

**Belastung des Bodensees mit organischen Spurenstoffen -  
Bestimmung von polychlorierten Biphenylen und polybromierten  
Diphenylethern in Sedimenten, Muscheln und Fischen**

Von der Fakultät für Bau- und Umweltingenieurwissenschaften der  
Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde  
eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Jörg Alexander Pfeiffer

aus Heilbronn

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. Jörg W. Metzger

Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. Hans-Dieter Görtz

Tag der mündlichen Prüfung: 08.09.2011

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart  
Lehrstuhl für Hydrochemie und Hydrobiologie in der Siedlungswasserwirtschaft

*“Let’s not let today’s  
emerging contaminants become  
the legacy pollutants that we  
leave to our children.”*

**BARBARA FRASER**

## **Versicherung**

Die zugrunde liegende Arbeiten für die vorliegende Abhandlung wurden am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart durchgeführt.

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Datum/Unterschrift: \_\_\_\_\_

## **Danksagung**

Ich danke Herrn Prof. Dr. Jörg Metzger für die Bereitstellung und Überlassung dieses interessanten Themas sowie die exzellente Unterstützung.

Besonders danken möchte Herrn Dr. Bertram Kuch für die Betreuung der Arbeit, mit eingeschlossen den vielen interessanten und hilfreichen Diskussionen - nicht nur zu diesem Thema.

Mein Dank geht des Weiteren an Herrn Dr. Harald Hetzenauer (Institut für Seenforschung, ISF, der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden, LUBW) für die tolle Zusammenarbeit bei der Realisierung und Projektierung des Forschungsvorhabens. Hierbei gilt mein Dank auch allen Beteiligten am Institut für Seenforschung, Herrn Dr. Heinz Gerd Schröder (Leiter des ISF), Herrn Dr. Herbert Löffler, Herrn Dr. Heinz Güde und Frau Engesser sowie allen helfenden Händen bei den Probennahmen und der mühsamen Altersbestimmung der Fische.

Am Lehrstuhl für Hydrochemie und Hydrobiologie in der Siedlungswasserwirtschaft möchte ich auch allen danken, die mir im Labor zur Seite standen: Suse Gaiser, Andrea Kern, Alexander Kilian und Jessica Stüb.

Ich danke meiner Familie, die mich immer bei der Realisierung meiner Ziele mit Allem unterstützt hat und mir mit guten Ratschlägen zur Seite stand.

Ich danke Dir, liebe Katrin, für die geduldige und verständnisvolle Unterstützung. Du gabst mir täglich neuen Mut, und bist noch immer größter Ansporn.



# Inhaltsverzeichnis

1.	Zusammenfassung .....	1
2.	Summary .....	4
3.	Einleitung .....	7
3.1	Konzeption der Arbeit .....	9
4.	Allgemeiner Teil .....	10
4.1	Polychlorierte Biphenyle (PCB) .....	10
4.1.1	Struktur, Herstellung und Eigenschaften .....	10
4.1.2	Produktion, Hersteller und technische Mischungen .....	11
4.1.3	Einsatz und Verwendung .....	12
4.2	Polybromierte Diphenylether (PBDE) .....	13
4.2.1	Struktur, Eigenschaften und Herstellung .....	14
4.2.2	Produktion, Hersteller und technische Mischungen .....	15
4.2.3	Einsatz und Verwendung .....	16
4.3	Umweltemissionen, Senken und Trends in der Umwelt .....	18
4.4	Toxikologische Eigenschaften .....	26
4.4.1	PCB .....	27
4.4.2	PBDE .....	28
4.5	Restriktionen, Richt- und Grenzwerte .....	30
4.6	Bodensee und Zuflüsse .....	35
4.7	Proben und Probenauswahl .....	36
4.7.1	Sedimentregionen .....	36
4.7.2	Brachsen ( <i>Abramis brama</i> , Linnaeus 1758) .....	36
4.7.3	Zebrauschel ( <i>Dreissena polymorpha</i> , PALLAS, 1771) .....	38
5.	Methoden .....	40
5.1	Proben .....	40
5.1.1	Untersuchungsgebiet und Probennahmestellen .....	40
5.2	Probenstatistik .....	42
5.2.1	Fische und Fischinnereien .....	42
5.2.2	Dreikantmuscheln .....	44
5.2.3	Sediment .....	44
5.3	Lagerung, Verarbeitung und Probencharakterisierung .....	45
5.3.1	Fisch- und Muschelproben .....	45
5.3.4	Sedimentproben .....	46
5.4	Analytik .....	49
5.4.1	Extraktion der Proben .....	49
5.4.2	Aufreinigung der Extrakte .....	49
5.4.3	GC/MS – Analytik .....	52
5.4.4	Identifizierung und Quantifizierung .....	53
5.4.5	Wiederfindungsraten und Blindwerte .....	55
5.4.6	Präzision .....	56
6.	Ergebnisse und Diskussion .....	59
6.1	Sedimente .....	59
6.1.1	Konzentrationsniveaus und regionale Unterschiede der Belastungen .....	59
6.1.2	Schadstoffbelastung von Sedimentschichten unterschiedlicher Tiefe .....	63
6.1.3	Vergleich aktueller Daten mit früheren Untersuchungen am Bodensee – Trends .....	65
6.1.4	Einordnung der gefundenen Werte in Ergebnisse regionaler und überregionaler Messkampagnen .....	67
6.1.5	Vergleich mit Richtwerten, Qualitätsnormen und Qualitätszielen .....	68
6.1.6	Kongenerenprofile – Einträge oder Abbau .....	68

6.2	Muscheln / Schnecken.....	70
6.2.1	Konzentrationen und Standortunterschiede.....	70
6.2.2	Kongenerenprofile.....	73
6.2.3	Vergleich der Ergebnisse mit anderen Studien.....	74
6.3	Fische.....	75
6.3.1	Konzentrationen und Standortunterschiede – Grenzen der Aussagekraft.....	75
6.3.2	Vergleich mit Literaturdaten und Hintergrunddaten der Umweltprobenbank des Bundes – Trends.....	79
6.3.3	Vergleich mit Grenzwerten/ Richtwerten/ Zielwerten.....	84
6.3.4	Abhängigkeit der Konzentrationen vom Alter- bzw. Länge- und Fettgehalt der Fischproben.....	85
6.3.5	Abhängigkeiten der Konzentrationsprofile vom Alter, Länge und Fettgehalt der Fische.....	86
6.3.6	Zeitliche Änderung der Belastungssituation und Aufnahme - Aspekte mehrerer überlagerter Einflussgrößen.....	88
6.4	Schlussbetrachtung und matrixübergreifende Betrachtung.....	89
6.4.1	PCB- und PBDE-Konzentrationen und -Verhältnisse in den Proben – Anreicherung immer ein Problem des Bezugs.....	89
6.4.2	Anreicherung bestimmter Kongenere – Aufnahme oder Abbau.....	89
6.4.3	Hinweise für zukünftige Monitoring-Projekte und Ausblick.....	92
7.	Literatur- und Quellenverzeichnis.....	93
8.	Anhang.....	107
8.1	Probennahme Sediment / Muschel.....	107
8.2	Ermittelte Konzentrationen.....	108
8.3	Materialien.....	128
8.4	Massenfragmentogramme.....	130
8.5	Stoffdaten.....	136
8.6	Ballschmiter- und Zell-Nummerierung.....	139

## Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Prozentanteile zur Summe PCB <sub>8</sub> in der jeweiligen technischen Mischung. (eigene Messungen).....	11
Tab. 2:	Zusammensetzung von technischen PBDE-Mischungen (ausgewählt aus Morf, 2005). ..	16
Tab. 3:	Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) für dioxinähnliche PCB (Ahlborg, 2002). .....	28
Tab. 4:	Höchstmengen an DIN-PCB nach der Kontaminantenverordnung oder Schadstoffhöchstmengenverordnung (SHmV) – ein Auszug. Die angegebenen Höchstmengen gelten nur jeweils für ein Kongener. ....	31
Tab. 5:	Vorgeschlagene Höchstgehalte für nicht-dioxinähnliche ndl-PCB (PCB <sub>6</sub> ) in Lebensmitteln (Bundesanstalt für Risikobewertung).....	32
Tab. 6:	Nationale Grenzwerte für PCB in Lebensmitteln. ....	32
Tab. 7:	Einteilung der 547 Fische und 95 Fischproben nach Größenklassen. ....	42
Tab. 8:	Vorbereitung und Charakterisierung der Muschel- und Fischproben.....	45
Tab. 9:	Kumulativer (k.) und distributiver (d.) Massenanteil in % der Gesamtsedimentprobe (Argemündung).....	46
Tab. 10:	GC/MS-Gerätedaten und Einstellungen.....	52
Tab. 11:	Quantifizierungs- und Qualifizierungsionen für die Bestimmung von PCB. ....	54
Tab. 12:	Quantifizierungs- und Qualifizierungsionen für die Bestimmung von PBDE.....	54
Tab. 13:	Wiederfindungsraten bezüglich PCB-209*/PCB-209. ....	55
Tab. 14:	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für PCB und PBDE in unterschiedlicher Probenmatrix (Werte in pg/g TS). ....	56
Tab. 15:	Präzision der 5-fach-Bestimmung von PCB und PBDE in einer Fischfiletprobe (homogenisierte Fischfiletprobe; bestimmt über das Gesamtverfahren). ....	57
Tab. 16:	5-fach-Bestimmung des aus Fischproben extrahierbaren Fettanteils zur Ermittlung der Präzision.....	57
Tab. 17:	Konzentrationen der PCB <sub>6</sub> in Sediment (in µg/kg TS).....	65
Tab. 18:	PBDE in Sedimenten - Vergleich mit BUS-Daten. ....	66
Tab. 19:	PCB <sub>6</sub> - Konzentrationen in <i>Dreissena polymorpha</i> . Alle Angaben in µg/kg. Alle genannten Median- und Mittelwerte beziehen sich auf Muschelproben.....	71
Tab. 20:	PBDE <sub>7</sub> - Konzentrationen in <i>Dreissena polymorpha</i> . Alle Angaben in µg/kg. Alle genannten Median- und Mittelwert beziehen sich auf Muschelproben. ....	72
Tab. 21:	PBDE-Kongenerenverteilungen in verschiedenen Matrices. ....	90
Tab. 22:	Verhältnis BDE-47 zu BDE-100 in verschiedenen Matrices.....	92
Tab. 23:	Vor Ort bestimmte Leitparameter und Koordinaten .....	107
Tab. 24:	Sedimente - PCB-Einzelkonzentrationen (alle Angaben in µg/kg Trockensubstanz). ..	108
Tab. 25:	Sedimente - PBDE-Einzelkonzentrationen (alle Angaben in µg/kg Trockensubstanz). ..	111
Tab. 26:	Muscheln ( <i>Dreissena polymorpha</i> ) PCB-Einzelkonzentrationen .....	115
Tab. 27:	Muscheln ( <i>Dreissena polymorpha</i> ) PBDE-Einzelkonzentrationen .....	115
Tab. 28:	Fische PCB-Einzelkonzentrationen .....	116
Tab. 29:	Fische PBDE-Einzelkonzentrationen.....	121
Tab. 30:	Fischinnereien - PCB-Konzentrationen in Brachsen aus dem Obersee .....	126
Tab. 31:	Fischinnereien - PBDE-Konzentrationen.....	127
Tab. 32:	Verwendete Materialien.....	128
Tab. 33:	Verwendete Standardlösungen und Wiederfindungsstandards (PCB-209). ....	129
Tab. 34:	Stoffdaten PCB. ....	136
Tab. 35:	Stoffdaten PBDE.....	138
Tab. 36:	Nummer der PCB und PBDE nach Ballschmiter und Zell mit Angabe der Chlor- bez. Bromsubstitution. ....	139

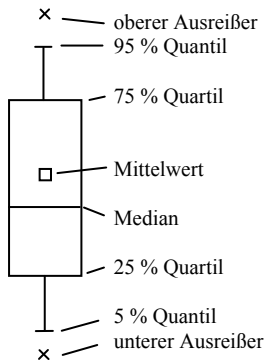


## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Summenformel: $C_{12}H_{10-m-n}Cl_{m+n}$ .....	10
Abb. 2:	Relativer Anteil einzelner PCB-Kongenere in verschiedenen technischen PCB-Mischungen bezogen auf die Summe von acht ausgewählten Kongeneren (PCB <sub>8</sub> ; eigene Messungen). .....	12
Abb. 3:	Geschätzter Gesamtverbrauch von Flammschutzmittel in Europa (EU-25) 2006. Gesamtmenge: 465500 Tonnen (1,481 Mio. Tonnen) (EFRA, 2007). .....	13
Abb. 4:	Summenformel: $C_{12}H_{10-m-n}Br_{m+n}O$ .....	14
Abb. 5:	Wege der Aufnahme/Transport und der Auausscheidung von Schadstoffen für den Fisch. (Darstellung modifiziert nach Landis, 1999). .....	26
Abb. 6:	Brachsen ( <i>Abramis brama</i> ) aus dem Bereich der Rheinmündung (Länge: 34 cm, Breite: 13 cm, Gewicht: 812 g, gefischt am 18.08.2008) (Foto: Jörg A. Pfeiffer). .....	37
Abb. 7:	Lage der inneren Organe der Leibeshöhle eines Cypriniden. Herz und Kiemen (hier nicht dargestellt) liegen vor der Leibeshöhle (Foto: Jörg A. Pfeiffer). .....	38
Abb. 8:	Agglomerat von Dreikantmuscheln ( <i>Dreissena polymorpha</i> ) auf einem Stück Totholz (Foto: Jörg A. Pfeiffer). .....	39
Abb. 9:	Probennahmestellen: 1 Schussenmündung, 2 Argenmündung, 3 Steinacher Bucht (Arbon), 4 Bregenzer Bucht, 5 Untersee (Zeller See), 6 Seefelder Aach, 7 tiefste Stelle des Bodensees (Fischbach-Uttwil). .....	41
Abb. 10:	Verteilung der Fische und Fischproben über den Bodensee. ....	43
Abb. 11:	Verteilung der Fische (n= 547) und Proben (n = 105) auf Längenklassen. ....	43
Abb. 12:	Kumulative (- - -) und distributive (—) Partikelgrößenverteilung $x < 0,063$ mm. ....	47
Abb. 13:	Glühverluste der Sedimentproben (Median, n = 5 bez. bzw. n = 2 (Fischbach-Uttwil), 550 °C; in %). Unterscheidung nach oberer Sedimentschicht (0 – 3 cm) und tieferen Schichten (3 – 10 cm). .....	48
Abb. 14:	Ablaufschema - Probenaufarbeitung und Aufreinigung. ....	50
Abb. 15:	Beschickung der Glastulpensäule zur Aufreinigung der Extrakte. ....	51
Abb. 16:	Berechnung der Analytkonzentration. ....	53
Abb. 17:	PCB <sub>6</sub> -Mediankonzentrationen im Sediment nach Regionen. Durchmesser der Kreise ist dabei proportional zur gemessenen Konzentration. ....	59
Abb. 18:	PCB <sub>6</sub> - (oben) und PBDE <sub>7</sub> - Konzentrationen (unten) in Sedimenten. ....	60
Abb. 19:	Korrelation der PCB <sub>6</sub> mit der PBDE <sub>7</sub> -Konzentration im Sediment aus unterschiedlichen Regionen. ....	62
Abb. 20:	PCB <sub>6</sub> -Konzentration in den entnommenen Sedimentproben .....	64
Abb. 21:	PBDE <sub>7</sub> -Konzentration in den entnommenen Sedimentproben .....	64
Abb. 22:	PCB <sub>6</sub> - und PBDE <sub>7</sub> -Konzentrationen in <i>Dreissena polymorpha</i> nach Region. Zum Vergleich ist das Ergebnis der Schneckenprobe aus dem Untersee mit dargestellt. ....	72
Abb. 23:	PCB <sub>6</sub> -Konzentrationen in Fischen aus verschiedenen Bodenseeregionen. ....	76
Abb. 24:	Konzentrationen an PCB-153 in Brachsenfilet - Konzentration als Funktion der Körperlänge. ....	77
Abb. 25:	Korrelationen der PCB-153 und BDE-47 in Brachsenfilets. ....	79
Abb. 26:	PCB-153-Konzentration im Weichkörper von Dreikantmuscheln aus verschiedenen Hintergrundgebieten Deutschlands in µg/kg Frischgewicht (UPB, 2009). ....	82
Abb. 27:	PCB-153-Konzentration im Brachsenfilet aus verschiedenen Hintergrundgebieten Deutschlands in µg/kg Frischgewicht (UPB, 2009). ....	82
Abb. 28:	Box-Whisker-Plot der gemessenen PCB-Konzentrationen im Vergleich zu den Höchstmengen nach Kontaminanten-VO (rot dargestellte). ....	84
Abb. 29:	PCB-153 - Konzentration in Abhängigkeit von der Fischlänge und dem ermittelten Fettanteil. ....	85
Abb. 30:	Konzentration von PCB-153 in Brachsenfilet als Funktion des Fettgehaltes. ....	87
Abb. 31:	GC-MS-Analyse einer Brachsenfilet-Probe: Massenfragmentogramme der Cl <sub>3</sub> BP-Gruppe (unmarkiert: m/z 256,0 (schwarz); markiert: m/z 268,0 (blau)). ....	130
Abb. 32:	GC-MS-Analyse einer Brachsenfilet-Probe: Massenfragmentogramme der Cl <sub>4</sub> BP-Gruppe (unmarkiert: m/z 290,0 (schwarz); markiert: m/z 302,0 (blau)). ....	130

Abb. 33:	GC-MS-Analyse einer Brachsenfilet-Probe: Massenfragmentogramme der Cl <sub>5</sub> BP-Gruppe (unmarkiert: m/z 324,0 (schwarz); markiert: m/z 336,0 (blau)).	131
Abb. 34:	GC-MS-Analyse einer Brachsenfilet-Probe: Massenfragmentogramme der Cl <sub>6</sub> BP-Gruppe (unmarkiert: m/z 358,0 (schwarz); markiert: m/z 370,0 (blau)).	131
Abb. 35:	GC-MS-Analyse einer Brachsenfilet-Probe: Massenfragmentogramme der Cl <sub>7</sub> BP-Gruppe (unmarkiert: m/z 392,0 (schwarz); markiert: m/z 404,0 (blau)).	132
Abb. 36:	GC-MS-Analyse einer Brachsenfilet-Probe: Massenfragmentogramme der Cl <sub>8</sub> BP-Gruppe (unmarkiert: m/z 428,0 (schwarz); markiert: m/z 440,0 (blau)).	132
Abb. 37:	GC-MS-Analyse einer Brachsenfilet-Probe: Massenfragmentogramme der Br <sub>3</sub> BP-Gruppe (unmarkiert: m/z 405,7 (schwarz); markiert: m/z 417,7 (blau)).	133
Abb. 38:	GC-MS-Analyse einer Brachsenfilet-Probe: Massenfragmentogramme der Br <sub>4</sub> BP-Gruppe (unmarkiert: m/z 483,7 (schwarz); markiert: m/z 495,7 (blau)).	133
Abb. 39:	GC-MS-Analyse einer Brachsenfilet-Probe: Massenfragmentogramme der Br <sub>5</sub> BP-Gruppe (unmarkiert: m/z 563,6 (schwarz); markiert: m/z 575,7 (blau)).	134
Abb. 40:	GC-MS-Analyse einer Brachsenfilet-Probe: Massenfragmentogramme der Br <sub>6</sub> BP-Gruppe (unmarkiert: m/z 641,5 (schwarz); markiert: m/z 653,5 (blau)).	134
Abb. 41:	GC-MS-Analyse einer Brachsenfilet-Probe: Massenfragmentogramme der Br <sub>7</sub> BP-Gruppe (unmarkiert: m/z 719,5 (schwarz); markiert: m/z 731,5 (blau)).	135
Abb. 43:	Lage der Sedimentprobennahmestellen (rote Punkte). Von links nach rechts: Untersee (Zellersee), Seefelder Aach-Mündung, Fischbach-Uttwil (tiefste Stelle), Arbon/Steinachmündung, Schussenmündung, Argenmündung, und Bregenzer Bucht.	141
Abb. 44:	Untersee (Zellersee): Lage der Probennahmestellen für Sedimente (rote Punkte) und Gebiet der Muschelentnahme (schwarzes Rechteck).	141
Abb. 45:	Seefelder Aach - Mündung: Lage der Probennahmestellen Sediment (rote Punkte) und Gebiet der Muschelentnahme (schwarzes Rechteck).	142
Abb. 46:	Fischbach-Uttwil (tiefste Stelle): Lage der Probennahmestellen für Sedimente (roter Punkt).	142
Abb. 47:	Arbon (Steinachmündung): Lage der Probennahmestellen für Sedimente (rote Punkte) und Gebiet der Muschelentnahme (schwarzes Rechteck).	143
Abb. 48:	Schussenmündung: Lage der Probennahmestellen für Sedimente (rote Punkte) und Gebiet der Muschelentnahme (schwarzes Rechteck).	143
Abb. 49:	Argenmündung: Lage der Probennahmestellen für Sedimente (rote Punkte) und Gebiet der Muschelentnahme (schwarzes Rechteck).	144
Abb. 50:	Bregenzer Bucht: Lage der Probennahmestellen für Sedimente (rote Punkte) und Gebiet der Muschelentnahme (schwarzes Rechteck). Alle hier abgebildeten Karten sind Ausschnitte aus der topografischen Kartensammlung TOP10 des LGL (Landesamt für Geoinformation und Landentwicklung Baden-Württemberg).	144

## Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erläuterung
Ah-Rezeptor	Arylhydrocarbon-Rezeptor
Box-Whisker-Plot	
Br <sub>1</sub> DE/MonoBDE	Monobromdiphenylether
Br <sub>2</sub> DE/DiBDE	Dibromdiphenylether
Br <sub>3</sub> DE/TriBDE	Tribromdiphenylether
Br <sub>4</sub> DE/TetraBDE	Tetrabromdiphenylether
Br <sub>5</sub> DE/PentaBDE	Pentabromdiphenylether
Br <sub>6</sub> DE/HexaBDE	Hexabromdiphenylether
Br <sub>7</sub> DE/HeptaBDE	Heptabromdiphenylether
Br <sub>8</sub> DE/OctaBDE	Octabromdiphenylether
Br <sub>9</sub> DE/NonaBDE	Nonabromdiphenylether
Br <sub>10</sub> DE/DecaBDE	Decabromdiphenylether
Cl <sub>1</sub> BP	Monochlorbiphenyl
Cl <sub>2</sub> BP	Dichlorbiphenyl
Cl <sub>3</sub> BP	Trichlorbiphenyl
Cl <sub>4</sub> BP	Tetrachlorbiphenyl
Cl <sub>5</sub> BP	Pentachlorbiphenyl
Cl <sub>6</sub> BP	Hexachlorbiphenyl
Cl <sub>7</sub> BP	Heptachlorbiphenyl
Cl <sub>8</sub> BP	Octachlorbiphenyl
Cl <sub>9</sub> BP	Nonachlorbiphenyl
Cl <sub>10</sub> BP	Decachlorbiphenyl
DCM	Dichlormethan
DIN-PCB	Indikator-PCB (PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-153, PCB-138, PCB-180)

Abkürzung	Erläuterung
EA	extrahierbarer Anteil
EI	Electron impact ionisation
FG	Frischgewicht
FSM	Flammschutzmittel
GC	Gaschromatographie
ISF	Institut für Seenforschung, Argenweg 50/1, D-88085 Langenargen
logK <sub>ow</sub>	logarithmierter <i>n</i> -Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
LOAEL	Lowest observed adverse affect level
Massenfragmentogramm	Intensitäten aller detektierten Ionen eines Massen- Ladungsverhältnisses <i>m/z</i> im SIM-Lauf in Abhängigkeit von der Retentionszeit (Massenspur; Massenchromatogramm; Ionenspur)
MNW	Mittlerer Normalwasserstand
n bzw. N	Anzahl (z.B. Proben, Kongenere)
PBT-Bewertung	Bewertung persistenter, bioakkumulierender und toxischer Verbindungen
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCB <sub>6</sub>	Konzentration als Summe der Einzelkongenere PCB-28, PCB- 52, PCB-101, PCB-138, PCB-138, PCB-180, auch "DIN-PCB" genannt
PCB <sub>8</sub>	Konzentration als Summe der Einzelkongenere PCB-28, PCB- 52, PCB-101, PCB-118, PCB-153, PCB-180, PCB-194
PBDE	Polybromierte Diphenylether
PBDE <sub>7</sub>	Konzentration als Summe der sieben Einzelkongenere (BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-154, BDE-153, BDE-183)
PBDE <sub>10</sub>	Konzentration als Summe der zehn Einzelkongenere (BDE-28, BDE-49, BDE-47, BDE-66, BDE-100, BDE-99, BDE-85, BDE- 154, BDE-153, BDE-183)
PBDE <sub>11</sub>	PBDE <sub>10</sub> + Konzentration an BDE-17
Relative Intensität = relativer Response	Die relative Intensität einer Verbindung berechnet sich über das Verhältnis des nativen Molekülionensignals zum Signal des internen <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Standards.
R <sub>t</sub>	Retentionszeit in Minuten
SIM	Single Ion Monitoring
STABW	Standardabweichung der Stichprobe
TEF	Toxizitätsäquivalenzfaktor
TOC	Total Organic Carbon, gesamter organischer Kohlenstoff
TS	Trockensubstanz

# 1. Zusammenfassung

Der Bodensee stellt einen bedeutenden Lebensraum für die Nahrungsressource Fisch dar – die Fischfangquote für das Jahr 2009 betrug rund 860 Tonnen. Daneben ist er ein wichtiges Trinkwasserreservoir. Persistente organische Mikroverunreinigungen können über die Zuflüsse in den Bodensee eingetragen werden, insbesondere wenn diese einen höheren Abwasseranteil haben. Besonders für lipophilere Verbindungen besteht die Gefahr, dass sie sich dort in Sedimenten ablagern und in Fischen und Muscheln anreichern.

Typische Vertreter von problematischen Verunreinigungen sind polychlorierten Biphenyle (PCB), die aufgrund ihrer toxischen Eigenschaften bereits vor über 20 Jahren verboten wurden. Eine mit den PCB strukturell verwandte Klasse, die polybromierte Diphenylether (PBDE), wurde seit den 1970er Jahren als Flammschutzmittel, z.B. in Textilien und Kunststoffgehäusen elektrischer Geräte, eingesetzt. Für verschiedene PBDE wurden zum Teil stark ansteigende Umweltkonzentrationen über die letzten Jahrzehnte beobachtet. Erst seit des freiwilligen Produktions- und Anwendungsverzichts der Industrie scheinen die Konzentration zu stagnieren. 2005 veröffentlichte die Landesanstalt für Umweltschutz, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) Ergebnisse von Bodensee-Sedimenten, die einen steigenden Trend in den PBDE-Konzentrationen der jüngeren Sedimentschichten zeigten, und dies ausnahmslos an allen Probennahmestellen. Diese lagen über den gesamten Bodensee verteilt in den Mündungsgebieten von Zuflüssen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Konzentrationen ausgewählter Kongenere von PBDE und PCB in Brachsen (*Abramis brama*), Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) und Sedimentproben des Bodensees bestimmt. Ziel der Arbeit war es unter anderem, damit Aussagen über den potenziellen Übergang vom Sediment in Biota zu bekommen. Der Brachsen ist eine am Boden und damit in Sedimentnähe lebende, standorttreue Fischart, die sich unter anderem teilweise von von Dreikantmuscheln und teilweise auch direkt von den im Sediment enthaltenen Nährstoffen ernährt. Neben der Frage, ob es zur Anreicherung der Schadstoffe entlang der Nahrungskette (Muschel – Fisch) kommt, sollte auch geklärt werden, ob die Belastung möglicherweise regional unterschiedlich ist. Hinweise auf den Abbau und/oder die Aufnahme einzelner Vertreter dieser beiden, jeweils aus 209 Kongeneren bestehenden Verbindungsklassen PCB und PBDE sollten über eine genauere Betrachtung der Mischungszusammensetzung - auf Basis von Homologen- bzw.

Kongenerenprofilen - erhalten werden. Abschließend sollte ein Vergleich mit Literaturdaten entsprechender Sediment- und Biotauntersuchungen aus anderen Seen und Flüssen Deutschlands, Europas und Amerikas erfolgen, um die spezifische Belastungssituation für den Bodensee einordnen zu können.

Die Analytik erfolgte mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS). Quantifiziert wurde mittels Isotopenverdünnungsmethode unter Verwendung interner  $^{13}\text{C}_{12}$ -markierter Standardverbindungen. Insgesamt wurden 105 Filetproben aus Brachsen, 62 Sedimentproben und sieben Muschelproben aus insgesamt sieben Regionen des Bodensees untersucht. Die im Rahmen der Probennahme gefangenen 547 Fische (Brachsen) wurden gewogen und sechs Längensklassen zugeordnet. Sie wurden ausgenommen und filetiert. Zur Altersbestimmung wurden Schuppen und Kiemendeckelknochen entnommen. Weiterhin wurde der Fettgehalt bestimmt. Im Falle der Muscheln wurden jeweils ca. 400 Individuen pro Region zu einer Probe vereint. Bei den Sedimenten wurde jeweils eine Probe aus der unteren Sedimentschicht (3 – 10 cm Tiefe) und eine aus der oberen Schicht (0 – 3 cm) genommen. Zur Charakterisierung wurde der Glühverlust sowie der Gesamtkohlenstoffgehalt (total organic carbon, TOC) als Maß für den Gehalt an organischer Substanz herangezogen, Daneben wurde die Korngrößenverteilung durch Siebung bestimmt. Die Orte der Sedimententnahme lagen in unmittelbarer Nähe der Beprobungspunkte der Untersuchung von 2005 (LUBW), um die Ergebnisse beider Untersuchungen direkt miteinander vergleichen zu können.

Die beiden Schadstoffklassen PCB und PBDE konnten in allen untersuchten Matrices nachgewiesen werden. Dabei lag das Konzentrationsniveau für PCB in den Sedimenten auf ähnlichem Niveau wie bereits 2004/2005 und damit niedriger als die Qualitätsziele der Verordnung zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (VO-WRRL, 20 µg/kg Trockensubstanz pro Einzelkongener) bzw. niedriger als die Qualitätsnormen nach Richtlinie 76/464/EWG für Sedimente und Schwebstoffe. Einzelne Maximalkonzentrationen lagen dabei oberhalb der relativ hoch liegenden Qualitätsziele der Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe (ARGE-Elbe). Die PCB-Konzentrationen waren in den oberen, jüngeren Schichten niedriger als in den tieferen, was den Trend zu abnehmenden Umweltkonzentrationen dokumentiert. Bei den PBDE konnte dieser Trend nicht beobachtet werden. Die Kongenerenprofile, d.h. die relativen Konzentrationen der Einzel-PCB zueinander, zeigten Übereinstimmung mit der

Zusammensetzung der technischen PCB-Mischung „Chlophen–A60“ . Auch die Verteilung der Einzel-PBDE in den Proben hatte Ähnlichkeit mit der technischen Pentabromdiphenylethermischung. Während sich das PCB-Kongenerenprofil in den verschiedenen untersuchten Umweltproben kaum unterschied, hing das PBDE-Profil erheblich von der untersuchten Matrix ab. Bei Fischen ergaben sich Hinweise auf eine isomerenspezifische Aufnahme oder den spezifischen Abbau bestimmter PBDE-Kongenerer. Diese Beobachtung konnte auch durch die Untersuchung der inneren Organe (Darm, Kiemen, Niere, Herz, Leber, Gonaden, Haut) beim Fisch gestützt werden. Das Fischalter bzw. die Fischlänge war in keiner eindeutigen Weise mit den gefundenen Konzentrationen korrelierbar - vielmehr zeigte sich eine Überlagerung mit dem allgemeinen stagnierenden oder leicht abnehmenden Trend in der Umwelt. Die Konzentrationen der Schadstoffe weisen Korrelationen zum jeweiligen Fettgehalt in der Probe auf.

Der Vergleich der Belastung von Fisch-, Muschel- und Sedimentproben wird dadurch kompliziert, dass das Bezugssystem für die Konzentration je nach Art der Probe unterschiedlich ist. So wird die Konzentration entweder auf die Trockensubstanz, oder den Fettgehalt oder auf das Frischgewicht bezogen. Die in den Filets der Brachsen gefundenen maximalen PCB-Konzentrationen liegen deutlich unterhalb der gesetzlich festgelegten Richtwerte nach der Verordnung zur Begrenzung von Kontaminanten in Lebensmitteln (Kontaminantenverordnung, die Nachfolgerin der in 2010 aufgehobenen Schadstoffhöchstmengen-Verordnung ist). Die entsprechenden PBDE-Konzentrationen liegen im Vergleich zu den PCB-Konzentrationen um ca. eine Größenordnung (1 : 4 – 1 : 20) niedriger. Richtwerte oder gar verbindliche Grenzwerte für die Substanzgruppe der PBDE bestehen derzeit nicht. Die Konzentrationen bewegen sich im Bereich wie sie in alpinen Bergseen vorkommen, die als wenig belastet gelten (sie gehören zu den sogenannten „remote areas“), mit im Vergleich zu nördlichen europäischen Ländern oder gar den USA, typischerweise deutlich niedrigen Konzentrationsniveaus.

## 2. Summary

Lake Constance constitutes an important habitat for fish as a valuable source of food. The fishing quota in 2008 was ca. 725 metric tonnes. Besides that it is an important reservoir for potable water. Persistent organic micro pollutants can enter the lake via the water of the tributaries, particularly when these consist of a high portion of wastewater. There is a risk in particular for more lipophilic compounds, that these are deposited in the sediment and accumulate in fish and mussels.

Typical representatives of problematic pollutants are polychlorinated biphenyls (PCBs), which already have been banned 20 years ago due to their toxic and properties. A compound class structurally related to the PCBs are polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) has been used since the 1970s as flame retardants, e.g. in textiles and electrical housing. For some of the PBDEs increasing concentrations in the environment over the last decades have been observed. Only since the self-renunciation of production and application of the industry the environmental concentrations seem to stagnate. In 2005 the State Institute for Environment, Measurement und Nature Conservation Baden-Württemberg (LUBW) published data about the contamination of sediments of Lake Constance, which indicated the trend for increasing concentrations of PBDEs in the upper, younger layers of sediment. This trend was found for the samples of all sampling sites in 2005 .

In this work the concentrations of selected congeners of PBDE and PCBs in bream (*Abramis brama*), zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) and the sediment samples of Lake Constance were determined. *Inter alia*, aim of the work was to get information about the potential transfer of these substances from sediment into biota. Bream is a species of fish living near the ground and sediment, which in part feeds on zebra mussels and in part also directly on sediment particles. Besides the question if there is any enrichment of substances along the food-chain (mussel - fish), also the question should be answered if there are regional differences in the substance load of the samples.

A closer examination of the homologues and congener profiles, respectively, should reveal information about a potential substance specific degradation and/or uptake of individual representatives of these two compound classes consisting of 209 congeners each. Finally the obtained experimental data should be compared to literature data on the loads of



sediment and biota from other lakes and rivers of Germany, other European countries and America with the aim of estimating the particular degree of pollution for Lake Constance. The analyses was carried out by means of gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) using the isotope dilution method with internal  $^{13}\text{C}_{12}$ -marked standards for quantitation. 105 samples from the filets of bream, 62 sediment samples and 7 mussel samples from 7 different regions of the Lake Constance were investigated. The all in all 547 individual fish (bream) were weighed and classified as belonging to 6 classes of length. They then were disembowelled und filleted. For age-determination fish scales and the opercula were removed. In addition the fat content of the filets was determined. In the case of the mussels about 400 individuals of *Dreissena* of each region were combined and pooled. For obtaining the sediment samples one sample each from the upper sediment layer (0-3 cm) and the lower one (3 – 10 cm) of each sampling spot were collected. For characterization the loss on ignition and the TOC (Total Organic Carbon) as well as the grain-size distribution (by sieving) was determined. The different sampling spots for sediment were situated in immediate vicinity to the sampling sites of 2005 (LUBW) in order to ensure comparability of the results of both investigations.

PCB and PBDE were detected in all matrices investigated. The concentration levels for PCBs in sediment were in a similar range as already in 2004/2005, thus both lower than the quality objectives of the EU Water Framework Directive (20  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry matter for each congener) and the quality Standards according to 76/464/EWG for sediments and particulate matter, respectively. Individual maximum concentrations were found to be above the quality objectives for ARGE-Elbe, which constitutes a very strict guideline for remediation of the river Elbe in Germany. The PCB concentrations were lower in the upper, younger layers than in the deeper, older layers. This finding confirmed the trend of decreasing concentrations of these chemicals in the environment with time, which is not observed for PBDEs. The congener profiles, i.e. the relative concentrations of individual PCB congeners, showed similarities with that of the technical PCB mixture "Clophen-A60". In the same way, the distribution of PBDEs showed similarities with the technical pentabromo diphenyl ether mixture. Whereas the PCB congener profiles showed only slight differences between the analysed environmental samples, the PBDE profiles differed significantly from one to the other matrix analysed. There were indications of isomer specific uptake or removal of certain PBDE congeners in fish. This finding could be substantiated by a closer the examination of the internal organs (intestine, gills, kidney, heart, liver, gonads, skin). Regarding the accumulation of pollutants. There was no clear

correlation found between the age or length of fish with the concentrations determined. In fact the results demonstrate an overlay of stagnating or slightly declining trends in the environment. The concentrations of the pollutants show correlations to the fat content of the individual sample. A comparison between fish, shellfish and sediment samples is difficult since the reference systems for the concentration is different for the three matrices (dry matter, fat content or wet weight).

The maximum PCB-concentrations (sum of the congeners 28, 52, 101, 138, 153, 180) found in this work were significantly lower than the threshold value which has been laid down for freshwater fish in Germany (SHmV). Compared to the PCB levels the respective PBDE concentrations are by about one order of magnitude (1 : 4 – 1 : 20) lower. Clear limiting values or recommendations for such values for PBDEs are not existing up to now. The levels are in the range of concentrations observed in alpine lakes, which are regarded to be so called „remote areas“, with typically significantly lower concentration levels than found in northern European countries or in the United States.

### 3. Einleitung

Im Einzugsgebiet des Bodensees leben ca. 1,6 Mio. Menschen, für die der See Fischereigewässer, Trinkwasserspeicher und Badegewässer darstellt. Wegen der vielfältigen Nutzung und der großen Bedeutung für die Trinkwasserversorgung ist die regelmäßige Kontrolle der Wasserqualität auf Umweltschadstoffe unerlässlich.

Das Vorkommen von organischen Mikroverunreinigungen im Bodensee ist durch verschiedenste Studien belegt. Vor allem persistente lipophile organische Verbindungen, werden in den Sedimenten abgelagert und können sich in Fischen und Muscheln anreichern. Solche chemischen Verbindungen gelangen in erster Linie über Bodenseezuflüsse mit höherem Abwasseranteil in den See und erst in zweiter Linie durch atmosphärischen Eintrag.

Als typischer Vertreter dieser persistenten Mikroverunreinigungen sind die polychlorierten Biphenyle (PCB) zu nennen, die aufgrund ihrer hervorragenden technischen Eigenschaften über mehrere Jahrzehnte in einer Vielzahl von Produkten eingesetzt wurden – z.B. als Weichmacher, dielektrische Flüssigkeit oder Wärmeübertragungsmedium. Gegenwärtig sind PCB wegen ihres ubiquitären Auftretens, ihres Bioakkumulationspotenzials und nicht zuletzt wegen verschiedener toxischer Eigenschaften seit Ende der 1970er Jahre weitgehend verboten. Aufgrund ihrer Langlebigkeit sind sie aber nach wie vor in der Umwelt nachweisbar.

Polybromierte Diphenylether (PBDE) und PCB sind halogenierte aromatische Verbindungsklassen, die sich strukturell und auch hinsichtlich ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich sind. Sie werden seit den 1970er Jahren als Flammschutzmittel in Kunststoffen und Textilien eingesetzt. Ähnlich wie bei den PCB konnten für diese Substanzklasse in den letzten Jahrzehnten ansteigende Umweltkonzentrationen festgestellt werden. Untersuchungsergebnisse aus dem Jahr 2004/2005 zum Vorkommen organischer Mikroverunreinigungen in Bodenseesedimenten zeigen, dass bei insgesamt niedrigem Belastungsniveau – lediglich bei der Schadstoffgruppe der polybromierten Diphenylethern ein Trend zu ansteigenden Konzentrationen in jüngeren Sedimentschichten zu beobachten war. Für die kommerziellen

technischen Mischungen bestehen Verbote nach einer Richtlinie der Europäischen Union zur Beschränkung der Verwendung gefährlicher Stoffe (RoHS 2002/95/EC) seit 2002 und 2004 (EU-Beschränkungsrichtlinie 76/769/EWG; 2003/11/EC). Das vollbromierte DecaBDE wurde befristet bis Juni 2008 von der Verbotverordnung ausgenommen, jedoch gilt das Verbot nach RoHS für diesen Stoff seit Juli 2008 wieder. Pentabromierte Diphenylether wurden auch in die Liste (Anhang X Nr. 5) der prioritär gefährlichen Substanzen der EU-Wasserrahmenrichtlinie (Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe 2000/60/EG) aufgenommen. Auch octabromierte und decabromierte Diphenylether sind seit der 4. Vertragsstaatenkonferenz als prioritär einzustufen.

### ***3.1 Konzeption der Arbeit***

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurden polybromierten Diphenylether und polychlorierte Biphenyle, letztere schon länger bekannt als „klassische“ Umweltchemikalien, in verschiedenen Matrices (Sediment, Muscheln, Fische) im Bodensee bestimmt und die erhaltenen Konzentrationen verglichen. Für die Untersuchungen wurden Brachsen (*Abramis brama*), eine am Boden lebende Fischart, sowie die ihnen u.a. als Nahrung dienende Zebrauschel (*Dreissena polymorpha*), die erst Mitte der 60er Jahre in den Bodensee eingeschleppt wurde und sich dort seit dieser Zeit rasant vermehrt hat, ausgewählt.

Als Probennahmepunkte wurden Gebiete im Mündungsbereich der baden-württembergischen Bodenseezuflüsse Schussen und Argen, Bereiche in der Bregenzer Bucht, auf der schweizerischen Seite die Steinacher Bucht und der Untersee bei Hornstaad ausgewählt. Zusätzlich erfolgten Probennahmen im Mündungsbereich der Seefelder Aach und an der tiefsten Stelle des Bodensee-Obersees. Die Sedimententnahmen erfolgten im Oktober 2008 jeweils in einem Gebiet von ca. 200 m x 200 m, es wurden jeweils zehn Einzelproben je Bereich genommen. Eine Entnahme von Muscheln wurde mit Ausnahme der tiefsten Stelle im gleichen Probennahmebereich durchgeführt. Von ortsansässigen Fischern wurden insgesamt 547 in den Beprobungsgebieten gefangene Brachsen zur Verfügung gestellt.

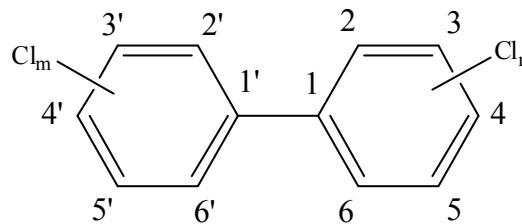
Die Untersuchungen sollten zeigen, ob sich die ausgewählten Schadstoffe entlang der Nahrungskette (Sediment – Muschel – Fisch) anreichern und ob regionale Unterschiede der Belastungssituation in der Schadstoffbelastung auftreten. Hinweise auf Quellen sowie spezifische Abbau- und oder Aufnahmewege der Schadstoffe sollten über eine Analyse der Homologen- bzw. Kongenerenprofile erhalten werden.

Abschließend sollten Literaturdaten von Sediment und Biota aus anderen Seen und Flüssen Deutschlands, Europas und Amerikas zu einer vergleichenden Abschätzung der Belastungssituation für den Bodensee herangezogen werden.

## 4. Allgemeiner Teil

### 4.1 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

#### 4.1.1 Struktur, Herstellung und Eigenschaften



**Abb. 1: Summenformel:  $C_{12}H_{10-m-n}Cl_{m+n}$**

Polychlorierte Biphenyle bestehen aus dem sogenannten aromatischen Biphenyl-Gerüst, das ein bis zehn Chloratome als Substituenten für je ein Wasserstoffatom tragen kann. Die durch Substitution gebildeten PCB-Moleküle werden als *Kongenerne* bezeichnet. Sie erhalten die Bezeichnung PCB-1 bis PCB-209 und sind nach steigender Anzahl an Chloratomen geordnet. Die Nummerierung erfolgt nach der von Ballschmiter- und Zell entwickelten Systematik (Ballschmiter, 1980). Bei Isomeren gleicher Anzahl an Chloratomen, wie bei PCB-138 und PCB-153 (beides Hexachlorbiphenyle) spricht man von *Homologen*.

Sind die Positionen 2, 2', 6, 6' (*ortho*-Positionen) unbesetzt oder einfach besetzt, liegen *non-ortho* bzw. *mono-ortho* substituierten PCB vor. Die Phenylringe können sich in diesen Verbindungen planar zueinander einstellen. *Di-ortho* oder mehrfach-*ortho* substituierte Kongenerne werden als nicht-planare Kongenerne bezeichnet, da eine planare Anordnung aufgrund der sterischen Hinderung der beiden *ortho*-Substituenten nicht möglich ist.

PCB sind nicht brenn- oder entflammbar, hitzebeständig und chemisch sehr stabil gegenüber Basen und Säuren. Der aromatische Charakter sowie die Chlorsubstitution machen PCB auch sehr schwer biologisch abbaubar (persistent). Die Siedepunkte liegen zwischen 275 und 450 °C. Die technischen PCB-Gemische sind farblose Flüssigkeiten, als reine Einzelsubstanz liegen sie dagegen bei Raumtemperatur kristallin vor. Sie sind sehr schlechte elektrische Leiter mit Dielektrizitätskonstanten zwischen 1,2 und 1,6. Mit steigendem Chlorgehalt steigt nicht nur die Viskosität und Dichte, sondern der Dampfdruck fällt auch rapide (siehe dazu auch Tab. 34).

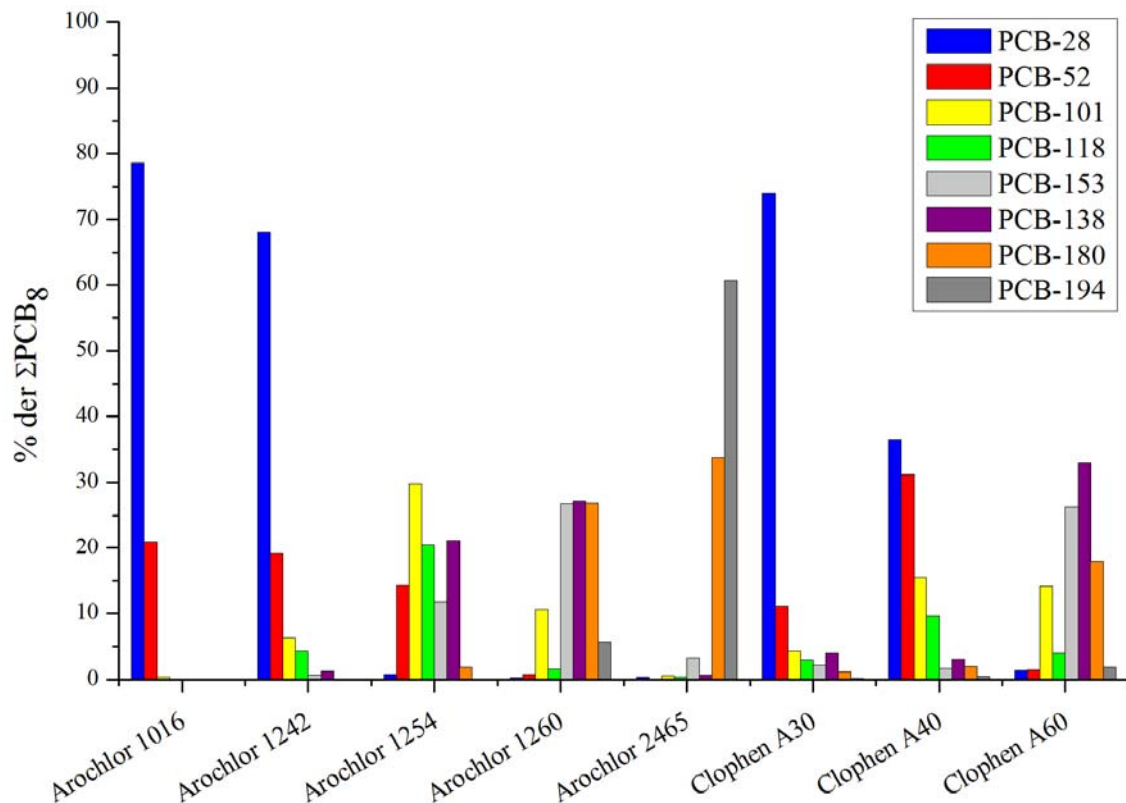
#### 4.1.2 Produktion, Hersteller und technische Mischungen

In Deutschland wurden insgesamt ca. 59.000 t PCB in geschlossenen Systemen und rund 24.000 t PCB in offenen Systemen eingesetzt (Stroh, 2008). Weltweit wurden nach Angaben von Breivik im Zeitraum von 1930 bis 1993 1,325 Mio. Tonnen produziert. (Breivik, 2007). Demnach sind in Deutschland (Bayer AG) rund  $159 \times 10^3$  t (12,0 %) produziert worden. Die Summe für Europa (Deutschland, Spanien (S.A. Cros), Frankreich (Prodelec), U.K. (Monsanto), Italien (Caffaro), Czechoslowakei (Chemko), Polen (Electrochemical Company, Zaklady Azotowe)) beträgt  $443 \times 10^3$  t (33,5 %), für die USA (Monsanto, Geneva Industries)  $642 \times 10^3$  t (48,5 %), und die übrigen Länder wie Russland (Orgsteklo, Orgsintez), Japan (Kanegafuchi, Mitsubishi), China (Xi'an) kommen zusammen auf  $240 \times 10^3$  t (18,0 %).

Die technischen Mischungen bestehen aus bis zu 130 Einzelkongeneren (Safe, 1990). Die Anteile der für diese Arbeit ausgewählten acht Kongeneren in den jeweiligen technischen PCB-Mischungen wurden experimentell bestimmt und sind in Tab. 1 aufgelistet. Die Analytik dieser Mischungen wurde zur besseren Vergleichbarkeit mit der etablierten GC/MS-Methodik durchgeführt. Diese gefundenen Verteilungen entsprechen auch den Befunden anderer Untersuchungen z.B. (Frame, 1996 und 1997).

**Tab. 1: Prozentanteile zur Summe PCB<sub>8</sub> in der jeweiligen technischen Mischung (eigene Messungen)**

PCB #	Aroclor 1016	Aroclor 1242	Aroclor 1254	Aroclor 1260	Aroclor 2465	Clophen A30	Clophen A40	Clophen A60
28	78,6	68,1	0,8	0,3	0,4	74,0	36,5	1,4
52	21,0	19,2	14,3	0,8	0,0	11,1	31,2	1,5
101	0,4	6,3	29,8	10,6	0,6	4,3	15,4	14,1
118	0,0	4,3	20,4	1,6	0,4	3,0	9,6	4,0
153	0,0	0,7	11,7	26,8	3,3	2,2	1,7	26,3
138	0,0	1,3	21,2	27,2	0,7	4,0	3,1	33,0
180	0,0	0,1	1,9	26,9	33,8	1,2	2,0	17,8
194	0,0	0,0	0,0	5,7	60,7	0,2	0,5	1,9



**Abb. 2: Relativer Anteil einzelner PCB-Kongenere in verschiedenen technischen PCB-Mischungen bezogen auf die Summe von acht ausgewählten Kongeneren (PCB<sub>8</sub>; eigene Messungen).**

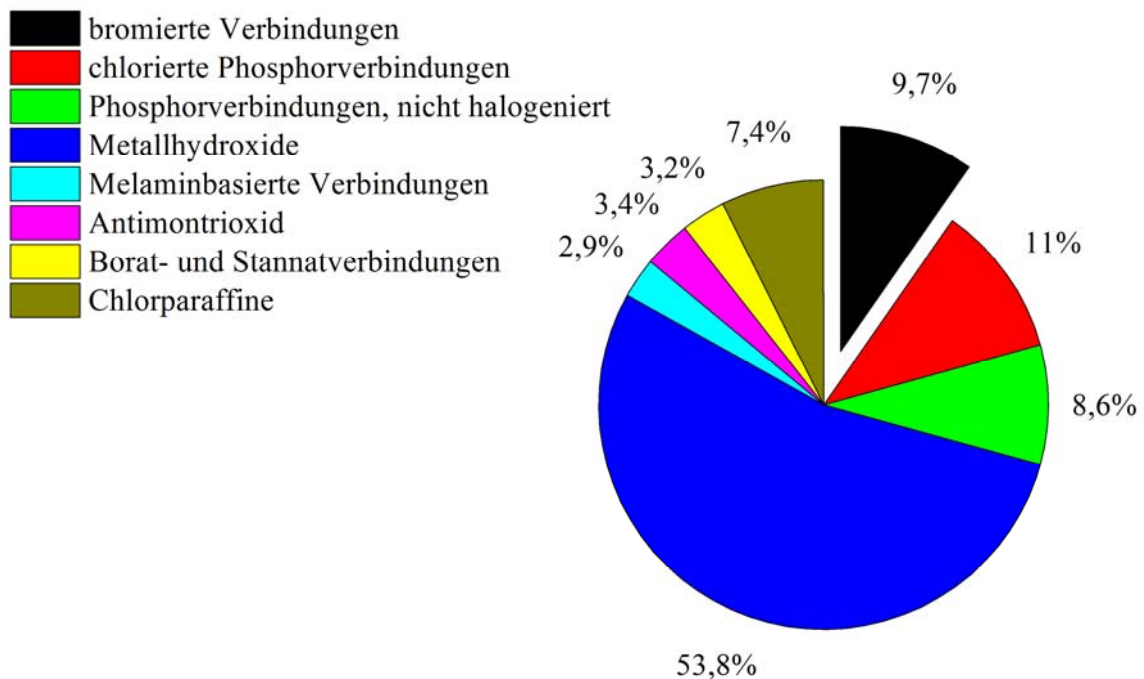
### 4.1.3 Einsatz und Verwendung

PCB fanden Einsatz in vielen Bereichen. Durch die guten elektrischen Isolier-, Kühl- und Brandschutzeigenschaften wurden sie als Hydraulik-, Getriebe- und Bohröl sowie in Kondensatoren und Transformatoren eingesetzt. Auch fanden sie in den Startern von Leuchtstoffröhren Verwendung. Im Baubereich kamen sie bis zu 40 Gewichtsprozent in dauerelastischen Dichtmassen (Dichtstoffe in Wand und Dehnfugen) und in den 1960er und 1970er Jahren als Weichmacher in Kabelummantelungen oder in flammhemmenden Anstrichen vor. Auch wurden sie zur Papierbeschichtungen (kohlefreies Durchschlagpapier, Thermopapier) verwendet.



## 4.2 Polybromierte Diphenylether (PBDE)

Bromierte Flammschutzmittel bilden einen kleinen Teil der in Verwendung befindlichen Arten von Flammschutzmitteln (siehe Abb. 3), die eingesetzt werden, um beispielsweise Kunststoffgegenstände vor Entflammung zu schützen. Bei den hocheffizienten bromierten Flammschutzmitteln werden diese als Additiv (PBDE, HBCD) oder als reaktive Flammschutzmittel (TBPA, TBBPA) in das Produkt eingebunden. Die Additiva werden dem Polymer nach der Polymerisation beigemischt und bei Textilien häufig auch zusätzlich als Oberflächenschutz aufgetragen.



**Abb. 3: Geschätzter Gesamtverbrauch von Flammschutzmittel in Europa (EU-25) 2006. Gesamtmenge: 465500 Tonnen (1,481 Mio. Tonnen) (EFRA, 2007).**

Die Wirkung von halogenierten Flammschutzmitteln beruht auf der „Neutralisation“ energiereicher Radikale: Halogenhaltige Verbindungen wirken auf chemischem Wege flammhemmend, indem diese bei höheren Temperaturen Halogenradikale in die Gasphase freisetzen. Diese greifen in die Pyrolyse (Radikalkettenreaktion) ein. Nach Jenker wurde der Reaktionsmechanismus nach drei Phasen wie folgt beschrieben (Jenker, 1983):

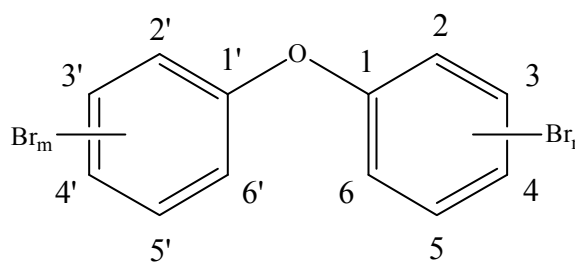
1. Freisetzung Br-Radikale aus dem FSM:	$R-Br$	$\rightarrow R\cdot + Br\cdot$
2. HBr-Bildung:	$Polymer-H + Br\cdot$	$\rightarrow Polymer\cdot + HBr$
3. Neutralisation der Radikale:	$BrH + H\cdot$	$\rightarrow H_2 + Br\cdot$
	$BrH + OH\cdot$	$\rightarrow H_2O + Br\cdot$
	$Br\cdot + H\cdot$	$\rightarrow HBr$
	$Br\cdot + OH\cdot$	$\rightarrow HOBr$

Die Effektivität der Halogene Radikale abzufangen hängt von der Bindungsstärke C-X ab und steigt mit der Größe des Halogens ( $I > Br > Cl > F$ ). Da die Effektivität bei gleichzeitig niedriger Zersetzungstemperatur bei Bromverbindungen optimal ist, kommen insbesondere diese Verbindungen zum Einsatz (Alaee, 2003).

Von den Produktionsmengen her gesehen dominieren folgende drei Substanzen bzw. Substanzklassen von bromierten Flammschutzmitteln: Hexabromcyclododecan (HBCD), Tetrabrombisphenol A (TBBPA), polybromierte Diphenylether (PBDE).

#### 4.2.1 Struktur, Eigenschaften und Herstellung

Für PBDE hat die in Abb. 4 abgebildete allgemeine Strukturformel.



**Abb. 4: Summenformel:  $C_{12}H_{10-m-n}Br_{m+n}O$**

PBDE sind strukturell mit den PCB verwandt; der Unterschied besteht in der Ether- bzw. Sauerstoffbrücke, die die beiden Phenylringe miteinander über einen Raumwinkel von ca.  $120^\circ$  verbindet. Durch das zusätzliche Sauerstoffatom ergibt sich im Unterschied zu den PCB eine zusätzliche Drehachse. Der tatsächliche Winkel und auch die Lage der beiden Phenylringe zueinander werden durch die Anzahl und die Stellung der Bromatome

bestimmt. Aufgrund der strukturellen Verwandtschaft mit den PCB und der maximalen Anzahl an möglichen Bromsubstitutionspositionen (jeweils 10) ergeben sich auch hier insgesamt 209 mögliche Kongenere. Die Nomenklatur erfolgt ebenfalls nach Ballschmiter und Zell (siehe die im Anhang angefügte Tab. 36).

PBDE besitzen sehr ähnliche Eigenschaften wie PCB. Mit steigendem Bromierungsgrad sinkt der Dampfdruck und es steigt die Lipophilie. Die Literaturwerte für die *n*-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $\log K_{OW}$ ) können sich für das gleichen Kongenere deutlich unterscheiden zum Teil insbesondere bei den stark lipophilen Verbindungen. Sie reichen von 5,9-6,2 bei TeBDE über 6,5-7,0 für PeBDE und 8,4-8,9 sowie bis zu 10 für DeBDE. Berechnete Werte für die verschiedenen in Umweltproben vorkommenden PBDE-Kongenere finden sich in Tab. 35 im Anhang. Etwas besser ist die Datenlage für kommerzielle technische Mischungen. Da die technischen Mischungen für OcBDE und PeBDE nicht zur Verfügung standen, musste hier auf eigene vergleichende Messungen verzichtet werden. Allgemein ist die Wasserlöslichkeit der PBDE sehr gering. Die Löslichkeit in Wasser nimmt von den pentabromierten Diphenylethern bis zum Decabromdiphenylether, also mit steigendem Bromierungsgrad, um etwa drei Zehnerpotenzen ab (NICNAS, 2001). Die PBDE sind sehr unpolar und besitzen damit eine große Affinität gegenüber lipophilen Partikeln und Schwebstoffen. Die chemisch-physikalischen Eigenschaften ausgewählter PBDE-Kongenere sind im Anhang, Tab. 35, aufgeführt. Im Vergleich zu den PCB weisen die PBDE teilweise um mehrere Zehnerpotenzen höhere berechnete Biokonzentrationsfaktoren auf.

#### **4.2.2 Produktion, Hersteller und technische Mischungen**

Polybromierte Diphenylether, die durch Bromierung von Diphenyloxid hergestellt werden, ergeben je nach Reaktionsbedingungen und Konzentration der Reaktanden unterschiedliche Kongeneren-Mischungen. Die kommerzielle Produktion und Anwendung der polybromierten Diphenylether begann in den 1960er Jahren. Hauptsächlich werden drei kommerziell erhältliche Mischungen hergestellt. Die Pentabromdiphenylethermischung (PeBDE), die sich hauptsächlich aus den pentabromierten Homologen BDE-99 und BDE-100 sowie dem BDE-47 Kongener zusammensetzt. Mit einem Anteil von 4-8 % sind noch höher bromierte HexaBDE enthalten (Sjödin, 1998). Daneben wurde

die Octabromdiphenylethermischung (OcBDE) mit Nebenprodukten von Hexa- und NonaBDE eingesetzt. Einen Überblick gibt hier Tab. 2. Die Decabromierte Mischung (DeBDE) mit nur geringen Anteilen (< 3 %) von NonaBDE ist die derzeit am weitesten verbreitete Mischungen mit den weltweit größten Tonnagen unter den bromierten Flammschutzmitteln (Morf, 2005).

**Tab. 2: Zusammensetzung von technischen PBDE-Mischungen (ausgewählt aus Morf, 2005).**

Technisches Produkt (%)	Br3-DE	Br4-DE	Br5-DE	Br6-DE	Br7-DE	Br8-DE	Br9-DE	Br10-DE
PeBDE	0-1	24-38	50-62	4-8				
OcBDE				10-12	43-44	31-35	9-11	0,1 - 1
DeBDE							0,3 - 3	97-98

Der geschätzte Verbrauch für 1999 lag allein in Deutschland bei 210 t für PeBDE, 450 t für OcBDE und 7500 t DeBDE (de Wit, 2002). Der weltweite Verkauf lag nach Leisewitz & Schwarz bei 8500 t (PeBDE), 3825 t (OctaBDE) und bei 54800 t pro Jahr (Leisewitz, 2000).

### 4.2.3 Einsatz und Verwendung

PBDE wurden bis vor kurzem generell additiv zum Flammschutz zugesetzt. PBDE wurden in verschiedenen Harzen und Polymeren in Anteilen von 5 – 30 Gew.-% eingesetzt (UNEP, 2009).

Dabei wurde die PentaBDE-Mischungen häufig als additives Flammschutzmittel in weichen Polyurethanschäumen (Nackenstützen, Polstermöbel, Verpackungen), Epoxidharzen, PVC oder ungesättigtem duroplastischem Polyethylen (UPE), Gummi, Farben und Lacken, sowie für Textilien und Hydrauliköle verwendet (UNEP, 2009). Auch der Einsatz in Leiterplatten wird erwähnt (Leisewitz, 2000).

Typische Anwendungsgebiete für OctaBDE waren Kunststoffe wie ABS-, HIPS-, Polyolefine-, und Polyamid-Kunststoffe. Dabei entfielen etwa 70 % der jährlich produzierten Menge an OctaBDE auf Gehäuse von TV und ähnlichen Geräten (Morf, 2002).

Die technische Deca-Mischung der Firma *Great Lakes* (DE-83R) wurde in unterschiedlichsten Kunststoffen (EPDM, HIPS, PA 6, PE, PP, PC, PBT) als Flammschutzmittel verwendet (Great Lakes, 2008), z.B. für Produkte wie Gehäuse von TV-Geräten, Stecker, Schalter (PET), Computergehäuse (PC), sowie elektrische Geräte verschiedenster Art, daneben auch Latex (SBR) (OECD, 1994). Die Produktionsmengen der beiden niederbromierten PBDE-Mischungen sind stark rückläufig, da von Seiten der Industrie seit Ende der 1990er Jahre ein freiwilliger Verwendungsverzicht für diese Stoffe besteht. Die befristete Ausnahmeregelung für die Verwendung von DecaBDE ist im Juli 2008 ausgelaufen. Eine Übersicht über bestehende Verwendungsverbote finden sich in Kap. 4.5.

### ***4.3 Umweltemissionen, Senken und Trends in der Umwelt***

Aufgrund ihrer Persistenz und Lipophilie können sich PCB oder PBDE in belebter und unbelebter Natur, also auch im Körper von Mensch und Tier anreichern. Um die Anreicherung von Schadstoffen abschätzen zu können, wird meist der *n*-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient ( $\log K_{OW}$ ) als wichtiger Faktor, der das Akkumulationspotenzial einer Verbindung bestimmt und eine experimentell bestimmbares Maß für die Lipophilie darstellt, herangezogen. Mit wachsendem  $\log K_{OW}$ -Wert erhöht sich die Lipophilie einer Verbindung und damit die Tendenz zur Sorption und Bioakkumulation. Im Anhang sind die  $\log K_{OW}$ -Werte für die am häufigsten in der Umwelt auftretenden PCB / PBDE gelistet (siehe Tab. 34 und Tab. 35).

#### *PCB-Emissionen aus geschlossenen Anwendungen*

Bei bestimmungsgemäßer Anwendung kommt es in der Regel zu keiner Freisetzung von PCB in die Umwelt, jedoch kann dies bei Reparaturen, Wartung, Lagerung, Schädigungen oder Unfällen passieren. Die größten PCB-Emissionen werden heutzutage durch Leckagen durch ausgelaufene Kondensatoren in elektrischen Geräten verursacht (HELCOM, 2001). Dabei sind auch Haushaltsgeräte, die kleine Kondensatoren enthalten, und im normalen Hausmüll über die thermische Abfallverwertung entsorgt werden, eine der Hauptquellen.

#### *PCB-Emissionen aus offenen Systemen*

Da seit 1973 PCB in offenen Systemen nicht mehr eingesetzt werden dürfen und die typischen Lebenszyklen entsprechender Installationen zwischen 10 und 20 Jahren betragen, lassen sich PCB-Emissionen hauptsächlich auf früher eingesetztes Baumaterial (Dichtmassen) zurückführen (HELCOM, 2001).

Grundsätzlich können PCB bei höherer Temperatur als Nebenprodukte bei allen chemischen Prozessen entstehen, bei denen Chlor und Kohlenstoff vorhanden sind. Wie bei der Bildung von Dioxinen gilt auch hier, dass ein hoher Chloranteil, unvollständige Verbrennung und langsame Abkühlung der Verbrennungsgase die Entstehung von PCB begünstigen. Diese PCB können von der Luft dann ins Wasser, Sediment und den Boden gelangen, wo sie sich anreichern können. Indirekt ist somit der Boden durch Re-Emission die größte PCB-Quelle für die Atmosphäre.

Der weltweite Verbreitungsprozess von PCB wird als „Grashüpfer-Effekt“ bezeichnet. Sie verflüchtigen sich an warmen Tagen, gelangen in die Atmosphäre und gelangen, sobald sich die Umgebung wieder abkühlt, oft Kilometer weit entfernt vom Emissionsort wieder zurück auf den Boden (Schmidt, 2010). Dadurch erreichen sie schließlich die kalten polaren Bereiche, wo sie dann dauerhaft immobilisiert bleiben. Man spricht hier auch von globaler Destillation. Etwa 97 % der global verwendeten PCB befinden sich in der nördlichen Hemisphäre (Breivik, 2002).

Die geschätzte PCB-Menge, die sich noch heute in der Umwelt befindet, wird auf etwa 10 % der Gesamtproduktion, also ca. 130.000 Tonnen, geschätzt. Diese wurden allein im Zeitraum von 1929 bis in die 1970er Jahre produziert.

Das Ausmaß der Verbreitung hängt von der Volatilisierbarkeit der Schadstoffe ab (Dampfdrücke siehe Tab. 34 und Tab. 35). In Großstädten wie Toronto wird die Menge an volatilisierbaren PCB auf bis zu 1,4 mg/(m<sup>2</sup> a) geschätzt (Schmidt, 2010). Es wird nun erwartet, dass durch die globale Erwärmung größere Mengen an PCB in die Umwelt freigesetzt werden und sich in kälteren Regionen verstärkt anreichern, sei es direkt durch die Änderung des Boden/Luft-Gleichgewichtes (Li, 2009) oder indirekt über das Abschmelzen von im Eis eingeschlossenen PCB (Bogdal, 2009). Diese können nun über die Sedimentfracht, Schwebstofffracht oder gelöst im Schmelzwasser in flussabwärts gelegene Regionen gelangen. Es wird daher zurzeit davon ausgegangen, dass die Konzentrationen in Rheinsedimenten und Fischen nicht weiter dem allgemeinen abnehmenden Trend in der Umwelt folgen, sondern sogar weiter zunehmen können (Zenegg, 2009). Bei der Untersuchung von Fischproben mittels Gaschromatographie im Jahr 1966 wurden erstmalig Peaks bislang unbekannter Substanzen beobachtet, die wahrscheinlich auf polychlorierten Biphenylen zurückgehen (Jensen, 1966). 1969 wurden PCB in Fischen und Muscheln im Rhein sowie in dort lebenden Vögeln mittels GC/MS nachgewiesen. Schon damals wurde empfohlen die Freisetzung von PCB in die Umwelt über ein regelmäßiges Monitoring zu beobachten (Koeman, 1969).

#### *PBDE- Emissionen*

Aufgrund ihrer relativ hohen Lipophilie erfolgt der atmosphärische Transport von PBDE ähnlich wie bei den PCB überwiegend partikelgebunden. Als additive Flammschutzmittel sind PBDE nicht kovalent in die Polymerstruktur eingebunden und können damit durch Auslaugung und Verdunstung in die Umwelt gelangen. Aufgrund der langen Lebensdauern vieler dieser Produkte können PBDE noch über einen längeren Zeitraum die Umwelt

belasten. Dies kann in verschiedenen Phasen des Lebenszyklus des Produktes passieren: In der ersten Phase während der Produktion und des Transports der technischen Mischungen, während des Einsatzes beim Kunststoffproduzenten sowie bei Verarbeitung von entsprechend flammenschutzmittelhaltigen Kunststoffen (Textilien und Gehäusen). In der zweiten Phase, während der Nutzung dieser Produkte, können PBDE bei der Verwendung, Wartung und Säubern in die Umwelt gelangen. Bei der Verwendung kann es zur mechanischen Abnutzung, Desintegration bei Schäumen, Volatilisierung und Auslaugung der Kunststoffe kommen, was zu einer Freisetzung der Stoffe führt. In Phase 3 gelangen diese Kunststoffe als Abfall in die thermische Abfallverwertung, wobei PBDE je nach Temperaturführung verschiedene toxische Produkte (polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane, PBDD/F) in unterschiedlichen Mengen entstehen können. Auch die Auslaugung vorhandener Alt- und Sondermülldeponien, verbunden mit einer Verlagerung ins Sickerwasser, ist möglich. Auch das werkstoffliche Recycling im Betrieb der kunststoffverarbeitenden Betriebe selbst (Morf, 2005) kann zu Emissionen führen. Werden nicht verwendete Angusstücke wieder aufgeschmolzen, um sie als Rezyklat erneut einsetzen zu können, wie es offensichtlich üblich ist, besteht bei höheren Temperaturen die Gefahr einer erhöhten Volatilisierung und damit Freisetzung.

#### *Transportverhalten in der Umwelt*

Da das Transportverhalten von PBDE und PCB ähnlich ist, werden PBDE wie die PCB weltweit in Umweltproben nachgewiesen. Dabei unterschreiten die Konzentrationen dieser Flammschutzmittel aufgrund der geringeren Produktionsmengen in der Regel die Konzentrationen der PCB um mindestens eine Größenordnung. Zu beachten ist, dass bei den PBDE zum einen auch punktuelle Belastungen vorliegen können – z.B. durch industrielle Abwassereinleitungen – zum anderen auch erhebliche regionale Unterschiede bei der Anwendungsart und –menge bestanden haben können. So wurden in den Vereinigten Staaten von Amerika und in Großbritannien im Vergleich zu den europäischen Staaten erheblich größere Mengen polybromierten Diphenylether eingesetzt. Aus diesem Grund können Konzentrationswerte aus amerikanischen Untersuchungen, z.B. von Klärschlämmen, die entsprechenden Werte aus Europa weit übersteigen.

PBDE wurden in verschiedensten Umweltkompartimenten nachgewiesen, beispielsweise in Sedimenten (Zegers, 2003; Covaci, 2006; Kuch, 2001; Sellström, 1998 oder Josefsson, 2010) und Klärschlämmen (Kuch, 2001; Hagenmaier, 1992; Antusch, 1999). In Fließgewässern und Oberflächengewässern treten PBDE nur in sehr geringen



Konzentrationen auf (max. 0,71 ng/L unterhalb von Kläranagen) - das dominierende Kongener ist BDE-47 (Kuch, 2001).

#### *Trend in der Umwelt*

Da die Produkte ein breites Einsatzspektrum haben und der Mensch mit diesen Stoffen häufig in unmittelbarem Kontakt steht (Raumluft, Hautkontakt), verwundert es nicht, dass PBDE auch im Menschen gefunden wurden. Untersuchungen aus Schweden zeigten, dass sich die PBDE-Konzentrationen in menschlicher Muttermilch ca. alle 5 Jahre verdoppeln (Meironyté, 1998 und 1999; Noren, 1998). Inzwischen scheint sich wohl eine Trendumkehr zu ergeben (Meironyté-Guvenius, 2001). So konnten Studien im Zeitraum zwischen 2001 und 2004 in Deutschland solche steigenden Belastungen nicht bestätigen (Vieth, 2005; Raab, 2008). Auch zeigen sich geographische oder länderspezifische und ernährungsspezifische Unterschiede, die wohl von Anwendungsart und -dauer der abhängen (Weber, 2004; Akutsu, 2003). Auch die Abschätzung der Verteilung und Aufnahme von PBDE in Muttermilch (Harley, 2010) und in der Umwelt (Schechter, 2003) im Rahmen der Risikobeurteilung sind Gegenstand ausgiebiger Studien (Hites, 2004). Auch in einem zusammenfassenden Bericht über bisher durchgeführte Studien konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob ein abnehmender Trend der Belastung des Menschen mit PBDE, im Gegensatz zu den PCB vorliegt (Schuhmacher, 2009).

Die europäischen Muttermilchstudien zeigen, dass die PBDE-Konzentrationen in der Umweltbelastung (Muttermilch) bis ca. 1996 / 1998 stetig anstiegen, um dann zumindest zu stagnieren. In den Folgejahren ab 2000 scheint es einen sinkenden Trend bei den PBDE-Konzentrationen zu geben. Diese sinkenden Konzentrationen in der Umwelt ab etwa der Jahrtausendwende werden zum Teil auch durch neuere Untersuchungen bestätigt (Law, 2009; Zhu, 2004). Zumindest ein Stagnieren der Umweltkonzentration scheint auch eine schweizer Sedimentuntersuchung im Thuner See zu bestätigen (Bogdal, 2008).

Bemerkenswert ist der Umstand, dass trotz der wegen des Verbotes der technischen Penta- und Octadiphenylethermischung stark rückläufiger Verbrauchsmengen die darin dominierenden PBDE-Kongener nach wie vor in der Umwelt nachweisbar sind. Dies kann in der Persistenz dieser PBDE-Kongener, ähnlich wie bei den PCB, begründet liegen. Da die DecaBDE-Mischung in viel größerer Menge als die beiden zuvor genannten Mischungen hergestellt und eingesetzt wurde, könnte sich hier ein Zusammenhang ergeben. Trotz der schlechten Bioverfügbarkeit von BDE-209 ( $MG > 950$ ,  $\log K_{OW} > 8$ ; Hauptbestandteil von DecaBDE) wurde dieses Kongener in Humanproben, Fischen und

anderen Umweltproben nachgewiesen (Sellström, 1999; Ahn, 2006; Uemura, 2010, de Boer, 2004). In der Umwelt kann BDE-209 entweder photolytisch (Sellström, 1998), Watanabe, 1987) oder den durch Metabolismus direkt im Fisch (Stapleton, 2003; Stapleton 2006; Bhavsar, 2008; Cheaib, 2009; Kierkegaard, 1999) abgebaut werden. In Sedimenten wurden auch OctaBDE-Kongeneren als Abbauprodukt des DecaBDE gefunden, wie z.B. das BDE-202. OctaBDE ist in technischen Mischungen nicht vorhanden (Kohler, 2008). Dies deutet darauf hin, dass das perbromierte BDE-209 zu niederbromierten, in der Umwelt relativ stabilen niederbromierten BDE abgebaut werden kann, die sich in verschiedensten Umweltkompartimenten, also auch Fischen und Menschen anreichern kann. Diese große in die Umwelt gelangte Menge an DecaBDE könnte zu einem erheblich Gesundheitsrisiko für Fische und Meeressäuger werden (Ross, 2009).

Hydroxylierte PBDE konnten ebenfalls in Biota nachgewiesen werden (Haglund, 1997; Valters, 2005). Noch nicht hinreichend geklärt ist die Frage, ob Hydroxy- bzw. Methoxy-PBDE auch natürlichen Ursprungs sein können (Malmvaern, 2005; Sinkkonen, 2004).

Bei Untersuchungen des Nahrungsnetzes des Ontario-Sees und des Lake Michigan konnte gezeigt werden, dass die Konzentration der PBDE-Kongeneren BDE-47, BDE-99, BDE-100 und BDE-153 wie bei den Organochlorverbindungen entlang der Nahrungskette ansteigen (Allae, 2002; Streets, 2006). Dies wurde auch für Organismen unterschiedlicher trophischer Stufe in der Nordsee (Boon, 2002), sowie in anderen neuere Untersuchungen bestätigt (Wu, 2009).

#### *Betrachtung der Kongenerenprofile*

Hexachlorierte PCB weisen in Biota die höchsten Konzentrationen aller Kongeneren auf. In den Homologenprofilen liegt hier deshalb üblicherweise ein Maximum. Bei den polybromierten Diphenylethern treten in Umweltproben oftmals Verteilungen auf, die gewisse Übereinstimmungen mit der Zusammensetzung der Pentabromdiphenylether-Mischung aufweisen. Die Reihenfolge der dominierenden PBDE im Kongeneren-/Homologenmuster der technischen Pentabromdiphenylether-Mischung ist nach sinkender Konzentration geordnet: BDE-99 > BDE-47 > BDE-100 > BDE-153 > BDE-154 > BDE-28. Das Konzentrationsverhältnis der beiden pentabromierten Homologen BDE-99 und BDE-100 in der technischen PBDE-Mischung liegt zwischen ca. 100 : 12 und 100 : 17. Bei den hexabromierten Diphenylethern dominiert BDE-153. In vielen Proben sind die Homologenprofile im Vergleich zu den technischen Mischungen in der Weise verschoben, dass sich die Anteile an niederbromierten Kongeneren erhöhen. In zahlreichen Fällen ist

das tetrabromierte BDE-47 das dominierende Kongener, so in verschiedensten Proben wie Invertebraten, Meeressäuger, Fischen usw (de Wit, 2009; Stone, 2006; Koistinen, 2010; Labandeira, 2007; Cheaib, 2009; Covaci, 2005). Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass bei den Konzentrationsverhältnissen der Kongenere BDE-99 zu BDE-100 und BDE-153 zu BDE-154 starke Verschiebungen auftreten. In einigen Fällen dominieren hexabromierte Kongenere über die pentabromierten Diphenylether. Die Kongenerzusammensetzung kann sowohl standort- als auch speziesspezifische Ursachen haben. In unterschiedlichen Seevögeln wurden unterschiedliche Verhältnisse BDE-99/BDE-100 gefunden. So zeigte sich ein ausgeglichenes Verhältnis von der Kongenere in Eiern der Kaspischen Seeschwalbe, wohingegen in anderen Arten doppelt so viel BDE-99 wie BDE-100 vorlag (She, 2004).

Die Kongenerenzusammensetzung von PBDE in verschiedenen Fischen (u.a. Forellen) aus europäischen Gebirgsseen war in Reihenfolge sinkender Konzentrationen: BDE-47 > BDE-99 > BDE-100 > BDE-153 > BDE-154 > BDE-28. Der Eintrag der PBDE in die Gebirgsseen erfolgt nach Meinung der Autoren ausschließlich über die Atmosphäre (Vives, 2004). In Forellen und Aalen aus britischen Flüssen konnte eine Kongenerenverteilung BDE-47 > BDE-99 > BDE-100 > BDE-154 > BDE-153 festgestellt werden (Allchin, 2003). Bei Fischen aus der belgischen Nordsee entsprachen die Konzentrationen von BDE-47, BDE-99 und BDE-100 ca. 90 % der Belastung. Die Reihenfolge der Kongenere war: BDE-47 > BDE-100 > BDE-99 > BDE-153 /-154 > BDE-28 (Voorspoels, 2003).

In verschiedenen Organismen aus der Nahrungskette der Nordsee wurden als dominierende Kongenere gefunden: BDE-47 > BDE-99 / -100 > BDE-153 / -154. Die Konzentration des DecaBDE (BDE-209) lag dabei immer unterhalb der Nachweisgrenze (Boon, 2002). In Fischproben des amerikanischen Marktes wurde auch die Reihenfolge BDE-47 > BDE-100 > BDE-99 gefunden (Schechter, 2004).

Die obengenannten Verschiebungen der PBDE-Kongenerenverteilungen zu niederbromierten Verbindungen können so gedeutet werden:

- bereits vor der Aufnahme durch das Tier liegen nur noch bestimmte Kongenere vor, da es zu kongenerspezifischen Verlusten beim Transport über die Atmosphäre oder den Wasserpfad kommt.
- die Organismen nehmen die Substanzen selektiv und entsprechend der unterschiedlichen Polarität und Lipophilie kongenerspezifisch auf.

- in den Organismen erfolgt eine kongenerenspezifischer Metabolisierung.

Andererseits können bei retrospektiven Untersuchungen festzustellende Verschiebungen in Kongenerenverteilungen auch durchaus auf Veränderungen der Zusammensetzung der eingesetzten, kommerziellen Flammschutzmittelmischungen zurückzuführen sein.

Unterschiede in den Kongenerenverteilungen bei verschiedenen Spezies an gleichen Standorten wurden als Indiz für die Fähigkeit der Organismen, PBDE zu metabolisieren, gewertet (Johnson, 2001; Zenneg, 2003). Bei Versuchen zur Bioakkumulation bei Hechten mit gespiktem Futter zeigte sich, dass BDE-47, BDE-99 und BDE-153 rasch aus dem Futter aufgenommen und im fettreichen Gewebe gespeichert wurden. Am schnellsten wurde BDE-47 angereichert. Die Aufnahmegeschwindigkeit der einzelnen Kongenere war umgekehrt proportional zum Bromierungsgrad, d.h. die höherbromierten PBDE wurden schlechter aufgenommen (Burreau, 2009). In Studien zur Bioakkumulation an Karpfen (*Cyprinus carpio*) wurde das Biotransformationsvermögen für PBDE aufgezeigt. BDE-99 wurde rasch zu BDE-47 debromiert, und BDE-183 wurde zu BDE-154 abgebaut. Die Autoren schlossen daraus, dass die typischen Kongenerenverteilungen, wie sie in ähnlicher Form in kommerziellen Pentabromdiphenylether-Mischungen vorkommen, in Organismen durch Debromierung höherbromierter PBDE entstehen (Stapleton, 2006).

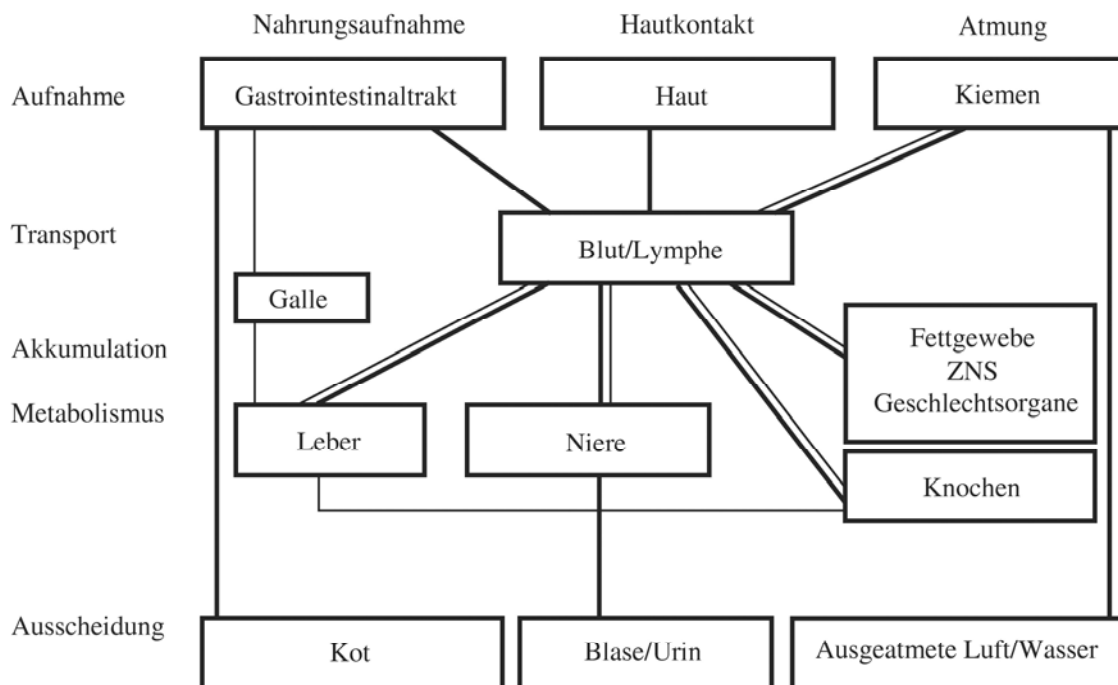
In einer Studie, in der PBDE-Kongenerenprofile in Fischen aus verschiedenen Flüssen Minnesotas untersucht wurden, wurde ebenfalls auf die Ähnlichkeit mit der Verteilung in der PentaBDE-Mischung hingewiesen. Das Fehlen höherbromierter Kongenere wurde so gedeutet, dass diese entweder nicht bioverfügbar sind, möglicherweise im Fisch biotransformiert werden oder schon vor der Aufnahme durch den Fisch in der Umwelt debromiert werden (Tomy, 2004). Der Vergleich von PBDE-Kongenerenverteilungen in verschiedenen Organismen aus der Nahrungskette im Ontario-See zeigte ebenfalls, dass BDE-99 in Invertebraten akkumuliert, aber in den untersuchten Fischen (Forellen) metabolisiert wird (Alaee, 2002).

Untersuchungen zur Bioakkumulation und zum Abbau von PBDE in juvenilen Seeforellen (*Salvelinus namaycush*) ergaben, dass die Akkumulation einzelner Kongenere stark durch die parallel stattfindende Biotransformation beeinflusst wurde. Dadurch ergab sich für die bromierten Verbindungen ein gänzlich anderes Verhalten als es für polychlorierte Verbindungen erwartet wurde.

Wegen der Neubildung im Organismus ergaben sich für verschiedene PBDE-Kongenere (BDE-66, BDE-77, BDE-153, BDE-154) längere Halbwertszeiten als erwartet. Die Halbwertszeiten der Kongenere reichten von 38 bis 173 Tagen, die Biomagnifikationsfaktoren stiegen im Wesentlichen mit abnehmendem Bromierungsgrad. Als weiterer Beleg für die stattfindende Biotransformation wurde der Nachweis verschiedener, auch unbekannter Kongenere, die weder im Fisch noch im eingesetzten Futter enthalten waren, herangezogen (Tomy, 2004).

#### 4.4 Toxikologische Eigenschaften

Die toxikologischen Eigenschaften einer Verbindung hängen zunächst stark von der Geschwindigkeit ihrer Aufnahme in den Organismus ab. Die Aufnahme der Schadstoffe erfolgt sowohl bei den Vertebraten als auch bei Invertebraten über die Haut, über die Nahrung und die Kiemen. Dabei spielen die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbindungen eine entscheidende Rolle. Man kann sich die Wege der Aufnahme, des Transports, der Anreicherung, des Metabolismus' und der Ausscheidungswege der Schadstoffe wie in Abb. 5 (Landis, 1999) vorstellen.



**Abb. 5: Wege der Aufnahme/Transport und der Ausscheidung von Schadstoffen für den Fisch. (Darstellung modifiziert nach Landis, 1999).**

Die Organe stehen über das cardiovaskuläre und lymphatische System miteinander in Verbindung, durch diese der Schadstoff schnell im Organismus verteilt wird. Als Anreicherungsorgane sind die Lungen, Niere, Knochen und das Fettgewebe zu nennen. Dabei kann der Schadstoff dort toxisch wirken oder nur zwischengespeichert werden bis er - gegebenenfalls nach Metabolisierung - ausgeschieden werden kann. Die Metabolisierung des Schadstoffes kann in der Leber, der Lunge, im Gastrointestinaltrakt (nur Darm), der Haut oder der Niere erfolgen. Eine Vielzahl von unspezifischen Enzymen (Cytochrom P450-System) ermöglicht in der Leber über zwei Reaktionsphasen hinweg, die die

Wasserlöslichkeit erhöhen, die zumindest teilweise Ausscheidung ursprünglich lipophiler Schadstoffe als besser wasserlösliche spezifische Metabolite (Landis, 1999).

Wie bei allen Umweltchemikalien ist die genaue Kenntnis der verschiedenen toxikologischen Aspekte Grundlage für deren Bewertung. Im Nachfolgenden wird nun auf die spezifischen toxikologischen Aspekte der PCB bzw. PBDE eingegangen.

#### 4.4.1 PCB

Die akute Toxizität von PCB (Arochlor 1240) ist recht niedrig und abhängig vom Chlorierungsgrad (Schwendt, 1996). LD<sub>50</sub>-Werte für diese PCB-Mischung liegen bei Ratten bei oraler Aufnahme bei ca. 4,2 g/kg Körpergewicht (Bruckner, 1973). LOAEL-Werte (**L**owest **O**bserved **A**dverse **E**ffect **L**evel) liegen bei Ratten im Bereich von 1,25 – 10 mg/kg (ATSDR, 2000).

Nach Safe sind akute Symptome einer PCB-Exposition Gewichtsverlust, Chlorakne Leberschäden und Beeinträchtigung der Reproduktionsfähigkeit sowie des Immunsystems (Safe, 1990).

Erste Aufzeichnungen über PCB-Vergiftungen (Kanechlor 400) beim Menschen zeigten sich 1968 in der sog. Yusho-Krankheit, die durch kontaminiertes Reisöl verursacht wurde. Yoshimura beschrieb die Folge dieser akuten / chronischen Vergiftungen: Chlorakne, Nerven- und Organschädigungen (Yoshimura, 1985). Etwa 10 Jahre später ereignete sich eine ähnliche Katastrophe in Taiwan (Yu – Chen – Krankheit).

Chronische Effekte von meist in Mischungen vorliegender PCB sind schwierig zu bestimmen. Einige von ihnen weisen eine dioxinähnliche (auch dl-)planare Struktur auf. Diese sog. coplanaren PCB, wie PCB-81, -77, 126, -169, sind dem 2,3,7,8-TCDD (Seveso-Gift) strukturell sehr ähnlich. Ebenfalls zu den dioxinähnlichen PCB zählen die acht *mono-ortho*-PCB: PCB-105, -114, 118, 123, -156, -157, -167, -189. Die relative toxische Wirkung, als Bindungsaffinität an den A<sub>h</sub>-Rezeptor definiert, lässt sich nach Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) für dl-PCB angeben (Ahlborg, 1992; Safe, 1990). In nachfolgender Tab. 3 sind einige TEF angegeben.

**Tab. 3: Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) für dioxinähnliche PCB (Ahlborg, 2002).**

Substitution	#	TEF
<i>non-ortho</i> -substituiert	77	0,0005
	126	0,1
	169	0,01
<i>mono-ortho</i> -substituiert	105	0,001
	114	0,0005
	118	0,0001
	123	0,0001
	156	0,0005
	157	0,0005
	167	0,00005
	189	0,0001
<i>di-ortho</i> -substituiert	170	0,0001
	180	0,00005
2,3,7,8-TCDD		1

PCB und besonders hydroxylierte PCB besitzen eine hormonelle Wirkung (Gülden, 1997). Diese nimmt aber mit steigendem Chlorierungsgrad ab.

#### 4.4.2 PBDE

Die PBDE nehmen eine strukturelle Mittelstellung zwischen den PCB und den polyhalogenierten Dibenzodioxinen/-furanen ein; dementsprechend sind ähnliche, aber schwächere toxikologische Auswirkungen zu erwarten.

Vergleichbar mit PCB besitzen PBDE nur eine geringe akute toxische Wirkung mit LD<sub>50</sub> Konzentrationen im Tierversuch zwischen 0,5 und 5 g/kg Körpergewicht. In höheren Dosen zeigte sich verminderte Aktivität und Wachstum (Darnerud, 2003).

Das begrenzte Wissen über die PBDE macht eine umfassende Risikoabschätzung für diese Substanzgruppe bislang schwierig (de Wit, 2002). Die in der Literatur verfügbaren Informationen zur Toxizität den PBDE geben kein einheitliches Bild. Ihre Toxizität nimmt mit steigendem Bromierungsgrad wegen der steigenden Lipophilie ab.

DecaBDE hatte in hohen Dosen appliziert in Tierversuchen eine krebserzeugende Wirkung (McDonald, 2002). Wenn Mäusen hohe Dosen von BDE-99 (Lilienthal, 2006; Viberg, 2003) bzw. BDE-153 verabreicht wurden, zeigten diese in ihrer frühen Entwicklungsphase Lern- bzw. Gedächtnisstörungen, was auf eine Entwicklungsstörung in der neonatalen



Phase hindeutet (Eriksson, 2005). Im Tierversuch zeigten sich beim Test mit DecaBDE bösartige Wucherungen (Eriksson, 2002).

PBDE wird auch eine estrogene Wirkung zugeschrieben. In einer amerikanischen Studie wurde bei Männern, die einer hohen PBDE-Konzentration durch hohe Staubbelastung ausgesetzt waren, eine Erhöhung des Estradiolspiegels, des freien Thyroxins und eine Verringerung der Konzentration der Sexual- und Wachstumshormone Lutropin und Folitropin festgestellt (Meeker, 2009).

Auf Strukturähnlichkeiten basierend wurde angenommen, dass PBDE an den cytosolischen  $A_h$ -Rezeptor binden, um die Produktion verschiedener Enzyme und Proteine zu beeinflussen. Es fiel auf, dass je nach eingesetzter Konzentration der Kongenere BDE-85, -99 und -119 sowohl agonistische als auch antagonistische Aktivität induziert wurde (Meerts, 2001). Dies wurde auch von Chen *et. al.* bestätigt (Chen, 2001/2003).

Frühere in der Literatur beschriebene Wechselwirkungen des  $A_h$ -Rezeptors mit dem Kongener BDE-47 konnten widerlegt werden. Nach Wahl ließen sich diese Wirkungen auf geringste Verunreinigungen des BDE-47 mit bromierten Dibenzofuranen zurückführen (Wahl, 2008).

In jüngerer Zeit werden diese Ergebnisse aber auch in Frage gestellt bzw. relativiert, und die Effekte auf die sowohl in technischen PBDE-Mischungen als auch in untersuchten Einzelkongeneren enthaltenen Verunreinigungen mit polybromierten Dibenzodioxinen zurückgeführt. Mäuse, denen eine einmalige Dosis von Tetrabromdiphenylether verabreicht wird, zeigen im Verlauf ihrer Entwicklung Lernschwierigkeiten und Verhaltensauffälligkeiten (Sanders, 2005).

Die technische PentaBDE-Mischung bindet stark an das Schilddrüsen-Transportmolekül Transthyretin. Bei verschiedenen Untersuchungen technischer Br5DE-Mischungen wurden Erniedrigungen der Serumspiegel für Thyroxin (T4) und in einigen Fällen für Trijodthyronin (T3) im Serum von Ratten festgestellt (Zhou, 2001 / 2002). Hydroxy-Metabolite (PBDE-OH), die z.B. in der Rattenleber gebildet werden können, weisen stärkere Wechselwirkungen mit dem Thyroxintransportmolekül Transthyretin als die unmetabolisierten PBDE auf (Meerts, 2000).

## 4.5 Restriktionen, Richt- und Grenzwerte

### PCB

Im Jahre 1978 wurde mit der 10. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (BImSchV vom 26. Juli 1978, BGBI. I, 1138) das Inverkehrbringen von PCB-haltigen Erzeugnissen beschränkt und ein Verbot für die Verwendung in offenen Systemen übertage ausgesprochen. Dem ging die Entscheidung des Europäischen Konzils im Jahre 1976 zum Verbot der Verwendung in offenen Systemen voraus (76/403/EEC). Das vollständige Verbot für die Herstellung und Inverkehrbringen trat 1989 in Kraft (18. Juli 1989, BGBI. I., S. 1482; Umsetzung der EG-Richtlinie 85/467/EWG). Die kontrollierte Beseitigung wurde mit der PCB/PCT-Abfallverordnung Juni 2000 eingeführt (zuletzt geändert durch Art. 3 V vom 20.10.2006, BGBI. I, 2298).

PCB zählen zu den sogenannten „Persistent Organic Pollutants“ (POPs) (UNEP, 2001). Die Herstellung und Anwendung von POPs ist seit 2004 mit dem Inkrafttreten des Stockholmer Übereinkommen weitweit verboten.

In Deutschland gelten für PCB-Kongenere (sechs Leitkongenere) in Lebensmitteln bereits seit 1988 und mit der zuletzt im Jahre 2007 überarbeiteten sogenannten *Schadstoff-Höchstmengen-Verordnung* (SHmV) (SHmV, 2007) bzw. nach Aufhebung derselben seit 19. März 2010 mit der *Kontaminaten-Verordnung zur Begrenzung von Schadstoffgehalten in Lebensmitteln* Höchstgehalte (Anteil der Gehalte in Fischerzeugnissen) (BMU, 2010) (siehe dazu Tab. 4; zum Vergleich sind dort noch einige andere Lebensmittel aufgeführt). Diese Höchstgehalte gelten für sechs einzelne PCB-Kongenere, die als *Indikator-PCB* (PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-153, PCB-138, PCB-180) bezeichnet werden. Sie wurden aufgrund ihrer guten analytischen Bestimmbarkeit unter Berücksichtigung aller relevanten Chlorierungsgrade ausgewählt.

#### *Unterschiede bei der Angabe von „PCB-Gesamt“*

Zur Ermittlung der Gesamt-PCB-Gehalte werden häufig diese sechs Kongenere (ICES-6,  $\Sigma$ 6PCB oder PCB<sub>6</sub>) herangezogen, da ihre Summe in der Regel ca. 50 % der Gesamt-PCB-Belastung in Lebensmitteln widerspiegeln (EFSA, 2005). Nach der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) kann die „Gesamt-PCB“ –Belastung sinnvoll

nach der Formel: Summe der sechs Indikator-PCB x Faktor 5 = Gesamt-PCB berechnet werden.

Vom Bundesamt für Risikobewertung wurden der Generaldirektion für Gesundheits- und Verbraucherschutz am 21.01.2008 neue Höchstgehalte für nicht-dioxinähnliche PCB (ndl-PCB) in Nahrungsmittel vorgeschlagen (BfR, 2008), da veranlassende Maßnahmen bisher nur für dioxin-ähnliche PCB (dioxin-like, dl-PCB) bestehen. In Ansätzen wurden dem bereits Rechnung getragen und Höchstgehalte in Hühnereiern auf 50 ng/g Fett für PCB<sub>6</sub> gesenkt. In nachfolgender Tab. 5 sind die vorgeschlagenen Höchstgehalte in Lebensmitteln aufgeführt.

**Tab. 4: Höchstmengen an DIN-PCB nach der Kontaminantenverordnung oder Schadstoffhöchstmengenverordnung (SHmV) – ein Auszug. Die angegebenen Höchstmengen gelten nur jeweils für ein Kongener.**

Nahrungsmittel	Höchstgehalte in mg/kg Frischgewicht	
	2,4,4'-Trichlorbiphenyl (PCB-28)	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl (PCB-138)
	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl (PCB-52)	
	2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl (PCB-101)	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl (PCB-153)
	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl (PCB-180)	
Fleisch vom Kalb, Pferd, Kaninchen, Hähnchen, Pute, Feder- und Haarwild	0,008	0,01
<b>Fettgehalt &lt; 10 %</b>		
Fleisch vom Kalb, Pferd, Kaninchen, Hähnchen, Pute, Feder- und Haarwild	0,08	0,1
<b>Fettgehalt &gt; 10 %</b>		
<b>Süßwasserfische und daraus hergestellte Erzeugnisse</b>	<b>0,2</b>	<b>0,3</b>
Seefische und daraus hergestellte Erzeugnisse	0,08	0,1

**Tab. 5: Vorgeschlagene Höchstgehalte für nicht-dioxinähnliche ndl-PCB (PCB<sub>6</sub>) in Lebensmitteln (Bundesanstalt für Risikobewertung).**

Lebensmittel	Höchstgehalt PCB <sub>6</sub>
Muskelfleisch von Fischen und daraus hergestellten Erzeugnisse mit Ausnahme von Aal	75 µg/kg FG
Muskelfleisch von Aalen	150 µg/kg FG
Fischleber	200 µg/kg Fett

Für Sediment und Schwebstoffe wurden nach der EU-Wasserrahmenrichtlinie (VO-WRRL) Qualitätsziele bzw. nach der 76/464/EWG Qualitätsnormen festgelegt. Diese setzen den Höchstwert pro Einzelkongener im Sediment und Schwebstoff auf 20 µg/kg Trockensubstanz pro Einzelkongener fest.

Für die Elbe gelten zurzeit auf Grund von Vorsorgemaßnahmen strengere Zielvorgaben. Nach der Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe (ARGE ELBE) der Länder Hamburg, Niedersachsen und Schleswig-Holstein gelten für Sedimente maximal 5 µg/kg TS je Einzelkongener als Zielwert.

Nach den ökotoxikologischen Bewertungskriterien der „EAC (Ecotoxicological Assessment Criteria“; Anhang 4) nach der OSPAR-Kommission gelten für die Summe  $\Sigma$ PCB<sub>7</sub> (PCB-28, -52, -101, -118, -138, -153, -180) folgende Bereiche als Zielwert: in Sediment 0,001 – 0,01 mg/kg TS, in Muscheln 0,005 – 0,05 mg/kg Trockengewicht und 0,001 – 0,01 mg/kg Frischgewicht (OSPAR, 2004).

In der EU gelten national sehr unterschiedliche Grenzwerte für PCB in Fisch- und Fischerzeugnissen. In nachfolgender Tab. 6 sind einige weitere nationale Regelungen aufgeführt (BMU, 2007).

**Tab. 6: Nationale Grenzwerte für PCB in Lebensmitteln.**

Land	Wert	Einheit	Bemerkung
Belgien	75	µg/kg Produkt	PCB <sub>7</sub>
Tschechische Republik	1,0 – 3,0	mg/kg Fett	PCB <sub>7</sub>
Frankreich	200	µg/kg Fett	PCB <sub>7</sub>
Ungarn	1 (!)	mg/kg FG	Gesamt-PCB
Niederlande	100 (#28), 40 (#52), 80 (#101), 80 (#118), 100 (#138), 100 (#153), 120 (#180)	µg/kg FG	-
Schweden	100	µg/kg FG	-

## **PBDE**

Seit Mitte der achtziger Jahre bestehen Beschlüsse zur Vermeidung, Beschränkung und Verminderung der polybromierten Diphenylether.

Im Nachfolgenden finden sich die wichtigsten Beschlüsse in zeitlicher Abfolge:

1986	Freiwilliger Selbstverzicht des Verbandes der Chemischen Industrie (VCI) (ZVEI, 1998) auf Produktion und Verwendung.
1993	EU-Altstoffverordnung: EU-Prioritätenliste zur Erstellung einer Risikobewertung für PentaBDE, OctaBDE und DecaBDE.
1995	OECD Risk Reduction Program (OECD, 1995). Herstellerabkommen über verbesserte Reinheit und Produktqualität von technischen PBDE Mischungen.
2003	EU-Richtlinie 2003/11/EG: Beschränkung des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Penta- und Octadiphenylether). Grenzwert für diese Isomere in Stoffen, Zubereitungen und Erzeugnissen (max. 0,1 Gew.-%) (Änderung der Richtlinie 76/769/EWG).
2003	Umsetzung der EU-Richtlinie in der Chemikalienverbots- und Gefahrstoffverordnung (ChemVerbotsV, GefahrstoffV).
2003	RoHS-Richtlinie 2002/95/EG: (restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment). Verwendungsbeschränkung in elektrischen und elektronischen Geräten. Verwendungsverbot für polybromierten Diphenylether in elektrischen und elektronischen Neugeräten. Tag der Umsetzung 1. Juli 2006.
2003	WEEE-Richtlinie 2002/96/EG: Vorsorgerichtlinie zur ordentlichen Entsorgung von Elektrogeräten.
2005	Umsetzung der Richtlinien (2002/96/EG und 2002/95/EG) in nationales Recht: Elektro- und Elektronikgesetz (ElektroG). Damit gilt ein Grenzwert von 0,1 Gew.-% für alle PBDE in elektrischen und elektronischen Neugeräten.
2005	Regelung für DecaBDE: Ausnahmegenehmigung zur Richtlinie 2002/95/EG für DecaBDE.
2008	Aufhebung der Ausnahmegenehmigung für DecaBDE ab dem 1. Juli 2008.
2009	4. Vertragsstaatenkonferenz: Penta-, Octa- und DecaBDE zählen zu den POPs.

Darüber hinaus sind die derzeitigen Regelungen in China interessant, da trotz Importverbot flammgeschützte Produkte nach Europa eingeführt werden. China hat hier per Mandat einen Standard für die Industrie erlassen. Diese wird als sogenannte *China RoHS* bezeichnet: “Requirements for Concentration Limits for Certain Hazardous Substances in Electronic Information Products” (SJ/T 11363-2006; Tag der Umsetzung 1. März 2007). Dabei stellt die *China RoHS* keine Verbote, sondern nur Empfehlungen auf. Beispielsweise sollen in heterogenem Material und kleinen Komponenten (< 4 mm<sup>3</sup>) der Anteil an Penta-

und OctaBDE unterhalb von 0,1 Gew.-% liegen. Für DecaBDE soll diese Beschränkung nicht gelten (Kirschner, 2007 und Böhm, 2007).

#### 4.6 Bodensee und Zuflüsse

Der Bodensee ist der drittgrößte Binnensee Mitteleuropas. Er besteht aus zwei Teilen, dem Obersee mit Überlinger See und dem wesentlich kleineren, flacheren Untersee, der sich in Gnadensee, Zellersee und Rheinsee unterteilt. Nachfolgend sind die wichtigsten charakteristische Daten des Sees und dessen Einzugsgebietes aufgeführt (IGKB, 2004):

Meereshöhe ü. N.N.:	395 m
Oberfläche (ges.):	536 km <sup>2</sup>
Fläche Obersee:	473 km <sup>2</sup>
Fläche Untersee:	63 km <sup>2</sup>
Tiefste Stelle (Fischbach-Uttwil):	253 m (Obersee), 40 m (Untersee)
Mittlere Tiefe:	101 m (Obersee), 14 m (Untersee)
Rauminhalt:	48,5 km <sup>3</sup>
Uferlänge:	273 km

Die Abflussanteile der größten Zuflüsse sind nachstehend aufgeführt. Das Einzugsgebiet beläuft sich auf 10932 km<sup>2</sup>. Die theoretische Austauschzeit beträgt bei mittlerem, jährlichem Durchfluss 4,3 Jahre (IGKB, 2004).

Zufluss	Abflussanteil (m <sup>3</sup> /s)	% des Gesamtabflusses
Alpenrhein	230	61,8
Bregenzer Aach	46,8	12,6
Argen	19,2	5,2
Rheintal-Binnenkanal	14,9	4,0
Schussen	10,7	2,9
Seefelder Aach	3,1	0,8
Übrige	44,3	12

Der Wassereintrag (Obersee) der gesamten Zuflüsse beläuft sich auf 10,95 km<sup>3</sup>/a, der Niederschlag auf die gesamte Seefläche 0,45 km<sup>3</sup>/a. Der Wasseraustrag (Obersee) setzt sich zusammen aus 0,17 km<sup>3</sup>/a Wasserentnahme zu Trinkwasserzwecke, 0,29 km<sup>3</sup>/a Verdunstung und 10,98 km<sup>3</sup>/a Abfluss Seerhein.

## **4.7 Proben und Probenauswahl**

### **4.7.1 Sedimentregionen**

Der Seeboden stellt einen bedeutenden Lebensraum im Ökosystem Bodensee dar. Er hat entscheidenden Einfluss auf die Qualität des Wasserkörpers. Partikulär, d.h. an Schwebstoffe gebundene Schadstoffe gelangen von der Wasserphase ins Sediment, das damit eine Senke für Schadstoffe darstellt. Daneben können Schadstoffe aber auch unter bestimmten Bedingungen wieder remobilisiert werden. Damit kann das Sediment auch Quelle für Schadstoffe sein. Für den Bodensee existieren Pläne zur Sedimentbewirtschaftung (IGKB, 2006). Durch diese Umlagerungsvorgänge kann es zu einer verstärkten Resuspension von Schadstoffen kommen, und damit zu einer direkten Schädigung der aquatischen Biozönose (Hinderer, 2005).

Eine Ablagerung kann daher vermehrt in Mündungsgebieten von Flüssen erwartet werden, die nicht nur Wasser, sondern auch Sediment mit sich führen. Die Auswahl der Probennahmestellen erfolgte demnach in erster Linie nach den bereits 2004/2005 durchgeführten Untersuchungen, die im Bericht Bodensee-Untersuchung-Seeboden dokumentiert sind (IGKB, 2009). Dies ist sinnvoll, da die Resultate damit direkt verglichen werden können und Aussagen über mögliche zeitliche Entwicklungen getroffen werden können. Details zu den Orten der Probennahme finden sich in Tab. 23 und Fortsetzung Tab. 24 sowie in den Abb. 42 bis Abb. 49.

### **4.7.2 Brachsen (*Abramis brama*, Linnaeus 1758)**

Der Brachsen, Bleie, Brachsmen oder Brasse genannt, gehört zu den heimischen karpfenartigen Weißfischarten (*Cyprinidae*). Ihnen gemeinsam ist das Fehlen von Magen und Zähnen. Bei den Brachsen sind die Schlundzähne sowie die Kauplatte zur Nahrungszerkleinerung stark entwickelt. Er kann bis zu 70 cm lang und 6 kg schwer werden (Deufel, 2004).

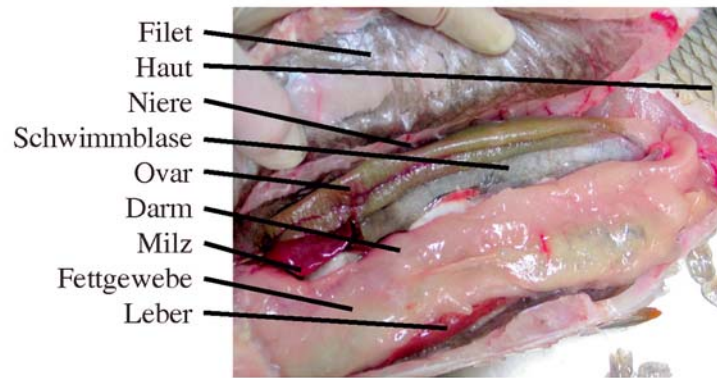




**Abb. 6: Brachsen (*Abramis brama*) aus dem Bereich der Rheinmündung  
(Länge: 34 cm, Breite: 13 cm, Gewicht: 812 g, gefischt am 18.08.2008)  
(Foto: Jörg A. Pfeiffer).**

Der Brachsen ist der Leitfisch der gleichnamigen Fischregion im Unterlauf der Fließgewässer und lebt in der Bodenzone von Seen und langsam fließenden Gewässern, dabei ist er unempfindlicher gegen Verschmutzung und Eutrophierung als anderen Arten. Sein Verbreitungsgebiet ist fast ganz Europa, hauptsächlich nördlich der Alpen, Pyrenäen und Balkan. Als Nahrung bevorzugt der Brachsen Würmer, Insektenlarven, Schnecken und Muscheln (bis zu 17 %) (Löffler, 1982). Der Brachsen laicht von Mai bis Juni ab einem Alter von 3 – 4 Jahren und einer Wassertemperatur von 15 °C (Freyhof, 2008) in Schwärmen in flachen Bereichen. Er unterliegt keinen gesetzlichen Schonbestimmungen (Deufel, 2004). Im Bodensee lag die Fangquote für den Obersee im Jahre 2008 für den Brachsen bei 9372 kg und macht demnach einen Anteil von 1,3 % (IBKF, 2009) am Gesamtfang am Obersee aus. Der Fangertag der Berufsfischer lag am Obersee bei insgesamt 725,5 t (+ 23 % zum Vorjahr), am Untersee bei 140,6 t (+ 13,7 % zum Vorjahr) (IGKB, 2008).

Durch seine Lebensweise, Größe, Verbreitung und bei wechselnden Umweltbedingungen stabilen Populationen ist der Brachsen besonders als Akkumulationsindikator im Biomonitoring geeignet. Nach einer Empfehlung der Umweltprobenbank des Bundes sollten Muskulatur (Filet) und Leber bei acht bis zwölfjährigen Brachsen im Spätsommer nach Abschluss der Laichperiode beprobt werden (Schlüter, 2004). Für Betrachtungen zur Akkumulation, Verteilung, sowie der Aufnahme von Schadstoffen im Fisch sind Leber, Haut, Darm, Niere, Kiemen und Geschlechtsorgane von besonderem Interesse.



**Abb. 7: Lage der inneren Organe der Leibeshöhle eines Cypriniden. Herz und Kiemen (hier nicht dargestellt) liegen vor der Leibeshöhle (Foto: Jörg A. Pfeiffer).**

Zur Veranschaulichung sind in Abb. 7 die inneren Organe der Leibeshöhle dargestellt.

#### **4.7.3 Zebrauschel (*Dreissena polymorpha*, PALLAS, 1771)**

Die Zebrauschel auch Dreikantmuschel oder Wandermuschel genannt, hat ihre Heimat im Kaspischen und Schwarzen Meer. Sie wurde wohl durch den Schiffsverkehr um 1830 nach Deutschland eingeführt (ISSG, 2003) und ist mittlerweile bis nach Nord-Amerika verbreitet (Schrenk-Bergt, 2005). Ursprünglich nicht im Bodensee vorhanden (Neozoon) kommen, wurde die Muschel Mitte der 1960er-Jahre eingeschleppt. Im „Konstanzer Trichter“ des Bodensees kommen mittlerweile Siedlungsdichten bis 10000 Exemplare/m<sup>2</sup> vor (Jantz, 1996). Neuere Untersuchungen zeigen ein erhöhtes Aufkommen bei Lindau und in der Bregenzer Bucht (6500 Ex./m<sup>2</sup> bzw. 1200 Ex./m<sup>2</sup> (LfU, 2005)). Sie heftet sich zum Teil massenhaft über Fäden (*Bysus*) an harte Substrate wie größere Muscheln, z.B. Teichmuscheln, Körbchenmuscheln oder auch Steinen, Treibholz oder Wasserpflanzen an. Die *Dreissana* verkraftet Wassertemperaturen bis 29 °C und Fließgeschwindigkeiten bis 2 m/s. Bei Trockenfallen können Sie bis zu einen Monat in 5 °C kalter Umgebung überleben (Kopp, 2005). Sie filtert organische und anorganische Partikel zwischen 7 und 400 µm Durchmesser und konkurriert dadurch mit im Bodensee natürlicherweise vorkommenden Arten. Dies führt zur Sedimentation zuvor suspendierter Stoffe, was zu einer Klärung des Wassers führt und für räuberisch lebende Arten schlechtere Lebensbedingungen zur Folge haben kann. (ISSG, 2003).



**Abb. 8: Agglomerat von Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) auf einem Stück Totholz (Foto: Jörg A. Pfeiffer).**

*Dreissena polymorpha* erreicht eine Länge von 40 mm und ein Alter von 4 bis 5 Jahren; junge Exemplare zeigen das charakteristische Zick-Zack-Muster. Die Mehrzahl der gefundenen Exemplaren liegt in einem Größenbereich von 20 – 25 mm. Dies ist vermutlich auf die extremen Niedrigwasserstände im Frühjahr 2006 zurückzuführen, was die Überlebensbedingungen für die Dreikantmuschel erheblich erschwerte (Güde, 2006). Am Bodensee kommen sie üblicher Weise in einer Tiefe von MNW – 7 m am häufigsten vor (LfU, 2005).

Durch ihre Lebensweise im Sediment ist die Muschel mit gelösten und partikulär gebundenen Schadstoffen in Kontakt und eignet sich daher für ein aktives Biomonitoring sowie Toxizitäts- und Wirkungstests (Wagner, 2003). Sie dient einigen Fischarten als Nahrung (Werner, 2004) wie beispielsweise auch dem Brachsen mit bis zu 9 % -Anteil (Löffler, 1982). Das Verbreitungsgebiet der *Dreissena polymorpha* ist Mitteleuropa, Rhein, Main, Mosel, Neckar und Aare (LfU, 2005).

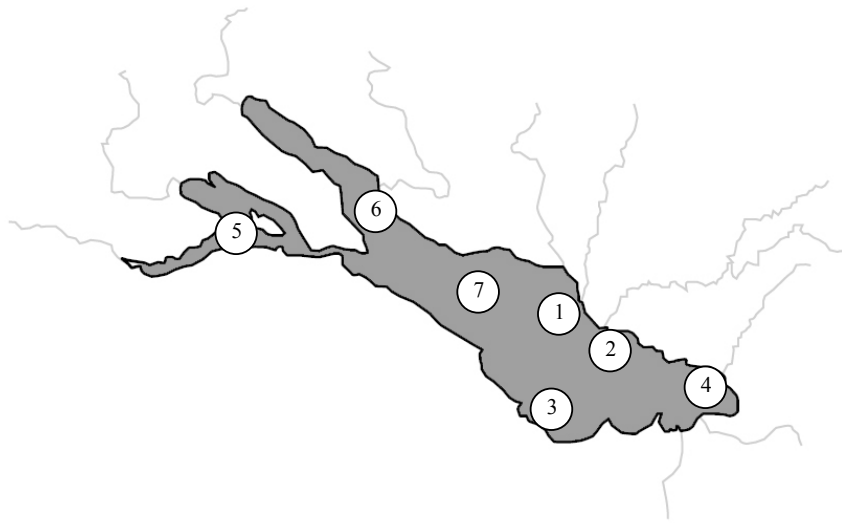
## **5. Methoden**

### **5.1 Proben**

Die Probennahme der Sedimente und Muscheln erfolgte während einer ersten Messkampagne in Zusammenarbeit mit dem Institut für Seenforschung (ISF) der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz (LUBW) im Oktober 2006. Eine zweite Kampagne folgte im August bis Oktober 2008. Die Fische aus den unterschiedlichen Bereichen des Sees wurden von ortsansässigen Fischereibetrieben dem ISF gefangen und für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

#### **5.1.1 Untersuchungsgebiet und Probennahmestellen**

Im Rahmen der Bodensee-Untersuchung-Seeboden (BUS, Interreg III) waren bereits Probennahmestellen für Sedimente durch die Internationale Gewässerschutzkommission für den Bodensee (IGKB) festgelegt worden. Dieselben wurden wieder gewählt und für vergleichende Messungen erneut beprobt. Dabei handelt es sich um die Mündungsbereiche größerer Bodenseezuflüsse, sowohl der baden-württembergischen Zuflüsse (Argen, Schussen, Seefelder Aach) als auch einem österreichischen (Bregenzer Aach) und einem schweizer Zufluss (Steinach). Zudem wurden im Untersee (Zeller See) und im Bereich der tiefsten Stelle im See (Linie Fischbach-Uttwil) Proben entnommen (siehe auch im Anhang Abb. 42 bis Abb. 49).



**Abb. 9: Probennahmestellen: 1 Schussenmündung, 2 Argenmündung, 3 Steinacher Bucht (Arbon), 4 Bregenzer Bucht, 5 Untersee (Zeller See), 6 Seefelder Aach, 7 tiefste Stelle des Bodensees (Fischbach-Uttwil).**

### **Sedimente**

Die Sedimententnahme erfolgte im Zeitraum vom 15.10. bis 28.10.2008 jeweils in einem Gebiet von ca. 200 x 200 m; die Positionskordinaten sowie die Routen der Dredschenfahrten wurden jeweils per GPS erfasst (Tab. 23, bez. Abb. 9). Mit Ausnahme der tiefsten Probennahmestelle, wo zwei Proben genommen wurden, wurden an jedem Probennahmebereich 10 Einzelproben entnommen. Jeweils 50 cm über Grund erfolgte die Bestimmung folgender Wasserparameter: Temperatur, pH-Wert, O<sub>2</sub>-Konzentration, Leitfähigkeit und Trübung (Tab. 23).

Bei der Entnahme der Sedimente wurde ein VanVeen-Greifer verwendet. Es fand eine Aufteilung in zwei Schichtbereiche statt, eine obere (0 - 3 cm) und eine untere (3 – 10 cm), die anschließend als separate Proben in Aluminiumschalen verbracht wurden. Die Aufbewahrung der Sedimente erfolgt bis zum Transport ins Labor nach Stuttgart im Probenlagerraum des ISF bei 4 °C.

### **Muscheln**

An allen Probennahmepunkte mit Ausnahme der tiefsten Stelle wurden Muscheln (*Dreissena polymorpha*) entnommen. In Tiefen, in denen *Dreissena* nur begrenzt vorkamen, erfolgte eine geringfügige Verlegung der Entnahmepositionen in seichtere

Bereiche (ca. 13 - 25m) (vgl. Abb. 43 bis Abb. 49). Die Muscheln wurden unmittelbar nach der Entnahme zur Entfernung groben Schmutzes mit Seewasser gewaschen, in Aluminiumschalen verpackt und bis zur Aufarbeitung bei -20 °C tiefgefroren.

## **Fische**

Die Fische (vornehmlich Brachsen) wurden von ortsansässigen Fischern im Zeitraum von August bis Dezember 2008 in den Beprobungsgebieten gefangen und zur Untersuchung zur Verfügung gestellt. Die Fische wurden bis zur Analyse tiefgefroren aufbewahrt.

## **5.2 Probenstatistik**

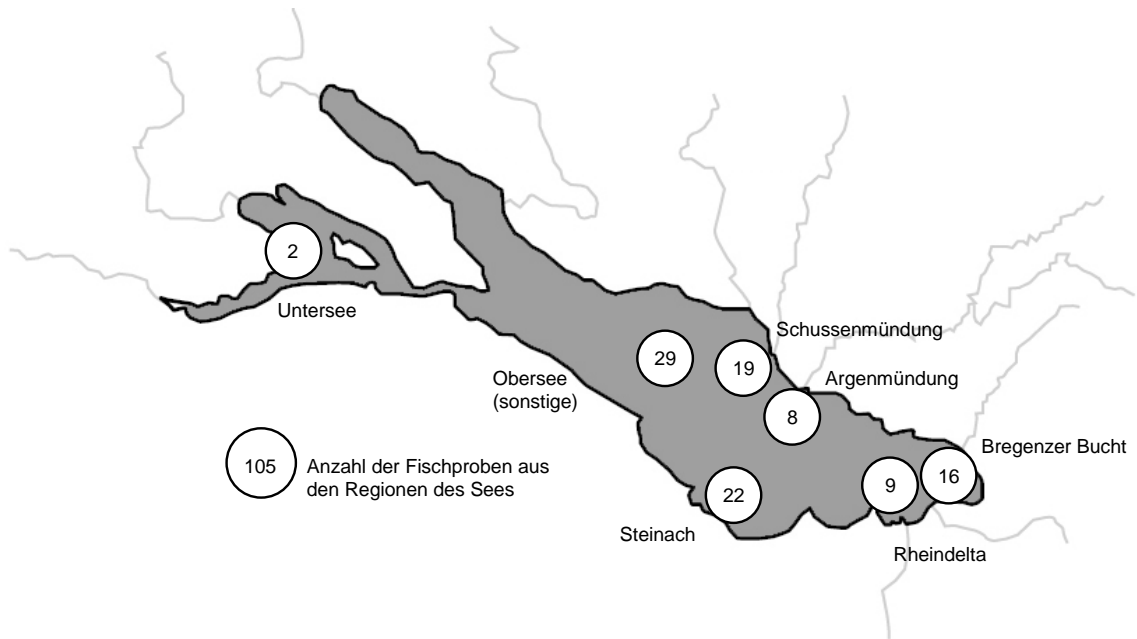
### **5.2.1 Fische und Fischinnereien**

In erster Linie wurden die Filets der Fische untersucht. Bei sehr kleinen Exemplaren war die erforderliche Mindestmenge für die Analytik nicht zu erreichen – mehrere Einzelproben wurden in diesen Fällen vereinigt ("Poolproben"). Des Weiteren musste zum Teil auf das Ausnehmen der Innereien sehr kleiner Exemplare verzichtet werden. Details hierzu finden sich im Anhang (Tab. 28). Für die Arbeit standen insgesamt 547 Brachsen zur Verfügung, die entsprechend Tab. 7 in 105 Einzelproben unter Berücksichtigung der Fischlänge vereinigt wurden. Hierbei wurden die Fische in sechs Größenklassen unterteilt.

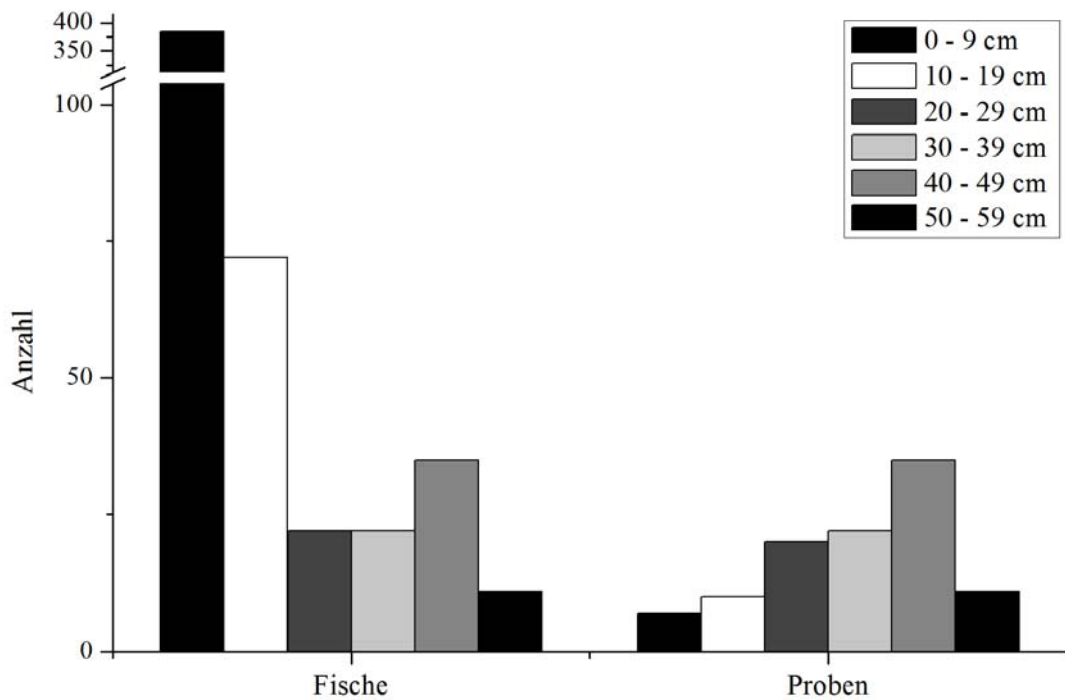
**Tab. 7: Einteilung der 547 Fische und 95 Fischproben nach Größenklassen.**

Länge [cm]	0 – 9	10 – 19	20 – 29	30 – 39	40- 49	50 – 59
Fischanzahl	385	72	22	22	35	11
Probenzahl	7	10	20	22	35	11

Die Bildung von Poolproben war insbesondere in der kleinsten Größenklasse von 0 – 9 cm nötig. In der Größenklasse 10 - 19 cm wurden insgesamt 72 Individuen zu 10 Proben vereinigt. In der Klasse 10 - 29 wurden die insgesamt 22 Fische zu 20 Proben für die Analytik vereint. Die Verteilung der Fischproben in Bezug auf ihre örtliche Herkunft konnte nach Angaben der Fischereibetriebe erfolgen (siehe dazu Abb. 10). Hier wurde in sieben Probennahmebereiche unterteilt.



**Abb. 10: Verteilung der Fische und Fischproben über den Bodensee.**



**Abb. 11: Verteilung der Fische (n= 547) und Proben (n = 105) auf Längsklassen.**

Die Vereinigung einer größeren Anzahl kleiner Fische („Pools“) ermöglicht eine ausgewogene Anzahl an Proben über die Größenklassen hinweg (Abb. 11). Die Aussagekraft der Ergebnisse wird entscheidend von der Verteilung und Anzahl der Fische je Größenklasse bestimmt.

Bei den Proben der Fischinnereien (n = 22) wurden von Fischen der Größenklasse 40 – 49 cm genommen, da hier von allen Organen ausreichend Probenmaterial zur Verfügung stand. Es wurden jeweils zwei Proben der Geschlechtsorgane (Gonaden, Eierstöcke) untersucht sowie jeweils drei Proben der Innereien Herz, Leber, Nieren und Darm sowie Haut und Kiemen. Eine detaillierte Übersicht mit der Anzahl der verwendeten Fische je Probe ist in Tab. 30 bzw. Tab. 31 zu finden.

### **5.2.2 Dreikantmuscheln**

Die Muscheln (*Dreissena polymorpha*) wurden in allen sechs Probennahmeregionen im See gesammelt (Abb. 9). Detaillierte Informationen zur Probennahme und Verfügbarkeit der Muscheln sind in Tab. 23 zu finden. Für eine Probe waren ca. 400 Individuen *Dreissena polymorpha* nötig, um auf mindestens 4 g Trockensubstanz zu kommen. Für die Schneckenprobe (*Viviparus*) aus dem Bereich der Seefelder Aach wurden insgesamt 15 Exemplare benötigt. Der Längenbereich der hier verwendeten Exemplare *Viviparus contectus* lag zwischen 20 und 25 mm Länge.

Da die Muscheln von allen untersuchten Standorten eine sehr ähnliche Größe (Längenbestimmung:  $\pm 1$  mm) und sehr ähnliches Gewicht aufwiesen, wurden diese beiden Parameter nur stichprobenartig ermittelt. Eine Altersbestimmung für jedes Individuum war nicht möglich. Die Größe (1,2 – 1,8 cm) und die Änderung des Schalenmusters der Muscheln lässt auf ein Alter von etwa 1 – 2,5 Jahre schließen. Die größten Exemplare stammen aus dem Bereich der Schussenmündung mit einer Länge von bis zu 31,5 mm.

### **5.2.3 Sediment**

Insgesamt wurden 62 Sedimentproben entnommen. Die Anzahl, die auf die verschiedenen Regionen entfielen, ist in Tab. 23 aufgeführt.



### 5.3 Lagerung, Verarbeitung und Probencharakterisierung

#### 5.3.1 Fisch- und Muschelproben

Zur Altersbestimmung wurden den Fischen Schuppen und Kiemendeckelknochen (*Operculum*) entfernt und diese sofort von Schleimschicht (*Mucus*) und Haut abgelöst. Die weitere Aufbereitung und Auswertung der Proben, unter anderem das Abfaulen und Auszählen der Altersringe wurde durch das ISF, Langenargen, übernommen. Des Weiteren wurden die Fische vor dem Filetieren am ISWA gewogen, Länge und Breite bestimmt und - sofern möglich - das Geschlecht ermittelt. Jeder Fisch wurde zu Dokumentationszwecken fotografiert und um Zweifel bei der Artbestimmung nachträglich ausschließen zu können. Die präparierten Fisch- und Muschelproben wurden dann bis zur Gefrietrocknung tiefgekühlt. Die weitere Vorgehensweise zur Vorbereitung und Charakterisierung der Proben ist in nachfolgender Tab. 8 dargestellt. Alle Proben wurden in mit *n*-Hexan vorgespülten Schraubdeckelflaschen (teflonisierte Deckeldichtung) aufbewahrt.

**Tab. 8: Vorbereitung und Charakterisierung der Muschel- und Fischproben.**

<i>Probe</i>	<i>Organ</i>	<i>Charakterisierung</i>	<i>Vorbereitung zur Extraktion</i>	<i>Bemerkungen</i>
Muscheln	Gewebe	Länge, Gewicht, EA, TS	mahlen* der gefriergetrockneten Proben	inkl. Gewebewasser
Fische	ganz	Länge, Breite, Gewicht, Alter, Art	mahlen* der gefriergetrockneten Proben	jeder Fisch wurde fotografiert
	Haut	Gewicht, Fläche, EA, TS	gerollt	inkl. Schuppen
	Leber	Gewicht, EA, TS,	mahlen* der	
	Kiemen	Auffälligkeiten	gefriergetrockneten	
	Filet		Proben	
	Herz			
	Niere			
	Geschlechtsorgane (männlich/weiblich)			

\* Propellermühle

Von allen Muschel- und Fischproben wurde der Trockensubstanzanteil (TS) ermittelt. Dieser ergibt sich aus dem Trockenverlust (TV), der Differenz der Probeneinwaage (Frischgewicht) und Trockensubstanz (Trockenmasse nach Gefriertrocknung), dividiert durch die Einwaage des Frischgewicht. Der TS berechnet sich nach  $TS = 1 - TV$ .

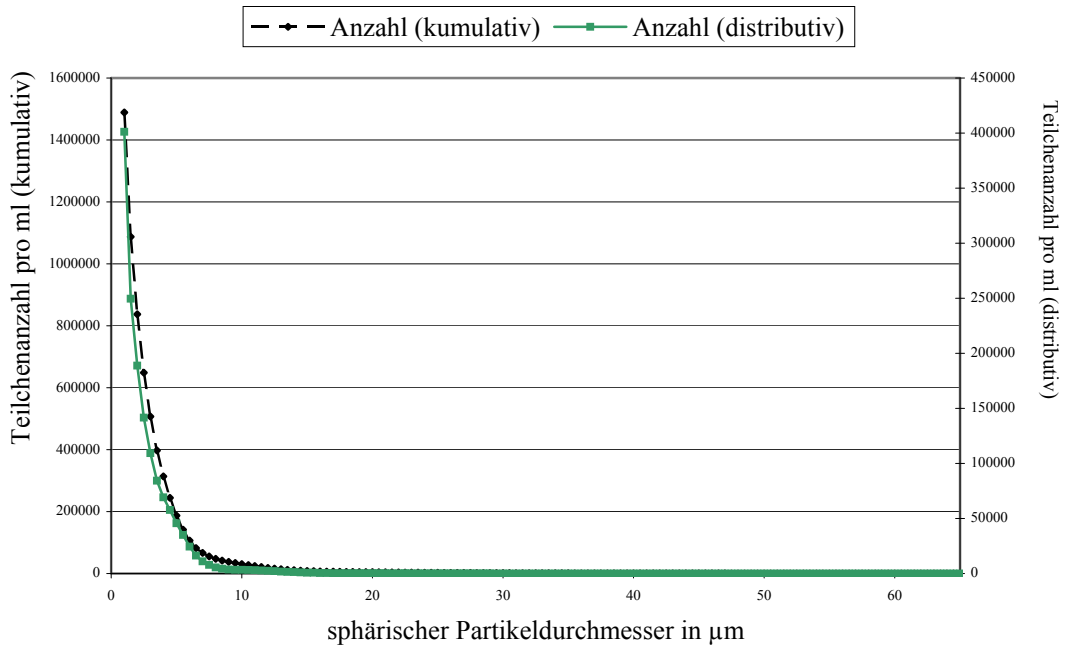
### 5.3.4 Sedimentproben

Die Sedimentproben wurden zunächst bei 4 °C im Kühlraum zwischengelagert. Nach gründlicher Durchmischung wurde ein Aliquot der Proben in Aluschalen überführt und bei -18°C eingefroren. Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurde exemplarisch aus 10 gefriergetrockneten Sedimenten der Argenmündung eine massengleiche Mischprobe ( $\Sigma m = 0,600$  kg) hergestellt. Diese wurde mittels Siebung nach Partikelgrößenklassen eingeteilt (Tab. 9). Diese Siebfractionierung zeigt, dass über 90 Gew.-% des Feinanteils im Größenbereich von  $x < 0,063$  mm Siebweite lagen.

**Tab. 9: Kumulativer (k.) und distributiver (d.) Massenanteil in % der Gesamtsedimentprobe (Argenmündung).**

mm	2,25	-	0,75	-	0,5	-	0,4	-	0,3	-	0,2	-	0,15	-	0,12	-	0,063	> x
k.	0,06		0,09		0,13		0,22		0,42		1,06		1,97		9,06		100,0	
d.	0,06		0,03		0,04		0,08		0,21		0,64		0,91		7,08		90,95	

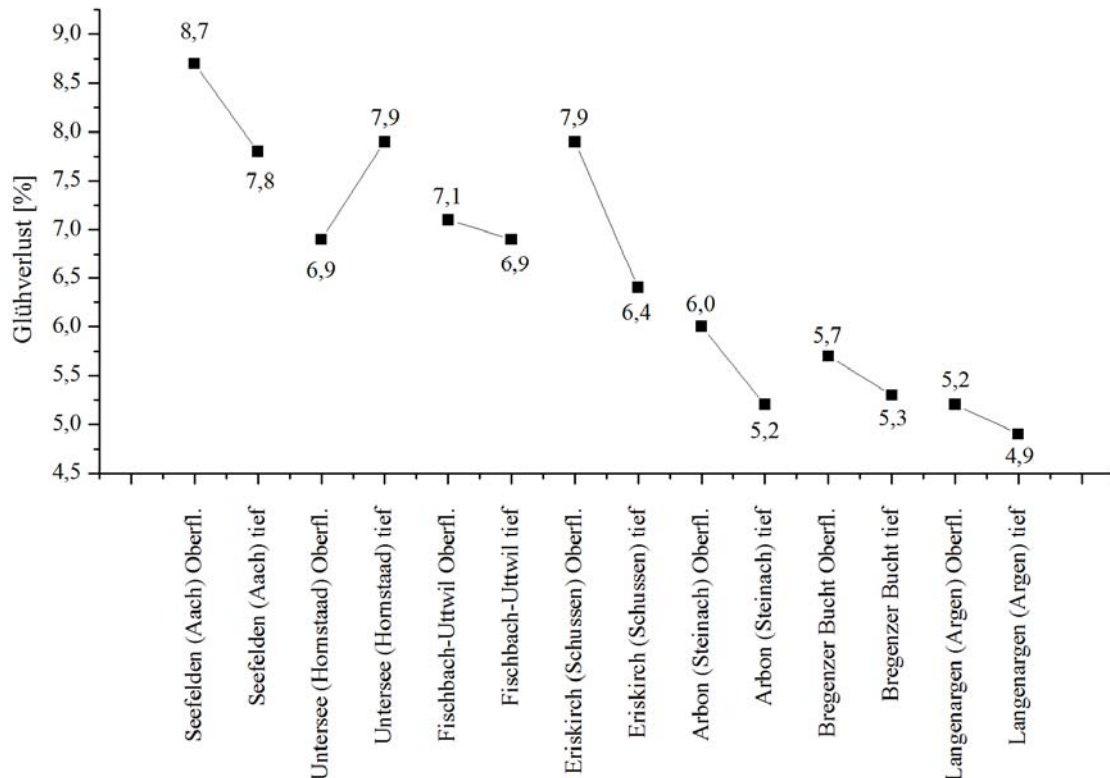
Die Siebfraction  $x < 63 \mu\text{m}$  wurden mit Hilfe eines optischen Partikelzählers (Syringe®, Firma Klotz, Bad Liebenzell) im Größenbereich 0,001 – 0,065 mm bestimmt (Abb. 12). Der Blindwert von membranfiltriertem Deionat lag bei ca. 200 Partikel/mL.



**Abb. 12: Kumulative (- - -) und distributive (—) Partikelgrößenverteilung  $x < 0,063$  mm.**

Die Fraktion mit den größten Partikeldurchmessern zeigte die höchsten Glühverluste, die Feinfraktion ( $x < 0,063$  mm) schien hauptsächlich mineralischen Ursprungs zu sein. Zur späteren Extraktion wurde mit Siebdurchgängen  $x < 2,5$  mm gearbeitet.

Zur Unterscheidung des organischen Anteils im Sediment wurde von allen Sedimentproben (Siebdurchgang  $x < 2,5$  mm) der Glühverlust ( $550\text{ }^\circ\text{C}$ , 6 h) bestimmt und die Mittelwerte berechnet (siehe dazu Abb. 13). Prinzipiell ist zu erwarten, dass lipophile Schadstoffe besser an Partikel mit höherem organischen Anteil binden.



**Abb. 13: Glühverluste der Sedimentproben (Median, n = 5 bez. bzw. n = 2 (Fischbach-Uttwil), 550 °C; in %). Unterscheidung nach oberer Sedimentschicht (0 – 3 cm) und tieferen Schichten (3 – 10 cm).**

Der Glühverlust (bei 550 °C) der untersuchten Sedimente, die als Maß für den organischen Anteil der Sedimentproben herangezogen werden können, liegen bezogen auf den Trockensubstanzanteil in einem Bereich von 4,9 % bis maximal 8,7 %. Die Betrachtung der Einzelwerte lässt in Näherung eine grobe Einteilung in zwei Gruppen mit unterschiedlichen Glühverlustbereichen zu. Die Glühverluste der Sedimentproben aus den Regionen Seefelder Aach, Untersee, Schussenmündung (Eriskirch) und von der tiefsten Stelle des Bodensees (Fischbach-Uttwil) liegen in einem Bereich von 6,4 – 7,8 %. Für die anderen Probennahmebereiche wurden etwas niedrigere Glühverluste ermittelt (4,9 – 6,0 %). Ein Trend zu höheren organischen Anteilen in den oberen Sedimentschichten ist bei allen Proben mit Ausnahme der Probe aus dem Untersee zu beobachten.

Nach dem BUS-Bericht (IGKB, 2009) wurden ein  $C_{org}$ - Gefälle mit niedrigen Werten (um 4 %) im Bereich der Rheinmündung und höheren Werten im Untersee und an den Schweizer Ufern (6 - 7 %) gefunden.

## 5.4 Analytik

### 5.4.1 Extraktion der Proben

Die Extraktion der zerkleinerten und gefriergetrockneten Proben erfolgte in vorextrahierten Zellstoffhülsen. Nach Überschichtung der Extrakte wurden die Proben mit ca. 1 g wasserfreiem Natriumsulfat in einer mit *n*-Hexan vorgespülten Soxhlet-Apparatur über 6 Stunden extrahiert. Als Extraktionsmittel für die Fisch- und Muschelproben wurde *n*-Hexan verwendet. Bei der Extraktion der Sedimentproben wurde Dichlormethan verwendet. Bis zur späteren Aufarbeitung wurden die erhaltenen Extrakte in Schraubdeckelgläsern (mit teflonisiertem Deckeleinsatz) aufbewahrt.

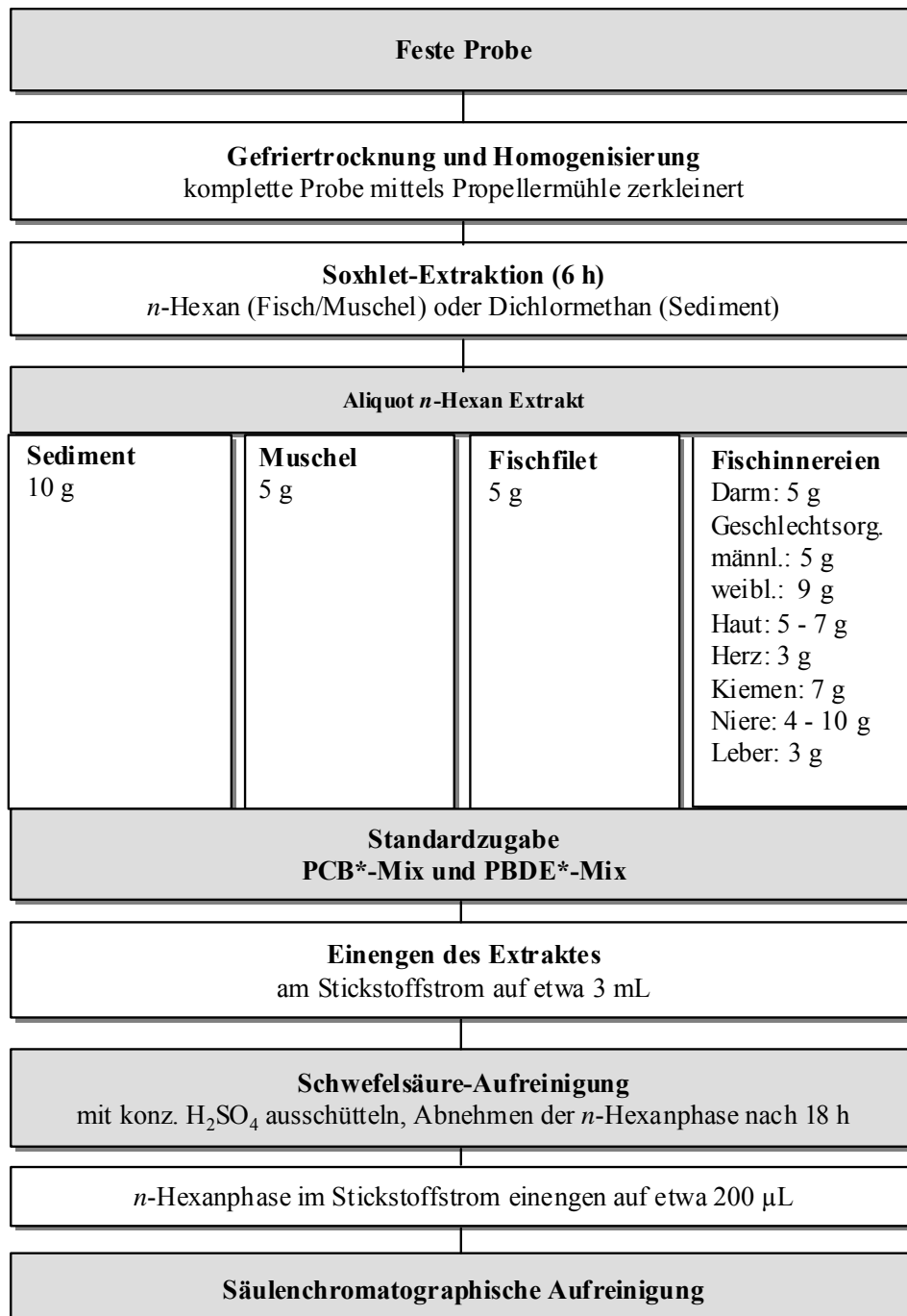
Sowohl bei den Fisch- als auch bei den Muschelproben wurde ein Aliquot der rückgestellten Extrakte für die Bestimmung des extrahierbaren Anteils (EA) verwendet. Hierbei wurde das Lösemittel einer zuvor abgewogenen Menge Extraktionslösung durch Abblasen (40 °C, N<sub>2</sub>-Strom) entfernt und bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank (bei 40 °C) getrocknet. Die Konzentrationsangaben beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf den extrahierbaren Anteil bezogen auf das Frischgewicht der Probe.

### 5.4.2 Aufreinigung der Extrakte

Vor der Durchführung weitergehender Aufreinigungsschritte wurden Teilproben der Probenextrakte mit Lösungen von Standardverbindungen zur Quantifizierung und Bestimmung der Wiederfindungsraten versetzt. Hinzugegeben wurde eine Mischung aus den <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-markierten PCB-Kongeneren PCB-28\*, -52\*, -101\*, -118\*, -138\*, -180\*, -194\* und 209\* (100 µL in Toluol, c = 0,5 ng/µL; siehe auch Tab. 33) und den <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-markierten PBDE-Kongeneren BDE-28\*, -47\*, -99\*, -100\*, -153\*, -154\*, -180\* (100 µL in Toluol, c = 0,5 ng/µL, siehe auch Tab. 33).

Störende organische Verbindungen wurden durch die nachfolgende Schwefelsäureaufreinigung abgetrennt. Hierzu wurden die Probenextrakte weiter am Rotationsverdampfer auf ca. 2 – 3 mL eingeeengt, die erhaltenen Rückstände mit *n*-Hexan gelöst und in ein 10 mL-Zentrifugenglas überführt, die Lösung mit Schwefelsäure (5 mL, 96 Gew.-%) versetzt (ca. 7 – 8 mL), und diese Mischung intensiv geschüttelt. Im Falle der Extrakte der Fischinnereien wurde die Schwefelsäureaufreinigung in Abweichung von dieser Vorgehensweise in 100 mL-Rundkolben durchgeführt. Dabei wurden die Extrakte auf etwa 20 mL eingeeengt, und dann mit Schwefelsäure (40 mL, 96 Gew.-%) versetzt. Am

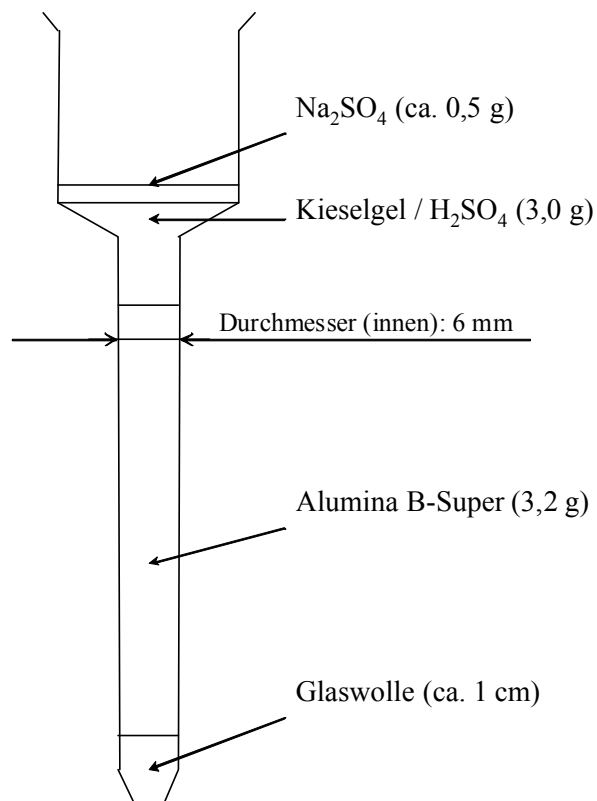
darauf folgenden Tag wurde die überstehende *n*-Hexanphase in ein 5 mL-Schraubdeckelglas transferiert und die Lösung im Stickstoffstrom bei 40 °C auf ca. 200 µL eingengt.



**Abb. 14: Ablaufschema - Probenaufarbeitung und Aufreinigung.**

Für die anschließende säulenchromatographische Aufreinigung wurde eine Glastulpensäule zunächst mit silanierter Glaswolle, basischem Aluminiumoxid (für die Dioxinanalytik) und Kieselgel/Schwefelsäure (56 : 44) beschickt (Abb. 15). Die Vorelution

der Säule erfolgt mit *n*-Hexan (5 mL). Nach vollständiger Aufgabe des Probenextraktes (200  $\mu$ L, nachspülen mit *n*-Hexan) wurde mit *n*-Hexan (5 mL), gefolgt von *n*-Hexan/Dichlormethan (DCM) (90 : 10, v/v, 5 mL) und schließlich einer Mischung von *n*-Hexan/DCM (1 : 1, v/v, 15 mL) eluiert. Die beiden zuletzt eluierten Fraktionen (90 : 10 bzw. 1 : 1) wurden am Stickstoffstrom bei 40 °C bis zur feuchten Trockene eingengt, die Rückstände in einer Lösung des Wiederfindungs- und Spritzenstandards PCB-209 (unmarkiert) (100  $\mu$ L in Toluol, Konzentration 350 pg/ $\mu$ L) aufgenommen, und die Lösungen in GC-Vials (1,5 mL Rollrand mit 200  $\mu$ L-Einsätzen) überführt.



**Abb. 15: Beschickung der Glaspipettensäule zur Aufreinigung der Extrakte.**

### 5.4.3 GC/MS – Analytik

Die Analyten wurden über hochauflösende Gaschromatographie gekoppelt mit niederauflösenden Massenspektroskopie (HRGC-LRMS) im SIM-Modus (single ion monitoring) bestimmt. Die Details der GC/MS-Analytik und -Einstellungen sind in Tab. 10 aufgeführt.

**Tab. 10: GC/MS-Gerätedaten und Einstellungen.**

Gaschromatograph	Agilent 6890N	Spezifikationen/Einstellungen
	Trärgas	Helium 5.0; 1 mL/min., konstanter Fluss
	Injektor	PTV-Injektor KAS 4; Splitlose automatische Injektion, T = 270 °C; Injektionsvolumen 1 µL
	Säule	Varian VF-Xms; Länge: 30 m, Innendurchmesser: 250 µm, Filmdicke 0,25 µm
	Temperaturprogramm PBDE-Analytik	initial temp: 130 °C; maximum temp: 325 °C, ramps: (1) 20.00 °C/min → 210 °C/1.00 min; (2) 10.00 °C/min → 270 °C/5.00 min; (3) 20.00 °C/min → 300°C/3.00 min; (4) 20.00 °C/min → 320 °C/30.50 min; run time: 53.00 min.
	Temperaturprogramm PCB-Analytik	initial temp: 80 °C, maximum temp: 325 °C, ramps: (1) 7.00 °C/min → 180 °C, 1.00 min; (2) 12.00 °C/min → 240 °C/0.00 min; (3) 20.00 °C/min → 300 °C/8.00 min; (4) 20.00°C/min → 320 °C/7.00 min; run time: 40.29 min.
Massenselektiver Detektor	Agilent 5975 Network	Solvent Delay: 5 min.



#### 5.4.4 Identifizierung und Quantifizierung

Die Identifizierung der Analyten und der isopenmarkierten Standardverbindungen erfolgte über die Retentionszeiten und die charakteristischen Isopenverhältnisse der Moleküllencluster der Substanzen. Die Quantifizierung der Analyten erfolgte direkt über die vor der Aufarbeitung den Probenextrakten zugesetzten isopenmarkierten Standardverbindungen (Isopenverdünnungsmethode), siehe dazu auch Abb. 16.

$$c = \frac{(Fl_{A,M1} + Fl_{A,M2})}{(Fl_{St,M1} + Fl_{St,M2})} \cdot C_{St} \cdot V_{St} \cdot \frac{1}{m_p}$$

c in ng/g	Konzentration des Analyten in der Probe
Fl <sub>A,M1</sub>	Peakfläche des Analyten in der Massenspur 1
Fl <sub>A,M2</sub>	Peakfläche des Analyten in der Massenspur 2
Fl <sub>St,M1</sub>	Peakfläche der <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Standardverbindung in der Massenspur 1
Fl <sub>St,M2</sub>	Peakfläche der <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Standardverbindung in der Massenspur 2
C <sub>St</sub> in ng/μL	Konzentration der Standardverbindung
V <sub>St</sub> in μL	Volumen des zugesetzten Standards
m <sub>p</sub> in g	Probeneinwaage

**Abb. 16: Berechnung der Analytkonzentration.**

Bei der Quantifizierung wurde davon ausgegangen, dass Kongenere, die nicht direkt als <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-Standard zur Verfügung standen, innerhalb des gleichen Chlorierungs- beziehungsweise Bromierungsgrades identische Verluste während der Aufarbeitung aufweisen und identische Responsefaktoren zeigen sollten. Die für die Identifizierung und Quantifizierung verwendeten Fragmentionen der Analyten und der isopenmarkierten Standardverbindungen sind in Tab. 11 und Tab. 12 zusammengefasst.

**Tab. 11: Quantifizierungs- und Qualifizierungsionen für die Bestimmung von PCB.**

Homologen-Gruppe	Einzelkongener	R <sub>t</sub> (min)	Fragmentionen Analyt (m/z)	Fragmentionen isotopenmarkierter Standard (m/z)
Cl <sub>3</sub> BP	PCB-28	19,25	256,0; 258,0	268,0; 270,0
Cl <sub>4</sub> BP	PCB-52	19,97	290,0; 292,0	302,0; 304,0
Cl <sub>5</sub> BP	PCB-101	21,65	324,0; 326,0	336,0; 338,0
	PCB-118	22,68	324,0; 326,0	336,0; 338,0
Cl <sub>6</sub> BP	PCB-138	22,91	358,0; 360,0	370,0; 372,0
	PCB-153	23,31	358,0; 360,0	370,0; 372,0
Cl <sub>7</sub> BP	PCB-180	24,08	392,0; 394,0	404,0; 406,0
Cl <sub>8</sub> BP	PCB-194	25,16	428,0; 430,0	440,0; 442,0
Cl <sub>10</sub> BP	PCB-209	26,03	498,0; 500,0	510,0; 512,0

**Tab. 12: Quantifizierungs- und Qualifizierungsionen für die Bestimmung von PBDE.**

Homologen-Gruppe	Einzelkongener	R <sub>t</sub> (min)	Fragmentionen Analyt (m/z)	Fragmentionen isotopenmarkierter Standard (m/z)
Br <sub>3</sub> DE	BDE-17	10,49	405,8; 407,8	417,8; 419,8
	BDE-28	10,72	405,8; 407,8	417,8; 419,8
Br <sub>4</sub> DE	BDE-49	12,49	483,7; 485,7	495,7; 497,7
	BDE-47	12,88	483,7; 485,7	495,7; 497,7
	BDE-66	13,34	483,7; 485,7	495,7; 497,7
Br <sub>5</sub> DE	BDE-100	15,06	563,6; 565,6	575,7; 577,7
	BDE-99	16,04	563,6; 565,6	575,7; 577,7
	BDE-85	17,75	563,6; 565,6	575,7; 577,7
Br <sub>6</sub> DE	BDE-154	18,31	641,5; 643,5	653,5; 655,5
	BDE-153	19,31	641,5; 643,5	653,5; 655,5
Br <sub>7</sub> DE	BDE-183	22,46	719,5; 721,5	731,5; 733,5

### 5.4.5 Wiederfindungsraten und Blindwerte

Die Wiederfindung der Analyten hängt grundsätzlich von der Art der untersuchten Matrix ab und wird durch Begleitsubstanzen (Fette in Muscheln und Filetproben, Schwefel in Sedimenten) beeinträchtigt.

**Tab. 13: Wiederfindungsraten bezüglich PCB-209\*/PCB-209.**

Probe	Matrix	Probenanzahl	Wiederfindungsrate (Median*) in %
Fisch	Filet / ganzer Fisch	98 / 7	87
	Haut	3	78
	Herz	3	80
	Kiemen	3	75
	Niere	3	78
	Leber	3	76
	Darm	3	77
	Geschlechtsorgane	4	75
Muschel	Weichteile	7 (Poolproben)	92
Sediment	-	62	62

\* bei Fischinnereien als Mittelwerte

Für jede Extraktion (in der Regel insgesamt zehn Soxhletextraktionen im Batch) wurde parallel der Blindwert über das Gesamtverfahren ermittelt. Für die polybromierten Diphenylether (PBDE) konnten lediglich für das Kongener BDE-47 Blindwerte ermittelt werden. Der Blindwert für das jeweilige Kongener bei maximal < 10 % des Messwertes (Sediment, Muschelproben). Die PCB-Blindwerte bei den Sediment- und Muschelproben, ermittelt über das Gesamtverfahren, unterschritten in jedem Fall 5 % des jeweiligen Messwertes.

Die Größe der Blindwerte und Wiederfindungsraten bestimmen neben Einflüssen der Matrix auch maßgeblich die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (Tab. 14). Insbesondere bei den Sedimenten führte in den Proben enthaltener elementarer Schwefel, der auch nach Aufreinigung nicht vollständig entfernt werden konnte, zu Überlagerungen bei den Quantifizierungs- und Qualifizierungen des PCB-28. Die Nachweis- und

Bestimmungsgrenzen wurden bei jeder Einzelprobe über das Signal/Rauschverhältnis der Analyten definiert (Nachweisgrenze: S/N-Verhältnis von 2:1, Bestimmungsgrenze: S/N-Verhältnis 4:1).

**Tab. 14: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für PCB und PBDE in unterschiedlicher Probenmatrix (Werte in pg/g TS).**

PCB/BDE-Kongener	NG	BG	NG	BG	NG	BG	NG	BG
	Sediment (10 g)		Muscheln (ca. 5 g)		Fischfilet (5 g)		Fischinnereien (ca. 5 g)	
PCB-28	3	6	49	98	36	72	9	18
PCB-52	4	8	32	64	33	66	30	60
PCB-101 /-118	38	76	17	34	17	34	20	40
PCB-138 /-153	22	44	41	82	17	34	34	68
PCB-180	6	12	14	28	12	24	19	38
PCB-194	13	26	22	44	19	38	21	42
BDE-17 /-28	3	6	6	12	7	14	8	16
BDE-49 -47/-66	1	2	8	16	7	14	5	10
BDE-85 /-99/-100	22	44	40	80	51	102	90	180
BDE-153 /-154	28	56	80	160	72	144	63	126
BDE-183	160	320	180	360	175	350	190	380

#### 5.4.6 Präzision

##### *Wiederholpräzision – PCB- und PBDE-Analytik*

Um die Wiederholgenauigkeit der Analytik zu überprüfen, wurde von einer gefriergetrockneten, homogenisierten Filetprobe eine 5-fach-Bestimmung über die Gesamtaufarbeitung durchgeführt (siehe Tab. 15). Für das PCB-Kongener PCB-28 wurde dabei der höchste Variationskoeffizient festgestellt. Die hohe Streuung ist hier auch Folge der niedrigen Konzentrationen. Variationskoeffizienten in der gleichen Größenordnung wurden auch beim PBDE-Kongener BDE-99 beobachtet. BDE-99 konnte in der

überwiegenden Anzahl der untersuchten Fischproben lediglich im Bereich der Nachweisgrenze detektiert werden.

**Tab. 15: Präzision der 5-fach-Bestimmung von PCB und PBDE in einer Fischfiletprobe (homogenisierte Fischfiletprobe; bestimmt über das Gesamtverfahren).**

PCB-Kongener	Variationskoeff.in %	PBDE-Kongener	Variationskoeff.in %
PCB-28	18,3	BDE-28	0,7
PCB-52	2,5	BDE-47	0,7
PCB-101	1,4	BDE-100	2,1
PCB-118	5,7	BDE-99	17,3
PCB-153	3,3	BDE-154	2,4
PCB-138	1,5	BDE-153	1,6
PCB-180	0,8	BDE-183	n.n.
PCB-194	0,8		

*Wiederholpräzision – Extrahierbarer Anteil (Fett)*

Um Ungenauigkeiten quantifizieren zu können, wenn die Analytenkonzentrationen auf den Fettanteil bezogen werden, wurde eine 5-fach-Bestimmung des Fettanteils des Fischfilets durchgeführt (siehe Tab. 16).

**Tab. 16: 5-fach-Bestimmung des aus Fischproben extrahierbaren Fettanteils zur Ermittlung der Präzision.**

Bestimmung	Fettanteil bezüglich Trockensubstanz in %
1	15,31
2	14,71
3	15,44
4	15,04
5	15,84
Mittelwert in %	15,27
Standardabweichung in %	0,42
Variationskoeffizient in %	2,78

Damit liegt die Genauigkeit der „Fett“-Bestimmung im Bereich des Wägefahlers (2,78 %). Da die Schadstoffgehalte auf Fettgewicht / Frischgewicht bezogen werden, müssen bei einer Genauigkeitsbetrachtung zusätzlich die möglichen Fehler bei der Wägung der Trockensubstanz und des Frischgewichtes mitberücksichtigt werden.

Möchte man eine Gesamtunsicherheit bei der Angabe des Messergebnisses (bezüglich Fett) angeben, würde sich dieses aus folgenden Teilunsicherheiten zusammensetzen.

- Probeneinwaage
- Fettgewichtsbestimmung
- Spritzenfehler
- Reinheit des verwendeten Standards
- Verdünnungsfehler bei der Herstellung der Standardverbindung

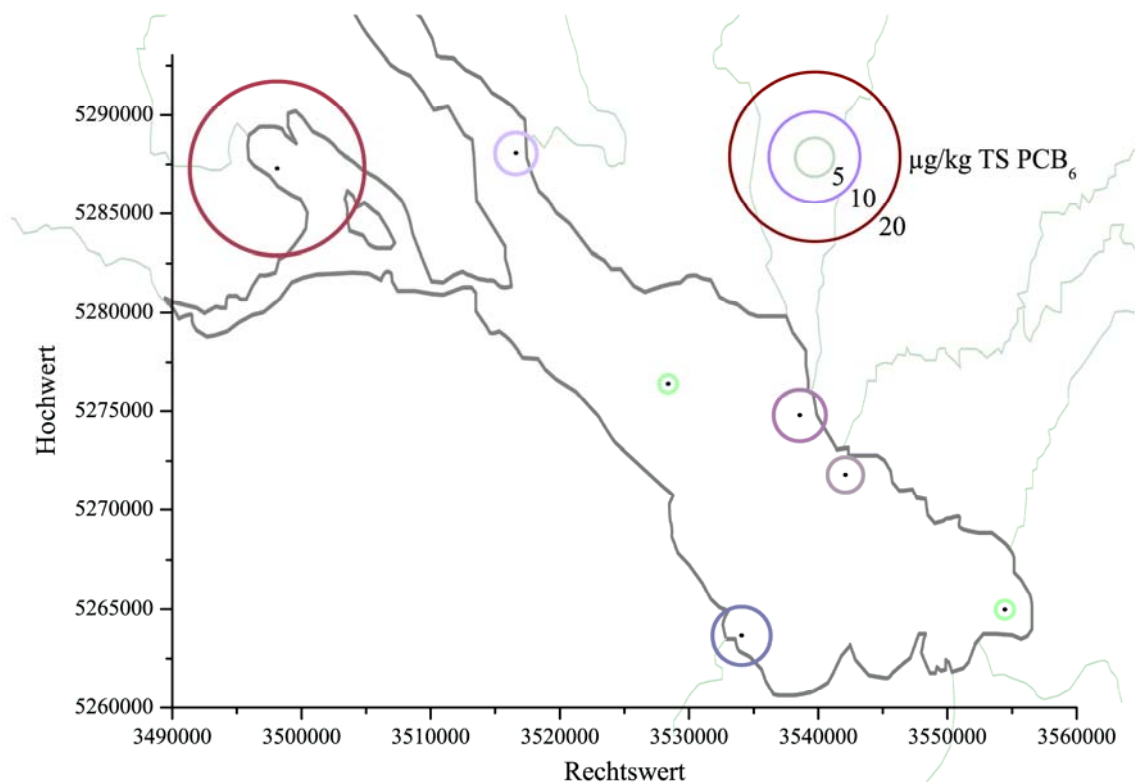
Die Kenntnis der Gesamtunsicherheit ist beim Vergleich mit Literaturwerten stets zu berücksichtigen. Vergleiche innerhalb dieser Untersuchung beschränken sich auf die Präzision über die Gesamtaufarbeitung.

## 6. Ergebnisse und Diskussion

### 6.1 Sedimente

#### 6.1.1 Konzentrationsniveaus und regionale Unterschiede der Belastungen

##### PCB in Sedimenten



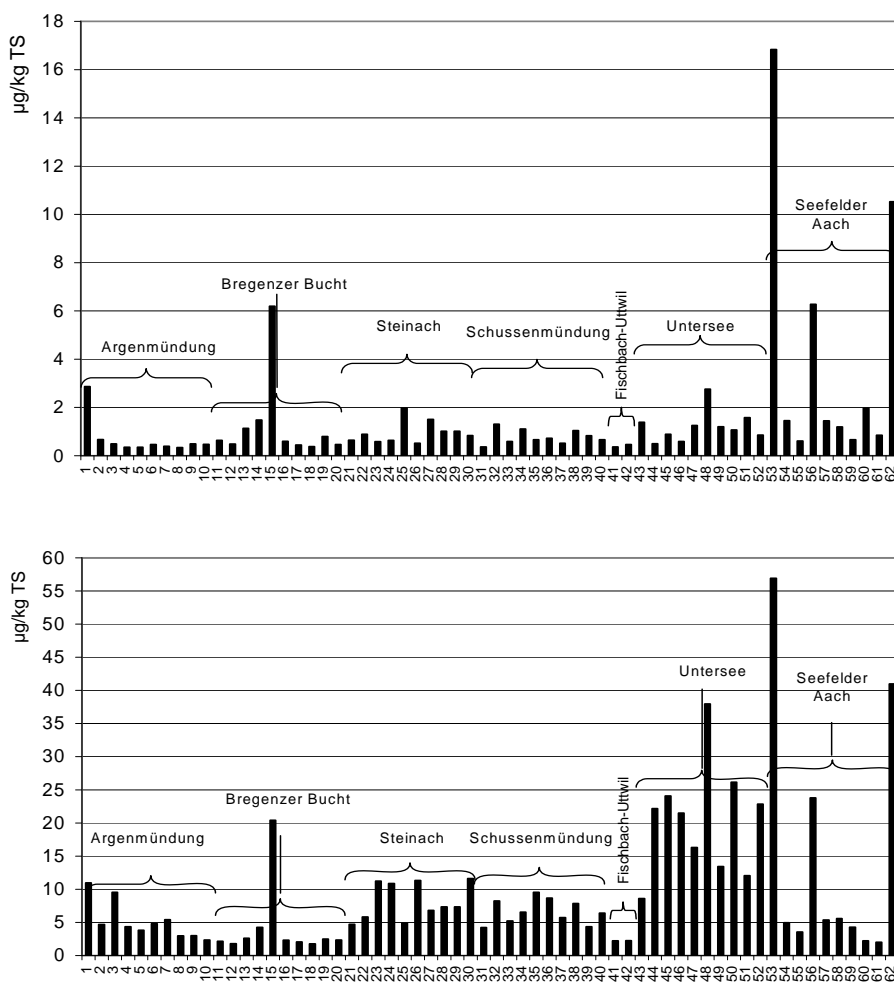
**Abb. 17: PCB<sub>6</sub>-Mediankonzentrationen im Sediment nach Regionen. Durchmesser der Kreise ist dabei proportional zur gemessenen Konzentration.**

Aus sechs Probennahmebereichen standen für die Sedimentuntersuchungen jeweils zehn Einzelproben zur Verfügung. An der tiefsten Stelle des Sees (Mittelpunkt Fischbach-Uttwil) wurden lediglich zwei Proben entnommen.

Die maximal gemessene PCB<sub>6</sub>-Konzentration lag bei 57 µg/kg TS. Die Medianwerte lagen je nach Region im Bereich von 2,3 – 21,8 µg/kg TS. In den zwei Einzelproben von der tiefsten Stelle wurden Konzentrationen von 2,1 bzw. 2,3 µg/kg TS bestimmt.

Das höchste Konzentrationsniveau wurde für die Sedimentproben in den Bereichen des Untersees ermittelt: hier wurde ein Medianwert von 21,8 µg/kg TS (PCB<sub>6</sub>) gefunden (siehe auch Abb. 17). Bei näherer Betrachtung der einzelnen Konzentrationswerte (Abb. 18) fällt

auf, dass sich zum Teil erhebliche Streuungen ergeben. Es lässt sich aber dennoch sagen, dass - sieht man von den Konzentrationsextrema ab - die Medianwerte aus den Untersuchungsregionen Langenargen, Arbon, Steinacher Bucht, Seefelder Aach und Schussenmündung (Eriskirch) in einem vergleichbaren, geringen Belastungsbereich liegen. Die Werte der Sedimente aus der Bregenzer Bucht liegen ebenfalls auf einem niedrigen Niveau (Medianwert PCB<sub>6</sub> 2,3 µg/kg TS), wenn man die Konzentrationsspitze von 20,4 µg/kg aus dem Vergleich unberücksichtigt lässt. Größere Streuungen traten allenfalls noch bei Proben aus der Region der Seefelder Aach auf (siehe hierzu Abb. 18).



**Abb. 18: PCB<sub>6</sub>- (unten) und PBDE<sub>7</sub>- Konzentrationen (oben) in Sedimenten.**

### PBDE in Sedimenten

Polybromierte Diphenylether (PBDE) wurden in allen untersuchten Sedimentproben nachgewiesen. Zusammenfassend lagen die Summen der Median-Konzentrationen aus sieben polybromierten Diphenylethern (PBDE<sub>7</sub> = Σ BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100,

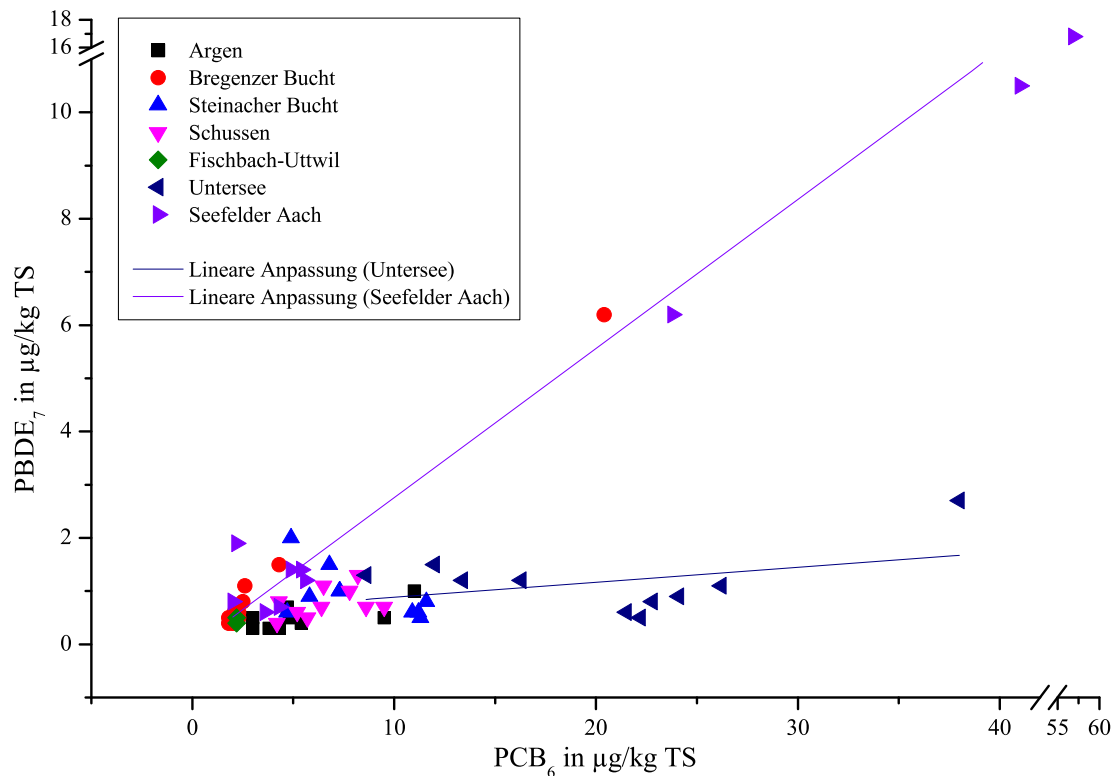


BDE-153, BDE-154) in einem Konzentrationsbereich von 0,5 – 1,4 µg/kg TS. Als Maximalkonzentration wurde in einer Probe (Seefelder Aach) 16,7 µg/kg TS bestimmt. Unter Vernachlässigung einzelner Konzentrationsspitzen liegen die PBDE<sub>7</sub>-Konzentrationen in einem Bereich bis ca. 2 µg/kg TS.

### *Diskussion*

An jedem Standort wurden jeweils fünf Oberflächen- und fünf tiefere Sedimentproben entnommen, Bei den PCB-Konzentrationen traten dabei deutliche Unterschiede auf (siehe Abschnitt 6.1.2), die bei den entsprechenden PBDE-Messungen dieser Proben nicht beobachtbar waren.

Höhere Konzentrationswerte waren für PCB im Bereich der Seefelder Aach und im Untersee zu finden, geringe Konzentrationen hingegen in Bereichen der Argen- und Schussenmündung sowie in ähnlichen Bereichen der Steinacher Bucht bei Arbon (Abb. 17). Sehr niedrig fielen die Werte in der Bregenzer Bucht und im Bereich der tiefsten Stelle des Bodensees aus. Dies könnte mit Austauschphänomenen im Bodensee zusammenhängen. Bei der näheren Betrachtung der Sedimentationsraten zeigt sich, dass der Stoffaustausch im Bereich des Untersees und Überlingersees aufgrund der Strömungsverhältnisse niedriger ist, und der damit einhergehende Transfer von partikelgebundenen Schadstoffen damit geringer ausfällt. Da die Unterschiede in den Sedimentationsraten je nach Region zum Teil sehr stark voneinander abweichen, ist ein genauer Vergleich der Sedimente schwierig. Zudem entsprechen vergleichbare Teufen, unterschiedlichen geologischen Jahre der Sedimentation und sind somit untereinander nicht direkt vergleichbar.



**Abb. 19: Korrelation der PCB<sub>6</sub> mit der PBDE<sub>7</sub>-Konzentration im Sediment aus unterschiedlichen Regionen.**

### Vergleich von PCB- mit PBDE-Konzentrationen

Setzt man für die einzelnen Sedimentproben die ermittelten PCB<sub>6</sub>-Konzentrationen mit den entsprechenden PBDE<sub>7</sub>-Konzentrationen ins Verhältnis, so ergeben sich Werte zwischen 4:1 und 20:1 (siehe Abb. 19), im Mittel ca. 10:1. In Proben aus dem Bereich des Untersees und eingeschränkt auch der Schussenmündung steigen die PBDE-Konzentrationen nur leicht an, wenn die PCB-Konzentrationen größer werden. Bei einigen Proben mit höheren Werten korrelieren höhere PCB-Gehalte auch mit höheren PBDE-Werten, so in den Sedimenten aus den Bereichen Bregener Bucht und Seefelder Aach. Bei diesen Proben beträgt das PCB<sub>6</sub> : PBDE<sub>7</sub>-Verhältnis ca. 3,75 : 1. Diese Erkenntnis (für korrespondierende Schadstoffwerte der Probennahmeregionen) wird verdeutlicht.

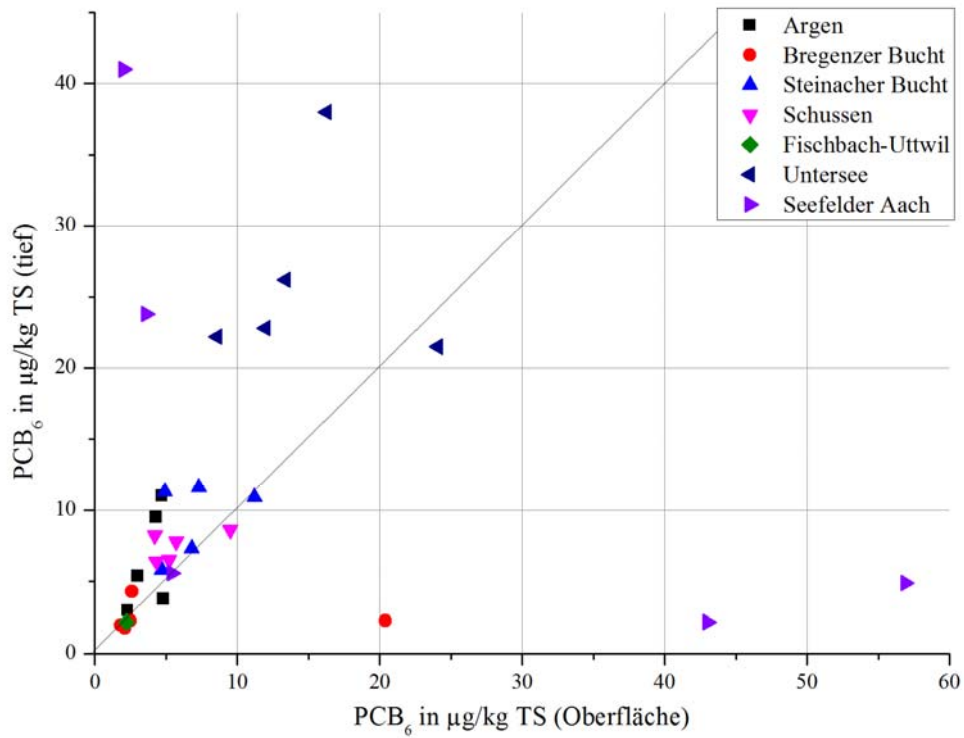
In Abb. 19 verdeutlichen die beiden eingezeichneten Geraden in wie weit ein linearer Zusammenhang der PCB<sub>6</sub>- und der PBDE<sub>7</sub>-Werte im Untersuchungsgebiet Seefelder Aach und unter Umständen auch Bregener Bucht vorliegt. Solche Diagramme können in Hinblick auf die Suche nach Quellen- oder Eintragspfaden der Mikroverunreinigungen hilfreich sein.

### **6.1.2 Schadstoffbelastung von Sedimentschichten unterschiedlicher Tiefe**

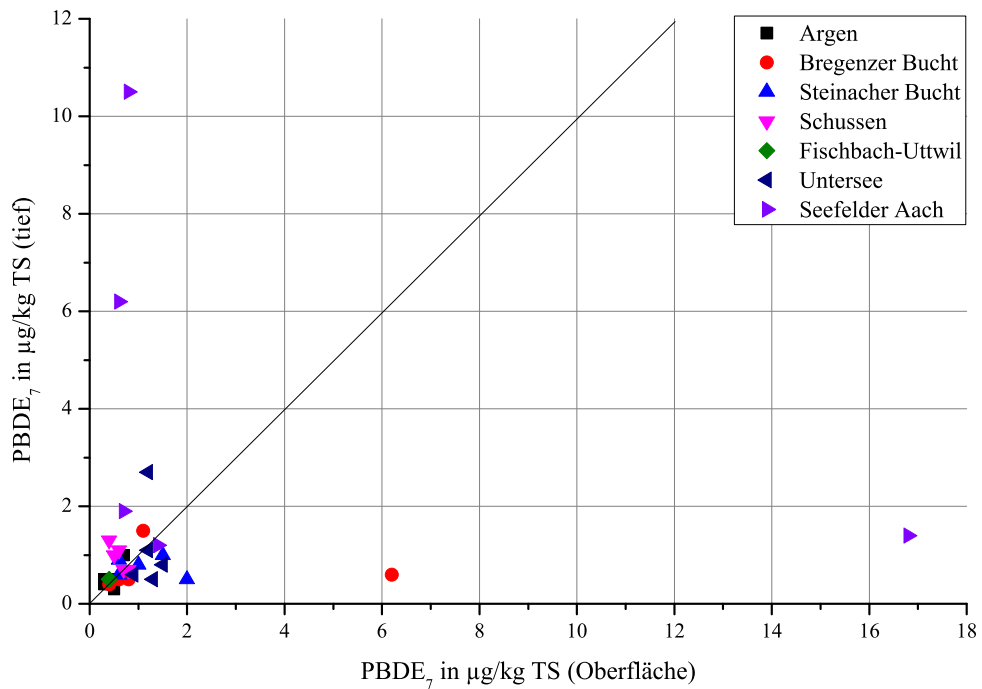
Zwischen den ermittelten PCB<sub>6</sub>-Konzentrationen in den Sedimentproben und den entsprechenden Glühverlusten (siehe dazu Kapitel 5.2.3) war kein eindeutiger Zusammenhang zu erkennen. Der Glühverlust kann als Anhaltspunkt für den Gehalt an TOC gewertet werden. Verschiedene Studien haben gezeigt, dass organischer Kohlenstoff mit dem Gehalt an PCB korreliert. Diese können aufgrund hydrophober Eigenschaften beispielsweise an Huminstoffen, die sich auf Partikeloberflächen befinden, adsorbieren (Hung et al., 2006; Lee et al., 2001; Accardi-Dey and Gschwend, 2002

Trägt man die Schadstoffkonzentrationen in der Oberflächenschicht gegen die in der tieferen Sedimentschicht auf, erhält man Diagramme wie sie in Abb. 20 und Abb. 21 dargestellt sind. Punkte auf der Winkelhalbierenden entsprechen identischen Konzentrationen in den beiden Schichten. Die Unterschiede zwischen der Belastung der oberen und unteren Sedimentschicht lassen sich bei den PCB<sub>6</sub> sehr gut erkennen. Dabei wird ein Trend zu niedrigeren PCB<sub>6</sub>-Konzentrationen in den oberen Sedimentschichten beobachtet, da die Mehrzahl der Wertepaare im Bereich oberhalb der Winkelhalbierenden liegt. Dieser Trend zu niedrigeren Konzentrationen in jüngeren Oberflächensedimenten bei einem insgesamt niedrigen Konzentrationsniveau tritt bei allen gemessenen Sedimenten auf.

Bei den PBDE lassen sich auf Grund der recht unterschiedlichen regionalen Belastung bei insgesamt geringen Konzentrationswerten keine Unterschiede zwischen den PBDE-Konzentrationen der oberen und der unteren Sedimentschicht herausarbeiten. Das bei den Sedimenten des Untersees festgestellte höhere Konzentrationsniveau der PCB<sub>6</sub> spiegelt sich in den PBDE-Befunden nicht wieder.



**Abb. 20: PCB<sub>6</sub>-Konzentration in den entnommenen Sedimentproben (Oberfläche: 0 - 3 cm, tief: 3 - 10 cm).**



**Abb. 21: PBDE<sub>7</sub>-Konzentration in den entnommenen Sedimentproben (Oberfläche: 0 - 3 cm, tief: 3 - 10 cm).**

### 6.1.3 Vergleich aktueller Daten mit früheren Untersuchungen am Bodensee – Trends

#### PCB-Vergleich

Die ermittelten Konzentrationen liegen für den größten Teil der Daten in ähnlichen Bereichen, wie sie bereits 2004/2005 im Rahmen der „BUS-Untersuchung“ (IGKB, 2009) gemessen wurden (siehe Tab. 17). Allerdings wurden immer wieder auch deutlich höhere Einzelwerte gemessen, die die Ermittlung von Trends erschweren und bei der Diskussion meist ausgeklammert wurden.

**Tab. 17: Konzentrationen der PCB<sub>6</sub> in Sediment (in µg/kg TS).**

Vergleich mit den „BUS-Daten“ (Oberflächensedimente von 2004/2005) OC, HH, WG, ZU, HC, LB, FH: interne Probenbezeichnungen ISF Langenargen BUS-Projekt 2004/2005; für den Vergleich standen Mittelwerte der Konzentrationen zur Verfügung. Eigene Untersuchungen: jeweils 10 Einzelproben pro Standort, Fischbach-Uttwil 2 Proben.

Ort	Mittel	Mittel (BUS)	Median	Min	Max
Langenargen (BUS: OC)	5,2	4,8	4,5	2,3	11,0
Bregenzer Bucht (BUS: HH)	4,4	2,9	2,3	1,8	20,4
Steinacher Bucht (BUS: WG)	8,2	6,6	7,3	4,7	11,6
Untersee (BUS: UZ)	20,5	-	21,8	8,6	38,0
Seefelder Aach (BUS: HC)	15,0	5,4	5,2	2,0	56,9
Schussenmündung (BUS: LB)	6,7	7,8	6,5	4,2	9,5
Fischbach-Uttwil (BUS: FH)	2,2	5,1	2,2	2,1	2,3

#### PBDE-Vergleich

Verglichen mit den Werten des „BUS-Projektes“ (Wessel, 2007) liegen die Werte dieser Arbeit in einem deutlich niedrigeren Konzentrationsbereich (Tab. 18). Die gemessenen Einzelkonzentrationen liegen oft im Bereich der Bestimmungsgrenze der Analyten. Die jüngeren Befunde weisen unter Vernachlässigung einzelner Konzentrationsspitzen auf eine diffuse Hintergrundbelastung der Sedimente in einem gleichmäßigen Konzentrationsbereich hin (siehe auch Abb. 18 unten).

**Tab. 18: PBDE in Sedimenten - Vergleich mit BUS-Daten.**

Sedimentkonzentrationen in µg/kg PBDE<sub>7</sub> TS (BDE-28, BDE-52, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154, BDE-183) im Vergleich mit den Daten aus der Bodensee-Untersuchung-Seeboden (IGKB, 2009).

Ort	Mittel	Mittel (BUS)*	Median	Min.	Max.
Langenargen (BUS: OC)	0,7	3,7	0,5	0,3	2,9
Bregenzer Bucht (BUS: WG)	1,2	9,4	0,6	0,4	6,1
Steinacher Bucht (BUS: WG)	0,9	8,3	0,8	0,5	2,0
Untersee (BUS: ZU)	1,1	53,6	1,0	0,4	2,7
Seefelder Aach (BUS: HC)	4,1	5,2	1,4	0,6	16,7
Schussenmündung (BUS: LB)	0,8	-	0,7	0,4	1,3
Fischbach-Uttwil (BUS: FH)	0,4	7,4	0,4	0,4	0,5

Die Sedimentproben im Bereich Seefelder Aach weisen vergleichbare Median- und Mittelwertkonzentrationen auf, bei ähnlichen Streuungen.

#### **6.1.4 Einordnung der gefundenen Werte in Ergebnisse regionaler und überregionaler Messkampagnen**

Die Mediankonzentration der PCB<sub>6</sub> in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten 62 Sedimentproben lag bei 5,7 µg/kg TS, differenziert nach den sieben Untersuchungsbereichen zwischen 2,3 µg/kg TS und 21,8 µg/kg TS. Die im Verlauf des "BUS-Projektes" (IGKB, 2009) 2004/2005 ermittelte PCB<sub>6</sub>-Konzentration lag im Mittel bei 4,71 µg/kg TS (2004/2005). Ulbrich (Ulbrich, 2010) fand PCB<sub>6</sub>-Konzentrationen in ähnlichen Bereichen. Die Konzentrationen in den Bodenseesedimenten liegen damit nahezu so niedrig, wie sie in Sedimenten hochalpiner Seen gefunden wurden (Scheffknecht, 2003) (PCB<sub>6</sub> ca. 2 - 3 µg/kg TS). 1992 wurden in Bodenseesedimenten des Obersees PCB<sub>6</sub>-Konzentrationen von 33 µg/kg TS gemessen, in weiteren Seen (Argensee, Degersee, Titisee usw.) mittlere Konzentrationen von 5 µg/kg TS bis zu 359 µg/kg TS (Rossknecht, 1992). In Sedimenten des Hochrheins wurden in 2003 PCB-Konzentrationen in einem Bereich von kleiner der Bestimmungsgrenze bis zu max. 78 µg/kg TS gefunden; der Einfluss der hier lokalisierten Industrie ist deutlich erkennbar. Die PCB-Konzentrationen in Sedimenten verschiedener Flüsse des Rheineinzugsgebietes lagen im Mittel zwischen 3,5 µg/kg TS und 34,6 µg/kg TS (Kleinkemper, 2007). Sedimente aus anderen mitteleuropäischen Oberflächengewässern spiegeln regionale und lokale Effekte wider; so wurden die PCB<sub>6</sub> z.B. in Elbesedimenten in mittleren Konzentrationen von 120 µg/kg TS (Schmilka) bzw. 44 µg/kg TS (Saale) gefunden (FFG Elbe, 2009). Im Großen Arbersee lagen die mittleren PCB<sub>6</sub>-Konzentrationen in Sedimentschichten der Jahre 1991/93 bei 25 µg/kg TS, in Schichten der Jahre 1985/1991 bei 27 µg/kg TS (Bruckmeier, 1997).

Beachtenswert ist eine schweizer Untersuchung neuesten Datums: hier wurde in jüngsten Sedimenten eine Abweichung vom derzeitigen, absteigenden Trend festgestellt. Die Konzentrationen der PCB und anderer persistenter organischer Mikroverunreinigungen erreichten in diesen Sedimenten teilweise hohe Werte, wie sie in den 1950er bis 1970er Jahren vorkamen. Die Autoren führen dieses Phänomen auf das Abschmelzen der Gletscher und die damit verbundene Remobilisierung von Schadstoffen zurück (Bogdal, 2009).

Auch bei den Konzentrationen der PBDE in Sedimenten sind regionale Effekte, wie z.B. Industrialisierungsgrad und zeitliche Trends zu berücksichtigen. Die in dieser Arbeit in den Bodenseesedimenten gefundenen Konzentrationen sind im Vergleich zu den Werten, die 2001 in baden-württembergischen Flusssedimenten bestimmt wurden, niedriger (Kuch, 2001). Sie liegen aber in der gleichen Größenordnung wie sie im Rahmen des "BUS-Projektes" 2005 in Bodenseesedimenten gefunden worden waren (IGKB, 2009). Die für die Seesedimente ermittelten Werte sind mit jüngeren Literaturwerten aus 2008 für PBDE in Sedimenten des Greifensees vergleichbar. Hier wurden für die Summe der PBDE<sub>7</sub> im Mittel 1,6 µg/kg TS angegeben (Kohler, 2008).

### **6.1.5 Vergleich mit Richtwerten, Qualitätsnormen und Qualitätszielen**

Die Konzentrationen der PCB unterschritten bei allen untersuchten Sedimenten die Qualitätsziele der VO-WRRL bzw. die Qualitätsnormen nach Richtlinie 76/464/EWG für Sedimente und Schwebstoffe (20 µg/kg TS pro Einzelkongener). Verglichen mit den strengeren Zielvorgaben nach ARGE-ELBE (5 µg/kg TS pro Einzelkongener) treten bei zehn von 62 untersuchten Sedimenten Überschreitungen der entsprechenden Werte auf. Davon stammen wiederum acht aus dem Untersuchungsgebiet Untersee, die restlichen zwei Proben wurden im Bereich Seefelder Aach genommen.

Bei allen untersuchten Sedimenten wurden die Qualitätsnormen nach der VO-WRRL für Sedimente und Schwebstoffe, die für die Einzelkongenere der PCB<sub>6</sub> einen Wert von 20 µg/kg TS nennt, unterschritten. Bei der Übertragung der ARGE-ELBE-Qualitätsziele – hier gelten pro Einzelkongener 5 µg/kg TS – treten Überschreitungen bei 10 Sedimenten auf.

### **6.1.6 Kongenerenprofile –Einträge oder Abbau**

#### **PCB-Kongenerenprofile**

Die relative Zusammensetzung hinsichtlich der PCB<sub>6</sub>-Einzelkongenere war für alle untersuchten Sedimentproben ähnlich und weitgehend unabhängig von der Probennahmestelle. Als dominierende Kongenere traten grundsätzlich die hexachlorierten Vertreter PCB-153 und -138 auf, gefolgt vom pentachlorierten Kongener PCB-101.



### **PBDE-Kongenerenprofile**

Im Gegensatz zu den PCB ließen sich bei den PBDE-Kongenerzusammensetzungen Unterschiede zwischen den Sedimenten feststellen. Dabei muss allerdings auf Unsicherheiten, die die sehr niedrigen PBDE-Konzentrationen mit sich bringen, hingewiesen werden. Die Kongenerenverteilung entspricht bei den Sedimenten mit einer PBDE<sub>7</sub>-Belastung von  $< 2 \mu\text{g/kg TS}$  der der technischen Pentabromdiphenylether-Mischung. Im Gegensatz zur technischen Mischung – hier stellt das tetrabromierte Kongener BDE-47 etwa 38 - 40 % der darin enthaltenen PBDE – beträgt der Anteil von BDE-47 in diesen Sedimenten ca. 55 %, gefolgt von den pentabromierten Kongeneren BDE-99 und BDE-100. Es zeigt sich bei diesen Sedimenten die typische Verschiebung zu niederbromierten Kongeneren. Auffällig ist die Dominanz des Kongeners BDE-47 bei Sedimenten mit hohen Konzentrationen  $> 2 \mu\text{g/kg TS}$ . Hier beträgt der BDE-47-Anteil bis zu 75 %. In den Proben der Untersuchungsbereiche Untersee und im Bereich Seefelder Aach, wo solche Konzentrationsmaxima auftraten, kommt es zu einer solchen Verschiebung des Kongenerenprofils.

An dieser Stelle sein noch einmal darauf hingewiesen, das aus dem Konzentrationsverhältnis PCB/PBDE von Sedimentproben nur eingeschränkt auf Eintragspfade oder Quellen im Untersuchungsgebiet geschlossen werden kann. Um hierzu gesicherte Aussagen machen, wäre eine erheblich breiteren Datenbasis erforderlich.

## **6.2 Muscheln / Schnecken**

Zeitgleich zur Sedimentprobennahme erfolgte die Probennahme der Muscheln und Schnecken im Untersuchungsgebiet Argenmündung, Bregenzer und Steinacher Bucht, Untersee und der Seefelder Aach Mündung (siehe hierzu auch Abb. 42 bis Abb. 49 im Anhang). In einigen Fällen waren Probennahmestellen für Muscheln und Sediment unterschiedlich (vgl. Kap. 5.2.3).

Je Standort wurden jeweils ca. 500 Einzelindividuen zur Bildung einer Mischprobe "gepoolt". Da im Untersuchungsgebiet eine sehr hohe Anzahl von Individuen anfiel, wurden hier jeweils zwei Poolproben hergestellt. Im Bereich des Untersees fielen sowohl *Dreissena* als auch Sumpfdeckelschnecken (*Viviparus ater*) an, die zu Vergleichszwecken eine eigenen Poolprobe bildeten.

### **6.2.1 Konzentrationen und Standortunterschiede**

Für die Muschelgewebe wurde nach der Gefriertrocknung ein Trockensubstanzanteil zwischen 14,5 % und 24,1 % ermittelt. Der auf die Trockensubstanz bezogene Fettanteil lag zwischen 4,5 % and 5,4 %.

#### **PCB-Konzentrationen**

Für die sieben Poolproben der *Dreissena polymorpha* wurden PCB<sub>6</sub>-Konzentrationen von 12,3 µg/kg TS bis 29,9 µg/kg TS, bezogen auf das Frischgewicht zwischen 1,8 µg/kg und 4,6 µg/kg FG, bestimmt (siehe auch Tab. 19). Der Maximalwert trat in der Probe aus dem Untersuchungsgebiet Steinacher Bucht auf.

**Tab. 19: PCB<sub>6</sub>- Konzentrationen in *Dreissena polymorpha*. Alle Angaben in µg/kg. Alle genannten Median- und Mittelwerte beziehen sich auf Muschelproben.**

Ort	Muschelgewebe		Konzentration PCB <sub>6</sub>		
	%-Fett*	%-TS	bez. TS	bez. FG**	bez. EA***
Langenargen	4,7	24,1	19,1	4,6	90
Bregenzer Bucht	4,8	14,5	15,0	2,2	72
Steinacher Bucht	4,7	12,9	29,9	3,9	140
Untersee (Schnecken)	2,3	20,8	13,0	2,7	30
Untersee	5,1	17,6	14,0	2,5	71
Seefelder Aach Probe 1	5,1	13,2	13,8	1,8	71
Seefelder Aach Probe 2	4,5	15,7	12,3	1,9	55
Schussen	5,4	12,5	20,6	2,6	111
Mittelwert	4,8	16,3	17,4	2,8	83
Median	4,8	14,5	15,0	2,5	72

\* Fettanteil bezogen auf Trockensubstanz TS

\*\* µg/kg Frischgewicht FG

\*\*\* µg/kg extrahierbarer Anteil EA

Bei einer vergleichenden Bewertung ist zu beachten, dass die ermittelten Trockensubstanzanteile am Frischgewicht bei den Muschelproben aus verschiedenen Untersuchungsgebieten zum Teil erhebliche Unterschiede aufwiesen. Bezogen auf TS zeigte die Probe aus dem Gebiete Steinacher Bucht die höchsten PCB-Konzentrationen. Aufgrund des hohen Trockensubstanzanteils der Poolprobe aus dem Bereich Langenargen weist diese Probe, wenn man auf auf das Frischgewicht bezieht, die höheren PCB-Konzentrationen auf (siehe Aufstellung im Anhang: Tab. 26). Daher ist ein direkter Vergleich zwischen den Konzentrationen in den Sedimenten und den korrespondierenden Muschelproben nicht ohne weitere möglich.

### **PBDE-Konzentrationen**

Die PBDE<sub>7</sub>-Konzentrationen im Muschelgewebe der *Dreissena polymorpha* lagen bezogen auf den Trockensubstanzanteil zwischen 1,1 µg/kg TS und 4,0 µg/kg TS, bezogen auf das Frischgewicht zwischen 0,20 µg/kg FG und 0,53 µg/kg FG. Wie bei den PCB wurden auch bei den PBDE die höchsten Gehalte bei Poolproben aus dem Untersuchungsgebiet der Steinacher Bucht bestimmt.

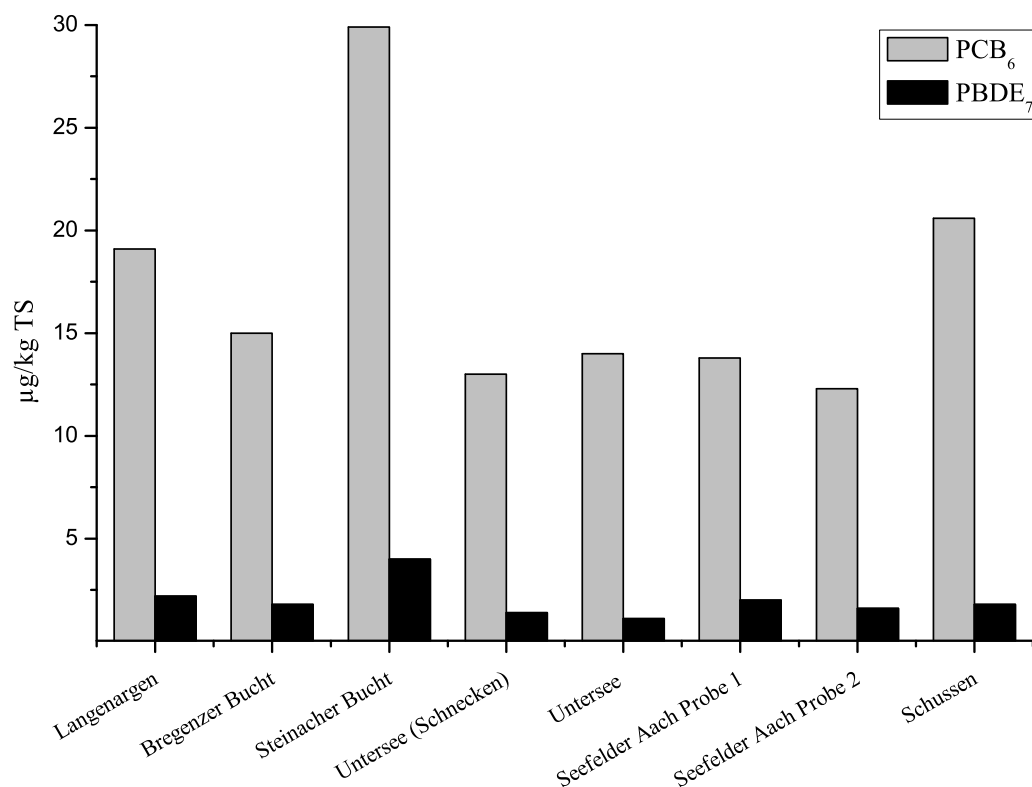
**Tab. 20: PBDE<sub>7</sub>- Konzentrationen in *Dreissena polymorpha*. Alle Angaben in µg/kg. Alle genannten Median- und Mittelwert beziehen sich auf Muschelproben.**

Ort	Muschelgewebe		Konzentration PBDE <sub>7</sub>		
	%-Fett*	%-TS	bez. TS	bez. FG**	bez. EA***
Langenargen	4,7	24,1	2,2	0,53	10,3
Bregenzer Bucht	4,8	14,5	1,8	0,26	8,6
Steinacher Bucht	4,7	12,9	4,0	0,51	18,7
Untersee (Schnecken)	2,3	20,8	1,4	0,29	3,2
Untersee	5,1	17,6	1,1	0,20	5,8
Seefeldler Aach Probe 1	5,1	13,2	2,0	0,26	10,1
Seefeldler Aach Probe 2	4,5	15,7	1,6	0,26	7,4
Schussen	5,4	12,5	1,8	0,22	9,5
Mittelwert	4,8	16,3	2,1	0,34	10,2
Median	4,8	14,5	1,8	0,26	9,5

\* Fettanteil bez. TS

\*\* µg/kg Frischgewicht

\*\*\* µg/kg extrahierbarer Anteil



**Abb. 22: PCB<sub>6</sub>- und PBDE<sub>7</sub>-Konzentrationen in *Dreissena polymorpha* nach Region. Zum Vergleich ist das Ergebnis der Schneckenprobe aus dem Untersee mit dargestellt.**

Um regionale Unterschiede zu erfassen ist zunächst die detaillierte Betrachtung des Probenkollektives nötig. Idealerweise sollten bei der Probennahme eine repräsentativer Querschnitt an Individuen hinsichtlich Alter, Größe und Ernährungssituation herangezogen werden. Bei der Größe wurden einzig Exemplare mit einer Länge 1,2 – 1,8 cm bzw. einem Alter von ca. 1 – 2,5 Jahre verwendet. Durch ihre Lebensweise können die Muscheln also nur mit Sediment, Schwebstoffen und Wasser in Kontakt kommen.

### **PCB/PBDE-Verhältnisse**

Ein direkter Vergleich der PBDE-Konzentrationen im Sediment mit denen in der Muschel ist auch hier - wie schon bei den PCB<sub>6</sub>-Konzentrationen erwähnt - aufgrund der geringen Datenbasis nur eingeschränkt möglich. Beim PCB<sub>6</sub>:PBDE<sub>7</sub>-Verhältnis in den Sedimentproben des Untersees und mit Einschränkung auch der Region der Schussenmündung korrelierten steigende PCB-Konzentrationen nicht mit steigenden PBDE-Konzentrationen. Die gepoolten Muschelproben aus diesen Untersuchungsgebieten zeigten gegenüber den anderen Probennahmestellen auch ein geringfügig höheres PCB<sub>6</sub>:PBDE<sub>7</sub>-Verhältnis, das im Mittel über alle Muschelproben ca. 9 : 1 betrug. Um zu beurteilen, ob all diese Befunde generell Gültigkeit haben, müsste die Untersuchungen mit einer größeren Probenzahl durchgeführt werden.

### **6.2.2 Kongenerenprofile**

Die PCB-Kongenerenprofile zeigen bei den sieben Muschelproben ein einheitliches Muster mit dominierendem PCB-153, gefolgt vom Kongener PCB-138 und dem pentachlorierten PCB-101. Geringe Anweichungen sind bei den Proben aus den Untersuchungsgebieten Schussen und Seefelder Aach zu beobachten. Hier tritt eine leichte Verschiebung des Kongenerenprofiles zu höheren Homologen auf (höhere Anteile des heptachlorierten PCB-180 im Vergleich zum pentachlorierten PCB-101).

Die Kongenerenprofile der PBDE in den Muscheln sind über die verschiedenen Probennahmebereiche sehr einheitlich und werden im Allgemeinen vom tetrabromierten Kongener BDE-47, gefolgt von den pentabromierten Diphenylethern BDE-99 und BDE-100 dominiert. Sie zeigen damit sogar eine bessere Übereinstimmung mit den technischen Pentabromdiphenylether-Mischungen als die Sedimente. Die pentabromierte

Diphenylether-Mischung wird von BDE-99 und BDE-47 dominiert. Ein detaillierterer Vergleich der Muster in den untersuchten Matrices wird in Kap. 6.4.2 gegeben.

In der Poolprobe aus dem Untersuchungsgebiet der Steinacher Bucht/Bereich Arbon, die insgesamt die höchsten PBDE-Konzentrationen aufwies (bezogen auf TS und auf Fettgehalt), war der Anteil der pentabromierten Kongenere an der Summe der PBDE im Vergleich zu den anderen Poolproben etwas höher. Die Übereinstimmung mit den technischen Flammschutzmittelmischungen war hier noch höher, was als Indiz für eine andere oder abweichende Quellen- bzw. Transportcharakteristik gewertet werden könnte.

### **6.2.3 Vergleich der Ergebnisse mit anderen Studien**

Die Datenlage zum Vorkommen von PCB und PBDE in *Dreissena polymorpha* aus vergleichbaren Regionen ist sehr dünn (Stand 02/2011). In jüngeren belgische Untersuchungen (Covaci, 2005) zum Vorkommen der PBDE in den Muscheln werden für die PBDE<sub>7</sub> ähnliche Gehalte von 0,15 – 1,8 µg/kg Frischgewicht genannt (eigene Untersuchungen: Median 0,26 µg/kg).

### **6.3 Fische**

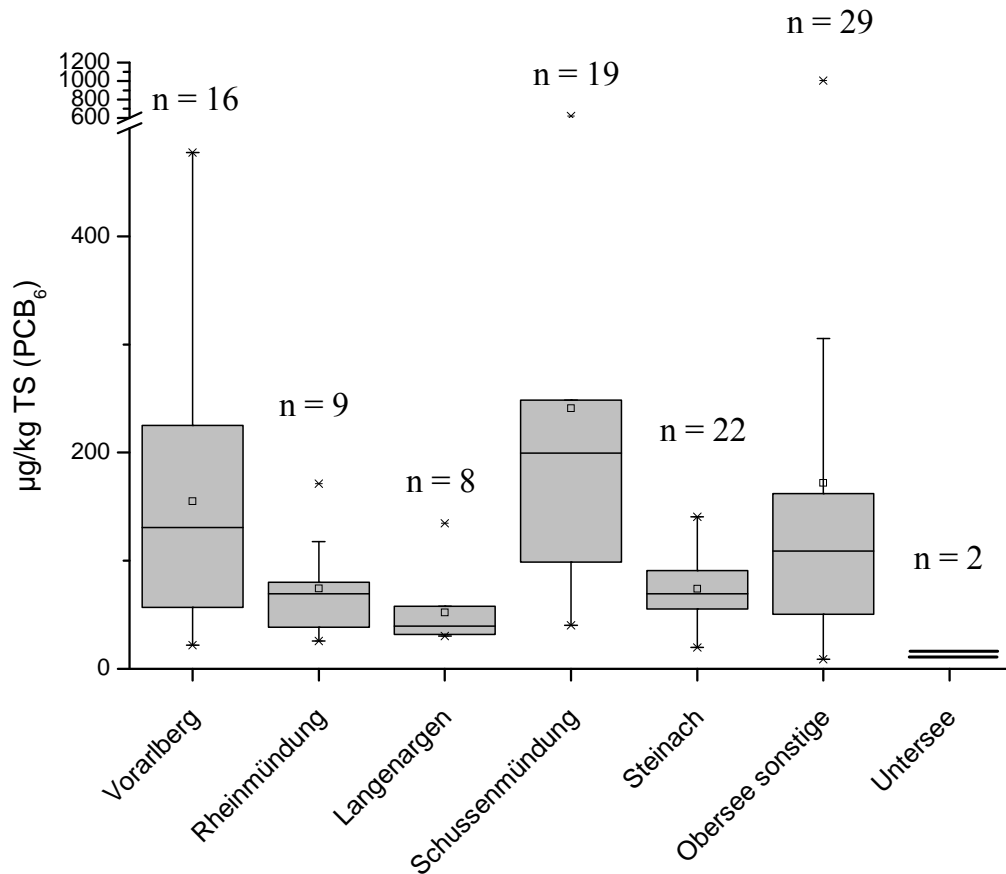
Die 547 Fischproben wurden zu insgesamt 105 Proben für die Analytik vereinigt (siehe Kapitel 5.3.1). Dabei wurden Größenklassen gebildet: 385 Individuen mit der Körperlänge kleiner 9 cm wurden in 7 Proben zusammengefasst. Bei der Größenklasse von 9 – 19 cm wurden insgesamt 72 Exemplare zu zehn Poolproben vereinigt. 20 - 29 cm lange Fische (insgesamt n = 22) wurden zu 20 Proben zusammengefasst. Bei Fischen von mehr als 30 cm Länge konnten die Filets als Einzelproben untersucht werden.

In Tab. 28 und Tab. 29 sind PCB- bzw. PBDE-Konzentrationsangaben anderer untersuchter Fischarten (Schleien, Giebel, Rotaugen, usw.) aufgeführt. Es handelt sich allerdings um einzelne Exemplare mit zum Teil unterschiedlicher Größe der Fische. Aus diesem Grund wird auf die Diskussion dieser Einzeldaten verzichtet.

#### **6.3.1 Konzentrationen und Standortunterschiede – Grenzen der Aussagekraft**

##### **PCB-Gehalt in Brachsenfilet**

Als PCB<sub>6</sub>-Maximalwert wurden 298 µg/kg Frischgewicht bzw. 24850 µg/kg Fett (aus den extrahierbaren Anteilen ermittelt) gefunden. Die Fettgehalte im Brachsenfilet lagen in Bereichen von 0,4 % bis zu 13,7 %. Bezogen auf das Frischgewicht nach der Gefriertrocknung reichten die Fettgehalte von 22,8 % bis 33,1 %.



**Abb. 23: PCB<sub>6</sub>-Konzentrationen in Fischen aus verschiedenen Bodenseeregionen.**

In der obigen Abbildung (Abb. 23) sind die PCB-Konzentrationen nach Region als Box-Whisker-Plot dargestellt. Wichtige Voraussetzung für einen aussagefähigen Vergleich der Belastungssituation der Regionen ist allerdings die gleichmäßige Verteilung der Fischanzahl und die Probenhomogenität hinsichtlich Größe, Alter und Geschlecht der Tiere. Dies war bei der Beschaffung der Proben nur begrenzt oder aufgrund der Arthäufigkeit an bestimmten Stellen sogar unmöglich. Somit kann unter dieser Voraussetzung nur eine grobe regiospezifische Unterscheidung vorgenommen werden.

Brachsen gelten als standorttreu, so dass sich regionale Konzentrationsunterschiede in unterschiedlich belasteten Sedimenten in der Belastung der Fische widerspiegeln sollten. Tatsächlich aber waren keine signifikanten Unterschiede erkennbar.

Bei der Box-Whisker-Plot-Darstellung sind die großen Streuungen deutlich erkennbar. Diese ergeben sich unter anderem durch die unterschiedliche Zusammensetzung der Brachsenkollektive. Die einzelnen Probennahmegebiete wiesen Brachsen unterschiedlichster Körperlängen und –gewichte auf, so dass kein einheitliches und damit vergleichbares Größen- bzw. Altersklassen-Kollektiv zu Verfügung steht. Da im Untersee





In Abb. 24 sind die Konzentrationen des Kongeners PCB-153 in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Frischgewicht als Funktion der Körperlänge der untersuchten Brachsen aufgetragen. Die Größenklasse ist auf der Abszisse angegeben. Zusätzlich sind die Einzelproben den Probennahmestandorten zugeordnet. Ein korrekter Vergleich von regionspezifischen Unterschieden kann unter diesen Voraussetzungen nicht vorgenommen werden. In den Größenklassen bis 40 cm zeigt sich auch, dass die PCB<sub>6</sub>-Konzentrationen nicht mit zunehmender Körperlänge ebenso zunehmen. In den Größenklassen größer 40 cm treten zum Teil erhebliche Streuungen der PCB<sub>6</sub>-Konzentration auf. In Kap. 6.3.4 wird hierauf näher eingegangen.

### **PBDE-Gehalte in Brachsenfilet**

Die Medianwerte der PBDE<sub>7</sub>-Konzentration in den Brachsenfiletproben lagen bei 2,0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Frischgewicht bzw. 71,7  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Fett. Die Maximalwerte für die PBDE<sub>7</sub>-Konzentration in den untersuchten Brachsenproben (n = 105) lagen bei 19,8  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Frischgewicht bzw. 1658  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Fett (ermittelt aus dem extrahierbaren Anteil).

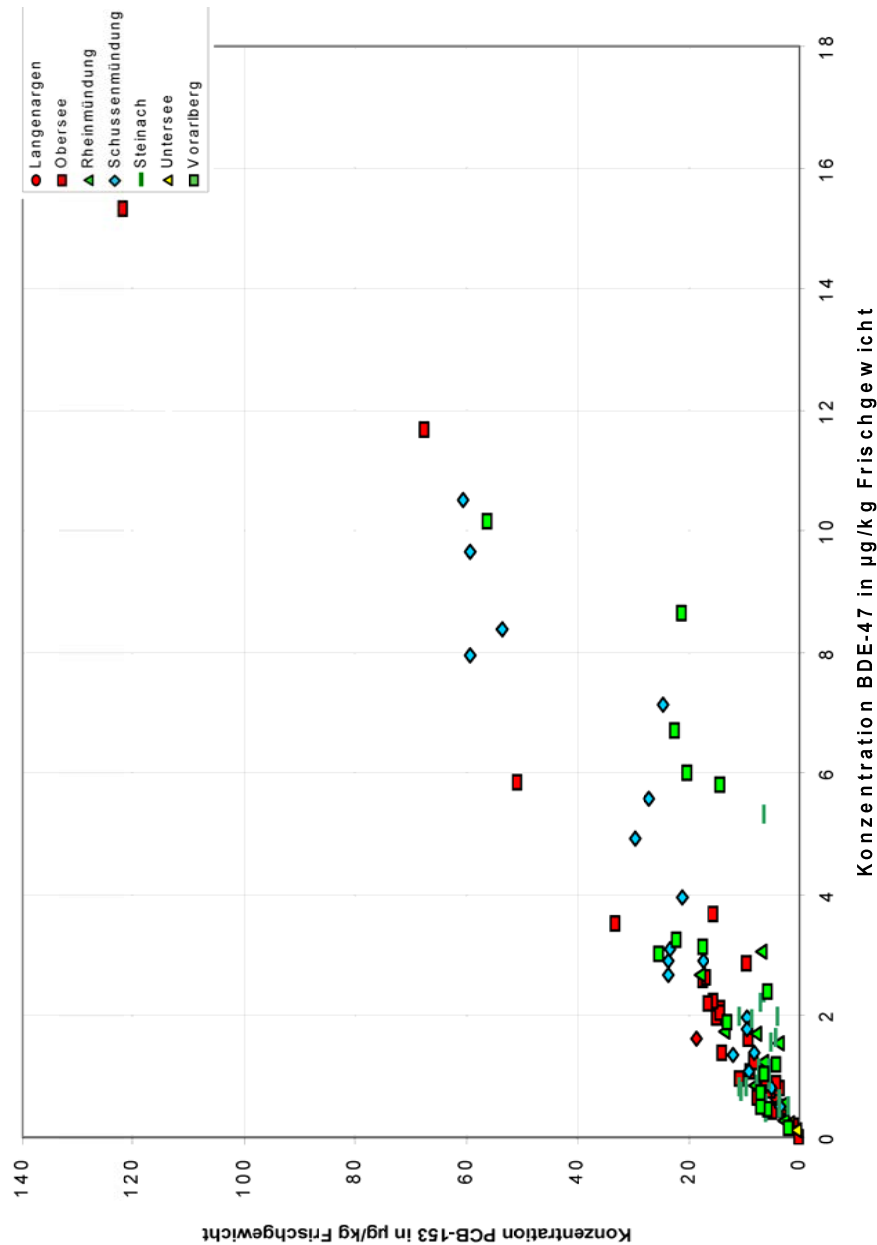
### **PBDE-Kongenerenprofile**

Wie bei den PCB sind auch die Kongenerenprofile der PBDE sehr einheitlich, auffällige Verschiebungen in Abhängigkeit von der Körperlänge, dem Körpergewicht oder dem Fettgehalt der Proben treten nicht auf.

In den Fischfiletproben dominiert grundsätzlich das tetrabromierte BDE-47, gefolgt vom pentabromierten Kongener BDE-100 und dem hexabromierten BDE-154. Der Anteil von BDE-47 an der Summe aller bestimmten PBDE-Kongeneren (Bromierungsgrad 3 – 6) beträgt nahezu einheitlich 75 % mit einer sehr hohen Korrelation von  $r^2 = 0,99$ . Das heptabromierte BDE-183 war in keiner der Proben nachweisbar.

### **Korrelation der PCB- mit den PBDE-Gehalten in den untersuchten Filetproben**

Das Verhältnis der PBDE-Konzentrationen zu den PCB-Konzentrationen (PBDE<sub>7</sub>:PCB<sub>6</sub>) lag bei ca. 1 : 12,4. Die Korrelation der jeweils dominierenden Kongeneren PCB-153 und BDE-47 ist exemplarisch gezeigt in Abb. 25. Rückschlüsse auf regionale Unterschiede zu ziehen, ist aufgrund der inhomogenen Verteilung der Datenbasis nicht möglich.



**Abb. 25: Korrelationen der PCB-153 und BDE-47 in Brachsenfilets.**

### **6.3.2 Vergleich mit Literaturdaten und Hintergrunddaten der Umweltprobenbank des Bundes – Trends**

Bei einem Vergleich der Belastungssituation, die in der Literatur genannt werden, sind – insbesondere im Falle von PBDE in Fischen regio- und artspezifische Besonderheiten zu berücksichtigen (siehe auch Kap. 4.3). Die Einsatzmengen der PBDE variierten in den verschiedenen Staaten und Regionen erheblich, und es ließen sich große Unterschiede in der Belastung zwischen naturbelassenen und industrialisierten Zonen feststellen. Ein

direkter Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit erfolgt hier nur mit ausgewählten und – soweit möglich - jüngeren Literaturdaten.

In den Filets der Brachsen (*Abramis brama*) lag der Medianwert der PCB<sub>6</sub> bei den Proben dieser Arbeit bezogen auf das Frischgewicht bei 22,2 µg/kg, auf den Fettgehalt bezogen bei 840 µg/kg. Bei der Untersuchung von zwölf Fischarten aus der Elbe (n = 100) wurde 2007 eine mittlere PCB<sub>6</sub>-Konzentrationen von 32 µg/kg Frischgewicht (890 µg/kg Fett) bestimmt (Pfeifer, 2007). In Fischen aus neun schleswig-holsteinischen Seen lag die mittlere PCB<sub>6</sub>-Konzentration bei 5,4 µg/kg Frischgewicht (MfLU Schleswig-Holstein, 2006) (2006, Medianwert 2,8 µg/kg). Für den Bodensee-Obersee liegen Werte von Untersuchungen aus den Jahren 1992 – 1994 für einzelne Cypriniden und Barschen und für 58 Felchen vor (Hetzenauer, 2002). Für die Barsche und Cypriniden wurden bezogen auf das Frischgewicht (Fettgehalt) mittlere PCB<sub>6</sub>-Konzentrationen angegeben von (jeweils in µg/kg): 16 (Fett:1393) bzw. 149 (Fett: 2134), für die Felchen eine mittlere Konzentration von 83 (Fett: 1166) µg/kg. In Aalen aus Berliner Seen wurden im Mittel 579 µg/kg Frischgewicht bestimmt (Davis, 2007).

Die PBDE<sub>7</sub>-Konzentrationen lagen in den hier untersuchten Brachsenfilets bezogen auf das Frischgewicht bei 2,0 µg/kg TS, auf den Fettgehalt bezogen wurden 71,7 µg/kg ermittelt. In 22 Brachsen aus der Elbe (2001) lag die Mediankonzentration der PBDE<sub>7</sub> bei 190 µg/kg Fett; bei diesen Untersuchungen wurde auch das in dieser Arbeit beschriebene typische PBDE-Kongenerenprofil gefunden (Lepom, 2002). In hessischen Aalen wurden im Jahr 2000 67 µg/kg BDE-47 und < 20 µg/kg BDE-99 (bezogen auf den Fettgehalt) gefunden (Ternes, 2000). Vergleichbare Konzentrationen wie in dieser Arbeit ermittelt zeigten Weißfische aus acht schweizer Seen: bestimmt wurden hier für die PBDE<sub>7</sub> 1,6 - 7,4 µg/kg Frischgewicht (Zenneg, 2003). Mit 4,4 µg/kg Frischgewicht liegen ähnliche Konzentrationen in norwegischen Weißfischen (Mariussen, 2008) vor. Vergleichbar sind auch PBDE<sub>7</sub>-Konzentrationen von 1,7 - 2,7 µg/kg Frischgewicht (Median) in Forellenfilets aus baden-württembergischen Fischzuchten (Bopp, 2005).

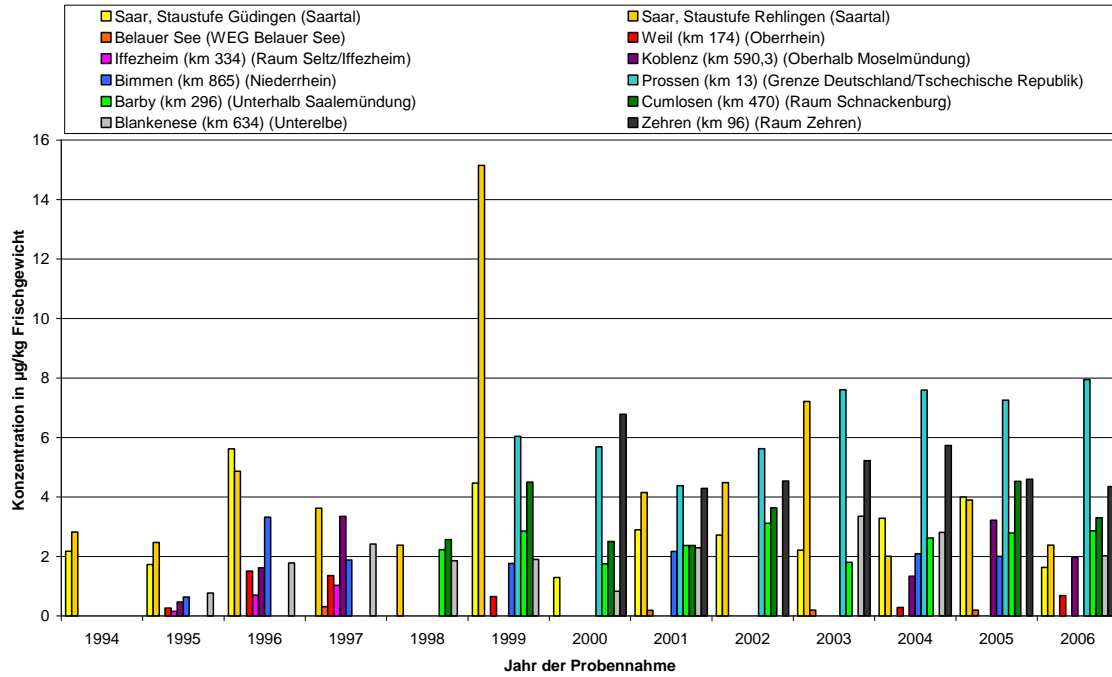
Bei der Bestimmung niederbromierter PBDE in verschiedenen Fischen (u.a. Forellen) aus europäischen Gebirgsseen wurden im Muskelgewebe Konzentrationen (als Summe der niederbromierten PBDE) von 69 - 730 pg/g Frischgewicht bzw. 2900 bis 41000 pg/g Lipidgewicht, und in der Leber Konzentrationen von 110 – 1300 pg/g Frischgewicht (2400 bis 40000 pg/g Lipidgewicht) bestimmt. Nach Meinung der Autoren erfolgt der Eintrag der PBDE in die Gebirgsseen überwiegend über die Atmosphäre (Vives, 2004). Die PBDE-

Belastungen von Barben (*Barbus graellsii*) wurden in Zuflüssen des Ebro in Spanien untersucht. Hierbei wurden PBDE in einem weiten Konzentrationsbereich, von "nicht nachweisbar" bis zu 446 ng/g Frischgewicht (als Summe der niederbromierten PBDE), nachgewiesen werden (Eljarrat, 2004a). Die Konzentrationen der PBDE waren dabei in den Muskeln etwas höher als in Leber. In *Alburnus alburnus* aus dem gleichen Flusseinzugsgebiet konnten als Summe der niederbromierten PBDE Konzentrationen von "nicht nachweisbar" bis zu 573 ng/g Frischgewicht bestimmt werden. Die Konzentrationen erhöhten sich flussabwärts und die Korrelation der PBDE-Konzentrationen mit Fischlänge und -gewicht wurde als Beleg für stattfindende Bioakkumulation gewertet (Eljarrat, 2004b). Weißfische (*Coregonus sp.*) aus acht schweizer Seen enthielten PBDE (Summe tri- bis heptabromiert) im Konzentrationsbereich von 36 ng/g bis 165 ng/g Lipidgewicht (1,6 ng/g bis 7,4 ng/g Frischgewicht). In ebenfalls untersuchten Regenbogenforellen (*Oncorhynchus mykiss*) aus vier Fischzuchten waren die PBDE-Konzentrationen mit 12 ng/g bis 24 ng/g Lipidgewicht (0,74 ng/g bis 1,3 ng/g Frischgewicht) niedriger als im wilden Weißfisch (Zenneg, 2003). In verschiedenen Süßwasserfischen (Aal, Karpfen) in Flandern lag die Summe der Konzentrationen der niederbromierten PBDE-Kongeneren im Mittel bei 0,15 bis 1,8 ng/g Frischgewicht (Covaci, 2005).

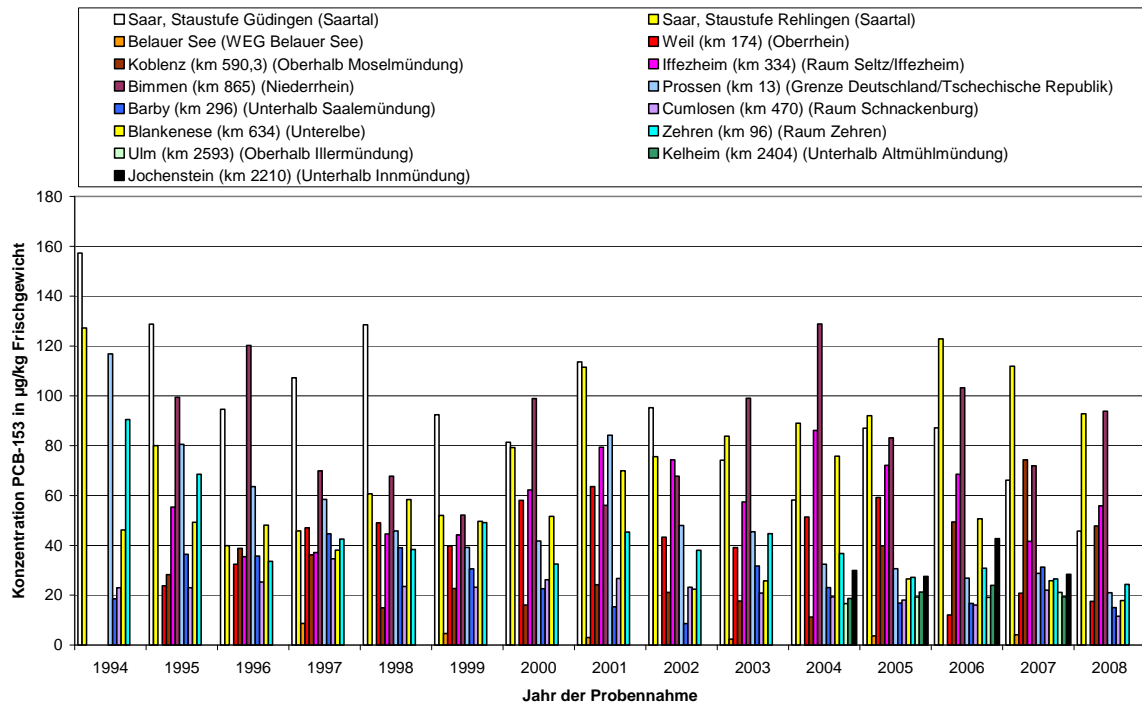
Die Belastungssituation kann auch geographisch sehr unterschiedlich sein. Bei Untersuchungen von Fischen aus den nordamerikanischen Großen Seen zeigten sich starke Abhängigkeiten vom Industrialisierungsgrad. Beginnend mit dem Lake Ontario (604 ng/g  $\Sigma$  niederbromierter Diphenylether) > Oberer See (392 ng/g) > Lake Huron (247 ng/g) > Lake Erie (117 ng/g) sinkt mit dem Industrialisierungsgrad auch die PBDE-Konzentration bezogen auf den Fettgehalt in den untersuchten Forellen (Luross, 2002).

#### *Betrachtung von Trenduntersuchungen*

Allgemein sind für die Schadstoffgruppe der PCB sinkende Konzentrationen in der Umwelt zu verzeichnen (Schuster, 2010; de Boer, 2010), siehe hierzu auch Kap. 4.3. Betrachtet man die als „Hintergrund“-belastet angesehenen Umweltproben der Umweltprobenbank des Bundes, ergibt sich allerdings für die PCB kein einheitliches Bild. In Abb. 26 und Abb. 27 sind zur Veranschaulichung retrospektive Daten dargestellt, die den zeitlichen Konzentrationsverlauf in Muscheln (*Dreissena polymorpha*) und Brachsenfilet darstellen (UPB, 2009).



**Abb. 26: PCB-153-Konzentration im Weichkörper von Dreikantmuscheln aus verschiedenen Hintergrundgebieten Deutschlands in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Frischgewicht (UPB, 2009).**

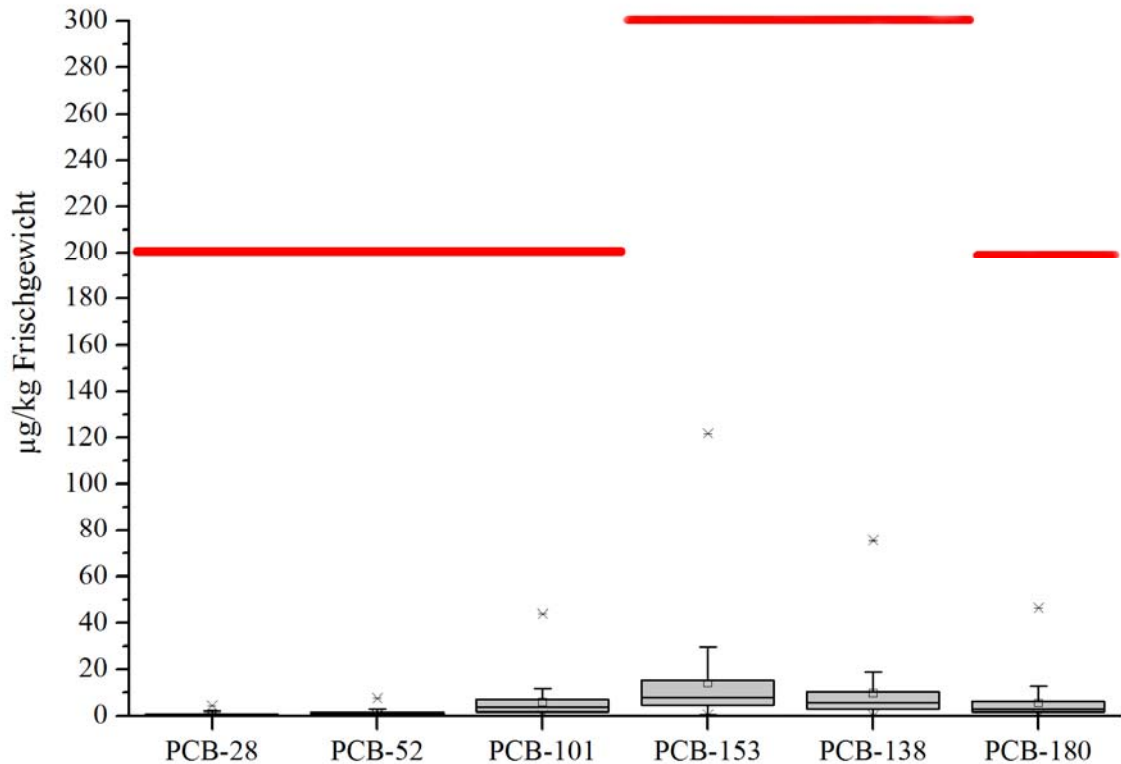


**Abb. 27: PCB-153-Konzentration im Brachsenfilet aus verschiedenen Hintergrundgebieten Deutschlands in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Frischgewicht (UPB, 2009).**

Retrospektive Daten zu Konzentrationen von PBDE in Brachsen sind bisher (Stand: 02/2011) durch die Umweltprobenbank des Bundes noch nicht veröffentlicht worden (Schröter-Kermani, 2010). Anhand dieser Daten könnte dann eine genauere Bewertung der vorliegenden Daten mit den Hintergrundbelastungen aus Deutschland erfolgen.

Schwedische Untersuchungen zeigten eine Konzentrationssteigerung von BDE-47 in Süßwasserfischen und Muscheln von 1967 bis in die frühen 1980er Jahre. Das Maximum der PBDE-Konzentrationen wurde 1988 erreicht, danach schienen die Konzentrationen zu stagnieren (Kierkegaard, 1999). Bei Fischen aus den amerikanischen Großen Seen wurde anhand von archivierten Proben aus dem Zeitraum von 1980 bis 2000 festgestellt, dass sich die PBDE-Konzentrationen etwa alle 3 bis 4 Jahre verdoppeln (Zhu, 2004). Für Forellen aus dem Ontario-See bestätigte sich dieser temporale Trend ebenfalls (Luross, 2000). Bei Fischen aus dem Columbia River wurde im Zeitraum von 1992 bis 2000 eine Konzentrationssteigerung der niederbromierten PBDE um den Faktor 12 beobachtet; die Konzentrationen verdoppelten sich ca. alle 1,6 Jahre. Die Autoren wiesen in der Veröffentlichung von 2003 darauf hin, dass bei Beibehaltung dieser Steigerungsrate die PBDE-Konzentrationen ab 2003 die PCB-Konzentrationen in den Fischen aus dem Columbia River überschritten werden (Rayne, 2003). Nach einer Studie von 2010 zeigen die Polarregionen steigende Konzentrationen der tetra- bis heptaBDE in Biota (Law, 2003) und Sedimenten. Ebenfalls steigende Werte treten derzeit für BDE-209 in der Luft auf (de Wit, 2009).

### 6.3.3 Vergleich mit Grenzwerten/ Richtwerten/ Zielwerten



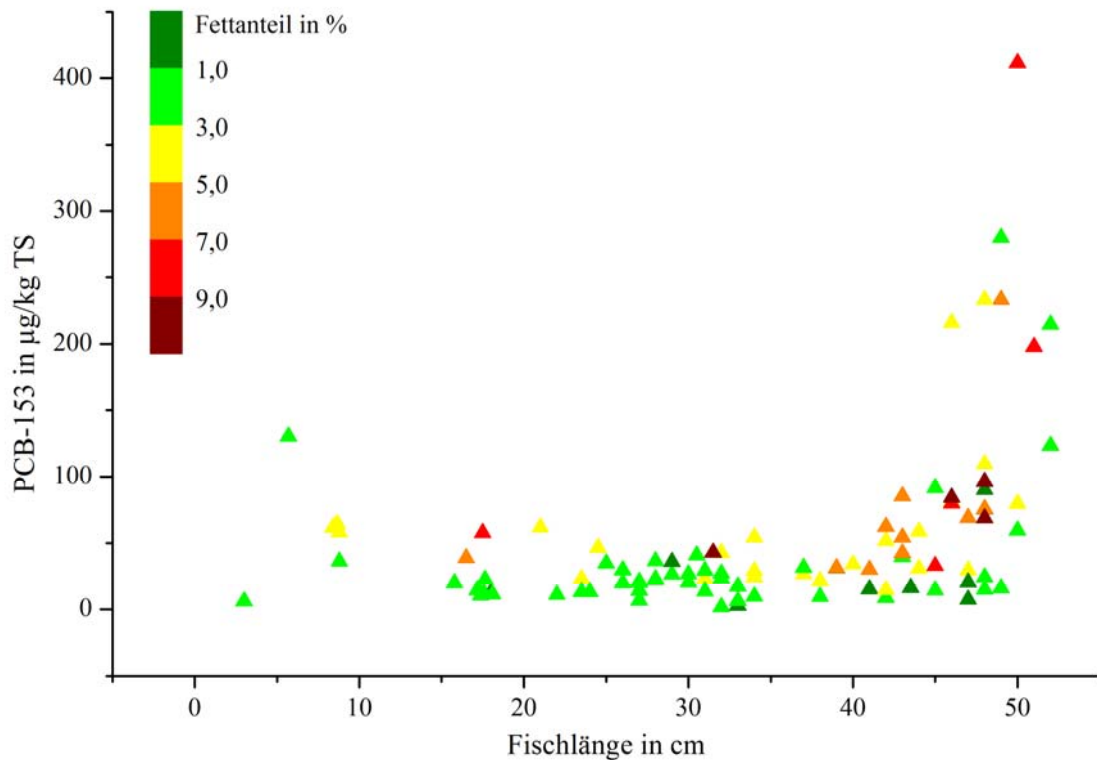
**Abb. 28:** Box-Whisker-Plot der gemessenen PCB-Konzentrationen im Vergleich zu den Höchstmengen nach Kontaminanten-VO (rot dargestellt).

Die in Brachsenfilets bestimmten PCB-Konzentrationen (bez. Frischgewicht) liegen sowohl für die Medianwerte als auch für die Maximalwerte deutlich unterhalb der gesetzlich festgelegten Grenzwerte (Kontaminanten-VO, siehe Kap. 4.5).

Für PBDE, die in deutlich geringeren Konzentrationen vorliegen, bestehen bislang weder eindeutige Richtwerte noch Empfehlungen (siehe Kap. 4.5).



### 6.3.4 Abhängigkeit der Konzentrationen vom Alter- bzw. Länge- und Fettgehalt der Fischproben



**Abb. 29: PCB-153 - Konzentration in Abhängigkeit von der Fischlänge und dem ermittelten Fettanteil.**

In Abb. 29 ist der PCB-153 –Gehalt des Muskelfleisches in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  FG als Funktion der Fischlänge dargestellt. Zusätzlich ist der Anteil an Fett farblich kodiert dargestellt. Die Darstellung berücksichtigt keine möglichen regionspezifischen Abhängigkeiten (vergleiche hierzu auch Kapitel 6.3.1.), da die Fischproben von sämtlichen Probennahmestellen stammen. Das Diagramm zeigt, dass die Konzentrationen dieses PCB-Kongeners bis zu etwa einer Fischlänge von 40 cm nicht mit zunehmender Körperlänge ansteigen. PCB-153 hat einen relativ hohen  $\log K_{ow}$  von ca. 6,8 (siehe Tab. 34 im Anhang); der Biokonzentrationsfaktor ist für solche stark lipophilen Substanzen häufig nicht mehr proportional zum  $\log K_{ow}$ , da der Durchtritt durch die Membran nicht gewährleistet ist. Im Bereich der Körperlänge von  $> 40$  cm treten zum Teil erhebliche Unterschiede in den Konzentrationen auf, die bis zu einem Faktor 20 betragen können. Es lässt sich erkennen, dass im Allgemeinen höhere Konzentrationen vor allem bei längeren, d.h. älteren Tieren

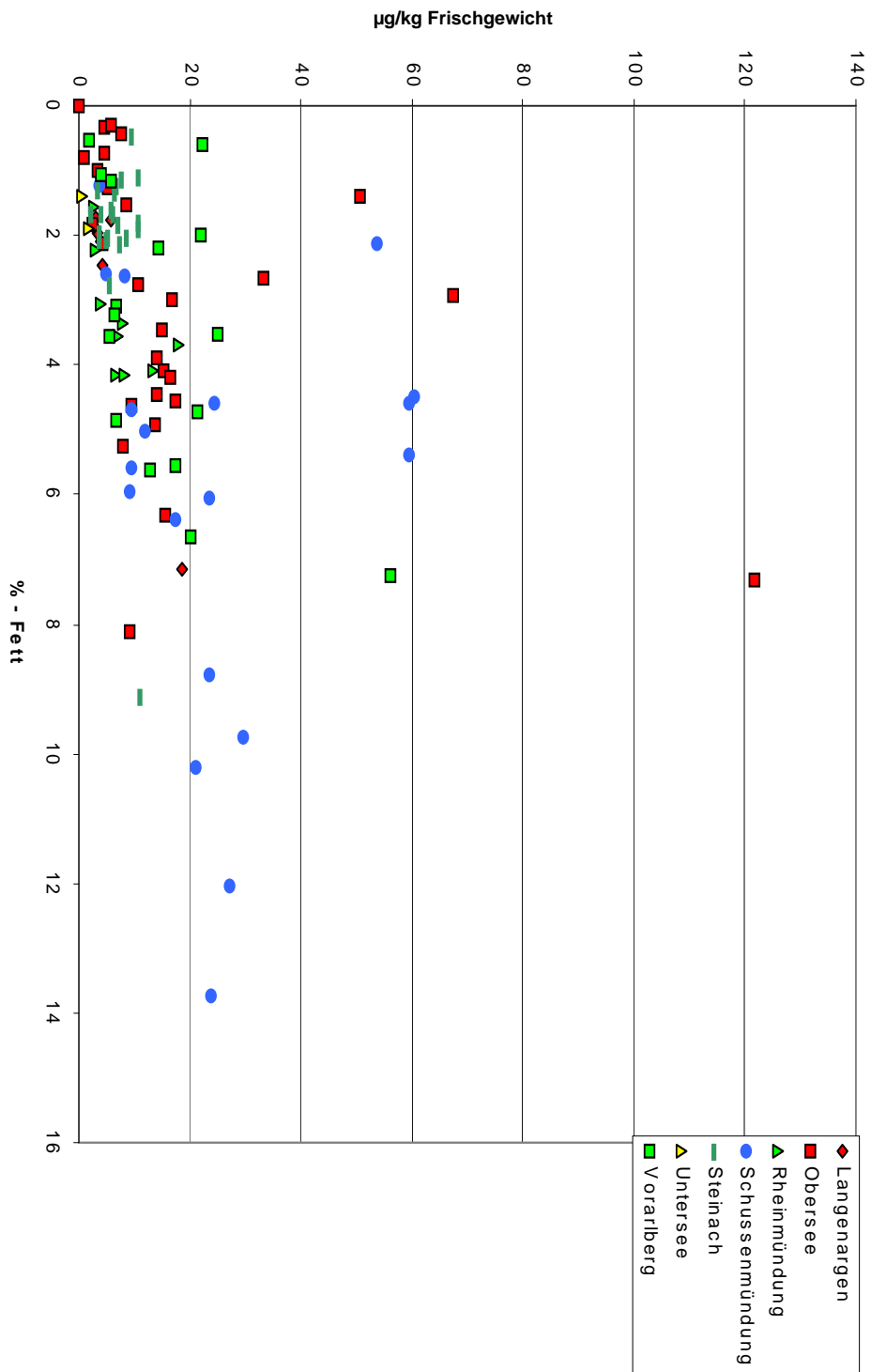
auftreten, umgekehrt aber längere Tiere nicht grundsätzlich höhere Konzentrationen aufweisen.

Die Fettgehalte sind bei größeren Exemplaren ebenfalls ganz unterschiedlich. Höhere Fettgehalte korrelieren aber nicht grundsätzlich mit höheren Schadstoffgehalten. Bezieht man die Konzentrationen auf den Fettgehalt statt auf das Frischgewicht so führt das deshalb lediglich zu einer geringfügigen Änderung im Diagramm.

Zudem ist zu beachten, dass in dieser Arbeit bis zu einer Größenklasse von 29 cm Poolproben eingesetzt wurden, was individuelle Unterschiede verwischt. Bei jüngeren Einzelexemplaren kann der PCB-Gehalt im Muskelfleisch also durchaus stark unterschiedlich sein. Die Größenklasse bis 9 cm Länge enthält 385 Individuen, während die Klassen > 19 cm nur noch eine Anzahl von 11 Individuen beinhaltet. Zudem ist zu berücksichtigen, dass Einzelindividuen mit Konzentrationen > 20 µg/kg FG aus unterschiedlichen Bereichen des Sees, wie der Schussen, Obersee und Vorarlberg, stammen.

### **6.3.5 Abhängigkeiten der Konzentrationsprofile vom Alter, Länge und Fettgehalt der Fische**

Trägt man die auf das Frischgewicht bezogene Konzentration von PCB-153 (log Kow 6,83; siehe Tab 34) in den Filetproben gegen den Fettgehalt der Proben (ermittelt aus den extrahierbaren Anteilen) auf, so ergibt sich ein Trend zu ansteigenden PCB-Konzentrationen mit zunehmendem Fettgehalt (Abb. 30). Ein direkter Zusammenhang von Fettgehalt und Körperlänge lässt sich nicht feststellen. Dabei ist auch hier zu beachten, dass die Verteilung der Größenklassen der Fische in den einzelnen Untersuchungsbereichen nicht homogen ist.



**Abb. 30: Konzentration von PCB-153 in Brachsenfilet als Funktion des Fettgehaltes.**

Die für PCB beschriebene Zunahme der Schadstoffkonzentrationen mit steigendem Fettgehalt lässt sich aufgrund der Korrelation der PBDE- mit den PCB-Konzentrationen auch auf das Kongener BDE-47 übertragen.

### **6.3.6 Zeitliche Änderung der Belastungssituation und Aufnahme - Aspekte mehrerer überlagerter Einflussgrößen**

Zu beachten ist, dass auch bei den PBDE in jüngerer Zeit Veränderungen temporaler Trends auftreten. Über einen Anstieg der PBDE-Konzentrationen bis zur Jahrtausendwende wurde verschiedentlich berichtet. Ab dem Zeitpunkt des Inkrafttretens freiwilliger Produktions- und Anwendungsverbote und legislativer Beschränkungen wurde ein Stagnieren und in jüngster Zeit sogar ein Rückgang der Umweltkonzentrationen beschrieben. Dieser Untersuchung zur Feststellung altersabhängiger Akkumulation könnte also durchaus durch temporale Konzentrationstrends überlagert sein. Beachten Sie bitte hierzu auch die Ausführungen in Kap. 6.3.2 Literaturdaten und Hintergrunddaten der Umweltprobenbank des Bundes – Trends.

## ***6.4 Schlussbetrachtung und matrixübergreifende Betrachtung***

### **6.4.1 PCB- und PBDE-Konzentrationen und -Verhältnisse in den Proben – Anreicherung immer ein Problem des Bezugs**

Trägt man die PBDE-Konzentrationen gegen die PCB-Konzentrationen (PBDE<sub>7</sub>:PCB<sub>6</sub>) auf, so ergibt sich über alle untersuchten Fischproben ein näherungsweise linearer Zusammenhang mit einem PBDE : PCB-Verhältnis von ca. 1 : 12,4 ( $r^2 = 0,84$ ). Bei sieben Poolproben von *Dreissena polymorpha* lag das Verhältnis bei ca. 1 : 9. Wegen zum Teil erheblicher Streuungen (1 : 4 bis 1 : 20) bzw. uneinheitlicher Verhältnisse ist ein direkter Vergleich mit der Belastung entsprechender Sedimentproben nicht ohne weiteres möglich.

### **6.4.2 Anreicherung bestimmter Kongenere – Aufnahme oder Abbau**

Die Kongenerenprofile der PCB<sub>6</sub> stimmen bei den untersuchten 105 Brachsenfiletproben weitestgehend überein: es dominiert grundsätzlich das hexachlorierte Kongener PCB-153, gefolgt vom hexachlorierten PCB-138 und dem pentachlorierten PCB-101. Der Vergleich der PCB<sub>6</sub>-Konzentrationen mit den PCB<sub>8</sub>-Konzentrationen ( $\Sigma$ PCB<sub>6</sub> + PCB-118 (pentachloriert) + PCB-194 (octachloriert) zeigt eine sehr gute Korrelation ( $r^2 = 0,999$ ), wobei keine Verschiebungen der PCB-Kongenerenprofile bezüglich des Chlorierungsgrades in Abhängigkeit von Frischgewicht, Fettgehalt, Körperlänge usw. auftreten. Das PCB-Muster ist also nicht von den genannten fischbezogenen Parametern abhängig, daher scheint auch keine Standortabhängigkeit zu bestehen.

### **PCB-Verteilung in den verschiedenen Matrices**

Zwischen der PCB-153-Konzentration und der PCB<sub>6</sub>-Konzentration in Fischproben besteht ein lineares Verhältnis mit  $r^2 = 0,997$ . Die Ausgleichfunktion hat eine Steigung von 2,6. In den untersuchten Sedimentproben beträgt die Steigung 3,5, bei den Muschelproben bei 2,8. Dies deutet auf eine vermehrte „Anreicherung“ von PCB-153 in Organismen hin und entspricht auch den Befunden in zahlreichen anderen Veröffentlichungen (Covaci, 2006; de Boer, 2010; Looser, 1998).

### PBDE-Verteilung in den verschiedenen Matrices

In den untersuchten Fischproben liegt das Konzentrationsverhältnis von BDE-47 (tetrabromiert) zu BDE-100 (pentabromiert) im Mittel bei 100:16 mit einer hohen Korrelation von  $r^2 = 0,96$ , das Verhältnis von BDE-47 zu BDE-154 (hexabromiert) bei 100 : 6,2 mit  $r^2 = 0,92$ . Damit weicht das Kongenerenprofil erheblich von den Verteilungen ab, die in den Sedimenten und Muschelproben ermittelt wurden, und auch erheblich von den Kongenerenprofilen der technischen Pentabromdiphenylether-Mischung. Diese starken Abweichungen in den Verhältnissen in den Fischproben lassen entweder auf eine isomerenspezifische Aufnahme oder einen isomerenspezifischen Abbau schließen.

Zum Vergleich mit anderen Matrices sind in Tab. 21 die PBDE-Befunde in baden-württembergischen Klärschlämmen (n = 30) und kommerziellen Pentabromdiphenylether-Mischungen zusammengestellt. Bromkal 70-5DE wurde in Deutschland produziert, DE-71 ist das entsprechende amerikanische Produkt. Die Zusammensetzung dieser Mischungen kann natürlich auch zeitweisen, produktionstechnisch begründeten Schwankungen unterworfen sein.

Die Angaben in Tab. 21 zeigt den jeweiligen %-Anteil des Kongeners (BDE-47, BDE-99 und BDE-100) an der Summe der PBDE<sub>7</sub>. Die Werte wurden als Mittelwerte aus allen Proben berechnet. Die Angaben zu den technischen Mischungen wurden aus der Literatur (La Guardia, 2006) entnommen.

**Tab. 21: PBDE-Kongenerenverteilungen in verschiedenen Matrices.**

Umrechnung aus Literaturangaben; alle Angaben in %; F 47/100: Verhältnis BDE-47/100 normiert auf BDE-47 = 100 %.

Matrix	BDE-47	BDE-99	BDE-100	F 47/99	F 47/100	F 99/100
Sediment**	46,0	39,9	7,3	86,7	15,8	18,3
Muschel**	42,3	35,4	9,6	83,7	22,6	27,1
Fischfilet**	75,5	< 1	<b>12,5</b>	< 1	16,6	< 1
Klärschlamm**	32,0	38,8	5,5	121,3	17,2	17,2
Bromkal 70-5DE*	39,5	41,5	7,2	105,1	18,3	18,2
DE-71*	32,9	41,9	11,3	127,4	34,3	27,0

\* (La Guardia, 2006) \*\* (eigene Messungen)

Betrachtet man nun die in Tab. 21 dargestellten Verhältnisse, die sich über Ausgleichsfunktionen mit guter Korrelation ergaben, genauer, stellt man fest, dass sich zwischen den Matrices Verschiebungen gegenüber den technischen Mischungen ergeben.

Vergleicht man die Anteile an BDE-47 in den verschiedenen Matrices nimmt der Anteil in folgender Reihenfolge zu: Klärschlamm < DE-71 < Bromkal 70-5DE < Muschel < Sediment < Fischfilet.

Dies könnte auf unterschiedliche Transport- bzw. Abbauphänomene hindeuten. Durch Polaritäts- bzw. die Lipophilie unterschiedlicher Kongenere kann beispielweise die Aufnahme in den Organismus beeinflusst sein. Hinzu kommen Unterschiede bei der Geschwindigkeit der Metabolisierung im Organismus der Fische. So wird häufig in der Literatur vom schnellen Abbau von BDE-99 zu BDE-47 und dem Abbau von BDE-183 zu BDE-154 berichtet. Klärschlamm zeigt diese Charakteristik nicht. Das Verhältnis BDE-47/99 in Muscheln und Sedimenten hat Ähnlichkeit mit dem Verhältnis, wie es in dem in Deutschland hergestellten Bromkal 70-5DE-Mischung vorkommt, im Unterschied zum Klärschlamm, wo das lipophile BDE-99 offensichtlich eine höhere Anreicherung erfährt.

Ein sehr interessanter Aspekt ergibt sich beim Verhältnis von BDE-99 zu BDE-100, das in Fischproben deutlich niedriger war als bei Muscheln. Dieser Effekt wird in einer Vielzahl von Untersuchungen (siehe hierzu Kap. 4.3) bestätigt. Zum Teil war das Kongener BDE-99 in den untersuchten Fischproben nicht mehr nachweisbar. Dies deutet darauf hin, dass BDE-99 schlechter als andere Kongenere bzw. Isomere in den Organismus Fisch aufgenommen werden. Auch in der Literatur wird dies als Indiz für die isomerenspezifische Aufnahme bzw. Transformation gedeutet. Auffällig ist auch, dass die Konzentrationsverhältnisse von BDE-47 zu BDE-100 bei den Sedimenten und Muscheln, dem Fischfilet, den Klärschlämmen und bei der kommerziellen 70-5DE-Mischung im gleichen engen Bereich zwischen 15,8 % bis maximal 22,6 % liegen. Diesem Hinweis wurde durch die Untersuchung der inneren Organe der Brachsen weiter nachgegangen (siehe Tab. 22). Auch in diesen Matrices wurde eine mit den Fischfilets vergleichbare Verteilung gefunden. Möglicher Weise wird der Anteil der Aufnahme bestimmter PBDE-Kongenere über die Haut – entweder direkt über die Wasserphase oder über Schwebstoffe – auch gegenüber der Aufnahme über die Nahrung unterschätzt.

**Tab. 22: Verhältnis BDE-47 zu BDE-100 in verschiedenen Matrices.**

Alle Angaben in %; Verhältnis BDE-47/100 normiert auf BDE-47 = 100 %. \* eigene Arbeit, \*\*mit Darminhalt (hauptsächlich Sediment), alle Proben stellen Mittelwerte dar (n = 3) aus einem Pool von bis zu fünf Fischen.

Matrix	F BDE-47/100	Literaturstelle
Haut	15,6	*
Kiemen	17,0	*
Darm	29,1**	*
Niere	16,6	*
Leber	14,5	*
Herz	10,8	*
Filet	16,6	*
Geschlechtsorgane (weibl.)	15,6	*
Geschlechtsorgane (männl.)	7,9	*
Sediment	15,8	*
Muscheln	22,6	*

### 6.4.3 Hinweise für zukünftige Monitoring-Projekte und Ausblick

Vor dem Hintergrund des vorsorglichen Gewässerschutzes sollte die zeitliche Entwicklung der Umweltbelastung durch diese Schadstoffe zukünftig genau beobachtet werden, z.B. in Form eines regelmäßigen vorsorglichen Monitorings. Forschungsbedarf besteht nach wie vor hinsichtlich der Eintragspfade und Quellen sowie der Abbauege und -kinetiken.

So sollte bei zukünftigen Projektierungen eine detaillierte Untersuchung von einzelnen Fischorganen (einschließlich Haut) vorgenommen und auch andere Fischarten einbezogen werden. Zum Herausarbeiten potenzieller regionspezifischer Unterschiede bei den Fischen und einer möglichen altersabhängigen Belastung (Anreicherung) ist eine homogene Verteilung der Größenklassen innerhalb und zwischen einzelnen Untersuchungsgebieten erforderlich. Zur Klärung von substanzspezifischen Unterschieden beim Transport- und der Aufnahme sollten zusätzlich zu Sedimenten auch reine Wasserphasen und Schwebstoffe untersucht werden. Die Frage, ob es regionale Unterschiede in der Belastung gibt, verursacht z.B. durch unterschiedliche Eintragspfade oder Quellen, könnte über analoge Untersuchungen verschiedener Bodenseezuflüsse herausgearbeitet werden. Ein Ansatz zur Verringerung des Eintrags der Substanzen in den Bodensee könnte in der Reduzierung des Restpartikelaustrags kommunaler Kläranlagen liegen. Dazu müssten Partikelphasen separat untersucht werden.



## 7. Literatur- und Quellenverzeichnis

- Accardi-Dey, A., Gschwend, P.M., 2002. Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbents in sediments. *Environ. Sci. Technol.* 36, 21–29.
- Ahlborg, U.G., Becking, G.C., Birnbaum, L.S., Brouwer, A., Derks, H.J., Feeley, M., et al., 1992. Toxic equivalent factors for dioxin-like PCBs. *Chemosphere* 28, 1049–1068.
- Ahn, M.-Y., Filley, T., Jafvert, C.T., Nies, L., Hua, I., Bezares-Cruz, J., 2006. Photodegradation of decabromodiphenyl ether adsorbed onto clay minerals, metal oxides and sediment. *Environ. Sci. Technol.* 40, 215–220.
- Alaee, M., Arias, P., Sjödin, A., Bergman, A., 2003. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environ. Int.* 29, 683–689.
- Alaee, M., Luross, J.M., Whittle, D.M., Sergeant, D.B., 2002. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers in the Lake Ontario pelagic food web. *Organohal. Comp.* 57, 427.
- Allchin, C.R., Morris, S., 2003. Hexabromocyclododecane (HBCD) diastereoisomers and brominated diphenyl ether congener (BDE) residues in edible fish from the rivers Skerne and Tees, U.K.. *Organohal. Comp.* 61, 41.
- Antusch, E., 1999. Lokalisierung organischer Schadstoffemissionen in kommunale Abwasserkanäle durch Sielhautuntersuchungen. Diss., Universität Karlsruhe.
- ATSDR, 2000. Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services Atlanta, Georgia.
- Ballschmiter, K., Zell, M., 1980. Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. *Fresenius J. Anal. Chem.* 302, 20–31.
- BfR, 2008. Vorgeschlagene EU-Höchstgehalte für nicht dioxinähnliche Polychlorierte Biphenyle (ndl-PCB) in Lebensmitteln sind zu hoch. Aktualisierte Stellungnahme. Nr. 029/2008, BfR.
- Bhavsar, S.P., Gandhi, N., Gewurtz, S.B., Tomy, G.T., 2008. Fate of juvenile Lake Trout estimated using a dynamic multichemical fish model. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3724–3731.
- BMU, 2007. Übersicht nationaler Höchstmengen in verschiedenen EU-Mitgliedstaaten für nicht-dioxinähnliche PCB in Lebensmitteln. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. [www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/legislation\\_pcb\\_eu.pdf](http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/legislation_pcb_eu.pdf), zuletzt aktualisiert am Feb. 2010, zuletzt geprüft am 11.01.2011.

Bogdal, C., Schmid, P., Kohler, M., Müller, C.E., Lozza, S., Bucheli, T.D., et al., 2008. Sediment record and atmospheric deposition of brominated flame retardants and organochlorine compounds in Lake Thun, Switzerland: Lessons from the past and evaluation of the present. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6817–6822.

Bogdal, C., Naef, M., Schmid, P., Kohler, M., Zennegg, M., Bernet, D., et al., 2009. Unexplained gonad alterations in whitefish (*Coregonus spp.*) from Lake Thun, Switzerland: Levels of persistent organic pollutants in different morphs. *Chemosphere* 74, 434–440.

Bogdal, C., Schmid, P., Zennegg, M., Anselmetti, F.S., Scheringer, M., Hungerbühler, K., 2009. Blast from the past: Melting glaciers as a relevant source for persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 43, 8173–8177.

Böhm, U., 2007. Stoffbeschränkungen in elektronischen Produkten für den chinesischen Markt durch die "China-ROHS". Industrie- und Handelskammer Hochrhein-Bodensee, zuletzt aktualisiert am 11.04.2007, zuletzt geprüft am 26.12.2010.

Boon, J.P., Lewis, W.E., Tjoen-A-Choy, M.-R., Allchin, C.R., Law, R.J., De Boer, J., et al., 2002. Levels of polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants in animals representing different trophic levels of the North Sea food web. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4025–4032.

Bopp, K., 2005. Bestimmung von polychlorierten Biphenylen und polybromierten Diphenylethern in Süßwasserfischen. Diplomarbeit. Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart.

Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M., Jones, K.C., 2002. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - a mass balance approach. 1. Global production and consumption. *Sci. Total Environ.*, 290, 181–198.

Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M., Jones, K.C., 2007. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - A mass balance approach: 3. An update. *Sci. Total Environ.* 377, 296–307.

Bruckmeier, B.F.A., Jüttner, I., Schramm, K.-W., Winkler, R., Steinberg, C., Kettrup, A., 1997. PCBs and PCDD/Fs in lake sediments of Großer Arbersee, Bavarian Forest, South Germany. *Environ. Poll.* 95, 19–25.

Burreau, S., Axelman, J., Broman, D., Jakobsson, E., 1997. Dietary uptake in pike (*Esox lucius*) of some polychlorinated biphenyls, polychlorinated naphthalenes and polybrominated diphenyl ethers administered in natural diet. *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 2508–2513.

Cheaib, Z., Grandjean, D., Kupper, T., De Alencastro, L.F., 2009. Brominated flame retardants in fish of Lake Geneva (Switzerland). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 82, 522–527.

Chen, G., Bunce, N.J., 2003. Polybrominated diphenyl ethers as Ah receptor agonists and antagonists. *Toxicol. Sci.* 76, 310–320.

Chen, G., Konstantinov, A.D., Chittim, B.G., Joyce, E.M., Bols, N.C., Bunce, N.J., 2001. Synthesis of polybrominated diphenyl ethers and their capacity to induce CYP1A by the Ah receptor mediated pathway. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3749–3756.

Chen, S.-J., Luo, X.-J., Lin, Z., Luo, Y., Li, K.-C., Peng, X.-Z., et al., 2007. Time trends of polybrominated diphenyl ethers in sediment cores from the Pearl River estuary, south China. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5595–5600.

Covaci, A., Gheorghe, A., Hulea, O., Schepens P., 2006. Levels and distribution of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in sediments and biota from the Danube Delta, Romania. *Environ. Poll.* 140, 136–149.

Covaci, A., Bervoets, L., Hoff, P., Voorspoels, S., Voets, J., Van Campenhout K., et al., 2005. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in freshwater mussels and fish from Flanders, Belgium. *J. Environ. Monit.* 7, 132–136.

Darnerud, P.O., 2003. Toxic effects of brominated flame retardants in man and wildlife. *Environ. Int.* 29, 841–853.

Davis, J.A., Hetzel, F., Oram, J.J., McKee, L.J., 2007. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in San Francisco bay. *Environ. Res.* 105, 67–86.

De Boer, J., Van Dao Q.T., Leeuwen, S.P.J., Kotterman, M.J.J., Schobben, J.H.M., 2010. Thirty year monitoring of PCBs, organochlorine pesticides and tetrabromodiphenylether in eel from the Netherlands. *Environ. Poll.*, 158, 1228–1236.

De Boer, J., 2004. Brominated flame retardants in the environment - the price for our convenience? *Environ. Chem.* 1, 81–85.

De Wit, C.A., 2002. An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere* 5, 583–624.

De Wit, C.A., Herzke, D., Vorkamp, K., 2009. Brominated flame retardants in the arctic environment - trends and new candidates. *Sci. Total Environ.* 408, 2885–2918.

Deufel, J., Janssen, B., Karremann, R., 2004. *Die Fischerprüfung*. Eugen Ulmer GmbH & Co. Verlag, Stuttgart (Hohenheim).

EFRA, 2007. Market statistics (EU) for 2006 (10.12.2007). European Flame Retardants Association (EFRA). European Chemical Industry Council (cefic), Belgium. [http://www.cefic-efra.com/DocShareNoFrame/docs/7/JMCDOBCDGIPLMPAFDLIOJMPH53V443HA\\_4YW3PDB348BT/EFRA/docs/DLS/EFRA\\_web\\_11-2007\\_Market\\_statistics-1\\_.pdf](http://www.cefic-efra.com/DocShareNoFrame/docs/7/JMCDOBCDGIPLMPAFDLIOJMPH53V443HA_4YW3PDB348BT/EFRA/docs/DLS/EFRA_web_11-2007_Market_statistics-1_.pdf). download am 21.06.2010.

EFSA, 2005. Opinion of scientific panel on contamination in the food chain on a request from the commission related to the presence of non dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCB) in feed and food. *EFSA* 284, 1–137.

Eljarrat, E., De La Cal, A., Raldua, D., Duran, C., Barcelo, D., 2004. Brominated flame retardants in *Alburnus alburnus* from Cinca River Basin (Spain). *Environ. Poll.* 133, 501–508.

Eljarrat, E., De La Cal, A., Raldua, D., Duran, C., Barcelo, D., 2004. Occurrence and bioavailability of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclodecane in sediment and fish from the Cinca River, a tributary of the Ebro River (Spain). *Environ. Sci. Technol.* 38, 2603.

Eriksson, P., Viberg, H., Jakobsson, E., Orn, U., Frederiksson, A., 2002. A brominated flame retardant, 2,2',4,4',5-pentabromo diphenylether: Uptake, retention, and induction of neurobehavioral alterations in mice during a critical phase of neonatal brain development. *Toxicol. Sci.* 67, 98–103.

Falkner, G., 1989. Kurze Mitteilung: *Viviparus ater* am deutschen Bodensee-Ufer. *Heldia - Münchner malakologische Mitteilungen* 5/6.

FFG Elbe, 2009. Hintergrundpapier zur Ableitung der überregionalen Bewirtschaftungsziele für die Oberflächengewässer im deutschen Teil der Flussgemeinschaft Elbe für den Belastungsschwerpunkt Schadstoffe. FFG Elbe. Stand: 02.04.2009.

Frame, G.M., 1996. Complete PCB congener distribution for 17 Aroclor mixtures determined by 3 HRGC systems for comprehensive, quantitative, congener-specific analysis. *J. High Resolut. Chrom.* 19, 657–668.

Frame, G.M., 1997. A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 Aroclors on 20 different HRGC columns 1. Retention and coelution database. *Fresenius J. Anal. Chem.* 357, 701–713.

Frame, G.M., 1997. A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 Aroclors on 20 different HRGC columns 2. Semi-quantitative Aroclor congener distributions. *Fresenius J. Anal. Chem.* 357, 714–722.

Freyhof, J., Kottelat, M., 2008. *Abramis brama*. IUCN Red List of Threatened Species, IUCN 2010, download am 01 April 2010.

Glöer, P., Meier-Brook, C., 2003. Süßwassermollusken. Ein Bestimmungsschlüssel für die Bundesrepublik Deutschland. 13. neubearb. Aufl. Hamburg: Dt. Jugendbund für Naturbeobachtung.

Great Lakes, 2008. Regulatory Updates - Europe. (Stand: 20.03.2008). <http://www.e1.greatlakes.com/fr/regupdates/jsp/europe.jsp>.

Güde, H., 2006. Extremes Niedrigwasser am See. Seespiegel 23, IGKB.

Gülden, M., Turan, A., Seibert, H., 1997. Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern. UBA 102 04 279.

Hagenmaier, H., She, J., Benz, T., Dawidowsky, N., Dünsterhöft, L., Lindig, C., 1992. Analysis of sewage sludge for polyhalogenated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and diphenylethers. *Chemosphere* 25, 1457-1462.

Haglund, P.S., Zook D.R., Buser H.-R., Hu, J., 1997. Identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers and methoxy-polybrominated diphenyl ethers in Baltic biota. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3281–3287.

Harley, K.G., Marks, A.R., Chevier, J., Bradman, A., Sjödin, A., Eskenazi, B., 2010. PBDE concentrations in women's serum and fecundability. *Environ. Health Perspect.* 118, 699-704

HELCOM, 2001. Polychlorierte biphenyle PCBs. A compilation of information, derived from HECOM recommendations, EU-directives, UN-ECE-LRTAP, UNEP and OSPAR, and analysis of appropriate measures aiming at safe handling and reduction of releases of PCB from PCB-containing equipment in use. Helsinki Commission, 1–25.

Hetzenauer, H., Müller, W., Löffler, H., Roßknecht, H., 2002. PCB und Chlorpestizide in Fischen aus baden-württembergischen Seen und aus dem Bodensee. Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Institut für Seenforschung (ISF), 1–33.

Hinderer, M., (2005). Sedimentfalle Bodensee. *Angewandte Sedimentgeologie*, Veranstaltung der Bundesanstalt für Gewässerkunde, Institut für Gewässerkunde, TU Darmstadt 4, 3–17.

Hites, R.A., 2004. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: A meta-analysis of concentrations. *Environ. Sci. Technol.* 38, 945–956.

Hung, C.C., Gong, G.-C., Jiann, K.-T., Yeager, K.M., Santschi, P.H., Wade, T.L., et al., 2006. Relationship between carbonaceous materials and polychlorinated biphenyls (PCBs) in the sediments of the Danshui River and adjacent coastal areas, Taiwan. *Chemosphere* 65, 1452–1461.

IBKF, Berg, R., Blank, S., 2009. Die Fischerei im Bodensee-Obersee im Jahre 2008. Gesamtbericht. herausgegeben von Internationale Bevollmächtigtenkonferenz für die Bodenseefischerei (IBKF) 2009. Fischereiforschungsstelle des Landes Baden-Württemberg, Langenargen. <http://www.ibkf.org>.

IGKB, 2004. Der Bodensee. Zustand - Fakten - Perspektiven. Bilanz 2004. 1. Aufl. Internationale Gewässerschutz Kommission für den Bodensee (IGKB). [www.igkb.org](http://www.igkb.org).

IGKB, 2006. Leitfaden Verbingung von Sedimenten aus Häfen und Schifffahrströmen im Bodensee. [www.igkb.org](http://www.igkb.org).

IGKB, 2008. Limnologischer Zustand des Bodensees. Grüner Bericht 36, herausgegeben von IGKB. Institut für Seenforschung der Landesanstalt Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW).

IGKB, 2009. Bodensee-Untersuchung-Seeboden (BUS). Forschungsprojekt von 2003-2006. Blauer Bericht 56, herausgegeben von Internationale Gewässerschutz Kommission für den Bodensee (IGKB). [www.igkb.org](http://www.igkb.org).

ISSG, 2003. Global invasive species database. *Dreissena polymorpha* (mollusc). [www.issg.org](http://www.issg.org), Stand: 22.09.2009.

Jantz, B., 1996. Wachstum, Reproduktion, Populationsentwicklung und Beeinträchtigung der Zebrauschel (*Dreissena polymorpha*) in einem großen Fließgewässer, dem Rhein. Diss., Universität Köln.

Jenker, H., 1983. Brandschutzausrüstung für Thermoplaste, Taschenbuch der Kunststoff-Additive, Carl Hanser Verlag.

Jensen, S., 1966. Report of a new environmental hazard. *New Scientist* 32, 612.

Johnson, A., Olson, N., 2001. Analysis and occurrence of polybrominated diphenyl ethers in Washington State freshwater fish. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 41, 339–344.

Josefsson, S., Leonardsson, K., Gunnarsson, J.S., Wiberg, K., 2010. Bioturbation-driven release of buried PCBs and PBDEs from different depths in contaminated sediments. *Environ. Sci. Technol.* 44, 7456-7464.

Kierkegaard, A., Balk, L., Tjärnlund, U., De Wit, C.A., Jansson, B., 1999. Dietary uptake and effects of decabromodiphenyl ether in the rainbow trout (*oncorhynchus mykiss*). *Environ. Sci. Technol.* 33, 1612–1617.

Kierkegaard, A., Sellstrom, U., Bignert, A., 1999. Temporal trends of polybrominated diphenyl ether (PBDE), a methoxylated PBDE, and hexabromocyclododecane (HBCD) in Swedish biota. *Organohal. Comp.* 40, 367.

Kirschner, M., 2007. RoHS/WEEE regulations and standards. RoHS in China. Design Chain Associates, LLC, stand: 15.03.2007, zuletzt geprüft am 06.02.2011.

Kleinkemper, J., Gälli, R., 2007. Sedimente am Hochrhein. Kurzbericht BMG Engineering AG, Schweizerische Bundesamts für Umwelt (BAFU).

Koeman, J. H., De Ten Noever de Brauw, M.C., De Vos, R.H., 1969. Chlorinated biphenyls in fish, mussels and birds from the river Rhine and the Netherlands coastal area. *Nature* 221, 1126–1128. <http://www.nature.com/nature/journal/v221/n5186/pdf/2211126a0.pdf>.

Kohler, M., Zennegg, M., Bogdal, C., Gerecke, A.C., Schmid, P. Heeb, N.V., et al., 2008. Temporal trends, congener patterns, and sources of octa-, nona-, and decabromodiphenyl ethers (PBDE) and hexabromocyclododecanes (HBCD) in Swiss lake sediments. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6378–6384.

Koistinen, J., Herve, S., Ruokojärvi, P., Koponen, J., Vartiainen, T., 2010. Persistent organic pollutants in two Finnish watercourses: Levels, congener profiles and source estimation by mussel incubation. *Chemosphere* 80, 625–633.

Kopp, J., 2005. Potenzielle Einflüsse von Niedrigwasser (NW) auf den Lebensraum und die Lebensbedingungen von Wasserorganismen und auf die Gewässergüte.. Bericht zu den Veranstaltungen 4/2005. Bundesanstalt für Gewässerkunde.

Kuch, B., Körner, W., Hagenmaier, H., 2001. Monitoring von bromierten Flammschutzmitteln in Fließgewässern, Abwässer und Klärschlämmen in Baden-Württemberg. Abschlussbericht FZKA - BWPLUS, BWB 99011.

La Guardia, M.J.; Hale, R.C., Harvey, E., 2006. Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6247–6254.

Labandeira, A., Eljarrat, E., Barceló, D., 2007. Congener distribution of polybrominated diphenyl ethers in feral carp (*Cyprinus carpio*) from the Llobregat River, Spain. *Environ. Poll.* 146, 188–195.

Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (LfU), 2005. Wirbellose Neozoen im Bodensee. Neu eingeschleppte invasive Benthos-Arten Monitoringprogramm Bodenseeufer 2004. 1. Aufl. JVA Mannheim – Druckerei. (3-88251-289-X). <http://www.neozoen-bodensee.de/projekt/bisher-erschienen>.

Landis, W.G., Yu, M.-H., 1999. Introduction to environmental toxicology. Impacts of chemicals upon ecological systems. Lewis Publishers 2, CRC Press LLC.

Law, R.J., Alae, M., Allchin, C.R., Boon, J.P., Lebeuf, M., Lepom, P., Stern, G.A., 2003. Levels and trends of polybrominated diphenylethers and other brominated flame retardants in wildlife. *Environ. Int.* 29, 757–770.

Law, R.J., Allchin, C.R., De Boer, J., Covaci, A., Herzke, D., Lepom, P., et al., 2006. Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. *Chemosphere* 64, 187–208.

Law, R.J., Herzke, D., Harrad, S., Morris, S.B.P., Allchin, C.R., 2008. Levels and trends of HBCD and BDEs in the European and Asian environments, with some information for other BFRs. *Chemosphere* 73, 223–241.

Lee, K.-T., Tanabe, S., Koh, C.-H., 2001. Contamination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from Kyeonggi bay and nearby areas. *Mar. Poll. Bull.* 42, 273–279.

Leisewitz, A., Kruse, H., Schramm, E., 2000. Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel. Ergebnisse und zusammenfassende Übersicht. Bericht Nr. 01/27 (000171/1). Umweltbundesamt, Berlin.

Leisewitz, A., Schwarz, W., 2000. "Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel. Flammhemmende Ausrüstung ausgewählter Produkte - anwendungsbezogene Betrachtung: Stand der Technik, Trend, Alternativen". Bericht Nr. 01/27. Umweltbundesamt, Berlin.

Lepom, P., Karasyova, T., Sawal, G., 2002. Occurrence of polybrominated diphenyl ethers in freshwater fish from Germany. *Organohal. Comp.* 58, 209–212.

Lepom, P., Karasyova, T., Sawal, G., 2003. Polybrominated diphenyl ethers in liver and muscle tissue of freshwater fish from Germany. *Organohal. Comp.* 61, 135–138.

Li, Y.-F., Herner T., Liu, L., Zhang, Z., Ren, N.-Q., Jia, H., Ma, J., Severko E., 2010. Polychlorinated biphenyls in global air and surface spile: Distributions, air - soil exchange, and fractionation effect. *Environ. Sci. Technol.* 44, 2784-2790.

Lilienthal, H., Hack, A., Roth-Harar, A., Grande, S.W., Talsness C.E., 2006. Effects of developmental exposure to 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether (PBDE-99) on sex steroids, sexual development, and sexually dimorphic behavior in rats. *Environ. Health Perspect.* 18, 2-19.

Löffler, H., 1982. Zur Ökologie des Brachsen (*Abramis brama*) im Bodensee. Diss., Universität Tübingen.

Looser, R., Ballschmiter, K., 1998. Biomagnification of polychlorinated biphenyls (PCBs) in freshwater fish. *Fresenius J. Anal. Chem.* 360, 816–819.

LUBW, 2008. Rote Liste und Artenverzeichnis der Schnecken und Muscheln Baden-Württembergs. 2. überarbeitete Fassung. 1. Auflage (8/2008). Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW), <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de>.

Luross, J.M., Alaei, M., Sergeant, D.B., Whittle, D.M., Solomon, K.R., 2000. Spatial and temporal distribution of polybrominated diphenyl ethers in lake trout from the Great Lakes. *Organohal. Comp.* 47, 73.

Malmvärn, A., Marsh, G., Kautsky, L., Athanasiadou, M., Bergman, Å., Asplund, L., 2005. Hydroxylated and methoxylated brominated diphenyl ethers in the Red Algae *Ceramium tenuicorne* and Blue Mussels from the Baltic Sea. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2990–2997.

Mariussen, E., Fjeld, E., Breivik, K., Steinnes, E., Borgen, A., Kjellberg, G., Schlabach M., 2008. Elevated levels of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish from Lake Mjøsa, Norway. *Sci. Total Environ.* 390, 132–141.

McDonald, T.A., 2002. A perspective on the potential health risks of PBDEs. In: *Chemosphere* 46, 745–755.

Meeker, J.D., Johnson, P.I., Camann, D., Hauser, R., 2009 Polybrominated diphenyl ether (PBDE) concentrations in house dust are related to hormone levels in men. *Total. Environ.* 407, 3425–3429.

Meerts, I., At T.M., Letcher, R.J., Hoving, S., Marsh, G., Bergman, Å., Lemmen, J.G., et al., 2001. In vitro estrogenicity of polybrominated diphenyl ethers, hydroxylated PBDEs, and polybrominated bisphenol and compounds. *Environ. Health Perspect.* 109, 399–407.

Meironyté, D., Bergman, Å., Norén, K., 1998. Analysis of polybrominated diphenyl ethers in human milk. *Organohal. Comp.* 35, 387–390.

Meironyté, D., Bergman, Å., Norén, K., 1999. Analysis of polybrominated diphenyl ethers in human milk. A time-related study, 1972-1997. *J. Toxicol. Environ. Health A* 58, 101.



Meironyte-Guvenius, D., Herrmann, T., Noren, K., 2001. Determination of PBDEs in human milk from the United States. *Organohal. Comp.* 51, 197–200.

MfLU, 2006. Jagd und Artenschutz. Jahresbericht 2006. herausgegeben von Umwelt und ländliche Räume Landes Schleswig-Holstein des Ministerium für Landwirtschaft, 33–34.

Morf, L.S., Tresp J., Gloor, R., Huber, Y., Stengele, M., Zenneg M., 2005. Brominated flame retardants in waste electrical and electronic equipment: substance flows in a recycling plant. *Environ. Sci. Technol.* 39, 8691–8699.

NICNAS (National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme), 2001. Polybrominated flame retardants (PBFRs). Canberra.

Noren, K., Meironyte, D., 1998. Contaminants in Swedish human milk. Decreasing levels of organochlorine and increasing levels of organobromine compounds. *Organohal. Comp.* 38, 1.

OECD, 1994. Risk reduction monograph no. 3: Selected brominated flame retardants 102. Organisation for Economic Co-Operation and Development. Paris.

OECD, 1995. US and European producers of selected brominated flame retardants; voluntary industry commitment covered under OECD's risk reduction program, <http://www.oecd.org/dataoecd/2/62/1944496.pdf>.

OSPAR. 2004. OSPAR/ICES workshop on the evaluation and update of background reference concentrations (B/RCS) and ecotoxicological assessment criteria (EACs) and how these assessment tools should be used in assessing contaminants in water, sediment and biota. Final Report. The Hague, Netherlands. [http://www.ospar.org/documents/dbase/publications/p00214\\_BRC%20EAC%20Workshop.pdf](http://www.ospar.org/documents/dbase/publications/p00214_BRC%20EAC%20Workshop.pdf).

Pfeifer, M., 2009. Ergebnisse der Schadstoffuntersuchung sächsischer Angelfische. Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft, Referat Fischerei. Überbetriebliche Ausbildung Königswartha, 2.

Raab, U., Preiss, U., Albrecht, M., Shahin, N., Parlar, H., Fromme, H., 2008. Concentrations of polybrominated diphenyl ethers, organochlorine compounds and nitro musks in mother's milk from Germany (Bavaria). *Chemosphere* 72, 87–94.

Rayne, S., Ikonou, M.G., Antcliffe, B., 2003. Rapidly increasing polybrominated diphenyl ether concentrations in the Columbia river system from 1992 to 2000. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2847.

Ross, P.S., Couillard, C.M., Ikonou, M.G., Johannessen, S.C., Lebeuf, M., Macdonald, R.W., Tomy, G.T., 2009. Large and growing environmental reservoirs of Deca-BDE present an emerging health risk for fish and marine mammals. *Mar. Poll. Bull.* 58, 7–10.

Rosknecht, H., 1992. Chemische Untersuchungen des Wassers und der Sedimente von 44 Seen in Baden-Württemberg. Herausgegeben von Umweltministerium Baden-Württemberg. 28.

- Safe, S., 1990. Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-p-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), and related compounds: environment and mechanistic consideration which support the development to toxic equivalence factors (TEFs). *Crit. Rev. Toxicol.* 21, 51–88.
- Sanders, J.M., Burka, L.T., Smith, C.S., Black, W., James, R., Cunningham, M.L., 2005. Differential expression of CYP1A, 2B, and 3A genes in the F344 rat following exposure to a polybrominated diphenyl ether mixture of individual components. *Toxicol. Sci.* 88, 127–133.
- Schechter, A., Paepke, O., Tung, K., Stadkal, D., Birnbaum, L., 2004. Polybrominated diphenyl ethers contamination of United States food. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5306–5311.
- Schechter, A., Pavuk, M., Paepke, O., Ryan, J.J., Birnbaum, L., Rosen, R., 2003. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in U.S. mothers' milk. *Environ. Health Perspect.* 111, 1723–1729.
- Scheffknecht, C. 2003. Umweltanalytik - Untersuchung schwer abbaubarer Schadstoffe in hochalpinen Regionen Vorarlbergs. *Schriftenreihe Lebensraum Vorarlberg*, 56.
- Schlüter, C., 2004. Repräsentative Probenarten. Herausgegeben von Umweltprobenbank des Bundes. [www.umweltbundesamt.de/umweltproben/upb18.htm](http://www.umweltbundesamt.de/umweltproben/upb18.htm).
- Schmidt, C., 2010. How PCBs are like Grasshoppers. New research sheds light on global PCB movements. *Environ. Sci. Technol.* 44, 2752.
- Schrenk-Bergt, C., 2005. Schadstoffe in Muscheln - Nachweismethoden und Wirkungen, *Handbuch Angewandte Limnologie* 21. ergänzende Auflage, Kapitel V-3.9. 3-19.
- Schröter-Kermani, C., 2010. Räumlich und zeitliche Trends der PBDE-Konzentrationen in Fischproben der UPB. Umweltbundesamt -FG II 1.2, Berlin. Per Email an Jörg A. Pfeiffer (06.04.2010).
- Schuhmacher, M., Kiviranta, H., Ruokojärvi, P., Nadal, M., Domingo, J.L., 2009. Concentrations of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs in breast milk of women from Catalonia, Spain: A follow-up study. *Environ. Int.* 35, 607–613.
- Schuster, J.K., Gioia, R., Breivik, K., Steinnes, E., Scheringer, M., Jones, K.C., 2010. Trends in European background air reflect reductions in primary emissions of PCBs and PBDEs. *Environ. Sci. Technol.* 44, 6760-6766.
- Schwab, H., 2008. Süßwassertiere. Ein ökologisches Bestimmungsbuch. 1. Aufl. Stuttgart. Ernst Klett Verlag GmbH.
- Schwendt, G., 1996. Taschenatlas der Umweltchemie: Chemie, Analytik, Umwelt. 1. Auflage. Stuttgart. Thieme Verlag.
- Sellström, U., Kierkegaard, A., De Wit, C., Jansson, B., 1998. Polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from a Swedish river. *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 1065–1072.

Sellström, U., Söderström, G., De Wit, C., Tysklind, M., 1999. Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (DeBDE). *Organohal. Comp.* 35, 447.

SHmV, 2007. Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (19. März 2010). Verordnung zur Begrenzung von Konaminanten in Lebensmitteln und zur Änderung oder Aufhebung anderer lebensmittelrechtlicher Verordnungen. *Bundesgesetzblatt* 12, 286–291. [http://www.gesetzesportal.de/jportal/docs/news\\_anlage/gportal/bilder/bgbl1/bgbl110s0286.pdf](http://www.gesetzesportal.de/jportal/docs/news_anlage/gportal/bilder/bgbl1/bgbl110s0286.pdf).

Sinkkonen, S., Rantalainen, A.–L., Paasivirta, J., Lahtipera, M., 2004. Polybrominated methoxy diphenyl ethers (MeO-PBDEs) in fish and guillemot of Baltic, Atlantic and Arctic environments. *Chemosphere* 56, 767-775.

Stapleton, H.M., Alae, M., Baker, J.E., 2003. Debromination of Decabromodiphenylether by juvenile carp (*Cyprinus carpio*) following dietary exposure. *Environ. Sci. Technol.* 38, 112-119.

Stapleton, H.M., Brazil, B., Holbrook, R.D., Carys, L., Mitchelmore, R.B., Konstantinov, A., Potter, D., 2006. In vivo and in vitro debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209) by juvenile Rainbow Trout and Common Carp. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4653–4658.

Stapleton, H.M., Alae, M., Letcher, R.J., Baker, J.E., 2004. Debromination of the flame retardant decabromodiphenyl ether by juvenile carp (*Cyprinus carpio*) following dietary exposure. *Environ. Sci. Technol.* 38, 112–119.

Stapleton, H.M., Letcher, R.J., Baker, J.E., 2004. Debromination of polybrominated diphenyl ether congeners BDE 99 and BDE 183 in the intestinal tract of the Common Carp (*Cyprinus carpio*). *Environ. Sci. Technol.* 38, 1054–1061.

Safe, S., Safe, L., Mullin, M. 1985. Polychlorinated biphenyls: Congener-specific analysis of a commercial mixture and a human milk extract. *J. Agric Food Chem.* 33, 24–29.

Stone, D., 2006. Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in different tissue types from Chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 76, 148–154.

Streets, S.S., Henderson, S.A., Stoner, A.D., Carlson, D.L., Simcik, M.F., Swackhamer, D.L., 2006. Partitioning and bioaccumulation of PBDEs and PCBs in Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7263–7269.

Stroh, K., 2008. Umweltwissen Polychlorierte Biphenyle (PCB). Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU). Augsburg.

Ternes, T., Weil, H., Seel, P., 2000. Belastungen von Fischen mit Umweltchemikalien. Hessisches Landesamt für Umwelt, S. 60–64.

Tomy, G.T., Palace, V.P., Halldorson, T., Braekevelt, E., Danell, R., Wautier, K., et al. 2004 Bioaccumulation, biotransformation, and biochemical effects of brominated diphenyl

ethers in juvenile Lake Trout (*Salvelinus namaycush*). Environ. Sci. Technol. 38, 1496–1504.

Uemura, H., Arisawa, K., Hiyoshi, M., Dakeshita, S., Kitayama, A., Takami, H., et al., 2010. Congener-specific body burden levels and possible determinants of polybrominated diphenyl ethers in the general Japanese population. Chemosphere 79, 706–712.

Ulbrich, S. 2010. Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB), polybromierten Diphenylethern (PBDE) und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Sediment von Zuflüssen des Bodensees. Diplomarbeit. Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart.

UNEP, 2001. Stockholm Convention on persistent organic pollutants. United Nations Environment Programme, UNEP.

UNEP, 2009. Guidance on feasible flame-retardant alternatives to commercial pentabromodiphenyl ether (c-PentaBDE) (UNEP/POPS/COP.4/INF/24). United Nations Environment Programme (UNEP).

UPB, 2009. Umweltprobenbank des Bundes. <http://www.umweltprobenbank.de/de>, zuletzt geprüft am 19.12.2010.

Viberg, H., Fredriksson, A., Jakobsson, E., Örn, U., Eriksson, P., 2003. Neurobehavioral derangements in adult mice receiving decabrominated diphenyl ether (PBDE 209) during a defined period of neonatal brain development. Toxicol. Sci. 76, 112–130.

Vieth, B., Rüdiger, T., Ostermann, B., Mielke, H. 2005. Rückstände von Flammschutzmitteln in Frauenmilch aus Deutschland unter besonderer Berücksichtigung von polybromierten Diphenylethern (PBDE). Abschlussbericht. Bundesamt für Risikobewertung (BfR). (UFOPLAN-Nr. 2002 61 218/03). <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/2921.pdf>.

Vives, I., Grimalt, J.O., Lacorte, S., Guillmón, M., Barceló, D., 2004. Polybromodiphenyl ether flame retardants in fish from lakes in European high mountains and Greenland. Environ. Sci. Technol. 38, 2338–2344.

Voorspoels, S., Covaci, A., Schepens, P., 2003. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine fish species of the Belgian North Sea and the Western Scheldt estuary: Levels, profiles and distribution. Environ. Sci. Technol. 19, 4348–4357.

Voorspoels, S., Covaci, A., Schepens, P., 2003. Polybrominated diphenyl ethers in marine species from the Belgian North Sea and the Western Scheldt estuary: Levels, profiles, and distribution. Environ. Sci. Technol. 37, 4348–4357.

Wagner, B., 2004. Gesamtbericht Fischerei im Bodensee-Obersee 2004. Amt der Vorarlberger Landesregierung, Bregenz Internationalen Bevollmächtigtenkonferenz für die Bodenseefischerei (IBKF) 2005.

Wagner, G., Bartel, M., Klein, R., Neitzke, M., Nentwich, K., Paulus, M., Quack, M., 2003. Richtlinie zur Probenahme und Probenbearbeitung - Dreikantmuschel

Verfahrensrichtlinien für Probenahme, Transport, Lagerung und chemischen Charakterisierung von Umwelt- und Humanorganproben. Umweltbundesamt, Dessau.

Wahl, M., 2008. Molekular-toxikologische Wirkmechanismen polybromierter Diphenylether (PBDE). Diss.. Universität Heidelberg.

Wahl, M., Lahni, B., Guenther, R., Kuch, B., Yang, L., Straehle, U., et al., 2008. A technical mixture of 2,2',4,4'-tetrabromo diphenyl ether (BDE-47) and brominated furans triggers aryl hydrocarbon receptor (AhR) mediated gene expression and toxicity. *Chemosphere* 73, 209–215.

Watanabe, I., Sakai, S., 2003. Environmental release and behavior of brominated flame retardants. *Environ. Int.* 6, 665–682.

Weber, H., Hesecker, H., 2004. Analysis of polybrominated diphenyl ethers in breast milk of German mothers - results of a pilot study. *Fresenius J. Environ. Bull.* 13, 356–360.

Werner, S., 2004. Einfluss überwinternder Wasservögel auf Chara-Arten und Dreissena polymorpha am westlichen Bodensee. Herausgegeben von Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg. Institut für Seenforschung (ISF), 4.

Werner, S., Bauer, H.G., Jakoby, H., Stark, H., Mörtl, M., Schmieder, K., Löffler, H., 2004. Einfluss überwinternder Wasservögel auf Chara-Arten und Dreissena polymorpha am westlichen Bodensee. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Institut für Seenforschung (ISF), 1–73.

Wessels, M., Hetzenauer, H., Roßknecht, H., 2007. Schadstoffe in den Sedimenten des Bodensees. Bodensee-Untersuchung-Seeboden (BUS) Institut für Seenforschung an der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW), Postfach 4253, D-88081 Langenargen.

Wu, J.-P., Luo, X.-J., Zhang, Y., Chen, S.J., Mai, B.X., Yang, Z.-Y., 2009. Biomagnification of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls in a highly contaminated freshwater food web from South China. *Environ. Poll.* 157 904–909.

Yoshimura, T., Hyabuchi, H., 1985. Relationship between the amount of rice oil ingested by patients with Yusho and their subjective symptoms. *Environ. Health Perspect.* 59, 47–51.

Zegers, B.N., Lewis, W.E., Booil, K., Smittenberg, R.H., Boer, W., De Boer, J., Boon, J.P., 2003. Levels of polybrominated diphenyl ether flame retardants in sediment cores from Western Europe. *Environ. Sci. Technol.* 37, 3803–3807.

Zenneg, M., Kohler, M., Gerecke, A. C., Schmid, P., 2003. Polybrominated diphenyl ethers in whitefish from Swiss lakes and farmed rainbow trout. *Chemosphere*, 51, 545–553.

Zhu, L.Y., Hites, R.A., 2004. Temporal trends and spatial distributions of brominated flame retardants in archived fishes from great lakes. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2779–2784.

ZVEI, 1998. Umweltinfo - Kunststoffe in der Elektrotechnik - Aspekte des Brandschutzes, Zentralverband Elektrotechnik- und Elektronikindustrie e.V.

## 8. Anhang

### 8.1 Probennahme Sediment / Muschel

**Tab. 23: Vor Ort bestimmte Leitparameter und Koordinaten**

Probe*	Ort (Bez. entspr. BUS)	n (Stellen)/ (Fahrten**)	Proben- zahl n	Tiefe in m	RW***	HW***	T in °C	Leitf. in µS/cm	O <sub>2</sub> in %-Sätt.	O <sub>2</sub> in mg/L	Cl <sub>A</sub> *** * in µg/L	Trübung FTU**** *
Parameter wurden 50 cm über Grund ermittelt												
S.	Argenmündung	5	10	25	3542107	5271836	7,5	334	74,3	8,9	9,9	5,3
M.	Argenmündung	7	1	39	3542150	5271785	-	-	-	-	-	-
S.	Bregenzer Bucht	5	10	60	3554379	5264956	5,9	235	68,5	8,6	3,3	2,2
M.	Bregenzer Bucht	3	1	16	3554438	5266223	-	-	-	-	-	-
S.	Steinacher Bucht	5	10	21	3534089	5263642	10,1	320	75,5	8,4	1,6	1,8
M.	Steinachacher Bucht	1	1	13	3533745	5263298	-	-	-	-	-	-
S.	Schussenmündung	5	10	20	3538586	5274813	10,1	326	85,3	9,5	2,2	4,9
M.	Schussenmündung	3	1	15	3538369	5275125	-	-	-	-	-	-
S.	Untersee	5	10	22	3498151	5287278	-	-	-	-	-	-
M.	Untersee	1	1	22	3498151	5287278	-	-	-	-	-	-
S.	Seefeldener Aach	5	10	35	3516562	5288082	-	-	-	-	-	-
M.	Seefelder Aach	1	2	35	3516562	5288082	-	-	-	-	-	-
S.	Fischbach-Uttwil	1	2	253	3528372	5276413	-	-	-	-	-	-

\* S. = Sediment, M. = Muscheln

\*\* Anzahl der benötigten Dredschfahrten, um die nötige Anzahl an Muscheln zu bekommen

\*\*\* in Gauß-Krüger Koordinaten (jeweils mittlere Rechts- und Hochwerte) der Probennahme

\*\*\*\* Chlorophyll -A-Gehalte

\*\*\*\*\* Formazine Turbidity Unit

## 8.2 Ermittelte Konzentrationen

Fortsetzung Tab. 24: Sedimente - PCB-Einzelkonzentrationen (alle Angaben in µg/kg Trockensubstanz).

P.- Nr	Ort	Rechtswert		Wasser- tiefe in m	Lage	Trocken- verlust in %	Glüh- verlust in %	PCB								Σ	Σ
		(Gauss- Grüger)	(Gauss- Grüger)					28	52	101	118	153	138	180	194	PCB 8	PCB 6
1	Argen	3542091	5271790	36	tief	49,7	6,0	< BG	0,24	1,39	0,52	3,51	3,89	1,91	4,35	15,8	11,0
2	Argen	3542091	5271790	36	Oberfläche	53,1	6,6	0,82	0,18	0,69	0,23	1,23	1,01	0,74	0,12	5,0	4,7
3	Argen	3542025	5271882	21	tief	50,8	4,9	0,61	0,29	1,50	0,39	2,88	2,23	2,02	0,27	10,2	9,5
4	Argen	3542025	5271882	21	Oberfläche	53,8	5,2	0,90	0,22	0,62	0,22	1,05	0,82	0,72	0,07	4,6	4,3
5	Argen	3542091	5271892	10	tief	41,8	4,8	0,26	0,22	0,64	0,22	1,09	0,93	0,69	0,08	4,1	3,8
6	Argen	3542091	5271892	10	Oberfläche	47,2	5,0	0,28	0,23	0,83	0,24	1,42	1,17	0,88	0,11	5,2	4,8
7	Argen	3542172	5271845	16	tief	48,8	4,1	0,20	0,20	0,87	0,27	1,51	1,65	0,97	0,11	5,8	5,4
8	Argen	3542172	5271845	16	Oberfläche	52,9	5,6	0,18	0,21	0,55	0,21	0,85	0,65	0,54	0,07	3,3	3,0
9	Argen	3542158	5271771	40	tief	56,9	7,4	0,10	0,21	0,56	0,18	0,93	0,69	0,51	0,05	3,2	3,0
10	Argen	3542158	5271771	40	Oberfläche	54,8	6,3	0,14	0,20	0,44	0,17	0,67	0,55	0,34	< NG	2,5	2,3
11	Breg. Bucht	3554451	5264978	60	Oberfläche	59,9	5,5	0,20	0,23	0,48	0,16	0,53	0,43	0,25	0,05	2,3	2,1
12	Breg. Bucht	3554451	5264978	60	tief	54,3	5,7	0,04	0,14	0,34	0,14	0,46	0,61	0,20	< NG	1,9	1,8
13	Breg. Bucht	3554353	5265053	61	Oberfläche	59,8	5,4	0,20	0,28	0,71	0,21	0,62	0,50	0,29	0,03	2,8	2,6
14	Breg. Bucht	3554353	5265053	61	tief	56,2	5,2	0,14	0,50	1,27	0,31	1,12	0,82	0,39	< BG	4,6	4,3
15	Breg. Bucht	3554286	5264986	59	Oberfläche	60,4	4,8	1,23	3,30	8,19	1,27	4,01	2,68	0,98	0,05	21,7	20,4
16	Breg. Bucht	3554286	5264986	59	tief	55,3	5,0	< BG	0,21	0,50	0,17	0,58	0,41	0,59	< NG	2,5	2,3
17	Breg. Bucht	3554344	5264876	60	tief	56,0	4,0	0,22	0,27	0,45	0,14	0,50	0,38	0,21	< BG	2,2	2,0
18	Breg. Bucht	3554344	5264876	60	Oberfläche	60,0	4,8	0,21	0,19	0,40	0,13	0,43	0,33	0,20	< BG	1,9	1,8
19	Breg. Bucht	3554462	5264889	60	Oberfläche	60,7	4,0	0,31	0,31	0,60	0,19	0,56	0,44	0,25	0,03	2,7	2,5
20	Breg. Bucht	3554462	5264889	60	tief	58,6	5,3	0,31	0,27	0,50	1,18	0,59	0,42	0,26	0,03	3,6	2,3
21	Stein. Bucht	3534059	5263665	20	Oberfläche	66,4	6,3	0,24	0,34	0,92	0,51	1,33	1,09	0,79	0,11	5,3	4,7
22	Stein. Bucht	3534059	5263665	20	tief	64,0	5,5	0,20	0,27	1,86	0,55	1,45	1,14	0,89	0,14	6,5	5,8
23	Stein. Bucht	3534057	5263737	20	Oberfläche	67,4	6,3	0,27	0,52	1,92	1,15	3,49	2,74	2,27	0,38	12,7	11,2



**Fortsetzung Fortsetzung Tab. 24: Sedimente - PCB-Einzelkonzentrationen (alle Angaben in µg/kg Trockensubstanz).**

24	Stein. Bucht	3534057	5263737	20	tief	61,5	5,6	0,20	0,52	2,27	1,17	3,07	2,64	2,16	0,58	12,6	10,9
25	Stein. Bucht	3534153	5263686	21	Oberfläche	67,0	6,0	0,29	0,31	0,88	0,53	1,39	1,19	0,82	0,14	5,5	4,9
26	Stein. Bucht	3534153	5263686	21	tief	63,0	5,7	0,20	0,54	1,85	1,25	3,56	2,89	2,28	0,38	12,9	11,3
27	Stein. Bucht	3534148	5263560	23	Oberfläche	60,1	6,2	0,25	0,49	1,44	0,70	1,88	1,76	0,99	0,16	7,7	6,8
28	Stein. Bucht	3534148	5263560	23	tief	59,6	4,1	0,31	0,42	1,33	0,70	2,20	1,80	1,27	0,19	8,2	7,3
29	Stein. Bucht	3534026	5263562	20	Oberfläche	61,9	4,4	0,31	0,42	1,33	0,70	2,20	1,80	1,27	0,19	8,2	7,3
30	Stein. Bucht	3534026	5263562	20	tief	48,2	5,2	0,11	0,49	1,93	1,25	3,63	2,94	2,50	0,45	13,3	11,6
31	Schussen	3538559	5274794	22	Oberfläche	62,1	6,7	0,26	0,21	0,56	0,24	1,30	1,03	0,85	0,14	4,6	4,2
32	Schussen	3538559	5274794	22	tief	60,0	7,7	0,29	0,32	1,15	0,42	2,21	2,82	1,44	0,19	8,8	8,2
33	Schussen	3538490	5274875	18	Oberfläche	63,1	6,8	0,25	0,26	0,76	0,28	1,54	1,32	1,06	0,75	6,2	5,2
34	Schussen	3538490	5274875	18	tief	61,1	7,9	0,26	0,33	1,19	0,43	1,95	1,56	1,26	0,18	7,2	6,5
35	Schussen	3538624	5274888	21	Oberfläche	56,5	5,7	0,25	0,32	1,44	0,50	2,98	2,55	1,99	0,26	10,3	9,5
36	Schussen	3538624	5274888	21	tief	54,7	7,1	0,19	0,49	1,21	0,89	2,66	2,06	2,03	0,29	9,8	8,6
37	Schussen	3538659	5274778	17	Oberfläche	60,8	6,9	0,21	0,20	1,12	0,25	1,94	1,24	1,03	0,15	6,1	5,7
38	Schussen	3538659	5274778	17	tief	58,4	8,9	0,34	0,40	1,19	0,45	2,39	1,92	1,61	0,41	8,7	7,8
39	Schussen	3538600	5274732	23	Oberfläche	62,0	6,0	0,30	0,26	0,70	0,26	1,27	1,01	0,81	0,11	4,7	4,3
40	Schussen	3538600	5274732	23	tief	61,4	7,9	0,27	0,25	0,94	0,39	2,00	1,61	1,30	0,16	6,9	6,4
41	Fischb.-Uttwil	3528372	5276413	253	Oberfläche	60,7	10,4	0,16	0,18	0,44	0,18	0,63	0,50	0,30	0,04	2,4	2,2
42	Fischb.-Uttwil	3528372	5276413	253	tief	60,8	7,1	0,04	0,18	0,39	0,18	0,71	0,58	0,33	0,05	2,5	2,2
43	Untersee	3498125	5287299	22	Oberfläche	82,4	5,6	0,13	0,43	1,54	0,66	2,66	2,15	1,67	0,26	9,5	8,6
44	Untersee	3498125	5287299	22	tief	74,7	7,5	1,73	1,26	3,14	1,79	6,67	5,23	4,15	0,56	24,5	22,2
45	Untersee	3498054	5287223	22	Oberfläche	83,0	10,0	2,01	1,22	3,46	0,86	7,19	5,61	4,60	0,60	25,5	24,1
46	Untersee	3498054	5287223	22	tief	74,7	8,1	1,79	1,28	3,05	1,74	6,43	5,08	3,84	0,50	23,7	21,5
47	Untersee	3498170	5287190	22	Oberfläche	77,6	8,6	1,15	0,89	2,36	1,28	5,03	3,86	3,00	0,36	17,9	16,3
48	Untersee	3498170	5287190	22	tief	73,1	7,9	3,42	2,44	5,80	3,15	11,05	8,77	6,48	0,86	42,0	38,0
49	Untersee	3498256	5287306	22	Oberfläche	79,8	8,7	0,66	0,69	2,11	1,01	3,89	3,66	2,40	0,29	14,7	13,4
50	Untersee	3498256	5287306	22	tief	73,7	8,5	1,52	1,07	1,45	1,64	11,20	7,99	2,95	0,38	28,2	26,2
51	Untersee	3498152	5287373	22	Oberfläche	81,8	11,9	0,31	2,95	1,59	0,73	2,97	2,30	1,91	0,25	13,0	12,0

**Fortsetzung Fortsetzung Tab. 24: Sedimente - PCB-Einzelkonzentrationen (alle Angaben in µg/kg Trockensubstanz).**

52	Untersee	3498152	5287373	22	tief	74,3	8,2	1,72	1,12	3,78	1,90	6,78	5,23	4,21	0,57	25,3	22,8
53	Seefeld. Aach	3516609	5288060	32	Oberfläche	67,4	8,4	2,55	5,11	18,32	5,51	14,05	10,53	6,34	0,43	62,8	56,9
54	Seefeld. Aach	3516609	5288060	32	tief	57,6	9,4	0,07	0,20	0,76	0,29	1,55	1,23	1,12	0,15	5,4	4,9
55	Seefeld. Aach	3516598	5288148	32	Oberfläche	64,0	9,4	0,20	0,18	0,55	0,21	1,09	0,88	0,65	0,08	3,8	3,6
56	Seefeld. Aach	3516598	5288148	32	tief	50,4	10,5	0,38	0,97	5,28	1,79	7,25	6,41	3,51	0,22	25,8	23,8
57	Seefeld. Aach	3516502	5288175	38	Oberfläche	64,3	10,6	0,33	0,39	1,05	0,30	2,00	0,82	0,78	0,10	5,8	5,4
58	Seefeld. Aach	3516502	5288175	38	tief	44,5	8,9	0,29	0,48	1,66	0,33	1,40	1,05	0,68	0,08	6,0	5,6
59	Seefeld. Aach	3516500	5288061	37	Oberfläche	64,6	8,9	0,41	0,34	0,96	0,24	1,10	0,86	0,62	0,08	4,6	4,3
60	Seefeld. Aach	3516500	5288061	37	tief	62,9	7,9	0,17	0,11	0,36	0,16	0,62	0,58	0,36	0,05	2,4	2,2
61	Seefeld. Aach	3516601	5287967	38	Oberfläche	69,7	9,0	0,14	0,11	0,32	0,14	0,59	0,49	0,36	0,05	2,2	2,0
62	Seefeld. Aach	3516601	5287967	38	tief	63,9	8,9	2,47	5,39	15,20	2,64	8,95	6,20	2,77	0,23	43,8	41,0

**Tab. 25: Sedimente - PBDE-Einzelkonzentrationen (alle Angaben in µg/kg Trockensubstanz).**

Nr	Ort	Lage	Trocken- verlust in %	Glüh- verlust in %	BDE- 17	BDE- 28	BDE- 49	BDE- 47	BDE- 66	BDE- 100	BDE- 99	BDE- 85	BDE- 154	BDE- 153	BDE- 183	PBD E <sub>10</sub>	PBDE 7
1	Argen	tief	49,7	6,0	< NG	0,01	< NG	0,29	< NG	0,05	0,17	< NG	0,33	0,17	1,83	2,9	1,0
2	Argen	Oberfläche	53,1	6,6	< NG	0,01	0,01	0,30	< NG	0,05	0,21	< NG	0,04	0,05	< NG	0,7	0,7
3	Argen	tief	50,8	4,9	< NG	0,01	0,01	0,34	< NG	0,03	0,02	< NG	0,02	0,03	0,04	0,5	0,5
4	Argen	Oberfläche	53,8	5,2	< NG	0,01	< NG	0,19	< NG	0,03	0,12	< NG	< NG	< NG	< NG	0,3	0,3
5	Argen	tief	41,8	4,8	< NG	0,01	0,01	0,19	< NG	0,03	0,11	< NG	< NG	< NG	< NG	0,4	0,3
6	Argen	Oberfläche	47,2	5,0	< NG	0,01	< NG	0,20	< NG	0,05	0,20	< NG	< NG	< NG	< NG	0,5	0,5
7	Argen	tief	48,8	4,1	< NG	0,02	0,01	0,19	< NG	0,03	0,14	< NG	< NG	< NG	< NG	0,4	0,4
8	Argen	Oberfläche	52,9	5,6	< NG	0,01	< NG	0,16	< NG	0,03	0,14	< NG	< NG	< NG	< NG	0,3	0,3
9	Argen	tief	56,9	7,4	< NG	0,01	< NG	0,20	< NG	0,04	0,23	< NG	< NG	< NG	< NG	0,5	0,5
10	Argen	Oberfläche	54,8	6,3	< NG	0,01	< NG	0,23	< NG	0,05	0,19	< NG	< NG	< NG	< NG	0,5	0,5
11	Bregener Bucht	Oberfläche	59,9	5,5	< NG	0,04	< NG	0,38	< NG	0,04	0,17	< NG	< NG	< NG	< NG	0,6	0,6
12	Bregener Bucht	tief	54,3	5,7	< NG	0,03	< NG	0,28	< NG	0,03	0,14	< NG	< NG	< NG	< NG	0,5	0,5
13	Bregener Bucht	Oberfläche	59,8	5,4	< NG	0,08	< NG	0,81	< NG	0,05	0,20	< NG	< NG	< NG	< NG	1,1	1,1
14	Bregener Bucht	tief	56,2	5,2	< NG	0,08	< NG	1,07	< NG	0,06	0,26	< NG	< NG	< NG	< NG	1,5	1,5
15	Bregener Bucht	Oberfläche	60,4	4,8	0,02	0,39	< NG	4,68	0,01	0,22	0,84	< NG	< NG	< NG	< NG	6,2	6,2
16	Bregener Bucht	tief	55,3	5,0	< NG	0,04	< NG	0,41	< NG	0,01	0,14	< NG	< NG	< NG	< NG	0,6	0,6
17	Bregener Bucht	tief	56,0	4,0	< NG	0,01	< NG	0,30	< NG	0,04	0,09	< NG	< NG	< NG	< NG	0,4	0,4

**Fortsetzung Tab. 25: Sedimente - PBDE-Einzelkonzentrationen (alle Angaben in µg/kg Trockensubstanz).**

18	Bregener Bucht	Oberfläche	60,0	4,8	< NG	0,02	< NG	0,20	< NG	0,03	0,13	< NG	< NG	< NG	< NG	0,4	0,4
19	Bregener Bucht	Oberfläche	60,7	4,0	< NG	0,03	< NG	0,45	< NG	0,05	0,25	< NG	< NG	< NG	< NG	0,8	0,8
20	Bregener Bucht	tief	58,6	5,3	< NG	0,01	< NG	0,22	< NG	0,05	0,18	< NG	< NG	< NG	< NG	0,5	0,5
21	Steinacher Bucht	Oberfläche	66,4	6,3	< NG	0,02	< NG	0,29	< NG	0,08	0,25	< NG	< NG	< NG	< NG	0,6	0,6
22	Steinacher Bucht	tief	64,0	5,5	< NG	0,03	< NG	0,39	< NG	0,07	0,28	< NG	0,04	0,07	< NG	0,9	0,9
23	Steinacher Bucht	Oberfläche	67,4	6,3	0,01	0,04	0,04	0,25	< NG	0,05	0,19	< NG	< NG	< NG	< NG	0,6	0,6
24	Steinacher Bucht	tief	61,5	5,6	0,01	0,04	0,04	0,25	0,01	0,01	0,21	< NG	0,03	0,04	< NG	0,6	0,6
25	Steinacher Bucht	Oberfläche	67,0	6,0	< NG	0,02	< NG	0,37	< NG	0,07	1,52	< NG	< NG	< NG	< NG	2,0	2,0
26	Steinacher Bucht	tief	63,0	5,7	0,01	0,02	0,04	0,22	< NG	0,05	0,18	< NG	< NG	< NG	< NG	0,5	0,5
27	Steinacher Bucht	Oberfläche	60,1	6,2	< NG	0,07	< NG	0,95	< NG	0,09	0,38	< NG	< NG	< NG	< NG	1,5	1,5
28	Steinacher Bucht	tief	59,6	4,1	< NG	0,05	0,01	0,52	< NG	0,09	0,34	< NG	< NG	< NG	< NG	1,0	1,0
29	Steinacher Bucht	Oberfläche	61,9	4,4	< NG	0,05	0,01	0,52	< NG	0,09	0,34	< NG	< NG	< NG	< NG	1,0	1,0
30	Steinacher Bucht	tief	48,2	5,2	0,02	0,05	0,04	0,47	< NG	0,06	0,21	< NG	< NG	< NG	< NG	0,8	0,8
31	Schussen	Oberfläche	62,1	6,7	< NG	0,01	0,01	0,14	< NG	0,03	0,14	< NG	0,02	0,02	< NG	0,4	0,4
32	Schussen	tief	60,0	7,7	0,01	0,01	0,02	0,42	< NG	0,12	0,57	< BG	0,06	0,08	< NG	1,3	1,3

**Fortsetzung Tab. 25: Sedimente - PBDE-Einzelkonzentrationen (alle Angaben in µg/kg Trockensubstanz).**

33	Schussen	Oberfläche	63,1	6,8	< NG	0,01	0,01	0,22	< NG	0,06	0,22	< NG	0,04	0,03	< NG	0,6	0,6
34	Schussen	tief	61,1	7,9	0,01	0,03	0,02	0,55	< NG	0,08	0,34	< NG	0,04	0,05	< NG	1,1	1,1
35	Schussen	Oberfläche	56,5	5,7	< NG	0,01	0,01	0,32	< NG	0,06	0,26	< NG	< NG	< NG	< NG	0,7	0,7
36	Schussen	tief	54,7	7,1	< NG	0,01	0,02	0,29	< NG	0,06	0,26	< NG	0,03	0,05	< NG	0,7	0,7
37	Schussen	Oberfläche	60,8	6,9	< NG	0,01	< NG	0,23	< NG	0,05	0,22	< NG	< NG	< NG	< NG	0,5	0,5
38	Schussen	tief	58,4	8,9	0,01	0,02	0,03	0,51	< NG	0,08	0,39	< NG	< NG	< NG	< NG	1,0	1,0
39	Schussen	Oberfläche	62,0	6,0	< NG	0,05	0,01	0,43	< NG	0,06	0,27	< NG	< NG	< NG	< NG	0,8	0,8
40	Schussen	tief	61,4	7,9	< NG	0,01	0,02	0,29	< NG	0,06	0,27	< NG	< NG	< NG	< NG	0,7	0,7
41	Fischbach- Uttwil	Oberfläche	60,7	10,4	< NG	0,01	< NG	0,26	< NG	0,02	0,07	< NG	< NG	< NG	< NG	0,4	0,4
42	Fischbach- Uttwil	tief	60,8	7,1	< NG	0,01	0,01	0,20	< NG	0,05	0,20	< NG	< NG	< NG	< NG	0,5	0,5
43	Untersee	Oberfläche	82,4	5,6	0,03	0,07	0,09	0,70	0,02	0,10	0,38	< NG	< NG	< NG	< NG	1,4	1,3
44	Untersee	tief	74,7	7,5	0,02	0,02	0,06	0,20	< NG	0,05	0,15	< NG	< NG	< NG	< NG	0,5	0,5
45	Untersee	Oberfläche	83,0	10,0	0,03	0,02	0,08	0,39	< NG	0,08	0,28	< NG	< NG	< NG	< NG	0,9	0,9
46	Untersee	tief	74,7	8,1	0,03	0,04	0,07	0,28	< NG	0,04	0,13	< NG	< NG	< NG	< NG	0,6	0,6
47	Untersee	Oberfläche	77,6	8,6	0,04	0,08	0,12	0,66	< NG	0,07	0,29	< NG	< NG	< NG	< NG	1,3	1,2
48	Untersee	tief	73,1	7,9	0,02	0,15	0,08	1,98	< NG	0,18	0,34	< NG	< NG	< NG	< NG	2,8	2,7
49	Untersee	Oberfläche	79,8	8,7	0,04	0,06	0,11	0,68	< NG	0,07	0,24	< NG	< NG	< NG	< NG	1,2	1,2
50	Untersee	tief	73,7	8,5	0,01	0,08	0,03	0,68	< NG	0,06	0,20	< NG	< NG	< NG	< NG	1,1	1,1
51	Untersee	Oberfläche	81,8	11,9	0,03	0,04	0,19	0,82	0,02	0,08	0,28	< NG	0,05	0,05	< NG	1,6	1,5
52	Untersee	tief	74,3	8,2	0,02	0,05	0,06	0,44	< NG	0,07	0,22	< NG	< NG	< NG	< NG	0,9	0,8
53	Seefelder Aach	Oberfläche	67,4	8,4	0,04	0,91	0,09	12,70	0,04	0,63	2,33	< NG	0,08	0,02	< NG	16,8	16,8
54	Seefelder Aach	tief	57,6	9,4	0,01	0,05	0,03	0,75	< NG	0,10	0,51	< NG	< NG	< NG	< NG	1,4	1,4
55	Seefelder Aach	Oberfläche	64,0	9,4	< NG	0,03	< NG	0,36	< NG	0,04	0,17	< NG	< NG	< NG	< NG	0,6	0,6

**Fortsetzung Tab. 25: Sedimente - PBDE-Einzelkonzentrationen (alle Angaben in µg/kg Trockensubstanz).**

56	Seefelder Aach	tief	50,4	10,5	0,01	0,35	0,03	4,65	0,02	0,21	0,77	< NG	0,09	0,13	< NG	6,3	6,2
57	Seefelder Aach	Oberfläche	64,3	10,6	< NG	0,05	0,02	0,66	< NG	0,11	0,46	< NG	0,06	0,08	< NG	1,4	1,4
58	Seefelder Aach	tief	44,5	8,9	< NG	0,07	0,01	0,85	< NG	0,06	0,21	< NG	< NG	< NG	< NG	1,2	1,2
59	Seefelder Aach	Oberfläche	64,6	8,9	< NG	0,05	0,01	0,38	< NG	0,06	0,16	< NG	< NG	< NG	< NG	0,7	0,7
60	Seefelder Aach	tief	62,9	7,9	0,02	0,05	0,05	0,90	0,01	0,15	0,65	< NG	0,06	0,06	< NG	2,0	1,9
61	Seefelder Aach	Oberfläche	69,7	9,0	< NG	0,04	0,02	0,47	< NG	0,07	0,25	< NG	< NG	< NG	< NG	0,8	0,8
62	Seefelder Aach	tief	63,9	8,9	0,04	0,70	0,08	7,81	0,03	0,37	1,33	< NG	0,07	0,10	< NG	10,5	10,5

**Tab. 26: Muscheln (*Dreissena polymorpha*) PCB-Einzelkonzentrationen**

Alle Angaben in µg/kg Trockensubstanz

Ort	Trockenverlust in %	Fettanteil in % bez. Frischgewicht	PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-118	PCB-153	PCB-138	PCB-180	PCB-194	Σ PCB <sub>8</sub>	Σ PCB <sub>6</sub>
Bregenzer Bucht	14,5	0,7	0,59	1,09	3,19	1,15	5,30	2,80	2,03	0,20	16,4	15,0
Schussen	12,5	0,7	0,96	1,33	1,93	1,21	7,74	4,86	3,78	0,39	22,2	20,6
Untersee Schnecken	20,8	0,5	0,46	0,78	3,37	1,04	3,57	2,80	1,99	0,14	14,2	13,0
Untersee <i>Dreissena p.</i>	17,6	0,9	0,63	0,98	2,31	1,32	5,34	2,82	1,88	0,23	15,5	14,0
Seefelder Aach 1	13,2	0,7	0,87	1,05	2,14	0,90	4,76	2,78	2,23	0,23	15,0	13,8
Seefelder Aach 2	15,7	0,7	0,82	0,79	1,58	0,89	4,52	2,51	2,04	0,06	13,2	12,3
Steinach	12,9	0,6	0,86	1,29	5,43	3,08	10,58	7,14	4,54	0,49	33,4	29,8
Argen	24,1	1,1	1,20	2,16	3,71	1,09	6,01	3,48	2,59	0,28	20,5	19,1

**Tab. 27: Muscheln (*Dreissena polymorpha*) PBDE-Einzelkonzentrationen**

Alle Angaben in µg/kg Trockensubstanz

Ort	Trockenverlust in %	Fettanteil in % bez. Frischgewicht	BDE-17	BDE-28	BDE-49	BDE-47	BDE-66	BDE-100	BDE-99	BDE-85	BDE-154	BDE-153	BDE-183	PBDE <sub>10</sub>	PBDE <sub>7</sub>
Bregenzer Bucht	14,5	0,7	0,01	0,07	0,03	0,77	0,01	0,19	0,58	< NG	0,09	0,09	< NG	1,8	1,8
Schussen	12,5	0,7	0,01	0,05	0,04	0,77	< NG	0,17	0,58	< NG	0,09	0,11	< NG	1,8	1,8
Untersee Schnecken	20,8	0,5	0,01	0,03	0,10	0,52	0,02	0,07	0,64	< NG	0,05	0,07	< NG	1,5	1,4
Untersee <i>Dreissena p.</i>	17,6	0,9	0,01	0,04	0,04	0,53	< NG	0,11	0,35	< NG	0,06	0,05	< NG	1,2	1,1
Seefelder Aach 1	13,2	0,7	< BG	0,04	0,04	0,86	0,02	0,18	0,66	< BG	0,09	0,13	< NG	2,0	2,0
Seefelder Aach 2	15,7	0,7	< BG	0,03	0,03	0,72	0,01	0,16	0,58	< NG	0,09	0,06	< NG	1,7	1,6
Steinach	12,9	0,6	0,01	0,05	0,07	1,55	0,02	0,41	1,51	< NG	0,17	0,18	< NG	4,0	3,9
Argen	24,1	1,1	< BG	0,05	0,03	1,14	< NG	0,18	0,66	< NG	0,08	0,05	< NG	2,2	2,2

**Tab. 28: Fische PCB-Einzelkonzentrationen**

Alle Angaben in µg/kg Trockensubstanz; N: Anzahl der Individuen pro Probe; G: (mittleres) Gewicht in g; L: (mittlere) Fischlänge in cm; B: (mittlere) Fischbreite in cm; TS: Trockensubstanz in %; F: Fettanteil in %; Br: Brachse; Gi: Giebel; K: Karausche; S: Schleie; \*: Verarbeitung ganzer Fische.

Nr.	Ort	Alter	Art	N	G	L	B	TS	F	PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-118	PCB-153	PCB-138	PCB-180	PCB-194	ΣPCB <sub>8</sub>	ΣPCB <sub>6</sub>
839	Fußacher Bucht	9	Br	1	2044	48,0	18,0	24,6	0,6	3,1	4,8	30,1	13,7	90,3	65,7	43,4	4,5	255,7	237,4
849	Fußacher Bucht	10	Br	1	1832	47,0	16,5	23,1	4,9	1,0	0,9	6,7	4,3	29,6	18,1	12,7	1,2	74,6	69,0
929	Fußacher Bucht	11	Br	1	1959	50,0	17,0	24,0	2,2	3,6	3,8	21,2	12,4	59,5	42,5	26,8	2,4	172,2	157,4
939	Fußacher Bucht	11	Br	1	2109	47,0	17,0	29,1	6,7	6,7	6,3	35,2	13,9	69,2	55,5	29,9	2,9	219,6	202,9
949	Fußacher Bucht	9	Br	1	2051	46,0	17,0	26,2	4,7	12,8	12,4	34,7	16,9	81,2	59,3	34,3	3,1	254,8	234,7
1019	Fußacher Bucht	8	Br	1	2479	48,0	19,0	22,9	3,5	3,9	5,6	37,9	18,1	109,6	74,3	42,1	3,9	295,5	273,4
1029	Fußacher Bucht	6	Br	1	1688	37,0	17,0	25,4	3,1	3,3	2,7	11,7	6,0	26,8	18,1	8,4	0,6	77,6	71,0
	19 Obersee	8	Br	1	1558	43,5	16,5	27,9	0,7	0,7	1,2	6,3	2,8	16,3	10,7	7,2	0,6	45,7	42,4
	29 Obersee	9	Br	1	1785	49,0	18,0	26,1	2,1	1,0	1,6	7,1	2,8	16,1	10,7	6,5	0,5	46,3	43,0
	39 Obersee	8	Br	1	1244	41,0	15,0	30,9	0,3	0,5	0,7	3,3	2,1	15,3	8,7	8,8	11,2	50,5	37,3
	49 Obersee	11	Br	1	2354	50,0	19,0	29,6	7,3	14,9	25,8	142,7	68,5	411,6	254,6	156,5	11,0	1085,5	1006,1
	69 Obersee	8	Br	1	1641	42,0	16,5	28,1	1,8	0,9	1,3	4,0	1,5	8,9	6,0	3,7	0,3	26,6	24,8
	79 Obersee	9	Br	1	1893	47,0	18,0	28,8	0,3	0,5	0,8	5,4	3,1	20,5	34,4	13,4	1,3	79,5	75,1
	89 Obersee	9	Br	1	1675	44,0	17,5	30,6	4,6	5,1	3,6	13,2	5,9	30,8	21,6	13,1	1,1	94,3	87,3
	99 Obersee	6	Gi	1	963	32,0	13,0	33,1	4,5	4,8	3,9	15,4	16,3	42,6	34,0	13,4	1,1	131,6	114,1
	109 Obersee	8	S	1	1525	39,0	13,0	24,2	0,4	0,4	0,9	12,5	8,1	31,2	25,0	10,7	0,7	89,4	80,7
	119 Obersee	6	S	1	824	33,0	10,0	32,7	0,8	0,5	0,6	1,4	0,7	2,9	2,0	1,3	0,1	9,5	8,6
	129 Obersee	9	Br	1	1427	41,0	17,0	26,8	5,2	2,9	3,0	12,3	6,3	30,0	20,6	11,8	0,9	87,8	80,6
	139 Obersee	8	Br	1	1571	43,0	17,0	28,6	6,3	3,1	4,6	18,2	8,2	54,4	34,5	22,8	2,0	147,8	137,6
	149 Obersee	11	Br	1	2470	52,0	19,0	27,0	2,7	2,6	5,4	38,9	21,2	123,4	81,6	53,7	4,5	331,3	305,6
	159 Obersee	6	Br	1	330	26,0	10,0	29,2	1,5	1,9	2,9	12,0	4,8	29,7	18,7	10,9	0,9	81,9	76,2
	169 Obersee	4	Br	6	113	18,0	7,0	26,7	1,0	0,3	1,4	5,1	2,6	12,8	8,5	4,7	0,4	35,7	32,8
	179 Obersee	4	Br*	7	72	15,8	5,8	25,5	1,3	1,2	1,9	7,3	3,4	20,0	13,0	7,0	0,5	54,4	50,4



### Fortsetzung Tabelle 28: Fische - PCB-Einzelkonzentrationen

Alle Angaben in µg/kg Trockensubstanz; N: Anzahl der Individuen pro Probe; G: (mittleres) Gewicht in g; L: (mittlere) Fischlänge in cm; B: (mittlere) Fischbreite in cm; TS: Trockensubstanz in %; F: Fettanteil in %; Br: Brachse; Gi: Giebel; K: Karausche; S: Schleie; \*: Verarbeitung ganzer Fische.

Nr.	Ort	Alter	Art	N	G	L	B	TS	F	PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-118	PCB-153	PCB-138	PCB-180	PCB-194	ΣPCB <sub>8</sub>	ΣPCB <sub>6</sub>
191	Obersee	1	Br	50	11,8	8,7	3,2	27,0	4,6	5,2	6,3	25,6	11,4	64,4	43,7	21,0	1,2	178,7	166,1
209	Obersee	1	Br*	50	13,1	8,8	2,9	25,1	2,3	2,3	2,9	13,5	7,0	36,4	23,0	11,5	0,7	97,3	89,6
211	Obersee	1	Br*	50	11,7	8,5	3,2	26,6	3,0	4,4	5,5	24,5	10,9	62,6	44,0	21,2	1,3	174,4	162,2
221	Obersee	1	Br*	50	11,8	8,8	3,1	26,2	4,1	3,2	5,4	23,2	10,7	58,4	40,9	20,9	1,4	164,1	152,0
231	Obersee	1	Br*	50	11,8	8,4	3,0	26,7	4,2	6,4	5,4	24,1	10,7	61,7	43,2	21,1	1,4	174,0	161,9
429	Obersee	11	Br	1	1845	49,0	18,0	24,0	2,9	16,9	24,3	182,1	68,7	280,1	260,2	66,3	17,1	915,7	829,9
439	Obersee	7	Br	1	1514	43,0	16,0	26,7	2,8	2,0	4,2	19,1	7,9	39,6	28,0	16,1	1,2	118,1	108,9
449	Obersee	6	Br	1	1472	42,0	16,0	27,3	3,9	2,4	4,8	22,2	12,1	51,7	33,8	18,4	1,5	147,0	133,4
509	Obersee	9	Br	1	2521	48,0	17,5	31,4	13,7	6,5	5,6	29,7	14,0	75,5	47,5	25,1	1,6	205,5	189,9
519	Obersee	7	Br	1	2443	46,0	18,0	29,2	8,8	4,4	8,0	32,9	6,4	79,9	53,1	33,8	2,7	221,2	212,1
529	Obersee	7	Br	1	1970	45,0	20,0	27,4	8,1	3,1	4,1	22,0	6,8	32,9	22,2	14,5	1,3	106,9	98,7
539	Obersee	4	Br	1	877	34,0	13,0	27,2	3,4	1,7	4,6	24,3	12,4	54,5	34,5	18,2	1,3	151,5	137,8
579	Obersee	9	Br	1	2046	44,0	20,0	23,4	4,9	0,9	1,1	11,0	7,7	58,7	36,5	32,8	3,3	151,9	140,9
591	Obersee	1	Br	18	4,0	5,7	1,5	38,9	1,4	9,2	9,5	50,8	16,9	130,3	85,9	62,3	5,6	370,5	348,0
59	Obersee v. Langenargen	7	Br	1	1224	38,0	15,0	27,3	2,1	0,4	0,8	3,5	1,2	9,7	5,6	3,8	0,3	25,3	23,7
249	Obersee v. Langenargen	2	Br	10	95	17,3	5,3	26,0	2,1	1,5	1,4	6,5	2,3	14,8	10,3	5,9	0,5	43,0	40,3
259	Obersee v. Langenargen	2	Br	10	112	18,1	5,6	25,1	1,7	1,8	1,2	5,1	1,7	11,5	7,6	4,5	0,4	33,8	31,8
269	Obersee v. Langenargen	2	Br	10	97,6	17,7	5,3	25,5	1,8	1,0	2,0	9,5	2,8	22,5	14,4	8,3	0,6	61,1	57,6
279	Obersee v. Langenargen	2	Br	6	89,8	17,2	5,1	29,7	2,5	1,7	1,7	6,4	2,1	14,5	9,7	5,5	0,5	42,1	39,5
289	Obersee v. Langenargen	2	Br	6	102,1	17,6	5,3	27,9	2,0	0,9	1,2	5,5	1,9	11,9	7,8	4,4	0,3	34,0	31,8
299	Obersee v. Langenargen	2	Br	8	93,0	17,4	5,3	26,7	1,9	2,5	1,2	4,4	1,8	10,8	7,1	4,2	0,4	32,5	30,3
301	Obersee v. Langenargen	2	Br	7	99,1	17,5	5,4	32,2	7,1	8,9	5,1	18,5	6,2	57,8	28,3	15,9	1,3	142,1	134,6
359	Rheinmündung	5	Br	1	670,8	34,0	12,0	27,5	3,4	1,3	2,9	14,1	9,9	29,1	19,1	7,4	0,6	84,4	73,8

### Fortsetzung Tabelle 28: Fische PCB-Einzelkonzentrationen

Alle Angaben in µg/kg Trockensubstanz; N: Anzahl der Individuen pro Probe; G: (mittleres) Gewicht in g; L: (mittlere) Fischlänge in cm; B: (mittlere) Fischbreite in cm; TS: Trockensubstanz in %; F: Fettanteil in %; Br: Brachse; Gi: Giebel; K: Karausche; S: Schleie; \*: Verarbeitung ganzer Fische.

Nr.	Ort	Alter	Art	N	G	L	B	TS	F	PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-118	PCB-153	PCB-138	PCB-180	PCB-194	ΣPCB <sub>8</sub>	ΣPCB <sub>6</sub>
379	Rheinm.	4	Br	2	288,7	24,5	9,3	29,0	4,1	1,7	4,3	22,2	13,8	46,6	30,3	12,6	1,1	132,6	117,7
399	Rheinm.	7	Br	1	1177,0	38,0	18,0	25,7	3,6	1,4	2,8	11,1	7,1	21,5	13,5	3,5	0,2	61,2	53,9
419	Rheinm	6	Br	1	298,1	23,5	9,0	27,8	3,2	1,2	2,6	11,1	7,1	23,1	15,5	4,9	0,7	66,2	58,4
459	Rheinm	6	Br	1	1515,5	45,0	12,0	27,5	1,1	1,1	2,7	10,2	6,9	14,7	10,7	4,2	0,3	50,6	43,4
469	Rheinm	4	Br	1	204,7	22,0	7,5	27,3	2,2	1,0	1,5	6,3	4,3	11,1	7,5	2,3	0,1	34,1	29,6
479	Rheinm	10	Br	1	2317,0	51,0	18,0	28,3	7,2	2,8	10,2	76,6	37,8	197,9	124,8	65,2	4,3	519,7	477,5
489	Rheinm	9	Br	1	1628,0	48,0	16,5	22,8	5,5	7,9	8,8	31,0	13,5	75,8	50,7	32,7	2,7	223,2	206,9
499	Rheinm	9	Br	1	1740,0	48,0	16,0	23,4	1,2	0,3	0,5	3,8	3,4	24,3	12,7	13,5	1,5	59,9	55,1
581	Rheinm	4	Br*	2	82,4	16,5	5,0	33,1	5,6	3,4	5,1	20,4	7,7	38,8	25,7	10,8	0,6	112,6	104,2
879	Rheinm	8	Br	1	1307,0	42,0	15,0	26,3	3,1	1,1	1,7	5,6	2,2	14,8	10,2	4,8	0,5	41,0	38,3
349	Rheinm	6	Br	1	557,4	31,0	11,0	28,9	4,2	5,6	2,9	12,3	8,2	23,0	14,8	4,0	0,2	71,0	62,6
369	Rheinm	7	K	1	931,7	34,0	13,0	28,5	1,6	0,7	1,1	4,3	3,7	9,9	6,9	2,9	0,3	29,6	25,7
389	Rheinm	9	Br	1	1786,0	47,0	17,0	22,8	0,5	0,4	0,7	4,9	2,0	7,7	5,2	3,0	0,4	24,3	21,8
409	Rheinm	9	Br	1	1541,0	45,0	16,5	24,0	2,0	1,1	3,4	30,2	17,6	91,7	58,7	30,8	2,2	235,8	215,9
319	Rheinm	7	Br	1	812,4	34,0	13,0	28,2	3,5	1,5	2,8	12,9	9,0	24,5	17,9	10,0	1,1	79,7	69,6
329	Rheinm	6	Br	1	358,0	26,0	9,0	27,5	4,1	1,0	2,8	13,2	9,0	29,6	19,6	13,6	1,9	90,8	79,9
339	Rheinm	4	G	2	211,0	21,0	8,0	28,9	3,7	5,6	5,6	28,7	18,3	61,9	53,4	16,0	1,3	190,8	171,2
829	Schussenm.	10	Br	1	2674,0	50,0	19,0	30,8	4,6	6,0	5,5	28,8	13,1	79,7	61,6	39,2	4,0	237,8	220,7
859	Schussenm.	6	Br	1	1858,0	43,0	17,0	27,6	6,0	3,2	6,7	34,3	15,3	85,5	57,6	35,5	2,8	241,0	222,8
869	Schussenm.	10	Br	1	1835,0	48,0	17,0	23,5	1,2	0,9	1,2	4,8	2,5	15,1	9,5	8,7	1,0	43,7	40,2
889	Schussenm.	13	Br	1	2323,0	52,0	18,0	24,9	2,1	4,4	9,9	70,7	35,2	214,7	148,6	97,1	10,2	590,6	545,2
899	Schussenm.	5	Br	1	776,0	33,0	13,0	28,1	2,6	1,2	1,6	5,7	2,5	17,4	11,4	7,9	1,4	49,2	45,2
909	Schussenm.	6	Br	1	1596,0	43,0	17,5	27,9	5,0	2,5	4,0	16,3	2,9	42,6	30,0	17,4	1,4	117,1	112,8

### Fortsetzung Tabelle 28: Fische PCB-Einzelkonzentrationen

Alle Angaben in µg/kg Trockensubstanz; N: Anzahl der Individuen pro Probe; G: (mittleres) Gewicht in g; L: (mittlere) Fischlänge in cm; B: (mittlere) Fischbreite in cm; TS: Trockensubstanz in %; F: Fettanteil in %; Br: Brachse; Gi: Giebel; K: Karausche; S: Schleie; \*: Verarbeitung ganzer Fische.

Nr.	Ort	Alter	Art	N	G	L	B	TS	F	PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-118	PCB-153	PCB-138	PCB-180	PCB-194	ΣPCB <sub>8</sub>	ΣPCB <sub>6</sub>
919	Schussenm.	15	Br	1	1954,0	46,0	17,0	28,0	4,5	4,3	7,7	76,9	42,2	216,0	145,4	108,2	6,3	607,0	558,6
959	Schussenm.	8	Br	1	1824,0	40,0	17,0	27,7	5,6	6,5	3,9	14,8	6,2	34,2	25,2	14,8	2,2	107,9	99,5
969	Schussenm.	10	Br	1	2267,0	48,0	18,0	30,7	10,2	11,4	7,2	28,5	13,0	69,0	52,1	31,4	3,0	215,5	199,5
979	Schussenm.	7	Br	1	2374,0	46,0	19,0	32,3	12,0	9,0	12,3	34,7	16,7	84,4	58,7	39,7	3,7	259,2	238,8
989	Schussenm.	7	Br	1	1247,0	39,0	15,5	28,7	6,0	5,0	4,7	15,5	7,5	31,4	24,4	12,6	1,2	102,5	93,7
999	Schussenm.	6	Br	1	1518,0	40,0	17,0	27,7	4,7	6,3	4,1	14,2	6,7	34,3	25,2	14,5	1,4	106,8	98,7
1009	Schussenm.	11	Br	1	2329,0	49,0	18,5	25,4	5,4	11,6	14,4	93,4	46,3	233,2	164,4	103,2	8,6	675,1	620,2
1039	Schussenm.	5	Br	1	1020,0	37,0	14,0	26,3	2,6	1,5	1,9	11,8	3,9	31,7	22,2	15,0	1,4	89,5	84,1
1049	Schussenm.	6	Br	1	1440,0	42,0	16,0	27,9	6,4	7,1	5,3	23,8	10,2	62,4	44,8	28,4	2,7	184,6	171,8
1059	Schussenm.	10	Br	1	2522,0	48,0	19,5	30,8	9,7	7,8	8,8	37,7	18,1	96,4	52,7	44,9	4,2	270,6	248,3
1069	Schussenm.	12	Br	1	2825,0	48,0	21,0	25,4	4,6	11,5	13,9	77,5	39,0	233,4	132,1	110,2	11,1	628,7	578,6
609	Steinach	5	Br	1	340,3	27,0	10,0	29,5	1,7	0,6	1,1	3,9	2,3	6,8	5,1	2,2	0,2	22,2	19,7
619	Steinach	5	Br	1	503,2	29,0	11,0	27,5	2,1	2,6	4,8	17,2	11,8	26,4	19,9	8,1	0,8	91,6	79,1
629	Steinach	6	Br	1	539,3	32,0	11,0	27,5	1,2	1,5	3,6	15,5	11,3	23,3	19,2	8,0	0,8	83,3	71,1
639	Steinach	5	Br	1	333,7	27,0	9,5	29,2	1,7	1,3	3,2	13,2	8,9	21,0	14,8	6,3	0,5	69,2	59,8
649	Steinach	5	Br	1	321,2	28,0	9,0	29,3	1,9	2,5	6,8	24,4	16,4	36,5	28,5	11,5	1,0	127,7	110,3
659	Steinach	6	Br	1	711,9	32,0	12,0	25,1	1,2	1,0	3,9	15,2	5,1	27,1	20,9	8,9	0,9	83,0	77,0
669	Steinach	4	Br	1	263,2	24,0	9,0	27,1	2,1	1,4	2,1	7,6	4,9	13,3	9,2	4,3	0,4	43,1	37,8
679	Steinach	5	Br	1	454,8	28,0	11,0	28,1	1,3	2,0	4,2	14,7	9,9	22,3	16,9	7,5	0,7	78,1	67,6
689	Steinach	5	Br	1	358,6	27,0	10,0	28,1	1,7	1,5	2,5	8,1	4,7	14,4	9,7	5,7	0,7	47,3	41,9
699	Steinach	4	Br	1	357,3	26,0	10,0	29,4	2,0	2,7	4,9	19,9	13,8	29,4	22,7	9,4	0,9	103,8	89,1
709	Steinach	4	Br	1	287,3	25,0	9,0	31,1	1,1	3,2	7,5	24,8	16,5	34,8	26,3	10,1	0,7	123,9	106,7

### Fortsetzung Tabelle 28: Fische PCB-Einzelkonzentrationen

Alle Angaben in µg/kg Trockensubstanz; N: Anzahl der Individuen pro Probe; G: (mittleres) Gewicht in g; L: (mittlere) Fischlänge in cm; B: (mittlere) Fischbreite in cm; TS: Trockensubstanz in %; F: Fettanteil in %; Br: Brachse; Gi: Giebel; K: Karausche; S: Schleie; \*: Verarbeitung ganzer Fische.

Nr. Ort	Alter	Art	N	G	L	B	TS	F	PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-118	PCB-153	PCB-138	PCB-180	PCB-194	ΣPCB <sub>8</sub>	ΣPCB <sub>6</sub>
719 Steinach	4	Br	1	235,2	23,5	8,5	28,1	2,0	1,7	2,3	8,4	5,6	13,2	10,3	4,4	0,5	46,4	40,3
729 Steinach	4	Br	1	490,8	31,0	11,0	25,9	1,1	1,2	10,9	17,5	12,2	29,2	22,6	9,4	0,9	104,0	90,9
739 Steinach	6	Br	1	350,1	26,0	9,5	24,8	2,1	1,8	3,1	12,4	8,5	19,9	16,4	7,3	0,7	70,2	61,0
749 Steinach	4	Br	1	493,0	31,0	11,0	24,9	1,3	1,3	2,4	8,0	4,9	13,9	10,1	4,4	0,4	45,2	40,0
759 Steinach	5	Br	1	438,8	30,0	10,5	25,9	2,0	1,6	3,9	13,0	8,3	20,4	15,0	7,3	0,7	70,0	61,1
769 Steinach	4	Br	1	479,4	30,0	11,0	26,5	1,8	2,9	4,2	16,0	12,2	26,6	20,5	9,5	1,0	92,9	79,7
779 Steinach	6	Br	1	483,6	30,5	10,5	25,7	1,8	1,6	6,2	41,9	18,5	41,0	30,3	13,7	1,1	154,3	134,7
789 Steinach	5	Br	1	444,0	29,0	10,5	26,4	0,5	3,7	6,8	21,9	15,1	36,0	27,4	11,4	1,1	123,3	107,2
799 Steinach	4	Br	1	402,7	28,0	10,0	25,5	1,6	0,4	0,8	5,6	5,0	23,2	14,1	11,3	1,3	61,7	55,4
809 Steinach	4	Br	1	349,4	27,0	10,0	26,5	2,8	1,5	3,6	12,0	7,9	20,4	14,0	6,4	0,7	66,5	57,9
819 Steinach	5	Br	1	571,8	31,5	12,0	25,2	9,1	3,6	10,3	34,8	22,0	43,0	34,4	14,6	1,2	163,9	140,7
181 Untersee	1	Br*	117	1,0	3,0	1,0	32,8	2,2	0,6	0,6	2,3	1,5	6,2	5,4	2,1	0,2	18,9	17,3
549 Untersee	7	S	1	857,0	32,0	11,0	26,5	1,4	0,4	0,1	1,1	0,6	1,8	1,2	0,6	0,1	5,9	5,3
559 Untersee	6	Gi	1	1080,0	33,0	15,0	27,3	1,9	1,0	1,1	3,2	1,7	6,6	4,2	2,0	0,1	19,8	18,0

**Tab. 29: Fische PBDE-Einzelkonzentrationen**

Alle Angaben in µg/kg Trockensubstanz; N: Anzahl der Individuen pro Probe; G: (mittleres) Gewicht in g; L: (mittlere) Fischlänge in cm; B: (mittlere) Fischbreite in cm; TS: Trockensubstanz in %; F: Fettanteil in %; Br: Brachse; Gi: Giebel; K: Karausche; S: Schleie; \*: Verarbeitung ganzer Fische.

Nr.	Ort	Alter	Art	N	G	L	B	TS	F	BDE-17	BDE-28	BDE-49	BDE-47	BDE-66	BDE-100	BDE-99	BDE-85	BDE-154	BDE-153	BDE-183	PBDE <sub>11</sub>	PBDE <sub>7</sub>
839	Fuß. B.	9	Br	1	2044	48	18,0	24,6	0,6	< NG	0,87	0,75	27,28	< NG	4,71	< NG	0,32	1,77	1,06	< NG	36,8	36,4
849	Fuß. B.	10	Br	1	1832	47	16,5	23,1	4,9	< NG	0,02	0,09	2,12	< NG	1,11	0,03	0,07	0,55	< NG	< NG	4,0	3,9
929	Fuß. B.	11	Br	1	1959	50	17,0	24,0	2,2	< NG	0,77	0,61	24,30	< NG	3,94	0,06	0,17	1,22	0,75	< NG	31,8	31,6
939	Fuß. B.	11	Br	1	2109	47	17,0	29,1	6,7	< NG	0,34	0,63	20,66	< NG	3,42	0,12	0,18	1,42	0,85	< NG	27,6	27,4
949	Fuß. B.	9	Br	1	2051	46	17,0	26,2	4,7	0,01	0,87	0,69	33,07	< NG	4,41	0,19	0,18	1,62	1,09	< NG	42,1	41,9
1019	Fuß. B.	8	Br	1	2479	48	19,0	22,9	3,5	< NG	0,75	0,99	13,27	< NG	2,74	0,03	0,16	1,24	0,47	< NG	19,7	19,5
1029	Fuß. B.	6	Br	1	1688	37	17,0	25,4	3,1	0,01	0,13	0,12	2,89	< NG	0,34	0,08	< NG	0,10	< NG	< NG	3,7	3,7
19	Obersee	8	Br	1	1558	44	16,5	27,9	0,7	< NG	0,06	0,07	1,62	< NG	0,38	0,12	< NG	0,17	0,10	< NG	2,5	2,5
29	Obersee	9	Br	1	1785	49	18,0	26,1	2,1	< NG	0,10	0,10	3,43	< NG	0,49	0,11	< NG	0,22	0,20	< NG	4,7	4,7
39	Obersee	8	Br	1	1244	41	15,0	30,9	0,3	< NG	0,03	0,03	1,32	< NG	0,55	0,10	0,10	0,46	< NG	< NG	2,6	2,5
49	Obersee	11	Br	1	2354	50	19,0	29,6	7,3	0,15	1,08	1,40	51,79	< NG	8,28	0,07	0,40	3,11	1,43	< NG	67,7	67,2
69	Obersee	8	Br	1	1641	42	16,5	28,1	1,8	< NG	0,05	0,05	1,83	< NG	0,30	0,07	< NG	0,13	0,08	< NG	2,5	2,5
79	Obersee	9	Br	1	1893	47	18,0	28,8	0,3	< NG	0,08	0,04	3,34	< NG	0,49	0,10	0,03	0,25	0,07	< NG	4,4	4,4
89	Obersee	9	Br	1	1675	44	17,5	30,6	4,6	0,01	0,20	0,24	9,42	0,01	1,52	0,09	0,08	0,58	0,43	< NG	12,6	12,5
99	Obersee	6	G	1	963	32	13,0	33,1	4,5	< NG	0,35	0,31	6,41	< NG	0,48	0,06	< NG	0,30	< NG	< NG	7,9	7,9
109	Obersee	8	S	1	1525	39	13,0	24,2	0,4	< NG	0,11	0,06	2,70	< NG	0,40	< NG	< NG	0,15	< NG	< NG	3,4	3,4
119	Obersee	6	S	1	824	33	10,0	32,7	0,8	< NG	0,04	0,02	0,64	< NG	0,09	0,05	< NG	0,05	< NG	< NG	0,9	0,9
129	Obersee	9	Br	1	1423	41	17,0	26,8	5,2	< NG	0,14	0,20	4,62	0,02	0,64	0,11	0,04	0,31	0,24	< NG	6,3	6,3
139	Obersee	8	Br	1	1572	43	17,0	28,6	6,3	< NG	0,26	0,32	12,87	< NG	1,78	0,07	< NG	0,80	0,47	< NG	16,6	16,6
149	Obersee	11	Br	1	2471	52	19,0	27,0	2,7	0,02	0,74	0,39	13,13	< NG	2,14	0,09	0,14	0,96	0,43	< NG	18,0	17,9
159	Obersee	6	B	1	329,7	26,0	10,0	29,2	1,5	< NG	0,12	0,11	3,69	< NG	0,43	0,10	< NG	0,18	< NG	< NG	4,6	4,6
169	Obersee	4	Br	6	111,5	18,0	7,0	26,7	1,0	< NG	0,10	0,07	3,01	< NG	0,34	0,07	< NG	0,13	< NG	< NG	3,7	3,7
179	Obersee	4	Br	7	72,3	15,8	5,8	25,5	1,3	< NG	0,08	0,10	3,04	< NG	0,34	0,06	< NG	0,11	0,09	< NG	3,8	3,8
191	Obersee	1	Br*	50	11,8	8,7	3,2	27,0	4,6	0,01	0,29	0,36	9,56	0,04	1,09	0,23	< NG	0,31	0,29	< NG	12,2	12,1

### Fortsetzung Tabelle 29: Fische PBDE-Einzelkonzentrationen

Alle Angaben in µg/kg Trockensubstanz; N: Anzahl der Individuen pro Probe; G: (mittleres) Gewicht in g; L: (mittlere) Fischlänge in cm; B: (mittlere) Fischbreite in cm; TS: Trockensubstanz in %; F: Fettanteil in %; Br: Brachse; Gi: Giebel; K: Karausche; S: Schleie; \*: Verarbeitung ganzer Fische.

Nr.	Ort	Alter	Art	N	G	L	B	TS	F	BDE-17	BDE-28	BDE-49	BDE-47	BDE-66	BDE-100	BDE-99	BDE-85	BDE-154	BDE-153	BDE-183	PBDE <sub>11</sub>	PBDE <sub>7</sub>
209	Obersee	1	Br	50	13,1	8,8	2,9	25,1	2,3	< NG	0,14	0,18	4,78	0,02	0,58	0,17	< NG	0,22	0,13	< NG	6,2	6,2
211	Obersee	1	Br*	50	11,7	8,5	3,2	26,6	3,0	0,05	0,35	0,39	9,92	0,04	1,20	0,28	< NG	0,32	< NG	< NG	12,6	12,5
221	Obersee	1	Br*	50	11,8	8,8	3,1	26,2	4,1	0,01	0,24	0,33	8,63	0,03	0,95	0,20	0,05	0,30	0,21	< NG	10,9	10,9
231	Obersee	1	Br*	50	11,8	8,4	3,0	26,7	4,2	< NG	0,25	0,30	8,35	0,04	0,97	0,20	0,03	0,29	0,23	< NG	10,7	10,6
429	Obersee	11	Br	1	1845,2	49,0	18,0	24,0	2,9	0,01	1,41	1,46	48,50	< NG	7,57	0,09	0,34	3,27	1,98	< NG	64,6	64,3
439	Obersee	7	Br	1	1513,7	43,0	16,0	26,7	2,8	0,01	0,09	0,14	3,65	< NG	0,46	0,04	0,03	0,25	0,19	< NG	4,9	4,8
449	Obersee	6	Br	1	1471,5	42,0	16,0	27,3	3,9	0,01	0,37	0,32	7,46	0,02	1,33	0,08	0,05	0,49	0,36	< NG	10,5	10,4
509	Obersee	9	Br	1	2521,0	48,0	17,5	31,4	13,7	< NG	0,30	0,31	8,48	0,03	1,01	0,13	0,06	0,29	0,21	< NG	10,8	10,7
519	Obersee	7	Br	1	2443,0	46,0	18,0	29,2	8,8	0,01	0,47	0,42	10,62	0,02	1,57	0,08	< NG	0,72	0,49	< NG	14,4	14,4
529	Obersee	7	Br	1	1970,0	45,0	20,0	27,4	8,1	0,01	0,27	0,30	5,95	0,01	1,03	0,17	0,06	0,59	0,43	< NG	8,8	8,7
539	Obersee	4	Br	1	877,0	34,0	13,0	27,2	3,4	0,01	0,46	0,39	7,22	< NG	1,64	0,08	0,28	0,67	0,49	< NG	11,2	10,9
579	Obersee	9	Br	1	2046,0	44,0	20,0	23,4	4,9	< NG	0,14	0,07	5,94	< NG	1,62	0,05	0,09	0,77	0,34	< NG	9,0	8,9
591	Obersee	1	Br*	18	4,0	5,7	1,5	38,9	1,4	0,03	0,66	0,58	15,05	0,02	2,10	0,09	0,16	0,79	0,56	< NG	20,0	19,8
59	Obers. v. L.	7	Br	1	1224,0	38,0	15,0	27,3	2,1	< NG	0,05	0,07	2,12	< NG	0,35	0,05	< NG	0,15	0,10	< NG	2,9	2,9
249	Obers. v. L.	2	Br	10	95,2	17,3	5,3	26,0	2,1	0,01	0,07	0,07	2,05	< NG	0,26	0,04	< NG	0,13	< NG	< NG	2,6	2,6
259	Obers. v. L.	2	Br	10	111,7	18,1	5,6	25,1	1,7	0,01	0,07	0,05	1,61	< NG	0,19	0,06	< NG	0,11	< NG	< NG	2,1	2,1
269	Obers. v. L.	2	Br	10	97,6	17,7	5,3	25,5	1,8	< NG	0,05	0,07	1,82	< NG	0,29	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	2,2	2,2
279	Obers. v. L.	2	Br	6	89,8	17,2	5,1	29,7	2,5	< NG	0,02	0,07	2,18	< NG	0,32	0,12	< NG	< NG	< NG	< NG	2,7	2,7
289	Obers. v. L.	2	Br	6	102,1	17,6	5,3	27,9	2,0	0,01	0,07	0,06	1,51	< NG	0,21	0,04	< NG	0,09	< NG	< NG	2,0	2,0
299	Obers. v. L.	2	Br	8	93,0	17,4	5,3	26,7	1,9	0,01	0,06	0,06	1,87	< NG	0,24	0,04	< NG	0,11	0,05	< NG	2,4	2,4
301	Obers. v. L.	2	Br	7	99,1	17,5	5,4	32,2	7,1	0,03	0,18	0,22	5,07	< NG	0,63	0,04	0,04	0,27	0,08	< NG	6,6	6,5
359	Rheinm.	5	Br	1	670,8	34,0	12,0	27,5	3,4	< NG	0,17	0,37	6,28	0,02	1,45	0,05	0,07	0,52	0,47	< NG	9,4	9,3
379	Rheinm.	4	Br	2	288,7	24,5	9,3	29,0	4,1	< NG	0,29	0,30	6,05	0,03	2,36	0,09	0,07	0,47	0,33	< NG	10,0	9,9

## Fortsetzung Tabelle 29: Fische PBDE-Einzelkonzentrationen

Alle Angaben in µg/kg Trockensubstanz; N: Anzahl der Individuen pro Probe; G: (mittleres) Gewicht in g; L: (mittlere) Fischlänge in cm; B: (mittlere) Fischbreite in cm; TS: Trockensubstanz in %; F: Fettanteil in %; Br: Brachse; Gi: Giebel; K: Karausche; S: Schleie; \*: Verarbeitung ganzer Fische.

Nr.	Ort	Alter	Art	N	G	L	B	TS	F	BDE-17	BDE-28	BDE-49	BDE-47	BDE-66	BDE-100	BDE-99	BDE-85	BDE-154	BDE-153	BDE-183	PBDE <sub>11</sub>	PBDE <sub>7</sub>
399	Rheinm.	7	Br	1	1177,0	38,0	18,0	25,7	3,6	0,01	0,41	0,45	9,33	0,03	1,88	0,11	0,15	0,75	0,47	< NG	13,6	13,4
419	Rheinm.	6	Br	1	298,1	23,5	9,0	27,8	3,2	< NG	0,16	0,20	3,80	0,01	0,92	0,10	0,04	0,25	0,16	< NG	5,6	5,6
459	Rheinm.	6	Br	1	1515,5	45,0	12,0	27,5	1,1	< NG	0,07	0,09	4,44	< NG	0,60	0,05	0,04	0,24	0,19	< NG	5,7	5,7
469	Rheinm.	4	Br	1	204,7	22,0	7,5	27,3	2,2	0,02	0,10	0,12	1,95	< NG	0,49	0,05	< NG	0,14	< NG	< NG	2,9	2,8
479	Rheinm.	10	Br	1	2317,0	51,0	18,0	28,3	7,2	0,02	0,45	1,39	35,94	0,03	7,24	0,16	0,07	2,38	0,61	< NG	48,3	48,2
489	Rheinm.	9	Br	1	1628,0	48,0	16,5	22,8	5,5	< NG	0,38	0,34	13,77	0,02	2,00	0,10	0,04	1,38	0,66	< NG	18,7	18,6
499	Rheinm.	9	Br	1	1740,0	48,0	16,0	23,4	1,2	< NG	0,03	0,03	1,99	< NG	0,66	0,05	0,06	0,40	0,08	< NG	3,3	3,2
581	Rheinm.	4	Br	2	82,4	16,5	5,0	33,1	5,6	0,02	0,17	0,30	5,75	0,11	1,00	3,68	< NG	0,30	0,05	< NG	11,4	11,3
879	Rheinm.	8	Br	1	1307,0	42,0	15,0	26,3	3,1	< NG	0,13	0,12	5,86	< NG	0,87	0,03	0,03	0,33	0,23	< NG	7,6	7,6
349	Rheinm.	6	Br	1	557,4	31,0	11,0	28,9	4,2	< NG	0,18	0,28	4,32	< NG	1,15	0,04	0,05	0,25	0,13	< NG	6,4	6,4
369	Rheinm.	7	K	1	931,7	34,0	13,0	28,5	1,6	< NG	0,07	0,05	0,90	< NG	0,18	0,04	< NG	0,06	< NG	< NG	1,3	1,3
389	Rheinm.	9	Br	1	1786,0	47,0	17,0	22,8	0,5	< NG	0,03	0,04	0,70	< NG	0,20	0,04	< NG	0,08	< NG	< NG	1,1	1,1
409	Rheinm.	9	Br	1	1541,0	45,0	16,5	24,0	2,0	0,01	0,80	0,40	13,58	< NG	2,89	0,08	< NG	1,33	0,28	< NG	19,4	19,4
319	Rheinm.	7	Br	1	812,4	34,0	13,0	28,2	3,5	< NG	0,14	0,26	10,87	< NG	1,90	0,05	0,12	1,13	1,02	< NG	15,5	15,4
329	Rheinm.	6	Br	1	358,0	26,0	9,0	27,5	4,1	< NG	0,16	0,24	3,15	< NG	0,60	0,05	0,06	0,32	0,23	< NG	4,8	4,8
339	Rheinm.	4	G	2	211,0	21,0	8,0	28,9	3,7	0,01	0,41	0,45	9,33	0,03	1,88	0,11	0,15	0,75	0,47	< NG	13,6	13,4
829	Schussenm.	10	Br	1	2674,0	50,0	19,0	30,8	4,6	< NG	0,69	0,65	23,21	< NG	3,90	0,05	0,17	1,49	0,89	< NG	31,0	30,9
859	Schussenm.	6	Br	1	1858,0	43,0	17,0	27,6	6,0	0,02	0,28	0,35	10,55	< NG	1,49	0,07	< NG	0,59	0,39	< NG	13,7	13,7
869	Schussenm.	10	Br	1	1835,0	48,0	17,0	23,5	1,2	< NG	0,03	0,08	2,17	< NG	0,46	0,03	0,04	0,27	0,10	< NG	3,2	3,1
889	Schussenm.	13	Br	1	2323,0	52,0	18,0	24,9	2,1	< NG	0,32	0,79	33,58	0,02	5,34	0,04	0,07	2,12	0,78	< NG	43,1	43,0
899	Schussenm.	5	Br	1	776,0	33,0	13,0	28,1	2,6	< NG	0,04	0,08	2,93	< NG	0,45	0,03	0,02	0,93	0,13	< NG	4,6	4,6
909	Schussenm.	6	Br	1	1596,0	43,0	17,5	27,9	5,0	< NG	0,14	0,18	4,88	< NG	0,84	0,10	< NG	0,33	0,27	< NG	6,7	6,7
919	Schussenm.	15	Br	1	1954,0	46,0	17,0	28,0	4,5	< NG	1,85	0,66	37,52	< NG	6,41	0,05	0,27	2,43	0,63	< NG	49,8	49,6

## Fortsetzung Tabelle 29: Fische PBDE-Einzelkonzentrationen

Alle Angaben in µg/kg Trockensubstanz; N: Anzahl der Individuen pro Probe; G: (mittleres) Gewicht in g; L: (mittlere) Fischlänge in cm; B: (mittlere) Fischbreite in cm; TS: Trockensubstanz in %; F: Fettanteil in %; Br: Brachse; Gi: Giebel; K: Karausche; S: Schleie; \*: Verarbeitung ganzer Fische.

Nr.	Ort	Alter	Art	N	G	L	B	TS	F	BDE-17	BDE-28	BDE-49	BDE-47	BDE-66	BDE-100	BDE-99	BDE-85	BDE-154	BDE-153	BDE-183	PBDE <sub>11</sub>	PBDE <sub>7</sub>
959	Schussenm.	8	Br	1	1824,0	40,0	17,0	27,7	5,6	< NG	0,20	0,23	6,45	< NG	0,85	0,15	< NG	0,39	0,29	< NG	8,6	8,6
969	Schussenm.	10	Br	1	2267,0	48,0	18,0	30,7	10,2	< NG	0,33	0,44	12,90	0,02	1,63	0,12	0,14	0,68	0,50	< NG	16,8	16,6
979	Schussenm.	7	Br	1	2374,0	46,0	19,0	32,3	12,0	< NG	0,17	0,57	17,27	< NG	2,16	< NG	< NG	0,97	0,81	< NG	21,9	21,9
989	Schussenm.	7	Br	1	1247,0	39,0	15,5	28,7	6,0	< NG	0,14	0,25	3,80	0,01	0,50	0,05	< NG	0,20	0,16	< NG	5,1	5,1
999	Schussenm.	6	Br	1	1518,0	40,0	17,0	27,7	4,7	< NG	0,27	0,24	7,17	0,02	0,93	0,09	0,06	0,36	0,32	< NG	9,5	9,4
1009	Schussenm.	11	Br	1	2329,0	49,0	18,5	25,4	5,4	< NG	0,50	1,10	37,97	< NG	5,78	0,07	0,43	2,08	1,07	< NG	49,0	48,6
1039	Schussenm.	5	Br	1	1020,0	37,0	14,0	26,3	2,6	< NG	0,29	0,15	5,32	< NG	0,74	0,10	< NG	0,28	0,19	< NG	7,1	7,1
1049	Schussenm.	6	Br	1	1440,0	42,0	16,0	27,9	6,4	< NG	0,63	0,71	10,47	0,02	1,42	0,12	0,09	0,54	0,41	< NG	14,4	14,3
1059	Schussenm.	10	Br	1	2522,0	48,0	19,5	30,8	9,7	< NG	0,60	0,57	15,97	< NG	2,04	0,10	0,15	0,88	0,53	< NG	20,8	20,7
1069	Schussenm.	12	Br	1	2825,0	48,0	21,0	25,4	4,6	< NG	1,22	0,80	31,21	< NG	5,53	0,12	0,34	2,25	1,50	< NG	43,0	42,6
609	Steinach	5	Br	1	340,3	27,0	10,0	29,5	1,7	< NG	0,06	0,06	1,73	< NG	0,24	0,05	< NG	0,10	0,08	< NG	2,3	2,3
619	Steinach	5	Br	1	503,2	29,0	11,0	27,5	2,1	< NG	0,14	0,11	4,08	< NG	0,50	0,08	< NG	0,22	0,15	< NG	5,3	5,3
629	Steinach	6	Br	1	539,3	32,0	11,0	27,5	1,2	0,01	0,32	0,28	19,26	0,06	2,24	0,34	0,09	0,71	0,54	< NG	23,9	23,7
639	Steinach	5	Br	1	333,7	27,0	9,5	29,2	1,7	< NG	0,05	0,07	1,92	< NG	0,27	0,05	< NG	0,10	0,08	< NG	2,5	2,5
649	Steinach	5	Br	1	321,2	28,0	9,0	29,3	1,9	< NG	0,08	0,14	2,84	< NG	0,48	0,03	0,00	0,19	0,11	< NG	3,9	3,9
659	Steinach	6	Br	1	711,9	32,0	12,0	25,1	1,2	< NG	0,06	0,11	2,55	< NG	0,39	0,04	0,03	0,20	0,15	< NG	3,5	3,5
669	Steinach	4	Br	1	263,2	24,0	9,0	27,1	2,1	< NG	0,05	0,07	1,67	< NG	0,22	0,06	< NG	0,11	0,08	< NG	2,3	2,3
679	Steinach	5	Br	1	454,8	28,0	11,0	28,1	1,3	< NG	0,14	0,19	8,49	0,01	1,16	0,09	0,07	0,45	0,36	< NG	11,0	10,9
689	Steinach	5	Br	1	358,6	27,0	10,0	28,1	1,7	< NG	0,45	0,10	5,86	0,01	0,74	0,28	0,03	0,29	0,18	< NG	8,0	7,9
699	Steinach	4	Br	1	357,3	26,0	10,0	29,4	2,0	< NG	0,10	0,17	6,62	< NG	0,89	0,08	< NG	0,27	0,21	< NG	8,3	8,3



### Fortsetzung Tabelle 29: Fische PBDE-Einzelkonzentrationen

Alle Angaben in µg/kg Trockensubstanz; N: Anzahl der Individuen pro Probe; G: (mittleres) Gewicht in g; L: (mittlere) Fischlänge in cm; B: (mittlere) Fischbreite in cm; TS: Trockensubstanz in %; F: Fettanteil in %; Br: Brachse; Gi: Giebel; K: Karausche; S: Schleie; \*: Verarbeitung ganzer Fische.

Nr.	Ort	Alter	Art	N	G	L	B	TS	F	BDE-17	BDE-28	BDE-49	BDE-47	BDE-66	BDE-100	BDE-99	BDE-85	BDE-154	BDE-153	BDE-183	PBDE <sub>11</sub>	PBDE <sub>7</sub>
709	Steinach	4	Br	1	287,3	25,0	9,0	31,1	1,1	< NG	0,21	0,10	2,63	< NG	0,30	0,12	< NG	0,15	0,10	< NG	3,6	3,6
719	Steinach	4	Br	1	235,2	23,5	8,5	28,1	2,0	< NG	0,15	0,15	7,10	< NG	0,92	0,11	0,04	0,35	0,28	< NG	9,1	9,1
729	Steinach	4	Br	1	490,8	31,0	11,0	25,9	1,1	< NG	0,08	0,12	3,26	< NG	0,44	0,07	0,03	0,19	0,10	< NG	4,3	4,3
739	Steinach	6	Br	1	350,1	26,0	9,5	24,8	2,1	< NG	0,15	0,09	6,31	< NG	0,89	0,09	0,05	0,33	0,23	< NG	8,1	8,1
749	Steinach	4	Br	1	493,0	31,0	11,0	24,9	1,3	< NG	0,11	0,14	2,55	< NG	0,06	0,08	< NG	0,17	0,14	< NG	3,3	3,3
759	Steinach	5	Br	1	438,8	30,0	10,5	25,9	2,0	< NG	0,10	0,17	3,62	< NG	0,53	0,05	< NG	0,26	0,19	< NG	4,9	4,9
769	Steinach	4	Br	1	479,4	30,0	11,0	26,5	1,8	< NG	0,18	0,24	8,36	< NG	1,03	0,05	0,06	0,39	0,26	< NG	10,6	10,5
779	Steinach	6	Br	1	483,6	30,5	10,5	25,7	1,8	< NG	0,06	0,12	2,90	< NG	0,47	0,04	0,04	0,26	0,14	< NG	4,0	4,0
789	Steinach	5	Br	1	444,0	29,0	10,5	26,4	0,5	< NG	0,10	0,14	3,08	< NG	0,36	0,05	< NG	0,17	0,11	< NG	4,0	4,0
799	Steinach	4	Br	1	402,7	28,0	10,0	25,5	1,6	< NG	0,05	0,05	1,46	< NG	0,62	0,05	< NG	0,35	< NG	< NG	2,6	2,6
809	Steinach	4	Br	1	349,4	27,0	10,0	26,5	2,8	< NG	0,08	0,15	4,27	0,01	0,40	0,08	< NG	0,19	0,14	< NG	5,3	5,3
819	Steinach	5	Br	1	571,8	31,5	12,0	25,2	9,1	0,01	0,20	0,21	7,78	0,02	0,96	0,15	0,05	0,36	0,28	< NG	10,0	10,0
181	Untersee	1	Br *	117	1,0	3,0	1,0	32,8	2,2	< NG	0,05	0,05	1,11	< NG	0,14	0,12	< NG	< NG	< NG	< NG	1,5	1,5
549	Untersee	7	S	1	857,0	32,0	11,0	26,5	1,4	< NG	0,04	0,02	0,49	< NG	0,06	0,06	< NG	< NG	< NG	< NG	0,7	0,7
559	Untersee	6	G	1	1080,0	33,0	15,0	27,3	1,9	< NG	0,13	0,03	0,92	< NG	0,10	0,10	< NG	< NG	< NG	< NG	1,3	1,3

**Tab. 30: Fischinnereien - PCB-Konzentrationen in Brachsen aus dem Obersee**

Alle Angaben in µg/kg Trockensubstanz; N: Anzahl der Individuen pro Probe; L: (mittlere) Fischlänge in cm; B: (mittlere) Fischbreite in cm; G: (mittleres) Gewicht in g; A: Alter; A<sup>2</sup>: Fläche in cm<sup>2</sup>; TS: Trockensubstanz in %; F: Fettanteil in %TS (TS kann nur als Mittel aus verschiedenen Proben angegeben werden); Gw: Geschlechtsorgane (weiblich); Gm: Geschlechtsorgane (männlich); L: Leber; H: Herz; N: Niere; HA: Haut; K: Kiemen; D: Darm.

Nr	Art	N	L	B	G	A	A <sup>2</sup>	TS	F	PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-118	PCB-153	PCB-138	PCB-180	PCB-194	ΣPCB <sub>8</sub>	ΣPCB <sub>6</sub>
Gw4	Br	4	48	18,6	2258	10,5		34,4	6,1	1,2	2,7	11,8	5,1	31,6	19,1	12,4	1,1	85,0	78,8
Gw5	Br	3	45,7	18,3	2237	7,0		41,0	3,2	1,5	2,6	12,7	5,7	31,5	22,7	13,7	1,3	91,5	84,6
Gm1	Br	1	44	17,5	1675	9		93,5	91,4	8,9	15,6	50,8	20,5	119,2	75,0	47,9	4,0	341,8	317,3
Gm2	Br	2	45	18	2082	9,0		82,5	59,4	14,1	21,1	77,5	35,1	190,2	122,8	83,0	7,6	551,3	508,6
L2	Br	8	44,4	16,2	1516	8,1		47,8	29,5	6,5	8,9	37,0	18,8	110,0	75,4	46,2	4,9	307,7	284,0
L3	Br	6	46,5	18	2058	8,3		44,9	34,5	5,0	8,9	45,7	20,5	145,9	95,0	67,7	7,1	395,8	368,2
L4	Br	9	45,6	16,9	1843	9,3		45,8	24,1	3,5	8,9	38,0	23,6	147,5	90,8	57,6	4,8	374,7	346,2
H1	Br	5	45,1	17,3	1710	8,6		15,6	11,8	1,9	2,9	11,3	5,1	34,0	21,5	15,3	1,6	93,6	86,9
H3	Br	4	44,5	17,4	1991	8,3		57,5	46,1	6,7	12,0	44,8	19,1	110,9	72,7	45,8	3,9	315,8	292,9
H6	Br	2	51	19	2412	11		16,6	8,3	3,1	7,1	38,7	18,8	109,2	107,7	45,4	3,7	333,8	311,3
N2	Br	8	44,4	16,2	1516	8,1		42,1	23,9	3,9	7,5	35,5	17,2	91,6	61,5	37,9	3,2	258,3	238,0
N3	Br	6	46,5	18	2058	8,3		40,2	19,7	2,6	5,3	24,9	12,0	81,2	51,1	38,5	3,8	219,4	203,6
N4	Br	9	45,6	16,9	1843	9,3		41,9	36,6	7,0	13,7	57,4	24,1	154,4	107,9	61,1	5,3	430,9	401,5
HA2	Br	8	44,4	16,2	1516	8,1	144	39,5	2,1	4,5	9,3	35,7	16,4	103,2	64,6	42,0	3,7	279,4	259,3
HA3	Br	5	47	17,6	2060	8,2	120	43,9	20,0	2,5	5,4	22,8	8,9	62,5	37,8	26,9	2,4	169,1	157,8
HA4	Br	9	45,6	16,9	1843	9,3	156	40,1	17,2	3,6	6,8	28,4	11,7	71,3	48,4	30,1	2,7	203,0	188,6
K2	Br	7	44,7	16,3	1610	8,3		42,1	14,6	3,9	8,8	40,9	20,9	111,6	71,3	45,4	4,0	306,8	281,9
K3	Br	5	44,4	15,8	1838	8,2		37,0	11,4	1,3	2,5	10,8	5,3	36,8	21,6	17,7	1,9	97,9	90,7
K4	Br	9	45,6	16,9	1843	9,3		34,0	13,9	2,7	5,2	24,9	10,9	66,6	41,9	26,8	2,4	181,5	168,2
D1	Br	3	45,7	17	1641	8,7		23,8	32,3	8,2	18,7	105,9	53,9	342,3	258,1	230,7	30,3	1048,1	963,9
D6	Br	1	50	19	2412	11		46,2	67,1	36,0	76,9	341,0	164,6	914,3	607,0	349,5	31,0	2520,3	2324,7
D22	Br	1	48	17	1835	10		35,2	31,3	5,2	8,8	35,8	17,5	135,2	72,6	65,0	7,8	347,8	322,6

**Tab. 31: Fischinnereien - PBDE-Konzentrationen**

Probe	TS	F	BDE-17	BDE-28	BDE-49	BDE-47	BDE-66	BDE100	BDE-99	BDE-85	BDE-154	BDE-153	BDE-183	PBDE <sub>10</sub>	PBDE <sub>7</sub>
Gw4		6,1	< BG	0,16	0,17	4,04	< NG	0,64	0,04	0,02	0,28	0,14	< NG	5,5	5,3
Gw5		3,2	< BG	0,11	0,14	5,04	< NG	0,77	0,04	0,04	0,33	0,18	< NG	6,7	6,5
Gm1		91,4	0,02	0,50	0,77	25,93	0,06	3,86	0,21	0,12	1,28	0,81	< NG	33,6	32,6
Gm2		59,4	0,03	1,19	1,18	32,34	0,03	0,74	0,19	0,15	1,65	0,95	< NG	38,4	37,1
L2		29,5	0,04	0,59	0,52	17,94	< NG	2,59	0,44	0,12	1,08	0,62	< NG	24,0	23,3
L3		34,5	0,01	0,54	0,49	15,51	< NG	2,99	0,10	0,20	1,25	0,67	< NG	21,8	21,1
L4		24,1	0,02	0,93	0,49	29,13	< NG	3,50	0,07	0,17	1,80	0,94	< NG	37,1	36,4
H1		11,8	0,07	0,24	0,16	6,83	< NG	1,10	0,43	< NG	0,53	0,29	< NG	9,7	9,4
H3		46,1	0,07	0,65	1,00	31,91	0,07	2,60	0,49	0,10	1,00	0,70	< NG	38,6	37,3
H6		8,3	0,11	0,53	0,37	14,79	< NG	2,11	0,45	< NG	0,78	0,33	< NG	19,5	19,0
N2		23,9	0,01	0,55	0,50	14,24	0,02	2,32	0,11	0,10	0,90	0,54	< NG	19,3	18,7
N3		19,7	0,03	0,36	0,28	9,51	0,01	1,81	0,12	0,18	0,77	0,39	< NG	13,5	13,0
N4		36,6	0,04	0,93	0,87	32,45	0,04	5,17	0,14	0,14	1,90	1,20	< NG	42,9	41,8
HA2		2,1	0,01	0,45	0,44	15,21	< NG	2,28	0,50	0,09	1,01	0,61	< NG	20,6	20,1
HA3		20,0	0,01	0,28	0,30	7,48	< NG	1,15	0,12	0,04	0,49	0,32	< NG	10,2	9,8
HA4		17,2	0,02	0,46	0,51	18,34	< NG	2,96	0,08	0,12	1,09	0,66	< NG	24,2	23,6
K2		14,6	0,01	0,43	0,52	14,68	< NG	2,29	0,07	0,08	0,91	0,60	< NG	19,6	19,0
K3		11,4	< NG	0,13	0,12	3,66	< NG	0,77	0,15	0,07	0,37	0,13	< NG	5,4	5,2
K4		13,9	0,01	0,40	0,33	13,21	< NG	2,30	0,09	0,14	0,89	0,40	< NG	17,8	17,3
D1		32,3	0,02	0,66	1,16	36,62	< NG	9,98	0,14	0,37	6,01	1,41	< NG	56,4	54,8
D6		67,1	0,08	2,39	3,73	59,50	< NG	18,99	0,22	0,18	6,43	2,75	< NG	94,3	90,3
D22		31,3	0,01	0,19	0,55	14,66	< NG	3,27	0,22	0,18	2,03	0,66	< NG	21,8	21,0

### 8.3 Materialien

Tab. 32: Verwendete Materialien.

Materialien	Reinheit	Hersteller
<b>Säuren</b>	<b>p.a.</b>	<b>Merck</b>
Schwefelsäure	96 %	
<b>Lösemittel</b>		
Aceton	zur Pestizid- Rückstandsanalytik	VWR
<i>n</i> -Hexan		
Dichlormethan		
Methanol		
Toluol		
<b>Materialien zur Probenaufarbeitung</b>		
Aluminiumoxid, basisch zu Dioxinanalyse		Ecochrom
Glaswolle, silanisiert		J.T. Baker
Natriumsulfat Granulat, wasserfrei	p.a.	Promochem
Silicagel 60 Å, 70-230 mesh		Sigma Aldrich
Zellstoffhülsen 23x90 mm		Macherey-Nagel

**Tab. 33: Verwendete Standardlösungen und Wiederfindungsstandards (PCB-209).**

Bezeichnung	Einzelsubstanzen	Konzentration in pg/ $\mu$ L	Firma
PCB 209	Decachlorbiphenyl	350	CIL
PCB-Mischung	$^{13}\text{C}_{12}$ - PCB-28*	484	CIL
	$^{13}\text{C}_{12}$ - PCB-52*	463	
	$^{13}\text{C}_{12}$ - PCB-101*	481	
	$^{13}\text{C}_{12}$ - PCB-118*	464	
	$^{13}\text{C}_{12}$ - PCB-138*	464	
	$^{13}\text{C}_{12}$ - PCB-153*	473	
	$^{13}\text{C}_{12}$ - PCB-180*	491	
	$^{13}\text{C}_{12}$ - PCB-194*	473	
PBDE-Mischung	$^{13}\text{C}_{12}$ - PCB-209*	476	CIL
	$^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-28*	600	
	$^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-47*	600	
	$^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-99*	594	
	$^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-100*	600	
	$^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-153*	600	
	$^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-154*	600	
$^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-183*	600		

## 8.4 Massenfragmentogramme

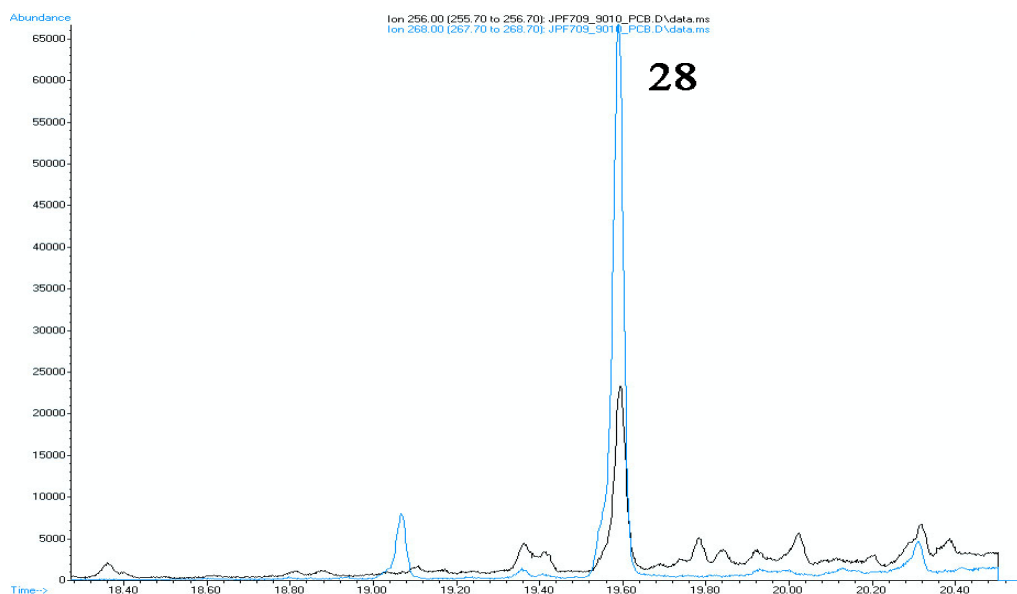


Abb. 31: GC-MS-Analyse einer Brachsenfilet-Probe: Massenfragmentogramme der Cl<sub>3</sub>BP-Gruppe (unmarkiert: m/z 256,0 (schwarz); markiert: m/z 268,0 (blau)).

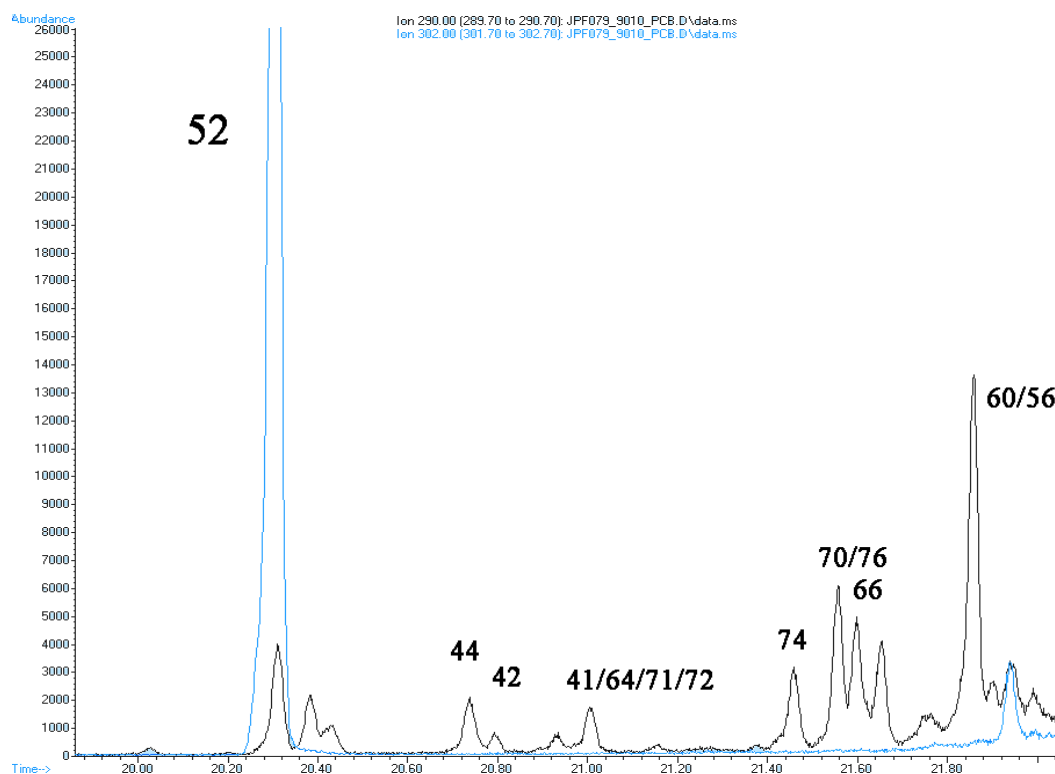


Abb. 32: GC-MS-Analyse einer Brachsenfilet-Probe: Massenfragmentogramme der Cl<sub>4</sub>BP-Gruppe (unmarkiert: m/z 290,0 (schwarz); markiert: m/z 302,0 (blau)).

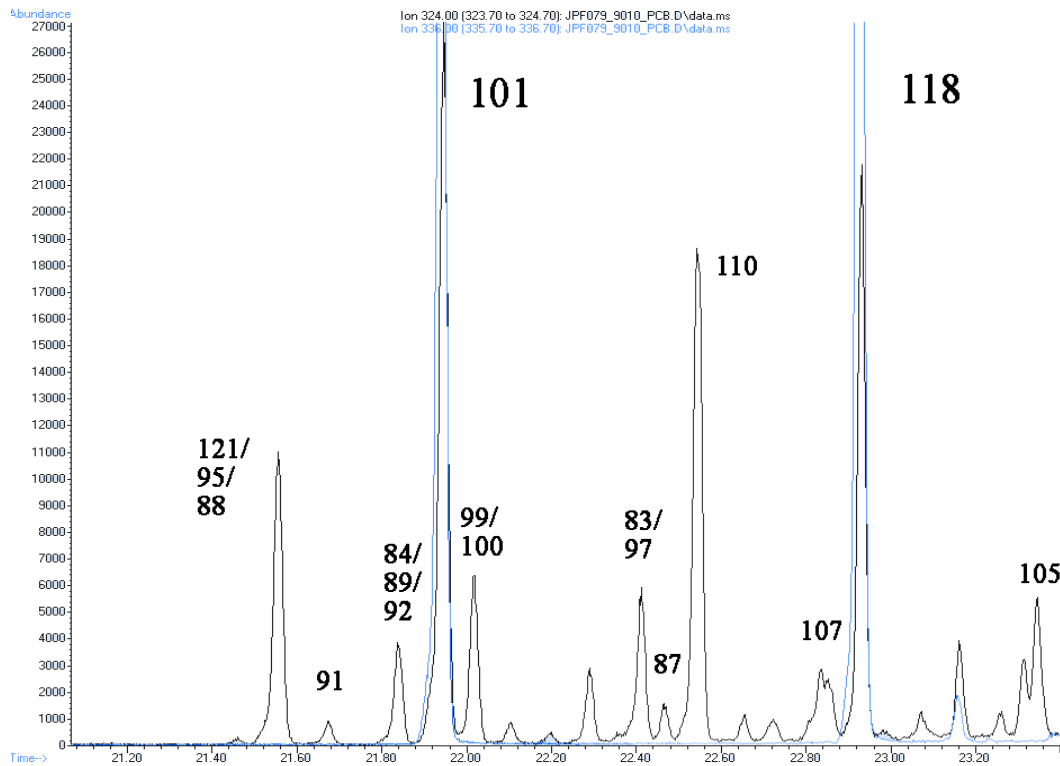


Abb. 33: GC-MS-Analyse einer Brachsenfilet-Probe: Massenfragmentogramme der Cl<sub>5</sub>BP-Gruppe (unmarkiert: m/z 324,0 (schwarz); markiert: m/z 336,0 (blau)).

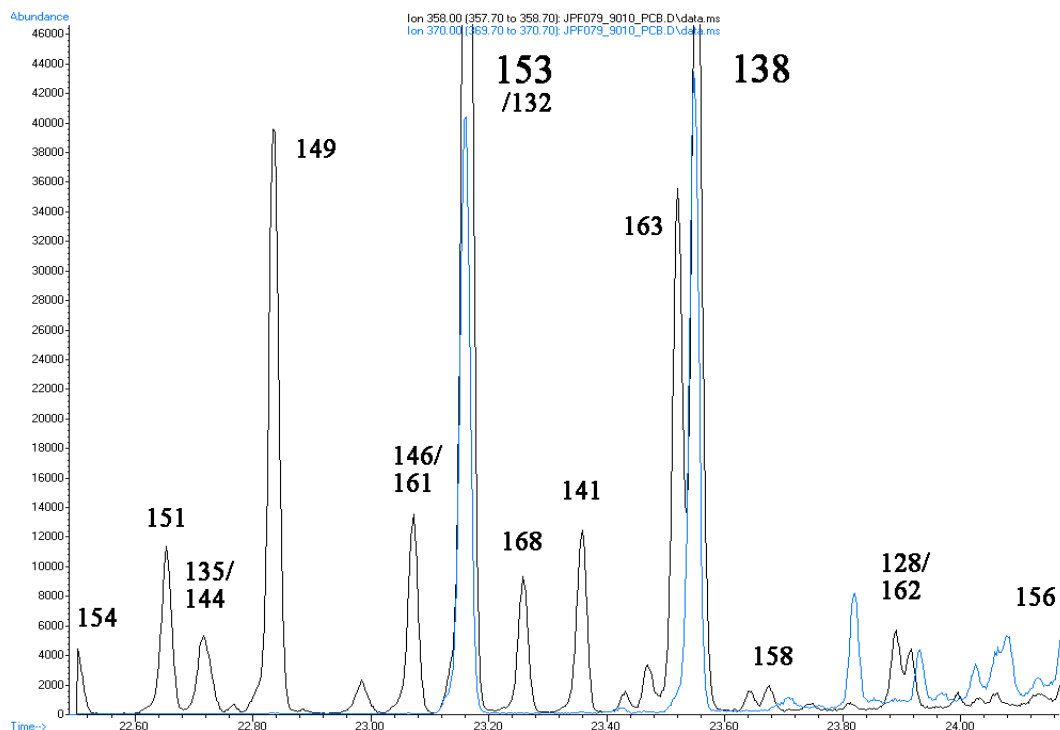
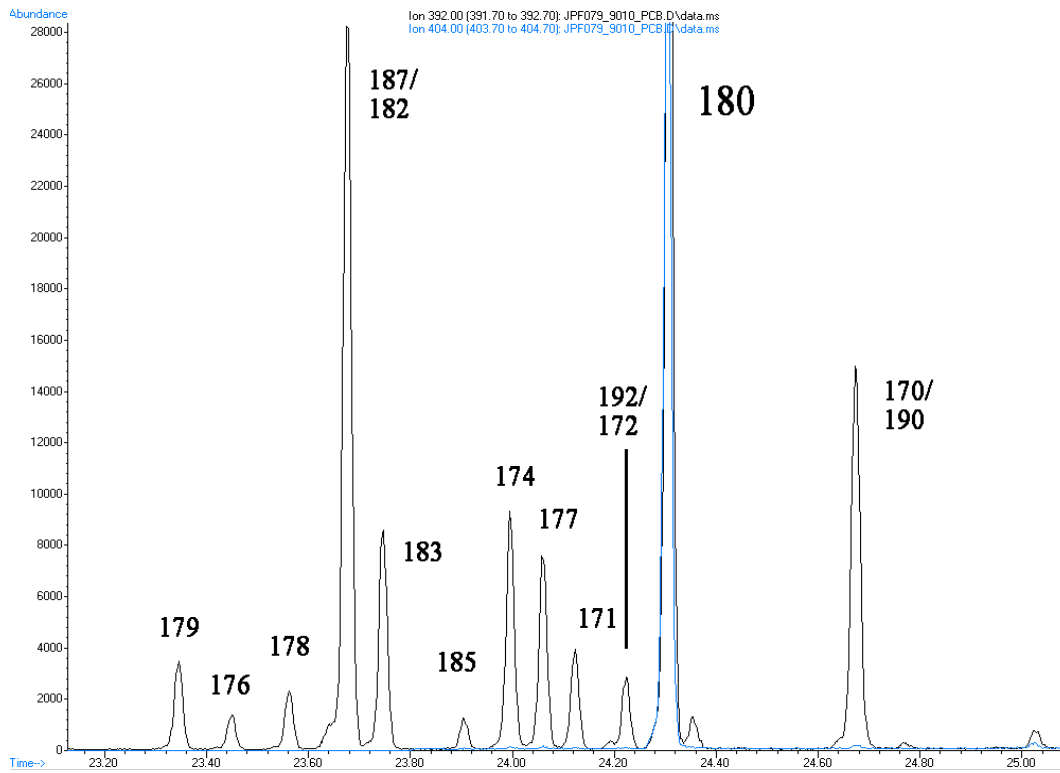
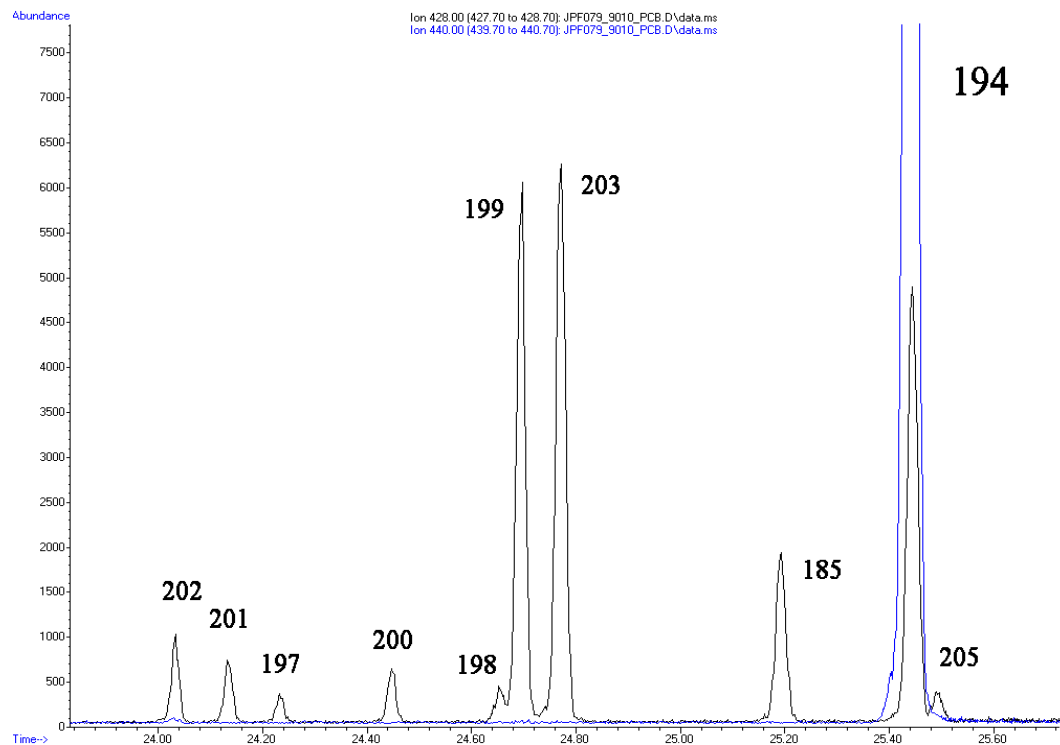


Abb. 34: GC-MS-Analyse einer Brachsenfilet-Probe: Massenfragmentogramme der Cl<sub>6</sub>BP-Gruppe (unmarkiert: m/z 358,0 (schwarz); markiert: m/z 370,0 (blau)).

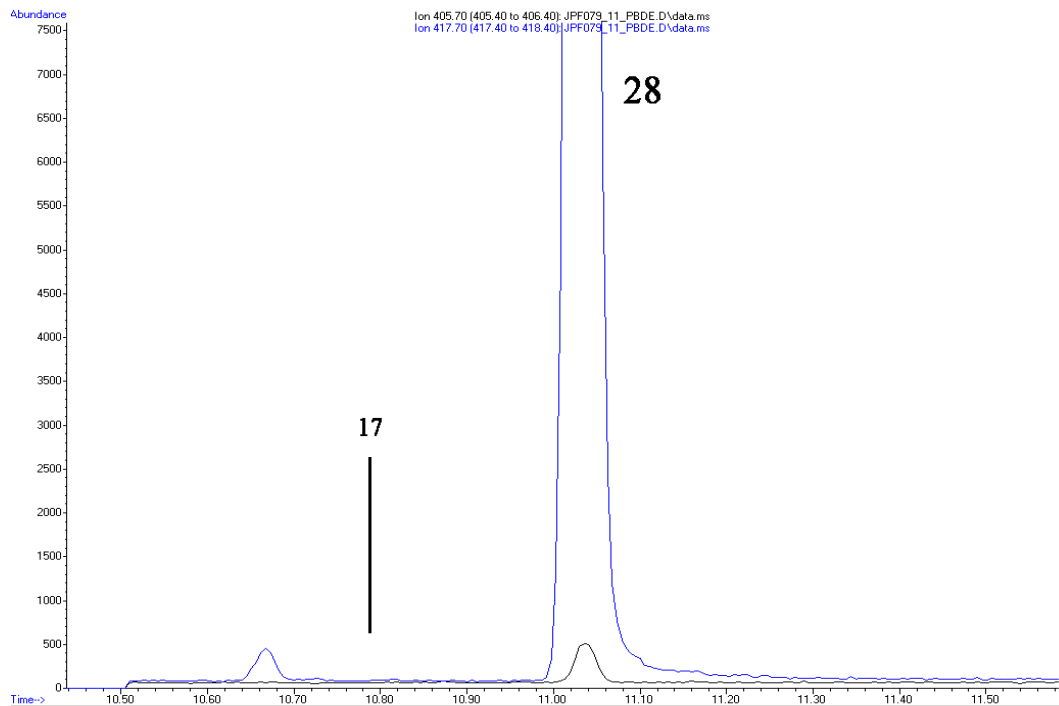


**Abb. 35: GC-MS-Analyse einer Brachsenfilet-Probe: Massenfragmentogramme der Cl<sub>7</sub>BP-Gruppe (unmarkiert: m/z 392,0 (schwarz); markiert: m/z 404,0 (blau)).**

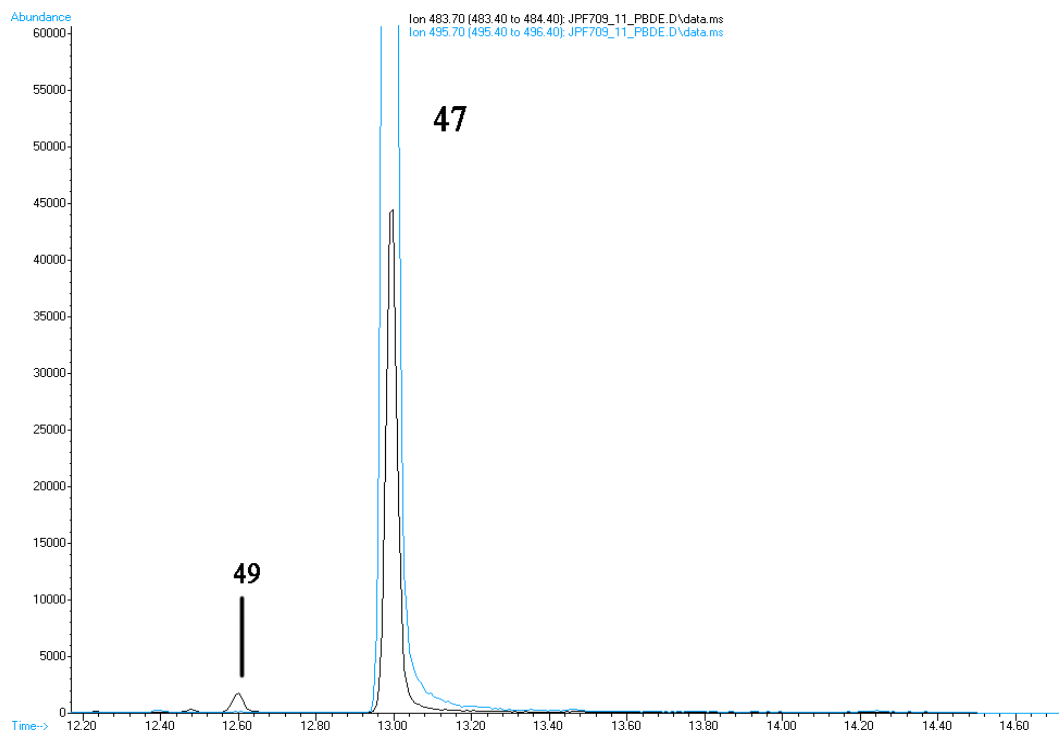


**Abb. 36: GC-MS-Analyse einer Brachsenfilet-Probe: Massenfragmentogramme der Cl<sub>8</sub>BP-Gruppe (unmarkiert: m/z 428,0 (schwarz); markiert: m/z 440,0 (blau)).**

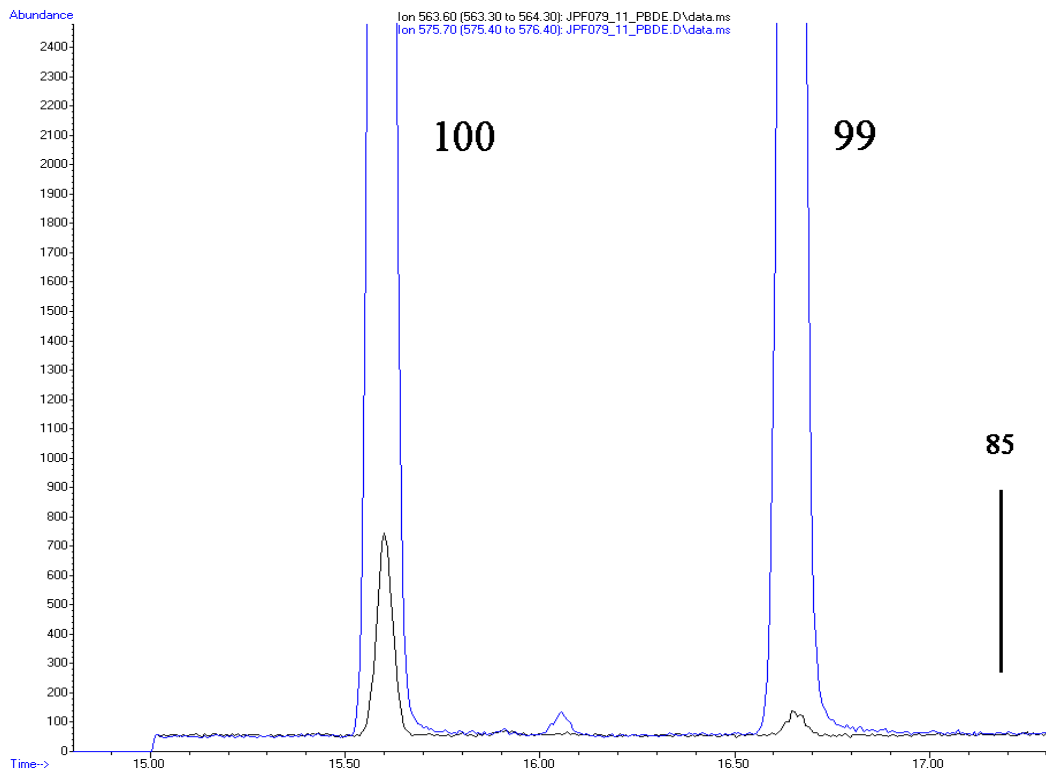




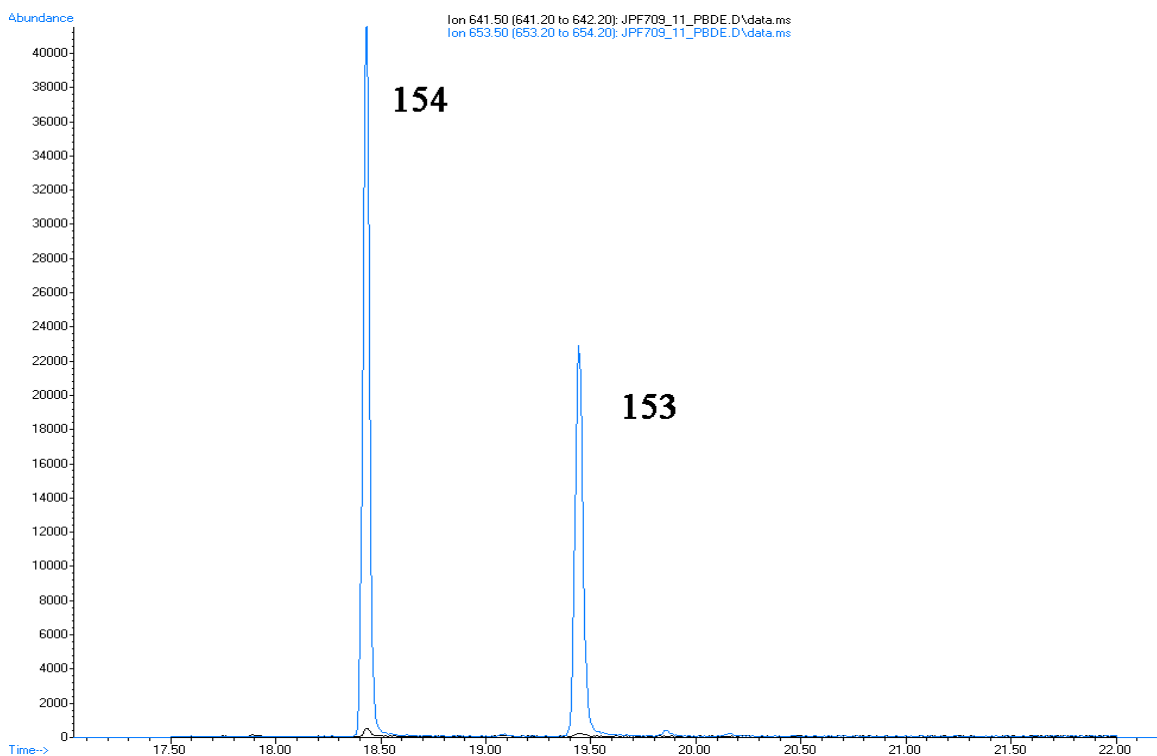
**Abb. 37: GC-MS-Analyse einer Brachsenfilet-Probe: Massenfragmentogramme der Br<sub>3</sub>BP-Gruppe (unmarkiert: m/z 405,7 (schwarz); markiert: m/z 417,7 (blau)).**



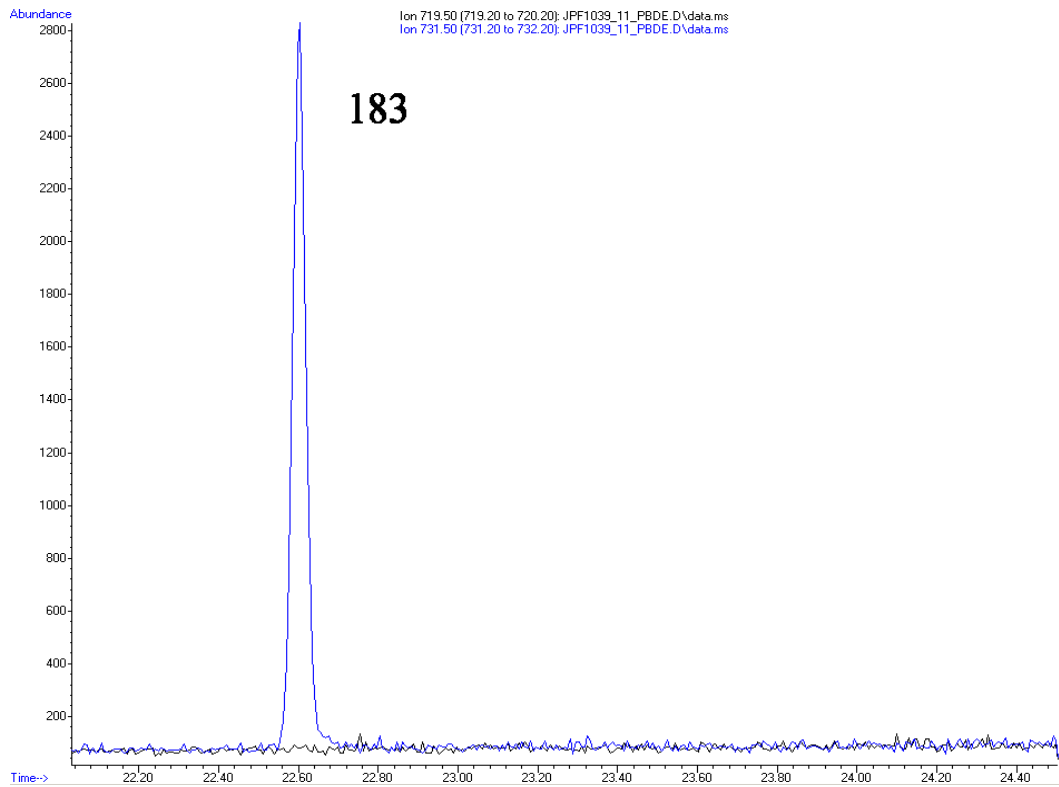
**Abb. 38: GC-MS-Analyse einer Brachsenfilet-Probe: Massenfragmentogramme der Br<sub>4</sub>BP-Gruppe (unmarkiert: m/z 483,7 (schwarz); markiert: m/z 495,7 (blau)).**



**Abb. 39: GC-MS-Analyse einer Brachsenfilet-Probe: Massenfragmentogramme der Br<sub>5</sub>BP-Gruppe (unmarkiert: m/z 563,6 (schwarz); markiert: m/z 575,7 (blau)).**



**Abb. 40: GC-MS-Analyse einer Brachsenfilet-Probe: Massenfragmentogramme der Br<sub>6</sub>BP-Gruppe (unmarkiert: m/z 641,5 (schwarz); markiert: m/z 653,5 (blau)).**



**Abb. 41: GC-MS-Analyse einer Brachsenfilet-Probe: Massenfragmentogramme der Br<sub>7</sub>BP-Gruppe (unmarkiert: m/z 719,5 (schwarz); markiert: m/z 731,5 (blau)).**

## 8.5 Stoffdaten

**Tab. 34: Stoffdaten PCB.**

Nomenklatur		CAS-Nr.	BCF*	Koc*	Log Kow	Dampfdruck**	rel. Molmasse
PCB-15	4,4'	2050-68-2	4550	14500	5,12	6,94xE-04	223,10
PCB-28	2,4,4'	7012-37-5	10700	26700	5,61	3,22xE-04	257,54
PCB-41	2,2',3,4	52663-59-9	15900	35400	5,83	9,89xE-05	291,99
PCB-42	2,2',3,4'	36559-22-5	19800	41400	5,96	1,06xE-04	291,99
PCB-44	2,2',3,5'	41464-39-5	16900	37000	5,87	9,87xE-05	291,99
PCB-47	2,2',4,4'	2437-78-8	25300	49400	6,10	1,47xE-04	291,99
PCB-52	2,2',5,5'	35693-99-3	18600	39500	5,92	1,28xE-04	291,99
PCB-56	2,3,3',4'	41464-43-1	18100	38900	5,91	3,06xE-05	291,99
PCB-60	2,3,4,4'	33025-41-1	18700	39700	5,92	4,03xE-05	291,99
PCB-64	2,3,4',6	52663-58-8	17400	37800	5,88	1,28xE-04	291,99
PCB-66	2,3',4,4'	32598-10-0	23200	46400	6,05	4,34xE-05	291,99
PCB-70	2,3',4',5	32598-11-1	19900	41500	5,96	4,03xE-05	291,99
PCB-71	2,3',4',6	41464-46-4	19800	41400	5,96	1,06xE-04	291,99
PCB-72	2,3',5,5'	41464-42-0	25100	49100	6,09	3,75xE-05	291,99
PCB-74	2,4,4',5	32690-93-0	20500	42400	5,97	5,28xE-05	291,99
PCB-76	2,3',4',5'	70362-48-0	18500	39500	5,92	3,27xE-05	291,99
PCB-83	2,2',3,3',5	60145-20-2	37400	65300	6,32	1,42xE-05	326,43
PCB-84	2,2',3,3',6	52663-60-2	32100	58500	6,23	4,19xE-05	326,43
PCB-87	2,2',3,4,5'	38380-02-8	37700	65600	6,32	1,74xE-05	326,43
PCB-88	2,2',3,4,6	55215-17-3	33700	60700	6,26	5,71xE-05	326,43
PCB-89	2,2',3,4,6'	73575-57-2	37500	65400	6,32	4,48xE-05	326,43
PCB-91	2,2',3,4',6	68194-05-8	41100	69900	6,37	5,76xE-05	326,43
PCB-92	2,2',3,5,5'	52663-61-3	41000	69700	6,37	1,86xE-05	326,43
PCB-95	2,2',3,5',6	38379-99-6	35200	62500	6,28	5,35xE-05	326,43
PCB-97	2,2',3,4',5'	41464-51-1	37700	65600	6,32	1,74xE-05	326,43
PCB-99	2,2',4,4',5	38380-01-7	48300	78400	6,47	2,44xE-05	326,43
PCB-100	2,2',4,4',6	39485-83-1	61100	92800	6,60	6,98xE-05	326,43
PCB-101	2,2',4,5,5'	37680-73-2	41300	70100	6,38	2,27xE-05	326,43
PCB-105	2,3,3',4,4'	32598-14-4	40300	68900	6,36	5,25xE-06	326,43
PCB-107	2,3,3',4',5	70424-68-9	43900	73200	6,41	5,61xE-06	326,43
PCB-110	2,3,3',4',6	38380-03-9	37700	65600	6,32	1,74xE-05	326,43
PCB-113	2,3,3',5',6	68194-10-5	47600	77500	6,46	1,63xE-05	326,43
PCB-118	2,3',4,4',5	31508-00-6	44200	73600	6,42	6,96xE-06	326,43
PCB-121	2,3',4,5',6	56558-18-0	70700	1,03xE05	6,68	2,00xE-05	326,43
PCB-126	3,3',4,4',5	57465-28-8	47000	76900	6,45	1,56xE-06	326,43
PCB-128	2,2',3,3',4,4'	38380-07-3	76500	1,09xE05	6,73	2,31xE-06	360,88
PCB-132	2,2',3,3',4,6'	38280-05-1	71400	1,04xE05	6,69	7,45xE-06	360,88
PCB-135	2,2',3,3',5,6'	52744-13-5	77700	1,10xE05	6,74	7,92xE-06	360,88
PCB-138	2,2',3,4,4',5'	35065-28-2	83900	1,16xE05	6,78	3,04xE-06	360,88
PCB-141	2,2',3,4,5,5'	52712-04-6	73300	1,06xE05	6,70	3,01xE-06	360,88

## Fortsetzung Tabelle 34: Stoffdaten PCB

Nomenklatur	CAS-Nr.	BCF*	Koc*	Log Kow	Dampfdruck**	rel. Molmasse)	
PCB-144	2,2',3,4,5',6	68194-14-9	80000	1,13xE05	6,75	1,02cE-05	360,88
PCB-146	2,2',3,4',5,5'	51908-16-8	91300	1,24xE05	6,83	3,32xE-06	360,88
PCB-149	2,2',3,4',5',6	38380-04-0	78300	1,11xE05	6,74	9,64xE-06	360,88
PCB-151	2,2',3,5,5',6	52663-63-5	68400	1,01xE05	6,66	9,55xE-06	360,88
PCB-153	2,2',4,4',5,5'	35065-27-1	92000	1,24xE05	6,83	3,98xE-06	360,88
PCB-154	2,2',4,4',5,6'	60145-22-4	1,16xE05	1,47xE05	6,97	1,18xE-05	360,88
PCB-156	2,3,3',4,4',5	38380-08-4	78500	1,11xE05	6,74	8,80xE-07	360,88
PCB-158	2,3,3',4,4',6	74472-42-7	85700	1,18xE05	6,79	3,24xE-06	360,88
PCB-161	2,3,3',4,5',6	74472-43-8	1,08xE05	1,40xE05	6,93	3,02xE-06	360,88
PCB-162	2,3,3',4',5,5'	39635-34-2	97000	1,29xE05	6,86	7,61xE-07	360,88
PCB-163	2,3,3',4',5,6	74472-44-9	73300	1,06xE05	6,70	3,01xE-06	360,88
PCB-168	2,3',4,4',5',6	59291-65-5	1,24xE05	1,54xE05	7,00	3,05xE-06	360,88
PCB-170	2,2',3,3',4,4',5	35065-30-6	1,49xE05	1,76xE05	7,11	3,89xE-07	395,32
PCB-171	2,2',3,3',4,4',6	52663-71-5	1,62xE05	1,87xE05	7,16	1,39xE-06	395,32
PCB-172	2,2',3,3',4,5,5'	52663-74-8	1,62xE05	1,86xE05	7,16	4,15xE-07	395,32
PCB-174	2,2',3,3',4,5,6'	38411-25-5	1,39xE05	1,67xE05	7,07	1,29xE-06	395,32
PCB-176	2,2',3,3',4,6,6'	52663-65-7	1,52xE05	1,78xE05	7,12	4,30xE-06	395,32
PCB-177	2,2',3,3',4,5',6'	52663-70-4	1,39xE05	1,67xE05	7,07	1,29xE-06	395,32
PCB-178	2,2',3,3',5,5',6	52663-67-9	1,51xE05	1,78xE05	7,12	1,38xE-06	395,32
PCB-179	2,2',3,3',5,6,6'	52663-64-6	1,30xE05	1,59xE05	7,03	4,01xE-06	395,32
PCB-180	2,2',3,4,4',5,5'	35065-29-3	1,63xE05	1,87xE05	7,16	5,15xE-07	395,32
PCB-182	2,2',3,4,4',5,6'	60145-23-5	2,07xE05	2,22xE05	7,30	1,59xE-06	395,32
PCB-183	2,2',3,4,4',5',6	52663-69-1	1,78xE05	2,00xE05	7,21	1,81xE-06	395,32
PCB-185	2,2',3,4,5,5',6	52712-05-7	1,25xE05	1,55xE05	7,01	1,67xE-06	395,32
PCB-187	2,2',3,4',5,5',6	52663-68-0	1,52xE05	1,78xE05	7,12	1,68xE-06	395,32
PCB-190	2,3,3',4,4',5,6	41411-64-7	1,34xE05	1,63xE05	7,05	5,10xE-07	395,32
PCB-192	2,3,3',4,5,5',6	74472-51-8	1,69xE05	1,92xE05	7,18	4,75xE-07	395,32
PCB-194	2,2',3,3',4,4',5,5'	35694-08-7	2,90xE05	2,83xE05	7,49	6,44xE-08	429,77
PCB-195	2,2',3,3',4,4',5,6	52663-78-2	2,54xE05	2,57xE05	7,41	2,20xE-07	429,77
PCB-196	2,2',3,3',4,4',5,6'	42740-50-1	3,16xE05	3,01xE05	7,54	2,37xE-07	429,77
PCB-197	2,2',3,3',4,4',6,6'	33091-17-7	3,45xE05	3,20xE05	7,59	8,10xE-07	429,77
PCB-198	2,2',3,3',4,5,5',6	68194-17-2	2,76xE05	2,73xE05	7,46	2,35xE-07	429,77
PCB-199	2,2',3,3',4,5,5',6'	52663-75-9	2,71xE05	2,69xE05	7,45	2,20xE-07	429,77
PCB-200	2,2',3,3',4,5,6,6'	52663-73-7	2,37xE05	2,45xE05	7,38	7,05xE-07	429,77
PCB-201	2,2',3,3',4,5',6,6'	40186-71-8	2,95xE05	2,86xE05	7,50	7,55xE-07	429,77
PCB-202	2,2',3,3',5,5',6,6'	2136-99-4	2,53xE05	2,56xE05	7,41	7,04xE-07	429,77
PCB-203	2,2',3,4,4',5,5',6	52663-76-0	2,79xE05	2,75xE05	7,47	2,89xE-07	429,77
PCB-205	2,3,3',4,4',5,5',6	74472-53-0	2,96xE05	2,87xE05	7,50	6,89xE-08	429,77
PCB-209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'	2051-24-3	8,44xE05	6,08xE05	8,10	2,05xE-08	498,66

Stoffdaten aus Chemical Abstract Service (CAS), calculated using Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V9.04 for Solaris ( 1994-2010 ACD/Labs).

\* bei pH=7; 25 °C

\*\* in Torr

**Tab. 35: Stoffdaten PBDE.**

Nomenklatur		CAS-Nr.	BCF*	Koc*	Log Kow	Dampfdruck**	rel. Molmasse
BDE-15	4,4'	2050-47-7	31700	58000	6,23	1,86xE-04	328,00
BDE-17	2,2',4	147217-75-2	54300	85300	6,53	5,32xE-05	406,90
BDE-28	2,4,4'	41318-75-6	1,06xE06	1,37xE05	6,91	2,32xE-05	406,90
BDE-47	2,2',4,4'	5436-43-1	3,53xE05	3,25xE05	7,60	4,19xE-06	485,79
BDE-49	2,2',4,5'	243982-82-3	2,78xE05	2,74xE05	7,46	3,75xE-06	485,79
BDE-99	2,2',4,4',5	60348-60-9	1,43xE06	8,85xE05	8,40	2,46xE-07	564,79
BDE-100	2,2',4,4',6	189084-64-8	1,08xE06	7,26xE05	8,24	9,57xE-07	564,79
BDE-85	2,2',3,4,4'	182346-21-0	7,39xE05	5,52xE05	8,02	1,67xE-07	564,79
BDE-153	2,2',4,4',5,5'	68631-49-2	5,77xE06	2,41xE06	9,20	1,35xE-08	643,58
BDE-154	2,2',4,4',5,6'	207122-15-4	4,38xE06	1,98xE06	9,04	5,64xE-08	643,58
BDE-180	2,2',3,4,4',5,5'	446255-26-1	1,00xE06	5,05xE96	9,79	6,11xE-08	722,48
BDE-183	2,2',3,4,4',5,6'	207122-16-5	1,00xE06	4,55xE06	9,71	2,69xE-09	722,48
BDE-209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'	1163-19-5	1,00xE06	1,00xE07	11,45	1,63xE-12	959,17

Stoffdaten aus Chemical Abstract Service (CAS), calculated using Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V9.04 for Solaris ( 1994-2010 ACD/Labs).

\* bei pH=7, 25 °C

\*\* in Torr

## 8.6 Ballschmitter- und Zell-Nummerierung

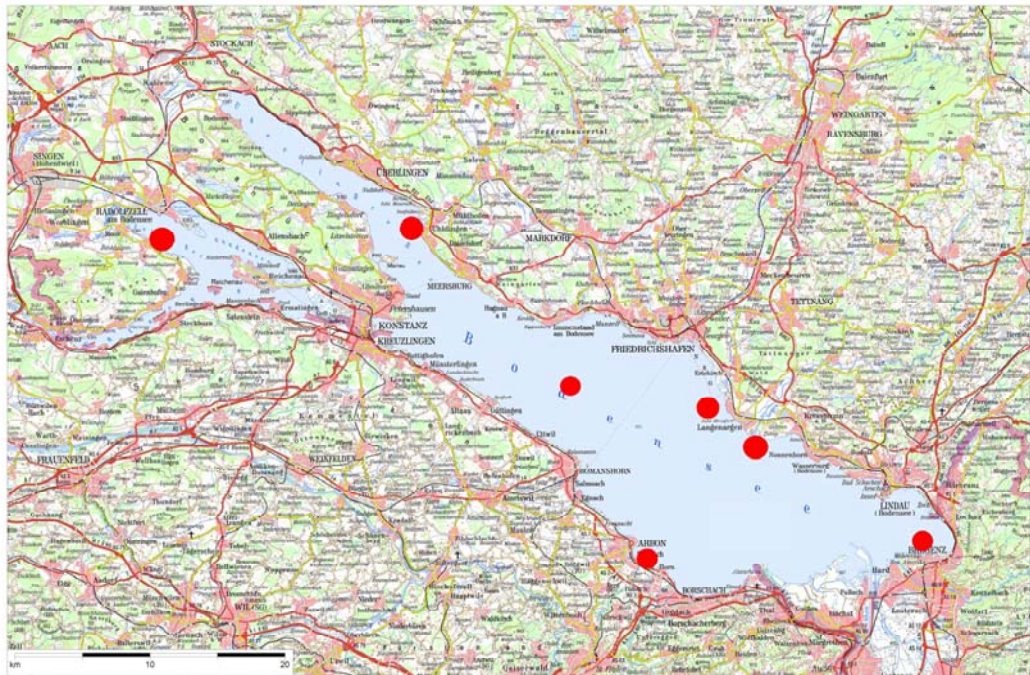
**Tab. 36: Nummer der PCB und PBDE nach Ballschmitter und Zell mit Angabe der Chlor- bez. Bromsubstitution.**

Nr.	Substitution	Nr.	Substitution	Nr.	Substitution
<b>Monochlorbiphenyle</b>					
1	2	34	2',3,5	70	2,3',4',5
2	3	35	3,3',4	71	2,3',4',6
3	4	36	3,3',5	72	2,3',5,5'
<b>Dichlorbiphenyle</b>					
4	2,2'	37	3,4,4	73	2,3',5',6
5	2,3	38	3,4,5	74	2,4,4',5
6	2,3'	39	3,4',5	75	2,4,4',6
7	2,4	<b>Tetrachlorbiphenyle</b>		76	2,3',4',5'
8	2,4'	40	2,2',3,3'	77	3,3',4,4'
9	2,5	41	2,2',3,4	78	3,3',4,5
10	2,6	42	2,2',3,4'	79	3,3',4,5'
11	3,3'	43	2,2',3,5	80	3,3',5,5'
12	3,4	44	2,2',3,5'	81	3,4,4',5
13	3,4'	45	2,2',3,6	<b>Pentachlorbiphenyle</b>	
14	3,5	46	2,2',3,6'	82	2,2',3,3',4
15	4,4'	47	2,2',4,4'	83	2,2',3,3',5
<b>Trichlorbiphenyle</b>					
16	2,2',3	48	2,2',4,5	84	2,2',3,3',6
17	2,2',4	49	2,2',4,5'	85	2,2',3,4,4'
18	2,2',5	50	2,2',4,6	86	2,2',3,4,5
19	2,2',6	51	2,2',4,6'	87	2,2',3,4,5'
20	2,3,3'	52	2,2',5,5'	88	2,2',3,4,6
21	2,3,4	53	2,2',5,6'	89	2,2',3,4,6'
22	2,3,4'	54	2,2',6,6'	90	2,2',3,4',5
23	2,3,5	55	2,3,3',4	91	2,2',3,4',6
24	2,3,6	56	2,3,3',4'	92	2,2',3,5,5'
25	2,3',4	57	2,3,3',5	93	2,2',3,5,6
26	2,3',5	58	2,3,3',5'	94	2,2',3,5,6'
27	2,3',6	59	2,3,3',6	95	2,2',3,5',6
28	2,4,4'	60	2,3,4,4'	96	2,2',3,6,6'
29	2,4,5	61	2,3,4,5	97	2,2',3,4',5'
30	2,4,6	62	2,3,4,6	98	2,2',3,4',6'
31	2,4',5	63	2,3,4',5	99	2,2',4,4',5
32	2,4',6	64	2,3,4',6	100	2,2',4,4',6
33	2',3,4	65	2,3,5,6	101	2,2',4,5,5'
		66	2,3',4,4'	102	2,2',4,5,6'
		67	2,3',4,5	103	2,2',4,5',6
		68	2,3',4,5'	104	2,2',4,6,6'
		69	2,3',4,6	105	2,3,3',4,4'

**Fortsetzung Tab. 36: Nummer der PCB und PBDE nach Ballschmiter und Zell mit Angabe der Chlor- bez. Bromsubstitution.**

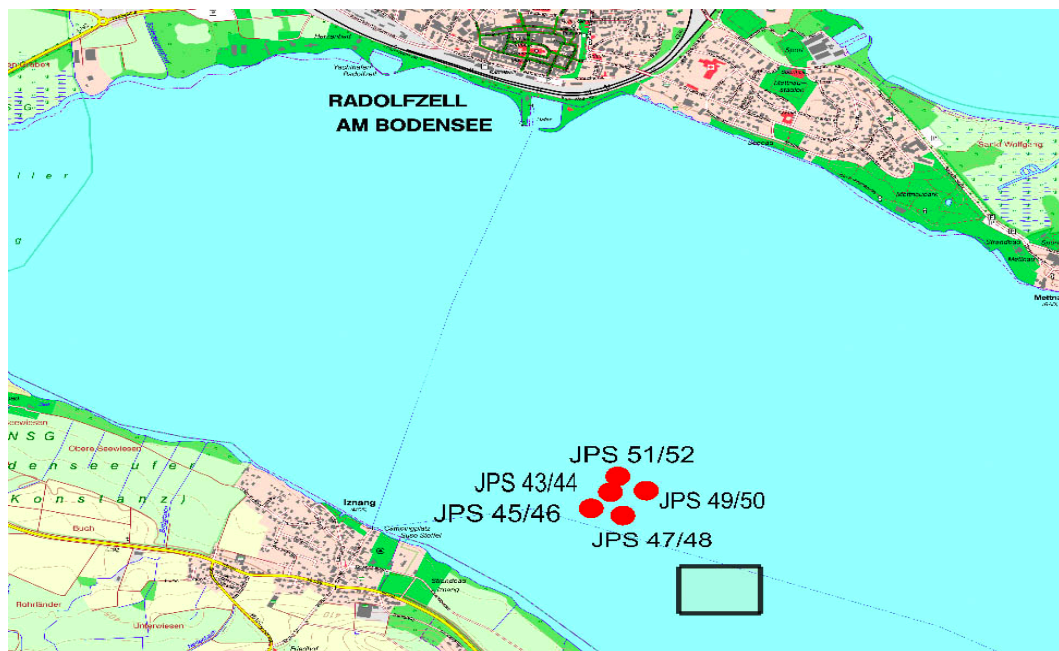
Nr.	Substitution	Nr.	Substitution	Nr.	Substitution
106	2,3,3',4,5	142	2,2',3,4,5,6	178	2,2',3,3',5,5',6
107	2,3,3',4',5	143	2,2',3,4,5,6'	179	2,2',3,3',5,6,6'
108	2,3,3',4,5'	144	2,2',3,4,5',6	180	2,2',3,4,4',5,5'
109	2,3,3',4,6	145	2,2',3,4,6,6'	181	2,2',3,4,4',5,6
110	2,3,3',4',6	146	2,2',3,4',5,5'	182	2,2',3,4,4',5,6'
111	2,3,3',5,5'	147	2,2',3,4',5,6	183	2,2',3,4,4',5',6
112	2,3,3',5,6	148	2,2',3,4',5,6'	184	2,2',3,4,4',6,6'
113	2,3,3',5',6	149	2,2',3,4',5',6	185	2,2',3,4,5,5',6
114	2,3,4,4',5	150	2,2',3,4',6,6'	186	2,2',3,4,5,6,6'
115	2,3,4,4',6	151	2,2',3,5,5',6	187	2,2',3,4',5,5',6
116	2,3,4,5,6	152	2,2',3,5,6,6'	188	2,2',3,4',5,6,6'
117	2,3,4',5,6	153	2,2',4,4',5,5'	189	2,3,3',4,4',5,5'
118	2,3',4,4',5	154	2,2',4,4',5,6'	190	2,3,3',4,4',5,6
119	2,3',4,4',6	155	2,2',4,4',6,6'	191	2,3,3',4,4',5',6
120	2,3',4,5,5'	156	2,3,3',4,4',5	192	2,3,3',4,5,5',6
121	2,3',4,5',6	157	2,3,3',4,4',5'	193	2,3,3',4',5,5',6
122	2,3,3',4',5'	158	2,3,3',4,4',6		
123	2,3',4,4',5'	159	2,3,3',4,5,5'		Octachlorbiphenyle
124	2,3',4',5,5'	160	2,3,3',4,5,6	194	2,2',3,3',4,4',5,5'
125	2,3',4',5',6	161	2,3,3',4,5',6	195	2,2',3,3',4,4',5,6
126	3,3',4,4',5	162	2,3,3',4',5,5'	196	2,2',3,3',4,4',5,6'
127	3,3',4,5,5'	163	2,3,3',4',5,6	197	2,2',3,3',4,4',6,6'
		164	2,3,3',4',5',6	198	2,2',3,3',4,5,5',6
	Hexachlorbiphenyle	165	2,3,3',5,5',6	199	2,2',3,3',4,5,5',6'
128	2,2',3,3',4,4'	166	2,3,4,4',5,6	200	2,2',3,3',4,5,6,6'
129	2,2',3,3',4,5	167	2,3',4,4',5,5'	201	2,2',3,3',4,5',6,6'
130	2,2',3,3',4,5'	168	2,3',4,4',5',6	202	2,2',3,3',5,5',6,6'
131	2,2',3,3',4,6	169	3,3',4,4',5,5'	203	2,2',3,4,4',5,5',6
132	2,2',3,3',4,6'			204	2,2',3,4,4',5,6,6'
133	2,2',3,3',5,5'		Heptachlorbiphenyle	205	2,3,3',4,4',5,5',6
134	2,2',3,3',5,6	170	2,2',3,3',4,4',5		
135	2,2',3,3',5,6'	171	2,2',3,3',4,4',6		Nonachlorbiphenyle
136	2,2',3,3',6,6'	172	2,2',3,3',4,5,5'	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
137	2,2',3,4,4',5	173	2,2',3,3',4,5,6	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
138	2,2',3,4,4',5'	174	2,2',3,3',4,5,6'	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'
139	2,2',3,4,4',6	175	2,2',3,3',4,5',6		
140	2,2',3,4,4',6'	176	2,2',3,3',4,6,6'		Decachlorbiphenyl
141	2,2',3,4,5,5'	177	2,2',3,3',4,5',6'	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'





TÜK 1:200000 Baden-Württemberg, Maßstab 1:283785  
 © Landesamt für Geoinformation und Landentwicklung Baden-Württemberg, Bundesamt für Kartographie und Geodäsie 2009  
 Seite 1 von 1

**Abb. 42: Lage der Sedimentprobennahmestellen (rote Punkte). Von links nach rechts: Untersee (Zellersee), Seefelder Aach-Mündung, Fischbach-Uttwil (tiefste Stelle), Arbon/Steinachmündung, Schussenmündung, Argenmündung und Bregenzer Bucht.**



**Abb. 43: Untersee (Zellersee): Lage der Probennahmestellen für Sedimente (rote Punkte) und Gebiet der Muschelentnahme (schwarzes Rechteck).**

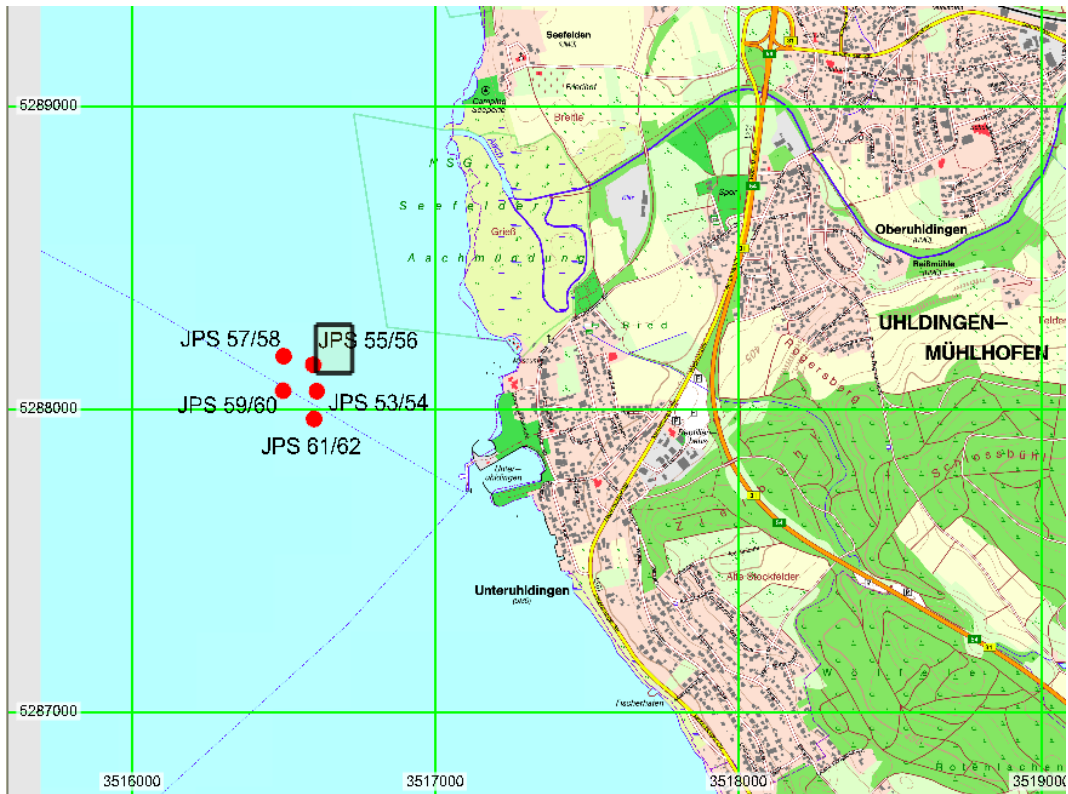


Abb. 44: Seefelder Aach - Mündung: Lage der Probennahmestellen Sediment (rote Punkte) und Gebiet der Muschelentnahme (schwarzes Rechteck).



Abb. 45: Fischbach-Uttwil (tiefste Stelle): Lage der Probennahmestellen für Sedimente (roter Punkt).

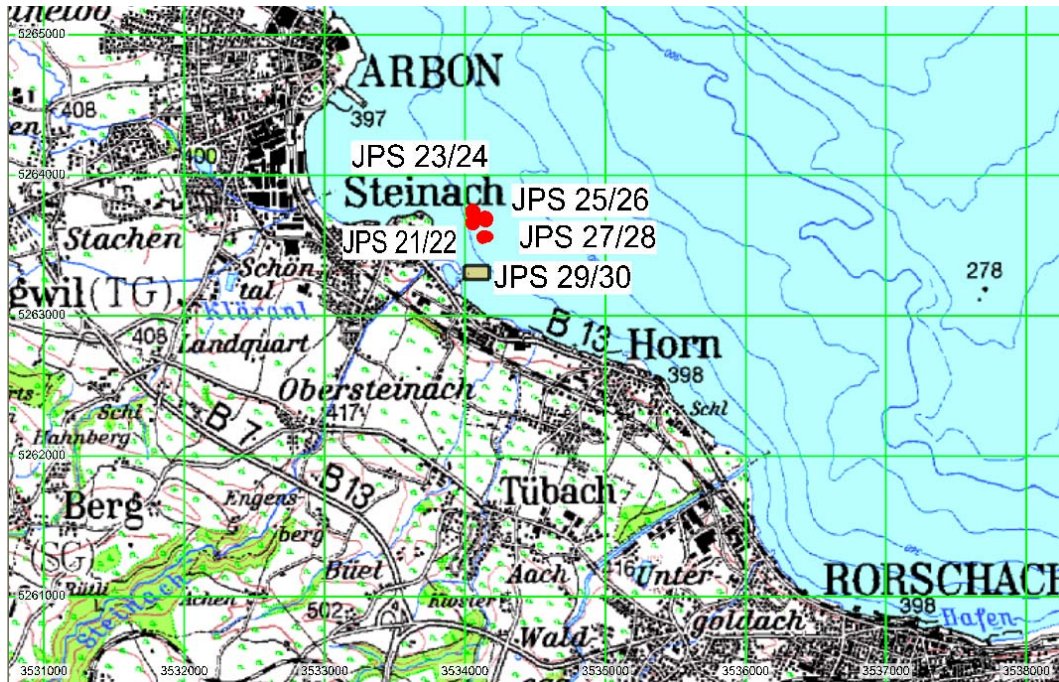


Abb. 46: Arbon (Steinachmündung): Lage der Probenahmestellen für Sedimente (rote Punkte) und Gebiet der Muschelentnahme (schwarzes Rechteck).

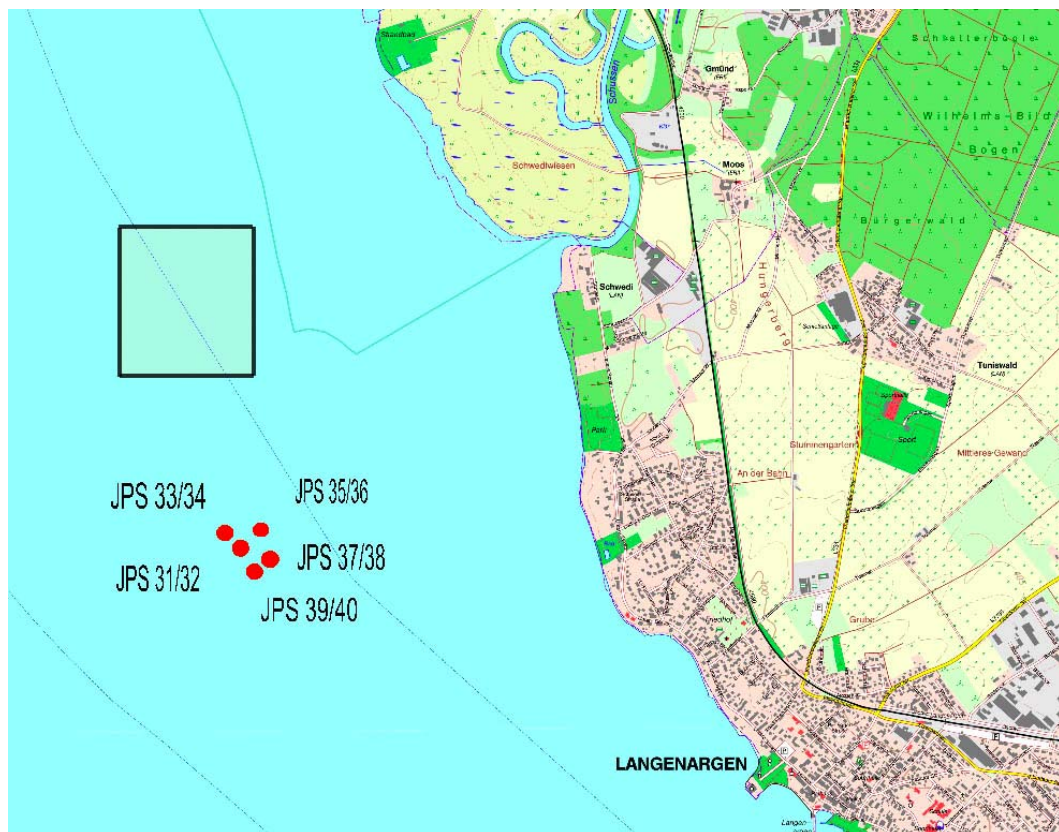


Abb. 47: Schussenmündung: Lage der Probenahmestellen für Sedimente (rote Punkte) und Gebiet der Muschelentnahme (schwarzes Rechteck).

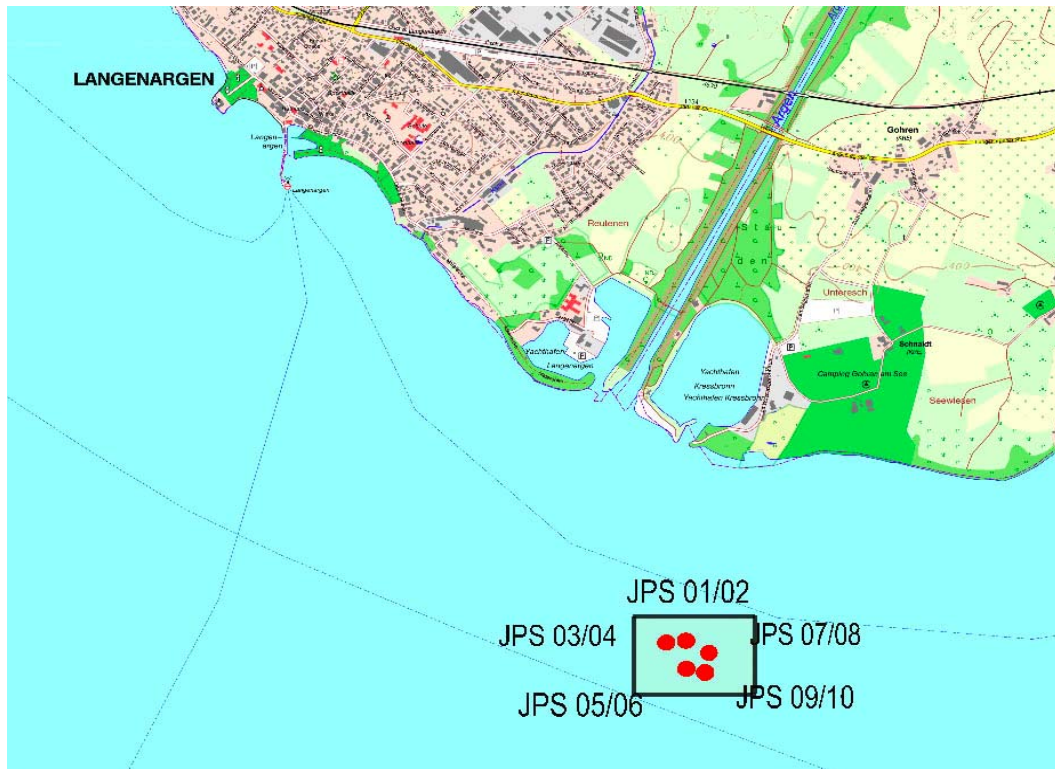


Abb. 48: Argemündung: Lage der Probennahmestellen für Sedimente (rote Punkte) und Gebiet der Muschelentnahme (schwarzes Rechteck).

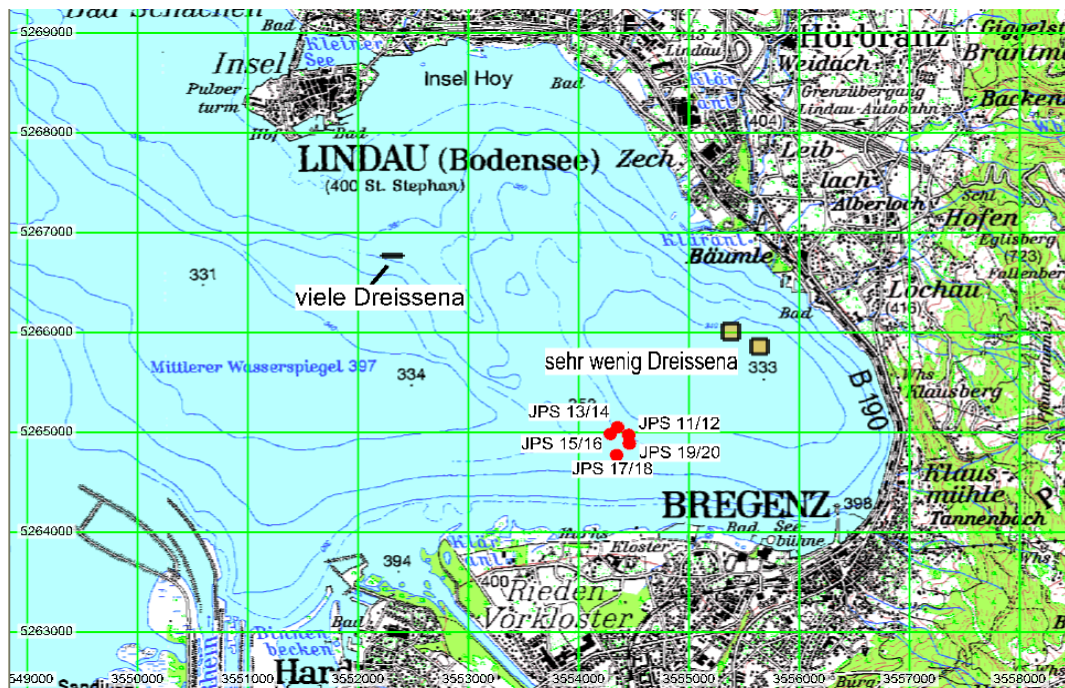


Abb. 49: Bregenzer Bucht: Lage der Probennahmestellen für Sedimente (rote Punkte) und Gebiet der Muschelentnahme (schwarzes Rechteck). Alle hier abgebildeten Karten sind Ausschnitte aus der topografischen Kartensammlung TOP10 des LGL (Landesamt für Geoinformation und Landentwicklung Baden-Württemberg).

# Lebenslauf

Jörg Alexander Pfeiffer

Brühlstraße 27

71696 Möglingen

Tel. 07141-4880258

joergalexanderpfeiffer[at]web.de

## Persönliche Daten

Geburtsdatum 14.05.1979  
Geburtsort Heilbronn-Neckgartach

## Bildungsweg

09.1990 – 07.1997 Herzog-Christoph-Gymnasium  
Beilstein Abschluss „Mittlere Reife“

08.1986 – 07.1990 Grundschule Auenstein, Gem. Ilsfeld

## Aus- und Weiterbildung

04.2004 – 04.2007 Studium: Universität Stuttgart  
Studiengang: Umweltschutztechnik  
Abschluss: Diplom Ingenieur

10.2000 – 02.2004 Studium: Fachhochschule Heilbronn  
Studiengang: Verfahrens- und Umwelttechnik  
Abschluss: Diplom Ingenieur (FH)

09.1997 – 07.1999 Berufskolleg Institut Dr. Flad, Stuttgart  
Abschlüsse: Chemisch-technischer Assistent (CTA)  
Fachhochschulreife

## Wissenschaftliche Tätigkeit

05.2007 – 11.2010 Wissenschaftlicher Mitarbeiter,  
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte-, und Abfallwirtschaft,  
Abt. Hydrochemie, (Prof. Dr. J. W. Metzger), Universität Stuttgart

Möglingen, den 08.09.2011