



Schadstoffmonitoring in Fischen und Muscheln in Schleswig-Holsteinischen Gewässern

Maren Jarosch (maren.jarosch@llur.landsh.de), Dr. Matthias Brunke (matthias.brunke@llur.landsh.de)
Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume Schleswig-Holstein

Zusammenfassung

Zur Überwachung der Gewässerqualität werden 11 Stoffe bzw. Stoffgruppen in Biota gemessen, wofür Fischfleisch und Muschelgewebe herangezogen werden. Hierfür sind Umweltqualitätsnormen (UQN) in der Oberflächengewässerverordnung (OGewV 2016) festgelegt. In Schleswig-Holstein wurde das Biotamonitoring 2013 sowie 2016 überblicksweise in sieben Fließgewässern, zwei Übergangsgewässern und sechs Seen durchgeführt. Meist wurden Poolproben aus Flussbarschfilet sowie von der Dreikantmuschel (*Dreissena polymorpha*) untersucht. Neben Quecksilber überschreiten bromierte Diphenylether (BDE) flächendeckend die UQN. Für PFOS wurden vereinzelt Überschreitungen beobachtet. Im Unterschied zu Quecksilber war die Belastung der Fische mit BDE, Dioxinen/dl-PCB und PFOS in den Fischen aus Fließgewässern höher als in Seen.

Einleitung

Im Jahr 2000 trat die EG-Wasserrahmenrichtlinie mit dem Ziel, eine gute Qualität der Gewässer zu erreichen, in Kraft. Neben den biologischen Qualitätskomponenten ist das Vorkommen von chemischen Schadstoffen ausschlaggebend für die Zustands- und Potenzialbewertung. Mit der Richtlinie

2008/105/EG über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik gab die EU für alle Mitgliedstaaten verbindliche Umweltqualitätsnormen (UQN) für insgesamt 33 prioritäre Stoffe und fünf „bestimmte andere Schadstoffe“ vor, die zur Beurteilung des chemischen Zustands eines Gewässers herangezogen werden.

Im Jahr 2013 erfolgte durch die EU eine Erweiterung (Richtlinie 2013/39/EU), mit der Folge, dass seit Juni 2016 UQN für 51 prioritäre, prioritär gefährliche und bestimmte andere Schadstoffe bzw. Schadstoffgruppen geregelt sind (OGewV 2016 Anlage 8).

Die Einstufung des chemischen Zustands eines Wasserkörpers richtet sich nach der Einhaltung oder Überschreitung von UQN für diese Stoffe.

Viele dieser Schadstoffe zeichnen sich dadurch aus, dass sie bioakkumulieren, toxisch wirken und in der Umwelt persistent sind. Verschiedene Schadstoffe reichern sich im Muskelgewebe von Tieren an. Elf solcher Stoffe werden zur Überwachung der Gewässerqualität in Biota gemessen. Als Schutzgut für UQN-Ableitungen wird die menschliche Gesundheit oder auch der Schutz von Topprädatoren verwendet (Tabelle 1).

Tabelle 1: 11 Stoffgruppen, die durch eine Biota-UQN geregelt sind und das jeweils zugewiesene Schutzgut. Als Matrix wird das untersuchte Gewebe bezeichnet. UQN; Umweltqualitätsnorm. Topprädatoren bezeichnet Tierarten am Ende der Nahrungskette, wie z.B. Seeadler und Fischotter.

Stoff	Gruppe	Matrix	UQN [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Frischgewicht]	Schutzgut
Bromierte Diphenylether (6 BDE)	Flammschutzmittel	Fisch	0,0085	Mensch
Hexabromcyclododecan (HBCDD)	Flammschutzmittel	Fisch	167	Topprädatoren
Heptachlor und Heptachlorepoxyd	Chlorpestizid	Fisch	0,0067	Mensch
Hexachlorbenzol (HCB)	Chlorpestizid	Fisch	10	Mensch
Hexachlorbutadien (HCBD)	Chlorpestizid	Fisch	55	Topprädatoren
Dicofol	Chlorpestizid	Fisch	33	Topprädatoren
Quecksilber	Schwermetall	Fisch	20	Topprädatoren
Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)	PFC	Fisch	9,1	Mensch
Dioxine/ dl-PCB	Verbrennungsprozesse	Fisch	0,0065 TEQ	Mensch
Fluoranthren	PAK	Muschel	30	Mensch
Benzo(a)pyren	PAK	Muschel	5	Mensch

Um den chemischen Zustand der Gewässer in Schleswig-Holstein in Bezug auf die in Biota zu überwachenden Stoffe zu beurteilen, wurden 2013 sowie 2016 überblicksweise Fische und Muscheln in sieben Fließgewässern, zwei Übergangsgewässern und sechs Seen untersucht.

Probenahme und Analytik

Um eine relevante Belastung für menschliche und tierische Konsumenten zu erfassen und gleichzeitig die aktuelle Belastungssituation im Gewässer abzubilden, sind etwa 3-jährige Fische zu verwenden. Das Alter wird anhand der Größe abgeschätzt, eine exakte Altersbestimmung der Individuen fand jedoch nicht statt. Die Probenahme der Fische erfolgte nach der Laichzeit synchron zum fischökologischen WRR-

Monitoring mittels Elektrofischerei sowie durch Netze. In den Fließgewässern Bongsieler Kanal, Eider, Treene, Nord-Ostsee-Kanal, Bille, Schwentine und Trave wurden standardmäßig Flussbarsche untersucht. In dem Ästuar der Elbe wurden Heringe oder Stinte und im Unterlauf der Stör Brassen oder Güster, bedingt durch das Vorkommen der Arten, untersucht.

Im Wittensee, Selenter See, Schluensee, Großen Plöner See, Großen Ratzeburger See und Schaalsee wurden ebenfalls Flussbarsche untersucht. Die empfohlene Größenklasse für Barsche von 15 – 20 cm wurde in den Fließgewässern meist eingehalten (Rahmenkonzeption IV.3 des LAWA-AO). Die Fische der Seen waren mit einer Länge von 25 – 30 cm deutlich größer.

Im Biota-Monitoring sind zudem Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) in den genannten Gewässern auf Fluoranthren sowie Benzo(a)pyren zu untersuchen. Die Muscheln kamen jedoch nur in der Bille, Treene, Eider, Schwentine, Trave und den sechs Seen vor.

Für die Analytik wurden Poolproben aus dem Filet von jeweils 10 Fischen der gleichen Art und ähnlicher Größe gebildet. Für eine Muschel-Poolprobe wurden etwa 100 Individuen benötigt.

Das Filetieren der Fische und die Gewinnung der Muschelweichkörper erfolgten im Landeslabor Schleswig-Holstein. Die Analytik fand zum Teil im Landeslabor Schleswig-Holstein und zum Teil in Auftragslaboren statt.

Ergebnisse

Die Analyseergebnisse der Filet-Mischproben zeigten keine UQN-Überschreitungen für Dioxine/dl-PCB, Hexachlorbenzol, Dicofof, Hexachlorbutadien und Hexabromcyclododecan. Die Quecksilberkonzentrationen lagen alle, teilweise deutlich, über der UQN. Die niedrigste Quecksilber-Konzentration mit 29 µg/kg Nassgewicht wurde 2013 in der Stör festgestellt (Abbildung 1). Die höchste Quecksilber-Konzentration in Fließgewässern trat in der Tide-Eider mit 260 µg/kg Nassgewicht im Jahr 2016 auf. Hier wird die UQN um den Faktor 13 überschritten. Teilweise waren auch deutliche Unterschiede zwischen den Belastungen 2013 und 2016 festzustellen.

Die niedrigste Quecksilber-Konzentration in den Seen lag 2016 im Großen Ratzeburger See mit 66 µg/kg Nassgewicht vor (Abbildung 2). Der Wittensee zeigte 2013 die höchsten Quecksilber-Gehalte mit 500 µg/kg im Filet. Somit wird die UQN um den Faktor 3 bis 25 in Seen überschritten. Ein Trend kann angesichts der geringen Datenlage bisher nicht berechnet werden. Absehbar ist jedoch, dass bis 2027 vermutlich kein untersuchter Standort die Quecksilber-UQN in Biota einhalten wird und somit der chemische Zustand der Gewässer weiterhin als „nicht gut“ beurteilt werden muss.

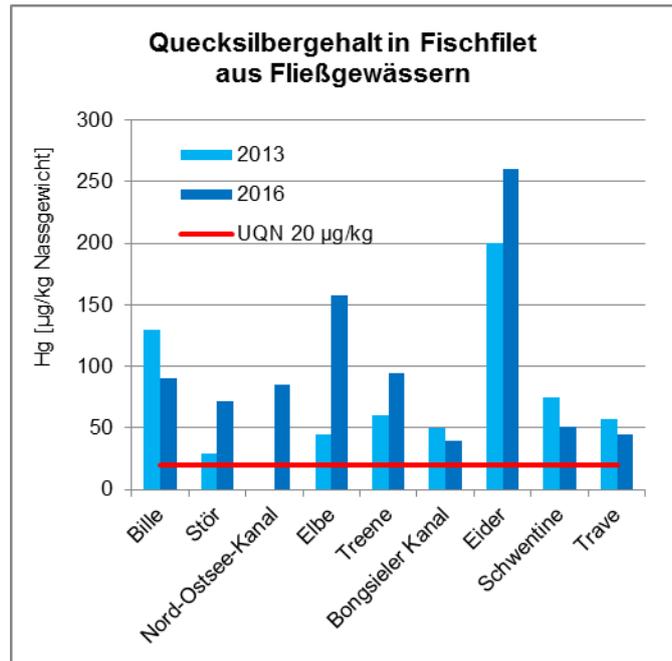


Abb. 1: Quecksilbergehalt in µg/kg Nassgewicht Fischfilet aus Fließgewässern der Jahre 2013 und 2016

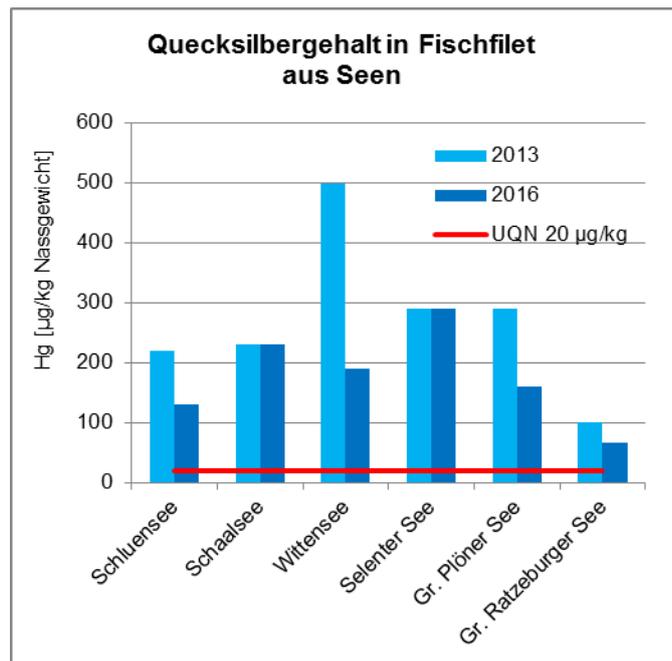


Abb. 2: Quecksilbergehalt in µg/kg Nassgewicht Fischfilet aus Seen der Jahre 2013 und 2016

Auch die UQN für die Summe von sechs bromierten Diphenylethern (BDE) wurde in allen Proben 2016 überschritten. Für das Jahr 2013 konnte diese Aussage noch nicht getroffen werden, da die Bestimmungsgrenze der Analytik in 2013 noch bei 0,05 µg/kg lag und die UQN von 0,0085 µg/kg nicht hinreichend beurteilt werden konnte. Lediglich in der Elbe und Trave konnten BDE im Jahr 2013 mit 0,17 bzw. 0,16 µg/kg nachgewiesen werden (Abbildung 3). In 2016 wurde mit einer Bestimmungsgrenze von 0,003 µg/kg analysiert. In allen Gewässern konnten Konzentrationen oberhalb der UQN bestimmt werden.

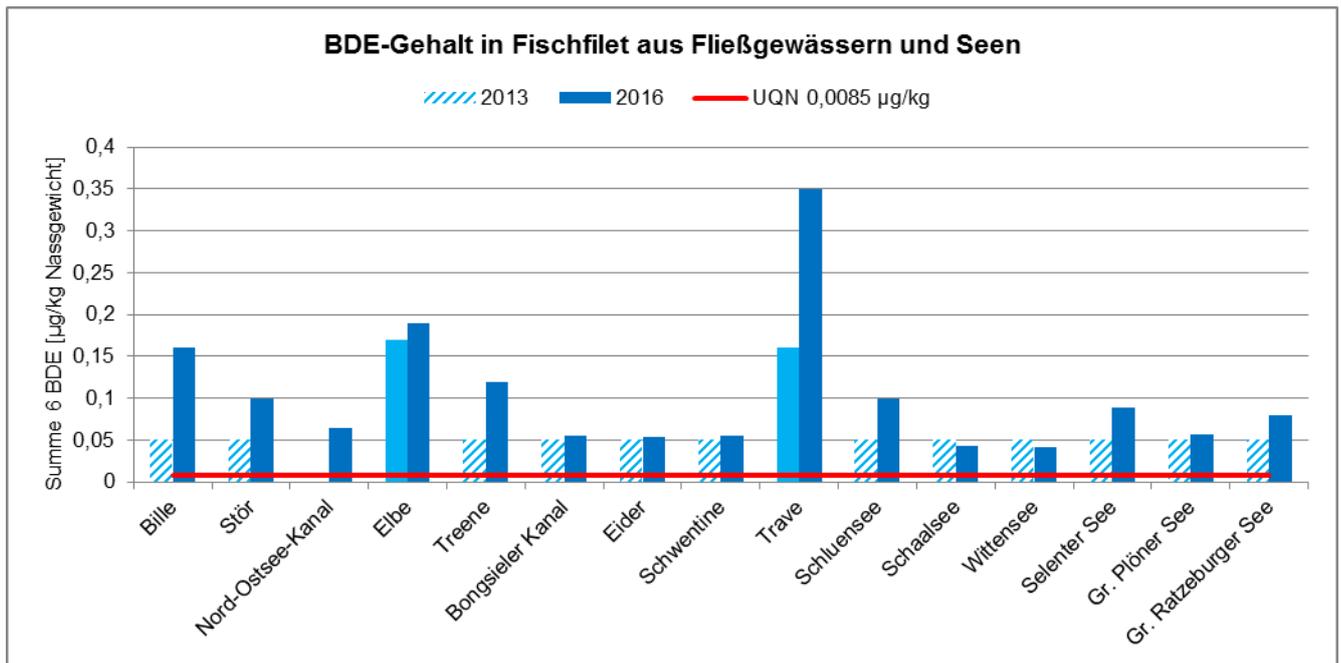


Abb. 3: BDE-Gehalt in µg/kg Nassgewicht Fischfilet aus Fließgewässern und Seen der Jahre 2013 und 2016 (schraffierte Balken für 2013 deuten auf die Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/kg hin; hier liegen die Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze)

Für PFOS wurden nur 2016 Überschreitungen in Fischen aus der Stör (14 µg/kg) und Trave (11 µg/kg) beobachtet. Die UQN-Überschreitung in der Stör wurde 2016 auch durch Biota-Untersuchungen der Flussgebietsgemeinschaft (FGG) Elbe innerhalb des koordinierten Elbe-Messprogramms 2016 bestätigt (FGG Elbe 2018). Im Unterschied zu Quecksilber war die Belastung der Fische mit BDE, Dioxinen/dl-PCB und PFOS in den Fischen aus Fließgewässern höher als in denen aus Seen.

Die Überprüfung der UQN für die beiden PAK war für die Gewässerliste unvollständig, da vor allem in den Fließgewässern meist keine Muscheln vorkamen. Eine UQN-Überschreitung trat nur für Benzo(a)pyren mit 5,6 µg/kg in der Bille im Jahr 2013 auf. In 2016 konnte dieser Befund weder bestätigt noch verneint werden, da keine Muscheln zur Analytik gefunden wurden. Die höchste Fluoranthren-Konzentration wurde 2013 in der Schwentine mit 20 µg/kg festgestellt, in 2016 lag die Fluoranthren-Belastung hier nur bei 2,2 µg/kg. Eine kontaminationsfreie Probenahme kann für 2013 nicht uneingeschränkt sichergestellt werden. In der Kampagne 2016 wurde hierfür besonders sensibilisiert.

Diskussion und Ausblick

Es scheint neben Quecksilber auch eine flächendeckende Belastung mit BDE in Gewässern zu geben, die im Gewebe von Fischen akkumulieren. In der Konsequenz werden Oberflächengewässer als chemisch „nicht gut“ laut Wasserrahmenrichtlinie bewertet. Dies lassen die Ergebnisse aus 2016 erwarten. Auch die Schadstoff-Untersuchungen in Biota der FGG Elbe im Rahmen des koordinierten Elbemessprogramms

2016 lassen diesen Schluss zu (FGG Elbe 2018), denn auch hier werden die Quecksilber- und BDE-UQN an allen untersuchten Standorten überschritten.

Für Heptachlor und Heptachlorepid erreicht die in Schleswig-Holstein verwendete Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg noch nicht die Qualität, um die sehr geringe UQN von 0,0067 µg/kg sicher zu überprüfen. Ergebnisse der FGG Elbe zeigen in den in diesem Zuge untersuchten Messstellen in Schleswig-Holstein Konzentration von 0,008 µg/kg in der Stör und 0,012 µg/kg in der Elbe bei Brunsbüttel, die somit die UQN überschreiten (FGG Elbe 2018). Zum Zeitpunkt der FGG Elbe Projektdurchführung war nur ein Labor technisch ausgerüstet, um die nach Anlage 9 der OGewV 2016 geforderten Bestimmungsgrenzen für Heptachlor und Heptachlorepid einzuhalten. Probleme bei der Analytik bestehen insbesondere bei den genannten Stoffen sowie auch bei den bromierten Diphenylethern.

Hinsichtlich der Probenahme gestaltet sich vor allem die Gewinnung von Muscheln in vielen Gewässern schwierig. Dies wurde auch durch FGG Elbe-Untersuchungen bestätigt.

Das Biotamonitoring wird 2019 in Schleswig-Holstein an denselben Messstellen wiederholt. Die flächendeckenden Überschreitungen beim Quecksilber gehen teilweise auf globale Prozesse zurück. Bromierte Diphenylether werden als additive Flammschutzmittel u.a. in Elektrogeräten, Schaumstoffen und Textilien eingesetzt. Sie gelangen durch Produktions- und Verarbeitungsprozessen in die Umwelt, aber auch durch Auslaugen, Verdunsten oder Abrieb, da sie nicht chemisch in die

Polymermatrix von Kunststoffen eingebunden sind. In der Europäischen Union ist die Verwendung bestimmter bromierter Flammschutzmittel verboten bzw. eingeschränkt. Bromierte Diphenylether sind möglicherweise karzinogen und hormonaktiv. Die Bedeutung der Überschreitungen für Quecksilber, bromierte Diphenylether und PFOS für die benannten Schutzgüter lassen sich derzeit nicht abschätzen.

Korrespondenzadresse

Maren Jarosch
Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume
Schleswig-Holstein
Hamburger Chaussee 25
24220 Flintbek
E-Mail: maren.jarosch@llur.landsh.de

Literatur

- FGG Elbe (2018): Schadstoffuntersuchungen in Biota – Sonderuntersuchungen im Rahmen des KEMP 2016, Projektbericht, Flussgebietsgemeinschaft Elbe, Otto-von-Guericke-Straße 5, 39104 Magdeburg
- LAWA-AO (2016): Rahmenkonzeption Monitoring, Teil B Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen, Arbeitspapier IV.3, Konzeption für Biota-Untersuchungen zur Überwachung von Umweltqualitätsnormen gemäß RL 2008/105/EG, geändert durch RL 2013/39/EU, Stand 27.10.2016
- Oberflächengewässerverordnung (OGewV) (2016): Verordnung zum Schutz von Oberflächengewässern vom 20. Juni 2016 – veröffentlicht im Bundesgesetzblatt Jahrgang 2016 Teil I Nr. 28, ausgegeben zu Bonn am 23. Juni 2016, Bundesanzeiger Verlag GmbH, Köln
- Richtlinie 2008/105/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG, Amtsblatt der Europäischen Union, 24.12.2008
- 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, Amtsblatt der Europäischen Union, 24.08.2013