



COMMISSIONS INTERNATIONALES POUR LA
PROTECTION DE LA MOSELLE ET DE LA SARRE

INTERNATIONALE KOMMISSIONEN ZUM
SCHUTZE DER MOSEL UND DER SAAR

**Pilotprogramm zur Messung
Der Kontamination von Biota (Fische/Muscheln)
mit Schadstoffen
in den Einzugsgebieten von Mosel und Saar
(2015/2016)**

Endbericht

Arbeitsgruppe A "Bewertung der Oberflächengewässer"

Ad hoc Expertengruppe „Biota“

Impressum

HERAUSGEBER:

Internationale Kommissionen zum Schutze der Mosel und der Saar / Schillerarkaden 2
D-54329 Konz

Tel.: +49(0)6501-6070900 mail@iksms-cipms.org <http://www.iksms-cipms.org>

REDAKTION:

Expertengruppe Biota

DEMORTIER, Guillaume

FISCHER, Jochen

HAYBACH, Arne

HOFFMANN, Jerry

KROLL, Lothar

NICOLAÏ, Miguel

WENDLING, Klaus

ÜBERSETZUNG:

Sekretariat IKSMS

ERSCHEINUNGSORT und -DATUM:

Konz, 03/2020

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	4
1 Veranlassung	6
2 Methodik	7
2.1 Messprogramm	7
2.2 Probenahme	8
2.3 Probenverarbeitung und Analysespektrum	12
2.4 Bewertungsmaßstab	15
3 Ergebnisse	17
3.1 Schadstoffbelastungen in Fischen.....	17
3.2 Schadstoffbelastungen in Muscheln.....	20
3.3 Betrachtung ausgesuchter Schadstoffe in Fischen	21
3.3.1 Hg - Quecksilber	22
3.3.2 HBCD - Hexabromcyclododecan.....	23
3.3.3 HCB - Hexachlorbenzol.....	24
3.3.4 PFOS/PFOA – Perfluoroctansulfonsäure.....	25
3.3.5 PCDD/F u. dl-PCB – Dioxine, Furane u. dioxin-ähnl. polychlorierte Biphenyle.....	26
3.3.6 ndl-PCB – nicht-dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle	29
3.3.7 PBDE - Polybromierte Diphenylether	30
3.4 Exkurs Fettgehalt: Barsch und Rotauge	31
3.5 Exkurs – Schadstoffbelastungen in (Schwarzmund-) Grundeln.....	32
3.6 Betrachtung einzelner Schadstoffe (PAK) in Muscheln	33
4 Referenzen.....	35
Anlagen	36

Zusammenfassung

Der vorliegende Bericht fasst die Analyseergebnisse der Monitoring-Daten zusammen, die im Rahmen eines Pilotprojektes der IKSMS „Messung von Kontaminationen in Biota mit prioritären Schadstoffen gemäß RL 2013/39/EU in den Einzugsgebieten von Mosel und Saar“ erhoben wurden. Das Monitoring wurde auf Grundlage eines internationalen Übereinkommens innerhalb der IKSMS (Anlage 1) in den Jahren 2015/2016 im Einklang mit dem gleichartigen Pilotprojekt der IKSR (IKSR, 2014, 2018) durchgeführt, zu dem es als verstärktes Kooperationsprogramm beigetragen hat.

In die Auswertungen gingen Daten von 26 Probestellen ein, an denen 130 Proben mit 1150 Tieren entnommen wurden, darunter 650 Fische und 500 Muscheln. Es wurden hauptsächlich die Fischarten Rotaugen (*Rutilus rutilus*), Barsch (*Perca fluviatilis*) und Döbel (*Squalius cephalus*, früher *Leuciscus cephalus*) zum Monitoring herangezogen, in geringerem Umfang auch Brachse (*Abramis brama*), Güster (*Blicca bjoerkna*) und Barbe (*Barbus barbus*). In einigen Gewässern wurden zudem auch Grundeln (hauptsächlich *Neogobius melanostomus*) gefangen und ergänzend zu Vergleichszwecken analysiert. Bei den Muscheln handelt es sich um Vertreter der neozoischen Dreikantmuscheln (*Dreissena* sp.) und Körbchenmuscheln (*Corbicula* sp.).

Die Biota-Umweltqualitätsnorm (UQN) für **Quecksilber (Hg)** von 20 µg/kg Frischgewicht (FG) wurde durchgängig in allen untersuchten Fischproben überschritten; Ausnahmen waren 4 Rotaugenproben der deutschen Mosel und der unteren Saar. Bei den dreijährigen Fischen treten die höchsten Belastungen im Hauptlauf der Mosel von Liverdun bis Lehmen auf; hier wird die UQN in Barschen durchgängig um den Faktor 6-9 überschritten (s. Abb. 8). Bei der Barbe sowie bei den anderen punktuell untersuchten Raubfischen (Zander, Wels, Forellen aus dem Kautenbach) beobachtet man ähnliche Ergebnisse. Die höchsten Werte (20-45 mal so hoch wie die UQN) wiesen die Filets über 10 Jahre alter Barsche und Barben auf, die in Millery gefangen wurden; dies zeigt, wie die Bioakkumulation mit dem Alter der Fische zunimmt.

Für **Perfluorooctansulfonsäure (PFOS)** wurde bei Barschen fast durchgehend, bei Rotaugen eher selten eine Überschreitung der UQN von 9,1 µg/kg FG beobachtet. Die höchsten Belastungen fanden sich in Fischen in der Mosel mit Überschreitungen von Faktor 2 bis 5,5, während in Sauer und Saar höchstens schwache Überschreitungen bis Faktor 1,5 auftraten.

Die Belastung von Fischen mit **Dioxinen, Furanen und dioxin-ähnlichen polychlorierten Biphenylen (PCDD/F + dl-PCB)** lag an allen Messstellen unterhalb der UQN von 6,5 pg/g WHO₂₀₀₅-TEQ. Für die **nicht-dioxinähnlichen polychlorierten Biphenyle (ndl-PCB)** wurde der Lebensmittel-Höchstgehalt von 75 µg/kg FG als Referenzwert herangezogen, weil bislang keine UQN vorliegt. Es wurden keine Überschreitungen dieses Grenzwertes vorgefunden, jedoch erreichen die Messwerte in der Mosel bei Liverdun und Millery bereits 60 bis 70 µg/kg FG. Die bekanntermaßen ebenfalls PCB-belastete Saar weist hingegen Werte deutlich unter 40 µg/kg FG aus.

Für **Hexabromcyclododecan (HBCDD)** und **Hexachlorbutadien (HCB)** wurden keine UQN-Überschreitungen beobachtet, die höchsten Belastungen in der Saar lagen um den Faktor 30 unterhalb der UQN.

Hexachlorbenzol (HCB) lag stets unterhalb der UQN von 10 µg/kg. Alle Werte unterschreiten diese UQN etwa um den Faktor 20 und mehr.

Dahingegen wurden für **polybromierte Diphenylether (PBDE)** flächendeckende Überschreitungen der besonders niedrigen UQN von 0,0085 µg/kg FG beobachtet. Am stärksten belastet waren Fische aus der Obermosel bei Millery (Faktor 2000 für dreijährige Fische und bis zu 5000 für über 10 Jahre alte Fische). Die deutsche Mosel ist dahingegen max. bis Faktor 400 belastet, die deutsche Saar bei Fremersdorf zeigt Überschreitungen etwa bis Faktor 1000.

Heptachlor und Heptachlorepoxid (HC + HCE) konnten häufig nicht mit ausreichender Empfindlichkeit gemessen werden, d. h. viele Werte lagen unterhalb einer variablen Bestimmungsgrenze (von 0,012 bis 0,122 µg/kg) und in jedem Fall über der Umwelt-qualitätsnorm (0,0067 µg/kg). So wurden in der Mosel keine Überschreitungen nachgewiesen. In Proben von Saar, Sauer und Alzette hingegen fanden sich durchgängig Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze und somit oberhalb der UQN von 0,0067 µg/kg FG (Faktor 2,5 bis 7, wobei die Maxima in den Rotaugen- und Barbenfilets aus Luxemburg auftraten).

Die UQN für **Dicofol** von 33 µg/kg wurde an allen untersuchten Probestellen sicher eingehalten; die Analyseergebnisse lagen unter der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/kg FG. Es wird davon ausgegangen, dass es heute keine Dicofol-Emissionen mehr gibt, da die Anwendung dieser Verbindung seit 2009/2010 in Europa verboten ist.

Konzentrationen von **Benzo(a)pyren** und **Fluoranthen** in der Dreikantmuschel (nur im rheinland-pfälzischen Abschnitt entnommen) überschreiten in der Dreiländermosel (an der Probestelle Sierck-Palzem-Grevenmacher) deutlich die Grenzwerte beider Parameter und nähern sich erst im Bereich des Zusammenflusses mit dem Rhein diesen Werten wieder an bzw. unterschreiten diese. Der festgestellte Konzentrationsverlauf kann auf oberliegende Emissionsquellen hindeuten, die sich durch die regelmäßigen Überwachungsmessungen in der Wasserphase nicht erklären lassen. Um diese Emissionsquellen ermitteln und lokalisieren zu können, wären zusätzliche Untersuchungen von Dreikantmuscheln in der französischen Mosel erforderlich. Auch die Saar bei Schoden zeigt bei **Fluoranthen** deutliche Überschreitungen der UQN von 30 µg/kg FG (Faktor 2,6), während bei **Benzo(a)pyren** die UQN von 5 µg/kg FG sicher gehalten wird.

1 **Veranlassung**

Seit mehr als 25 Jahren werden Fische im Saar-Mosel-Gebiet im Biotamonitoring der IKSMS eingesetzt (IKSMS, 1993 u. 2005). Hierbei stand die Belastung durch organische Industrieschadstoffe, hauptsächlich durch polychlorierte Biphenyle (PCB) und verwandte Stoffe, im Vordergrund. Diese stehen in Verbindung mit Altlasten und schränken die Verzehrbarkeit der Fische ein (in bestimmten Gebieten wurde daraufhin der Fischfang verboten).

Seitdem hat die EG-Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG und 2008 und 2013) dem Schutz der Umwelt (Konsumenten 2. Ordnung) den gleichen Rang eingeräumt wie dem Schutz der menschlichen Gesundheit. Ihr Ziel ist die Wiedererlangung des guten Gewässerzustandes. Um dieses Ziel zu erreichen, sind insbesondere die Mitgliedstaaten aufgerufen, im Rahmen regelmäßiger Überwachungen die chemische Gewässerqualität anhand besonders umweltrelevanter „prioritärer“ Schadstoffe zu ermitteln. Für diese Stoffe wurden europaweit sogenannte Umweltqualitätsnormen (UQN) abgeleitet, letztmalig in der Richtlinie 2013/39/EU. Für insgesamt 11 von 46 prioritären Stoffen oder Stoffgruppen ist hier eine Überwachung in Biota vorgesehen. Zwei dieser 11 Stoffe, die zu den PAK gehören, sind ausschließlich in Krebs- oder Weichtieren (darunter Muscheln) zu überwachen, acht weitere ausschließlich in Fischen, und die letzte Gruppe (Dioxine, Furane und PCB-dl) kann in der einen oder anderen dieser Matrices untersucht werden.

Frühere Biota-Messprogramme der IKSMS hatten gezeigt, dass eine enge Absprache mit dem Ziel der besseren Vergleichbarkeit der Untersuchungsobjekte und der Analytik unabdingbar ist. Innerhalb des „Expertenkreises PCB/Schadstoffe“ der IKSMS begannen daher bereits 2013 die Vorplanungen einer konzertierten Untersuchung von prioritären Schadstoffen in Biota im Einzugsgebiet der Mosel. Für die Fische wurde 2015 vereinbart, dass die Probenvorbereitung, die Analytik und wenn möglich der Fischfang in einer Hand liegen sollte. Rheinland-Pfalz übernahm die administrative Koordinierung der Arbeiten. Die Muscheln wurden dabei zunächst ausgeklammert, konnten jedoch durch Rheinland-Pfalz im Untersuchungsjahr ebenfalls bearbeitet werden, so dass hier zumindest teilweise Daten vorliegen. Durch die Schaffung einer gemeinsamen, gut vergleichbaren Datenlage soll die Basis für einen gemeinsamen Umgang mit Kontaminationen von Biota im Saar-Mosel-Gebiet geschaffen werden. Als Basis für das Monitoring diente das überarbeitete CIS-Guidance Document Nr. 25 (EC, 2010), das Rahmenkonzept Monitoring der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA-AO, 2012) und das CIS-Guidance Dokument Nr. 32 für Biotamonitoring (EC, 2014), das Empfehlungen für die konkrete Durchführung des Monitorings und für die Datenanalyse zusammenfasst, und schließlich die methodische Ausrichtung des verknüpften IKSR-Pilotprojektes (IKSR 2014). Ziel war es, künftig flussgebietsweit vergleichbare Ergebnisse über die Kontamination von Fischen/Biota für die Bereiche „Lebensmittelrecht“ und „Umweltrecht“ zu erhalten und den administrativen und monetären Aufwand für Probenahme und Analytik in vertretbaren Maßen zu halten.

Die Ergebnisse werden in dem hier vorgelegten Endbericht zusammengefasst und kurz analysiert.

2 Methodik

2.1 Messprogramm

Das für diese Untersuchung eingerichtete Biota-Messnetz ist in der folgenden Abb. 2 veranschaulicht. Es umfasst 20 Messstellen, davon 15 in den Einzugsgebieten von Mosel und Saar, eine an der französischen Maas und vier weitere am rheinland-pfälzischen Rhein.

Lage der Probenahmeorte/-gewässer

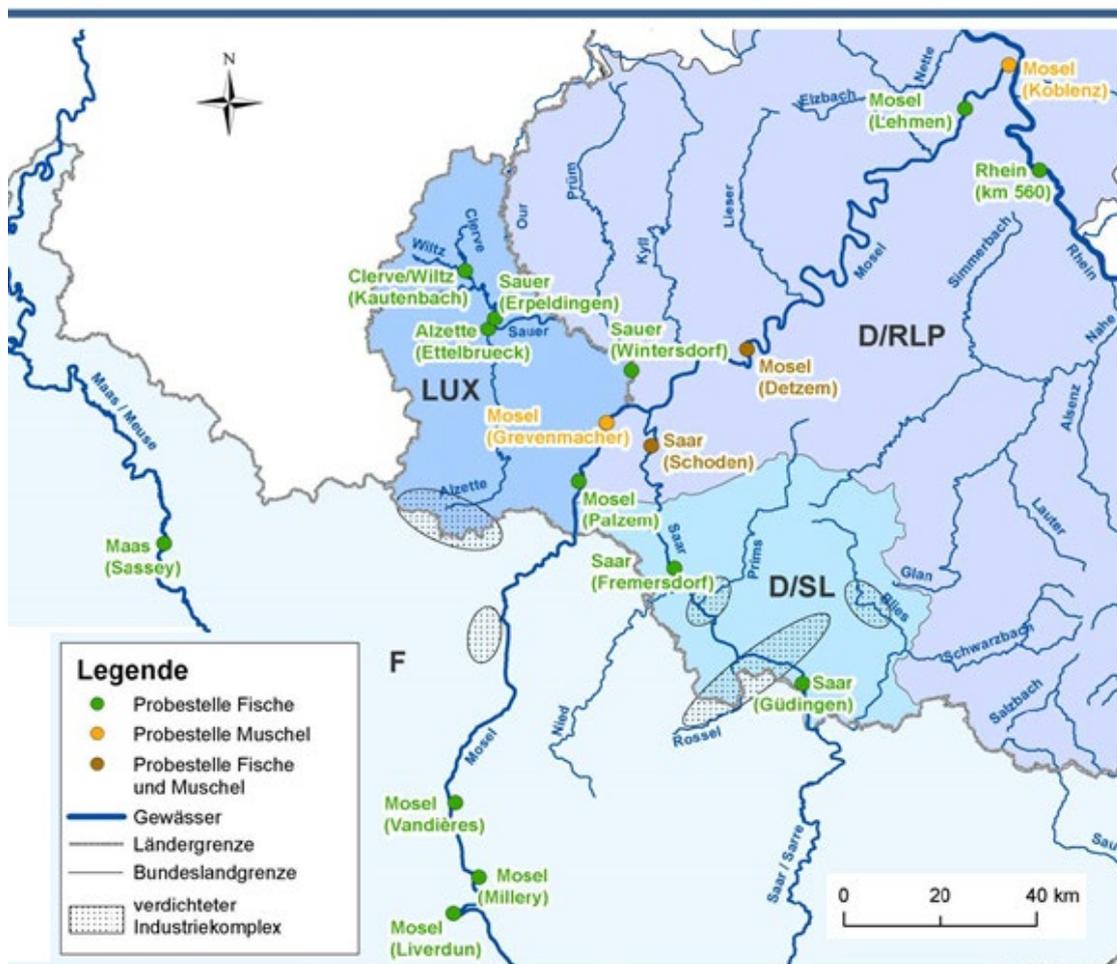


Abb. 1: Lage von 17 Messstellen / Gewässer

2.2 Probenahme

Die Fische wurden im Spätsommer und Herbst 2015 durch ein- und denselben Berufsfischer per Elektro- bzw. Netzfischerei entnommen. Die Probenahmemethode der Wahl war dabei die Netzfischerei, eine Eignung des Gewässers vorausgesetzt. In Frankreich hingegen wurde zunächst der Elektrofischerei ein Vorrang eingeräumt. Ziel war es, homogene Proben gleichaltriger und gleich großer Fische derselben Art („Kohorten“) zusammenzustellen und dabei ressourcenschonend vorzugehen.



Abb. 2: Befischung an der Mosel (Probestelle Liverdun/Frankreich)

Die Anweisungen für die Probenahme orientierten sich an den in Tab. 1 genannten maßgebenden Auswahlkriterien.

Tab. 1: Maßgebende Auswahlkriterien bei der Probenahme: Fischart

Vorkommen/Verfügbarkeit (Stetigkeit über Regionen!) der Zielart	hoch
vorherrschende Ernährungsweise der Zielart	bekannt
gründelnde Fischarten (juvenil → adult)	meiden
mindestens 2 verschiedene Arten (Trophieebenen)	nutzen
junge Fische für Mischproben (Ziel: 10 Individuen) (Längen- Altersbeziehung eng)	auswählen
ältere Fische nur in Einzelprobe (Längen-Altersbeziehung weit)	messen

Bei der Auswahl der Fischarten wurden die Vorgaben des CIS-Guidance 32 (EC, 2014) hinsichtlich einer weiten Verbreitung der Arten und einem potenziellen Vorkommen von der Forellen- bis zur Brachsenregion befolgt, ebenso wie die Vorgaben LAWA-AO (2013) hinsichtlich der zu betrachtenden Arten und Altersklassen. Tab. 2 gibt einen Überblick über die ökologische Charakterisierung der verwendeten Arten, der erfassten Größenklassen mit ihren potenziellen Altersstufen (empfohlen: 3-5 Jahre) und ihrer Stellung im Nahrungsnetz (Trophieebene). Die UQN für Süßwasserfische beziehen sich primär auf die Trophieebene 4.

Da der Fischbestand im Untersuchungsgebiet groß genug war, wurde im Einklang mit dem IKS-Protokoll beschlossen, pro Untersuchungsstelle zwei Proben aus zwei unterschiedlichen Fischarten zusammenzustellen und dabei vorrangig dreijährige Fische auszuwählen, damit die Bewertungen homogener und die Probestellen untereinander vergleichbar sind. Aus Fischen anderer Altersklassen, die unbeabsichtigt in die Netze gelangt waren, wurden soweit möglich zusätzliche Proben gebildet, wenn davon ausgegangen wurde, dass die Ergebnisse relevante Zusatzinformationen liefern könnten.

Tab. 2: Ziel-Fischarten

Art	Position im Nahrungsnetz		Empfehlungen LAWA-AO (2013)		IKSMS-Pilotprojekt Biota; Zielalter 3 Jahre	
	theoretische Trophieebene	Ernährungsweise	Alter (Jahre)	Länge pro Altersklasse [cm]	Ziel [cm]	Befischung 2015 [cm]
Rotaugen <i>Rutilus rutilus</i>	3,0	Omnivor	3 – 5	15 – 20	20 ± 2	20 ± 2
Barsch <i>Perca fluviatilis</i>	4,4	invertipiscivor	3 – 4	15 – 20	19 ± 2	19 ± 2
Döbel <i>Squalius cephalus</i>	2,7	omnivor	3 – 4	23 – 30	22 ± 2	24 ± 2
Blei, Brachsen <i>Abramis brama</i>	3,1	omnivor	3 – 4	20 - 27	20 ± 2	
Güster <i>Blicca bjoerkna</i>	3,2	omnivor			18 ± 2	

Die Vereinheitlichung der Probenahme trägt maßgeblich zur Minimierung des Analysefehlers bei, wie Abb. 3 schematisch veranschaulicht.

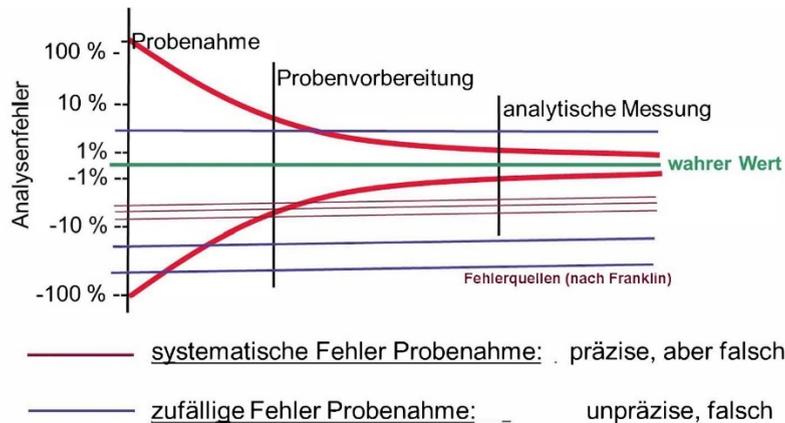


Abb. 3: Probleme bei der Ermittlung „wahrer“ Schadstoffgehalte

Die Muscheln wurden mithilfe des rheinland-pfälzischen Laborschiffs MS Burgund entnommen. Dieses verfügt nicht nur über geeignete Probenahmemittel für jegliche Art von Substrat (einen Greifer für Sediment und Dreikantmuscheln, eine Schwebstoffzentrifuge), sondern ist ein regelrechtes schwimmendes Labor, das mit zahlreichen kontinuierlichen Messapparaturen ausgestattet ist und Raum für die Probenvorbereitung, -analyse und -aufbewahrung bietet.



Abb. 4 : Das Laborschiff MS Burgund



Abb. 5 : Entnahme von Dreikantmuscheln aus der Dreiländermosel

2.3 Probenverarbeitung und Analysespektrum

Die ganzen Fische und Muscheln wurden tiefgefroren und bis zu ihrer weiteren Vorbereitung durch das LfU und die AERM aufbewahrt.



4 homogene Proben aus je 10 Fischen (gleiche Art, gleiches Länge und gleiches Alter)



Auswahl einer homogenen Probe von 10 aus ca. 15 Tieren



Filetierung von Barschen aus einer Probe



Probe aus 120 Wandermuscheln (*Dreissena sp.*)



Vermessung einer Wandermuschel

Abb. 6: Vorbereitung der Muscheln und Fische zur weiteren Untersuchung

Zunächst wurden Größe und Gewicht der Fische ermittelt, um homogene Poolproben aus etwa 10 gleich großen und gleich alten Fischen derselben Art zu erstellen. Die meisten dieser Poolproben wurden anschließend zusätzlich so aufbereitet, dass die Filets (ohne Haut, aber mit Unterhautfettgewebe) vom Restkörper getrennt wurden, damit je nach Schutzziel (menschliche Gesundheit oder Umwelt) getrennte Untersuchungen möglich waren.

Die Muscheln wurden sortiert und Poolproben von ca. 100 Tieren homogener Größe gebildet (Abb. 6). Anschließend wurden sie von der Schale befreit, denn lediglich das Muschelfleisch (Weichkörper) war Gegenstand der Analysen.

Alle Proben wurden unmittelbar nach ihrer Vorbereitung für den weiteren Versand an das gemeinsam beauftragte Labor (Eurofins, Hamburg) eingefroren.

Insgesamt wurden an 20 Probestellen (darunter 15 in den Einzugsgebieten von Mosel und Saar) 129 Proben mit 1211 Tieren entnommen und zur weiteren Analytik aufbereitet (Tab. 3).

Tab. 3: Probenmatrix, Herkunft und Menge der entnommenen Biota

Probenmatrix	Frankreich	Luxemburg	Saarland	Rheinland-Pfalz	Gesamtanzahl Proben	Gesamtanzahl Tiere
Matrix 1 (10) Fische ganz	23	0	4	6	33	201
Matrix 2 (10) Fische Filets	28	6	4	20	58	510
Matrix 3 (10) Fische Restkörper	23	0	0	6	33	305
Matrix 4 (100) Muschelfleisch	0	0	0	5	5	500
Gesamt	74	6	12	37	129	1211

Das Mindest-Analysenspektrum ergibt sich aus der Richtlinie 2013/39/EU und umfasst die in Abb. 7 dargestellten Parameter und Matrices.

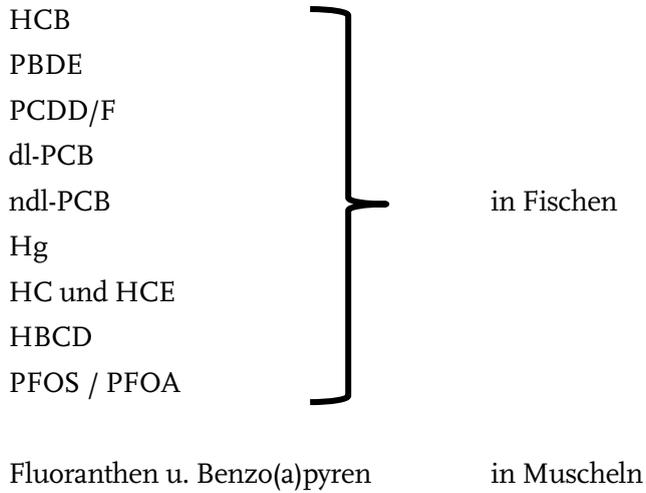


Abb. 7: Analyte (prioritäre Schadstoffe) und Matrices (Biota)

2.4 Bewertungsmaßstab

Die analysierten Stoffe und Stoffgruppen sind mit ihren UQN und Kennzeichnung der Biota-Artengruppe (Matrix) in Tab. 4 wiedergegeben. Das Schutzziel ist in der RL 2013/39/EU nicht definiert, es ist jedoch im CIS-Guidance 32 (EC, 2014) zusammengefasst und erläutert. Für das Schutzziel „menschliche Gesundheit“ sollen primär die essbaren Anteile, bei Fischen das Muskelfleisch oder Filet herangezogen werden, für das Umweltschutzziel „secondary poisoning“ hingegen ganze Fische.

Tab. 4: Analytierte Stoffe und Stoffgruppen, UQN und Biota-Matrices

UQN Nr.	Stoffname	Umweltqualitätsnorm (UQN) in µg/kg FG	Matrix	Schutzziel
5	Bromierte Diphenylether (Σ der Konzentrationen der Kongenere Nummer 28,47,99,100,153,154)	0,0085	Fische	Menschliche Gesundheit
15	Fluoranthen	30	Muscheln	Menschliche Gesundheit
16	Hexachlorbenzol	10	Fische	Menschliche Gesundheit
17	Hexachlorbutadien	55	Fische	Wildtier "secondary poisoning"
21	Quecksilber o. -verbindungen	20	Fische	Wildtier "secondary poisoning"
28	PAK (nur Benzo(a)pyren)	5	Muscheln	Menschliche Gesundheit
34	Dicofol	33	Fische	Wildtier "secondary poisoning"
35	Perfluoroktansulfonsäure und ihre Derivate (PFOS)	9,1	Fische	Menschliche Gesundheit
37	Σ PCDD+PCDF + Σ dl-PCB	0,0065 TEQ WHO 2005	Fische	Menschliche Gesundheit
43	Hexabromcyclododecan (HBCDD)	167	Fische	Wildtier "secondary poisoning"
44	Heptachlor und Heptachlorepoxyd	0,0067	Fische	Menschliche Gesundheit

In der deutschen Umsetzungsverordnung (OGewV, 2016) ist hingegen nur das Muskelfleisch und die Leber als Untersuchungsorgan genannt.

Für die hier vorgelegte Studie wurden nach Möglichkeit neben dem Filet auch Messungen in der Karkasse (Restkörper) derselben Poolprobe und im ganzen Fisch einer zweiten analogen Poolprobe vorgenommen und es wurden folgende Beziehungen gefunden:

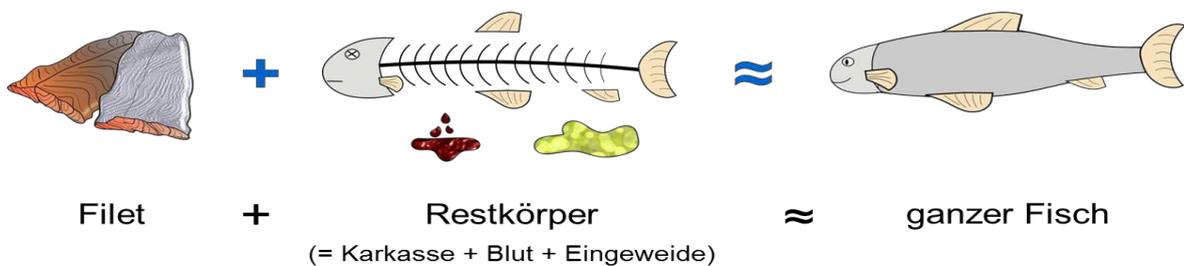
Tab. 5: Massenanteile von Filet und Restkörper

Fischart	Verhältnis Filet zu Restkörper	Berechnung der Schadstoffkonzentration (SK) im ganzen Fisch
Rotauge	44:56	$SK \text{ ganzer Fisch} = [(SK \text{ Filet} \times 44) + (SK \text{ Restkörper} \times 56)] / 100$
Barsch	42:58	$SK \text{ ganzer Fisch} = [(SK \text{ Filet} \times 42) + (SK \text{ Restkörper} \times 58)] / 100$
Döbel	47:53	$SK \text{ ganzer Fisch} = [(SK \text{ Filet} \times 47) + (SK \text{ Restkörper} \times 53)] / 100$

Diese Formeln geben den jeweiligen mittleren Massenanteil an, den Fischfilet und Restkörper in der Berechnung der Gesamtkonzentration im ganzen Fisch einnehmen. Dieser hängt auch von der Schadstoffverteilung zwischen Filet und Restkörper ab (SK Filet / SK Restkörper), die je nach Fett- oder Proteinlöslichkeit der Schadstoffe variiert.

Beispiele für die festgestellte Schadstoffverteilung im Fischgewebe finden sich in Anlage 3.

Eine der wesentlichen Beobachtungen ist, dass die Ergebnisse aus der unmittelbaren Analyse einer Ganzfischprobe sich gut mit denen decken, die man rechnerisch aus den getrennt in Filet und Restkörper einer analogen Fischprobe derselben Probestelle analysierten Konzentrationen ermittelt hat. Darin zeigt sich die gute Reproduzierbarkeit des gesamten Verfahrens (Homogenität zwischen den Poolproben, Begrenzung potenzieller Fehler bei der Probenvorbereitung und Nachvollziehbarkeit der Analysen).



3 Ergebnisse

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Analytik der prioritären Stoffe in Fischen (Tab. 6) und Muscheln (Tab. 7) wiedergegeben. Dabei sind Überschreitungen der UQN rot, Unterschreitungen blau gekennzeichnet.

Bei den Fischen werden über das gesamte Einzugsgebiet von Mosel und Saar hauptsächlich die Ergebnisse aus den Filets drei Jahre alter Rotaugen und Barsche verglichen (wobei an den französischen Flüssen zusätzlich noch Vergleiche mit einigen Proben von Fischen höheren Alters angestellt wurden).

3.1 Schadstoffbelastungen in Fischen

Tab. 6: Ergebnisse der Biota-Analytik im Filet von Rotaugen und Barschen

lfd. Nr				F1	F2
	Betrifft			Fisch (Filet)	Fisch (Filet)
	Gewässer			Mosel	Mosel
	Ort			Millery	Millery
	Fischart			Barsch	Barsch
	Altersklasse			10-12 Jahre	3 Jahre
	Parameter	Einheit	UQN		
1a	WHO(2005)-PCDD/F+PCB TEQ exkl. BG	ng/kg	6,5	6,75	0,68
1b	WHO(2005)-PCDD/F+PCB TEQ inkl. BG	ng/kg	6,5	7,00	1,10
2	SUMME PBDE (28,47,99,100,153,154)	µg/kg	0,0085	43,99	15,26
3	HBCD (Summe alpha, beta, gamma)	µg/kg	167	0,95	0,37
4a	Summe PFOS / PFOA exkl. BG	µg/kg	9,1	6,79	13,80
4b	Summe PFOS / PFOA inkl. BG	µg/kg	9,1	6,83	13,80
5	Hexachlorbutadien	µg/kg	55	< 0,0440	< 0,0417
6	Hexachlorbenzol (HCB)	µg/kg	10	< 0,277	< 0,250
	Heptachlor	µg/kg		< 0,0555	< 0,0500
7	Heptachlorepoxyd, cis-	µg/kg	0,0067	< 0,0832	< 0,0750
	Heptachlorepoxyd, trans-	µg/kg		< 0,166	< 0,150
8	Dicofol,	µg/kg	33	< 10	< 10
9	Quecksilber (Hg)	mg/kg	0,02	0,51	0,17

Tab. 6: Ergebnisse (fortgesetzt)

lfd. Nr	F3	F4	F5	F6	F7	F8
	Fisch (Filet) Mosel Millery Rotaugen	Fisch (Filet) Mosel Vandières Rotaugen	Fisch (Filet) Mosel Vandières Rotaugen	Fisch (Filet) Mosel Vandières Rotaugen	Fisch (Filet) Maas Sassey Rotaugen	Fisch (Filet) Mosel Liverdun Rotaugen
Altersklasse	3 Jahre	3 Jahre	4-5 Jahre	3 Jahre	3 Jahre	3 Jahre
1a	2,06	0,64	1,19	0,95	0,26	2,28
1b	2,32	0,92	1,45	1,23	0,55	2,52
2	5,44	1,94	3,71	2,89	0,46	2,17
3	0,35	0,12	0,28	0,18	0,16	0,33
4a	7,63	7,97	8,96	8,30	2,67	6,07
4b	7,68	8,02	9,00	8,35	2,71	6,12
5	< 0,0454	< 0,0485	< 0,0477	< 0,0451	< 0,0449	< 0,0444
6	< 0,407	< 0,294	< 0,323	< 0,277	< 0,330	< 0,335
7	< 0,0814	< 0,0587	< 0,0646	< 0,0555	< 0,0660	< 0,0670
	< 0,122	< 0,0881	< 0,0969	< 0,0832	< 0,0990	< 0,100
	< 0,244	< 0,176	< 0,194	< 0,166	< 0,198	< 0,201
8	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
9	0,04	0,04	0,05	0,06	0,05	0,06

Tab. 6: Ergebnisse (fortgesetzt)

lfd. Nr	F9	F10	F11	F12	F13
	Fisch (Filet) Mosel Liverdun Barsch	Fisch (Filet) Mosel Liverdun Barsch	Fisch (Filet) Mosel Liverdun Barsch	Fisch (Filet) Maas Sassey Barsch	Fisch (Filet) Saar Güdingen Rotaugen
Altersklasse	3 Jahre	10-12 Jahre	4-5 Jahre	4-5 Jahre	3 Jahre
1a	1,84	3,41	2,62	0,09	2,80
1b	2,12	3,66	2,88	0,56	3,05
2	2,00	6,59	2,98	0,90	7,19
3	0,18	1,11	0,38	0,15	5,60
4a	24,50	8,82	10,30	5,76	4,36
4b	24,50	8,88	10,30	5,81	4,41
5	< 0,0398	< 0,0462	< 0,0408	< 0,0482	< 0,0509
6	< 0,348	< 0,298	< 0,308	< 0,327	< 0,278
7	< 0,0697	< 0,0597	< 0,0616	< 0,0654	< 0,0528
	< 0,105	< 0,0895	< 0,0924	< 0,0981	< 0,0791
	< 0,209	< 0,179	< 0,185	< 0,196	< 0,158
8	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
9	0,12	0,44	0,23	0,14	0,10

Tab. 6: Ergebnisse (fortgesetzt)

lfd. Nr	5	6	7	9	10	11
	Fisch (Filet) Mosel Lehmen Barsch	Fisch (Filet) Mosel Lehmen Rotaugen	Fisch (Filet) Mosel Detzem Rotaugen	Fisch (Filet) Mosel Detzem Barsch	Fisch (Filet) Mosel Palzem Barsch	Fisch (Filet) Mosel Palzem Rotaugen
Altersklasse	3 Jahre	3 Jahre	3 Jahre	3 Jahre	3 Jahre	3 Jahre
1a	1,37	0,64	0,75	1,63	0,95	0,63
1b	1,62	0,94	1,04	1,89	1,23	0,91
2	1,96	0,77	1,12	3,49	1,00	0,58
3	1,07	0,43	0,53	1,33	0,45	0,41
4a	22,30	6,17	9,31	36,30	57,80	21,00
4b	22,30	6,23	9,36	36,40	57,80	21,10
5	< 0,044	< 0,043	< 0,039	< 0,040	< 0,040	< 0,038
6	0,20	0,40	0,26	0,18	0,08	0,22
	< 0,01	< 0,010	< 0,010	< 0,01	< 0,010	< 0,0099
7	< 0,015	< 0,015	< 0,015	< 0,015	< 0,015	0,02
	< 0,030	< 0,030	< 0,030	< 0,030	< 0,030	< 0,030
8	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
9	0,18	0,02	0,01	0,17	0,16	0,01

Tab. 6: Ergebnisse (fortgesetzt)

lfd. Nr	13	14	15	16	39	41	42
	Fisch (Filet) Sauer Wintersdorf Rotaugen	Fisch (Filet) Sauer Wintersdorf Barsch	Fisch (Filet) Saar Schoden Barsch	Fisch (Filet) Saar Schoden Rotaugen	Fisch (Filet) Saar Fremersdorf Barsch	Fisch (Filet) Saar Fremersdorf Rotaugen	Fisch (Filet) Alzette Ettelbrück Rotaugen
Altersklasse	3 Jahre	3 Jahre	3 Jahre	3 Jahre	3 Jahre	3 Jahre	3 Jahre
1a	0,46	0,83	1,60	0,95	2,15	1,75	0,79
1b	0,74	1,09	1,85	1,22	2,42	2,04	1,05
2	0,89	1,36	7,57	4,46	9,00	5,99	1,53
3	1,28	1,44	1,59	1,29	1,77	1,94	2,14
4a	3,31	12,80	12,90	4,00	11,20	5,52	2,53
4b	3,37	12,80	13,00	4,05	11,30	5,57	2,59
5	< 0,048	< 0,041	< 0,039	< 0,042	< 0,041	< 0,040	< 0,042
6	0,20	0,17	0,25	0,40	0,23	0,27	0,36
	< 0,0097	< 0,01	< 0,010	< 0,01	< 0,0099	< 0,011	< 0,01
7	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04
	< 0,029	< 0,030	< 0,030	< 0,030	< 0,030	< 0,032	< 0,030
8	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
9	0,05	0,10	0,10	0,01	0,08	0,04	0,08

3.2 Schadstoffbelastungen in Muscheln

Tab. 7 zeigt die Ergebnisse der Schadstoffanalytik in Muscheln. In dieser Biota-Gruppe werden nach der RL 2013/39/EU nur Fluoranthene und Benzo(a)pyren als Wächter der gesamten PAK untersucht. Für diese Stoffe würden Fische als Untersuchungsmatrix aufgrund der Verstoffwechslung nicht das Maximum der Bioakkumulation zeigen.

Tab. 7: Ergebnisse der Biota-Analytik im Weichkörper von Muscheln

		Probennummer	710-2016-20782004	710-2016-20782006	710-2016-20782001	710-2016-20782002
		Betrifft	Muschel	Muschel (Weichkörper)	Muschel (Weichkörper)	Muschel (Weichkörper)
Parameter	UQN *	Einheit	Gewässer: Mosel Ort: km 223 Grevenmacher Art: Dreissena Bemerkung: 04.05.2015	Gewässer: Mosel Ort: km Detzem 176 Art: Dreissena Bemerkung: 30.04.2015	Gewässer: Mosel Ort: km 16 Koblenz Art: Dreissena Bemerkung: 27.04.2015	Gewässer: Saar Ort: km 13 Schoden Art: 2 Dreiss, 2 Corbicula Bemerkung: 04.05.2015
Fluoranthene	30	µg/kg	95,2	63,8	15,8	80,1
Benzo[a]pyren	5	µg/kg	22,0	14,3	6,8	2,8

*UQN gemäß RL 2013/39/EU

3.3 Betrachtung ausgesuchter Schadstoffe in Fischen

Mit den nachfolgenden Abbildungen sollen räumlichen Schwankungen der Schadstoffkonzentrationen in etwa drei Jahre alten Fischen in den Einzugsgebieten von Mosel und Saar aufgezeigt werden, ebenso die Schwankungen zwischen den verschiedenen Arten.

Räumlich gesehen scheint es Gebiete zu geben, die stärker mit bestimmten Schadstoffen belastet sind als andere. Diese punktuellen Beobachtungen sollten noch gefestigt werden, und ggf. sollten zusätzliche Untersuchungen durchgeführt werden, um besondere Eintragsquellen zu ermitteln. Dies gilt insbesondere für PFOS an der Dreiländermosel.

Die in Tabelle 2 aufgeführten theoretischen Trophieebene (TE) und die Ernährungsweisen der einzelnen Fischarten erklären zum Teil die unterschiedlichen Belastungsgrade der Arten.

Im Übereinstimmung mit der Literatur (Fliedner 2018) kann darauf hingewiesen werden, dass die Filets von Barschen (Inverti-piscivore höherer TE) stärker mit proteinlöslichen Stoffen (Quecksilber und PFOS) belastet sind als die Filets von Rotaugen (Omnivore niedrigerer TE).

Umgekehrt sind Rotaugen insgesamt doppelt so stark mit Hexachlorbenzol belastet als Barsche, was sich zweifellos mit ihrem doppelt so hohen Fettgehalt erklären lässt. Um sich in einer tiefergehenden Ergebnisauswertung von solcherlei Vergleichsfehlern zu befreien, muss man die Ergebnisse normieren (für lipophile Verbindungen mit dem Fettgehalt und für proteinophile Verbindungen mit der Trockensubstanz).

3.3.1 Hg - Quecksilber

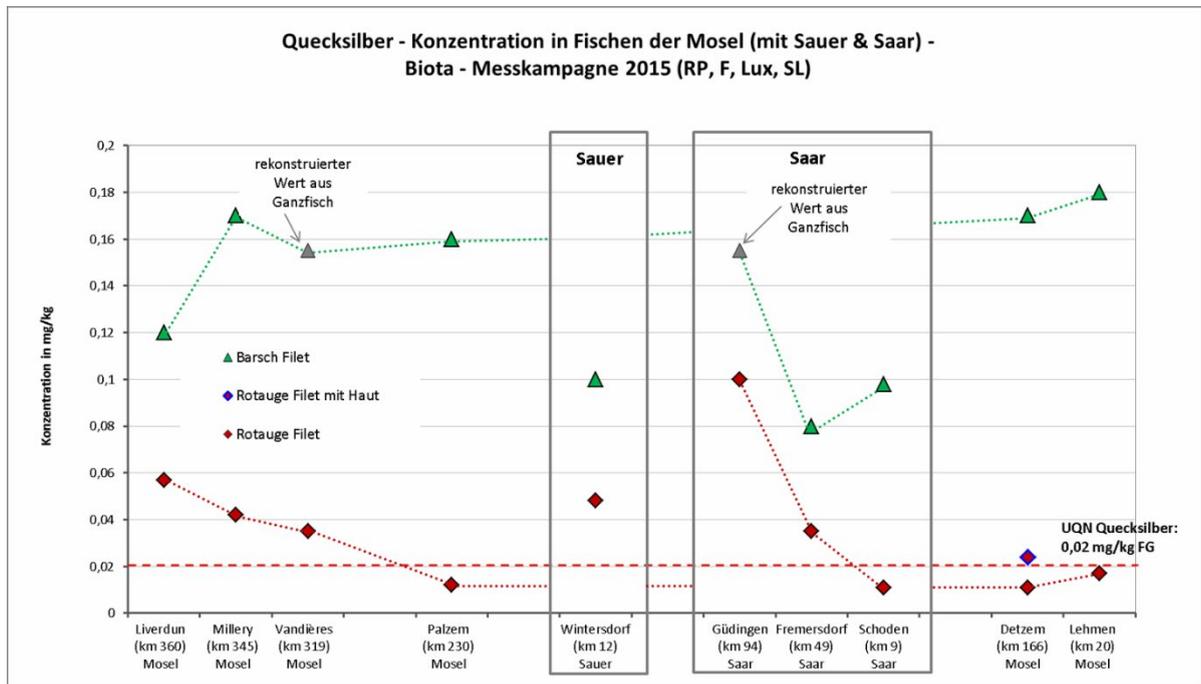


Abb. 8: Hg – Mosel, Sauer u. Saar (Rotaunge und Barsch)

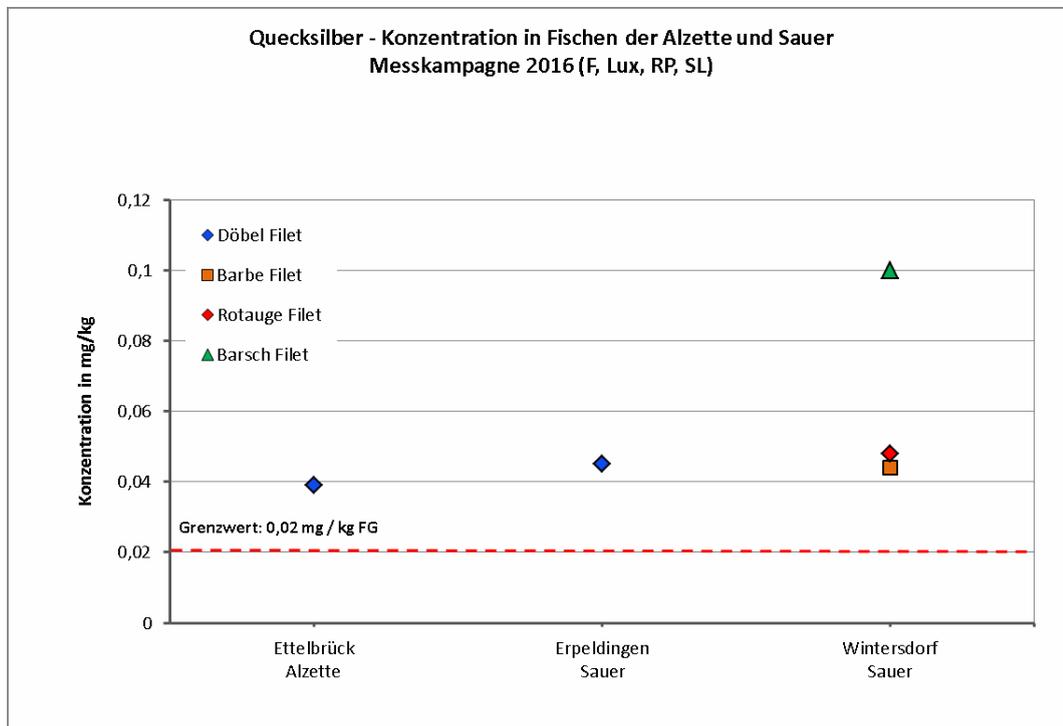


Abb. 9: Hg – Alzette und Sauer (Döbel, Barbe, Rotaunge, Barsch)

3.3.2 HBCD - Hexabromcyclododecan

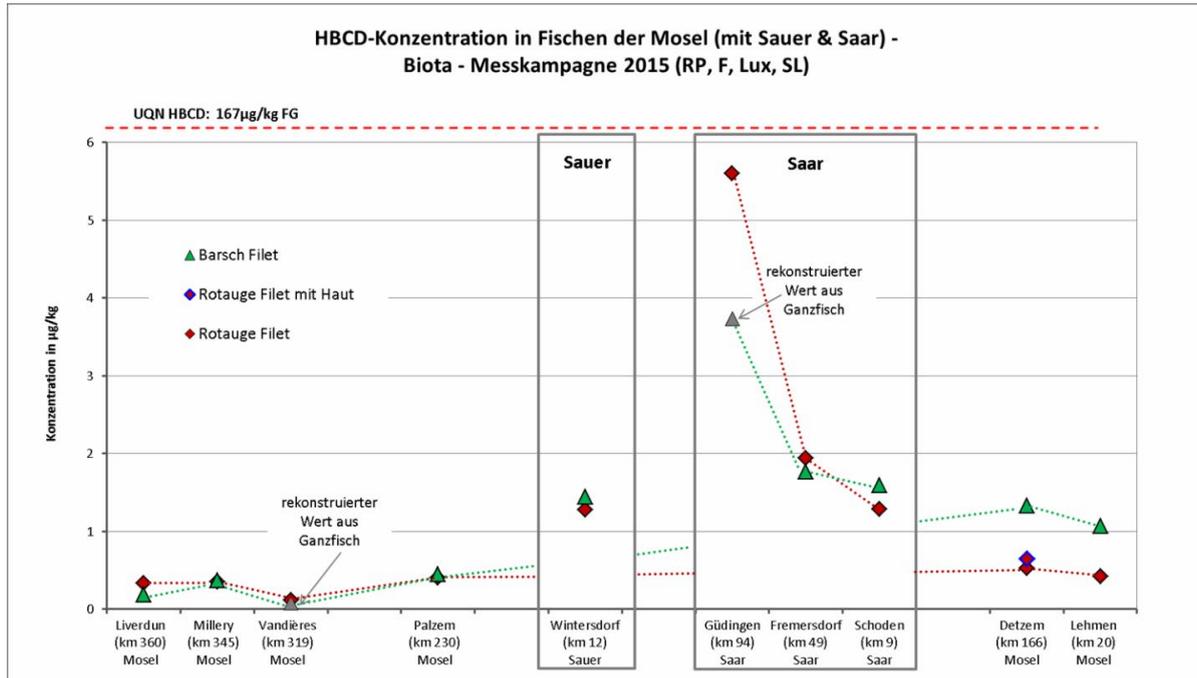


Abb. 10: HBCD – Mosel, Sauer u. Saar (Rotauga und Barch)

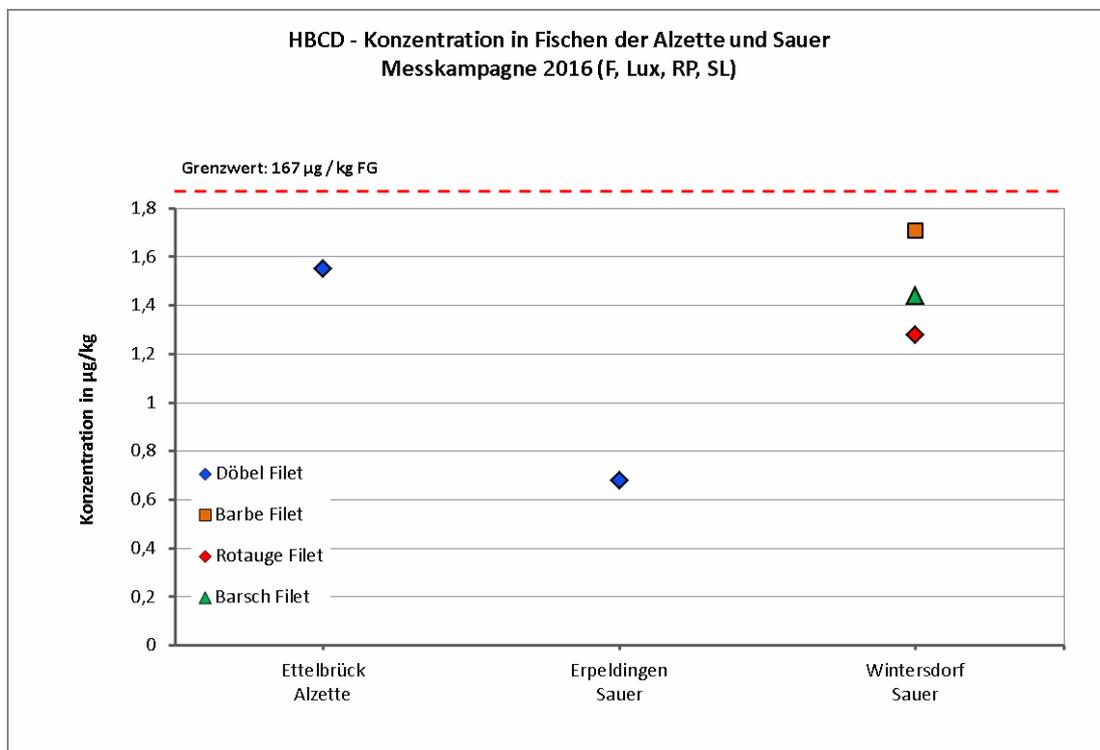


Abb. 11: HBCD – Alzette und Sauer (Döbel, Barbe, Rotauga, Barch)

3.3.3 HCB - Hexachlorbenzol

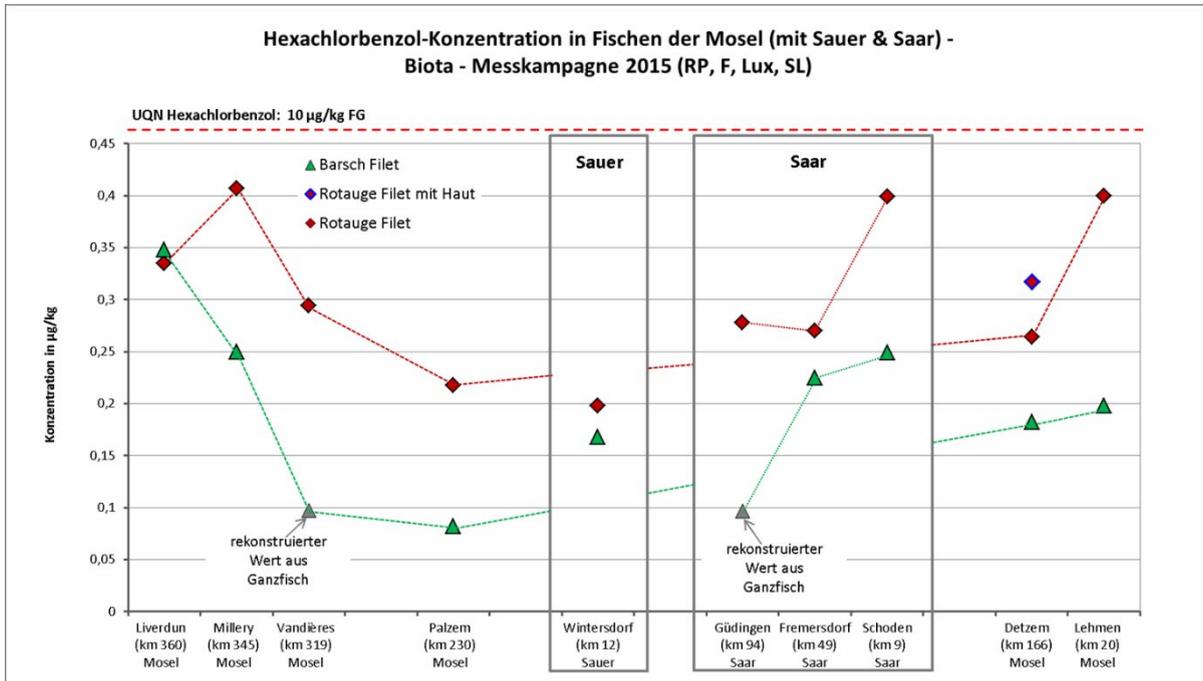


Abb. 12: HCB – Mosel, Sauer u. Saar (Rotauga und Barsch)

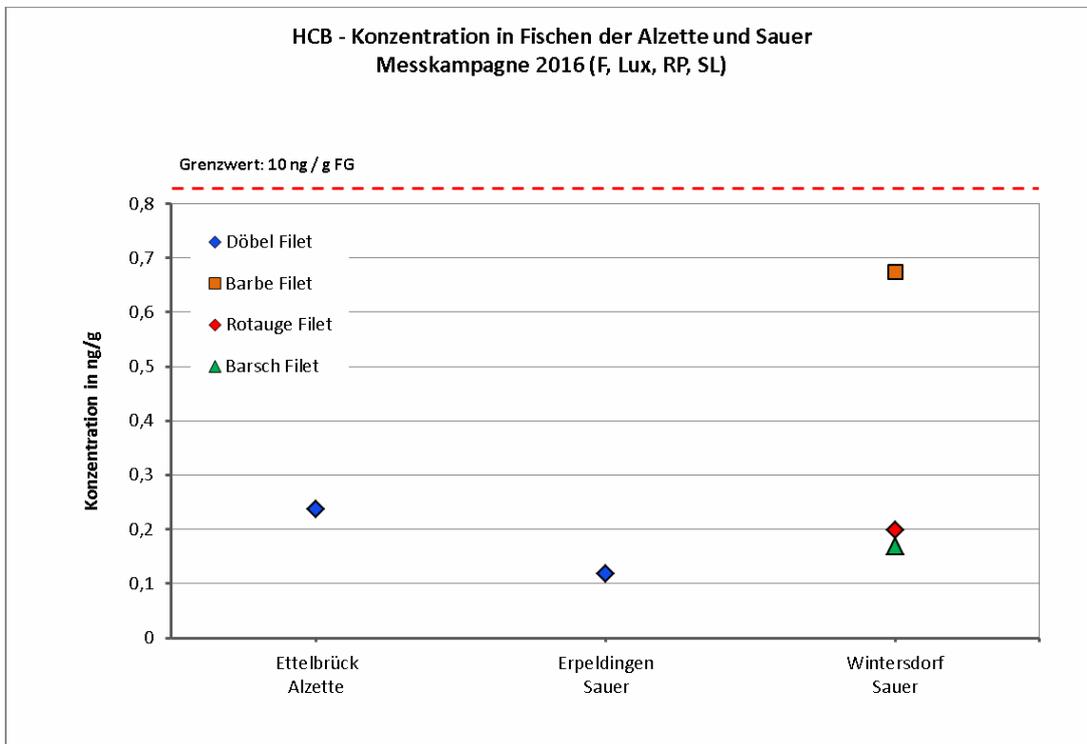


Abb. 13: HCB – Alzette und Sauer (Döbel, Barbe, Rotauga, Barsch)

3.3.4 PFOS/PFOA – Perfluorooctansulfonsäure

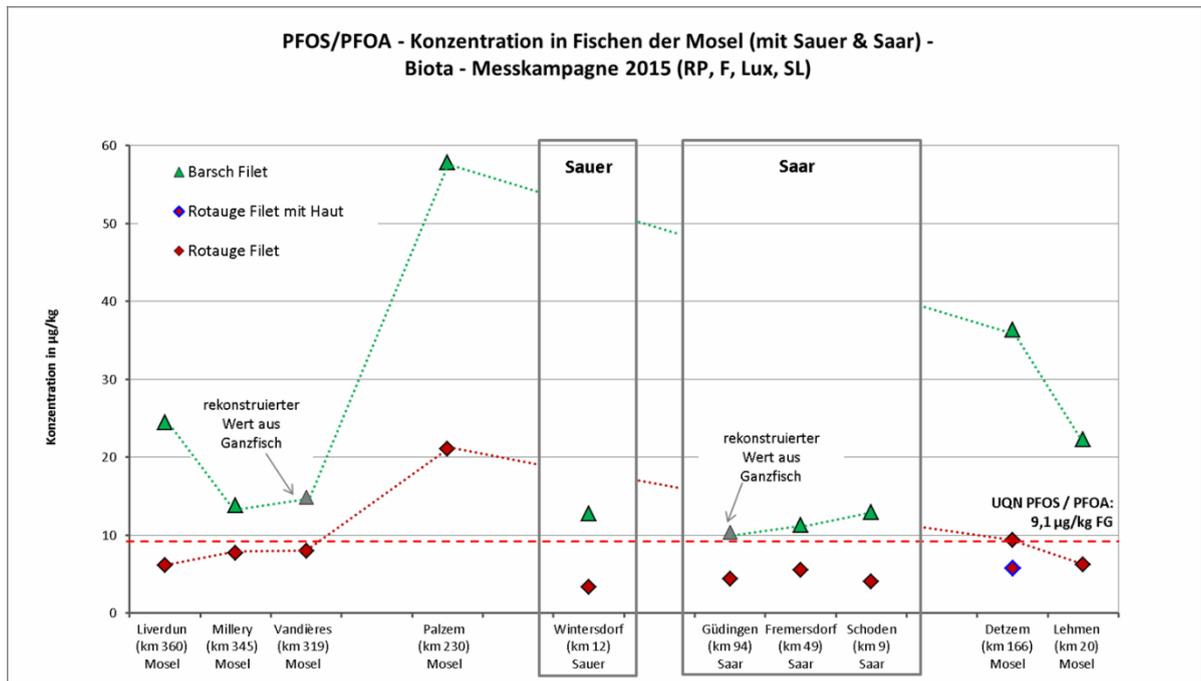


Abb. 14: PFOS / PFOA – Mosel (Sauer & Saar) (Rotauga und Barch)

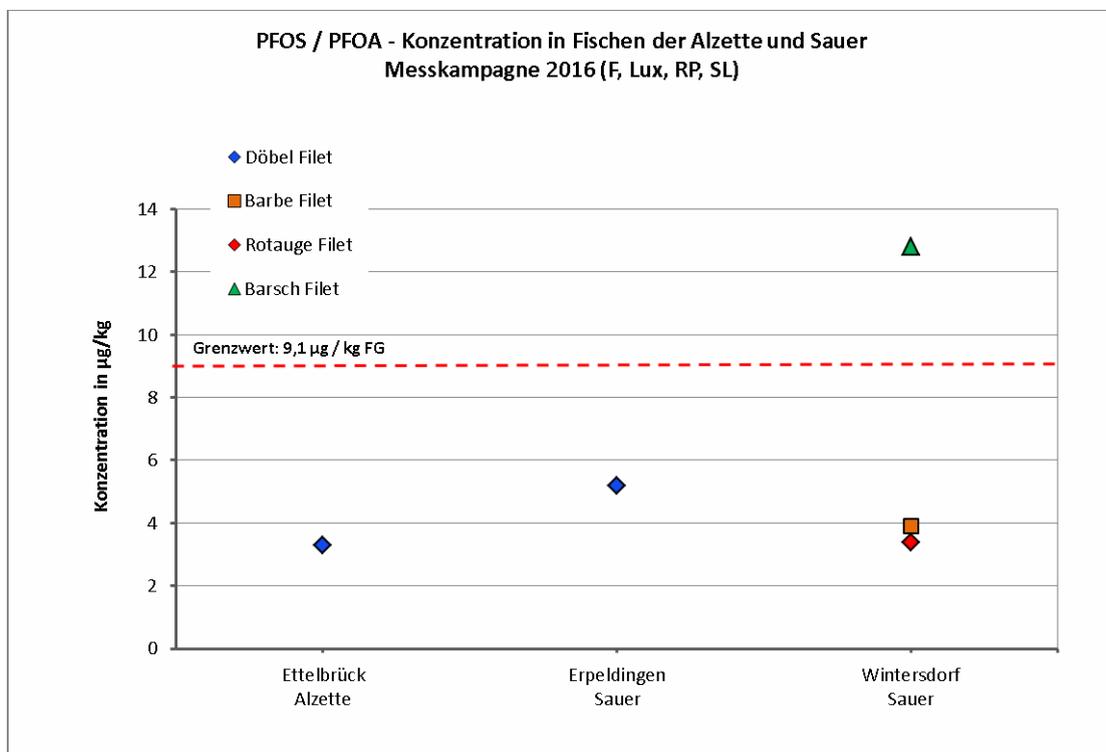


Abb. 15: PFOS/PFOA – Alzette und Sauer (Döbel, Barbe, Rotauga, Barch)

3.3.5 PCDD/F u. dl-PCB – Dioxine, Furane u. dioxin-ähnl. polychlorierte Biphenyle

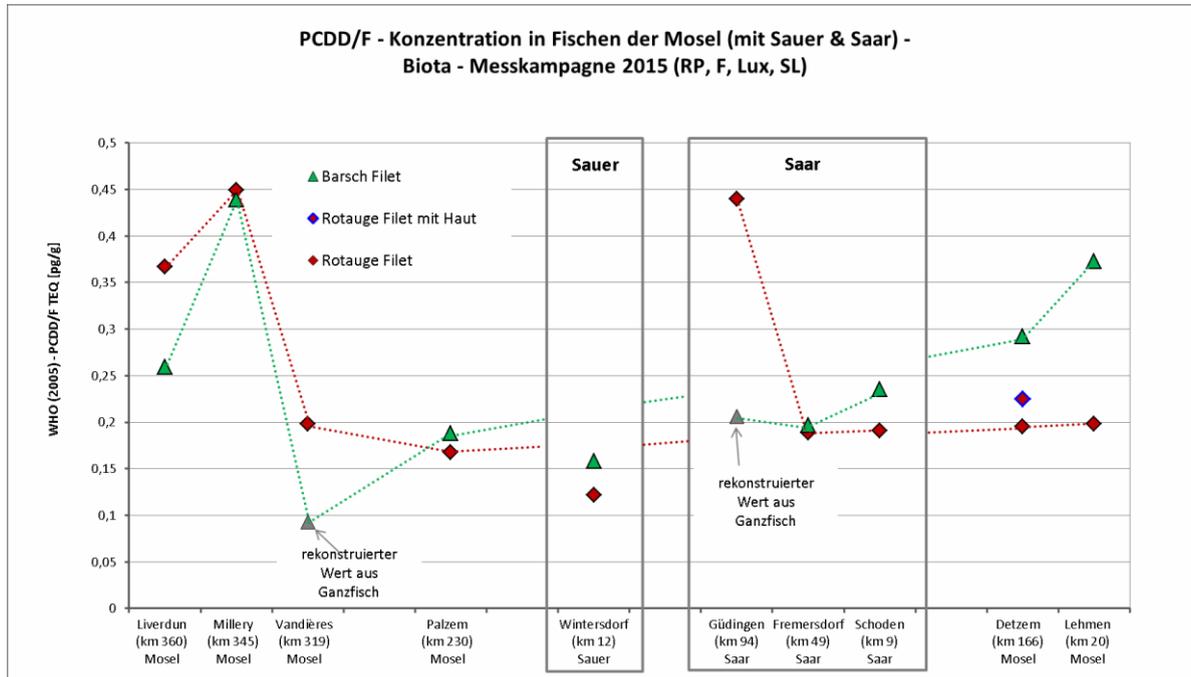


Abb. 16: PCDD/F – Mosel, Sauer u. Saar (Rotauga und Barch)

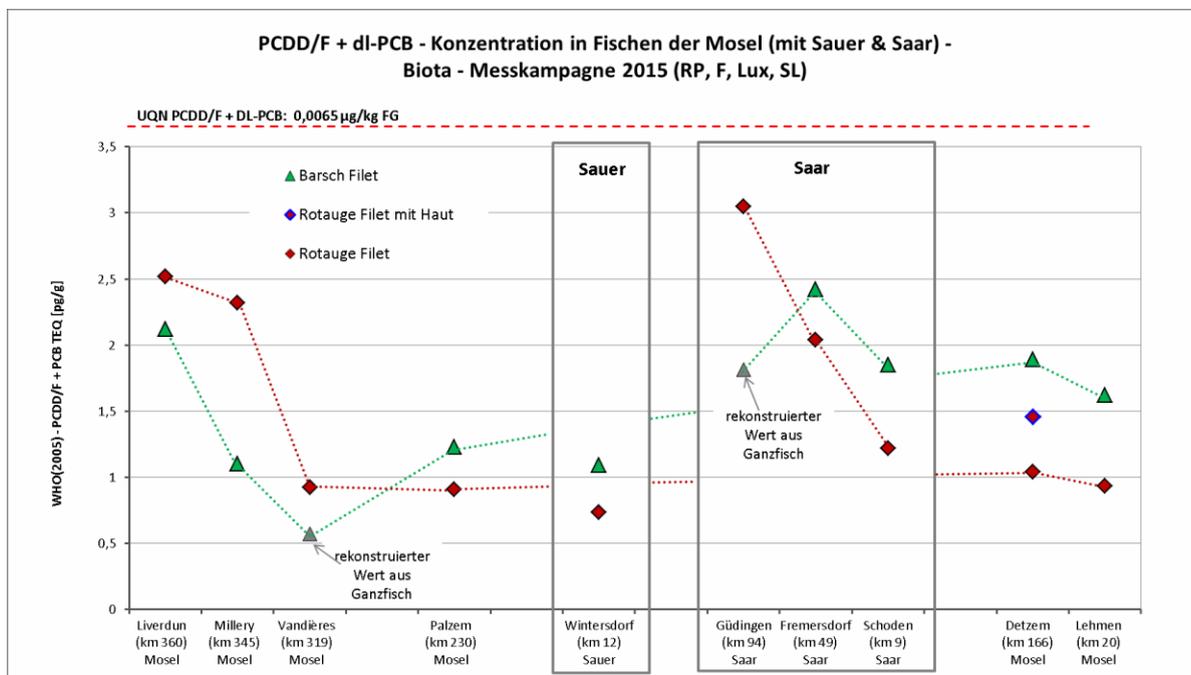


Abb. 17: PCDD/F + dl-PCB – Mosel, Sauer u. Saar (Rotauga und Barch)

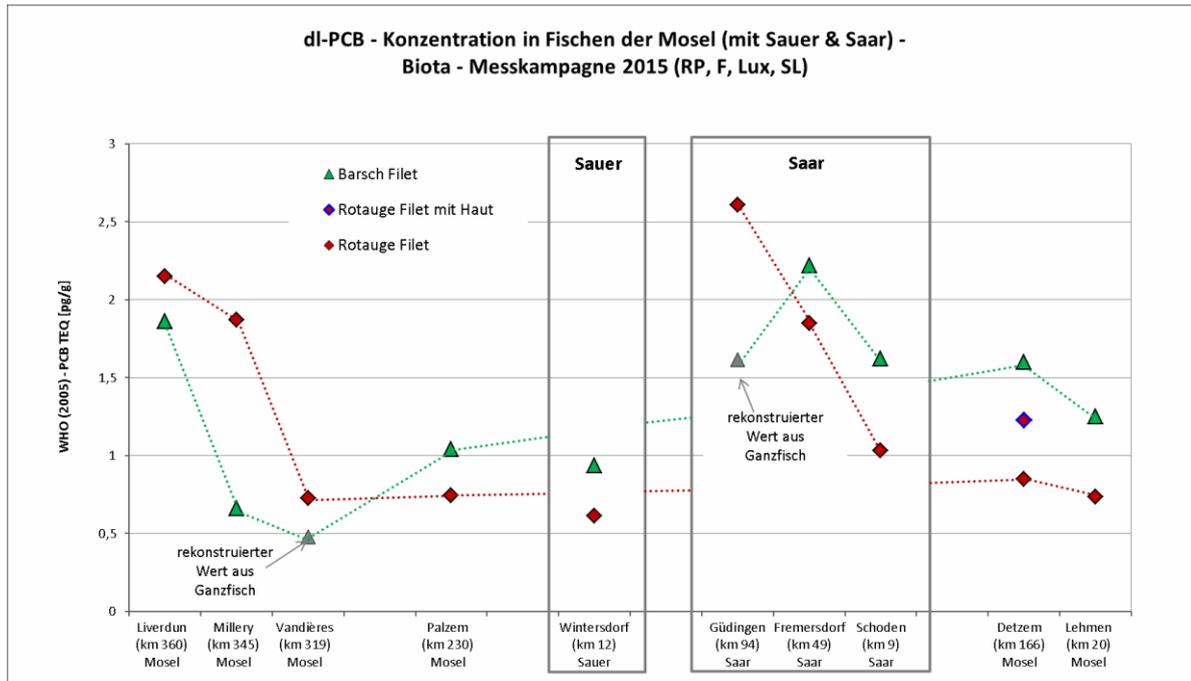


Abb. 18: dl-PCB – Mosel, Sauer u. Saar (Rotauge und Barsch)

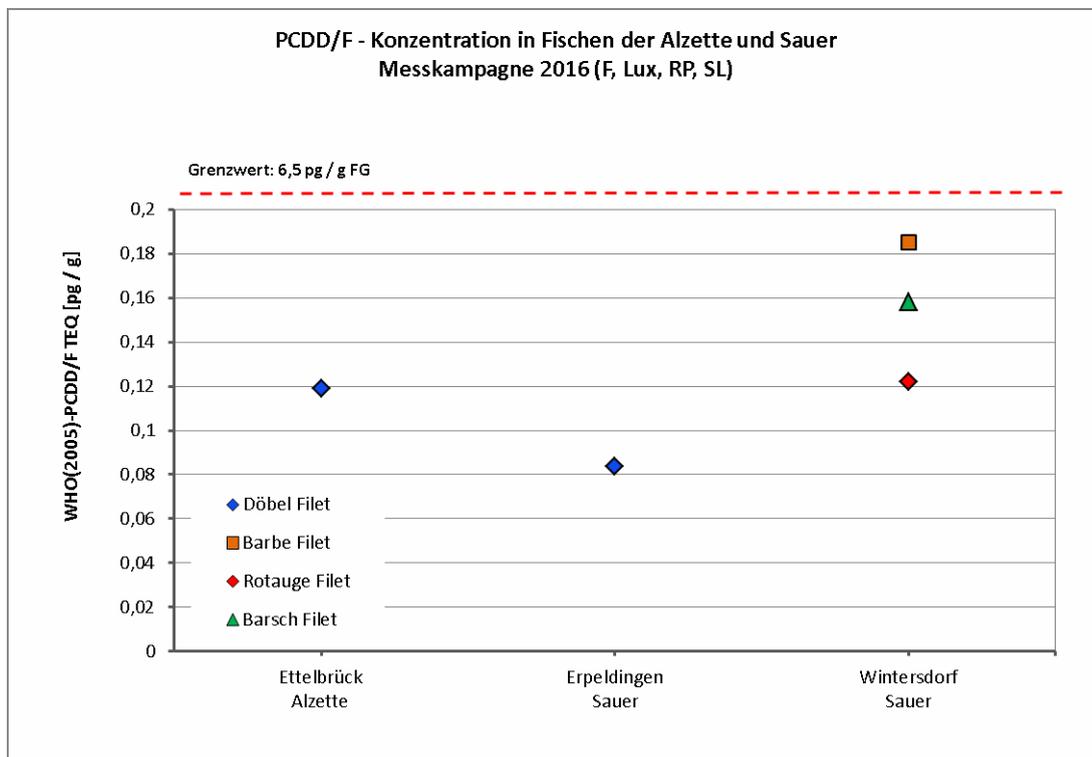


Abb. 19: PCDD/F – Alzette und Sauer (Döbel, Barbe, Rotauge, Barsch)

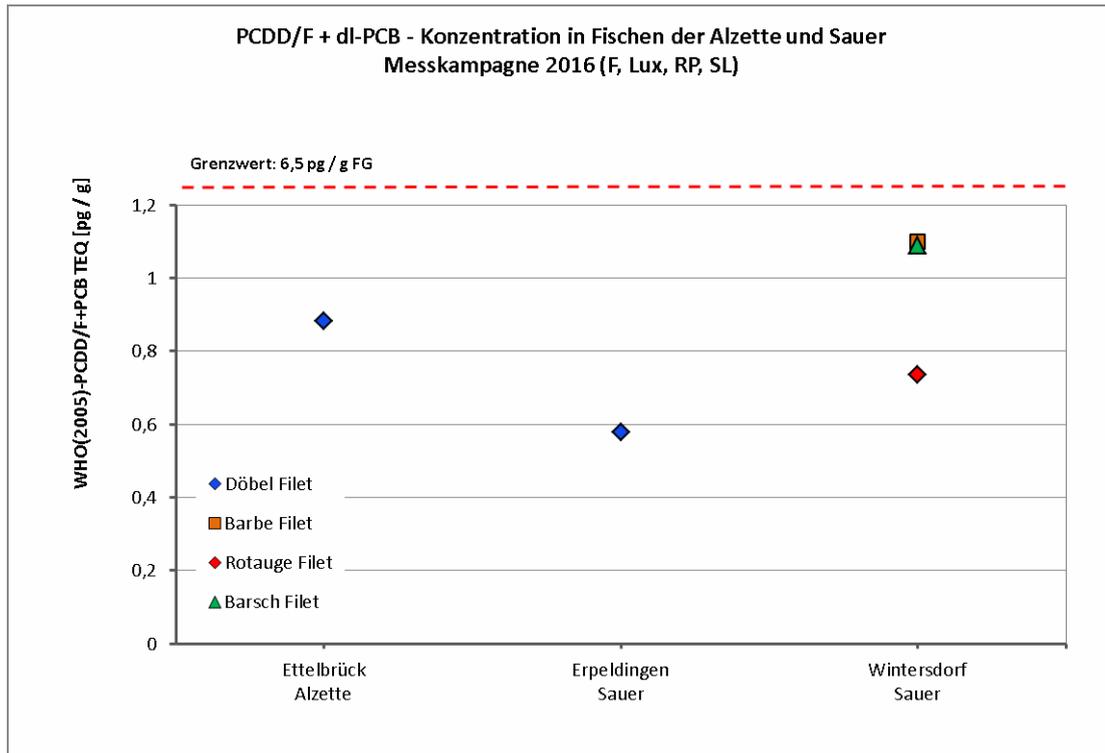


Abb. 20: PCDD/F + dl-PCB – Alzette und Sauer (Döbel, Barbe, Rotauge, Barsch)

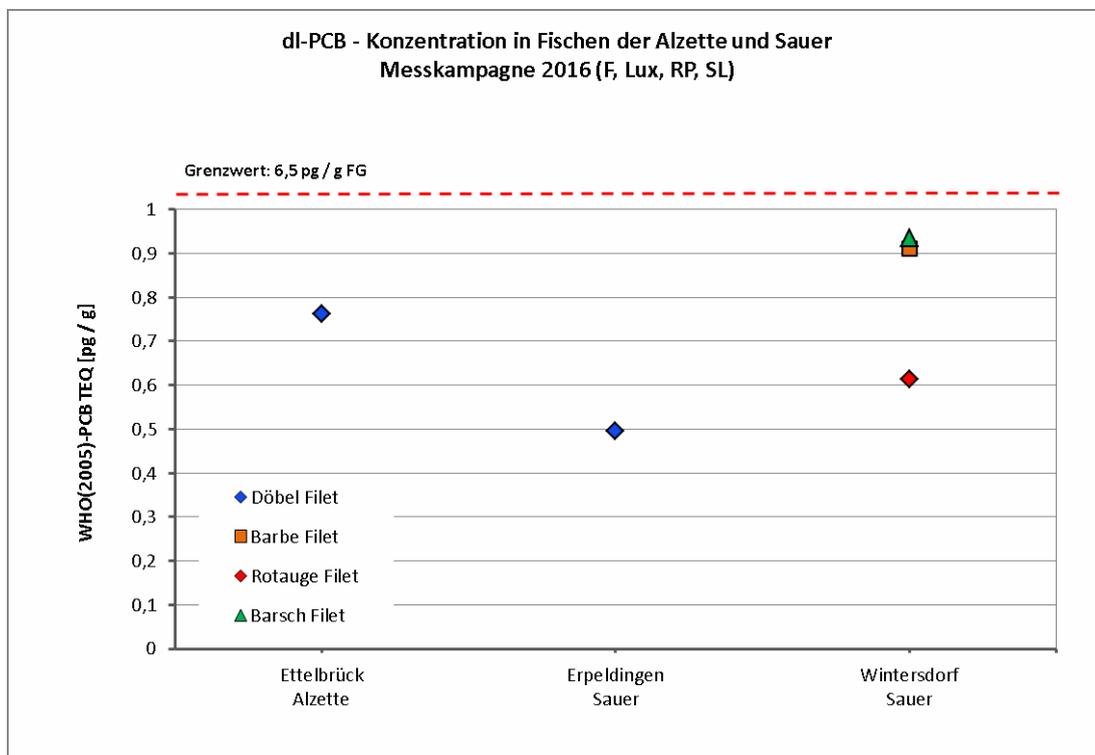


Abb. 21: dl-PCB – Alzette und Sauer (Döbel, Barbe, Rotauge, Barsch)

3.3.6 ndl-PCB – nicht-dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle

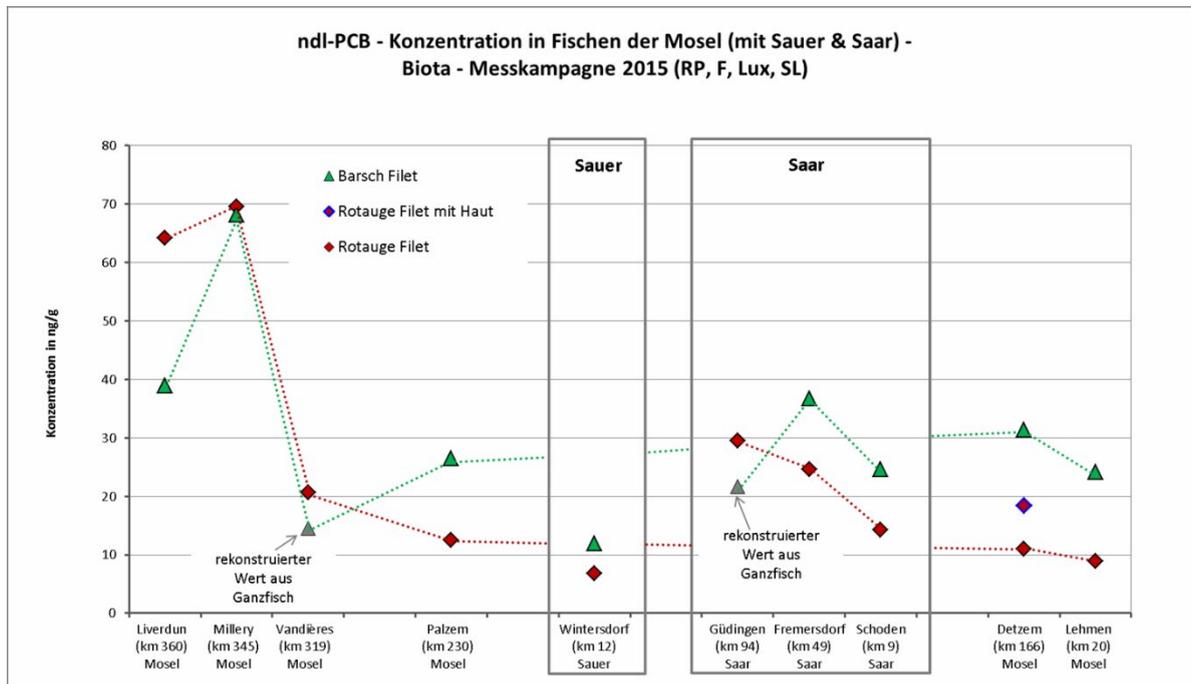


Abb. 22: ndl-PCB – Mosel, Sauer u. Saar (Rotauga und Barch)

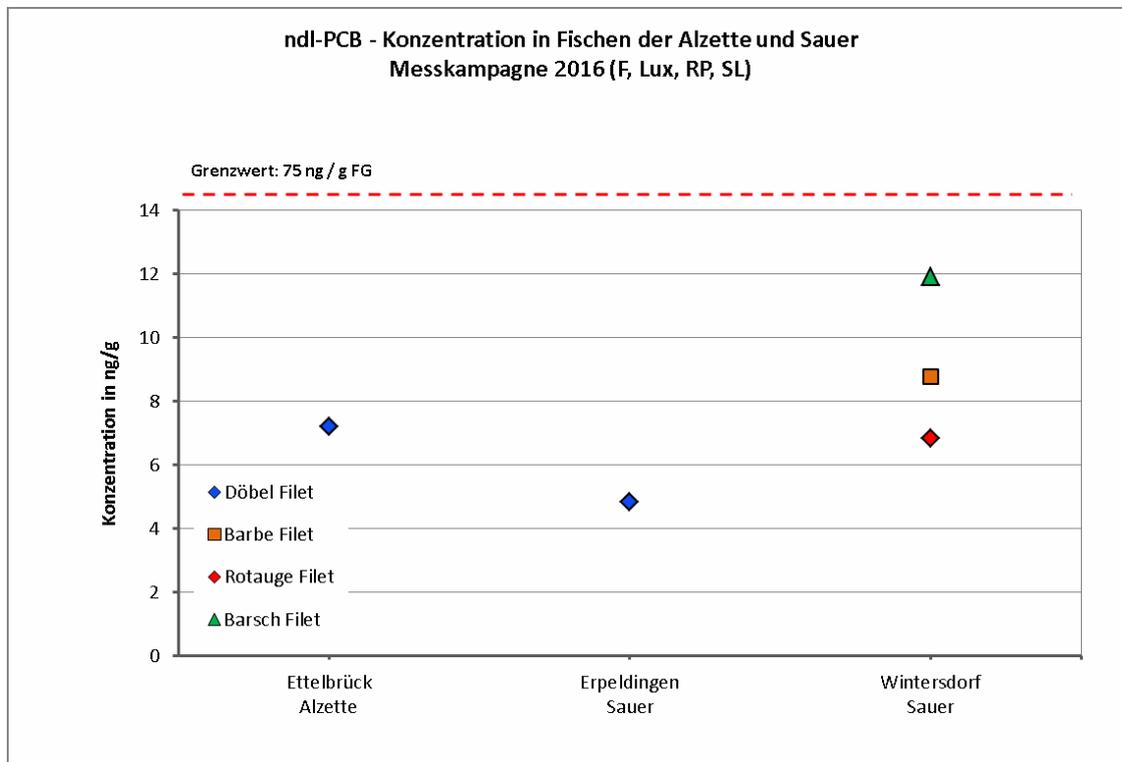


Abb. 23: ndl-PCB – Alzette und Sauer (Döbel, Barbe, Rotauga, Barch)

3.3.7 PBDE - Polybromierte Diphenylether

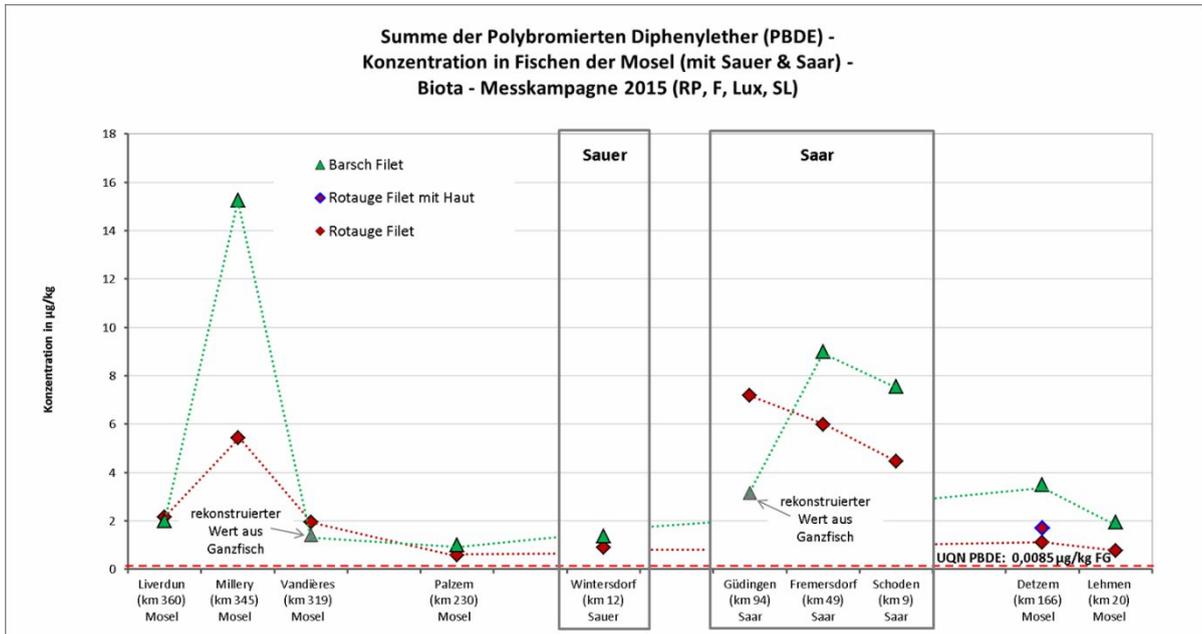


Abb. 24: PBDE – Mosel, Sauer u. Saar (Rotauge und Barsch)

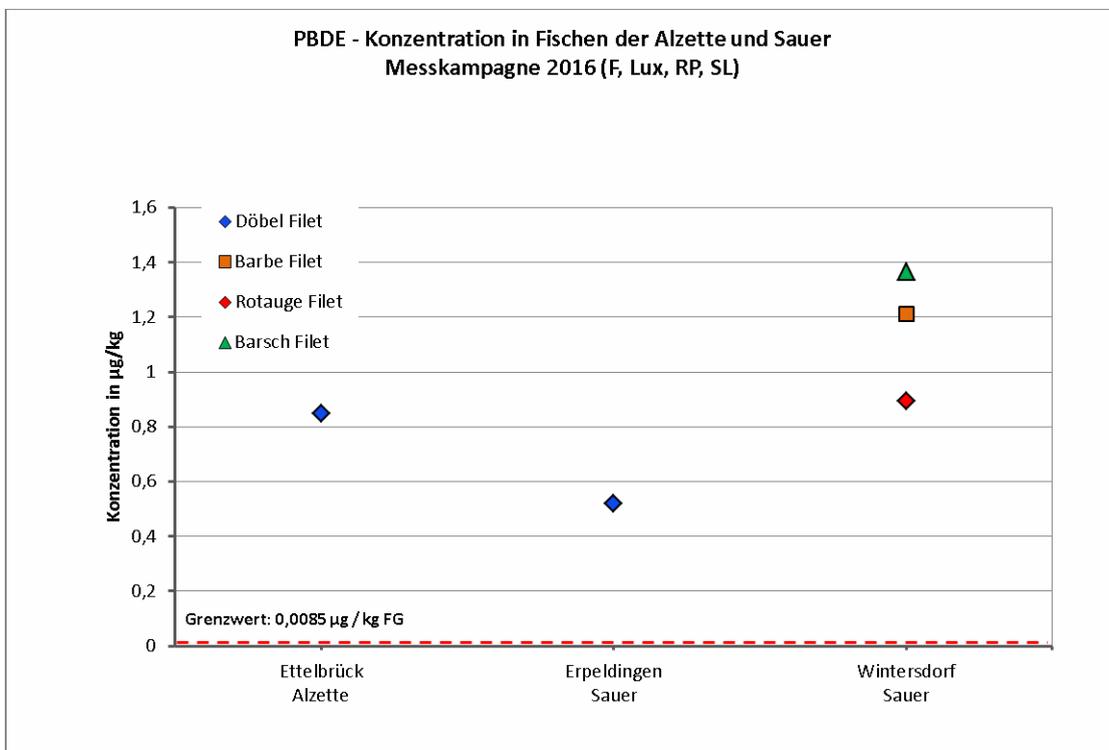


Abb. 25: PBDE – Alzette und Sauer (Döbel, Barbe, Rotauge, Barsch)

3.4 Exkurs Fettgehalt: Barsch und Rotauge

Zur Interpretation der unter Kap. 3.3 vorgestellten Daten ist die Kenntnis der Fettgehalte der analysierten Fische hilfreich, da sich zahlreiche Schadstoffe im Fettkörper der Fische akkumulieren. Für die größeren Flüsse Mosel, Saar und Sauer veranschaulicht die nachfolgende Abb. 26 die Ergebnisse.

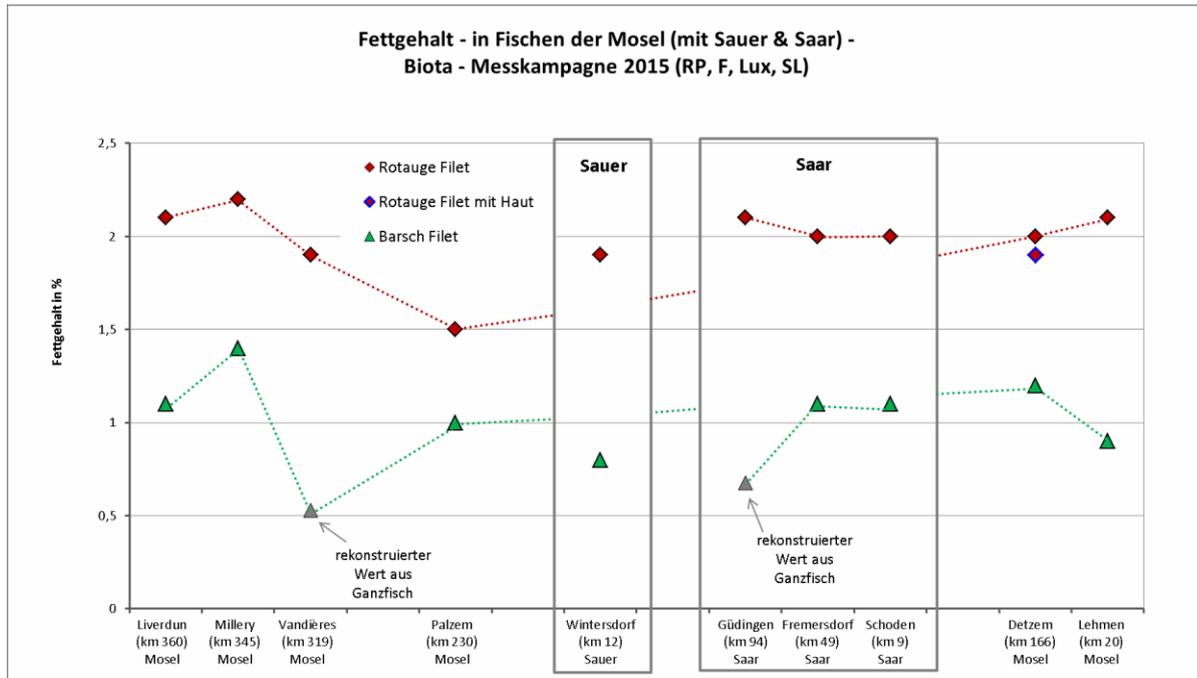


Abb. 26: Fettgehalt in Fischen

3.5 Exkurs – Schadstoffbelastungen in (Schwarzmund-) Grundeln

Neben den gewöhnlich zur Analytik herangezogenen autochthonen Fischarten kommen in den untersuchten Gewässern auch invasive allochthone Arten vor. Das Neozoon Schwarzmundgrundel ist eine sehr häufige invasive Art, die die genannten größeren Flüsse teils in großen Massen besiedelt. Die nachfolgenden Untersuchungsergebnisse werden vor dem Hintergrund der jeweiligen Umweltqualitätsnormen ergänzend mitgeteilt.

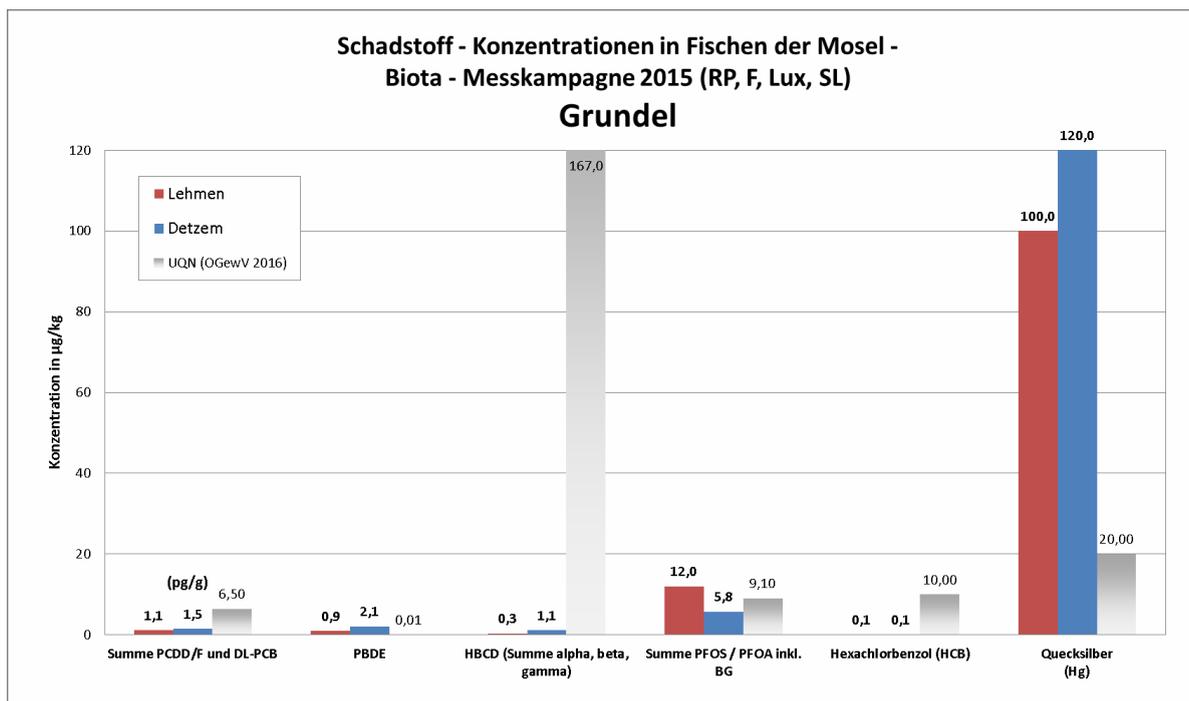


Abb. 27: Schadstoff-Konzentrationen von Grundeln

3.6 Betrachtung einzelner Schadstoffe (PAK) in Muscheln

In den Dreikantmuscheln überschreiten die **Benzo(a)pyren- und Fluoranthen-Konzentrationen** in der Dreiländermosel (an der grenznahen Probestelle Sierck-Palzem-Grevenmacher) ihre jeweiligen UQN (5 bzw. 30 µg/kg FG) deutlich, verringern sich dann (s. Messstelle Detzem) und nähern sich erst oberhalb des Zusammenflusses mit dem Rhein (s. Messstelle Koblenz) diesen Werten wieder an bzw. unterschreiten diese. Im Vergleich dazu liegen alle Konzentrationen im rheinland-pfälzischen Rhein (km 394 und 507) unter den UQN und deutlich unter den geringsten Moselkonzentrationen.

Auch die Saar bei Schoden zeigt bei **Fluoranthen** hohe Überschreitungen der UQN (Faktor 2,6), während bei **Benzo(a)pyren** die UQN sicher gehalten wird und die gemessene Konzentration mit denen des Rheins vergleichbar ist.

Diese Ergebnisse verdienen umso mehr unsere Aufmerksamkeit, als in der Literatur – anders als bei direktem Monitoring der Konzentrationen im Wasser – UQN-Überschreitungen durch PAK in Biotamonitorings relativ selten vorkommen.

Es ist bemerkenswert, dass beim Monitoring von Benzo(a)pyren und von Fluoranthen in der Wasserphase oft UQN-Überschreitungen festgestellt werden (siehe hierzu insbesondere die deutsche Mitteilung bei der WFD CIS Working Group Chemicals 2018), die auf ubiquitäre atmosphärische Einträge zurückzuführen sind. Diese Situation macht es schwierig, besonders kontaminierte Standorte aufzuzeigen und Handlungsprioritäten zu setzen.

Findet die Überwachung von Benzo(a)pyren und Fluoranthen hingegen in Biota statt (was laut RL 2013/39/EU zu bevorzugen ist), so werden seltener UQN überschritten. Die wenigen beobachteten UQN-Überschreitungen erwachsen wahrscheinlich aus besonderen Situationen, die sich aus örtlichen, nicht ubiquitären Emissionsquellen ergeben.

In dieser Hinsicht erfordern die Ergebnisse an Dreikantmuscheln in den Einzugsgebieten von Mosel und Saar ganz besondere Berücksichtigung. Der festgestellte Konzentrationsverlauf kann auf oberliegende Emissionsquellen hindeuten, die bei der routinemäßigen Überwachung der Wasserphase nicht erfasst werden. Es wären zusätzliche Untersuchungen insbesondere an Dreikantmuscheln im französischen Moselabschnitt notwendig, um die Herkunft dieser Emissionen verorten und ausmachen zu können.

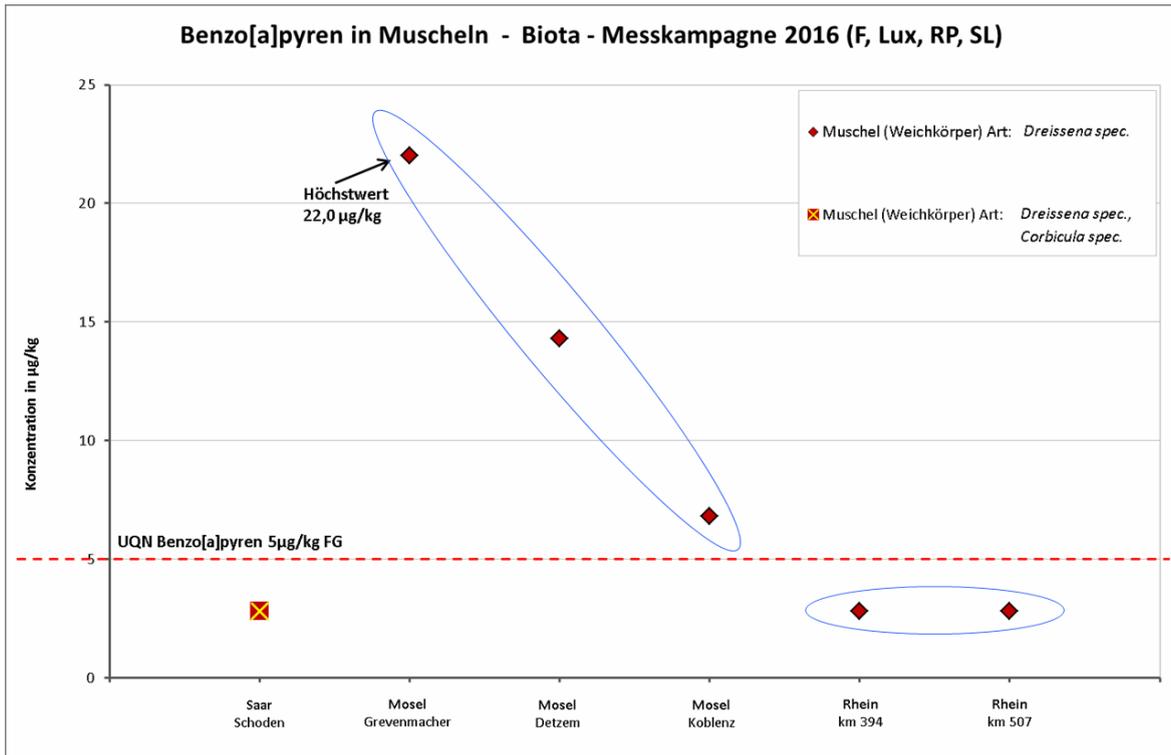


Abb. 28: Benzo[a]pyren in Muscheln

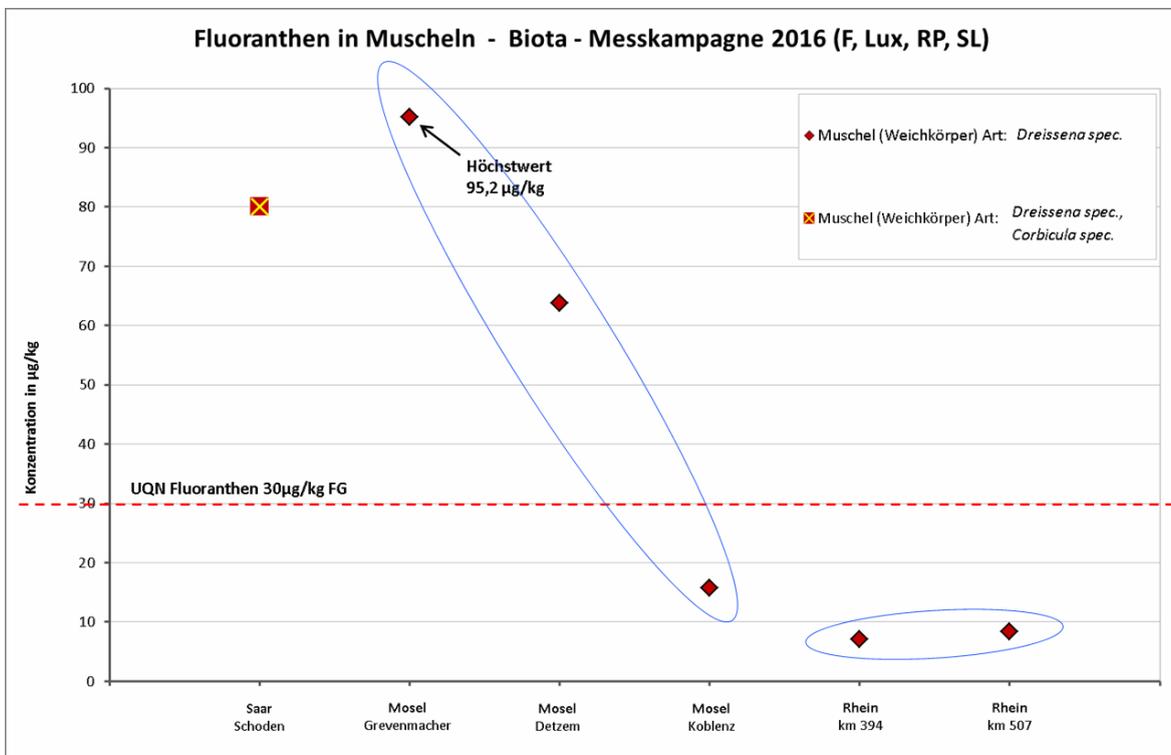


Abb. 29: Fluoranthen in Muscheln

4 Referenzen

- EC - European Commission (2000): Directive 2000/60/EC of the European parliament and of the council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy L327: 1-72
- EC - European Commission (2010): Guidance document No. 25 on chemical monitoring of sediment and biota under the water framework directive.- Technical Report - 2010 - 041 **25**: 16 p.
- EC - European Commission (2014): Guidance Document No. 32 on Biota monitoring (The implementation of EQS_{Biota}) under the water framework directive.- Technical Report - 2014 - 083 **32**: 16 S.
- EG (2013): Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik.- Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften **L 226**: 1-17
- Fliedner et al. 2018, Biota monitoring under the Water Framework Directive: On tissue choice and fish species selection
- IKSMS - Internationale Kommissionen zum Schutze der Mosel und der Saar gegen Verunreinigung (1993): Bericht über Schadstoffbelastung von Fischen in Saar und Mosel in 1991.- 24 S., Trier.
- IKSMS - Internationale Kommissionen zum Schutze der Mosel und der Saar (2005): Internationales Messprogramm „PCB und verwandte Stoffe an Schwebstoffen und in Fischen in Mosel und Saar 2004.- Endbericht Ad-hoc Arbeitsgruppe "PCB-Messprogramm in Mosel und Saar" 101 S., Trier.
- IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2014): Vorschlag für ein Pilotprogramm für Messungen zur Kontamination von Biota/Fischen mit Schadstoffen im Einzugsgebiet des Rheins in den Jahren 2014/2015.- IKSR-Bericht **216d**: 16 S., Koblenz.
- IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2018): Statistische Auswertung von Messungen zur Kontamination von Biota/Fischen mit Schadstoffen im Einzugsgebiet des Rheins in den Jahren 2014/2015.- Fraunhofer-Bericht 47 S. + Anh., Schmallenberg.
- LAWA-AO - Länderarbeitsgemeinschaft Wasser - Ständiger Ausschuss „Oberirdische Gewässer und Küstengewässer“ (2012): **Arbeitspapier IV.3** Konzeption für Biota-Untersuchungen zur Überwachung von Umweltqualitätsnormen gemäß RL 2008/105/EG Stand: März 2012.- Rahmenkonzeption Monitoring - Teil B Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen 11 S.
- LAWA-AO - Länderarbeitsgemeinschaft Wasser - Ständiger Ausschuss „Oberirdische Gewässer und Küstengewässer“ (2013): **Arbeitspapier IV.1** Untersuchungsverfahren für chemische und physikalisch-chemische Qualitätskomponenten Anlage 3: Analytik für Biota-Untersuchungen (Ergänzung des RAKON IV.3) Stand 22.01.2013.- Rahmenkonzeption Monitoring - Teil B Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen 3 S.
- OGewV (2016): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung - OGewV) - Ausfertigungsdatum: 20.06.2016 (BGBl. I S. 1373).- Bundesgesetzblatt **28**(Teil 1): 1373-1443
- UBA - Radermacher et al. 2018, Konzept zur Implementierung der neuen Umweltqualitätsnormen für prioritäre Stoffe in Fischen (Richtlinie 2013/39/EU), Forschungskennzahl 3715 22 200 0

Anlagen

Anlage 1: Internationales Übereinkommen

<p>Übereinkommen über das gemeinsame transnationale Ausschreibungsverfahren</p> <p>Agence de l'Eau Rhin-Meuse (AERM) / Landesamt für Umwelt (LfU) des Landes Rheinland-Pfalz / Administration de la gestion de l'eau Luxembourg (AGE) / Landesamt für Umwelt- und Arbeitsschutz (LUA) des Saarlandes</p>	<p>Convention constitutive du groupement de commandes transnational</p> <p>Agence de l'Eau Rhin-Meuse (AERM) / Landesamt für Umwelt (LfU) des Landes Rheinland-Pfalz / Administration de la gestion de l'eau (AGE) du Luxembourg / Landesamt für Umwelt- und Arbeitsschutz (LUA) des Saarlandes</p>
---	--

<p>Öffentlicher Dienstleistungsauftrag</p> <p>Fischanalysen im Einzugsgebiet der Mosel in Anwendung der Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik</p>	<p>Marché public de services</p> <p>Analyses de poissons sur le bassin hydrographique de la Moselle en application de la Directive 2013/39/UE du Parlement Européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau</p>
---	--

Die *Agence de l'Eau Rhin-Meuse (AERM)*, das Landesamt für Umwelt (LfU) des Landes Rheinland Pfalz, die *Administration de la gestion de l'eau (AGE) du Luxembourg* und das Landesamt für Umwelt- und Arbeitsschutz (LUA) des Saarlandes

L'Agence de l'Eau Rhin-Meuse (AERM), Le *Landesamt für Umwelt (LfU) des Landes Rheinland-Pfalz*, L'Administration de la gestion de l'eau (AGE) du Luxembourg et Le *Landesamt für Umwelt- und Arbeitsschutz (LUA) des Saarlandes*

beabsichtigen gemeinsam und koordiniert Fischanalysen durchzuführen, um den Grad der Belastung von Fischen des Moseleinzugsgebietes mit Mikroverunreinigungen zu beurteilen.

envisagent de réaliser en commun et de manière coordonnée des analyses de poissons en vue de diagnostiquer le niveau de contamination par les micropolluants des poissons sur le bassin hydrographique de la Moselle.

Geschehen zu Konz in vier Urschriften, jede in deutscher und französischer Sprache, wobei jeder Wortlaut gleichermaßen verbindlich ist.

Fait à Konz en quadruples exemplaires originaux, chacun en langues allemande et française, tous les textes faisant également foi.

Für die / Pour l'

Agence de l'Eau Rhin-Meuse

Marc HOELTZEL

Geschehen zu / Fait à

, den/ le 24.06.2016

Für die / Pour l'

Administration de la gestion de l'eau Luxemburg

Jean-Paul LICKES

Geschehen zu / Fait à

Echternach

, den/ le 7/7/16

Für das / Pour le

Landesamt für Umwelt des Landes Rheinland-Pfalz

Dr. Stefan HILL

Geschehen zu / Fait à

Mainz

, den/ le 8/7/16

Für das / Pour le

Landesamt für Umwelt- und Arbeitsschutz des Saarlandes

Thiemo BURGARD

Geschehen zu / Fait à

, den/ le 14/07/16

Urschrift / Original N° 1/4

Jedes der vier Mitglieder der Auftragbergemeinschaft bewahrt eine Urschrift des Übereinkommens auf.
Chacun des quatre membres du groupement de commande conserve un original de la convention.

Anlage 2 - Chronologie der Pilotkampagne

- 2014 Absprachen IKSMS/IKSR (RP, F, Lux, SL)
- 05/2015: Koordination: RP
- 08/2015: Beginn „diplomatischer“ Arbeit: Finanzen, Vertrag
- 09 bis 12/2015: Fischfang Rhein, Mosel, Saar und Sauer von RP und F organisiert und in Auftrag gegeben
- 07/2016: Unterzeichnung eines transnationalen Übereinkommens für die Analytik
- 04/2016: Ausschreibung der analytischen Leistungen (> 200 T€)
- 08/2016: Probenvorbereitung in Mehring/Mosel: RP + F
- 08/2016: Auswertung Ausschreibung, Laborbesichtigung, Zuschlag
- 09/2016: Überführung der (gefrorenen) Proben nach Hamburg
- 03/2017: Erhalt der Ergebnisse RP, Lux, SL
- 12/2017: Erhalt der Ergebnisse F
- 12/2017: Übergabe der Ergebnisse RP, Lux, SL, F an IKSR zur Auswertung
- 03/2018: Präsentation der Ergebnisse in der AG A der IKSMS, Konz
- 07/2018: Erscheinen des IKSR-Berichts über die Biota-Ergebnisse 2015
- 12/2018: Präsentation der Ergebnisse bei der Vollversammlung der IKSMS, Koblenz

Anlage 3: Beobachtete Schadstoffverteilung im Fischgewebe (Körper/Filet/ganzer Fisch)

Es sei daran erinnert, **dass die Ergebnisse für Filet, Restkörper und berechneten ganzen Fisch (durch die gewichtete Summe der jeweils in Filet und Restkörper gemessenen Konzentrationen) an ein- und derselben Poolprobe ermittelt werden, wohingegen die gemessenen Analyseergebnisse für ganze Fische parallel dazu einer zweiten analogen, aber separaten Poolprobe entstammen.**

Insgesamt lässt sich eine gute Übereinstimmung feststellen zwischen den unmittelbaren Ergebnissen am ganzen Fisch und den anhand der getrennt in Filet und Restkörper analysierten Konzentrationen berechneten Ergebnissen.

In Übereinstimmung mit Literaturdaten (UBA 2018, Fliedner 2018) stellt man fest:

- dass lipophile organische Verbindungen (PBDE, HBCDD, Dioxine und PCB, Heptachlor und HCB) sich tendenziell eher in der Karkasse anreichern (Fettgewebe, Hirn, Weichgewebe...),
- dass Quecksilber dazu tendiert, sich hauptsächlich im Filet anzureichern, wobei das Verhältnis von Ganzfisch zu Filet zwischen 0,7 und 0,8 lag,
- und schließlich, dass PFOS sich tendenziell eher in der Karkasse anreichert (offenbar durch Akkumulation im Weichgewebe), wobei das Verhältnis von Ganzfisch zu Filet zwischen 2,15 und 2,8 lag.

Tab. A3-1: Belastungsdifferenz Rotaugen (Filet und Restkörper vs. gemessener Ganzfisch einer zweiten Poolprobe) (Mosel/Palzem)

Belastungsdifferenz im Vergleich zum ganzen Fisch in %		
Analyt	Filet	Restkörper
PBDE	-74 %	+39 %
HBCD	-72 %	+39 %
ndl-PCB	-69 %	+34 %
PCDD/F	-65 %	+32 %
Heptachlor und Heptachlorepoxyd	-65 %	+25 %
PFOS / PFOA	-63 %	+11 %
PCDD/F und dl-PCB	-55 %	+32 %
dl-PCB	-52 %	+32 %
HCB	-39 %	+21 %
Hg	-29 %	-6 %

Tab. A3-2: Belastungsdifferenz Rotauge (Ganzfisch berechnet vs. Ganzfisch gemessen) (Mosel/Palzem)

Analyt	Abweichung des berechneten Werts vom gemessenen Wert für den ganzen Fisch in %	Belastungsdifferenz im vgl. zum ganzen Fisch (berechneter Wert) in %		Belastungsdifferenz im vgl. zum ganzen Fisch (gemessener Wert) in %	
		Filet	Restkörper	Filet	Restkörper
Heptachlor und -epoxid	-15	-59	+46	-65	+25
HBCD	-10	-69	+54	-72	+39
PDBE	-11	-70	+55	-74	+39
PCDD/F- und dl-PCB -Konzentration inkl. BG	-6	-52	+41	-55	+32
dl-PCB-Konzentration inkl. BG	-5	-50	+39	-52	+32
ndl-PCB-Konzentration inkl. BG	-11	-65	+51	-69	+34
PCDD/F -Konzentration inkl. BG	-11	-61	+48	-65	+32
PFOS / PFOA-Konzentration inkl. BG	-22	-53	+42	-63	+11
Hexachlorbenzol	-6	-36	+28	-39	+21
Quecksilber	-16	-16	+12	-29	-6

Sehr gute Übereinstimmung zwischen berechnetem und ganzem Fisch (Abweichung von 5 bis 22 %).

Beobachtete Verteilung klassisch für lipophile Stoffe und PFOS (Anreicherung in der Karkasse). Atypisch ist in dieser Rotaugenprobe hingegen die geringe Quecksilberkonzentration im Filet im Vergleich zum Restkörper (Verhältnis berechneter Ganzfisch / Filet von 1,2 anstatt 0,7 bis 0,8). Dieses Ergebnis bleibt ungeklärt und wurde in den Rotaugen der anderen Probestellen nicht festgestellt (welche ihrerseits der üblichen Verteilung folgen).

Tab. A3-3: Belastungsdifferenz Barsch (Filet und Restkörper vs. gemessener Ganzfisch einer zweiten Poolprobe) (Mosel/Palzem)

Belastungsdifferenz im Vergleich zum ganzen Fisch in %		
Analyt	Filet	Restkörper
PBDE	-87 %	+51 %
HBCD	-86 %	+42 %
ndl-PCB	-83 %	+3 %
PCDD/F	-81 %	+30 %
PCDD/F und dl-PCB	-79 %	+6 %
dl-PCB	-79 %	+2 %
HCB	-71 %	+9 %
PFOS / PFOA	-61 %	+61 %
Hg	+60 %	+10 %
Heptachlor und Heptachlorepoxyd	/	-7 %

Tab. A3-4: Belastungsdifferenz Barsch (Ganzfisch berechnet vs. Ganzfisch gemessen) (Mosel/Palzem)

Analyt	Abweichung des berechneten Werts vom gemessenen Wert für den ganzen Fisch in %	Belastungsdifferenz im vgl. zum ganzen Fisch (berechneter Wert) in %		Belastungsdifferenz im vgl. zum ganzen Fisch (gemessener Wert) in %	
		Filet	Restkörper	Filet	Restkörper
Heptachlor und -epoxid	kA	kA	kA	kA	-7,3
HBCD	-12	-84	+61	-86	+42
PDBE	-7	-86	+62	-87	+51
PCDD/F- und dl-PCB -Konzentration inkl. BG	-29	-70	+51	-79	+6
dl-PCB-Konzentration inkl. BG	-32	-68	+50	-79	+2
ndl-PCB-Konzentration inkl. BG	-34	-75	+54	-83	+3
PCDD/F -Konzentration inkl. BG	-16	-77	+56	-81	+30
PFOS / PFOA-Konzentration inkl. BG	+10	-64	+47	-61	+61
Hexachlorbenzol	-24	-61	+44	-71	+9
Quecksilber	+31	+22	-16	60	+10

Sehr gute Übereinstimmung zwischen berechnetem und ganzem Fisch (Abweichung von 7 bis 34 %).

Beobachtete Stoffverteilung ist klassisch (Quecksilber im Filet angereichert, die übrigen Verbindungen in der Karkasse).

Tab. A3-5: Belastungsdifferenz Döbel (Filet und Restkörper vs. gemessener Ganzfisch einer zweiten Poolprobe) (Saar/Fremersdorf)

Belastungsdifferenz im Vergleich zum ganzen Fisch in %		
	Filet	Restkörper
Heptachlor und Heptachlorepid	/	+256 %
HBCD	-12 %	+438 %
PBDE	+16 %	+562 %
PCDD/F- und dl-PCB -Konzentration inkl. BG	-4 %	+388 %
dl-PCB-Konzentration inkl. BG	-4 %	+386 %
ndl-PCB-Konzentration inkl. BG	-7 %	+457 %
PCDD/F -Konzentration inkl. BG	-4 %	+394 %
PFOS / PFOA-Konzentration inkl. BG	-51 %	+75 %
Hexachlorbenzol	+44 %	+274 %
Quecksilber	+87 %	-23 %

Tab. A3-6: Belastungsdifferenz Döbel (Ganzfisch berechnet vs. Ganzfisch gemessen) (Saar/Fremersdorf)

Analyt	Abweichung des berechneten Werts vom gemessenen Wert für den ganzen Fisch in %		Belastungsdifferenz im vgl. zum ganzen Fisch (berechneter Wert) in %		Belastungsdifferenz im vgl. zum ganzen Fisch (gemessener Wert-1) in %		Belastungsdifferenz im vgl. zum ganzen Fisch (gemessener Wert-2) in %	
	Wert 1	Wert 2	Filet	Restkörper	Filet	Restkörper	Filet	Restkörper
Heptachlor und -epoxid	kA	kA	kA	kA	kA	+256	kA	+256
HBCD	+226	+39	-73	+65	-12	+438	-63	+128
PDBE	+306	+59	-71	+63	+16	+562	-55	+160
PCDD/F- und dl-PCB -Konzentration inkl. BG	+203	+77	-68	+61	-4	+388	-44	+184
dl-PCB-Konzentration inkl. BG	+202	+76	-68	+61	-4	+386	-44	+183
ndl-PCB-Konzentration inkl. BG	+239	+89	-73	+64	-7	+457	-48	+211
PCDD/F -Konzentration inkl. BG	+207	+81	-69	+61	-4	+394	-44	+191
PFOS / PFOA-Konzentration inkl. BG	+16	+2	-57	+51	-51	+75	-57	+53
Hexachlorbenzol	+166	+106	-46	+41	+44	+274	+12	+190
Quecksilber	+29	+54	45	-40	+87	-23	+123	-8

Übereinstimmung berechneter / ganzer Fisch : bei PFOS sehr gut (Abweichung von 2 bis 16 %), bei Hg mittel (Abweichung von 7 bis 54 %) und bei den übrigen Verbindungen mittel bis schlecht je nach Replik (39 bis 306 %). Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Schwankungsfaktoren zwischen den beiden Ganzfischentnahmen und der Entnahme des zerteilten Fisches höher sind als an den übrigen Probestellen:

- Probenahmetermine mit jeweils 8 Monaten Abstand
- mittlere Länge: 13,3 (Wert 1), 18,1 (Wert 2) und 23 cm (zerteilte Fische: Filet/Karkasse)

Bei allen gemessenen Verbindungen lässt sich feststellen, dass mit zunehmender Größe des Fisches auch die Gesamtkonzentrationen im (gemessenen oder berechneten) Ganzfisch ansteigen. Es ist daher davon auszugehen, dass die festgestellten Übereinstimmungsdaten logisch und letztlich mit dem Gesamttrend kohärent sind, wie er an homogenen Poolproben beobachtet wird.

Beobachtete Stoffverteilung ist klassisch (Quecksilber im Filet angereichert, die übrigen Verbindungen in der Karkasse).

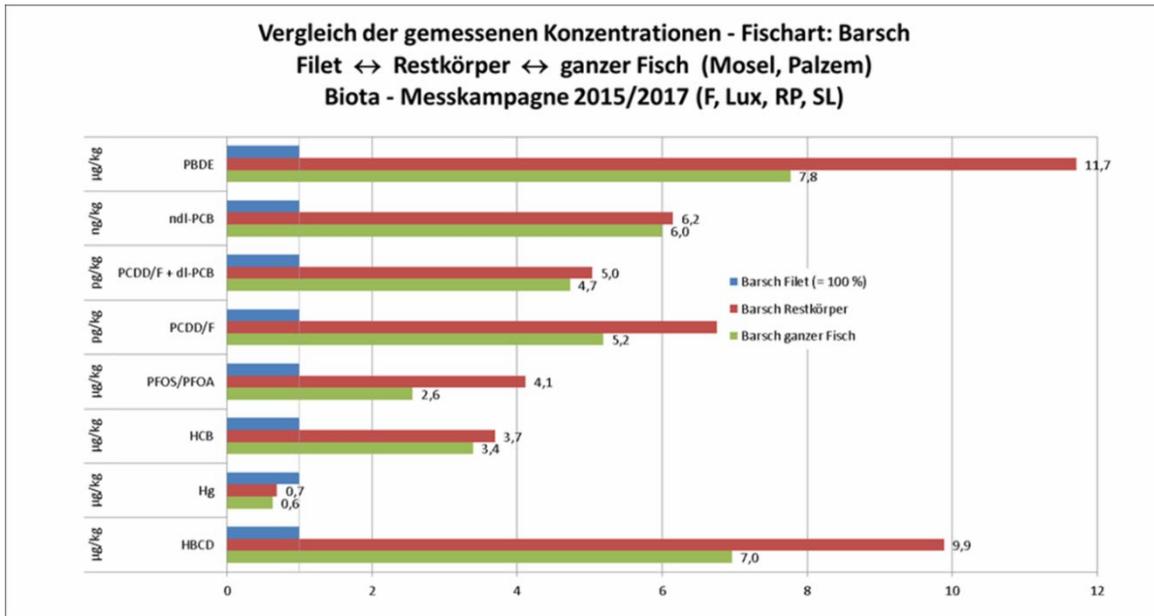


Abb. A3-1: Vergleich gemessene Konzentrationen Barsch: Filet vs. Restkörper vs. Ganzfisch

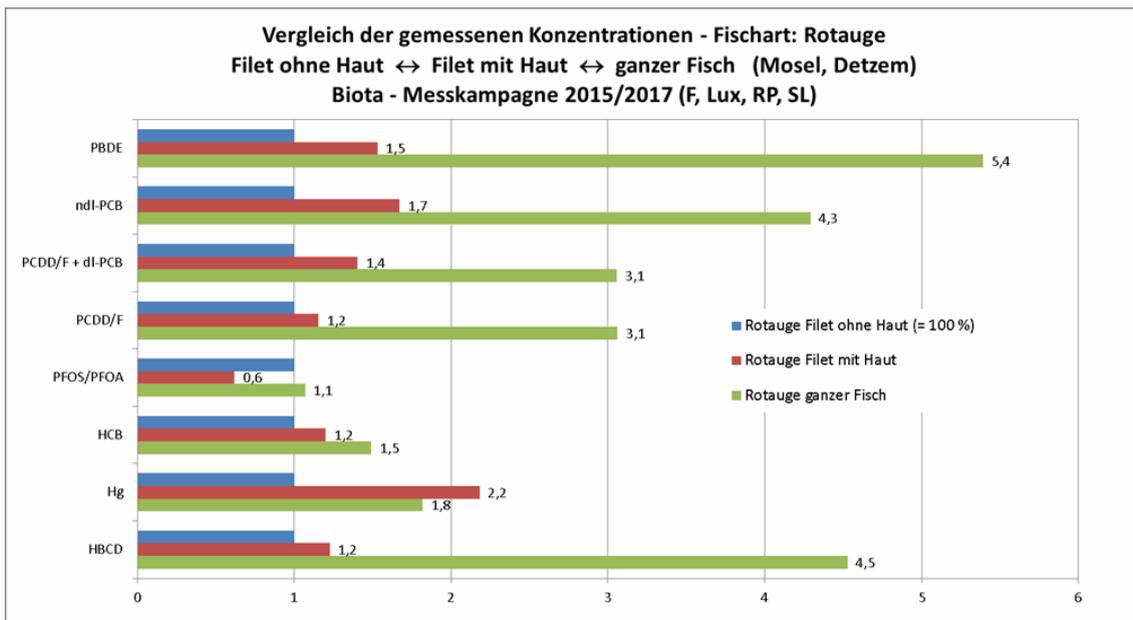


Abb. A3-2: Vergleich gemessene Konzentrationen Rotaue: Filet ohne Haut vs. Filet mit Haut vs. Ganzfisch

