



Fachgespräch

Biotamonitoring nach WRRL - praktische Erfahrungen und Ergebnisse -

am 16.-17.01.2018 in Berlin

Vergleich der Gehalte ausgewählter organischer und prioritärer Stoffe in Filet und Leber von Fischen aus niedersächsischen Fließgewässern

Dr. Mario Schaffer, Rebekka Schmid



Überblick

- Biota-Monitoring in Niedersachsen
 - Überblicksmonitoring nach WRRL
 - Sondermessprogramm Biota
- Ergebnisse des Sondermessprogramms
 - Fokus: Vergleich der Schadstoffgehalte in Leber und Filet
 - Prioritäre Stoffe
 - Andere Stoffe/-gruppen
- Fazit / Schlussfolgerungen

Landesweite Überblicksüberwachung (WRRL)

- Pflicht-Monitoring bioakkumulierender Stoffe in Biota (gem. OGeWV 2016, RaKon)
 - Prioritäre Schadstoffe mit Biota-UQN
 - Analyse von 11 Stoffen bzw. Stoffgruppen
 - Fischmuskulator (Filet): 9 Stoff(gruppen)
 - Muscheln: PAK (inkl. Fluoranthen)
 - Einmalige Beprobung der 39 niedersächsischen Überblicksmessstellen innerhalb des jeweiligen Bewirtschaftungszeitraumes (ca. 13 MST/a)





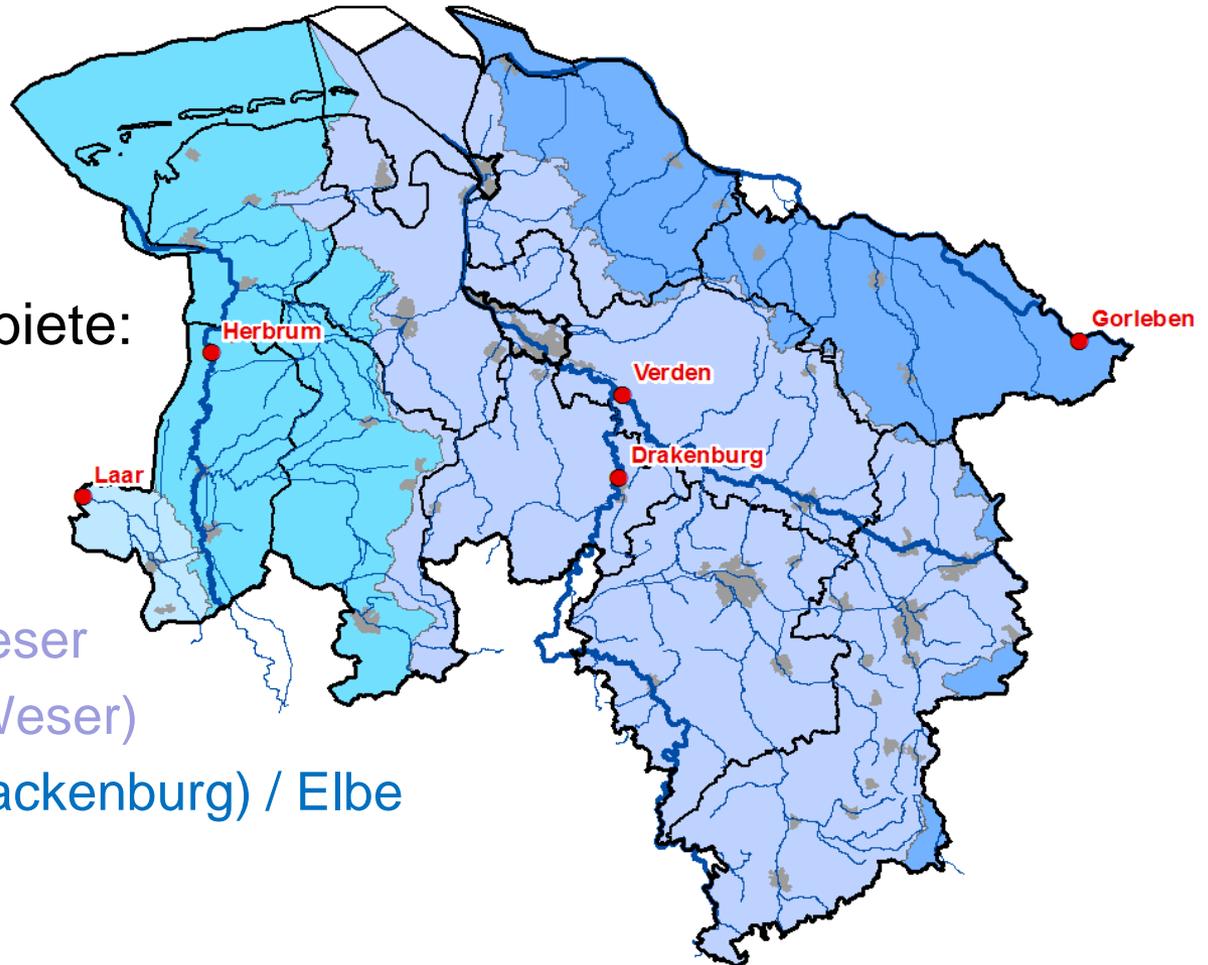
Biota-Sondermessprogramm

- Über Vorgaben der WRRL hinausgehende, zusätzliche Fisch-Untersuchungen
 - Regelmäßige Beprobung von 5 Messstellen alle 2 Jahre
 - d.h. alternierend 3 bzw. 2 Messstellen pro Jahr
 - Lage der Messstellen in unterschiedlichen Flussgebietseinheiten
 - Messreihen beginnen teilweise im Jahr 2007
 - Unterschiede zum regulären WRRL-Biotamonitoring
 - Zusätzliche Beprobung der **Leber** (neben Filet)
 - Zusätzliche Beprobung von **Aalen** (neben jeweils einer Cyprinidenart)
 - Bestimmung von zusätzlichen Analyten (**erweiterte Stoffliste**)

Lage der Messstellen in Niedersachsen

- 5 (große) Flussgebiete:

- Laar / Vechte
- Herbrum / Ems
- Drakenburg / Weser
- Verden / Aller (Weser)
- Gorleben (Schnackenburg) / Elbe



Fotos der Messstellen

Vechte



Ems



Elbe



Weser



Aller



Fotos: Steffen / Schaffer

Beprobte Fischarten

Europäischer Aal (*Anguilla anguilla*)

Trophiestufe: 3,6 (fishbase.org)

Messstellen: alle



Elektrofischung
bzw. Befischung
mit Reusen durch
Fischer (Elbe)

Brasse / Blei (*Abramis brama*)

Trophiestufe: 3,1 (fishbase.org)

Messstellen : Elbe, (Vechte)



Fotos: Steffen / Schaffer

Rotauge / Plötze (*Rutilus rutilus*)

Trophiestufe: 3,0 (fishbase.org)

Messstellen : Ems, Vechte



Döbel (*Squalius cephalus*)

Trophiestufe: 2,7 (fishbase.org)

Messstellen : Weser, Aller



Beprobte Matrices

Filet (Aal)



Poolproben aus min.10 Individuen je Fisch- und Gewebeart



Filet (Cypriniden)



Leber (Aal)



Probenvorbereitung und Analytik in Auftragslabor

Fotos: Steffen / Schaffer

Leber (Cypriniden)



Analyten

- Kontinuierliche Erweiterung des Stoffspektrums und Verbesserung der Bestimmungsgrenzen
- Seit 2014 Messung der kompletten Stoffliste

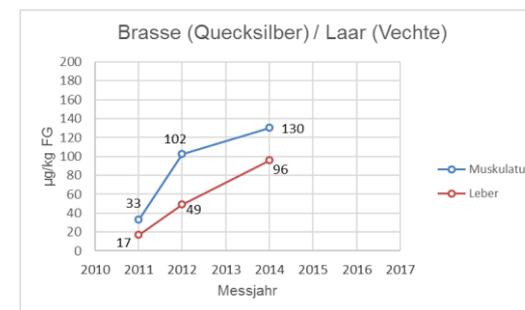
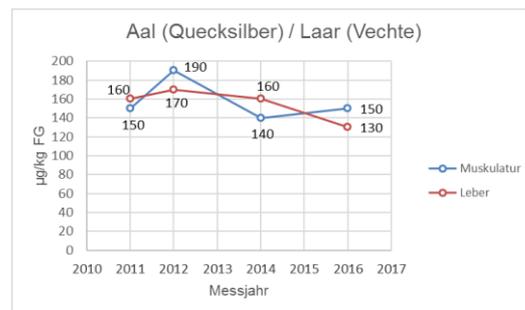
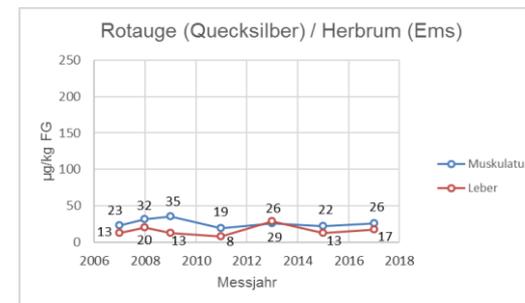
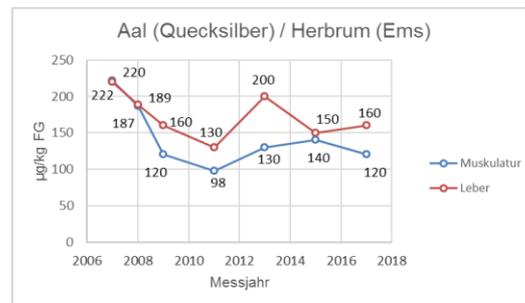
Bromierte Diphenylether	PAK	PCB	Organochlorpestizide	Moschusverbindungen
BDE-28	Benzo(a)pyren	PCB 101	Heptachlorepid - cis	Cashmeran
BDE-47	Benzo(b)fluoranthen	PCB 138	Heptachlorepid - trans	Celestolide
BDE-99	Benzo(k)fluoranthen	PCB 153	Heptachlor	Galaxolide
			butadien	Moschus-Ambrette
			cyclohexan	Moschus-Keton
			CH	Moschus-Mosken
			CH	Moschus-Tibeten
			CH	Moschus-Xylol
			CH	Phantolide
			CH	Tonalide
				Traseolide
1,2,3-Trichlorbenzol	Benzo(c)fluoren	PCB 109	o,p'-DDD	Versalid
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	Benzo(e)pyren	PCB 105	p,p'-DDD	
1,2,4-Trichlorbenzol	Benzo(j)fluoranthen	PCB 114	o,p'-DDE	Phthalate
1,2-Dichlorbenzol	Chrysen	PCB 118	p,p'-DDE	Dimethylisophthalat
1,3,5-Trichlorbenzol	Cyclopenta(c,d)pyren	PCB 123	o,p'-DDT	Dimethyl-Phthalat
1,3-Dichlorbenzol	Dibenz(a,h)anthracen	PCB 156	p,p'-DDT	Diethyl-Phthalat
1,4-Dichlorbenzol	Dibenzo(a,e)pyren	PCB 157	Dicofol	Benzylbenzoat
Chlorbenzol	Dibenzo(a,h)pyren	PCB 167	Quinoxifen	Diisobutyl-Phthalat
Hexachlorbenzol	Dibenzo(a,i)pyren	PCB 189	Alkylphenole	Dibutyl-Phthalat
Pentachlorbenzol	Dibenzo(a,l)pyren	Dioxine und dl-PCB	4-tert-Octylphenol	Dimethoxyethyl-Phthalat
Chlorparaffine	Fluoranthen	2,3,7,8-TCDD	4-n-Nonylphenol	Diisohexyl-Phthalat
C10-C13 Chloralkane	Fluoren	1,2,3,7,8-PeCDD	iso-Nonylphenol	Di-2-ethoxyethyl-Phthalat
Chlorphenole	Naphthalin	1,2,3,4,7,8-HxCDD	4-tert-Butylphenol	Dipentyl-Phthalat
Pentachlorphenol	Phenanthren	1,2,3,6,7,8-HxCDD	4-tert-Pentylphenol	Di-n-hexyl-Phthalat
Elemente	Pyren	1,2,3,7,8,9-HxCDD	Alkylphenolethoxylate	Benzylbutyl-Phthalat
Arsen	Zinnorganika	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	4-t-Octylphenolmonoethoxylat	Hexyl-2-ethylhexyl-Phthalat
Beryllium	Monobutylzinn	OCDD	4-t-Octylphenoldiethoxylat	Dibutoxyethyl-Phthalat
Blei	Dibutylzinn	2,3,7,8-TCDF	4-t-Octylphenoltriethoxylat	Dicyclohexyl-Phthalat
Cadmium	Tributylzinn-Kation	1,2,3,7,8-PeCDF	4-t-Octylphenoltetraethoxylat	DEHP
Chrom	Tetrabutylzinn	2,3,4,7,8-PeCDF	4-t-Octylphenolpentaethoxylat	Diisononyl-Phthalat
Kupfer	Monooktylzinn	1,2,3,4,7,8-HxCDF	4-t-Octylphenolhexaethoxylat	Di-n-octyl-Phthalat
Nickel	Dioktylzinn	1,2,3,6,7,8-HxCDF	iso-Nonylphenolmonoethoxylat	Diisodecyl-Phthalat
Quecksilber	Tricyclohexylzinn	1,2,3,7,8,9-HxCDF	iso-Nonylphenoldiethoxylat	Bisphenole
Silber	Triphenylzinn	2,3,4,6,7,8-HxCDF	iso-Nonylphenoltriethoxylat	Bisphenol S
Thallium	Perfluorierte Tenside	1,2,3,6,7,8-HpCDF	iso-Nonylphenoltetraethoxylat	Bisphenol A
Zink	PFOS	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	iso-Nonylphenolpentaethoxylat	Bisphenol F
	PFOA	OCDF	iso-Nonylphenolhexaethoxylat	

A-priori-Hinweise zu den Daten / Ergebnissen

- Beschränkung auf ausgewählte Stoffe bzw. Stoffgruppen
 - Nur Positivbefunde (>BG)
 - Für ausgewählte Messstellen
- Gehaltsangaben [$\mu\text{g}/\text{kg}$]
 - Bezogen auf Frischgewicht
 - Nicht normierte Absolutwerte
- Teilweise variierendes Größen- bzw. Altersspektrum der beprobten Cypriniden
 - Nicht immer RaKon-konform (zu groß/alt)
 - Kein direkter Vergleich der Absolut-Gehalte verschiedener Messkampagnen und Standorte möglich!
 - Aale vmtl. am besten für Vergleiche geeignet

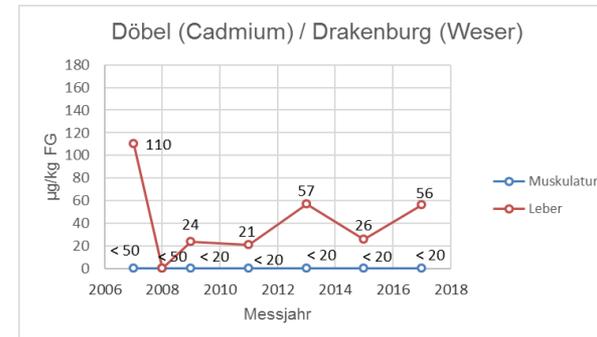
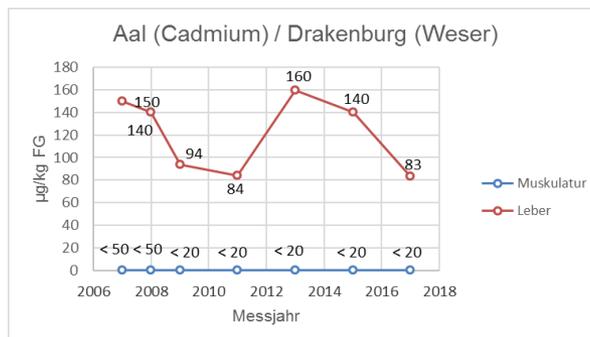
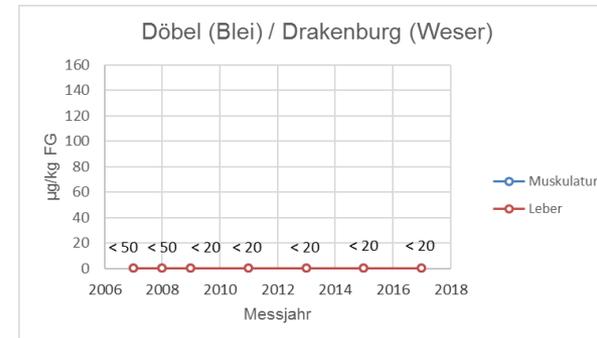
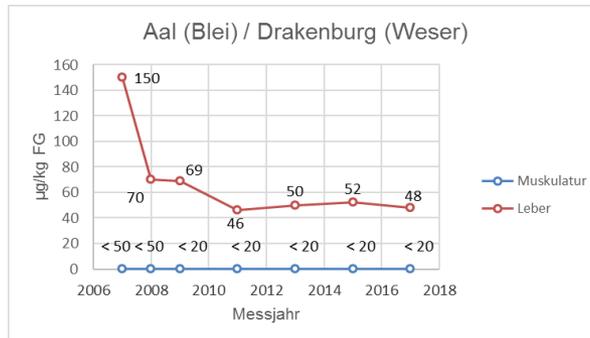
Quecksilber (gesamt)

- Absolutgehalte in Aal > Cyprinid
 - Ausnahme: sehr große (50+ cm) Döbel/Brassen aus Aller/Elbe
- Vergleich Leber/Filet: ähnlich, kein eindeutiges Bild
- Ems (Herbrum): teilweise Einhaltung der Biota-UQN!



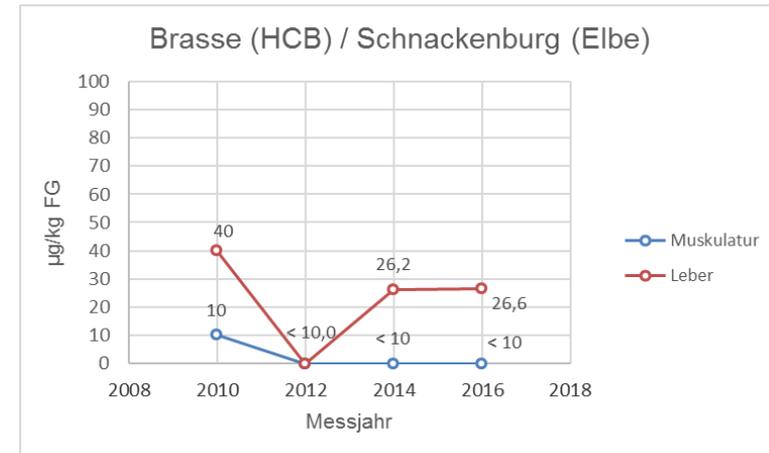
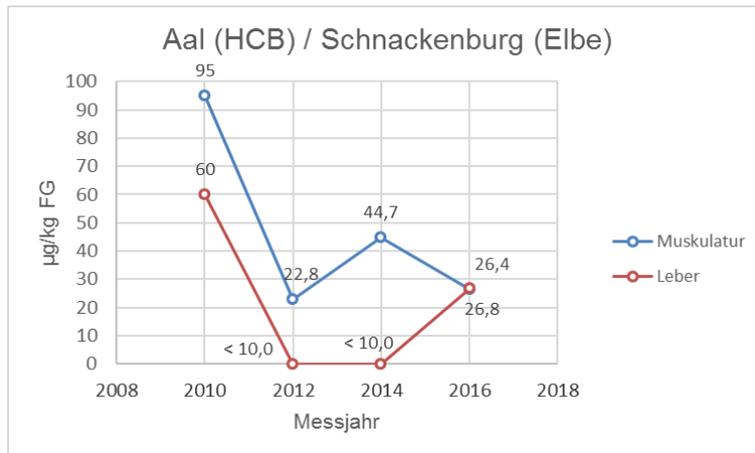
Sonstige Metalle / Elemente

- Aal > Cyprinid (außer bei Cu), gleiche Größenordnung
- Starke Anreicherung in Leber (As, Pb, Cr, Cd, Cu, Zn, Ni)
 - Insbesondere für Cd, Pb, Cu (Faktor >10)



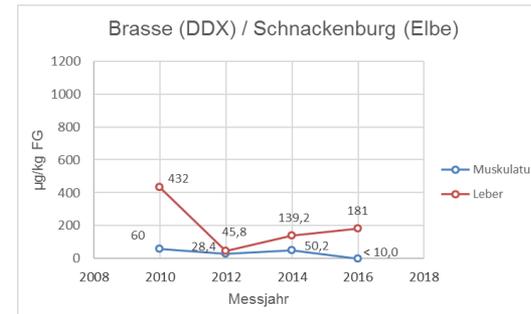
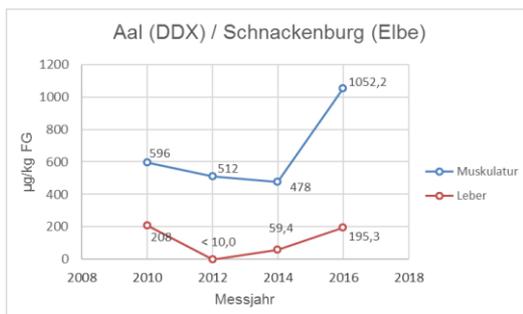
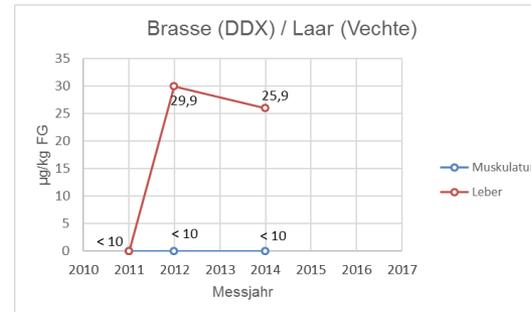
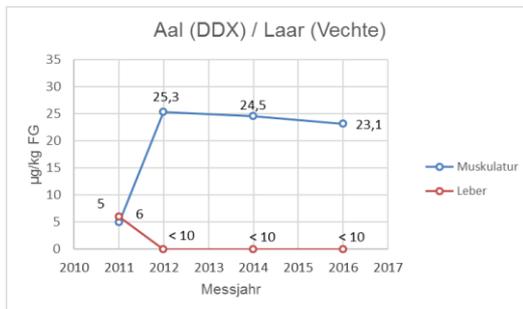
Hexachlorbenzol

- Positivbefunde v.a. in Elbe
 - ansonsten nur Einzelbefunde in Aalmuskulator
- Ähnliche Größenordnung der Absolutgehalte (Aal/Cyprinid), aber inverses Verteilungsmuster in Aal und Brasse
 - Korrelation zum Fettgehalt ($\log K_{OW} \approx 5$)?



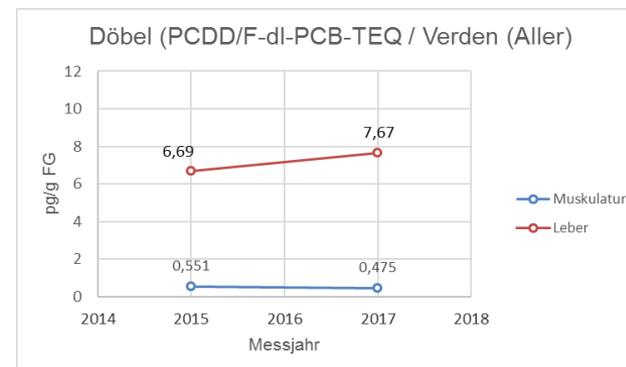
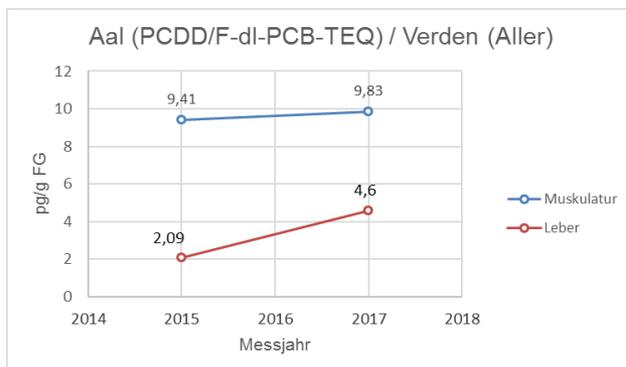
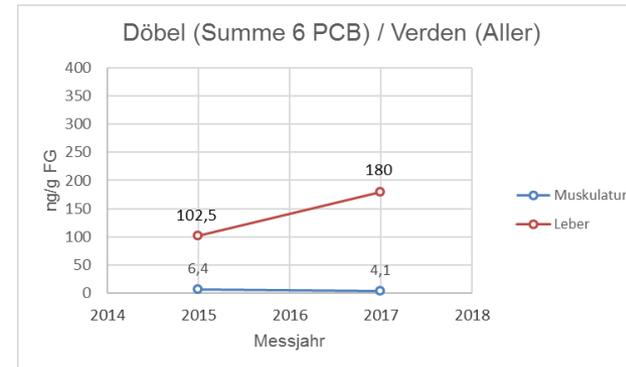
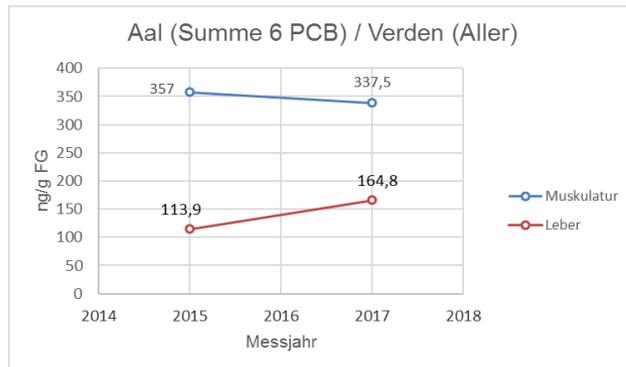
DDX

- Summe der 6 DDX-Verbindungen (2x DDT, 2x DDD, 2x DDE)
 - Gehalte Elbe >> andere Gewässer
 - Erneut unterschiedliches Verteilungsmuster ($\log K_{OW} \approx 6$)
 - Aal (Filet) > Aal (Leber), Fettgehalt der Aal-Muskulatur > Leber?



PCBs, Dioxine (PCDD, PCDF, *dI*-PCB)

- Wie vorherige lipophile Verbindungen (sehr hohe $\log K_{OW}$)
- Keine Unterschiede bzgl. PCB und Dioxinen



Exkurs: PCBs in Schnackenburg (Elbe)

- Anlass: PCB-Eintragsereignis 2015 (CZ)
- Anstieg der PCB-Gehalte in Fischen der Elbe bei Schnackenburg zwischen 2014-2016
- PCBs scheinen bereits in der Biota angekommen zu sein (Aal > Brasse)!

Veränderung der PCB-Gehalte 2014 / 2016 [%]

PCB	Aal / Filet	Aal / Leber	Brasse / Filet	Brasse / Leber
PCB 101	37	137	94	25
PCB 138	74	112	70	-5
PCB 153	120	88	182	63
PCB 180	105	1740	170	270
PCB 28	-	-	-	<-67
PCB 52	-	140	-	-15

dl-PCB

PCB 77	362	270	95	-23
PCB 81	-	-	80	-12
PCB 126	199	378	139	14
PCB 169	171	231	-	107
PCB 105	217	475	76	17
PCB 114	222	466	504	71
PCB 118	162	58	118	52
PCB 123	453	786	154	307
PCB 156	171	595	151	74
PCB 157	171	460	147	38
PCB 167	217	241	198	118
PCB 189	87	351	238	156

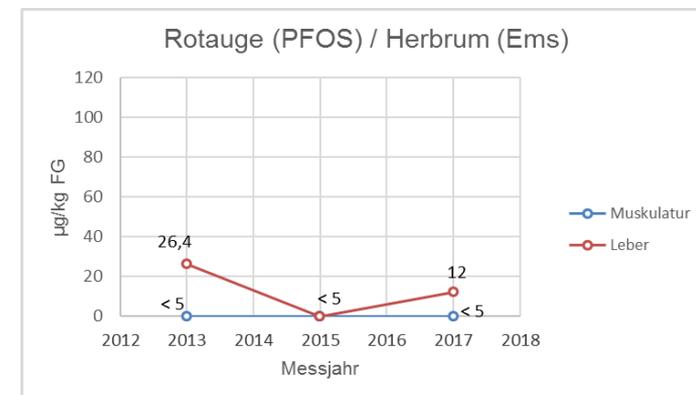
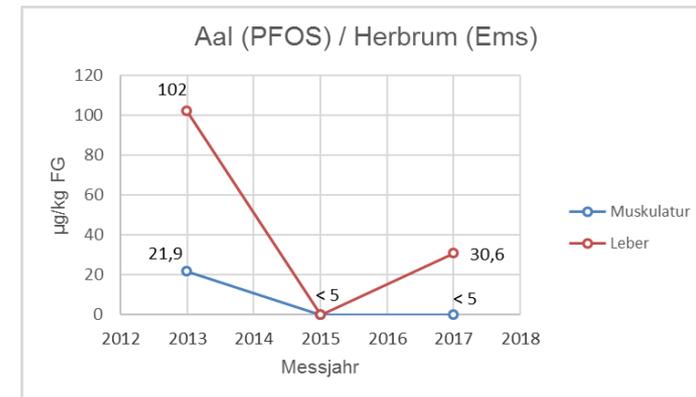


Bromierte Diphenylether (BDE)

- Positivbefunde erst seit 2014
 - Vorher: BG >> umweltrelevante Konzentrationen
 - Deutliche UQN-Überschreitungen, sobald messbar!
- Vermutlich erneut unterschiedliches Verteilungsmuster
 - Aal (Filet) > Aal (Leber) – Brasse (Leber) > Brasse (Filet)
 - Bedingt durch hohe $\log K_{OW}$
 - Verifizierung mit vorliegenden Daten nicht möglich

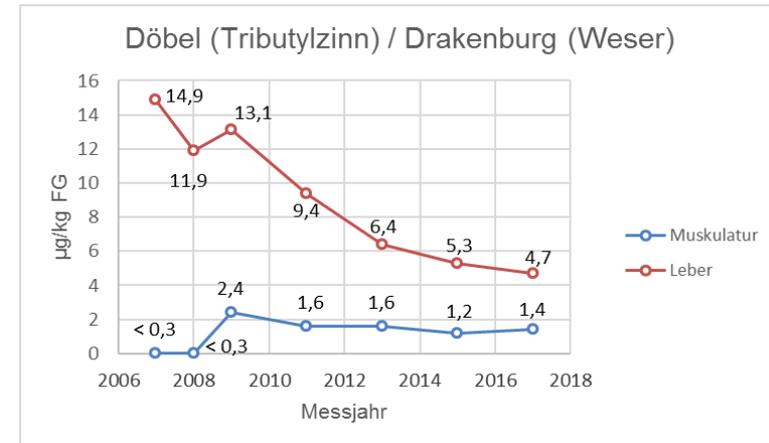
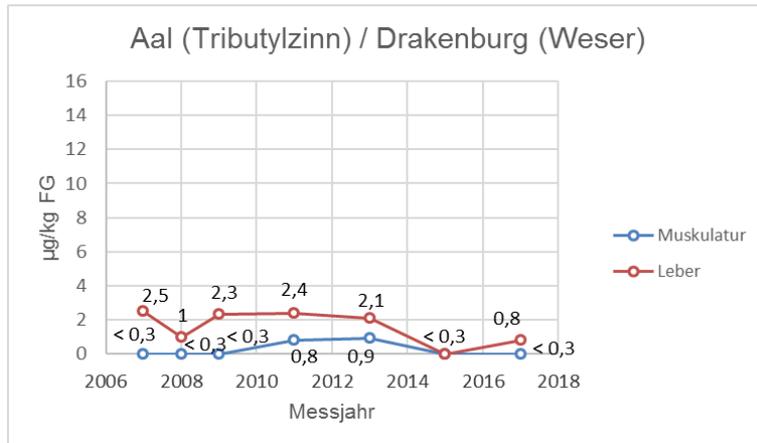
PFAS (PFOS und PFOA)

- PFOA: keine Positivbefunde
 - Wasser: $c(\text{PFOS}) > c(\text{PFOA})$
- PFOS: Größenordnung Aal = Cyprinid
 - Leber > Filet
 - Anderes Akkumulationsverhalten (ähnlich der Schwermetalle)
 - Hoher $\log K_{OW}$ aber niedriger $\log D$, da sehr kleiner pK_S (amphiphiles Anion)
 - Gehalte rückläufig, z. B. Ems 2006:
 - Aal: 253 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Leber), 33 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Filet),
 - Rotauge: 194 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Leber), 40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Filet)



Zinnorganika

- Positivbefunde v.a. für TBT (vereinzelt: MBT, DBT, TPT)
 - Absolutgehalte: Cypriniden > Aal
 - Gleiches Anreicherungsmuster: Leber > Filet
 - Ähnlich PFOS und Schwermetalle
- Abnehmender Trend?

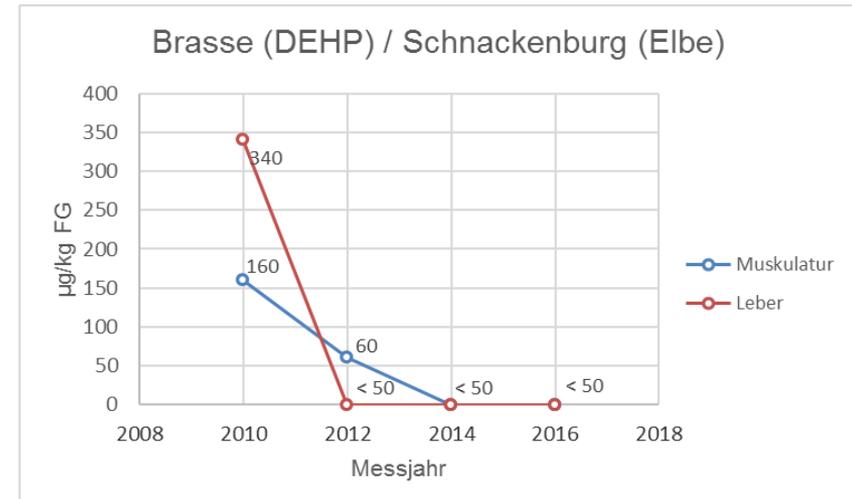
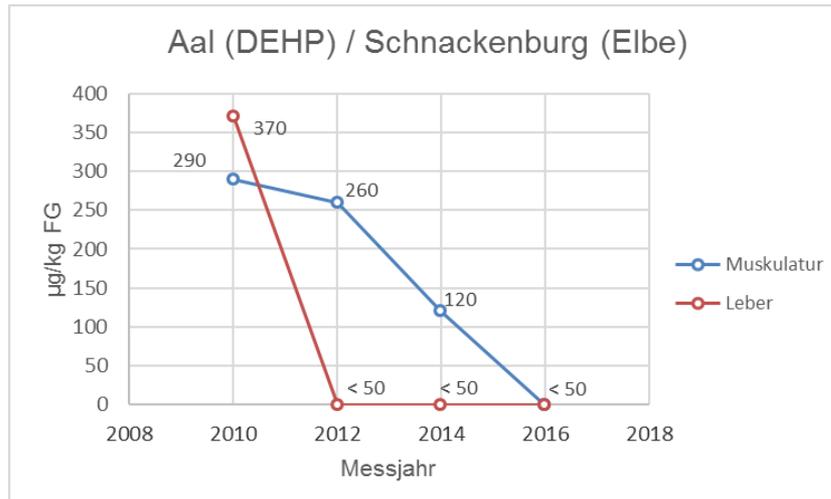


Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

- PAK eher unauffällig (bezogen auf Biota-UQN)
 - Befunde für Fluoranthen, Naphthalin, Phenanthren, Acenaphthen
 - Wenige $\mu\text{g}/\text{kg}$, meist $<1 \mu\text{g}/\text{kg}$
- kein eindeutiges Bild
 - Verhalten vmtl. analog zu anderen lipophilen Schadstoffen
 - Ähnliche Gehalte in Leber und Filet
- Gehalte für Vechte (Brassen-, Rotaugenleber) in etwa vergleichbar mit Muschelproben (um $1 \mu\text{g}/\text{kg}$)

Weichmacher (Phthalate, Bisphenole)

- Phthalate: Positivbefunde v.a. für DEHP (vereinzelt für Diisobutyl-Phthalat)



- Bisphenole: vereinzelt Nachweis von Bisphenol A in Aal-Leber



Sonstige Verbindungen

- Moschusverbindungen:
 - Einzelfunde von Galaxolid in fast allen Flussgebieten
 - Vereinzelt auch Tonalid, Traseolid
 - v.a. in Aal-Filet (teilweise aber auch in Leber)
- Heptachlor und Heptachlorepoxid:
 - Vereinzelt in fettreichem Gewebe
 - Nur das Epoxid in der *trans*-Form

Schlussfolgerungen / Fazit

- Heterogenes Bild: Bioakkumulation stoff-, matrix-, art- und altersspezifisch (generelle Aussagen schwierig)
- Lipophile organische Stoffe (hoher $\log K_{OW}$)
 - Korrelation zum Fettgehalt
 - Unspezifische Anreicherung über Verteilungsgleichgewicht
 - Interpretation/Vergleich der Daten ohne Fettnormierung schwierig
 - Messung in NI (leider) erst seit 2017
- Elemente (außer Hg), ionische Stoffe (PFAS, Zinnorganika)
 - Stärkere Anreicherung in Leber
 - Anderer Anreicherungsmechanismus (Metabolismus)
- Vergleich der Absolutgehalte von Fischen verschiedener Größe und/oder -art nicht zielführend (Bewertung mittels UQN?)

Vielen Dank für Ihr Interesse!

Besonderer Dank gilt

- Herrn Dr. Dieter Steffen für die Vorarbeiten und die Initiierung des Biota-Sondermessprogramms
- Den Kollegen der Abt. Binnenfischerei des LAVES für die Unterstützung bei der Probenahme



Niedersächsisches Landesamt
für Verbraucherschutz
und Lebensmittelsicherheit