

Bioakkumulation bei bayerischen Kläranlagen

Ergebnisse von 2003 bis 2009 (anonymisiert)

Entsprechend dem LfU-Merkblatt 4.7/4 „Bioakkumulation bei Abwasseranlagen für biologisch abbaubares Abwasser“

1	Einleitung	2
2	Bioakkumulationsteiche in Bayern	2
3	Ergebnisse der Bioakkumulation	5
3.1	Daten der Karpfen	5
3.2	Chemische Parameter	7
3.2.1	Umfang der Analytik	7
3.2.2	Wachstumsverdünnung	7
3.2.3	Schwermetalle	8
3.2.3.1	Blei	8
3.2.3.2	Cadmium	9
3.2.3.3	Chrom	9
3.2.3.4	Kupfer	10
3.2.3.5	Nickel	10
3.2.3.6	Quecksilber	11
3.2.4	Polychlorierte Biphenyl- Verbindungen	11
3.2.5	Weitere organische Verbindungen	12
3.2.5.1	4- iso-Nonylphenol	12
3.2.5.2	P- tert-Octylphenol	13
3.2.5.3	Di-(ethylhexyl)phthalat (DEHP)	13
4	Bewertung	14
4.1	Schwermetalle	14
4.2	Polychlorierte Biphenyl-Verbindungen	15
4.3	Weitere organische Verbindungen	16
4.4	Perfluorierte Chemikalien	16
5	Zusammenfassung und Ausblick	17
6	Literatur	19
7	Anhang	20

1 Einleitung

Bedeutsame Eintragspfade von Schadstoffen in die Gewässer sind u. a. kommunale Kläranlagen [10 und 11]. Hier werden viele Stoffe zwar zum Teil abgebaut bzw. zurückgehalten, aber nicht vollständig eliminiert. Im gereinigten Abwasser lassen sich häufig gewässerrelevante Stoffe aufgrund ihrer geringen Konzentrationen oder zeitlicher Schwankungen nur schwer nachweisen. Um dennoch Hinweise auf Schadstoffe und auch Anhaltspunkte für mögliche Einflüsse des gereinigten Abwassers auf Gewässerorganismen zu erhalten, macht man sich die Bioakkumulation zunutze. Bioakkumulation ist die Anreicherung von Substanzen in einem Organismus aus dem umgebenden Medium und über die Nahrung.

Gemäß der Eigenüberwachungsverordnung ist in Bayern – als einziges Bundesland – seit 1995 der Einsatz eines Bioakkumulationsteiches für kommunale Kläranlagen mit einer Ausbaugröße ≥ 100.000 EW vorgeschrieben. Diese Bioakkumulationsteiche werden kontinuierlich mit gereinigtem Abwasser beschickt. Die darin gehälterten Fische ermöglichen es, ergänzend zu den routinemäßigen chemischen Wasseranalysen, sich in Fischen anreichernde Stoffe im Kläranlagenablauf zu erfassen. Die Anreicherung im Fischkörper ergibt sich dabei aus Aufnahme, Metabolisierung, Verteilung, Speicherung und Ausscheidung. Da die Bioakkumulation zeitabhängig und artspezifisch ist sowie von der Lebensweise und dem physiologischen Zustand der Fische abhängt, wurden entsprechende Festlegungen zur Standardisierung dieser Untersuchungsmethode in dem Merkblatt 4.7/4 des Bayerischen Landesamtes für Umwelt (LfU) getroffen. Nach der Akkumulationszeit von April bis Oktober werden in der Fischmuskulatur die Konzentrationen von einigen Schwermetallen, bis 2007 auch von polychlorierten Biphenyl-Verbindungen (PCB) und anderen organischen Verbindungen, bestimmt. Die Anforderungen an die Errichtung und den Betrieb der Teiche sowie Vorgaben zu den erforderlichen Untersuchungen sind ebenfalls in dem Merkblatt festgelegt.

Das seit 1989 bestehende Merkblatt 4.7/4 (alte Nr. 4.6-6) wurde jeweils in den Jahren 1993, 2004 und 2009 überarbeitet. Das neue Merkblatt vom August 2009 berücksichtigt nun neben den Regelungen für die kommunalen Kläranlagen auch die Besonderheiten bei industriellen Betrieben. Da sich gewisse Stoffe besonders in bestimmten Organen anreichern, wurde für Sonderuntersuchungen des LfU die Übersendung von drei ganzen Karpfen als Rückstellprobe in das Merkblatt aufgenommen. Der Umfang der von den Kläranlagen routinemäßig zu analysierenden Parameter wurde aufgrund der vorliegenden Erfahrungen auf die Schwermetalle reduziert. Bei Bedarf kann das LfU erforderliche Untersuchungen aus den übersandten Rückstellproben durchführen.

Nachfolgend werden die mit Hilfe dieser biologischen Untersuchungsmethode von 2003 bis 2009 erfassten Daten dargestellt.

2 Bioakkumulationsteiche in Bayern

Von den 41 kommunalen bayerischen Kläranlagen ≥ 100.000 EW betreiben zurzeit 37 Anlagen einen Bioakkumulationsteich. Eine Kläranlage unterliegt der EÜV von Baden-Württemberg, die keinen Teich fordert, und bei einer Kläranlage wurde der Bau wegen geringer Auslastung zurückgestellt. Zwei Kläranlagen haben trotz bestehender Verpflichtung bisher keinen Teich errichtet, wobei eine Kläranlage zwischenzeitlich dieser Aufgabe nachgekommen ist. Bei der Anderen ist die Errichtung im Rahmen der Umbaumaßnahmen bis 2015 vorgesehen. Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Bioakkumulationsteiche an bayerischen kommunalen Kläranlagen.

Tab. 1: Bayerische Kläranlagen (≥ 100.000 EW) mit Bioakkumulationsteich

Kläranlage	Ausbaugröße [EW]	Erstbesatz	Teichgröße ca. [m ²]
Ingolstadt	275.000	1987	40
Eitting, AZV Erdinger Moos	320.000	2004	25
Freising	110.000	2006	30
Fürstenfeldbruck	100.000	1993	32
Geiselbullach, AV Ampergruppe	240.000	2002	25
Grüneck, AZV Eching-Neufahrn-Untersch.	120.000	2002	57
Neufinsing, AZV München-Ost	135.000	1998 (2011 neu)	15
Mü I - Gut Großlappen	1.950.000	2002/ neu 2009	20
Mü II - Gut Marienhof	1.000.000	1994	180
Rosenheim	350.000	1993	1200
Starnberg	100.000	2002	20
Wolfratshausen, ZV Isar-Loisach-Gruppe	120.000	2004	50
Passau	100.000	1991/ neu 2007	22
Straubing	200.000	1993	100
Landshut	260.000	2001	20
Neumarkt i.d.Opf.	150.000	Teich wurde 2011 errichtet	
Regensburg	400.000	1994	24
Schwandorf-Wackersdorf	110.000	2000	35
Theuern, ZV Amberg-Kümmersbruck	170.000	1992	70
Weiden	100.000	1999	130
Bayreuth	300.000	2000	70
Hof, AV Saale	290.000	1997	125
Kulmbach	300.000	1995	20
Bamberg	220.000	1994	50
Coburg	150.000	1999	24
Ansbach	125.000	2003	48
Erlangen	270.000	2004	30
Fürth	265.000	1999	40
Nürnberg I	1.400.000	1996	20
Nürnberg II	230.000	1995	30
Aschaffenburg	200.000	1997	75
Elsenfeld, Bayerisch Untermain GmbH	185.000	1996	35
Kitzingen	100.000	Bau zurückgestellt, geringe Auslastung	
Würzburg	360.000	2001	120
Schweinfurt	250.000	1987	110
Augsburg	600.000	2001	100
Günzburg	110.000	2007	40
Neu-Ulm, ZV Steinhäule	445.000	Teich wurde noch nicht errichtet	
Kempten	350.000	1994	35
Memmingen	230.000	unterliegt EÜV BW	
Obere Iller	150.000	1996	30

Stand 2010

Nach dem Merkblatt 4.7/4 sollten die Bioakkumulationsteiche über eine Grundfläche von 20 bis 30 m² verfügen. In der Abbildung 1 ist zu sehen, dass die Teichgrößen stark variieren. Die Mehrheit der Teiche liegt jedoch in dem angegebenen Größenbereich, da die von den Kläranlagen mitgeteilte Teichgröße sich überwiegend auf die Wasseroberfläche bezieht.

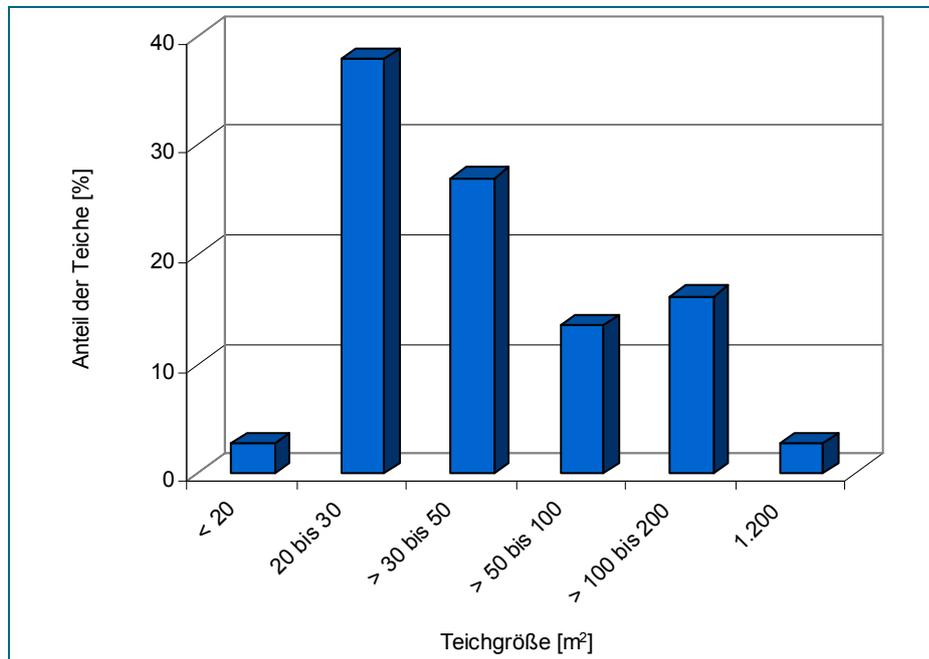


Abb. 1: Größe der vorhandenen Bioakkumulationsteiche

Weitere Einzelheiten zu den Teichen stellt die Abbildung 2 dar. Zwischenzeitlich werden alle Teiche kontinuierlich mit unverdünntem, gereinigtem Abwasser beschickt. Bei zwei Anlagen erfolgt die Beschickung zeitgesteuert.

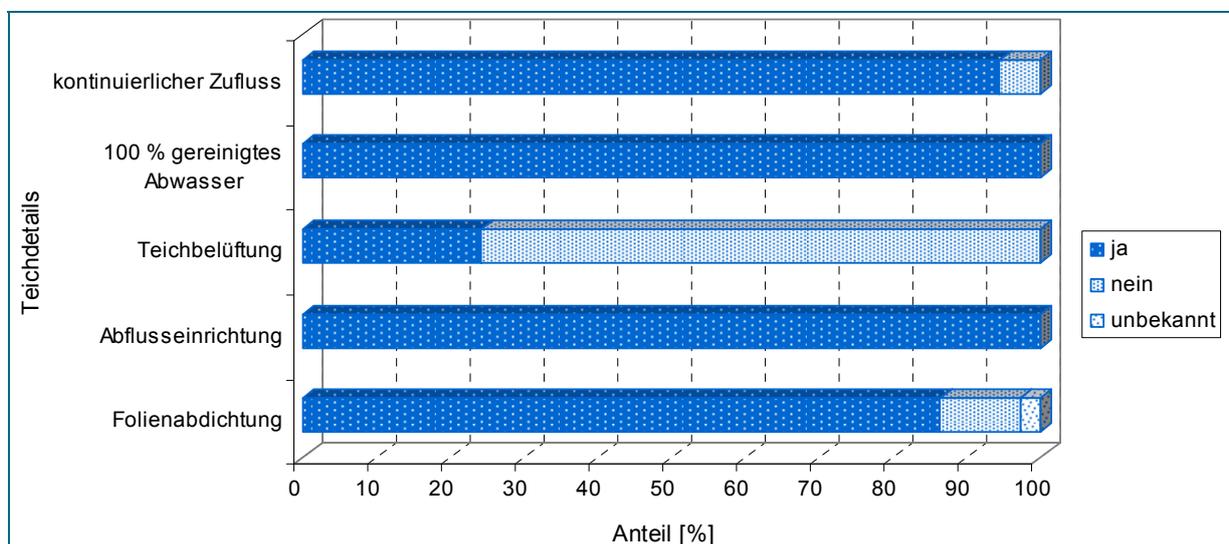


Abb. 2: Detailangaben zu den Bioakkumulationsteichen

Seit 2008 werden die Teiche entsprechend dem Merkblatt mit 10 – 12 Karpfen besetzt. Zuvor wurden aufgrund von Verlusten durch Reiher oder Kormorane in der Regel 15 Karpfen eingesetzt. Mittlerweile haben die Kläranlagen entsprechende Vorsorgemaßnahmen zum Schutz der Karpfen, z. B. durch Netzbespannung der Teiche, getroffen.



Abb. 3: Beispielfotos einiger Bioakkumulationsteiche

3 Ergebnisse der Bioakkumulation

3.1 Daten der Karpfen

In die Bioakkumulationsteiche werden einsömmerige Karpfen (K1) eingesetzt, die seit 2001 von der Dienststelle des LfU in Wielenbach bereitgestellt werden. Die Exposition erfolgt entsprechend dem Merkblatt 4.7/4 während der Vegetationsperiode von April bis Oktober/November, da während der Winterperiode Stoffe, die im Fettgewebe angereichert sind z. T. wieder mobilisiert und ausgeschieden werden. Die Karpfen werden zu Beginn und zum Ende des Expositionszeitraumes gemessen, gewogen und daraus der jeweilige Korpulenzfaktor errechnet. Der Korpulenzfaktor, auch Konditionsfaktor genannt, gibt Rückschlüsse auf den Ernährungszustand der Fische. Der Faktor sollte bei den Karpfen größer als eins sein.

Die Karpfen dürfen gemäß Merkblatt 4.7/4 nicht gefüttert werden um auszuschließen, dass im Fischfutter enthaltene Schwermetalle oder organische Schadstoffe im Fisch angereichert werden und diese Belastung dann fälschlicherweise der Kläranlage zugeschrieben wird.

Aus den nachfolgenden Abbildung 4 bis 6 ist der Mittelwert der Gewichte, Längen und Korpulenzfaktoren der Karpfen nach der Exposition von 2003 bis 2009 mit Angabe der Standardabweichung ersichtlich. Vor der Exposition sind die Ausgangsdaten der von der Dienststelle des LfU in Wielenbach bereitgestellten Karpfen angegeben, da alle Kläranlagen diese Fische einsetzen. Nur 2003 haben die Kläranlagen 15 und 16 Fische eines örtlichen Fischereibetriebes verwendet. Die Ausgangsdaten dieser Fische sind wegen der Übersichtlichkeit in den Abbildungen nicht enthalten, jedoch im Anhang unter Punkt 7 aufgeführt. Da an der Kläranlage 22 im August 2009 aus nicht geklärten Gründen alle Fische verendet sind, war ein Nachbesatz erforderlich.

Die Gewichte und Längen der Karpfen variieren nach der Exposition in den verschiedenen Kläranlagen deutlich, wobei die Ausbaugröße der Kläranlage hier offensichtlich keine Rolle spielt, möglicherweise aber zu einem Teil die Größe und Art des Bioakkumulationsteiches. Die größten Karpfen finden sich in dem mit Abstand größten Teich und die kleinsten in einem relativ kleinen Betonteich, der jedoch zwischenzeitlich durch einen neuen Merkblatt-konformen Teich ersetzt wurde. Um möglichst vergleichbare Ergebnisse zu

erhalten sollten daher bei der Errichtung der Teiche die Vorgaben gemäß Merkblatt 4.7/4 beachtet werden. Die Korpulenzfaktoren der Karpfen liegen zwischen 1,16 und 2,86 bei einem Mittelwert von 1,53 und somit über dem gewünschten Faktor von > 1.

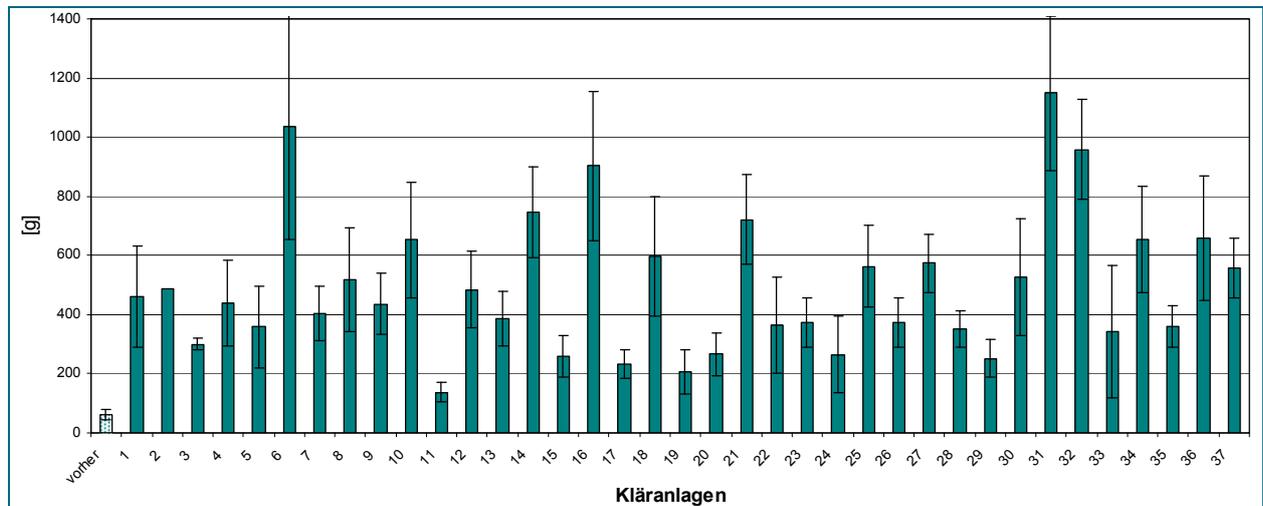


Abb. 4: Mittlere Gewichte der Karpfen mit Standardabweichung vor und nach der Exposition von 2003 bis 2009

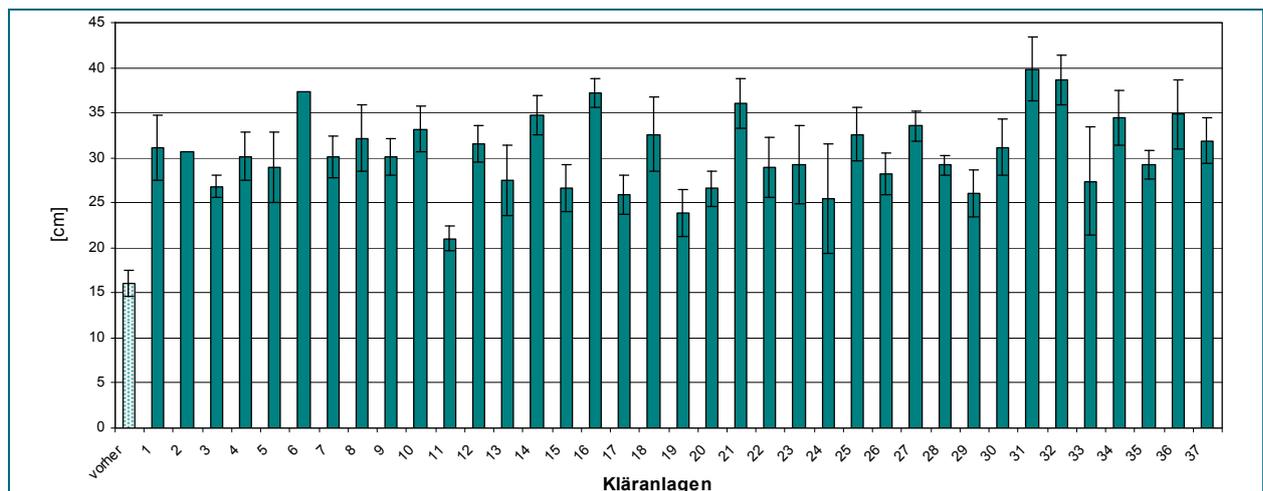


Abb. 5: Mittlere Länge der Karpfen mit Standardabweichung vor und nach der Exposition von 2003 bis 2009

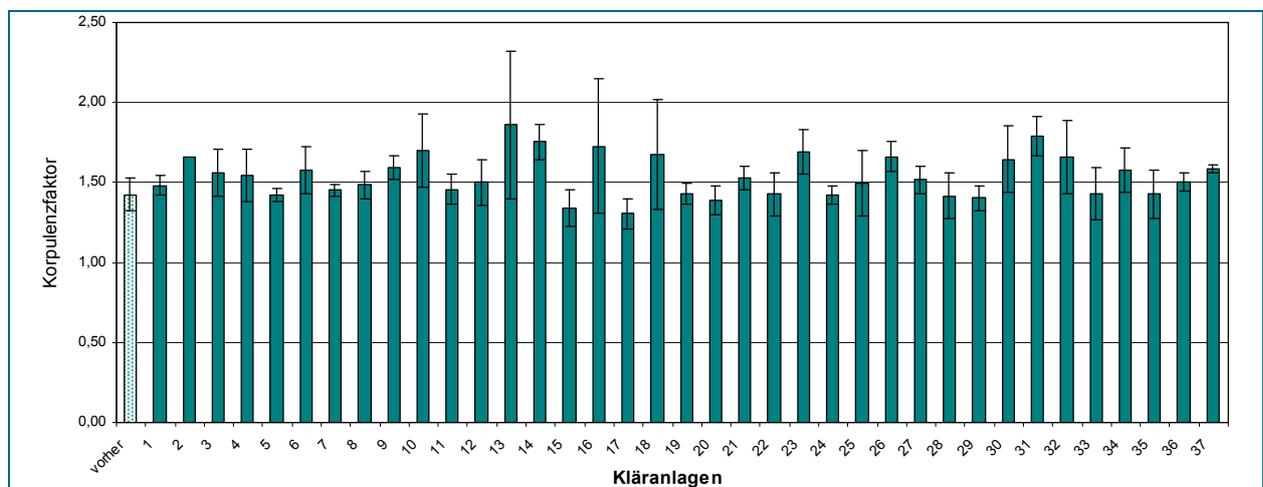


Abb. 6: Mittlere Korpulenzfaktoren der Karpfen mit Standardabweichung vor und nach der Exposition von 2003 bis 2009

3.2 Chemische Parameter

3.2.1 Umfang der Analytik

Die im Rahmen der Bioakkumulation von 2003 bis 2009 erfassten Daten werden nachfolgend dargestellt. Als Monitororgan wurde einheitlich die Muskulatur gewählt. Gemäß dem jeweils geltenden Merkblatt wurden bis 2007 folgende Parameter in der Fischmuskulatur bestimmt: die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber, sowie die organischen Verbindungen 4-iso-Nonylphenol, p-tert-Octylphenol, Di-(ethylhexyl-)phthalat (DEHP) und polychlorierte Biphenyle (PCB Nr.: 28, 52, 101, 138, 153, 180). Seit 2008 werden nur mehr die Schwermetalle routinemäßig erfasst. Die Auswahl der zu untersuchenden Parameter lehnt sich an die Stoffauswahl für die Fisch- und Muschelschadstoffmonitorprogramme des LfU, jedoch in deutlich geringerem Umfang, und berücksichtigt nur einzelne, kläranlagenrelevante Stoffe aus der Liste der prioritären Stoffe der EU-Wasserrahmenrichtlinie sowie der Bayerischen Gewässerqualitätsverordnung.

Die Karpfen für den Besatz der Bioakkumulationsteiche werden im Frühjahr vom LfU zur Verfügung gestellt. Vor der Exposition werden an Fischen aus der gleichen Charge wie die Bioakkumulationskarpfen chemische Analysen der im Merkblatt vorgeschriebenen Parameter durchgeführt um eine Ursprungsbelastung abzuklären. Nach dem Expositionszeitraum werden die Karpfen im Herbst aus den Teichen entnommen und entsprechend analysiert. Die ermittelten Werte werden in einem Formblatt den Ausgangsdaten gegenüber gestellt und an die Wasserwirtschaftsbehörden weitergeleitet. Die im Anhang unter Punkt 7 aufgeführten Analysendaten der LfU-Besatzfische geben die Ausgangsbelastung der Karpfen vor der Exposition wieder. Alle Kläranlagen haben die von der Dienststelle des LfU bereitgestellten Fische verwendet. Nur 2003 wurden bei den Kläranlagen 15 und 16 Karpfen eines örtlichen Fischereibetriebes eingesetzt. Diese Karpfen zeigten eine deutliche Vorbelastung mit Schwermetallen.

Da anfänglich vor allem bei den organischen Parametern teilweise unplausible Ergebnisse bei der Analytik durch die externen Untersuchungslabors festgestellt wurden, hat das LfU 2003 Parallelmessungen aus den Rückstellproben und 2004 eine freiwillige Laborvergleichsuntersuchung durchgeführt. Hier zeigten sich z. T. deutliche Unterschiede in der Qualität der Analytik. Die Untersuchungsstellen, bei denen erhebliche Mängel in der Analytik zu erkennen waren, wurden darauf hingewiesen und gebeten, diese zu beheben. Die Untersuchungsstellen, die an der Laborvergleichsmessung teilnahmen, haben ein Zertifikat mit einer Beurteilung erhalten. Diese Qualitätskontrolle hat zu einer Verbesserung der Analytik geführt. Nachuntersuchungen einzelner Parameter durch das LfU ergaben aber auch jetzt noch zum Teil erhebliche Abweichungen gegenüber den durch die Kläranlagen gemeldeten Konzentrationen in der Fischmuskulatur.

Alle ermittelten Analysenwerte in diesem Bericht sind auf das Frischgewicht der Fische bezogen. Die Abbildungen unter Punkt 3.2.3, 3.2.4 und 3.2.5 geben einen Überblick über die Belastung der Bioakkumulationskarpfen. Untersuchungsergebnisse, die unterhalb der je nach Labor angegebenen Bestimmungsgrenze lagen, wurden in den Abbildungen generell nicht dargestellt. Sämtliche Untersuchungsergebnisse sind jedoch im Anfang unter Punkt 7 zu finden.

3.2.2 Wachstumsverdünnung

Bei dem Vergleich der Ergebnisse sind zum Teil nach der Bioakkumulation geringere Konzentrationen einzelner Untersuchungsparameter gegenüber den Ausgangswerten festzustellen. Dies kann auf eine Ausscheidung der Stoffe aber auch auf die Wachstumsverdünnung zurück zu führen sein. Die wachstumsbedingte Zunahme der Biomasse führt zu einer Verdünnung von akkumulierten Fremdstoffen, d. h. der aufgenommene Teil der Fremdstoffe wird über ein größeres Volumen verteilt [9]. Das bedeutet, dass trotz einer Abnahme der Schadstoffkonzentrationen gegenüber den Ausgangswerten u. U. eine Anreicherung stattfindet, da sich die Schadstoffe durch das Wachstum der Karpfen auf ein größeres Volumen verteilen. Die Abbildung 7 veranschaulicht die Wachstumsverdünnung. Hier ist beispielhaft das Gewicht der Bioakkumulationskarpfen der Kläranlage 13 von 2008 vor und nach der Exposition dargestellt. Die Fische sind folglich um den Faktor 5,12 gewachsen. In der zweiten Grafik werden die mittleren Kupfergehalte vor und nach der Exposition den Kupferwerten unter Berücksichtigung des Wachstumsfaktors gegenübergestellt. Es hat somit eine Anreicherung stattgefunden, obwohl der Kupfergehalt nach der Exposition – ohne Berücksichtigung des Wachstumsfaktors – geringer war.

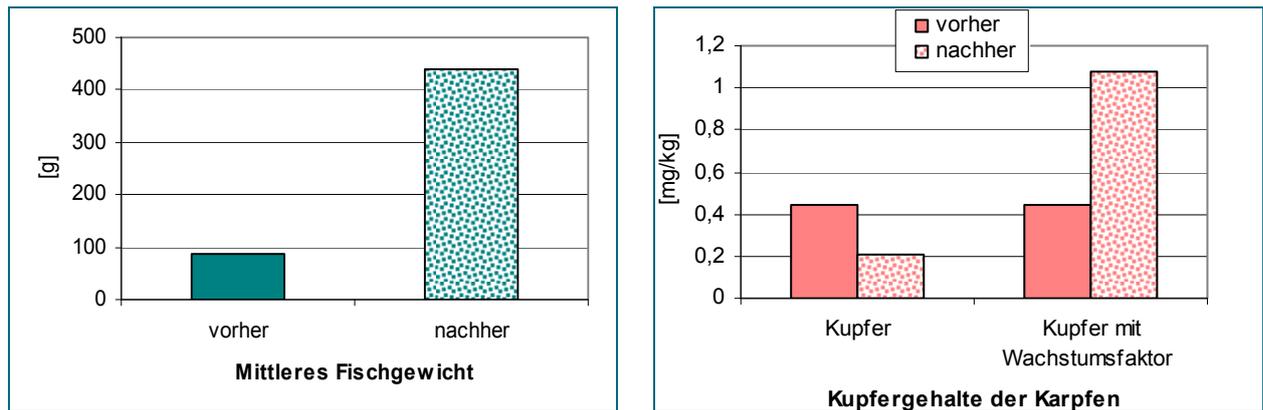


Abb. 7: Gewicht und Kupfergehalt der Bioakkumulationskarpfen der Kläranlage 13 2008 vor und nach der Exposition unter Berücksichtigung des Wachstumsfaktors

Untersuchungen des LfU zum Kupfergehalt der Karpfen in der Teichanlage Wielenbach zeigten, dass in sehr kleine Fischen (K_0 Juni) bei gleichbleibender Haltung Kupfer stärker im Muskel angereichert war, als in Fischen derselben Generation (K_0 Oktober) vier Monate später. Der Vergleich von Akkumulationswerten „vor Exposition“ und „nach Exposition“ ist also nicht unbedingt möglich und muss durch einen Vergleich gleich alter Fische ersetzt werden, da nur so altersbedingte Besonderheiten in der Stoffanreicherung ausgeschlossen werden können. Um in Zukunft eine Aussage zur Stoffakkumulation ohne den Einfluss von geklärtem Abwasser machen zu können, werden „Vergleichskarpfen“ in Zukunft nicht nur vor der Exposition in der Kläranlage untersucht, sondern es werden auch Vergleichskarpfen über den Sommer in der Teichanlage des LfU in Wielenbach gehalten, im Herbst entnommen und bezüglich ihres Schadstoffgehaltes untersucht.

3.2.3 Schwermetalle

Schwermetalle sind z. T. sehr toxisch, können nicht abgebaut werden und reichern sich teilweise stark an. In Tabelle 2 sind die gemäß Merkblatt geforderten Bestimmungsgrenzen und einzuhaltenden Orientierungswerte aufgeführt. Um einen Mindeststandard der Analysenverfahren durch die Untersuchungslabors zu gewährleisten, werden im Merkblatt entsprechend Bestimmungsgrenzen für die jeweiligen Parameter gefordert. Die Orientierungswerte lehnen sich bisher an die festgelegten Höchstgehalte dieser Stoffe in Lebensmitteln (Fischmuskulatur) gemäß der EG-Verordnung Nr.466/2001 an. Diese Verordnung wurde inzwischen durch die EG-Verordnung Nr. 1881/2006 abgelöst, in der der Höchstgehalt von Blei auf 0,30 mg/kg angehoben wurde. Für Chrom, Kupfer und Nickel gibt es keine Grenzwerte in der Fischmuskulatur. Hier wurde vorsorglich ein Orientierungswert in Anlehnung an den Grenzwert für Quecksilber festgelegt.

Tab. 2: Geforderte Bestimmungsgrenzen und Orientierungswerte für Schwermetalle

Schwermetalle	Geforderte Bestimmungsgrenzen [mg/kg]	Orientierungswerte [mg/kg]	Lebensmittelrechtl. Grenzwerte [mg/kg]
Blei	0,05	0,20	(0,20) 0,30
Cadmium	0,005	0,05	0,05
Chrom	0,1	0,50	-
Kupfer	0,1	0,50	-
Nickel	0,1	0,50	-
Quecksilber	0,1	0,50	0,50

3.2.3.1 Blei

Blei findet überwiegend Verwendung in Batterien/Akkumulatoren, Halbzeugen (Apparate- und Baubereich) und in Pigmenten [11].

Die Abbildung 8 zeigt die mittleren Bleigehalte der Bioakkumulationskarpfen nach der Exposition. Die Bleigehalte der Karpfen lagen größtenteils unterhalb der geforderten Bestimmungsgrenze von 0,05

mg/kg. Zum Teil war eine Kontamination zu beobachten. Zu einer Überschreitung des Orientierungswertes von 0,2 mg/kg kam es nur an den Kläranlagen 32 2003, 18 2004, 22 und 28 2007, wobei im darauf folgenden Jahr die Belastung wieder rückläufig war. 2009 wurden in den Karpfen von drei Kläranlagen ungewöhnlich hohe Bleiwerte analysiert. Diese einzelnen Ausreißer wurden durch eine Kontrolluntersuchung am LfU aus den Rückstellproben nicht bestätigt. Die Werte wurden daher in der Auswertung nicht berücksichtigt. Werte, die unterhalb der je nach Untersuchungslabor angegebenen Bestimmungsgrenze lagen, sind in der Abbildung nicht enthalten.

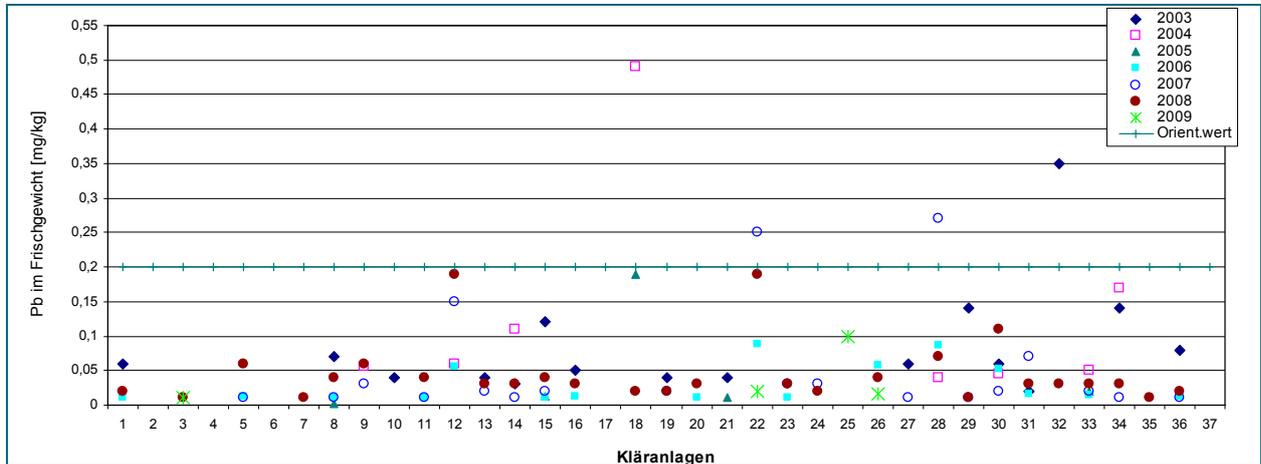


Abb. 8: Mittlere Bleigehalte in der Karpfenmuskulatur nach der Exposition von 2003 bis 2009

3.2.3.2 Cadmium

Wichtigster Anwendungsbereich von Cadmium ist in der Metallindustrie und in Batterien/Akkumulatoren. Die Verwendung von Cadmium als Pigment oder in Stabilisatoren ist inzwischen weitgehend verboten [11].

Die Abbildung 9 zeigt die mittleren Cadmiumgehalte der Bioakkumulationskarpfen nach der Exposition. Die von 2003 bis 2009 gemessenen Cadmiumgehalte liegen alle unter dem zulässigen Höchstmenge wert von 0,05 mg/kg und zwar im Bereich bzw. unterhalb der forderten Bestimmungsgrenze von 0,005 mg/kg. Der höchste Wert wurde 2006 an der Kläranlage 26 mit 0,04 mg/kg gefunden. Alle Werte unterhalb der je nach Labor angegebenen Bestimmungsgrenze sind nicht dargestellt.

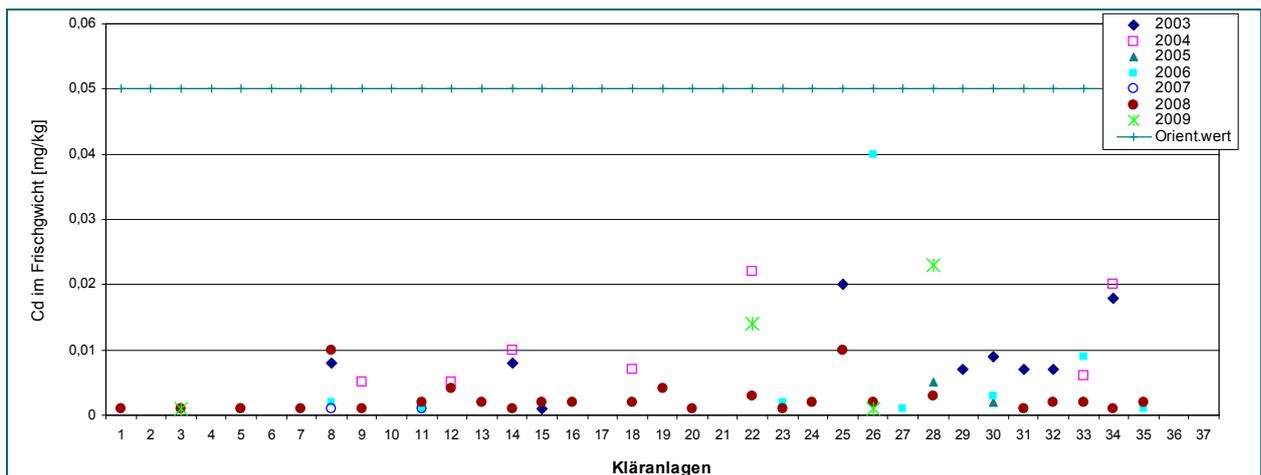


Abb. 9: Mittlere Cadmiumgehalte in der Karpfenmuskulatur nach der Exposition von 2003 bis 2009

3.2.3.3 Chrom

Chrom findet vor allem in der Eisen- und Stahlindustrie Verwendung [8].

Die Abbildung 10 zeigt die mittleren Chromgehalte der Bioakkumulationskarpfen nach der Exposition ohne die Werte, die unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Die Konzentrationen von Chrom in den Bioakkumulationskarpfen lagen mehrheitlich unter dem festgelegten Orientierungswert von 0,5 mg/kg. Nur 2008 kam es bei den Kläranlagen 12 mit 0,74 mg/kg und 22 mit 0,84 mg/kg sowie 2007 bei der Klär-

anlage 28 mit 0,59 mg/kg zu einer Überschreitung, die im darauf folgenden Jahr nicht mehr beobachtet werden konnte.

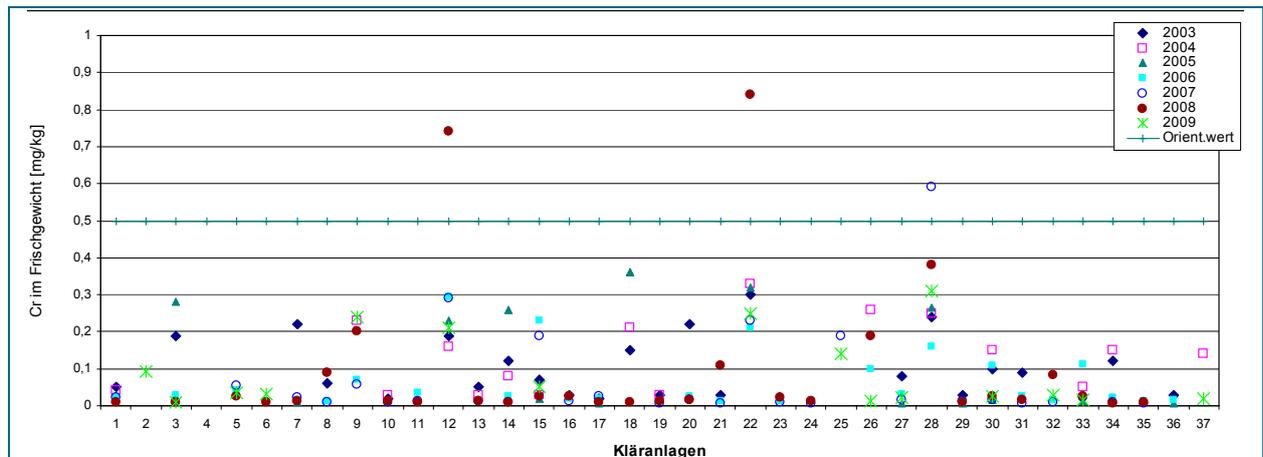


Abb. 10: Mittlere Chromgehalte in der Karpfenmuskulatur nach der Exposition von 2003 bis 2009

3.2.3.4 Kupfer

Kupfer findet in der Elektroindustrie, dem Verkehrsbereich, im Maschinenbau und im Bauwesen Verwendung. Wichtigste Emissionsquellen für Kupfer in die Umwelt, die zu einer Belastung von Gewässern und Böden beitragen, sind der Kfz-Bereich (mechanischer Abrieb von Bremsbelägen und Reifen), aber auch der Trinkwasserbereich (Hausinstallationen) und der Baubereich (Korrosion der Dach- und Fassadenmaterialien aus Kupfer). Diese diffusen Eintragsquellen machen einen kontinuierlich wachsenden Anteil an der Gesamtbelastung aus [10].

Die Abbildung 11 zeigt die mittleren Kupfergehalte der Bioakkumulationskarpfen nach der Exposition. Die Kupfergehalte schwanken sehr stark und liegen zum Teil über dem festgelegten Orientierungswert von 0,5 mg/kg. Die Karpfen wiesen zwar zum Teil eine Kupfervorbelastung auf, allerdings ist auch eine deutliche Anreicherung in den Bioakkumulationskarpfen nach der Exposition festzustellen. Auffallend ist im Jahr 2003 der hohe Kupfergehalt von 3,1 mg/kg im Muskel der Karpfen der Kläranlage 15. In den darauffolgenden Jahren war der Kupfergehalt jedoch deutlich niedriger.

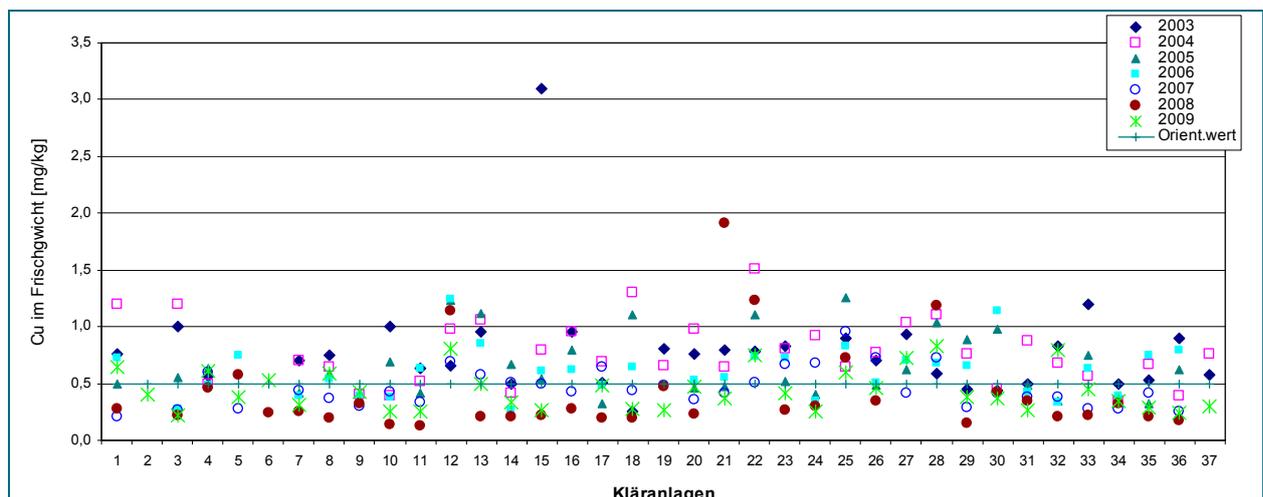


Abb. 11: Mittlere Kupfergehalte in der Karpfenmuskulatur nach der Exposition von 2003 bis 2009

3.2.3.5 Nickel

Nickel wird hauptsächlich in der Stahlveredelung, in Batterien und Pigmenten eingesetzt [11]. Die Abbildung 12 zeigt die mittleren Nickelgehalte der Bioakkumulationskarpfen nach der Exposition ohne die Werte, die unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Die Konzentrationen lagen von 2003 bis 2009 in allen Bioakkumulationskarpfen unter dem festgelegten Orientierungswert von 0,5 mg/kg.

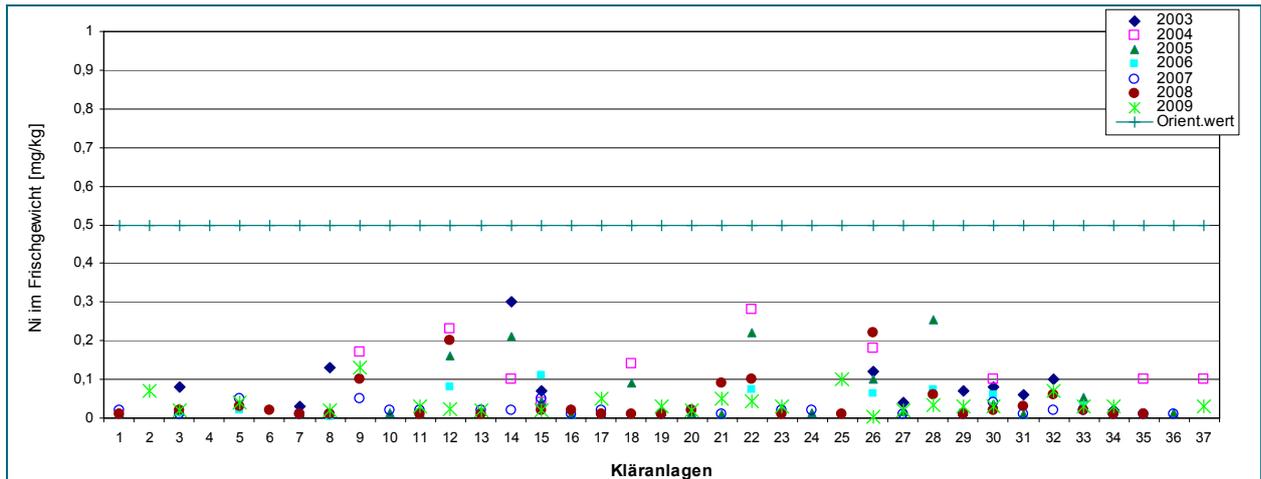


Abb. 12: Mittlere Nickelgehalte in der Karpfenmuskulatur nach der Exposition von 2003 bis 2009

3.2.3.6 Quecksilber

Quecksilber findet vor allem in der chemischen, holz- und metallverarbeitenden Industrie, bei der Elektrolyse, in der Zahnmedizin, in Knopfzellen und Leuchtmitteln Verwendung [11].

Die Abb. 13 zeigt die mittleren Quecksilbergehalte der Bioakkumulationskarpfen nach der Exposition. Die Quecksilberkonzentrationen bewegen sich im Bereich bzw. unter der geforderten Bestimmungsgrenze von 0,1 mg/kg und somit deutlich unterhalb des derzeit gültigen Orientierungswertes von 0,5 mg/kg. Werte kleiner der je nach Labor angegebenen Bestimmungsgrenze sind nicht dargestellt.

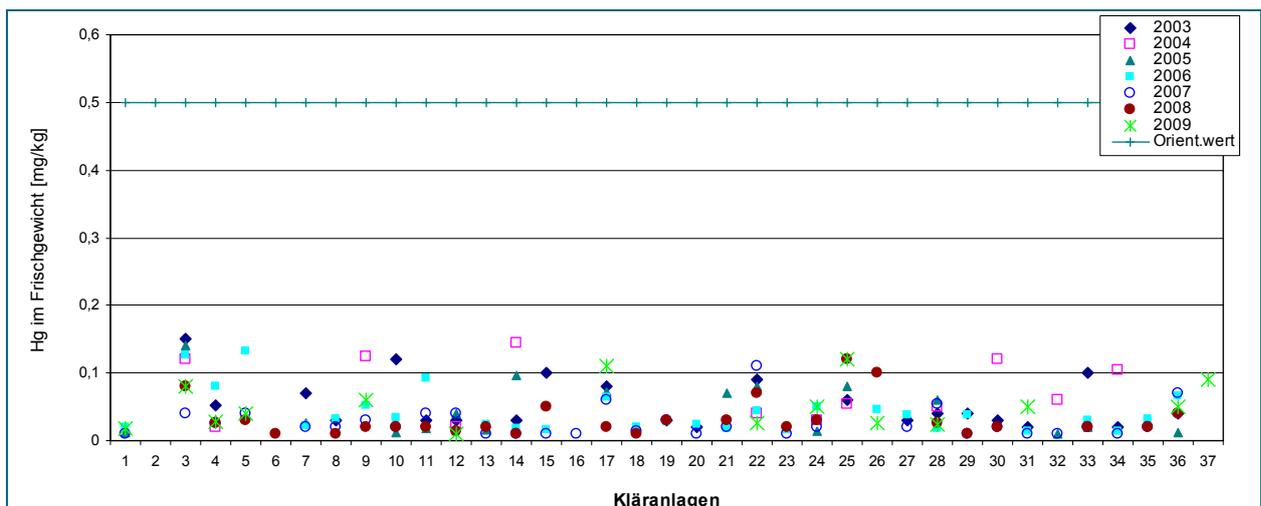


Abb. 13: Mittlere Quecksilbergehalte in der Karpfenmuskulatur nach der Exposition von 2003 bis 2009

3.2.4 Polychlorierte Biphenyl- Verbindungen

Polychlorierte Biphenyle (PCB) sind umweltschädliche, bioakkumulierende organische Chlorverbindungen. Sie wurden vor allem in Transformatoren, Kondensatoren, Hydraulikanlagen sowie als Weichmacher, Brandverzögerer und Schmiermittel verwendet. Die Herstellung und Verwendung PCB-haltiger Produkte ist in Deutschland seit 1989 vollständig verboten, für die Beseitigung galten Übergangsfristen bis 2000. Trotz dieses Verbots gelangen PCB nach wie vor in die Umwelt, vor allem durch unsachgemäße Entsorgung oder durch noch im Einsatz befindliche PCB-haltige Materialien. Auch wegen ihrer Persistenz sind sie ubiquitär in der Umwelt nachweisbar.

Untersucht wurden die sechs sogenannten PCB-Indikator-Kongeneren Nr. 28, 52, 101, 138, 153 und 180. In der Tabelle 3 sind die gemäß Merkblatt geforderten Bestimmungsgrenzen und die einzuhaltenden Orientierungswerte der PCB zusammengestellt. Die Orientierungswerte entsprechen den lebensmittelrechtlichen Grenzwerten für Fische gemäß der Schadstoff-Höchstmengen-Verordnung (SHmV) von 2007. Die SHmV wurde zwischenzeitlich durch die Kontaminanten-Verordnung vom März 2010 ersetzt. An der Festsetzung der Höchstgehalte für PCB hat sich dabei nichts geändert.

PCB	Geforderte Bestimmungsgrenze [µg/kg]	Orientierungswerte (lebensmittelrechtliche Grenzwerte) [µg/kg]
Nr. 28	20	200
Nr. 52	20	200
Nr. 101	20	200
Nr. 138	20	300
Nr. 153	20	300
Nr. 180	20	200

Tab. 3: Geforderte Bestimmungsgrenzen und Orientierungswerte für PCB

Die Werte der PCB-Verbindungen in der Fischmuskulatur lagen bei allen Kläranlagen unterhalb oder im Bereich der Bestimmungsgrenze von 20 µg/kg bzw. von 5 µg/kg, da seit 2005 von den meisten Untersuchungslabors der Kläranlagen eine Bestimmungsgrenze von 5 µg/kg angegeben wurde. Nur vereinzelt wurden die höher chlorierten PCB-Kongenere 101, 138, 153 und 180 mit Werten zwischen 1 bis 34 µg/kg gefunden, da vor allem diese im aquatischen Bereich im fettreichen Geweben der Fische angereichert werden. Sämtliche ermittelten PCB Konzentrationen liegen deutlich unterhalb der im Merkblatt vorgeschriebenen Orientierungswerte bzw. der lebensmittelrechtlichen Grenzwerte. Unter Punkt 7 sind im Anhang alle Messergebnisse zusammengestellt.

3.2.5 Weitere organische Verbindungen

Die Bioakkumulationskarpfen wurden von 2003 bis 2008 auch auf die organischen Verbindungen 4- iso-Nonylphenol, P- tert-Octylphenol und Di-(ethylhexyl)phthalat untersucht. Die Ergebnisse von 2003 und 2004 wurden für die Bewertung nicht herangezogen, da anfangs einige Analytiklabore Probleme mit der Bestimmung dieser organischen Stoffe hatten. Durch eine Qualitätskontrolle des LfU konnte die Analytik deutlich verbessert werden. In den folgenden Abbildungen sind daher die Werte von 2003 und 2004 nicht enthalten.

In der Tabelle 4 sind die im Merkblatt geforderten Bestimmungsgrenzen und die einzuhaltenden Orientierungswerte dieser organischen Verbindungen dargestellt.

Organische Verbindungen	Geforderte Bestimmungsgrenze [µg/kg]	Orientierungswerte [µg/kg]
4- iso-Nonylphenol	50	500
P- tert-Octylphenol	10	50
Di-(ethylhexyl)phthalat	500	5000

Tab. 4: Geforderte Bestimmungsgrenzen und Orientierungswerte für die organischen Verbindungen

3.2.5.1 4- iso-Nonylphenol

Nonylphenol ist für die aquatische Lebensgemeinschaft eine toxische und bioakkumulierende Umweltchemikalie. Nonylphenol wird überwiegend zur Herstellung von Phenolharzen und in der Bauchemie verwendet. In das häusliche Abwasser gelangt Nonylphenol insbesondere durch Importtextilien [11]. Nonylphenol wird in den Kläranlagen nur teilweise abgebaut. Der größte Teil an Nonylphenol verlässt die Kläranlage gebunden am Klärschlamm, der Rest gelangt in die Gewässer.

Die Abb. 14 zeigt, dass die Karpfen nach der Exposition nur teilweise mit Nonylphenol belastet sind. Alle Werte befinden sich jedoch weit unter dem Orientierungswert von 500 µg/kg. Mehrheitlich liegen die Nonylphenolgehalte in der Karpfenmuskulatur unterhalb der Bestimmungsgrenze von 50 µg/kg und sind in der Abbildung nicht dargestellt. Die Vorbelastung der Karpfen aus der Teichanlage Wielenbach (Werte unter Punkt 7 im Anhang) geht vermutlich auf die Ausbringung von Klärschlamm im Einzugsgebiet der Quelle, welche die Teiche speist, zurück.

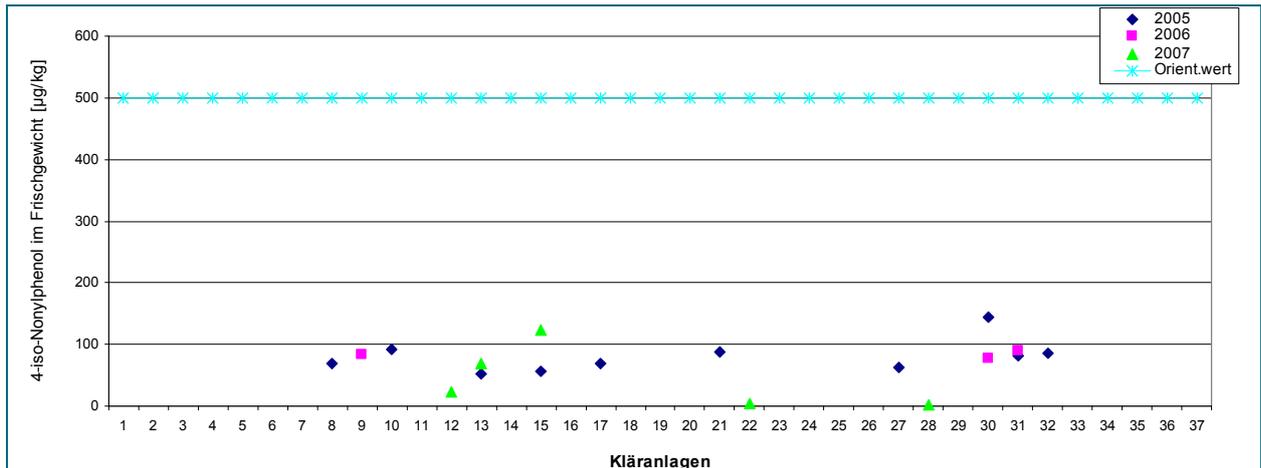


Abb. 14: Mittlere 4- iso-Nonylphenol - Gehalte in der Karpfenmuskulatur nach der Exposition

3.2.5.2 P- tert-Octylphenol

Octylphenol wird hauptsächlich als Phenolharz zur Herstellung von Reifengummi sowie von Farben und Lacken verwendet, besitzt ein mäßiges Bioakkumulationspotential in Wasserlebewesen und ist bei Fischen hormonell wirksam [11]. Octylphenol wird zum Teil in den kommunalen Kläranlagen abgebaut bzw. zurückgehalten. Nach Untersuchungen [7] wird Octylphenol möglicherweise überwiegend an Belebtschlammflocken und damit im Klärschlamm angereichert.

In Abb. 15 sind die mittleren Octylphenol-Gehalte der Karpfen nach der Exposition dargestellt. Fast alle Werte lagen unter der Bestimmungsgrenze von 10 µg/kg und sind somit nicht aufgeführt. Nur im Jahr 2006 wurden in der Fischmuskulatur der Karpfen der Kläranlagen 12 21 µg/kg und 22 15 µg/kg analysiert. Der Orientierungswert von 50 µg/kg wurde aber seit 2005 in keinem Fall überschritten.

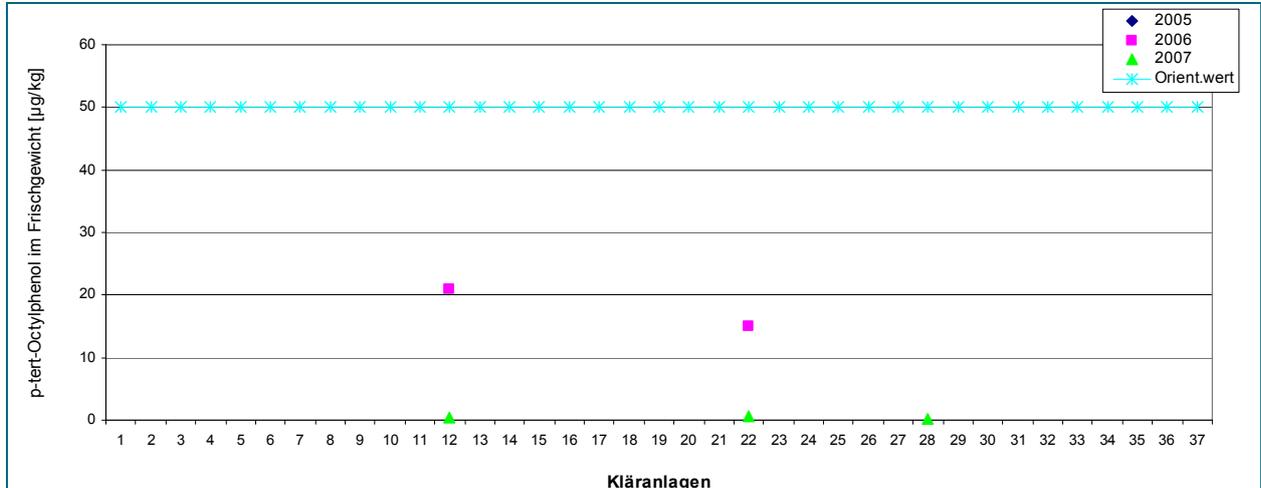


Abb. 15: Mittlere P- tert-Octylphenol - Gehalte in der Karpfenmuskulatur nach der Exposition

3.2.5.3 Di-(ethylhexyl)phthalat (DEHP)

DEHP wird überwiegend als additiver Weichmacher eingesetzt. Die Einträge von DEHP in die Umwelt werden vor allem auf PVC-Produkte zurückgeführt, aus denen DEHP kontinuierlich emittiert bzw. ausgewaschen wird [11]. DEHP wird in den Kläranlagen weitgehend abgebaut bzw. am Klärschlamm adsorbiert. DEHP besitzt ein hohes Bioakkumulationspotential.

Die Abb. 16 veranschaulicht die mittleren DEHP-Gehalte der Karpfen nach der Exposition. Es zeigt sich, dass die Karpfen nur teilweise mit DEHP belastet sind. Die meisten Werte lagen unter der Bestimmungsgrenze von 500 µg/kg und sind in der Grafik nicht enthalten. Der Orientierungswert von 5 mg/kg wurde nur 2005 aus nicht geklärten Gründen an der Kläranlage 7 (6,44 mg/kg) überschritten. In den folgenden Jahren lag die DEHP-Konzentration wieder unter der Bestimmungsgrenze.

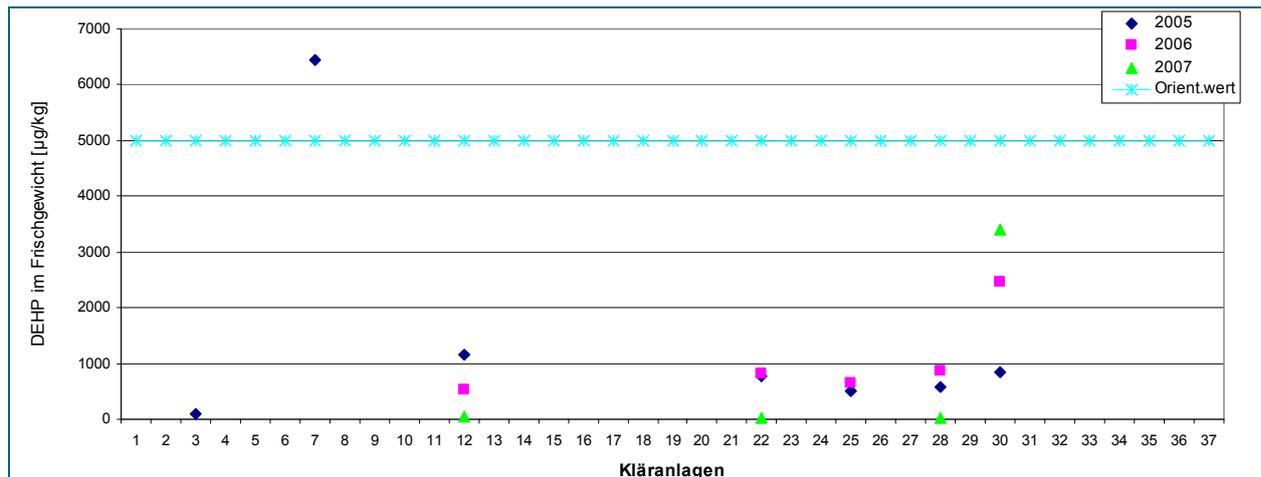


Abb. 16: Mittlere DEHP - Gehalte in der Karpfenmuskulatur nach der Exposition

4 Bewertung

Gemäß der EÜV werden an den großen kommunalen Kläranlagen am Ablauf Bioakkumulationsteiche betrieben. Die in diesen Teichen von Frühjahr bis Herbst gehälterten Karpfen wurden auf folgende Parameter untersucht: die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber sowie polychlorierte Biphenyl-Verbindungen (PCB Nr.: 28, 52, 101, 138, 153, 180), 4-iso-Nonylphenol, p-tert-Octylphenol und Di-(ethylhexyl-)phthalat (DEHP). Nachfolgend werden ein zusammenfassender Überblick und eine Bewertung der vorliegenden Untersuchungsergebnisse gegeben sowie ein Vergleich mit den Analysenergebnissen des Fischschadstoffmonitorings gezogen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass im Rahmen des Fischschadstoffmonitorings ein gemischtes Artenspektrum von eher älteren Fischen aus natürlichen Gewässern untersucht wird einschließlich der fettreichen Aale, die im Muskel lipophile Stoffe vermehrt akkumulieren. Im Gegensatz zu den Akkumulationskarpfen reichern die Fische in natürlichen Gewässern gewisse Stoffe zum Teil über mehrere Jahre an, wohingegen die Exposition im Kläranlagenablauf nur ein halbes Jahr beträgt.

4.1 Schwermetalle

Die Untersuchungsergebnisse von 2003 bis 2009 zeigen, dass die Schwermetallgehalte mit Ausnahme von Kupfer in den Bioakkumulationskarpfen in der Regel unter den im Merkblatt 4.7/4 festgelegten Orientierungswerten bzw. den lebensmittelrechtlichen Grenzwerten liegen. Neben den erhöhten Kupferwerten wurden nur vereinzelt Überschreitungen, vor allem bei Blei, festgestellt. Kontrolluntersuchungen durch das LfU aus den Rückstellproben konnten diese Werte allerdings nicht bestätigen. Zur Vermeidung von Analysefehlern wurden die Kläranlagen darauf hingewiesen, sich vor Auftragsvergabe der Analytik bei dem Labor über ihre Teilnahme an Qualitätssicherungsmaßnahmen für Schwermetalle, Matrix Fisch, zu informieren.

Um Verfälschungen wegen möglicher Schwermetallanreicherungen aus den Futtermitteln auszuschließen, ist eine Fütterung der Karpfen in den Bioakkumulationsteichen gemäß Merkblatt 4.7/4 grundsätzlich nicht zulässig.

Die Kupfergehalte der Bioakkumulationskarpfen lagen teilweise über dem Orientierungswert. Durch den Anwendungsbereich von Kupfer sind die Einträge vorwiegend diffus bedingt. Teils wiesen die Karpfen auch eine Kupfervorbelastung auf. Die Ursachenforschung des LfU in Wielenbach ergab, dass die Kupfervorbelastungen höchstwahrscheinlich durch Zufütterung bedingt waren, da die Untersuchungen der Teichsedimente und des Quellwassers keine Hinweise auf erhöhte Kupferbelastung erbrachten. Fütterungsversuche zeigten jedoch eine deutlich höhere Kupferakkumulation bei künstlich gefütterten Karpfen gegenüber ohne Zufütterung in Naturteichen mit Naturfutter gehaltenen Karpfen. Die Karpfen werden daher künftig in Wielenbach nicht mehr künstlich gefüttert. Möglicherweise werden deshalb nach kalten und verregneten Jahren in Zukunft etwas kleinere Karpfen an die Kläranlagen abgegeben.

Für Kupfer gibt es keinen lebensmittelrechtlichen Grenzwert, daher wurde der Orientierungswert im Merkblatt an den Grenzwert für Quecksilber angelehnt. Das LfU hat nun eine ökotoxikologische Risikobewertung durchgeführt. Danach erscheint eine Anhebung des Orientierungswertes für Kupfer von 0,5 mg/kg auf 1 mg/kg möglich, ohne dass eine Gefährdung sowohl der aquatischen Lebensgemeinschaft des Gewässers, in das das gereinigte Abwasser eingeleitet wird, als auch von Vögeln und Säugetieren, die sich von Organismen der aquatischen Nahrungskette ernähren, zu befürchten ist. Die Anzahl der Überschreitungen der Kupfergehalte in den Bioakkumulationskarpfen würde aufgrund der bisherigen Erfahrungen damit sehr deutlich zurückgehen.

Nach dieser ökotoxikologischen Risikobewertung können die Orientierungswerte für Blei, Chrom und Nickel beibehalten werden. Bei Unterschreitung dieser Werte liefert das aus der Kläranlage eingeleitete gereinigte Abwasser keinen vorrangig zu betrachtenden Beitrag zu einer möglichen Belastung der aquatischen Lebensgemeinschaft bzw. von Fisch fressenden Vögeln oder Säugern mit diesen Schwermetallen. Für Cadmium sollte der Orientierungswert von 0,05 mg/kg auf 0,02 mg/kg gesenkt werden, um eine höhere Sicherheit bezüglich der Wirkungen in der aquatischen Umwelt zu gewährleisten. Bei Quecksilber ist infolge der sehr niedrigen Umweltqualitätsnorm von 0,02 mg/kg für Biota gemäß der Richtlinie 2008/105/EG bzw. der Oberflächengewässerverordnung eine Absenkung des bislang rein lebensmittelrechtlich begründeten Orientierungswertes von 0,5 mg/kg auf 0,15 mg/kg angezeigt. Dieser Wert ist kein Vorsorgewert, sondern ein Richtwert, der von allen Kläranlagen bisher sicher unterschritten wurde.

Die aus ökotoxikologischer Sicht erforderlichen Orientierungswerte für die Schwermetalle werden nach den bisherigen Erfahrungen von allen Kläranlagen weitestgehend eingehalten.

In der nachfolgenden Tabelle 5 werden die Mediane der einzelnen Schwermetallgehalte in der Fischmuskulatur aller Bioakkumulationskarpfen von 2003 bis 2009 den Medianen der Konzentrationen in der Muskulatur aller Fische einschließlich der fettreichen Aale, die zum Beispiel im Muskel Quecksilber vermehrt akkumulieren, bzw. der < 6-jährigen karpfenartigen Fische (Cypriniden) von allen Fischschadstoffmonitoringstellen der Jahre 2000 bis 2008 sowie den gemäß Merkblatt 4.7/4 derzeit geltenden Orientierungswerten gegenüber gestellt.

	Schwermetallgehalte in der Fischmuskulatur [mg/kg]					
	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Hg
Bioakk-Karpfen	< 0,05	< 0,005	< 0,1	0,52	< 0,1	< 0,1
FiSchMo 2000 – 2008, alle Fische	0,01	0,01	0,02	0,23	0,05	0,17
FiSchMo 2000 – 2008 Cypriniden < 6 Jahre	0,01	0,01	0,01	0,23	0,05	0,10
Orientierungswert	0,20	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50

Tab. 5: Median der Schwermetallgehalte in der Fischmuskulatur der Bioakkumulationskarpfen, aller Fische bzw. der < 6-jährigen Cypriniden von allen Fischschadstoffmonitoringstellen (FiSchMo), sowie die Orientierungswerte

Der Median der Schwermetallgehalte in der Fischmuskulatur der Bioakkumulationskarpfen liegt außer beim Kupfer unter der geforderten Bestimmungsgrenze.

4.2 Polychlorierte Biphenyl-Verbindungen

Polychlorierte Biphenyl-Verbindungen (PCB) reichern sich aufgrund ihres lipophilen Charakters besonders im fettreichen Gewebe der Fische an. In einem geringen Ausmaß findet in Organismen mit Hilfe von Enzymen ein metabolischer Abbau bestimmter PCB-Kongenerer statt. Sämtliche ermittelten Werte der PCB-Verbindungen in der Muskulatur der Karpfen aus den Bioakkumulationsteichen der großen bayerischen Kläranlagen befanden sich von 2003 bis 2007 überwiegend unter bzw. vereinzelt im Bereich der Bestimmungsgrenze 20 µg/kg bzw. von 5 µg/kg und somit deutlich unterhalb der im Merkblatt 4.7/4 festgelegten Orientierungswerten bzw. der lebensmittelrechtlichen Grenzwerten von 200 µg/kg für PCB 28, 52, 101 und 180 bzw. von 300 µg/kg für PCB 138 und 153.

Die Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg hat Fische aus dem Bodensee und anderen baden-württembergischen Seen auf PCB-Verbindungen untersucht [13]. Die jeweiligen Mediane der hö-

her chlorierten PCB Kongenere 101, 138, 153 und 180 wiesen hier Werte zwischen 5 und 16 µg/kg und der niedrig chlorierten PCB Kongenere 28 und 52 Werte von 0,3 bis 4 µg/kg bezogen auf das Frischgewicht der Filetproben auf.

Die Untersuchungen im Rahmen des bayerischen Fischschadstoffmonitorings der Jahre 2000 bis 2008 ergaben an der Fischmuskulatur bezogen auf das Frischgewicht wildlebender karpfenartiger Fische folgende Mediane: PCB 28: 0,01 µg /kg, PCB 52: 0,22 µg /kg, PCB 101: 0,81 µg /kg, PCB 138: 1,8 µg /kg, PCB 153: 2,5 µg /kg, PCB 180: 0,68 µg /kg.

Aufgrund der geringen Belastung der Bioakkumulationskarpfen mit PCB wurde die Analyse dieser Verbindungen aus dem routinemäßig von den Kläranlagen durchzuführenden Untersuchungsprogramm seit 2008 herausgenommen. Bei Bedarf können entsprechende Überprüfungen durch das LfU an den übersandten Rückstellproben vorgenommen werden.

4.3 Weitere organische Verbindungen

Die Konzentrationen von 4-iso-Nonylphenol lagen in den Bioakkumulationskarpfen von 2005 bis 2007 überwiegend unter der geforderten Bestimmungsgrenze von 50 µg/kg. Teilweise wurde eine Belastung detektiert mit Konzentrationen zwischen 52 bis 145 µg/kg. Die festgestellten Kontaminationen befinden sich jedoch weit unter dem festgelegten Orientierungswert von 500 µg/kg. Die Überprüfung bayerischer Fische im Rahmen des Fischschadstoffmonitorings ergab ein vergleichbares Belastungsniveau. Die Konzentration von Nonylphenol in der Fischmuskulatur an ausgewählten, belasteten Gewässern betrug beim Fischschadstoffmonitoring 2005/2006 im Mittel (Median) 24 µg/kg bei einem Maximalwert von 120 µg/kg und 2006/2007 durchschnittlich 27 µg/kg bei einem Maximalwert von 69 µg/kg.

Die 4-tert-Octylphenol-Gehalte lagen von 2005 bis 2007 bei allen Bioakkumulationskarpfen bis auf zwei Ausnahmen mit 15 bzw. 21 µg/kg unterhalb der geforderten Bestimmungsgrenze von 10 µg/kg und damit unter dem im Merkblatt festgelegten Orientierungswert von 50 µg/kg. Im Fischschadstoffmonitoring 2005/2006 und 2006/2007 wurde Octylphenol in der Fischmuskulatur meist im Bereich der Nachweisgrenze von < 1 µg/kg analysiert bei einem Maximalwert von 10 µg/kg.

In den Bioakkumulationskarpfen wurden von 2005 bis 2007 vereinzelt DEHP-Gehalte von 500 bis maximal 6.440 µg/kg detektiert, überwiegend befanden sich die Konzentrationen allerdings unterhalb der Bestimmungsgrenze von 500 µg/kg. Der Orientierungswert von 5000 µg/kg wurde nur einmalig überschritten. Im Fischschadstoffmonitoring ergaben die Untersuchungen eine sehr geringe Belastung bayerischer Fische, die vornehmlich im Bereich der Nachweisgrenze von < 300 µg/kg lag.

Da die Bioakkumulationskarpfen im Wesentlichen nur eine geringe Belastung mit Nonylphenol, Octylphenol und DEHP aufwiesen, wurden auch diese organischen Verbindungen seit 2008 nicht mehr in den Umfang der von den Kläranlagen generell zu untersuchenden Parametern mit aufgenommen. Nur bei Verdacht ist eine Untersuchung durch das LfU vorgesehen. Ebenso bieten die Rückstellproben der Karpfen, die zehn Jahre im LfU aufgehoben werden, bei Bedarf eine Überprüfungsmöglichkeit.

4.4 Perfluorierte Chemikalien

Die Bioakkumulationskarpfen bzw. die Rückstellproben bieten die Möglichkeit, ggf. auch nachträglich, Analysen im Rahmen von Sonderprojekten durchzuführen.

So wurde das LfU mit der Durchführung eines Projektes beauftragt, um die potentielle Belastung verschiedener Umweltmedien (u. a. Wasser, Boden, Luft, Fische/Muscheln) mit perfluorierten Chemikalien (PFC) zu ermitteln. PFC werden als persistent, bioakkumulativ und toxisch eingestuft. Die Hauptanwendungsgebiete von PFC liegen im Bereich der Oberflächenbehandlung, der Papierveredlung und der Spezialchemie. Untersucht wurden u. a. die Einzelsubstanzen Perfluorooctansäure (PFOA), Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) und Perfluordecansäure (PFDA).

Im Rahmen dieses Projektes wurden in den Jahren 2008 auch Bioakkumulationskarpfen aus den bayerischen Kläranlagen in die Rückstandsuntersuchung mit einbezogen. Die Analysen ergaben in der Regel eine Grundbelastung mit PFOS, wobei die Muskulatur immer weitaus geringere Werte aufwies als die Leber. Fische aus sechs Kläranlagen zeigten deutlich erhöhte PFOS-Werte von 1.400 bis 5.900 µg/kg in der Leber. Der Maximalwert für PFOS in der Muskulatur lag bei 210 µg/kg Frischgewicht. Die Werte für PFOA, die im Vergleich zu PFOS eine wesentlich geringere Bioakkumulation aufweist, lagen in der Fischmuskulatur im Bereich der Bestimmungsgrenze von 0,5 µg/kg Frischgewicht. In Einzelfällen wurden

auch erhöhte Konzentrationen von PFDA bestimmt.

Die Rückstandsuntersuchungen von Fischen aus insgesamt 13 Fließgewässermessstellen in Bayern ergaben eine Grundbelastung der Fische mit PFOS. In der Muskulatur lagen hier die Werte in der Regel zwischen $< 0,3$ und $80 \mu\text{g}/\text{kg}$. Nur in 2 Fällen wurden höhere Werte gemessen. Deutlich höhere PFOS-Werte wurden in den Lebern der Fische festgestellt.

Die gesamten Ergebnisse sind auf der Internetseite des LfU veröffentlicht [4].

Aufgrund der genannten erhöhten Werte für PFOS wurden an den betroffenen insgesamt 7 Kläranlagen erneut Fischproben entnommen und im Herbst 2010 einer Rückstandsanalyse zugeführt. In der nachfolgenden Abbildung 17 sind die PFOS-Gehalte von 2008 in den Lebern von Bioakkumulationskarpfen ausgewählter Kläranlagen den PFOS-Gehalten von 2010 gegenübergestellt. Der Vergleich der PFOS-Gehalte der Karpfenlebern der am höchsten belasteten Anlagen zeigt, dass die Maßnahmen zur Vermeidung von PFC-Rückständen bei allen untersuchten Kläranlagen erfolgreich waren.

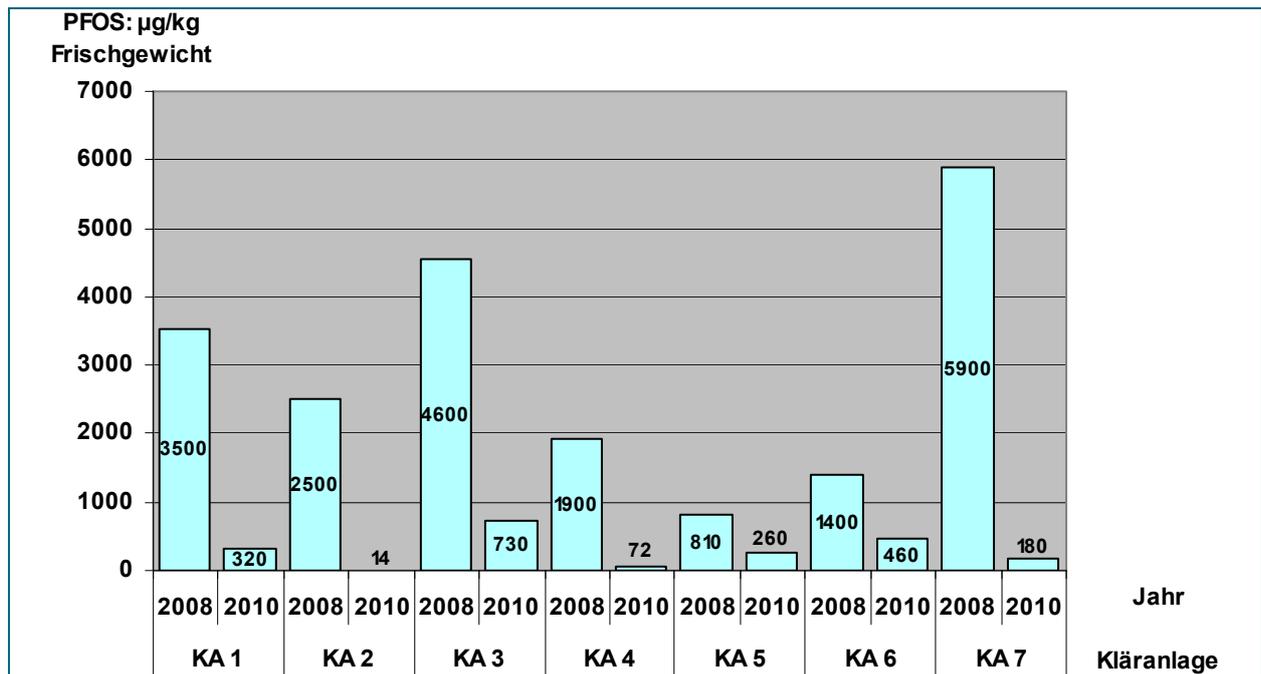


Abb. 17: Vergleich der PFOS-Gehalte 2008 und 2010 in Lebern von Bioakkumulationskarpfen ausgewählter Kläranlagen

5 Zusammenfassung und Ausblick

Fische reichern als Endglieder der aquatischen Nahrungskette Schadstoffe aus dem Wasser oder über die Nahrung an (Bioakkumulation). Mittels Bioakkumulation können insbesondere Hinweise auf Emissionen solcher Stoffe erhalten werden, die sich im gereinigten Abwasser aufgrund der niedrigen Konzentration oder zeitlicher Schwankungen nicht bzw. nicht sicher nachweisen lassen.

In Bayern ist gemäß der Eigenüberwachungsverordnung seit 1995 der Einsatz eines Bioakkumulationsteiches für kommunale Kläranlagen mit einer Ausbaugröße ≥ 100.000 EW vorgeschrieben. Die Anforderungen an die Errichtung und den Betrieb der Teiche sowie Vorgaben zu den erforderlichen Untersuchungen sind im Merkblatt 4.7/4 des Bayerischen Landesamtes für Umwelt festgelegt. Die in diesen mit gereinigtem Abwasser beschickten Teichen gehälteren Fische ermöglichen es, ergänzend zu den routinemäßigen chemischen Wasseranalysen, anreicherbare Stoffe im Kläranlagenablauf zu erfassen. Nach der Akkumulationszeit von April bis Oktober wurden in der Fischmuskulatur die Konzentrationen der Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber, der polychlorierten Biphenyl-Verbindungen (PCB Nr.: 28, 52, 101, 138, 153, 180) sowie der weiteren organischen Verbindungen 4-iso-Nonylphenol, p-tert-Octylphenol, Di-(ethylhexyl-)phthalat (DEHP) bestimmt.

Nach den Untersuchungsergebnissen von 2003 bis 2009 zeigen die Bioakkumulationskarpfen aus den großen bayerischen Kläranlagen insgesamt eine geringe Belastung. In der Fischmuskulatur lagen die Konzentrationen von Schwermetallen, polychlorierten Biphenyl-Verbindungen (PCB) sowie von Nonylphenol, Octylphenol und DEHP vorherrschend unter den im Merkblatt 4.7/4 festgelegten Orientierungswerten. Diese Orientierungswerte stützen sich für die Schwermetalle auf die Höchstgehalte in Lebensmitteln (Fischmuskulatur) gemäß der EG-Verordnung Nr.466/2001, die inzwischen durch die EG-Verordnung Nr. 1881/2006 abgelöst wurde, bzw. entsprechen für die PCB den lebensmittelrechtlichen Grenzwerten für Fische gemäß der Schadstoff-Höchstmengenverordnung (SHmV) von 2007, die zeitweilig durch die Kontaminanten-Verordnung vom März 2010 ersetzt wurde.

Nur die Kupfergehalte in den Bioakkumulationskarpfen schwankten sehr stark und überschritten zum Teil den bisherigen Orientierungswert von 0,5 mg/kg. Da es für Kupfer keinen lebensmittelrechtlichen Grenzwert gibt, wurde der Orientierungswert an den lebensmittelrechtlichen Grenzwert von Quecksilber angelehnt. Bedingt durch den Verwendungsbereich ist Kupfer ubiquitär in der Umwelt nachweisbar. Die Kupferkonzentrationen in den Bioakkumulationskarpfen sind somit vermutlich eher auf diffuse Eintragsquellen zurück zu führen.

Aufgrund der vorliegenden Erfahrungen wurde der Umfang der von den Kläranlagen routinemäßig zu analysierenden Parameter seit 2008 auf die Schwermetalle reduziert. Erforderliche Untersuchungen kann das LfU aus den von den Kläranlagen übersandten Rückstellproben durchführen. Weiterhin bieten die Rückstellproben der Bioakkumulationskarpfen, die zehn Jahre im LfU aufbewahrt werden, bei auftretenden Umweltbelastungen oder im Rahmen von Sonderprojekten eine zusätzliche, ggf. auch nachträgliche Überprüfungsmöglichkeit.

Das LfU hat nun eine ökotoxikologische Risikobewertung für die Gehalte der Schwermetalle in den Bioakkumulationskarpfen durchgeführt und eine Anpassung der im Merkblatt 4.7/4 festgelegten Orientierungswerte nach Gesichtspunkten des Umwelt- und Gewässerschutzes vorgenommen. Danach können die Orientierungswerte für Blei, Chrom und Nickel beibehalten werden. Bei Unterschreitung dieser Werte liefert das aus der Kläranlage eingeleitete gereinigte Abwasser keinen vorrangig zu betrachtenden Beitrag zu einer möglichen Belastung der aquatischen Lebensgemeinschaft bzw. von Fisch fressenden Vögeln oder Säugern mit diesen Schwermetallen. Der Orientierungswert für Kupfer von 0,5 mg/kg ist nicht lebensmittelrechtlich begründet und kann unter Einhaltung der ökotoxikologischen Schutzziele auf 1 mg/kg angehoben werden. Für Cadmium sollte der Orientierungswert von 0,05 mg/kg auf 0,02 mg/kg gesenkt werden, um eine höhere Sicherheit bezüglich der Wirkungen in der aquatischen Umwelt zu gewährleisten. Bei Quecksilber ist infolge der sehr niedrigen Umweltqualitätsnorm für Biota gemäß der Richtlinie 2008/105/EG eine Absenkung des bislang rein lebensmittelrechtlich begründeten Orientierungswertes von 0,5 mg/kg auf einen Richtwert von 0,15 mg/kg angezeigt.

Das LfU-Merkblatt 4.7/4 „Bioakkumulation bei Abwasseranlagen für biologisch abbaubares Abwasser“ wurde unter Berücksichtigung der ökotoxikologischen Belange überarbeitet. Die nach ökotoxikologischen Schutzziele festgelegten Orientierungswerte für Schwermetalle werden nach den bisherigen Erfahrungen von allen Kläranlagen weitestgehend eingehalten.

6 Literatur

- [1] BAYERISCHES LANDESAMT FÜR WASSERWIRTSCHAFT (1999): Erfahrungsbericht über Bioakkumulations- teiche auf großen bayerischen Kläranlagen
- [2] BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT (2005/2006 und 2006/2007): Untersuchung von Fischen und Muscheln aus bayerischen Gewässern - Fisch- und Muschelschadstoffmonitoringprogramm
- [3] BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT (2008): Polychlorierte Biphenyle, UmweltWissen
- [4] BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT (2010): Perfluorierte Chemikalien – PFC, www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/pfc_belastung_fische_muscheln/index.htm
- [5] BEEK B., BÖHLING S., FRANKE C., STUDINGER G. (1991): Bioakkumulation – Bewertungskonzept und Strategien im Gesetzesvollzug, TEXTE 42/91 Umweltbundesamt
- [6] BRAUNISCH F., FRIEHMELT V., GIDARAKOS E., SCHNEIDER-FRESENIUS W. (2003): Organische Schadstof- fe in kommunalen Kläranlagen, KA – Abwasser, Abfall, Nr. 1
- [7] BRAUNISCH F., FRIEHMELT V., SCHNEIDER-FRESENIUS W., GIDARAKOS E. (2005): Verfahren zum Abbau von organische Schadstoffe in Abwasserbehandlungsanlagen, KA – Abwasser, Abfall, Nr. 4
- [8] FUCHS S., SCHERER U., HILLENBRAND T., MARSCHIEDER-WEIDEMANN F., BEHRENDT H., OPITZ D. (2002): Schwermetalleinträge in die Oberflächengewässer Deutschlands, Texte 54/02, Umweltbundes- amt
- [9] FENT K. (2007): Ökotoxikologie: Umweltchemie, Toxikologie, Ökologie, Georg Thieme Verlag, Stutt- gart
- [10] HILLENBRAND T., TOUSSAINT D., BÖHM E., FUCHS S., SCHERER U., RUDOLPHI A., HOFFMANN M. (2005): Einträge von Kupfer, Zink und Blei in Gewässer und Böden – Analyse der Emissionspfade und möglicher Emissionsminderungsmaßnahmen, Texte 19/05, Umweltbundesamt
- [11] HILLENBRAND T., MARSCHIEDER-WEIDEMANN F., STRAUCH MHEITMANN., K., SCHAFFRIN D. (2007): Emis- sionsminderung für prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie, TEXTE 29/07 Um- weltbundesamt
- [12] JULIUS KÜHN-INSTITUT, BUNDESFORSCHUNGSINSTITUT FÜR KULTURPFLANZEN (2008): Fachgespräch Bedeutung von Kupfer für den Pflanzenschutz, insbesondere für den Ökologischen Landbau – Reduktions- und Ersatzstrategien
- [13] LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG, INSTITUT FÜR SEEFORSCHUNG (2002): Polychlorierte Biphenyle und Chlorpestizide in Fischen aus baden-württembergischen Seen und dem Bodensee
- [14] RL 2008/105/EG (2008): Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltquali- tätsnormen im Bereich der Wasserpolitik
- [15] UMWELTBUNDESAMT (2010): PCB (Polychlorierte Biphenyle) - haltige Abfälle, www.umweltbundesamt.de/abfallwirtschaft/sonderabfall/pcb.htm

7 Anhang

Zusammenstellung der Werte:

- Daten der Bioakkumulationskarpfen von 2003 bis 2009
www.lfu.bayern.de/wasser/abwasser_kommunale_anlagen/bioakkumulation/doc/anhang_zusammenstellung_fischdaten.pdf
 - Untersuchungsergebnisse der Bioakkumulation von 2003 bis 2009
www.lfu.bayern.de/wasser/abwasser_kommunale_anlagen/bioakkumulation/doc/anhang_zusammenstellung_untersuchungsergebnisse.pdf
-

Impressum:

Herausgeber:
Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
86179 Augsburg

Bearbeitung:
Federführend:
Ref. 67 / Claudia Koschi

In Abstimmung mit:
Ref. 78 / Georgia Buchmeier,
Ref. 75 / Dr. Manfred Sengl

Ökotoxikologische Risikobewertung:
Ref. 76 / Dr. Rudolf Stockerl

Telefon: 0821 9071-0
Telefax: 0821 9071-5556
E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de
Internet: <http://www.lfu.bayern.de>

Bildnachweis:
LfU

Postanschrift:
Bayerisches Landesamt für Umwelt
86177 Augsburg

Stand:
Juni 2012

