



Berichte zur Gewässergüte

Stand und Entwicklung der Schadstoff- belastung von Muscheln der Küstengewässer Mecklenburg-Vorpommerns

MEIN WASSER
MEHR INFOS UNTER: MEIN-WASSER-MV.DE



Mecklenburg-Vorpommern

Landesamt für Umwelt,
Naturschutz und Geologie

Impressum

Herausgeber:

Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern
Abteilung 3: Geologie, Wasser und Boden
Goldberger Straße 12 b
18273 Güstrow
Telefon: 0385 / 588 - 64000
Fax: 0385 / 588 - 64106

Projektleitung, Redaktion:

Dipl.-Biol. Mario von Weber

Bearbeitung:

IfAÖ Institut für Angewandte Ökosystemforschung GmbH
Alte Dorfstraße 11
18184 Neu Broderstorf

Zu zitieren als:

LUNG M-V (Hrsg.) (2023): Stand und Entwicklung der Schadstoffbelastung von Muscheln der Küstengewässer Mecklenburg-Vorpommerns. Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern (LUNG M-V), Güstrow, Schriftenreihe des Landesamtes für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern 2023, 77 S.

Titelbild:

LUNG, große biologische Dredge mit Muschelprobe (© Mario von Weber)

Güstrow, im August 2023

Diese Publikation wird im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit des Landesamtes für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern herausgegeben. Sie darf weder von Parteien noch von deren Kandidaten und Helfern während des Wahlkampfes zum Zwecke der Wahlwerbung verwandt werden. Dies gilt für alle Wahlen. Missbräuchlich ist insbesondere die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken oder Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist auch die Weitergabe an Dritte zur Verwendung bei Wahlwerbung. Auch ohne zeitlichen Bezug zu einer bevorstehenden Wahl darf die vorliegende Druckschrift nicht so verwandt werden, dass dies als Parteinahme des Herausgebers zu Gunsten einzelner politischer Gruppen verstanden werden kann. Diese Beschränkungen gelten unabhängig vom Vertriebsweg, also unabhängig davon, auf welchem Wege und in welcher Anzahl diese Druckschrift dem Empfänger zugegangen ist.

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis	4
Tabellenverzeichnis	6
Abbildungsverzeichnis	7
Zusammenfassung	9
1 Einleitung	12
2 Muscheln als Indikatoren der Gewässerbelastung	13
3 Messnetz	15
4 Messprogramm - Schadstoffe und Stoffgruppen	17
5 Material und Methoden	19
5.1 Probenahme von Miesmuscheln und Dreikantmuscheln	19
5.2 Probenaufbereitung	20
5.3 Schadstoffanalytik	20
5.4 Statistische Bearbeitung und Bewertung des Messdatensatzes	22
5.5 Bewertungskriterien der Schadstoffbelastung	23
6 Ergebnisse und Bewertung	25
6.1 Biometrische Parameter	25
6.2 Schadstoffbelastung	26
6.2.1 Arsen und Schwermetalle	27
6.2.2 Organochlorpestizide	50
6.2.3 Polychlorierte Biphenyle (PCB)	58
6.2.4 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	63
6.2.5 Organische Zinnverbindungen (OZV)	67
6.2.6 Polybromierte Diphenylether (PBDE)	71
6.2.7 Chloralkane	73
7 Ausblick	74
8 Quellen	75
8.1 Rechtsnormen und Leitlinien	77

Abkürzungsverzeichnis

As	Arsen
Biota	Organismen, Lebewesen
BDE	Bromierte Diphenylether
BG	analytische Bestimmungsgrenze
BLMP	Bund-/Länder-Messprogramm
Cd	Cadmium
cis	cis-trans-Isomerie
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
CV-AFS	Atomfluoreszenzspektrometrie
DBT	Dibutylzinn
DDD	Dichlordiphenyldichlorethan
DDE	Dichlordiphenyldichloethen
DDT	Dichlordiphenylethan
DDX	Summe von DDT und der Metaboliten DDD, DDE
DIN EN	Deutsche Industrie-Norm und Europäische Norm
EG	Europäische Gemeinschaft
EPA	United States Environmental Protection Agency (US-Umweltschutzbehörde)
EU	Europäische Union
EU-POP-VO	Verordnung (EU) 2019/1021 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. Juni 2019 über persistente organische Schadstoffe (Neufassung)
FG	Feuchtgewicht
GC-CV-AFS	Gaschromatographie-Atomfluoreszenzspektrometrie
GC-HRMS	Gaschromatographie-Hochauflösende Massenspektrometrie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GC/MS-NCI	Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Negative Chemische Ionisation
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HCB	Hexachlorbenzol
HCBD	Hexachlorbutadien
HCH	Hexachlorcyclohexan
HCL	Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure)
HELCOM	Baltic Marine Environment Protection Commission - Helsinki Commission
Hg	Quecksilber
HNO ₃	Salpetersäure
ICES	International Council for the Exploration of the Sea (Inter. Rat für Meeresforschung)
IfAÖ	Institut für Angewandte Ökosystemforschung GmbH
ISO/IEC	internationale Norm ISO/IEC 27001 Information technology – Security techniques – Information security management systems – Requirements
KI	Konditionsindex
KOH	Kaliumhydroxid
LAWA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser
LFGB	Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch
LUNG M-V	Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern
MBT	Monobutylzinn

Me-Hg	Methylquecksilber
MCCP	mittelkettige Chlorparaffine (Chloralkane) (C14-C17)
MSRL	Richtlinie 2008/56/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 17. Juni 2008 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Meeresumwelt (Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie)
MV	Mecklenburg-Vorpommern
MW	Mittelwert
Ni	Nickel
OGewV	Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung)
OZV	Organozinnverbindungen
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
Pb	Blei
PBDE	Polybromierte Diphenylether
PCB	Polychlorierte Biphenyle (ndl-PCB: non-dioxin-like; dl-PCB: dioxin-like.PCB)
PeCB	Pentachlorbenzol
PFOS	Perfluorooctansulfonsäure
POP	Persistent Organic Pollutants
PSU	Practical Salinity Unit (Die Salinität von 1 PSU entspricht 1 ‰ und 1 g/l.)
SCCP	kurzkettige Chlorparaffine (Chloralkane) (C10–C13)
SEPA	Swedish Environmental Protection Agency (Schwedische Umweltbehörde)
TBT	Tributylzinn
TG	Trockengewicht
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid
trans	cis-trans-Isomerie
UBA	Umweltbundesamt
UPB	Umweltprobenbank
UQN	Umweltqualitätsnorm
WGS 84	World Geodetic System 1984 (geodätisches Referenzsystem als einheitliche Grundlage für Positionsangaben)
WRRL	Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (Wasserrahmenrichtlinie)
Zn	Zink
Σ	Summe

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Liste der Messstellen mit geografischer Lage und Wassertiefen.....	15
Tabelle 4-1: Liste der analysierten Stoffe/Stoffgruppen und deren Bezug zur WRRL, Stockholm POPs-Konvention und zu HELCOM	18
Tabelle 5-1: Derzeit beim Muschelmonitoring verwendete Untersuchungsmethoden	21
Tabelle 5-2: Umweltqualitätsnormen (UQN) für Biota gemäß OGewV und Schwellenwerte für Schadstoff-Kernparameter von HELCOM.....	24
Tabelle 6-1: Belastung von Miesmuscheln und Dreikantmuscheln mit Arsen und Schwermetallen repräsentiert durch die während der letzten drei Messkampagnen ermittelten niedrigsten und höchsten Mediankonzentrationen (mg/kg FG bzw. µg/kg FG) sowie die prozentualen Me-Hg-Anteile an den von Gesamtquecksilber-Konzentrationen (aktuell gültige UQN und HELCOM-Schwellenwerte zum Vergleich).....	49
Tabelle 6-2: Belastung von Miesmuscheln und Dreikantmuscheln mit Chlorpestiziden repräsentiert durch die während der letzten drei Messkampagnen ermittelten niedrigsten und höchsten Mediankonzentrationen (µg/kg FG) (aktuell gültige UQN zum Vergleich).....	53
Tabelle 6-3: Belastung von Miesmuscheln und Dreikantmuscheln mit DDT und Metaboliten repräsentiert durch die während der letzten drei Messkampagnen ermittelten niedrigsten und höchsten Mediankonzentrationen (µg/kg FG).....	57
Tabelle 6-4: PCB-Belastung von Miesmuscheln und Dreikantmuscheln repräsentiert durch die während der letzten drei Messkampagnen ermittelten niedrigsten und höchsten Mediankonzentrationen (µg/kg FG) (aktuell gültige HELCOM-Schwellenwerte zum Vergleich).....	62
Tabelle 6-5: PAK-Belastung von Miesmuscheln und Dreikantmuscheln repräsentiert durch die während der letzten drei Messkampagnen ermittelten niedrigsten und höchsten Mediankonzentrationen (µg/kg FG) (aktuell gültige UQN zum Vergleich).....	65
Tabelle 6-6: OZV-Belastung von Miesmuscheln und Dreikantmuscheln repräsentiert durch die während der letzten drei Messkampagnen ermittelten niedrigsten und höchsten Mediankonzentrationen (µg/kg FG).....	68
Tabelle 6-7: PBDE-Belastung von Miesmuscheln und Dreikantmuscheln repräsentiert durch die während der letzten drei Messkampagnen ermittelten niedrigsten und höchsten Mediankonzentrationen (µg/kg FG) (aktuell gültige UQN zum Vergleich).....	72
Tabelle 6-8: Belastung von Miesmuscheln und Dreikantmuscheln mit kurz- und mittelkettigen Chloralkanen. Streubreite (Min-Max) der während der letzten drei Messkampagnen gemessenen Konzentrationen bzw. Bestimmungsgrenzen (µg/kg FG).....	73

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Klumpen von Miesmuscheln und Muscheln im Netz einer Dredge	13
Abbildung 2-2: Ansammlung von Dreikantmuscheln auf einer Großmuschel siedelnd (oben). <i>Dreissena polymorpha</i> (links unten) und <i>D. bugensis</i> (rechts unten)	14
Abbildung 3-1: Lage der Probenahmestellen für die Beprobung von Miesmuscheln und Dreikantmuscheln	16
Abbildung 5-1: Dredge („Kieler Kinderwagen“) zur Beprobung von Miesmuscheln (oben). Kleine Hand-Dredge zur Beprobung von Dreikantmuscheln (unten).	19
Abbildung 6-1: Mittlere Schalenlängen und Konditionsindizes mit Streuungsmaßen der Miesmuschel- Proben aus den sechs Probengebieten	25
Abbildung 6-2: Mittlere Schalenlängen und Konditionsindizes mit Streuungsmaßen von Dreikantmuschel-Proben aus den zwei Probengebieten	26
Abbildung 6-3: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von Arsen in Miesmuscheln und Dreikantmuscheln	29
Abbildung 6-4: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von Blei bei Miesmuscheln und Dreikantmuscheln	32
Abbildung 6-5: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von Cadmium in Miesmuscheln und Dreikantmuscheln	35
Abbildung 6-6: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von Chrom in Miesmuscheln und Dreikantmuscheln	37
Abbildung 6-7: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von Kupfer in Miesmuscheln und Dreikantmuscheln	39
Abbildung 6-8: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von Nickel in Miesmuscheln und Dreikantmuscheln	41
Abbildung 6-9: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von Zink in Miesmuscheln und Dreikantmuscheln	43
Abbildung 6-10: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von Quecksilber in Miesmuscheln und Dreikantmuscheln	46
Abbildung 6-11: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von gamma-HCH in Miesmuscheln und Dreikantmuscheln	51
Abbildung 6-12: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von DDX in Miesmuschel und Dreikantmuscheln.	56
Abbildung 6-13: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von ndl-PCB in Miesmuscheln und Dreikantmuscheln	61
Abbildung 6-14: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von Summe-PAKs in Miesmuscheln und Dreikantmuscheln	66

Abbildung 6-15: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von OZV in Miesmuscheln und Dreikantmuscheln 70

Zusammenfassung

Im Rahmen der chemischen Gewässerüberwachung führt das Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern (LUNG M-V) ein Monitoring-Programm zur Erfassung der zeitlichen und räumlichen Veränderungen der Schadstoffbelastung von Muscheln in den Küstengewässern von Mecklenburg-Vorpommern durch. Als Bestandteil des Bund-/Länder-Messprogramms (BLMP) dient das Muschelmonitoring der Überwachung der Schadstoffbelastung der Ostsee. Es erfüllt Verpflichtungen aus dem Übereinkommen zum Schutz der Meeresumwelt der Ostsee (HELCOM), der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, Richtlinie 2000/60/EG) und der Europäischen Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie (MSRL, Richtlinie 2008/56/EG) sowie deren nationale Umsetzung in der Oberflächengewässerverordnung (OGewV).

Muscheln sind gut geeignete Indikatoren für die Schadstoffbelastung von Organismen (Biota). Seit 1994 werden Miesmuscheln (*Mytilus edulis*-Komplex) an vier Probenstellen in äußeren Küstengewässern (vor Poel, Warnemünde, Zingst, Usedom) und in zwei inneren Küstengewässern (Wismar Wendorf, Werftstandort Warnemünde) beprobt. Mit der Umsetzung von Anforderungen der WRRL wurde die in den ausgesüßten Küstengewässern Peenestrom und Kleines Haff verbreitete Dreikantmuschel (*Dreissena spec.*) in das Biota-Schadstoffmonitoring einbezogen. Die Beprobung der Muscheln erfolgt im Herbst, vorzugsweise im Oktober und November. Mit der chemischen Analyse von Arsen, Schwermetallen und organischen Schadstoffgruppen in Weichkörperproben wurden wechselnde, vom LUNG M-V ausgewählte Analyselabore, beauftragt.

Der vorliegende Bericht präsentiert die Ergebnisse der statistischen Analyse des im Verlauf des Muschel-Schadstoffmonitorings erhobenen Datensatzes an Schadstoffmesswerten. Mit der Auswertung sollten zeitliche Trends der Schadstoffbelastung und aktuelle Belastungsniveaus aufgezeigt werden. Die statistische Trendermittlung wurde gemäß den Vorgaben der OGewV (2016) durchgeführt. Zur Bewertung der Konzentrationen gemäß OGewV wurden die für Biota festgelegten Umweltqualitätsnormen (Biota-UQN) herangezogen.

Für das Halbmetall Arsen und für Schwermetalle liegen seit 1994 (Miesmuschel) bzw. 2000 (Dreikantmuschel) Ergebnisse vor. In Bezug auf **Arsen** wurde an allen acht Probenstellen eine tendenzielle Zunahme der Belastung registriert. Bei den Metallen **Blei**, **Cadmium**, **Chrom** und **Nickel** kam es lokal an Probenstellen an der Außenküste zu einem signifikanten Rückgang der Konzentrationen. **Kupfer** und **Zink** zeigten an den meisten Probenstellen eine signifikante Abnahme der Belastung.

Bei dem mit einer Biota-UQN von 20 µg/kg FG belegtem **Quecksilber** traten in der 1990er-Jahren vereinzelt noch Überschreitungen der UQN auf. Mit Beginn der 2000er-Jahre wurde die UQN an keiner Messstelle mehr überschritten. Bei Wismar Wendorf, Zingst, Usedom und im Peenestrom lag ein signifikanter Rückgang der Quecksilbergehalte in Miesmuscheln bzw. in Dreikantmuscheln vor. Der Anteil von **Methyl-Quecksilber** (Me-Hg) am Gesamtquecksilbergehalt wies regionale Unterschiede auf, mit höheren Anteilen an den westlichen Probenstellen als an den östlichen.

Im Unterschied zu den Befunden der Analytik organischer Schadstoffgruppen traten bei Arsen und Metallen im Allgemeinen keine auffälligen Belastungsunterschiede zwischen den inneren Küstengewässern und den Seegebieten an der Außenküste auf.

Das Messprogramm für organische Schadstoffe umfasste verschiedene Chlorpestizid-Gruppen, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Organozinnverbindungen, polybromierte Diphenylether (PBDE) und Chloralkane.

Bei den Hexachlorcyclohexanen (**HCH**) lag der Fokus auf γ -HCH, dem mittlerweile verbotenen Insektizid Lindan. Bereits frühzeitig wurde ein Rückgang der γ -HCH-Konzentrationen bei den Miesmuscheln erkennbar. Der kleinere Datensatz der Dreikantmuscheln deutet aber ebenfalls eine Abnahme der Konzentrationen an.

Die Belastung mit Hexachlorbenzol (**HCB**) befand sich an allen Messstellen weit unter der UQN von 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG. Entsprechendes galt auch für Hexachlorbutadien (**HCBD**) und **Dicofol**, deren Konzentrationen im Muschelweichkörper immer weit unterhalb der UQN von 55 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG bzw. 33 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG lag.

Bei **Heptachlor** und **Heptachlorepoxyd** lag die Belastung der Muscheln zumeist unterhalb der jeweils erreichten analytischen Bestimmungsgrenzen (BG). Die Daten erlaubten keine konkrete Berechnung der Summe Heptachlor und Heptachlorepoxyd, für die eine Biota-UQN von 0,0067 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG existiert. Andererseits deuten die niedrigen BG auf eine lokale Einhaltung der Biota-UQN hin.

Die gemessenen Konzentrationen des seit Jahrzehnten verbotenen Insektizids **DDT** und seiner Metaboliten **DDD** und **DDE** wiesen deutliche regionale Unterschiede auf. Eine anfangs höhere Belastung der Miesmuscheln aus den inneren Küstengewässern nahm im Laufe der Zeit ab. Derzeit ist sie aber noch über dem niedrigen Belastungsniveau der Muscheln an der Außenküste. An beiden Probenstellen der Dreikantmuscheln liegt eine signifikante Abnahme von DDT und Metaboliten vor.

Bei den polychlorierten Biphenylen (**PCB**) wiesen die von Werft und Gewerbe geprägten Messstellen eine deutliche höhere Belastung des Parameters Summe 6-PCB auf, wobei jedoch am Werftstandort Warnemünde ein signifikanter Belastungsrückgang vorlag und bei Wismar Wendorf nicht. An allen Probenstellen entlang der Außenküste kam es zu einer signifikanten Abnahme der vergleichsweise niedrigen PCB-Belastung im betrachteten Zeitraum. Bei den Dreikantmuscheln zeichnete sich im Kleinen Haff ein tendenzieller Rückgang der PCB-Konzentrationen ab.

Von der großen Schadstoffgruppe der Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (**PAK**) wurde die beim Monitoring übliche Summe 16-PAK analysiert und die Belastung der jeweils mit einer Biota-UQN belegten Stoffe Benzo(a)pyren und Fluoranthen bewertet. Da bislang nur wenige PAK-Messkampagnen durchgeführt wurden, waren Trendanalysen nicht möglich. Die Daten zeigen aber für Miesmuscheln bei Zinst und vor Usedom eine Abnahme der Summe 16-PAK-Gehalte. An den übrigen Messstellen wiesen die Messwerte ungerichtete Streuungen auf. Bei den Dreikantmuscheln ergab die Analyse des etwas größeren Datensatzes eine signifikante Abnahme der PAK im Peenestrom und Kleinen Haff. Bei Benzo(a)pyren und Fluoranthen wurden keine Überschreitungen der UQN von 5 bzw. 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG festgestellt.

Die Auswertung der Schadstoffdaten in Bezug auf Organozinnverbindungen (OZV) konzentrierte sich auf die Verbindungen Monobutylzinn (**MBT**), Dibutylzinn (**DBT**) und Tributylzinn (**TBT**) und deren Summe XBT. Erwartungsgemäß waren Miesmuscheln der Hafen- und Industriestandorte bei Wismar und Warnemünde deutlich höher mit OZV belastet als ihre Artgenossen an der Außenküste, wo die ab dem Jahr 2000 ermittelte OZV-Belastung gleichbleibend niedrig war. Bei Wismar Wendorf, am Werftstandort Warnemünde und bei den Dreikantmuscheln vom Peenestrom und Kleinen Haff wurden stark schwankende Konzentrationen im Verlauf der Messkampagnen beobachtet.

Aus der großen Gruppe der polybromierten Diphenylether (**PBDE**) sind sechs Einzelsubstanzen (Kongenere) durch die OGeV reguliert. Für die Summe 6-PBDE existiert eine niedrige Biota-UQN von 0,0085 µg/kg FG. Miesmuscheln von den Hafestandorten Wismar und Warnemünde erwiesen sich als am stärksten mit PBDE belastet, wobei hierfür fast ausschließlich PBDE-47 verantwortlich war. Eine Beurteilung der PBDE-Befunde in Bezug auf die Einhaltung der Biota-UQN von 0,0085 µg/kg FG ist nicht möglich, da die Bestimmungsgrenzen für einzelne PBDE-Kongenere ungefähr um das 1,8- bis 35-fache oberhalb des UQN-Wertes lagen. Mögliche Überschreitungen oder auch Unterschreitungen der UQN unterhalb der Bestimmungsgrenze sind mit den derzeit üblichen Analyseverfahren messtechnisch nicht zu erfassen. Es ist aber gerechtfertigt von einer flächendeckenden Überschreitung der sehr geringen UQN auszugehen.

Die Belastung mit kurz- und mittelkettigen **Chloralkanen** SCCP (C10-C13) und MCCP (C14-C17) lag zumeist unterhalb der vom Analyzelabor erreichten Bestimmungsgrenze (0,1 bzw. 0,3 µg/kg FG).

1 Einleitung

Im Rahmen des Küstenmonitorings des Landes Mecklenburg-Vorpommern werden seit Mitte der 1990er Jahre natürliche Muschelbestände auf deren Belastung mit Schadstoffen untersucht. Die Überwachung erfolgt in äußeren und inneren Küstengewässern und dient der Erkennung von räumlichen und zeitlichen Veränderungen der Schadstoffbelastung von Biota (Organismen).

Als Bestandteil des Bund-/Länder-Messprogramms (BLMP) dient das Muschelmonitoring der Überwachung der Schadstoffbelastung der Ostsee. Es erfüllt damit Verpflichtungen aus dem Übereinkommen zum Schutz der Meeresumwelt der Ostsee (HELCOM) und aus Richtlinien der Europäischen Union (EU) und deren nationale Umsetzung in der Oberflächengewässerverordnung (OGewV).

Die Europäische Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, Richtlinie 2000/60/EG) ist der Rechtsrahmen, nachdem der Zustand der Oberflächen- und Küstengewässer mittels biologischer, chemischer und hydromorphologischer Qualitätskomponenten zu überprüfen ist.

Zur Überwachung des chemischen Belastungszustands sind in Tochtrichtlinien (Richtlinie 2008/105/EG und 2013/39/EU) ökotoxikologisch abgeleitete Umweltqualitätsnormen (UQN) für eine Reihe von Schadstoffen und Schadstoffgruppen festgelegt. Für das Monitoring von Biota (Fische, Muscheln) sind derzeit Umweltqualitätsnormen (UQN) als Grenzwerte für 11 prioritäre Stoffe bzw. Stoffgruppen festgelegt, die mit zur Bewertung des „guten chemischen Zustandes“ eines Gewässers herangezogen werden.

Gemäß Art. 16 Abs. 6 WRRL sind die Einleitungen, Emissionen und Verluste „Prioritär gefährlicher Stoffe“ zu beenden oder schrittweise einzustellen, um das Ziel der WRRL, den guten Zustand der Oberflächengewässer, zu erreichen.

Ein entsprechendes Ziel, mit Fokus auf die Meeresgewässer, hat die 2008 in Kraft getretene EU-Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie (Richtlinie 2008/56/EG, MSRL). Ihre Umsetzung umfasst das Küstenmeer bis 12 Seemeilen vor der Küste sowie die Ausschließliche Wirtschaftszone (AWZ). Im Hinblick auf die Überwachung des chemischen Zustands wurden für die Küstengewässer (1-12 Seemeilen) und die AWZ die Vorgaben der WRRL übernommen (LAWA, 2014).

Mit dem vorliegenden Bericht werden wesentliche Ergebnisse des Schadstoffmonitorings im Zeitraum 1994 bis 2019 an Muscheln aus Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns zusammenfassend vorgelegt. Im Blickpunkt steht dabei die Prüfung der Einhaltung der Biota-UQN für die in der OGewV (2016) geregelten Stoffe und die Frage, ob sich aus den bestehenden Zeitreihen Trends zur Belastung mit einzelnen Schadstoffen ableiten lassen. Die dabei genutzten Messstellen befinden sich alle küstennah im Geltungsbereich der WRRL.

2 Muscheln als Indikatoren der Gewässerbelastung

Muscheln werden bereits seit Jahrzehnten als gut geeignete Bioindikatoren für die Schadstoffbelastung von Gewässern genutzt. Als Primärkonsumenten filtern sie ihre Nahrung aus dem Umgebungswasser und reichern dabei Schadstoffe direkt oder über ihre Nahrung im Körper an. Als relativ schadstofftolerante Organismen können sie zahlreiche Stoffe aufnehmen und akkumulieren. Außerdem sind ihre Standorttreue, ihre zumeist weite Verbreitung und gute Verfügbarkeit weitere Eigenschaften, die Muscheln, neben Fischen, zu häufigen Monitoring-Arten bei der chemischen Gewässerüberwachung mit Biota machen.

In den Küstengewässern von Nord- und Ostsee werden Miesmuscheln für das chemische Biota-Monitoring verwendet. Hinsichtlich der taxonomischen Artbestimmung ist die Situation jedoch nicht eindeutig. Während Miesmuschelbestände an der Nordsee der Art *Mytilus edulis* zugerechnet werden, kommt an der Ostsee, neben *M. edulis*, auch die Pazifische Miesmuschel *M. trossulus* vor (Paulus et al. 2018). Allgemein tritt *M. trossulus* verstärkt in östlicheren Meeresgebieten von Mecklenburg-Vorpommern auf, während *M. edulis* im Westen vorherrscht. Eine Untersuchung an der Probenahmefläche „Darßer Ort“ der Umweltprobenbank ergab dort eine Durchmischung von *M. edulis* (ca. 80%) und *M. edulis* x *M. trossulus*-Hybriden (ca. 20%) (Quack et al. 2010). Aufgrund der unbestimmten systematischen Einordnung ist es angebrachter vom *Mytilus edulis*-Komplex zu sprechen. Beide Miesmuschelarten lassen sich im Freiland anhand schalenmorphologischer Kriterien nicht unterscheiden (Abbildung 2-1). Auf die Problematik, die sich aus einem möglichen unterschiedlichen Akkumulationspotenzial beider Arten für das chemische Monitoring ergibt, soll hier nicht weiter eingegangen werden. Im Folgenden ist mit „Miesmuschel“ und *Mytilus edulis* immer der *Mytilus edulis*-Komplex gemeint.



Abbildung 2-1: Klumpen von Miesmuscheln und Muscheln im Netz einer Dredge

Im Rahmen der Umsetzung des Monitoringprogramms nach EG-WRRL wurde auch das Kleine Haff und der Peenestrom, als Teil des grenzüberschreitenden Gewässersystems Stettiner Haff und Teil der Flussgebietseinheit Oder, in das reguläre Muschel-Schadstoffmonitoring einbezogen.

Da in diesen stark ausgesüßten Küstengewässern keine Miesmuscheln heimisch sind, wurde die dort weit verbreitete Wandermuschel (*Dreissena polymorpha*) als Schadstoffindikator gewählt. Diese Art wird auch von der Umweltprobenbank (UPB) für das Schadstoffmonitoring in Binnengewässern verwendet.

Ab ungefähr Mitte der 2010er Jahre breitete sich eine weitere Dreikantmuschel-Art, die Quagga-Muschel (*Dreissena rostriformis bugensis*) an den Messstellen im Peenestrom und dem Kleinen Haff aus und verdrängt seitdem zunehmend die bis dahin dominant vorkommende *D. polymorpha* (Meßner und Zettler, 2015). Bei beiden Dreikantmuschel-Arten handelt es sich um invasive Arten, deren Ursprungsgebiet im Schwarzmeer-Raum liegt. In den ufernahen Probenflächen besiedeln beide Arten vorzugsweise Hartsubstrat, das von Großmuscheln oder eigenen Artgenossen geboten wird. Während zunächst die noch dominierende *D. polymorpha* in ausreichender Anzahl zur Verfügung stand, werden seit 2019, aus Gründen des Probenahmeaufwandes und der unsicheren Artbestimmung im Feld, Mischproben aus beiden *Dreissena*-Arten für die Schadstoffanalytik verwendet.



Abbildung 2-2: Ansammlung von Dreikantmuscheln auf einer Großmuschel siedelnd (oben). *Dreissena polymorpha* (links unten) und *D. bugensis* (rechts unten)

3 Messnetz

Das Messnetz der chemischen Gewässerüberwachung mit Muscheln umfasst Probenstellen in den äußeren und inneren Küstengewässern von Mecklenburg-Vorpommern. Im Westen, in der Mecklenburger Bucht, werden Miesmuscheln in der inneren Wismarbucht bei Wismar Wendorf und an der Außenküste nördlich von Poel beprobt. Bei Warnemünde werden am Werftstandort im Breitling, dem verbreiterten Mündungsbereich der Unterwarnow und an der Außenküste östlich des Seekanals, Proben entnommen. Weiter östlich befinden sich Messstellen für Miesmuscheln in der Prerowbucht nördlich von Zingst und in der Pommerschen Bucht nördlich Usedom westlich der Oderbank.

Die Beprobung von Dreikantmuscheln erfolgt im Peenestrom östlich der Zecheriner Brücke und im Kleinen Haff bei der Ortschaft Kamminke (Abbildung 3-1).

Im Rahmen der ersten Messkampagnen wurden Miesmuscheln an sechs Probenstellen jährlich beprobt. Mit Integration der *Dreissena*-Messstellen in das Messnetz, wurde ein rollierendes Monitoring von jährlich vier Stationen eingeführt, so dass der Erfassungszyklus einzelner Messstellen aktuell alle 2 Jahre beträgt.

In Tabelle 3-1 sind die Zielkoordinaten der LUNG-Messstellen und die Wassertiefen (Min-Max) im Probenahmegebiet angegeben.

Tabelle 3-1: Liste der Messstellen mit geografischer Lage und Wassertiefen.

Gewässer	Messstellen- bezeichnung	Zielkoordinaten [WGS 84]		Wassertiefen im Probenahmegebiet [m]
		nördl. Breite	östl. Länge	
Miesmuschel				
Wismarbucht	Wismar Wendorf	53°54,4′	11°26,5′	1 – 5
Mecklenburger Bucht	Nördlich Poel	54°07,9′	11°25,0′	5 - 16
Unterwarnow	Warnemünde Werftstandort	54°09,9′	12°06,0′	2 - 6
Mecklenburger Bucht	Nördlich Warnemünde	54°13,9′	12°04,0′	6 - 13
Prerowbucht	Nördlich Zingst	54°28,6′	12°41,6′	5 - 12
Pommersche Bucht	Nördlich Usedom Oderbank	54°00,4′	14°14,0′	10 - 17
Dreikantmuschel				
Peenestrom	Östlich Zecheriner Brücke	53°52,2′	13°49,7′	1 – 2,5
Kleines Haff	Westlich Kamminke	53°51,9′	14°08,4′	1 - 2

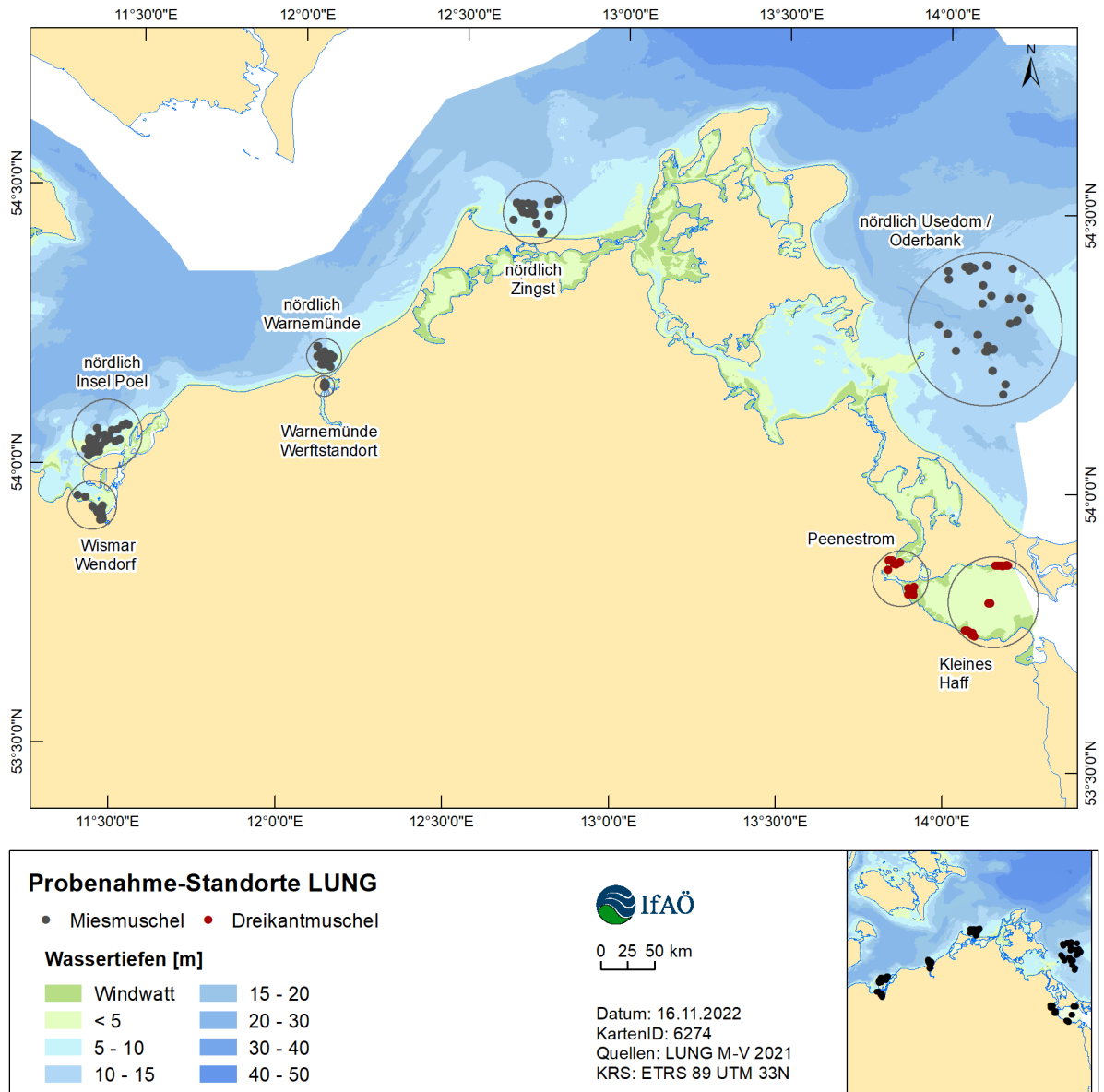


Abbildung 3-1: Lage der Probenahmestellen für die Beprobung von Miesmuscheln und Dreikantmuscheln

4 Messprogramm - Schadstoffe und Stoffgruppen

Das Messprogramm dient der Erfassung von Schadstoffen, die sich in Muscheln anreichern und in Wasserproben aufgrund ihrer geringen oder stark schwankenden Konzentration nur schlecht überwacht werden können. Es lässt sich in die beiden Schadstoffgruppen „Metalle“ und „Organische Schadstoffe“ einteilen.

Der Umfang der untersuchten Schadstoffgruppen wurde im Verlauf des Muschelmonitorings stetig erweitert. So erforderte die Implementierung der WRRL und der mit ihr verbundenen Richtlinien zur chemischen Gewässerüberwachung eine Erweiterung des Messprogramms um weitere Schadstoffe.

Metalle sind als chemische Elemente natürliche Bestandteile der Umwelt und ubiquitär verbreitet. Einige der analysierten Metalle sind als Spurenelemente für den Stoffwechsel von Biota essentiell. Durch menschliche Aktivitäten wie Bergbau und technische Nutzung sind Metallkonzentrationen in der Umwelt aber über ihr natürliches Maß teils deutlich angestiegen und können dann toxische Wirkungen verursachen. Umgangssprachlich werden Metalle und Halbmetalle, die bereits in Spurenkonzentrationen ökotoxikologische Relevanz besitzen, als „Schwermetalle“ bezeichnet. Die in Biota ermittelten Metallgehalte sind das Resultat der natürlichen Hintergrundbelastung und von anthropogenen Einträgen.

Neben Schwermetallen sind verschiedene Einzelsubstanzen und Gruppen von **organischen Schadstoffen** Teil des Messprogramms. Charakteristische Eigenschaften dieser als POPs (Persistent Organic Pollutants) bezeichneten Stoffe ist ihr nach Freisetzung langer Verbleib in der Umwelt (Persistenz), ihr Potenzial sich über Nahrungsketten, insbesondere im Fettgewebe von Organismen anzureichern (Bioakkumulation) und dann schädliche Wirkungen auf die Gesundheit auszuüben (Toxizität). Stoffe mit diesen negativen Eigenschaften werden daher auch als PBT-Schadstoffe bezeichnet. Ein weiteres Merkmal von POPs ist ihr Potenzial zur weiträumigen Verbreitung über Luft- und Meeresströmungen. Die meisten im Messprogramm analysierten POPs wurden vom Menschen für bestimmte Anwendungszwecke hergestellt. Andere wie polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), entstehen unbeabsichtigt bei der Verbrennung fossiler Treibstoffe oder anderer thermischer Prozesse.

In Tabelle 4-1 sind die im Messprogramm enthaltenen Schadstoffe bzw. Schadstoffgruppen aufgeführt. Einige Verbindungen, die als prioritär gefährlicher Stoff nach WRRL gelistet und mit einer UQN belegt sind, sind in der Tabelle gekennzeichnet. Neben der WRRL können organische Stoffe auch durch Konventionen, wie dem Stockholmer Übereinkommen von 2001 zum Schutz der menschlichen Gesundheit und Umwelt vor persistenten organischen Chemikalien reguliert sein. Mit der Umsetzung des Stockholmer POP-Übereinkommens verpflichteten sich die Vertragsparteien, die Freisetzung solcher Stoffe durch geeignete Maßnahmen zu unterbinden oder zumindest, so weit wie mit vertretbarem Aufwand technisch möglich, zu reduzieren. Im Rahmen der 2004 in Kraft getretenen EU-POP-Verordnung (EG 850/2004) wurde das Stockholmer POP-Übereinkommen in EU-Recht umgesetzt.

Eine weitere Verpflichtung zur Überwachung der Schadstoffbelastung von Biota ergibt sich aus den Aktivitäten der Helsinki-Kommission zum Schutz der Meeresumwelt des Ostseeraums (HELCOM). So zählen verschiedene Schadstoffe zu den prioritären HELCOM-Kernparametern, für die Referenzwerte als Bewertungskriterium existieren (Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1: Liste der analysierten Stoffe/Stoffgruppen und deren Bezug zur WRRL, Stockholm POPs-Konvention und zu HELCOM

Stoff/Stoffgruppe	Abk.	Prioritärer Stoff nach WRRL mit Biota-UQN	Stockholm-Konvention (EU-POP-VO)	HELCOM Kernparameter
Metalle/Halbmetail				
Arsen	As			
Blei	Pb			X
Cadmium	Cd			X
Chrom	Cr			
Kupfer	Cu			
Nickel	Ni			
Quecksilber	Hg	X		X
Methylquecksilber	Me-Hg			
Zink	Zn			
Organische Schadstoffe				
Hexachlorcyclohexan	HCHs		X (β - und γ - HCH)	
Hexachlorbenzol	HCB	X	X	
Pentachlorbenzol	PeCB		X	
Dichlordiphenyl-trichlorethan und Metaboliten	DDT DDD DDE		X	
Hexachlorbutadien	HCBD	X	X	
Heptachlor/Heptachlorepoxyd		X	X	
Polychlorierte Biphenyle	PCB		X	X
Polybromierte Diphenylether	PBDE	X		X
Organische Zinnverbindungen	MBT DBT TBT			X (TBT)
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	16 PAK EPA	X (Benzo(a)pyren Fluoranthen)		X
Chloralkane (kurz- und mittelkettig)	SCCP, MCCP		X (SCCP)	

5 Material und Methoden

5.1 Probenahme von Miesmuscheln und Dreikantmuscheln

In Übereinstimmung mit HELCOM-Richtlinien (HELCOM, 2017) erfolgt die Probenahme der Muscheln im Herbst, vorzugsweise im Oktober-November. An den Probenstellen an der Außenküste wurden Miesmuscheln mit Hilfe einer Dredge vom Typ „Kieler Kinderwagen“ von Bord des Behördenschiffes „Strelasund“ beprobt.

In den flachen inneren Küstengewässern wurden Miesmuscheln oder Dreikantmuscheln mit Hilfe eines kleineren Bootes und einer Handdredge (Breite 50 cm) beprobt. In allen Probengebieten wurden jeweils drei räumlich getrennte Einzelproben entnommen, um einen Eindruck von der Variabilität der regionalen Schadstoffbelastung zu erhalten (Abbildung 5-1).

Im Rahmen der Anpassung des Muschel-Schadstoffmonitorings an Anforderungen der WRRL wurden das Kleine Haff und der Peenestrom als weitere Probenahmegebiete in den regulären Beprobungsmodus integriert. Alle Probenstellen werden seitdem nicht mehr jährlich, sondern in 2-jährigem Abstand beprobt.

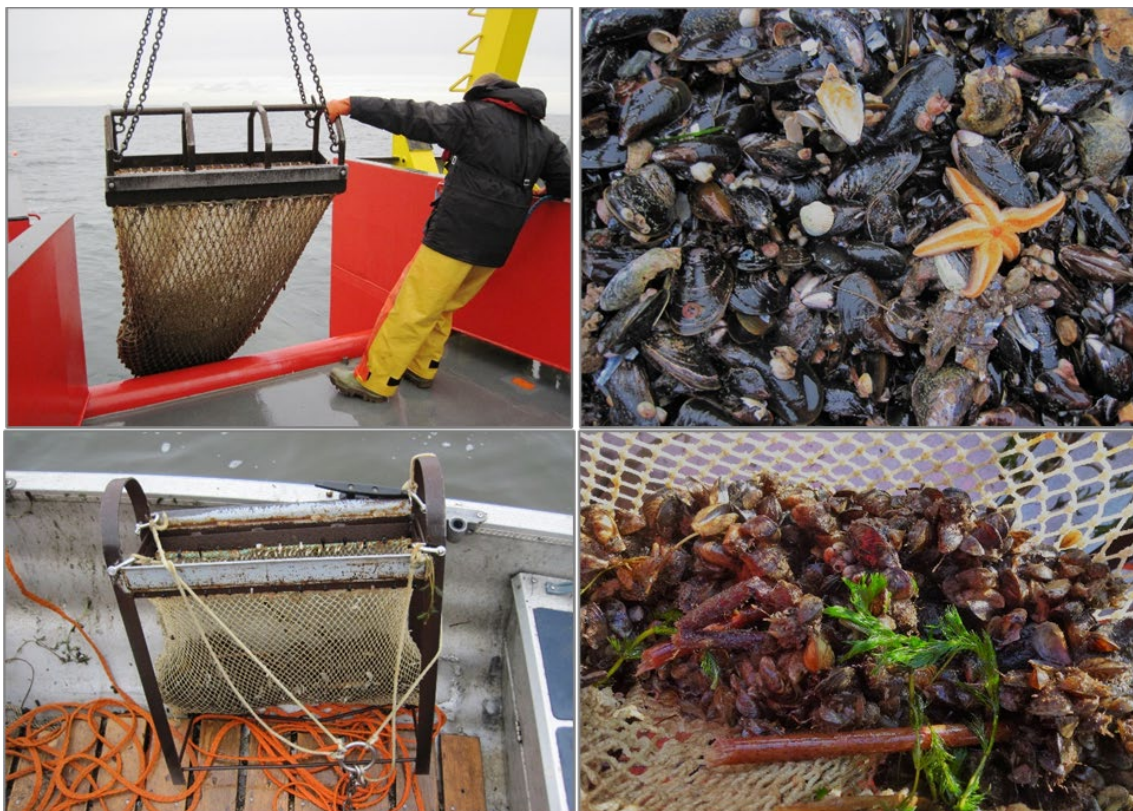


Abbildung 5-1: Dredge („Kieler Kinderwagen“) zur Beprobung von Miesmuscheln (oben). Kleine Hand-Dredge zur Beprobung von Dreikantmuscheln (unten).

5.2 Probenaufbereitung

Alle Muschelproben wurden am Ende der Probenahmen zum beauftragten Institut gebracht, wo die Probenaufbereitung und die Ermittlung der biometrischen Daten durchgeführt wurden. Zunächst wurden die Muscheln über Nacht in belüftetem Wasser, das aus dem Probenahmegebiet stammte, gehältert. Am Folgetag erfolgte die Sektion der Muscheln in einer Reinraumbank.

Die Muscheln wurden zunächst nach Durchtrennen des Schließmuskels an einer Schalseite geöffnet und so aufgestellt, dass das in ihnen befindliche Wasser ablaufen konnte. Dann wurde der komplette Weichkörper mit Hilfe eines Skalpells (Nickel-/Chrom-frei) von den Schalen abgelöst. Während bei den Miesmuscheln anfangs 50 Weichkörper zu einer Mischprobe vereinigt wurden, wurden zuletzt, mit steigendem Analyseumfang, i.d.R. 120 Individuen für eine Probe verwendet. Bei den deutlich kleineren Dreikantmuscheln bestand eine Probe aus bis zu 300 Individuen, um ausreichend Weichkörpermasse für die chemische Analytik zu erhalten.

Zur Dokumentation der biometrischen Daten wurden außerdem noch die Schalenlänge sowie das Feucht- und Schalengewicht von entweder allen bzw. 50 Individuen einer Muschelprobe erfasst. Zusammen mit dem vom Analyselabor ermittelten Trockengewicht einer Mischprobe, dienten die biometrischen Daten auch zur Berechnung eines Konditionsindexes.

Die bei -20°C zwischengelagerten Weichkörperproben wurden nach Abschluss aller Probenahmen zur Probenaufarbeitung und Schadstoffanalytik an das jeweils beauftragte Analyselabor übergeben.

5.3 Schadstoffanalytik

Seit Beginn des Monitoringprogramms wurde die chemische Analytik der Muschelproben durch vom LUNG-MV beauftragte akkreditierte Labore ausgeführt. Dabei erfüllten die Labore die nach OGeV (2016) vorgeschriebenen Qualitätsanforderungen (Akkreditierung nach ISO/IEC 17025).

Im Laufe der Zeit kam es mehrfach zu einem Wechsel der Analyselabore und als Folge auch der im Labor etablierten Untersuchungsmethoden. Grundsätzlich erfolgte jedoch immer eine Anpassung der analytischen Methoden, um den gestiegenen Anforderungen der Rückstandsanalytik gerecht zu werden. Dennoch konnte es auch bei Einsatz der besten verfügbaren Methode vorkommen, dass Labore die erforderliche analytische Bestimmungsgrenze für Stoffe mit sehr niedriger Umweltqualitätsnorm nicht erreichten.

Eine genauere Beschreibung der „Historie der Methoden“ seit Beginn des Monitoringprogramms muss hier unterbleiben. Stattdessen seien hier nur die verwendeten Methoden des derzeit beauftragten Analyselabors für die Schadstoffgruppen des Messprogramms stichpunktartig in Tabelle 5-1 wiedergegeben.

Die in den Mischproben ermittelten Schadstoffgehalte wurden im Verlauf der Messkampagnen zunächst auf Trockengewicht bezogen. Mit der zunehmenden Anzahl von Biota-UQN als Bewertungsmaßstab erfolgte der Bezug der Messwerte auf Frischgewicht.

Tabelle 5-1: Derzeit beim Muschelmonitoring verwendete Untersuchungsmethoden

Parameter	Methode
Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Zingst	Mikrowellenbeheizter Druckaufschluss mit HNO ₃ , HCl (DIN EN 13805 (2014-12), modifiziert Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)
Quecksilber	EPA-Methode 1631B, Aufschluss mit HNO ₃ , H ₂ SO ₄ Atomfluoreszenzspektrometrie (CV-AFS)
Methylquecksilber	EPA-Methode 1630; Verseifung mit KOH Gaschromatographie-Atomfluoreszenzspektrometrie (GC-CV-AFS)
Dicofol	§ 64 LFGB L 00.00-34: 2010-09, modifiziert Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)
Organochlorpestizide HCHs, HCB, DDT und Metabolite, PCB	Extraktion mittels Soxhlet (Hexan / Aceton); Clean-up des Extraktes durch Säulenchromatografie (u.a. Florisil, Aluminiumoxid) Gaschromatographie-Hochauflösende Massenspektrometrie (GC-HRMS)
PAK	Verseifung mit methanolischer KOH Flüssig / Flüssig-Extraktion mit geeignetem organischem Lösungsmittel Flüssig / Flüssig-Verteilung mit N,N-Dimethylformamid und Rückextraktion mit geeignetem organischen Lösungsmittel Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel Gaschromatographie-Hochauflösende Massenspektrometrie (GC-HRMS)
Polybromierte Diphenylether (PBDE)	Extraktion mittels Soxhlet (Hexan / Aceton); Clean-up des Extraktes durch Behandlung mit H ₂ SO ₄ und Säulenchromatografie (u.a. Aluminiumoxid) Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)
Organozinnverbindungen (OZV)	Behandlung mit TMAH, Extraktion in Methanol; Derivatisierung mit Natriumtetraethylborat; Säulenchromatographische Reinigung Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)
Chloralkane	Extraktion mittels Soxhlet (Hexan); Clean-up mittels Schwefelsäure-Behandlung und Säulenchromatographie Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Negative Chemische Ionisation (GC/MS-NCI)

5.4 Statistische Bearbeitung und Bewertung des Messdatensatzes

Die Auswertung der Daten erfolgte gemäß der in der OGewV (2016, Anlage 13) beschriebenen Vorgehensweise zur Ermittlung langfristiger Trends beim Biota-Schadstoffmonitoring. Die Trendermittlungen wurden dementsprechend auf der Grundlage des fünfzigsten Perzentils der Messwerte (Median) eines Jahres an den ausgewählten Messstellen (siehe Abbildung 3-1) durchgeführt. Für eine Trendanalyse sind gemäß OGewV (2016) Werte aus mindestens fünf Jahren erforderlich.

Schadstoffbelastungen unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze wurden mit dem Wert der halben Bestimmungsgrenze in die Trendbetrachtung einbezogen.

Für folgende Stoffe wurden jeweils Summenparameter gebildet:

Summe DDX:

- 2,4-DDE,
- 4,4-DDE,
- 2,4-DDD
- 4,4-DDD
- 2,4-DDT,
- 4,4-DDT

Summe ndl-PCB:

- PCB-28,
- PCB-52,
- PCB-101,
- PCB-138,
- PCB-153,
- PCB-180

Summe 16 PAK nach EPA:

- Acenaphthen,
- Acenaphthylen,
- Anthracen,
- Benzo(a)anthracene,
- Benzo(a)pyren,
- Benzo(b)fluoranthene,
- Benzo(ghi)perylene,
- Benzo(k)fluoranthene,
- Chrysen,
- Dibenz(ah)anthracen,
- Fluoranthene,
- Fluoren,
- Indeno(1,2,3-cd)pyren,
- Naphthalin,
- Phenanthren,
- Pyren

Summe Organozinnverbindungen (OZV):

- Monobutylzinn-Kation,
- Dibutylzinn-Kation,
- Tributylzinn-Kation

Summe 6 PBDE:

- BDE 28,
- BDE 47,
- BDE 99,
- BDE 100,
- BDE 153,
- BDE 154

Gemäß OGewV (2016) gingen dabei Schadstoffbelastungen unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze mit Null in die Berechnung der Summe ein.

Die Monitoring-Untersuchungen der Jahre 1994 bis 2019 fanden innerhalb eines Kalenderjahres i. d. R. im Zeitraum Oktober bis Dezember statt. In Ausnahmefällen wurden Untersuchungen im Folgejahr nachgeholt. Nachholtermine wurden für die Auswertung dem jeweiligen Kampagnenjahr (Vorjahr) zugeordnet.

Um einen Abgleich mit den Biota-UQN zu ermöglichen, wurden alle Schadstoffbelastungen bezogen auf das Frischgewicht angegeben und hierzu ggf. ausgehend von den Trockengewichtskonzentrationen umgerechnet. Alle Datensätze wurden anschließend auf Plausibilität geprüft.

Für die Trendermittlung der aufbereiteten Daten (Medianwerte je Kampagnenjahr) wurde ein lineares Modell angenommen. Die Residuen des linearen Modells wurden zunächst auf Normalverteilung getestet. Bei vorliegender Normalverteilung der Residuen wurde die statistische Signifikanz eines Trends mit Hilfe eines t-Tests ermittelt. Hierbei wurde die Nullhypothese getestet, dass die Steigung der Regressionsgeraden Null sei. Bei zutreffender Nullhypothese lag demzufolge kein signifikanter Trend vor. Wurde die Nullhypothese hingegen mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% (Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$) abgelehnt, galt der Trend als signifikant. Lag keine Normalverteilung der Residuen des linearen Modells vor, wurde der Trend nach OGewV (2016) mittels eines Mann-Kendall-Trendtests ermittelt.

In den resultierenden Grafiken wurden ermittelte Trends unter Angabe des jeweils zugrunde liegenden Tests durch eine durchgezogene blaue Regressionsgerade kenntlich gemacht. Konnte kein Trend ermittelt werden, wurde die betreffende Regressionsgerade durch eine gestrichelte blaue Linie markiert. Als Gütemaß für das lineare Modell wurde in den Abbildungen der R^2 -Wert angegeben, der Werte zwischen 0 (unbrauchbares lineares Modell) und 1 (perfekte Modellanpassung) annehmen kann.

5.5 Bewertungskriterien der Schadstoffbelastung

Die Bewertung der beim chemischen Monitoring gemessenen Schadstoffkonzentrationen erfolgt nach den Vorgaben der WRRL, die auf nationaler Ebene in der OGewV (2016) umgesetzt sind. Für die in Anlage 8 der OGewV aufgeführten prioritär gefährlichen Stoffe mit hohem Risiko für die aquatische Umwelt wurden Umweltqualitätsnormen (UQN) abgeleitet, die nicht überschritten werden sollen. Während die meisten UQN für die Wasserphase gelten, beziehen sich UQN für 11 Stoffe auf Biota. Je nach Ableitung stehen die UQN für die Schutzgüter „menschliche Gesundheit“ oder „Sekundärvergiftung“ (secondary poisoning). Zum Beispiel bezieht sich die UQN für Quecksilber auf eine mögliche Sekundärvergiftung, die fischfressende Räuber erleiden, wenn sie kontaminierte Fische verzehren. Neun der elf Biota-UQN beziehen sich nach Empfehlung der LAWA vorrangig auf Fische und zwei auf Muscheln. Im Rahmen des vorliegenden Schadstoffmonitorings werden die Muschel-Monitoringdaten jedoch auch mit den Biota-UQN verglichen, für die das nach OGewV nicht vorgesehen ist (Tabelle 5-2).

Das Messprogramm des Muschel-Schadstoffmonitorings umfasst nicht alle Stoffe für die eine UQN existiert. Weitere Stoffe mit einer Biota-UQN werden im Rahmen des WRRL-Monitorings mit Fischen in Mecklenburg-Vorpommern analysiert (LUNG, 2018). Dabei sind Messstellen in inneren Küstengewässern enthalten, jedoch keine an der Außenküste, wie sie das Muschel-Monitoring aufweist.

Neben den Biota-UQN sind in Tabelle 5-2 auch die von HELCOM empfohlenen Schwellenwerte für ausgewählte chemische Kernparameter aufgeführt.

Tabelle 5-2: Umweltqualitätsnormen (UQN) für Biota gemäß OGeWV und Schwellenwerte für Schadstoff-Kernparameter von HELCOM

Stoff/Stoffgruppe	Schutzgut	Matrix	Biota-UQN [µg/kg FG]	HELCOM Kernindikator- Schwellenwert
Blei				110 µg/kg FG
Cadmium				160 µg/kg FG
Quecksilber	Sekundärvergiftung	Fisch	20	20 µg/kg FG
Fluoranthren (PAK)	Humangesundheit	Muschel	30	30 µg/kg FG
Benzo(a)pyren (PAK)	Humangesundheit	Muschel	5	5 µg/kg FG
Hexachlorbenzol	Humangesundheit	Fisch	10	
Hexachlorbutadien	Sekundärvergiftung	Fisch	55	
Heptachlor Heptachlorepoxyd	Humangesundheit	Fisch	0,0067	
Dicofol	Sekundärvergiftung		33	
PCB (6 ndl)				75 µg/kg FG
PBDE (6 Kongenere)	Humangesundheit		0,0085	
PFOS			9,1	
SCCP C10-C13 Chloralkane				
TBT				12 µg/kg TG (GES)

6 Ergebnisse und Bewertung

6.1 Biometrische Parameter

Für den vorliegenden Bericht wurden alle an einer Messstelle im Rahmen der Probenvorbereitung erhobenen Längendaten und Konditionsindizes zusammengefasst und in Form von Kastenplots (Box Plot) in Abbildung 6-1 dargestellt. Die Grafiken zeigen den Median, das untere und obere Quartil und den Minimum- und Maximum-Wert des Datensatzes.

Die Medianwerte der Miesmuschel-Längenverteilung von Wismar im Westen bis Zingst im Osten weisen keine deutlichen Unterschiede auf. Dieses Ergebnis ist Resultat der Größenauswahl, wonach die Längen der Muscheln einer Probe vorzugsweise im Intervall 4 bis 5 cm liegen sollten. Zwei Gründe sprachen im Wesentlichen für diese Größenselektion. Zum einen sollte der Einfluss biologischer Variablen wie z.B. das Alter (Schalenlänge) minimiert werden, zum anderen sollte eine festgelegte Anzahl Muscheln ausreichend Frischmasse für die chemische Analytik liefern.

Die Längenverteilung der nördlich Usedom beprobten Miesmuscheln ist Ausdruck des geringeren Salzgehalts in der Pommerschen Bucht im Vergleich mit den westlichen Probenstellen. So sind Miesmuscheln östlich der Darßer Schwelle, bei dem dort vorherrschenden niedrigeren Salzgehalt, natürlicherweise kleiner (und dünnschaliger) als weiter westlich. Diese Größenabnahme in Abhängigkeit vom Salzgehalt deutet sich auch bei den vor Zingst entnommenen Proben an.

Der Konditionsindex (KI) wurde als ein integrativer Parameter für die durchschnittliche körperliche Verfassung der Muscheln in einer Sammelprobe bzw. an der Probenahmestelle ermittelt. Er spiegelt das Verhältnis von Weichkörpergewicht zu Schalgewicht (jeweils TG) wider. Im regionalen Vergleich wiesen die Miesmuscheln von Wismar Wendorf den höchsten KI auf, während an der Außenküste bei Poel ein deutlich geringerer KI vorherrschte. An der Außenküste bei Warnemünde und beim Werftstandort im Breitling lag der KI auf demselben Niveau. Weiter östlich fielen die Proben von Zingst durch einen im Mittel geringen KI auf. In der Pommerschen Bucht, nördlich Usedom war der mittlere KI größer und erreichte fast den Wert wie an den beiden Messstellen bei Warnemünde.

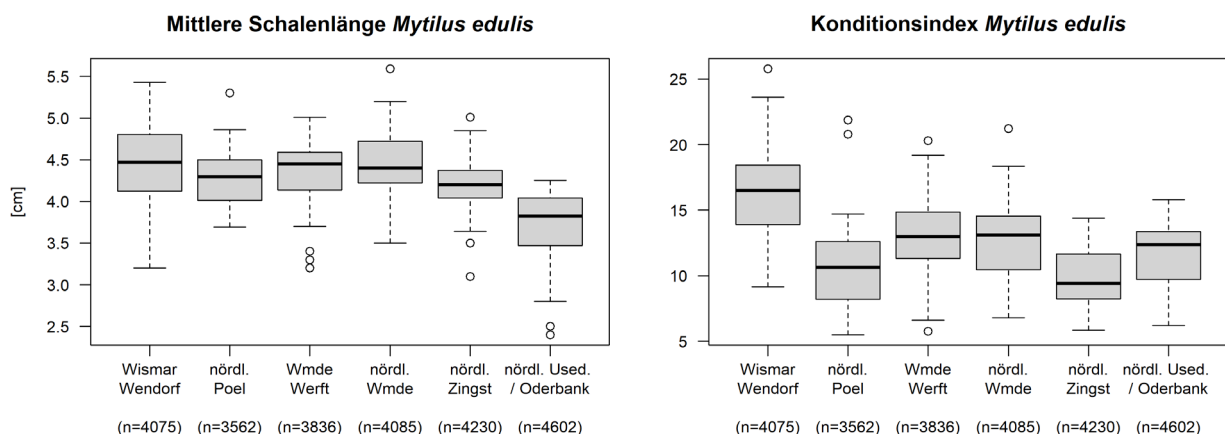


Abbildung 6-1: Mittlere Schalenlängen und Konditionsindizes mit Streuungsmaßen der Miesmuschel-Proben aus den sechs Probengebieten

Bei der Beprobung der Dreikantmuscheln wurden an beiden Probenstellen jeweils die größten zur Verfügung stehenden Individuen gesammelt. Andernfalls wäre es nicht möglich gewesen, bei vertretbarem Aufwand hinsichtlich Individuenzahl und Probenahmezeit, genügend Probenmasse für die chemische Analytik zu erhalten. Bezüglich der mittleren Schalenlängen bestand kein Unterschied zwischen den Muscheln vom Peenestrom und dem Kleinen Haff. Allerdings lag im Kleinen Haff eine Verschiebung in Richtung kleinerer Individuen vor.

Beim Konditionsindex lag der Medianwert der Dreikantmuscheln vom Probengebiet Kamminke über dem der Artgenossen von der Zecheriner Brücke (Abbildung 6-2).

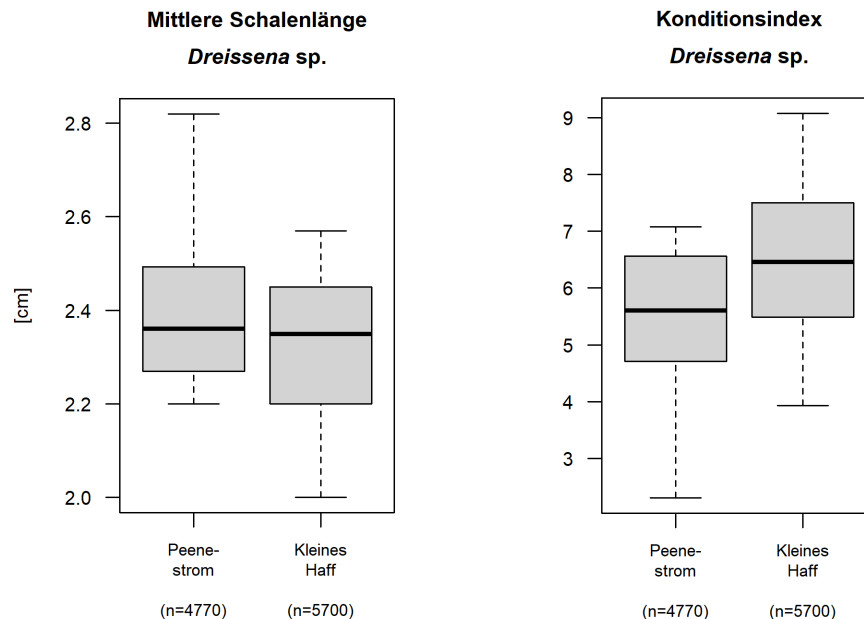


Abbildung 6-2: Mittlere Schalenlängen und Konditionsindizes mit Streuungsmaßen von Dreikantmuschel-Proben aus den zwei Probengebieten

6.2 Schadstoffbelastung

Zur Einordnung der Schadstoffbefunde wurde im Folgenden versucht primär für den Ostseeraum vorliegende Referenzdaten für eine vergleichende Bewertung heranzuziehen. Wie Recherchen ergaben, liegen nur wenige Monitoring-Daten öffentlich verfügbar vor. Eine Ausnahme macht hier die Umweltprobenbank (UPB), deren Schadstoffdaten von zwei Probenahmeflächen in der Nordsee und einer vom Darßer Ort (Halbinsel Fischland-Darß-Zingst) in der Ostsee für Datenrecherchen zur Verfügung stehen. Relativ wenige Referenzdaten, oftmals nur grafisch aufbereitet, sind z.T. in Publikationen von HELCOM oder Ostseeanrainern wie Dänemark und Schweden zugänglich.

Vergleichsdaten der UPB zur Schadstoffbelastung von Dreikantmuscheln beziehen sich alle auf Süßwasserstandorte im Binnenland, während die im Oderhaff beprobten Dreikantmuscheln leicht brackigem Wasser (ca. 1-2,5 PSU) ausgesetzt sind.

Insgesamt gesehen basieren die nachfolgenden Vergleiche der LUNG-Daten mit denen der UPB auf nur annäherungsweise ermittelten Belastungsniveaus. Dies liegt zum einen daran, dass die von der UPB noch das Atemwasser enthielten und somit eine gewisse „Verdünnung“ der Schadstoffgehalte vorliegt

(Paulus et al. 2018). Zum anderen werden alle von der UPB innerhalb eines Jahres genommenen Proben zu einer einzigen Analyseprobe vereinigt. Zudem wurden Messwerte der UPB, die auf Trockengewicht bezogen sind (Metalle), anhand eines gemittelten Umrechnungsfaktors (FG/TG = 7,5) auf Feuchtgewicht umgerechnet.

6.2.1 Arsen und Schwermetalle

Metalle sind als natürliche Bestandteile der Umwelt ubiquitär verbreitet. Durch menschliche Aktivitäten wie Bergbau und technische Nutzung sind Metallkonzentrationen über ihr natürliches Maß teils deutlich angestiegen. Umgangssprachlich werden Metalle und Halbmetalle, die bereits in Spurenkonzentrationen ökotoxikologische Relevanz besitzen, als „Schwermetalle“ bezeichnet.

Manche Spurenmetalle wie Magnesium, Eisen oder Zink werden als Spurenelemente vom Organismus benötigt, können aber bei zu hohen Konzentrationen im Körper auch toxische Effekte bewirken. Andere Schwermetalle wie Blei, Cadmium, Quecksilber oder das Halbmetall Arsen sind per se giftig für den Körper. Das Halbmetall Arsen und die folgenden sieben Schwermetalle zählen seit Beginn des Muschel-Monitorings zum Untersuchungsumfang.

Das Halbmetall **Arsen** (As) ist ein Bestandteil der Erdkruste und gelangt von dort natürlich durch Erosion und Auslaugung in die Umwelt. Zusätzliche anthropogene Emissionsquellen sind Bergbau, Metallgewinnung und fossile Brennstoffe. Frühere Verwendungen von Arsen betrafen z.B. die Herstellung von Pflanzenschutz- und Holzschutzmitteln und die Lederindustrie. Während im Boden vorwiegend das giftigere anorganische Arsen auftritt, befinden sich im Wasser überwiegend organische Arsenverbindungen. In Muscheln und Fischen liegt Arsen größtenteils in organisch gebundener Form vor. Durch die Bioakkumulation von Organo-Arsenverbindungen können toxisch wirksame Konzentrationen erreicht werden.

Aus den langjährig erhobenen Daten zur Arsenbelastung von **Miesmuscheln** lassen sich aufgrund der hohen Variabilität der Messwerte keine signifikanten zeitlichen Trends ablesen (Abbildung 6-3). Die Arsen-Konzentrationen weisen an einigen Probenstellen auffällige Schwankungen auf, insgesamt betrachtet lag die Arsenbelastung in den inneren Küstengewässern, den Hafenbereichen Wismar/Wendorf und Breitling/Warnemünde sowie an der Außenküste aber auf einem vergleichbaren Niveau. Eine zeitliche Abnahme der Arsengehalte ist nicht zu verzeichnen. Vielmehr weisen die Befunde an mehreren Probenstellen auf einen Anstieg der Arsenbelastung in den 2010er-Jahren hin.

In Tabelle 6-1 ist die Streubreite der Arsen-Mediankonzentrationen der letzten drei Messkampagnen als MIN-MAX-Werte aufgeführt. Im unteren Konzentrationsbereich lagen die medianen Arsengehalte bei etwa 0,60-0,87 mg/kg FG und im oberen Bereich bei 0,9-1,7 mg/kg FG.

Bei den Arsengehalten der **Dreikantmuscheln** aus dem Kleinen Haff und dem Peenestrom zeigten sich keine Unterschiede. Die Messwerte wiesen eine geringe Streuung um die Regressionsgerade auf. Die letzten Messungen (2013-2018) ergaben für die Probenstelle Peenestrom Arsen-Gehalte von 0,60-0,9 mg/kg FG und für die Muscheln vom Kleinen Haff von 0,73-1,0 mg/kg FG.

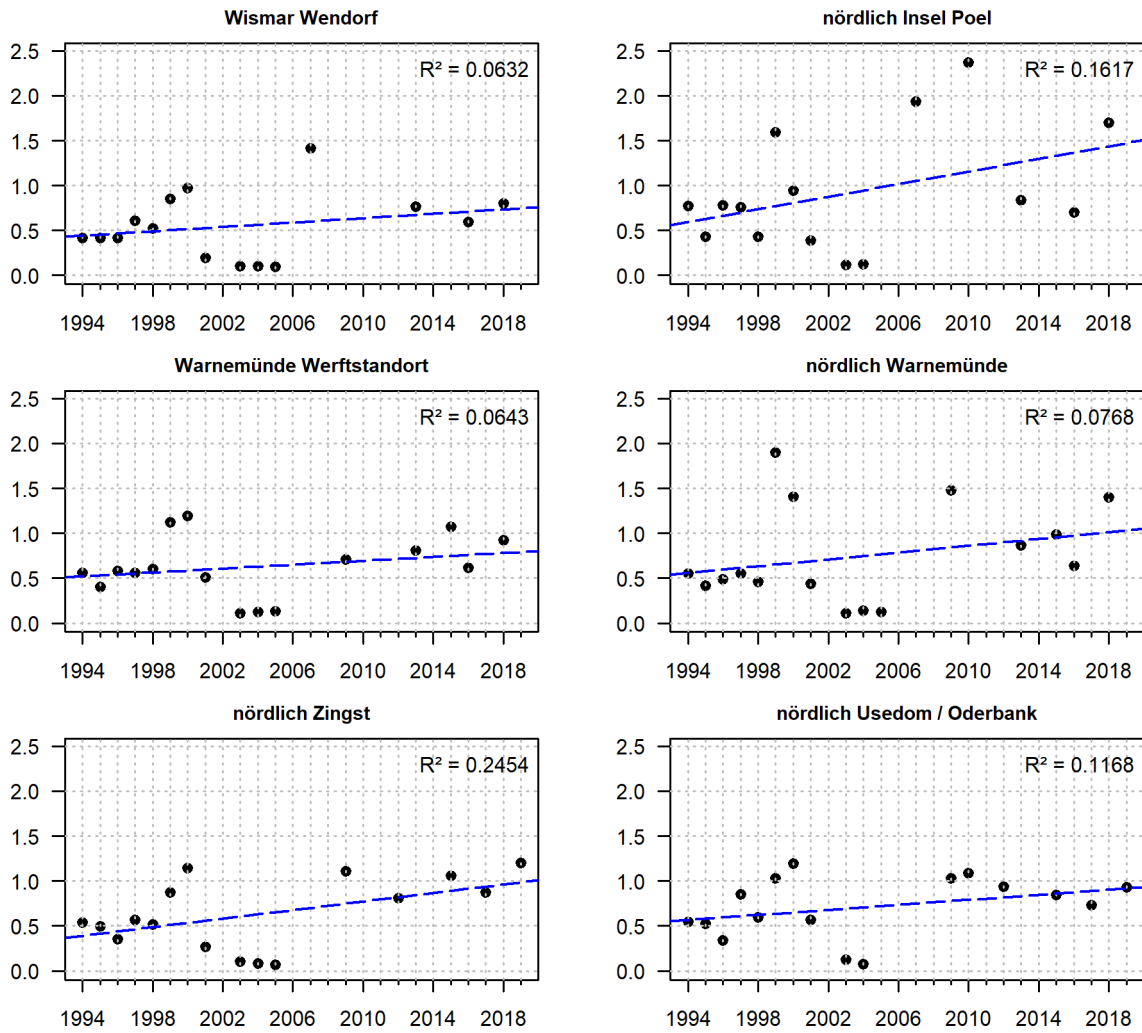
Der tendenzielle Anstieg der Arsengehalte in Miesmuscheln in den letzten Jahren, deckt sich mit den Daten, die von der Umweltprobenbank (UPB) an der Probenstelle Darßer Ort erhoben wurden. In der Zeitreihe 1992-2020 der UPB wurden die höchsten Arsenkonzentrationen mit jeweils ca. 1,9 mg/kg FG in den Jahren 2017 und 2020 gemessen. In Bezug auf die gesamte Zeitreihe 1992 - 2020 liegt am Darßer Ort eine mittlere Arsenbelastung von etwa 1,04 mg/kg FG vor. Mit MIN-MAX-Werten von 0,68-1,9 mg/kg FG ist das Arsenbelastungsniveau vergleichbar mit den Arsenbefunden des LUNG-Monitorings. Die von der UPB in Bezug auf Arsen vorliegenden Langzeitdaten wurden von Knopf et al.

(2020) näher betrachtet. Für Miesmuscheln der Probenstelle Darßer Ort wurde eine signifikante Zunahme der Arsenbelastung im Zeitraum 2000 bis 2017 ermittelt. Dieser Befund steht somit im Einklang mit den Langzeitdaten des LUNG-Monitorings. Auch an der UPB-Messstelle bei List auf Sylt trat eine signifikante Zunahme der Arsengehalte auf, während im Jadebusen keine zeitliche Änderung auftrat. An beiden Nordseestationen lag die Arsenbelastung der Muscheln immer deutlich über derjenigen am Darßer Ort.

Über die Ursache der zeitweise hohen Arsenkonzentrationen in der Mecklenburger Bucht (nördlich Poel; nördlich Warnemünde) lässt sich nur spekulieren. So ist bekannt, dass die Sedimentbelastung mit Schwermetallen in diesem Seegebiet erhöht ist (Bachor, 2005). Ein weiterer Einfluss könnte von einem Verklappungsgebiet in der Lübecker Bucht herrühren, wo in den 1950/60er-Jahren schwermetallhaltige Industrieabfälle und PAK eingebracht wurden (Leipe et al. 2005). In den folgenden Jahrzehnten konnten Untersuchungen den Schwermetalleintrag von der Verklappungsstelle in die Mecklenburger Bucht nachweisen. In diesem Zusammenhang ist es auch erwähnenswert, dass eine auffällige Arsenbelastung von Miesmuscheln ein Hinweis auf das Vorkommen von freigesetzten chemischen Kampfstoffen sein könnte, da organische Arsenverbindungen als chemische Kampfstoffe im 1. und 2. Weltkrieg eingesetzt und später in Nord- und Ostsee entsorgt wurden (Koch & Nehring, 2007).

Arsen [mg/kg FG]

Miesmuschel



Dreikantmuschel

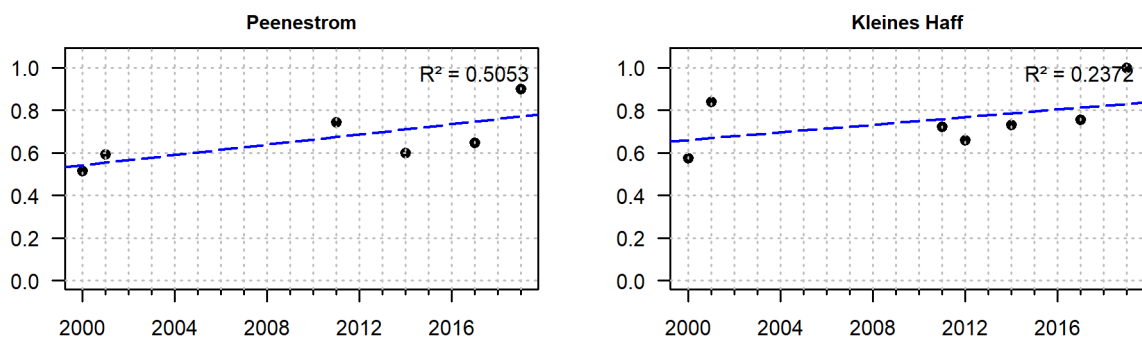


Abbildung 6-3: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von Arsen in Miesmuscheln und Dreikantmuscheln

Blei (Pb) ist in vielen Erzen in höheren Konzentrationen vorhanden und leicht zu gewinnen. Es wurde bereits früh in historischer Zeit durch den Menschen verarbeitet. Blei findet industrielle Verwendung in Metalllegierungen, als Rostschutzmittel, in Farben und der Batterieherstellung. Blei kann auch Bestandteil von Keramiken und Gläsern sein. In Gebäuden wurden Bleirohre lange Zeit zum Bau von Wasserleitungen genutzt.

Mit dem Verbot von Bleitetraäthyl als Antiklopfmittel in Kraftstoffen und dem Verbot von bleihaltigen Wasserrohren wurden bedeutende Eintragspfade in die Umwelt unterbunden.

Blei weist eine geringe akute Toxizität auf, jedoch führt die Aufnahme von kleinen Mengen über einen längeren Zeitraum zu chronischen Vergiftungen. So wirkt Blei neurotoxisch und kann zu bleibenden Hirnschäden führen. Außerdem stört Blei die Biosynthese von Hämoglobin in den roten Blutkörperchen. Blei wird vom Körper vorwiegend über die Nahrung und zu einem geringeren Anteil über Luft und Wasser aufgenommen.

Ähnlich wie beim Arsen zeigen auch die in **Miesmuscheln** analysierten Bleikonzentrationen regional deutliche Streuungen der Messwerte im zeitlichen Verlauf der Messkampagnen (Abbildung 6-4). Dennoch ist an den Probenstellen nördlich Poel und nördlich Zingst eine signifikante Abnahme der Bleigehalte zu verzeichnen. Auch nördlich Warnemünde und nördlich Usedom sind die aktuellen Bleigehalte geringer als in den 1990er-Jahren. Nimmt man die letzten Messkampagnen, weist das Belastungsniveau für Blei keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Probenstellen in inneren und äußeren Küstengewässern auf. An der Oderbank war die Streubreite der Mediane mit 0,10 bis 0,12 µg/kg FG besonders gering, während die Medianwerte ansonsten im Bereich von 0,09 bis 0,24 µg/kg FG variierten. (Tabelle 6-1).

Ein wesentlicher Faktor für den Rückgang der Bleikonzentrationen bei Muscheln ist das Verbot von verbleitem Kraftstoff, das 2000 für die gesamte Europäische Union in Kraft trat. Wie Modellrechnungen des EMEP-Programms (European Monitoring and Evaluation Programme) zeigen, hat sich die mittlere jährliche atmosphärische Deposition von Blei in Deutschland im Zeitraum 1995 – 2017 um ca. 90 % verringert. In Bezug auf den Eintrag von Blei über den Wasserweg dürfte auch der Ersatz von bleihaltigen Wasserleitungen zum Rückgang der Bleibelastung im aquatischen Milieu beigetragen haben.

Die erhöhten Bleigehalte, die in den 1990er Jahren bei den vor Poel entnommenen Muschelproben auftraten, sind möglicherweise auf die bekanntermaßen hohe Bleibelastung der Sedimente in der Mecklenburger Bucht zurückzuführen, die deutlich über denen in der Wismar-Bucht liegen (Bachor, 2005). Als ein Grund für die erhöhte Sedimentbelastung an der Außenküste mit Schwermetallen gilt das bereits erwähnte Verklappungsgebiet in der Lübecker Bucht für Abfälle aus der Metallindustrie. Am Beispiel von Blei konnten Leipe et al. (2005) nachweisen, dass sich die Schadstoffe mit der vorherrschenden Strömung in der Mecklenburger Bucht ausbreiten.

Die in **Dreikantmuscheln** vom Peenestrom und dem Kleinen Haff ermittelten Bleikonzentrationen zeigen keine größeren regionalen Unterschiede. Die seit 2011 erhobenen Messwerte streuten an der Probenstelle Zecheriner Brücke von 0,24-0,37 mg/kg FG und im Kleinen Haff von 0,20-0,28 mg/kg FG (Tabelle 6-1).

Vergleichsdaten der UPB von der Probenahmefläche Darßer Ort zeigen für den Zeitraum 1992-2020 eine mittlere Blei-Konzentration bei 0,29 mg/kg FG und die MIN-MAX-Werte bei 0,09-0,46 mg/kg FG. Eine Auswertung der UPB-Daten für den Zeitraum 2006 bis 2015 ergab einen signifikanten Rückgang der Bleibelastung am Darßer Ort. Insgesamt betrachtet stimmen die vom LUNG und der UPB

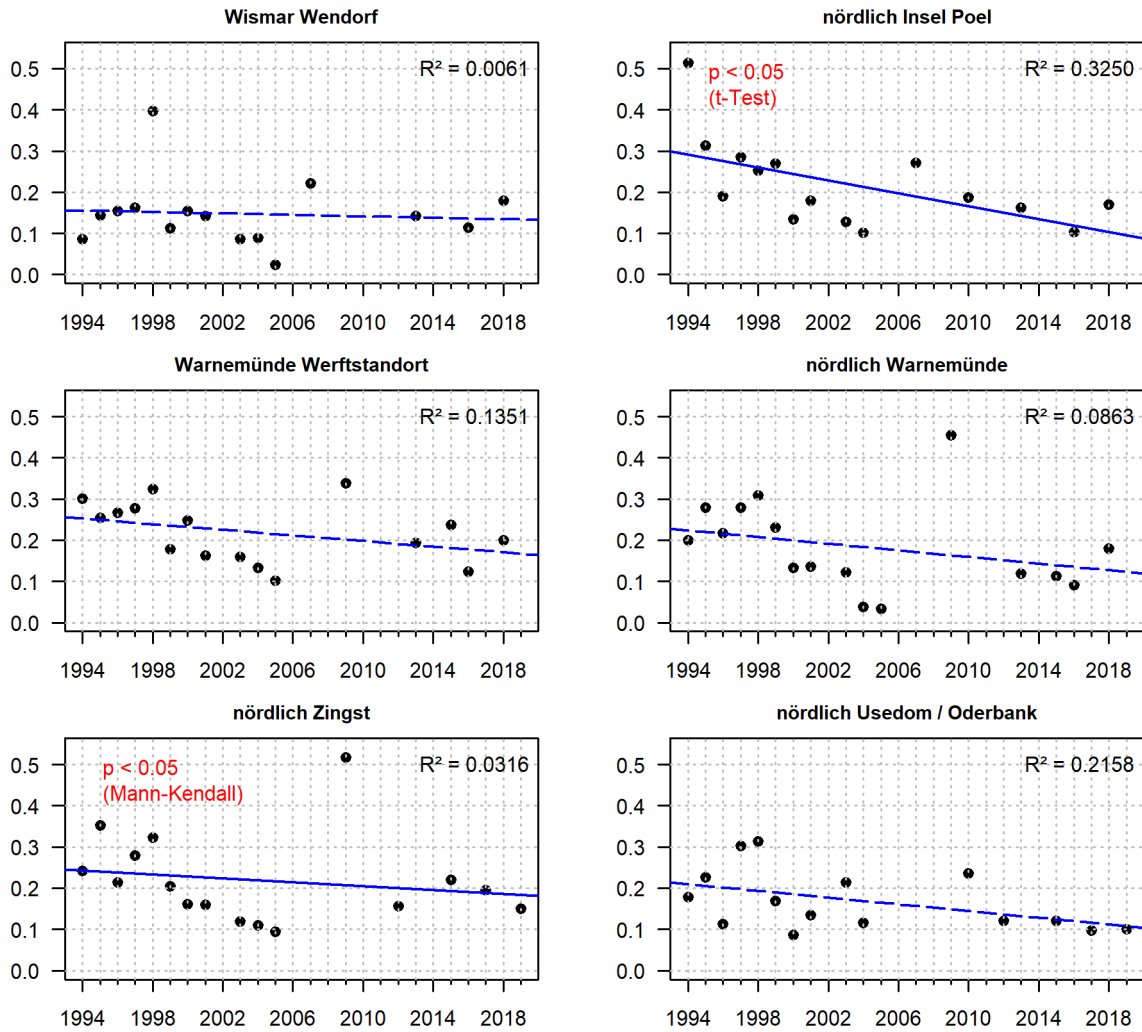
ermittelten Befunde zur Höhe und zur Entwicklung der Bleibelastung der Miesmuscheln an der Küste Mecklenburg-Vorpommerns überein.

Daten des dänischen Meeresmonitorings der Jahre 1998-2004 geben für Miesmuscheln eine mittlere Bleibelastung von 0,16 mg/kg FG und MIN-MAX-Werte von 0,013-0,75 mg/kg FG an (Dahlöf & Andersen 2009).

Von HELCOM wird ein Bleigehalt unterhalb eines Grenzwertes von 1,3 mg/kg TG ($\sim 0,186 \mu\text{g/kg FG}$) als „guter Zustand“ in Bezug auf eine Bleibelastung von Muscheln bzw. Fischen empfohlen. Nimmt man die in Tabelle 6-1 aufgeführten Mediankonzentrationen, so liegt die derzeitige Bleibelastung der Miesmuscheln an den LUNG-Messstellen zumeist unterhalb bzw. im Bereich des HELCOM-Grenzwertes.

Blei [mg/kg FG]

Miesmuschel



Dreikantmuschel

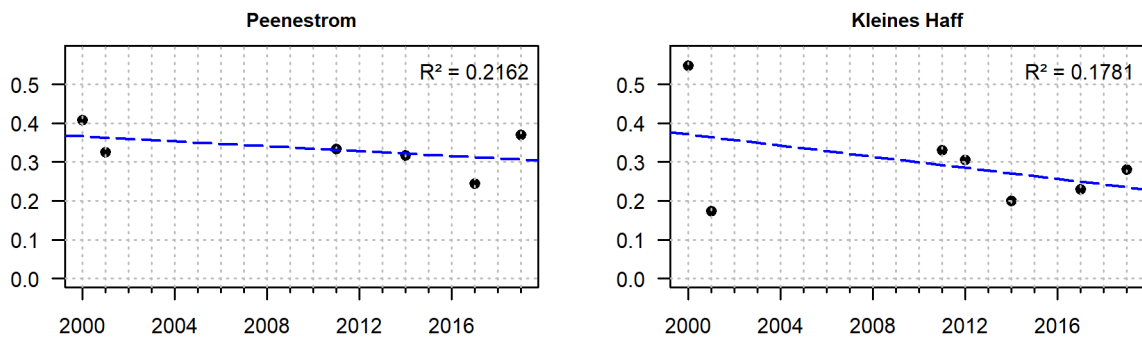


Abbildung 6-4: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von Blei bei Miesmuscheln und Dreikantmuscheln

Das toxische **Cadmium (Cd)** kommt als natürliches Element in der Erdkruste selten, aber weitgehend gleichmäßig verteilt vor. Es ist von großer Bedeutung in verschiedenen industriellen Prozessen und Produkten. Beispielsweise wird Cadmium in der galvanischen Industrie, in Pigmenten (gelbe Farbe), als Stabilisator in Kunststoffen und in Ni/Cd-Batterien sowie Metalllegierungen verwendet. Über die Verbrennung fossiler Brennstoffe, Müllverbrennung und Straßenverkehr gelangt Cadmium auch in die Atmosphäre. Zu lokalen Eintragsquellen zählen industrielle Betriebe, kommunale Kläranlagen und Emissionen aus belasteten Böden (Altlasten). Diffuse Einträge stammen u.a. aus der Landwirtschaft (Düngemittel), dem Transport und Verkehr und aus atmosphärischer Deposition. Der Eintrag von Cadmium in die Ostsee erfolgt vorwiegend über die Atmosphäre und Fließgewässer.

Die Cadmiumbelastung der **Miesmuscheln** zeigt für den Untersuchungszeitraum seit 1994 in den Seegebieten vor Poel, Warnemünde und Zingst, trotz der z.T. deutlichen zwischenjährlichen Schwankungen, einen signifikant abnehmenden Trend (Abbildung 6-5). Auch an der Messstelle nördlich Usedom lässt sich tendenziell eine Abnahme der Cadmiumbelastung erkennen. Im Bereich der inneren Küstengewässer bei Wismar Wendorf und am Werftstandort Warnemünde hat sich das Cadmium-Belastungsniveau seit 1994 nicht verändert. Bemerkenswert ist, dass in den 1990er-Jahren an der Außenküste ein deutlich höheres Belastungsniveau auftrat, welches dann in späteren Jahren auf das geringere Belastungsniveau der Messstellen in inneren Küstengewässern zurückging,

Obwohl sich die Cadmiumbelastung in den letzten Jahren an allen Messstellen annäherte, zeigen die während der letzten drei Messkampagnen ermittelten Konzentrationen noch Unterschiede auf. So traten die geringsten Cadmiumgehalte (0,06 bzw. 0,11 mg/kg FG) bei Wismar Wendorf und am Werftstandort im Breitling auf. Die an diesen Messstellen ermittelten Maximalwerte (0,14 bzw. 0,23 mg/kg FG) liegen ebenfalls unterhalb der an der Außenküste ermittelten maximalen Medianwerte. (Tabelle 6-1).

Bei den **Dreikantmuscheln** aus dem Kleinen Haff wurden 2000/2001 höhere Cadmiumkonzentrationen gemessen als bei den Artgenossen vom Peenestrom. Die seit 2013 vorliegenden Messdaten zeigen eine vergleichbare mediane Cadmium-Belastung von *Dreissena spec.* in der Größenordnung von 0,03 bis 0,08 mg/kg FG an beiden Messstellen (Tabelle 6-1). In Bezug auf den gesamten Datensatz hat die Cadmiumbelastung der Muscheln im Kleinen Haff signifikant abgenommen.

Wie Vergleichsdaten der UPB zur Cadmiumbelastung von Miesmuscheln am Darßer Ort zeigen, liegt dort ein vergleichbares Belastungsniveau vor, wie an den Probenstellen des LUNG-Monitorings. So lag die mittlere Cadmiumbelastung im Zeitraum 1992-2020 bei ca. 0,24 mg/kg FG und die MIN-MAX-Werte streuten im Bereich von 0,13-0,42 mg/kg FG. Über diesen Gesamtzeitraum trat auch eine Abnahme der Belastung auf. Wurden hingegen nur die Messwerte ab 2000 betrachtet, wurde keine Abnahme beobachtet (Knopf et al. 2020). Dieser Befund deckt sich mit den hier vorgestellten Daten, wonach auch an den Probenstellen, die eine signifikante Abnahme der Cadmiumbelastung im gesamten Untersuchungszeitraum aufweisen, ab ungefähr dem Jahr 2000 kein Rückgang der Cadmiumbelastung zu erkennen ist.

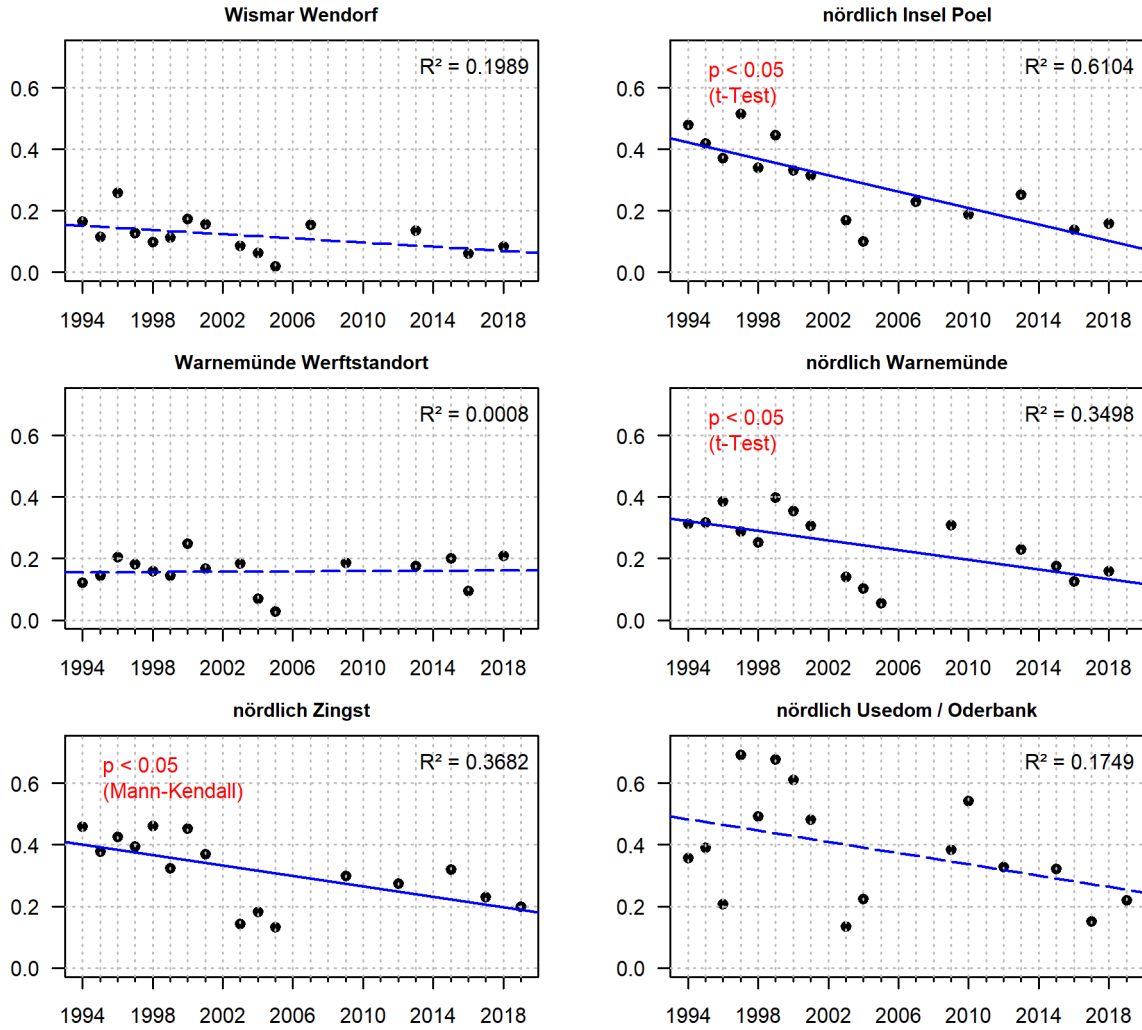
Nach deutlich höheren Cadmiumkonzentrationen in den 1990er-Jahren, hat die Cadmiumbelastung der Muscheln vom Darßer Ort seit vielen Jahren ein Niveau wie bei den UPB-Standorten an der Nordsee erreicht. Für die Miesmuscheln in den Küstengewässern kann somit von einer ähnlichen Cadmium-Belastung wie an der Nordseeküste ausgegangen werden.

Daten des dänischen Meeresmonitoring für die Jahre 1998-2004 geben für Miesmuscheln eine mittlere Cadmiumbelastung von 0,17 mg/kg FG mit MIN-MAX-Werten von 0,04-0,96 mg/kg FG an (Dahllöf & Andersen 2009) an.

Cadmium zählt zu den von HELCOM ausgewählten „Kernindikatoren“ (core indicators). Für den sogenannten „Guten Zustand“ bei Biota wurde ein Grenzwert von 0,96 mg/kg TG (~0,137 mg/kg FG) festgelegt. Wie der Vergleich mit den in Tabelle 6-1 genannten Medianwerten ergibt, lagen die während der letzten drei Messkampagnen ermittelten MIN-Mediane zumeist im Bereich des HELCOM-Grenzwertes. An der Messstelle Wismar-Wendorf wurde der Grenzwert in Bezug auf die Mediane nicht überschritten. An der Außenküste nördlich von Poel, Zingst und Usedom wiesen die Muscheln immer eine Medianbelastung oberhalb des HELCOM-Grenzwertes auf.

Cadmium [mg/kg FG]

Miesmuschel



Dreikantmuschel

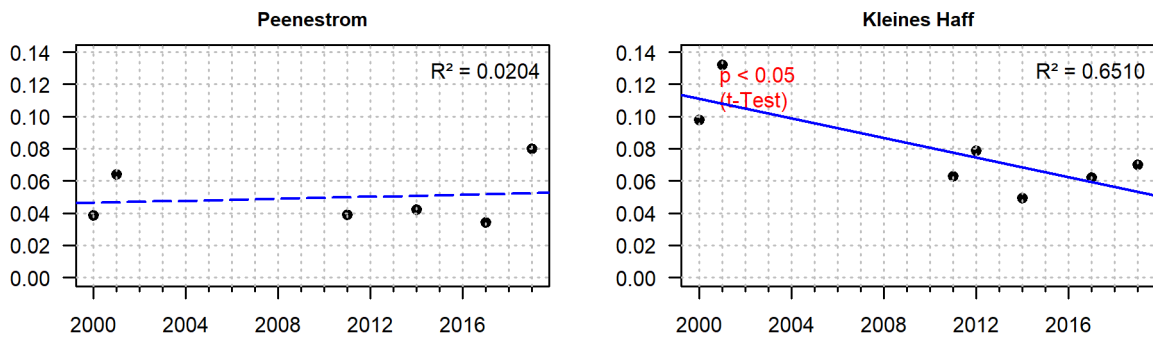


Abbildung 6-5: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von Cadmium in Miesmuscheln und Dreikantmuscheln

Chrom (Cr) ist ein in der Umwelt ubiquitär verbreitetes Element. Neben natürlichen Emissionen sind es vor allem anthropogene Anwendungen, die zur Chrombelastung in der Umwelt beitragen. Metallisches Chrom ist ein Bestandteil von Edelstahl und wird zum Herstellen von hochglänzenden Oberflächen von Metallen (Verchromen) und als Korrosionsschutz verwendet. Weitere Verwendung finden Chrom-Verbindungen als Farbstoff, Gerbstoff und Inhaltsstoff von Holzschutzmitteln. Chrom kommt in verschiedenen Oxidationsstufen vor. Chrom (III)-Verbindungen sind erst in hohen Dosen toxisch, während Chrom (VI)-Verbindungen als sehr giftig und als kanzerogen eingestuft werden.

Chrom ist andererseits auch ein essenzielles Spurenelement, das beispielsweise an der Regulation des Blutzuckerspiegels und dem Stoffwechsel von Makronährstoffen wie Kohlenhydraten und Fetten beteiligt ist.

Der zeitliche Verlauf der in **Miesmuscheln** gemessenen Chromkonzentrationen lässt an den meisten Probenstellen keinen signifikanten Trend erkennen. Nur nördlich von Warnemünde und Zingst ergeben die Messwerte eine geringe, aber signifikante Abnahme der Chrombelastung (Abbildung 6-6). An den Messstellen von Wismar Wendorf, nördlich Warnemünde und nördlich Usedom stechen temporär auffallend hohe Chromgehalte hervor. Lässt man diese „Ausreißer“ unberücksichtigt, so traten, in Bezug auf den gesamten Betrachtungszeitraum, an allen sechs Messstellen keine deutlichen Belastungsunterschiede auf.

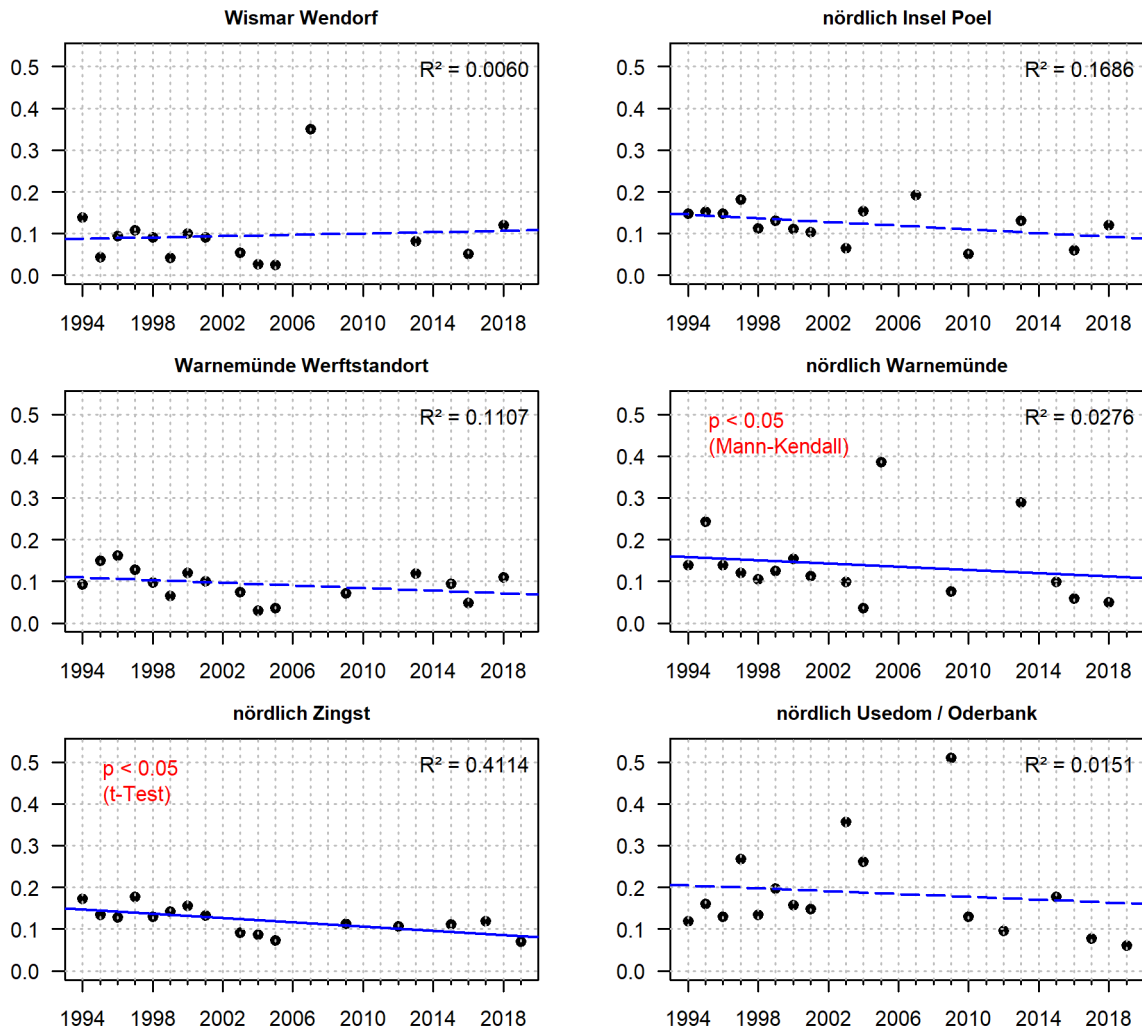
Die im Verlauf der letzten drei Monitoringkampagnen ermittelten Mediane der Chrombelastung zeigen ein einheitliches Belastungsniveau bei den Miesmuscheln aller sechs Probenstellen. So variierten die niedrigsten Medianwerte im Bereich von 0,05 bis 0,07 mg/kg FG. Die höchsten Medianwerte lagen mit 0,10 bis 0,12 mg/kg FG nah beieinander (Ausnahme Oderbank: 0,18 mg/kg FG) (Tabelle 6-1).

In den Dreikantmuscheln vom Peenestrom und Kleinem Haff wurde ein ähnliches Belastungsniveau gefunden. Bei den im Jahr 2014 ermittelten auffällig hohen Chromkonzentrationen ist nicht auszuschließen, dass es sich dabei um ein analytisch bedingtes „Artefakt“ handelt. Im Zeitraum der letzten beiden Messkampagnen zeigte die Chrombelastung der Muscheln aus dem Peenestrom (0,11-0,14 mg/kg FG) und derjenigen im Kleinen Haff (0,12 - 0,22 mg/kg FG) keinen wesentlichen Unterschied (Tabelle 6-1).

Chrom zählt nicht zu den von der UPB in Miesmuscheln analysierten Metallen, so dass diesbezüglich keine Messwerte für einen Datenvergleich vorliegen. Auch andere Referenzquellen liegen publiziert nicht vor.

Chrom [mg/kg FG]

Miesmuschel



Dreikantmuschel

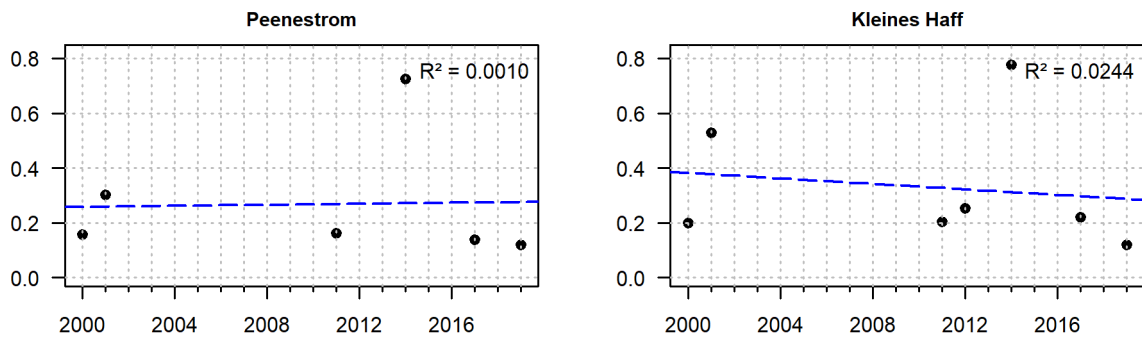


Abbildung 6-6: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von Chrom in Miesmuscheln und Dreikantmuscheln

Wie andere Elemente ist auch **Kupfer (Cu)** in der Umwelt durch Verwitterung und Auswaschung verbreitet anzutreffen. Verwendung findet Kupfer vor allem in der Metall- und Elektroindustrie. Es ist aber beispielsweise auch Bestandteil von Düngern, Pestiziden und Farbstoffen. Der Eintrag in die Gewässer erfolgt durch Kläranlagen, metallverarbeitende Betriebe und durch atmosphärische Deposition. Im marinen Bereich ist der Eintrag von Kupfer durch die Verwendung von bewuchshemmenden Antifoulingfarben und Holzschutzimprägnierungen ein bedeutender Eintragspfad von ökotoxikologischer Bedeutung. Wie eine Studie ergab, nahm der Anteil Kupferhaltiger Antifouling-Produkte im Sportbootbereich zu und nahm 2017 etwa 83 % der verfügbaren Produkte ein (LimnoMar, 2017).

Kupfer (Cu) zählt auch zu den lebensnotwendigen Spurenelementen. Es ist Bestandteil von Proteinen und Enzymkomplexen und von essentieller Bedeutung für höhere Organismen. In erhöhten Konzentrationen wirkt Kupfer jedoch ähnlich toxisch wie nicht-essentielle Metalle. Als Filtrierer nehmen Muscheln Kupfer gelöst oder partikelgebunden auf und können dabei relativ hohe Konzentrationen im Weichkörper anreichern.

Der in **Miesmuscheln** analysierte zeitliche Verlauf der Kupferkonzentrationen zeigt eine weitgehende Übereinstimmung an allen Probenstellen. Mit Ausnahme der nördlich Usedom/Oderbank entnommenen Proben, trat an allen anderen Messstellen ein signifikant abnehmender Trend der Kupferbelastung auf (Abbildung 6-7). An den industriell und vom Schiffsverkehr geprägten Probestellen Wismar Wendorf und Warnemünde Werft war keine erhöhte Kupferbelastung zu verzeichnen. Beim Vergleich der aktuellen Kupferbelastung anhand der Medianwerte (MIN-MAX) der letzten drei Monitoringkampagnen weisen die nördlich Poel und vor Warnemünde beprobten Miesmuscheln eine relativ geringe Kupfer-Belastung auf (0,66 - 0,94 mg/kg FG bzw. 0,74 - 1,26 mg/kg FG). Am Hafen/Werftstandort bei Wismar und im Breitling, nördlich Zingst und nördlich Usedom/Oderbank lagen die geringsten Kupfer-Mediangehalte bei 0,9 mg/kg FG und die höchsten bei 1,5 und 1,6 mg/kg FG (Tabelle 6-1).

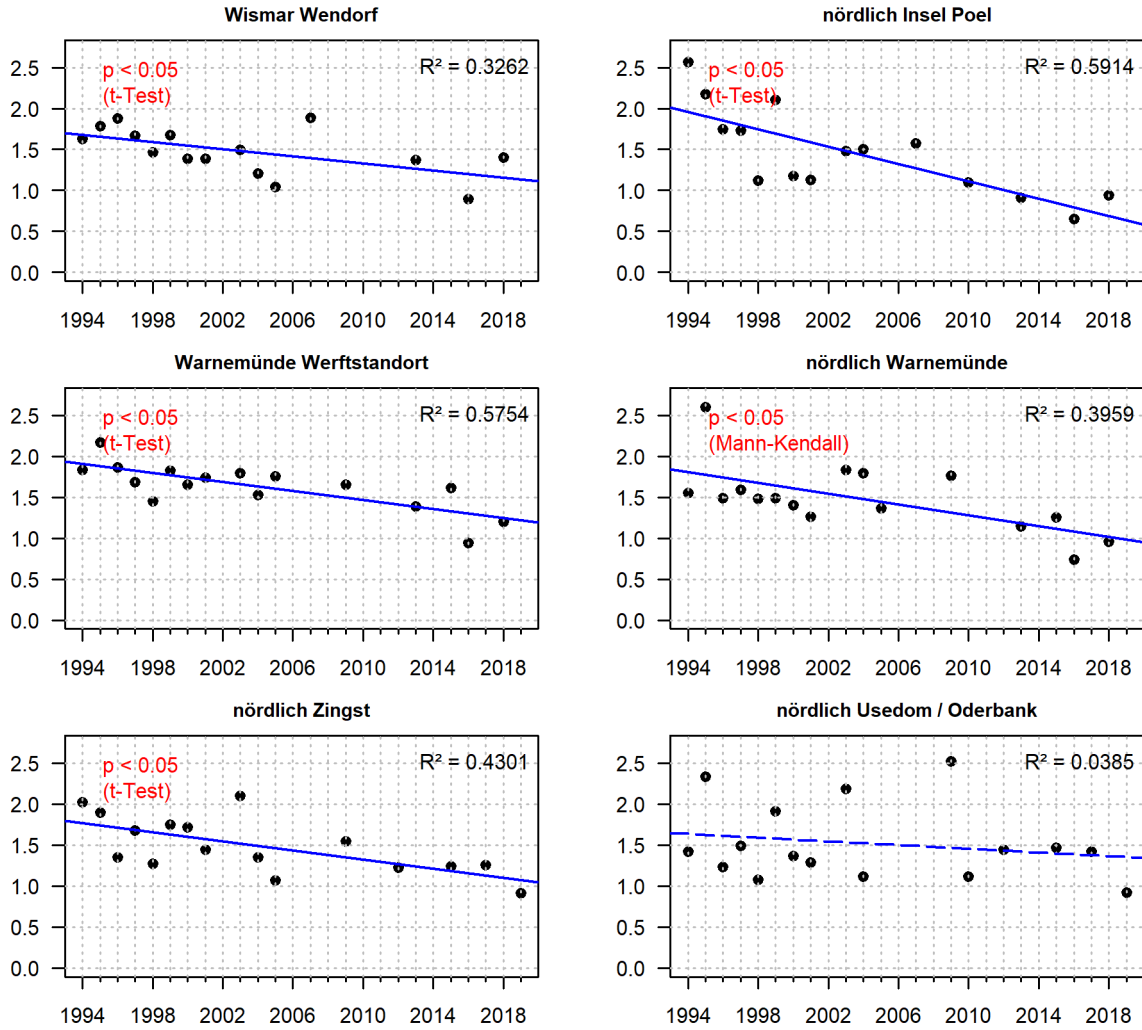
Die Kupfergehalte der **Dreikantmuscheln** lassen keinen Trend erkennen. An beiden Probenstellen streuen die Messwerte bis 2014 auf demselben Belastungsniveau. Auf Basis der Messwerte der letzten drei Monitoring-Kampagnen ergibt sich für die Muscheln vom Kleinen Haff ein geringeres Belastungsniveau (1,6 - 2,8 mg/kg FG) als bei den Artgenossen im Peenestrom (2,9 - 4,3 mg/kg FG). Damit wiesen die Dreikantmuscheln eine höhere Kupferbelastung auf als die Miesmuscheln (Tabelle 6-1).

Von der UPB liegen Kupfer-Messwerte aus den Jahren 1992-2020 vor. Für diese Zeitreihe liegt die mittlere Kupferbelastung bei ca. 1,3 mg/kg FG mit MIN-MAX-Werten von 1,0-1,8 mg/kg FG. Im Gegensatz zu den signifikant abnehmenden Trends der Kupferbelastung an den meisten LUNG-Probenstellen, zeigen die Daten der UPB keine Trendentwicklung. Nachdem bis 2015 ein gewisser Rückgang der Kupfer-Gehalte auftrat, setzte danach wieder ein Anstieg ein, mit einem Maximalwert (13,3 mg/kg TG; ~1,8 mg/kg FG) im Jahr 2018. Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass Miesmuscheln an den LUNG-Messstellen und der UPB-Probenstelle Darßer Ort ein vergleichbares Kupfer-Belastungsniveau aufweisen. Im Vergleich mit Miesmuscheln von UPB-Messstellen bei Sylt und im Jadebusen zeigen die Miesmuscheln von der mecklenburgisch-vorpommerschen Küste eine höhere Belastung mit Kupfer.

Bei Miesmuscheln aus dänischen Meeresgebiete wurde für die Jahre 1998-2004 eine mittlere Kupfer-Belastung von etwa 1,55 mg/kg FG und eine Streuung im Bereich von ca. 0,31-16 mg/kg FG ermittelt (Dahllöf & Andersen 2009).

Kupfer [mg/kg FG]

Miesmuschel



Dreikantmuschel

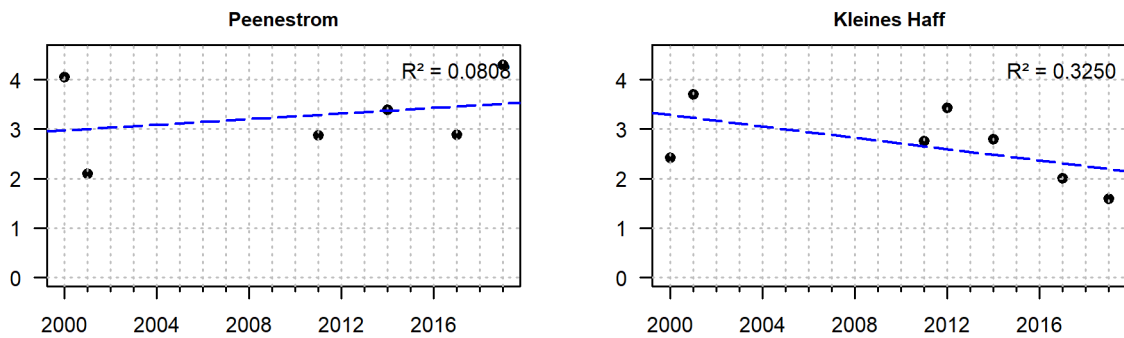


Abbildung 6-7: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von Kupfer in Miesmuscheln und Dreikantmuscheln

Nickel (Ni) ist in der Natur weit verbreitet, liegt jedoch in Erzen nur in geringen Konzentrationen vor. Einträge in die Umwelt erfolgen durch natürliche Verwitterungsprozesse und anthropogene Aktivitäten. Verwendung findet Nickel u.a. als Bestandteil von Stahl und in Metallerzeugnissen, in der Elektronikindustrie und bei der Glas- und Keramikproduktion. Nickel ist auch in Schmuck anzutreffen, wobei diesbezüglich das allergieauslösende Potential von Nickel problematisch sein kann.

In Bezug auf das marine Ökosystem sei hier erwähnt, dass Nickel auch ein üblicher Bestandteil des Korrosionsschutzes von Offshore-Windkraftanlagen ist und somit wahrscheinlich auch zu einem gewissen Anteil aus der Korrosionsbeschichtung der Stahlbauteile emittiert wird.

Der zeitliche Verlauf der Analyseergebnisse der Nickel-Analytik von **Miesmuscheln** ist grafisch in Abbildung 6-8 dargestellt. Zumeist wurden zu Beginn des Monitorings höhere Nickelkonzentrationen ermittelt als in späteren Jahren. An den Messstellen Wismar Wendorf, nördlich Warnemünde und bei Zingst zeigte sich ein signifikant abnehmender Trend der Nickelbelastung. Auch für Proben aus den Seegebieten nördlich Poel und Usedom deutet die Regressionsgerade eine zeitlich abnehmende Nickelbelastung an. Miesmuscheln vom Werft- und Hafenstandort Warnemünde wiesen über den gesamten Monitoringzeitraum eine unveränderte und im Vergleich mit anderen Messstellen geringe Belastung mit Nickel auf.

Betrachtet man die zuletzt ermittelten medianen Nickelgehalte (MIN-MAX), so liegen die an den vier westlichen Messstellen ermittelten MIN-Mediane im Bereich von 0,13 – 0,18 mg/kg FG und die MAX-Mediane bei 24 – 31 mg/kg FG. Mit Medianwerten von 0,20 – 0,35 mg/kg FG bzw. 0,30 – 0,46 mg/kg FG besaßen Miesmuscheln bei Zingst und Usedom eine etwas höhere Nickelbelastung.

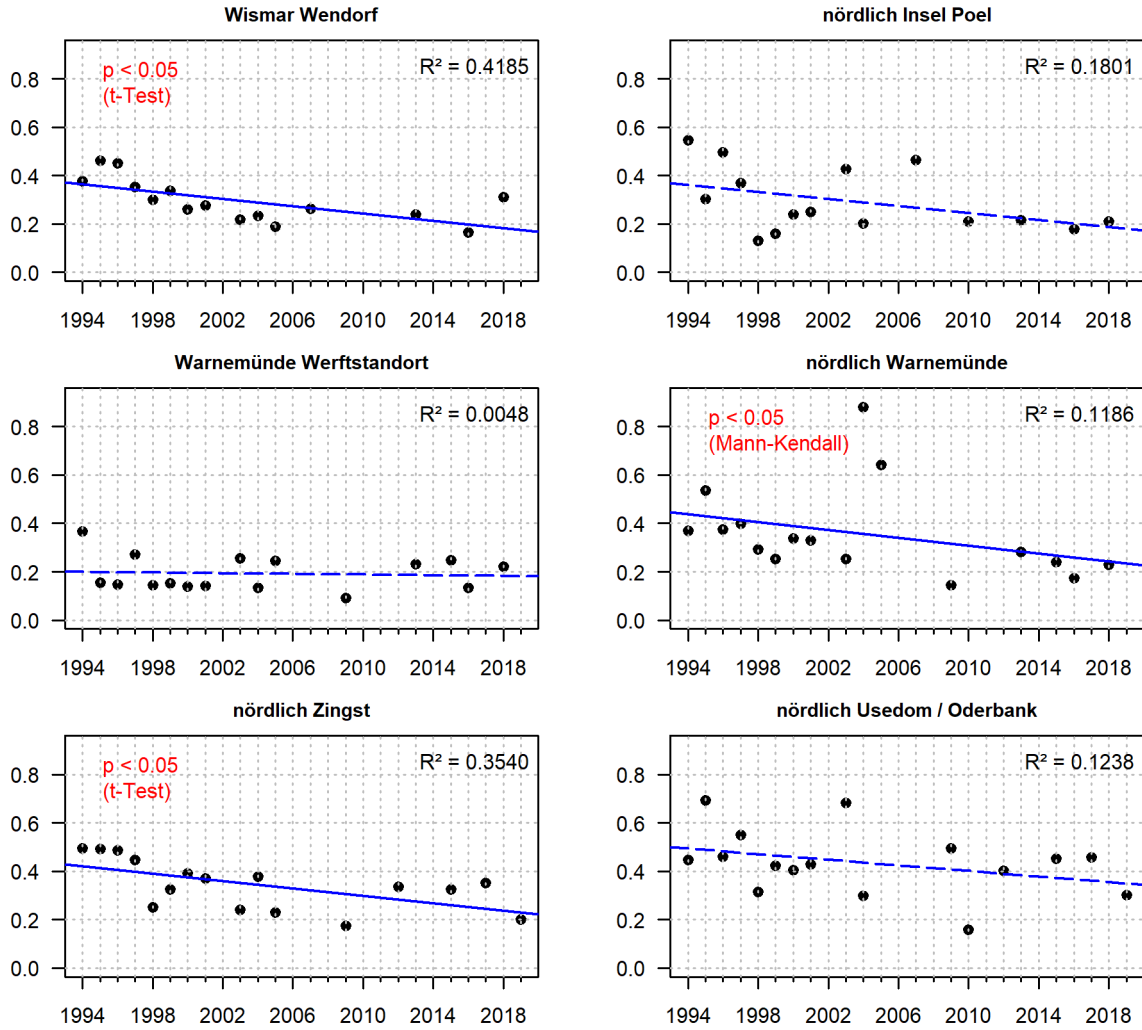
Bei den **Dreikantmuscheln** vom Peenestrom und dem Kleinen Haff ergab die Nickel-Analytik ein an beiden Probenstellen übereinstimmendes Belastungsniveau. Im Vergleich zu den hohen Nickelkonzentrationen in den Jahren 2000/2001 zeigten die Messwerte in den Jahren 2011-2019 eine signifikante Abnahme der Nickelgehalte. An beiden Probestellen lagen die Mediangehalte der beiden letzten Kampagnen im Bereich von 0,8 – 0,95 mg/kg FG.

Von der UPB stehen Vergleichsdaten zur Nickelbelastung der Miesmuscheln am Darßer Ort zur Verfügung. Sie zeigen für den Zeitraum 1992-2020 eine mittlere Nickelkonzentration von ca. 0,38 mg/kg FG und MIN-MAX-Werte von 0,19 und 0,52 mg/kg FG. Ab dem Jahr 2000 lassen die Daten der UPB eine signifikante Abnahme ($p=0,5$) der am Darßer Ort ermittelten Nickel-Belastung erkennen (Knopf et al. 2020). Dieser Befund deckt sich mit den Trends abnehmender Nickelgehalte, die beim LUNG-Monitoring bei Wismar-Wendorf, nördlich Warnemünde und bei Zingst beobachtet wurden.

Daten des dänischen Meeres-Monitorings zeigen für den Zeitraum 1998-2004 eine Nickelbelastung von Miesmuscheln von im Mittel 0,37 mg/kg FG. Als MIN-MAX-Werte wurden 0,04-6,8 mg/kg FG gemessen (Dahllöf & Andersen 2009).

Nickel [mg/kg FG]

Miesmuschel



Dreikantmuschel

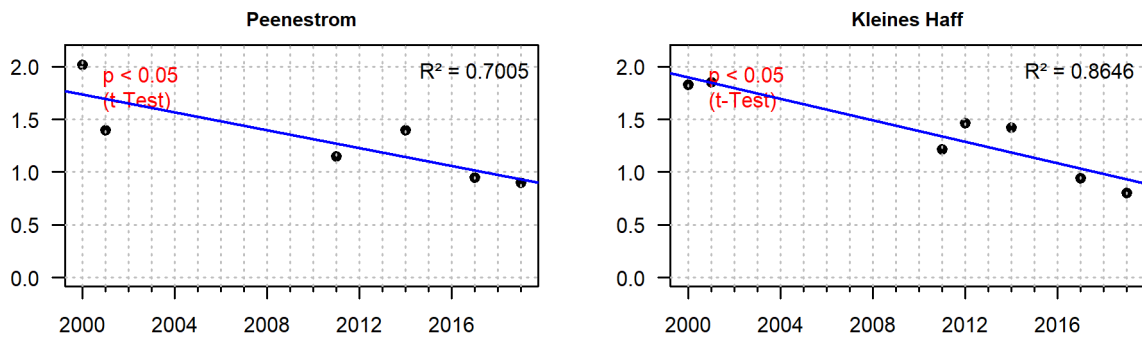


Abbildung 6-8: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von Nickel in Miesmuscheln und Dreikantmuscheln

Zink (Zn) kommt natürlicherweise als Bestandteil von Erzen häufig vor. Es wird hauptsächlich in der metallverarbeitenden Industrie als Korrosionsschutz von Eisen- und Stahlprodukten verwendet. Weitere Anwendungen findet Zink in der Bauwirtschaft, der Elektroindustrie (Batterien) sowie in chemischen und pharmazeutischen Betrieben. Aufgrund seines chemisch unedlen Charakters wird Zink in der Schifffahrt in Opferanoden eingesetzt. Auch der Ausbau von Offshore-Windkraftanlagen, bei denen Zink als Korrosionsschutz eingesetzt wird, führt zu einem verstärkten Eintrag von Zink in die marine Umwelt. Über Verwitterung, Luftdeposition, Klärwerksabwasser und diffuse Einträge gelangt Zink in Fließgewässer und letztendlich ins Meer. Wie andere Metalle ist auch Zink ein essenzielles Spurenelement. Es ist in zahlreichen Enzymen enthalten und somit an zahlreichen Stoffwechselreaktionen beteiligt.

Die langjährige Zeitreihe der Zink-Analytik von **Miesmuscheln** ergab an fünf Messstellen einen signifikant abnehmenden Trend (Abbildung 6-9). Im Seegebiet nördlich Usedom, wo keine Signifikanz vorliegt, variierten die Zinkkonzentrationen im gesamten Betrachtungszeitraum relativ gering auf einem im regionalen Vergleich niedrigem Belastungsniveau. Auch hier zeigt sich eine schwache Tendenz für einen Rückgang der Zinkbelastung.

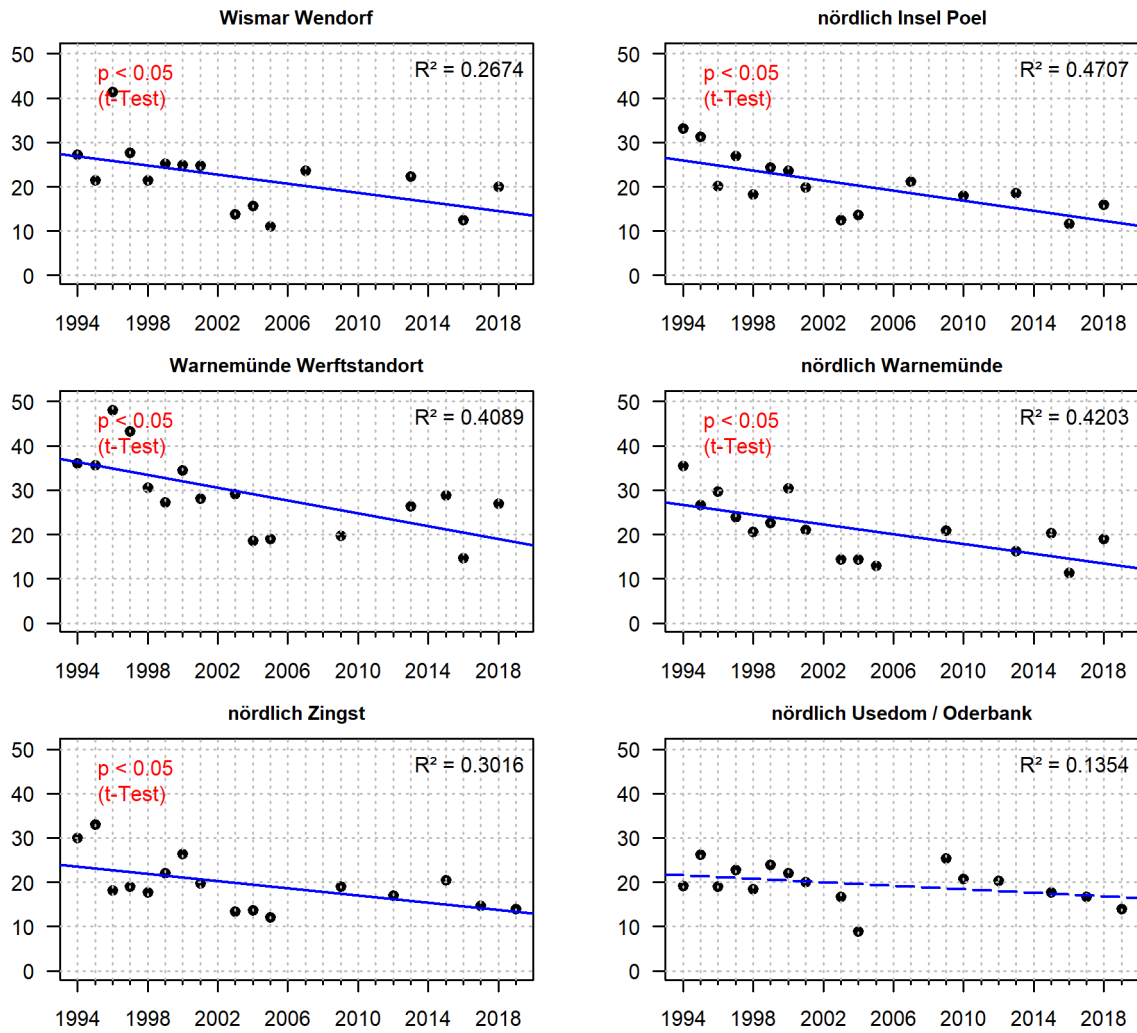
Die höchsten Zink-Gehalte wurden in den 1990er-Jahren im Hafengebiet von Rostock am Werftstandort im Breitling gemessen. Seit 2013 weist die Zinkbelastung an dieser Messstelle und bei Wismar Wendorf ein ähnliches Belastungsniveau auf. Betrachtet man die Zeitreihe ab ungefähr dem Jahr 2002, so zeigt die Streubreite der Mediankonzentrationen an den Probenstellen an der Außenküste und den inneren Küstengewässern keine deutlichen Unterschiede der Zinkbelastung. So liegen auch die im Verlauf der letzten Messkampagnen an allen Messstellen ermittelten Mediankonzentrationen nicht weit auseinander. Die niedrigsten Mediane streuten im Bereich von 11,3 – 14,6 mg/kg FG und die höchsten Medianwerte von 17,7 – 28,9 mg/kg FG. Der Maximalwert wurde bei Muscheln vom Werftstandort Warnemünde ermittelt.

In **Dreikantmuscheln** erfolgten erste Analysen 2000/2001 und ab 2011 regelmäßiger. Die letzten Messungen ergaben Zinkgehalte, die im Bereich der aktuellen Belastung der Miesmuscheln liegen. Im Kleinen Haff haben die Zinkkonzentrationen, nach hohen Werten zu Beginn, signifikant abgenommen. Bei den Muscheln vom Peenestrom blieb das Niveau der Zink-Belastung im gesamten Betrachtungszeitraum fast unverändert. Bei den seit 2014 erfolgten drei Monitoring-Kampagnen wurden an der Probenstelle Zecherin/Peenestrom Zinkgehalte von 10,4 – 16 mg/kg FG und bei Muscheln aus dem Kleinen Haff von 8,5 – 15 mg/kg FG analysiert.

Zink zählt nicht zu den von der Umweltprobenbank in Miesmuscheln analysierten Metallen, so dass hier keine Vergleichsdaten zur Verfügung stehen. Nach Daten des dänischen Meeresmonitorings für die Jahre 1998 bis 2004 lag die mittlere Zinkbelastung von Miesmuscheln an dänischen Messstellen bei 17 mg/kg FG und die Streubreite der Messwerte betrug ca. 7,6 – 42 µg/kg FG (Dahllöf & Andersen 2009).

Zink [mg/kg FG]

Miesmuschel



Dreikantmuschel

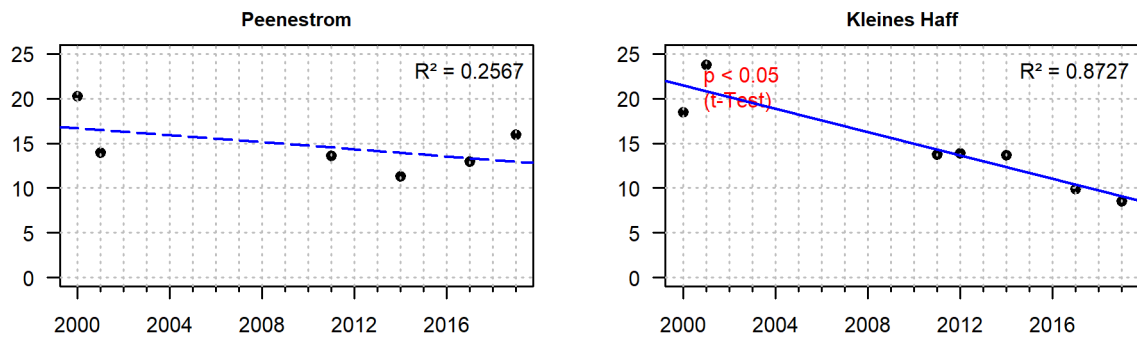


Abbildung 6-9: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von Zink in Miesmuscheln und Dreikantmuscheln

Quecksilber (Hg) zählt zu den besonders toxisch wirkenden Schwermetallen. Es gelangt durch verschiedene natürliche Prozesse, wie Vulkanausbrüche, Waldbrände oder Überschwemmungen in die Umwelt. Vom Menschen wird Quecksilber hauptsächlich durch die Verbrennung von Kohle und durch industrielle Prozesse in die Umwelt emittiert. Wie Cadmium und Blei wird Quecksilber zu einem beträchtlichen Anteil durch die Atmosphäre transportiert, was wesentlich zur ubiquitären Verbreitung beiträgt. Die Kohleverbrennung wird als Hauptverursacher für die deutschlandweite flächendeckende Verfehlung des „guten chemischen Zustands“ (Hg-Gehalte in Fischfilet) gemäß Wasserrahmenrichtlinie angesehen.

Quecksilber bildet organische Verbindungen, von denen Methylquecksilber, aufgrund seiner Giftigkeit und Verbreitung in der Umwelt, auch Bestandteil von Umweltmessprogrammen ist. Mitte der 50er-Jahre erlangte Methylquecksilber traurige Berühmtheit als Auslöser der „Minamata-Krankheit“. Durch den Verzehr von Fisch und anderen Meerestieren, die die Hauptnahrungsquelle der Bevölkerung des japanischen Ortes Minamata darstellten, erkrankten Zehntausende und starben. Die industrielle Einleitung von Methylquecksilberiodid hatte dort zu einer sehr hohen Anreicherung von Quecksilberverbindungen entlang der Nahrungskette geführt.

Quecksilber bioakkumuliert durch die gesamte Nahrungskette, so dass deren räuberische Endglieder wie Greifvögel und marine Säuger hohe Gehalte aufweisen können. Bereits seit Inkrafttreten der WRRL gibt es für Quecksilber eine Biota-UQN für Fisch von 20 µg/kg FG. Bei HELCOM besitzt der Kernparameter Quecksilber denselben Grenzwert. Dieser zielt insbesondere auf den Schutz von Biota auf hoher Trophiestufe durch „Sekundärvergiftung“ ab („secondary poisoning“).

Das Ergebnis der Quecksilber-Analytik von **Miesmuscheln** aus Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns ist in Abbildung 6-10 grafisch dargestellt. Es fällt auf, dass 1998 an mehreren Messstellen Quecksilberkonzentrationen oberhalb der UQN von 20 µg/kg FG auftraten. Diese „Ausreißer“ wurden im Datensatz belassen, obwohl der Verdacht besteht, dass es sich dabei um analytische Artefakte handelt.

Insgesamt wurden zu Beginn der Messungen in den 1990er-Jahren zumeist eine höhere Quecksilberbelastung analysiert, mit Medianwerten, die gering über oder im Bereich der UQN von 20 µg/kg FG lagen. Bei späteren Messkampagnen wurde die UQN jedoch von keiner Mediankonzentration überschritten- Für Wismar Wendorf, Zingst und Usedom ergaben die Messdaten eine signifikante Abnahme der Quecksilberbelastung im Beobachtungszeitraum. Auch an den anderen Probenorten deuten die Regressionsgeraden einen tendenziellen Rückgang der Quecksilberbelastung an.

Auf Basis der Medianwerte (MIN-MAX) der letzten drei Monitoring-Kampagnen ergibt sich für die Miesmuscheln an den Probenstellen nördlich Warnemünde, nördlich Zingst und nördlich Usedom eine vergleichsweise geringe aktuelle Quecksilberbelastung im Bereich von ca. 5 – 11 µg/kg FG. Bei Muscheln von Wismar Wendorf und vom Werftstandort Warnemünde liegt die Quecksilber-Belastung im Bereich von 10,2 - 13,0 µg/kg FG bzw. 11,1 - 16,0 µg/kg FG etwas darüber.

Bei den **Dreikantmuscheln** hat die Quecksilber-Analytik eine signifikante Abnahme der Belastung ergeben. Dieser Befund ist den hohen Quecksilber-Gehalten oberhalb der UQN geschuldet, die 2001 an beiden Messstellen ermittelt wurden. Seit 2011 liegt die mediane Quecksilber-Belastung der Muscheln vom Peenestrom und Kleinem Haff unterhalb der UQN mit Medianwerten von maximal 10 µg/kg FG und kleiner. Auf Basis der Messwerte (MIN-MAX) der letzten drei Untersuchungen, ist aktuell von einer vergleichbaren Quecksilber-Belastung der Dreikantmuscheln an den beiden

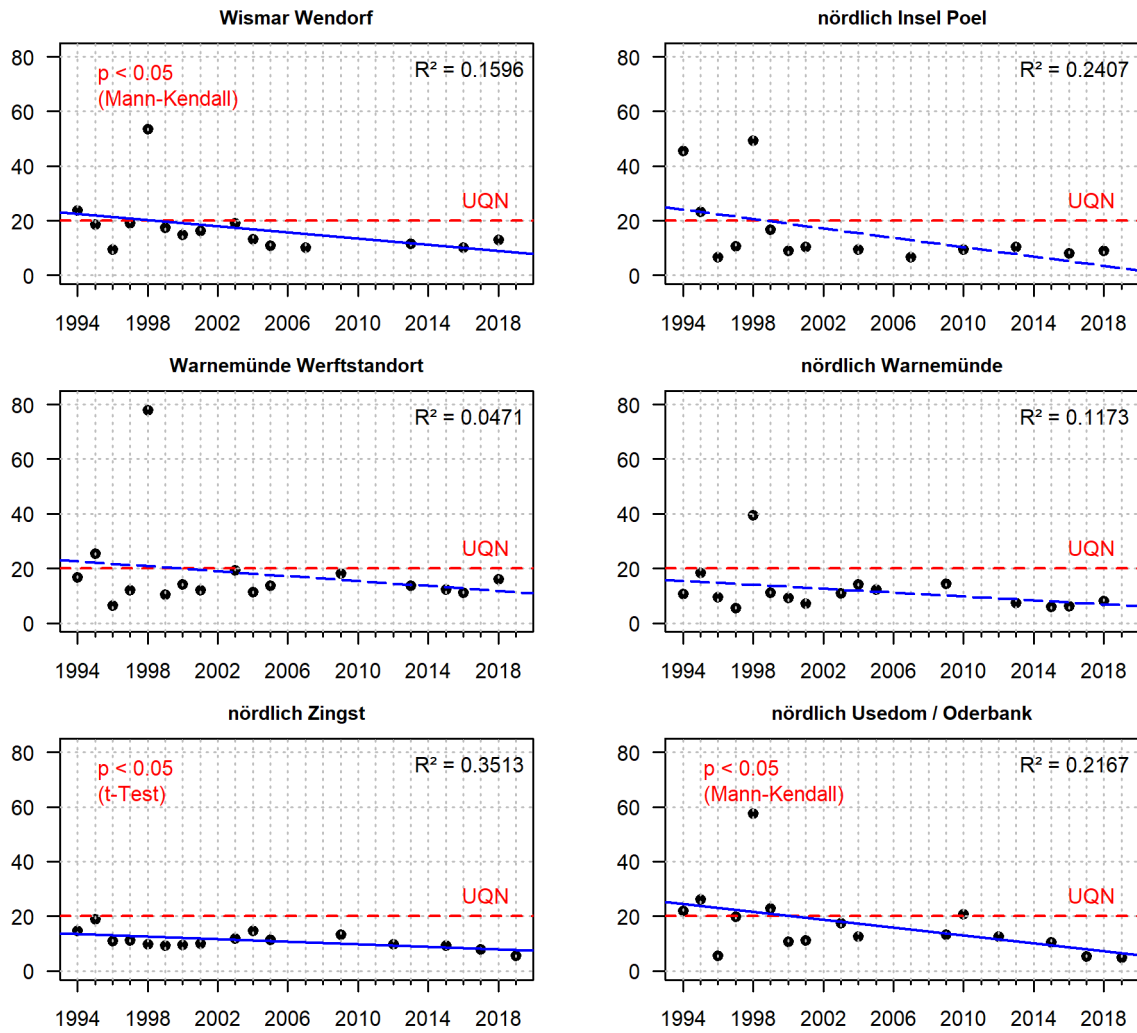
Probenstellen auszugehen. Die gemessenen Quecksilber-Konzentrationen bewegten sich im Bereich von ca. 4 – 8 µg/kg FG.

Die hier präsentierten Miesmuschel-Befunde des LUNG-Monitoring stimmen gut mit den von der UPB analysierten Quecksilber-Messwerten überein. Im gesamten Zeitraum 1992 - 2020 befand sich die Quecksilberbelastung am Darßer Ort immer unterhalb der UQN (20 µg/kg FG). Im Mittel lag die Belastung bei ca. 9,3 µg/kg FG und die MIN-MAX-Werte bei 4,8-14,0 µg/kg FG. In Übereinstimmung mit den Befunden des LUNG-Monitorings ergab eine statistische Analyse der Daten von 2000 bis 2017 eine signifikante Abnahme der Quecksilbergehalte am Darßer Ort (Knopf et al., 2020). Das Belastungsniveau am Darßer Ort war immer deutlich unter dem Niveau an den Nordsee-Probenstellen der UPB bei Sylt (MW: ~34,1 µg/kg FG) und im Jadebusen (MW: ~40,7 µg/kg FG). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass Miesmuscheln an der gesamten Küste von Mecklenburg-Vorpommern eine niedrige Belastung mit Quecksilber aufweisen als die Artgenossen aus dem Wattenmeer.

Im Rahmen des dänischen Schadstoffmonitorings (1998 – 2004) wurde bei Miesmuscheln ein mittlerer Quecksilbergehalt von ungefähr 20 µg/kg FG und ein Streubereich von 0,7 – 119 µg/kg FG gemessen (Dahlöf & Andersen 2009).

Quecksilber [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG]

Miesmuschel



Dreikantmuschel

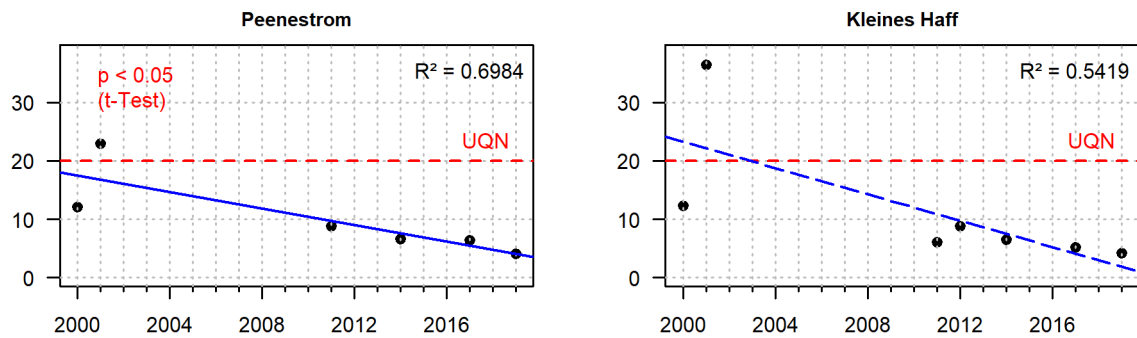


Abbildung 6-10: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von Quecksilber in Miesmuscheln und Dreikantmuscheln

Neben elementarem Quecksilber umfasste das Messprogramm auch die Analytik von **Methylquecksilber (Me-Hg)**. Elementares Quecksilber wird vor allem im Wasser von anaeroben Bakterien durch Anlagerung von Methylgruppen in das hochgiftige Methylquecksilber (Me-Hg) umgewandelt, das sich stark entlang der Nahrungskette in Organismen anreichert.

Anstatt von Me-Hg-Mediankonzentrationen wird im Folgenden betrachtet, wieviel vom Gesamtquecksilber als Me-Hg vorlag. Die in Tabelle 6-1 aufgeführten prozentualen Me-Hg-Anteile basieren auf den Analysedaten der letzten drei Messkampagnen und repräsentieren somit aktuelle Befunde. Bei den **Miesmuscheln** wurden regionale Unterschiede beobachtet. So variierten die prozentualen Me-Hg-Anteile bei den Muscheln der vier westlich gelegenen Probenstellen, also der Mecklenburger Bucht (Poel, Warnemünde) mit der Wismar-Bucht und dem Breitling (Warnemünde) alle im Bereich von ungefähr 40 bis 70%, während bei Zingst und der Pommerschen Bucht mit maximal ca. 32%-Me-Hg deutlich geringere Me-Hg-Anteile vorkamen.

Auch bei den **Dreikantmuscheln** zeigten sich regionale Me-Hg-Belastungsunterschiede. Die Streubreite der prozentualen Me-Hg-Anteile bewegte sich im Kleinen Haff im Bereich von 33 bis 76% und im Peenestrom zwischen 23 und 44%.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass die regionalen Unterschiede in Bezug auf Me-Hg deutlich größer sind als bei den Gesamtquecksilbergehalten und somit nicht mit diesen korrelieren.

Über die Ursachen der beobachteten regionalen Unterschiede der Me-Hg-Belastung lässt sich nur spekulieren. Man darf annehmen, dass Faktoren wie die Quecksilberbelastung des Sediments und das Vorkommen von Schlicksedimenten, welche die mikrobielle Methylierungsrate von Quecksilber unter anaeroben Bedingungen fördern, den Me-Hg-Gehalt im Wasser beeinflussen.

Daten der UPB bestätigen ebenfalls, dass keine feste Beziehung zwischen Gesamt-Hg und Me-Hg besteht. So bewegte sich der prozentuale Anteil Me-Hg bei Muscheln vom Jadebusen im Bereich von 20 -30% und bei Sylt von 30 – 50%. Am Darßer Ort variierte der Me-Hg-Anteil im Zeitraum 2000 bis 2017 zwischen 20 und 45% (Knopf et al., 2020). Dieser stimmt gut mit dem überein, was beim LUNG-Monitoring an den beiden östlichen Messstellen gefunden wurde.

Insgesamt betrachtet haben die Trendanalysen zur Muschel-Schadstoffbelastung, mit Ausnahme von Arsen wo an allen Messstellen tendenziell eine Zunahme der Konzentrationen auftraten, bei den Schwermetallen überwiegend lokale bis flächendeckende Abnahmen der Belastung aufgezeigt. Bei Blei, Cadmium, Chrom und Nickel wurden signifikante Abnahmen der Belastung lokal an der Außenküste beobachtet, während Kupfer und Zink an fast allen Probenstellen einen signifikanten Rückgang der Belastung aufwiesen. Bei dem mit einer Biota-UQN belegtem Quecksilber traten in der 1990er-Jahren vereinzelt noch Überschreitungen der UQN auf. Mit Beginn der 2000er-Jahre wurde die UQN an keiner Messstelle mehr überschritten. Bei Wismar Wendorf, Zingst, Usedom und im Peenestrom lag ein signifikanter Rückgang der Quecksilbergehalte in Miesmuscheln bzw. Dreikantmuscheln vor. Im Gegensatz zu den im Folgenden betrachteten organischen Schadstoffen traten bei Arsen und Metallen keine deutlichen Belastungsunterschiede zwischen den inneren Küstengewässern und den Seegebieten an der Außenküste auf.

Zum Vergleich mit den in Tabelle 6-1 aufgeführten Daten sind nachfolgend die von der schwedischen Umweltbehörde definierten „Referenzwerte“ für Blei, Cadmium, Kupfer, Zink und Quecksilber in Miesmuscheln angegeben (SEPA 2000). Die Konzentrationen (mg/kg FG; umgerechnet aus Angaben in TM) repräsentieren die „Hintergrundbelastung“ in Gebieten der Ostsee und angrenzenden Bereichen, die weitestmöglich ohne anthropogenen Einfluss sind.

	Pb	Cd	Cu	Zn	Hg
Ostsee	0,27	0,53	1,3	16	0,2
Kattegat/Skagerrak	0,12	0,17	1,1	-	0,5

Tabelle 6-1: Belastung von Miesmuscheln und Dreikantmuscheln mit Arsen und Schwermetallen repräsentiert durch die während der letzten drei Messkampagnen ermittelten niedrigsten und höchsten Mediankonzentrationen (mg/kg FG bzw. µg/kg FG) sowie die prozentualen Me-Hg-Anteile an den von Gesamtquecksilber-Konzentrationen (aktuell gültige UQN und HELCOM-Schwellenwerte zum Vergleich).

	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	Hg	Me-Hg
	Min-Max	Min-Max	Min-Max	Min-Max	Min-Max	Min-Max	Min-Max	Min-Max	Min-Max
UQN OGewV 2016								20 µg/kg FG	
HELCOM Schwellenw.		0,11 mg/kg FG	0,16 mg/kg FG						
Mytilus agg.	(mg/kg FG)	(mg/kg FG)	(mg/kg FG)	(mg/kg FG)	(mg/kg FG)	(mg/kg FG)	(mg/kg FG)	(µg/kg FG)	(%)
Nördlich Poel	0,70 – 1,70	0,10 – 0,17	0,14 – 0,31	0,06 – 0,12	0,66 – 0,94	0,18 – 0,21	11,6 – 18,5	8,0 – 10,4	40,7 – 67,2
Wismar/Wendorf	0,60 – 0,80	0,11 – 0,18	0,06 – 0,14	0,05 – 0,11	0,89 – 1,4	0,16 – 0,31	12,4 – 22,4	10,2 – 13,0	38,5 – 64,8
Nördl. Warnemünde	0,64 – 1,4	0,09 – 0,18	0,13 – 0,18	0,05 – 0,10	0,74 – 1,26	0,17 – 0,24	11,3 – 20,3	6,1 – 8,0	36,4 – 62,5
Warnemünde Werft	0,62 – 1,07	0,12 – 0,24	0,11 – 0,23	0,05 – 0,11	0,94 – 1,6	0,13 – 0,25	14,6 – 28,9	11,1 – 16,0	38,5 – 70,3
Nördl. Zingst	0,87 – 1,20	0,15 – 0,22	0,20 – 0,32	0,07 – 0,12	0,91 – 1,25	0,20 – 0,35	14,0 – 20,5	5,6 – 9,2	17,1 – 31,3
Oderbank/Usedom	0,73 – 0,93	0,10 – 0,12	0,15 – 0,37	0,06 – 0,18	0,92 – 1,46	0,30 – 0,46	14,0 – 17,7	4,9 – 10,5	5,5 – 32,9
Dreissena	(mg/kg FG)	(mg/kg FG)	(mg/kg FG)	(mg/kg FG)	(mg/kg FG)	(mg/kg FG)	(mg/kg FG)	(µg/kg FG)	(%)
Peenestrom/ Zecherin	0,60 - 0,90	0,24 – 0,37	0,034 - 0,08	0,12 – 0,14*	2,89 – 4,3	0,90 – 0,95*	11,3 – 16,0	4,1 – 6,6	23,2 – 43,9
Kleines Haff	0,73 – 1,0	0,20 – 0,28	0,050 - 0,07	0,12 – 0,22*	1,6 – 2,8	0,80 – 0,90	8,5 – 13,7	4,2 – 6,5	32,5 – 76,2

* Min-Max-Werte von zwei Messkampagnen

Erläuterung:

- Hg: Biota-UQN für ganzen Fisch
- Pb: HELCOM-Schwellenwert für Muschel
- Cd: HELCOM-Schwellenwert für Muschel und ganzen Fisch

6.2.2 Organochlorpestizide

Hexachlorcyclohexan (HCH)

Isomere Verbindungen von Hexachlorcyclohexan (HCH) gelangten hauptsächlich durch den jahrzehntelangen Einsatz des Insektizids Lindan (γ -HCH) in der Land- und Forstwirtschaft in die Umwelt. Lindan kam als technisches Gemisch mit weiteren HCH-Isomeren zum Einsatz, so dass ebenfalls α -, β - und δ -HCH in Umweltproben nachgewiesen werden. Aufgrund seiner Persistenz hatte sich insbesondere γ -HCH in Organismen entlang der Nahrungskette angereichert. In der Bundesrepublik wurde die Anwendung von Lindan 1977, in der DDR jedoch erst 1990 verboten. Seit 2003 gilt ein europaweites Verbot. Die Isomere α -, β -, γ -HCH zählen zu den Stoffen, die in Anlage A (Eliminierung) des Stockholmer Übereinkommens über POPs gelistet sind.

Bei der seit 1994 in **Miesmuscheln** durchgeführten HCH-Analytik lag der Fokus auf γ -HCH (Lindan). Die Konzentrationen der α -, β -HCH-Isomere wurden aber ebenfalls ermittelt.

Bereits in den ersten Jahren des Monitorings zeichnete sich ein abnehmender Trend der gemessenen γ -HCH Konzentrationen ab. Insgesamt betrachtet, hat sich der Rückgang der γ -HCH-Belastung an allen sechs Probenstellen als signifikant erwiesen (Abbildung 6-11). Seit Beginn der 2000er-Jahre bewegen sich die γ -HCH-Gehalte an allen Messstellen auf einem annähernd gleichen Niveau, das sich im Bereich der analytischen Bestimmungsgrenze ($\sim 0,013$ bzw. $0,07 \mu\text{g}/\text{kg}$ FG) befindet.

Die im Zeitraum der letzten drei Monitoringkampagnen an allen Messstellen ermittelten γ -HCH-Mediangehalte streuten im Bereich von $0,008 - 0,086 \mu\text{g}/\text{kg}$ FG. Am Wertstandort im Breitling und nördlich Warnemünde waren die Werte vergleichsweise am höchsten (Tabelle 6-2).

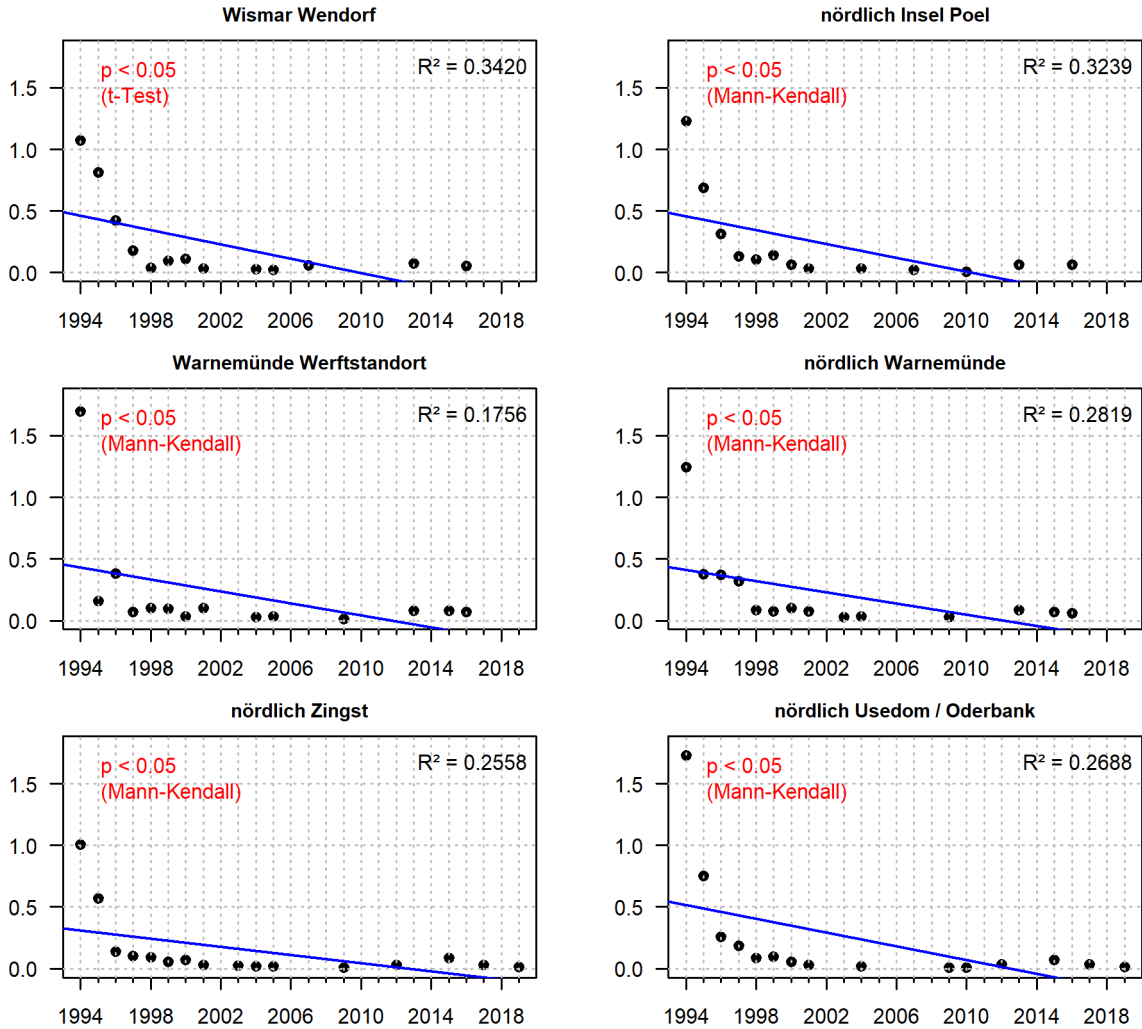
Bei den **Dreikantmuscheln** vom Peenestrom und Kleinem Haff ergab die erstmalige Beprobung im Jahr 2000 jeweils die höchsten gemessenen γ -HCH-Gehalte. Die ab 2011 und danach durchgeführten Messungen ergaben ein geringeres Belastungsniveau mit einer stetigen Abnahme der γ -HCH-Konzentrationen bis 2019. Aktuell liegt die Belastung der Dreikantmuscheln mit Lindan an beiden Probenstellen auf demselben niedrigen Niveau von etwa $0,013-0,038 \mu\text{g}/\text{kg}$ FG (Tabelle 6-2)

Referenzdaten der UPB zur γ -HCH-Belastung der Miesmuscheln am Darßer Ort in den Jahren 1992-2006 stehen im Einklang mit den Befunden des LUNG-Monitorings. So gingen die in den 1990er-Jahren auf erhöhtem Niveau schwankenden γ -HCH-Konzentrationen bis zum Beginn der 2000er-Jahre zurück, wo sie bis zum Ende der Messungen auf einem einheitlichen Niveau (ca. $0,016 \mu\text{g}/\text{kg}$ FG) verblieben. Wie Daten der UPB von der Nordseeküste zeigen, trat auch dort nach dem Verbot von Lindan eine Abnahme der γ -HCH-Belastung ein.

Aus dänischen Gewässern liegen Befunde vom *Mytilus*-Monitoring in den Jahren 1998-2004 vor. Die ermittelten γ -HCH-Gehalte variierten von $0,04 - 3,77 \mu\text{g}/\text{kg}$ FG und die mittlere Belastung lag bei $0,2 \mu\text{g}/\text{kg}$ FG (Dahlhoff & Andersen 2009). Andere, von 2010 bis 2018 erhobene dänische Daten, ergaben für den Bereich Jütland/Fünen eine mittlere Lindan-Belastung von $6,4 \mu\text{g}/\text{kg}$ FG ($0,4-102$), für Seeland von $2,6 \mu\text{g}/\text{kg}$ FG ($0,7-8,1$) und für Bornholm von $1,8 \mu\text{g}/\text{kg}$ FG ($0,5-2,4$) (Jensen et al. 2019).

g-Hexachlorcyclohexan [$\mu\text{g}/\text{kg FG}$]

Miesmuschel



Dreikantmuschel

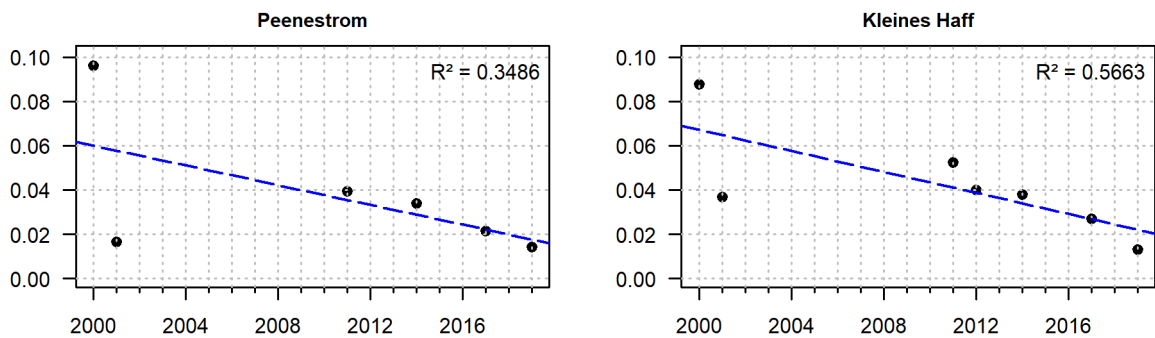


Abbildung 6-11: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von gamma-HCH in Miesmuscheln und Dreikantmuscheln

Hexachlorbenzol (HCB)

Das Chlorpestizid Hexachlorbenzol wurde vor seinem Verbot als Fungizid eingesetzt. Außerdem war es ein Zwischenprodukt der Farbenherstellung und der Synthese von organischen Verbindungen. In Deutschland ist die HCB-Produktion seit 1993 eingestellt und in der EU ist HCB seit 1981 nicht mehr zugelassen. HCB gehört auch zu den im Stockholmer POPs-Übereinkommen gelisteten Stoffen. Als prioritär gefährlicher Stoff gemäß WRRL existiert für HCB eine Biota-UQN von 10 µg/kg FG.

Obwohl HCB nicht mehr gezielt hergestellt wird, entsteht es teilweise als Nebenprodukt bei der Produktion von organisch chemischen Grundstoffen. Die Chemieindustrie ist daher eine Hauptemissionsquelle für HCB. Aufgrund seiner Flüchtigkeit und chemischen Stabilität ist HCB ubiquitär in der Umwelt verbreitet. Als lipophile Verbindung bindet sich HCB im marinen Milieu bevorzugt an Schwebstoffe und Sedimente. In Organismen reichert sich HCB im Fettgewebe an.

Hexachlorbenzol ist seit 1994 Bestandteil des Messprogramms. Für die 1990er-Jahre liegen keine konkreten Konzentrationen zur HCB-Belastung von **Miesmuscheln** vor, da die HCB-Belastung an allen Probenstellen unterhalb der damaligen analytischen Bestimmungsgrenzen (1 µg/kg TG; 0,5 µg/kg TG) lag. Später analysierte konkrete Messwerte bewegten sich im Bereich von 0,5-0,99 µg/kg TG. Auf Feuchtwicht bezogen bedeutet dies, dass die HCB-Belastung der Miesmuscheln an allen Probenstellen im gesamten Monitoring-Zeitraum immer unterhalb von etwa 0,13 µg/kg FG lag. HCB-Medianwerte (Min-Max) der letzten drei Messkampagnen sind in Tabelle 6-2 zusammengestellt. Die hohen Mediane variierten regional von 0,024 – 0,052 µg/kg FG.

Die HCB-Analytik von **Dreikantmuscheln** ergab für den gesamten Monitoring-Zeitraum zumeist eine geringe Belastung unterhalb einer Konzentration von ca. 0,13 µg/kg FG. Wenige, Anfang der 2000er-Jahre ermittelte Messwerte, streuten im Bereich von 0,15 - 0,19 µg/kg FG. Die letzten Messkampagnen zeigen eine vergleichbare HCB-Belastung an beiden *Dreissena*-Probenstellen (0,006 – 0,033 µg/kg FG) (Tabelle 6-2). Insgesamt befand sich die HCB-Belastung von Miesmuscheln und Dreikantmuscheln immer weit unterhalb der **UQN** von 10 µg/kg FG.

Referenzdaten des nationalen dänischen Meeresmonitorings (1998 – 2004) ergaben bei Miesmuscheln eine mittlere HCB-Belastung von 0,1 µg/kg FG und einen Streubereich von <0,1 - 0,8 µg/kg FG (Dahlöf & Andersen 2009).

Pentachlorbenzol (PeCB)

Die Produktion von Pentachlorbenzol ist seit 1992 in Deutschland und seit 2002 in der EU verboten. Davor wurde PeCB als Zwischenprodukt eines Pflanzenschutzmittels eingesetzt und auch in Flammschutzmitteln verwendet. PeCB kommt auch als Verunreinigung in Chlorbenzol-Verbindungen vor. PeCB wurde 2009 in das Stockholmer POPs-Übereinkommen aufgenommen. Aufgrund seiner Persistenz in der Umwelt kann sich PeCB in der Nahrungskette anreichern.

Die in den letzten beiden Messkampagnen bei **Miesmuscheln** analysierten Mediankonzentrationen liegen alle unterhalb von 0,05 µg/kg FG. Regional zeigten sich Belastungsunterschiede mit vergleichsweise höheren PeCB-Mediangehalten (0,012 – 0,047 µg/kg FG) in der Mecklenburger Bucht bei Poel und Warnemünde sowie den Hafen-/Werft-Standorten bei Wismar und Warnemünde. An den östlichen Messstellen Zingst und Usedom lagen die PeCB-Mediane bei lediglich 0,005 – 0,007 µg/kg FG. Bei den **Dreikantmuscheln** vom Peenestrom und dem Kleinen Haff war die PeCB-Belastung vergleichbar gering (Tabelle 6-2).

Hexachlorbutadien (HCBD)

Wie HCB und PeCB kann auch HCBD als Neben- und Abfallprodukt bei chemischen Produktionsprozessen, wie der Synthese organischer Chlorverbindungen entstehen. Als Zwischenprodukt wurde HCBD früher beispielsweise für Schmiermittel und Gummiverbindungen, Kühlmittel in Transformatoren, Hydraulikflüssigkeit und als Biozid verwendet. HCBD zählt zu den leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen und ist daher in der Umwelt mobil und weit verbreitet. Als Stoff mit POP-Eigenschaften wurde HCBD 2015 in das Stockholmer POP-Übereinkommen aufgenommen. Nach WRRL gilt HCBD als prioritär gefährlicher Stoff mit einer **Biota-UQN** von 55 µg/kg FG.

Wie die in Tabelle 6-2 aufgeführten Mediangehalte zeigen, liegt die HCBD-Belastung der **Miesmuscheln** an allen Probenstellen sehr weit unterhalb der UQN. Die niedrigen Mediane variieren von 0,003 – 0,007 µg/kg FG und hohe Medianwerte bewegen sich im Bereich von ca. 0,03 – 0,04 µg/kg FG. Bei den **Dreikantmuscheln** wurde eine vergleichbare Streubreite der HCBD-Belastung ermittelt.

Tabelle 6-2: Belastung von Miesmuscheln und Dreikantmuscheln mit Chlorpestiziden repräsentiert durch die während der letzten drei Messkampagnen ermittelten niedrigsten und höchsten Mediankonzentrationen (µg/kg FG) (aktuell gültige UQN zum Vergleich).

	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	HCB	PeCB	HCBD
	Min-Max	Min-Max	Min-Max	Min-Max	Min-Max*	Min - Max
UQN OGewV 2016				10 µg/kg FG		55 µg/kg FG
Mytilus agg.	µg/kg FG	µg/kg FG	µg/kg FG	µg/kg FG	µg/kg FG	µg/kg FG
Nördlich Poel	0,006 – 0,007	0,008 – 0,023	0,008 – 0,065	0,014 – 0,024	0,012 – 0,034	0,003 – 0,006
Wismar/Wendorf	0,007 – 0,022	0,022 – 0,058	0,053 – 0,076	0,030 – 0,052	0,019 – 0,047	0,007 – 0,014
Nördl. Warnemünde	0,007 – 0,014	0,029 – 0,049	0,062 – 0,086	0,029 – 0,036	0,015 – 0,020	0,007 – 0,033
Werftstandort Warnemünde	0,007 – 0,058	0,031 – 0,038	0,069 – 0,083	0,025 – 0,035	0,020 – 0,023	0,007 – 0,041
Nördl. Zingst	0,004 – 0,007	0,022 – 0,046	0,016 – 0,086	0,023 - 0,029	0,005 – 0,006	0,006 – 0,037
Oderbank/Usedom	0,004 – 0,007	0,031 – 0,076	0,016 – 0,074	0,021 – 0,034	0,005 – 0,007	0,006 – 0,038
Dreissena	µg/kg FG	µg/kg FG	µg/kg FG	µg/kg FG	µg/kg FG	µg/kg FG
Peenestrom/ Zecherin	0,004 – 0,007	0,005 – 0,030	0,014 – 0,034	0,006 – 0,032	0,006 – 0,007	0,006 – 0,040
Kleines Haff	0,004 – 0,007	0,011 – 0,039	0,013 – 0,038	0,011 – 0,033	0,005 – 0,007	0,006 – 0,051

* 2 Messwerte

Erläuterung:

- HCB und HCBD: Biota-UQN für ganzen Fisch

Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) und Metaboliten (DDE, DDD)

Die Schadstoffgruppe von Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) mit seinen Hauptmetaboliten DDE (Dichlordiphenyldichlorethan) und DDD (Dichlordiphenyldichlorethan) zählt seit Beginn des Schadstoffmonitorings zu den analysierten Chlorpestiziden.

DDT war lange eines der weltweit meistverwendeten Insektizide. Es besitzt eine hohe Umweltpersistenz und ein hohes Anreicherungsvermögen in der Nahrungskette. Aufgrund seiner geringen Wasserlöslichkeit lagert es sich in Gewässern primär an Feststoffe an. Die beim Abbau in der Natur entstehenden Metaboliten DDE und DDD sind beständiger als die Muttersubstanz.

Aufgrund ihrer guten Fettlöslichkeit und chemischen Stabilität reichern sich DDT und Metaboliten bevorzugt im Fettgewebe von Organismen an. Endglieder der Nahrungskette können somit eine hohe DDT-Belastung aufweisen. Ein Beispiel sind die hohen DDT-Konzentrationen, die in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts in Greifvögel vorkamen und dort zu einer Schalenverdünnung der Eier mit einem daraus folgenden verminderten Bruterfolg führten. Wie spätere Untersuchungen zeigten, zählen DDT und DDE zu den sogenannten endokrinen Disruptoren, also Chemikalien, die Funktionen des Hormonsystems direkt oder indirekt negativ beeinflussen bzw. stören. Außerdem stehen DDE und DDE im Verdacht auch kanzerogen und mutagen zu sein.

Während der Einsatz von DDT in der BRD 1972 verboten wurde, war die Anwendung in der DDR in der Forstwirtschaft noch bis 1988 erlaubt. In der EU ist jegliche Anwendung von DDT seit 1988 verboten. Aufgrund der sehr geringen Abbauraten sind die DDT-Verbindungen auch Jahre nach ihrem Verbot in der Umwelt nachzuweisen.

DDT und seine Metabolite kommen jeweils in 2 isomeren Formen vor, den o,p' (ortho,para')- und den p,p' (para,para')-Isomeren. Diese Isomere beschreiben die Stellung des Chlors an den beiden Benzolringen. Beim LUNG-Schadstoffmonitoring werden DDT und die Metaboliten DDE und DDD jeweils als o,p' (ortho,para')- und p,p' (para,para')-Isomere analysiert.

Im Rahmen der vorliegenden Publikation liegt der Schwerpunkt der Betrachtung auf der DDT-Gesamtbelastung. Sie wird repräsentiert durch die Summe DDX, die sich aus der Addition der Messwerte von DDT, DDE und DDD (jeweils o,p' und p,p'-Formen) ergibt. Dabei spiegeln die DDX-Werte im Wesentlichen die Summe der p,p'-Isomeren wider, die allgemein in weit höheren Konzentrationen nachgewiesen werden als die o,p'-Isomeren.

Bei den **Miesmuscheln** ergaben die ersten Messkampagnen in den Hafengebieten von Wismar und Warnemünde eine deutlich erhöhte DDX-Belastung im Vergleich mit den vier Messstellen an der Außenküste. Am Werftstandort Warnemünde und bei Wismar Wendorf nahmen die DDX-Gehalte im Laufe der Zeit signifikant ab, während die DDX-Belastung deutlich schwankte. An der Außenküste nahm die ohnehin relativ geringe DDX-Belastung bei Zingst und nördlich von Usedom signifikant auf ein noch geringeres Niveau ab. Nördlich Poel und nördlich Warnemünde wurden bei allgemein geringen DDX-Medianwerten keine signifikanten Trends ermittelt (Abbildung 6-12). Wie die für die letzten drei Monitoring-Kampagnen ermittelten DDX-Medianwerte (Min-Max) zeigen, ist die DDX-Belastung der Muscheln bei Wismar Wendorf (2,9 - 7,1 µg/kg FG) und am Werftstandort im Breitling (3,2- 6,8 µg/kg FG) immer noch deutlich höher als an der Außenküste (Tabelle 6-2).

Auch bei den **Dreikantmuscheln** zeigt der Datensatz eine signifikante Abnahme der DDX-Belastung. Seit 2013 sind die DDX-Gehalte an der Probenstelle im Peenestrom kontinuierlich zurückgegangen während im Kleinen Haff eine stärkere Variabilität der DDX-Medianwerte registriert wurde. Betrachtet man lediglich die letzten beiden Messkampagnen, so zeigen die beiden Probenstellen ein ähnliches DDX-Belastungsniveau. Mit DDX-Werten im Bereich von 0,37 - 0,99 µg/kg FG liegt die DDX-Belastung der Dreikantmuscheln im unteren Bereich der DDX-Belastung von Miesmuscheln an der Außenküste (Tabelle 6-3).

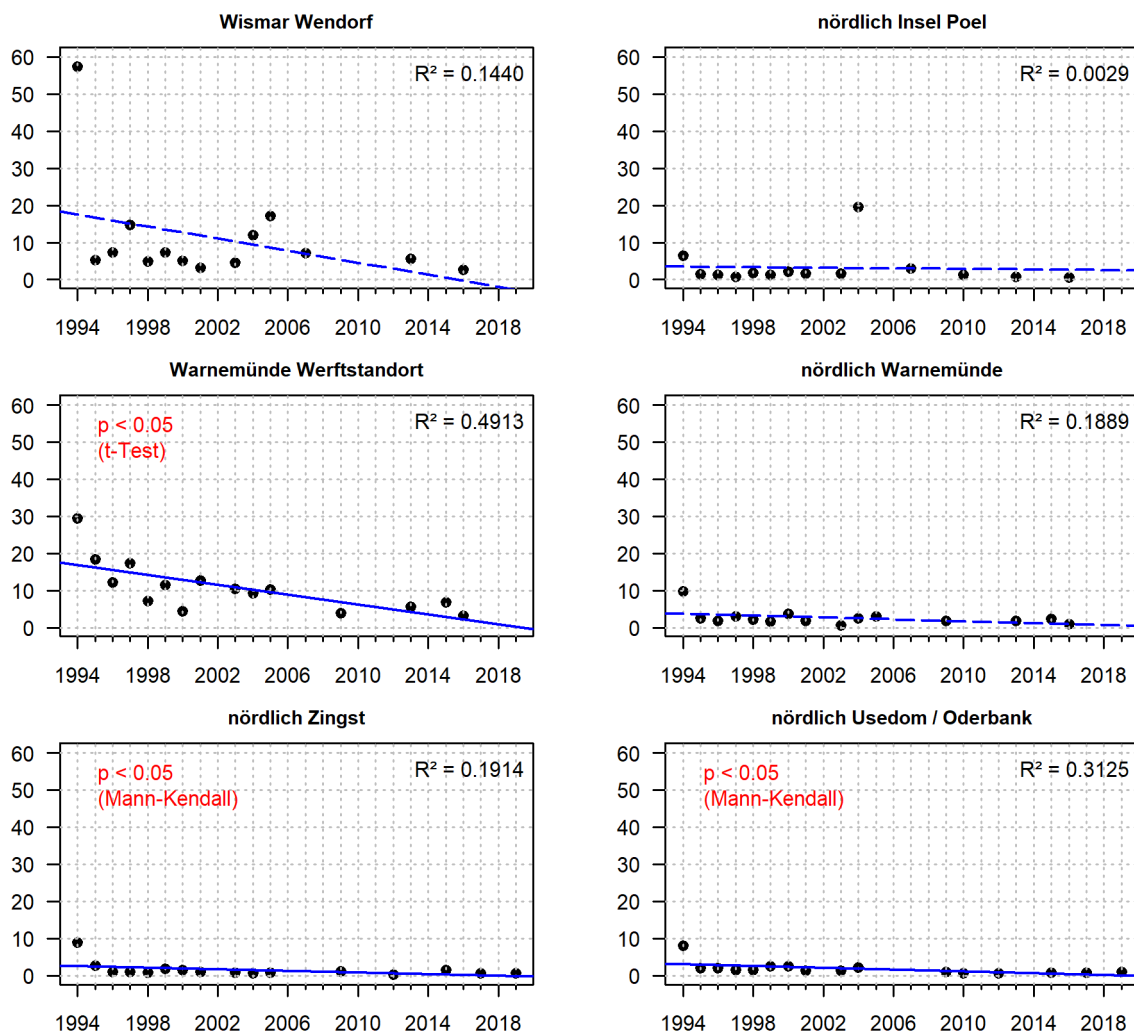
Im Rahmen der Umweltprobenbank wurden von 1992 bzw. 1995 bis 2006 die Konzentrationen von p,p'-DDD und p,p'-DDE bei Miesmuscheln vom Darßer Ort gemessen. Die p,p'-DDD-Konzentrationen

lagen im Bereich von 0,183 – 0,603 µg/kg FG (Median: 0,321 µg/kg FG) und die von p,p'-DDE im Bereich von 0,029 – 0,330 µg/kg FG (Median: 0,097 µg/kg FG). Zieht man die beim LUNG-Monitoring an der Probenstelle bei Zingst erhobene Medianwerte zum Vergleich heran, so zeigt sich für p,p'-DDD ein übereinstimmendes Belastungsniveau an beiden Probenstellen. Bei p,p'-DDE liegen die LUNG-Daten der medianen Belastung bei Zingst über der am Darßer Ort (Tabelle 6-3). Seit der letzten UPB-Messung 2006 dürfte sich die DDX-Belastung infolge des fortschreitenden Abbaus von p,p'-DDT auch mehr zugunsten der Metabolite verschoben haben.

Im Rahmen des dänischen *Mytilus*-Monitorings (1998-2004) wurden DDT-Konzentrationen von <0,1-9,8 µg/kg FG und eine mittlere Belastung von 0,20 µg/kg FG ermittelt (Dahlöf & Andersen 2009).

Summe DDX [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG]

Miesmuschel



Dreikantmuschel

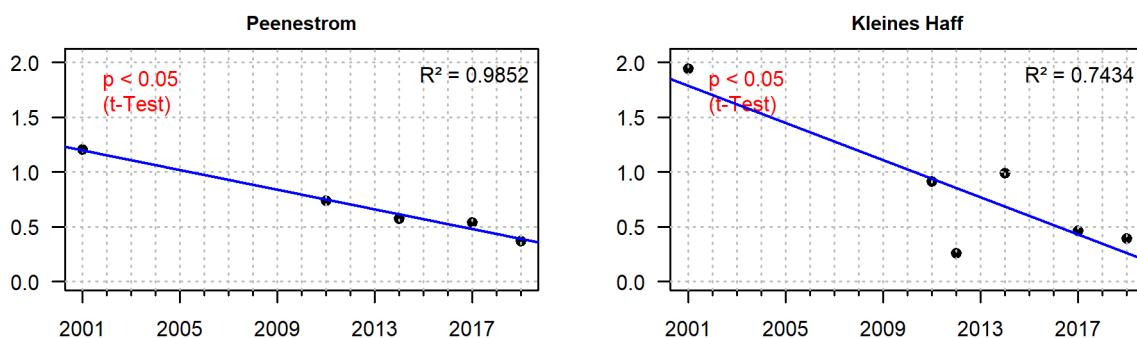


Abbildung 6-12: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von DDX in Miesmuschel und Dreikantmuscheln.

Tabelle 6-3: Belastung von Miesmuscheln und Dreikantmuscheln mit DDT und Metaboliten repräsentiert durch die während der letzten drei Messkampagnen ermittelten niedrigsten und höchsten Mediankonzentrationen ($\mu\text{g}/\text{kg}$ FG)

	p,p'-DDE	p,p'DDD	p,p'-DDT	DDX
	Min-Max	Min-Max	Min-Max	Min-Max
Mytilus agg.	$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG	$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG	$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG	$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG
Nördlich Poel	0,311 – 0,444	0,124 – 0,374	0,081 – 0,131	0,595 – 1,257
Wismar/Wendorf	1,269 – 2,619	0,901 – 2,129	0,279 – 2,020	2,922 – 7,104
Nördl. Warnemünde	0,477 – 1,060	0,206 – 0,837	0,113 – 0,229	0,872 – 2,258
Werftstandort Warnemünde	1,524 – 2,770	1,303 – 3,504	0,099 – 0,227	3,195 – 6,792
Nördl. Zingst	0,373 – 0,664	0,088 – 0,418	0,004 – 0,148	0,588 – 1,400
Oderbank/Usedom	0,406 – 0,758	0,111 – 0,212	0,004 – 0,126	0,798 – 0,965
Dreissena	$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG	$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG	$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG	$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG
Peenestrom/ Zecherin	0,276 – 0,403	0,043 – 0,124	0,013 – 0,018	0,371 – 0,573
Kleines Haff	0,283 – 0,616	0,043 – 0,296	0,025 – 0,037	0,390 – 0,989

Heptachlor und Heptachlorepoxid

Heptachlor ist ein Insektizid, das als Kontakt- und Fraßgift wirkt. Es wurde zur Bekämpfung von Ernteschädlingen und auch gegen Stechmücken als Malaria-Überträger eingesetzt. Heptachlor wird in der Umwelt nur langsam abgebaut. Das Abbauprodukt Heptachlorepoxid ist noch stabiler als das Ausgangsprodukt und wird noch langsamer abgebaut. Heptachlor und Heptachlorepoxid (cis, trans) gehören zu den Stoffen des Stockholmer POP-Übereinkommens zu persistenten organischen Schadstoffen.

Heptachlor wurde durch die Richtlinie 2013/39/EU aufgrund seiner POP-Eigenschaften und seiner sehr hohen Toxizität für aquatische Organismen, sowie des Verdachts auf Karzinogenität und endokriner Wirkung als prioritär gefährlicher Stoff eingestuft. Es existiert eine **Biota-UQN** (0,0067 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG) für die Summe Heptachlor/Heptachlorepoxid (cis, trans), die auf Einhaltung zu überprüfen ist. Heptachlor und Heptachlorepoxid wurden 2019 in das Messprogramm des Muschel-Schadstoffmonitorings aufgenommen.

Die wenigen erhobenen Daten zeigen, dass die Gehalte von Heptachlor und trans-Heptachlorepoxid in **Miesmuscheln** an allen Messstellen fast immer unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenzen im Bereich von ungefähr 0,003 bzw. 0,008 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG lagen. Auch die Belastung mit cis-Heptachlorepoxid war zumeist unterhalb der BG (0,004/0,006 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG). In Einzelproben von Wismar Wendorf und nördlich Poel wurden Konzentrationen von 0,01 bzw. 0,135 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG gemessen. An der Messstelle nördlich Usedom wurde mit 0,00582 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG eine höhere Belastung mit cis-Heptachlorepoxid ermittelt als bei Zingst mit 0,00404 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG.

Bei den **Dreikantmuscheln** zeigen die bislang vorliegenden Daten eine Heptachlor-Belastung unterhalb einer BG von 0,002 µg/kg FG. Im Fall von Heptachlorepoxyd (cis, trans) lag die Belastung unterhalb einer BG von 0,004 bzw. 0,006 µg/kg FG.

Anhand der vorliegenden Daten kann keine Prüfung auf Einhaltung der UQN erfolgen, da für die Berechnung der Summe Heptachlor plus Heptachlorepoxyd konkrete Messwerte erforderlich sind. Andererseits deuten die niedrigen BG auf eine lokale Einhaltung der Biota-UQN hin. Grundsätzlich hat aber die chemische Analytik noch nicht die notwendige Qualität erreicht, um die sehr geringe UQN von 0,0067 µg/kg FG auf Einhaltung zu prüfen.

Dicofol ist ein mittlerweile verbotenes Insektizid, das aus DDT hergestellt wurde. Es wurde zur Bekämpfung von Milben (Akarizid) im Obst- und Gemüseanbau eingesetzt. In Deutschland erfolgte die Anwendung von Dicofol vor allem beim Anbau von Wein, Hopfen und Zierpflanzen. Seit 2009 ist Dicofol in der EU nicht mehr zugelassen. 2019 wurde es in Anhang A (Eliminierung) des Stockholmer POPs-Übereinkommen aufgenommen. Dicofol wurde über die Richtlinie 2013/39/EU als prioritär gefährlicher Stoff eingestuft und ist als solcher mit einer **Biota-UQN** zu überwachen.

Während Dicofol bereits seit 2014 im Rahmen des WRRL-Monitorings des LUNG-MV in Fischen analysiert wird (LUNG, 2018), wurde es erst 2019 in das Messprogramm des Muschel-Schadstoffmonitorings aufgenommen. Wie die Analysedaten von ein bis zwei Messkampagnen zeigen, befand sich die Dicofol-Belastung von Miesmuscheln aller sechs Monitoringstellen unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze von 0,0015 µg/kg FG und damit sehr weit unter dem Richtwert der **Biota-UQN** von 33 µg/kg FG. Messwerte zur Belastung von Dreikantmuscheln liegen bislang nicht vor. Auch zukünftig sind keine wesentlich höheren Analysewerte zu erwarten. Für diese Prognose spricht das lange Anwendungsverbot, der schnelle Abbau im Meerwasser und die vorwiegende Anwendung von Dicofol in den mediterranen Ländern Südeuropas.

6.2.3 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

PCB wurden etwa seit 1930 großtechnisch in geschlossenen Systemen (z.B. Transformatoren, Hydraulikflüssigkeiten) und offenen Systemen (z.B. Weichmacher, Ölzusatz, Imprägniermittel) verwendet, wobei besonders die Anwendung in offenen Systemen für den diffusen Eintrag von PCB in die Umwelt verantwortlich ist (Brückmann 1993). In Deutschland wurde die Herstellung und Anwendung von PCB in den 80er Jahren verboten. PCBs zählen zu den persistenten und toxischen Industriechemikalien, die im Stockholm-Übereinkommen (auch POP-Konvention) seit dessen Inkraftsetzung aufgeführt sind und damit weltweit reguliert werden sollen.

Obwohl PCB seit Jahrzehnten nicht mehr produziert werden, zeigt sich, dass immer noch Einträge in die Umwelt erfolgen. Beispielsweise können Unterhaltungsbaggerungen für die Schifffahrt dazu führen, dass im Sediment gespeicherte ehemalige PCB-Immissionen von dort wieder freigesetzt werden. Als chemisch persistente und hydrophobe Substanzen können sich PCB entlang der Nahrungskette bevorzugt im Fettgewebe von Organismen anreichern. PCB werden zu der großen Gruppe von Chemikalien gezählt, die durch ihre hormonaktive Wirkung Funktionen des Hormonsystems stören können.

Die molekulare Struktur der PCB besteht aus einem Biphenyl-Grundgerüst mit daran gebundenen Chloratomen. Je nach Anzahl und Position der Chloratome sind 209 Einzelverbindungen, sogenannte Kongenere, möglich. Mit steigendem Chlorgehalt steigt die Fettlöslichkeit (Lipophilie) von PCB. Sie

können sich daher in Organismen mit hohem Fettgehalt, wie er oft bei Endgliedern der Nahrungskette vorkommt, stark anreichern.

Beim Umwelt-Schadstoffmonitoring werden, stellvertretend für die ganze Schadstoffgruppe, sechs unterschiedlich stark chlorierte, nicht-dioxinähnliche (ndl) Marker- oder Indikator-PCB (PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180) analysiert. Neben diesen sechs ndl-PCB wird auch das PCB-118 regelmäßig erfasst, das aufgrund seiner räumlich-molekularen Struktur zu den 12 dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) gezählt wird. Zusammen bilden die sechs Indikator-PCB und dl-PCB 118 die „ICES 7“, die gemäß HELCOM verpflichtend in der Ostsee in Sediment und Biota zu analysieren sind.

Beim regionalen Vergleich der Summe-PCB-Konzentrationen-Gehalte (6 ndl-PCB) in **Miesmuscheln** treten die unterschiedlichen Belastungsniveaus zwischen den vier Probenstellen an der Außenküste und den Stationen bei Wismar/Wendorf und dem Werftstandort im Breitling/Warnemünde deutlich hervor (Abbildung 6-13). Die dort gemessenen PCB-Gehalte spiegeln die höhere PCB-Belastung der industriellen Hafen- und Werftstandorte im Vergleich zur Außenküste wider. Obwohl am Werftstandort Breitling eine Abnahme der PCB-Konzentrationen zu verzeichnen ist, liegt das derzeitige Belastungsniveau noch deutlich über demjenigen der vier Messstellen an der Außenküste, an denen im zeitlichen Verlauf ebenfalls ein signifikant abnehmender Trend verzeichnet wurde. Die auffällig starke Streuung der Messwerte bei Wismar Wendorf und am Werftstandort Warnemünde ist Ausdruck der dort zeitlich und kleinräumig schwankenden PCB-Belastung. Regelmäßige Unterhaltungs- und Fahrrinnen-Baggerungen für die Schifffahrt haben an diesen Probenstellen immer wieder zur Freisetzung von PCB aus dem Sediment geführt. Unter diesen Bedingungen hat sich bei Wismar Wendorf kein abnehmender Trend der PCB-Belastung eingestellt.

In Tabelle 6-4 sind die während der letzten drei Messkampagnen ermittelten Mediangehalte (Min-Max) der Summe 6 ndl-PCB aufgeführt. Trotz eines gewissen Unterschieds bei den hohen PCB-Medianwerten ist das Belastungsniveau der Miesmuscheln bei Wismar Wendorf und am Werftstandort im Breitling als übereinstimmend zu bewerten. Entsprechendes gilt auch für die PCB-Belastung der Muscheln an der Außenküste.

Bei den **Dreikantmuscheln** vom Peenestrom und Kleinem Haff lassen die Messdaten keine signifikante Abnahme der PCB-Belastung erkennen, wenngleich die Regressionsgerade für das Kleine Haff eine tendenziell abnehmende PCB-Belastung andeutet. Zieht man das Ergebnis der drei letzten Messkampagnen als Referenz für die aktuelle Belastungssituation heran, so zeigt sich an beiden Probenstelle eine übereinstimmende PCB-Belastung von *Dreissena spec.* (Tabelle 6-4).

Bei Miesmuscheln und Dreikantmuscheln beruht die Summe-PCB-Konzentration hauptsächlich auf den Konzentrationen der PCB-Kongener 138, 153 und 180, während die Konzentrationen der PCB 28, 52 und 101 immer vergleichsweise gering waren. Dieser Befund spiegelt die bekannte Tatsache wider, dass stärker chlorierte Kongenere stärker in Organismen akkumulieren als geringer chlorierte Kongenere. Gelegentlich findet man, dass in Monitoringprogrammen nur das Kongener PCB 153 stellvertretend für die PCB-Schadstoffgruppe analysiert wurde. Dass PCB 153 einen großen Anteil an der Summe ndl-PCB einnimmt, zeigen die in Tabelle 6-4 zusammengestellten Medianwerte.

Von der Umweltprobenbank sollen hier nur die PCB 153-Daten der Miesmuscheln vom Darßer Ort zum Vergleich dienen. Die Daten umfassen nur den Zeitraum 1992 bis 2006, da die PCB-Analytik danach eingestellt wurde. Für den untersuchten Zeitraum ergibt sich eine mediane PCB 153-Belastung von 0,34 µg/kg FG, Der niedrigste und höchste in einem Jahr ermittelte PCB 153-Gehalt betrug 0,25 und 0,84 µg/kg FG. Diese Werte stimmen relativ gut mit den LUNG-Daten für die nicht weit vom Darßer Ort entfernt liegende Probenstelle nördlich Zingst überein.

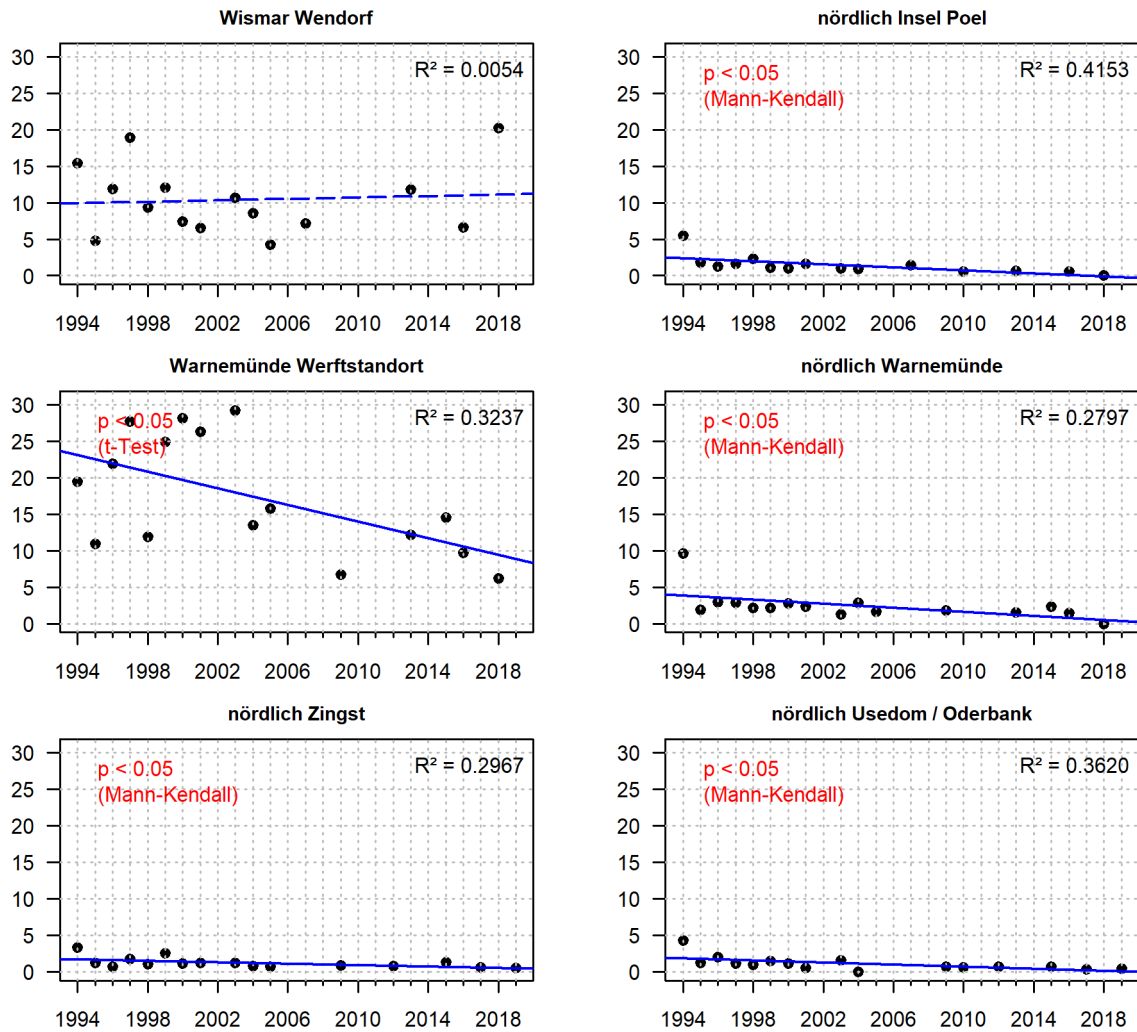
Von dänischen Monitoringstationen liegen Daten für den Zeitraum 1998 bis 2004 vor. Danach betrug die $\Sigma 7$ -PCB-Belastung von Miesmuscheln im Mittel 23 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG und die Konzentrationen variierten im Bereich von 0,3-53 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG (Dahlöf & Andersen 2009). Weitere dänische Monitoringdaten (MW und Streuung) aus den Jahren 1998-2011 zeigten für das Seegebiet Jütland/Fünen eine $\Sigma 6$ PCB-Belastung von 0,34 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG (0,03-1,68), für Seeland von 0,36 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG (0,06-2,98) für Bornholm von 0,12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG (Einzelwert) und die innere Flensburger Förde von 0,43 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG (Jensen et al. 2019).

In der Tabelle 6-4 sind auch die Mediankonzentrationen für das zu den dioxin-ähnlichen PCB zählende PCB 118 enthalten, dass zusammen mit den sechs ndl-PCB die Gruppe der „ICES-7 PCBs“ bildet. Die bei **Miesmuscheln** ermittelten Mediane zeigten erwartungsgemäß die regionalen Belastungsunterschiede mit höheren Medianen in den inneren Küstengewässern und niedrigeren Medianwerten an der Außenküste. Bei den **Dreikantmuscheln** zeigen die Mediangehalte ein einheitliches Belastungsniveau an den Probenstellen im Peenestrom und im Kleinen Haff.

Von der Umweltprobenbank wurde PCB 118 in den Jahren 1999 bis 2006 in Miesmuscheln vom Darßer Ort gemessen. Die Mediankonzentration für diesen Zeitraum betrug 0,088 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG und die Jahreswerte variierten von 0,060 und 0,152 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG ohne Anzeichen für eine Trendentwicklung.

Summe ndl-PCB [$\mu\text{g}/\text{kg FG}$]

Miesmuschel



Dreikantmuschel

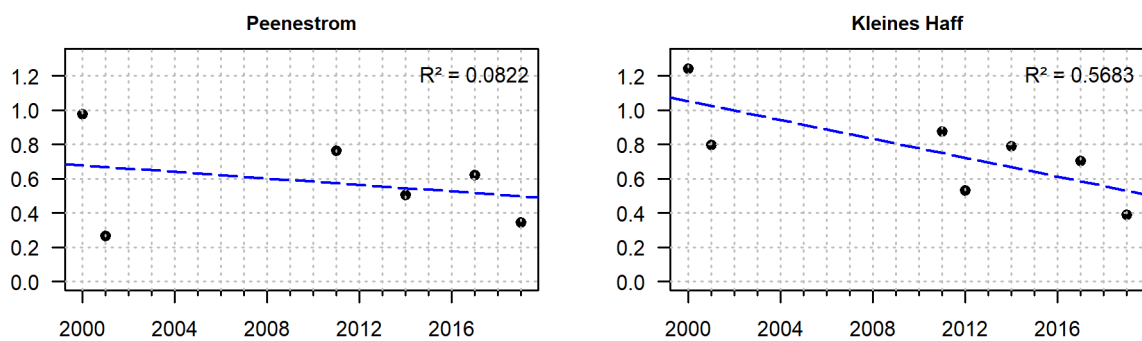


Abbildung 6-13: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von ndl-PCB in Miesmuscheln und Dreikantmuscheln

Tabelle 6-4: PCB-Belastung von Miesmuscheln und Dreikantmuscheln repräsentiert durch die während der letzten drei Messkampagnen ermittelten niedrigsten und höchsten Mediankonzentrationen ($\mu\text{g}/\text{kg}$ FG) (aktuell gültige HELCOM-Schwellenwerte zum Vergleich).

	PCB 153	Summe-ndl-PCB	dI-PCB 118
	Min-Max	Min-Max	Min-Max
HELCOM		75 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG	
<i>Mytilus agg.</i>			
Nördlich Poel	0,26 – 0,5	0 – 0,67	0,06 – 0,11
Wismar/Wendorf	3,30 – 12,6	6,62 – 20,2	0,28 – 1,25
Nördl. Warnemünde	0,50 – 0,99	0 – 2,33	0,12 – 0,21
Breitling	4,40 – 6,38	6,2 – 14,6	0,75 – 0,99
Nördl. Zingst	0,27 – 0,54	0,47 – 1,26	0,04 – 0,12
Oderbank/Usedom	0,15 – 0,27	0,36 – 0,62	0,03 – 0,05
<i>Dreissena</i>			
Peenestrom/ Zecherin	0,16 – 0,20	0,35 – 0,62	0,02 – 0,03
Kleines Haff	0,16 – 0,29	0,39 – 0,79	0,02 – 0,04

Erläuterung:

- Summe-ndl-PCB (28, 52, 101, 138, 153, 180): HELCOM-Schwellenwert für Fischmuskel (normiert auf 5% Fettgehalt) (EC 1881/2006)

6.2.4 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Neben Schwermetallen zählen die Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) zu den seit Langem überwachten und gesetzlich regulierten Schadstoffen. Sie entstehen bei der unvollständigen Verbrennung (Pyrolyse) von organischem Material wie Kohle, Öl und Holz, einerseits durch natürliche Prozesse wie Waldbrände oder Vulkanausbrüche andererseits bei der Verbrennung fossiler Rohstoffe und bei industriellen Prozessen. Erdöl enthält beispielsweise zwischen 0,2 und 7 % PAK (UBA 2016). Über eine Bindung an Staub- und Rußpartikel gelangen PAK in die Atmosphäre, wodurch sie letztendlich ubiquitär in der Umwelt verbreitet werden. Der größte Anteil des Eintrags von PAK in Gewässer erfolgt aus der Atmosphäre und zu geringerem Anteil aus Kläranlagen und zahlreichen diffusen Quellen. Im Wasser binden die PAK bevorzugt an Schwebstoffe und Sediment.

Für den marinen Bereich sind die Verbrennung von Schiffsdiesel und die Förderung von Erdöl bedeutende Eintragspfade von PAK. Katastrophale Ereignisse wie Tankerhavarien können langjährige, schwere Umweltverschmutzungen auslösen. Für die Ostsee, die bereits heute zu den sehr stark von Öltankern befahrenen Meeresregionen zählt, wird eine weitere Zunahme des Öltransports prognostiziert.

Aufgrund ihrer Persistenz und Fähigkeit zur Bioakkumulation in Organismen können PAK die Gesundheit von Organismen schädigen. Viele der zahlreichen PAK-Einzelsubstanzen sind als krebserregend, erbgutverändernd und/oder reproduktionstoxisch beschrieben.

Die Stoffgruppe der PAK ist sehr groß und umfasst geschätzte 10.000 Verbindungen (UBA 2016). Beim Monitoring der PAK-Belastung von Biota werden 16 von der US-Umweltbehörde (EPA) ausgewählte PAK (16 EPA) als „Stellvertreter“ der gesamten Stoffgruppe bestimmt. Zu diesen 16 Einzel-PAK zählen Fluoranthen und Benzo[a]pyren, für die jeweils eine Biota-UQN als Bewertungsgrundlage für das chemische Monitoring festgelegt wurde.

Die PAK-Belastung von Biota wird insbesondere in Muscheln erfasst, da Muscheln PAK nicht verstoffwechseln und somit PAK akkumulieren. Im Gegensatz dazu bauen Fische PAK ab und werden daher nicht für das PAK-Monitoring empfohlen.

Beim LUNG-Monitoring wurden die 16 EPA-PAK bis 2019 im Rahmen von 4 Messkampagnen analysiert. Abbildung 6-14 zeigt die bei **Miesmuscheln** ermittelten Medianwerte der Summe 16-PAK an den sechs Probenstellen. Seit 2012/2013 erfolgten regelmäßige PAK-Bestimmungen an allen sechs Probenstellen. Für die Wismar-Bucht liegen außerdem noch Messwerte vom Jahr 2007 vor.

Bei nördlich Zingst und nördlich Usedom beprobten Miesmuscheln wurde im Zeitraum 2012 bis 2019 eine Abnahme der Summe 16-PAK registriert. Der auffallend niedrige Medianwert des Jahres 2019 (Null bzw. fast Null) resultiert aus dem von der LAWA (2020) empfohlenen Verfahren zur Berechnung von Summenparametern, wonach die Konzentrationen von Einzelstoffen kleiner Bestimmungsgrenze für die Berechnung der Summe gleich Null gesetzt werden. In den inneren Küstengewässern und an der Außenküste bei Poel und Warnemünde war die PAK-Belastung höher und ohne Anzeichen eines Rückgangs. Vielmehr trat bei Wismar Wendorf und am Werftstandort Warnemünde eine besonders hohe Variabilität der Summe 16-PAK-Mediane auf.

Die im Verlauf der letzten drei Monitoringkampagnen ermittelten Mediankonzentrationen (Min-Max) sind in Tabelle 6-5 dargestellt. Sie spiegeln die graphisch dargestellten Unterschiede numerisch wider.

Für die **Dreikantmuscheln** liegen PAK-Messwerte aus 6 bzw. 7 Messkampagnen vor. Bei den ersten Probenahmen 2000/2001 wurden die höchsten PAK-Gehalte analysiert. Die seit 2011 vorliegenden

Messwerte streuen um ein geringeres PAK-Belastungsniveau. In Bezug auf den insgesamt betrachteten Zeitraum ist die PAK-Belastung an den Messstellen im Peenestrom und im Kleinen Haff signifikant zurückgegangen. Die in Tabelle 6-5 aufgeführten Mediankonzentrationen dokumentieren ein einheitliches PAK-Belastungsniveau in den letzten Jahren.

Daten des dänischen Mytilus-Monitorings der Jahre 1998-2004 zeigen eine durchschnittliche $\Sigma 16$ PAK-Belastung von 59 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG und einen Messwertebereich von 4-960 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG (Dahllöf & Andersen 2009).

Von den 16 EPA-PAK werden im Folgenden noch **Benzo(a)pyren** und **Fluorathen** gesondert betrachtet, da in der OGewV für beide Stoffe eine Biota-UQN existiert, die sich explizit auf Muscheln (bzw. auf Krebse und Weichtiere) bezieht. Für Benzo(a)pyren beträgt die UQN 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG und für Fluoranthen 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG. Benzo[a]pyren besitzt ein hohes krebsauslösendes Potential und steht daher stellvertretend für die von PAK ausgehende krebserregende Umweltbelastung.

In Tabelle 6-5 sind die während der letzten Messkampagnen ermittelten Mediangehalte der beiden PAK Einzelkomponenten aufgeführt. Sie zeigen, dass sich die mediane Belastung der Miesmuscheln und Dreikantmuscheln immer deutlich unterhalb der UQN für Benzo(a)pyren (Max 1,24 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG) und für Fluoranthen (Max 8,90 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG) befand. Regionale Belastungsunterschiede von Benzo(a)pyren und Fluoranthen spiegeln die Situation in Bezug auf die Summe 16-PAK (Abbildung 6-14) wider. Das zeigte sich am Auftreten von höheren Mediankonzentrationen bei Miesmuscheln an den vier westlichen Probenstellen als bei Artgenossen an den beiden östlichen Probenstellen. Bei den Dreikantmuscheln wiesen die Mediangehalte von Benzo(a)pyren und Fluoranthen keine größeren Unterschiede auf, so dass diesbezüglich von einem einheitlichen Belastungsniveau an beiden Probenstellen auszugehen ist.

Von der Umweltprobenbank werden PAK seit 1993 bei Miesmuscheln vom Darßer Ort analysiert. Für den Zeitraum ab 2007 deutet sich für Benzo(a)pyren ein Rückgang der Konzentrationen an, der aber durch einen Anstieg 2018 unterbrochen wurde. Im Mittel betrug die Konzentration von Benzo(a)pyren 0,104 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG (Streuung 0,033 – 0,280 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG). Fluoranthen wies eine mittlere Konzentration von 0,508 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG (Streuung 0,400 – 1,650 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG) auf, ohne Anzeichen einer Trendentwicklung.

Diese Werte liegen im Bereich des beim LUNG-Monitoring ermittelten Belastungsniveaus von Benzo(a)pyren und Fluoranthen an den östlichen Messstellen bei Zingst und Usedom.

Tabelle 6-5: PAK-Belastung von Miesmuscheln und Dreikantmuscheln repräsentiert durch die während der letzten drei Messkampagnen ermittelten niedrigsten und höchsten Mediankonzentrationen ($\mu\text{g}/\text{kg}$ FG) (aktuell gültige UQN zum Vergleich).

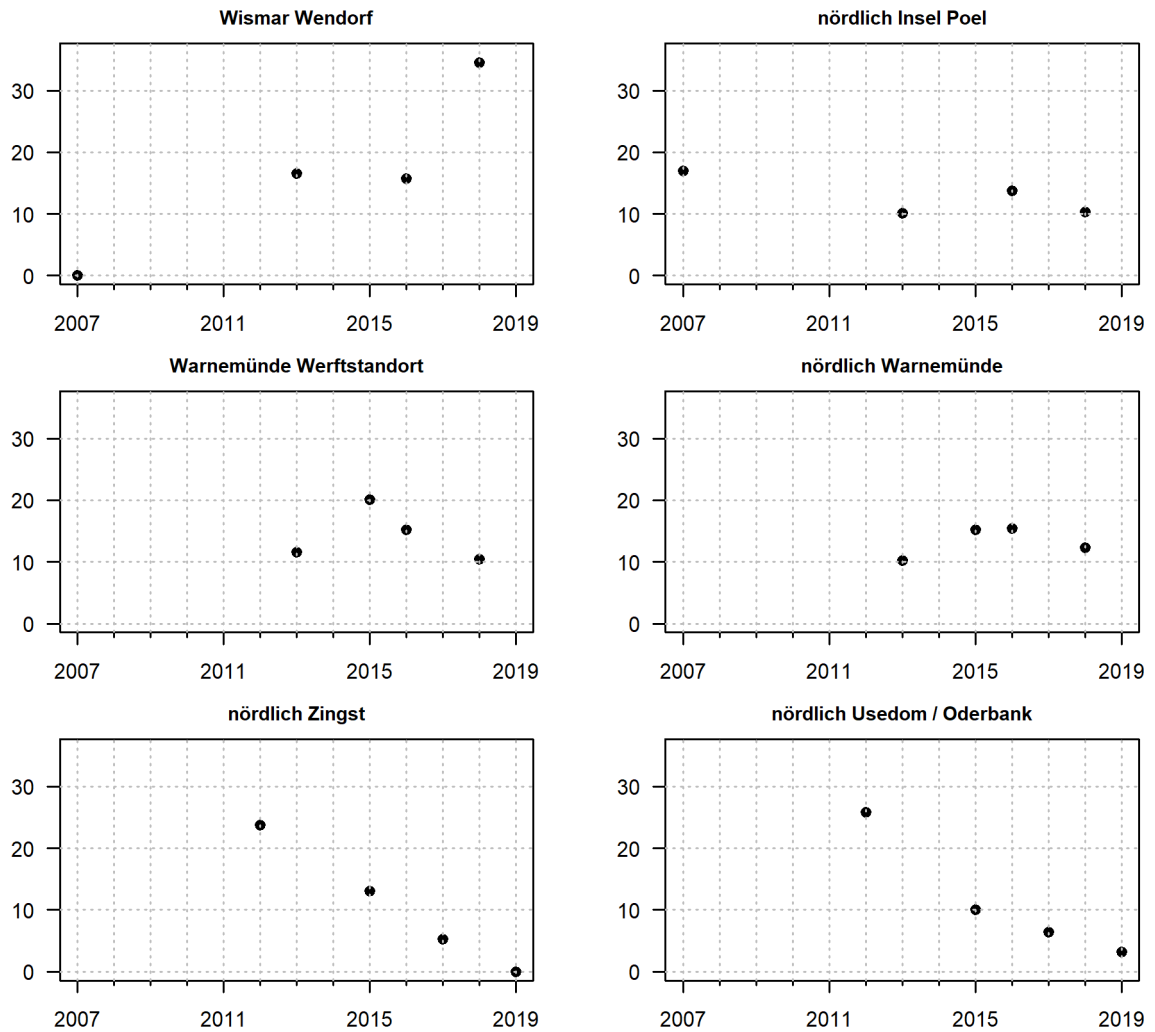
	Summe 16-PAK	Benz(a)pyren	Fluoranthen
	Min-Max	Min-Max	Min-Max
UQN OGewV 2016		5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG	30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG
<i>Mytilus agg.</i>			
Nördlich Poel	10,13 – 13,80	0,05 – 0,22	0,55 – 1,80
Wismar/Wendorf	15,77 – 34,50	0,07 – 0,40	1,88 – 8,9
Nördl. Warnemünde	12,30 – 15,39	0,05 – 0,71	0,95 – 2,10
Breitling	17,34 – 43,80	0,07 – 1,24	1,00 – 1,75
Nördl. Zingst	0,00 – 13,07	0,06 – 0,87	0,37 – 1,00
Oderbank/Usedom	3,23 – 10,04	0,07 – 0,50	0,43 – 1,00
<i>Dreissena</i>			
Peenestrom/ Zecherin	3,14 – 19,83	0,13 – 0,50	1,50 – 2,35
Kleines Haff	0,00 – 24,10	0,08 – 0,5	1,25 – 3,90

Erläuterung:

- Benz(a)pyren und Fluoranthen: Biota-UQN für Krebstiere und Muscheln

Summe 16 PAK nach EPA [$\mu\text{g}/\text{kg FG}$]

Miesmuschel



Dreikantmuschel

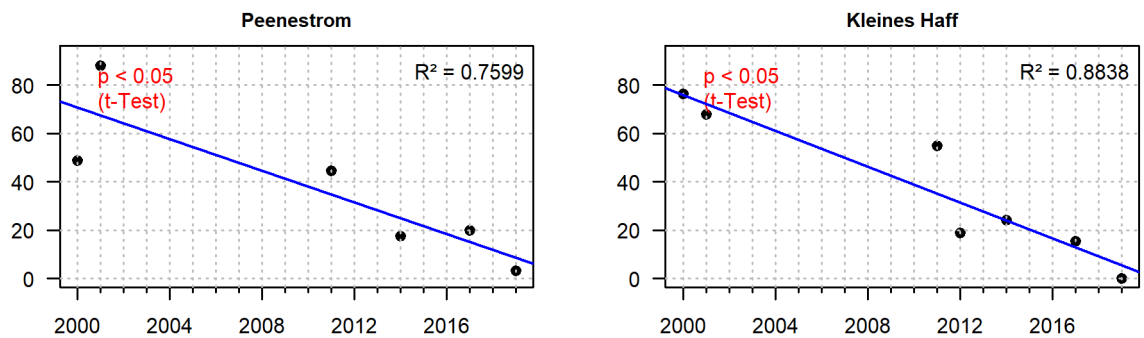


Abbildung 6-14: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von Summe-PAKs in Miesmuscheln und Dreikantmuscheln

6.2.5 Organische Zinnverbindungen (OZV)

Die Schadstoffgruppe der „Organozinnverbindungen“ (OZV) umfasst Stoffe, bei denen das Metall Zinn kovalente Bindungen zu einer oder mehreren organischen Gruppen eingeht. Von industrieller Bedeutung sind vor allem Mono-, Di- und Tributylzinn sowie Triphenylzinnderivate.

Die Meere wurden und werden besonders durch die in großem Umfang erfolgte Verwendung von Tributylzinn (TBT) belastet, das als biozider Bestandteil von Unterwasseranstrichen von Schiffen (Antifouling-Farben) den Bewuchs mit Muscheln, Seepocken und Algen verhindern soll. Einmal aus den Anstrichen freigesetzt, zählt TBT zu den problematischsten Schadstoffen im Meer. Es wird nur schwer in der Umwelt abgebaut und ist von großer ökotoxikologischer Relevanz. Seit den 1970er-Jahren sind aus Küstengewässern endokrine (hormon-aktive) Effekte von TBT auf vorzugsweise Schnecken und Muscheln bekannt. TBT führt zu einer Beeinträchtigung der Fortpflanzungsfähigkeit, ein Krankheitsbild, das als Imposex bekannt ist. Dabei kommt es zu einer Vermännlichung weiblicher Tiere, was letztendlich zum lokalen Aussterben ganzer Populationen geführt hat. Diese hormon-aktive Eigenschaft von TBT hat maßgeblich zum Verbot von Bewuchsschutzmitteln mit OZV beigetragen. Im Rahmen einer vom LUNG-M-V beauftragten Pilotstudie wurden 2007/2008 in der Wismar-Bucht Schadstoffuntersuchungen und biologische Effektuntersuchungen durchgeführt. Dabei zeigten Wattschnecken (*Hydrobia ulvae*) die höchste Prävalenz einer als „Imposex“ bekannten Fortpflanzungsstörung an den Orten mit der höchsten TBT-Belastung im Sediment (IfaÖ, 2009).

Die EU verbot 1990 die Anwendung von TBT in Antifouling-Anstrichen für Schiffe unter 25 m Länge und erweiterte das Verbot 2003 für Organozinnverbindungen in Anstrichen aller Schiffsgrößen. Aufgrund der geringen Abbaubarkeit und des weiterhin bestehenden Eintrags aus z.B. Schiffsanstrichen und der Remobilisierung aus Sedimenten wird TBT noch langfristig in der marinen Umwelt verbleiben.

TBT ist die bedeutendste organische Zinnverbindung und ist nach WRRL als prioritär gefährlicher Stoff eingestuft. Eine Biota-UQN für TBT existiert jedoch nicht. Beim Monitoring in Nord- und Ostsee wird TBT als Indikator für den guten Umweltzustand analysiert. Als Kernparameter eines Schadstoffmonitorings wurde TBT von HELCOM mit einem Schwellenwertwert von 12 µg/kg TG in Biota belegt.

Die Analytik von OZV in **Miesmuscheln** im Rahmen des LUNG-Biota-Monitorings begann in den 2000er-Jahren und der Datensatz umfasst bislang Messwerte von 5 bis 6 Monitoring-Kampagnen. Neben TBT stehen auch die Abbauprodukte Dibutylzinn (DBT) und Monobutylzinn (MBT) im Focus der Analytik. Mittlerweile werden auch weitere OZV analysiert, deren Konzentrationen jedoch im Allgemeinen deutlich unter denen von TBT, DBT und MBT liegen und hier nicht weiter behandelt werden.

Der zeitliche Verlauf der „Gesamt-TBT-Belastung“ (Summe MBT+DBT+TBT-Konzentrationen; Summe XBT) von **Miesmuscheln** ist in Abbildung 6-15 dargestellt. Beim regionalen Vergleich der Messstellen fällt das deutlich erhöhte OZV-Belastungsniveau an den Hafen-/Werftstandorten Wismar und Warnemünde auf. Besonders am Werftstandort im Breitling wurden stark variierende Konzentrationen gemessen. Wie im Fall von PCBs dürften auch hier die regelmäßig erfolgten Unterhaltungsbaggerungen für die Schifffahrt zur Freisetzung von im Sediment „archivierten“ OZV geführt haben. Auch im Hafenbereich von Wismar lagen die Messwerte zuletzt noch deutlich über denen bei Poel an der Außenküste. Ein statistisch gesicherter Trend der XBT-Belastung ließ sich für keine Messstelle ermitteln. Die OZV-Belastung der Miesmuscheln an der Außenküste befand sich seit Beginn des Monitorings auf einem niedrigen Niveau.

Die in Tabelle 6-6 zusammengestellten Mediangehalte von MTB, DBT, TBT und Summe XBT dokumentieren die regionalen Belastungsunterschiede deutlich. Außerdem ist zu erkennen, dass an

den Belastungsschwerpunkten TBT den größten Anteil zur Gesamtbelastung beiträgt, was auf eine relativ zeitnahe Freisetzung hinweist. An der Außenküste kamen hingegen auch die Abbauprodukte MBT und DBT in vergleichbar hohen Anteilen wie die Ausgangssubstanz TBT vor.

Die im Zeitraum 2011 bis 2019 erfolgte OZV-Analytik von **Dreikantmuscheln** ergab eine Streuung der Mediankonzentrationen von Gesamt-TBT (Summe XBT) an beiden Probenstellen. Wie aus den Graphen erkennbar und aus den Medianwerten in Tabelle 6-6 ersichtlich, wiesen *Dreissena* im Kleinen Haff eine höhere OZV-Belastung auf als bei Zecherin im Peenestrom. Die höheren Mediangehalte von TBT im Vergleich zu MBT und DBT deuten auf einen weiterhin stattfindenden Eintrag bzw. eine Freisetzung von TBT hin.

Tabelle 6-6: OZV-Belastung von Miesmuscheln und Dreikantmuscheln repräsentiert durch die während der letzten drei Messkampagnen ermittelten niedrigsten und höchsten Mediankonzentrationen ($\mu\text{g}/\text{kg}$ FG).

	MBT	DBT	TBT	Σ XBT
	Min-Max	Min-Max	Min-Max	Min-Max
<i>Mytilus agg.</i>				
Nördlich Poel	0,59 – 0,97	0,5 – 1,67	0,48 – 1,5	2,20 – 3,37
Wismar/Wendorf	1,29 – 2,6	4,05 – 5,5	7,17 – 32,8	15,7 – 40,8
Nördl. Warnemünde	0,56 – 0,7	0,7 – 1,15	1,54 – 2,84	3,09 – 4,62
Breitling	4,75 – 9,0	13,2 – 26,9	32,4 – 79,8	50,4 – 100,2
Nördl. Zingst	0,51 – 1,32	0,43 – 0,88	0,10 -1,08	0,94 – 2,65
Oderbank/Usedom	1,03 – 2,49	1,39 – 1,72	0,43 – 1,37	3,12 – 4,81
<i>Dreissena</i>				
Peenestrom/ Zecherin	1,34 – 3,55	1,06 – 3,71	1,75 – 13,5	4,66 – 19,81
Kleines Haff	3,57 – 5,28	1,74 – 9,65	5,19 – 32,9	10,9 – 29,5

Von der Umweltprobenbank wurde TBT in Miesmuscheln im Zeitraum 1992 - 2005 gemessen. Für die Probenstelle Darßer Ort betrug die mittlere TBT-Belastung etwa $1,5 \mu\text{g}/\text{kg}$ FG und die Messwerte variierten von $0,53$ - $2,3 \mu\text{g}/\text{kg}$ FG. Ab 2002 zeigen die Messwerte einen kontinuierlichen Rückgang der TBT-Belastung, was als Resultat der regulatorischen Maßnahmen zur Reduzierung von OZV-Einträgen zu interpretieren ist. Auch an den UPB-Probenstellen in der Nordsee setzt 2002 eine Abnahme der TBT-Belastung ein, wobei die TBT-Messwerte aus dem Jadebusen über denen am Darßer Ort liegen und die bei Sylt gemessenen TBT-Gehalte darunter. Für den Zeitraum 2006 bis 2017 ergab die Auswertung von Knopf et al. (2020) eine signifikante Abnahme der TBT-Konzentrationen bei Muscheln vom Darßer Ort.

Nach Daten des dänischen Meeresmonitorings lag die TBT-Belastung von Miesmuscheln im Mittel bei $10,7 \mu\text{g}/\text{kg}$ FG. (1998-2004). Als Mittelwerte und Streubereich wurden für DBT- und MBT-Gehalte von $5,9 \mu\text{g}/\text{kg}$ FG ($0,3$ - 83) und $2,8 \mu\text{g}/\text{kg}$ FG ($<0,1$ - 31) gemessen (Dahllöf & Andersen 2009).

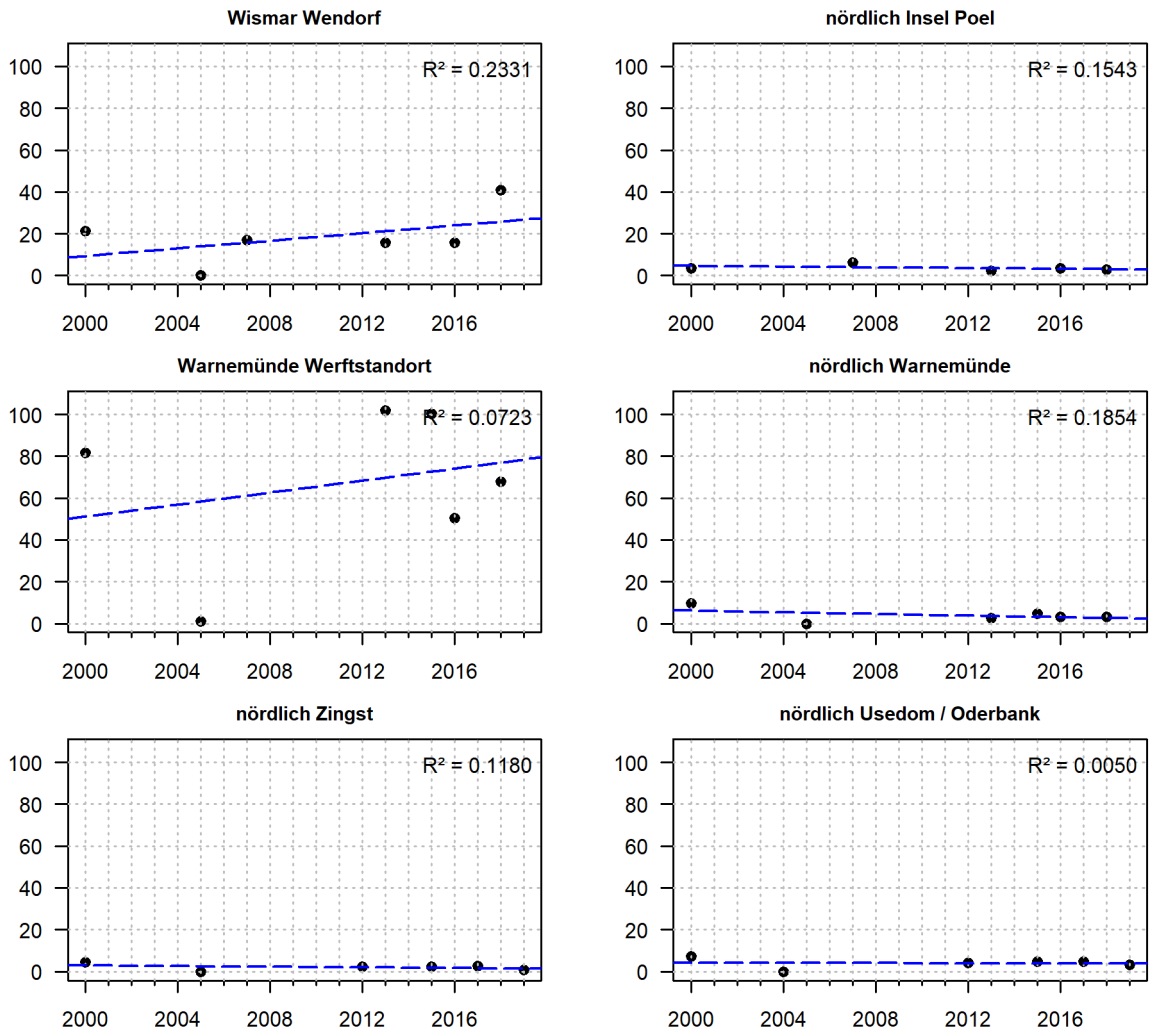
TBT zählt zu den Kernparametern von HELCOM, für den eine effektbasierte Bewertungsschwelle (Environmental Assessment Criteria (EAC)) von $12 \mu\text{g}/\text{kg}$ Trockengewicht ($\sim 1,6 \mu\text{g}/\text{kg}$ FG) festgelegt wurde. Wie die in Tabelle 6-6 aufgeführten TBT-Daten der letzten LUNG-Monitoringkampagnen zeigen, befand sich die TBT-Belastung von Miesmuscheln an der Außenküste, mit Ausnahme der

Messstelle nördlich Warnemünde, unterhalb des HELCOM-Schwellenwertes für TBT. In den inneren Küstengewässern, einschließlich Peenestrom und Kleines Haff, liegt die TBT-Belastung noch deutlich über dem HELCOM-Schwellenwert.

Vergleichsdaten (MW und Streuung) vom dänischen Miesmuschel-Monitoring der Jahre 2010-2018 ergaben für den Bereich Jütland/Fünen von 6,4 µg/kg FG (0,4-102), für Seeland von 2,6 µg/kg FG (0,7-8,1) für Bornholm von 1,8 µg/kg FG (0,5-2,4) und die innere Flensburger Bucht von 2,4 µg/kg FG (Jensen et al. 2019).

Summe Mono-, Di-, Tributylzinn-Kation [$\mu\text{g}/\text{kg FG}$]

Miesmuschel



Dreikantmuschel

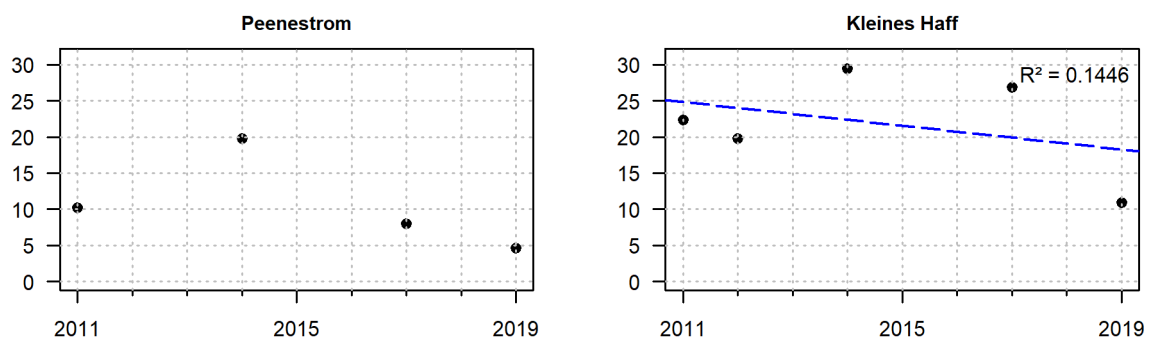


Abbildung 6-15: Zeitliche Entwicklung der Mediankonzentrationen von OZV in Miesmuscheln und Dreikantmuscheln

6.2.6 Polybromierte Diphenylether (PBDE)

Polybromierte Diphenylether (PBDE) sind eine Gruppe von bromierten Flammschutzmitteln, die seit den 1960er Jahren produziert werden. Sie dienen als Additive in unterschiedlichen brennbaren Materialien dazu, deren Entzündung hinauszuzögern und die Ausbreitung der Flammen zu verlangsamen. Ihre verbreitete Anwendung in u.a. Elektrokleingeräten, Konsumelektronik, Polstermöbeln, Fußbodenbelägen und Textilien führte dazu, dass bromierte Flammschutzmittel mittlerweile ubiquitär nachzuweisen sind.

Die Stoffgruppe der PBDE weist strukturelle Ähnlichkeiten mit den PCB auf. Je nach Anzahl und Position der Bromatome an den Phenylringen sind 209 unterschiedliche PBDE-Einzelverbindungen (Kongenere) möglich. Kommerziell bedeutsam waren jedoch nur Penta-, Octa- und Decabromdiphenylether, wobei PentaBDE von der WRRL als prioritär gefährlicher Stoff eingestuft wird. Im Brandfall können aus PBDE hochgiftige Dioxine und Furane entstehen.

Da PBDE nicht chemisch in Materialien gebunden sind, können sie aus Produkten in die Umwelt ausdünsten oder ausgewaschen werden. Über globale Luftströmungen werden sie in weit abgelegene Gegenden verteilt und lassen sich auch dort in zahlreichen Tierarten nachweisen. Aufgrund ihrer Fettlöslichkeit (Lipophilie) und Persistenz reichern sich PBDE leicht in Lebewesen an. Insbesondere niedrig bromierte Kongenere stehen im Verdacht kanzerogen und hormonell wirksam zu sein.

Hinsichtlich ihrer Toxizität für Wasserorganismen und für den Menschen bestehen jedoch Unterschiede zwischen den PBDE-Kongenere.

Im Rahmen des LUNG-Monitoring wurden PBDE in Miesmuscheln erstmals 2013 und in Dreikantmuscheln 2011 analysiert. Der hier betrachtete PBDE-Datensatz enthält, je nach Messstelle, drei oder vier Messreihen. Die Analytik umfasst 10 unterschiedlich stark bromierte Kongenere, von denen aber nur die folgenden sechs Kongenere (PBDE-28, -47, -99, -100, -153, -154) durch die EU-Richtlinie 2013/39/EU geregelt sind. Gemäß Oberflächengewässerverordnung (OGewV) gilt für die PBDE eine sehr niedrige UQN von 0,0085 µg/kg FG in Biota. Sie bezieht sich auf die Summe der Konzentrationen der sechs geregelten Kongenere.

Wie die Analysedaten der sechs geregelten PBDE zeigte, befanden sich die Konzentrationen von PBDE-28, PBDE-153 und PBDE-154 zumeist an allen Messstellen unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze. In Tabelle 6-7 sind daher nur die Mediankonzentrationen für die übrigen drei PBDE sowie die Summe 6-PBDE zusammengestellt.

Im regionalen Vergleich erwiesen sich erwartungsgemäß die **Miesmuscheln** von den industriell geprägten Hafenstandorten bei Wismar und Warnemünde als am stärksten mit PBDE belastet, wobei insbesondere Wismar Wendorf durch hohe PBDE-Gehalte auffiel. An beiden Messstellen beruhte das hauptsächlich auf dort ermittelten, vergleichsweise hohen Konzentrationen von PBDE-47. Dass PBDE-47 so hervorsteht, deckt sich mit Befunden, die auch im Rahmen anderer Monitoringprogramme gemacht wurden. PBDE-47 gilt als Leitsubstanz, die häufig noch analytisch erfasst werden kann, wenn dies für andere PBDE nicht mehr möglich ist. In Bezug auf PBDE-99 und PBDE-100 sind die regionalen Unterschiede nicht so deutlich, wenngleich auch hier die Messstelle Wismar Wendorf durch eine höhere PBDE-Belastung auffällt.

Wie die Summe 6-PBDE-Werten zeigen, wurde nur in Muscheln von Wismar Wendorf im Rahmen der letzten Messkampagnen immer ein oder mehrere PBDE-Messwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze ermittelt. An allen anderen Probenstellen kam es bei einer Messkampagne vor, dass alle sechs PBDE-

Kongenere eine Belastung unterhalb der Bestimmungsgrenze aufwiesen. Gemäß LAWA (2020) erhielten diese den Wert „null“ und somit auch der Summe 6-PBDE-Wert.

Die PBDE-Belastung der **Dreikantmuscheln** vom Peenestrom und dem Kleinen Haff ist anhand der Mediangehalte als einheitlich zu bewerten (Tabelle 6-7).

Eine Beurteilung der PBDE-Befunde in Bezug auf die Einhaltung der Biota-UQN von 0,0085 µg/kg FG ist nicht möglich, da die Bestimmungsgrenzen von ~0,015 und 0,3 µg/kg FG für einzelne PBDE-Kongenere ungefähr um das 1,8- bis 35-fache oberhalb des UQN-Wertes lagen. Mögliche Überschreitungen oder auch Unterschreitungen der UQN unterhalb der Bestimmungsgrenze sind mit den derzeit üblichen Analyseverfahren messtechnisch nicht zu erfassen.

Nimmt man die hohen medianen Summenwerte von Wismar Wendorf und Warnemünde/Werft, so wurde die Biota-UQN an diesen Messstellen um maximal ca. das 552- bzw. 252-fache überschritten.

Von der Umweltprobenbank wurden die Konzentrationen von PBDE-Kongeneren in Miesmuscheln in den Jahren 1992 bis 2005 analysiert. Betrachtet man an der Probenstelle Darßer Ort gemessene Gehalte der Leitsubstanz PBDE-47, so lagen diese im Mittel bei 0,029 µg/kg FG. Die Messwerte streuten von 0,012 bis 0,082 µg/kg FG ohne Anzeichen eines Trends. Für die Summe 6-PBDE ermittelten Fliedner et al. (2020) anhand von Daten der UPB eine mittlere Konzentration von 0,0455 µg/kg FG am Darßer Ort. Diese Daten erlauben die Schlussfolgerung einer flächendeckenden Überschreitung der Biota-UQN für PBDE in den Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns.

Tabelle 6-7: PBDE-Belastung von Miesmuscheln und Dreikantmuscheln repräsentiert durch die während der letzten drei Messkampagnen ermittelten niedrigsten und höchsten Mediankonzentrationen (µg/kg FG) (aktuell gültige UQN zum Vergleich).

	PBDE 47	PBDE 99	PBDE 100	Σ 6 PBDE
	Min-Max	Min-Max	Min-Max	Min-Max
UQN OGewV 2016				0,0085 µg/kg FG
<i>Mytilus agg.</i>				
Nördlich Poel	0,006 – 0,0185*	0,002 – 0,015	0,002 – 0,006	0,00 – 0,241
Wismar/Wendorf	0,046 – 4,46	0,043 – 0,179	0,007 – 0,038	0,10 – 4,692
Nördl. Warnemünde	0,007 – 0,038	0,007 – 0,191	0,002 – 0,007	0,00 – 0,228
Werftstandort Warnemünde	0,007 – 2,105	0,007 – 0,029	0,007 – 0,009	0,00 – 2,139
Nördl. Zingst	0,006 – 0,050	0,006 – 0,021	0,007 – 0,012	0,00 – 0,090
Oderbank/ Usedom	0,006 – 0,050	0,006 – 0,027	0,006 – 0,019	0,00 – 0,104
<i>Dreissena</i>				
Peenestrom	0,006 – 0,007	0,006 – 0,021	0,005 – 0,007	0,00 – 0,012
Kleines Haff	0,006 – 0,018	0,006 – 0,007	0,006 – 0,007	0,00 – 0,017

* Bei den hier aufgeführten Mediankonzentrationen der drei Kongenere gingen Werte kleiner Bestimmungsgrenze (BG) als halber Wert der BG in die Berechnung ein,

Erläuterung:

- Σ 6 PBDE (Summe BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154): Biota-UQN für ganzen Fisch

6.2.7 Chloralkane

Chloralkane, auch Chlorparaffine genannt, werden als nachgefragte Produkte der Chlorchemie durch Chlorierung von kettenbildenden Kohlenwasserstoffen (n-Alkane) hergestellt. Dabei entstehen hochkomplexe Mischungen, deren Chlorierungsgrad zwischen 30 bis 70% liegt. Chloralkane werden beispielsweise als Weichmacher in Kunststoffen und Beschichtungen, in Lacken und Dichtmassen, als Fettungsmittel für Lederwaren und als Flammschutzmittel verwendet.

Chloralkane sind ubiquitär in allen Umweltkompartimenten anzutreffen. Untersuchungen der Umweltprobenbank haben Chloralkane in allen Biota-Komponenten nachgewiesen (Yan et al., 2022). Aufgrund ihrer Persistenz und Lipophilie können sie sich im Fettgewebe von Organismen stark akkumulieren. Insbesondere die kurzkettigen SCCP sind aufgrund ihres reprotoxischen und cancerogenen Potenzials von ökotoxikologischer Bedeutung. Seit 2017 sind SCCP im Annex A (Eliminierung) des Stockholmer POP-Abkommens gelistet.

Chloralkane wurden zu Beginn der 2010er-Jahre in das Messprogramm des Muschelmonitorings aufgenommen und der hier betrachtete Datensatz umfasst drei bis vier Messreihen. Analysiert werden kurzkettige CPs (SCCP, short chain CPs, C10–13) und mittelkettige CPs (MCCP, medium chain CPs, C14–17).

Die Analyse der Chloralkane bei den **Miesmuscheln** ergab zumeist keine konkreten Messwerte, vielmehr lag die Belastung mit SCCP (C10-C13) und MCCP (C14-C17) zumeist unterhalb der Bestimmungsgrenze des jeweiligen Analyselabors. Insofern sind in Tabelle 6-8 vorwiegend die Bestimmungsgrenzen aufgeführt, unter denen die Belastung mit Chloralkanen an der betreffenden Messstelle liegt. Konkrete Messwerte, die alle von der letzten Messkampagne stammen, wurden nur im östlichen Untersuchungsgebiet nördlich Zingst und Usedom sowie bei Dreikantmuscheln aus dem Peenestrom und dem Kleinen Haff analysiert.

Tabelle 6-8: Belastung von Miesmuscheln und Dreikantmuscheln mit kurz- und mittelkettigen Chloralkanen. Streubreite (Min-Max) der während der letzten drei Messkampagnen gemessenen Konzentrationen bzw. Bestimmungsgrenzen ($\mu\text{g}/\text{kg}$ FG).

	SCCP (C10-C13)	MCCP (C14-C17)
	Min-Max	Min-Max
<i>Mytilus agg.</i>		
Nördlich Poel	<0,1 - <0,3	<0,1 - <0,3
Wismar/Wendorf	<0,1 - <0,3	<0,1 - <0,3
Nördl. Warnemünde	<0,1 - <0,3	<0,1 - <0,3
Breitling	<0,1 - <0,3	<0,1 - <0,3
Nördl. Zingst	<0,1 - 4,4	<0,1 - 7,4
Oderbank/Usedom	<0,1 – 10,2	<0,1 - 17,6
<i>Dreissena</i>		
Peenestrom/ Zecherin	<0,1 -3,7	<0,1 - 6,0
Kleines Haff	<0,1 - 6,2	<0,1 - 21

7 Ausblick

Das vom LUNG M-V in den Küstengewässern von Mecklenburg-Vorpommern durchgeführte Biota-Monitoring an Muscheln ist langfristig ausgerichtet und dient der Umsetzung der gemäß WRRL/OGewV und HELCOM bestehenden Überwachungsanforderungen.

Nach Auswertung der langjährig ermittelten Schadstoffmesswerte ergeben sich folgende Aspekte für die zukünftige Durchführung des Muschel-Monitorings.

- Das Messnetz hat sich in Bezug auf Anzahl und Lage der Messstellen bewährt und sollte, insbesondere im Hinblick auf zukünftige Trendanalysen des Datensatzes, unverändert bestehen bleiben.
- Die beobachteten mehr oder weniger deutlichen Fluktuationen der Schadstoffbelastung an einer Messstelle sind bei Biota nicht ungewöhnlich und Ausdruck exogener und endogener Faktoren (z.B. Alter, Ernährungs- und Reproduktionsstatus, Umweltfaktoren).
- Auch ein Wechsel des Analyselabors trägt in gewissem Maße zur „Variabilität“ der Messwerte im zeitlichen Verlauf bei. Sofern die geforderten Qualitätsanforderungen erfüllt sind, sollte ein Laborwechsel möglichst nicht erfolgen.
- Sollte die Zebromuschel von der Quagga-Muschel an den Messstellen im Peenestrom und Kleinem Haff zukünftig weiter verdrängt werden, könnte es praktikabel werden, statt der zuletzt erfolgten Analytik einer „Mischprobe“ aus beiden *Dreissena*-Arten, eine reine Quagga-Muschel-Probe zu analysieren.
- Grundsätzlich sollte ein Messprogramm in größeren Abständen einer Prüfung unterzogen werden. Die Analytik von Parametern, die seit längerem eine Belastung unterhalb der Bestimmungsgrenze aufweisen, kann beendet werden. Bei mit einer Umweltqualitätsnorm regulierten Parametern könnten längere Messintervalle erfolgen.
- Bei der Aufnahme von neuen Schadstoffparametern in das Messprogramm zeigt die EU-Beobachtungsliste („watch list“) der EU-Wasserrahmenrichtlinie, welche Stoffe verstärkt überwacht werden sollten.

8 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.
- BMU/ UBA (Hrsg.) (2017): Wasserwirtschaft in Deutschland. Grundlagen, Belastungen, Maßnahmen. - Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
- Brüggemann, L. (1993): Meeresverunreinigung. Ursachen, Zustand, Trends und Effekte - Akademieverlag Berlin
- Dahlöf, I. & Andersen, J.H. (Eds.) (2009): Hazardous and Radioactive Substances in Danish Marine Waters. Status and Temporal Trends. National Environmental Research Institute, Aarhus University. 110 S.
- De Witt, C., Bossi, R., Dietz, R., Dreyer, A., Faxneld, S., Garbus, S.E., Hellström, P., Koschorreck, J., Lohmann, N., Roos, A., Sellström, U., Sonne, Sh., Treu, G., Vorkamp, K., Yuan, B. & Eulaers, I. (2020): Organohalogen compounds of emerging concern in Baltic Sea biota: Levels, biomagnification potential and comparisons with legacy contaminants. *Environment International* 144: 106037
- HELCOM (2009): Hazardous substances of specific concern to the Baltic Sea - Final report of the HAZARDOUS project. *Balt. Sea Environ. Proc. No. 119*, 95 S.
- HELCOM (2017): Manual for Marine Monitoring in the COMBINE Programme of HELCOM. PART D. Programme for Monitoring of Contaminants and the effects of contaminants.
- HELCOM (2018): HELCOM indicators. Metals (lead, cadmium, mercury). HELCOM core indicator report. July 2018.
- IfAÖ (2009): Schadstoffuntersuchungen und biologisches Effektmonitoring in Küstengewässern von Mecklenburg-Vorpommern - Wismar-Bucht und angrenzende Gewässer - 2007/2008. Institut für Angewandte Ökosystemforschung – IfAÖ, Studie im Auftrag des LUNG M-V, 131 S.
- Jensen, J., Sanderson, H., Larsen, M.M., Johansson, L.S. & Kallestrup, H. (2019): Assessment of hazardous substances in Danish sediment and biota according to Norwegian, Swedish and Dutch quality standards. Aarhus University, DCE – Danish Centre for Environment and Energy, 38 pp. Technical Report No. 146
- Kirchgeorg, T., Weinberg, I., Hörnig, M., Baier, R., Schmid, M.J. & Brockmeyer, B. (2018): Emissions from corrosion protection systems of offshore wind farms: Evaluation of the potential impact on the marine environment, *Marine Pollution Bulletin* 136: 257-268
- Knopf, B., Fliedner, A., Rademacher, G., Rüdell, H., Paulus, M., Pirnke, U. & Koschorreck, J. (2020): Seasonal variability in metal and metalloid burdens of mussels: using data from the German Environmental Specimen Bank to evaluate implications for long-term mussel. *Environmental Sciences Europe* 32:7
- Koch, M. & Nehring, S. (2007): Rüstungsaltslasten in den deutschen Küstengewässern - Vorschläge für Sanierungsstrategien im Kontext der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie. *RMB (17)* S. 39–54

- Leipe, Th., Kersten, M., Heise, S., Pohl, Ch., Witt, G., Liehr, G., Zettler, M. & Tauber, F. (2005): Ecotoxicity assessment of natural attenuation effects at a historical dumping site in the western Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 50: 446-459
- LU & LUNG (Hrsg.) (2016): Konzept zur Überwachung der Oberflächengewässer und des Grundwassers in Mecklenburg-Vorpommern im Zeitraum 2016–2021 (Fortschreibung der Monitoringprogramme 2010–2015). - Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und Verbraucherschutz Mecklenburg-Vorpommern (LU) & Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern (LUNG), Güstrow, 78 S.
- LUNG M-V (Hrsg.) (2018): Auswertung der Befunde bestimmter Schadstoffe des WRRL Monitorings in Fischen aus Gewässern Mecklenburg-Vorpommerns, Monitoring 2013–2017. - Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern (LUNG M-V), Güstrow, Schriftenreihe des Landesamtes für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern 2018, Heft 4, 30 S.
- Meißner, U. & Zettler, M.L. (2015): Die Quagga-Muschel *Dreissena (Pontodreissena) bugensis* (Andrusov, 1897) hat die Mecklenburgische Seenplatte und das Oderhaff erreicht (Bivalvia: Dreissenidae). *Lauterbornia* 80: 31-35
- Nyberg, E., Faxneld, S., Danielsson, S., Eriksson, U., Miller, A. & Bignert, A. (2015): Temporal and spatial trends of PCBs, DDTs, HCHs, and HCB in Swedish marine biota 1969–2012. *AMBIO* 44 (Suppl. 3), 484-497
- OGewV (2016): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung - OGewV) vom 20.06.2016, BGBl. I S. 1373.
- Paulus, M., Klein, R. & Teubner, D. (2018): Richtlinie zur Probenahme und Probenbearbeitung Miesmuschel (*Mytilus edulis*-Komplex). Standardarbeitsanweisungen (SOP), Universität Trier, FB VI - Biogeographie
- Quack M., Hochkirch A. & Veith M. (2010): Klimabedingte Allelveränderungen in ausgewählten UPB-Probenarten. Universität Trier, FB VI - Biogeographie, Bericht im Auftrag der Umweltprobenbank des Bundes (UPB)
- Teubner, D., Klein, R., Tarricone, K. & Paulus, M. (2018): Richtlinie zur Probenahme und Probenbearbeitung - Dreikantmuschel (*Dreissena polymorpha*). Standardarbeitsanweisung (SOP), Universität Trier, FB VI – Biogeographie, Bericht im Auftrag der Umweltprobenbank des Bundes (UPB)
- UBA (2016): Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe Umweltschädlich! Giftig! Unvermeidbar, Umweltbundesamt, Fachgebiet IV 2.3
- UBA (2017): Nationaler Durchführungsplan der Bundesrepublik Deutschland zum Stockholmer Übereinkommen. Umweltbundesamt Fachgebiet IV 1.1 Internationales Chemikalienmanagement, Texte 84/2017
- Undeman, E. & Johansson, J. (2020): Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the Baltic Sea – Sources, transport routes and trends. *Helcom Baltic Sea Environment Proceedings Nr°172*
- Yan, B., Rüdell, H., de Wit, C. & Koschorreck, J. (2022): Identifying emerging environmental concerns from long-chain chlorinated paraffins towards German ecosystems. *Journal of Hazardous Materials* 424: 127607

8.1 Rechtsnormen und Leitlinien

LAWA (2014): Empfehlungen zur koordinierten Anwendung der EG-MSRL und EG-WRRL - Parallelen und Unterschiede in der Umsetzung - Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)

LAWA-AO (2020): 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 RL 2013/39/EU, Stand 14.02.2020

LAWA Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (2019): Handlungsanleitung für ein harmonisiertes Vorgehen bei der Einstufung des chemischen Zustands der Oberflächenwasserkörper. Beschlossen auf der 158. LAWA-Vollversammlung am 18./19. September 2019 in Jena

OGewV (2016): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung - OGewV) vom 20.06.2016, BGBl. I S. 1373

Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (Wasserrahmenrichtlinie, WRRL). - Abl. der Europäischen Union L327, 1-72

Richtlinie 2008/56/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 17. Juni 2008 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Meeresumwelt (Meeresstrategie Rahmenrichtlinie)

Richtlinie 2008/105/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG, Amtsblatt der Europäischen Union, 24.12.2008

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 Union, 24.08.2013