

Untersuchung von Fisch (850 g schwere Schleie) aus dem Großen Stienitzsee auf PCB, Dioxine und dioxinähnliche Verbindungen – Auswertung des Analysenberichtes vom 03.08.2018

Die **Schleie** (*Tinca tinca*), auch der Schlei genannt, ist ein Süßwasserfisch aus der Ordnung der Karpfenartigen (*Cypriniformes*) und lebt überwiegend am Grund. Das analysierte Exemplar wurde im Sommer 2016 im Großen Stienitzsee in der kleinen Bucht auf Höhe der Meisterhäuser von unserem Mitglied Martin gefangen und bis zur Untersuchung Anfang August 2018 in einem Kunststoffbeutel tiefgefroren aufbewahrt. Anlass für die Untersuchung war ein PCB-Befund bei einer 1990 durchgeführten Sedimentuntersuchung im Bereich der Abwassereinleitung des Zement- und Betonwerkes („Gewässersedimenterkundung Großer und Kleiner Stienitzsee“, green Tec GmbH, Bericht Nr. 0/14/90 vom 02.12.1990, Auftraggeber: Kreisverwaltung Strausberg, Dezernat für Umweltsicherung, Herr König). Von der Existenz dieses Berichtes erfuhren wir erst am 16.08.2016 in Frankfurt/O. bei der „Scoping-Beratung“ zur Festlegung des Untersuchungsumfanges der von CEMEX durchzuführenden Untersuchungen zur Umweltverträglichkeitsprüfung. Somit bestand seit Kenntnisnahme dieses Berichtes die Fragestellung, ob auch noch heute das Sediment und falls ja, auch hier gefangener fettreicher Fisch eine PCB-Belastung aufweist?

1. Dioxine und Furane:

Es gab keinen Anlass anzunehmen diese im Fisch zu finden, diese Stoffgruppe gehört aber mit zur Bewertung der Umweltqualitätsnorm „Biota-UQN“ für die Summe „Dioxine und dioxinähnliche Verbindungen“ dazu. Direkt nachgewiesen wurden nur *2,3,7,8-TetraCDF* in einer Konzentration von 0,215 ng/kg, was einem TEQ-Wert von 0,0215 ng/kg entspricht. Addiert man für eine *worst-case*-Betrachtung alle Bestimmungsgrenzen für die anderen, nicht gefundenen Dioxine und Furane mit hinzu, so ergab sich das Ergebnis

WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. BG: < 0,317 ng/kg

Dieses Ergebnis beruht nur zu 7 % auf einem tatsächlich nachgewiesenen Furan. Damit liegt das Toxizitätsäquivalent TEQ für Dioxine und Furane in der Schleie - wie nicht anders erwartet - weit unter der Bestimmungsgrenze.

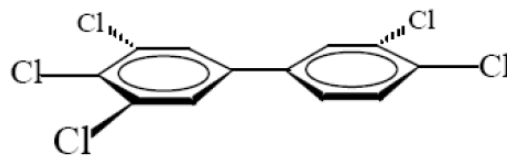
2. Polychlorierte Biphenyle:

1990 wurde das Sediment auf folgende 10 PCB-Kongenere (Kongeneren-Liste K16 bis K209 nach Ballschmiter/Zell) hin untersucht: Legende: O = nicht nachgewiesen X = nachgewiesen

PCB Nr.	Sediment 1990	Schleie 2017
8	O	
18	O	
31	O	
28	O	O
47	O	
52	O	O
101	X	X
138	X	X
153	X	X
180	X	X

Durch das Vorkommen im Sediment gemäß Spalte 2 und dazu auch noch in genau passenden Konzentrationsverhältnissen wurde damals geschlussfolgert, dass es sich um das technische PCB-Gemisch „Clophen A60“ gehandelt haben müsste, dessen Gesamtkonzentration auf dieser Annahme basierend zu **0,18 mg/kg PCB in der Trockensubstanz des Sediments** berechnet wurde, während die weit weniger gefährlichen PCB-Gemische „Clophen A30“ und „Clophen A40“ ausgeschlossen wurden. Interessant ist nun, dass auch für die PCB im 2017 analysierten Fisch, soweit er auf diese PCB-Kongenere hin untersucht wurde, ein damit übereinstimmendes Muster des Vorkommens gefunden wurde (siehe Spalte 3 in obiger Tabelle).

Interessant ist ebenfalls der Fund von „PCB 126“ im Fisch in einer Konzentration von 7,65 ng/kg:



PCB 126

Diese Verbindung ist im „Clophen A60“ mit einem Anteil von 0,46 % enthalten und verleiht diesem PCB-Gemisch seine besonders hohe Toxizität (TEF = 0,1). Dieses ist in den anderen, damals nicht nachgewiesenen technischen PCB-Gemischen „Clophen A30“ und „Clophen A40“ nicht enthalten.

Allerdings war die im Fisch vorliegende Konzentration an PCB 126 nur gering, sie entspricht einem TEQ von 0,765 ng/kg.

Erwartungsgemäß wurden in diesem Fisch sehr viel höhere Konzentrationen an anderen PCB gefunden, die aber auch eine sehr viel geringere Gefährlichkeit besitzen. So wurden im Fisch u.a. 1,13 µg/kg des PCB 118 gefunden, das ist die 148-fache Konzentration im Vergleich zu den oben genannten 7,65 ng/kg PCB 126. Dieser Faktor 148 käme der Zusammensetzung des PCB-Gemisches „Clophen A50“ sehr nahe (Faktor $10,9/0,08 = 136$), welches 1990 aber nicht mit in Betracht gezogen wurde und das weniger toxisch ist, da es mit 0,08 % deutlich weniger PCB 126 enthält:

Prozentuale Anteile von dl-PCBs in kommerziellen PCB Mischungen

		Clophen A30	Clophen A40	Clophen A50	Clophen A60
TetraCBs	PCB 77	0.39	0.66	0	0
	PCB 81	0	0	0	0
PentaCBs	PCB 105	0.49	1.43	1.9	0.12
	PCB 114	0	0.17	0	0
	PCB 118	0.42	2.47	10.9	1.74
	PCB 123	0.55	0.56	0.85	0
HexaCBs	PCB 126	0	0	0.08	0.46
	PCB 156	0	0.23	1.43	1.27
	PCB 157	0	0.12	0.31	0.24
	PCB 167	0	0.08	0.35	0.49
HeptaCBs	PCB 169	0	0	0	0
	PCB 189	0	0	0	0.4

SCHULZ, D.E., PETRICK, G., DUINKER, J.C., 1989. Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Aroclor and Clophen mixtures by multidimensional gas chromatography-electron capture detection. Environ. Sci. Technol. 23. 852-859.

(Quelle: http://www.umweltauswirkungen-utv.de/sitzungen/AK_PCB_2/AK_PCB_2_An1_4_PCB_Analytik.pdf)

Für alle WHO(2005)-PCB-Kongenere zusammen hat das Labor einen TEQ-Wert von 0,829 ng/kg nachgewiesen, davon gehen 92 % des TEQ-Wertes allein auf das PCB 126 zurück.

Die Summe der in der untersuchten Schleie tatsächlich nachgewiesenen Konzentrationen der untersuchten PCB-Kongenere (12 WHO PCB + 6 ICES PCB) betrug 20,3 µg/kg.

Da es noch mehr PCB-Kongenere gibt als nur die 18 untersuchten (Nr. 28, 52, 77, 81, 101, 105, 114, 118, 123, 126, 138, 153, 156, 157, 167, 169, 180, 189) ist die Gesamtkonzentration an PCB im Fisch noch höher, aber nicht bekannt. Dagegen wurde 1990 basierend auf der Annahme, es würde sich bei den PCB im Sediment um „Chlophen 60“ handeln, eine Gesamtkonzentration von 180 µg/kg PCB dieses Gemisches berechnet. Somit ist die Höhe beider Zahlenwerte in keiner Weise miteinander vergleichbar, weder hinsichtlich der Matrix Fisch bzw. Sediment noch hinsichtlich der Ergebnisangabe (Summierung von 18 einzelnen PCB-Kongeneren im Fisch bzw. Gesamtkonzentration des angenommenen technischen Gemisches im trockenen Sediment).

Unter der Annahme, dass im durch sauberes Grundwasser gespeisten Großen Stienitzsee ausschließlich allein das PCB-Gemisch „Chlophen 50“ als Altlast im Sediment für die PCB-Aufnahme durch den Fisch allein verantwortlich war, so berechnet sich aus der ermittelten Konzentration von 1,13 µg/kg PCB 118 und dessen Anteil von 10,9 % im PCB-Gemisch „Chlophen 50“ eine Gesamtkonzentration von nur 10,4 µg/kg PCB im Fisch, berechnet als „Chlophen 50“ – das wäre nur halb so viel wie tatsächlich nachgewiesen und passt nicht. Falls aber weiterhin wie 1990 als PCB-Quelle „Chlophen 60“ angenommen wird (enthält 1,74 % PCB 118), so berechnet sich auf gleiche Weise dessen Konzentration zu **65 µg/kg PCB im Fisch**. Gefunden wurde im Fisch auch PCB 189 in einer Konzentration von 0,048 µg/kg, dieses Kongenere kommt nur im PCB-Gemisch „Chlophen 60“ in einem geringen Anteil von 0,4 % vor. Zusammenfassend lassen sich aber aus der PCB-Verteilung im Fisch keine sicheren Hinweise auf ein bestimmtes technisches PCB-Gemisch als Herkunftsquelle ableiten. Vielleicht kann das auch nicht erwartet werden, weil die Aufnahme über die Nahrung in das das Fettgewebe nicht für alle PCB- Kongenere vollständig ist?

Viel wichtiger als die nicht ermittelte PCB-Gesamtkonzentration ist die aufsummierte Toxizität der hierfür relevanten 12 PCB- Kongenere und der PCDD/F, für diese wurde ermittelt:

TEQ-Summe der WHO-PCDD/F und PCB:	0,85 ng/kg
worst-case-Betrachtung incl. aller Bestimmungsgrenzen:	1,26 ng/kg

„Grenzwert“-Vergleich“:

Biota-UQN für die Summe „Dioxine und dioxinähnliche Verbindungen“: TEQ = 6,5 ng/kg

[Siehe „Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OgewV)“ vom 20. Juni 2016 (BGBl. I S. 1373), Anlage 8, Tabelle 2, Nr.37:

37	Dioxine und dioxinähnliche Verbindungen				nicht anwendbar	nicht anwendbar	Summe PCDD +PCDF +PCDL 0,0065 µg/kg TEQ 7
----	---	--	--	--	-----------------	-----------------	--

https://www.jurion.de/gesetze/ogewv-1/anlage_8/

Damit war im untersuchten Fisch (Schleie) der zulässige TEQ-Wert dieser Umweltqualitätsnorm zu weniger als 20 % ausgeschöpft und somit deutlich unterschritten.

Für weitere Proben, insbesondere vom Aal, der i.d.R. höher belastet ist, bleiben weitere Untersuchungen abzuwarten.

Quellenhinweis:

Wir danken der CEMEX Zement GmbH in Rüdersdorf, die den Prüfbericht AR-18-JC-137506-01 vom 03.08.2018 bei der Eurofins WEJ Contaminants GmbH in Hamburg für uns beauftragte, er wurde am 14.01.2019 eingesehen und diente als Quelle für die hier diskutierten Analysenbefunde des Fisches.