

Wir fördern Europa.

# Schlussbericht

für das Projekt Nr. 92

„Flammschutzmittel in Bodenseeorganismen (FLABO)“

im Rahmen des Interreg IV-Programms Alpenrhein-Bodensee-Hochrhein

---



## I. Allgemeine Angaben

Füllen Sie hier bitte jeweils die Formularfelder aus. Wechseln Sie anschließend in die Seitenansicht, damit die eingegebenen Daten in die Kopfleiste übernommen werden.

### Projektnummer und -titel

Projekt Nr. 92  
Flammschutzmittel in Bodenseeorganismen (FLABO)

### Projektkoordinator

Dr. Heinz-Gerd Schröder  
Institut für Seenforschung (ISF) der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz (LUBW)  
Argenweg 50/1, 88085 Langenargen

### Projektpartner (kurze Liste mit Bezeichnung und Herkunftsland der beteiligten Partner)

Herr Fritz Bauer, Wasserwirtschaftsamt, Kempten, Bayern  
Herr Dietmar Buhmann, Institut für Umwelt und Lebensmittelsicherheit, Bregenz, Vorarlberg  
Herr Heinz Ehmann, Amt für Umwelt des Kantons Thurgau, Frauenfeld, Kanton Thurgau  
Herr Michael Eugster, Amt für Umwelt des Kantons St. Gallen, St. Gallen, Kanton St. Gallen  
Herr Dr. Pius Kölbener, Amt für Gesundheits- und Verbraucherschutz, St. Gallen, Kanton St. Gallen

### Projektlaufzeit (TT.MM.YYYY - TT.MM.YYYY)

01.01.2008 – 31.10.2009

### Anlagenverzeichnis (für zusätzlich beigelegte Dokumente)

## II. Inhaltlicher Schlussbericht

### II.1 Projektbeschreibung

#### Allgemein

Das Vorkommen von organischen Mikroverunreinigungen im Bodensee ist durch verschiedenste Studien belegt. Vor allem persistente lipophile organische Verbindungen, werden in Sedimenten abgelagert und können sich in Fischen und Muscheln anreichern. Als typischer Vertreter dieser persistenten Mikroverunreinigungen sind die polychlorierten Biphenyle (PCB) zu nennen, die wegen ihrer ubiquitären Verteilung, ihrer Bioakkumulation und nicht zuletzt wegen verschiedener toxikologischer Aspekte seit Ende der 1970er Jahre weitgehend verboten sind. Aufgrund ihrer Persistenz sind sie aber nach wie vor in der Umwelt nachweisbar.

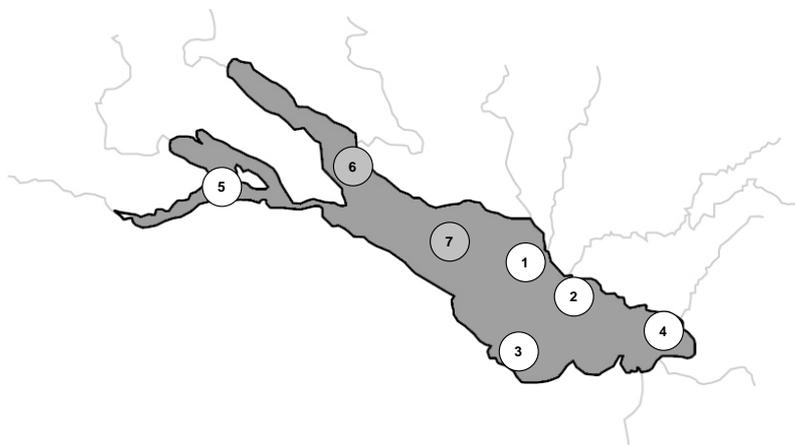
Polybromierte Diphenylether (PBDE) sind den PCB strukturell und auch hinsichtlich ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich. Sie werden seit den 1970er Jahren als Flammschutzmittel in Kunststoffen und Textilien eingesetzt. Ähnlich wie bei den PCB konnten für diese Substanzklasse in den letzten Jahrzehnten ansteigende Umweltkonzentrationen festgestellt werden. Für die kommerziellen Mischungen bestehen 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) Verbote. Das vollbromierte DecaBDE wurde befristet bis Juni 2008 von der Verbotverordnung ausgenommen, das Verbot nach RoHS gilt für diesen Stoff aber seit Juli 2008 wieder. Die polybromierten Diphenylether wurden auch in die Liste der prioritär gefährlichen Substanzen der EU-Wasserrahmenrichtlinie aufgenommen. Ab 2000 zeigt sich ein abnehmender Trend bei den PBDE-Konzentrationen in Muttermilchuntersuchungen.

Ergebnisse aus 2004/05 vorgenommenen Untersuchungen zum Vorkommen organischer Mikroverunreinigungen in Bodenseesedimenten zeigten, dass – bei einem insgesamt niedrigen Belastungsniveau – bei den polybromierten Diphenylethern jedoch ein Trend zu ansteigenden Konzentrationen in jüngeren Sedimentschichten zu beobachten war.

Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurden die PBDE und zur Vergleichbarkeit die PCB als „klassische“ Mikroverunreinigungen in Fischen, Muscheln und Sedimenten des Bodensees bestimmt. Für die Untersuchungen wurden als bodenlebende Fischart Brachsen (*Abramis brama*) und als eine ihrer Nahrungsgrundlagen die Zebrauschel (*Dreissena polymorpha*) ausgewählt.

Bei der Auswahl der Probenahmepunkte 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 Probenahmen im Mündungsbereich der Seefelder Aach und an der tiefsten Stelle des Bodensee-Obersees. Die Positionen der sieben Probenahmebereiche sind in Abb. 1 dargestellt.

Die Sedimententnahmen erfolgten im Oktober 2008 jeweils in einem Gebiet von ca. 200 m x 200 m durch 10 Einzelproben je Bereich. Eine Entnahme von Muscheln wurde mit Ausnahme der tiefsten Stelle im gleichen Probenahmebereich durchgeführt. Von ortsansässigen Fischern wurden insgesamt 547 in den Beprobungsbereichen gefangene Fische zur Verfügung gestellt.



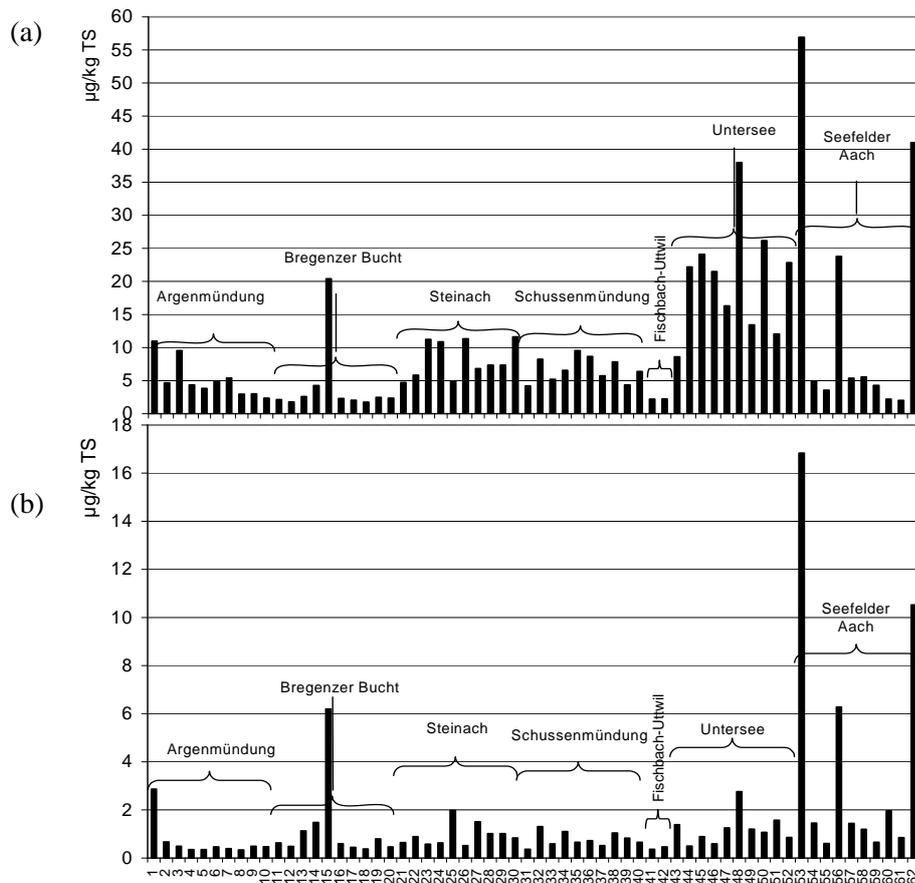
**Abbildung 1:** Probenahmepunkte 1: Schussenmündung, 2: Argenmündung, 3: Steinacher Bucht, 4: Bregenzer Bucht, 5: Untersee, 6: Seefelder Aach und 7: Seemitte Fischbach-Uttwil

## Untersuchungsergebnisse

PCB und PBDE ließen sich in allen untersuchten Umweltkompartimenten nachweisen. Die ansteigenden Konzentrationen in der Reihe Sediment – Muschel – Fisch weisen auf die Anreicherung der Substanzen entlang der Nahrungskette hin. So steigerten sich die auf Trockensubstanz bezogenen Mediankonzentrationen der PCB von den Sedimenten zu den Muscheln um einen Faktor 2,6, von den Muscheln zu den Fischen um einen weiteren Faktor 5,8. Die PBDE wurden entlang der Nahrungskette um einen Faktor 2,4 bzw. 4,0 angereichert.

Die Mediankonzentrationen der PCB<sub>6</sub> (Summe der sechs Indikator-PCB) lagen bei den nach Untersuchungsregionen eingeteilten Sedimenten zwischen 2,3 µg/kg TS und 21,8 µg/kg TS. Abgesehen von wenigen punktuellen Spitzen zeigten die PCB eine gleichmäßige Verteilung bei insgesamt niedrigem Konzentrationsniveau, das mit Untersuchungsergebnissen aus den Jahren 2004/2005 vergleichbar ist. Ein insgesamt höheres Konzentrationsniveau konnte lediglich in den Sedimentproben aus dem Untersuchungsgebiet Untersee festgestellt werden. Die Konzentrationen der PCB unterschritten bei allen untersuchten Sedimenten die Qualitätsziele der VO-WRRL bzw. die Qualitätsnormen nach 76/464/EWG für Sedimente und Schwebstoffe (20 µg/kg TS pro Einzelkongener). Bei Anwendung der strengeren Zielvorgaben nach ARGE-ELBE (5 µg/kg TS pro Einzelkongener) treten bei 10 von 62 untersuchten Sedimenten Überschreitungen auf; acht der Überschreitungen wurden in Proben aus dem Untersee festgestellt, die anderen zwei Proben stammten aus dem Gebiet Seefelder Aach. Getrennte Untersuchungen der oberen und unteren Sedimentschichten deuten auf abnehmende Konzentrationen in den oberen Schichten hin.

Die Konzentrationen der PBDE sind in den untersuchten Sedimenten sehr gering und erreichen lediglich im Untersuchungsgebiet Seefelder Aach Medianwerte von 1,4 µg/kg TS (PBDE7). Eine Korrelation der PCB mit dem PBDE ist wegen der niedrigen, diffusen Hintergrundkonzentrationen der PBDE i.A. nicht erkennbar. Die Verhältnis PCB<sub>6</sub>:PBDE<sub>7</sub> streute über einen Bereich von ca. 4:1 bis zu 10:1. Bei höheren Konzentrationen, wie sie z.B. im Untersuchungsgebiet „Seefelder Aach“ auftreten, zeichnet sich ein linearer Zusammenhang zwischen den PCB und PBDE ab. Eine Interpretation der Befunde hinsichtlich unterschiedlicher regionaler Eintragsquellen- und Transportcharakteristika der Substanzklassen bedarf einer Bestätigung durch weitere Untersuchungen. Die Kongenerenprofile der PCB<sub>6</sub> sind sehr einheitlich und weisen Übereinstimmungen mit der technischen Chlophen-A60-Mischung auf. Für die PBDE wurden in den meisten Sedimentproben Verteilungen gefunden, die der technischen Pentabromdiphenylether-Mischung ähnlich sind.



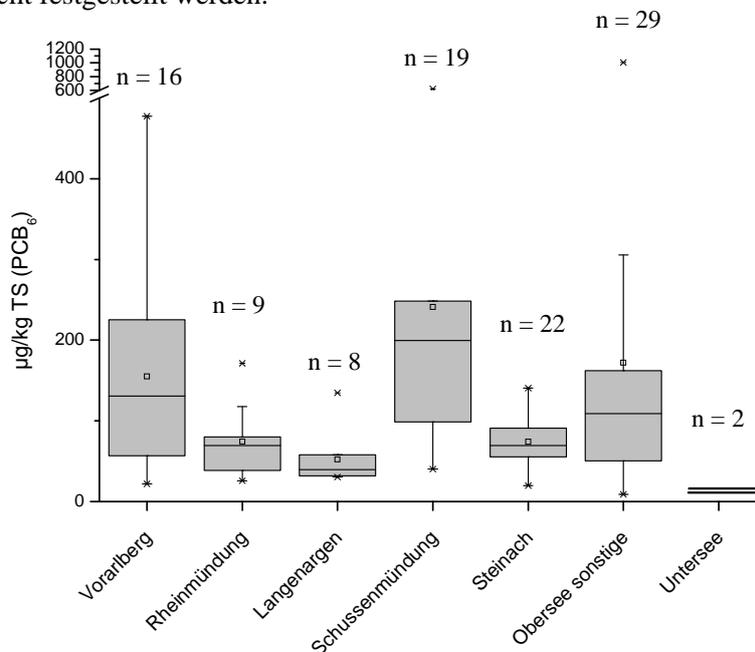
**Abbildung 2:** (a) PCB<sub>6</sub>- und (b) : PBDE<sub>10</sub> Konzentrationen in Sedimenten

In den sieben nach den Untersuchungsgebieten aufgeteilten Poolproben der Muscheln (*Dreissena polymorpha*) lagen die Konzentrationen der PCB<sub>6</sub> bezogen auf das Frischgewicht zwischen 1,8 und 4,6 µg/kg, für die PBDE wurde ein Konzentrationsbereich von 0,2 – 0,53 µg/kg ermittelt. Eine Abhängigkeit von den Konzentrationen der korrespondierenden Sedimente konnte nicht festgestellt werden. Die Kongenerenprofile mit dominierenden PCB-153 und BDE-47 entsprechen weitgehend den auch in den Sedimenten festgestellten Verteilungen. Für die Konzentrationen der PCB<sub>6</sub> und der PBDE<sub>7</sub> wurde in *Dreissena polymorpha* ein Verhältnis von etwa 9:1 ermittelt.

In den Filets der Brachsen (*Abramis brama*) lag der Medianwert der PCB<sub>6</sub> bezogen auf das Frischgewicht bei 22,2 µg/kg. Als maximale Konzentration wurden 298 µg/kg Frischgewicht gefunden. Für das Verhältnis der PBDE zu den PCB konnte ein gleichmäßiger Wert von etwa 12:1 ermittelt werden. Während das von PCB-153 dominierte Kongenerenprofil der PCB nur wenig Unterschiede zu den Verteilungen in Sediment und Muscheln zeigte, wichen die PBDE-Kongenerenprofile im Einklang mit verschiedenen Befunden aus der Literatur erheblich von den Verhältnissen in den anderen Matrices ab. Als dominierendes Kongener trug das tetrabromierte BDE-47 sehr regelmäßig 75 % an der Summe der untersuchten PBDE bei. Eine in der Literatur beschriebene Abweichung der PBDE-Kongenerenreihenfolge konnte auch für die Brachsen bestätigt werden: das pentabromierte Kongener BDE-100 überwiegt im Abweichung von technischen PBDE-Mischungen das Kongener BDE-99 erheblich; das Verhältnis in den Fischen wird also stark von isomerspezifischen Besonderheiten, die sich auf die Aufnahme oder den Abbau der Einzelkongenere auswirken, beeinflusst. Interessanterweise tritt das für die Brachsenfilets typische PBDE-Kongenerenmuster mit der formalen Anreicherung des pentabromierten BDE-100 gegenüber dem Kongener BDE-99 auch schon in Haut- und Kiemenproben der untersuchten Fische auf. Diese Beobachtung könnte ein Indiz dafür sein, dass die typischen Verschiebungen der PBDE-Kongenerenprofile nicht nur durch metabolische Prozesse, sondern

auch schon durch eine isomerenspezifische Aufnahme verursacht werden können. Die Beobachtung wirft auch die Frage nach den konkreten Matrices auf, aus denen z.B. die Fische die Substanzen aufnehmen. Neben den Nahrungsgrundlagen der Fische sollten auf jeden Fall Austausch- und Aufnahmeprozesse über die Wasserphase – hier sind PBDE und auch PCB in sehr niedrigen Konzentrationen verfügbar – und über Schwebstoffe des Bodensees berücksichtigt werden. Ein direkter Vergleich der Belastungssituation von Sedimenten und Schwebstoffen lässt Unterschiede für die Konzentrationsverhältnisse und die Verfügbarkeit der Substanzklassen erwarten.

Die Kongenerenprofile der PCB und der PBDE zeigen bezogen auf die Leitkongenere keine Veränderungen in Abhängigkeit von Fischgewicht, Körperlänge und Fettgehalt. Dies scheint auch bei der überwiegenden Anzahl der untersuchten Proben auch in Bezug auf die Konzentrationen der Substanzen zuzutreffen. Basierend auf dem vorliegenden Datensatz konnte keine signifikante Abhängigkeit der Konzentrationen vom Alter der Fische ermittelt werden. Beobachtet werden konnte ein Trend zu steigenden Konzentrationen mit zunehmendem Fettgehalt der Filets. Eine einfache Korrelation des Fettgehalts mit dem Fischalter ließ aber nicht ermitteln. Ausgeprägte regionspezifische Unterschiede oder Abhängigkeiten der PCB- bzw. PBDE-Gehalte der Brachsenfilets von den Konzentrationen der korrespondierenden Muschel- und Sedimentproben konnten nicht festgestellt werden.



**Abbildung 3: PCB<sub>6</sub>-Konzentrationen in Fischen aus verschiedenen Bodenseeregionen**

Die Ergebnisse zeigen, dass höhere Bodenseeorganismen wie *Abramis brama* im Vergleich zu den untersuchten Muscheln vermehrt lipophile Mikroverunreinigungen wie PCB und PBDE anreichern können. Das Verhältnis PCB<sub>6</sub>:PBDE<sub>7</sub> ist in den Fischfilets mit ca. 12:1 gegenüber den Muscheln (ca. 9:1) etwas erhöht. Dies könnte als Indiz für unterschiedliche Aufnahme- oder Abbaumechanismen für die beiden Substanzklassen gewertet werden.

Die in die Brachsenfilets bestimmten PCB-Konzentrationen (bez. Frischgewicht) liegen für die Medianwerte und auch für die Maximalwerte deutlich unterhalb der gesetzlich festgelegten Grenzwerte (Schadstoffhöchstmengen-Verordnung SHmV: Neufassung Juli 2006). Für die PBDE, die in deutlich geringeren Konzentrationen vorliegen, bestehen bislang weder eindeutige Richtwerte noch Empfehlungen.

Von einer Gefährdung des Menschen über einen möglichen Verzehr der Fische ist nicht auszugehen und ein Übergang der lipophilen PCB/PBDE in das Trinkwasser erscheint wenig wahrscheinlich, da schwerlösliche

Stoffe – auch wenn sie partikulär gebunden im Rohwasser vorliegen sollten – bei der Wasseraufbereitung im Allgemeinen gut entfernbar sind. Zu beachten ist aber, dass die PBDE in die Liste der prioritär gefährlichen Substanzen der EU-Wasserrahmenrichtlinie aufgenommen wurden. Für die PBDE werden als Umweltqualitätsnorm für Binnenoberflächengewässer Jahresdurchschnittskonzentrationen von 0,5 ng/L genannt (JD-UQN; als Jahresdurchschnitt ausgedrückte Umweltqualitätsnorm nach Richtlinie 2008/105/EG v. 16.12.2008). Da eine Beeinflussung bzw. Gefährdung der aquatischen Umwelt durch die Vielzahl an organischen Mikroverunreinigungen – zu denen auch die PBDE und PCB gehören - mit größtenteils unbekanntem Effekten und Synergismen nicht auszuschließen ist, ist jede Maßnahme, die zu einer Verringerung des Substanzeintrags in die aquatische Umwelt führt, als wichtiger Beitrag im Sinne eines vorsorglichen Gewässerschutzes und auch zur Gewährleistung der Trinkwasserqualität in der Zukunft zu erachten.

---

## **II.2 Gegenüberstellung geplanter und tatsächlich durchgeführter Aktivitäten**

Trotz der anfänglichen zeitlichen Verzögerung durch die Antragstellung wurde der projektierte Arbeits- und Zeitplan nach Punkt 2.1.3, Meilensteine und Projektphasen im Projektantrag, während des weiteren Projektverlaufs gut eingehalten. Die Arbeiten wurden im Oktober 2009 abgeschlossen. Der erweiterte Endbericht mit zusätzlichen Ergebnissen, die über die vergebenen Leistungen hinausgehen und weitergehenden wissenschaftlichen Auswertungen, lag bis Dezember 2009 vor. Die im Projektantrag vorgesehenen Inhalte und Ziele wurden vollständig durchgeführt.

---

## **II.3 Finanzielle Projektumsetzung**

Da der Vertrag mit dem Werkvertragnehmer erst verspätet abgeschlossen werden konnte, flossen die für das Jahr 2008 geplanten Mittel erst 2009 ab. Die Bezahlung der ersten Teilleistung an den Werkvertragnehmer über 67.295 € erfolgte im Juni 2009. Der restliche Mittelabfluss in Höhe von 50.837 € fand im Oktober 2009 statt. Mit Gesamtkosten von 118.132 € wurde das beantragte Kostendach von 130.000 € eingehalten.

---

## **II.4 Darstellung der Ergebnisse**

Zu Beginn des Projektes wurde ein Konzentrationsanstieg der PBDE Flammschutzmittel in jüngeren Bodensedimenten beobachtet. Es zeigt sich jetzt grenzüberschreitend, dass im Bodensee seit 2004/05 keine weitere Zunahme stattgefunden hat. Dennoch reichern sich die untersuchten anthropogenen Schadstoffe PBDE und PCB in Muscheln und Fischen an, so dass international weiter an einer Verringerung der Einträge dieser Stoffe in die Umwelt gearbeitet werden sollte.

---

## II.5 Erfahrungen mit der grenzüberschreitenden Kooperationsstruktur

Das Projekt wurde auf mehrere Sitzungen des Sachverständigenkreises der Internationalen Gewässerschutzkommission Bodensee (IGKB) vorgestellt, diskutiert und fachlich begleitet, u.a. am 26.05.2008 in Bad Ragaz/CH, 02.07.2008 in St. Gallen/CH und 25.11.2008 in Götzis/A.

Unter Leitung von Herrn Dr. Heinz Gerd Schröder vom Institut für Seenforschung fand unter Beteiligung der Partner aus Bayern, Vorarlberg, Schweiz und Baden-Württemberg am Institut für Seenforschung in Langenargen am 11.03.2009 das Kick-off-Meeting zum Projekt statt. Hierbei wurde das Prozedere der Projektbeantragung und das Projekt selbst vorgestellt (Dr. H.G. Schröder, ISF und Prof. Dr. Jörg W. Metzger, Lehrstuhl für Hydrochemie und Hydrobiologie in der Siedlungswasserwirtschaft des ISWA, Universität Stuttgart). Über die bisher durchgeführten Arbeiten zum Projekt berichtete Herr Dipl.-Ing. Jörg Pfeiffer (ISWA, Universität Stuttgart) sowie Herr Dr. Harald Hetzenauer (ISF, Langenargen).

Am 23.09.2009 wurde dann mit allen Beteiligten eine Statussitzung zum Projekt am ISF abgehalten, um die Ergebnisse zu besprechen und die weitere Vorgehensweise bezüglich der geplanten Öffentlichkeitsarbeit festzulegen. Am 11.05.2010 wurden die Projektergebnisse den Delegierten und Sachverständigen der IGKB anlässlich der jährlichen Kommissionstagung vorgestellt.

---

## II.6 Geplante Folgeaktivitäten sowie weitere Schritte zur Nutzung und Verbreitung der Ergebnisse

Die erhaltenen Ergebnisse sind Grundlage und wichtiger Bezugsstatus für weitere Untersuchungen der Länder und Kantone zu PCB und PBDE am Bodensee. Künftige Daten zu PCB und PBDE in Sedimenten, Fischen und Muscheln können mit den vorliegenden Projektergebnissen im Hinblick auf eine weitere Zu- oder Abnahme in der Umwelt verglichen und die Wirksamkeit der Stoffverbote und das Verhalten in der Umwelt können überprüft werden.

---

## II.7 Bericht über Maßnahmen der Öffentlichkeitsarbeit

Die Ergebnisse des Projektes wurden der Öffentlichkeit in einem Vortrag am 19.02.2010 im Rahmen der Vortragsreihe des ISF bekannt gegeben. In diesem Zusammenhang wurde die lokale Presse über die Redaktion der Deutschen Presse Agentur informiert. Darüber hinaus ist ein Artikel im „Seespiegel Nr. 31“ vom Juni 2010 der Internationalen Gewässerschutzkommission für den Bodensee erschienen.

Parallel hierzu ist geplant, die Ergebnisse in weiteren wissenschaftlichen Zeitschriften auch international zu verbreiten und auf nationalen und internationalen Tagungen vorzustellen.

## II.8 Projektbewertung

Abschließend lässt sich feststellen, dass mit dem Projekt FLABO in sehr kurzer Zeit und mit vertretbarem Sachaufwand

- neue wertvolle Erkenntnisse für den internationalen Gewässerschutz am Bodensee gewonnen wurden
- Grundlagen für zukünftige Untersuchungen erarbeitet wurden
- die grenzüberschreitende Zusammenarbeit weiter gefestigt wurde

Hiermit bestätige ich die Vollständigkeit und Richtigkeit der im Bericht gemachten Angaben.

Ort, Datum Langenargen, 30.07.2010



Unterschrift \_\_\_\_\_