

Bayerisches Fisch- und Muschel- Schadstoffmonitoring

Teil 1: Textteil

Fische: Untersuchungsjahre 2007 – 2009
Muscheln: Untersuchungsjahre 2008 - 2011



analytik



Bayerisches Landesamt für
Umwelt



Bayerisches Fisch- und Muschel- Schadstoffmonitoring

Teil 1: Textteil

Fische: Untersuchungsjahre 2007 - 2009
Muscheln: Untersuchungsjahre 2008 - 2011

Impressum

Bayerisches Fisch- und Muschel-Schadstoffmonitoring, Teil 1: Textteil
Fische: Untersuchungsjahre 2007 – 2009, Muscheln: Untersuchungsjahre 2008 - 2011

Herausgeber:

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

Bearbeitung/Text/Konzept:

LfU, Referat 78, Georgia Buchmeier
unter Mitwirkung von:
LfU, Referat 78, Gunar Dembek, Hermann Ferling, Suzanne van de Graaff, Constanze Römer, Julia Schwaiger
LfU, Referat 75, Sonja Krezmer, Michael Rohleder, Manfred Sengl, Max Wanzinger (organische Analytik)
LfU, Referat 74, Marion Knoll, Wolfgang Körner, Alexandra Mair, Gwendolyn Steil, Ulrich Waller (organische Analytik)
LfU, Referat 72, Jürgen Diemer, Gottfried Forster, Viktoria Gebser (Elementanalytik)
LfU, Referat 71, Peter Gstöttl (Probennahme Muscheln)

Redaktion:

LfU, Referat 78, Georgia Buchmeier

Bildnachweis:

Bayerisches Landesamt für Umwelt

Druck:

Eigendruck der Druckerei Bayerisches Landesamt für Umwelt
Gedruckt auf Papier aus 100 % Altpapier.

Stand:

November 2013

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

| | | |
|----------|----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | Abkürzungen / Glossar | 5 |
| 2 | Zusammenfassung | 6 |
| 3 | Einleitung | 8 |
| 4 | Material und Methoden | 9 |
| 4.1 | Fischschadstoffmonitoring (FiSchMo) | 9 |
| 4.1.1 | Probennahme | 9 |
| 4.1.2 | Probennahmestellen | 10 |
| 4.2 | Muschelschadstoffmonitoring (MuSchMo) | 13 |
| 4.2.1 | Probennahme | 13 |
| 4.2.2 | Probennahmestellen | 14 |
| 4.3 | Untersuchte Stoffe, analytische und statistische Verfahren | 16 |
| 4.3.1 | Anorganische Parameter | 18 |
| 4.3.2 | Organische Parameter | 18 |
| 4.3.3 | Bewertungsgrundlagen und Statistische Verfahren | 20 |
| 5 | Ergebnisse | 22 |
| 5.1 | Fischschadstoffmonitoring | 22 |
| 5.1.1 | Ausgewählte Ergebnisse für einzelne Analyte in Fischgewebe | 28 |
| 5.1.2 | Ausgewählte Analysenergebnisse für die einzelnen Fischprobennahmestellen | 34 |
| 5.2 | Muschelschadstoffmonitoring | 42 |
| 5.2.1 | Ausgewählte Ergebnisse für einzelne Analyte in Muschelgewebe | 47 |
| 5.2.2 | Ausgewählte Analysenergebnisse für die einzelnen Muschelprobennahmestellen | 48 |
| 6 | Diskussion | 50 |
| 6.1 | Arsen | 51 |
| 6.2 | Quecksilber | 52 |
| 6.3 | Hexachlorbutadien | 54 |
| 6.4 | Hexachlorbenzol | 54 |
| 6.5 | Polychlorierte Biphenyle | 55 |
| 6.6 | Alkylphenole: Octyl- und Nonylphenol | 57 |
| 6.7 | Di(2-ethylhexyl)-phthalat | 57 |

| | | |
|----------|--------------------------------------------------|-----------|
| 6.8 | Polycyclische Moschusverbindungen: HHCB und AHTN | 58 |
| 6.9 | Methyl-Triclosan | 58 |
| 7 | Literatur | 59 |
| 7.1 | Rechtsnormen und Leitlinien | 61 |

1 Abkürzungen / Glossar

Aal: *Anguilla anguilla* (Linnaeus 1758)

Aitel: Döbel, *Leuciscus cephalus* (Linnaeus 1758)

BAF (Bioakkumulationsfaktor, Bioanreicherungsfaktor): Stoffaufnahme über Nahrung und Wasser

BCF (Biokonzentrationsfaktor): Aufnahme eines Stoffes nur aus dem Wasser

Barbe: *Barbus barbus* (Linnaeus 1758)

Benthosorganismen: in oder auf der Gewässersohle lebende Tiere (Insektenlarven, Kleinkrebse, Würmer usw.)

Brachse: Blei, Brassen, *Abramis brama* (Linnaeus 1758)

Biotamonitoring: Überwachungsprogramm mit Lebewesen aus / in der Umwelt

dl-PCB (dioxin-like PCB): Dioxinähnliche, Polychlorierte Biphenyle, die in ihrer toxikologischen Wirkung den polychlorierten Dibenzop-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF)ähnlich sind

Exposition / exponieren: einer Belastung ausgesetzt sein / werden

FG: Feuchtgewicht / Frischmasse

Hecht: *Esox lucius* (Linnaeus 1758)

Kongenere, PCB-Kongenere: chemische Verbindungen mit der gleichen Grundstruktur, die sich anhand der Anzahl und Lage von Wasserstoff- und Chloratomen unterscheiden

KW: Kraftwerk

lipophil: gut in Fetten löslich

Monitoring: regelmäßige Überwachung im Rahmen eines Untersuchungsprogrammes

Mittelwert: arithmetischer Mittelwert, Durchschnittswert

Median: Zentralwert, teilt eine Liste von Werten in zwei gleiche Hälften

OW: Oberwasser

PNEC (predicted no effect concentration): Konzentration, bei der keine Wirkung einer Substanz auf Organismen mehr zu erwarten ist

PCDD, PCDF: Polychlorierte Dibenzodioxine, polychlorierte Dibenzofurane

Perzentil: z.B. 75% Perzentil, 75% der Werte sind kleiner oder gleich dem Wert des 75% Perzentils

Rotauge: Plötze, *Rutilus rutilus* (Linnaeus 1758)

TG: Trockengewicht / Trockenmasse

Toxizitätsäquivalent (TEQ): um die unterschiedliche toxische Potenz („Gifftigkeit“) der einzelnen dioxinähnlichen PCB-, PCDD- und PCDF-Kongenere und ihre Wirkung in der Summe zu berücksichtigen, werden ihre Konzentrationen mit Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) multipliziert (diese beziehen sich auf 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin als Standardsubstanz). Die so ermittelten Toxizitätsäquivalente (Toxizitätsäquivalentkonzentrationen) der Einzelsubstanzen werden dann zur Berechnung des Gesamt-Toxizitätsäquivalents addiert.

UW: Unterwasser

2 Zusammenfassung

Das Fischschadstoffmonitoring (FiSchMo) und das Muschelschadstoffmonitoring (MuSchMo) sind seit mehr als zehn Jahren Teil der chemischen Gewässerüberwachung in Bayern. Beide Instrumente dienen der Erfassung von Schadstoffen, die sich in Organismen anreichern und aufgrund ihrer geringen oder stark schwankenden Konzentration im Wasser nicht mit vertretbarem Aufwand in Wasserproben überwacht werden können. Werden aufgrund der Monitoringergebnisse Maßnahmen eingeleitet, so erfolgt auch die Erfolgskontrolle über das jeweilige Biotamonitoringprogramm. Durch die Verabschiedung der „Wasserrahmenrichtlinie“ und der „Richtlinie über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik“ wird dieses Instrument in Zukunft EU-weit Anwendung finden.

Jedes Jahr im Herbst werden für das Fischschadstoffmonitoring an 50 Probenstellen drei bis sechs Fische mittels Elektrofischung entnommen. Überwiegend waren dies Fische der Arten Aal, Aitel, Barbe, Brachse, Rotauge und Hecht. Die Elementgehalte wurden in der Muskulatur, die organischen Schadstoffe in Muskulatur und Leber der einzelnen Fische bestimmt. Im Rahmen des Muschelschadstoffmonitorings werden jedes Jahr im Frühjahr und Herbst je circa 200 Dreikantmuscheln oder bis zu sechs Teichmuscheln aus relativ unbelasteten Gewässern an 15 Probenstellen für sechs Monate exponiert. Die Bestimmung der Elementgehalte und der organischen Schadstoffe erfolgte in homogenisierten Poolproben von bis zu 100 Tieren.

In den Jahren 2007, 2008 und 2009 wurden 581 Fische untersucht. Im Zeitraum 2008 bis 2011 wurden 106 Muschelproben ausgewertet. Es wurden die Elementgehalte von Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Arsen, Selen, Rubidium, Strontium, Molybdän, Silber, Cadmium, Zinn, Antimon, Barium, Gadolinium, Quecksilber, Thallium, Blei und Uran bestimmt. Aus der Gruppe der organischen Schadstoffe wurden Alkylphenole, Di(2-ethylhexyl)phthalat, die polyzyklischen Moschusverbindungen HHCB und AHTN, Triclosan, Methyltriclosan, 1, 2, 4-Tri-, Penta- und Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien, Indikator-PCB, polychlorierte Dibenzop-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB analysiert. Es wurden jedoch nicht alle Analysenparameter in allen Proben bestimmt.

Ein Ergebnis der Schadstoffanalysen war, dass im Muschelweichkörper die Elementgehalte in der Regel höher waren, als in den Fischgeweben. Eine der Ausnahmen war Quecksilber. Hier wurden die höchsten Konzentrationen in Fischmuskulatur gefunden. Bei allen anderen analysierten Elementen waren die Konzentrationen in der Leber normalerweise höher als in der Muskulatur. Die chlororganischen Verbindungen waren am höchsten in fettreichem Gewebe, wie Aalmuskulatur oder Fischleber angereichert. Für einen Teil der Elemente und Verbindungen wurden unterschiedlich hohe Gehalte in Geweben verschiedener Tierarten festgestellt.

Zur Bewertung der Konzentrationen in den Geweben wurden Umweltqualitätsnormen, lebensmittelrechtliche Grenzwerte und die relative Höhe der Stoffkonzentrationen herangezogen. Die Stoffgehalte von Gewebeproben einer Probenstelle wurden hierzu mit den Stoffgehalten in den gleichen Geweben derselben Art von allen Probenstellen verglichen. Ein Vergleich der gemessenen Stoffgehalte mit lebensmittelrechtlich zulässigen Höchstgehalten erfolgte nur, um Hinweise auf Belastungen zu erhalten. Überschreitungen können aufgrund der angewandten Methoden hieraus nicht abgeleitet werden. Die Beurteilung der Stoffgehalte von Quecksilber, Hexachlorbenzol und Hexachlorbutadien in Fisch- und Muschelgewebe ändert sich durch die Einführung von Umweltqualitätsnormen (UQN) für Biota grundlegend, da sie deutlich strenger sind, als die bestehenden Lebensmittelgrenzwerte.

Die zum Schutz fischfressender Tiere eingeführte UQN für **Quecksilber** (Hg) von 20 µg / kg Frischgewicht (FG) wurde in mehr als 98 % der untersuchten Fischmuskulaturproben, also flächendeckend, überschritten. Nur an einem Gewässer (Alz) wurde sie auch in Muschelgewebe verfehlt. Nachfor-

schungen zu möglichen aktuellen Quecksilbereinträgen sind an einigen Gewässerabschnitten, z. B. an der Donau, nötig, auch wenn ein wesentlicher Teil der Quecksilbereinträge über die Luft und andere diffuse Quellen erfolgt oder belastete Sedimente als Ursache der Belastung angesehen werden.

Die UQN für **Hexachlorbenzol** (HCB) von 10 µg / kg FG in Biota wurde an fast allen Monitoringstellen eingehalten. Nur an der Probennahmestelle Salzach bei Haiming überschritt der Mittelwert in Aalmuskulatur die UQN. An der Probennahmestelle Inn bei Dornitzen lag der Mittelwert in Lebergewebe von Aitel eine Größenordnung höher als an den anderen Probenstellen, an denen Aitelproben untersucht wurden. Die Quellen für diese Belastungen wurden in den letzten Jahren rückgebaut und die Gehalte sind im Vergleich mit früheren Messwerten augenscheinlich rückläufig. In ca. 20 % der Aalmuskulaturproben aller Probenstellen waren die HCB-Gehalte höher als 10 µg / kg FG. In der Muskulatur aller anderen Fischarten gab es keine UQN-Überschreitungen bezüglich HCB.

Die UQN für **Hexachlorbutadien** (HCBd) in Höhe von 55 µg / kg FG wurde nur an einer Probenstelle (Salzach bei Haiming) im Muskelgewebe einiger Aale, aber nicht in der Muskulatur anderer Fischarten, überschritten. Die HCBd-Belastung an der Salzach bei Haiming wird durch einen großen Altlastenfall verursacht, der seit Jahren aufwändig saniert wird. Aufgrund des bisher andauernden, durch die Sanierung verminderten aber nicht gestoppten Eintrags in den Alzkanal und die Salzach, sind auch unterhalb in Inn und Donau noch HCBd-Belastungen in Fischen nachweisbar.

Belastungen durch **polychlorierte Biphenyle** (PCB) sind trotz langjährigem Produktions- und Anwendungsverbot immer noch in Mengen bis zu mehreren 100 µg / kg FG in den untersuchten Umweltproben vorhanden. Nur an wenigen Stellen sind die Ursachen für Belastungsschwerpunkte bekannt. Nachforschungen zu aktuellen PCB-Quellen erfolgen an der Paar und dem Paarkanal oberhalb Manching. Hier liegt eine Kongenerenverteilung vor, die auf einen aktuellen Eintrag hindeutet. Aber auch an anderen Gewässerabschnitten sind bisher unbekannte punktuelle Sekundärquellen nicht auszuschließen. Das Toxizitätsäquivalent der polychlorierten Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F-TEQ, WHO 1997) war bei allen untersuchten Fischmuskulaturproben geringer als 3,5 ng / kg FG. Bei 47 von 55 untersuchten Aalmuskulaturproben betrug das Gesamt-Toxizitätsäquivalent (PCDD/F und dioxinähnliche PCB, WHO 1997) zwischen 8,3 und 43 ng / kg FG und war damit größer als die 2013 beschlossene, aber erst ab Dezember 2018 gültigen UQN von 6,5 ng / kg FG.

Die **Octylphenol**konzentrationen in Muschelgewebe lagen größtenteils unter oder bei der Bestimmungsgrenze von 1 µg / kg FG. Die **Nonylphenol**konzentrationen lagen überwiegend im gut messbaren Bereich. Die höchsten Alkylphenolbelastungen wurden in Muschelproben aus der Loisach und der Alz festgestellt. Die beobachteten Unterschiede der Nonylphenolgehalte in Muscheln der verschiedenen Probenstellen waren aber statistisch nicht signifikant.

Die überwiegende Zahl der **DEHP**-Messwerte lag unterhalb der Bestimmungsgrenze von 300 µg / kg FG. Nur an einer Probenstelle, dem Lech bei Feldheim, konnten signifikant höhere Gehalte des Weichmachers in Muscheln festgestellt werden. Die Überprüfung potenzieller Emittenten des Weichmachers DEHP am Lech ist geplant, auch wenn nach derzeitigem Kenntnisstand bei den gemessenen Gehalten und den daraus abgeleiteten Konzentrationen im Wasser vermutlich von keiner Gefährdung der Gewässerorganismen auszugehen ist.

Abgesehen von den Probenstellen in Wielenbach und am Starnberger See wurden die **Moschusduftstoffe HHCb und AHTN** in Muscheln aller Probenstellen in Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze gefunden. Auch die unterhalb großer Ballungsräume gemessenen, höheren Konzentrationen von HHCb deuten nicht auf eine Gefährdung der aquatischen Lebensgemeinschaft hin. Der Biozidmetabolit **Methyltriclosan** wurde ebenfalls in Muschelproben unterhalb großer Ballungsräume in den höchsten Konzentrationen gemessen.

3 Einleitung

Schadstoffe gelangen über verschiedene Wege (Kläranlagen, industrielles Abwasser, Altlastenflächen, Landwirtschaft, Verkehr, Abgase, etc.) in die Umwelt und werden dort unterschiedlich schnell abgebaut. Sie haben jeweils spezifische Eigenschaften und Wirkungen. Einige langlebige Stoffe reichern sich in Lebewesen oder in der Nahrungskette an. Manche Substanzen sind noch Jahrzehnte nach ihrem Verbot in Umweltproben nachweisbar und wirksam (z. B. hormonell wirksam, krebserregend, erbgutschädigend, organ- oder zellschädigend). Chemische Verschmutzung kann sich negativ auf einzelne Lebewesen, Arten oder schlimmstenfalls das ganze Ökosystem auswirken. Ein Rückgang von Arten und Zerstörung von Lebensräumen können die Folge sein.

Die bayerische Umweltverwaltung überwacht mit verschiedenen Monitoringprogrammen den Zustand der Umwelt. In Gewässern wird sowohl das Artenspektrum an Tieren und Pflanzen, als auch die chemische Beschaffenheit des Wassers sowie der Schadstoffgehalt von Schwebstoff, Fischen und Muscheln untersucht. Das bayerische Fischschadstoffmonitoring wird vom LfU seit dem Jahr 1995, das Muschelschadstoffmonitoring seit dem Jahr 2000 durchgeführt. Beide Programme dienen der Erfassung von Schadstoffen, die sich aufgrund ihrer physiko-chemischen Eigenschaften in Organismen anreichern und aufgrund ihrer geringen oder stark schwankenden Konzentration im Wasser nicht mit vertretbarem Aufwand in Wasserproben überwacht werden können. Fische und Muscheln werden für diese bioakkumulierenden Schadstoffe als „Schadstoffsammler“ herangezogen. So können im Rahmen der technischen Gewässeraufsicht Aussagen über Gewässerbelastungen und ihre Veränderungen im Laufe der Zeit getroffen werden.

Fische akkumulieren aufgrund ihres höheren Fettgehaltes lipophile Schadstoffe und aufgrund ihrer Stellung in der Nahrungskette Quecksilber deutlich besser als Muscheln, so dass hier oftmals sichere Aussagen zu Belastungsschwerpunkten möglich sind, die anhand von Muschelproben nicht möglich wären. Sie integrieren aufgrund ihres Alters nicht nur über einen längeren Zeitraum, sondern wegen ihrer Mobilität auch über die Gewässerstrecke, in welcher sie sich aufhalten. Muscheln haben demgegenüber den Vorteil, dass zweimal jährlich sehr zeitnah zur Probennahme räumlich und zeitlich genau zuzuordnende Analysenwerte vorliegen. Damit ist eine Unterscheidung zwischen der Belastung auf der rechten und linken Gewässerseite oder der Belastung oberhalb und unterhalb einer Einleitung möglich. Zu Ermittlungszwecken ist ein Monitoring mit Muscheln daher in der Regel besser geeignet als ein Fischschadstoffmonitoring.

Aufgrund der Monitoringergebnisse werden durch die Wasserwirtschaftsverwaltung gegebenenfalls weitere Untersuchungen oder Maßnahmen eingeleitet. Das Monitoring kann anschließend auch dazu dienen, Sanierungserfolge zu dokumentieren. Tendaussagen über einen längeren Untersuchungszeitraum sind nicht Inhalt dieses Berichts.

Mit der Verabschiedung der „Wasserrahmenrichtlinie“ und der „Richtlinie über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik“ wird das Instrument des „Biotamonitoring“ in Zukunft EU-weit Anwendung finden. Viele Länder beginnen ein Fischschadstoffmonitoring durchzuführen. Einerseits sollen damit Trends bei bestimmten Schadstoffen erfasst werden, andererseits sind für Quecksilber (Hg), Hexachlorbenzol (HCB) und Hexachlorbutadien (HCB) Umweltqualitätsnormen in Gewässerorganismen festgelegt. Die Umweltqualitätsnormen werden in diesem Bericht in Bayern erstmals auf Fisch- und Muschelproben angewendet, auch wenn die Probennahme- und Untersuchungsstrategie zum Zeitpunkt der Probennahme bzw. Untersuchung noch nicht vollständig den 2012 erarbeiteten bundeseinheitlichen Vorgaben (Rahmenkonzeption Monitoring, Arbeitspapier IV.3) entsprochen haben. In Zukunft wird die Probennahme- und Untersuchungsstrategie an diese Vorgaben angepasst, um besser vergleichbare Datensätze zu erhalten. Hierzu werden zukünftig pro Probennahmestelle immer zehn Fische einer Art gefangen und die Gewebeproben der einzelnen Fische homogenisiert.

Auch auf europäischer Ebene sind weitere Konkretisierungen des Biota-Monitorings zu erwarten, die in die zukünftigen Untersuchungsprogramme eingearbeitet werden müssen.

4 Material und Methoden

4.1 Fischschadstoffmonitoring (FiSchMo)

4.1.1 Probennahme

Das Fischschadstoffmonitoring basiert auf der Untersuchung natürlich vorkommender Fische bzw. Fischarten in Fließgewässern und Seen (passives Monitoring). Die Entnahmen der Fische erfolgten einmal jährlich zwischen Ende Juli bis Anfang November, also für alle Fische außer Forellen deutlich nach der Laichzeit, aber vor der Winterruhe. Hierzu wurden in der Regel von den Fachberatungen für Fischerei der Bezirke in Absprache mit den Fischereiberechtigten Elektrobefischungen im Bereich der Probenstelle (0,5 bis 5 km Befischungsstrecke) durchgeführt.

Für die Interpretation von Belastungsveränderungen an einer Stelle oder den Vergleich zwischen verschiedenen Gewässern ist es wichtig, immer Fische derselbe Art und desselben Alters zu betrachten. Daher sollten möglichst Aal, Aitel, Barbe, Brachse, Rotaugen, Hecht und in der Forellenregion Bachforellen gefangen werden, da diese in den Gewässern des Monitoringprogrammes in der Regel in genügender Anzahl vorkommen. Neben diesen Hauptarten im Monitoringprogramm wurden jedoch auch Aland, Äsche, Flussbarsch, Güster, Giebel, Hecht, Karpfen, Nase, Nerfling, Regenbogenforelle, Rotfeder, Rutte, Schied, Schleie, Seeforelle, Seesaibling und Waller entnommen. Aale sind wegen des hohen Fettgehaltes der Muskulatur von besonderem Interesse, weil Stoffe mit lipophilem Charakter dort besonders gut angereichert werden.

Um genügend Probenmaterial für die Schadstoffanalysen zu erhalten, wurden bevorzugt große Individuen ausgewählt. Die ausgesuchten Fische wurden vor Ort betäubt, getötet und einzeln in Alufolie verpackt. Anschließend wurden sie tiefgefroren und ans Bayerische Landesamt für Umwelt (LfU) gesendet.

Dort wurden die Fische aufgetaut und pathologisch-anatomisch sowie parasitologisch untersucht. Im Rahmen der pathologisch-anatomischen Untersuchung wurden neben dem Gesundheitszustand auch Länge, Gewicht, Korpulenzfaktor und Ernährungszustand, gegebenenfalls Geschlecht und Alter bestimmt. Diese Untersuchungen sind wichtig für die Interpretation der einzelnen Analyseergebnisse, da die Anreicherung von Fremdstoffen nicht nur von der Expositionszeit, sondern auch von physiologischen Faktoren abhängt.

Anschließend wurden Gewebeproben für die Spurenanalytik entnommen. Gewebeproben von Fischen mit einem Gesamtgewicht unter 200 g wurden wenn möglich gepoolt, um insbesondere genug Lebermaterial für die Analytik bereitstellen zu können. Die Muskelproben für die anorganische und organische Spurenanalytik wurden oberhalb der Seitenlinie, in der Mitte des linken Filets aus der weißen Muskulatur entnommen. Die Leber wurde ganz entnommen und für die Bestimmung organischer Parameter verwendet. Von einigen Fischen wurden auch versuchsweise Kiemen-, Milz-, Leber- und Nierenproben auf anorganische Spurenstoffe untersucht. Für die Sonderuntersuchung Dioxine, Furane und dl-PCB in Aalen aus dem Jahr 2009 wurden größere Mengen Muskulatur benötigt. Hier wurden zum Teil ein oder sogar zwei ganze Filets als Probe genommen. Für die anorganischen Analyseparameter wurden die Proben in Kunststoffschälchen, für die organischen Parameter in Aluminiumfolie verpackt und tiefgefroren zu den Laboren des LfU gesendet. Eine eindeutige Probenbezeichnung ergibt sich aus dem Untersuchungsjahr, der laufenden Fischnummer und dem Gewebe.

4.1.2 Probennahmestellen

Die Fische werden bayernweit an 50 Probennahmestellen entnommen (Abb. 1), die sich überwiegend an größeren Fließgewässern befinden. An diesen Stellen werden auch noch andere Messprogramme, wie z. B. chemische oder biologische Untersuchungen für die Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie, Schwebstoffuntersuchungen oder Wasseranalytik im Rahmen des Landesmessnetzes durchgeführt. Es gibt sowohl Probennahmestellen an Belastungsschwerpunkten, als auch an relativ unbeeinflussten Gewässern. Die einzelnen Probennahmestellen sind in Tab. 1 aufgelistet. Die Reihenfolge der Probennahmestellen wurde nach dem Prinzip „von der Quelle zur Mündung“ festgelegt.

Tab. 1: Verzeichnis der Probennahmestellen des bayerischen Fischschadstoffmonitorings

| Regierungsbezirk | Gewässer | Probennahmestelle | FiSchMo-Stellen-Nr. |
|--------------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------|
| Flussgebiet Donau | | | |
| Schwaben | Alpsee bei Füssen | Hohenschwangau, Nordostende | 70 |
| Schwaben | Iller | Senden, oberhalb Ayer Wehr | 75 |
| Schwaben | Donau | Dillingen, Brücke St 2033 | 63 |
| Schwaben | Eger | Harburg, Egermühle, Steg | 66 |
| Schwaben | Wörnitz | Eisenbahnbrücke oberhalb Ronheim | 65 |
| Schwaben | Lech | Feldheim, KW-OW, Brücke B16 | 68 |
| Oberbayern | Donau | Bittenbrunn, KW-UW | 1 |
| Oberbayern | Paar | oberhalb Manching | 74 |
| Niederbayern | Donau | Neustadt | 12 |
| Mittelfranken | Altmühl | Thann, oberhalb Brücke | 48 |
| Oberpfalz | Altmühl | Dietfurt, Brücke Grögling | 23 |
| Niederbayern | Donau | Bad Abbach, Staustufe UW | 13 |
| Oberpfalz | Naab | Unterköblitz, Brücke B14 | 25 |
| Oberpfalz | Vils | Dietldorf, Pegel | 71 |
| Oberpfalz | Naab | Heitzenhofen, Brücke | 24 |
| Oberpfalz | Regen | Regenstauf, KW-OW | 28 |
| Niederbayern | Donau | Deggendorf, Altwasser Metten | 14 |
| Oberbayern | Amper | Moosburg, oh. Amperkanal | 9 |
| Oberbayern | Isar | Moosburg, oh. Amperkanal | 3 |
| Niederbayern | Mittlerer Isarkanal | Eching i.Ndb., Stausee bis Hofham | 17 |
| Niederbayern | Isar | Plattling | 18 |
| Niederbayern | Vils | Vilshofen, Grafenmühl, OW | 19 |
| Oberbayern | Salzach | Laufen, Pegel | 6 |
| Oberbayern | Salzach | Haiming, uh. Alzkanal | 7 |
| Oberbayern | Inn | Kirchdorf | 4 |
| Oberbayern | Inn | Markt, Dornitzen, uh. Alzmündung | 5 |
| Niederbayern | Inn | Simbach | 20 |
| Niederbayern | Inn | Passau, KW Ingling OW | 21 |
| Niederbayern | Donau | Oberzell, KW Jochenstein OW | 15 |

Fortsetzung Tab. 1: Verzeichnis der Probennahmestellen des bayerischen Fischschadstoffmonitorings

| Regierungs-bezirk | Gewässer | Probennahmestelle | FiSchMo- Stellen-Nr. |
|---------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| Flussgebiet Elbe | | | |
| Oberpfalz | Wondreb | Schloppach, Brücke | 30 |
| Oberfranken | Röslau | oberhalb Fischern (Gem. | 38 |
| Oberfranken | Eger | Hohenberg, Hammermühle | 37 |
| Oberfranken | Sächsische Saale | Joditz, Mühle, OW | 39 |
| Flussgebiet Main / | | | |
| Mittelfranken | Main-Donau-Kanal | Hilpoltstein, Brücke bis | 47 |
| Mittelfranken | Brombachsee | Steinschüttung, Hauptdamm | 76 |
| Mittelfranken | Brombach | Oberhalb Mandlesmühle | 49 |
| Mittelfranken | Pegnitz | Ottensoos, unterhalb Brücke | 44 |
| Mittelfranken | Regnitz | Erlangen Hüttendorf, oberhalb | 46 |
| Oberfranken | Regnitz | Hausen b. Forchh., oberhalb | 35 |
| Oberfranken | Trinkwassertalsperre Mauthaus | Nurn, Westlich des Entnahmeturms | 42 |
| Oberfranken | Main | Mainleus, unterhalb Brücke | 72 |
| Oberfranken | Main | Hallstadt, zw. Zug- und | 73 |
| Unterfranken | Main | Schweinfurt, unterhalb | 56 |
| Unterfranken | Schwarzach | Oberhalb Münsterschwarzach | 60 |
| Unterfranken | Main | Erlabrunn, KW-OW | 55 |
| Unterfranken | Fränkische Saale | Gemünden, Schönau | 58 |
| Unterfranken | Sinn | Rieneck, Gut Dürrhof | 57 |
| Unterfranken | Main | Rothenfels, KW-OW | 54 |
| Unterfranken | Main | Kleinheubach, KW-OW | 53 |
| Unterfranken | Main | Oberhalb Kahl | 52 |

Die Stellen sind folgendermaßen auf die Flussgebiete verteilt:

- 29 Probennahmestellen im Flussgebiet Donau
- 4 Probennahmestellen im Flussgebiet Elbe
- 17 Probennahmestellen im Flussgebiet Main / Rhein

Im Flussgebiet der Weser wurde keine Probenstelle ausgewählt, da dies nur zu einem sehr kleinen Teil nach Bayern hineinreicht.

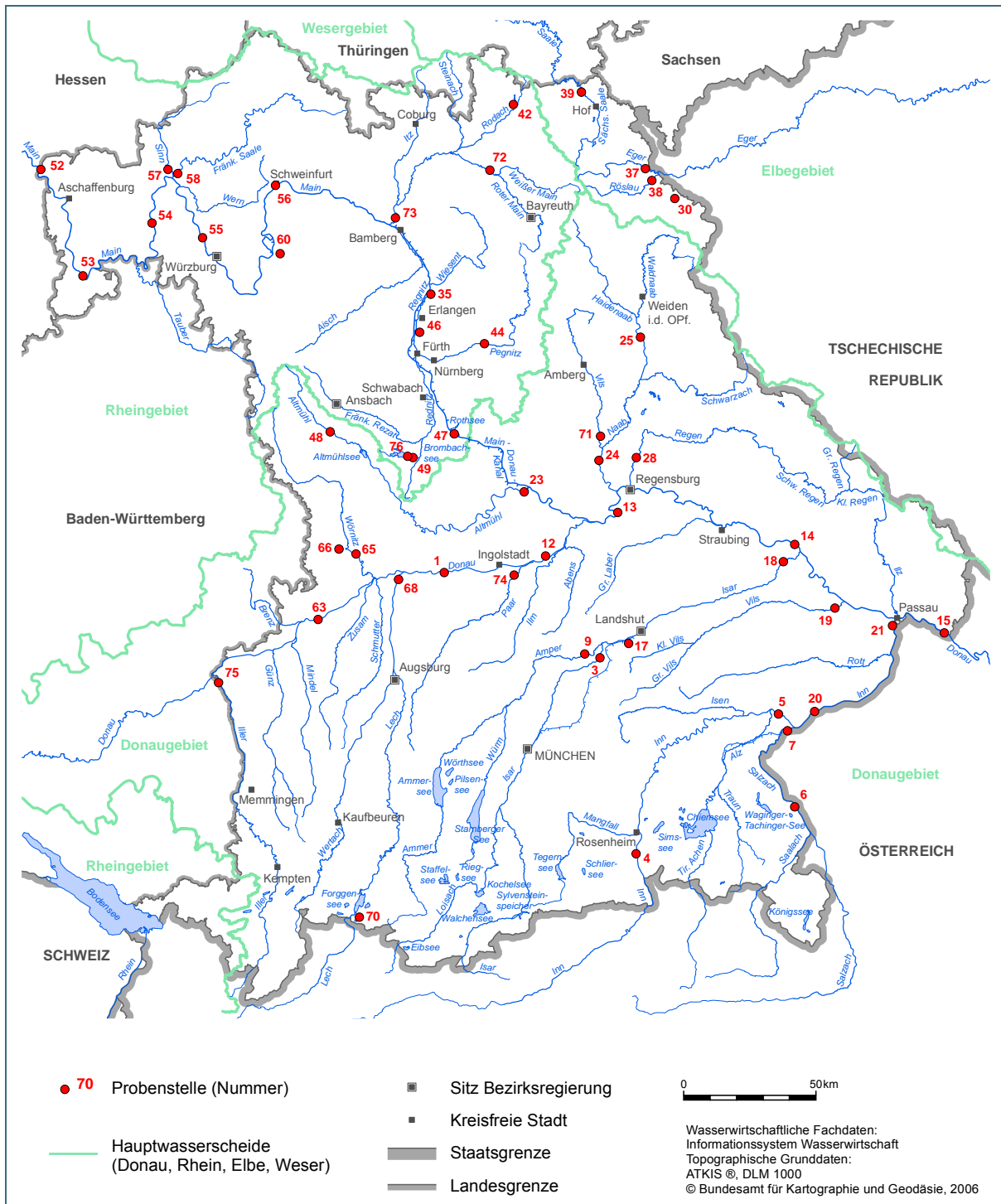


Abb. 1: Probennahmestellen des bayerischen Fischschadstoffmonitorings

4.2 Muschelschadstoffmonitoring (MuSchMo)

4.2.1 Probennahme

Das Muschelschadstoffmonitoring ist ein aktives Monitoring, d.h. es werden Muscheln für einen bestimmten Zeitraum in einem Gewässer exponiert und anschließend auf Ihren Schadstoffgehalt untersucht. Die Exposition erfolgte jeweils im Frühjahr (meist April) und im Herbst (meist Oktober) für ein halbes Jahr. In der Regel wurde monatlich kontrolliert, in welchem Zustand sich Muscheln und Netzkäfig befinden. In einigen Fällen mussten die Tiere nach einer kürzeren Expositionszeit aus einzelnen Gewässern genommen werden, da sonst vermutlich alle Individuen an diesem Standort verendet wären.

Sofern *Dreissena polymorpha* (Dreikant- oder Wandermuschel) in einem Gewässer bereits eingewandert war, wurde diese Art auch für das Monitoring verwendet. Circa 200 Muscheln wurden hierzu mit einigen kleinen Steinen als Anheftungssubstrat in Netze gefüllt. Diese Netze wurden in einem Lochblechzylinder befestigt, der mit einem Stahlseil am Ufer befestigt war (Abb. 2). Die Muschelkäfige hingen oftmals direkt an der Ufermauer oder lagen im Blockwurf. In dreikantmuschelfreien Gewässern wurde auf *Anodonta sp.* (Teichmuschel) zurückgegriffen, wobei jedoch nur maximal 6 Individuen ohne Steine ins Netz gelegt wurden.

Die exponierten Dreikantmuscheln wurden kurz vor der Exposition von Tauchern im Starnberger See gesammelt. Für das Monitoring wurden Muscheln einer einheitlichen Größenklasse von ca. 20 mm Länge ausgewählt. Die exponierten Teichmuscheln stammten aus der Teichanlage des LfU in Wienbach.

Der Transport der Muscheln erfolgte gekühlt in wassergesättigter Atmosphäre. Im Labor wurden die gewaschenen Muscheln einer Probenstelle gewogen und gezählt. Hieraus wurde das mittlere Gesamtgewicht berechnet. Bei den Dreikantmuscheln wurden je 20 Individuen vermessen (Länge, Breite, Höhe) und hieraus die mittlere Länge, Breite und Höhe ermittelt. Für die Analytik wurde bei ca. 100 Dreikantmuscheln der Muschelweichkörper ohne Atemwasser entnommen, wobei aus dem Gewicht und der Anzahl der Muscheln das mittlere Weichkörpergewicht berechnet wurde.

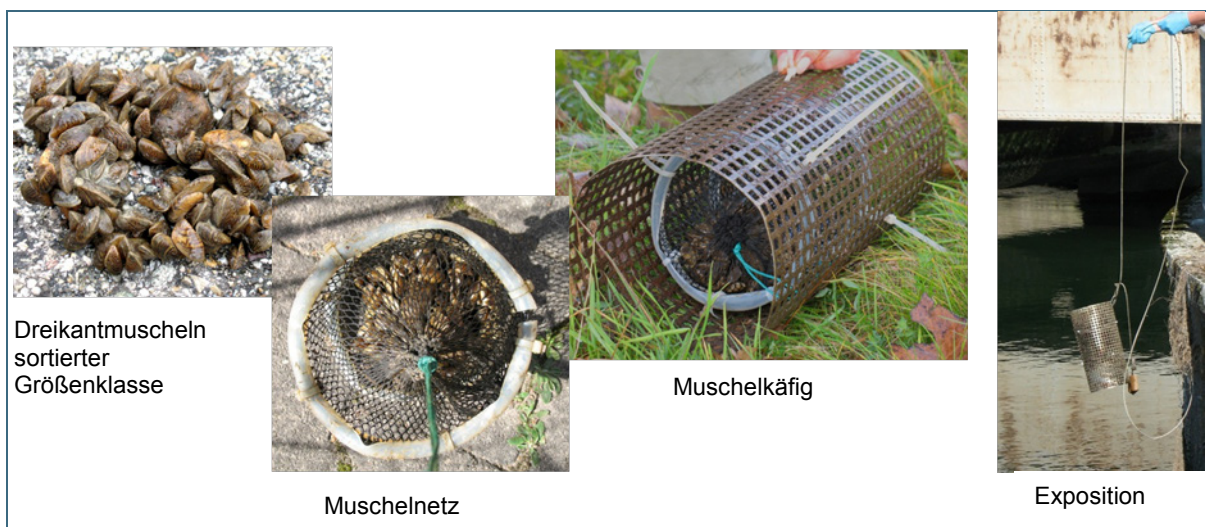


Abb. 2: Muschelexposition im Rahmen des bayerischen Muschelschadstoffmonitorings.

Die Muschelweichkörper wurden ab Herbst 2010 mittels eines Dispergierstabes (Ultraturrax) homogenisiert. Vor diesem Zeitpunkt wurden die Muschelproben mittels eines Messers zerkleinert und händisch gemischt. Für die anorganischen Analysenparameter wurden Teilproben in Kunststoffschälchen, für die organischen Parameter in Aluminiumfolie verpackt und tiefgefroren zu den Laboren des LfU gesendet. Ab Herbst 2011 wurden die Proben für die Elementanalytik lyophilisiert. Die angegebenen Elementgehalte beziehen sich immer auf das Frischgewicht des Gewebes.

4.2.2 Probennahmestellen

Die Muscheln werden bayernweit an 15 Probennahmestellen, die sich ausschließlich an Fließgewässern befinden exponiert. An diesen Stellen werden auch noch andere Messprogramme, wie z. B. chemische oder biologische Untersuchungen für die Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie, Schwebstoffuntersuchungen oder Wasseranalytik im Rahmen des Landesmessnetzes durchgeführt. Auch die Muscheln aus den Ursprungsgewässern werden als Vergleichs- oder „Nullprobe“ untersucht.

Die Probenstellen sind folgendermaßen auf die Flussgebiete verteilt:

- 13 Probennahmestellen im Flussgebiet Donau
- 4 Probennahmestellen im Flussgebiet Main / Rhein

Tab. 2 listet die Probenstellen auf. Die Reihenfolge der Probennahmestellen wurde nach dem Prinzip „von der Quelle zur Mündung“ festgelegt. Abb. 3 gibt einen Überblick zur Lage der Messstellen.

Tab. 2: Verzeichnis der Probennahmestellen des bayerischen Muschelschadstoffmonitorings

| Regierungsbezirk | Gewässer | Probennahmestelle | MuSchMo-Stellen-Nr. |
|---------------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|
| Flussgebiet Donau | | | |
| Oberbayern | Teich | Wielenbach | 30 |
| Oberbayern | Loisach | Wolfratshausen, KA-UW | 24 |
| Oberbayern | Starnberger See | Garatshausen | 31 |
| Schwaben | Donau | Günzburg, KW-OW | 19 |
| Schwaben | Lech | Feldheim, KW-OW | 20 |
| Oberbayern | Alzkanal, linke Seite | Neuhofen, KW-UW | 21 |
| Oberbayern | Alzkanal, rechte Seite | Neuhofen, KW-UW | 22 |
| Oberbayern | Alz | Unterhalb Werk Gendorf | 23 |
| Oberbayern | Alz | Emmerting | 1 |
| Niederbayern | Inn | Ering, KW-OW | 3 |
| Niederbayern | Isar | Altheim, KW-OW | 6 |
| Niederbayern | Donau | Jochenstein, KW-OW | 5 |
| Oberpfalz | Naab | Heitzenhofen, Pegel | 9 |
| Flussgebiet Main / Rhein | | | |
| Oberfranken | Regnitz | Hausen, KW-OW | 13 |
| Unterfranken | Main | Wipfeld | 14 |
| Unterfranken | Main | Kleinostheim | 16 |
| Unterfranken | Main | Kahl | 36 |

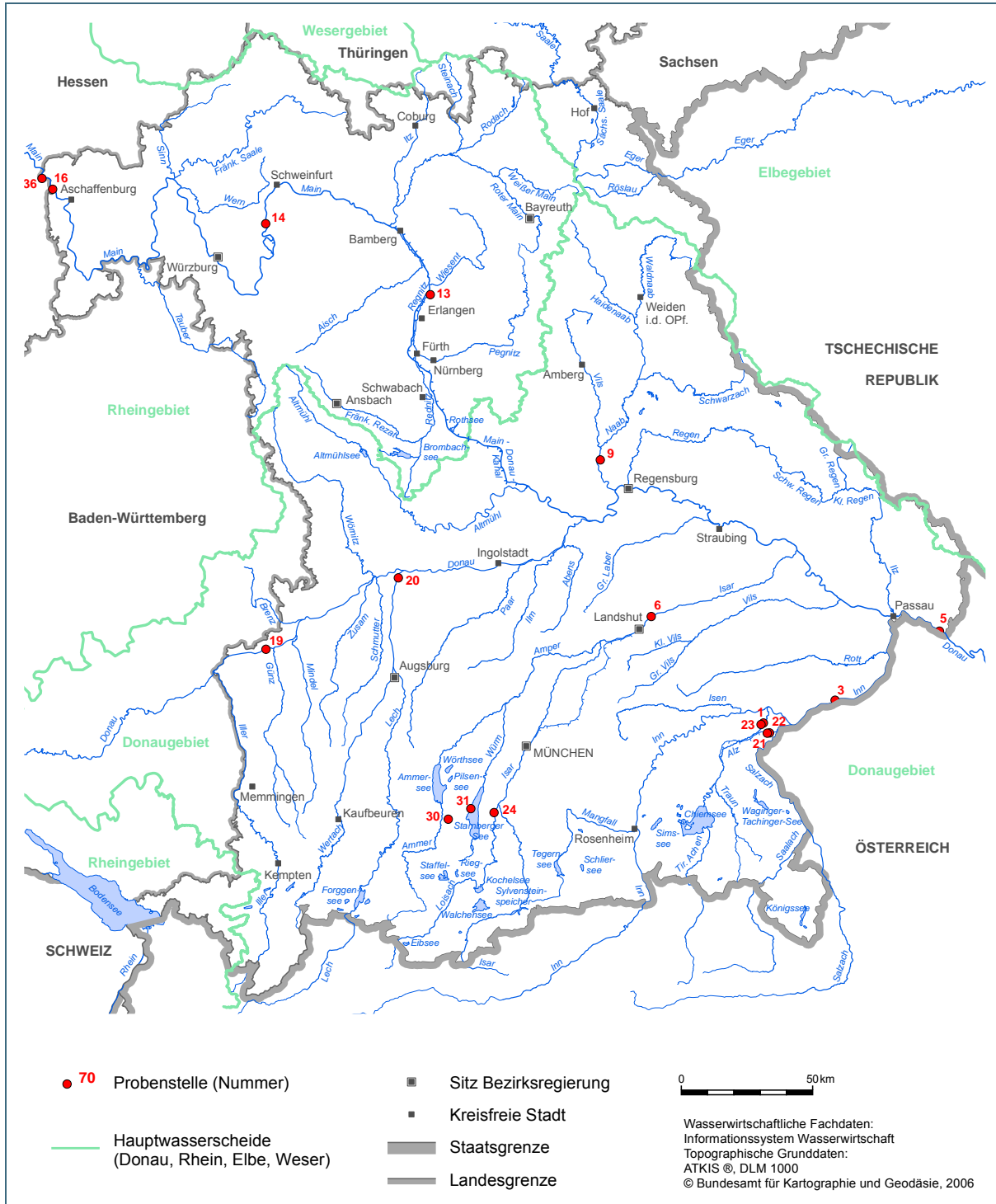


Abb. 3: Probennahmestellen des bayerischen Muschelschadstoffmonitorings

4.3 Untersuchte Stoffe, analytische und statistische Verfahren

Die im Muschelweichkörper und in den verschiedenen Fischgeweben untersuchten Elemente und Verbindungen sind in den Tab. 3 und Tab. 4 mit den zugehörigen Umweltqualitätsnormen (UQN) dargestellt. Gültige UQN für Biota liegen derzeit nur für 3 Analyte vor. Sofern Stoffe nicht über den ganzen Berichtszeitraum (X) analysiert wurden, sind die Untersuchungsjahre angegeben.

Die Stoffauswahl für das Fisch- und Muschelschadstoffmonitoring wurde in den Jahren 2007 bis 2011 um die Elemente Vanadium, Mangan, Eisen, Rubidium, Strontium, Molybdän, Silber, Zinn, Barium, Gadolinium, Thallium und Uran erweitert, da diese Elemente bei der angewendeten Methode ohne Mehraufwand mitbestimmt werden können. Wie der Tab. 3 zu entnehmen ist, liegen damit auch Daten zu toxikologisch nicht relevanten Stoffen vor. Diese werden im Anhangband (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2013) mit angegeben, jedoch nicht diskutiert. Die Elemente Bor und Aluminium wurden aus dem Untersuchungsprogramm gestrichen, da sie aufgrund der ausgewählten Methode nicht ausreichend genau, beziehungsweise nur mit einer schlechten Wiederfindungsrate bestimmt werden können. Im Jahr 2011 wurde zusätzlich noch der Gehalt an AHTN untersucht.

Tab. 3: In den Geweben untersuchte Elemente, Bestimmungsgrenzen und Umweltqualitätsnormen

| Stoff Abk. | Stoff | Bestimmungsgrenze (mg/kg FG) | Analysiert in | | | Umweltqualitätsnorm (µg/kg FG) |
|------------|-------------|------------------------------|---------------|------------|---------------|--------------------------------|
| | | | Fischmuskel | Fischleber | Muschelkörper | |
| V | Vanadium | 0,01 | 2009 | 2009 | 2010/11 | |
| Cr | Chrom | 0,01 | X | 2009 | X | |
| Mn | Mangan | 0,01 | 2009 | 2009 | X | |
| Fe | Eisen | 0,01 | - | - | 2010 | |
| Co | Kobalt | 0,01 | X | 2009 | X | |
| Ni | Nickel | 0,01 | X | 2009 | X | |
| Cu | Kupfer | 0,01 | X | 2009 | X | |
| Zn | Zink | 0,01 | X | 2009 | X | |
| As | Arsen | 0,05 | X | 2009 | X | |
| Se | Selen | 0,05 | X | 2009 | X | |
| Rb | Rubidium | 0,01 | 2009 | 2009 | 2010/11 | |
| Sr | Strontium | 0,01 | - | - | 2011 | |
| Mo | Molybdän | 0,01 | 2009 | 2009 | 2010/11 | |
| Ag | Silber | 0,01 | 2008/09 | 2009 | X | |
| Cd | Cadmium | 0,01 | X | 2009 | X | |
| Sn | Zinn | 0,01 | 2009 | 2009 | 2011 | |
| Sb | Antimon | 0,01 | X | 2009 | X | |
| Ba | Barium | 0,01 | - | - | 2011 | |
| Gd | Gadolinium | 0,001 | 2009 | 2009 | - | |
| Hg | Quecksilber | 0,01 | X | 2009 | X | 20 |
| Tl | Thallium | 0,01 | 2009 | 2009 | 2010/11 | |
| Pb | Blei | 0,01 | X | 2009 | X | |
| U | Uran | 0,001 | 2009 | 2009 | 2010/11 | |

Tab. 4: In den Geweben untersuchte organische Parameter, Bestimmungsgrenzen und Umweltqualitätsnormen

| Stoff Abk. | Stoff | Bestimmungsgrenze (µg/kg FG) | Analysiert in | | | Umweltqualitätsnorm (µg/kg FG) |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|---------------|------------|---------------|--------------------------------|
| | | | Fischmuskel | Fischleber | Muschelkörper | |
| 3Cl- | 1,2,4-Trichlorbenzol | 0,2 | X | X | X | |
| 5Cl- | Pentachlorbenzol | 0,2 | X | X | X | |
| HCB | Hexachlorbenzol | 0,2 | X | X | X | 10 |
| HCBD | Hexachlorbutadien | 0,2 | X | X | X | 55 |
| PCB 28 | Polychlorierte Biphenyle (Indikator-PCB) | 0,2 | X | X | X | |
| PCB 52 | | 0,2 | X | X | X | |
| PCB | | 0,2 | X | X | X | |
| PCB | | 0,2 | X | X | X | |
| PCB | | 0,2 | X | X | X | |
| PCB | | 0,2 | X | X | X | |
| PCDD/F | 17 PCDD/PCDF-Kongenerere | 0,01 - 0,2 * ng / kg FG | 2009 | - | - | |
| dl-PCB | 12 dioxinähnliche PCB-Kongenerere | 0,1 – 1 * ng / kg FG | 2009 | - | - | |
| Ges.-TEQ | Toxizitätsäquivalent (für PCDD, PCDF, dl-PCB, WHO 1997) | | 2009 | - | - | RL 2013/39/EU (2012) |
| OP | 4-tert-Octylphenol | 1 | 2007 | 2007 | X | |
| NP | 4-iso-Nonylphenol | 10 | 2007 | 2007 | X | |
| DEHP | Di(2-ethylhexyl)phthalat | 100 | 2007 | 2007 | X | |
| HHCB | Galaxolid ®, 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta-γ-2-benzopyran | 10 | 2007 | 2007 | X | |
| AHTN | Tonalid ®, 6-Acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetraline | 3 | - | - | 2011 | |
| TCL | Triclosan | 3 | 2007 | 2007 | - | |
| TCL-M | Methyl-Triclosan | 1 | 2007 | 2007 | X | |

* pro Kongener

Parallel zu den jeweiligen Probenserien wurden Qualitätssicherungsmaßnahmen durchgeführt und dokumentiert. Dazu gehörten unter anderem die Teilnahme an Laborvergleichsuntersuchungen, die Überprüfung von Blindwerten, die Untersuchung von zertifizierten Referenzmaterialien oder laborinternen Referenzproben und die Messung von Kontrollstandards zur Überprüfung der Kalibrierfunktionen.

4.3.1 Anorganische Parameter

Probenaufarbeitung

Zur Bestimmung der Schwermetall- und Elementgehalte in Fisch- und Muschelproben wurde ca. 1g des gefrorenen Probenmaterials mittels Mikrowellendruckaufschluss mit 5 ml Salpetersäure (65 %, suprapur) und 2 ml Wasserstoffperoxid (30%) bei 200°C oxidativ aufgeschlossen.

Bestimmung des Quecksilbergehaltes

Ein Aliquot der Aufschlusslösung wurde mittels Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (AAS, FIMS bzw. Flow Injection Mercury System) auf die Quecksilberkonzentration untersucht. Die Proben wurden direkt ohne ein zusätzliches Aufschlussverfahren mit Kaliumpermanganat / Kaliumperoxodisulfat in Anlehnung an DIN EN 1483 gemessen. Ein Teil der Proben wurde zusätzlich mittels Quecksilber-Direktanalyzer (Bestimmung direkt aus der festen Probe ohne vorherigen Aufschluss) gemäß EPA-Methode 7473 untersucht.

Bestimmung der übrigen Elementgehalte

An einem weiteren Aliquot der Aufschlusslösung erfolgte nach Zugabe von Rhodium, Indium und Lutetium als internem Standard die Bestimmung der Elementgehalte mittels Massenspektrometrie (ICP-MS, inductively coupled plasma – mass spectrometry) gemäß DIN EN ISO 17294-2.

Die Ergebnisse der Elementanalysen wurden in mg / kg Frischgewicht (FG) angegeben.

4.3.2 Organische Parameter

Je nach Parametergruppe wurden die Gewebeproben mit verschiedenen Methoden aufgearbeitet.

Probenaufarbeitung für die Bestimmung der chlorierten Verbindungen (Parametergruppe 1)

Je nach Fettgehalt der Fische wurden bis zu 1,5 g der Muskel- und Leberproben beziehungsweise 1 g der Muschelproben mit wasserfreiem Natriumsulfat und Seesand in einer Mühle homogenisiert. Die Proben wurden mit internen Standards dotiert und mittels beschleunigter Lösemittelextraktion (ASE, Accelerated Solvent Extraction) bei 100 °C unter Druck mit n-Hexan extrahiert. Im selben Arbeitsschritt wurde eine Extraktreinigung mit saurem Aluminiumoxid durchgeführt. Das Einengen des Extraktes erfolgte durch Destillation mit einer modifizierten Soxhlet-Apparatur sowie durch Abblasen mit Stickstoff auf ca. 1 ml Endvolumen.

Probenaufarbeitung für die Bestimmung von Octylphenol, 4-iso-Nonylphenol, DEHP, HHCB, AHTN, Triclosan, Methyl-Triclosan (Parametergruppe 2)

1 bis 2 g der Muschelproben wurden wie oben beschrieben homogenisiert und mittels ASE mit einem Gemisch aus n-Hexan / Dichlormethan 1:1 unter gleichen Bedingungen extrahiert, jedoch ohne gleichzeitige Reinigung über Aluminiumoxid. Im Anschluss erfolgte die Reinigung des eingengten Extraktes durch Adsorptionschromatographie an einer Kieselgelsäule. Es folgten das Einengen des Extraktes und zuletzt eine Derivatisierung mit MSTFA (N-Methyl-N-(trimethylsilyl)-trifluoracetamid).

Messverfahren für Parametergruppe 1 und 2

Die Messungen wurden mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Gerätesystemen (GC-MS) durchgeführt. Die Messung der chlorierten Verbindungen basiert auf DIN 38407-3; die Messung der Parametergruppe 2 auf einer Hausmethode in Anlehnung an DIN EN ISO 18857-2. Die gaschromatographische Trennung der Zielverbindungen erfolgte dabei in einer Kapillarsäule (DB 17-MS für Parametergruppe 1 und DB 1701 für Parametergruppe 2) unter Verwendung eines für die jeweiligen Stoffgruppen geeigneten Temperaturprogramms und dem Trägergas Helium. Die Messung wurde im SIM-Modus (Selected Ion Monitoring) durchgeführt. Die Identifizierung der Verbindungen erfolgte über die

charakteristischen Massen (eine Quantifier- und zwei Qualifier-Massen) sowie die Retentionszeit. Die Berechnung der Ergebnisse erfolgte automatisch über die im Vorfeld erstellten Kalibrierkurven unter Berücksichtigung der internen Standards.

Die Angabe der Ergebnisse erfolgte in $\mu\text{g} / \text{kg}$ Frischgewicht (FG).

Probenaufarbeitung für die Bestimmung von chlorierten Dioxinen/Furanen (PCDD/F) und dioxinähnlichen PCB (dl-PCB), bei gleichzeitiger Bestimmung von Indikator-PCB, Penta- und Hexachlorbenzol (Parametergruppe 3)

Probenaufarbeitung und Messung entsprechen weitestgehend der DIN 38414-24.

Mindestens 10 g Muskelprobe wurden auf einer gewogenen Schale (Metall, Porzellan oder Glas) in dünne Scheiben geschnitten ausgebracht und im Abzug an der Luft bis zur Gewichtskonstanz ca. 5 – 8 Tage getrocknet. Die trockene Probe wurde mit Pinzette und Spatel zerkleinert und mit ca. 10 g Natriumsulfat vermengt. Dabei wurde darauf geachtet, dass das gesamte Fett am Natriumsulfat haftete und aus der Schale entnommen wurde. Die Probe wurde in eine vorbereitete Extraktionszelle gegeben und mit einer Pinzette etwas zusammengedrückt. Fettreste auf der Schale wurden zuerst mit Natriumsulfat, dann mit Kieselgel aufgenommen und hinzugefügt. Nach Auffüllen mit Kieselgel wurde mittels beschleunigter Lösemittelextraktion (ASE) bei 120 °C unter Druck mit Toluol extrahiert.

Nach Zugabe aller chemisch identischen ^{13}C -markierten Quantifizierungsstandards und Einengen auf ca. 10 ml erfolgte eine Aufreinigung der Extrakte mit mehreren flüssigchromatographischen Schritten:

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

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

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

Messverfahren für die Parametergruppe 3

Die Messungen für die Parametergruppe 3 wurden mit Gaschromatographie, gekoppelt mit hochauflösender Massenspektrometrie (GC-HRMS) durchgeführt. Für jeden Chlorierungsgrad der PCDD bzw. PCDF, PCB und Chlorbenzole werden jeweils die Massenspuren der zwei intensivsten Molekülionennmassen für die nativen Verbindungen und die internen ^{13}C -Standards aufgenommen. Die Quantifizierung erfolgt über die internen ^{13}C -Standards nach der Isotopenverdünnungsmethode unter Berücksichtigung der aktuellen Responsefaktoren.

Bestimmungsgrenzen, TEQ-Berechnung und Ergebnisunsicherheit:

Die Nachweisgrenze ist in der GC-MS-Analytik in der Regel definiert als das Dreifache der mittleren Höhe des Grundrauschens der zur Quantifizierung verwendeten Massenspur; die Bestimmungs- oder Quantifizierungsgrenze entspricht dem Zehnfachen der mittleren Höhe des Rauschens. Die Toxizitätsäquivalentkonzentration (TEQ) der PCDD/F und der dl-PCB ist mit Berücksichtigung der halben Nachweisgrenze für nicht nachweisbare bzw. nicht quantifizierbare Kongenere angegeben. Für die TEQ-Berechnung wurden die 2,3,7,8-TCDD-Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) der WHO von 1997 verwendet.

Die Empfindlichkeit der GC/MS-Analyse nimmt innerhalb einer Substanzgruppe mit steigendem Chlorierungsgrad ab, wodurch die Bestimmungsgrenzen entsprechend ansteigen. Von Probe zu Probe kann die Empfindlichkeit der Messung schwanken, sodass sich bei jeder Probe unterschiedliche Bestimmungsgrenzen ergeben. Die Ergebnisunsicherheit der Toxizitätsäquivalentkonzentration (TEQ) beträgt für die PCDD/F und dioxinähnlichen PCB jeweils 25 %.

Die Angabe der Ergebnisse erfolgte in ng / kg Frischgewicht (FG).

Bestimmung des Fettgehalts

Die Bestimmung des Fettgehalts in Fischmaterial erfolgte mittels ASE der gemäß 2.4.2.1 vorbereiteten Muskel- und Leberproben mit n-Hexan ohne Verwendung von Aluminiumoxid, Entfernen des Lösungsmittels durch Destillation sowie gravimetrischer Bestimmung der extrahierten Lipide.

Die Ergebnisse wurden in g / kg Frischgewicht (FG) angegeben.

4.3.3 Bewertungsgrundlagen und Statistische Verfahren

Die für die untersuchte Stoffliste bereits derzeit oder ab 2018 gültigen Umweltqualitätsnormen (UQN) sind in den Tab. 3 und Tab. 4 angegeben. Die UQN für Quecksilber wird im vorliegenden Bericht auf Fischmuskulatur und Muschelweichkörper angewendet, da sie zum Schutz tierischer Konsumenten festgelegt wurde. Ein Vergleich dieser UQN mit Gehalten in Lebergewebe erfolgte nicht, da die Quecksilbergehalte in der Leber immer geringer waren als die in Muskulatur. Die gültige, primär zum Schutz des Menschen festgelegte UQN für HCB wurde ebenfalls nur mit Gehalten in Muskulaturproben verglichen. Die UQN für HCBd wurde wiederum zum Schutz tierischer Konsumenten festgelegt und zur Bewertung von Fischmuskulatur und -leber sowie Muschelweichkörper herangezogen. In der vorliegenden Untersuchungsserie wurde das Gesamt-Toxizitätsäquivalent (PCDD/F und dioxinähnliche PCB) nur in Aalmuskulaturproben ermittelt. Daher konnte die 2013 beschlossene und ab 2018 gültige UQN für das Gesamt-Toxizitätsäquivalent (PCDD/F und dioxinähnliche PCB) auch nur auf diese Proben angewendet werden.

Für viele der analysierten Parameter sind keine Umweltqualitätsnormen festgelegt oder in der am 12. August 2013 verabschiedeten Richtlinie 2013/39/EU enthalten. Lebensmittelrechtliche Höchstgehalte (Tab. 5) liegen für einige Analyte vor und werden gegebenenfalls in die Beurteilung der Stoffgehalte miteinbezogen. Auch Höchstgehalte, die erst ab 2012 gültig sind werden mit den Konzentrationen in den untersuchten Fische aus den Jahren 2007 – 2009 verglichen, um Hinweise zu erhalten, an welchen Probennahmestellen Belastungen vorliegen könnten.

Da im Rahmen des Fischschadstoffmonitoring zum Teil nur geringe Probenzahlen untersucht wurden und auch die Messunsicherheit nicht wie in der Lebensmittelüberwachung üblich vom Messwert abgezogen wurde, geben Gehalte, die über den lebensmittelrechtlich zulässigen Höchstgehalten liegen nur einen Hinweis darauf, dass eine Überschreitung dieser Höchstgehalte nicht auszuschließen ist. Ent-

sprechende Beurteilungen können nur durch das Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL) erfolgen.

Tab. 5: Lebensmittelrechtliche Grenzwerte für Fischgewebe

| Analyt | Verordnung | Einheit | Höchstgehalt Wildfischmuskulatur (ohne Aal) | Höchstgehalt Aalmuskulatur | Höchstgehalt Fischleber |
|-----------------------|---------------------------------|----------|---------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| Cadmium | VO (EG)1881/2006 | mg/kg FG | 0,050 | 0,10 | |
| Quecksilber | VO (EG)1881/2006 | mg/kg FG | 0,50 (nicht für Hecht) | 1,0 (auch für Hecht) | |
| Blei | VO (EG)1881/2006 | mg/kg FG | 0,30 | 0,30 | |
| HCB | RHmV (zuletzt geändert 2010) | | 0,05 mg/kg FG (<10% Fett) | 0,5 mg/kg Fett (>10% Fett) | |
| Indikator-PCB (Summe) | VO (EG)1881/2006 Stand 2012 | µg/kg FG | 125 | 300 | 200 |
| PCDD/F-TEQ (WHO) | VO (EG)1881/2006 Stand 2012 | ng/kg FG | 3,5 | 3,5 | |
| PCDD/F-PCB-TEQ (WHO) | VO (EG)1881/2006 Stand 2012 | ng/kg FG | 6,5 | 10,0 | 20,0 |

Die Bewertung der meisten analysierten Parameter musste anhand der für den Datensatz durchgeführten statistischen Berechnungen erfolgen. Aufgrund der Zielsetzung Belastungsschwerpunkte zu erkennen, wurden dazu die Stoffgehalte in Fischen oder Muscheln einer Art von einer Probenstelle in Beziehung gesetzt zu den Stoffgehalten aller Individuen dieser Art von allen Probenstellen. In einigen Fällen wurden auch zwei Probenstellen direkt gegeneinander getestet. Signifikante Unterschiede wurden zur Beurteilung der jeweiligen Stoffgehalte verwendet. Medianwerte, deren Datengrundlage signifikante Unterschiede gegenüber den Vergleichsdaten aller Fische derselben Art aller Stellen aufweist, sind in der Tabelle mit den Einzelergebnissen im Anhangband (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2013) farblich markiert. Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden für die Berechnungen in Höhe der halben Bestimmungsgrenze berücksichtigt.

Um Unterschiede im Akkumulationsverhalten der verschiedenen Fischarten herauszuarbeiten, wurden die Stoffgehalte in den Arten Aal, Aitel, Barbe, Brachse, Rotaugen und Hecht auf signifikante Unterschiede bezüglich der untersuchten Analyte getestet. Weitere Arten konnten aufgrund der Stichprobengröße nicht getestet werden.

Die statistische Auswertung der Untersuchungsergebnisse sowie die grafische Darstellung der Boxplots erfolgte mit Hilfe der IBM SPSS Statistics Software (Version 19.0). Für die rückstandsanalytischen Daten wurde zunächst eine explorative Datenanalyse durchgeführt und die Normalverteilung mittels des Shapiro-Wilk-Tests geprüft. Im Falle einer Normalverteilung der Werte und einer Homogenität der Varianzen wurde zur Überprüfung möglicher Unterschiede zwischen den Gruppen die ANOVA Varianzanalyse, gefolgt vom Post-Hoc-Test Dunnett-T, herangezogen. Lag keine Normalverteilung der Werte vor oder waren sie inhomogen, wurde der nicht-parametrische Kruskal-Wallis-Test sowie der Mann-Whitney U-Test durchgeführt.

5 Ergebnisse

Im vorliegenden Bericht werden Ergebnisse von 1255 Gewebeproben ausgewertet. Für den überwiegenden Teil der analysierten Elemente und Verbindungen wurden die Konzentrationen sowohl in Muschelweichkörper, als auch im Leber- und Muskelgewebe verschiedener Fischarten bestimmt.

Die Konzentrationen der untersuchten Elemente waren in Muschelgewebe in der Regel höher oder zumindest vergleichbar mit denen in Fischgewebe. Nur die Rubidium- und Quecksilbergehalte waren sowohl in Fischmuskulatur als auch in der Leber höher als in Muschelgewebe. Kupfer und Selen wurden nur in der Fischleber in deutlich höherer Konzentration gefunden als in Muschelweichkörper. Die chlororganischen Verbindungen waren im Fischgewebe durchwegs in höheren Konzentrationen angereichert als im Muschelweichkörper.

5.1 Fischschadstoffmonitoring

In den Jahren 2007, 2008 und 2009 wurden 581 Fische von 50 Probenstellen untersucht.

Die minimalen, mittleren und maximalen Stoffkonzentrationen der Elemente und Verbindungen, die in der Muskulatur und Leber dieser Fische bestimmt wurden sind ebenso wie das 75%-Perzentil in Tab. 6 zusammengefasst. Im Anhangband (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2013) finden sich zusätzlich alle Analysenwerte für die einzelnen Fische nach Probenstellen und Gewebe sortiert und gegebenenfalls weitere statistische Kenngrößen für einzelne Arten einzelner Stellen.

Bei den analysierten Elementen und Verbindungen waren die Konzentrationen in der Leber normalerweise gleich hoch oder höher als in der Muskulatur. Nur **Quecksilber** reicherte sich stärker in der Muskulatur als in der Leber an.

In allen untersuchten Muskelproben und in mehr als 75% der Leberproben lagen die Gehalte an **Gadolinium** unter der Bestimmungsgrenze von 0,001 mg / kg Frischgewicht. In mehr als 75% der Muskelproben und mehr als 50% der Leberproben waren die Konzentrationen von **Antimon, Thallium** und **Uran** kleiner als die Bestimmungsgrenzen. Die Gehalte von **Vanadium, Molybdän, Silber, Cadmium** und **Blei** betragen in mehr als 75%, die von **Kobalt** und **Arsen** in mehr als 50% der Fischmuskulaturproben weniger als die Bestimmungsgrenzen.

In mehr als 75% der Leber- und in mehr als 50% der Muskulaturproben betragen die **Trichlorbenzol-** und **Hexachlorbutadiengehalte** weniger als die Bestimmungsgrenze von 0,20 µg / kg FG. Die **Pentachlorbenzolkonzentrationen** unterschritten in mehr als 75% der Leber- und mehr als 50% der Muskelproben diese Bestimmungsgrenze. Die **PCB28**-Konzentrationen lagen ebenfalls in mehr als 50% der Muskulaturproben unter 0,20 µg / kg FG.

Tab. 6: Minima, Mediane, 75%-Perzentile und Maxima der untersuchten Stoffgehalte in der Muskulatur (links, schwarz) und in der Leber (rechts, rot) aller untersuchten Fische aller bayerischen Untersuchungsstellen der Jahre 2007 - 2009.

| Stoff | | Minimum | | Median | | 75% Perzentil | | Maximum | | Stichprobe | |
|--------|----------|---------|--------|--------|--------|---------------|--------|---------|-------|------------|-----|
| V | mg/kg FG | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,09 | <0,01 | 0,20 | 0,01 | 4,4 | 176 | 39 |
| Cr | mg/kg FG | <0,01 | <0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,03 | 0,42 | 0,16 | 581 | 39 |
| Mn | mg/kg FG | 0,06 | 0,53 | 0,19 | 1,33 | 0,26 | 2,16 | 1,4 | 3,8 | 176 | 39 |
| Co | mg/kg FG | <0,01 | 0,02 | <0,01 | 0,06 | 0,01 | 0,15 | 0,20 | 0,43 | 581 | 39 |
| Ni | mg/kg FG | <0,01 | <0,01 | 0,03 | 0,07 | 0,06 | 0,13 | 2,0 | 4,1 | 581 | 39 |
| Cu | mg/kg FG | 0,09 | 2,2 | 0,20 | 12 | 0,25 | 18 | 0,80 | 69 | 581 | 38 |
| Zn | mg/kg FG | 2,4 | 19 | 4,9 | 36 | 15 | 50 | 37 | 118 | 581 | 39 |
| As | mg/kg FG | <0,05 | <0,05 | <0,05 | 0,10 | 0,07 | 0,20 | 3,0 | 1,3 | 581 | 39 |
| Se | mg/kg FG | 0,08 | 0,46 | 0,33 | 2,2 | 0,45 | 5,7 | 2,3 | 12 | 581 | 39 |
| Rb | mg/kg FG | 0,37 | 0,77 | 3,0 | 3,1 | 4,5 | 3,8 | 18 | 9,3 | 176 | 39 |
| Mo | mg/kg FG | <0,01 | 0,12 | <0,01 | 0,20 | <0,01 | 0,30 | 0,02 | 0,75 | 176 | 39 |
| Ag | mg/kg FG | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,03 | <0,01 | 0,06 | 0,04 | 0,98 | 379 | 39 |
| Cd | mg/kg FG | <0,01 | 0,01 | <0,01 | 0,15 | <0,01 | 0,46 | 0,03 | 3,5 | 581 | 39 |
| Sn | mg/kg FG | <0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,04 | 0,02 | 0,06 | 0,06 | 0,46 | 133 | 39 |
| Sb | mg/kg FG | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,01 | 0,08 | 0,09 | 581 | 39 |
| Gd | mg/kg FG | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | 0,009 | 133 | 39 |
| Hg | mg/kg FG | 0,01 | <0,01 | 0,16 | 0,03 | 0,27 | 0,10 | 2,3 | 0,4 | 581 | 39 |
| Tl | mg/kg FG | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,12 | 176 | 39 |
| Pb | mg/kg FG | <0,01 | 0,01 | <0,01 | 0,10 | <0,01 | 0,16 | 1,0 | 3,2 | 581 | 39 |
| U | mg/kg FG | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,029 | 176 | 39 |
| 3Cl- | µg/kg FG | <0,20 | <0,20 | <0,20 | <0,20 | <0,20 | <0,20 | 1,1 | 2,6 | 533 | 568 |
| 5Cl- | µg/kg FG | <0,20 | <0,20 | <0,20 | <0,20 | 0,25 | <0,20 | 5,4 | 13,0 | 581 | 568 |
| HCB | µg/kg FG | <0,20 | <0,20 | 0,27 | 1,5 | 4,7 | 2,6 | 132 | 297 | 581 | 568 |
| HCBD | µg/kg FG | <0,20 | <0,20 | <0,20 | <0,20 | <0,20 | <0,20 | 354 | 721 | 533 | 568 |
| PCB 28 | µg/kg FG | <0,20 | <0,20 | <0,20 | 0,55 | 0,64 | 1,3 | 13 | 66 | 581 | 568 |
| PCB 52 | µg/kg FG | <0,20 | <0,20 | 0,20 | 1,1 | 2,3 | 2,9 | 41 | 47 | 581 | 568 |
| PCB | µg/kg FG | <0,20 | <0,20 | 0,81 | 4,2 | 5,0 | 9,8 | 66 | 154 | 581 | 568 |
| PCB | µg/kg FG | <0,20 | <0,20 | 1,8 | 12 | 26 | 26 | 257 | 446 | 581 | 568 |
| PCB | µg/kg FG | <0,20 | 0,32 | 2,5 | 25 | 36 | 59 | 377 | 638 | 581 | 568 |
| PCB | µg/kg FG | <0,20 | <0,20 | 0,84 | 7,0 | 15 | 16 | 152 | 392 | 581 | 568 |

Tab. 7: Mediane der untersuchten Stoffgehalte in der Muskulatur aller untersuchten Aale, Aitel, Brachsen, Barben, Rotaugen und Hechte aller bayerischen Untersuchungsstellen der Jahre 2007 – 2009. Stichprobengröße in Klammer angegeben.

| Stoff | | Aal Muskel | Aitel Muskel | Barbe Muskel | Brachse Muskel | Rotauge Muskel | Hecht Muskel |
|------------|----------|---------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| V | mg/kg FG | <0,01 (56) | <0,01 (42) | <0,01 (10) | <0,01 (16) | | <0,01 (11) |
| Cr | mg/kg FG | 0,02 (184) | 0,01 (127) | 0,01 (20) | 0,01 (67) | 0,02 (28) | 0,02 (39) |
| Mn | mg/kg FG | 0,23 (56) | 0,18 (42) | 0,27 (10) | 0,14 (16) | | 0,20 (11) |
| Co | mg/kg FG | 0,01 (184) | <0,01 (127) | <0,01 (20) | <0,01 (67) | <0,01 (28) | <0,01 (39) |
| Ni | mg/kg FG | 0,03 (184) | 0,02 (127) | 0,02 (20) | 0,04 (67) | 0,04 (28) | 0,03 (39) |
| Cu | mg/kg FG | 0,22 (184) | 0,19 (127) | 0,23 (20) | 0,17 (67) | 0,19 (28) | 0,16 (39) |
| Zn | mg/kg FG | 19 (184) | 4,2 (127) | 3,4 (20) | 3,6 (67) | 4,4 (28) | 4,7 (39) |
| As | mg/kg FG | <0,05 (184) | <0,05 (127) | <0,05 (20) | 0,06 (67) | 0,08 (28) | <0,05 (39) |
| Se | mg/kg FG | 0,41 (184) | 0,20 (127) | 0,31 (20) | 0,49 (67) | 0,31 (28) | 0,24 (39) |
| Rb | mg/kg FG | 1,3 (56) | 4,7 (42) | 2,6 (10) | 3,4 (16) | | 4,2 (11) |
| Mo | mg/kg FG | <0,01 (56) | <0,01 (42) | <0,01 (10) | <0,01 (16) | | <0,01 (11) |
| Ag | mg/kg FG | <0,01 (123) | <0,01 (81) | <0,01 (17) | <0,01 (45) | <0,01 (17) | <0,01 (26) |
| Cd | mg/kg FG | <0,01 (184) | <0,01 (127) | <0,01 (20) | <0,01 (67) | <0,01 (28) | <0,01 (39) |
| Sn | mg/kg FG | 0,02 (41) | 0,01 (33) | 0,01 (9) | 0,02 (11) | | 0,01 (9) |
| Sb | mg/kg FG | <0,01 (184) | <0,01 (127) | <0,01 (20) | <0,01 (67) | <0,01 (28) | <0,01 (39) |
| Gd | mg/kg FG | <0,001 (41) | <0,001 (33) | <0,001 (9) | <0,001 (11) | | <0,001 (9) |
| Hg | mg/kg FG | 0,25 (184) | 0,11 (127) | 0,33 (20) | 0,15 (67) | 0,12 (28) | 0,15 (39) |
| Tl | mg/kg FG | <0,01 (56) | <0,01 (42) | <0,01 (10) | <0,01 (16) | | <0,01 (11) |
| Pb | mg/kg FG | <0,01 (184) | <0,01 (127) | <0,01 (20) | <0,01 (67) | <0,01 (28) | <0,01 (39) |
| U | mg/kg FG | <0,001 (56) | <0,001 (42) | <0,001 (10) | <0,001 (16) | | <0,001 (11) |
| 3Cl-Benz. | µg/kg FG | <0,20 (137) | <0,20 (126) | <0,20 (20) | <0,20 (67) | <0,20 (28) | <0,20 (39) |
| 5Cl-Benz. | µg/kg FG | 0,38 (184) | <0,20 (127) | <0,20 (20) | <0,20 (67) | <0,20 (28) | <0,20 (39) |
| HCB | µg/kg FG | 6,5 (184) | <0,20 (127) | <0,20 (20) | <0,20 (67) | <0,20 (28) | <0,20 (39) |
| HCBD | µg/kg FG | <0,20 (137) | <0,20 (126) | <0,20 (20) | <0,20 (67) | <0,20 (28) | <0,20 (39) |
| PCB 28 | µg/kg FG | 1,1 (184) | <0,20 (127) | <0,20 (20) | <0,20 (67) | <0,20 (28) | <0,20 (39) |
| PCB 52 | µg/kg FG | 4,2 (184) | <0,20 (127) | 0,34 (20) | <0,20 (67) | <0,20 (28) | <0,20 (39) |
| PCB 101 | µg/kg FG | 9,6 (184) | 0,30 (127) | 2,1 (20) | 0,54 (67) | 0,60 (28) | 0,45 (39) |
| PCB 138 | µg/kg FG | 46 (184) | 0,72 (127) | 6,3 (20) | 1,2 (67) | 1,1 (28) | 0,91 (39) |
| PCB 153 | µg/kg FG | 66 (184) | 1,0 (127) | 10 (20) | 1,5 (67) | 1,6 (28) | 1,3 (39) |
| PCB 180 | µg/kg FG | 27 (184) | 0,24 (127) | 5,8 (20) | 0,5 (67) | 0,49 (28) | 0,35 (39) |
| PCB-TEQ | ng/kg FG | 12 (54) | | | | | |
| PCDD/F- | ng/kg FG | 0,93 (50) | | | | | |
| Ges.-TEQ | ng/kg FG | 13 (50) | | | | | |
| Fettgehalt | % | 20 (142) | 1,0 (11) | | 0,9 (9) | | |

In Tab. 7 sind die Mediane der Stoffgehalte im Muskelgewebe der Fischarten Aal, Aitel, Barbe, Brachse, Rotauge und Hecht dargestellt. Für weitere Fischarten konnten aus dem vorliegenden Datensatz keine Mediane ermittelt werden, da hier zu wenige Individuen von zu wenigen Messstellen in die Berechnung eingeflossen wären.

Vanadium, Molybdän, Silber, Antimon, Gadolinium und **Uran** zeigten keine signifikant unterschiedliche Anreicherung in der Muskulatur der verschiedenen getesteten Fischarten.

Die artspezifischen Unterschiede in der Anreicherung von **Chrom, Kobalt, Nickel, Cadmium, Zinn, Thallium** und **Blei** waren sehr gering. Die Mediane unterschieden sich untereinander maximal um 0,02 mg / kg FG.

Die Unterschiede in der Anreicherung von **Arsen** waren ebenfalls gering. Der Median für Arsen in der Muskulatur von Rotaugen betrug 0,08 mg / kg FG. Die niedrigsten ermittelten Mediane waren kleiner als die Bestimmungsgrenze von 0,05 mg / kg FG (Aal, Aitel, Barbe, Hecht). Auffällig hoch hingegen war der in der Tabelle nicht dargestellte Median von 1,0 mg / kg FG für Arsengehalte in 24 Bach- und Regenbogenforellen. An sieben Probenstellen (Inn bei Kirchdorf und Dornitzen, Salzach bei Laufen, Wondreb bei Schloppach, Trinkwassertalsperre Mauthaus, Pegnitz bei Ottensoos und Vils bei Dietldorf) wurden Bach- oder Regenbogenforellen beprobt. Im Vergleich zu den anderen dort beprobten Fischarten wurden an diesen Stellen die mit Abstand höchsten Arsengehalte in Muskelproben immer in Forellen gefunden.

Aale hatten höhere **Mangan**gehalte in der Muskulatur als Aitel und Brachsen, Barben hatten höhere Gehalte als Brachsen.

Kupfer reicherte sich in der Muskulatur der getesteten Fischarten unterschiedlich stark an. Nicht signifikant verschieden waren nur die Kupfergehalte von Aalen und Barben, Aitel und Rotaugen, sowie Brachsen und Rotaugen. Der Unterschied im Median betrug bei beiden Elementen immer weniger als 0,1 mg / kg FG.

Die **Selen**konzentrationen waren nur in der Muskulatur von Barben und Rotaugen nicht signifikant unterschiedlich. Die Mediane für die verschiedenen Fischarten lagen zwischen 0,24 und 0,49 mg / kg FG.

Die **Zink**gehalte in der Muskulatur von Aalen waren deutlich höher als die aller anderen getesteten Fischarten. Die Unterschiede zwischen den anderen getesteten Fischarten waren deutlich geringer. Nicht signifikant verschieden waren nur die Gehalte in Hechten und Rotaugen, Aitel und Rotaugen, sowie in Barben und Brachsen.

Aale wiesen in der Muskulatur gegenüber allen anderen getesteten Fischarten niedrigere, Aitel gegenüber Aalen, Barben und Brachsen erhöhte **Rubidium**konzentrationen auf. Hechte hatten höhere Gehalte als Barben.

In Abb. 4 sind die **Quecksilber**konzentrationen, die den Medianen in Tab. 7 zugrunde liegen, als Boxplots dargestellt. Es zeigten sich in der Regel signifikante Unterschiede zwischen den Hg-Gehalten in der Muskulatur der verschiedenen Arten. Keine signifikant verschiedenen Quecksilberkonzentrationen hatten nur Aale und Barben, Brachsen und Hechte, sowie Aitel und Rotaugen. Die Mediane betragen zwischen 0,11 (Aitel) und 0,33 mg / kg FG (Barben).

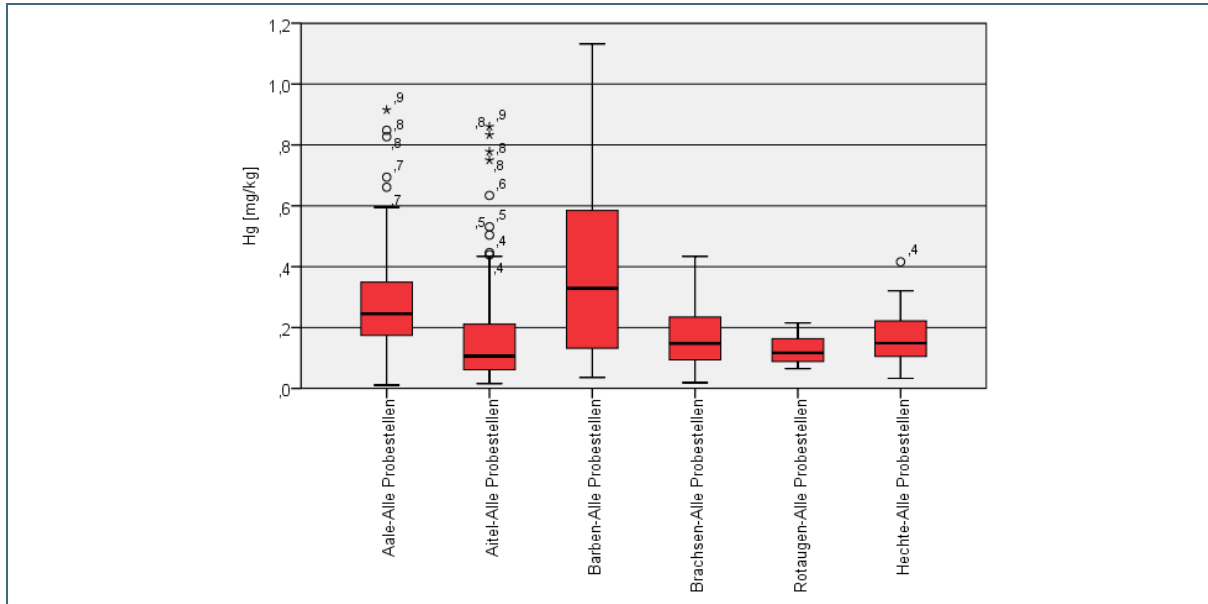


Abb. 4: Quecksilberkonzentration (mg / kg Frischgewicht) in der Muskulatur verschiedener Arten. Datengrundlage: bayerisches Fischschadstoffmonitoring, alle Probenstellen, Untersuchungsjahre 2007 - 2009.

Die analysierten **chlororganischen Verbindungen** wie Indikator-PCB, Penta- und Hexachlorbenzol waren in der vergleichsweise fettreichen Muskulatur von Aalen deutlich stärker angereichert, als in allen anderen getesteten Arten (Tab. 7). In Abb. 5 sind die **HCB-** und **PCB 153**-Konzentrationen, die den Medianen in Tab. 7 zugrunde liegen, als Boxplots dargestellt. Die Anreicherung von HCB in Aalen war gegenüber Aitel signifikant erhöht. Die Gehalte von Trichlorbenzol erwiesen sich nur gegenüber den Gehalten in Barbenmuskulatur als nicht signifikant verschieden. Die Trichlorbenzol- und HCB-Gehalte waren in der Muskulatur der überwiegenden Anzahl der Proben kleiner als die Bestimmungsgrenze, so dass der Unterschied zwischen den Medianen nicht sichtbar ist.

In der Muskulatur von Barben lagen die PCB-Gehalte über den Gehalten in Aitel-, Brachsen-, Rotaugen- und Hechtmuskulatur. Wie auch die Mediane der PCB 28-Gehalte (Tab. 7) lagen die Mediane der HCB-Konzentrationen (Abb. 5) für alle Arten außer Aal unter der Bestimmungsgrenze. Der HCB-Gehalt in der Muskulatur von Barben war trotzdem signifikant erhöht gegenüber dem in Aitel und Hecht.

Brachsen und Rotaugen wiesen keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Konzentration chlororganischer Verbindungen auf. Ihre HCB und PCB 52-Gehalte in der Muskulatur waren höher als die der Hechte, hatten aber, wie diese, einen Median unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Die Konzentration chlororganischer Verbindungen war in der Muskulatur von Aitel nie signifikant höher als bei den anderen getesteten Fischarten, sondern in Bezug auf PCB 28, 101, 138, 153 (Tab. 7, Abb. 5) immer signifikant niedriger. Gegenüber Aalen betrug der Unterschied hier im Median ein bis zwei Größenordnungen, gegenüber Barben bis zu einer Größenordnung, gegenüber Brachsen und Rotaugen betrug der Median für PCB-Gehalte in Aitelmuskulatur etwa die Hälfte und gegenüber Hechten war der Unterschied noch geringer. In Bezug auf PCB 52 war nur der Unterschied zwischen Aitel und Hechten, in Bezug auf PCB 180 auch der zwischen Aitel und Rotaugen nicht signifikant. Der Median der PCB 180-Konzentrationen in der Muskulatur war bei Aitel etwa halb so hoch wie bei Brachsen, die PCB 52-Gehalte waren geringer als die in Brachsen- und Rotaugenmuskelfleisch, lagen aber wie diese im Median unter der Bestimmungsgrenze. Die HCB-Gehalte in der Aitelmuskulatur waren geringer als die in Brachsenmuskulatur, lagen aber, wie diese, im Median unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Die **chlororganischen Verbindungen** akkumulierten in der fettreicheren Aalmuskulatur stärker an als in Aalleber (Tab. 7 und Tab. 8, Abb. 5).

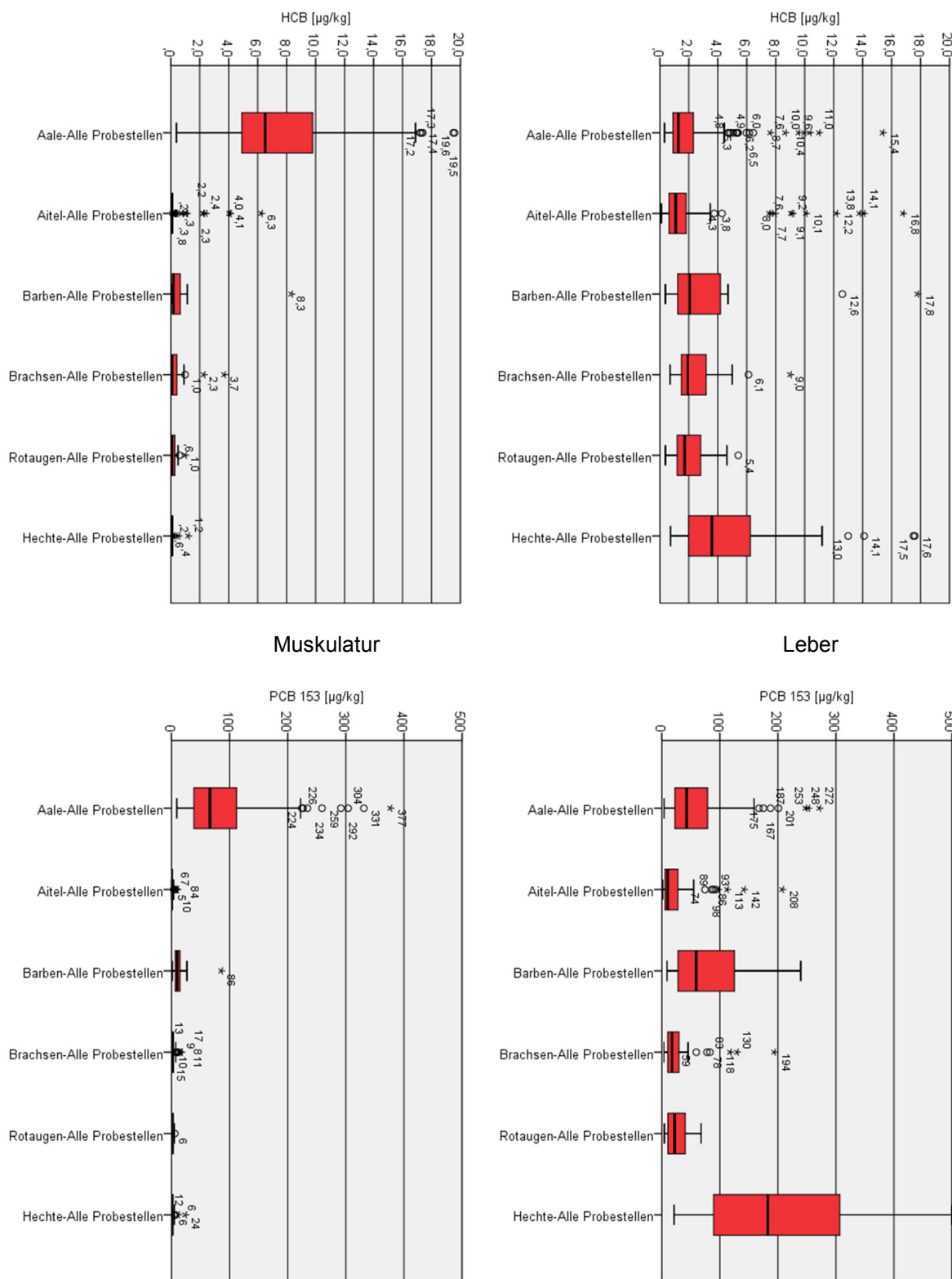


Abb. 5: HCB- und PCB153-Konzentration ($\mu\text{g} / \text{kg}$ Frischgewicht) in der Muskulatur (links) und Leber (rechts) verschiedener Arten. Datengrundlage: bayerisches Fischschadstoffmonitoring, alle Probenstellen, Untersuchungsjahre 2007 - 2009.

In Tab. 8 sind die Mediane der Stoffgehalte im Lebergewebe der Fischarten Aal, Aitel, Barbe, Brachse, Rotaugen und Hecht dargestellt. Für weitere Fischarten und Parameter konnten aus dem vorliegenden Datensatz keine Mediane ermittelt werden, da hier zu wenige Individuen von zu wenigen Messstellen in die Berechnung eingeflossen wären.

Tri- und **Pentachlorbenzol**, sowie **Hexachlorbutadien** zeigten teilweise signifikante Unterschiede in den Leberproben der getesteten Arten, die Mediane lagen aber immer unter der Bestimmungsgrenze.

Hexachlorbenzol und **Indikator-PCB** (Abb. 5, Tab. 8) waren von den sechs statistisch auswertbaren Fischarten in Hechtleber am höchsten angereichert. Nur gegenüber Barbenleber waren die Unterschiede zwischen den HCB- und PCB 52-Konzentrationen nicht signifikant. Barbenleber hatte höhere HCB- und PCB-Gehalte als Aal- und Aitel-leber. Es gab hier nur eine Ausnahme: die PCB 153-Gehalte in Barbenleber waren nicht signifikant verschieden gegenüber denen in Aalleber. Im Vergleich mit Rotaugen waren in der Leber von Barben nur die PCB-Kongenere 138, 153 und 180, im Vergleich mit Brachsen zusätzlich auch PCB 101 erhöht. Brachsen und Rotaugen wiesen keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Konzentration chlororganischer Verbindungen auf. Aitel-leber war am geringsten mit HCB und PCB belastet. Nur die Konzentrationen der PCB-Kongenere 28, 101 und 180 in Aitel- und Aalleber waren nicht signifikant unterschiedlich.

Die mediane HCB-Konzentration betrug in Rutenleber (n=15) 24 µg/ kg FG gegenüber 3,6 µg/ kg FG in Hechtleber. Die mediane Konzentration der Summe der Indikator-PCB betrug in Rutenleber (n=15) 395 µg/ kg FG gegenüber 444 µg/ kg FG in Hechtleber.

Tab. 8: Mediane der untersuchten Stoffgehalte in der Leber aller untersuchten Aale, Aitel, Brachsen, Barben, Rotaugen und Hechte aller bayerischen Untersuchungsstellen der Jahre 2007 – 2009. Stichprobengröße in Klammer angegeben.

| Stoff | | Aal Leber | Aitel Leber | Barbe Leber | Brachse Leber | Rotaugen Leber | Hecht Leber |
|------------|----------|--------------|----------------|----------------|------------------|-------------------|----------------|
| 3Cl-Benz. | µg/kg FG | <0,20 (180) | <0,20 (126) | <0,20 (18) | <0,20 (66) | <0,20 (28) | <0,20 (39) |
| 5Cl-Benz. | µg/kg FG | <0,20 (180) | <0,20 (126) | <0,20 (18) | <0,20 (66) | <0,20 (28) | <0,20 (39) |
| HCB | µg/kg FG | 1,3 (180) | 1,1 (126) | 2,1 (18) | 1,9 (66) | 1,7 (28) | 3,6 (39) |
| HCBD | µg/kg FG | <0,20 (180) | <0,20 (126) | <0,20 (18) | <0,20 (66) | <0,20 (28) | <0,20 (39) |
| PCB 28 | µg/kg FG | 0,41 (180) | 0,38 (126) | 1,0 (18) | 0,81 (66) | 0,85 (28) | 2,7 (39) |
| PCB 52 | µg/kg FG | 0,93 (180) | 0,68 (126) | 3,2 (18) | 1,4 (66) | 2,3 (28) | 5,5 (39) |
| PCB 101 | µg/kg FG | 3,4 (180) | 3,0 (126) | 11 (18) | 5,6 (66) | 8,3 (28) | 38 (39) |
| PCB 138 | µg/kg FG | 12 (180) | 6,9 (126) | 48 (18) | 12 (66) | 16 (28) | 116 (39) |
| PCB 153 | µg/kg FG | 43 (180) | 10 (126) | 59 (18) | 18 (66) | 22 (28) | 183 (39) |
| PCB 180 | µg/kg FG | 5,7 (180) | 4,7 (126) | 29 (18) | 8,1 (66) | 11 (28) | 99 (39) |
| Fettgehalt | % | 5,5 (21) | 4,8 (6) | | | | 8,0 (39) |

5.1.1 Ausgewählte Ergebnisse für einzelne Analyte in Fischgewebe

Vanadium, Mangan, Rubidium, Molybdän, Zinn, Gadolinium, Thallium, Uran, Dioxine, Furane und **dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle** wurden wie die Bestimmung der Elementgehalte in Lebergewebe erst 2009 ins Messprogramm aufgenommen, so dass für diese Elemente keine probenstellenbezogenen statistischen Berechnungen durchgeführt werden konnten. Die Probenstellen, an denen für bestimmte Arten, Gewebe und Stoffe eine vergleichende Statistik gerechnet werden konnten, sind im Anhangband (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2013) erkennbar. Dort sind Mediane angegeben.

An keiner der getesteten Probenstellen wurden signifikant erhöhte Gehalte von **Chrom, Nickel, Zink** und **Cadmium** in der Muskulatur von Fischen gefunden. Der höchste gemessene Cadmiumgehalt in einer Muskelprobe betrug 0,03 mg / kg FG (Aal, Sinn bei Reineck) und lag damit unter dem lebensmittelrechtlichen Grenzwert.

In Fischen aus dem Main bei Erlabrunn und Schweinfurt, der Sinn bei Reineck sowie der Schwarzach bei Münsterschwarzach wurden signifikant erhöhte **Kobalt**gehalte in der Muskulatur gemessen. Die Mediane lagen jedoch nur gering über der Bestimmungsgrenze bei maximal 0,02 mg / kg FG.

In Aalen aus dem Main bei Schweinfurt wurden gegenüber allen Aalen aller Probenstellen signifikant erhöhte **Antimon**gehalte in der Fischmuskulatur festgestellt. Beide Mediane lagen aber nicht über der Bestimmungsgrenze von 0,01 mg / kg FG und die erhöhten Gehalte waren allein durch 3 Messwerte aus dem Jahr 2009 bedingt, die über der Bestimmungsgrenze lagen (Maximum 0,07 mg / kg FG). Die 2007 und 2008 gemessenen Konzentrationen waren, wie die überwältigende Mehrzahl der bayerischen Messwerte in Fischmuskulatur kleiner als 0,01 mg / kg FG.

In der Isar bei Moosburg und der Wörnitz bei Ronheim wurden signifikant erhöhte **Blei**gehalte in der Fischmuskulatur festgestellt. Die Mediane lagen nicht über der Bestimmungsgrenze von 0,01 mg / kg FG und die Maximalgehalte waren 0,02 bzw. 0,03 mg / kg FG. Der höchste gemessene Bleigehalt in einer Muskelprobe betrug 0,23 mg / kg FG (Aal, Donau bei Dillingen) und lag damit unter dem lebensmittelrechtlichen Grenzwert von 0,3 mg / kg FG.

Signifikant höhere **Kupfer**konzentrationen in der Fischmuskulatur wurden an den Probenstellen Isar bei Moosburg (Median 0,22 mg / kg FG Aitel), Inn bei Dornitzen (Median 0,23 mg / kg Aitel) und Main bei Kleinheubach (Median 0,35 mg / kg FG Aal), signifikant niedrigere an den Stellen Alpsee bei Füssen (Median 0,14 mg / kg FG Hecht), sowie Donau bei Deggendorf (Median 0,15 mg / kg FG Brachse) und Oberzell (Median 0,15 mg / kg FG Brachse) gefunden. Die Abweichung zum Median aller Individuen aller Probenstellen der jeweiligen Art betrug in allen Fällen aber weniger als 0,15 mg / kg FG.

Die Gehalte von **Selen** in der Fischmuskulatur waren in Hechten aus dem Alpsee bei Füssen (Median 0,33 mg / kg FG), Aitel aus dem Inn bei Dornitzen (Median 0,32 mg / kg FG), Aalen aus der Amper bei Moosburg (Median 0,52 mg / kg FG) und der Paar oberhalb Manching (Median 0,54 mg / kg FG) höher, in Aalen aus der Sinn bei Reineck (Median 0,32 mg / kg FG) und Aitel aus der Schwarzach bei Münsterschwarzach (Median 0,12 mg / kg FG) niedriger als in den jeweiligen Vergleichsfischen aller Probenstellen. Die Abweichung zum Median aller Individuen aller Probenstellen für der jeweiligen Art betrug ebenfalls immer weniger als 0,15 mg / kg FG.

An den einzelnen Probennahmestellen werden daher gegebenenfalls nur die Elemente **Arsen** und **Quecksilber** in der Muskulatur sowie die **chlororganischen Verbindungen** in der Muskulatur und der Leber betrachtet.

Der Gehalt von **Arsen** in der Muskulatur war bei den verschiedenen Fischarten sehr unterschiedlich. Maximal betrug der Arsengehalt in der Muskulatur 3,0 mg / kg FG (Bachforelle, Wondreb). In den beiden Aitel aus der Wondreb wurden im Gegensatz dazu keine auffälligen Arsenkonzentrationen festgestellt. In deren Muskulatur wurden nur Gehalte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,05 mg / kg FG gemessen. Erhöhte Arsengehalte, deren Median deutlich über der Bestimmungsgrenze von 0,05 mg / kg FG lag, konnten nur in Aalen und nur an den Messstellen am Main zwischen Hallstadt und Kleinheubach, dem Main-Donau-Kanal und dem Brombachsee nachgewiesen werden.

Die Umweltqualitätsnorm für **Quecksilber** in Biota von 20 µg / kg FG wurde in mehr als 98 % der untersuchten Fischmuskelproben nicht eingehalten. Daher werden für die einzelnen Probennahmestellen nur die Unterschreitungen der UQN beschrieben. Messwerte, die über den lebensmittelrechtlichen

Grenzwerten in Muskelgewebe von 0,5 bzw. 1,0 mg / kg FG liegen, werden ebenfalls berücksichtigt, um Belastungsschwerpunkte zu erfassen.

Die Umweltqualitätsnorm für **Hexachlorbutadien** von 55 µg / kg FG wurde nur in Biotaprobenn von der Probenstelle Salzach bei Haiming überschritten. Die Ergebnisse sind in Kapitel 5.1.2 dargestellt.

Der **Hexachlorbenzol**gehalt in der Muskulatur von Fischen lag, abgesehen von fünf Aalen, immer unter 50 µg / kg FG. In Muskelgewebe von Aalen wurden Überschreitungen der Umweltqualitätsnorm für HCB festgestellt. Die Konzentrationen in der Muskulatur der anderen untersuchten Arten lagen immer unterhalb der UQN von 10 µg/ kg FG.

1,2,4-Trichlorbenzol war nur in weniger als 1% der untersuchten Gewebeprobenn in Konzentrationen von über 0,40 µg/ kg FG (doppelte Bestimmungsgrenze) enthalten. Die höchsten Gehalte wurden im bayerischen Chemiedreieck, in Fischen aus dem Inn bei Dornitzen (2,6 µg / kg FG, Ruttenleber) und der Salzach bei Haiming (1,1 µg / kg FG, Aalmuskulatur) gefunden.

Die Gehalte von **Pentachlorbenzol** waren in den untersuchten Fischgewebeprobenn in der Regel höher, wie die von Trichlorbenzol. Die höchsten Gehalte wurden auch hier im bayerischen Chemiedreieck, in Fischen aus dem Inn bei Dornitzen (8,3 µg / kg FG, Ruttenleber) und der Salzach bei Haiming (13 µg / kg FG, Ruttenleber; 5,4 µg / kg FG Aalmuskulatur) gefunden.

Die Summe der **Indikator PCB** betrug bei 21% der Aalmuskulaturprobenn mehr als 300 µg/ kg FG, dem ab 2012 gültigen lebensmittelrechtlichen Höchstgehalt für Aalmuskulaturprobenn. Betrachtet man alle anderen Fischarten, lag sie nur in einer einzigen Muskulaturprobe (Barbe, Main bei Kahl) über dem ab 2012 gültigen lebensmittelrechtlichen Höchstgehalt von 125 µg/ kg FG. In 9% der Leberprobenn waren die Gehalte für die Summe der Indikator-PCB höher als der ab 2012 gültige lebensmittelrechtliche Höchstgehalt: Die Summe der Indikator PCB lag bei 14 von 15 Ruttenleberprobenn, bei 79 % der Hechtleberprobenn, bei 44 % der Barbenleberprobenn, bei 8% der Aal-, bei 6 % der Brachsen-, bei 5 % der Aitelleberprobenn und 2 weiteren Leberprobenn über 200 µg / kg FG.

Der **PCDD/F-TEQ** war bei allen untersuchten Fischmuskulaturprobenn geringer als 3,5 ng / kg FG. Bei der überwiegenden Anzahl der untersuchten Aalmuskulaturprobenn war der **Gesamt-TEQ (PCDD/F und dl-PCB)** größer als 10 ng / kg FG. Nur bei sechs Probenn war er geringer als 6,5 ng / kg FG.

Die Stoffgehalte von Quecksilber, Hexachlorbenzol und PCB 153 in Muskulatur bzw. Leber der Arten Aal, Aitel, Brachse oder Hecht sind in den Abb. 6 bis 8 als Boxplots dargestellt.

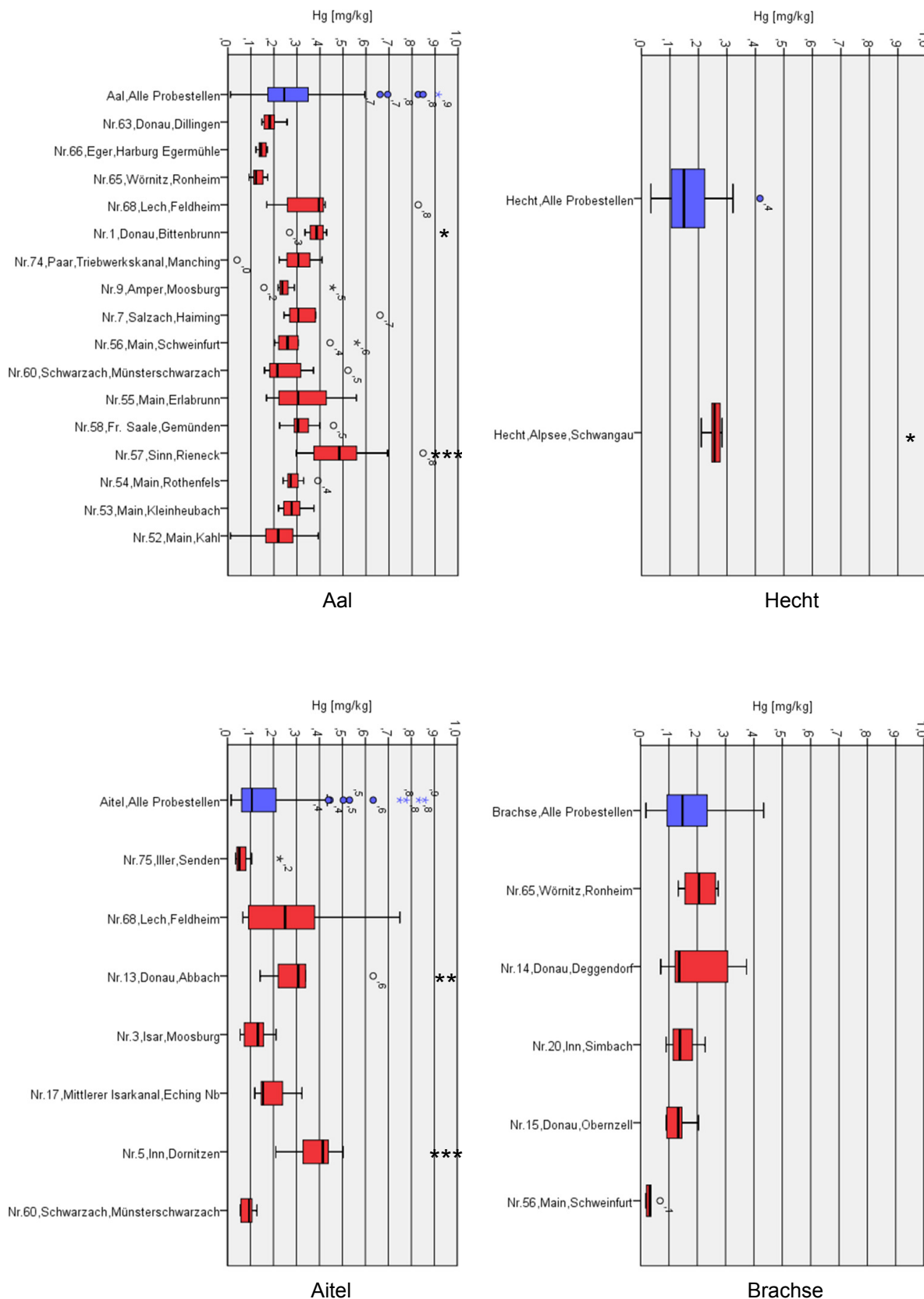


Abb. 6: Quecksilberkonzentration (mg / kg Frischgewicht) in der Muskulatur verschiedener Arten. Datengrundlage: bayerisches Fischschadstoffmonitoring, alle Probestellen, Untersuchungsjahre 2007 – 2009.
 *: $p < 0,05$ = signifikant erhöht, **: $p < 0,01$ = sehr signifikant erhöht, ***: $p < 0,001$ = höchst signifikant erhöht

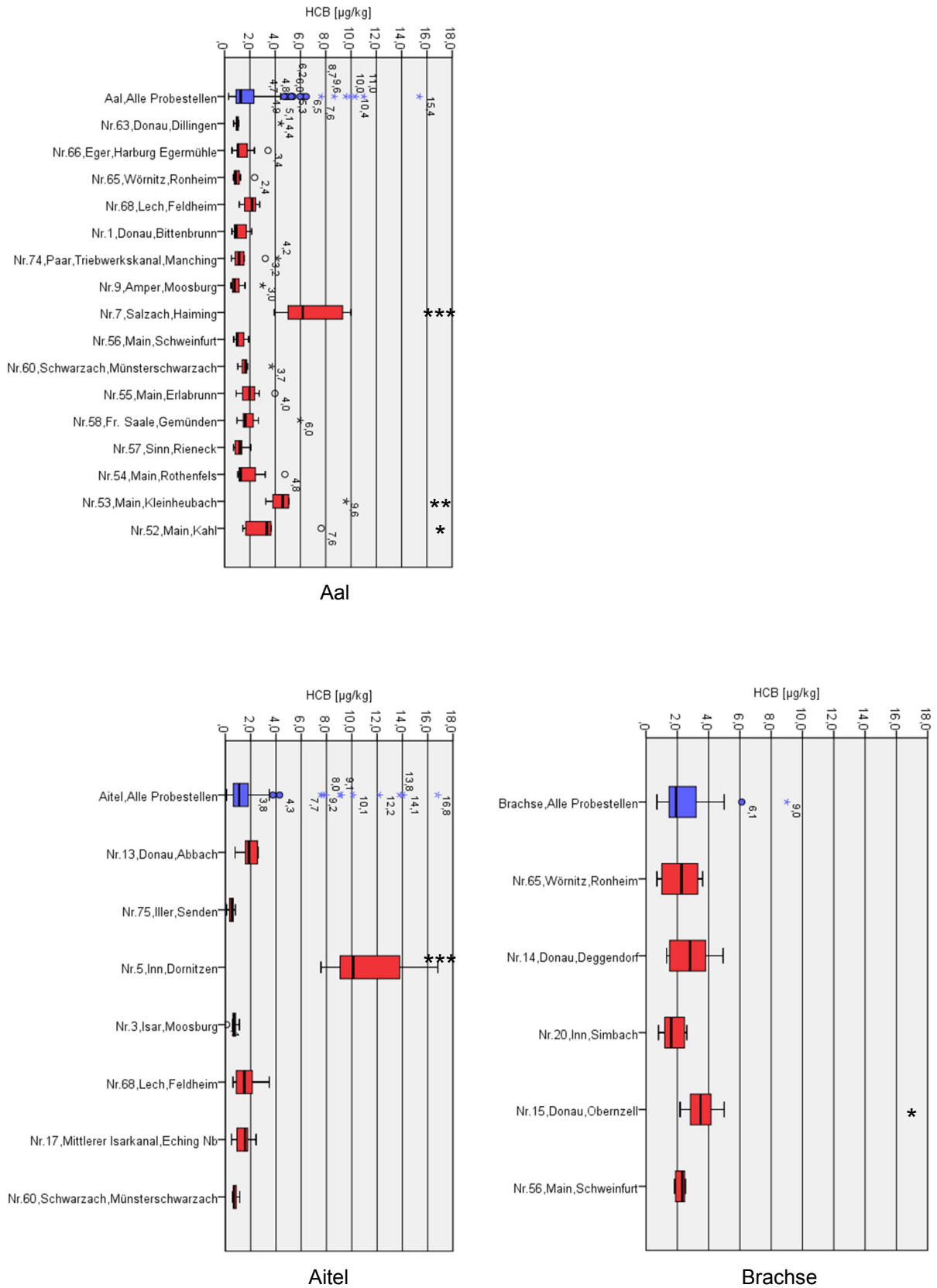


Abb. 7: Hexachlorbenzolkonzentration ($\mu\text{g} / \text{kg}$ Frischgewicht) in der Leber verschiedener Arten. Datengrundlage: bayerisches Fischschadstoffmonitoring, alle Probenstellen, Untersuchungsjahre 2007 - 2009.: *: $p < 0,05$ = signifikant erhöht, **: $p < 0,01$ = sehr signifikant erhöht, ***: $p < 0,001$ = höchst signifikant erhöht

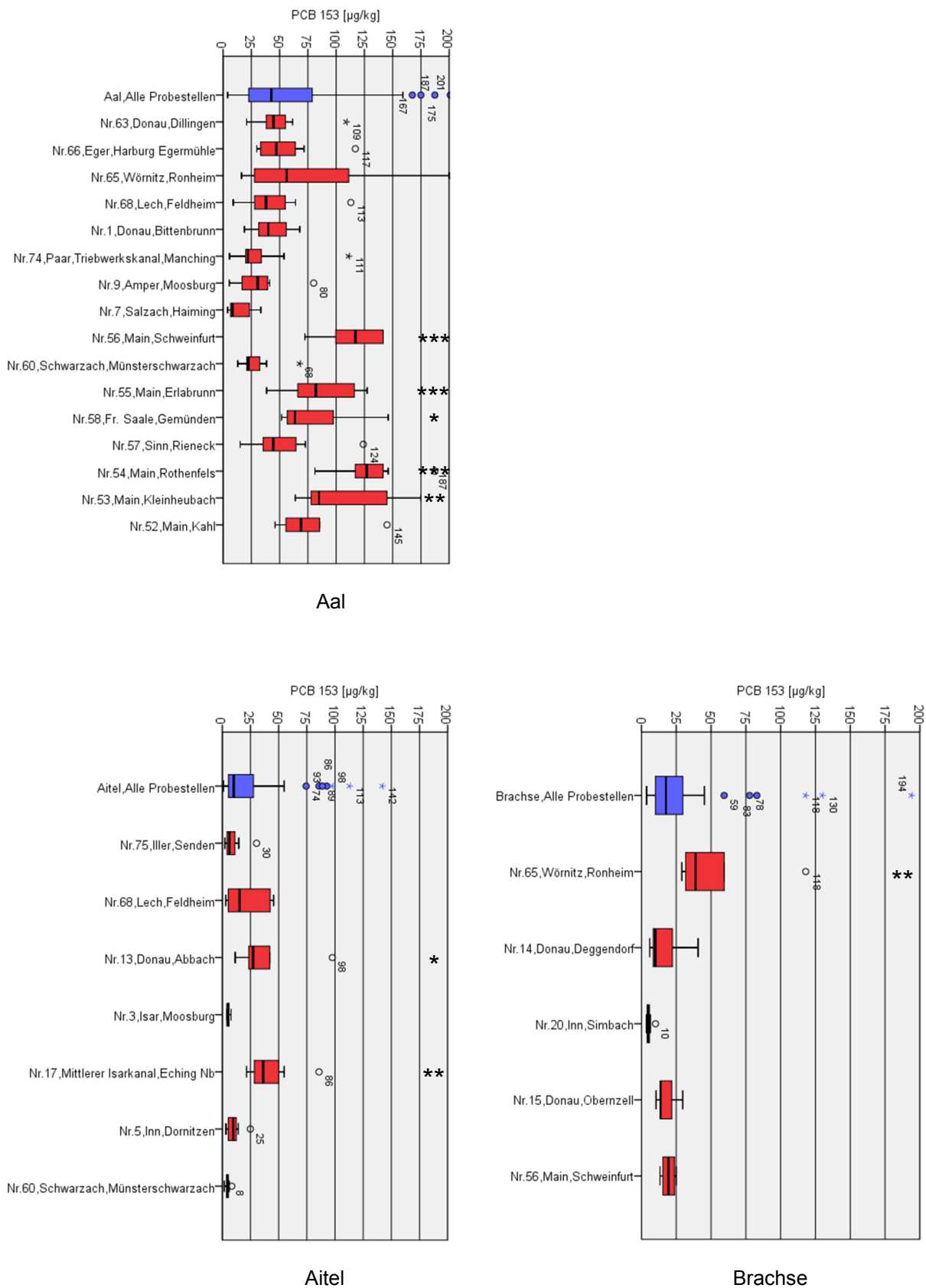


Abb. 8: PCB153-Konzentration (µg / kg Frischgewicht) in der Leber verschiedener Arten. Datengrundlage: bayerisches Fischschadstoffmonitoring, alle Probestellen, Untersuchungsjahre 2007 - 2009.
 *: p < 0,05 = signifikant erhöht, **: p < 0,01 = sehr signifikant erhöht, ***: p < 0,001 = höchst signifikant erhöht

5.1.2 Ausgewählte Analysenergebnisse für die einzelnen Fischproben- nahmestellen

In diesem Kapitel werden ausgewählte Analysenergebnisse von jeder einzelnen Probennahmestelle beschrieben. Die Reihenfolge der Probennahmestellen wurde nach dem Prinzip „von der Quelle zur Mündung“ festgelegt. Die Ergebnisse für die einzelnen Regierungsbezirke finden sich auf folgenden Seiten:

- Schwaben S. 34 (Alpsee, Iller, Donau), S. 35 (Eger, Wörnitz, Lech)
- Oberbayern S. 35 (Donau), S. 36 (Paar), S. 37 (Amper, Isar, Salzach), S. 38 (Inn)
- Niederbayern S. 36 (Donau), 37 (Donau, Isar, mittl. Isarkanal, Vils), S. 38 (Inn), S. 39 (Donau)
- Oberpfalz S. 36 (Altmühl, Naab, Vils), S. 37 (Regen), S. 39 (Wondreb)
- Oberfranken S. 39 (Röslau, Eger, S. Saale, Regnitz), S. 40 (TWS Mauthaus, Main)
- Mittelfranken S. 39 (MD-Kanal, Brombachsee, Brombach, Pegnitz, Regnitz)
- Unterfranken S. 40 (Main), S. 41 (Schwarzach), S. 42 (F. Saale, Sinn)

Es werden nur Ergebnisse aufgeführt, die Umweltqualitätsnormen überschritten, höher waren als die lebensmittelrechtlich zulässigen Höchstgehalte oder gegenüber den Analysenergebnissen von anderen Probenstellen auffällig niedriger oder erhöht waren. In allen Proben mit Gehalten von über 300 µg / kg FG für die Summe der Indikator-PCB lag auch der Gesamt-TEQ (PCDD/F,dl-PCB) deutlich über der ab 2018 gültigen Umweltqualitätsnorm von 6,5 ng / kg FG. Daher kann ein Gehalt von über 300 µg / kg FG für die Summe der Indikator-PCB, auch wenn kein Gesamt-TEQ (PCDD/F,dl-PCB) bestimmt wurde, als Hinweis gewertet werden, dass in diesen Proben vermutlich auch der Gesamt-TEQ (PCDD/F,dl-PCB) mehr als 6,5 ng / kg FG beträgt. Alle Analysenergebnisse sind im Anhangband (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2013) dargestellt. Dort sind die Probenstellen, an welchen für bestimmte Arten, Gewebe und Stoffe keine Statistik gerechnet werden konnte, an den fehlenden Angaben zu Medianen erkennbar. Für diese Stellen ist eine vergleichende Bewertung mit den anderen Ergebnissen des Fischschadstoffmonitorings oftmals nicht oder nur sehr eingeschränkt möglich.

Die Quecksilberkonzentrationen in der Muskulatur von Hechten aus dem **Alpsee bei Füssen** (Median 0,26 mg / kg FG) waren erhöht im Vergleich zu den Quecksilberkonzentrationen in der Muskulatur aller Hechte aller Probenstellen. Der Unterschied zwischen den zugehörigen Medianen betrug 0,1 mg / kg FG. Die PCB-Gehalte waren in der Muskulatur von Hechten aus dem Alpsee deutlich geringer als in den Vergleichsfischen. In der Leber von Hechten aus dem Alpsee waren die Konzentrationen von HCB niedriger als in den Vergleichsfischen. Der Median für HCB in Leber von Hechten aus dem Alpsee war etwa halb so groß wie der Median für die Vergleichsfische. Trotzdem lag der Median für die Summe der Indikator-PCB in der Leber bei 463 µg / kg FG und war damit, wie bei den meisten Hechtleberproben, höher als der ab 2012 gültige lebensmittelrechtlich zulässige Höchstgehalt von 200 µg / kg FG.

Verglichen mit Aitelmuskulaturproben von allen Probenstellen wurden in Aitelmuskulatur von Fischen aus der **Iller bei Senden** geringere Quecksilberkonzentrationen (Median von 0,05 mg / kg FG) gemessen. In der Leber dieser Aitel wurden HCB und PCB in geringeren Konzentrationen gemessen. Die Mediane der Konzentrationen von HCB und PCB im Lebergewebe waren etwa halb so hoch wie in den Vergleichsfischen. Die statistischen Auswertungen ergaben jedoch nur für HCB und PCB 28 ei-

nen signifikanten Unterschied zwischen den Gehalten in Aitelleberproben aus der Iller und Aitelleberproben aller Probenstellen.

In den zwei in der **Donau bei Dillingen** gefangenen Rotaugen wurden in der Muskulatur Arsenkonzentrationen von 0,25 bzw. 0,30 mg / kg FG gemessen. Die Konzentrationen waren höher als bei 95 % der im Monitoringprogramm untersuchten Rotaugen. Im Vergleich mit Aalen aller Probenstellen wurden in Aalen aus der Donau bei Dillingen geringere Quecksilbergehalte (Median 0,18 mg / kg FG) und höhere PCB-Gehalte in der Muskulatur sowie höhere Trichlorbenzolgehalte in Muskulatur und Leber festgestellt. Trichlorbenzol war nur in drei von acht Muskelproben und einer von zehn Leberproben quantifizierbar, der Median für die Muskelproben lag mit 0,24 µg / kg FG nur unwesentlich, der Median für die Leberproben nicht über der Bestimmungsgrenze von 0,20 µg / kg FG. Die Mediane für die Konzentrationen der PCB-Kongenerne 28, 52, 101, 138 und 153 in Aalmuskulatur von der Probenstelle bei Dillingen waren etwa doppelt so hoch wie die Mediane für Muskulatur aller Aale aller Stellen. Die Mediane der PCB-Gehalte in Aalgewebe von der Probenstelle bei Dillingen waren, mit Ausnahme der Kongenere 153 und 180, auch doppelt bis viermal so hoch, wie die Mediane für Muskulatur und Leber der Aale aus der Donau bei Bittenbrunn. In der Muskulatur von drei der zehn untersuchten Aale aus der Donau bei Dillingen wurde die Umweltqualitätsnorm für Hexachlorbenzol überschritten. In der Muskulatur von drei Aalen wurde für die Summe der Indikator PCB ein Gehalt von über 300 µg / kg FG, dem ab 2012 gültigen lebensmittelrechtlich zulässigen Höchstgehalt, ermittelt. In der Muskulatur von zwei Aalen wurde der Gesamt-TEQ (PCDD/F,dl-PCB) bestimmt. Er betrug beide Male 29 ng / kg FG und war damit höher als die ab 2018 gültige Umweltqualitätsnorm von 6,5 ng / kg FG.

Im Vergleich mit Aalen aller Probenstellen wurden in Aalen aus der **Eger bei Egermühle** geringere Quecksilbergehalte in der Muskulatur gemessen. Der Median lag bei 0,14 mg / kg FG. Zwei Aitel aus der Eger hatten in der Muskulatur Quecksilbergehalte von unter 0,020 mg / kg FG und erfüllten damit die Vorgaben der Umweltqualitätsnorm. Zwei der sieben beprobten Aale aus der Eger überschritten mit 11 µg / kg FG die Umweltqualitätsnorm für Hexachlorbenzol in der Muskulatur geringfügig. In der Muskulatur eines Aales wurde der Gesamt-TEQ (PCDD/F,dl-PCB) bestimmt. Er betrug 12 ng / kg FG und war damit höher als die ab 2018 gültige UQN von 6,5 ng / kg FG.

Im Vergleich mit Aalen aller Probenstellen wurden in Aalen aus der **Wörnitz bei Ronheim** geringere Quecksilbergehalte in der Muskulatur gemessen. Der Median lag bei 0,12 mg / kg FG. Mit einem Median von 0,21 mg / kg FG war der Quecksilbergehalt in der Brachsenmuskulatur deutlich höher. Brachsenleber hatte in Fischen aus der Wörnitz im Median doppelt- bis dreifach so hohe Gehalte an PCB 138, 153 und 180 als Brachsenleber aller Brachsen von allen Probenstellen. Die Mediane für die PCB-Gehalte betrug in der Muskulatur von Aalen aus der Wörnitz **nur** gut die Hälfte als die der Vergleichsaale. Trotzdem wurde in der Muskulatur eines Aales ein Gehalt an Indikator-PCB gemessen, der dem ab 2012 lebensmittelrechtlich zulässigen Höchstgehalt von 300 µg / kg FG entsprach. In der Muskulatur eines Aales aus der Wörnitz wurde der Gesamt-TEQ (PCDD/F,dl-PCB) bestimmt. Er betrug 11 ng / kg FG und war damit höher als die ab 2018 gültige UQN von 6,5 ng / kg FG.

In der Muskulatur von Aalen aus dem **Lech bei Feldheim** betrug der Median für die Quecksilberkonzentration 0,40 mg / kg FG und war damit nahezu identisch mit dem für Aale aus der Donau bei Bittenbrunn. In einem Aitel aus dem Lech wurde eine Quecksilberkonzentration in der Muskulatur von 0,75 mg / kg FG gemessen. In drei der acht untersuchten Aale aus dem Lech wurde die Umweltqualitätsnorm für Hexachlorbenzol in der Muskulatur, wie auch in der Leber eines untersuchten Hechtes, zum Teil um das Zweifache überschritten. In der Leber von Brachsen wurden signifikant erhöhte Trichlorbenzolgehalte ermittelt, die jedoch nur auf einen einzigen Messwert über der Bestimmungsgrenze von 0,20 µg / kg FG zurückzuführen sind. Die Mediane für die Gehalte der PCB 138, 153 und 180 waren in der Muskulatur von Aalen aus dem Lech in etwa halb so hoch wie die der Vergleichsaale.

In der **Donau bei Bittenbrunn** wurden erhöhte Quecksilbergehalte in der Aalmuskulatur gemessen. Der Unterschied zwischen den Medianen der Donaumesststellen bei Dillingen und Bittenbrunn betrug 0,21 mg / kg FG. In den drei untersuchten Ruttenlebern und in der Muskulatur von drei der sieben bei Bittenbrunn gefangenen Aale wurde die Umweltqualitätsnorm für Hexachlorbenzol von 10 µg / kg FG überschritten. Der Mittelwert für die HCB-Konzentration in Aalmuskulatur überschreitet die Umweltqualitätsnorm jedoch nicht. In der Muskulatur eines Aales aus der Donau bei Bittenbrunn wurde der Gesamt-TEQ (PCDD/F,dl-PCB) bestimmt. Er betrug 14 ng / kg FG. In der Muskulatur eines zweiten Aales konnte aufgrund der geringen Probenmenge nur der dl-PCB-TEQ bestimmt werden. Er betrug 13 ng / kg FG und lag damit über der ab 2018 gültigen neuen UQN von 6,5 ng / kg FG.

In der Muskulatur von Aalen aus der **Paar oberhalb Manching** waren PCB 28 und 52, in der Leber PCB 28 und 153 erhöht. Die Mediane für diese Kongenere waren für Paaraale doppelt bis achtmal so hoch wie die Mediane für alle Aale. In einem der untersuchten Aale aus der Paar betrug der HCB-Gehalt in der Muskulatur 11 µg / kg FG und lag damit leicht über der Umweltqualitätsnorm für Biota. In drei Aalen wurde der Gesamt-TEQ (PCDD/F,dl-PCB) in der Muskulatur bestimmt. Er betrug 8,5, 11 bzw. 22 ng / kg FG und lag damit über der ab 2018 gültigen UQN von 6,5 ng / kg FG.

In zwei der vier aus der **Donau bei Neustadt** beprobten Aale, aber in keinem der anderen untersuchten Fische, wurde die Umweltqualitätsnorm für Hexachlorbenzol von 10 µg / kg FG sowohl in der Muskulatur als auch in der Leber überschritten. Die Gehalte in der Muskulatur dieser Fische betragen 132 bzw. 41 µg / kg FG. Die beprobten drei Brachsen hatten in der Muskulatur und Leber HCB-Konzentrationen, die alle höher waren als 50% der Messwerte, welche im Rahmen der Brachsenuntersuchungen anderer Gewässer analysiert wurden. In der Leber einer dieser Brachsen wurde der höchste in diesem Untersuchungszeitraum in Brachsenlebern gefundene HCB-Gehalt von 9,0 µg / kg FG ermittelt. In der Muskulatur von zwei der vier Aale wurde der Gesamt-TEQ (PCDD/F,dl-PCB) bestimmt. Er betrug 8,7 bzw. 10 ng / kg FG und war damit höher als die ab 2018 gültige UQN von 6,5 ng / kg FG.

In der Muskulatur von zwei Aalen aus der **Altmühl bei Thann** wurde der Gesamt-TEQ (PCDD/F,dl-PCB) bestimmt. Er betrug 9,5 bzw. 11 ng / kg FG und war damit höher als die UQN von 6,5 ng / kg FG.

Für die Fische aus der **Altmühl bei Diefurt** konnten keine statistischen Berechnungen durchgeführt werden, da von keiner der beprobten Arten mehr als fünf Fische untersucht wurden.

In der **Donau bei Bad Abbach** war die Konzentration von Arsen und Quecksilber in der Aitemuskulatur signifikant erhöht. Der Median für die Arsenkonzentration lag jedoch nur knapp über der Bestimmungsgrenze von 0,05 mg / kg FG. Der Median für den Quecksilbergehalt betrug 0,31 mg / kg FG und war um 0,20 mg / kg FG höher als der für die Vergleichsfische. In einem Aitel wurde in der Muskulatur eine Quecksilberkonzentration von 0,63 mg / kg FG gemessen. Ebenfalls in der Muskulatur von Aitel erhöht waren die Gehalte von HCB und verschiedenen PCB-Kongenere. Die Konzentrationen von PCB 138, 153 und 180 waren auch in Aitelleber erhöht. Der Median für die HCB-Konzentration in Aitemuskulatur lag mit 0,23 µg / kg FG nur unwesentlich über der Bestimmungsgrenze von 0,20 µg / kg FG, die Vergleichsproben wiesen einen Median unterhalb der Bestimmungsgrenze auf. Die Mediane der PCB-Konzentrationen in Aitelgewebe der Probenstelle Bad Abbach waren doppelt bis viermal so hoch wie die Mediane für die Gehalte in allen Aitel aller Probenstellen. In einer der drei untersuchten Aalmuskulaturproben wurden für die Summe der Indikator-PCB Gehalte von über 300 µg / kg FG, dem ab 2012 gültigen lebensmittelrechtliche zulässigen Höchstgehalt gemessen.

Für die Fische aus der **Naab bei Unterköblitz** konnten keine statistischen Berechnungen durchgeführt werden, da von keiner der beprobten Arten mehr als fünf Fische untersucht wurden.

In einer Bachforelle aus der **Vils bei Dietldorf** wurde in der Muskulatur die Umweltqualitätsnorm für Quecksilber von 20 µg / kg FG eingehalten.

In der Muskulatur je eines Aitel und eines Aals aus der **Naab bei Heitzenhofen** wurde der Gesamt-TEQ (PCDD/F,dl-PCB) bestimmt. Er betrug 12 ng / kg FG für den Aal und war größer als die ab 2018 gültige UQN von 6,5 ng / kg FG. In der Muskulatur des Aitel wurde aufgrund des wesentlich geringeren Fettgehaltes dieser Fischart ein wesentlich geringerer Gesamt-TEQ von 0,0065 ng / kg FG bestimmt.

In einer Barbe aus dem **Regen bei Regenstein** wurde eine Quecksilberkonzentration in der Muskulatur von 0,72 mg / kg FG gemessen. Die drei beprobten Brachsen hatten in der Muskulatur Quecksilbergehalte von 0,22 – 0,33 mg / kg FG. Der Median für Brachsen aller Probenstellen betrug hingegen nur 0,15 mg / kg, das 75%-Quartil 0,23 mg / kg. Die Quecksilbergehalte in zwei Aalen und drei Aitel unterschieden sich nicht von den an anderen Probenstellen in Aalen bzw. Aitel gemessenen Konzentrationen.

Brachsen aus der **Donau bei Deggendorf** wiesen keine signifikanten Unterschiede gegenüber der Vergleichsgruppe (alle Brachsen aller Stellen) auf.

In der Muskulatur von drei Aalen aus der **Amper bei Moosburg** wurde der Gesamt-TEQ (PCDD/F,dl-PCB) bestimmt. Er betrug 10, 13 bzw. 15 ng / kg FG und war damit größer als die ab 2018 gültige UQN von 6,5 ng / kg FG. In der Muskulatur eines Aales wurde eine HCB-Konzentration knapp über der Umweltqualitätsnorm von 10 µg / kg FG gemessen. Demgegenüber wurden vergleichsweise geringe Pentachlorbenzolkonzentrationen in der Muskulatur von Aalen aus der Amper gefunden. Der Median für den Pentachlorbenzolgehalt war 0,21 µg / kg FG und damit nur fast halb so hoch wie der für alle Probenstellen. In der Leber dieser Fische fielen die gegenüber den Vergleichsproben geringeren Gehalte an HCB und einigen PCB-Kongeneren (28, 101, 153 und 180) auf.

In Aitelleber aus der **Isar bei Moosburg** wurden die PCB-Kongeneren 101, 138, 153 und 180 in geringeren Konzentrationen gemessen. Die Mediane waren ein Drittel bis halb so hoch wie die Mediane für die Vergleichsfische. In der Muskulatur war nur der Gehalt von PCB 180 (Median < 0,20 µg / kg FG) signifikant niedriger als bei den Vergleichsfischen (Median 0,24 µg / kg FG).

Im **mittleren Isarkanal** wurden zwei Barben mit einem Quecksilbergehalt in der Muskulatur von 0,53 und 0,61 mg / kg FG gefangen. In einer der Barben betrug die Summe der Indikator-PCB in der Leber über 1500 µg / kg FG. Die PCB-Gehalte aller Kongeneren waren sowohl in der Muskulatur als auch in der Leber von Aitel im Median etwa viermal so hoch als in den Vergleichsfischen.

Für die Fische aus der **Isar bei Plattling** konnten keine statistischen Berechnungen durchgeführt werden, da von keiner der beprobten Arten mehr als fünf Fische untersucht wurden.

Einer der beiden in der **Vils bei Vilshofen** gefangenen Aale, aber kein Individuum der anderen untersuchten Fischarten, überschritt mit 12 µg kg / FG die Umweltqualitätsnorm für Hexachlorbenzol in der Muskulatur. In der Leber der beiden untersuchten Brachsen, des Rotauges und des Barsches betrug die HCB-Konzentration in der Leber zwischen 3,2 und 4,5 µg kg / FG. Sie war damit höher, als die von mindestens 75% der an anderen Probenstellen während dieser Fischschadstoffmonitoringperiode beprobten Fische derselben Art.

In der **Salzach bei Laufen** wurde die niedrigste Quecksilberkonzentration aller Fischproben der Jahre 2007 bis 2009 von 0,01 mg / kg FG in der Muskulatur einer Bachforelle gemessen. Der maximale in Fischmuskulatur gemessene Gehalt an Quecksilber betrug an dieser Stelle 0,08 mg / kg FG, der Mit-

telwert über alle Arten lag bei 0,04 mg / kg FG. In den Lebern der drei untersuchten Ruten wurden bei Fettgehalten von 45 – 56 % HCB-Gehalte zwischen 13 und 23 µg / kg FG gemessen.

In der **Salzach bei Haiming** wurde in der Muskulatur eines Rapfen eine Quecksilberkonzentration von 0,57 mg / kg FG gemessen. In der Muskulatur und Leber von Aalen waren die Gehalte von HCB, HCB und Pentachlorbenzol höher als bei den Aalen der anderen Probenstellen. Die Hexachlorbutadiengehalte waren um zwei bis drei Größenordnungen höher, die Mediane für Penta- und Hexachlorbenzol waren drei- bis sechsmal so hoch wie die der Vergleichsfische. In fünf der sieben beprobten Aale, aber in keiner der anderen gefangenen Fischarten, wurde die Umweltqualitätsnorm für Hexachlorbutadien von 55 µg / kg FG in der Muskulatur überschritten. Der niedrigste gemessene HCB-Gehalt betrug 1,6 µg / kg FG (Wels, Muskulatur). In sechs der sieben Aale wurden Hexachlorbenzolgehälter von über 10 µg / kg FG in der Muskulatur gemessen und die Umweltqualitätsnorm für Biota damit überschritten. Der höchste gemessene Wert in Aalmuskulatur (Fettgehalt 4,9%) betrug an dieser Probenstelle 54 µg / kg FG. Der Mittelwert für die HCB-Gehalte in Aalmuskulatur betrug 160 µg / kg FG, der für die HCB-Gehalte 31 µg / kg FG. In fünf der vierzehn Leberproben (Aal, Hecht, Nase, Rapfen, Rutte) wurde bei Fettgehalten von 4,2 bis 47 % Konzentrationen von über 10 µg HCB / kg FG sowie über 55 µg HCB / kg FG gemessen. Die Konzentration in der Rutenleber betrug 721 µg HCB / kg FG und 95 µg HCB / kg FG. In Aalmuskulatur waren die Konzentrationen verschiedener PCB-Kongenere (52, 138, 153 und 180), in der Leber zusätzlich noch die von PCB 101 niedriger als bei den Vergleichsaalen aller Probenstellen. Die Mediane für die PCB-Gehalte waren zum Teil eine Größenordnung geringer, zum Teil auch nur halb so hoch wie die Mediane für alle Aale aller Stellen. Die Trichlorbenzolgehälter lagen bei 26 von 28 Proben unter der Bestimmungsgrenze von 0,2 µg / kg FG.

In der Muskulatur einer der Bachforellen aus dem **Inn bei Kirchdorf** betrug die Quecksilberkonzentration weniger als 0,02 mg / kg FG und war damit niedriger als die Umweltqualitätsnorm für Biota. Bei Fettgehalten von 40 bis 66% wurde für die Lebern der sechs bei Kirchdorf gefangenen Ruten ein Median von 18 µg / kg FG für den Hexachlorbenzolgehalt ermittelt.

Aitel aus dem **Inn bei Dornitzen**, unterhalb der Alzmündung, hatten erhöhte Quecksilbergehalte in der Muskulatur. Der Median war um 0,30 mg / kg FG höher als bei den Vergleichsfischen. In einem Aitel wurde in der Muskulatur eine Quecksilberkonzentration von 0,50 mg / kg FG, in der einzigen beprobten Barbe eine von 0,65 mg / kg FG gemessen. In der Muskulatur des einzigen beprobten Aals betrug die HCB-Konzentration 70 µg / kg FG, was die Umweltqualitätsnorm für Biota siebenfach übertrifft. In der Leber der Barbe wurde ein Hexachlorbenzolgehalt von 18 µg / kg FG, in der Leber der einzigen beprobten Bachforelle und des Aals wurden 11 µg / kg FG ermittelt. Der Gehalt in der Leber der einzigen beprobten Rutte lag bei einem Fettgehalt von 51% bei knapp 300 µg / kg FG. Der Median für Aitelleber betrug 10 µg HCB / kg FG. Die Mediane der HCB-Gehalte in Muskulatur und Leber von Aitel aus dem Inn bei Dornitzen waren um eine Größenordnung höher als die aller Aitel aller Probenstellen. Die Pentachlorbenzolgehälter in der Aitelleber lagen im Median bei 0,36 µg / kg FG und damit deutlich über dem Vergleichsmedian, der weniger als 0,20 µg / kg FG betrug. Die Trichlorbenzolgehälter lagen bei 25 von 27 Proben unter der Bestimmungsgrenze von 0,2 µg / kg FG. Die Mediane der PCB-Gehalte der Kongenere 101, 138, 153 und 180 in der Aitelmuskulatur waren doppelt bis dreimal so hoch wie die der Vergleichsproben.

In sechs der vierunddreißig Gewebeproben von Fischen aus dem **Inn bei Simbach** war HCB mit Gehalten über der Bestimmungsgrenze von 0,20 µg / kg FG nachweisbar. Die Konzentrationen lagen bei maximal 2,0 µg / kg FG. HCB wies nur in zwei dieser vierunddreißig Proben Gehälter über der Bestimmungsgrenze von 0,20 µg / kg FG auf. Die Konzentrationen betrug 0,44 bzw. 0,47 µg / kg FG. Brachsen aus dem Inn bei Simbach hatten im Vergleich mit allen Brachsen aller Stellen sowie denjenigen aus der Donau bei Oberzell geringere PCB-Gehälter in der Leber. Die Mediane für alle Brach-

sen bzw. die Brachsen aus Oberzell waren etwa drei- bis fünfmal so hoch wie die Mediane der Brachsen aus dem Inn bei Simbach. In der Muskulatur war dieser Unterschied schwächer ausgeprägt.

Vier der fünf untersuchten Brachsen aus dem **Inn bei Passau** wiesen in der Muskulatur Quecksilbergehalte zwischen 0,23 und 0,32 µg / kg FG auf. Dies entspricht dem Bereich zwischen dem 75%-Perzentil und dem 95%-Perzentil für alle Brachsen aller Standorte. In dreizehn der zwanzig Gewebeproben von Fischen der Probenstelle bei Passau war HCB mit Gehalten über der Bestimmungsgrenze von 0,20 µg / kg FG nachweisbar. Die Gehalte lagen bei maximal 3,3 µg / kg FG. In acht dieser Gewebeproben war HCB mit Gehalten über der Bestimmungsgrenze von 0,20 µg / kg FG nachweisbar. Die Gehalte lagen bei maximal 5,0 µg / kg FG.

In der Leber von Brachsen aus der **Donau bei Oberzell** war HCB und HCB gegenüber allen Brachsen aller Probenstellen und gegenüber denjenigen aus dem Inn bei Simbach erhöht. Die HCB-Gehalte waren auch gegenüber denen von Brachsen aus der Donau bei Deggendorf erhöht. Der Median für den HCB-Gehalt in Leber von Brachsen aus der Donau bei Oberzell betrug 0,60 µg / kg FG, der für HCB 3,5 µg / kg FG. In der Leber der einzigen an dieser Stelle untersuchten Barbe wurde eine HCB-Konzentration von 13 µg / kg FG gemessen.

In allen sechs Leberproben von Fischen der Arten Aitel, Brachse, Hecht und Rotaugen aus der **Wondreb** war die HCB-Konzentration höher, als in mindestens 50 % aller in Rahmen dieses Monitoringzeitraumes untersuchten Leberproben der jeweiligen Art von anderen Gewässerprobenstellen. In der Leber der untersuchten Rutte betrug der HCB-Gehalt 30 µg / kg FG.

In der **Röslau** wurden vier Aitel mit Quecksilbergehalten in der Muskulatur von über 0,5 mg / kg FG und jeweils ein Aal und ein Hecht mit Konzentrationen von über 1,0 mg / kg FG gefangen. Der lebensmittelrechtliche Grenzwert wurde damit bei allen untersuchten Fischen überschritten. Der HCB-Gehalt in der Muskulatur des Aals betrug 12 µg / kg FG und überschritt die Umweltqualitätsnorm für Biota von 10 µg / kg FG. Der Gesamt-TEQ (PCDD/F,dI-PCB) in seiner Muskulatur betrug 16 ng / kg FG und war damit höher als die 2013 beschlossene UQN von 6,5 ng / kg FG.

Für die Fische aus der **Eger bei Hohenberg** konnten keine statistischen Berechnungen durchgeführt werden, da von keiner der beprobten Arten mehr als fünf Fische untersucht wurden.

Die zwei in der **Sächsische Saale** gefangenen Hechte wiesen in ihrer Leber, die zwei Aale in ihrer Muskulatur einen HCB-Gehalt zwischen 13 und 21 µg / kg FG auf und überschritten damit die Umweltqualitätsnorm für Biota von 10 µg / kg FG. Bei allen fünf Aitel betrug der HCB- und PCB-Gehalt in Leber, sowie der PCB-Gehalt in der Muskulatur, deutlich mehr, als bei 50% der übrigen im Rahmen dieses Monitoringzeitraumes untersuchten Aitel anderer Probenstellen. In der Muskulatur eines Aals wurde der Gesamt-TEQ (PCDD/F,dI-PCB) bestimmt. Er betrug 23 ng / kg FG und war damit höher als die ab 2018 gültige UQN von 6,5 ng / kg FG. In der Muskulatur des anderen Aals wurde als Summe der Indikator-PCB mehr als 300 µg / kg FG, dem ab 2012 gültigen lebensmittelrechtlichen Höchstwert ermittelt.

In Muskulatur von fünf untersuchten Aalen aus dem **Main-Donau-Kanal** wurden Arsenkonzentrationen zwischen 0,13 und 0,30 mg / kg FG gemessen. Im Vergleich hierzu ergab die Berechnung des 85%-Perzentils für alle Aale aller Stellen 0,13, die für das 95%-Perzentil 0,22 mg / kg FG.

In Muskulatur von fünf untersuchten Aalen aus dem **Brombachsee** wurden immer Arsenkonzentrationen über der Bestimmungsgrenze und dem Median für alle Aale aller Stellen gemessen.

Für die Fische aus dem **Brombachsee** und dem **Brombach** konnten keine statistischen Berechnungen durchgeführt werden, da von keiner der beprobten Arten mehr als fünf Fische von einer Probenahmestelle untersucht wurden.

In der Muskulatur von einer Nase und einer Äsche aus der **Pegnitz** wurde eine Quecksilberkonzentration von weniger als 0,02 mg / kg FG gemessen, der Mittelwert für alle Fische aller Arten betrug 0,024 mg / kg FG. Die Umweltqualitätsnorm für Biota von 0,02 mg / kg FG wurde somit, basierend auf der Untersuchung von sechs Fischen, an dieser Stelle in der Fischmuskulatur nur knapp überschritten.

Die beiden untersuchten Aale aus der **Regnitz bei Erlangen Hüttendorf** überschritten in der Muskulatur die Umweltqualitätsnorm für Hexachlorbenzol mit Gehalten von 17 bzw. 20 µg / kg FG. Die Summe der Indikator-PCB übertraf mit Gehalten von 477 bzw. 487 µg / kg FG den ab 2012 gültigen lebensmittelrechtlichen Höchstwert von 300 µg / kg FG.

Der einzige in der **Regnitz bei Hausen** gefangene Aal, aber kein Individuum der anderen untersuchten Fischarten, überschritt in der Muskulatur die Umweltqualitätsnorm für HCB mit einem Gehalt von 12 µg / kg FG. In einem der beiden Hechte wurde in der Leber eine HCB-Konzentration von 14 µg / kg FG gemessen.

Für die Fische aus der **Trinkwassersperrmauthaus** konnten keine statistischen Berechnungen durchgeführt werden, da von keiner der beprobten Arten mehr als fünf Fische untersucht wurden.

An der Probenstelle im **Main bei Mainleus** lagen die **Arsengehalte** in Aalmuskulatur immer unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,05 mg / kg FG. An der Probenstelle im **Main bei Hallstadt** wurden in Aalmuskulatur Arsenkonzentrationen zwischen 0,11 und 0,33 mg / kg FG gemessen. Im **Main bei Schweinfurt** (Median 0,16 mg / kg FG) war der Arsengehalt in der Muskulatur von Aalen, wie auch an den Probenstellen **Main bei Erlabrunn** (Median 0,10 mg / kg FG), **Rothenfels** (Median 0,21 mg / kg FG) und **Kleinheubach** (Median 0,14 mg / kg FG), höher als in den Vergleichsaalen aller Probenstellen. Ein signifikanter Anstieg des Arsengehaltes erfolgte zwischen Erlabrunn und Rothenfels. Die Konzentration von Arsen war in Aalen aus dem Main bei Erlabrunn, Rothenfels und Kleinheubach auch höher, als in Aalen aus dem Main bei Kahl. Die mediane Arsenkonzentration in Muskelgewebe von Aalen aus dem Main bei Kahl, aus den Mainzuflüssen Schwarzach, Fränkische Saale und Sinn sowie die für alle Aale aller Stellen, lag unter der Bestimmungsgrenze von 0,05 mg / kg FG.

In der Muskulatur einer Brachse aus dem **Main** bei Schweinfurt wurde die Umweltqualitätsnorm für **Quecksilber** in Biota von 0,020 mg / kg FG eingehalten, der Median für sechs Brachsen betrug 0,03 mg / kg FG und war damit nur ein Fünftel so hoch wie der für alle Brachsen aller Probenstellen. Die Quecksilbergehalte von Aalen aus Main wichen hingegen nicht signifikant von der Vergleichsgruppe ab. In einigen Proben wurden Quecksilberkonzentrationen über 0,5 mg / kg FG, dem lebensmittelrechtlich zulässige Höchstgehalt gemessen. In der Muskulatur einer Barbe aus dem Main bei Rothenfels wurde eine Quecksilberkonzentration von 0,56 mg / kg FG bestimmt, in einer Barbe aus dem Main bei Kleinheubach eine von 1,1 mg / kg FG und in einem Flussbarsch aus dem Main bei Kleinheubach eine von 0,58 mg / kg FG.

Die **Pentachlorbenzolkonzentration** war in der Leber von Aalen aus dem **Main** bei Kleinheubach höher als in der Leber von Aalen aller Probenstellen. Sie war auch höher als in Leber von Aalen aus dem Main bei Rothenfels, Erlabrunn und Schweinfurt. Die Mediane der Pentachlorbenzolgehalte in Aalleber lagen mit Ausnahme der des Medians für Aale von der Probenstelle bei Kleinheubach (Median 0,35 µg / kg FG) immer unter der Bestimmungsgrenze von 0,20 µg / kg FG.

Die **Hexachlorbenzolkonzentration** war in Muskulatur von Aalen aus dem Main bei Kleinheubach höher als in der Muskulatur von Aalen aus dem Main bei Erlabrunn. In der Leber von Aalen aus dem

Main bei Kleinheubach und Kahl wurden höhere HCB-Gehalte ermittelt als an allen Probenstellen. Die Konzentration von HCB war in Leber von Aalen aus dem Main bei Kleinheubach auch höher als in der von Aalen aus dem Main bei Rothenfels, Erlabrunn und Schweinfurt. In der Leber von Aalen aus dem Main bei Schweinfurt war die HCB-Konzentration geringer als in der von Aalen aus dem Main bei Kleinheubach und Kahl. Die Mediane der HCB-Gehalte in der Aalleber betragen 1,0 µg / kg FG (Schweinfurt), 2,0 µg / kg FG (Erlabrunn), 1,3 µg / kg FG (Rothenfels), 4,6 µg / kg FG (Kleinheubach) und 3,3 µg / kg FG (Kahl).

An den Probennahmestellen im Main bei Hallstadt, Schweinfurt, Erlabrunn, Rothenfels, Kleinheubach und Kahl waren jeweils ein bis zwei der beprobten Aale in der Muskulatur mit HCB-Gehalten zwischen 10 und 20 µg / kg FG belastet. Die mittleren Konzentrationen für Aale der jeweiligen Probenstellen lagen nie über der Umweltqualitätsnorm von 10 µg / kg FG. In anderen Fischarten blieben die Konzentrationen, abgesehen von der Leber eines Hechtes aus dem Main bei Hallstadt, immer deutlich unterhalb der Norm.

Die Konzentrationen der **Indikator-PCB** waren in Aalen der Probenstellen **Main** bei Schweinfurt, Erlabrunn, Rothenfels und Kleinheubach sowohl in der Leber als auch in der Muskulatur gegenüber den Vergleichsaalen aller Probenstellen erhöht. Im Vergleich der Mediane betrug dieser Unterschied zum Teil das Fünffache. In der Leber von Aalen aus dem Main bei Kahl waren alle untersuchten PCB-Kongenere mit Ausnahme von PCB 153 signifikant erhöht. In der Muskulatur wiesen diese Fische keine signifikant höheren PCB-Gehalte auf. Die Mediane der Summe der Indikator-PCB-Gehalte in der Aalmuskulatur betragen 393 µg / kg FG (Schweinfurt), 295 µg / kg FG (Erlabrunn), 467 µg / kg FG (Rothenfels), 430 µg / kg FG (Kleinheubach) und 248 µg / kg FG (Kahl). In den Zuflüssen betragen die Mediane 108 µg / kg FG (Schwarzach), 240 µg / kg FG (Fränkische Saale) und 171 µg / kg FG (Sinn).

In Aalen aus dem Main bei Mainleus wurden keine PCB-Gehalte ermittelt, die den ab 2012 gültigen lebensmittelrechtlich zulässigen Höchstgehalt von 300 µg / kg FG für die Summe an Indikator-PCB überschritten. Im Main bei Hallstadt wies einer der drei gefangenen Aale einen Indikator-PCB -Gehalt von über 300 µg / kg FG in der Muskulatur auf. In Aalen aus dem Main bei Schweinfurt, Rothenfels und Kleinheubach lag der Median für Indikator-PCB in Muskelgewebe über 300 µg / kg FG. An der Messstelle in Erlabrunn waren die Gehalte in vier von elf Aalmuskulaturproben, an der Messstelle in Kahl nur die von jeweils einer Aal- sowie einer Barbenmuskulaturprobe höher als der ab 2012 gültige lebensmittelrechtlich zulässige Höchstgehalt für die Summe an Indikator-PCB.

Im Main bei Rothenfels wurde ein Aal, im Main bei Kleinheubach wurden 2 Aale mit einem PCB 153-Gehalt von über 300 µg / kg FG in der Muskulatur gefangen.

In der Muskulatur von Aalen aller **Main**probenstellen wurde der **Gesamt-TEQ (PCDD/F,dl-PCB)** bestimmt. Er betrug bei einem Aal von der Probenstelle bei Mainleus 12 ng / kg FG, bei einem Aal von der Probenstelle bei Hallstadt 21 ng / kg FG, bei vier Aalen von der Probenstelle bei Schweinfurt zwischen 8,3 und 26 ng / kg FG, bei fünf Aalen von der Probenstelle bei Erlabrunn zwischen 16 und 38 ng / kg FG, bei drei Aalen von der Probenstelle bei Rothenfels zwischen 16 und 43 ng / kg FG, bei zwei Aalen von der Probenstelle bei Kleinheubach 19 bzw. 37 ng / kg FG und bei einem Aal von der Probenstelle bei Kahl 25 ng / kg FG. Die gemessenen Gesamt-TEQ-Gehalte waren somit höher als die ab 2018 gültige UQN von 6,5 ng / kg FG.

In der Muskulatur eines Karpfens von der Probenstelle **Schwarzach bei Münsterschwarzach** wurde eine Quecksilberkonzentration unterhalb der Umweltqualitätsnorm für Biota von 0,020 mg / kg FG gemessen. Die medianen Gehalte der PCB-Kongenere 101, 138, 153 und 180 in Aitelmuskulatur dieser Probenstelle betragen circa ein Drittel des jeweiligen Medians für alle Aitel aller Stellen. In der Aitelleber waren alle Indikator-PCB in halb bis ein Drittel so hohen Konzentrationen zu finden als in den

Vergleichsaitel. Aale aus der Schwarzach wiesen in ihrer Muskulatur und Leber im Median etwa halb so hohe PCB 28, 52 und 101-Gehalte auf als die Vergleichsaale. HCB war in der Aalmuskulatur von Fischen aus der Schwarzach mit einem Median von 8,8 µg / kg FG nur geringfügig gegenüber den Vergleichsaalen (Median von 6,5 µg / kg FG) erhöht. Die Mediane für HCB in Aalmuskulatur von Fischen aus der Schwarzach und dem Main bei Schweinfurt waren fast identisch. In der Muskulatur von drei der fünf untersuchten Aale wurde die Umweltqualitätsnorm für HCB überschritten. Der Mittelwert für HCB in Muskulatur von Aalen aus der Schwarzach lag bei 10 µg / kg FG. In der Muskulatur von zwei Aalen aus der Schwarzach wurde der Gesamt-TEQ (PCDD/F,dl-PCB) bestimmt. Er betrug 10 bzw. 14 ng / kg FG und war somit höher als die ab 2018 gültige UQN von 6,5 ng / kg FG.

In einer Barbe aus der **Fränkischen Saale bei Gemünden** wurde eine Quecksilberkonzentration in der Muskulatur von 0,71 mg / kg FG gemessen. In Aalen aus der Saale waren die Konzentrationen der PCB-Kongenere 52, 138, 153 und 180 in der Muskulatur, in der Leber auch PCB 28 höher als in den Vergleichsaalen. Der Median betrug in der Regel maximal das Doppelte des Medianes der Vergleichsfische. In vier der neun untersuchten Aalmuskelpalten wurden für die Summe der Indikator PCB Gehalte von über 300 µg / kg FG, dem ab 2012 gültigen lebensmittelrechtlichen Höchstgehalt ermittelt. In der Muskulatur von zwei Aalen wurde der Gesamt-TEQ (PCDD/F,dl-PCB) bestimmt. Er betrug 12 bzw. 33 ng / kg FG und war somit höher als die 2013 beschlossene UQN von 6,5 ng / kg FG. Die Umweltqualitätsnorm für Hexachlorbenzol von 10 µg / kg FG wurde in der Muskulatur von sieben der neun untersuchten Aale unterschritten.

In Aalen aus der **Sinn bei Rieneck** waren die Quecksilbergehalte mit einem Median von 0,48 mg / kg FG fast doppelt so hoch, wie der mediane Gehalt aller Aale aller Stellen. In einem Aitel wurde eine Quecksilberkonzentration in der Muskulatur von 0,53 mg / kg FG gemessen. In der Muskulatur von fünf Aalen wurde der Gesamt-TEQ (PCDD/F,dl-PCB) bestimmt. Er betrug zwischen 9,4 und 14 ng / kg FG und war somit höher als die 2013 beschlossene UQN von 6,5 ng / kg FG.

5.2 Muschelschadstoffmonitoring

In den Jahren 2008 bis 2011 wurden 106 Muschelproben von 17 Probennahmestellen untersucht.

Die minimalen, maximalen und mittleren Stoffkonzentrationen sowie die 25%- und 75%-Perzentilen, die für *Dreissena polymorpha* (Dreikant- oder Wandermuschel) und *Anodonta sp.* (Teichmuschel) der bayerischen Messstellen in den Jahren 2008 bis 2011 bestimmt wurden, sind in Tab. 9 bzw. Tab. 10 zusammengefasst. Wiederum für einen Teil der in den Tab. 9 bzw. Tab. 10 dargestellten Parameter, sind die Untersuchungsergebnisse an den verschiedenen Probennahmestellen in den Abb. 9 - 11 als Boxplots dargestellt. Im Anhangband (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2013) finden sich zusätzlich alle Analysenwerte für die einzelnen Probennahmeterminen nach Probenstellen sortiert und gegebenenfalls weitere statistische Kenngrößen für die einzelnen Stellen.

Mehr als 75% aller Analysen auf **Silber** und **Thallium** sowie mehr als 50% der Analysen auf **Antimon** ergaben Messwerte kleiner der Bestimmungsgrenze (0,01 mg / kg FG). Mehr als 75% aller Analysen auf **Hexachlorbutadien**, **Tri-** und **Pentachlorbenzol** sowie mehr als die Hälfte der Analysen auf **PCB 28** und **52** ergaben Messwerte kleiner der Bestimmungsgrenze (0,20 µg / kg FG). In mehr als der Hälfte der untersuchten Proben wurde eine **Octylphenolkonzentration** von unter 1 µg / kg FG (Bestimmungsgrenze) bestimmt. In mehr als 50% der untersuchten Proben lag der **DEHP**-Gehalt bei weniger als 100 µg / kg FG (Bestimmungsgrenze).

Die für Muscheln essentiellen Elemente **Mangan**, **Eisen** und **Zink** waren in deutlich höheren Konzentrationen im Weichkörper angereichert als die übrigen Elemente.

Tab. 9: Minima, Maxima, Mediane, 25%- und 75%-Perzentilen der untersuchten Stoffgehalte im Muschelweichkörper von *Dreissena polymorpha* der 16 bayerischen Untersuchungsstellen der Jahre 2008 - 2011.

| Stoff | Einheit | Minimum | 25% Perzentil | Median | 75% Perzentil | Maximum | Stich- probe |
|-----------|----------|---------|------------------|--------|------------------|---------|-----------------|
| V | mg/kg FG | <0,01 | 0,08 | 0,13 | 0,22 | 0,95 | 27 |
| Cr | mg/kg FG | 0,08 | 0,13 | 0,20 | 0,45 | 3,8 | 106 |
| Mn | mg/kg FG | 0,8 | 3,0 | 4,6 | 10 | 616 | 105 |
| Fe | mg/kg FG | 23 | 38 | 50 | 115 | 326 | 12 |
| Co | mg/kg FG | 0,04 | 0,08 | 0,10 | 0,13 | 0,50 | 106 |
| Ni | mg/kg FG | 0,10 | 0,54 | 0,87 | 1,2 | 3,8 | 106 |
| Cu | mg/kg FG | 0,53 | 1,2 | 1,5 | 1,8 | 6,5 | 106 |
| Zn | mg/kg FG | 5,9 | 13 | 16 | 19 | 45 | 106 |
| As | mg/kg FG | 0,28 | 0,40 | 0,60 | 0,80 | 1,4 | 106 |
| Se | mg/kg FG | 0,16 | 0,30 | 0,51 | 0,70 | 1,0 | 106 |
| Rb | mg/kg FG | 0,10 | 0,24 | 0,43 | 0,66 | 1,6 | 27 |
| Sr | mg/kg FG | 0,82 | 1,8 | 2,3 | 3,2 | 6,0 | 15 |
| Mo | mg/kg FG | 0,03 | 0,07 | 0,15 | 0,21 | 0,51 | 27 |
| Ag | mg/kg FG | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,04 | 37 |
| Cd | mg/kg FG | 0,03 | 0,06 | 0,11 | 0,18 | 0,82 | 106 |
| Sn | mg/kg FG | 0,02 | 0,02 | 0,04 | 0,04 | 0,09 | 15 |
| Sb | mg/kg FG | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,01 | 0,05 | 106 |
| Ba | mg/kg FG | 2,0 | 2,7 | 3,5 | 5,1 | 13 | 15 |
| Hg | mg/kg FG | <0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,27 | 106 |
| Tl | mg/kg FG | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,02 | 27 |
| Pb | mg/kg FG | 0,01 | 0,03 | 0,06 | 0,09 | 0,50 | 106 |
| U | mg/kg FG | 0,005 | 0,012 | 0,016 | 0,025 | 0,085 | 27 |
| 3Cl-Benz. | µg/kg FG | <0,20 | <0,20 | <0,20 | <0,20 | 0,70 | 106 |
| 5Cl-Benz. | µg/kg FG | <0,20 | <0,20 | <0,20 | <0,20 | 0,39 | 106 |
| HCB | µg/kg FG | <0,20 | <0,20 | 0,22 | 0,47 | 14 | 106 |
| HCBD | µg/kg FG | <0,20 | <0,20 | <0,20 | <0,20 | 10 | 106 |
| PCB 28 | µg/kg FG | <0,20 | <0,20 | <0,20 | 0,26 | 0,84 | 106 |
| PCB 52 | µg/kg FG | <0,20 | <0,20 | <0,20 | 0,47 | 1,3 | 106 |
| PCB 101 | µg/kg FG | <0,20 | 0,54 | 0,90 | 1,6 | 3,4 | 106 |
| PCB 138 | µg/kg FG | <0,20 | 1,0 | 1,5 | 2,3 | 5,2 | 106 |
| PCB 153 | µg/kg FG | 0,31 | 1,3 | 2,1 | 3,1 | 7,4 | 106 |
| PCB 180 | µg/kg FG | <0,20 | 0,35 | 0,75 | 1,3 | 3,2 | 106 |
| NP | µg/kg FG | <10 | 12 | 15 | 23 | 130 | 103 |
| OP | µg/kg FG | <1 | <1 | <1 | 1 | 15 | 103 |
| DEHP | µg/kg FG | <100 | <100 | <100 | 115 | 450 | 103 |
| HHCB | µg/kg FG | <10 | 11 | 25 | 50 | 345 | 103 |
| AHTN | µg/kg FG | <3 | <3 | 5 | 9 | 50 | 30 |
| TCL-M | µg/kg FG | <1 | <1 | 1 | 3 | 15 | 103 |

Tab. 10: Minima, Maxima, Mediane, 25%- und 75%-Perzentilen der untersuchten Stoffgehalte im Muschelweichkörper von *Anodonta sp.* der Untersuchungsstellen in Wielenbach und Wolfratshausen der Jahre 2008 - 2011.

| Stoff | Einheit | Minimum | 25% Perzentil | Median | 75% Perzentil | Maximum | Stich- probe |
|-----------|----------|---------|------------------|--------|------------------|---------|-----------------|
| V | mg/kg FG | 0,02 | | | | 0,08 | 2 |
| Cr | mg/kg FG | 0,03 | 0,09 | 0,14 | 0,17 | 0,50 | 14 |
| Mn | mg/kg FG | 112 | 170 | 318 | 367 | 564 | 14 |
| Fe | mg/kg FG | 177 | | | | 373 | 2 |
| Co | mg/kg FG | 0,04 | 0,08 | 0,09 | 0,11 | 0,14 | 13 |
| Ni | mg/kg FG | 0,01 | 0,06 | 0,10 | 0,14 | 0,56 | 14 |
| Cu | mg/kg FG | 0,4 | 0,70 | 1,0 | 1,2 | 2,2 | 13 |
| Zn | mg/kg FG | 10 | 20 | 30 | 38 | 47 | 14 |
| As | mg/kg FG | 0,20 | 0,46 | 0,65 | 0,72 | 0,90 | 14 |
| Se | mg/kg FG | 0,10 | 0,17 | 0,20 | 0,30 | 0,40 | 14 |
| Rb | mg/kg FG | 0,11 | | | | 0,17 | 2 |
| Mo | mg/kg FG | 0,08 | | | | 0,15 | 2 |
| Ag | mg/kg FG | <0,01 | | | | 0,01 | 4 |
| Cd | mg/kg FG | 0,03 | 0,07 | 0,11 | 0,20 | 0,76 | 13 |
| Sb | mg/kg FG | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,01 | 13 |
| Hg | mg/kg FG | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 13 |
| Tl | mg/kg FG | <0,01 | | | | <0,01 | 2 |
| Pb | mg/kg FG | 0,01 | 0,08 | 0,15 | 0,16 | 0,23 | 13 |
| U | mg/kg FG | 0,006 | | | | 0,022 | 2 |
| 3Cl-Benz. | µg/kg FG | <0,20 | <0,20 | <0,20 | <0,20 | <0,20 | 13 |
| 5Cl-Benz. | µg/kg FG | <0,20 | <0,20 | <0,20 | <0,20 | <0,20 | 13 |
| HCB | µg/kg FG | <0,20 | <0,20 | <0,20 | <0,20 | <0,20 | 13 |
| HCBD | µg/kg FG | <0,20 | <0,20 | <0,20 | <0,20 | <0,20 | 13 |
| PCB 28 | µg/kg FG | <0,20 | <0,20 | <0,20 | <0,20 | <0,20 | 13 |
| PCB 52 | µg/kg FG | <0,20 | <0,20 | <0,20 | <0,20 | <0,20 | 13 |
| PCB 101 | µg/kg FG | <0,20 | <0,20 | <0,20 | <0,20 | 0,21 | 13 |
| PCB 138 | µg/kg FG | 0,21 | 0,27 | 0,35 | 0,41 | 0,75 | 13 |
| PCB 153 | µg/kg FG | 0,32 | 0,45 | 0,49 | 0,57 | 0,94 | 13 |
| PCB 180 | µg/kg FG | <0,20 | <0,20 | <0,20 | <0,20 | 0,25 | 13 |
| NP | µg/kg FG | <10 | 14 | 21 | 32 | 55 | 14 |
| OP | µg/kg FG | <1 | <1 | 1 | 2 | 3 | 14 |
| DEHP | µg/kg FG | <100 | <100 | <100 | <100 | <100 | 14 |
| HHCB | µg/kg FG | <10 | <10 | 13 | 36 | 88 | 14 |
| AHTN | µg/kg FG | 5 | | | | 5 | 1 |
| TCL-M | µg/kg FG | <1 | <1 | <1 | <1 | 4 | 14 |

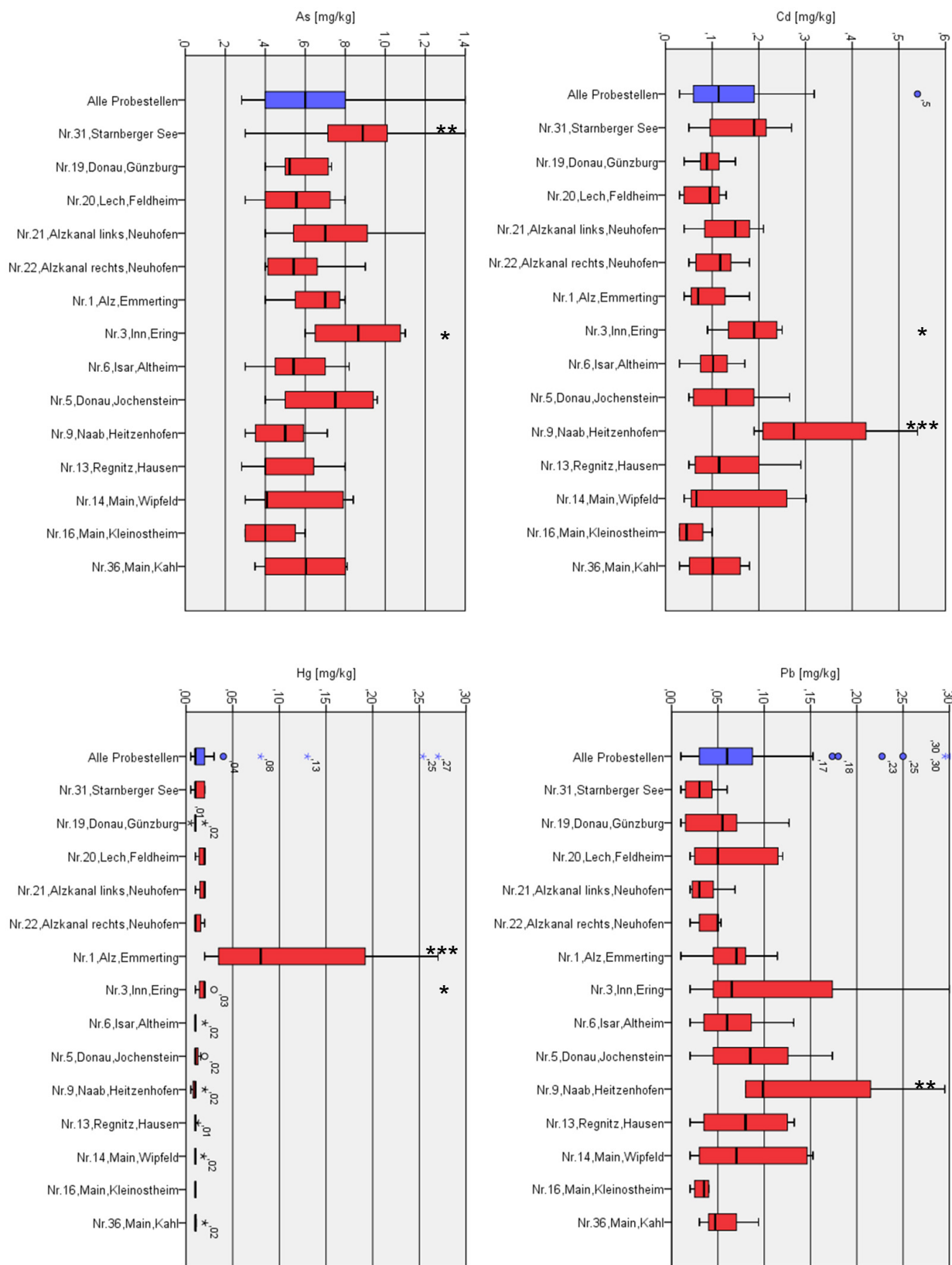


Abb. 9: Elementgehalte (mg / kg Frischgewicht) im Weichkörper von Dreikantmuscheln.
 Datengrundlage: bayerisches Muschelschadstoffmonitoring, Untersuchungsjahre 2008 – 2011.
 *: p < 0,05 = signifikant erhöht, **: p < 0,01 = sehr signifikant erhöht, ***: p < 0,001 = höchst signifikant erhöht

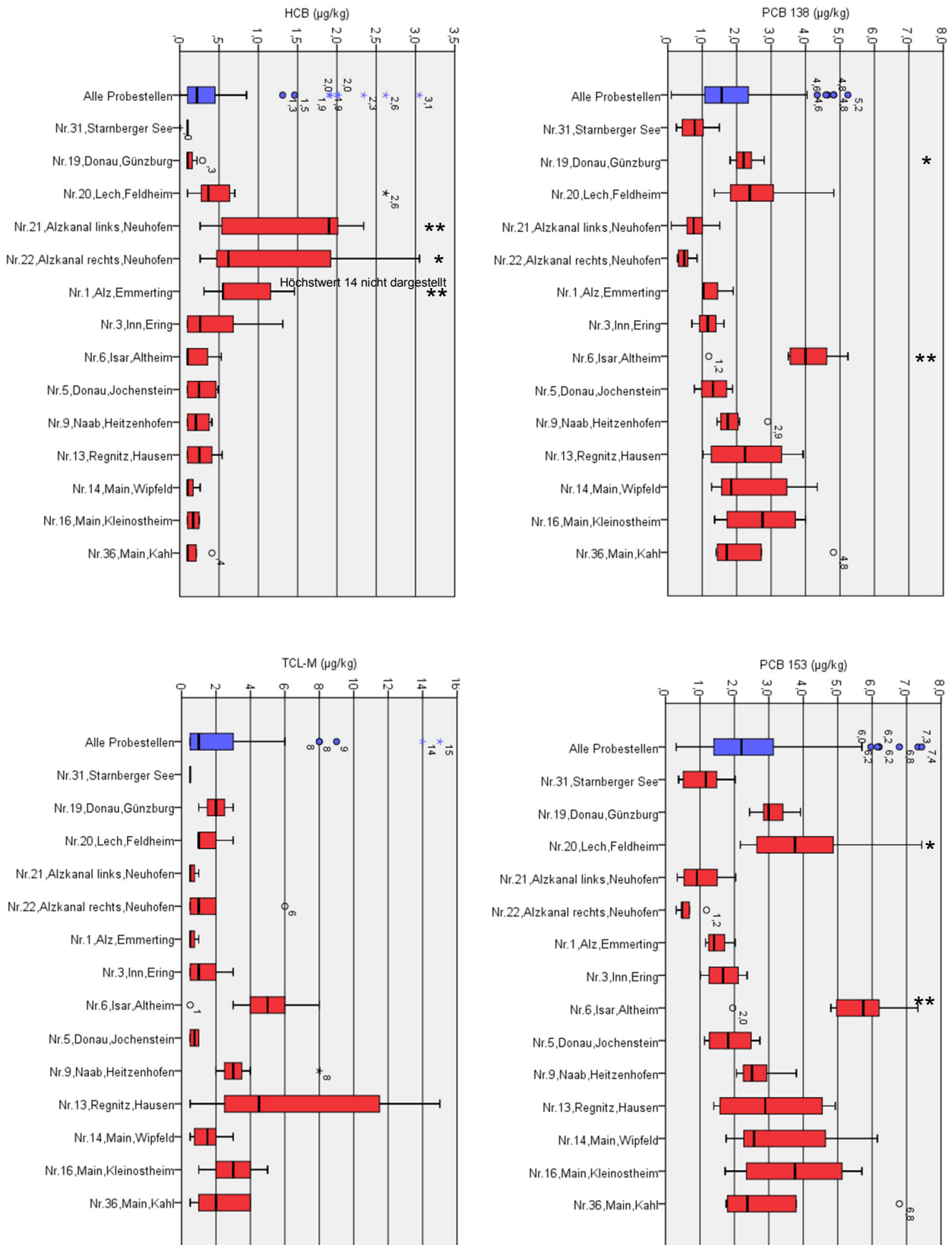


Abb. 10: Gehalte von HCB, PCB 138, PCB 153 und Methyl-Triclosan (µg / kg Frischgewicht) im Weichkörper von Dreikantmuscheln. Datengrundlage: bayerisches Muschelschadstoffmonitoring, Untersuchungsjahre 2008 - 2011.

*: p < 0,05 = signifikant erhöht, **: p < 0,01 = sehr signifikant erhöht, ***: p < 0,001 = höchst signifikant erhöht

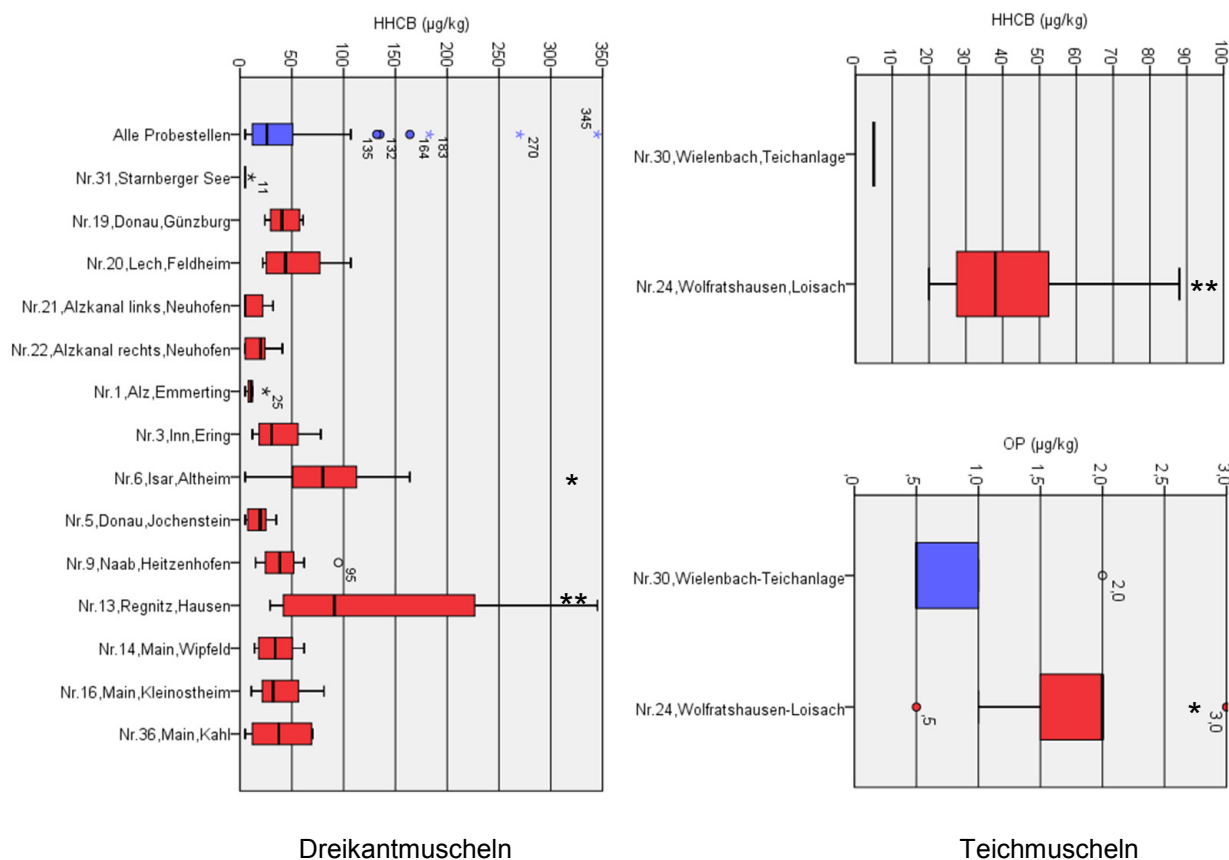


Abb. 11: Gehalte von HHCB und Octylphenol ($\mu\text{g} / \text{kg}$ Frischgewicht) im Weichkörper von Muscheln.
 Datengrundlage: bayerisches Muschelschadstoffmonitoring, alle Probenstellen, Untersuchungsjahre 2008 - 2011.
 *: $p < 0,05$ = signifikant erhöht, **: $p < 0,01$ = sehr signifikant erhöht, ***: $p < 0,001$ = höchst signifikant erhöht

5.2.1 Ausgewählte Ergebnisse für einzelne Analyte in Muschelgewebe

Für die Gehalte der Elemente **Chrom** und **Kobalt** sowie für die von **1,2,4-Trichlorbenzol** und **Nonylphenol** im Muschelweichkörper wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen den Konzentrationen in Muscheln von einzelnen Probenstellen im Vergleich zu den Gehalten in Muscheln aller Probenstellen festgestellt.

Nickel (Starnberger See) und **Kupfer** (Main, Kahl) wurden jeweils nur in Dreikantmuscheln einer Probenstelle, **Mangan** in Dreikantmuscheln von drei Probenstellen (Starnberger See, Alz, und Alzkanal, rechts) in signifikant geringerer Konzentration gemessen als in allen Wandermuschelproben aller Probenstellen.

Antimon wurde in Dreikantmuschelproben einer Probenstelle (Alzkanal, links) in signifikant erhöhten Konzentration gemessen. Der Median lag aber mit $0,02 \text{ mg} / \text{kg}$ FG nur geringfügig über der Bestimmungsgrenze von $0,01 \text{ mg} / \text{kg}$ FG.

Das für Muscheln essentielle Element **Zink** wurde nur in *Dreissena polymorpha* aus der Naab bei Heitzenhofen in signifikant höheren Konzentrationen gefunden. Der Median für die Zinkkonzentration von Muscheln aus der Naab war mit $21 \text{ mg} / \text{kg}$ FG jedoch nur geringfügig höher als der für alle Dreikantmuschelproben aller Stellen ($16 \text{ mg} / \text{kg}$ FG).

Der **Selen**gehalt war in *Dreissena* aus dem Inn bei Ering (Median 0,70 mg / kg FG) höher, in *Dreissena* aus der Naab bei Heitzenhofen (Median 0,30 mg / kg FG) geringer, als der Median der Vergleichsmuscheln (Median 0,51 mg / kg FG). Alle anderen Unterschiede zwischen Selenkonzentrationen in Muscheln von den einzelnen Probenstellen und den Selenkonzentrationen in Muscheln aller Probenstellen waren nicht signifikant.

Für ausgewählte Analyte, die mindestens an einer Probenstelle signifikant höhere Konzentrationen aufwiesen als die Vergleichsproben, sind die den Tab. 9 und Tab. 10 zugrundeliegenden Analysenergebnisse in den Abb. 9 bis 11 als Boxplots dargestellt.

Die Umweltqualitätsnorm für **Quecksilber** wurde regelmäßig in den Muscheln von den Probenstellen an der Alz überschritten, einmalig im Herbst 2010 auch in Dreikantmuscheln von der Probenstelle unterhalb, dem Inn bei Ering (Abb. 9). Die Umweltqualitätsnorm für **Hexachlorbenzol** von 10 µg / kg FG wurde nur im Frühjahr 2010 mit einer Konzentration von 14 µg / kg FG in den Muscheln von der Probenstelle an der Alz bei Emmerting überschritten. Die Umweltqualitätsnorm für **Hexachlorbutadien** wurde in keiner der untersuchten Muschelproben überschritten.

5.2.2 Ausgewählte Analysenergebnisse für die einzelnen Muschelprobenahmestellen

In diesem Kapitel werden ausgewählte Analysenergebnisse von jeder einzelnen Probennahmestelle beschrieben. Die Ergebnisse der Beprobungen mit Großmuscheln wurden an den Anfang gestellt. Die mit Dreikantmuscheln untersuchten Probennahmestellen sind in folgender Reihenfolge dargestellt:

Starnberger See - Donau bei Günzburg - Lech – Alzkanal – Alz – Inn – Isar - Donau bei Jochenstein, Naab, Regnitz, Main

Es werden nur die Ergebnisse aufgeführt, die Umweltqualitätsnormen überschritten oder gegenüber den Analysenergebnissen von anderen Probenstellen auffällig niedriger oder erhöht waren. Alle Analysenergebnisse sind im Anhangband (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2013) dargestellt. Die Stoffe, für die keine statistische Auswertung vorgenommen konnte, sind dort an den fehlenden Angaben zu den Medianen erkennbar.

Gegenüber den als Nullprobe anzusehenden Teichmuscheln aus Teichen in **Wielenbach** hatten die Teichmuscheln nach der Exposition in der **Loisach bei Wolfratshausen** etwa doppelt so hohe Gehalte an Octylphenol. Signifikant erhöhte Nonylphenolgehalte konnten nicht nachgewiesen werden. Die Gehalte an HHCB waren nach der Exposition in der Loisach ebenfalls erhöht und betragen zwischen 20 und 88 µg / kg Frischgewicht (Abb. 11).

Vergleicht man die Stoffgehalte in *Dreissena* aus dem **Starnberger See** mit denen aller *Dreissena*-proben aller Probenstellen, so sind in Muscheln aus dem Starnberger See die Konzentrationen von Mangan, Nickel, Blei, Hexachlorbenzol, Indikator-PCB, HHCB und Methyl-Triclosan geringer. Die Arsengehalte (Abb. 9) der Muscheln aus dem Starnberger See sind hingegen höher (Median 0,80 mg / kg FG) als die aller Muschelproben (Median für 0,60 mg / kg FG). Die Gehalte von Tri-, Penta- und Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien, PCB 28 und 52, Octylphenol, HHCB, Methyl-Triclosan und AHTN lagen in Muschelproben aus dem Starnberger See immer unter oder bei der jeweiligen Bestimmungsgrenze.

Die Dreikantmuscheln aus der **Donau bei Günzburg** wiesen signifikant höhere Konzentrationen von PCB 138 (Abb. 10) auf. Der Median betrug für Muscheln aus der Donau bei Günzburg 2,2 µg / kg FG, für *Dreissena* aller Standorte 1,5 µg / kg FG. Im Vergleich mit Muscheln aus der Donau bei Jochenstein waren auch die Gehalte der Kongenere 153 und 180 sowie die von HHCB und Methyl-triclosan

erhöht. Die Konzentrationen dieser Verbindungen waren in Muscheln aus der Donau bei Günzburg im Median teilweise doppelt so hoch als in Muscheln aus der Donau bei Jochenstein. Die Hexachlorbenzolgehalte in Muscheln lagen an dieser Probennahmestelle im gesamten Untersuchungszeitraum unter der Bestimmungsgrenze, die DEHP-Gehalte nur ab Herbst 2010.

Im **Lech bei Feldheim** waren die Gehalte von PCB 101, PCB 153 (Abb. 10), PCB 180 und DEHP in Muscheln signifikant erhöht. Die Mediane der PCB-Konzentrationen für die Muscheln aus dem Lech waren etwa doppelt so hoch, wie die Mediane für Muscheln aller Standorte. Die DEHP-Gehalte lagen außer im Herbst 2010 und im Frühjahr 2011 immer über der Bestimmungsgrenze. An zwei Terminen wurden DEHP-Konzentrationen von über 200 µg / kg FG im Muschelweichkörper gemessen. Die HCB-Konzentration im Muschelweichkörper lag im Median bei 0,37 µg / kg FG.

Im **Alzkanal bei Neuhofen**, direkt oberhalb der Mündung in die Salzach, waren die Penta- und Hexachlorbenzol- sowie die Hexachlorbutadiengehalte in den am linken und am rechten Ufer exponierten Muscheln erhöht (Abb. 10). Die Pentachlorbenzolgehalte waren immer geringer als 0,40 µg / kg FG, die Hexachlorbenzolgehalte betragen maximal 3,1 µg / kg FG. Am selben Probennahmetermin waren die Muscheln vom rechten Ufer immer geringer mit Hexachlorbutadien belastet als auf der linken Kanalseite. Die maximale Konzentration in Poolproben betrug hier 10 µg / kg FG. Der Antimon Gehalt war in Muscheln vom linken Ufer sehr signifikant erhöht. Die mediane Konzentration betrug jedoch wie in Muscheln vom rechten Ufer nur 0,02 mg / kg FG. Die maximal gemessene Octylphenolkonzentration betrug 3 µg / kg FG, die maximale Nonylphenolkonzentration 47 µg / kg FG. Am Alzkanal bei Neuhofen konnte keine signifikant erhöhte Belastung mit Alkylphenolen mehr ermittelt werden. Die Quecksilberkonzentrationen schwankten von 0,01 – 0,02 mg / kg FG. Für keinen Parameter ergab sich ein signifikanter Unterschied zwischen den Gehalten in Muscheln vom linken oder rechten Ufer.

In *Dreissena* aus der **Alz**, an den **Probenstellen Emmerting** und **unterhalb Werk Gendorf**, wurden die bayernweit höchsten Quecksilber-, Hexachlorbenzol-, Octyl- und Nonylphenolgehalte in Muscheln gemessen. Der Median der Quecksilberkonzentration lag bei 0,08 mg / kg FG (Abb. 9) und war damit viermal so hoch wie die Umweltqualitätsnorm für Biota. Der Median des Hexachlorbenzolgehaltes lag bei 0,70 µg / kg FG. Im Vergleich mit allen Probenstellen war die Octylphenolkonzentration mit einem Median von 3 µg / kg FG signifikant erhöht. Der Median für alle Probenstellen lag unter der Bestimmungsgrenze von 1 µg / kg FG. An einem Probennahmetermin wurde ein Pentachlorbenzolgehalt über der Bestimmungsgrenze von 20 µg / kg FG ermittelt. Gegenüber dem Alzkanal wiesen die Muscheln aus der Alz etwa doppelt so hohe Gehalte der PCB 101 und 138 auf. PCB 153 war nur signifikant höher im Vergleich zu Muscheln vom linken Ufer des Alzkanals (Abb. 10).

Die Quecksilberkonzentrationen waren, wie die von Arsen, Selen und Cadmium (Abb. 9), auch in *Dreissena* aus dem **Inn bei Ering** signifikant erhöht. Der mediane Arsen-, Selen-, und Cadmiumgehalt entsprach in etwa demjenigen aus dem Starnberger See, die Quecksilberkonzentration war etwa doppelt so hoch wie dort. Die HCB-Gehalte im Muschelweichkörper lagen zwischen der Bestimmungsgrenze und 2,6 µg / kg Frischgewicht. Die HCB-D-Gehalte erreichten an einem Termin 1,4 µg / kg FG, an einem andern Termin 0,80 µg / kg FG und lagen sonst unter oder an der Bestimmungsgrenze.

Dreikantmuscheln aus der **Isar bei Altheim** waren, vergleicht man die Mediane, mehr als doppelt so hoch mit PCB, mehr als dreimal so hoch mit HHCb und fünfmal so hoch mit Methyltriclosan belastet (Abb. 10 und Abb. 11) wie Muscheln aller Probenstellen. Im Vergleich zu den anderen Probennahmestellen waren die PCB-Gehalte der Muscheln an der Isar am höchsten.

In Muscheln aus der **Donau bei Jochenstein** betrug die Cadmiumkonzentrationen in den Jahren 2010 und 2011 zwischen 0,17 und 0,27 mg / kg FG, die Arsenkonzentrationen zwischen 0,90 und 0,96 mg / kg FG. Sie waren etwa doppelt so hoch wie in den Jahren 2008 und 2009. Die Konzentrationen

on von Kobalt war mit einem Median von 0,15 mg / kg FG höher als in der Donau bei Günzburg (Median 0,09 mg / kg FG) und etwa gleich hoch wie die Kobaltkonzentration in Muscheln aus dem Inn bei Ering. Die HCB-Gehalte im Muschelweichkörper waren immer geringer als 0,50 µg / kg Frischgewicht. Nur an einem Termin wurde die Bestimmungsgrenze für HCBD mit einem Wert von 0,030 µg / kg Muschelweichkörper überschritten.

In Proben aus der **Naab bei Heitzenhofen** wurden die bayernweit höchsten medianen Konzentrationen von Cadmium (0,28 mg / kg FG) und Blei (0,10 mg / kg FG) in Dreikantmuscheln gemessen (Abb. 9). Die Gehalte von Methyltriclosan waren mit einem Median von 3 µg / kg FG ebenfalls erhöht (Abb. 10).

Die höchsten Konzentrationen von HHCB und Methyltriclosan wurden in Muscheln aus der **Regnitz bei Hausen** gemessen und lagen bei maximal 345 µg HHCB / kg FG und 15 µg TCL-M / kg FG (Abb. 10 und 11). PCB, HHCB, und Methyltriclosan bis auf eine Ausnahme, waren in den Frühjahrsproben immer in deutlich höheren Konzentrationen im Muschelweichkörper vorhanden als in den Herbstproben. Die HCB-Gehalte im Muschelweichkörper lagen zwischen der Bestimmungsgrenze und 0,5 µg / kg Frischgewicht.

Die Muscheln aus dem **Main bei Wipfeld und Kleinostheim** zeigten keine signifikanten Unterschiede gegenüber den Vergleichsmuscheln. Die Dreikantmuscheln aus dem **Main bei Kahl** wiesen mit einem Median von 0,34 µg / kg FG die zweithöchsten Gehalte von PCB 28 auf, obwohl die anderen Kongenere nicht signifikant erhöht waren. Muscheln der drei Probenstellen wiesen keine signifikanten Unterschiede gegenüber einander auf.

6 Diskussion

Die Diskussion der Ergebnisse des Fisch- und Muschelschadstoffmonitorings erfolgte nicht getrennt für jede einzelne Probennahmestelle, sondern wurde nach den analysierten Substanzen geordnet vorgenommen. So konnte jedem Kapitel ein kurzer Absatz mit den wichtigsten Informationen zu den diskutierten Elementen und Verbindungen unmittelbar vorangestellt werden. Daran anschließend wurden die möglichen Ursachen für Belastungen an den einzelnen Gewässerabschnitten erörtert. Falls keine Grenzwerte für einen Stoff vorlagen, wurde möglichst eine Bewertung anhand von PNEC und Bioakkumulationsfaktoren vorgenommen.

Die Umweltqualitätsnormen für Biota können prinzipiell auf Fische angewendet werden. Die Umsetzung in deutsches Recht erfolgte durch die Oberflächengewässerqualitätsverordnung (OGewV, 2011). Welcher Organismus und welches Gewebe für ein Monitoring ausgewählt werden soll, wurde im Rahmenkonzept Oberflächengewässer der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA-AO, 2012) geregelt. In der vorliegenden Untersuchung konnten diese Vorgaben zur Probennahmestrategie noch nicht berücksichtigt werden, da sie erst nach der Probennahme Gültigkeit erlangten. Die bisherige bayerische Vorgehensweise unterscheidet sich aber nur geringfügig vom zukünftig vorgesehenen Vorgehen. Ein Vergleich der vorliegenden Monitoringergebnisse mit den Umweltqualitätsnormen erfolgt daher auch, wenn Tierarten oder Gewebe untersucht wurden, die für die Beurteilung nach OGewV nicht vorgesehen sind oder wenn aufgrund der geringeren Stichprobengröße Einzelfische bewertet werden müssen.

Für viele der untersuchten Stoffe liegen keine Umweltqualitätsnormen, lebensmittelrechtlichen Grenzwerte und Hintergrundwerte aus unbelasteten Gewässern vor. Die Bewertung, ob die Stoffgehalte an einer Probenstelle als erhöht anzusehen sind, erfolgte daher oft ausschließlich in Relation zu den Stoffgehalten in allen Fischen oder Muscheln derselben Art von allen untersuchten Probenstellen.

Diese Vorgehensweise bei der Bewertung liefert keine Aussage, ob eine erhöhte Belastung toxikologisch oder ökologisch relevant ist und stellt auch nicht sicher, dass die als nicht erhöht bewerteten Stoffgehalte ökologisch und toxikologisch unbedenklich sind. Da bei der Festlegung der Monitoringstellen im Jahr 2000 überwiegend belastete Gewässerabschnitte ausgewählt wurden, kann es durchaus der Fall sein, dass Hintergrundwerte deutlich niedriger anzusetzen sind, als dies durch den vorliegenden Datensatz angezeigt erscheint. Da nicht an allen Probenstellen sechs Fische einer Art gefangen wurden und somit nicht an allen Stellen eine statistische Auswertung erfolgen konnte, wurden vermutlich nicht alle Belastungsschwerpunkte erfasst.

Die unterschiedliche Stoffanreicherung in den verschiedenen Arten und Geweben kann durchaus an derselben Probenstelle unterschiedliche Bewertungen ergeben, je nachdem welche Untersuchungsmatrix herangezogen wird. Zusätzlich wird die Stoffanreicherung immer auch von Faktoren wie Alter, Ernährungsweise und Gesundheitszustand beeinflusst. Nur so lässt sich erklären, warum z. B. in der Wörnitz die Quecksilbergehalte in Brachsenmuskulatur höher waren, als die in Aalmuskulatur. Beim Vergleich aller Brachsen aller Probenstellen und aller Aale aller Probenstellen wurden demgegenüber eindeutig höhere Quecksilbergehalte in Aalmuskulatur gefunden.

Belastungsschwerpunkte für **Chrom, Kobalt, Nickel, Kupfer, Molybdän, Silber, Thallium** und **Uran** zeichnen sich bei der vorliegenden Untersuchung nicht ab. Die Ursachen für die erhöhten **Zink-, Cadmium-** und **Bleigehalte** in Muscheln aus der Naab sind nach Rücksprache mit dem zuständigen Wasserwirtschaftsamt mit hoher Wahrscheinlichkeit geogen bedingt. Die Belastungen der Fische mit **1, 2, 4-Trichlor-benzol** und **Pentachlorbenzol** ist augenscheinlich noch geringer als in früheren Jahren (Werte hierzu in den früheren Berichten zum Fisch- und Muschelschadstoffmonitoring, z. B. Van de Graaff, 2007).

6.1 Arsen

Das Halbmetall Arsen (As) kommt natürlicherweise in allen Teilbereichen der Umwelt vor. Insbesondere in Oberböden wurde durch anthropogene Einflüsse zusätzliches Arsen eingetragen. Als Pflanzenschutzmittel ist Arsen in Deutschland seit 1976 verboten. Im Wasser liegt anorganisches Arsen unter reduzierenden Bedingungen überwiegend in Form von hochgradig toxischem Arsenit (As(III)) und unter oxidierenden Bedingungen als weniger toxisches Arsenat (As(V)) vor. Es wird in Abhängigkeit von Redoxpotential und pH-Wert unterschiedlich stark an Sediment adsorbiert. Anorganisches Arsen wird in Bakterien, Algen, Pilzen, aber auch Säugetieren größtenteils in organische, zum Teil methylierte Arsenverbindungen umgebaut, die als weniger toxisch angesehen werden. Auch in Fischen und Muscheln liegt der größte Teil des Arsens in organisch gebundener Form vor. Weitergehende Informationen zu Vorkommen, Verwendung und Toxizität finden sich bei Umweltbundesamt (2003).

Da die Arsengehalte in der Fischmuskulatur in den meisten Fällen unter oder nahe bei der Bestimmungsgrenze lagen, konnten nur an wenigen Untersuchungsstellen an Main und Donau signifikante Belastungen ermittelt werden.

Die Ursache für die erhöhte Arsenbelastung der Aale aus dem **Main zwischen Schweinfurt und Kleinheubach** ist unklar. Ein gegenüber anderen bayerischen Regionen erhöhter geogener Arseneintrag über Grundwasser aus Keuper, Muschelkalk oder Buntsandstein ist an diesem Mainabschnitt denkbar. Ebenso kann der Einfluss bekannter Altlasten (in Schonungen, oberhalb der Probenstelle Schweinfurt und in Segnitz, oberhalb der Probenstelle Erlabrunn) nicht ausgeschlossen werden. Die signifikant erhöhten Arsengehalte der Aale werden in den nur ein halbes Jahr exponierten Muschelproben aus dem Main bei Wipfeld nicht abgebildet. Aus dem Schwebstoffmonitoring des LfU liegen ebenfalls Arsenkonzentrationen für bestimmte Gewässerabschnitte vor. Die Arsengehalte von Schwebstoffproben aus dem Main bei Erlabrunn deuten keine erhöhte Arsenbelastung an dieser Stel-

le an, wenn man die Konzentration in Relation zu den Gehalten in anderen Proben des Schwebstoffmonitorings betrachtet. Die Arsenkonzentrationen im Schwebstoff lagen in den Jahren 2007 - 2011 deutlich unter der Umweltqualitätsnorm für Schwebstoff von 40 mg / kg TM. Sie betragen zwischen 7,1 und 11 mg / kg TM (Hallstadt), zwischen 7,5 und 15 mg / kg TM (Erlabrunn) und 3,5 und 13 mg / kg TM (Kahl). Auch in Brachsen aus dem Main bei Schweinfurt wurden keine signifikant erhöhten Arsengehalte nachgewiesen. Erickson et al. (2011) zeigten, dass Fische Arsen sowohl aus dem Wasser als auch über die Nahrung aufnehmen können. Culioli et al. (2009) ermittelten unterschiedliche Anreicherungsfaktoren für Arsen in verschiedenen Benthosorganismen. Eine artspezifische Arsenanreicherung in Fischen kann demnach auf die Nutzung von verschiedenen stark belasteten Nahrungsquellen zurückzuführen sein. Möglicherweise trifft dies auf die Situation am Main zu.

Die gegenüber anderen Probenstellen nur geringfügig aber signifikant erhöhte Arsenbelastung in Fischen aus der **Donau bei Bad Abbach** könnte in Zusammenhang mit einer mittlerweile sanierten Altlastenfläche in Kehlheim stehen.

6.2 Quecksilber

Quecksilber (Hg) ist ein toxisches, bioakkumulierendes Schwermetall, das ubiquitär in der Umwelt nachgewiesen werden kann. Es wurde im Rahmen der Wasserrahmenrichtlinie als prioritär gefährlich eingestuft. In Deutschland wird kein primäres Quecksilber produziert, die eingesetzten Mengen sind deutlich rückläufig und die Emissionen sind seit 1985 ebenfalls deutlich zurückgegangen. Die wichtigsten aktuellen Verwendungen sind die Zahnmedizin, Knopfzellen und Leuchtmittel. Die Chloralkalielektrolyse nach dem Amalgamverfahren war bis vor einigen Jahren ebenfalls ein wichtiges Anwendungsgebiet. Eine wichtige Emissionsquelle ist die Verbrennung von Biomasse und Kohle. Aufgrund des hohen Dampfdruckes wird Quecksilber auch aus Böden über Verdunstung in die Luft abgegeben und dort über weite Strecken transportiert. In Gewässern ist ein erheblicher Teil des Quecksilbers an Schwebstoffe und Sedimente adsorbiert. Durch bakterielle Biomethylierung entsteht das toxische Methylquecksilber. Methyliertes Quecksilber ist zellmembrangängig. Es ist in der Lage mit der Aminosäure Cystein kovalente Bindungen einzugehen und reichert sich in der Nahrungskette an. Auch in Fischen liegt der überwiegende Teil des Quecksilbers in methylierter Form vor (Kösters et al., 2008; Uhl, et al., 2010). Weitergehende Informationen zu den Stoffeigenschaften finden sich in den Stoffdatenblättern des Umweltbundesamtes bei Hillenbrand et al. (2007).

Die Daten der Umweltprobenbank (Wellnitz, 2010) und des bayerischen Fischschadstoffmonitorings zeigen, dass die **Umweltqualitätsnorm** für Biota von 20 µg / kg FG in Fischmuskulatur in Bayern und Deutschland flächendeckend und deutlich überschritten wird. Für den Schutz von fischfressenden Säugetieren wären eigentlich die Quecksilbergehalte in kleineren, etwa zwei- bis fünfjährigen, ganzen Fischen heranzuziehen. Eine Beurteilung anhand von Fischmuskulatur größerer, schwererer und älterer Tiere ergibt bezüglich der Quecksilbergehalte vermutlich eine schlechtere Bewertung der Situation, als mittels ganzer, kleinerer, jüngerer und leichter Fische. So zeigten Danielsson et al. (2011), dass Flussbarsche mit einem niedrigeren Gesamtgewicht geringere Quecksilberkonzentrationen aufwiesen als schwerere Flussbarsche. Uhl et al. (2010) ermittelten in 4 bis 6-jährigen Aitel in etwa doppelt so hohe Quecksilbergehalte in der Muskulatur wie im ganzen Fisch. An den Probenstellen **Eger bei Egermühle**, **Vils bei Dietldorf**, **Salzach bei Laufen**, **Pegnitz bei Ottensoos** und **Main bei Schweinfurt**, an denen vergleichsweise geringe Quecksilbergehalte in der Fischmuskulatur gemessen wurden, könnte daher, falls ganze, 3 bis 4 jährige Aitel beprobt würden, die Umweltqualitätsnorm für Quecksilber möglicherweise eingehalten werden.

Die immer noch sehr hohe Quecksilberbelastung der Fische aus der **Röslau** erklärt sich aus dem bedeutendsten Quecksilber-Altlastenfall Bayerns, verursacht durch die ehemalige chemische Fabrik

Marktredwitz. Sedimente und Auenböden sind großflächig mit Quecksilber belastet, so dass es immer wieder zu Remobilisierung im Gewässer kommt.

Die hohen Quecksilbergehalte in Fischen aus dem **Inn bei Dornitzen** und **Lech bei Feldheim** sind vermutlich auf Quecksilberemissionen aus mittlerweile rückgebauten Chlor-Alkali-Elektrolyse-Anlagen zurückzuführen. Weitere mögliche Emittenten am Lech sind auch metallverarbeitende Betriebe. Im Rahmen des Projektes „Biomonitoring Lech-Stahlwerke“ in den Jahren 2007 und 2008 (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2009) wurden erhöhte Konzentrationen in Graskulturen der dem Lech am nächsten liegenden Probenpunkte ermittelt. Als Ursache wurden in diesem Bericht Emissionen der Lech-Stahlwerke in die Luft und nachfolgender Niederschlag auf die Versuchsflächen angenommen. Aufgrund der relativ hohen Verdünnung im vorbeifließenden Lech dürfte dieser Eintrag jedoch keinen messbaren Einfluss auf die Quecksilbergehalte in Fischen bewirken. Die erhöhten Quecksilberkonzentrationen in Fischen aus der **Donau bei Bittenbrunn** können als Folge des Quecksilbereintrages aus dem Lech angesehen werden. Die Gehalte in *Dreissena* aus dem Lech waren, anders als in den Jahren 2002 und 2003 (Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, 2003 und 2004) nicht höher als an den anderen beprobten Gewässerabschnitten. Im Gegensatz dazu deuteten die Konzentrationen in Muschelproben aus der **Alz bei Emmerting** auf aktuelle Quecksilbereinträge hin. Als Belastungsquelle wurde der Industriepark Werk Gendorf identifiziert. Dort wurde bis Ende 2009 Chlor nach dem Amalgamverfahren hergestellt. Dieses Verfahren wurde seit Ende 2009 komplett auf das quecksilberfreie Membranverfahren umgestellt. Der Rückbau der zum Amalgamverfahren zugehörigen Anlagen wurde Ende 2011 abgeschlossen. Sofort nach Erhalt der Messergebnisse hat der Verursacher mit der Ermittlung der genauen Belastungsursache begonnen. Derzeit werden unter Beteiligung der zuständigen Behörden geeignete Sanierungsmaßnahmen erprobt und geplant.

Die Ursache der anhand von Fischgewebeprobe angezeigten Quecksilberbelastung in der **Donau bei Bad Abbach** ist unklar. Sie kann nicht nur über ehemalige Einträge aus der chemischen Industrie in Kelheim erklärt werden, da auch die Fische weiter flussaufwärts, aus der **Donau bei Neustadt** bereits hohe Belastungen aufwiesen. Da die untersuchten Fische bereits mehrere Jahre im Gewässer lebten und auch im Sediment gespeicherte Quecksilbervorräte noch über Jahre erhöhte Gehalte in Organismen bedingen können, muss geklärt werden, ob hier aktuelle Quecksilbereinträge als Belastungsursache in Betracht gezogen werden müssen.

Ob die hohen Quecksilbergehalte in Muskelproben von Barben und Brachsen aus dem **Regen bei Regenstau** ebenfalls auf eine erhöhte Quecksilber-Belastung dieser Gewässerstrecken hindeuten, kann aufgrund der geringen beprobten Individuenzahl nicht sicher angegeben werden. Nach Rücksprache mit dem zuständigen Wasserwirtschaftsamt ist keine Ursache für die erhöhten Quecksilberkonzentrationen in einigen Fischen aus dem Regen bekannt. Die Untersuchung weiterer Fische ist geplant.

Es sind keine Quellen im oder am See ersichtlich, welche die Quecksilberbelastung des **Alpsees** erklären können. Quecksilber wird über weite Strecken in der Luft verfrachtet, mit dem Niederschlag ausgewaschen oder trocken deponiert und bleibt im Seesediment liegen. Selbst in anthropogen wenig belasteten Regionen finden sich daher oft erstaunlich hohe Quecksilberkonzentrationen in Biota (AMAP, 2011). Die Niederschläge im Einzugsgebiet des Alpsees betragen über 1500 mm / Jahr (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2011 (2)). Die Stoffgehalte in Fischen aus dem Alpsee können daher nur im Vergleich mit stehenden Gewässern in Regionen mit ähnlich hohen Niederschlägen als Referenzwerte verwendet werden. Um die zentrale Rolle zu zeigen, die diffuse Einträge in Gewässer bei der Quecksilberbelastung von Fischen in einigen Fällen spielen können, werden weitere Seen im Alpnordstau beprobt.

Gründe für die Quecksilberbelastung der **Sinn bei Gemünden** sind, nach Rücksprache mit den zuständigen Wasserwirtschaftsamt, ebenfalls nicht bekannt. Bei der Wahl der Probenstellen wurde besonders darauf geachtet, voneinander durch Wanderhindernisse getrennte Gewässerstrecken zu beproben. Es ist daher unwahrscheinlich, dass es sich bei den untersuchten Aalen aus der Sinn um aus dem Main zugewanderte, belastete Fische handelt. Die Niederschläge im Einzugsgebiet sind mit ca. 1000 mm / Jahr (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2011 (2)) relativ hoch für das unterfränkische Main Einzugsgebiet, so dass auch hier ein Quecksilbereintrag über den Luftpfad nicht ausgeschlossen werden kann.

6.3 Hexachlorbutadien

Hexachlorbutadien (HCBD) ist eine toxische, bioakkumulierende organische Verbindung, die im Rahmen der Wasserrahmenrichtlinie als prioritär gefährlich eingestuft wurde. Aufgrund seines relativ hohen Dampfdrucks ist HCBD in der Umwelt mobil und ubiquitär verbreitet. In Deutschland wird HCBD nicht hergestellt und nicht verwendet. HCBD kann allerdings als Neben- oder Abfallprodukt bei einigen chemischen Produktions- und Verbrennungsprozessen entstehen. Weitergehende Informationen zu den Stoffeigenschaften finden sich in den Stoffdatenblättern des Umweltbundesamtes (Hillenbrand et al., 2007).

Die Umweltqualitätsnorm von 55 µg / kg FG für Biota wurde flächendeckend eingehalten. Nur an der Probenstelle **Salzach bei Haiming** wurden Werte über 55 µg HCBD / kg FG in Leberproben und Aalfilet festgestellt. Die Belastung der Fische an diesem Gewässerabschnitt erklärt sich durch einen großen Altlastenfall, der seit Jahren aufwändig saniert wird. Bedingt durch den bisher andauernden, durch die Sanierung verminderten aber nicht gestoppten, HCBD-Eintrag in den Alzkanal und die Salzach sind auch unterhalb, im Inn und der Donau bei Jochenstein, noch HCBD-Belastungen in Fischen nachweisbar. Da Muscheln kürzer exponiert sind und HCBD nicht besonders gut in fettarmem Gewebe angereichert wird, wurde an der Messstelle im Inn bei Ering nur bei drei von acht Beprobungen, an der Messstelle Jochenstein nur einmal HCBD in Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze von 20 µg / kg FG in Muscheln nachgewiesen. Im **Alzkanal** lässt sich hingegen der linksstromige Eintrag aus der Altlastenfläche gut über Muschelproben abbilden.

6.4 Hexachlorbenzol

Hexachlorbenzol (HCB) ist eine toxische, bioakkumulierende Verbindung, die im Rahmen der Wasserrahmenrichtlinie als prioritär gefährlich eingestuft wurde. Es wird der Gruppe der langlebigen organischen Schadstoffe, den POPs (Persistent Organic Pollutants) zugeordnet. HCB ist chemisch sehr stabil und praktisch nicht abbaubar. Aufgrund des hohen Dampfdrucks ist HCB in der Umwelt mobil und verbreitet sich ubiquitär. In Deutschland ist die HCB-Produktion seit 1993 eingestellt. HCB wird nicht mehr gezielt eingesetzt, fällt aber teilweise als Neben- oder Abfallprodukt an. Weitergehende Informationen zu den Stoffeigenschaften finden sich bei Hillenbrand et al. (2007) und Böhm et al. (2002).

Die Umweltqualitätsnorm von 10 µg / kg FG für Biota wurde aufgrund der Lipophilie von HCB nur in fettreicheren Geweben von Fischen überschritten: in der Muskulatur von 12 % der Aalproben und in 6% aller Leberproben.

Die bayernweit höchsten HCB-Belastungen wurden in Oberbayern gemessen. HCB-Belastungen in Fischen aus der **Donau bei Neustadt** und **Bad Abbach** können auf frühere Einträge aus dem Industriepark Münchsmünster zurückgeführt werden.

Als Quellen der HCB-Belastungen in Muscheln und Fischen von Probenstellen im Bayerischen Chiemedreieck (**Alz bei Emmerting, Inn bei Dornitzen, Alzkanal, Salzach bei Haiming**) sind mittlerweile rückgebaute Chlor-Alkali-Elektrolyse-Anlagen und die früher hier angesiedelte Chlorchemie zu nennen. Im Vergleich mit früheren Messwerten sind die Gehalte hier augenscheinlich rückläufig. Eine statistische Auswertung des Probenahmezeitraumes 2000 bis 2010 steht noch aus. Die HCB-Belastung im weiteren Verlauf des Inns und der Donau kann ebenfalls damit erklärt werden. Die messbare HCB-Belastung in *Dreissena* aus dem **Lech**, kann vermutlich auf eine ehemalige Chlor-Alkali-Elektrolyse-Anlage zurückgeführt werden.

Aktuelle oder frühere Einleitungen, welche die erhöhten HCB-Gehalte in Fischen aus der **Vils bei Vilshofen** und der **Schwarzach bei Münsterschwarzach** verursachen, sind nach Rücksprache mit den zuständigen Wasserwirtschaftsämtern nicht bekannt. Aufgrund von Fischwanderhindernissen ist es nicht wahrscheinlich, dass in die Vils eingewanderte Fische aus der Donau oder in die Schwarzach eingewanderte Fische aus dem Main die jeweilige HCB-Belastung bedingen. Da nach Hillenbrand et al. (2007) der größte Anteil der HCB-Emissionen in der EU im Jahr 2006 in die Luft erfolgte, könnten Depositionen aus der Atmosphäre und Erosion den HCB-Eintrag in Gewässer beeinflussen. In den Einzugsgebieten der Vils und der Schwarzach sind für Oberböden unter Forst im Vergleich zu anderen bayerischen Standorten relativ hohe Hintergrundwerte dargestellt (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2011 (1)). Im Einzugsgebiet der Vils gehören die Hintergrundwerte für HCB in Auflagen unter Forst zu den bayernweit höchsten Hintergrundkonzentrationen, die im Einzugsgebiet der Schwarzach wiesen mittlere Gehalte auf (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2011 (1)). Im Einzugsgebiet der Vils und der Schwarzach wurde zudem teilweise ein relativ sehr hoher Bodenabtrag von über 400 kg / ha*a ermittelt (Bayerisches Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit, 2009). Geht man davon aus, dass auch die Böden der nicht bewaldeten Flächen in den jeweiligen Gebieten vergleichbar hohe HCB-Gehalte aufweisen wie die Böden unter Forst, so könnte ein HCB-Eintrag aus der Fläche für die erhöhten Gehalte in Fischen aus der Vils und der Schwarzach verantwortlich sein.

Aktuelle oder frühere Einleitungen, welche die erhöhten HCB-Gehalte in Fischen aus der **Sächsischen Saale**, der **Regnitz**, dem **Main bei Kleinheubach** und **Kahl** verursachen, sind nach Rücksprache mit den zuständigen Wasserwirtschaftsämtern nicht bekannt. Da sich nach Böhm et al. (2002) HCB in Sedimenten und der Nahrungskette anreichert, ein biologischer Abbau nicht erfolgt und die Halbwertszeit in der Umwelt etwa 5 Jahre beträgt, können Gewässerorganismen auch noch Jahre nach einem HCB-Eintrag in das Gewässer Belastungen anzeigen. Auch aus den Daten des Muschel-schadstoffmonitorings kann deshalb nicht auf einen aktuellen Eintrag an Regnitz und Main geschlossen werden, da die Muscheln möglicherweise remobilisierten belasteten Sedimenten ausgesetzt waren.

An keiner der genannten Probenstellen wurde gegenüber früheren Beprobungen augenscheinlich eine Zunahme der HCB-Belastung festgestellt. Die statistische Auswertung des gesamten Monitoringzeitraumes 1995 – 2010 steht noch aus.

6.5 Polychlorierte Biphenyle

Polychlorierte Biphenyle (PCB) sind chlorierte Kohlenwasserstoffe, die in der Natur nicht vorkommen. PCB wurden als technische Gemische mit unterschiedlichem Chlorgehalt, die jeweils ca. 100 der 209 möglichen Kongenere enthielten, vor allem in Transformatoren, Kondensatoren, Hydraulikanlagen sowie als Weichmacher und Flammschutzmittel eingesetzt. PCB sind lipophil, werden biologisch kaum abgebaut und gehören zu den ökotoxikologisch bedeutendsten Chemikalien. Sie werden der Gruppe der langlebigen organischen Schadstoffe, den POPs (Persistent Organic Pollutants) zugeordnet. Ihre Produktion ist durch die Stockholmer Konvention seit mehreren Jahren weltweit verboten, ihre An-

wendung stark eingeschränkt. Die heute in der Umwelt ubiquitär vorhandenen PCB stammen in erster Linie aus früheren Anwendungen. Der Transport erfolgt primär über die Atmosphäre. Ein Großteil der PCB in der Atmosphäre stammt von der Verflüchtigung aus PCB-haltigen Materialien und Sekundärquellen sowie aus Boden, der zusammen mit den Sedimenten auch die Hauptsenke für PCB ist. Weitergehende Informationen zu den Stoffeigenschaften, zur Toxizität und zum Umweltverhalten finden sich z. B. bei Becker et al. (2010), Bayerisches Landesamt für Umwelt (2006) oder Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1995).

Da keine gültigen Umweltqualitätsnormen für PCB vorliegen, wurden auch Lebensmittelgrenzwerte als Beurteilungsgrundlage für Fische herangezogen. Aufgrund der Lipophilie von PCB wurden diese nur in fettreicheren Geweben überschritten.

Die PCB-Belastung in Fischen aus der **Donau bei Bad Abbach** könnte in Zusammenhang mit der mittlerweile sanierten Altlast auf dem Gelände der ehemaligen Süd-Chemie in Kehlheim stehen. Auch die Fische oberhalb, in der **Donau bei Neustadt** sind bereits mit PCB belastet. Nach Rücksprache mit dem zuständigen Wasserwirtschaftsamt ist die Belastungsursache für die Donau bei Neustadt noch zu klären.

Die Ursache für die PCB-Belastung der **Alz bei Emmerting** und des **Inn bei Dornitzen** könnte im Zusammenhang mit früheren Gummierungs – und Degummierungsarbeiten auf dem Gelände des Industrieparks in Gendorf stehen.

PCB werden in Sedimenten adsorbiert und akkumuliert (siehe auch Becker et al., 2010). Die höhere Belastung im gestauten Bereich des **Isarkanals (Echinger Stausee)** ist deshalb möglicherweise auf seine Funktion als Sedimentfalle für schwebstoffgebundene Einträge früherer Jahre aus dem Großraum München zurückzuführen. Die Belastung in der ebenfalls als Sedimentationsbecken dienenden **Isar bei Altheim** kann zusätzlich durch frühere PCB-Einträge über die Pfettrach bedingt sein.

Alle PCB sind lipophil und haben eine geringe Wasserlöslichkeit. Die lipophilen Eigenschaften nehmen mit steigendem Chlorierungsgrad zu. PCB 28 ist aus der Gruppe der Indikator-PCB am besten wasserlöslich. Im Allgemeinen nimmt die biologische Abbaubarkeit von PCB bei steigendem Chlorgehalt im Molekül ab, wengleich auch das Substitutionsmuster eine große Rolle spielt (siehe auch Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1995). Aufgrund der auffälligen Belastung mit PCB 28 an der **Paar bei Manching**, die nicht wie an den anderen Probenstellen mit Belastungen durch höherchlorierte PCB einhergeht, wird dort überprüft, ob möglicherweise noch ein aktueller PCB-Eintrag ins Gewässer stattfindet.

Punktquellen, welche die erhöhten PCB-Gehalte in Fischen oder Muscheln aus der **Donau bei Günzburg**, dem **Lech**, der **Regnitz**, der **Fränkischen** und der **Sächsischen Saale**, dem **Main** zwischen **Schweinfurt** und **Kahl** erklären könnten, sind nach Rücksprache mit den zuständigen Wasserwirtschaftsämtern nicht bekannt. Hinweise auf PCB-Einträge über den Grundwasserstrom aus der Mülldeponie Augsburg Nord in den Lech liegen derzeit nicht vor. Im Zuge der Nachforschungen aufgrund der PCB-Gehalte in Mainfischen wurde in Zusammenarbeit mit dem WWA Kronach eine möglicherweise relevante Punktquelle oberhalb **Hallstadt** ermittelt. Die Einzugsgebiete der genannten Messstellen liegen alle in Regionen, für die verglichen mit anderen Regionen Bayerns hohe PCB-Hintergrundwerte in Auflagen unter Forst und zum Teil auch im Oberboden ermittelt wurden (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2011 (1)). Erhöhte PCB-Gehalte in Gewässerorganismen könnten demnach auch durch Abschwemmung von organischem Material oder Erdreich in Gewässer beeinflusst sein.

6.6 Alkylphenole: Octyl- und Nonylphenol

Octylphenol wurde in Rahmen der Wasserrahmenrichtlinie als prioritär eingestuft. Es ist toxisch und persistent, weist aber ein geringeres Bioakkumulationspotenzial auf als das ebenfalls toxische und als prioritär gefährlich eingestufte Nonylphenol. Nonylphenol gelangt insbesondere über Importtextilien in das häusliche Abwasser. Weitergehende Informationen zu den Stoffeigenschaften finden sich in den Stoffdatenblättern des Umweltbundesamtes bei Hillenbrand et al. (2007).

Da die Octylphenolgehalte größtenteils unter oder an der Bestimmungsgrenze lagen, ließen sich nur an zwei der sechzehn untersuchten Probenstellen signifikante Unterschiede gegenüber dem Vergleichsdatensatz nachweisen. Für Nonylphenol war dies an keiner Probenstelle möglich.

Die Octylphenol-Belastung der Muscheln aus der **Loisach bei Wolfratshausen** unterhalb der kommunalen Kläranlage war geringfügig erhöht. Signifikant erhöhte Nonylphenolgehalte konnten hier aufgrund der hohen Streuung der Daten nicht nachgewiesen werden. Vergleicht man die Nonylphenolgehalte in *Anodonta* aus der Loisach mit denen in *Anodonta* aus Wielenbach an jedem Probenahmezeitpunkt einzeln, deuten die zu jedem Zeitpunkt höheren Werte in Muscheln aus der Loisach dort doch auf eine Belastung mit Nonylphenol hin.

Die Ursachen der in den Jahren 2008 und 2009 zum Teil relativ hohen Nonylphenolkonzentrationen in Muscheln aus der **Alz bei Emmerting** und die signifikant erhöhte Belastung mit Octylphenol sind bisher unklar.

Augenscheinlich ist an beiden Probenstellen keine Zunahme der Alkylphenol-Belastung gegenüber früheren Beprobungen feststellbar. An der Loisach zeichnet sich eine Abnahme der Belastung ab. Die statistische Auswertung des gesamten Monitoringzeitraumes 2000 – 2011 steht noch aus.

Wenzel et al. (2004) fanden in Brassenmuskulatur geringere Nonylphenolgehalte als in Dreikantmuscheln von derselben Probenstelle. Aus eigenen früheren Untersuchungen (Van de Graaff, 2007) ist bekannt, dass die Nonylphenolgehalte in Muscheln zum Teil denen in Fischmuskulatur entsprechen. Lozano et al. (2012) ermittelten in einem abwasserdominierten Fluss für wild gefangene Forellenbarsche mit Nonylphenolgehalten von etwa 100 µg / kg einen Bioakkumulationsfaktor von 145 für den Gesamtfisch. Bei einer Nonylphenolkonzentration im Wasser in Höhe der Umweltqualitätsnorm von 0,3 µg/l und Anwendung dieses BAF wären Nonylphenolkonzentrationen von über 40 µg / kg im Gewebe als grobe Näherungswerte zu erwarten. Einige der in Muscheln gemessenen Konzentrationen liegen durchaus in dieser Größenordnung.

6.7 Di(2-ethylhexyl)-phthalat

DEHP ist in vielen Produkten, z. B. PVC, als Weichmacher enthalten und wird weltweit immer noch in großen Mengen verwendet. Sein Einsatz geht in der EU seit einigen Jahren zurück. Es ist im Rahmen der Wasserrahmenrichtlinie als prioritär eingestuft. Weitergehende Informationen zu den Stoffeigenschaften finden sich bei Hillenbrand et al. (2007) und Umweltbundesamt (2007).

Da die überwiegende Zahl der Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze lag, konnten nur an einer Probenstelle, dem **Lech bei Feldheim**, signifikant höhere Werte in Muscheln festgestellt werden. Ob diese Belastung eher im Zusammenhang mit diffusen Einträgen, DEHP-Depots im Flusssediment oder aktuellen Emissionen der chemischen Industrie steht, kann derzeit nicht beantwortet werden. Die Überprüfung potenzieller DEHP-Emittenten ist geplant, auch wenn die maximal gemessenen Konzentrationen nur geringfügig über der Bestimmungsgrenze lagen.

Die Umweltqualitätsnorm für DEHP in Wasser beträgt 1,3 µg / l (Jahresmittel). Da in den Jahren 2008 bis 2011 in den untersuchten Muschelproben niemals Werte über 300 µg / kg FG ermittelt wurden ist bei Anwendung des einzigen für Muscheln publizierten BCF von 2500 (siehe Hillenbrand et al., 2007) nach derzeitigem Kenntnisstand von keiner Gefährdung aquatischer Organismen auszugehen.

6.8 Polycyclische Moschusverbindungen: HHCB und AHTN

HHCB und AHTN sind polyzyklische Moschusverbindungen. Sie werden als Duftstoffe in Kosmetika und Reinigungsmitteln eingesetzt und daher über den Abwasserpfad in die Gewässer eingetragen. HHCB und AHTN sind lipophil, reichern sich in Lebewesen an und sind toxisch für Gewässerorganismen. Weitergehende Informationen zum Stoffverhalten und zur Belastung in der Umwelt finden sich in einem Bericht des Umweltbundesamtes (Wenzel & Lepper, 2005) sowie im Fact Sheet Polymoschusverbindungen (Umweltbundesamt, Download 2013).

Da der Stoffeintrag von Moschusverbindungen in Gewässer größtenteils über Kläranlagen erfolgt, sind die erhöhten HHCB-Belastungen von Muscheln aus der **Loisach bei Wolfratshausen**, der **Isar bei Altheim** und der **Regnitz bei Hausen** nicht verwunderlich. Die Probenstelle an der Loisach liegt direkt unterhalb der Einleitung einer Kläranlage, die Probenstellen an der Isar und der Regnitz befinden sich unterhalb der Ballungsräume München beziehungsweise Nürnberg/Erlangen und sind gegenüber den anderen Probenstellen höheren Belastungen durch gereinigtes Abwasser ausgesetzt. Im Vergleich mit der Donau bei Jochenstein sind Muscheln von weiter oberhalb, aus der **Donau bei Günzburg** und dem **Lech bei Feldheim** stärker mit HHCB belastet. Vermutlich ist dies in diesen Gewässerstrecken unterhalb der Ballungsräume Ulm und Augsburg ebenfalls durch einen relativ stärkeren Abwassereinfluss bedingt. AHTN wurde nur 2011 untersucht, so dass keine statistischen Berechnungen durchgeführt werden konnten.

Balk & Ford (1999) ermittelten für Gewässerorganismen unter Verwendung eines Sicherheitsfaktors von 10 und der empfindlichsten Biokomponente Fisch (*Pimephales promelas*) eine PNEC von 3,5 µg AHTN / l sowie 6,8 µg HHCB / l. In Schönungsteichen von Kläranlagen, bei Wasserkonzentrationen im µg-Bereich und einer Expositionszeit von 7 Wochen ermittelten Gatermann et al. (2002) Bioanreicherungsfaktoren für *Dreissena polymorpha* in Höhe von 670 (AHTN) bzw. 580 (HHCB). Auch die maximalen, in *Dreissena* aus der Regnitz bei Hausen gemessenen, HHCB- und AHTN-Konzentrationen würden bei Anwendung dieser BAF Konzentrationen deutlich unterhalb der obengenannten PNEC im Wasser der Regnitz vermuten lassen.

6.9 Methyl-Triclosan

Triclosan ist ein weit verbreitetes Biozid, das vor allem in Krankenhäusern und Arztpraxen, aber auch in Haushaltsprodukten, Körperpflegemitteln und in Textilien eingesetzt wird. Es ist leicht photolytisch spaltbar und wird großteils in der Kläranlage abgebaut oder am Schlamm adsorbiert. Ein kleiner Teil des Biozids wird in der Kläranlage oder auf dem Weg dorthin in das relativ persistente, lipophilere und damit stärker bioakkumulierende Methyl-Triclosan umgewandelt. Beide Stoffe gelangen über den Abwasserpfad in die Gewässer. Weiterführende Informationen zum Anwendungsbereich von Triclosan und dessen Risiken finden sich bei Bundesinstitut für Risikoforschung (2006).

Nach Sengl & Frey (2006) sind die höchsten Methyl-Triclosan-Belastungen in Fließgewässern mit hohem Abwasseranteil zu finden. An den meisten der beprobten Stellen ist der Abwassereinfluss gering. Die höheren Methyl-Triclosan-Belastungen in Muscheln der Probenstellen **Donau bei Günzburg**, **Isar bei Altheim** und **Regnitz bei Hausen** lassen sich über die Lage unterhalb von Kläranlagen großer Ballungsräume (Ulm, München, Erlangen und Nürnberg) erklären. Für die etwas geringere, aber

ebenfalls erhöhte Belastung an der **Naab bei Heitzenhofen** sind möglicherweise ebenfalls die oberhalb an der Naab liegenden Kläranlagen verantwortlich, die auch Klinikabwässer erhalten. Die Methyl-Triclosangehalte in den Muscheln aus dem Oberlauf der Donau bei Günzburg (unterhalb Ulm) sind signifikant höher als die in den Muscheln aus der Donau bei Jochenstein weiter flussabwärts. Dies ist vermutlich ebenfalls auf relativ höheren Abwassereinflusses unterhalb des Großraumes Ulm zurückzuführen. Es steht damit nicht im Widerspruch zu dem von Rüdél et al. (2004) donauabwärts festgestellten Anstieg der Methyl-Triclosan-Gehalte in Brachsen, da die Probenahmestelle der Umweltprobenbank oberhalb des Großraumes Ulm liegt.

Rüdél et al. (in press) fanden an einigen Probenstellen in Brachsenmuskulatur etwa bis zu den Jahren 2003 - 2005 steigende Methyl-Triclosangehalte, an drei anderen Probenstellen zwischen den Jahren 2003 und 2008 abnehmende Gehalte. An keiner der oben genannten bayerischen Probenstellen wurde gegenüber früheren Beprobungen augenscheinlich eine Zunahme der Methyl-Triclosan-Belastung in Muschelproben festgestellt. An einigen wenigen Stellen zeichnet sich seit 2004 möglicherweise ein leichter Rückgang dieser Belastung ab. Es ist daher davon auszugehen, dass die Triclosan- und Methyltriclosan-Konzentrationen in den Kläranlagenabläufen und Fließgewässern im Wesentlichen denen der Jahre 2004 und 2005 entsprechen. Sengl & Frey (2006) erwarteten aufgrund der damals in der Literatur vorgeschlagenen PNEC von 0,05 µg / l (Triclosan) und von 0,015 µg / l (Methyltriclosan) keine Gefahr für die aquatische Lebensgemeinschaft. Von der Ohe et al. (2012, 2011) schlagen zum Schutz von Algengemeinschaften eine auf Akutdaten und mit einem Sicherheitsfaktor von 1000 berechnete PNEC von Triclosan für *Selenastrum capricornutum* in der Höhe von 0,0047 µg / l vor. Würde man diese PNEC auf die vermutlich gegenüber 2004 und 2005 unverändert hohe Konzentration von Triclosan in der Wasserphase anwenden, würde dies zu einer kritischeren Bewertung führen, da diese PNEC in nahezu der Hälfte der 2004 / 2005 untersuchten Wasserproben erreicht oder überschritten wurde.

7 Literatur

AMAP [Hrsg.] (2011): Arctic Pollution 2011. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, 38 S.

BALK, F. & FORD, RA. (1999): Environmental risk assessment for the polycyclic musks, AHTN and HHCB. II. Effect assessment and risk characterisation. Toxicol. Lett. 111(1-2): 81-94.

BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT [Hrsg.] (2013): Bayerisches Fisch- und Muschel-Schadstoffmonitoring Teil 2: Anhang, Einzelergebnisse. Umwelt Spezial, Augsburg, 207 S.

BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT [Hrsg.] (2011, (1)): Hintergrundwerte von anorganischen und organischen Schadstoffen in Böden Bayerns, Umwelt Spezial, Augsburg, 59 S.

BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT [Hrsg.] (2011,(2)): Mittlerer jährlicher Niederschlag in Bayern, Periode 1971-2000. Karten zur Wasserwirtschaft, Augsburg.

BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT [Hrsg.] (2009): Biomonitoring Lech-Stahlwerke 2007 – 2008, Umwelt Spezial, Augsburg, 92 S.

BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT [Hrsg.] (2006): UmweltWissen: Polychlorierte Biphenyle (PCB), <http://www.lfu.bayern.de/umweltwissen/index.htm> (download März 2013)

BAYERISCHES LANDESAMT FÜR WASSERWIRTSCHAFT [Hrsg.] (2004): Muschelmonitoring in bayerischen Fließgewässern. Bericht, München, 38 S.

BAYERISCHES LANDESAMT FÜR WASSERWIRTSCHAFT [Hrsg.] (2003): Muschelmonitoring in bayerischen Fließgewässern. Bericht, München, 37 S.

BAYERISCHES STAATSMINISTERIUM FÜR UMWELT UND GESUNDHEIT (2009): Karte 2.7 Diffuse Quellen – Bodeneintrag in Oberflächengewässer über Erosion (Bewirtschaftungspläne zur Umsetzung der WRRL in Bayern).

BECKER, L.; HENNECKE, D. & DÜRING, R.-A. (2010): Expositions Betrachtung und Beurteilung des Transfers von Dioxin, dioxinähnlichen PCB und PCB – Literaturstudie, veröffentlichter Bericht, Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie, Schmalenberg, 194 S.

BÖHM, E.; HILLENBRAND, T.; MARSCHIEDER-WEIDEMANN, F.; HERRCHEN, M. & KLEIN, M. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragsmengen in die Gewässer in Deutschland. UBA-Texte 68/02, Umweltbundesamt, Berlin, 461 S.

BUNDESINSTITUT FÜR RISIKOFORSCHUNG [Hrsg.] (2006): Triclosan nur im ärztlichen Bereich anwenden, um Resistenzbildungen vorzubeugen. Stellungnahme Nr. 030/2006 des BfR vom 08. Mai 2006.

CULIOLI, J.-L. ; FOUQUOIRE, AU.; CALENDINI, S.; MORI, CH. & ORSINI, A. (2009): Trophic transfer of arsenic and antimony in a freshwater ecosystem: A field study. *Aquat. Toxicol.* 94: 286-293.

DANIELSSON, S.; HEDMAN, J.; MILLER, A. & BIGNERT, A. (2011): Mercury in Perch from Norway, Sweden and Finland – Geographical Patterns and Temporal Trends. Report Nr. 8:2011, Swedish Museum of Natural History, Stockholm, 22 S.

ERICKSON R.J.; MOUNT, D.; HIGHLAND, T.; HOCKETT, J. & JENSON, C. (2011): The relative importance of waterborne and dietborne arsenic exposure on survival and growth of juvenile rainbow trout. *Aquat. Toxicol.* 104: 108-115.

GATERMANN, R.; BISELLI, S.; HÜHNERFUSS, H.; RIMKUS, G.; HECKER, M. & KARBE, L. (2002): Synthetic Musks in the Environment. Part 1: Species-Dependent Bioaccumulation of Polycyclic and Nitro Musk Fragrances in Freshwater Fish and Mussels. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 42: 437-446.

HILLENBRAND, T.; MARSCHIEDER-WEIDEMANN, F.; STRAUCH, M.; HEITMANN, K.; SCHAFFRIN, D. (2007): Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie – Stoffdatenblätter, UBA Texte 29/07, ISSN 1862-4804, 483 S..

KÖSTERS, J.; RÜDEL, H.; SCHRÖTER-KERMANI, CH. (2008): Bestimmung von Methylquecksilber in Fischproben aus der Umweltprobenbank des Bundes. *Mitt. Umweltchem. Ökotox.* 14. (2008) 4: 102 – 105.

LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG [Hrsg.] (1995): Stoffbericht Polychlorierte Biphenyle (PCB), Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 16, Karlsruhe, 126 S.

LOZANO, N.; RICE, C.; PAGANO, J.; ZINTEK L.; BARBER, L.; MURPHY, E.; NETTESHEIM, T.; MINARIK, T. & SCHOENFUSS, H. (2012): Concentration of organic contaminants in fish and their biological effects in a wastewater-dominated urban stream. *Sci. Total Environ.* 420: 191–201.

SENGL, M. & FREY, S. (2006): Triclosan und Methyl-Triclosan – Untersuchungen in bayerischen Gewässern, Bericht, Bayerisches Landesamt für Umwelt, 29 S.

RÜDEL, H.; BÖHMER, W.; MÜLLER, J., FLIEDNER, A., RICKING, M.; TEUBNER, D. & SCHRÖTER-KERMANI, CH. (in press): Retrospective study of triclosan and methyl-triclosan residues in fish and suspended particulate matter: Results from the German Environmental Specimen Bank. *Chemosphere* 2013.

RÜDEL, H.; MÜLLER, M. & WENZEL, A. (2004): Retrospektives Monitoring von Triclosan und Methyl-Triclosan in Brassenmuskulaturproben der Umweltprobenbank, Teil 2: Bewertung der Analysen von Triclosan und Methyl-Triclosan in Brassenmuskulaturproben der Umweltprobenbank. Bericht, Fraunhofer IME im Auftrag des Umweltbundesamtes, Schmalenberg, 42 S.

UHL, M.; OFFENTHALER, I.; HARTL, W.; VALLANT, B.; MOCHE, W.; KONECNY, R.; CLARA, M.; SCHARF, S.; HAUNSMID, R.; SCHABUSS, M. & ZORNIG, H. (2010): Monitoring von Schadstoffen in Biota – Pilotstudie. Umweltbundesamt, Wien, 119 S.

UMWELTBUNDESAMT [Hrsg.] download 2013: Fact sheet Polymoschusverbindungen. http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/umweltthemen/gesundheit/fact_sheets/Fact_Sheet_Polymoschusverbindungen.pdf.

UMWELTBUNDESAMT [Hrsg.] (2007): Phthalate: Die nützlichen Weichmacher mit den unerwünschten Eigenschaften. Broschüre, Umweltbundesamt, Dessau, 24 S.

UMWELTBUNDESAMT [Hrsg.] (2003): Stoffmonographie Arsen – Referenzwert für Urin. Stellungnahme der Kommission „Human-Biomonitoring“ des Umweltbundesamtes. *Bundesgesundheitsbl.* 46: 1098–1106.

VAN DE GRAAFF, S. (2007): Untersuchung von Fischen und Muscheln aus bayerischen Gewässern. Bericht 2005/2006 und 2006/2007. Bericht, Bayerisches Landesamt für Umwelt, 73 S.

VON DER OHE, PC.; SCHMITT-JANSEN M.; SLOBODNIK J.; BRACK W. (2012): Triclosan - the forgotten priority substance? *Environ Sci Pollut Res Int.* 19(2): 585-91.

VON DER OHE, PC.; DULIO, V.; SLOBODNIK J.; DE DECKERE, E.; KÜHNE, R.; BERT, R-U.; GINEBREDI, A.; DE COMAN, W.; SCHÜRMANN, G.; BRACK W. (2011): A new risk assessment approach for the prioritization of 500 classical and emerging organic microcontaminants as potential river basin specific pollutants under the European Water Framework Directive. *Sci. Total Environ.* 409: 2064–2077.

WELLMITZ, J. (2010): Vergleich der EU-Umweltqualitätsnorm (UQN) für Quecksilber in biologischen Matrices mit der Belastungssituation in deutschen Oberflächengewässern – Stand der Belastung und Vorschläge für Handlungsoptionen. Bericht, Umweltbundesamt, Fachgebiet II 2.5, Berlin, 26 S.

WENZEL, A. & LEPPER, P. (2005): Verfolgung von Umweltbelastungen durch Moschusverbindungen in repräsentativen Umweltproben. Teil II: Bewertung der Analysen von Nitro- und polycyclischen Moschusverbindungen in Umweltproben. UBA-Bericht, Umweltbundesamt, Berlin, 123 S.

WENZEL, A.; BÖHMER, W.; MÜLLER, J.; RÜDEL, H. & SCHRÖTER-KERMANI, CH. (2004): Retrospective Monitoring of Alkylphenols and Alkylphenol Monoethoxylates in Aquatic Biota from 1985 to 2001: Results from the German Environmental Specimen Bank. *Environ. Sci. Technol.* 38: 1654-1661.

7.1 Rechtsnormen und Leitlinien

Deutsches Institut für Normung – DIN 38407-3 (07/1998): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 3: Gaschromatographische Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (F 3).

Deutsches Institut für Normung – DIN 38414-24 (10/2000): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Teil 24: Bestimmung von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) (S 24).

Deutsches Institut für Normung – DIN EN ISO 17294-2 (02/2005): Wasserbeschaffenheit - Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) - Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen (ISO 17294-2:2003); Deutsche Fassung EN ISO 17294-2:2004.

Deutsches Institut für Normung – DIN EN 1483 (07/2007): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Quecksilber – Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie; Deutsche Fassung EN 1483:2007.

Deutsches Institut für Normung – DIN EN ISO 18857-2 (01/2012): Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Alkylphenolen - Teil 2: Gaschromatographisch-massenspektrometrische Bestimmung von Alkylphenolen, deren Ethoxylaten und Bisphenol A für nichtfiltrierte Proben unter Verwendung der Festphasenextraktion und Derivatisierung (ISO 18857-2:2009); Deutsche Fassung EN ISO 18857-2:2011.

US Environmental Protection Agency (EPA) (2007): Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods – SW 846 – Method 7473: Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrometry, February 2007.

Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA-AO) [Hrsg.] (2012): Rahmenkonzeption Monitoring, Teil B: Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen, Arbeitspapier IV.3: Konzeption für Biota-Untersuchungen zur Überwachung von Umweltqualitätsnormen gemäß RL 2008/105/EG.

Oberflächengewässerverordnung (OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429).

Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik. (Wasserrahmenrichtlinie).

Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlamentes 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.

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.

Rückstands-Höchstmengenverordnung (RHmV) in der Fassung der Bekanntmachung vom 21. Oktober 1999 (BGBl. I S. 2082; 2002 I S. 1004), die zuletzt durch Artikel 3 der Verordnung vom 19. März 2010 (BGBl. I S. 286) geändert worden ist.

Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln, Verkündungsstand 9.3.2013, unter Berücksichtigung von: EU-Kommission (2011): Verordnung (EU) Nr. 1259/2011 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 hinsichtlich der Höchstgehalte für Dioxine, dioxinähnliche PCB und nicht dioxinähnliche PCB in Lebensmitteln.

