



Das Schadstoffmonitoring in den Küstengewässern des Landes Mecklenburg-Vorpommern zur Beurteilung der Gewässergüte

Clemens Engelke (clemens.engelke@lung.mv-regierung.de), Mario von Weber (mario.weber@lung.mv-regierung.de), Angela Nawrocki (angela.nawrocki@lung.mv-regierung.de), Dennis Gräwe (dennis.graewe@lung.mv-regierung.de), Jürgen Evert (juegen.evert@lung.mv-regierung.de), Marcus Barthel (marcus.barthel@lung.mv-regierung.de)

Abstract

In den Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns werden Schadstoffe zur Bewertung der Gewässergüte in den Medien Wasser, Sediment und Biota (Fische und Muscheln) durch das Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie überwacht. Die Oberflächengewässerverordnung gibt Umweltqualitätsnormen für eine Reihe von Stoffen vor. Darüber hinaus werden weitere Spurenstoffe, wie z.B. Arznei- und Pflanzenschutzmittel, gemessen, so dass insgesamt über 400 Einzelstoffe erfasst werden. Als Beispiele werden die Ergebnisse der Arzneimittelüberwachung im Wasser, insbesondere von Diclofenac, die Quecksilberergebnisse in Fischen sowie die zeitliche Entwicklung von PCB und g-HCH in Muscheln kurz dargestellt.

Einleitung

Die Güteüberwachung der Küstengewässer Mecklenburg-Vorpommerns durch das Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie (LUNG M-V) ist eine unverzichtbare Grundlage für eine nachhaltige Gewässerbewirtschaftung und dient der Schaffung der Datengrundlage für die Berichtspflichten der EU Wasserrahmenrichtlinie (WRRL), der EU Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie (MSRL), sowie der zwischenstaatlichen Ostseeschutzkommission (HELCOM). Das Bundesland Mecklenburg-Vorpommern ist hierbei für die Überwachung seiner Küstengewässer (bis 12 Seemeilen) zuständig; die Überwachung der jenseits liegenden ausschließlichen Wirtschaftszone obliegt dem Bund. Die Überwachung der Schadstoffbelastung von Fischen und Meeresfrüchten, die zum Verzehr vorgesehen sind, wird durch das Landesamt für Landwirtschaft, Lebensmittelsicherheit und Fischerei (LALLF) durchgeführt.

Das Wasserhaushaltsgesetz und die Oberflächengewässerverordnung (OGewV 2016) setzen die wasserbezogenen europäischen Richtlinien in deutsches Recht um. Im Bereich der Schadstoffüberwachung führt die OGewV in Anlage 8 die europaweit geltenden prioritären und sonstigen Schadstoffe, sowie in Anlage 6 die für Deutschland ermittelten flussgebietspezifischen Schadstoffe auf und definiert für diese Umweltqualitätsnormen (UQN). Für die 46 Stoffe bzw. Stoffgruppen der Anlage 8 sind die UQN in Wasser, aber z.T. auch in Biota angegeben. Bei den 67 Stoffen bzw. Stoffgruppen der Anlage 6 sind die UQN größtenteils in Wasser aber in Einzelfällen auch im Sediment zu überwachen. Daher erfolgt die Schadstoffüberwachung in den Küstengewässern Mecklen-

burg-Vorpommerns in den Medien Wasser, Sediment sowie Biota (Muscheln und Fische). Zusätzlich zu den in der OGewV vorgegebenen Stoffen werden weitere Stoffe bzw. Stoffgruppen überwacht, deren Konzentrationen in der Umwelt zur Beurteilung von möglichen Beeinträchtigungen benötigt werden. Zu diesen Spurenstoffen gehören u.a. Arzneimittel und Pflanzenschutzmittel sowie jeweils deren Abbauprodukte.

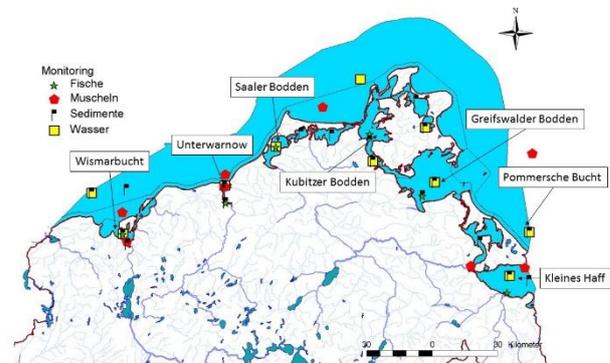


Abb. 1: Messstationen der Überwachung von Schadstoffen in den Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns in den Medien Fische, Muscheln, Sediment und Wasser.

Das Monitoringkonzept des Gewässerkundlichen Landesdienstes M-V (LM/LUNG M-V, 2016) führt die Bedürfnisse der unterschiedlichen EU-Richtlinien und weiterer nationaler und internationaler Verpflichtungen in eine einheitliche Gewässerüberwachung zusammen. In den Küstengewässern werden demnach Schadstoffe an insgesamt 10 Messstellen in Wasserproben, an 18 Messstellen in Sedimenten, an 8 Messstellen in Muscheln sowie an 6 Messstellen in Fischen überwacht (Abbildung 1). Im Folgenden werden Beispiele für die Ergebnisse der Überwachung im Wasser, in Fischen und Muscheln vorgestellt.



Abb. 2: Güteüberwachung der Küstengewässer. Links – Küstengewässerprobenahme mit Kranwasserschöpfer, Mitte – Auf Eis gelagerter Fang von Flussbarschen, rechts – Muschelentnahme mittels biologischer Bodendredge (Foto links und rechts: Mario von Weber, Foto Mitte: Dennis Gräwe)

Arzneittelmonitoring im Wasser mit näherer Betrachtung des Wirkstoffes Diclofenac

Durch den Gebrauch von Arzneimitteln oder durch falsche Entsorgung gelangen die Wirkstoffe und Abbauprodukte in Gewässer. Daher ist die Untersuchung von Arzneimitteln in den Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns ein Teil des regelmäßigen Spurenstoffmessprogrammes (Abbildung 2), welches insgesamt etwa 300 Spurenstoffe umfasst.

Die ersten Untersuchungen von Arzneimitteln in den Küstengewässern M-Vs fanden 2007 statt. Ab 2009 wurden diese in das reguläre Schadstoffmonitoring aufgenommen. Bis 2020 wurden an insgesamt 24 Messstellen (den regulären zehn [Abbildung 1] sowie an ausgewählten zusätzlichen Messstellen) Proben entnommen und diese auf insgesamt 59 Wirkstoffe und Abbauprodukte untersucht. Für den Zeitraum 2007 bis 2020 fielen 7,5 % aller Einzelmessungen in den Küstengewässern positiv aus, wobei 31 der untersuchten Stoffe gefunden wurden. Bisher liegen für Arzneimittel keine UQN vor, es wurden jedoch für einige Wirkstoffe UQN-Vorschläge auf Grundlage ökotoxikologischer Erkenntnisse abgeleitet.

Einer der untersuchten Wirkstoffe ist das Schmerzmittel Diclofenac. Deutschlandweit liegen die Verbrauchsmengen mit etwa 85 t pro Jahr auf einem hohen Niveau (IMS HEALTH, 2015). Er wird in unterschiedlichen Formen angewendet (Salben, Zäpfchen, Tabletten und Injektionen), so dass ein Eintrag in das Abwasser direkt über das Abwaschen des Wirkstoffs von der Körperoberfläche wie auch durch Ausscheidungen erfolgt. Während im Körper der Wirkstoff umfänglich um- und abgebaut wird, werden beim Auftragen auf die Haut lediglich 6 % des Stoffes resorbiert (CIVITY, 2017). Der Rest wird durch Duschen und Waschen dem Abwasser zugeführt. Für Kläranlagen mit mechanisch-biologischer Abwasserbehandlung werden Eliminierungsleistungen zwischen 10 und 50 % berichtet (UBA, 2016), so dass ein beträchtlicher Anteil des Wirkstoffes mit dem behandelten Abwasser in die Fließgewässer eingeleitet und weiter in die Küstengewässer transportiert wird. Seit 2007 wurden in den Küstengewässern 19 Messstellen auf Diclofenac untersucht. An 11 Messstellen wurde der Wirkstoff nachgewiesen. Bezogen auf die Einzelmessungen lagen für 18 % der Proben positive Befunde vor, wobei Konzentrationen bis zu 0,445 µg/l gemessen wurden. Der aktuelle UQN-Vorschlag für Diclofenac in Küstengewässern ist ein Jahresdurchschnittswert von 0,005 µg/l. In den Jahren 2015 bis 2018, in denen eine Bestimmungsgrenze von 0,005 µg/l erreicht wurde, kann dieser zur Bewertung der gemessenen Konzentrationen herangezogen werden. In diesem Zeitraum wurden an den 8 Messstellen 12 Überschreitungen festgestellt (Abbildung 3). Davon wurden drei an der Messstation WB3 in der Wismarbuch und jeweils zwei im Kleinen Haff (KHM), in der Pommerschen Bucht (OB4) und in der Unterwarnow (UW4) ermittelt. Der höchste Jahresdurchschnittswert wurde jedoch im Greifswalder Bodden (GB19) 2018 mit 0,116 µg/l ermittelt. An den Messstationen mit Überschreitungen ist eine Schädigung von Organismen und Ökosystem aufgrund des Wirkstoffes Diclofenac nicht ausgeschlossen.

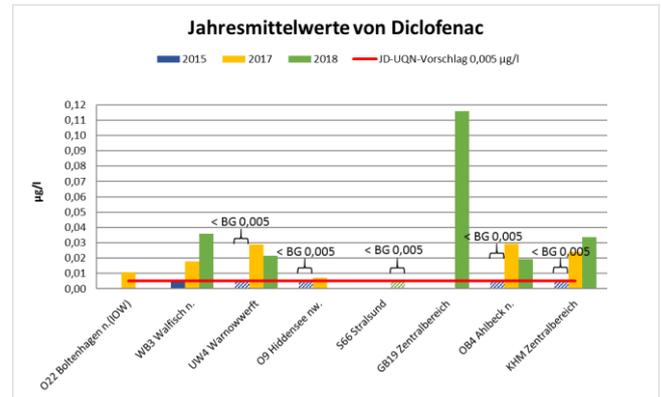


Abb. 3: Jahresmittelwerte von Diclofenac in µg/l an Küstengewässermessstellen Mecklenburg-Vorpommerns, 2015-2018, verglichen mit dem aktuellen Vorschlag für eine Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm.

Das Schadstoffmonitoring in Fischen und die Befunde für Quecksilber

Da die OGewV (2016) für bestimmte Stoffe UQN in Biota festlegt, wurden in Mecklenburg-Vorpommern ab 2013 Pilotuntersuchungen begonnen und schließlich ein landesweites Messnetz zur Überwachung von Schadstoffen in Fischen etabliert. Das Messnetz umfasst u.a. sechs innere Küstengewässer (Wismarbuch, Unterwarnow und Kleines Haff sowie Saaler, Kubitzer und Greifswalder Bodden), die zeitversetzt in einem dreijährigen Turnus untersucht werden (Abbildung 1). Die Vorgehensweise bei der Probengewinnung und -vorbereitung orientiert sich an der Konzeption für Biota-Untersuchungen zur Überwachung von UQN der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA, 2016).

Aus den Küstengewässern erfolgt die Probenahme im Rahmen des regulären Fischfangs mit Stellnetzen oder Reusen durch ortsansässige Berufsfischer (Abbildung 2). Jeweils im Spätsommer/Herbst werden von den Probenahmestellen möglichst zehn Fische einer Spezies (Flussbarsch, Brassen, Aalmutter) und einer Größenklasse entnommen. Die Probenaufbereitung, Altersbestimmung sowie Ermittlung der biometrischen Daten wird von sachverständigen Auftragnehmern durchgeführt. Von den Fischen jeder Messstelle werden Muskelfilet- und Leberproben für die Schadstoffanalytik entnommen und als separate Sammelproben zusammengefasst. Die chemische Spurenstoffanalytik umfasst fast 100 Einzelsubstanzen darunter Metalle, Organochlorpestizide, polybromierte Diphenylether, organische Zinnverbindungen und per- und polyfluorierte Alkylverbindungen sowie Dioxine, Furane und polychlorierte Biphenyle. Darüber hinaus wird der Fettgehalt von Muskulatur und Leber bestimmt.

Auf Grundlage der Untersuchungen von 2014-2019 werden nachfolgend exemplarisch die Resultate zur Belastung der Fische mit Quecksilber präsentiert. Quecksilber wurde in allen Fischproben nachgewiesen. Dabei zeigt das Muskelgewebe stets eine höhere Belastung als die Lebern (Faktor 1,2-2,0). Entsprechend LAWA (2016) erfolgt der Abgleich der Biota-UQN für Fische mit den im Muskelgewebe detektierten Belastungen. Zukünftig soll dies durch Umrechnung auf den

Gesamtfisch-Gehalt (Multiplikation mit dem Faktor 0,75) erfolgen (LAWA 2020).

Mit Ausnahme einer Messstelle wird die für Quecksilber geltende UQN von 20 µg/kg Frischgewicht (FG) bei allen Proben überschritten. Es wurden meist die zwei- bis fünffachen Konzentrationen im Muskelgewebe gemessen (Abbildung 4). Dies bestätigt die für ganz Deutschland getroffene Entscheidung, von einer flächenhaften Überschreitung der Biot-UQN für Quecksilber auszugehen (LAWA, 2015). Als Hauptursache für die hohen Quecksilbergehalte in Fischen steht die historisch bedingte Quecksilberbelastung der Gewässersedimente in Verdacht (LAWA/LAI/LABO, 2016).

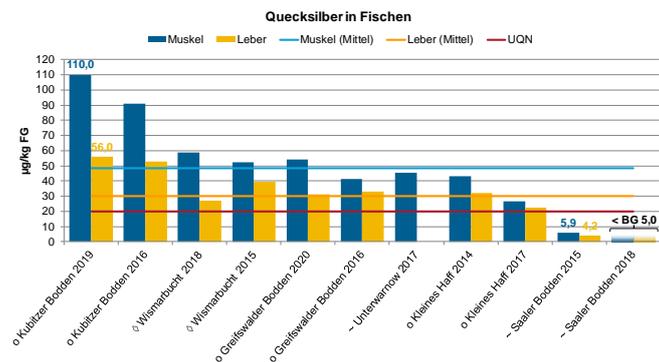


Abb 4: Quecksilber-Befunde in Fischen aus Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns im Abgleich mit der UQN – Legende: o = Flussbarsch, ◊ = Aalmutter, ~ = Brassen

Einzig Brassen aus dem Saaler Bodden (2015 und 2018) wiesen mit 5,9 µg/kg FG bzw. einem Gehalt kleiner 5,0 µg/kg FG (Bestimmungsgrenze) eine Belastung deutlich unterhalb der UQN auf (Abbildung 4). Dieser Befund deckt sich mit der Belastungssituation der Sedimente. So traf BACHOR (2005) in den Sedimenten der Darß-Zingster Boddenkette (zu denen der Saaler Bodden zählt) die geringsten mittleren Quecksilbergehalte der Küstengewässer Mecklenburg-Vorpommerns an. Daneben ist zu bedenken, dass einzig für den Saaler Bodden Brassen für die Schadstoffanalytik verwendet wurden. In anderen Gewässern und Untersuchungen (BLADT & JANSEN, 2002; LALLF, 2015) wurde beobachtet, dass Brassen stets die geringsten Quecksilbergehalte aufwiesen.

Untersuchung von Schadstoffen in Muscheln und Betrachtung der zeitlichen Entwicklung der Konzentrationen von PCB und g-HCH

Das Monitoring zur Untersuchung von Wildmuscheln der Küstengewässer Mecklenburg-Vorpommerns umfasst 6 Standorte, an denen seit 1994 Miesmuscheln (*Mytilus edulis*) sowie 2 Standorte, an denen seit 2011 Zebromuscheln (*Dreissena sp.*) entnommen werden (Abbildung 1). Die Standorte sind so an der Küste verteilt, dass unterschiedliche Salzgehalte und Belastungsgradienten erfasst werden. Pro Standort wird mit einer biologischen Bodendredge (Abbildung 2) je eine Probe an drei unterschiedlichen Stellen des Gewässers entnommen. Pro Probe werden 150 bis 200 Muscheln etwa

gleicher Größe ausgesammelt, gewogen und gemessen. Das Muschelfleisch wird aus den Schalen gelöst, homogenisiert und zunächst bei -20°C eingefroren, bevor später die Analytik erfolgt.

Die Palette der untersuchten Schadstoffe umfasst derzeit rund 70 Einzelelemente bzw. -stoffe. Von Anfang an wurden Spurenmetalle und Arsen, ausgewählte Organochlorpestizide und polychlorierte Biphenyle (PCB) untersucht, später kamen polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und organische Zinnverbindungen hinzu. Aktuell werden auch Methyl-Quecksilber, weitere Organochlorpestizide sowie polybromierte Diphenylether und Chloralkane analysiert.

Ziel der Untersuchungen ist die Erfassung der räumlichen und zeitlichen Variabilität sowie von Trends der Schadstoffkonzentrationen. Muscheln eignen sich sehr gut als Organismen für diese Untersuchungen, da sie standorttreu sind und durch ihre hohe Filtrationsleistung mit Schadstoffen beladene Schwebstoffe aufnehmen und diese in ihrem Gewebe anreichern. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen z.T. deutliche regionale Unterschiede und Gradienten in der Belastung. So sind die Muscheln aus Gewässern mit Einträgen aus der maritimen Industrie (Werften, Häfen) sowie aus Kläranlagen und Flüssen höher mit Schadstoffen belastet als Muscheln aus Gewässerbereichen der Außenküste der Ostsee.

Ein Beispiel ist die Konzentration der Summe der PCB in Muscheln aus der inneren Wismarbucht, die im Durchschnitt etwa fünfmal höher ist als in Muscheln nördlich der Insel Poel in der äußeren Wismarbucht (Abbildung 5). PCB wurden bis in die 1980er Jahre vor allem in Transformatoren, elektrischen Kondensatoren, in Hydraulikanlagen sowie als Weichmacher verwendet. Obwohl die Anwendung von PCB bereits 1978 in Deutschland und 2001 weltweit verboten wurde, findet man auch heute noch erhebliche Konzentrationen in Muscheln belasteter Regionen wie der inneren Wismarbucht (Abbildung 5).

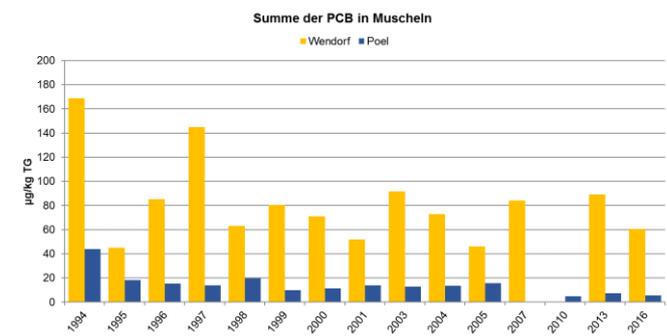


Abb. 5: Entwicklung der Konzentration der Summe der PCB in Muscheln an den Messstellen Wendorf und Poel von 1994 bis 2016.

Ein anderes Beispiel ist die Entwicklung der Konzentrationen des Insektizids Hexachlorcyclohexan, auch als Lindan bezeichnet. In Deutschland durfte Lindan seit 1980 nur noch in Form von isomerenreinem Gamma-Hexachlorcyclohexan als Fraß- und Kontaktgift eingesetzt werden und wurde seit 1984 in der

BRD, und seit 1989 in der DDR nicht mehr hergestellt. Die Konzentration von Lindan in den Muscheln ist etwa gleich hoch in den untersuchten Gewässerbereichen. Nach Inkrafttreten der Maßnahmen nahm die Konzentration in den Muscheln bis Mitte der 1990er Jahre deutlich ab und liegt seit dem unter 1 µg/kg Trockenmasse (Abbildung 6).

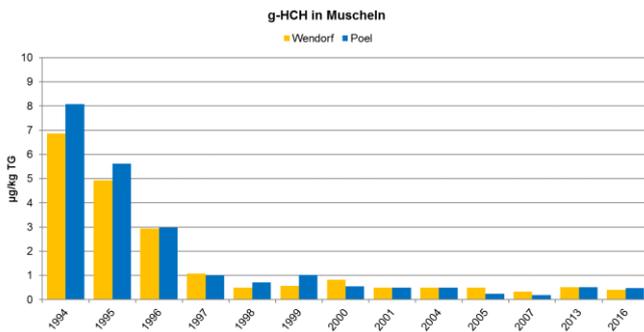


Abb. 6: Entwicklung der Konzentration von g-HCH (Lindan) in Muscheln an den Messstellen Wendorf und Poel von 1994 bis 2016.

Abschluss

In diesem Beitrag konnte nur kurz und exemplarisch auf die Schadstoffüberwachung in den Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns eingegangen werden. Für mehr Details wird auf die existierenden und in Vorbereitung befindlichen Berichte auf der Internetseite des LUNG verwiesen (https://www.lung.mv-regierung.de/insite/cms/umwelt/wasser/gewaesserguete/gewaesserguete_schadstoffe.htm).

Danksagung

Wir bedanken uns sehr für die Mitarbeit und das Engagement des Kollegiums der Staatlichen Ämtern für Landwirtschaft und Umwelt sowie des LUNG-Labors. Ohne ihre Arbeit hätten wir weder Proben noch Daten.

Quellen

- BACHOR, A. (2005): Nährstoff- und Schwermetallbilanzen der Küstengewässer Mecklenburg-Vorpommerns unter besonderer Berücksichtigung ihrer Sedimente. – Schriftenreihe des Landesamtes für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern, Heft 2/2005, Güstrow, 219 S.
- BLADT, A. & JANSEN, W. (2002): Monitoring zur Rückstandsanalyse von Fischen aus Binnen- und Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns. - Mitteilungen der Landesforschungsanstalt für Landwirtschaft und Fischerei Mecklenburg-Vorpommern, Heft 26, 66-78.
- CIVITY Management Consultants (Hrsg.) (2017): Arzneimittelverbrauch im Spannungsfeld des demografischen Wandels, Berlin
- IMS HEALTH (2015): Verbrauchszahlen ausgewählter Humanarzneimittel (2002-2013), IMS AG, Cham Switzerland
- LALLF (2015): Fische aus dem Schaalsee, Untersuchung auf Schadstoffe und Kontaminanten. - Landesamt für Landwirtschaft, Lebensmittelsicherheit und Fischerei Mecklenburg-Vorpommern (LALLF), Fischerei & Fischmarkt in MV, 1/2015, S. 18-19.

- LAWA (2015): Textbaustein, Sachstandsdarstellung und Begründung der flächenhaften Überschreitung der Umweltqualitätsnorm für Quecksilber (PDB WRRL-2.1.5). - Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Ausschuss Oberirdische Gewässer und Küstengewässer (AO), Stand 20.05.2015, 7 S.
- LAWA (2016): Rahmenkonzeption Monitoring, Teil B, Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen, Arbeitspapier IV.3, Konzeption für Biota-Untersuchungen zur Überwachung von Umweltqualitätsnormen gemäß RL 2008/105/EG, geändert durch 2013/39/EU. - Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Ausschuss Oberirdische Gewässer und Küstengewässer (AO), Ausarbeitung des LAWA-AO-Expertenkreises „Stoffe“, Stand: 27.10.2016, 11 S.
- LAWA (2020): Rahmenkonzeption Monitoring, Teil B, Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen, Arbeitspapier IV.3, Konzeption für Biota-Untersuchungen zur Überwachung von Umweltqualitätsnormen nach der Verordnung zum Schutz von Oberflächengewässern vom 20. Juni 2016 (BGBl. I S. 1373). - Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Ausschuss Oberirdische Gewässer und Küstengewässer (AO), Ausarbeitung des LAWA-AO-Expertenkreises „Stoffe“, Stand: 14.02.2020, 11 S.
- LAWA/LAI/LABO (2016): Bericht zum Kenntnis- und Diskussionsstand betreffend Quecksilberbelastungen in Gewässern und diesbezügliche Relevanz luftbürtiger Quellen. – 2. Bericht der Adhoc-Arbeitsgruppe LAWA, LAI, LABO betreffend Hg-Belastungen, Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft für Immissionsschutz (LAI), Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO), 61 S.
- LM/LUNG M-V (2016): Monitoringprogramm zur Überwachung der Oberflächengewässer und des Grundwassers in Mecklenburg-Vorpommern im Zeitraum 2016-2021. Hrsg: Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und Verbraucherschutz Mecklenburg-Vorpommern & Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern. https://www.lung.mv-regierung.de/dateien/messnetzkonzept_2016_onlineversion.pdf
- OGewV (2016): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung - OGewV) vom 20.06.2016, BGBl. I S. 1373.
- Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik. - Abl. der Europäischen Union L226, 1-17.
- UBA (2016): Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer – Phase 2, UBA-Texte 60/2016, Dessau-Roßlau

Korrespondenzadresse

Dr. Clemens Engelke
Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie
Mecklenburg-Vorpommern
Abteilung 3: Geologie, Wasser und Boden
Dezernat 330: Gewässergüte von Fließ- und Küstengewässern
Goldberger Straße 12b
18273 Güstrow
Tel.: 03843 777 330
E-Mail: clemens.engelke@lung.mv-regierung.de