV) führt seit Mitte der 1990er Jahre ein Monitoring natürlicher Muschelbestände durch, um die räumliche und zeitliche Schadstoffbelastung in den Küstengewässern zu dokumentieren. Überwiegend fanden die Untersuchungen an Miesmuscheln (*Mytilus edulis*) statt, die in den meisten Küstengewässern MVs weit verbreitet vorkommen. Die Untersuchungen wurden an Muscheln aus sechs Probenahmestellen durchgeführt. Zwei davon repräsentieren innere Küstengewässer mit zu erwartender erhöhter Belastung (Unterwarnow/Werft Warnemünde und Wismarbucht/Hafenbereich Wismar) und vier repräsentieren die äußeren Küstengewässer (Ostsee/nördlich Poel, nördlich Warnemünde, nördlich Zingst, westlich Oderbank). In den östlichen Bodden- und Haffgewässern des Landes kommen Miesmuscheln aufgrund des geringen Salzgehaltes kaum noch bzw. nicht mehr vor. Dafür treten im stark ausgesüßtem Stettiner Haff Bestände von Zebra- bzw. Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) auf. Diese wurden 2011 und 2013 an mehreren Standorten auf Schadstoffe untersucht.

In Fischen fanden Schadstoffuntersuchungen bisher nur sporadisch statt. In den Küstengewässern hat sich hierbei die relativ standorttreue Aalmutter (*Zoarces viviparus*) als geeignet erwiesen, die auch im Rahmen der Umweltprobenbank untersucht wird. Schadstoffmessungen liegen aus den Jahren 2007 und 2008 vor. Mit Untersuchungen zur Schadstoffbelastung von Fischen aus Binnengewässern wurde 2013 begonnen. Als geeignet erwies sich der Barsch (*Perca fluviatilis*), der in den meisten Gewässern des Landes in ausreichender Zahl vorkommt. Bei nicht ausreichender Anzahl wurden in einigen Fließgewässern alternativ Plötzen (*Rutilus rutilus*) untersucht.

Da in dem für die Umweltüberwachung zuständigen Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie (LUNG) keine Kapazitäten für Schadstoffuntersuchungen in Biota vorhanden waren und sind, wurden diese an private Untersuchungseinrichtungen vergeben.

Die analytischen Messprogramme umfassen die Bestimmung folgender Schadstoffe bzw. Schadstoffgruppen:

- Schwermetalle und Arsen
- Methylquecksilber
- Organochlorpestizide (Hexachlorbutadien, HCB, Pentachlorbenzol, HCH-Isomere, DDT und DDT-Metabolite)
- Polychlorierte Biphenyle (PCB-28, -52, -101, -118, -138, -153, -180)
- Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (16 EPA-PAK)
- Zinnorganika (TBT, DBT, MBT, TeBT, TPhT; in ausgewählten Jahren)
- Dioxine und Furane (in ausgewählten Jahren)
- Chloralkane (erst in den letzten Jahren)
- Polybromierte Diphenylether (PBDE-28, -52, -66, -85, -99, -100, -153, -154, -183, -209; erst in den letzten Jahren)

Neben der Bestimmung dieser Schadstoffe/Schadstoffgruppen wurden biometrische Daten erfasst. Bei den Muschelproben waren dies Schalenlänge, Gewicht der Schalen und Gewicht der Weichkörper. Aus den Gewichtsdaten wurde der Konditionsindex der Muscheln bestimmt. Bei den Fischen wurden Länge, Gewicht, Geschlecht, Gesundheitszustand, Fettgehalt von Muskulatur und Leber sowie das Alter ermittelt. Die Altersbestimmung der Barsche erfolgte anhand der Kiemendeckel, die der Plötze anhand der Schuppen.

2 Ausgewählte Ergebnisse der Schadstoffuntersuchungen

2.1 Schadstoffe in Muscheln aus Küstengewässern

Quecksilber

Die untersuchten Miesmuscheln zeigen abnehmende Quecksilbergehalte. Waren in den 1990er Jahren noch mehrfach erhöhte Konzentrationen über 50 µg/kg Feuchtgewicht (FG) nachzuweisen, wurde die Biota-Umweltqualitätsnorm (UQN) der Richtlinie 2008/105/EG für Quecksilber von 20 µg/kg FG in den letzten Jahren an allen Transekten eingehalten. Die aktuellen Werte liegen zwischen 8 µg/kg FG vor Zingst und 14 µg/kg FG am Werftstandort Warnemünde in der Unterwarnow. Eine mögliche Erklärung hierfür sind abnehmende Belastungen aus lokalen Quellen. So haben sich die Quecksilbereinträge aus den Kläranlagen der großen Küstenstädte, z. B. Rostock und Wismar, sehr deutlich verringert.

Hexachlorbenzol (HCB) und Hexachlorbutadien (HCBd)

Aktuell wurden HCB-Gehalte zwischen 0,2 und 1,15 µg/kg Trockengewicht (TG) gemessen. HCBd war in keiner Probe über der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/kg TG nachzuweisen. Damit werden die UQN der Richtlinie 2008/105/EG von 10 µg/kg FG für HCB und 55 µg/kg FG für HCBd sehr deutlich unterschritten.

HCH-Isomere

Bereits in den 1990er Jahren setzte eine deutliche Abnahme der Lindan-Gehalte (γ-HCH) in den Miesmuscheln ein. Von 1994 bis 1998 gingen die Lindan-Gehalte der Muscheln von 7-12 auf 0,6-2,4 µg/kg TG zurück. Größere räumliche Unterschiede waren nicht auszumachen. Gegenwärtig betragen die Lindan-Konzentrationen 0,28-0,64 µg/kg TG. α- und β-HCH sind überwiegend nicht mehr nachweisbar.

DDT und DDT-Metabolite

Die Belastungen der Miesmuscheln mit DDT und deren Metabolite DDE und DDD zeigt große Unterschiede zwischen denen aus den inneren Küstengewässern (Wismarbucht, Unterwarnow) und denen aus den äußeren Küstengewässern. Im Zeitraum 1994-1998 wiesen die Muscheln aus den beiden inneren Küstengewässern noch mittlere DDT-Summenkonzentrationen (Summe aller para-para- und ortho-para-Verbindungen) von 132 bzw. 141 µg/kg TG auf. Wiederholungsuntersuchungen in den Jahren 2012 bzw. 2013 ergaben Summenkonzentrationen von 33 bzw. 41 µg/kg TG. Auch in den äußeren Küstengewässern (nördlich Poel, nördlich Warnemünde, nördlich Zingst und westlich Oderbank) waren deutlich abnehmende DDT-Belastungen der Muscheln festzustellen. Im Zeitraum 1994-1998 betragen die mittleren Gehalte hier 21-76 µg/kg TG, während in den Jahren 2012/2013 nur noch 3,8-10,8 µg/kg TG gemessen wurden. Parallel durchgeführte Untersuchungen in den Sedimenten der Küstengewässer wiesen ebenfalls deutlich abnehmende DDT-Gehalte auf.

Polychloriert Biphenyle (PCB)

Die Summenkonzentrationen der sieben untersuchten PCB-Kongenere zeigen ein ähnliches Belastungsmuster wie die DDT-Summenkonzentrationen. Erhöhte Kontaminationen traten in Muscheln aus den beiden inneren Küstengewässern und deutlich niedrigere in Muscheln aus den äußeren Küstengewässern auf. Die zeitliche Konzentrationsabnahme fällt in den inneren Küstengewässern moderater aus (innere Wismarbucht: von 101 auf 89 µg/kg TG; Unterwarnow: von 149 auf 111 µg/kg TG). In den äußeren Küstengewässern sanken die Mittelwerte von 16,6-31,8 µg/kg TG auf 6,3-10,6 µg/kg TG.

Tributylzinn (TBT)

Auch bei TBT zeigen sich in den Muscheln aus den beiden inneren Küstengewässern deutlich höhere Belastungen als in den äußeren Küstengewässern. Die mit Abstand höchsten TBT-Gehalte wurden am Werftstandort Warnemünde gemessen (2000 und 2013: jeweils 387 µg/kg TG) gefolgt vom Hafengebiet in der inneren Wismarbucht (2000: 126 µg/kg TG; 2013: 85 µg/kg TG). In den Muscheln der äußeren Küstengewässer wurden deutlich niedrigere Konzentrationen gemessen (2000: 11-36 µg/kg TG; 2012/2013: 5,7-17,2 µg/kg TG).

Chloralkane

Die Kontamination mit kurzkettigen Chloralkanen (Σ C10-C13) und langkettigen Chloralkanen (Σ C14-C17) lag in allen bisher untersuchten Muschelproben unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze von 10 µg/kg TG.

Polybromierte Diphenylether (PBDE)

Die PBDE wurden erst 2012 in die Messprogramme aufgenommen. Für die PBDE-28, -47, -99, -100, -153 und -154 gibt die neue Richtlinie 2013/39/EU eine UQN in Biota von 0,0085 µg/kg FG an, die in der Summe der Konzentrationen dieser Kongenere einzuhalten ist damit der gute Zustand des betreffenden Wasserkörpers erreicht wird. Bei einer Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/kg TG ist eine Überprüfung dieser sehr niedrigen Biota-UQN nur bedingt möglich. Bei den 2012 untersuchten Mytilus-Proben an den Standorten nördlich Zingst und westlich Oderbank traten keine Messwerte über der Bestimmungsgrenze auf. Dies traf auch auf die Dreissena-Proben aus dem Stettiner Haff zu. Von den 2013 untersuchten Mytilus-Proben im westlichen Küstenabschnitt wiesen die aus dem Hafengebiet der Wismarbucht, dem Bereich der Werft Warnemünde und der Ostsee vor Warnemünde Befunde der BDE-Kongenere 47 und 99 auf, die sehr deutlich über der UQN lagen. So variierten die Σ -BDE-Gehalte der geregelten PBDE in Mytilus-Muscheln aus dem Hafengebiet der Wismarbucht zwischen 0,176-0,66 µg/kg FG und aus dem Bereich der Werft Warnemünde zwischen 0,117-0,83 µg/kg FG.

2.2 Schadstoffe in Fischen aus Fließgewässern

Zur Umsetzung der Richtlinie 2008/105/EG wurden 2013 erstmals Fische aus acht landesweit verteilten Fließgewässern untersucht. Die Schadstoffuntersuchungen fanden generell in der Muskulatur von Barschen (aus sechs Gewässern) und Plötzen (aus zwei Gewässern) statt. Dort, wo ausreichend Probenmaterial gewonnen werden konnte, wurde auch die Leber untersucht.

Quecksilber

Die in der Muskulatur der Fische bestimmten mittleren Quecksilbergehalte lagen durchweg deutlich über der UQN von 20 µg/kg FG und variierten zwischen 61 und 264 µg/kg FG. In den Leberproben lagen die Mittelwerte etwas darunter (49-193 µg/kg FG).

Hexachlorbenzol (HCB) und Hexachlorbutadien (HCBd)

Mit HCB-Gehalten zwischen 0,07 und 0,14 µg/kg FG wurde die UQN von 10 µg/kg FG in der Muskulatur sehr deutlich unterschritten. In den Leberproben wurden etwas höhere Gehalte von 0,41-0,75 µg/kg FG ermittelt.

HCBd war in keiner Probe analytisch nachweisbar. Die Bestimmungsgrenze des Analyseverfahrens lag bei 0,1 µg/kg TG. Die UQN wurde somit in allen Proben weit unterschritten.

HCH-Isomere

Von den drei HCH-Isomeren wurde lediglich γ-HCH (Lindan) über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen. In den Muskelproben streuten die Mittelwerte zwischen 0,17 und 0,61 µg/kg TG, in den Leberproben wurden ähnliche Konzentrationen gemessen.

DDT und DDT-Metabolite

Die mittlere DDT-Summenkonzentration (Summe aller para-para- und ortho-para-Verbindungen) variierte in den Muskelproben zwischen 10,2 und 21,7 µg/kg TG. In den Leberproben wurden mit Mittelwerten zwischen 58,7 und 146,9 µg/kg TG deutlich höhere Kontaminationen gemessen.

Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Auch bei den PCB-Summenkonzentrationen wurden die höheren Belastungen in der Leber festgestellt. Mittelwerten von 2,38-15,3 µg/kg TG in den Muskelproben stehen Mittelwerte zwischen 14,2-92,6 µg/kg TG in den Leberproben gegenüber.

Tributylzinn (TBT)

Die TBT-Mittelwerte der Muskelproben schwankte zwischen < 1-33 µg/kg TG, die der Leberproben zwischen < 1-58 µg/kg TG.

Chloralkane

Die kurzkettigen und langkettigen Chloralkane waren in keiner Probe nachweisbar. Die Bestimmungsgrenze lag bei 10 µg/kg TG.

Polybromierte Diphenylether (PBDE)

Die Summenkonzentration der geregelten PBDE lag in den Muskelproben zwischen 0,082 und 0,191 µg/kg FG und damit in allen Proben deutlich über der UQN. In den Leberproben wurden Mittelwerte zwischen 0,435 und 1,303 µg/kg TG bestimmt.

Schadstoffmonitoring in Fischen – Ergebnisse aus Österreich

Dr. Karin Deutsch, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien

1 Allgemein

Seit 1991 wird die Wassergüte in Österreich für Grundwasser und Oberflächengewässer österreichweit unter einheitlichen, gesetzlich vorgegebenen Kriterien überwacht. Die rechtliche Grundlage für das Überwachungsprogramm selbst (Messstellen, Beobachtungsumfang, Beobachtungsfrequenz und Parameterauswahl) stellt in Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG die Gewässerzustandsüberwachungsverordnung (GZÜV) 2006 i. d. g. F. dar. Schadstoffuntersuchungen in Biota waren bis 2010 nicht im Programm enthalten. Mit Erlass der Richtlinie über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik – UQN-RL (RL 2008/105/EG), die einerseits für einige Stoffe Umweltqualitätsnormen in Biota und andererseits eine Verpflichtung zum Trendmonitoring in Biota und/oder Sedimenten vorsieht, wurde auch in Österreich begonnen, sich mit dem Thema zu beschäftigen. Aufbauend auf den Studien des FRAUNHOFER INSTITUTES (RÜDEL et al. 2007), des Umweltbundesamts Wien (UHL et al., 2010), sowie des EU-Leitfadens Nr. 25 „Guidance on Chemical Monitoring of Sediment and Biota“, wird seit 2010 im Rahmen der Gewässerzustandsverordnung ein Trendmonitoringprogramm gemäß den Vorgaben der RL 2008/105/EG an 5 Messstellen durchgeführt. Details zum Parameterumfang, Matrix (Biota oder Sediment), Frequenz und Messstellenangabe sind in der GZÜV (BGBl. II, Nr. 465/2010) angeführt.

2013 wurde die UQN-RL mit RL 2013/39/EU (RL zur Änderung der RL 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik) novelliert. Hierbei wurden Biota-Umweltqualitätsnormen für einige bestehende sowie für neu genannte prioritäre Stoffe festgelegt, auch die Stoffliste für das Trendmonitoringprogramm wurde erweitert. Um auch für diese neuen Parametergruppen möglichst rasch Daten zur weiteren Beurteilung zur Verfügung zu haben, wurde einerseits das 2013 durchzuführende Trendprogramm um die erforderlichen Stoffe erweitert. Weiters wurde mit dem Ziel einer möglichst repräsentativen Darstellung der Schadstoffbelastung an ca. 50 % aller Messstellen zur Überblicksweisen Überwachung (d.h. einschließlich Referenzstellen-Typ Ü2 und kleinere Gewässer-Typ Ü3) ein Biotamessprogramm in Fischen bezüglich all jener Stoffe, für die Umweltqualitätsnormen in Biota/Fisch vorgesehen sind, durchgeführt. Durch die Berücksichtigung von Hintergrundmessstellen (Ü2-Stellen) sollte auch das Ausmaß einer möglicherweise „ubiquitären“ Stoffbelastung erfasst werden.

Das Biota-Untersuchungsprogramm umfasst derzeit ausschließlich Fische, Untersuchungen in Muscheln wurden bislang noch keine in Österreich durchgeführt.

2 Methodik

Die Schadstoffuntersuchungen in Fischen basieren im Wesentlichen auf der folgenden Methodik:

- Die Fischentnahme erfolgt in der Regel im Rahmen der ökologischen Fischzustandserhebungen durch externe Auftragsnehmer,
- bevorzugte Fischart: Aitel (ansonsten Bachforellen, Brachse oder Schneider)

- Größenklasse 25-30 cm oder Größenklasse 20-25 cm (Mindestgewicht von 150 g), außer Schneider: hier 10 Stück (um die für die Analytik notwendige Biomasse von > 150g zu erhalten)
- Anzahl der zu entnehmenden Fische: ca. 5 (-7) einer einheitlichen Größenklasse (d.h. alle 25-30 cm oder 20-25 cm) – außer Schneider: hier 10 Stück
- Einzelproben/Poolproben:
 - Trendprogramm: abhängig vom Parameter werden Poolproben oder Einzelfische untersucht
 - Überblicksweise Überwachung 2013: Aus Kostengründen wurde hier im Sinne einer stufenweisen Herangehensweise die Analyse einer Poolprobe pro Messstelle umgesetzt. Voraussetzung war das Vorhandensein von mindestens 5 Fischen gleicher Art und Größenklasse. Waren nur wenige Fische verschiedener Größenklassen oder verschiedener Arten vorhanden, wurden keine Poolproben, sondern mehrere Einzelproben untersucht.
- Die chemische Analytik erfolgte unter Verwendung von Gesamtfischproben. Die Fische wurden lyophilisiert, gemahlen und homogenisiert.
- Das Untersuchungsprogramm 2013 umfasste die in Tabelle 1 angeführten Stoffe/Stoffgruppen
- Ergänzend zur chemischen Analyse wurden im Biota-Untersuchungsprogramm 2013 bei allen verwendeten Fische eine Altersbestimmung anhand der Schuppen sowie eine Fettbestimmung durchgeführt

3 Ergebnisse

Die Ergebnisse des Biota-Messprogramm 2013 sind in Tabelle 1 zusammenfassend dargestellt, folgende Informationen sind hierin für jeden Parameter enthalten:

- bestehende und neue UQN gem. RL 2008/105 RL 2008/105/EG bzw. RL 2013/39
- Trendermittlung gem. RL 2008/105 RL 2008/105/EG bzw. RL 2013/39
- Zuordnung, ob es sich um einen ubiquitären prioritären Stoff gemäß Art. 8a RL 2013/39 handelt
- Zuordnung zum Schutzziel – menschliche Gesundheit (hh) oder Schutz der Prädatoren (sec)
- Messprogramm 2013: Anzahl der beobachteten Messstellen für den betroffenen Parameter
- Minimum und Maximum der beobachteten Konzentration ($\mu\text{g}/\text{kg.FG}$) bei Betrachtung aller Messstellen. Werte in [] geben die Nachweisgrenze an, Werte mit < geben die Bestimmungsgrenze an
- Anzahl der Messstellen mit Überschreitung der UQN

Tab. 1: Zusammenfassung der Biota-Ergebnisse 2013

Stoff/Stoffgruppe	RL 2008/105/EG bzw. RL 2013/39/EU			Schutz- ziel	GZÜV Ergebnisse Messprogramm 2013		
	EQS Biota (µg/kg FG)	Trend 2008/2013	Ubiquitäre PS		Anzahl Messstellen	min-max µg/kg FG	Anzahl Messst > UQN
Hexachlorbenzol	10	x/x		hh	35	kleiner [2] - 34	1
Hexachlorbutadien	55	x/x		sec+hh	35	kleiner [2] - 94	1
Quecksilber	20	x/x	x	sec	35	22-290	35
Heptachlor + Heptachlo- repxide	0,0067	/x	x	hh	35	kleiner [0,85]	0
PBDE (Bromierte Diphe- nylether)	0,0085	x/x	x	hh	35	0,044-7,9	35
Fluoranthen	30	x/x			Trend in Sediment	-	
PAK	Benzo(a)- pyren 5 In Muscheln	x/x	x		Trend: alle PAK in Sediment	-	
Dicofol	33	/x		sec	35	kleiner [2]	0
Hexabromcyclododecan (HBCDD)	167	/x	x	sec	35	kleiner [2]-<100	0
PCDD +PCDF + PCB-DL (Dioxine u. dioxinähnl. Verbindungen)	0,0065 TEQ	/x	x	hh	35	0,0001-0,010	1
Perfluoroktansulfonsäure u. Derivate (PFOS)	9,1	/x	x	hh	35	kleiner [1]-35	8
Tributylzinnverbind.		x/x	x		5	kleiner [0,25] - 4,1	
Hexachlorcyklohexan		x/x			5	kleiner [2]	
Pentachlorbenzol		x/x			35	kleiner [2]-42	
DEHP		x/x			5	kleiner [15]-99	
Quinoxifen		/x		MZB	35	kleiner[2]-7	

Die Untersuchungsergebnisse 2013 zeigen für einige Parameter ein sehr eindeutiges Bild.

So weisen bei den Parametern Quecksilber und Bromierte Diphenylether alle Messstellen, einschließlich der Hintergrundmessstellen, eine eindeutige Überschreitung der in RL 2008/105 bzw. RL 2013/39 angeführten neuen Umweltqualitätsnormen auf. Bezüglich der Bromierten Diphenylether wird die UQN im Mittel um das 200fache überschritten.

Bei den Parametern Dicofol, HBCDD und Heptachlor wurden keine Überschreitungen festgestellt, alle Messstellen weisen Messwerte kleiner der Nachweis- oder Bestimmungsgrenze auf. Beim Heptachlor ist jedoch anzumerken, dass die Nachweisgrenze mit 0,85 µg/kg FG über der UQN von 0,0067 µg/kg FG lag.

Bei den Parametern Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien sowie den Dioxinen und dioxinähnlichen Verbindungen sind es einzelne Messstellen, die teilweise nur geringfügige Überschreitungen aufweisen.

Differenzierter ist die Situation bezüglich der PFOS. Hierbei wurden bei ca. 23 % der Messstellen Überschreitungen gefunden, diese lagen jedoch vielfach nur geringfügig über der UQN. Die höchsten Konzentrationen wurden in Flüssen mit großem Einzugsgebiet (wie z. B. Mur, Donau und Inn) gefunden. An allen Hintergrundmessstellen wurde die UQN eingehalten, bis auf eine Ausnahme lagen die meisten Werte im Bereich der Bestimmungsgrenze.

4 Zusammenfassung

Im Biota-Untersuchungsprogramm 2013 wurde einerseits das seit 2010 bestehende Trendmessprogramm an 5 Messstellen weitergeführt und ergänzend an 30 Messstellen der Überblicksweisen Überwachung all jene Parameter untersucht, für die gemäß RL 2013/39/EU Umweltqualitätsnormen für Biota vorliegen. Die Daten stellen eine wichtige Datengrundlage für die Erstellung des 2.NGP dar.

Die Ergebnisse bestätigen die auch in vielen anderen Ländern gemachten Erfahrungen, dass bezüglich der Parameter Quecksilber und Bromierte Diphenylether mit einer eindeutigen Überschreitung der in RL 2008/105 bzw. RL 2013/39 angeführten Umweltqualitätsnormen an allen Messstellen zu rechnen ist. Die Tatsache, dass die Überschreitungen auch in „nicht belasteten Hintergrundmessstellen“ beobachtet wurden, deutet auf einen hohen ubiquitären Anteil hin, der über einen globalen atmosphärischen Transport und die daraus resultierende Deposition eingetragen wird.

Keine Überschreitungen wurden bei den Parametern Dicofol, HBCDD, Heptachlor, nur einzelne Überschreitungen bei Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien sowie den Dioxinen und dioxinähnlichen Verbindungen festgestellt. Hier wären als nächste Schritte einerseits eine Überprüfung, ob sich diese Überschreitungen bei ausschließlicher Betrachtung des für den menschlichen Verzehr relevanten Fischmuskelfleischs noch bestätigen, und andererseits eine Überprüfung allfälliger nationaler Verursacher, erforderlich.

Bei den PFOS lag der Anteil an Messstellen mit UQN-Überschreitungen bei ca. 23 %. Auch hierbei sind als weitere Schritte die oben angesprochenen Überprüfungen erforderlich.

5 Literatur

- RÜDEL H., FLIEDNER A., HERRCHEN M. (2007): Machbarkeitsstudie: Strategie für ein stoffangepasstes Wasser-Monitoring – Erfassung potentiell sorbierender und akkumulierender Stoffe in anderen Kompartimenten (Biota, Sediment, Schwebstoffe). Fraunhofer-Institut. Abschlussbericht für das BMLFUW.
http://www.bmlfuw.gv.at/publikationen/wasser/archiv/strategie_fuer_ein_stoffangepasstes_gewaesermonitoring-machbarkeitsstudie.html
- UHL M., OFFENTHALER I., HARTL W., VALLANT B., MOCHE W., KONECNY R., Clara M., SCHARF S., HAUNSCHMID R., SCHABUSS M., ZORNIG H. (2010): Monitoring von Schadstoffen in Biota. Umweltbundesamt. Abschlussbericht für das BMLFUW .
<http://www.bmlfuw.gv.at/publikationen/wasser/abwasser/Monitoring-von-Schadstoffen---Pilotstudie-2010.html>

Wirkungsmonitoring an Oberflächengewässern und Kläranlagen – Erfassung estrogener Belastungen

Dr. Julia Schwaiger, Hermann Ferling, LfU

Zusammenfassung

Eine Vielzahl von Umweltchemikalien steht unter Verdacht, in das Hormonsystem von Mensch und Tier einzugreifen. Zahlreiche, überwiegend an Wildtieren beobachtete Veränderungen werden auf eine Einwirkung hormonell wirksamer Stoffe zurückgeführt [1]. In Abhängigkeit von der Wirkungsweise können derartige Stoffe ganz unterschiedliche Organsysteme und ihre Funktionen beeinträchtigen. Sowohl in der wissenschaftlichen Fachwelt als auch in der breiten Öffentlichkeit und den Medien gilt besonderes Interesse jenen Substanzen, die in der Lage sind, die Wirkung des natürlichen weiblichen Geschlechtshormons 17 β -Estradiol nachzuahmen. Sie werden für Fruchtbarkeitsstörungen und den Rückgang vieler Tierarten weltweit verantwortlich gemacht [2]. Zu den Substanzen, denen eine estrogene Wirkung zugeschrieben wird, zählen neben 17 β -Estradiol und seinen Metaboliten Estriol und Estron auch das synthetische, als Wirkstoff in der Antibabypille eingesetzte Ethinylestradiol sowie Phytoestrogene [3]. Ebenso besitzen zahlreiche Industriechemikalien, wie z. B. Alkylphenole, eine estrogene Wirkung. Allerdings ist die estrogene Wirksamkeit dieser Xenoestrogene im Vergleich zur Wirkstärke des natürlichen Hormones 17 β -Estradiol deutlich geringer [4].

Zahlreiche Untersuchungen belegen den Eintrag estrogen wirksamer Stoffe über gereinigtes Abwasser aus Kläranlagen in Oberflächengewässer [5], [6]. Zur Ermittlung von Belastungsschwerpunkten ist aufgrund des breiten Spektrums an Stoffen mit estrogenem Potential und einem z. T. diskontinuierlichen Eintrag dieser Stoffe in die Umwelt ein Nachweis anhand chemisch-analytischer Untersuchungen oft nicht zielführend.

In Bayern wird zur Erfassung estrogener Belastungen seit über 10 Jahren im Rahmen der technischen Gewässeraufsicht ein „Wirkungsmonitoring“ mit Fischen durchgeführt. Das Monitoring ist als aktives Monitoring mit jährlich wechselnden Messstellen konzipiert. Während in den ersten Jahren des Untersuchungsprogrammes männliche Karpfen als Monitororganismen verwendet wurden, kommen seit 2005 aufgrund ihrer höheren Sensitivität gegenüber estrogen wirksamen Stoffen männliche Regenbogenforellen als Testtiere zum Einsatz. Diese werden alljährlich im Herbst für 4 Wochen in eigens hierfür entwickelten Expositionseinrichtungen in gereinigtem Abwasser von Kläranlagen sowie in – als Vorfluter dienenden – Fließgewässern exponiert. Die Ermittlung der estrogenen Wirksamkeit erfolgt anhand des Biomarkers Vitellogenin. Es handelt sich dabei um einen Eiweißstoff der normalerweise von weiblichen Fischen unter Estrogen-Einfluss in der Leber gebildet wird. Unter Einfluss estrogen wirksamer Substanzen sind auch männliche Tiere in der Lage, dieses Eiweiß zu bilden. Somit stellt der Nachweis von Vitellogenin in Blutproben männlicher Fische ein Indiz für eine Einwirkung estrogener Substanzen dar [7]. Der Vorteil dieses wirkungsbezogenen Untersuchungsansatzes gegenüber chemischen Analysen ist, dass der Biomarker Vitellogenin eine biologische Reaktion auf die Gesamtheit des bioverfügbaren Anteils estrogen wirksamer Stoffe darstellt und gleichzeitig die Belastung über den gesamten Expositionszeitraum integriert. Die bisherigen Untersuchungen seit 2005 ergaben in fast 50 % der gereinigten Abwässer kommunaler Kläranlagen eine hochgradige estrogene Aktivität. In den korrespondierenden Oberflächengewässern wurde in der Regel keine oder nur eine sehr geringe estrogene Wirkung nachgewiesen. In den wenigen Fällen, in denen auch in den Vorflutern eine deutliche estrogene Aktivität detektiert wurde, handelt es sich um kleine Gewässer mit hohem Abwasseranteil. An diesen Belastungsschwerpunkten sind weitergehende Untersuchungen zur Ermittlung der Ursache angezeigt.

Literatur

- [1] Colborn, T., Vom Saal, F.S., Soto, A.M., 1993. Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environ. Health Perspect.* 101, 378-384
- [2] Fent, K., 2003. *Ökotoxikologie: Umweltchemie, Toxikologie, Ökologie.* Georg Thieme Verlag, 216-217
- [3] Fawell, J.K., Wilkinson, M. J., 1994. Oestrogenic substances in water: A review. *J. Water SRT-Aqua* 43 (5), 219-221
- [4] A.M. Soto, C. Sonnenschein, K.L. Chung, M.F. Fernandez, N. Olea, F. Olea Serrano, 1995. The E-screen assay as a tool to identify estrogens: An update on estrogenic environmental pollutants. *Environ. Health Persp.* 103 (7), 113-122
- [5] C.E. Purdom, P.A. Hardiman, V.J. Bye, N.C. Eno, C.R. Tyler, J.P. Sumpter, 1994. Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works, *Chem. Ecol.* 8, 275-285
- [6] Tyler, C.R., Routledge, E.J., 1998. Natural and anthropogenic environmental estrogens: the scientific basis for risk assessment. Estrogenic effects in fish in English rivers with evidence of their causation. *Pure Appl. Chem.* 70 (9), 1795-1804
- [7] Schwaiger, J., Negele, R.D., 1998. Plasma vitellogenin – a blood parameter to evaluate exposure of fish to xenoestrogens. *Acta Vet. Brno*, 67, 257-264

PFAS – Akkumulation in Fischen und Muscheln

Dr. Thorsten Stahl, H. Brunn, S. Georgii, B. Kusebauch, S. Falk, Landesbetrieb Hessisches Landeslabor

Freiwasserstudie: Anreicherung von PFAS in Barschen (*Perca fluviatilis*) in Abhängigkeit des Alters (Bioakkumulation)

Um eine mögliche altersabhängige Anreicherung und Verteilung von PFAS in real belasteten Fischen festzustellen, wurden Barsche (*Perca fluviatilis*) unterschiedlichen Alters untersucht. Dazu wurden 47 Barsche im Rahmen einer Kiemennetzbefischung aus dem Edersee entnommen, betäubt, getötet, morphometrisch vermessen, seziiert und ausgewählte Gewebe hinsichtlich PFAS untersucht. Anhand der Kiemendeckel wurde das Lebensalter jedes Fisches bestimmt. Im Zweifelsfall wurde die Altersbestimmung durch die Untersuchung der Otolithen abgesichert.

Die Altersstruktur der 74 untersuchten Barsche, die anhand der Kiemendeckel bestimmt wurde, ist in Abbildung 1 dargestellt.

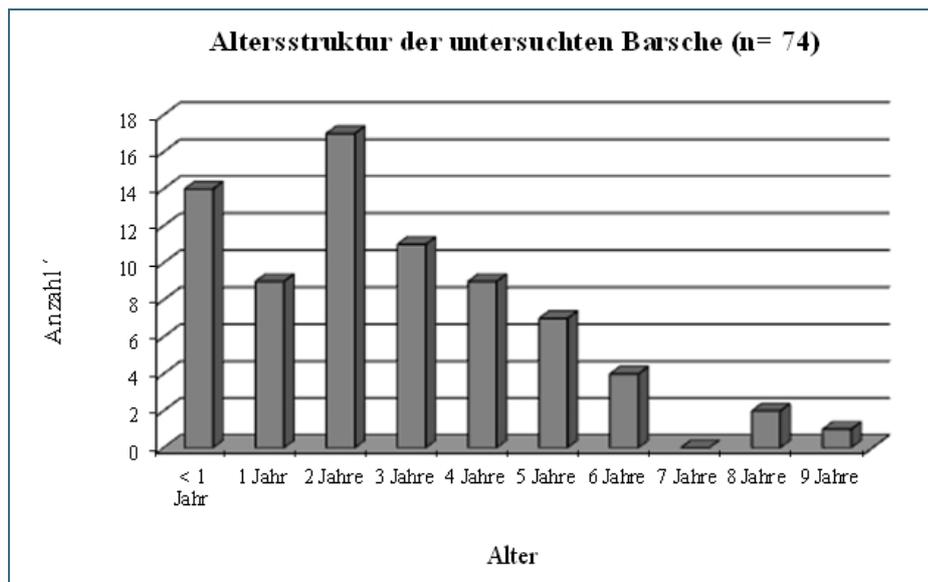


Abb. 1:
Altersstruktur der untersuchten Barsche aus dem Edersee

Von den 74 untersuchten Barschen waren 14 jünger als ein Jahr. Bei neun Fischen wurde das Alter auf 1 Jahr geschätzt. 17 Fische wurden der Gruppe der zweijährigen Barsche zugeordnet, 11 Fische der Gruppe der dreijährigen, 9 Fische der Gruppe der vierjährigen, 7 Fische der Gruppe der fünfjährigen und 4 Fische der Gruppe der sechsjährigen Barsche. Ein Alter von acht Jahren wurde für 2 Barsche anhand der Kiemendeckel geschätzt. Einem Fisch wurde ein Lebensalter von neun Jahren zugeordnet.

Die PFAS-Konzentrationen in Leber-, Muskel-, Nieren-, Kiemen-, Herz- und Milzgewebe wurden getrennt voneinander analysiert. Mögliche Zusammenhänge zwischen den substanzspezifischen Gewebekonzentrationen und dem Alter der Fische wurden statistisch geprüft. Des Weiteren wurde untersucht, ob Unterschiede in Bezug auf die Gewebeverteilung in Abhängigkeit des Alters der Barsche bestehen. Die Probenahme erfolgte durch einen Fischwirtschaftsmeister der Interessensgemeinschaft Edersee e. V. im Rahmen der Fischbestandserhebung.

In den 74 untersuchten Barschen wurden mittlere (arithmetische Mittelwerte) PFAS-Summenkonzentrationen zwischen 21,7 µg/kg im Muskelgewebe und 114 µg/kg im Nierengewebe nachgewiesen. Die Konzentrationen der Substanzen in den einzelnen Geweben unterschieden sich signifikant. Den größten Anteil an der PFAS-Summenkonzentration in den Geweben der Barsche leistete PFOS mit einem Anteil von über 50 %, gefolgt von den längererkettigen Perfluoralkylcarbon-säuren PFDA, PFDoA und PFNA. PFOA trug in allen Geweben mit einem Anteil von ≤ 2 % zur PFAS-Summenkonzentration bei. Der Anteil der kürzerkettigen Perfluoralkylcarbonsäuren PFBA und PFPeA lag zusammen bei < 10 %.

Mittels zweifaktorieller Varianzanalyse wurden signifikante Wechselwirkungen zwischen den Substanzen und den Geweben nachgewiesen. Dies bedeutet, dass die Zielgewebe der einzelnen Substanzen sich unterscheiden, wobei mit Niere und Herz jeweils proteinreiche Gewebe als Zielgewebe fungierten. In allen untersuchten Geweben der Barsche wurde ein Anstieg der PFAS-Summenkonzentrationen mit zunehmendem Lebensalter festgestellt, welcher in Muskel, Leber, Niere und Kiemen statistisch signifikant war. Die stärkste altersabhängige Anreicherung bezogen auf die PFAS-Summenkonzentration wurde für die Niere festgestellt, gefolgt von Herz und Leber.

Hälterungsstudie: Untersuchung des Anreicherungsverhaltens von PFAS in der großen Teichmuschel (*Anodonta cygnea*) nach Aufnahme aus dem Umgebungswasser

- Test ihrer Eignung als möglicher Bioindikator für die Gewässergüte

Muscheln gelten als wertvolle Bioindikatororganismen zur Beurteilung der Gewässergüte und des Wasserzustands. Die große Teichmuschel (*Anodonta cygnea*) könnte aufgrund ihrer großen Filtrationsleistung von bis 40 L Wasser pro Minute, ihrer sessilen Lebensweise und ihrer weiten Verbreitung in heimischen Gewässern einen geeigneten Bioindikator für das Vorkommen von PFAS in Gewässern darstellen. Um zu untersuchen, ob sich die große Teichmuschel (*Anodonta cygnea*) als Bioindikator für die PFAS-Belastung hessischer Oberflächengewässer eignet, sollte zunächst festgestellt werden, ob PFAS im Weichgewebe von Teichmuscheln in einem Hälterungsexperiment in Aquarien akkumulieren. Insgesamt wurde das Projekt mit drei Aquarien durchgeführt, wobei eines als Kontrollaquarium (Leitungswasser) diente und die anderen beiden mit PFAS-dotiertem Leitungswasser (1 µg/L bzw. 500 µg/L) gefüllt wurden, wobei das Wasser mit PFBA, PFBS, PFPeA, PFHxA, PFHxS, PFHpA, PFOA, PFOS, PFNA, PFDA, PFUDA, PFDoA, PFTrDA und PFTeDA dotiert wurde. In definierten Abständen wurden je Aquarium Muscheln entnommen, aus der Schale gelöst und bis zur Analyse bei -18 °C tiefgefroren.

Trotz der Tatsache, dass sich die Hälterung der Muscheln im Aquarium wahrscheinlich wegen der hohen Besatzdichte als schwierig erwies, konnten erste Hinweise auf konzentrationsabhängige Aufnahmen von PFAS festgestellt werden. Darüber hinaus ist die Effizienz der Aufnahme der PFAS bei gleicher Konzentration offenbar auch von der Kettenlänge und funktionellen Gruppe abhängig. Die Ergebnisse dieser Pilotstudie – die zum einen im Labormaßstab wiederholt und zum anderen im Freiland unter adaptierten Bedingungen modifiziert wird – werden vorgestellt.

Bioakkumulation und Histopathologie in Muscheln

Dr. Sabine Schäfer, Franz Schöll, Evelyn Claus, Christel Möhlenkamp und Georg Reiferscheid, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz

Aufgrund ihres hohen Bioakkumulationspotentials sind Muscheln der Gattung *Dreissena* beliebte Organismen für das Schadstoffmonitoring limnischer Gewässer (z. B. Hendriks et al., 1998; Riva et al., 2008). Als Suspensionsfresser können sie neben in der Wasserphase frei gelösten auch partikulär gebundene Chemikalien aufnehmen (Bruner et al., 1994). Dabei reichern sich hydrophobe organische Schadstoffe im Fettgewebe des Weichkörpers an. Aufgrund der geringen Größe der *Dreissenidae* werden für die Analytik organischer Schadstoffe meist die Weichkörper mehrerer Individuen gepoolt, gefriergetrocknet und mit organischen Lösemitteln extrahiert. Neben der Messung von Schadstoffen können mit Hilfe von Biomarkern toxische Effekte quantifiziert werden, die beispielsweise von persistenten organischen Schadstoffen induziert werden (Binelli et al., 2007). Bei Muscheln eignen sich histopathologische Untersuchungen der Mitteldarmdrüse als zentrales detoxifizierendes Organ für die Indikation von Schadstoff- oder Stresseffekten.

In Deutschland werden Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) von der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) in verschiedenen Flüssen und im Belauer See beprobt, auf eine Vielzahl an Schadstoffen untersucht und große Probenmengen für das retrospektive Monitoring eingefroren (Rüdel and Schröter-Kermani, 2006) (Umweltbundesamt 2014). Auch in Bayern wird *D. polymorpha* für das Monitoring von Schadstoffen in Fließgewässern genutzt (LfU, 2013). Sowohl die UPB als auch das Bayerische Landesamt für Umwelt transponieren Muscheln für einen definierten Zeitraum von einem unbelasteten in das zu untersuchende Gewässer. In vielen deutschen Fließgewässern gibt es auch natürliche Populationen von *D. polymorpha*. Allerdings kommt an vielen Standorten vermehrt die invasive Quaggamuschel, *Dreissena bugensis*, vor, während die Bestände von *D. polymorpha* rückläufig sind (Schöll et al., 2012). Laborexperimente an der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) deuten darauf hin, dass sich beide Arten in ihrem Bioakkumulationspotential für Organochlorpestizide und in Biomarkerreaktionen unterscheiden, so dass die Quaggamuschel nicht ohne weiteres als alternativer Monitoringorganismus genutzt werden kann (Schäfer et al., 2012).

Um die Bioakkumulation und Histopathologie in *D. polymorpha* und *D. bugensis* näher zu untersuchen, hat die BfG im Frühjahr und Sommer 2013 Muscheln in Rhein und Mosel beprobt. An allen Standorten wurden entweder keine oder nur vereinzelte Individuen von *D. polymorpha* gefunden. Die Weichkörper der Muscheln wurden mittels GC-MS/MS auf acht Indikator-PCB (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180), DDT Isomere und ihre Metabolite (o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT), HCB, HCBd, HCHs (α -, β -, γ -HCH) sowie die 16 EPA-PAK untersucht. Für histologische Untersuchungen wurden die Muscheln in Davidson's Reagenz fixiert, das Weichgewebe in Kunstharz (Technovit-7100) eingebettet und mittels Toluidinblau angefärbte Schnittpräparate lichtmikroskopisch untersucht. Für die histologische Bewertung wurden beispielsweise die Struktur der Verdauungsepithelien, Veränderungen der Verdauungstubuli und der Verdauungsvakuolen (Lysosomen) herangezogen. Da bei den Dreissenidae die Mitteldarmdrüse eng mit den Gonaden assoziiert ist („Eingeweidegonadenkomplex“) und der Reproduktionszyklus einen Effekt auf die Histologie des Gewebes haben kann, wurden das Reproduktionsstadium und das Geschlecht bei der Bewertung der histologischen Befunde berücksichtigt. Zudem kann sich während des Reproduktionszyklus der Fettgehalt der Muscheln ändern, welches insbesondere bei der Untersuchung hydrophober organischer Schadstoffe relevant ist.

Im Vortrag werden Standort- und Spezies-spezifische Unterschiede der Bioakkumulation und histologischer Marker präsentiert und das Potential des Muschelmonitorings für die Bewertung der Gewässerqualität diskutiert. Außerdem werden Schadstoffkonzentrationen in Muscheln mit den Umweltqualitätsnormen (UQN) der WRRL (EU, 2013) verglichen. Unsicherheiten bei der Ermittlung von Schadstoffkonzentrationen in Muscheln ergeben sich durch die Bestimmung des Fettgehaltes und des Frischgewichtes. So sind die UQN zwar auf das Frischgewicht der Tiere normiert anzugeben, genaue Vorgaben zur Quantifizierung des Frischgewichtes fehlen jedoch, obwohl bei Muscheln verschiedene sehr unterschiedliche Werte liefern können.

Danksagung

Wir danken den Mitarbeitern des Referates „Tierökologie“ der BfG für die Probennahmen der Muscheln am Rhein. Julia Bachtin, Corinna Theisen und Tim Fahrenkrog danken wir für die technische Unterstützung bei der Probennahme und chemischen Analytik der Muscheln. Das Projekt wird finanziert vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB) und dem Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur (BMVI).

Literatur

- Binelli, A., Riva, C., Provini, A., 2007. Biomarkers in zebra mussel for monitoring and quality assessment of Lake Maggiore (Italy). *Biomarkers* 12, 349-368.
- Bruner, K.A., Fisher, S.W., Landrum, P.F., 1994. The role of the zebra mussel, *Dreissena polymorpha*, in contaminant cycling .2. Zebra mussel contaminant accumulation from algae and suspended particles, and transfer to the benthic invertebrate, *Gammarus fasciatus*. *Journal of Great Lakes Research* 20, 735-750.
- EU, 2013. Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 200/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik.
- Hendriks, A.J., Pieters, H., de Boer, J., 1998. Accumulation of metals, polycyclic (halogenated) aromatic hydrocarbons, and biocides in zebra mussel and eel from the Rhine and Meuse rivers. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17, 1885-1898.
- LfU, 2013. Bayerisches Fisch- und Muschel-Schadstoffmonitoring, Teil 1: Textteil Fische: Untersuchungsjahre 2007 - 2009, Muscheln: Untersuchungsjahre 2008 - 2011, Augsburg, p. 65 ff.
- Riva, C., Binelli, A., Provini, A., 2008. Evaluation of several priority pollutants in zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) in the largest Italian subalpine lakes. *Environmental Pollution* 151, 652-662.
- Rüdel, H., Schröter-Kermani, C., 2006. Die Umweltprobenbank des Bundes als Instrument zur Untersuchung der Relevanz "Neuer Schadstoffe" in Gewässern. Mitteilung der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie 1.
- Schäfer, S., Hamer, B., Treursic, B., Mohlenkamp, C., Spira, D., Korlevic, M., Reifferscheid, G., Claus, E., 2012. Comparison of bioaccumulation and biomarker responses in *Dreissena polymorpha* and *D. bugensis* after exposure to resuspended sediments. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 62, 614-627.
- Schöll, F., Eggers, T.O., Haybach, A., Gorka, M., Klima, M., König, B., 2012. Verbreitung von *Dreissena rostriformis bugensis* (Andrusov, 1897) in Deutschland (Mollusca: Bivalvia). *Lauterbornia* 74, 111-115.
- Umweltbundesamt (2014) Umweltprobenbank des Bundes. Dreikantmuschel. http://www.umweltprobenbank.de/de/documents/profiles/specimen_types/10221, letzter Zugang: 06.06.2014

Methodische Aspekte

Lothar Kroll, Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz, Mainz

"Fehler" bei der Ermittlung „wahrer“ Schadstoffgehalte in Flussfischen haben im Umweltmonitoring unspezifische und unsichere Aussagen sowie im vorsorgenden Umweltschutz wirkungsarme Maßnahmen zur Folge. Mit hohen Erwartungen verbundene, aufwändige Messkampagnen führen häufig zu Enttäuschungen, meist wegen fehlerhafter Probennahme, die mehrere Gesichtspunkte zu wenig berücksichtigen. Die Verteilung von Schadstoffen in Fischen als Matrix des vorherrschenden Umweltgeschehens ist sehr inhomogen. Physiologisch in unterschiedlichen Organen konzentriert, sind Schadstofffunde stark alters- und artabhängig. Die Mobilität der Untersuchungsobjekte verhindert eine einfache Zuordnung der Gehalte zu Emissionsquellen. Systematische Fehler können durch zulässige und unzulässige Mischproben (verschiedene Fischarten und Altersklassen, räumliche Disparitäten Emission -> Probennahme) entstehen; zufällige Fehler liegen bei Fehlbestimmungen, Wachstumsanomalien und im individuellen Vorgehen bei der Probenvorbereitung vor. In der Probennahme und -vorbereitung können daher bis zu 99 % der Fehlerquellen liegen; die Analytik dagegen ist im Vergleich sehr sicher. Ein aussagekräftiges Monitoring muss zunächst den maßgebenden Erkenntnis-schritt in der gut durchdachten, eigenständigen Probennahme wahrnehmen; die Probenvorbereitung muss weitgehend standardisiert und kontrolliert erfolgen. Erst mit der Übergabe der Probenmatrix endet der fischereibiologische und beginnt der analytische Verantwortungsbereich.

Fisch- und Muschel-Schadstoffmonitoring: Vorgehensweise

Georgia Buchmeier, Hermann Ferling, Karin Scholz, Jürgen Diemer, LfU

Das Fischschadstoffmonitoring ist seit 1995, das Muschelschadstoffmonitoring seit dem Jahr 2000 Teil der chemischen Gewässerüberwachung in Bayern. Beide Programme dienen der Erfassung von Schadstoffen, welche sich aufgrund ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften in Organismen anreichern und aufgrund ihrer geringen oder stark schwankenden Konzentration nicht mit vertretbarem Aufwand in Wasserproben überwacht werden können. Fische und Muscheln werden für diese bioakkumulierenden Schadstoffe als „Schadstoffsammler“ herangezogen. Um auch retrospektive Untersuchungen durchführen zu können, wird ein Teil des Probenmaterials dauerhaft bei -20°C eingelagert. Die bayerische Proben-bank besteht seit 2004.

Das Biotaschadstoffmonitoring hat sich bei der Ermittlung von Belastungsschwerpunkte bewährt. Fische integrieren eine Belastung nicht nur über einen Zeitraum, sondern auch über die Gewässerstrecke, in welcher sie sich aufhalten. Mit Muscheln ist hingegen eine Unterscheidung zwischen der Belastung oberhalb und unterhalb einer Einleitung möglich. Derzeit stehen die Überwachung der Umweltqualitätsnormen (UQN) an den 37 bayerischen Überblicksmessstellen und das Trendmonitoring an den 10 Trendmessstellen basierend auf den europäischen Vorgaben (EU 2013), sowie die Beprobung von Seen und Referenzgewässern im Vordergrund. Die Ergebnisse mehrerer Jahre werden in Berichten zusammengefasst. Der Bericht über die Jahre 2007 - 2011 ist unter www.lfu.bayern.de/publikationen/index.htm abrufbar.

Vorgehensweise

Fischschadstoffmonitoring

Bis 2010 wurden jährlich im Herbst an circa 50 Probenstellen jeweils 3 bis 6 wildlebende Fische eines gemischten Artenspektrums für das Schadstoffmonitoring entnommen. Basierend auf den Vorgaben der Rahmenkonzeption Monitoring (LAWA 2012) wurde das bestehende Monitoringkonzept weiterentwickelt. Seit 2011 werden jedes Jahr an bis zu 20 Probenstellen möglichst 10 Fische einer Art bevorzugt mittels Elektrofischerei gefangen. Die Probennahmefrequenz beträgt in der Regel drei Jahre. Als Monitoringart im Fließgewässer wurde aufgrund seiner Verbreitung in allen bisher beprobten Gewässerabschnitten der Aitel (Döbel, *Leuciscus cephalus*) ausgewählt. In der Forellenregion werden Bachforellen (*Salmo trutta*), in Seen Flussbarsche (*Perca fluviatilis*) oder Hechte (*Esox lucius*) untersucht. Die Befischung erfolgt möglichst im Rahmen der Erhebung der Fischzönose für die Ermittlung des ökologischen Zustandes nach WRRL durch Personal des LfU oder der Fachberatungen für Fischerei der Regierungsbezirke. Die Fische werden gekühlt oder tiefgefroren ans LfU gebracht. Dort werden im Labor Muskulatur- und Leberproben entnommen und morphometrische Daten, sowie der Gesundheits- und Ernährungszustand der Fische erhoben. Außerdem werden Alter, Geschlecht und Mageninhalt bestimmt.

Um genügend Lebergewebe für die Analytik entnehmen zu können, werden bevorzugt Fische mit folgenden Mindestmaßen untersucht:

- Aitel über 500 g / Fisch, über 35 cm Länge
- Hechte über 500 g / Fisch, über 40 cm Länge
- Barsche über 200 g / Fisch, über 25 cm Länge
- Forellen über 300 g / Fisch, über 30 cm Länge

Die Leber wird immer vollständig entnommen und mittels Stabdispergierer (Ultraturrax T 10, Fa. IKA) zerkleinert und homogenisiert. Je nach Gewicht der Fische werden 1 oder 2 komplette Filets entnommen und mit einer Messermühle (Grindomix, Fa. Retsch) zerkleinert. Nach 10 Sekunden mahlen wird der Fischbrei mit einem Porzellanspatel gut durchmischt. Danach erfolgen ein zweiter Mahl- und Mischvorgang. Nach eigenen Untersuchungen wird das Muskelgewebe dadurch homogen durchmischt. Ein Homogenisierungsvorgang ist nötig, da eigene Untersuchungen ergeben haben, dass die Schadstoffverteilung sowohl in der Muskulatur als auch in der Leber inhomogen sein kann.

Von gleichartigen, etwa gleich großen Fischen einer Probenstelle wird aus Teilmengen des Muskelhomogenats eine Poolprobe hergestellt. Eine Teilmenge jeder Probe wird für die Elementanalytik lyophilisiert. Der Großteil des Probenmaterials wird in Aluminiumtüten verpackt und bei -20°C eingefroren. Alle Proben werden luftdicht verpackt, um Wasseraufnahme bzw. -verlust auszuschließen.

Für die Überwachung der Umweltqualitätsnormen werden die Konzentrationen in der Muskulatur herangezogen. Im Trendmonitoring werden, außer für den Parameter Quecksilber, die Gehalte im Lebergewebe verwendet, da die Gehalte von Pentachlorbenzol, Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien und Hexachlorcyclohexan in der Leber in der Regel deutlich höher sind als in der Muskulatur und weniger oft unter der Nachweisgrenze liegen (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2013).

Muschelschadstoffmonitoring

Im Rahmen des Muschelschadstoffmonitorings werden im Frühjahr und Herbst je 200 circa 1g schwere Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) aus relativ unbelasteten Gewässern an 15 Probenstellen für sechs Monate exponiert (Abb. 1). In dreikantmuschelfreien Gewässern werden bis zu zehn Malertmuscheln (*Unio pictorum*) oder Teichmuscheln (*Anodonta sp.*) exponiert (Abb. 2). Die Bestimmung der Elementgehalte (lyophilisierte Proben) und der organischen Schadstoffe (tiefgefrorene Proben) erfolgt in homogenisierten Poolproben der Weichkörper von bis zu 100 bzw. 10 Tieren. Je nach Probenmenge erfolgt die Homogenisierung mittels Stabdispergierer oder Messermühle.



Abb. 1: Dreikantmuschel-Exposition im Rahmen des bayerischen Muschelschadstoffmonitorings



Abb. 2: Großmuschel-Exposition im Rahmen des bayerischen Muschelschadstoffmonitorings

Datenauswertung

Die Ergebnisse der chemischen Analysen werden nicht nur im Hinblick auf die Einhaltung bzw. Überschreitung von Umweltqualitätsnormen ausgewertet. Da die Festlegung von Referenzmessstellen für das Biotaschadstoffmonitoring noch nicht erfolgt ist, werden die Analysenergebnisse von Fischen einer Probenstelle bisher mittels statistischer Verfahren auf Unterschiede im Vergleich zu den Ergebnissen aller Fische dieser Art von allen Messstellen getestet. Zeigt diese statistische Auswertung signifikant höhere Stoffgehalte an einer Probenstelle, werden die betroffenen Wasserwirtschaftsämter informiert.

Derzeit wird ein Import der Analysendaten aus dem Biotaschadstoffmonitoring in die Datenbank (LIMNO, Fraunhofer IOSB), welche auch die Ergebnisse der Wasser- und Schwebstoffuntersuchungen aus ganz Bayern enthält, vorbereitet. Die Angaben zu Probenstelle, Probennahme, sowie zu den einzelnen Fischen (Alter, Geschlecht, Ernährungszustand) können damit in Zukunft einfacher in die Auswertung der Analysenergebnisse miteinbezogen werden. Auch der Vergleich mit Konzentrationen im Wasser oder Schwebstoff, sowie die Darstellung der Ergebnisse in Karten werden dadurch vereinfacht.

Literatur

LAWA 2012: Rahmenkonzeption Monitoring, Teil B, Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen, Arbeitspapier IV.3 Konzeption für Biota-Untersuchungen zur Überwachung von Umweltqualitätsnormen gemäß RL 2008/105/EG.

EU 2013: Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik.

Bayerisches Landesamt für Umwelt [Hrsg.] (2013): Bayerisches Fisch- und Muschel-Schadstoffmonitoring Teil 1: Textteil. Umwelt Spezial, Augsburg.

Auswertung von Fischmonitoringdaten – Stoffgehalte und Biometrie

Dr. Heinz Rüdell, Annette Fliedner, Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME), Schmallingenberg

Dr. Peter Lepom, Jan Koschorreck, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau

Hintergrund

In einem Projekt, das im Auftrag des Umweltbundesamtes durchgeführt wird, werden Fischmonitoring-Daten zu den neun prioritären Stoffen zusammengetragen und ausgewertet, die entsprechend der neuen EU-Richtlinie zu Umweltqualitätsnormen (2013/39/EU) in Fischen überwacht werden sollen: Dicofol, HBCDD, HCB, HCBd, Hg, HP+HE, PBDE, PCDD/F + dl-PCB und PFOS¹. Neben den Belastungsdaten liegt ein Schwerpunkt auf der Erfassung biometrischer Parameter. Die Daten sollen für die Erarbeitung von Empfehlungen zum Biota-Monitoring im Kontext der Wasserrahmenrichtlinie genutzt werden. Als Datenquellen dienen Publikationen, öffentlich zugänglichen Datenbanken sowie Daten, die von den Bundesländern im Rahmen von Monitoringprogrammen erhoben und für diese Auswertung zur Verfügung gestellt wurden.

Ergebnisse

Stand der Datenerfassung

Bislang wurden knapp 19.000 Datensätze aus den Bundesländern zusammengestellt. Die meisten Daten liegen für Hg und HCB vor, da beide Stoffe bereits seit mehr als 20 Jahren regelmäßig untersucht werden. Für andere Stoffe, wie z. B. HBCDD, PBDE und PFOS stehen dagegen vorwiegend neuere Daten (ab 2000) zur Verfügung. Dicofol und HP+HE werden bereits seit den 1990er Jahren untersucht, die Werte liegen jedoch meist unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die Daten für PCDD/F und dl-PCB sind relativ heterogen und werden hier nicht betrachtet.

Ein Großteil der Datensätze enthielt biometrische Daten (Tab. 1).

Tab. 1: Prozentualer Anteil an Datensätzen pro Stoff, die Angaben zu biometrischen Daten beinhalten bzw. sich auf Einzelfische oder Poolproben beziehen

	Dicofol	HBCDD	HCB	HCBd	Hg	HP+HE	PBDE	PFOS
N gesamt (= 100%)	46	24	7039	2403	7452	635	374	496
Fett	0	83	23	46	16	6	42	27
Länge	20	100	96	99	97	92	78	48
Gewicht	20	100	98	99	98	93	74	90
Alter	11	83	22	55	25	9	21	2
Geschlecht	11	0	24	54	26	9	43	29
vollständiger biometrischer Datensatz	0	0	5	14	5	0	4	0
ohne biometrische Daten	80	0	2	1	2	7	22	10
Einzelfischdaten	0	0	93	87	93	72	73	95
Poolproben	100	100	7	13	7	28	27	5

¹ HBCDD: Hexabromcyclododecan; HCB: Hexachlorbenzol; HCBd: Hexachlorbutadien; Hg: Quecksilber und –Verbindungen; HP + HE: Heptachlor + Heptachlorepoxyd; PBDE: Bromierte Diphenylether (Σ BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154); PCDD/F + dl-PCB: Dioxine und dioxinähnliche Verbindungen; PFOS: Perfluoroktansulfonsäure und ihre Derivate

Fischarten: Die Artenverteilung wurde exemplarisch für die Hg-Daten der Jahre 2006 - 2013 ermittelt. Die am häufigsten untersuchten Fischarten sind demnach Döbel (auch Aitel; *Squalius (Leuciscus) cephalus*), Brachsen (auch Brassens oder Blei; *Abramis brama*) und Aal (*Anguilla anguilla*). Zu berücksichtigen ist hierbei, dass die von den Bundesländern zur Verfügung gestellten bzw. recherchierten Daten unterschiedliche Zeiträume abdecken und nicht alle Bundesländer bereits seit 2006 Fische untersuchen. Da die Wahl der Probenart von Gewässerart und geographischer Lage der Probenahmestellen abhängig ist, ergibt sich daraus zwangsläufig eine Verzerrung der Artenverteilung.

Trophiestufen (TS): Etwa 58 % der vorliegenden Datensätze entfallen auf Fische der Trophiestufen 2,5 - 3,2, etwa 22 % auf Fische der Trophiestufen 3,5 - 3,8 und etwa 19 % auf Fische der Trophiestufen 4 - 4,5.

Einfluss biometrischer Parameter auf die Stoffgehalte

Die Abhängigkeit der Stoffgehalte von den biometrischen Parametern Länge, Gewicht, Alter, Geschlecht und Fettgehalt wurde exemplarisch für die Fischarten Brachsen, Döbel, Barsch und Aal untersucht. Als Basis dienten die Datensätze der Jahre 2006 - 2013, Filet und Ganzfisch. Nicht berücksichtigt wurden Dicofol und HP+HE, deren Analyseergebnisse vollständig oder größtenteils unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen und PCDD/F + dl-PCB, deren Datensätze zu heterogen sind.

Länge: Signifikante Zusammenhänge fanden sich für die Stoffe Hg, HCB, HCBd und PFOS bei wenigstens einer der untersuchten Fischarten. Für HBCDD lagen nur wenige Daten vor, so dass hier keine klare Aussage getroffen werden kann.

Gewicht: Das Fischgewicht hatte einen signifikanten Einfluss auf die Belastung mit Hg, HCB und HCBd bei wenigstens einer der untersuchten Fischarten mit Ausnahme von Aalen.

Alter: Signifikante Zusammenhänge fanden sich zwischen den Hg-Gehalten und dem Alter von Brachsen, Döbeln und Barschen, sowie der PBDE-Belastung und dem Alter von Barschen. Für die anderen Stoffe konnten keine Zusammenhänge nachgewiesen werden, was zum Teil mit der geringen Anzahl verfügbarer Daten zusammenhängen könnte.

Geschlecht: Relativ wenige Datensätze schlossen Angaben zum Geschlecht der untersuchten Fische ein. In einigen Fällen lagen auch nur Daten für Fische eines Geschlechts vor, so dass keine Datenanalyse durchgeführt werden konnte. Nur in drei Fällen zeigten sich schwache Zusammenhänge ($p \leq 0,05$) zwischen dem Geschlecht der untersuchten Tiere und deren Belastung (Aal – Hg; Barsch – PBDE, PFOS).

Fettgehalt: Ein signifikanter Zusammenhang zwischen Fettgehalt und Schadstoffkonzentration wurde nur für HCB in Brachsen und Aalen und für HCBd in Barschen gefunden.

Einfluss der Trophiestufe auf die Stoffkonzentrationen

Um den Einfluss der Trophiestufe auf die Stoffgehalte zu untersuchen, wurden die kompletten Datensätze der Jahre 2006 - 2013 analysiert. Die Ergebnisse weisen auf einen starken Zusammenhang zwischen Trophiestufe und Hg-Belastung ($p < 0,001$) und auf einen schwächeren Zusammenhang zwischen Trophiestufe und HCB-Belastung ($p = 0,02$). Dagegen scheint die Trophiestufe der untersuchten Fische keinen Einfluss auf die Belastung mit HCBd, PBDE, PFOS und HP + HE zu haben. Da für HBCDD fast nur Daten zu Brachsen vorlagen, konnte hier keine Datenanalyse durchgeführt werden.

Vorläufige Schlussfolgerungen auf Basis der hier ausgewerteten Daten

1. Für alle hier untersuchten biometrischen Parameter einschließlich der Trophiestufe konnten Zusammenhänge mit den Konzentrationen einzelner Schadstoffe in Fischen nachgewiesen werden.
2. Ein biometrischer Parameter, der mit allen hier untersuchten Stoffbelastungen korrelierte, fand sich nicht.
3. Ebenso wenig war ein biometrischer Parameter für die Stoffgehalte aller vier untersuchten Fischarten gleichermaßen relevant.
4. Bei Aalen scheint der Einfluss biometrischer Parameter auf die Schadstoffbelastung am geringsten zu sein.
5. Die Trophiestufe der untersuchten Fische beeinflusst die Schadstoffbelastung zumindest mit Hg.

Überwachung von Biota-UQN – Was empfiehlt der neue EU-Leitfaden?

Dr. Peter Lepom, Labor für Wasseranalytik, Umweltbundesamt, Berlin

Einleitung

Am 24.08.2013 wurde die Richtlinie 2013/39/EU zur Änderung der Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG und der Richtlinie zu Umweltqualitätsnormen 2008/105/EG im EU-Amtsblatt veröffentlicht. Sie trat am 14.09.2013 in Kraft und ist bis zum 14.09.2015 in nationales Recht zu überführen.

Die Anzahl der in Biota zu überwachenden Umweltqualitätsnormen (UQN) hat sich durch die Revision der Richtlinie von drei auf elf erhöht. Darüber hinaus wurde festgelegt, dass die Überwachung für alle Stoffe außer Fluoranthen und PAK in Fisch zu erfolgen hat. Die UQN für diese beiden Stoffe beziehen sich auf Krebs- und Weichtiere, die für Dioxine und dioxinähnliche Verbindungen auf Fische sowie Krebs- und Weichtiere.

Die Überwachung von Schadstoffen in Biota diene bisher in der Regel der Ermittlung von zeitlichen Trends insbesondere im marinen Bereich und die meisten Mitgliedsstaaten verfügen über wenig Erfahrung mit der Überwachung von UQN in Biota. Um die Umsetzung der Richtlinie zu erleichtern, hat die Europäische Kommission die Erstellung eines Leitfadens zum Biota-Monitoring mit dem Schwerpunkt Überwachung von UQN in Biota in ihr Arbeitsprogramm 2013 -2015 aufgenommen, welcher den Leitfaden Nr. 25 „Chemical Monitoring of Sediment and Biota under the Water Framework Directive“ ergänzen soll. Im September 2013 hat sich dazu eine Arbeitsgruppe konstituiert, der Vertreter aus 12 Mitgliedsstaaten, der Kommission sowie Stakeholder angehören und die von der britischen Beratungsfirma WCA Environment Ltd im Auftrag der Kommission geleitet wird. Bisher fanden zwei Arbeitstreffen im Januar und Mai 2014 und eine Konsultation der Mitgliedsstaaten statt. Es ist vorgesehen, den Leitfaden bis Oktober 2014 fertigzustellen und nach Billigung durch die Wasserdirektoren als CIS-Leitfaden zu veröffentlichen.

Entwurf Biota-Monitoring-Leitfaden

Der Leitfaden benennt die wesentlichen Problemfelder, die bei der Implementierung der Biota-UQN nach den bisherigen Erfahrungen als besonders kritisch zu bewerten sind:

- Auswahl der zu untersuchenden Fischart/en
- Minimierung der saisonalen, alters- und geschlechtsspezifischen Variabilität
- Auswahl des zu analysierenden Gewebes (ganzer Fisch bzw. Filet)
- Benötigte Probemenge; Untersuchung von Einzel- bzw. Mischroben
- Statistische Aspekte der Gestaltung der Überwachung und der Bewertung der Ergebnisse

In den meisten Kapiteln werden die möglichen Optionen lediglich beschrieben, ohne dass klare, für den Vollzug taugliche Empfehlungen gegeben werden.

Einigkeit besteht darüber, dass keine bestimmte Fischart empfohlen werden kann, sondern dass auf Basis von Fischbestandsuntersuchungen geeignete Arten für die Überwachung der Biota-UQN ausgewählt werden sollten.

Es wird empfohlen, die Variabilität der Ergebnisse zu reduzieren, indem Fische einer möglichst engen Größenklasse beprobt werden, die Probenahme nicht unmittelbar vor bzw. nach der Laichzeit stattfindet und biometrische Daten wie Länge, Gewicht und Korpulenzfaktor dokumentiert werden.

Es wird empfohlen, vorzugsweise Einzelproben zu untersuchen, obgleich dies aufgrund der benötigten Probemenge von > 100 g Frischgewicht und der hohen Kosten nur in wenigen Fällen möglich sein wird. Einzelergebnisse sollten vor der Berechnung von Mittelwerten logarithmiert bzw. das geometrische Mittel berechnet werden

Es wird empfohlen, das zu untersuchende Gewebe für die chemische Analyse entsprechend dem Schutzziel der Biota-UQN auszuwählen, d. h. den gesamten Fisch zu untersuchen, wenn die UQN zum Schutz von Topprädatoren vor Sekundärvergiftungen abgeleitet wurde und Filet, wenn die menschliche Gesundheit geschützt werden soll.

Es besteht die Möglichkeit, Schadstoffkonzentrationen von Filet auf Gesamtfisch bzw. umgekehrt umzurechnen. Dies wurde für Quecksilber demonstriert. Für andere Stoffe liegen dazu nur wenige Informationen vor.

Die Diskussion über eine Normierung der Analysenergebnisse auf einen Fettgehalt von 5 % und eine Trophiestufe von 4 nahm breiten Raum ein, ohne dass Einigkeit erzielt wurde, wie verfahren werden sollte. Während die Normierung auf einen bestimmten Fettgehalt für organische Stoffe ohne großen Aufwand möglich scheint, ist die Normierung auf ein bestimmtes trophisches Niveau mit der Erhebung zusätzlicher Daten (Messung stabiler Isotope) und hohen Unsicherheiten verbunden.

Stand der Diskussion ist, die Normierung auf einen Fettgehalt von 5 % zu empfehlen, eine Normierung auf das trophische Niveau jedoch nicht vorzuschreiben. Die Mitgliedstaaten werden aufgefordert, Daten zum trophischen Niveau der untersuchten Fische zu erheben und Fische mit einer Trophiestufe von 3 bis 4 für die Überwachung auszuwählen.

Die Vorgehensweise in Deutschland nach RAKON IV.3 wurde in den Entwurf des Leitfadens als Beispiel aufgenommen.

Pilotstudie Stechlinsee

Um den Einfluss der Fischart, der Länge der Fische und des untersuchten Gewebes auf die Schadstoffkonzentrationen zu untersuchen, wurde von uns eine Pilotstudie am Stechlinsee, einem Referenzgebiet im Naturpark Stechlin-Ruppiner Land ca. 80 km nördlich von Berlin, durchgeführt. Es wurden 23 Brassen, 17 Flussbarsche und 30 Rotaugen im September 2013 entnommen, Quecksilber im Filet und Restfisch untersucht und daraus die Quecksilberkonzentration im Gesamtfisch berechnet.

Die Trophiestufe der untersuchten Fische hat einen starken Einfluss auf die gemessenen Quecksilberkonzentrationen, welche im Filet generell höher waren als im Gesamtfisch (Abb.1).

Die Quecksilberkonzentrationen in Filet und Gesamtfisch korrelieren bei allen drei Arten, sodass eine Umrechnung von Filet- auf Gesamtfisch bzw. umgekehrt möglich ist (Abb. 2).

Die Quecksilbergehalte in Brassen und Flussbarschen nahmen mit der Länge der Fische zu. Bei Rotaugen ist diese Abhängigkeit nur wenig ausgeprägt, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass ca. 90 % der untersuchten Fische im Längenbereich 15 - 20 cm lagen.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Auswahl der Fischart, einer geeigneten Längensklasse sowie des zu untersuchenden Gewebes entscheidenden Einfluss auf die gemessenen Quecksilberkonzentrationen haben. Dies sollte bei der Aufstellung der Biota-Monitoringprogramme und der Bewertung der Ergebnisse unbedingt berücksichtigt werden, um Fehlinterpretationen (Über- bzw. Unterschätzung der Risiken) zu vermeiden.

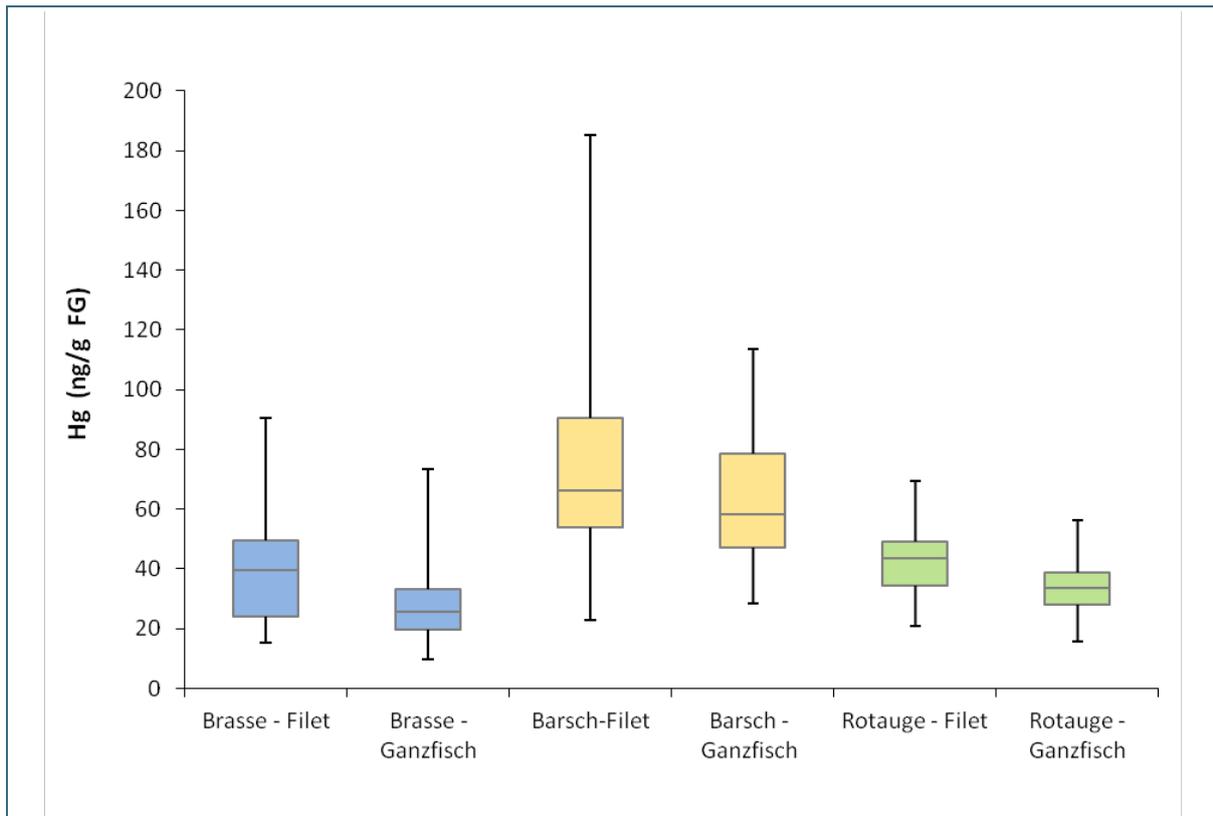


Abb. 1: Quecksilberkonzentrationen in Filet und Gesamtfisch von Brassen, Flussbarschen und Rotaugen; Stechlinsee, September 2013. Rote Linie = UQN = 20 µg/kg FG

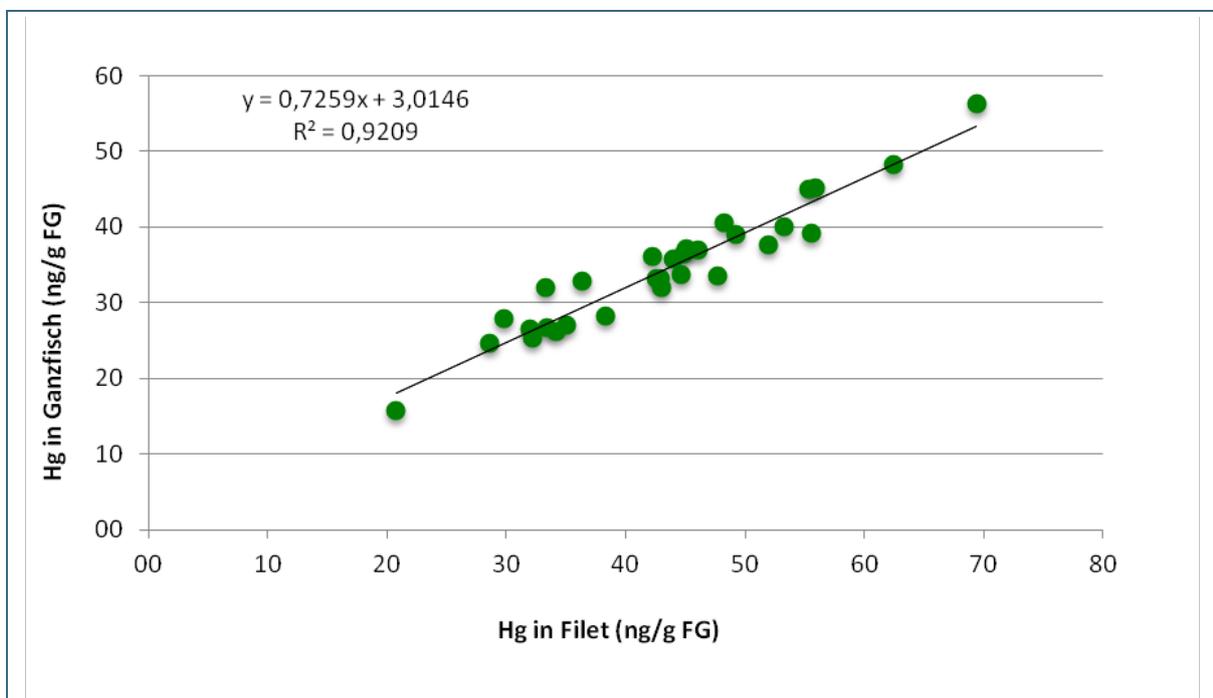


Abb. 2: Korrelation der Quecksilberkonzentrationen in Filet und Gesamtfisch von Rotaugen; Stechlinsee, September 2013

Umweltprobenbank: Die Bank an Ihrer Seite

Jan Koschorreck, Jörg Wellnitz, Umweltbundesamt

Nina Lohmann, Eurofins GfA Lab Service

Heinz Rüdell, Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie

Bereits in den 1980er Jahren haben Fachleute die deutsche Umweltprobenbank des Bundes konzipiert. Seitdem sammelt und archiviert die Umweltprobenbank Belege für den Zustand der Umwelt und die Belastung der Bevölkerung. Heute lagern in den Archiven über eine halbe Million Proben von Mensch und Umwelt. Sie werden vor allem genutzt, um Belastungsvergleiche für Chemikalien zwischen verschiedenen taxonomischen Gruppen, in der Fläche oder zwischen unterschiedlichen Zeiträumen anzustellen. Umweltprobenbanken haben einen besonderen Wert in der Umweltbeobachtung, da nur sie für einen Probenstock sorgen, der retrospektive Untersuchungen ermöglicht. So können die Proben jederzeit auf Stoffe untersucht werden, die zum Zeitpunkt der Probenahme entweder gänzlich unbekannt waren, für die es keine geeignete Messmethode gab oder die fälschlicherweise für unbedenklich gehalten wurden.

Die Leitung der deutschen Umweltprobenbank liegt bei dem Bundesumweltministerium. Die administrative und wissenschaftliche Steuerung übernimmt das Umweltbundesamt. Die anspruchsvollen Arbeiten der Probenahme, der Aufbereitung, der Lagerung sowie der chemischen Routineanalytik für den Umweltteil der Umweltprobenbank übernehmen Auftragnehmer, nämlich die Universität Trier (Probenahme Biota), das Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (Probenahme Boden, Probenaufbereitung, Routineanalytik Elemente und Archiv), die Freie Universität Berlin (Probenahme Schwebstoffe) sowie Eurofins Lab Service (Routineanalytik Organika).



UPB_Probenentnahme

Das Hauptmerkmal einer Umweltprobenbank ist das Archiv mit seinen Proben, die so gesammelt, aufgearbeitet und gelagert werden, dass sie die authentische Umweltbelastung abbilden und dauerhaft bewahren. Durch die ultra-tiefen Lagertemperaturen von mindestens minus 150°C verändern sich die chemische und biologische Information in den Proben auch über sehr lange Zeiträume nicht.

Die meisten Probenarten werden seit den 1990er Jahren gesammelt. So sind für fast alle der Probenarten etwa 20jährige Trenduntersuchungen möglich. Das sind Blasentang, Miesmuschel, Aalmutter und Silbermöwen im marinen Kompartiment. In Binnengewässern sammeln die Fachleute Schwebstoffe, Dreikantmuscheln und Brassen. Die terrestrischen Archivproben sind Rehlebern, Regenwürmer, Blätter und Nadeln, Bodenproben und Stadttaube. Die einzelnen Proben werden zu Mischproben vereinigt, homogenisiert und anschließend fraktioniert. So entstehen etwa 200 identische Unterproben für eine Jahresprobe aus einer bestimmten Fläche, die für künftige Untersuchungen zur Verfügung stehen.

Um sicherzustellen, dass die Proben nicht von Fremdeinflüssen betroffen sind, liegt ein großes Augenmerk der Umweltprobenbank auf der Standardisierung aller Arbeitsschritte. Spezielle Standardarbeitsanweisungen helfen dabei, die Proben auch über große Zeitabschnitte hinweg Jahrgänge vergleichbar zu halten. Diese Protokolle sind zusammen mit ausführlichen Beschreibungen der Probenahmeflächen und Probenarten auf www.umweltprobenbank.de abgelegt. Dort können auch die Ergebnisse der chemisch-analytischen sowie der biometrischen Untersuchungen online abgefragt und entweder direkt grafisch dargestellt oder für spätere Vergleiche exportiert werden können.

Mit der Richtlinie 2013/39/EC erweitert die EU die Umweltüberwachung in Binnen- und Übergangsgewässern auf Stoffe, die ubiquitär verbreitet sind und sich in Nahrungsnetzen anreichern können. Daher sollen die Mitgliedsstaaten diese Stoffe zum Schutz der menschlichen Gesundheit sowie von fischfressenden Räubern auch in Biota, vornehmlich Beutefischen messen. Die Umweltprobenbank hat weitreichende Erfahrungen im aquatischen Biotamonitoring, die bis in die frühen 1990er Jahren zurück gehen. Die dazugehörigen Probenahmeflächen liegen an den drei großen Flussgebieten Rhein, Elbe, Donau und ausgewählten Zuläufen sowie an zwei Seen in Norddeutschland.

Routinemäßig hat die Umweltprobenbank in den letzten Jahrzehnten kontinuierlich verschiedene Chlorkohlenwasserstoffen, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Elemente, vornehmlich Metalle in den Fischen, Muscheln und Schwebstoffen der Binnengewässer untersucht. Dazu kamen retrospektive Zeitreihenuntersuchungen für perfluorierte und bromierte Stoffe sowie für Dioxine. Neben chemischen Parametern werden auch biometrische Daten erfasst und archiviert, das sind beispielsweise Gewicht, Länge und Alter der Fische. Damit liegen aussagekräftige Trendaussagen für einen Großteil der Stoffe vor, die künftig über die neuen Regelungen der Wasserrahmenrichtlinie in Biota überwacht werden müssen. Zudem wurde für alle Fischproben des letzten Jahres (2013) ein Vergleich mit den neuen Umweltqualitätsnormen angestellt.

Ein wichtiges Thema für die Umsetzung der Biota-Anforderungen in die Umweltüberwachung ist die Vergleichbarkeit der Ergebnisse. Wir haben 2013 begonnen, die Belastung unterschiedlicher Fischproben mit den neuen Biota-Umweltqualitätsnormen zu vergleichen. Dazu wurden Filet- und Ganzfischproben von Brassen, Rotaugen und Flussbarsch nach unterschiedliche Altersgruppen getrennt untersucht. Wir planen diese Untersuchungen fortzuführen und sind an einem engen Austausch mit den Bundesländern interessiert.

Tagungsleitung / Moderation / Referenten

Claus Kumutat
Präsident des LfU
Bayer. Landesamt für Umwelt
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
86179 Augsburg
Tel.: 0821 9071–5001
E-Mail: Claus.Kumutat@lfu.bayern.de

Georgia Buchmeier
Bayer. Landesamt für Umwelt
Dienststelle Wielenbach
Demollstraße 31
82407 Wielenbach
Tel.: 0881 185–144
E-Mail: Georgia.Buchmeier@lfu.bayern.de

Dr. Alexander Bachor
Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie
Mecklenburg-Vorpommern (LUNG)
Abteilung Wasser, Dezernat 330
Goldberger Straße 12
18273 Güstrow
Tel.: 03843 777–330
E-Mail: Alexander.Bachor@lung.mv-regierung.de

Dr. Karin Deutsch
Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft,
Umwelt und Wasserwirtschaft
Abteilung VII/1, Nationale Wasserwirtschaft
Marxergasse 2
1030 Wien
Tel.: +43 1 71100 7127
E-Mail: Karin.Deutsch@bmlfuw.gv.at

Dr. Jan Koschorrek
Umweltbundesamt
Bismarckplatz 1
14193 Berlin
Tel.: 030-8903–5608
E-Mail: Jan.Koschorreck@uba.de

Lothar Kroll
Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und
Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz
Kaiser-Friedrich-Straße 7
55116 Mainz
Tel.: 06131 6033–1829
E-Mail: Lothar.Kroll@luwg.rlp.de

Dr. Peter Lepom
Labor für Wasseranalytik
Umweltbundesamt
Bismarckplatz 1
14193 Berlin
Tel.: 030 8903–5724
E-Mail: Peter.Lepom@uba.de

Dr. Uwe Matthias
LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen
und Naturschutz Baden-Württemberg
Biologielabor, Referat Medienübergreifende Um-
weltbeobachtung, Klimawandel
Griesbachstr. 1
76185 Karlsruhe
Tel.: 0721 5600–1635
E-Mail: Uwe.Matthias@lubw.bwl.de

Jaqueline Lowis
Landesamt für Natur, Umwelt- und Verbraucher-
schutz Nordrhein-Westfalen
Postfach 101052
45610 Recklinghausen
Tel.: 0211 1590–2250
E-Mail: Jaqueline.Lowis@lanuv.nrw.de

Dr. Werner Reifenhäuser
Bayer. Landesamt für Umwelt
Abteilung „Zentrale Analytik, Stoffbewertung“
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
86179 Augsburg
Tel.: 0821 9071–5508
E-Mail: Werner.Reifenhaeuser@lfu.bayern.de

Dr. Heinz Rüdel
Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und An-
gewandte Ökologie (Fraunhofer IME)
Abteilung Umweltprobenbank und Elementanaly-
tik
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Tel.: 02972 302–301
E-Mail: Heinz.Ruedel@ime.fraunhofer.de

Dr. Sabine Schäfer
Bundesanstalt für Gewässerkunde
Am Mainzer Tor 1
56068 Koblenz
Tel.: 0261 1306–5375
E-Mail: Sabine.Schaefer@bafg.de

Dr. Fred Schulz
Landesamt für Landwirtschaft,
Umwelt und ländliche Räume
des Landes Schleswig-Holstein
Hamburger Chaussee 25
24220 Flintbek
Tel.: 04347 704–422
E-Mail: Fred.Schulz@llur.landsh.de

Dr. Julia Schwaiger
Bayer. Landesamt für Umwelt
Dienststelle Wielenbach
Referat Aquatische Toxikologie und Pathologie
Demollstraße 31
82407 Wielenbach
Tel.: 0881 185–153
E-Mail: Julia.Schwaiger@lfu.bayern.de

Dr. Manfred Sengl
Bayer. Landesamt für Umwelt
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
86179 Augsburg
Tel.: 0821 9071–5938
E-Mail: Manfred.Sengl@lfu.bayern.de

Dr. Sabine Schäfer
Bundesanstalt für Gewässerkunde
Am Mainzer Tor 1
56068 Koblenz
Tel.: 0261 1306–5375
E-Mail: Sabine.Schaefer@bafg.de

Dr. Thorsten Stahl
Landesbetrieb Hessisches Landeslabor (LHL)
Glarusstraße 6
65203 Wiesbaden
Tel.: 0611 7608-532
E-Mail: Thorsten.Stahl@lhl.hessen.de

Dr. Dieter Steffen
Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasser-
wirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN)
An der Scharlake 39
31135 Hildesheim
Tel.: 05121 509–207
E-Mail: [Dieter.Steffen@nlwkn-
hi.niedersachsen.de](mailto:Dieter.Steffen@nlwkn-hi.niedersachsen.de)

