

Umweltforschungsplan des
Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz und Nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3715 22 200 0
UBA-FB-00 [trägt die UBA-Bibliothek ein]

Konzept zur Implementierung der neuen Umweltqualitätsnormen für prioritäre Stoffe in Fischen (Richtlinie 2013/39/EU)

von

Georg Radermacher, Dr. Annette Fliedner, Dr. Heinz Rüdel
Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME), Schmallenberg

Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME),
Geschäftsfeld Stoffbezogenes Monitoring und Umweltqualitätsbewertung,
Bereich Angewandte Oekologie, 57392 Schmallenberg


Im Auftrag des Umweltbundesamtes


Dezember 2018

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

 [/umweltbundesamt.de](https://www.facebook.com/umweltbundesamt.de)

 [/umweltbundesamt](https://twitter.com/umweltbundesamt)

Durchführung der Studie:

Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME) Institut
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg

Abschlussdatum:

Dezember 2018

Redaktion:

FG II 2.5 Labor für Wasseranalytik
Dr. Anja Duffek

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, März 2019

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden Untersuchungen durchgeführt, um Grundlagen für ein geeignetes Konzept zur Überwachung von prioritären Stoffen in Fischen zu erarbeiten, das den Anforderungen der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) genügt und dabei die verschiedenen Ziele des Gewässermonitorings, insbesondere die Überwachung von Umweltqualitätsnormen (UQN) sowie das Trendmonitoring, integriert.

Dazu wurden an sechs Standorten in Oberflächengewässern jeweils ca. 20 Fische von jeweils drei unterschiedlichen Fischarten beprobt, biometrische Daten erfasst (z.B. Gewicht, Länge, Alter) und Mischproben von Filet und Restfisch getrennt auf prioritäre Stoffe untersucht. Aus den Messdaten wurden die Konzentrationen der prioritären Stoffe im Ganzfisch berechnet. Bei der Projektbearbeitung wurden die Hinweise des Arbeitspapiers IV.3 zur Rahmenkonzeption Monitoring (RAKON) der LAWA (Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser) berücksichtigt und geprüft, inwieweit das empfohlene Vorgehen an den Standorten umsetzbar war. Auf Basis der Untersuchungsergebnisse wurden Empfehlungen für die Umsetzung des WRRL-Biotamonitorings abgeleitet.

Da das Routine-Gewässermonitoring Aufgabe der Bundesländer ist, wurden Aspekte der praktischen Umsetzung mit den zuständigen Kolleginnen und Kollegen aus Einrichtungen der Bundesländer im Rahmen von zwei Fachgesprächen diskutiert.

Abstract

The aim of the present research project was to develop the basics for a suitable concept for the compliance monitoring of priority substances in fish that meets the requirements of the Water Framework Directive (WFD) and integrates the various objectives of WFD water monitoring, in particular compliance monitoring of environmental quality standards (EQS) and trend monitoring.

For this purpose, approximately 20 fish each of three different fish species were sampled at six locations in German surface waters. Biometric data were recorded (e.g., weight, length, age) and pool samples of filet and carcass were analyzed separately for priority substances. These data were used to calculate the respective concentrations in whole fish. The information laid down in the RAKON Working Paper IV.3 by the German Working Group on Water Issues of the Federal States and the Federal Government (LAWA) was taken into account and the suitability of the recommended procedures to be implemented on site was examined. Based on the study results, recommendations were derived for the implementation of the WFD biota monitoring.

Since routine water monitoring is the responsibility of the German Federal States, aspects of practical implementation were discussed with the responsible colleagues from the Federal States institutions in two technical meetings.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	12
Abbildungsverzeichnis (Abbildungen im Anhang)	13
Tabellenverzeichnis	14
Tabellenverzeichnis (Tabellen im Anhang)	17
Verzeichnis der Anlagen zum Bericht (digital auf Daten-DVD, nicht öffentlich)	18
Abkürzungsverzeichnis / Definitionen.....	19
Zusammenfassung	22
Summary	34
1 Hintergrund.....	44
2 Zielsetzung des Projektes.....	45
3 Material und Methoden.....	46
3.1 Überblick über Probegewinnung, -aufarbeitung und Analytik	46
3.2 Durchführung der Probenahmen	46
3.2.1 Allgemeines Vorgehen bei den Probenahmen.....	46
3.2.2 Weser / Drakenburg und Schweringen (2016).....	47
3.2.3 Elbe / Magdeburg-Schönebeck (2016)	47
3.2.4 Mosel / Mehring und Kenn (2017).....	48
3.2.5 Havel / Großer Wannsee (2016)	48
3.2.6 Starnberger See (2017)	49
3.2.7 Kleines Haff / Ostsee (2017).....	49
3.3 Sektion der Fische und Erfassung der biometrischen Daten.....	50
3.4 Vorzerkleinerung und Homogenisierung der Fischproben	51
3.5 Herstellung der Mischproben	52
3.6 Aufarbeitung der Muschelproben	52
3.7 Probenlagerung	52
3.8 Fischalterbestimmung.....	52
3.9 Stabilisotopenmessungen und Trophiestufenbestimmung	53
3.9.1 Stabilisotopenmessungen.....	53
3.9.2 Trophiestufenbestimmung	53
3.10 Bestimmung des Trockenmasseanteils von Fischproben	54
3.11 Bestimmung des Fettgehalts von Fischproben	54
3.12 Analytik prioritärer Stoffe in Biota.....	55
3.12.1 Quecksilber (Fraunhofer IME).....	55

3.12.2	Organische Stoffe (Eurofins GfA Lab Service GmbH)	56
3.12.2.1	Allgemeine Hinweise zur Durchführung der organischen Analytik	56
3.12.2.2	Polychlorierte Dibenzodioxine/-furane (PCDD/F) und polychlorierte Biphenyle (PCB)	56
3.12.2.3	Polybromierte Diphenylether (PBDE)	57
3.12.2.4	Hexabromcyclododecan (HBCDD)	57
3.12.2.5	Perfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)	57
3.12.2.6	Hexachlorbenzol (HCB) sowie Heptachlor- und Heptachlorepoxyd	58
3.12.2.7	Qualitätssicherung	58
3.12.2.8	Ergebnisse von Wiederholungsmessungen	60
3.12.2.9	Umgang mit Analyseergebnissen unzureichender Qualität	61
3.13	Berechnung der Ganzfischkonzentrationen der untersuchten prioritären Stoffe	61
3.14	Datennormalisierung	61
3.14.1	Umrechnung auf einen einheitlichen Fettgehalt von 5 %	61
3.14.2	Umrechnung auf einen einheitlichen Trockenmasseanteil von 26 %	61
3.14.3	Normalisierung auf eine einheitliche trophische Position	62
3.15	Berechnung des Zusammenhangs zwischen Schadstoffgehalten im Filet und im Ganzfisch	63
3.16	Statistische Auswertungen.....	64
4	Ergebnisse und Diskussion	65
4.1	Datenzusammenstellung	65
4.2	Ergebnisse der Befischungen und Darstellung der biometrischen Daten der Einzelfische und Mischproben	65
4.2.1	Zeitaufwand der Probenahmen	65
4.2.2	Beprobte Fischarten und Fangergebnisse	65
4.2.3	Länge, Gewicht, Geschlecht und Alter sowie Konditionsindex der Fische	66
4.2.4	Korrelation zwischen Länge und Alter der beprobten Fische.....	69
4.2.5	Partikelgrößenverteilung der gemahlene Fischproben	73
4.2.6	Zusammenstellung der Mischproben.....	73
4.2.7	Aggregierte biometrische Daten der Mischproben.....	76
4.2.8	Fettgehalte der Mischproben	78
4.2.9	Trockenmasseanteile der Mischproben.....	81
4.3	Nutzung der Stabilisotopenanalysen zur Berechnung der trophischen Positionen	83
4.3.1	Muschelproben.....	83
4.3.2	Einzelfische	84

4.3.3	Fisch-Mischproben	85
4.4	Quecksilberkonzentrationen der Einzelfische und Mischproben.....	88
4.4.1	Quecksilberkonzentrationen in Einzelfischen	88
4.4.2	Quecksilberkonzentrationen in Mischproben.....	97
4.5	Konzentrationen der untersuchten prioritären Stoffe in den Mischproben	100
4.5.1	Information zu den Analysedaten	100
4.5.2	Vergleich der Fischbelastungen	100
4.5.3	Mittelwerte aus Einzelfisch-Daten im Vergleich zu Daten von Mischproben.....	104
4.6	Untersuchung des Einflusses von biometrischen Parametern auf die Variabilität der Stoffbelastung von Mischproben.....	105
4.6.1	Charakterisierung der Proben.....	105
4.6.2	Einfluss zufälliger Abweichungen	106
4.6.3	Einfluss des Geschlechts.....	106
4.6.4	Einfluss der Fischlänge	107
4.6.5	Einfluss des Fangorts	107
4.7	Einfluss der Fischanzahl in einer Mischprobe auf die Variabilität der Stoffbelastung.....	107
4.8	Vergleich der Quecksilbergehalte der Mischproben mit den berechneten gewichteten Mittelwerten	108
4.9	Normalisierte Daten	109
4.9.1	Trockenmassennormalisierte Konzentrationen für Quecksilber und PFOS (Mischproben)	109
4.9.2	Fettnormalisierte Konzentrationen für lipophile Stoffe (Mischproben).....	110
4.9.3	Trophiestufen-normalisierte Konzentrationen für Quecksilber und organische prioritäre Stoffe (Mischproben).....	113
4.10	Zusammenhang zwischen Schadstoffgehalten im Filet und im Ganzfisch	114
4.10.1	Organische Stoffe.....	114
4.10.2	Quecksilber	117
4.10.3	Prüfung der Umrechnung von Schadstoffgehalten im Filet auf den Ganzfisch.....	118
5	Literaturauswertung Biotamonitoring	122
6	Ableitung und Diskussion eines Konzepts zur Umsetzung des Biotamonitoring	124
6.1	Kontext	124
6.2	Welche Fischarten?	124
6.3	Welche Fischgröße?	126
6.4	Welches Fischalter?.....	127
6.5	Welches Geschlecht?	128
6.6	Wie viele Fische?.....	129

6.7	Welcher Probenahmezeitpunkt?	130
6.8	Welches Gewebe?.....	130
6.9	Mischproben oder Einzelfischproben?.....	132
6.10	Sind dieselben Fischproben für die UQN-Überwachung und das Trendmonitoring einsetzbar?	133
6.11	Sollen die Analysendaten normalisiert werden?	134
6.11.1	Normalisierung auf einen einheitlichen Fettgehalt.....	134
6.11.2	Normalisierung auf eine einheitliche Trockenmasse.....	135
6.11.3	Normalisierung auf eine einheitliche Trophiestufe	135
6.12	Wie häufig sollen Probenahmen erfolgen?	136
6.13	Welche Daten sollen genutzt werden, wenn mehrerer Fischarten an einem Standort untersucht werden?	137
6.14	Welche Daten sollen zusammen erfasst und gespeichert werden?	137
6.15	Für welche weiteren Stoffe ist ein Trendmonitoring in Biota sinnvoll?	139
7	Danksagungen	142
8	Quellenverzeichnis.....	143
Anhang	149
	Zusätzliche Abbildungen	149
	Zusätzliche Tabellen	152

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Alters-/Längenbeziehungen für die Fische aller Standorte der Probenahmen 2016/2017 getrennt nach Spezies.	72
Abbildung 2:	Korrelation zwischen Fischlänge und Quecksilberkonzentration im Filet (gesamter Datensatz, n = 365).....	89
Abbildung 3:	Korrelation zwischen Fischlänge und Quecksilberkonzentration im Filet (nur Fischlängen im Bereich 15 - 35 cm; n = 306.	90
Abbildung 4:	Korrelation zwischen Fischlänge und Quecksilberkonzentration im Filet (nur Fische aus der Weser; n = 57.	90
Abbildung 5:	Korrelation zwischen Fischalter und Quecksilberkonzentration im Filet (gesamter Datensatz, n = 365).....	91
Abbildung 6:	Korrelation zwischen Fischalter und Quecksilberkonzentration im Filet (nur Fischalter im Bereich von 2 - 6 Jahren, n = 302).....	91
Abbildung 7:	Quecksilberkonzentrationen im Filet und Ganzfisch der Einzelfische von der Weser als Boxplot-Darstellung.	92
Abbildung 8:	Quecksilberkonzentrationen im Filet und Ganzfisch der Einzelfische von der Elbe als Boxplot-Darstellung.	93
Abbildung 9:	Quecksilberkonzentrationen im Filet und Ganzfisch der Einzelfische von der Mosel als Boxplot-Darstellung.	93
Abbildung 10:	Quecksilberkonzentrationen im Filet und Ganzfisch der Einzelfische von der Havel als Boxplot-Darstellung.	94
Abbildung 11:	Quecksilberkonzentrationen im Filet und Ganzfisch der Einzelfische aus dem Starnberger See als Boxplot-Darstellung.....	94
Abbildung 12:	Quecksilberkonzentrationen im Filet und Ganzfisch der Einzelfische aus dem Kleinen Haff als Boxplot-Darstellung.....	95
Abbildung 13:	Vergleich, mit welchem Anteil die Einzelfische bei verschiedenen Methoden der Berechnung eines aggregierten Werts in die Mischprobe eingehen.	105
Abbildung 14:	Simulierter Einfluss der Fischanzahl in einer Mischprobe auf die Höhe und Variabilität der Stoffbelastung basierend auf Quecksilberdaten von Einzelfischen.	108
Abbildung 15:	Berechnung des Mittelwerts und Medians der Quecksilberkonzentration am Beispiel der Filet-Mischproben der Fische von der Havel im Vergleich zu den Messwerten der Mischproben.....	138

Abbildungsverzeichnis (Abbildungen im Anhang)

Abbildung A 1:	Alters-/Längenbeziehungen für die Fische aus den Probenahmen an der Weser, der Elbe und der Mosel.	150
Abbildung A 2:	Alters-/Längenbeziehungen für die Fische aus den Probenahmen an der Havel, dem Starnberger See und dem Kleinen Haff.	151

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Liste von Stoffen, für die Umweltqualitätsnormen (UQN) für Fische festgelegt wurden, sowie Angaben zum entsprechenden Schutzgut.	44
Tabelle 2:	Behandlung der Fische vor dem Sezieren.	50
Tabelle 3:	Bestimmungsgrenzen und erweiterte Messunsicherheit (k=2) für die untersuchten Parameter der organischen Analytik.	59
Tabelle 4:	Übersicht über die verwendeten trophischen Magnifikationsfaktoren (TMF) für die Normalisierung der Fischbelastungsdaten.	62
Tabelle 5:	Übersicht über die in diesem Projekt untersuchten Fischarten aus der Liste der für das Monitoring empfohlenen Fischarten für Fließgewässer, stehende Gewässer und für Küstengewässer der Ostsee.....	65
Tabelle 6:	Übersicht über die an den ausgewählten Standorten beprobten Fischarten.	66
Tabelle 7:	Länge, Gewicht, Geschlecht (m/w) und Alter sowie Konditionsindex (KI) der untersuchten Fische (Individuen).	68
Tabelle 8:	Anzahl der je Standort gefangenen Fische mit dem vorgesehenen Alter nach RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016) an der Gesamtanzahl der Fische in der empfohlenen Größenklasse.	73
Tabelle 9:	Charakterisierung der je Standort gebildeten Fisch-Mischproben....	74
Tabelle 10:	Länge, Gewicht und Alter sowie Konditionsindex (KI) der gebildeten Mischproben jeden Standorts.	76
Tabelle 11:	Vergleich der Ergebnisse der Fettbestimmung nach Smedes (1999) der untersuchten Filet- und Restfisch-Mischproben mit denen der Bestimmung des Fetts im Lösungsmittel-extrakt für die organische Analytik.....	78
Tabelle 12:	Ergebnisse der Fettbestimmungen gemäß der Smedes-Methode. Ergebnisse aus Doppel- oder Mehrfachbestimmungen.....	79
Tabelle 13:	Ergebnisse der Fettbestimmungen gemäß der Smedes-Methode. Aggregierte Daten für alle Mischproben sowie für die untersuchten Fischarten.....	81
Tabelle 14:	Ergebnisse der Trockenmassebestimmungen der Mischproben. Daten als % Trockenmasseanteil.....	81
Tabelle 15:	Ergebnisse der Trockenmassebestimmungen der Mischproben. Aggregierte Daten für alle Mischproben sowie für die untersuchten Fischarten.....	83
Tabelle 16:	Ergebnisse der Stabilisotopenanalysen für Stickstoff und Kohlenstoff als $\delta^{15}\text{N}$ und $\delta^{13}\text{C}$ in ‰ für die an den Standorten beprobten Muscheln.	83

Tabelle 17:	Ergebnisse der Stabilisotopenanalysen für Stickstoff und Kohlenstoff als $\delta^{15}\text{N}$ und $\delta^{13}\text{C}$ in ‰ für die an den Standorten beprobten individuellen Restfische sowie die trophische Positionen (TL) der Fische.	84
Tabelle 18:	Ergebnisse der Stabilisotopenanalysen der Filet- und berechneten Ganzfisch-Mischproben für Kohlenstoff ($\delta^{13}\text{C}$) und Stickstoff ($\delta^{15}\text{N}$) in ‰ sowie die trophischen Positionen im Vergleich zum Referenzwert.	86
Tabelle 19:	Zusammenfassung der auf Basis von Stabilisotopenanalysen für Stickstoff berechneten trophischen Position der untersuchten Fischarten im Vergleich zum Referenzwert.	88
Tabelle 20:	Aggregierte Messdaten für Quecksilber in Filet und Ganzfisch der untersuchten Einzelfische (n = 365).....	89
Tabelle 21:	Aus den Ergebnissen der Quecksilberanalytik der Einzelfischproben berechnete Mittelwerte der gebildeten Filet- und Ganzfisch-Mischproben.....	95
Tabelle 22:	Ergebnisse der Quecksilberanalytik der Filet- und Ganzfisch Mischproben.....	97
Tabelle 23:	Ergebnisse der Quecksilberanalytik der Filet- und Ganzfisch Mischproben für alle Mischproben sowie für die entsprechenden Mischproben mit Fischen im jeweiligen Alter der RAKON-Empfehlung.	99
Tabelle 24:	Zusammenfassung der UQN-Überschreitungen der untersuchten Fisch-Mischproben. Angegeben ist die Anzahl der UQN-Überschreitungen in Filet- und Ganzfisch-Mischproben je Standort.	102
Tabelle 25:	Zusammenfassung der UQN-Überschreitungen der untersuchten Fisch-Mischproben. Angegeben ist die Anzahl der UQN-Überschreitungen in Filet- und Ganzfisch-Mischproben je Fischarten.	103
Tabelle 26:	Vergleich der Quecksilbergehalte der Mischproben mit den aus den Messdaten der Einzelfische berechneten gewichteten Mittelwerten am Beispiel der Fische aus der Weser.....	109
Tabelle 27:	Prüfung der Korrelation zwischen den Fischbelastungsdaten und den Fettgehalten der Filet- bzw. Ganzfisch-Mischproben (jeweils n = 36).	111
Tabelle 28:	Prüfung der Korrelation zwischen den Fischbelastungsdaten und den Fettgehalten der Filet- bzw. Ganzfisch-Mischproben mit RAKON-konformen Altersklassen (jeweils n = 20).	111
Tabelle 29:	Prüfung der Korrelation zwischen den logarithmierten organischen Schadstoffgehalten in Filet- und Ganzfisch-Mischproben der Fische in den RAKON-Altersklassen (jeweils n = 20) und Ableitung eines Umrechnungsfaktors bzw. einer Umrechnungsfunktion.	115

Tabelle 30:	Prüfung der Korrelation zwischen den fettnormalisierten organischen Schadstoffgehalten in Filet- und Ganzfisch-Mischproben der Fische in den RAKON-Altersklassen (jeweils n = 20) und Ableitung eines Umrechnungsfaktors bzw. einer Umrechnungsfunktion.	117
Tabelle 31:	Prüfung der Korrelation zwischen den logarithmierten Quecksilbergehalten in Filet und Ganzfisch bei Einzelfischproben (n = 187) und Mischproben (n = 20) von Fischen in den RAKON-Altersklassen und Ableitung eines Umrechnungsfaktors bzw. einer Umrechnungsfunktion.	118
Tabelle 32:	Ergebnisse der Umrechnung von Filet- auf Ganzfischdaten der Analysendaten der Fisch-Mischproben für prioritäre Stoffe aus Fliedner et al. (2018). Daten als µg/kg FG.....	119
Tabelle 33:	Ergebnisse der Umrechnung von Filet- auf Ganzfischdaten der Analysendaten von Fisch-Mischproben für prioritäre Stoffe aus Fliedner et al. (2018). Daten als µg/kg FG mit 5 % Fett.	120
Tabelle 34:	Filet-/Ganzfisch-Umrechnungsfaktoren für frischgewichtsbezogene und fettnormalisierte Schadstoffkonzentrationen, die aus den Belastungsdaten der Filet- und Ganzfisch-Mischproben der Fische in den RAKON-Altersklassen (jeweils n = 20) abgeleitet wurden.	132
Tabelle 35:	Liste von Stoffen, für die ein Trendmonitoring in Biota vorgesehen ist.	140

Tabellenverzeichnis (Tabellen im Anhang)

Tabelle A 1:	Vergleich der Ergebnisse der Fettbestimmung nach Smedes (1999) der untersuchten Filet- und Restfisch-Mischproben mit denen der Bestimmung des Fetts im Lösungsmittel-extrakt für die organische Analytik.....	152
Tabelle A 2:	Ergebnisse der Analytik der Fisch-Mischproben auf prioritäre Stoffe und ndl-PCB.	155
Tabelle A 3:	Ergebnisse der Normalisierung auf 5 % Fett der Analysendaten der Fisch-Mischproben für lipophile prioritäre Stoffe sowie ndl-PCB und auf 26 % Trockenmasse für PFOS und Quecksilber.....	160
Tabelle A 4:	Ergebnisse der Normalisierung der Analysendaten der Fisch-Mischproben für prioritäre Stoffe auf eine einheitliche Trophiestufe von 4 sowie auf 5 % Fett (lipophile Stoffe) bzw. 26 % Trockenmasse (für PFOS und Quecksilber).....	166
Tabelle A 5:	Ergebnisse der Normalisierung der Analysendaten der Fisch-Mischproben für prioritäre Stoffe auf eine einheitliche Trophiestufe von 4.....	170
Tabelle A 6:	Prüfung der Korrelation zwischen den logarithmierten organischen Schadstoffgehalten in Filet- und Ganzfisch-Mischproben (jeweils n = 36) und Ableitung eines Umrechnungsfaktors bzw. einer Umrechnungsfunktion.....	173
Tabelle A 7:	Prüfung der Korrelation zwischen den fettnormalisierten organischen Schadstoffgehalten in Filet- und Ganzfisch-Mischproben (jeweils n = 36) und Ableitung eines Umrechnungsfaktors bzw. einer Umrechnungsfunktion.....	174
Tabelle A 8:	Prüfung der Korrelation zwischen den Quecksilbergehalten in Filet und Ganzfisch bei Einzelfischproben (n = 365) und Mischproben (n = 36) und Ableitung eines Umrechnungsfaktors bzw. einer Umrechnungsfunktion.....	175
Tabelle A 9:	Zusammenstellung der verfügbaren Monitoringdaten im Filet von Fischen zu den WRRL-relevanten prioritären Schadstoffen.	176
Tabelle A 10:	Längen und Fettgehalte der im Biotamonitoring untersuchten Fische (Tabelle A 9).....	181

Verzeichnis der Anlagen zum Bericht (digital auf Daten-DVD, nicht öffentlich)

- Anlage 1: Übersicht zu den biometrischen Daten aller Fische
- Anlage 2a: Bericht Fischaltersbestimmung 2016 (Institut für Angewandte Ökologie Dr. Schwevers, Kirtorf-Wahlen; Adam und Kirchner (2017))
- Anlage 2b: Bericht Fischaltersbestimmung 2017 (Institut für Angewandte Ökologie Dr. Schwevers, Kirtorf-Wahlen; Adam und Kirchner (2018))
- Anlage 3a: Bericht 179K845-0417 zu Stabilisotopendaten von Fischproben (agroisolab GmbH, Jülich)
- Anlage 3b: Bericht 349K845-0717 zu Stabilisotopendaten von Fischproben (agroisolab GmbH, Jülich)
- Anlage 3c: Bericht 165K845-0318 zu Stabilisotopendaten von Fischproben (agroisolab GmbH, Jülich)
- Anlage 3d: Bericht 336K845-0518 zu Stabilisotopendaten von Fischproben (agroisolab GmbH, Jülich)
- Anlage 3e: Bericht 391K845-0618 zu Stabilisotopendaten von Fischproben (agroisolab GmbH, Jülich)
- Anlage 4a: Bericht AR-17-GF-038416-02 mit Analysedaten von prioritären Stoffen in Fischproben und Excel-Datentabelle (Eurofins GfA Lab Service GmbH, Hamburg)
- Anlage 4b: Bericht AR-17-GF-038417-02 mit Analysedaten von prioritären Stoffen in Fischproben und Excel-Datentabelle (Eurofins GfA Lab Service GmbH, Hamburg)
- Anlage 4c: Bericht AR-17-GF-024334-01 mit Analysedaten von prioritären Stoffen in Fischproben und Excel-Datentabelle (Eurofins GfA Lab Service GmbH, Hamburg)
- Anlage 4d: Bericht AR-17-GF-024335-01 mit Analysedaten von prioritären Stoffen in Fischproben und Excel-Datentabelle (Eurofins GfA Lab Service GmbH, Hamburg)
- Anlage 4e: Bericht AR-18-GF-021704-02 mit Analysedaten von prioritären Stoffen in Fischproben und Excel-Datentabelle (Eurofins GfA Lab Service GmbH, Hamburg)
- Anlage 4f: Bericht AR-18-GF-021638-01 mit Analysedaten von prioritären Stoffen in Fischproben und Excel-Datentabelle (Eurofins GfA Lab Service GmbH, Hamburg)
- Anlage 4g: Bericht AR-18-GF-021705-01 mit Analysedaten von prioritären Stoffen in Fischproben und Excel-Datentabelle (Eurofins GfA Lab Service GmbH, Hamburg)
- Anlage 5: Datentabellen mit allen Analysedaten der prioritären Stoffe (Basis: Frischgewicht-, 5 %-Fett normalisiert und 26 %-Trockenmasseanteil normalisiert)
- Anlage 6: Zusammenfassung und Präsentationen der Auftaktveranstaltung zum F&E Vorhaben „Biotamonitoring nach WRRL“ am 16. Februar 2016
- Anlage 7: Zusammenfassung und Präsentationen des Fachgesprächs “Biotamonitoring nach WRRL - praktische Erfahrungen und Ergebnisse“ am 16. und 17. Januar 2018
- Anlage 8: Überlegungen zur Umsetzung des Fischmonitorings für prioritäre Stoffe gemäß Richtlinie 2013/39/EU (Rüdel und Fliedner 2016)

Abkürzungsverzeichnis / Definitionen

BCF	Biokonzentrationsfaktor (bioconcentration factor)
BDE	Bromierte Diphenylether (synonym zu PBDE gebraucht)
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Nukleare Sicherheit
Br	Brassen
CRM	zertifiziertes Referenzmaterial (certified reference material)
$\delta^{13}\text{C}$	Maß für das Verhältnis der stabilen Kohlenstoffisotope ^{13}C zu ^{12}C
$\delta^{15}\text{N}$	Maß für das Verhältnis der stabilen Stickstoffisotope ^{15}N zu ^{14}N
dI-PCB	dioxinähnliche PCB (dioxin-like PCB)
DMA	Quecksilberfeststoff-Analysator (direct mercury analyzer)
Dö	Döbel
E	Elbe (Schönebeck)
F	Filet
Fb	Flussbarsch
FG	Frischgewicht
Filet	Fischmuskelgewebe, ohne Haut; in den meisten Fällen wurde ein Filet entnommen und aufgearbeitet/analysiert
G	Ganzfisch
Ganzfisch	gesamter Fisch einschließlich aller Gewebe/Organe (zur Bezeichnung der aus den Filet- und Restfischdaten berechneten Werte)
H	Havel (Unterhavel/Großer Wannsee)
HBCDD	Hexabromcyclododecan
HCB	Hexachlorbenzol
HCBD	Hexachlorbutadien
Hg	Quecksilber
HRGC	Hochauflösende Gaschromatografie (high resolution gas chromatography)
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie (high resolution mass spectrometry)
IME	Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie
K	Kleines Haff (Ueckermünde)
k.A.	keine Angaben
LAWA-AO	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser, Ausschuss Oberflächengewässer und Küstengewässer (AO)
LfU	Bayerisches Landesamt für Umwelt
log K_{oc}	Logarithmus des auf den Kohlenstoffgehalt der Matrix bezogenen Verteilungskoeffizienten Feststoff/Wasser
log K_{ow}	Logarithmus des Verteilungskoeffizienten n-Oktanol/Wasser

m	männlich
M	Mosel (Mehring und Kenn)
min.	Minimal
max.	Maximal
MW	Mittelwert
n.a.	nicht auswertbar
n.n.	nicht nachweisbar
OGewV	Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung)
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PS	Prioritäre Stoffe
PBDE	Polybromierte Diphenylether
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDD/F + dl-PCB	Polychlorierte Dibenzodioxine/-furane und dioxinähnliche Verbindungen
PFOS	Perfluoroktansulfonsäure und ihre Derivate
POP	persistenter organischer Schadstoff (persistent organic pollutant)
R	Restfisch
RAKON	Rahmenkonzeption Monitoring
Re	Renke (Großmaränenart)
Restfisch	Fisch nach Entnahme bestimmter Gewebe/Organe (Karkasse)
Ro	Rotauge
S	Starnberger See
Stdabw.	Standardabweichung
TEQ	Toxizitätsäquivalente (toxic equivalents)
TGD	Technical Guidance Document (Technischer Leitfaden)
TL	Trophische Position (trophic level)
TM	Trockenmasse
TMF	trophischer Magnifikationsfaktor
UBA	Umweltbundesamt
UPB	Umweltprobenbank des Bundes
Upm	Umdrehungen pro Minute
UQN	Umweltqualitätsnorm
w	weiblich
W	Weser (Drakenburg und Schweringen)
WHO	Weltgesundheitsorganisation (World Health Organization)

WHO₂₀₀₅-TEQ	Toxizitätsäquivalente nach Van den Berg et al. (2006)
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie
(z)	Fische wurden zufällig einer Mischprobe zugeordnet

Codierung der Einzelfischproben und Mischproben

X-YyZ-N

X: Standort (z.B. M - Mosel)

Yy: Fischart (z.B. Ro - Rotauge)

Z: Probenart (F - Filet, R - Restfisch oder G - Ganzfisch)

N: laufende Nummer der Mischprobe (z.B. 1)

Für die Kennzeichnung der Proben für die biometrische Charakterisierung entfällt der Zusatz „Z“ (d.h., die Codierung lautet: X-Yy-N).

Zusammenfassung

Die Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, Richtlinie 2000/60/EG) erfordert, den chemischen Zustand der Gewässer zuverlässig zu überwachen. Neben Stoffkonzentrationen in der Wasserphase spielen dabei zunehmend auch Belastungsniveaus von Organismen eine Rolle. Mit der Richtlinie 2013/39/EU wurden zusätzlich zu den für drei Stoffe bereits vorliegenden für acht weitere prioritäre Stoffe Umweltqualitätsnormen (UQN) für Biota eingeführt. Die Überwachung dieser UQN soll vorrangig in Fischen erfolgen, so dass das Fischmonitoring erheblich an Bedeutung gewinnt. Die Stoffe, für die die UQN in Fischen überwacht werden sollen, sind Polybromierte Diphenylether (PBDE), Hexachlorbenzol (HCB), Dioxine und dioxin-ähnliche Verbindungen (PCDD/F + dl-PCB), Heptachlor und Heptachlorepoxyd, Hexachlorbutadien (HCBd), Dicofol, Hexabromcyclododecan (HBCDD), Perfluoroktansulfonsäure und ihre Derivate (PFOS) sowie Quecksilber (Hg). Bis auf PFOS und Quecksilber werden diese prioritären Stoffe als lipophil klassifiziert.

Im Rahmen des vorliegenden Forschungsvorhabens wurden Untersuchungen durchgeführt, um Grundlagen für ein geeignetes Monitoringkonzept für Fische zu erarbeiten, das den Anforderungen der UQN-Richtlinie 2013/39/EU sowie weiterer Vorgaben im WRRL-Kontext genügt und dabei die verschiedenen Ziele des WRRL-Gewässermonitoring, insbesondere die Überwachung von UQN sowie das Trendmonitoring, integriert. In Deutschland wurde die UQN-Richtlinie mit der Oberflächengewässerverordnung (OGewV 2016) umgesetzt. In zwei Dokumenten, dem EU-Guidance-Dokument zum Biotamonitoring (EU Guidance Document No. 32 on Biota Monitoring (the Implementation of EQS-BIOTA), EC (2014)) sowie dem Arbeitspapier IV.3 zur Rahmenkonzeption Monitoring (RAKON) der Bund-/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA-AO 2016) werden die Vorgaben der UQN-Richtlinie bzw. OGewV zum Biotamonitoring konkretisiert. Die Durchführung der vorliegenden Untersuchungen orientierte sich an diesen Vorgaben und liefert Hinweise hinsichtlich deren Eignung bei der praktischen Umsetzung in deutschen Gewässern. Da das Routine-Gewässermonitoring Aufgabe der Bundesländer ist, wurden verschiedene Aspekte des Biotamonitoring mit den zuständigen Kolleginnen und Kollegen aus Einrichtungen der Bundesländer im Rahmen von zwei Fachgesprächen diskutiert. Wichtige Punkte dieser Diskussion wurden bei der Projektbearbeitung berücksichtigt.

Schwerpunkt der Projektbearbeitung war zunächst die Gewinnung geeigneter Fischproben an sechs ausgewählten Standorten in Oberflächengewässern. So wurden vier Flusstandorte (Weser/Drakenburg und Schwering; Elbe/Schönebeck; Mosel/Mehring und Kenn; Unterhavel/Großer Wannsee) und ein See (Starnberger See) beprobt. Zum Vergleich wurde auch ein Küstengewässer mit einbezogen (Ostsee/Kleines Haff). Um die Eignung verschiedener Fischarten für das Biotamonitoring vergleichend prüfen zu können, wurden im Rahmen dieses Projekts an jedem Standort jeweils Untersuchungen an drei Spezies durchgeführt. Je Standort erfolgte eine einmalige Probenahme im Jahr 2016 oder 2017, bei der je Fischart 20 Tiere in möglichst zwei Längensklassen beprobt wurden. Die Gewinnung möglichst definierter Fischproben erforderte eine gute Vorbereitung (unter Einbeziehung von Personen, die die Fischpopulationen in den zu untersuchenden Gewässern kannten). Der zeitliche Aufwand für die Gewinnung der Fische mehrerer Spezies je Standort lag bei etwa zwei bis drei Tagen.

Beprobte wurden Döbel (*Squalius cephalus*), Rotaugen (*Rutilus rutilus*), Brassen (*Abramis brama*), Flussbarsch (*Perca fluviatilis*) und Renke (Großmaränen, *Coregonus renke*), die zu den im RAKON-Arbeitspapier für das Monitoring empfohlenen Fischarten für Fließgewässer, stehende Gewässer und Küstengewässer der Ostsee gehören. Es wurde versucht, bei den Befischungen ca. 10 Fische in den Größenklassen zu erhalten, die im RAKON-Arbeitspapier IV.3 empfohlen werden. Darüber hinaus sollten möglichst jeweils ca. 10 größere/ältere Fische gefangen werden. Von den beprobten Fischen wurden die biometrischen Daten erfasst (Gewicht, Länge). Nachträglich wurde eine Altersbestimmung auf Basis von Schuppen durchgeführt (Institut für Angewandte Ökologie Dr. Schwevers, Kirtorf-Wahlen). Sofern das Sezieren nicht direkt nach dem Fang erfolgen konnte, wurden die auf Eis gelagerten Fische innerhalb von 2 - 3 Tagen bearbeitet. Es wurde jeweils ein Filet ohne Haut entnommen. Die

Gewichte von Filet und Restfisch (Karkasse) wurden dokumentiert. Außerdem wurde - falls möglich - das Geschlecht der Fische bestimmt. Die Geschlechtsbestimmung war aber insbesondere für junge/kleinere Fische nicht immer möglich. Insgesamt wurden 365 Fische aufgearbeitet. Die Aufarbeitung erfolgte entweder vor Ort (Weser, Havel) oder nach Transport zum Fraunhofer IME in Schmallenberg.

Da verschiedene Spezies an mehreren der ausgewählten Gewässer beprobt werden konnten, lassen sich Vergleiche zwischen Standorten durchführen. Rotaugen wurden an allen sechs Standorten in ausreichender Anzahl gefangen, Unterschiede zeigten sich allerdings im Alter. Die im Durchschnitt jüngsten (sowie kleinsten/leichtesten) Rotaugen fanden sich an der Weser, die ältesten (längsten/schwersten) in Elbe und Havel. Brassens konnten an drei Probenahmeorten in ausreichender Zahl befischt werden. Fast alle Exemplare waren älter als die nach RAKON-Arbeitspapier empfohlenen 3 - 4 Jahre. Die ältesten Exemplare stammten aus der Havel. Längen und Gewichte der Brassens waren an allen Probenahmeorten vergleichbar. Auffällig ist, dass die relativ jungen Brassens aus dem Kleinen Haff schon ähnliche Längen und Gewichte aufwiesen wie die Tiere von der Havel. Renken wurden nur im Starnberger See befischt. Hier wurden ausreichend Fische in der gewünschten Altersklasse von 3 - 4 Jahren erhalten. Die Individuen waren aber kleiner als die im RAKON-Arbeitspapier IV.3 für diese Altersklasse angegebene Größe. Flussbarsche kamen in allen untersuchten Gewässern in größerer Anzahl vor, so dass diese - bis auf die Elbe - in ausreichender Zahl gewonnen werden konnten. In Weser und Elbe wurden im Vergleich zu den anderen Standorten eher kleinere/leichtere/jüngere Exemplare gefangen. Durchschnittlich am größten und schwersten waren Flussbarsche aus der Mosel, gefolgt von denen aus dem Kleinen Haff und der Havel.

Im RAKON-Arbeitspapier IV.3 wird für die Fischarten, die für das Biotamonitoring vorgesehen sind, zur Orientierung ein Zusammenhang zwischen Längen- und Altersklassen vorgestellt. Da die Fischlänge bei der Probenahme leicht zu bestimmen ist, soll sie genutzt werden, um bei der Befischung möglichst Fische der gewünschten Altersklasse zu erhalten. Diese Vorgaben wurden mit den Alters-/Längenbeziehungen für die jeweiligen Fischarten von den sechs Probenahmeorten verglichen. Dabei wurden einerseits die Standorte einzeln betrachtet, zum anderen die entsprechenden Daten aller Standorte aggregiert. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass für alle Fischarten und an allen Standorten signifikante Beziehungen zwischen Fischlänge und -alter gefunden wurden (einzige Ausnahme: Flussbarsche an der Elbe). Die Korrelationen unterschieden sich jedoch zwischen den verschiedenen Standorten.

Die Auswahl der Fische und Zuordnung zu Mischproben erfolgte gemäß RAKON-Arbeitspapier IV.3 auf Basis des Fischalters. Für die standortweise Bildung der Mischproben wurden - soweit möglich - die Altersklassen der Spezies gemäß RAKON-Arbeitspapier verwendet. Fische, die nicht in die Zielaltersklasse fielen, wurden möglichst zu weiteren homogenen Mischproben basierend auf Länge bzw. Gewicht (teilweise auch Geschlecht) vereinigt. Wenn möglich wurden je Spezies zwei Mischproben gebildet. Für Filet und Restfisch wurden jeweils separate Mischproben erstellt. Die Mischproben wurden so gebildet, dass die verwendeten Massen der Fische jeweils proportional zur Gesamtmasse des jeweiligen Fisches eingingen. Von größeren Fischen ist demnach mehr Masse in den jeweiligen Mischproben enthalten als von kleineren. Dieses Vorgehen soll das tatsächliche Risiko für Prädatoren in den Gewässern abbilden. Die geringste Anzahl der Fische in einer Mischprobe war 6, die höchste 13.

Von den insgesamt gebildeten 36 Mischproben enthielten 20 Proben Fische der Altersklasse, die für die entsprechende Fischart im RAKON-Arbeitspapier IV.3 empfohlen wird. Nur bei sieben Mischproben entsprach allerdings auch die Fischgröße den Empfehlungen des RAKON-Arbeitspapiers, d.h. nur bei diesen Mischproben waren die Kriterien des RAKON-Arbeitspapiers sowohl hinsichtlich Fischlänge und -alter erfüllt.

Für alle Einzelfisch- und Mischproben der verschiedenen Standorte wurden Stabilisotopenmessungen durchgeführt (Bestimmung der $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ - und $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse durch agroisolab GmbH, Jülich). Als Basislinie für die Berechnung der trophischen Position der Fische dienten Stabilisotopensignaturen

von Muschelproben derselben Standorte. Als Filtrierer wird Muscheln eine trophische Position von 2 zugeordnet. Die $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ -Verhältnisse steigen zu Organismen höherer trophischer Positionen hin an. Die tatsächlichen trophischen Positionen der Fische wichen an den meisten Standorten von den nach Literaturwerten zu erwartenden ab. So wiesen Döbel teilweise höhere Werte auf (an Weser und Mosel dieselbe Trophiestufe wie Rotaugen) und Flussbarsche hatten durchgängig deutlich niedrigere trophische Positionen als erwartet. An den meisten Standorten passte aber die relative Trophiestufen-Reihung Rotauge < Brassens < Flussbarsch. Auffällig war am Kleinen Haff, dass dort die meisten Brassens - basierend auf der Stabilisotopenanalyse - eine niedrigere Trophiestufe einnahmen als die Rotaugen.

Mischproben von Filet und Restfisch wurden jeweils getrennt auf Fettgehalte, Trockenmasseanteile sowie Konzentrationen an prioritären Stoffen untersucht. Aus diesen Daten wurden die entsprechenden Parameter für die Ganzfisch-Mischproben rechnerisch. Die getrennte Untersuchung von Filet und Restfisch für Einzelfische konnte auf Grund der geringeren Menge an Probenmaterial nur für die beiden Parameter Trockenmasseanteil und Quecksilbergehalt durchgeführt werden. Die rechnerisch erhaltenen Werte werden als Ganzfisch-Daten bezeichnet. Es wird angenommen, dass die berechneten Werte für den Ganzfisch im Rahmen der Messunsicherheiten der Analysenmethoden denjenigen Gehalten entsprechen, die bei Analysen des Originalfisches erhalten worden wären.

Für die gebildeten Mischproben der Filets und Restfische wurden Fettbestimmungen gemäß der Smedes-Methode (Smedes 1999) durchgeführt. Die Fettgehalte der Restfische lagen deutlich höher als die der Filets. Da die Restfischmasse größer als der Filetanteil war, lagen auch die errechneten Fettgehalte der Ganzfische entsprechend höher als die Filet-Fettgehalte. Bei Filets ergaben sich Fettgehalte zwischen 0,6 und 2,6 % und bei Ganzfischen zwischen 1,6 und 8,4 %. Fische vom Kleinen Haff (Ostsee) und aus der Weser wiesen besonders hohe Fettgehalte auf. Die höchsten durchschnittlichen Fettgehalte im Ganzfisch fanden sich bei Döbeln und Rotaugen (Mittelwert aller Standorte: 5,5 % bzw. 6,1 %), die niedrigsten bei Flussbarschen (Mittelwerte aller Standorte: 4,2 %). Auch in den Filet-Mischproben wiesen Flussbarsche die niedrigsten Fettgehalte auf (Mittelwert aller Standorte: 0,9 %), während hier die höchsten Gehalte bei Renken, Rotaugen und Brassens gemessen wurden (Mittelwerte aller Standorte: 1,9 % bei Renken und Rotaugen bzw. 1,7 % bei Brassens).

Zur gravimetrischen Bestimmung des Trockenmasseanteils wurden Teilproben aller Einzelfischproben und Mischproben gefriergetrocknet. Grundsätzlich hat der Ganzfisch mit ca. 20 - 29 % einen höheren Trockenmasseanteil als das Filet (ca. 14 - 20 %). Bei den untersuchten Filet-Mischproben fanden sich die höchsten mittleren Trockenmasseanteile bei Renken (19,4 %), die niedrigsten bei Flussbarschen und Brassens (17,2 bzw. 17,3 %). Bei den Ganzfischen wiesen die Mischproben der Rotaugen mit durchschnittlich 26,1 % den höchsten Trockenmasseanteil auf und die der Renken den geringsten (22,1 %).

Da für die Quecksilberanalytik nur relativ geringe Probenmengen erforderlich sind, konnten Filet- und Restfischproben aller Fische separat auf ihre Quecksilberbelastung hin untersucht werden. Mit den Daten der Filets und Restfische wurde die jeweilige Quecksilber-Ganzfischkonzentration berechnet. Die Gesamtquecksilberanalysen der gefriergetrockneten Einzelfisch- und Mischproben wurden gemäß einer Richtlinie der Umweltprobenbank des Bundes mit einem Quecksilberfeststoff-Analysator durchgeführt. Die Messunsicherheit im mittleren Messbereich der Analysenmethode lag bei 3 - 5 % und im Bereich der Bestimmungsgrenze bei 5 - 10 %. Die Bestimmungsgrenze lag bei 0,4 ng/g. Zur Überprüfung der Richtigkeit und Reproduzierbarkeit wurden regelmäßig zertifiziertes Referenzmaterial und laborinterne Qualitätssicherungsproben untersucht.

Die Quecksilberkonzentrationen in den Rotaugen lagen unter dem Durchschnitt aller Fischproben und die der Flussbarsche darüber. Die höchsten Quecksilberkonzentrationen fanden sich in Fischen von der Elbe (Schönebeck), die niedrigsten in denen aus dem Starnberger See (für die untersuchten

Binnengewässer) sowie im Küstengewässer Kleines Haff (Ostsee). Die Korrelation zwischen Fischlänge und Quecksilberkonzentration im Filet ist für den Gesamtdatensatz hoch signifikant, wobei die Korrelation anscheinend von einigen großen/alten Fischen im Datensatz beeinflusst wird. Betrachtet man nur die gemäß RAKON-Arbeitspapier relevanten Fischlängen, zeigt sich aber keine signifikante Korrelation. Dagegen fanden sich für die einzelnen Standorte hochsignifikante Korrelationen zwischen Fischlänge und Quecksilberkonzentration im Filet. Die Korrelation zwischen Quecksilbergehalten im Filet und dem Alter der Fische erwies sich ebenfalls als hoch signifikant, aber weniger aussagekräftig, da die Auflösung des Alters nur gering ist (Inkrementen von ganzen Jahren). Auffallend ist, dass die Variabilität der Quecksilbergehalte mit höherem Alter ansteigt.

Da für Quecksilber sowohl Einzelfische untersucht wurden als auch die gebildeten Mischproben, können die Quecksilbergehalte der Mischproben mit den aus den Einzelmessungen der Fische berechneten, nach Fischmassenanteil gewichteten Quecksilbermittelwerten verglichen werden. Insgesamt weisen 10 von 72 Filet- und Ganzfisch-Mischproben eine Abweichung von $> 10\%$ zwischen dem Messwert der Mischprobe und dem rechnerisch ermittelten gewichteten Mittelwert aus den Messwerten der Einzelfische auf. Die durchschnittliche Abweichung betrug $\pm 6\%$. Ursache für die Diskrepanzen ist vermutlich eine nicht vollständige Homogenisierung der gebildeten Mischproben, die teilweise mehrere Kilogramm Masse enthielten.

Am Beispiel Quecksilber kann auch der Einfluss der Fischanzahl auf die Variabilität der Stoffbelastung von Mischproben untersucht werden. Aus den Messdaten der Quecksilberanalytik der Einzelfischproben wurden die Mittelwerte der gebildeten Mischproben berechnet. Hierbei erfolgte keine Gewichtung nach Massenanteil, so dass die Daten nur eingeschränkt mit den tatsächlichen Messwerten der Mischproben vergleichbar sind. Die Daten erlauben die Einschätzung der Variabilität der Quecksilbergehalte der Einzelfische, die zur Bildung der Mischproben verwendet wurden. Die Standardabweichungen der für die gebildeten Mischproben berechneten Mittelwerte der Quecksilberkonzentrationen liegen im Bereich von $9 - 51\%$ für die Filetproben und $8 - 47\%$ für die Ganzfischproben. Die geringste Variabilität sowohl für die Filet- als auch die Ganzfischproben zeigten die elf 3 - 4 Jahre alten Flussbarsche aus der Elbe und die höchste die acht 5 - 7 Jahre alten Brassens aus dem Kleinen Haff. Ein Zusammenhang zwischen Variabilität und Parametern wie Fischalter und Fischanzahl oder Höhe der Quecksilberbelastung war nicht zu erkennen.

Weiterhin kann der aus den Quecksilber-Einzelfischdaten kalkulierte Gehalt einer Mischprobe mit den gemessenen Konzentrationen der tatsächlich gebildeten Mischprobe verglichen werden. Dazu wurde die Bildung von Mischproben mit unterschiedlichen Individuenzahlen simuliert. Die Simulation umfasste jeweils mindestens 50 zufällige Mischungen. Mit zunehmender Anzahl an Fischen sank die Variabilität der Mischungen. Ab $n = 5$ lagen die Mittelwerte der Mischproben in einem Bereich von $\pm 20 - 30\%$ des Mittelwerts des Gesamtpools von 10 Fischen.

Auf Basis bereits vorliegender Daten zeichnete sich im Projektverlauf ab, dass die Konzentrationen bestimmter organischer prioritärer Stoffe in den meisten untersuchten Fischen in Deutschland unter der UQN-konformen Bestimmungsgrenze (BG) liegen (d.h., $BG < 30\%$ der UQN). Dies gilt insbesondere für Dicofol und HCB. Aus diesem Grund wurden diese beiden Stoffe in diesem Projekt nicht bei der Analytik auf prioritäre Stoffe berücksichtigt. Es war nicht davon auszugehen, dass bei der Untersuchung von Fischen von den ausgewählten Standorten genügend Messdaten oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden würden, die eine weitergehende Auswertung ermöglichen würden.

Die Analytik auf die übrigen organischen prioritären Stoffe wurde durch die Eurofins GfA Lab Service GmbH, Hamburg, durchgeführt. Soweit möglich (d.h. bei Verfügbarkeit geeigneter isopenmarkierter Standards) wurde die Isotopenverdünnungsmethode eingesetzt. PCDD/F + dl-PCB wurden mit geeigneten organischen Lösungsmitteln aus Biotaprobenn extrahiert, die Extrakte durch Säulenchromatografie aufgereinigt und mittels hochauflösender Gaschromatografie/Massenspektrometrie-Kopplung (HRGC/HRMS) analysiert. Die Daten werden WRRL-konform als Summen der Toxizitätsäquivalente

(TEQ) unter Berücksichtigung der toxikologischen Äquivalenzfaktoren der Weltgesundheitsorganisation von 2005 (WHO₂₀₀₅-TEQ) berichtet. PBDE wurden aus gefriergetrockneten Proben extrahiert, die Extrakte aufgereinigt und mittels Gaschromatografie/Massenspektrometrie (GC-MS) quantifiziert. HBCDD wurde ebenfalls nach Gefrier Trocknung mit geeigneten organischen Lösungsmitteln aus den Biotaprobe extrahiert und nach Aufreinigung der Extrakte mittels Flüssigchromatografie/Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS) quantifiziert. Perfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) einschließlich PFOS wurden aus gefriergetrockneten Proben extrahiert, die Extrakte mittels dispersiver Festphasenextraktion mit Aktivkohle aufgereinigt und mittels LC-MS/MS quantifiziert. HCB wurde nach Verreiben der Biotaprobe mit Natriumsulfat mit geeigneten organischen Lösungsmitteln extrahiert, der Extrakt durch Säulenchromatografie aufgereinigt und mittels GC-HRMS analysiert.

Zur Qualitätssicherung der analytischen Ergebnisse wurden verschiedene Maßnahmen durchgeführt. Für jede Probe wurden Wiederfindungsraten bestimmt und die Verwendbarkeit der Daten mittels geeigneter Akzeptanzkriterien geprüft. Bestimmungsgrenzen und Messunsicherheiten wurden spezifisch für jeden Stoff und jede Probe bestimmt. Die Ermittlung der Messunsicherheit erfolgte als Expertenschätzung auf Basis langjähriger Erfahrung mit den angewendeten Methoden unter Berücksichtigung von Präzisionsdaten aus Validierungen bzw. der Auswertung von Kontrollkarten. Im Rahmen der Untersuchungen wurden Blindproben parallel zu den Fischproben analysiert, die aber keine Hinweise auf mögliche Kontamination der Proben durch verwendete Chemikalien und Laborgeräte erkennen ließen. Zum Beleg der Reproduzierbarkeit wurden parallel zu jedem Probensatz Qualitätssicherungsproben analysiert. Die Richtigkeit der Analysenergebnisse wurde durch regelmäßige Analyse von zertifiziertem Referenzmaterial bzw. durch regelmäßige Teilnahme an Laborvergleichsuntersuchungen sichergestellt.

Obwohl die untersuchten Proben weder räumlich noch zeitlich als repräsentativ angesehen werden können und nicht alle Mischproben die Vorgaben des RAKON-Arbeitspapiers erfüllen, können die Ergebnisse, zusammen mit anderen verfügbaren Daten, Hinweise darauf geben, bei welchen Stoffen mit Überschreitungen der UQN zu rechnen ist und welche eher unproblematisch sind.

Zunächst wurde ein direkter Vergleich der Konzentrationen der prioritären Stoffe aller untersuchten Filet- und Ganzfisch-Mischproben mit den entsprechenden UQN durchgeführt. Bis auf Quecksilber waren die Konzentrationen der untersuchten Stoffe in den Ganzfischen fast immer höher als in der zugehörigen Filetprobe. Eine Ausnahme bildet hier vor allem HBCDD, für das in Einzelfällen auch höhere Werte im Filet gefunden wurden.

Bei PCDD/F + dl-PCB gab es im Datensatz nur wenige Überschreitungen der UQN von 0,0065 µg/kg im Frischgewicht (FG) als WHO₂₀₀₅-TEQ (in Ganzfisch-Mischproben: zwei aus der Elbe, eine aus der Mosel und alle sechs aus der Havel). Die dl-PCB dominierten im Gesamtwert dieses Parameters. Die ndl-PCB, die hier zusätzlich untersucht wurden (keine prioritäre Stoffgruppe), lagen im Konzentrationsbereich von 0,1 bis ca. 64 µg/kg FG im Filet (9 bis ca. 280 µg/kg FG Ganzfisch). Höhere Werte fanden sich vor allem in den Havel-, Elbe- und Moselproben, niedrige Werte in Proben aus dem Starnberger See und dem Kleinen Haff. Die UQN für PBDE (0,0085 µg/kg FG) wurde sowohl in den Filet- als auch in den Ganzfischproben an allen Standorten überschritten. Für HBCDD lagen alle Fischbelastungen deutlich unter der UQN von 167 µg/kg FG. Die höchste gefundene Konzentration lag bei etwa 20 % der UQN (Flussbarsch-Ganzfisch, Elbe). Auffällig war, dass es bei diesem Stoff teilweise deutliche Unterschiede in der Belastung von Ganzfisch- und zugehöriger Filetprobe gab (insbesondere bei den Konzentrationsspitzen). Dies könnte auf eine Kontamination der Proben bei der Bearbeitung oder Analytik hinweisen. Höhere Belastungen mit HBCDD zeigten sich in Elbe- und Weserfischen, eher wenig belastet (bis auf Ausreißer) waren Fische aus dem Starnberger See und dem Kleinen Haff. Für HCB war die Überschreitung der UQN (10 µg/kg FG) bei allen Ganzfischproben aus der Elbe auffällig. Etwas höhere HCB-Belastungen fanden sich außerdem an Weser und Havel. An allen anderen untersuchten

Standorten zeigte sich eine eher geringe HCB-Belastung. Die Belastung der Fischproben mit Heptachlor/Heptachlorepid lag unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenzen (Summenwerte < 0,2 - 0,3 µg/kg FG). Eine Beurteilung einer möglichen UQN-Überschreitung war allerdings nicht möglich, da die UQN mit 0,0067 µg/kg FG deutlich niedriger ist.

Die UQN von PFOS (9,1 µg/kg FG) wurde vorwiegend in Ganzfischproben überschritten. Die höchsten Belastungen fanden sich meist bei Flussbarschen (am deutlichsten an Havel und Mosel; Ausnahme: Elbe, dort sind die älteren Brassen höher belastet). Auch bei PFOS zeigte sich eine vergleichsweise geringere Belastung von Fischen aus dem Starnberger See und dem Kleinen Haff.

Fast alle Quecksilber-Mischproben wiesen Überschreitungen der UQN von 20 µg/kg FG auf. Einzige Ausnahmen waren die Rotaugen-Proben (Filet und Ganzfisch) aus der Mosel, eine Brassen-Ganzfischprobe aus der Havel und alle Ganzfisch- sowie vier Filetproben aus dem Kleinen Haff. Generell waren die Konzentrationen im Filet - außer bei einzelnen, niedrig belasteten Fischen - höher als im Ganzfisch. Eine Tendenz von steigenden Quecksilberkonzentrationen mit höherer Trophiestufe war nicht überall eindeutig zu erkennen (teilweise lagen die trophischen Positionen von Döbeln und Rotaugen bzw. Brassen und Rotaugen an einem Standort relativ eng beieinander). An der Mosel, wo ein deutlicher Abstand der trophischen Positionen zwischen Döbeln/Rotaugen und Flussbarschen zu finden war, erwies sich der Unterschied in der Quecksilberbelastung als signifikant. Dagegen waren die Unterschiede der Quecksilbergehalte bei Fischen aus der Havel gering, obwohl sich die mittels Stabilisotopenanalytik bestimmten trophischen Positionen der Rotaugen und Brassen ebenfalls deutlich von denen der Flussbarsche unterschieden.

Für Rotaugen und Flussbarsche, für die Probenahmen an allen Standorten möglich waren, wurden die Daten aggregiert, um einen Vergleich zu ermöglichen. Bei der Betrachtung der Mittelwerte der Konzentrationen der untersuchten Stoffe zeigten sich interessanterweise keine großen Unterschiede. Einzig bei PFOS, Quecksilber und HCB (eingeschränkt auch bei PCDD/F + dl-PCB und ndl-PCB) war die mittlere Belastung von Flussbarschen höher als die von Rotaugen. Klare Unterschiede zeigten sich aber beim Verhältnis der Stoffkonzentrationen in Ganzfisch und Filet: Bei Flussbarschen lagen die Ganzfisch/Filet-Faktoren bei allen Stoffen mit Ausnahme von Quecksilber immer höher als bei Rotaugen (für die lipophilen Stoffe außer HBCDD bei ca. 3 - 5 für Rotaugen und 5 - 9 für Flussbarsche; für HBCDD bei ca. 1,3 für Rotaugen und 4 für Flussbarsche; für PFOS bei ca. 2 für Rotaugen und 3 für Flussbarsche). Diese Unterschiede beruhen vermutlich darauf, dass bei Flussbarschen das Fettverhältnis Ganzfisch/Filet höher ist als bei Rotaugen (Faktor 4,4 im Vergleich zu 3,6 im Durchschnitt aller Fischarten; Flussbarsche hatten im Vergleich zu den anderen Fischarten relativ niedrige Fettgehalte im Filet). Bei Quecksilber zeigte sich beim Ganzfisch/Filet-Faktor dagegen kein Unterschied zwischen Flussbarschen und Rotaugen (Faktor für beide ca. 0,8).

Für zwei Standorte lagen ausreichend viele vergleichbar große Fische beider Geschlechter einer Spezies vor, so dass jeweils eine rein männliche und eine rein weibliche Mischprobe dieser Art gebildet werden konnte. Der Vergleich der Messergebnisse dieser Paare erlaubt es, erste Schlüsse zu möglichen geschlechtsspezifischen Unterschieden in der Belastung zu ziehen. Die Filet- und Ganzfisch-Mischproben aus dem Starnberger See mit männlichen Rotaugen zeigten im Vergleich zu den weiblichen Fischen deutlich höhere Gehalte für ndl-PCB, PBDE, PCDD/F + dl-PCB und HBCDD (hier nur im Ganzfisch). Diese Ergebnisse lassen sich vermutlich durch den höheren Fettgehalt in der rein männlichen Ganzfisch-Mischprobe erklären (6,1 % verglichen mit 5,4 % in der rein weiblichen Ganzfischprobe; kein signifikanter Unterschied bei den Filet-Mischproben). Aber auch bei Quecksilber fanden sich etwas höhere Konzentrationen bei den männlichen Fischen (+5 % bzw. +7 % für Filet und Ganzfisch, beide signifikant). Bei den Rotaugen aus dem Kleinen Haff waren männliche Fische ebenfalls meist stärker belastet (HBCDD, HCB, PBDE, PFOS) und wiesen in der Ganzfisch-Mischprobe höhere Fettgehalte auf als weibliche Tiere (8,4 % gegen 7,7 %; kein signifikanter Unterschied bei den Filet-Mischproben). Bei Quecksilber waren dagegen die weiblichen Rotaugen etwas höher belastet als die

männlichen (+8 % bzw. +24 % für Filet und Ganzfisch, beide signifikant). Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass in diesen Vergleichen die Konzentration einiger organischer Schadstoffe in den männlichen Fischen an beiden untersuchten Standorten eher höher lag. Bei Quecksilber war die Tendenz an beiden Standorten unterschiedlich. Allerdings war die Größenordnung der Unterschiede bei Quecksilber auch geringer als bei den lipophilen Stoffen.

Im EU-Guidance-Dokument zum Biotamonitoring werden verschiedene Möglichkeiten der Normalisierung vorgestellt. Diese wurden hier auf ihre Anwendbarkeit untersucht. Um Vergleiche durchzuführen, wurden die Analyseergebnisse der lipophilen prioritären Stoffe auf einen einheitlichen Fettgehalt von 5 % im Frischgewicht umgerechnet. Dieser Standard-Lipidgehalt von 5 % wurde z.B. in die OECD 305-Richtlinie für die Untersuchung der Biokonzentration in Fischen aufgenommen, um durch eine Normalisierung die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu verbessern.

Für PFOS- und Quecksilbergehalte wurde jeweils eine Umrechnung auf einen einheitlichen Trockenmasseanteil von 26 % im Frischgewicht durchgeführt. Weiterhin wurden die Schadstoffkonzentrationen auf eine einheitliche trophische Position der Fische normalisiert (trophische Position von 4 für Raubfische). In die Berechnung geht die tatsächlich bestimmte trophische Position ein (berechnet aus den $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ -Stabilisotopenverhältnissen für Filet und Restfisch der entsprechenden Mischproben) sowie substanzspezifische trophische Magnifikationsfaktoren (TMF), die die Anreicherung eines Stoffes in einem Nahrungsnetz beschreiben. Für die Berechnung wurden publizierte TMF-Werte verwendet.

Im Vergleich zu den gemessenen frischgewichtsbezogenen Daten führt die Normalisierung auf 26 % Trockenmasse tendenziell zu höheren Gehalten im Filet (da diese weniger als 26 % Trockenmasse enthalten), während die Konzentrationen im Ganzfisch weitgehend unverändert bleiben oder sich nur leicht erhöhen (da Ganzfische etwa 26 % Trockenmasse enthalten). Damit ergibt sich für PFOS auch eine geringe Angleichung zwischen Filet- und Ganzfischergebnissen: der Mittelwert aller Ganzfisch-/Filet-Verhältnisse liegt für die gemessenen frischgewichtsbezogenen Daten bei 2,6 und bei den trockenmassenormalisierten Werten bei 1,9. Bei Quecksilber sind die Konzentrationen im Filet höher als im Ganzfisch, so dass die Trockenmassenormalisierung hier nicht zu einer Angleichung der Quecksilberbelastung im Filet und Ganzfisch führt, sondern, im Gegenteil, zu einer Spreizung. Die entsprechenden Ganzfisch-/Filet-Verhältnisse für Quecksilber liegen bei den gemessenen frischgewichtsbezogenen Daten bei 0,8 und bei den trockenmassenormalisierten Daten bei 0,6.

Hinsichtlich der Überschreitungen der UQN ergeben sich für PFOS und Quecksilber keine großen Veränderungen durch die Normalisierung. So ändert sich die Bewertung nach der Trockenmassenormalisierung bei PFOS nur bei den zwei Filet-Mischproben von Flussbarschen und je einer Ganzfisch-Mischprobe von Döbeln und Rotaugen aus der Weser, die nach der Normalisierung über der UQN von 9,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ PFOS liegen.

Auch für Quecksilber sind es nur einzelne Proben, für die sich die Bewertung durch diese Normalisierung ändert. Betroffen sind eine Filet-Mischprobe von Rotaugen aus der Mosel sowie drei Proben aus dem Kleinen Haff (je eine Filet-Mischprobe von Rotaugen und Flussbarschen und eine Ganzfisch-Mischprobe der Flussbarsche), die nach der Trockenmassenormalisierung einen Quecksilbergehalt über der UQN von 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG aufweisen.

Nach Hebert und Keenleyside (1995) sollte vor einer Lipidnormalisierung geprüft werden, ob eine Korrelation zwischen Fettgehalt und Schadstoffgehalt besteht, sich der Stoff also im Fett anreichert. Für die hier erhobenen Fischbelastungsdaten wurde daher untersucht, ob Korrelationen zwischen den Schadstoffgehalten der Filet- bzw. Ganzfisch-Mischproben und den Fettgehalten der Proben besteht. Betrachtet wurden einerseits alle 36 Mischproben und andererseits nur die 20 Mischproben mit Fischen der empfohlenen RAKON-Altersklassen. Die Auswertung erfolgte sowohl mit allen Daten als auch mit den Datensätzen, bei denen Ausreißer eliminiert worden waren. Nur für einzelne der

untersuchten lipophilen Stoffe wurden signifikante Korrelationen gefunden (z.B. für HCB nach Eliminierung der Ausreißer). Trotz fehlender Korrelationen zwischen Fett- und Stoffgehalten wird jedoch davon ausgegangen, dass eine Fettnormalisierung möglich ist, weil die Anforderung einer Korrelation zwischen Stoff- und Fettgehalten nur dann sinnvoll erscheint, wenn die Organismen einer ähnlichen Exposition mit den zu untersuchenden Stoffen ausgesetzt sind. Ist die Exposition unterschiedlich, reichern sich in den höher exponierten Fischen auch größere Stoffmengen an (z.B. zu erkennen an der hohen Belastung der Elbe-Fische mit HCB). Betrachtet man nur die Daten eines Standorts, so zeigten sich für die Fische teilweise signifikante Korrelationen zwischen Fett- und Stoffgehalten lipophiler Stoffe (z.B. für HCB oder ndl-PCB).

Im Vergleich zu den gemessenen frischgewichtsbezogenen Daten führt eine Normalisierung auf 5 % Fett zu höheren Gehalten der lipophilen Stoffe im Filet (da diese weniger als 5 % Fett enthalten) und vorwiegend niedrigeren Gehalten im Ganzfisch (da diese überwiegend mehr als 5 % Fett enthalten). Damit ergibt sich auch eine gewisse Angleichung zwischen Filet- und Ganzfischkonzentrationen. Für PCDD/F + dl-PCB, ndl-PCB und PBDE verringerte sich der mittlere Faktor zwischen Ganzfisch- und Filet-Konzentrationen von etwa 5,0 - 5,5 bei den gemessenen frischgewichtsbezogenen Daten auf etwa 1,5 - 2,0 bei den 5 % fettnormalisierten Daten. Bei HCB änderte sich der mittlere Faktor von 3,8 (FG gemessen) auf 1,1 (5 % Fett) und bei HBCDD von 1,7 (FG gemessen) auf 0,4 (5 % Fett).

Auf die Bewertung hinsichtlich UQN-Überschreitungen wirkt sich die Fettnormalisierung jedoch kaum aus. Die PBDE-UQN wurde mit und ohne Fettnormalisierung in allen Proben überschritten. Bei HBCDD wiederum lagen die Konzentrationen in allen Proben so weit unterhalb der UQN, dass es auch nach der Fettnormalisierung nicht zu Überschreitungen kam. Auch für HCB änderte sich wenig: wo Überschreitungen gefunden wurden (Elbe), waren diese auch nach der Normalisierung vorhanden (auch im Ganzfisch, wo die Fettnormalisierung zu niedrigeren Werten führte); an den anderen Standorten waren die Gehalte auch nach der Normalisierung sowohl im Ganzfisch als auch im Filet unterhalb der UQN. UQN-Überschreitungen nach Fettnormalisierung zeigten sich bei einzelnen Mischproben für PCDD/F + dl-PCB (Elbe, Mosel und Havel) und HCB (Elbe). Am stärksten wirkte sich die Fettnormalisierung bei der Bewertung von PCDD/F + dl-PCB in Havelfischen aus, wo die Konzentrationen in drei Filetproben nach der Fettnormalisierung über der UQN lagen.

Je nach Ziel der Fettnormalisierung sollte geprüft werden, ob der aktuell verwendete Zielwert von 5 % Fett relevant ist. Dieser liegt nahe am hier gefundenen Durchschnitt aller Ganzfische (Mittelwert 5,2 %; Bereich 1,6 - 8,4 %). Filets hatten dagegen deutlich niedrigere Fettgehalte (1,5 %; 0,6 - 2,6 %).

Wie oben angeführt, wird im EU-Guidance-Dokument zum Biotamonitoring zusätzlich zur Normalisierung auf einen einheitlichen Fettgehalt (für lipophile prioritäre Stoffe) bzw. Trockenmassegehalt (für PFOS und Quecksilber), auch eine Normalisierung auf eine einheitliche Trophiestufe empfohlen. Im Vergleich zu den frischgewichtsbezogenen Daten und den auf 26 % Trockenmasseanteil bzw. 5 % Fett im Frischgewicht normalisierten Daten zeigen sich bei der Normalisierung unter zusätzlicher Einbeziehung der trophischen Position höhere Gehalte im Filet und Ganzfisch. Diese beruhen zum einen auf dem TMF des jeweiligen Stoffes (da > 1), zum anderen auf der Differenz zwischen der bestimmten mittleren trophischen Position der Fische in den Mischproben und der trophischen Position von 4, auf die normalisiert wird. Da fast alle Mischproben trophische Positionen unter 4 hatten, erhöht diese Normalisierung die Konzentrationen, die sich aus der alleinigen Fett- bzw. Trockenmassenormalisierung ergeben.

Besonders deutlich wirkt sich die kombinierte Trockenmasse- bzw. Fett- und Trophiestufennormalisierung beispielsweise auf Quecksilber und PFOS aus, da diese relativ hohe TMF-Werte aufweisen. Unter den Fischarten wirkt sich die Trophiestufennormalisierung am stärksten auf Brassen, Döbel und Rotaugen aus, da hier die Differenz der trophischen Positionen zur Stufe 4 am größten ist (bis zu 1,2 Trophiestufen) und am geringsten auf Flussbarsche (je nach Standort Differenz der trophischen Positionen 0 - 0,7).

Bei PFOS führt die kombinierte Trockenmasse- und Trophiestufennormalisierung für die meisten Mischproben zu Überschreitungen der UQN. Nach der Normalisierung zeigen die Fischproben aus dem Starnberger See die geringsten Belastungen. Bei Quecksilber führt die kombinierte Normalisierung zum Teil zu deutlich höheren UQN-Überschreitungen als ursprünglich beobachtet. Auch für PCDD/F + dl-PCB zeigen sich nach der kombinierten Fett- und Trophiestufennormalisierung eine Reihe von UQN-Überschreitungen (z.B. für Proben von der Elbe, Mosel und Havel). Die PBDE-Konzentrationen steigen durch die zusätzliche Trophiestufennormalisierung zwar auch, an der Bewertung ändert sich aber nichts, da die UQN auch ohne Normalisierung überschritten war. Bei HCB führt die Trophiestufennormalisierung nur in einem Fall zu einer geänderten Bewertung (Havel, geringe Überschreitung bei einer Mischprobe der Brassen-Ganzfische). Die HCB-Konzentrationen der Elbe-Fische liegen nach der zusätzlichen Trophiestufennormalisierung bis zu einem Faktor von 10 über der UQN.

Für die Umrechnung von Schadstoffgehalten im Filet auf den Ganzfisch und umgekehrt wurde das Verfahren nach Bevelhimer et al. (1997) eingesetzt, das im EU-Guidance-Dokument zum Biotamonitoring für die Ableitung von Umrechnungsfaktoren oder Umrechnungsfunktionen vorgeschlagen wird. Bei dieser Auswertung wird die Korrelation zwischen den Schadstoffgehalten in Filet- und Ganzfisch-Mischproben geprüft. Je nach Güte der Korrelation wird entweder ein konstanter Faktor oder eine Umrechnungsfunktion (Regressionsgleichung) für die Berechnung gewählt. Da die Daten häufig nicht normalverteilt sind, werden die Konzentrationswerte vor Prüfung der Korrelation logarithmiert. Für die prioritären Stoffe ergab die Auswertung des Gesamtdatensatzes, dass für HCB, PBDE, HBCDD und PFOS Umrechnungsfaktoren anzuwenden sind und für PCDD/F + dl-PCB, ndl-PCB und Quecksilber Umrechnungsfunktionen. Werden nur die Mischproben mit RAKON-konformem Fischalter berücksichtigt, so sind für alle Stoffe einschließlich Quecksilber Umrechnungsfaktoren anzuwenden. Die Umrechnungsfaktoren, die aus dem Gesamtdatensatz stammen, unterscheiden sich nicht sehr von denen, die mit dem Datensatz der RAKON-konformen Mischproben berechnet wurden. Erkennbar ist, dass die hohe Belastung der Elbefische mit HCB die Auswertung für diesen Stoff nicht beeinflusste. Die Umrechnungsfaktoren mit und ohne Berücksichtigung der Elbe-Fische unterscheiden sich kaum. Dagegen änderte sich für HBCDD der Faktor, wenn Ausreißer im Datensatz entfernt wurden. Alternativ wurden auch Umrechnungsfunktionen bzw. -faktoren abgeleitet, mit denen für lipophile Stoffe aus den fettnormalisierten Filet- die entsprechenden Ganzfischkonzentrationen berechnet werden können.

Zum Vergleich und zur Einordnung der gefundenen Belastungsdaten der Fische wurden Monitoringdaten aus Deutschland und anderen europäischen Staaten recherchiert. Die Untersuchung von Fischproben im Rahmen der Gewässerüberwachung hat in den Bundesländern unterschiedlich lange Tradition. In einigen Bundesländern bzw. Flussgebietsgemeinschaften werden schon seit mehreren Jahrzehnten bestimmte ubiquitäre Schadstoffe beispielsweise in Fischfilet oder -leber untersucht. Andere Bundesländer begannen erst in den letzten Jahren mit Biota-Untersuchungen, um die Vorgaben der WRRL umzusetzen. Aus einigen der erst seit kurzem im Biotamonitoring aktiven Bundesländern liegen noch keine publizierten Daten vor. Dagegen stehen z.B. aus Niedersachsen, Schleswig-Holstein, Thüringen oder von der Flussgebietsgemeinschaft (FGG) Elbe Daten für Vergleiche und für die Einordnung der hier gefundenen Stoffbelastungen zur Verfügung.

Direkt vergleichbar sind allerdings nur die Belastungsdaten von Fischen eines Standorts (oder evtl. der Fische eines Flussabschnitts) aus nicht zu weit auseinanderliegenden Jahren. Insgesamt kann der Vergleich aber Hinweise auf die Plausibilität der nachgewiesenen Stoffgehalte geben. Der Datenvergleich bestätigt beispielsweise, dass die UQN für Quecksilber und PBDE fast flächendeckend überschritten werden. Im Gegensatz dazu werden die UQN für HBCDD, HCB und Dicofol durchgehend eingehalten und auch PCDD/F + dl-PCB und HCB liegen in den Proben der meisten Messstellen unterhalb der jeweiligen UQN. Deutlich heterogener ist das Bild für PFOS: hier belegen UQN-Überschreitungen, dass einige Messstellen höher belastet sind. Die UQN für Heptachlor und Heptachlorepoxid

konnte in vielen Fällen nicht überprüft werden, weil die verwendeten analytischen Messmethoden nicht ausreichend empfindlich waren (BG > UQN).

Exemplarische Ergebnisse aus anderen europäischen Staaten ergeben ein ähnliches Bild. Schweden berichtet ebenfalls von flächendeckenden Überschreitungen der UQN für Quecksilber und PBDE, und auch die UQN für PFOS wird von Süßwasserfischen häufig nicht eingehalten. Hohe Konzentrationen an PCDD/F + dl-PCB finden sich in Fischen in schwedischen Binnengewässern. Weiterhin liegt auch die HBCDD-Belastung von Fischen immer und die HCB-Belastung überwiegend unterhalb der jeweiligen UQN.

Auf Grundlage der in diesem Projekt generierten Daten wurde schließlich versucht, wichtige Aspekte des Fischmonitorings zu identifizieren und Empfehlungen für eine optimale Umsetzung zu geben.

Fischarten: Die hier an mehreren Gewässern untersuchten Fischarten Döbel, Rotaugen, Brassen und Flussbarsch erfüllen die Voraussetzungen für den Einsatz im Biotamonitoring von prioritären Stoffen für die WRRL und erwiesen sich in der praktischen Umsetzung als geeignet. Zumindest zwei Fischarten pro Standort waren jeweils in ausreichender Abundanz vorhanden. Mit Ausnahme von Brassen konnten an fast allen Standorten Fische im gewünschten Alter beprobt werden (je nach Art 3 - 4 bzw. 3 - 5 Jahre).

Fischlänge: Ein wesentliches Kriterium zur Auswahl der für das Biotamonitoring empfohlenen Fischgrößen ist, dass diese möglichst dem Nahrungsspektrum des betrachteten Schutzguts entsprechen. Für das Schutzgut „Menschliche Gesundheit“ (Verzehr von Fisch), das den UQN für PCDD/F + dl-PCB, PBDE, HCB, Heptachlor/Heptachlorepoxyd und PFOS zugrunde liegt, spielen eher die Filets von größeren Fischen (> 30 cm) eine Rolle. Für Dicofol, HBCDD, HCB und Quecksilber basieren die UQN dagegen auf dem Schutzgut „Verhinderung der Sekundärvergiftung von Wildtieren“. Hier erscheinen eher kleinere Fische relevant, da nur sehr große Spitzenprädatoren größere Exemplare als Nahrung nutzen.

Fischalter: Insgesamt erscheint die Empfehlung nach RAKON-Arbeitspapier IV.3, je nach Fischart 3 - 4 bzw. 3 - 5 jährige Fische zu beproben, praktikabel, wobei die Ableitung standortspezifischer Längen-/Altersbeziehungen empfohlen wird. Allerdings können die Fische verschiedener Standorte bei einer altersbasierten Auswahl je nach gewähltem Altersbereich und anderer Faktoren (z.B. Nahrungsbedingungen in den Gewässern) stark unterschiedliche Größen haben.

Geschlecht: Aus Praktikabilitätsgründen erscheint es nicht sinnvoll, Fische für das Biotamonitoring geschlechtsspezifisch auszuwählen. Der Aufwand zur Umsetzung wäre relativ hoch, da die Zahl der benötigten Fische ansteigt (die Geschlechtsbestimmung erfolgt üblicherweise erst beim Sezieren). Bisher gibt es keine Belege, dass es große geschlechtsspezifische Unterschiede bei Fischen gleichen Alters gibt, die sich z.B. nicht durch andere Faktoren erklären lassen (z.B. unterschiedliche Fettgehalte oder unterschiedliche Größe). Es wird aber empfohlen, das Geschlecht zu bestimmen und als Zusatzinformation zu den Belastungsdaten zu berichten.

Fischanzahl: Um alle Untersuchungen auf die in Fischen zu überwachenden prioritären Stoffe mit der erforderlichen Empfindlichkeit (Bestimmungsgrenze maximal 30 % der Umweltqualitätsnorm) durchführen zu können, werden mindestens etwa 100 g Probenmaterial benötigt. Von kleineren Fischen sind damit mehrere Exemplare für eine Untersuchung erforderlich. Gemäß OGeWV sind für Trenduntersuchungen mindestens zehn Individuen zu verwenden. Diese Vorgabe der Fischanzahl erscheint auch für das Überwachungsmonitoring als geeignet und wurde in das RAKON-Arbeitspapier IV.3 übernommen. Wenn die untersuchten Fische bezüglich Größe bzw. Alter sehr homogen sind, wird im RAKON-Arbeitspapier auch eine geringere Anzahl von Fischen als ausreichend angesehen. Die hier durchgeführten Untersuchungen an Einzelfischen auf Quecksilber deuten darauf hin, dass bei einer altersbasierten Auswahl eine Individuenanzahl von 6 - 7 eine ausreichend repräsentative Stichprobe darstellen kann.

Fischgewebe: Für Dicofol, HBCDD, HCBd und Quecksilber basieren die UQN auf dem Schutzgut „Verhinderung der Sekundärvergiftung von Wildtieren“. Zur Abschätzung des Risikos erscheint hier die Untersuchung von Ganzfischen am sinnvollsten. Die UQN für PBDE, HCB, PFOS, PCDD/F + dl-PCB sowie Heptachlor/Heptachlorepid basieren dagegen auf dem Schutzgut „Menschliche Gesundheit“, für das das Filet die geeignete Untersuchungsmatrix ist. Gemäß RAKON-Arbeitspapier IV.3 wurde die deutsche Monitoringstrategie primär auf das Schutzgut „Menschliche Gesundheit“ ausgerichtet. Deshalb sollen die Stoffgehalte im essbaren Teil des Fisches (Filet) bestimmt werden. Im Rahmen dieses Projekts wurden Schadstoffkonzentrationen sowohl in Filet- als auch in Ganzfischproben (berechnet aus Filet- und Restfischproben) bestimmt, so dass Umrechnungsfaktoren bzw. -gleichungen gemäß dem Konzept von Bevelhimer et al. (1997) abgeleitet werden konnten. Hiermit ergibt sich die Möglichkeit, entsprechende schutzgutspezifische Umrechnungen vorzunehmen, wenn nur Filet oder nur Ganzfisch untersucht werden. Allerdings ist zu prüfen, inwieweit die Umrechnungen auf weitere Gewässer und andere Fischarten übertragbar sind.

Einzel- oder Mischproben: Im Hinblick auf die günstigeren Kosten bei der Analytik von Mischproben und der Möglichkeit, alle Schadstoffe aus einer Probe bestimmen zu können (was wiederum die Möglichkeit einer Plausibilitätsprüfung bietet), empfiehlt sich die Untersuchung geeigneter Mischproben. Allerdings ist eine gründliche Homogenisierung Voraussetzung für die Güte der Analyseergebnisse. In die Mischprobe sollten die einzelnen Fische proportional zu ihrer Gesamtmasse eingehen (z.B. ganzer Fisch bzw. ganze Filetmasse), da dies das Belastungsrisiko der Schutzgüter am besten abdeckt: auch bei der Nahrungsaufnahme durch Menschen bzw. Spitzenprädatoren werden kleine und große Fische proportional aufgenommen.

Fettnormalisierung: Für lipophile Stoffe wird häufig eine Normalisierung auf den Fettgehalt der Fische durchgeführt, um eine bessere Vergleichbarkeit der Daten zu erreichen. Für die Überprüfung des Einhaltens einer UQN erscheint es aber sinnvoller, keine Normalisierung vorzunehmen. Das Ziel des UQN-Vergleichs, nämlich das Risiko für Mensch oder Spitzenprädatör bei Aufnahme der jeweils am Standort vorkommenden Fische zu bewerten, lässt sich mit den tatsächlich gemessenen Konzentrationen am besten erreichen. Eine Normalisierung auf einen einheitlichen Fettgehalt kann für die Trendauswertung sinnvoll sein.

Trockenmassenormalisierung: Für Quecksilber und PFOS wird die Normalisierung auf eine einheitliche Trockenmasse als Möglichkeit diskutiert, unterschiedliche Datensätze vergleichbarer zu machen. Für die Überprüfung der Einhaltung einer UQN erscheint es aber generell sinnvoller, keine Normalisierung vorzunehmen, sondern die tatsächlich gemessenen Konzentrationen zu verwenden. Die hier im Projekt erhobenen Daten zeigen, dass die Normalisierung auf eine einheitliche Trockenmasse zwar für PFOS, nicht aber für Quecksilber zu einer Angleichung von Filet- und Ganzfischdaten führt. Eine Angleichung der Belastungsdaten unterschiedlicher Spezies wird mit der Normalisierung auf eine einheitliche Trockenmasse nicht erreicht. Für eine Trendauswertung kann aber eine Normalisierung auf einen einheitlichen Trockenmasseanteil sinnvoll sein.

Trophiestufenormalisierung: Eine Normalisierung auf eine einheitliche Trophiestufe (z.B. Raubfische) wird auf Basis der Projektergebnisse derzeit nicht empfohlen, da die Unsicherheit der momentan verfügbaren trophischen Magnifikationsfaktoren (TMF), die in die Kalkulation eingehen, zu groß ist. Generell würde diese Normalisierung, sofern keine Raubfische untersucht werden, zu teilweise deutlich höheren Belastungswerten für prioritäre Stoffe führen. Für den Vergleich der Belastungen verschiedener Fischarten an unterschiedlichen Standorten kann eine Normalisierung auf eine einheitliche Trophiestufe sinnvoll sein, vorausgesetzt, ein für das betrachtete Ökosystem relevanter TMF für den jeweiligen Stoff ist verfügbar. Für die Überprüfung des Einhaltens einer UQN erscheint es aber generell sinnvoller, keine Normalisierung vorzunehmen, sondern die tatsächlich gemessenen Konzentrationen zu verwenden.

Erfassen von Daten: Es wird empfohlen, die Originalmessdaten der prioritären Stoffe zusammen mit allen relevanten Parametern gemeinsam zu speichern, so dass gegebenenfalls eine Umrechnung (z.B. Normalisierung) auf Basis dieses Datensatzes erfolgen kann. Es wird vorgeschlagen, mindestens die folgenden Daten bzw. Metadaten zu erfassen: Fischart, Fischalter, Fischlänge, Fischgewicht, Geschlecht, tatsächliche trophische Position, Fettgehalt, Trockenmasseanteil, untersuchtes Gewebe, Angabe, ob Einzelfische oder Mischproben untersucht wurden, Fischanzahl, Art der Mischprobenbildung (gewichtet nach Fischmassenanteil oder gleiche Anteile), Stoffe, Mittelwerte der Stoffkonzentrationen, Art der Mittelwertberechnung bei Einzelfischen (gewichtet nach Fischmassen oder gleiche Anteile), Standardabweichungen.

Summary

The implementation of the Water Framework Directive (WFD, Directive 2000/60/EC) requires the reliable monitoring of the chemical status of water bodies. Next to substance concentrations in the water phase, contaminant levels in organisms become increasingly important. Directive 2013/39/EU introduced environmental quality standards (EQS) for biota for further eight priority substances in addition to those already existing for three chemicals. Nine of these Biota-EQS relate to fish, i.e., polybrominated diphenyl ethers (PBDE), hexachlorobenzene (HCB), dioxins and dioxin-like compounds (PCDD/F + dl-PCB), heptachlor and heptachlor epoxide, hexachlorobutadiene (HCBd), dicofol, hexabromocyclododecane (HBCDD), perfluorooctane sulfonic acid and its derivatives (PFOS), and mercury (Hg). With the exception of PFOS and mercury, all are classified as lipophilic.

In view of the increased importance of fish monitoring, a research project was initiated to acquire basics for a suitable fish monitoring concept that meets the requirements of the EQS-Directive 2013/39/EU and other requirements in the WFD context, and integrates the various objectives of WFD water monitoring, especially the EQS compliance monitoring and trend monitoring. In Germany, the EQS Directive was implemented with the Surface Water Ordinance (OGewV 2016). The requirements of the EQS-Directive and the OGewV on biota monitoring are substantiated in two documents, the EU Guidance Document No. 32 (EC 2014) on Biota Monitoring (the Implementation of Biota-EQS), and the Working Paper IV.3 on the “Framework Concept Monitoring” (German abbreviation RAKON) of the German Working Group of the Federal States on Water Issues (German abbreviation LAWA; LAWA-AO (2016)). The present investigations were carried out in accordance with these specifications and provide information on their suitability for practical implementation in German waters. Since routine water monitoring in Germany is the responsibility of the federal states, various aspects of biota monitoring were discussed with the responsible colleagues from the federal states during two expert meetings. Important results of these discussions were taken into account during the project work.

In the first step, the project focused on obtaining suitable fish samples at six selected sites in surface waters. Water bodies covered were the rivers Weser (sites Drakenburg and Schweringen), Elbe (Schönebeck), Moselle (Mehring and Kenn), and Havel (the lake-like section “Grosser Wannensee”), Lake Starnberg, and the coastal water lagoon “Kleines Haff” of the Baltic Sea. Three different fish species were sampled at each site in order to be able to compare their suitability as monitoring species. Each site was sampled once, either in 2016 or 2017, by taking 20 fish per species belonging to two length classes if possible. The collection of fish samples of defined length required good prearrangements that involved competent persons familiar with the respective water bodies and fish populations. The time required to obtain the desired samples per site was approximately two to three days.

Fish species covered were chub (*Squalius cephalus*), roach (*Rutilus rutilus*), bream (*Abramis brama*), perch (*Perca fluviatilis*), and whitefish (*Coregonus renke*), which are among the fish species recommended in the RAKON Working Paper IV.3 for monitoring in rivers, lakes and coastal waters of the Baltic Sea. The aim was to collect about ten fish per species that matched the size class recommended in the RAKON paper and additionally ten fish that were larger / older. Weight and length of each fish was recorded. Further processing took place either on site (Weser, Havel) or after transport to the Fraunhofer IME in Schmallenberg. In the latter case the freshly caught fish were stored on ice and were processed within 72 h after catch. Of each fish one fillet without skin was removed and the weights of the fillet and the remaining fish (carcass) were documented. If possible, also the sex of the fish was determined. This, however, was difficult especially when small fish were involved. Fish age was determined by the Institute for Applied Ecology (Institut für Angewandte Ökologie, Dr. Schwevers, Kirtorf-Wahlen) based on scales. A total of 365 fish were processed.

Because some species could be sampled at several sites, comparisons between sites can be made. Roach were caught in sufficient numbers at all six sites, but differed in age. The youngest (and smallest / lightest) roaches were found in the Weser, the oldest (largest / heaviest) in the Elbe and Havel. Bream were available at three sampling sites in sufficient numbers. Almost all bream were older than the 3 - 4 years recommended by the RAKON Working Paper. The oldest specimens were caught in the Havel. Length and weight of the bream were comparable at all sampling sites. It is noticeable that the relatively young breams from the Baltic Sea lagoon "Kleines Haff" already had similar lengths and weights as the older specimens from the Havel. Whitefish (*Coregonus renke*) were only caught in Lake Starnberg. All had the desired age of 3 - 4 years but were smaller than the size specified for this age group in the RAKON Working Paper IV.3. Perch were present at all sampling sites and sufficient numbers could be obtained everywhere except for the Elbe. The smallest / lightest / youngest individuals were caught in the Weser and Elbe. On average, perch from the Moselle were the largest and heaviest, followed by those from the Baltic Sea lagoon and the Havel.

For orientation purposes, a correlation between length and age classes is presented in the RAKON Working Paper IV.3 for those fish species recommended for biota monitoring. Since the fish length is easy to determine during sampling, it should be used to obtain fish of the desired age group during fishing. In the present study these specifications were compared with the age-length relationships determined for the respective fish species. The relationships were determined for each site separately as well as for the aggregated data of all sites. In summary, significant relationships between fish length and age were found for all fish species and at all sites (only exception: perch from the Elbe). However, the correlations differed between sites.

In accordance with RAKON Working Paper IV.3, the fish were selected and assigned to composite samples on the basis of fish age. As far as possible, the age classes of the species recommended in the RAKON Working Paper were considered when preparing site-specific composite samples. Fish that did not fall into the target age class were combined to further homogeneous composite samples based on length or weight (partly also sex). If possible, two composite samples were composed per species and site. Separate composite samples were prepared for fillets and residual fish. The composite samples were formed in such a way that the masses of fish used were proportional to the total mass of the respective fish. Thus, larger individuals contributed more mass to the respective composite samples than smaller ones. This approach is intended to simulate the actual risk for predators in the waters. The lowest number of fish in a composite sample was 6, the highest was 13.

Of the total 36 composite samples, 20 consisted of fish belonging to the age class recommended for the respective fish species in the RAKON Working Paper IV.3. Only for seven of these did the fish sizes also correspond to the recommendations of the RAKON Working Paper, i.e., only these composite samples fulfilled the RAKON criteria for fish length and age.

Stable isotope measurements were carried out for all individual fish and composite samples (determination of the $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios by agroisotop GmbH, Jülich). Stable isotope signatures of mussel samples from the same sites served as baseline for the calculation of the trophic position of the fish. Bivalve mollusks are filter feeders and have been assigned a trophic position of 2. The $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios increase towards organisms in higher trophic positions. The actual trophic positions of the fish at most sites deviated from those expected from literature data. Chub, for example, sometimes had higher values than expected (e.g., the same trophic level as roach in the Weser and Moselle), while trophic positions of perch were consistently lower than expected. At most sites the relative trophic levels were roach < bream < perch. At the site in the Baltic Sea lagoon, however, it was striking that most bream had a lower trophic level than roach.

Composite samples of fillet and residual fish were analyzed separately for fat content, dry matter content and concentrations of priority substances. Only two parameters, i.e., dry mass and mercury could be analyzed also in individual fish (fillet and residual fish) because these parameters require

only a small amount of sample material, and the total amount of available sample material was limited. The fillet- and residual fish data were used to calculate the corresponding parameters for the whole fish. These calculated values are referred to as whole fish data. It is assumed that the calculated values for whole fish correspond to those which would have been obtained by analyses of the original fish when considering the measurement uncertainties of the analytical methods.

Fat determinations according to the Smedes method (Smedes 1999) were carried out for the composite samples of fillets and residual fish. The fat content of the residual fish fraction was significantly higher than that of the fillets. Since the mass of the residual fish was greater than the fillet mass, the calculated fat contents for the whole fish were correspondingly higher than the fillet fat contents. The fat content ranged between 0.6 and 2.6 % in fillets and between 1.6 and 8.4 % in whole fish. Fish from the Baltic Sea lagoon "Kleines Haff" and the Weser had particularly high fat contents. The highest average fat contents in whole fish were found in chub and roach (mean value of all sites: 5.5 % and 6.1 %, respectively), the lowest in perch (mean values of all sites: 4.2 %). In fillet, fat contents were also lowest in perch (mean value of all sites: 0.9 %), while highest contents were detected in whitefish, roach and bream (mean values of all sites: 1.9 % for whitefish and roach, and 1.7 % for bream).

For the gravimetric determination of the dry matter fraction, aliquots of all individual fish samples and composite samples were freeze-dried. Generally, whole fish had a higher dry matter content than fillet (about 20 - 29 % vs. about 14 - 20 %). In the fillet composite samples, the highest average dry matter was found for whitefish (19.4 %) and the lowest for perch and bream (17.2 % and 17.3 %, respectively). For whole fish, the composite samples of roach had the highest dry matter content with 26.1 % on average and those of whitefish the lowest (22.1 %).

Since only relatively small sample amounts are required for mercury analysis, fillet and residual fish samples of all fish could be analyzed individually for their mercury contamination. The mercury whole fish concentration was calculated from the fillets- and residual fish data. The total mercury analyses of the freeze-dried individual fish and composite samples were carried out in accordance with a guideline issued by the German Environmental Specimen Bank using a mercury solids analyzer. The uncertainty of measurement was 3 - 5 % in the middle measuring range of the analysis method and 5 - 10 % in the range of the limit of quantification. The limit of quantification was 0.4 ng/g mercury. Certified reference material and laboratory internal quality assurance samples were regularly tested to verify trueness and reproducibility.

The mercury concentrations in roach were below the average of all fish samples and those in the perch above the average. The highest mercury concentrations were found in fish from the Elbe (Schönebeck), the lowest in those from Lake Starnberg (for the inland waters investigated) and from the coastal waters of the Baltic Sea lagoon (Kleines Haff). The correlation between fish length and mercury concentration in fillet is highly significant for the whole data set. However, the correlation seems to be influenced by a number of very large / old fish in the data set. If only the fish lengths relevant according to the RAKON Working Paper are considered, no significant correlation is found. On the other hand, highly significant correlations between fish length and mercury concentration in fillet were found for the individual sites. The correlation between the mercury content in fillet and the fish age was also highly significant, but less meaningful, as the resolution of the age is low (increments of whole years). It is noteworthy that the variability of mercury content increases with age.

Since for mercury both, individual fish and the prepared composite samples, were analyzed, the mercury contents of the composite samples can be compared with the average mercury levels calculated from the individual measurements of the fish and weighted according to fish mass fraction. In total, 10 out of 72 fillet and whole fish composite samples show a deviation of > 10 % between the measured value of the composite sample and the calculated weighted mean value from the measured concentrations of the individual fish. The average deviation was ± 6 %. The reason for this discrepancy

is probably an incomplete homogenization of the composite samples, which partly contained several kilograms of mass.

Based on the mercury data, the influence the number of fish in a composite sample has on the variability of the substance levels was investigated. The mean concentrations in the composite samples were calculated from the results of the mercury analysis of the individual fish samples. No weighting of the fish mass fractions was carried out, limiting the comparison of these data with the actual measured values of the composite samples. The data permit the estimation of the variability of the mercury contents of the individual fish used to form the composite samples. The standard deviations of the mean mercury concentrations calculated for the composite samples are in the range of 9 - 51 % for the fillet samples and 8 - 47 % for the whole fish samples. The lowest variability for both the fillet and whole fish composite samples was found in the eleven 3 - 4 year old perch from the Elbe and the highest in the eight 5 - 7 year old bream from the Baltic Sea lagoon. There was no correlation between concentration variability and parameters such as fish age and number of fish or mercury levels.

Furthermore, the mercury content of a composite sample calculated from individual fish mercury data can be compared with the measured concentrations of the actually formed composite sample. For this purpose, the formation of composite samples with different numbers of individuals was simulated. The simulation included at least 50 random mixtures. With increasing number of fish the variability of the mixtures decreased. From $n = 5$ onwards the mean values of the composite samples were within a range of $\pm 20 - 30$ % of the mean value of the total pool of 10 fish.

On the basis of already existing data, it became apparent during the course of the project that certain organic priority substances seem to be unproblematic for fish from German waters because their concentrations are consistently below the EQS-relevant limit of quantification (LOQ; i.e., $LOQ < 30$ % of EQS). This applies in particular to dicofol and HCB. For this reason, these two substances were not further considered in this project. It was not expected that sufficient data above the LOQ could be obtained that would allow a further evaluation.

The analysis for the remaining organic priority substances was carried out by Eurofins GfA Lab Service GmbH, Hamburg. If possible (i.e., if suitable isotope-labelled standards were available) isotope dilution methods were applied. PCDD/F + dl-PCB were extracted with suitable organic solvents from biota samples, the extracts were purified by column chromatography and analyzed by high-resolution gas chromatography/mass spectrometry coupling (HRGC/HRMS). The data are reported in accordance with the WFD as sums of toxicity equivalents, taking into account the toxicological equivalent factors (TEQ) of the World Health Organization of 2005 (WHO₂₀₀₅-TEQ). PBDE were extracted from freeze-dried samples, the extracts were purified and quantified by gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS). HCBDD was also extracted with suitable organic solvents from biota samples after freeze-drying. They were quantified by liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) after purification of the extracts. Perfluorinated alkyl substances (PFAS) including PFOS were extracted from freeze-dried samples, the extracts were purified by dispersive solid phase extraction with activated carbon and quantified by LC-MS/MS. After mixing the biota sample with sodium sulfate, HCB was extracted with suitable organic solvents; the extract was purified by column chromatography and analyzed by GC-HRMS.

Various measures were taken to ensure the quality of the analytical results. Recovery rates were determined for each sample and the usability of the data was checked against suitable acceptance criteria. LOQs and measurement uncertainties were determined specifically for each substance and each sample. The determination of the measurement uncertainty was carried out as an expert estimate based on several years of experience with the methods used, taking into account precision data from validations and the evaluation of control charts. In the course of the investigations, blank samples were analyzed parallel to the fish samples, which, however, did not reveal any indications of possible contamination of the samples by the chemicals or laboratory equipment used. To prove the

reproducibility, quality assurance samples were analyzed parallel to each set of samples. The accuracy of the analysis results was ensured by regular analysis of certified reference material or by regular participation in interlaboratory proficiency tests.

Although the investigated samples cannot be regarded as spatially or temporally representative and not all fish composite samples meet the requirements of the RAKON Working Paper, the results, together with other available data, can provide indications which substances are likely to exceed the EQS and which can be regarded as unproblematic.

First, a direct comparison of the concentrations of the priority substances of all examined fillet and whole fish composite samples with the respective EQS was carried out. With the exception of mercury, the concentrations of the investigated substances in the whole fish samples were almost always higher than in the corresponding fillet samples. An exception is HBCDD for which in some cases higher values were found in the fillet as compared to whole fish.

For PCDD/F + dl-PCB there were only a few exceedances of the EQS of 0.0065 µg/kg fresh weight (FW) as WHO₂₀₀₅-TEQ (in whole fish composite samples: two from the Elbe, one from the Moselle and all six from the Havel). The dl-PCB dominated the total value of this parameter. The ndl-PCB, which were additionally investigated here (no priority substance), were in the concentration range of 0.1 to about 64 µg/kg FW in the fillet samples, and between 9 and about 280 µg/kg FW in the whole fish samples. Higher values were mostly detected in samples from the Havel, Elbe and Moselle, lower values in samples from Lake Starnberg and the Baltic Sea lagoon. The EQS for PBDE (0.0085 µg/kg FW) was exceeded in both the fillet and whole fish composite samples at all sites. For HBCDD, concentrations in fish were always well below the EQS of 167 µg/kg FW. The highest concentration found was about 20 % of the EQS (perch whole fish sample, Elbe). It is noteworthy that in some cases there were clear differences in HBCDD levels in whole fish and in the associated fillet samples (especially for samples with concentration peaks). This may indicate a possible contamination of samples during processing or analysis. Higher levels of HBCDD were found in fish from the Elbe and Weser, while fish from Lake Starnberg and the Baltic Sea Lagoon were less contaminated (except for outliers). HCB in whole fish samples from the Elbe exceeded the EQS (10 µg/kg FW). Somewhat higher HCB loads were also found in fish from the Weser and Havel. At all other sites HCB levels in fish were rather low. The contamination of the fish samples with heptachlor and heptachlor epoxide was below the analytical limits of quantification (total values < 0.2 - 0.3 µg/kg FW). Since the EQS of heptachlor and heptachlor epoxide is 0.0067 µg/kg FW and thus significantly lower than the analytical limits of quantification, EQS compliance could not be assessed.

The EQS of PFOS (9.1 µg/kg FW) was exceeded mainly in whole fish composite samples. In most cases highest burdens were detected in perch (most significantly in fish from the Havel and Moselle; an exception was the Elbe, where highest PFOS levels were found in bream). Again fish from Lake Starnberg and the Baltic Sea lagoon were least contaminated.

Mercury concentrations in composite samples mostly exceeded the EQS of 20 µg/kg FW. The only exceptions were all roach samples (fillet and whole fish) from the Moselle, one bream whole fish sample from the Havel and all whole fish and four fillet samples from the Baltic Sea lagoon. In general, mercury concentrations in fillet were higher than in whole fish, except in a few low-contaminated fish. A tendency of increasing mercury concentrations with higher trophic levels was not always recognizable (sometimes the trophic positions of chub and roach or bream and roach at one location were relatively close together). At the Moselle, where the trophic positions of the chub/roach and perch could be clearly distinguished, mercury levels differed significantly between species. In contrast, the differences in mercury concentrations in Havel fish were small, although the trophic positions of roach and bream, as determined by stable isotope analysis, were clearly different from those of perch.

Roach and perch were available at all sampling sites and data could be aggregated and compared. Interestingly, when looking at the mean values of the concentrations of the investigated substances, no major differences were found. Only for PFOS, mercury and HCB (and to a limited extent also for PCDD/F + dl-PCB and ndl-PCB) mean concentrations in perch were higher than in roach. Clear differences, however, were evident in the ratio of the substance concentrations in whole fish and fillet: for all substances except mercury the whole fish/fillet factors were higher in perch than in roach (for all lipophilic substances except HBCDD whole fish/fillet factors were about 3 - 5 for roach and about 5 - 9 for perch, for HBCDD about 1.3 for roach and about 4 for perch, and for PFOS about 2 for roach and about 3 for perch). These differences are probably related to differences in the fat content between whole fish and fillet: perch had relatively low fillet fat contents compared to other fish species with a whole fish/fillet ratio for fat of 4.4 (compared to an average of 3.6 for all fish species). In contrast, for mercury there was no difference in whole fish/fillet factors between perch and roach (factor for both about 0.8).

At two sites, a sufficient number of fish of both sexes and of comparable size was available for one species (roach), so that a purely male and a purely female composite sample could be formed. The comparison of the analytical results of these pairs allows first conclusions regarding sex-specific differences in contaminants burdens. At Lake Starnberg, levels of ndl-PCB, PBDE, and PCDD/F + dl-PCB were significantly higher in fillet and whole fish composite samples of male roach compared to females. For HBCDD this was only true for whole fish composite samples. These results can partly be explained by the higher fat content in the pure male whole fish composite sample (6.1 % compared to 5.4 % in the pure female whole fish sample; no significant difference in the fillet composite samples). However, male fish had also slightly higher concentrations of mercury (+5 % and +7 %, respectively, for fillets and whole fish composite samples, both significant). Also with roaches from the Baltic Sea lagoon, male fish were usually more contaminated (with HBCDD, HCB, PBDE, PFOS) and had higher fat contents in the whole fish composite sample than female fish (8.4 % versus 7.7 %; no significant difference in the fillet composite samples). In the case of mercury, however, female roach were slightly more contaminated than male (+8 % and +24 % for fillets and whole fish, respectively; both significant). In summary, it can be stated that at both investigated site the concentration of some organic pollutants was higher in male fish than in females. For mercury, the trend was different at both sites. However, the difference in concentrations between sexes was also smaller for mercury than for lipophilic substances.

The EU Guidance Document on biota monitoring presents various options for normalization. In the present study these options were tested for their applicability. In order to carry out comparisons, the measured concentrations of the lipophilic priority substances were converted to a uniform fat content of 5 % on a fresh weight basis. Normalization to a standard lipid content of 5 % is, for example, included in the OECD Guideline 305 for assessing bioaccumulation in fish in order to improve the comparability of data. For PFOS and mercury the conversion to a default dry matter content of 26 % on a fresh weight basis was carried out. In addition, substance concentrations were normalized to a uniform trophic position of the fish (i.e., trophic position of 4, which corresponds to that of predatory fish). The respective calculation includes the actual trophic position (calculated from the $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ stable isotope ratios for fillets and residual fish of the corresponding composite samples) as well as substance-specific trophic magnification factors (TMF), which describe the enrichment of a substance in a food web. Published TMF values were used for the calculation.

Compared to the measured fresh weight-related data, normalization to 26 % dry matter resulted in higher substance concentrations in fillet samples (as these contain less than 26 % dry matter), while concentrations in whole fish samples remained more or less unchanged or increased only slightly (because whole fish contain about 26 % dry matter). For PFOS, 26 % dry matter normalization resulted in a slight alignment between fillet and whole fish concentration data: the mean value of all whole fish/fillet ratios is 2.7 for the measured fresh weight-related data and 2.0 for the dry mass

normalized data. In the case of mercury, concentrations in fillet samples were usually higher than in whole fish. Accordingly, dry mass normalization did not result in an alignment of the mercury burdens in fillet and whole fish, but, on the contrary, to a spreading. The corresponding whole fish/fillet ratios for mercury are 0.8 for measured fresh weight data and 0.6 for dry mass normalized data.

With regard to EQS compliance, normalization had no major effects in the case PFOS and mercury. After dry mass normalization, two additional fillet composite samples of perch and two additional whole fish composite sample (chub and roach) from the Weser exceeded the EQS of PFOS of 9.1 µg/kg.

For mercury, too, EQS compliance changed only for individual samples after dry mass normalization. Effects were observed for one fillet composite sample (roach) from the Moselle as well as for two fillet composite samples (one roach- and one perch) and one whole fish composite sample (perch) from the Baltic Sea lagoon, which exceeded the EQS of 20 µg/kg FW only after dry mass normalization.

According to Hebert und Keenleyside (1995), lipid normalization should be performed only if a correlation is given between the substance concentration and the fat content, i.e., only if there is proof that the substance accumulates in fat. It was therefore tested whether such correlations exist for the present data. On the one hand, all 36 composite samples were considered and, on the other hand, only those 20 composite samples with fish of the recommended age classes according to the RAKON Working Paper. The evaluation was carried out with all data as well as with data sets in which outliers had been eliminated. Significant correlations between fat content and pollutant concentration were detected only in single cases (e.g., for HCB after elimination of outliers). Nevertheless, it was assumed that fat normalization is possible for the present data, because such a correlation only seems reasonable if the exposure conditions of the organisms are similar. If exposure is different – as was the case in the present study – accumulation will likely be higher in fish exposed to higher contaminant concentrations (an obvious example is the high exposure of the Elbe fish to HCB). When only the data of one site were considered, significant correlations between fat contents and concentrations of lipophilic substances were detected (e.g., for HCB or ndl-PCB).

In comparison to the measured fresh weight related data, normalization to 5 % fat led to higher concentrations of lipophilic substances in fillet samples (as these contain less than 5 % fat) and mostly lower concentrations in whole fish samples (because these mainly contain more than 5 % fat). This resulted in an alignment between fillet and whole fish concentrations. For PCDD/F + dl-PCB, ndl-PCB and PBDE the mean factor between whole fish and fillet concentrations decreased from about 5.0 - 5.5 in the measured fresh weight data to about 1.5 - 2.0 in the 5 % fat normalized data. For HCB the mean factor changed from 3.8 (FW measured) to 1.1 (5 % fat normalized) and for HBCDD from 1.7 (measured) to 0.4 (5 % fat).

However, fat normalization had little effect on the EQS compliance. The PBDE-EQS was exceeded in all samples with or without fat normalization, while all HBCDD concentrations were below the EQS to such an extent that even normalization to 5 % fat did not lead to exceedance. For HCB, too, little changed: where exceedances had been detected (Elbe), these were also present after normalization (this was also true for whole fish, where the fat normalization led to lower concentrations); at all other sites, the concentrations in both whole fish and fillet samples were below the EQS even after normalization. EQS exceedances after fat normalization were found in single composite samples for PCDD/F + dl-PCB (Elbe, Mosel and Havel) and HCB (Elbe). The strongest effect of fat normalization was observed for PCDD/F + dl-PCB in fish from the Havel, where concentrations in three fillet samples were above the EQS after fat normalization.

Depending on the objective of a fat normalization, it should be checked whether the currently used target value of 5 % fat content is relevant. This value is close to the average of all whole fish samples found here (mean value 5.2 %; range 1.6 - 8.4 %). Fillets, on the other hand, had significantly lower fat contents (1.5 %; 0.6 - 2.6 %).

The combined dry matter-, respectively fat-, and trophic level normalization had a particularly pronounced effect on, for example, concentrations of mercury and PFOS as both substances have relatively high TMF values. Among fish species, trophic level normalization had the strongest effect on bream, chub and roach, because the difference of trophic positions to the level of 4 was greatest for these species (up to 1.2 trophic positions), while the effects were least for perch (depending on location, difference in trophic positions 0 - 0.7).

For PFOS, the combined dry matter and trophic level normalization led in most cases to EQS exceedance. After normalization, PFOS contamination was lowest in fish from Lake Starnberg. In the case of mercury, the combined normalization partly led to significantly higher EQS exceedances than originally observed. Also for PCDD/F + dl-PCB a number of EQS exceedances were detected after the combined fat and trophic level normalization (e.g., for samples from the Elbe, Moselle and Havel). PBDE concentrations also increased after additional trophic level normalization, but did not alter the evaluation because the EQS was exceeded even without normalization. For HCB, trophic level normalization only changed the EQS assessment in one case (Havel, minor exceedance in one whole fish composite sample of bream). The HCB concentrations of Elbe fish were up to a factor of 10 above the EQS after the additional trophic level normalization.

The method according to Bevelhimer et al. (1997) was used for the conversion of pollutant levels in fillets to whole fish and *vice versa*. This method is proposed in the EU Guidance Document on biota monitoring for the derivation of conversion factors or -functions. The first step involved testing the correlations between the pollutant concentrations in fillet and in whole fish composite samples. Depending on the quality of the correlation, either a constant factor or a conversion function (regression equation) will be more appropriate for the calculation. Since the data are often not normally distributed, the concentration values were logarithmized prior to correlation analysis. The evaluation of the total data set indicated that for HCB, PBDE, HBCDD and PFOS conversion factors can be applied, whereas for PCDD/F + dl-PCB, ndl-PCB and mercury conversion functions should be used. If only the composite samples with RAKON-compliant fish age are taken into account, conversion factors may to be applied for all substances including mercury. The conversion factors derived from the total data set were not very different from those calculated with the RAKON-compliant composite sample data set. The data analysis showed that the high HCB concentrations in Elbe fish did not influence the evaluation for this substance: The conversion factors with and without consideration of the Elbe fish hardly differed. In contrast, the factor for HBCDD changed when outliers were excluded. Alternatively, conversion functions or -factors were derived for the lipophilic substances which can be used to convert fat normalized fillet concentrations to respective fat normalized whole fish concentrations.

Fish monitoring data from Germany and other European countries were researched in order to compare these to the present data. In Germany, the analysis of fish samples in the context of water monitoring differs between the federal states. In some federal states and river basin communities, certain ubiquitous pollutants have been monitored in fish fillets or -livers for several decades now. Other federal states have only begun with biota studies in recent years in order to implement the requirements of the WFD. Not all data from federal states that have just started with biota monitoring are published yet. In contrast, data from, e.g., Lower Saxony, Schleswig-Holstein, Thuringia or the River Basin Community Elbe are freely available and could be used for comparisons here.

In general, only the pollution data of fish caught at the same site (or in a certain river section) and in the same year, or in years not too far apart, are directly comparable. In any case, however, the comparison can provide indications of the plausibility of the detected substance concentrations. Regarding the German monitoring data, the data comparison confirms, that the EQS for mercury and PBDE are exceeded almost everywhere. In contrast, the EQS for HBCDD, HCB and dicofol are consistently met and PCDD/F + dl-PCB and HCB are also below the respective EQS at most sites. The picture for PFOS is

much more heterogeneous: here EQS exceedances indicate that some sites are significantly higher contaminated than others. The EQS for heptachlor and heptachlor epoxide could not be checked in many cases because the analytical methods used were not sufficiently sensitive (LOQ > EQS).

Monitoring data from other European countries show a similar picture. Sweden, for example, also reports that the EQS for mercury and PBDE are exceeded nation-wide, and the EQS for PFOS is also frequently exceeded by freshwater fish. In fish from Swedish inland waters high concentrations of PCDD/F + dl-PCB are found. In contrast, HBCDD burden of fish is always and HCB burden mostly below the respective EQS.

Based on the data generated in this project, an attempt was made to identify important aspects of biota monitoring and to give recommendations for its optimal implementation.

Fish species: The fish species chub, roach, bream and perch, which were examined here in several waters, fulfil the requirements for biota monitoring of priority substances for the WFD and proved to be suitable in practical implementation. At least two fish species per site were present in sufficient abundance. With the exception of bream, fish of the desired age could be sampled at almost all sites (age of 3 - 4 or 3 - 5 years, depending on the species).

Fish length: An essential criterion for the selection of the fish sizes recommended for biota monitoring is that they correspond as closely as possible to the food spectrum of the protected species under consideration. For the protection goal "human health" (consumption of fish), which is the justification for the EQS of PCDD/F + dl-PCB, PBDE, HCB, heptachlor/heptachlor epoxide and PFOS, the fillets of larger fish (> 30 cm) are more likely to be relevant. For dicofol, HBCDD, HCB and mercury, on the other hand, EQS are based on the "prevention of secondary poisoning of wild animals". Smaller fish seem more relevant here, since only very large top predators feed on larger specimens.

Fish age: Overall, the recommendation of the RAKON Working Paper IV.3 to sample 3 - 4 or 3 - 5 year-old fish, depending on the fish species, seems practicable. However, the derivation of site-specific length/age relationships for the chosen fish species is recommended. It has to be emphasized that in an age-based selection, fish from different locations can vary greatly in size depending on the selected age range and other factors (e.g., food conditions in the water).

Sex: For practical reasons, it does not seem sensible to select fish for biota monitoring on a sex-specific basis. The effort for implementation would be relatively high since the number of fish required increases (sex determination usually takes place during dissection). So far, there is no evidence that there are large sex-specific differences of fish of the same age that cannot be explained by other factors (e.g., different fat contents or different sizes). However, it is recommended to determine the sex and to report it as additional information to the contamination data.

Number of fish: In order to be able to carry out chemical analyses of all priority substances that are to be monitored in fish with the required sensitivity (i.e., the limit of quantification is at maximum 30 % of the EQS), at least 100 g of sample material is required. Several specimens of smaller fish are therefore needed for one complete analysis. According to the German Surface Water Ordinance (OGewV), at least ten individuals have to be used for trend analysis studies. This number of fish also seems suitable for EQS compliance monitoring and has also been incorporated as requirement into the RAKON Working Paper IV.3. In case the fish are very homogeneous in size and age, the RAKON Working Paper also considers a smaller number of fish to be sufficient. The data presented here with differing fish numbers using the mercury data of individual fish indicate that when fish are selected on the basis of age, 6-7 individuals can represent a sufficiently representative sample.

Fish tissues: For dicofol, HBCDD, HCB and mercury, the EQS are based on the protection goal "prevention of secondary poisoning of wild animals". In order to estimate the respective risk, the analysis of whole fish seems to be the most meaningful method. In contrast, the EQS for PBDE, HCB,

PFOS, PCDD/F + dl-PCB and heptachlor / heptachlor epoxide are based on the protection of "human health". For this purpose fillet seems to be the suitable matrix for analysis. According to the RAKON Working Paper IV.3, the German monitoring strategy is primarily oriented towards the "human health" protection goal. Accordingly, the substance contents in the edible part of the fish (fillet) should be determined. Within the framework of this project, pollutant concentrations were determined in both, fillet and whole fish samples (calculated from fillet and residual fish samples), so that conversion factors or -equations could be derived according to the concept of Bevelhimer et al. (1997). This approach allows converting the substance concentrations to the matrix relevant for the respective protection goal if only one matrix (fillet or whole fish) is examined. However, the extent to which the conversions can be transferred also to other waters and other fish species needs further examination.

Single or composite samples: In view of the lower costs for chemical analysis and the possibility to determine all pollutants in one sample (which in turn offers the possibility of a plausibility check), the analysis of suitable composite samples is recommended. However, thorough homogenization is a prerequisite for the quality of the analytical results. The individual fish should be included in the composite sample proportionally to their total mass (e.g., whole fish or whole fillet mass), as this best reflects natural conditions: small and large fish also contribute proportionally to the food intake by humans or top predators.

Fat normalization: For lipophilic substances, normalization to the fat content of the fish is often carried out in order to achieve better comparability of the data. However, in order to assess compliance with an EQS, it appears more appropriate not to normalize. The objective of the EQS assessment to estimate the risk to humans or top predators when taking up fish from a specific site is best achieved with the actually measured concentrations. However, normalization to a uniform fat content may be useful for trend evaluation.

Dry mass normalization: For mercury and PFOS, normalization to a uniform dry mass is discussed as possibility to make different data sets more comparable. For EQS compliance assessment, however, it generally seems more reasonable not to normalize, but to use the concentrations actually measured. In the present project, normalization to a uniform dry matter led to an alignment of fillet and whole fish data for PFOS but not for mercury. Differences between fish species could not be compensated by normalization to a uniform dry matter. For trend evaluation, however, normalization to a uniform dry matter content can be useful.

Trophic level normalization: Based on the results of the present study, normalization to a uniform trophic level (e.g., that of predatory fish) is not recommended, since the uncertainty of the currently available trophic magnification factors (TMF), which are required for the calculation, is too big. In general, this normalization would lead to - in some cases significant - higher levels of pollutants for all non-predatory fish (for predatory fish this is less relevant). In order to compare the contamination of different fish species at different sites, normalization to a uniform trophic level may be useful, provided that a TMF relevant to the ecosystem under consideration is available for the respective priority substance. For EQS compliance assessment, however, it seems more appropriate to use the actually measured concentrations and refrain from normalization.

Collecting data: It is recommended to save the original measurement data of the priority substances together with all relevant parameters, so that data conversion (e.g., normalization) can be performed if necessary. The data set should at least include the following data or metadata: Fish species, fish age, fish length, fish weight, sex, actual trophic position, fat content, dry matter content, analyzed tissue, whether individual fish or composite samples were analyzed, number of fish, type of composite sample formation (weighted by fish mass or equal shares), analyzed substances, mean values of priority substances concentrations, type of mean value calculation for individual fish (weighted by fish mass or equal shares), and standard deviations.

1 Hintergrund

Die Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, Richtlinie 2000/60/EG; EG (2000)) erfordert, zuverlässig den chemischen Zustand der Gewässer zu überwachen. Neben Stoffkonzentrationen in der Wasserphase spielen zunehmend auch Belastungsniveaus von Organismen eine Rolle. Mit der Richtlinie 2013/39/EU (EU 2013) wurden zu den bisher für drei Stoffe vorliegenden nun für acht weitere prioritäre Stoffe Umweltqualitätsnormen (UQN) für Biota eingeführt. Die Überwachung dieser UQN soll vorrangig in Fischen erfolgen, so dass das Fischmonitoring erheblich an Bedeutung gewinnt. Alle Stoffe, für die die UQN in Fischen überwacht werden sollen, sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Liste von Stoffen, für die Umweltqualitätsnormen (UQN) für Fische festgelegt wurden, sowie Angaben zum entsprechenden Schutzgut.

Stoffname	UQN [µg/kg Frischgewicht]	Matrix	Schutzgut
Dioxine und dioxin-ähnliche Verbindungen (PCDD/F + dl-PCB)	0,0065 [#]	Fische Weichtiere Krebstiere	Menschliche Gesundheit
Polybromierte Diphenylether (PBDE)	0,0085	Fische	Menschliche Gesundheit
Perfluoroktansulfonsäure und ihre Derivate (PFOS)	9,1	Fische	Menschliche Gesundheit
Hexachlorbenzol (HCB)	10	Fische	Menschliche Gesundheit
Heptachlor und Heptachlorepoxyd	0,0067	Fische	Menschliche Gesundheit
Dicofol	33	Fische	Sekundärvergiftung Wildtiere
Hexachlorbutadien (HCBd)	55	Fische	Sekundärvergiftung Wildtiere
Hexabromcyclododecan (HBCDD)	167	Fische	Sekundärvergiftung Wildtiere
Quecksilber (Hg)	20	Fische	Sekundärvergiftung Wildtiere

Quellen: EU (2013), LAWA-AO (2016). [#] WHO₂₀₀₅-TEQ, Toxizitätsäquivalente nach Van den Berg et al. (2006).

Gemäß UQN-Richtlinie (EU 2013) sollen die überarbeiteten UQN für bestehende prioritäre Stoffe in den Bewirtschaftungsplänen für die Flusseinzugsgebiete für den Zeitraum 2015 bis 2021 berücksichtigt werden (das betrifft somit die Biota-UQN für HCBd, HCB und Hg). Die neu identifizierten prioritären Stoffe und ihre UQN sollen bei der Erstellung von zusätzlichen Überwachungsprogrammen und in vorläufigen Maßnahmenprogrammen, die bis Ende Dezember 2018 vorzulegen sind, berücksichtigt werden. Um einen guten chemischen Zustand der Oberflächengewässer zu erreichen, sollen die überarbeiteten UQN für bestehende prioritäre Stoffe bis Ende 2021 und die für neu benannte prioritäre Stoffe bis Ende 2027 eingehalten werden.

Bei der Etablierung geeigneter Monitoringprogramme ist zu berücksichtigen, dass mit der Überwachung von Schadstoffkonzentrationen in Biota verschiedene Ziele verfolgt werden. Zum einen soll auf dieser Basis der Schutz der menschlichen Gesundheit sowie der von Spitzenprädatoren vor Sekundärvergiftungen gewährleistet werden (Überwachung der Umweltqualitätsnormen). Zum anderen sollen die Ergebnisse auch genutzt werden, um zeitliche Trends und räumliche Unterschiede zu ermitteln (Trendmonitoring).

2 Zielsetzung des Projektes

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden Untersuchungen durchgeführt, um Grundlagen für ein geeignetes Monitoringkonzept zu erarbeiten, das den Anforderungen der UQN-Richtlinie 2013/39/EU (EU 2013) sowie weiterer Vorgaben im WRRL-Kontext genügt und dabei die verschiedenen Ziele des WRRL-Gewässermonitorings (UQN-Überwachung, Trendmonitoring) integriert. Da das Routine-Gewässermonitoring Aufgabe der Bundesländer ist, wurden Aspekte der praktischen Umsetzung mit den zuständigen Kolleginnen und Kollegen aus Einrichtungen der Bundesländer im Rahmen von zwei Fachgesprächen diskutiert. In nicht-öffentlichen digitalen Anlagen zu diesem Bericht sind die auf den Fachgesprächen präsentierten Beiträge sowie die mit den Teilnehmenden abgestimmten Zusammenfassungen dokumentiert (Anlage 6 und 7).

Um die Untersuchung durchzuführen, wurden in Abstimmung mit dem Umweltbundesamt sechs Standorte ausgewählt, an denen Fische beprobt und auf prioritäre Stoffe untersucht werden sollten. Die Probenahme sollte - soweit möglich - in Kooperation oder in Absprache mit Einrichtungen der Bundesländer an Probenahmestellen erfolgen, die auch von den Bundesländern untersucht werden, um gegebenenfalls Vergleiche mit bereits vorliegenden Biota-Belastungen zu ermöglichen. Weiterhin sollte versucht werden, an jedem Standort drei unterschiedliche Arten zu beproben, um mögliche Vergleiche hinsichtlich der Belastung unterschiedlicher Fischarten an einem Standort bzw. einer Art zwischen den Standorten durchführen zu können. Untersucht werden sollten die wichtigsten prioritären Stoffe sowie eine Reihe zusätzlicher Chemikalien, die ohne größeren Aufwand parallel zu erfassen sind.

Im Rahmen des Umweltprobenbank-Programms wurden bereits an zwei Standorten ähnliche Untersuchungen durchgeführt, bei denen jeweils drei Fischarten vergleichend beprobt und auf prioritäre Stoffe untersucht wurden. Am Stechlinsee (Brandenburg) wurde im Jahr 2013 eine vergleichende Untersuchung an Brassen, Rotaugen und Flussbarsch durchgeführt. Ergebnisse einer weiteren Untersuchung an der Donau (Kelheim, Bayern), für die in Kooperation mit dem Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU) im September 2015 Brassen, Döbel und Flussbarsch beprobt wurden, wurde bereits ausgewertet und publiziert (Fliedner et al. 2018). Erfahrungen aus den früheren Beprobungen wurden für die Planung des aktuellen Projekts genutzt. Weiterhin werden verfügbare Daten hier für Vergleiche genutzt.

Für das zu entwickelnde Monitoringkonzept sollten die Anforderungen der WRRL 2000/60/EG (EG 2000) berücksichtigt werden, ebenso wie die der UQN-Richtlinien 2008/105/EG (EG 2008) und 2013/39/EU (EU 2013), der Qualitätssicherungsrichtlinie 2009/90/EG, des EU Guidance Document No. 32 on Biota Monitoring (the Implementation of EQS_{BIOTA}) (EC 2014) und weiterer EU-Monitoring-Leitfäden sowie der entsprechenden Dokumente zur Rahmenkonzeption Monitoring (RAKON) der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), insbesondere des Arbeitspapiers IV.3 „Konzeption für Biota-Untersuchungen zur Überwachung von Umweltqualitätsnormen gemäß RL 2013/39/EU“ (LAWA-AO 2016)). Darüber hinaus galt es, die Grundsätze der guten wissenschaftlichen Praxis zu beachten und die Zahl der zu beprobenden Fische aus ethischen Gründen möglichst gering zu halten.

Die gemäß UQN-Richtlinie 2013/39/EU (EU 2013) vorgesehene Beprobung von Muscheln zur Überwachung der Konzentrationen von PAK wird hier nicht betrachtet. Auch die mögliche Überwachung prioritärer Stoffe mittels aktivem Biomonitoring (*caged fish*) oder in anderen aquatischen Biota konnte nicht berücksichtigt werden.

3 Material und Methoden

3.1 Überblick über Probegewinnung, -aufarbeitung und Analytik

Bei der Projektbearbeitung wurde gemäß den Absprachen mit dem Umweltbundesamt (UBA) wie folgt vorgegangen:

- ▶ je Standort Beprobung von mindestens drei verschiedenen Fischarten unterschiedlicher trophischer Niveaus (unter Berücksichtigung der standortspezifischen Abundanzen relevanter Fischarten und den verfügbaren Fangtechniken); Zielfischarten waren: Döbel (*Squalius cephalus*), Rotaugen (*Rutilus rutilus*), Brassen (*Abramis brama*), Flussbarsch (*Perca fluviatilis*) und, im Starnberger See, Renken (Großmaränen, *Coregonus renke*) und Seeforellen (*Salmo trutta*);
- ▶ wenn möglich, Beprobung verschiedener Größen pro Fischart (Fische in der empfohlenen Größe nach LAWA-AO (2016) sowie, wenn möglich, Fische, die deutlich größer sind);
- ▶ Aufnahme relevanter biometrischer Daten bei der Probenahme (Länge, Gewicht, Geschlecht) sowie eine spätere Altersbestimmung anhand von frisch entnommenen und getrockneten Schuppen;
- ▶ Sezieren mindestens eines Filets je Fisch und getrenntes Einfrieren von Filet und Restfisch bei Tiefsttemperaturen (< -150°C, mit Flüssigstickstoff);
- ▶ Aufbereitung der Filet- und Restfischproben sowie Herstellung von Mischproben bestehend aus ca. 10 Fischen pro Art (getrennt nach Filet und Restfisch); anschließende Cryomahlung (Mühle mit Flüssigstickstoff-Kühlung) und Lagerung gemäß den Verfahrensrichtlinien der Umweltprobenbank des Bundes (UPB);
- ▶ Bestimmung der Verhältnisse stabiler Kohlenstoff- und Stickstoffisotope zur Charakterisierung der trophischen Position der Fische relativ zu einem geeigneten Bezugsorganismus aus dem jeweiligen Ökosystem (hier: je nach Vorkommen Dreikantmuschel (*Dreissena polymorpha*), Quaggamuschel (*Dreissena bugensis*) oder Körbchenmuschel (*Corbicula fluminea*));
- ▶ Analytik auf die wichtigsten prioritären Stoffe (Quecksilber am Fraunhofer IME; organische prioritäre Stoffe bei Eurofins GfA Labservice GmbH).

Details zur Umsetzung sind in den folgenden Kapiteln beschrieben.

3.2 Durchführung der Probenahmen

3.2.1 Allgemeines Vorgehen bei den Probenahmen

Die Probenahmen der Fische und Muscheln (als Basisorganismen für die Stabilisotopenuntersuchungen) wurden, soweit möglich, in Kooperation mit Monitoringeinrichtungen der Bundesländer durchgeführt, in denen die ausgewählten Probenahmestellen liegen. Die zu beprobenden Fischarten und -größen wurden in Vorgesprächen mit den Fischern vor Ort abgestimmt. Die Fangtechnik wurde entsprechend der Absprachen und lokalen Gegebenheiten angepasst.

Mitarbeitende des Fraunhofer IME übernahmen die Fische und seziierten diese entweder direkt vor Ort oder nach dem Transport zum Institutsstandort in Schmallenberg.

Im Rahmen des Projekts wurden jeweils etwa 60 Fischproben an sechs Oberflächengewässer-Probenahmestellen gewonnen. So wurden vier Flussstandorte (Weser/Drakenburg und Schweringen; Elbe/Schönebeck; Mosel/Mehring und Kenn; Unterhavel/Großer Wannsee) und ein See (Starnberger See) beprobt. Zum Vergleich wurde auch ein Küstengewässer mit einbezogen (Ostsee/Kleines Haff). Die Standorte werden auch für das WRRL-Monitoring an den jeweiligen Gewässern genutzt.

3.2.2 Weser / Drakenburg und Schweringen (2016)

Die Fischbeprobung wurde freundlicherweise vom Niedersächsischen Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (LAVES) unter Vermittlung des Niedersächsischen Landesbetriebs für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) durchgeführt. Am 23.08.2016 konnten 21 Flussbarsche und 21 Döbel und am 24.08.2016 15 Rotaugen gefischt werden. Die Rotaugen wurden allerdings ca. 10 km flussabwärts in Schweringen gefangen (in Drakenburg war die Probenahme der Rotaugen nicht erfolgreich). Die Flussabschnitte sind durch ein Wehr getrennt. Parallel läuft zudem ein Schifffahrtskanal.

Die Fische wurden direkt vor Ort bearbeitet (unter einem Pavillon, am Campingplatz Drakenburg). Dazu wurden die biometrischen Daten erfasst, die Fische seziiert und Filet sowie Restfisch mit Flüssigstickstoff eingefroren. Soweit möglich, wurden die Fische bis zur Bearbeitung gehältert und dann erst durch einen Schlag auf den Kopf getötet. Dies war aufgrund der hohen Temperaturen und den für die Hälderung verfügbaren Wannern aber nur begrenzt möglich. Fische, die am Fangtag nicht bearbeitet werden konnten, wurden abends getötet und bis zur Bearbeitung in Kühlboxen in zerkleinertem Eis gelagert (bis zu 24 h).

- ▶ Bei den Döbeln wurden hälftig auch Fische, die größer als die RAKON-Vorgabe (LAWA-AO 2016) von 23 – 30 cm waren, gefangen.
- ▶ Die gefangenen Rotaugen waren sehr klein (unterer Bereich der RAKON-Vorgabe von 15 - 22 cm).
- ▶ Die Flussbarsche lagen mit zwei Ausnahmen alle in der RAKON- Größenklasse von 15 - 20 cm.

Bei den kleinen (jungen) Flussbarschen und Rotaugen war keine eindeutige Geschlechtsbestimmung möglich.

Eine Zuordnung der Fische zu geeigneten Mischproben erfolgte später unter Berücksichtigung der Daten der Altersbestimmung (siehe Kapitel 3.5).

Eine Excel-Datei mit den biometrischen Daten der Fische ist diesem Bericht als digitale Anlage beigefügt (Anlage 1).

3.2.3 Elbe / Magdeburg-Schönebeck (2016)

Die Beprobung der Elbe erfolgte bei Schönebeck. Die Probenahmestelle liegt etwa 15 km stromabwärts der Umweltprobenbank-Probenahme-Fläche Barby (https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/profiles/sampling_areas/10133).

In Absprache mit dem UBA erfolgte die Befischung an diesem Standort durch einen im Rahmen des Projekts beauftragten Biologen. Der Auftragnehmer führte die Befischung am 27. und 28.09.2016 parallel zu einer ebenfalls bei ihm beauftragten Beprobungskampagne der Flussgebietsgemeinschaft (FGG) Elbe durch. Da der Termin kurzfristig festgelegt wurde, konnte die Bearbeitung der Fische nicht vor Ort erfolgen. Stattdessen wurden die Fische direkt nach dem Fang durch einen Schlag auf den Kopf getötet, in Kühlboxen in zerkleinertem Eis gelagert und von Mitarbeitenden des Fraunhofer IME nach Schmallenberg transportiert. Die Bearbeitung erfolgte für die meisten Fische innerhalb der nächsten 48 h, wobei die relativ lange Lagerzeit auf die zeitaufwändige Bearbeitung der teilweise sehr großen Fische zurückzuführen war. Für die vier Döbel betrug die maximale Lagerzeit auf Eis bis zu 72 h. In allen Fällen sah das Filet noch frisch aus und die inneren Organe waren unversehrt und klar erkennbar. Auch die Geschlechtsbestimmung war möglich.

Folgende Fische wurden an der Elbe gefangen:

- ▶ 3 Döbel von 45 - 54 cm, 1 Döbel von 25 cm;
- ▶ 9 Rotaugen von 27 - 40 cm, 13 Rotaugen von 14 - 24 cm;
- ▶ 10 Brassen von 46 - 51 cm, 10 Brassen von 21 - 30 cm;

- ▶ 11 Flussbarsche von 15 - 19 cm (keine größeren Exemplare verfügbar).

Die jeweils kleineren Fische lagen ungefähr im Bereich der RAKON-Vorgaben. Eine Zuordnung der Fische zu geeigneten Mischproben erfolgte später unter Berücksichtigung der Daten der Altersbestimmung.

Eine Excel-Datei mit den biometrischen Fischdaten ist diesem Bericht als digitale Anlage beigefügt (Anlage 1).

3.2.4 Mosel / Mehring und Kenn (2017)

Die Fischprobenahme an der Mosel bei Mehring wurde am 16./17.10.2017 durchgeführt. Für die Befischung wurde ein ortsansässiger Berufsfischer beauftragt. Der Kontakt war freundlicherweise durch das Landesamt für Umwelt Rheinland-Pfalz vermittelt worden.

Die Fische wurden an beiden Tagen fangfrisch übernommen und in mit Eis gefüllten Kühlboxen zum Fraunhofer IME nach Schmallenberg transportiert. Dort wurden innerhalb von 48 h die biometrischen Daten erfasst und die Fische seziiert. Filet und Restfisch wurden jeweils getrennt mit Flüssigstickstoff eingefroren. Da während der Fangaktion nicht genügend Döbel gefischt werden konnten, wurden zusätzlich eingefrorene Döbel vom Fischer übernommen (Probenahme 26./27.09.2017; Lagerung bis zur Aufarbeitung bei -18 °C im Tiefkühlschrank).

Einschließlich der gefrorenen Döbel wurde bei dieser Kampagne die geplante Anzahl von Fischen erhalten:

- ▶ 20 Döbel von 23 - 42 cm, davon 16 Fische entsprechend der RAKON-Empfehlung (LAWA-AO 2016) von 23 - 30 cm; 4 Fische größer;
- ▶ 22 Rotaugen von 17,5 - 30,5 cm, davon 12 Fische entsprechend der RAKON-Empfehlung von 15 - 22 cm; 10 Fische größer;
- ▶ 22 Flussbarsche von 16,5 - 30,5 cm, davon 12 Fische entsprechend der RAKON-Empfehlung von 15 - 20 cm; 10 Fische größer.

Frische Döbel wurden oberhalb von Kenn gefangen (ca. Fluss-km 184; Hahnenwehr/Frachthafen Trier). Alle anderen Fische (einschließlich der eingefrorenen Döbel) wurden im Moselabschnitt zwischen Mehring und Pölich gefangen (ca. Fluss-km 172 - 169).

Eine Zuordnung der Fische zu geeigneten Mischproben erfolgte später unter Berücksichtigung der Daten der Altersbestimmung. Eine Excel-Datei mit den biometrischen Fischdaten ist diesem Bericht als digitale Anlage beigefügt (Anlage 1).

3.2.5 Havel / Großer Wannsee (2016)

In Abstimmung mit dem Referat VIII E der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umwelt Berlin wurde die Fischprobenahme an der Unterhavel im Großen Wannsee am 13.09.2016 freundlicherweise durch Mitarbeiter des Fischereiamtes Berlin durchgeführt. Bei dieser Kampagne konnte die geplante Anzahl von Fischen gewonnen werden:

- ▶ 20 Brassen von 26 - 50 cm;
- ▶ 21 Rotaugen von 21 - 32 cm;
- ▶ 21 Flussbarsche von 16 - 30 cm.

Die Fische deckten je Art auch eine größere Längenverteilung ab, so dass jeweils zwei Gruppen mit unterschiedlichen Längen (bzw. unterschiedlichem Alter) gebildet werden konnten. Da die Längenverteilung der Fische (bis auf die Brassen) aber eher kontinuierlich war, wurden für die Mischprobenbildung die Ergebnisse der Altersbestimmung mit berücksichtigt.

Die Fische wurden direkt vor Ort im Nasslabor des Fischereiamtes Berlin bearbeitet. Da dort auch Hälterungsbecken genutzt werden konnten, konnte ein großer Teil der Fische direkt nach dem Töten seziiert werden.

Eine Excel-Datei mit den biometrischen Fischdaten ist diesem Bericht als digitale Anlage beigefügt (Anlage 1).

3.2.6 Starnberger See (2017)

Die Probenahme am Starnberger See erfolgte in Kooperation mit dem Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU). Das LfU vermittelte freundlicherweise die Beauftragung an örtliche Fischer, die auch für das LfU selbst tätig sind. Da die Fangmengen insbesondere für Rotaugen, Flussbarsche und Seeforellen generell gering sind, wurde nach Rücksprache mit dem UBA vereinbart, die Probenahme über mehrere Monate durchzuführen und die Fische zunächst bei den Fischern und dann beim LfU in Wielenbach bei ca. -18°C einzufrieren. Die Abholung erfolgte nach Abschluss der gesamten Befischung.

Zwar decken die Fischer mit ihren Fanggebieten verschiedene Bereiche des Sees ab, doch konnte diese Differenzierung hier nicht weiter berücksichtigt werden.

Am 07.11.2017 wurden die gefrorenen Fische von Mitarbeitenden des Fraunhofer IME abgeholt und nach Schmalleben transportiert (bis zur anschließenden Verarbeitung wurden die Proben mit einer Eis/Trockeneis-Mischung gekühlt, so dass die Temperatur konstant unter 0°C lag). Die biometrische Charakterisierung und das Sezieren erfolgte innerhalb der nächsten 48 h, nachdem die Fische zum Auftauen jeweils mehrere Stunden bei Raumtemperatur gelagert worden waren (Antauzeit größenabhängig).

Aus dem Starnberger See wurden folgende Fische erhalten:

- ▶ 21 Rotaugen von 14 - 26 cm, davon 12 Fische entsprechend der RAKON-Empfehlung (LAWA-AO 2016) von 15 - 22 cm; 7 Fische größer; 2 Fische kleiner;
- ▶ 20 Renken (Großmaränenart) von 25,5 - 32 cm, davon 13 Fische entsprechend der RAKON-Empfehlung für Großmaränen von 28 - 35 cm; 7 Fische kleiner;
- ▶ 20 Flussbarsche von 12,5 - 30,5 cm, davon nur 3 Fische entsprechend der RAKON-Empfehlung von 15 - 20 cm; 9 Fische größer; 8 Fische kleiner;
- ▶ 2 Seeforellen von je 47 cm (im RAKON-Arbeitspapier nicht vorgesehen).

Für die spätere Mischprobenbildung wurde auch das Fischalter berücksichtigt. Bei den Rotaugen war die Menge des Filets in den Mischproben relativ gering, da die Fische sehr klein waren.

Eine Excel-Datei mit den biometrischen Fischdaten ist diesem Bericht als digitale Anlage beigefügt (Anlage 1).

3.2.7 Kleines Haff / Ostsee (2017)

Die Fischbeprobung am Kleinen Haff wurde am 22.08.2017 durch Mitglieder der Fischereigenossenschaft Haffküste e.G. Ueckermünde durchgeführt. Der Kontakt wurde dankenswerter Weise durch Mitarbeiter des Landesamtes für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern (LUNG) und des Instituts für Angewandte Ökosystemforschung GmbH Neu Broderstorf (IfaÖ) vermittelt. Die Fischproben wurden von der Fischereigenossenschaft Haffküste freundlicherweise unentgeltlich zur Verfügung gestellt.

Bei der Beprobung wurden 22 Rotaugen, 18 Brassens und 22 Flussbarsche gefangen. Brassens und Flussbarsche wurden nach der Probenahme für einige Stunden im Haffwasser gehältert. Die Fische wurden dann vor Ort durch einen Schlag auf den Kopf getötet und zwischen zerkleinertem Eis in Kühlboxen gelagert.

Die gekühlten Fische wurden zum Fraunhofer IME transportiert. Innerhalb der nächsten 48 h wurden die biometrischen Daten erfasst und die Fische sezirt. Filet und Restfisch wurden anschließend getrennt mit Flüssigstickstoff eingefroren.

- ▶ Die Rotaugen waren fast alle einer Größen- bzw. Altersklasse zuzuordnen (ca. 20 - 26 cm). Die empfohlene Größenklasse von 15 - 22 cm für 3 - 5-jährige Rotaugen gemäß RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016) wurde damit teilweise überschritten.
- ▶ Mit Größen von 27,5 - 43 cm waren bei den Brassens alle Fische größer als die Größenklasse der RAKON-Empfehlung (20 - 27 cm).
- ▶ Bei den Flussbarschen wurden neun Fische im Größenbereich von 19,5 - 21,0 cm gefangen. Auch diese lagen fast alle über der Größenklasse der RAKON-Empfehlung (15 - 20 cm; LAWA-AO (2016)). Eine zweite Größenklasse bildeten elf Flussbarsche von 22,5 - 24,5 cm.

Eine Excel-Datei mit den biometrischen Fischdaten ist diesem Bericht als digitale Anlage beigefügt (Anlage 1).

3.3 Sektion der Fische und Erfassung der biometrischen Daten

Im Regelfall wurden die Fische jeweils von Kooperationspartnern oder beauftragten Fischereiberechtigten bzw. Unterauftragnehmern beprobt, getötet und an Mitarbeitende des Fraunhofer IME übergeben (siehe Kapitel 3.2). In einzelnen Fällen wurden die Fische auch vor der Übergabe eingefroren (Starnberger See: alle; Mosel: Döbel von der Probenahmefläche Mehring; Havel: kleine Brassens und 11 Rotaugen).

Die Aufarbeitung erfolgte entweder vor Ort (Weser, Havel) oder am Fraunhofer IME in Schmallenberg. Fische, die nicht vor Ort sezirt wurden, wurden in zerkleinertem Eis gelagert und zum Fraunhofer IME transportiert. Mit Ausnahme der Döbel aus der Elbe, die bis maximal 72 h gelagert wurden, erfolgte das Sezieren der Fische innerhalb von 24 - 48 h. Eingefrorene Fische wurden mehrere Stunden bei Raumtemperatur angetaut und dann wie die frischen Fischproben bearbeitet.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Fischbearbeitung.

Tabelle 2: Behandlung der Fische vor dem Sezieren.

	Weser	Elbe	Mosel	Havel	Starnberger See	Kleines Haff
Bearbeitung vor Ort	Ja	Nein	Nein	Ja	Nein	Nein
Fische eingefroren übernommen	Nein	Nein	Teilweise	Teilweise	Ja	Nein
Hälterung vor dem Sezieren	Teilweise	Nein	Nein	Teilweise	Nein	Nein
Lagerung der getöteten Fische in Eis vor dem Sezieren	Teilweise	Ja	Ja	Teilweise	Nein	Ja
Lagerungsdauer im Eis zwischen Töten und Sezieren	bis zu 24 h	bis zu 72 h	bis zu 48 h	bis zu 48 h	-#	bis zu 48 h

Eingefrorene Fische wurden mehrere Stunden bei Raumtemperatur angetaut und dann wie die frischen Fischproben bearbeitet.

Von den Fischen wurden zunächst die biometrischen Daten erfasst (Gewicht und Länge). Danach wurden je Fisch ca. 20 - 60 Schuppen und ein Kiemendeckel für die Altersbestimmung entnommen.

Anschließend wurden die Fische seziiert. Dabei wurde jeweils ein Filet ohne Haut entnommen (bei Fischen < 100 g teilweise auch beide Filets). Die Gewichte des Filets sowie des Restfischs (Karkasse) wurden ebenfalls dokumentiert. Außerdem wurden die Lebern der Fische seziiert und gewogen sowie - falls möglich - das Geschlecht der Fische bestimmt. Die Geschlechtsbestimmung war aber insbesondere für junge/kleinere Fische nicht immer möglich. Von einem Teil der Fische wurde darüber hinaus das Hirn für mögliche weitere Untersuchungen entnommen.

Auffälligkeiten, wie z.B. Parasitenbefall wurden schriftlich und teilweise fotografisch dokumentiert. Da es sich aber nur um Einzelbefunde handelte, wurden diese nicht weiter genutzt.

Alle Fischgewebeproben wurden direkt nach der Sektion durch Kühlen mit Flüssigstickstoff eingefroren. Restfische und Filets wurden dazu in größere Stücke zerteilt.

3.4 Vorzerkleinerung und Homogenisierung der Fischproben

Das manuelle Vorzerkleinern wurde unter einer Reinluftwerkbank durchgeführt. Dazu wurden die Geräte (Porzellanmörser und Pistill, Spatel) mit Flüssigstickstoff vorgekühlt. Das Probenmaterial wurde tiefkalt aus dem Archiv entnommen. Während der Bearbeitung wurde der Mörser von außen mit Flüssigstickstoff gekühlt. Nach der Zerkleinerung wurde das Probenmaterial gewogen und anschließend wieder bei Tiefsttemperaturen gelagert.

Die Homogenisierung von Einzelfischproben erfolgte bei Probenmengen von mehr als ca. 0,8 - 1 kg durch mehrmaliges Mahlen des Materials in einer KHD Palla VM-KT Cryomühle unter Flüssigstickstoff-Kühlung entsprechend einer Verfahrensrichtlinie der UPB (Rüdel et al. 2008). Die Cryomühle steht in einem Laminarflow-Feld, für das gefilterte Luft mit ca. 0,4 m/s aus der Decke in den Raum eingeblasen wird. Hierdurch werden Kontaminationen des Probenmaterials aus der Umgebungsluft weitgehend ausgeschlossen. Der Mahlvorgang wurde zweimal durchgeführt. Da die nach einer Mahlung in der KHD Palla VM-KT Cryomühle verbleibenden Restmengen nur gering waren, wurden teilweise auch mehrere ähnliche Einzelproben (gleicher Standort/gleiche Spezies) direkt hintereinander gemahlen. Die Reinigung der Mühle erfolgte in einer Laborspülmaschine (demonstrierbare Teile) oder per Hand (Mahlzylinder).

Eine Planetenmühle Pulverisette 5 (Fa. Fritsch, Idar-Oberstein) wurde zum Homogenisieren von kleineren Fischen eingesetzt (bis ca. 0,8 kg). Für den Betrieb der Pulverisette 5 wurden die vier Mahlbecher und die Mahlkugeln über Nacht in Flüssigstickstoff-Atmosphäre auf < -150°C gekühlt. Die Becher wurden zunächst mit jeweils etwa 10 Mahlkugeln gefüllt, zu denen anschließend bis zu 150 g Probenmaterial gegeben wurde. Die Mahlung erfolgte für 1 - 2 min bei ca. 400 Upm. Nach Zwischenkühlung der Mahlbecher für mindestens 2 h in der Gasphase über Flüssigstickstoff wurde der Mahlgang zweimal wiederholt. Die Reinigung der Mühle erfolgte in einer Laborspülmaschine.

Das Abfüllen der Teilproben erfolgte ebenfalls bei tiefkalten Temperaturen unter einer Reinluftwerkbank. Die Probenfläschchen (Szintillations-Vials der Fa. Perkin Elmer, Volumen ca. 20 mL) wurden vor dem Abfüllen etikettiert und vorgekühlt.

Die Qualität des Mahlergebnisses wurde exemplarisch überprüft. Hierzu wurden Partikelgrößenanalysen mittels Laserbeugungsmessungen durchgeführt (Mastersizer 2000, Fa. Malvern, Herrenberg oder Analysette 22 NanoTec, Fritsch GmbH, Idar-Oberstein). Dabei wurde das tiefkalte Fischhomogenat direkt nach dem letzten Mahlgang untersucht. Die Messungen erfolgten mit entionisiertem Wasser als Dispersionsmedium. Zum Beleg der Reproduzierbarkeit der Messungen wurden schon früher untersuchte Proben aus dem UPB-Archiv erneut untersucht und die Ergebnisse verglichen.

3.5 Herstellung der Mischproben

Die Fische eines Standorts wurden auf Basis der Informationen zu Alter und biometrischen Daten (Länge bzw. Gewicht, teilweise auch Geschlecht) zu geeigneten Mischproben zusammengefasst. Dazu wurden je Spezies möglichst zwei Mischproben gebildet.

Für Filet und Restfisch wurden jeweils separate Mischproben erstellt. Da die Fischmassen teilweise sehr hoch waren, wurden nur Teile der Fischfraktionen für die Herstellung der Mischproben verwendet (wenn möglich, Mischprobengröße mindestens ca. 500 g).

Die Mischproben wurden so gebildet, dass die verwendeten Massen der Fische jeweils proportional zur Gesamtmasse des jeweiligen Fisches eingingen (also z.B. von allen Fischen jeweils 30 % der jeweiligen Filetmasse; zur Begründung siehe Kapitel 4.2.6).

3.6 Aufarbeitung der Muschelproben

Zur Bestimmung der trophischen Position von Fischen wurden Muscheln als Basislinienorganismus eingesetzt (siehe Kapitel 3.9.2). Die Muscheln waren vor der Probenahme nicht gehältert worden.

Die Muschelprobe vom Kleinen Haff wurde freundlicherweise vom IfAÖ - Institut für Angewandte Ökosystemforschung GmbH Neu Broderstorf als gefriergetrocknete Weichkörper-Mischprobe zur Verfügung gestellt. In den anderen Fällen wurden die Muscheln zunächst nach der Probenahme eingefroren. Im Labor wurden sie kurz angetaut, die Schale entfernt und die Weichkörper erneut eingefroren. Danach erfolgte eine manuelle Cryohomogenisierung in einem mit Flüssigstickstoff gekühlten Mörser mit einem Pistill.

Die homogenisierten Muschelproben wurden gefriergetrocknet und für die Stabilisotopenanalytik eingesetzt (siehe Kapitel 3.9.1).

3.7 Probenlagerung

Alle Fischproben wurden nach dem Sezieren in Cryolagerbehältern des Fraunhofer IME in der Gasphase über Flüssigstickstoff gelagert ($< -150^{\circ}\text{C}$). Die unter Cryobedingungen (Cryomahlung und Homogenisierung, Poolprobenbildung aus Teilmengen) hergestellten Mischproben für die Untersuchungen wurden ebenfalls unter diesen Bedingungen gelagert.

Für die Untersuchungen nicht benötigte Restmengen der Fischproben werden für mögliche weitere Untersuchungen weiterhin unter diesen Bedingungen gelagert (Einzelfisch- und Mischproben). Eine Lagerung der Proben am Fraunhofer IME ist aus Kapazitätsgründen allerdings nur bis Ende 2019 möglich.

3.8 Fischalterbestimmung

Die bei den Probenahmen entnommenen Fischschuppen wurden zur Altersbestimmung an einen externen Auftragnehmer (Institut für Angewandte Ökologie Dr. Schwevers, Kirtorf-Wahlen) verschickt.

Je Fisch wurden etwa 20 – 60 mit Wasser gereinigte, luftgetrocknete Schuppen in codierte Papiertütchen verpackt. Der Code gab Auskunft über die jeweilige Fischart, die Kennnummer und die Herkunft (siehe Kapitel Abkürzungsverzeichnis / Definitionen).

Die Altersbestimmungen wurden bei allen Schuppenproben (Cycloid- (Rund-) und Ctenoid- (Kamm-) schuppen) in gleicher Weise durchgeführt. Die „lesbaren“ Schuppen wurden identifiziert und deren Anzahl notiert. Zur Altersbestimmung wurde eine binokulare Lupe (Typ: Olympus SZ61) verwendet (bis zu 90-fache Vergrößerung mit Auflicht; zur Dokumentation der Befunde wurden Belegfotos mittels Okularkamera Olympus SC30 angefertigt).

Die Altersbestimmung jeden Individuums wurde von drei wissenschaftlichen Mitarbeitern des Unterauftragnehmers unabhängig voneinander und an unterschiedlichen Schuppen vorgenommen. Ergaben sich Unterschiede, wurde die jeweilige Probe vom gesamten Bearbeitungsteam nochmals gemeinsam analysiert. Außerdem wurden mit den Längenangaben der Fische artspezifische Längen-Alterskorrelationen für jeden Standort erstellt, um mögliche Ausreißer zu identifizieren.

Das Alter einer Schuppe und damit des Fisches lässt sich an der Anzahl von sogenannten Wachstumszonen bestimmen. Dabei wird zwischen weit auseinander liegenden konzentrischen Wachstumsringen (Circuli) und dichter aufeinander folgenden Jahresringen (Annuli), die die Grenze eines vollständig durchlaufenen Lebensjahres markieren, unterschieden. Individuen, die sich im ersten Lebensjahr befinden, werden in der Fischereibiologie als „0+“ Individuen bezeichnet. Fische mit einem vollständig durchlaufenden Jahresgang werden als 1-sömmrig bezeichnet. Wenn sich ein 1-sömmriges Exemplar bereits in der darauf folgenden Wachstumsphase befindet, dieses Jahr aber noch nicht vollständig durchlaufen hat, wird das Alter des Fisches fischereibiologisch mit 1+ angegeben. Wenn diese Wachstumsphase mit den Annuli abgeschlossen ist, ist der Fisch 2 Jahre alt (2-sömmrig). Entsprechendes gilt dann für die Folgejahre.

In diesem Bericht wird die im RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016) verwendete Terminologie verwendet: „Die Angabe erfolgt als Alter [Jahre]. Dabei bedeutet z.B. ‚3 Jahre‘ dasselbe wie ‚3-sömmrig‘ oder ‚2+‘.“

Durchführung und Ergebnisse der Fischalterbestimmungen sind in zwei detaillierten Berichten des Instituts für Angewandte Ökologie dokumentiert, die als digitale Anlage 2 zu diesem Bericht zur Verfügung gestellt werden (Adam und Kirchner 2017, 2018). Die standortspezifischen Fischaltersdaten sind außerdem in der Excel-Datei mit den jeweiligen biometrischen Fischdaten enthalten (Anlage 1).

3.9 Stabilisotopenmessungen und Trophiestufenbestimmung

3.9.1 Stabilisotopenmessungen

Stabilisotopenmessungen zur Bestimmung der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ -Verhältnisse wurden durch einen externen Auftragnehmer durchgeführt (agroisolab GmbH, Jülich). Dazu wurden gefriergetrocknete Proben aller Einzelfisch- (Filet) und Mischproben (Filet, Restfisch) der verschiedenen Standorte an den Auftragnehmer geschickt. Muschelproben, die von denselben Standorten stammten, wurden als Basisorganismus für die Trophiestufenberechnung herangezogen.

Die Proben wurden zunächst entfettet (Soxhlet-Extraktion mit Dichlormethan) und anschließend in Zinnkapseln eingewogen. Die Messung der Proben erfolgte mit einem Elementanalysator NA 1500 series 2 (Carlo Erba) in Kombination mit einem Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (IRMS) von Nu Horizon. Die Bestimmung der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ - und $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ -Isotopenverhältnisse erfolgte als Doppelmessungen.

Als Ergebnis werden die $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ - und $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ -Isotopenverhältnisse der Proben im Verhältnis zu denen eines Standards, ausgedrückt in Promille, berichtet ($\delta^{13}\text{C}$ bzw. $\delta^{15}\text{N}$). Als Standards dienten PeeDee Belemnite als mineralischer Standard für das C-Isotopenverhältnis sowie Stickstoff der Luft als Standard für das N-Isotopenverhältnis.

Die detaillierten Ergebnisse der Stabilisotopenmessungen sind in Berichten der agroisolab GmbH dokumentiert, die als digitale Anlage 3 zu diesem Bericht zur Verfügung gestellt werden.

3.9.2 Trophiestufenbestimmung

Die Bestimmung der trophischen Position (trophic level, TL) der Fische erfolgt anhand der gemessenen $\delta^{15}\text{N}$ -Daten der Fische relativ zu einer Basislinien-Spezies desselben Ökosystems. Häufig

werden, wie hier, Muscheln als Basis gewählt, denen als Primärkonsumenten (Filterierer) per Definition die trophische Position TL = 2 zugeordnet wird (McCutchan et al. 2003, Post 2002).

Zur Berechnung wird außerdem ein Inkrement benötigt, das der Anreicherung pro trophischer Stufe entspricht. Für $\delta^{15}\text{N}$ in aquatischen Ökosystemen wird häufig, wie auch hier, ein Wert von $\Delta = 3,4 \text{ ‰}$ angenommen (Post 2002).

Die Trophiestufenberechnung erfolgte gemäß folgender Formel (Post 2002):

$$TL_{\text{Sekundärkonsument}} = TL_{\text{Basisorganismus}} + (\delta^{15}\text{N}_{\text{Sekundärkonsument}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{Basisorganismus}}) / \Delta$$

Weiterhin wurden die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Muscheln und der Fische genutzt, um jeweils zu prüfen, ob die Organismen als Teile eines gemeinsamen Nahrungsnetzes angesehen werden können. Dies wurde als gegeben angenommen, wenn es nur eine geringe Abweichung zwischen den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der Fische und Muscheln gab.

3.10 Bestimmung des Trockenmasseanteils von Fischproben

Zur Bestimmung des Trockenmasseanteils wurden Teilproben aller Einzelfischproben und Mischproben getrocknet. Die Trocknung erfolgte in einer Gefrier Trocknungsanlage (Fa. Christ, Osterode) über mehrere Tage bis zur Gewichtskonstanz. Die Massendifferenz vor- und nachher wurde gravimetrisch bestimmt und zur Berechnung des Trockenmasseanteils benutzt.

3.11 Bestimmung des Fettgehalts von Fischproben

Für die gebildeten Mischproben der Filets und Restfische wurden Fettbestimmungen gemäß der Smedes-Methode (Smedes 1999) durchgeführt. Dazu wurden die Proben mit Isopropanol und Cyclohexan extrahiert. Basierend auf einem Protokoll von Quasimeme (<http://www.quasimeme.org/>; Ringversuchsanbieter) wurde das Vorgehen leicht modifiziert (nach Quasimeme 18 mL statt 16 mL Isopropanol; s.u.). Dazu liegt eine Fraunhofer IME-spezifische Verfahrens-Standardarbeitsanweisung vor (V7-349/01, Fettbestimmung in biologischen Matrices). Fraunhofer IME hat während der Projektlaufzeit regelmäßig mit Erfolg an Quasimeme-Ringversuchen für diesen Parameter teilgenommen.

Sofern noch nicht anderweitig bekannt, wird als erstes die Trockenmasse der zu untersuchenden Probe bestimmt. Anschließend erfolgt die Bestimmung des Fettgehaltes.

Dazu werden 2 g des Probenmaterials (mit natürlichem Wassergehalt) auf einer Analysenwaage in ein Zentrifugenglas eingewogen. Die Probe wird mit 18 mL Isopropanol und 20 mL Cyclohexan versetzt. Die Homogenisierung des Materials erfolgt mittels eines Ultra-Turrax (IKA-Werke, Staufen). Dann wird die Probe mit einer definierten Menge Wasser versetzt und erneut homogenisiert. Das benötigte Volumen an Wasser wird mittels folgender Formel berechnet:

$$\text{Wasserzugabe [mL]} = 22 - \frac{\text{Einwaage [g]} * \text{Wassergehalt [\%]}}{100} \quad \text{[mL]}$$

Danach wird das Homogenat bei Raumtemperatur zentrifugiert (3500 Upm, mindestens 12 min; insbesondere bei hohen Fettgehalten sind längere Zentrifugationszeiten erforderlich). Die organische Phase wird mit einer Pipette abgenommen und in einen Spitzkolben mit bekanntem Gewicht überführt. Die restliche wässrige Phase wird mit 20 mL eines Gemisches aus 13% Isopropanol und 87% Cyclohexan versetzt und mit dem Ultra-Turrax ein weiteres Mal homogenisiert. Dann wird wieder wie beschrieben zentrifugiert, die organische Phase abgenommen und mit der ersten organischen Phase vereinigt. Mit einem Rotationsverdampfer werden die Lösungsmittel bei 40 °C und 125 mbar entfernt, bis ausschließlich das Fett im Kolben zurückbleibt. Anschließend wird der Kolben samt Inhalt in einem Trockenschrank bei 105 °C ± 10 °C über Nacht getrocknet. Nach dem Trocknen wird der Kolben zum Abkühlen für 30 min in einen Exsikkator überführt und schließlich der Inhalt ausgewogen. Der prozentuale Fettgehalt der Probe kann anschließend wie folgt berechnet werden:

$$\text{Fettgehalt [\%]} = \frac{\text{Auswaage [g]} * 100}{\text{Einwaage [g]}} \quad [\%]$$

Bei der vorliegenden Untersuchung wurde bei einigen Bestimmungen NIST 1947 Lake Michigan Fish Tissue (Fettgehalt $10,4 \pm 0,5$ %) als Referenzmaterial mitgemessen. Darüber hinaus wurde je eine Filet- und eine Restfischprobe ausgewählt (Brassenfilet bzw. -restfisch Pool 1, Kelheim 2015, Fettgehalt $3,4 \pm 0,1$ % bzw. $6,3 \pm 0,4$ %), die immer als Qualitätssicherungsproben mitgeführt wurden, um die Reproduzierbarkeit der Fettbestimmung überprüfen zu können.

Für die meisten Proben wurden die Fettbestimmungen mindestens doppelt durchgeführt.

3.12 Analytik prioritärer Stoffe in Biota

3.12.1 Quecksilber (Fraunhofer IME)

Quecksilberanalysen wurden gemäß der UPB-Richtlinie zur Quecksilber-Analytik (Rüdel et al. 2011) sowie interner Standardarbeitsanweisungen des Fraunhofer IME durchgeführt. Die Quecksilbermessungen erfolgten gemäß DIN EN ISO/IEC 17025 (DIN_EN_ISO/IEC_17025 2005).

Zur Probenvorbereitung wurden Teilproben für die Analytik mehrere Tage bis zur Gewichtskonstanz gefriergetrocknet. Der Gesamtquecksilbergehalt in den jeweiligen Proben wurde mittels eines Quecksilberfeststoff-Analysators (DMA-80, MLS, Leutkirch) bestimmt. Die Proben werden direkt und ohne vorhergehende chemische Probenvorbereitung in Probengefäße eingewogen (ca. 50 mg) und bei hoher Temperatur im Sauerstoffstrom kontrolliert thermisch zersetzt. Das freiwerdende Quecksilber wird angereichert (amalgamiert) und nach Freisetzung spektroskopisch quantifiziert (Atomabsorptionsspektrometrie). Die Auswahl der jeweils genutzten Messküvette erfolgt automatisch entsprechend der Höhe der gemessenen Quecksilberkonzentration in der jeweiligen Probe.

Die Kalibrierung des DMA-80 erfolgte gemäß einer Standardarbeitsanweisung bzw. dem Gerätehandbuch. Hierzu wurde ein zertifizierter, kommerziell verfügbarer ICP-Quecksilberstandard verwendet. Die Güte der Kalibration wurde anhand des Korrelationskoeffizienten der Kalibriergeraden beurteilt.

Die Bestimmungsgrenze für das DMA-80 wurde bei einer Grundvalidierung über Blindwertmessungen abgeschätzt (Schätzung der Nachweisgrenze mittels Leerwert-Methode nach DIN_32645 (2008); die Bestimmungsgrenze wird als dreifacher Wert der Nachweisgrenze berechnet).

Um die Richtigkeit der Quecksilberbestimmung zu überprüfen, wurden regelmäßig geeignete zertifizierte Referenzmaterialien (d.h. ähnliche Matrix, ähnliche Konzentrationen wie in den Fischproben) sowie überschüssige Proben der Umweltprobenbank als internes Referenzmaterial zusammen mit den Proben analysiert. Als Akzeptanzkriterien für die Wiederfindung der Referenzmaterialien wurden 80 - 120 % des zertifizierten bzw. Soll-Werts für Konzentrationen oberhalb des zehnfachen Werts der Bestimmungsgrenze und 75 - 125 % des zertifizierten bzw. Soll-Werts bei Konzentrationen zwischen der Bestimmungsgrenze und dem zehnfachen Wert der Bestimmungsgrenze festgelegt. Weiterhin wurden je Messserie parallel Blindwerte untersucht, um eventuelle Störungen durch Kontaminationen erkennen zu können.

Die Messunsicherheit im mittleren Messbereich der Analysenmethode liegt bei 3 - 5 % und im Bereich der Bestimmungsgrenze bei 5 - 10 % (erweiterte Messunsicherheit mit einem Überdeckungsfaktor von $k = 2$: 6 - 10 % bzw. 10 - 20 %). Die Bestimmungsgrenze lag bei $0,4 \mu\text{g}/\text{kg}$ Trockengewicht bzw. $2 \mu\text{g}/\text{kg}$ Frischgewicht (bei einem Trockenmasseanteil von 20 %). Damit wurden die Vorgaben nach Richtlinie 2009/90/EG zur Festlegung technischer Spezifikationen für die chemische Analyse (EG 2009) erfüllt, nach denen die Bestimmungsgrenze höchstens 30 % der UQN betragen soll (UQN für Quecksilber $20 \mu\text{g}/\text{kg}$ Frischgewicht) und die erweiterte Messunsicherheit im Bereich der UQN unter 50 % liegt (für einen Überdeckungsfaktor von $k = 2$).

Bei den Einzelfischproben wurde üblicherweise je Standort und Spezies jeder 10. und 20. Fisch dreifach bestimmt und der arithmetische Mittelwert berechnet. Die übrigen Proben wurden einfach analysiert. Für die Mischproben wurden üblicherweise drei Messungen durchgeführt und daraus der arithmetische Mittelwert berechnet. Falls bei einer Messserie die gesetzten Qualitätsanforderungen nicht erreicht werden konnten, wurden die Messungen wiederholt. Bei auffälligen Abweichungen bei Mehrfachbestimmungen oder nicht-plausiblen Ergebnissen (z. B. Auffälligkeiten bei den Hg-Filet-/Ganzfischverhältnissen) wurden zusätzliche Messungen der Proben durchgeführt.

3.12.2 Organische Stoffe (Eurofins GfA Lab Service GmbH)¹

3.12.2.1 Allgemeine Hinweise zur Durchführung der organischen Analytik

Die Analytik erfolgte im Rahmen der Akkreditierung der Eurofins GfA Lab Service GmbH unter DIN EN ISO/IEC 17025:2005 (DIN_EN_ISO/IEC_17025 2005). Die Originalberichte von Eurofins GfA Lab Service GmbH sind als digitale Anlage zu diesem Bericht verfügbar (Anlage 4).

Soweit möglich (d.h. bei Verfügbarkeit geeigneter isotopenmarkierter Standards) wurde versucht, mit der Isotopenverdünnungsmethode zu arbeiten.

3.12.2.2 Polychlorierte Dibenzodioxine/-furane (PCDD/F) und polychlorierte Biphenyle (PCB)

- ▶ Probenvorbereitung mittels Gefriertrocknung oder Verreibung mit Polyacrylsäure / Natriumsulfat
- ▶ Zugabe aller zu bestimmenden PCDD/F- und PCB-Kongenere als interne ¹³C₁₂-markierte Standardsubstanzen (16 ¹³C₁₂-PCDD/F-Kongenere, 12 ¹³C₁₂-dl-PCB-Kongenere, 6 ¹³C₁₂-ndl-PCB-Kongenere):
 1. PCDD/F: ¹³C₁₂-2,3,7,8-TetraCDD, ¹³C₁₂-1,2,3,7,8-PentaCDD, ¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8-HexaCDD, ¹³C₁₂-1,2,3,6,7,8-HexaCDD, ¹³C₁₂-1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD, ¹³C₁₂-OctaCDD, ¹³C₁₂-2,3,7,8-TetraCDF, ¹³C₁₂-1,2,3,7,8-PentaCDF, ¹³C₁₂-2,3,4,7,8-PentaCDF, ¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8-HexaCDF, ¹³C₁₂-1,2,3,6,7,8-HexaCDF, ¹³C₁₂-1,2,3,7,8,9-HexaCDF, ¹³C₁₂-2,3,4,6,7,8-HexaCDF, ¹³C₁₂-1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF, ¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF, ¹³C₁₂-OctaCDF
 2. dl-PCB: ¹³C₁₂-PCB 77, ¹³C₁₂-PCB 81, ¹³C₁₂-PCB 105, ¹³C₁₂-PCB 114, ¹³C₁₂-PCB 118, ¹³C₁₂-PCB 123, ¹³C₁₂-PCB 126, ¹³C₁₂-PCB 156, ¹³C₁₂-PCB 157, ¹³C₁₂-PCB 167, ¹³C₁₂-PCB 169, ¹³C₁₂-PCB 189
 3. ndl-PCB: ¹³C₁₂-PCB 28, ¹³C₁₂-PCB 52, ¹³C₁₂-PCB 101, ¹³C₁₂-PCB 138, ¹³C₁₂-PCB 153, ¹³C₁₂-PCB 180
- ▶ Extraktion von 15 g Biotaprobe mittels Soxhlet oder beschleunigter Lösungsmittelextraktion (Accelerated Solvent Extraction, ASE) mit geeigneten organischen Lösungsmitteln
- ▶ Clean-up des Extraktes durch Säulenchromatografie
- ▶ Zugabe von weiteren ¹³C-markierten internen Standards zur Bestimmung der Wiederfindungsraten: ¹³C₁₂-1,2,3,4-TetraCDD, ¹³C₁₂-PCB 70, ¹³C₁₂-PCB 111, ¹³C₁₂-PCB 141, ¹³C₁₂-PCB 170
- ▶ Analyse mittels hochauflösender Gaschromatografie/Massenspektrometrie-Kopplung (HRGC/HRMS)
- ▶ Quantifizierung der nativen PCDD/F- und PCB-Kongenere über die internen ¹³C₁₂-markierten Standards (Isotopenverdünnungsmethode)
- ▶ Angabe der Summen in Toxizitätsäquivalenten unter Berücksichtigung der Toxizitätsäquivalentfaktoren der Weltgesundheitsorganisation von 2005 (WHO₂₀₀₅-TEQ, Van den Berg et al. (2006)); in die Summe gehen gemäß Richtlinie mit technischen Spezifikationen zur WRRL-Analytik (EG 2009) nur Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze ein (Summenwert angegeben als „exkl. BG“).

¹ Dieses Kapitel wurde auf Basis der von Eurofins GfA Lab Service GmbH zur Verfügung gestellten Informationen erstellt.

- ▶ Referenzverfahren: Interne Eurofins-Methode, entsprechend den Anforderungen der Verordnung (EU) Nr. 589/2014 (EU (2014); bis Mai 2017) bzw. Verordnung (EU) Nr. 644/2017 (EU (2017)); seit Mai 2017) in der zurzeit gültigen Fassung (Bestätigungsverfahren).

3.12.2.3 Polybromierte Diphenylether (PBDE)

- ▶ Probenvorbereitung mittels Gefriertrocknung oder Verreibung mit Polyacrylsäure / Natriumsulfat
- ▶ Zugabe von internen ^{13}C -markierten Standardsubstanzen ($^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-28, $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-47, $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-99, $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-153, $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-183, $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-197, $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-207, $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-209)
- ▶ Extraktion von mindestens 20 - 25 g Biotaprobe mittels Soxhlet mit geeigneten organischen Lösungsmitteln
- ▶ Clean-up des Extrakts durch Behandlung mit Schwefelsäure und Säulenchromatografie (u.a. Aluminiumoxid)
- ▶ Zugabe eines weiteren ^{13}C -markierten internen Standards ($^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-138) zur Bestimmung der Wiederfindungsraten
- ▶ Analyse mittels Gaschromatografie/ Massenspektrometrie (GC-MS)
- ▶ Quantifizierung der Analyten über interne und externe Standards (Mehrpunktkalibrierung)
- ▶ Referenzverfahren: Interne Eurofins-Methode.

3.12.2.4 Hexabromcyclododecan (HBCDD)

- ▶ Probenvorbereitung mittels Gefriertrocknung oder Verreibung mit Polyacrylsäure / Natriumsulfat
- ▶ Zugabe von internen ^{13}C -markierten Standardsubstanzen ($^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCDD, $^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCDD)
- ▶ Extraktion von mindestens 5 g Biotaprobe mittels Soxhlet mit geeigneten organischen Lösungsmitteln
- ▶ Clean-up des Extraktes durch Behandlung mit Schwefelsäure und Säulenchromatografie (u.a. Aluminiumoxid)
- ▶ Zugabe eines weiteren ^{13}C -markierten internen Standards ($^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCDD) zur Bestimmung der Wiederfindungsraten
- ▶ Analyse mittels Flüssigchromatografie/Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS)
- ▶ Quantifizierung der Analyten über interne und externe Standards (Mehrpunktkalibrierung)
- ▶ Referenzverfahren: Interne Eurofins-Methode.

3.12.2.5 Perfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

- ▶ Probenvorbereitung mittels Gefriertrocknung
- ▶ Zugabe des Quantifizierungsstandards mit folgenden Komponenten: $^{13}\text{C}_4$ -PFOS (linear), $^{13}\text{C}_2$ -PFDoA, $^{18}\text{O}_2$ -PFHxS, $^{13}\text{C}_8$ -PFOSA, $^{13}\text{C}_2$ -PFTeDA, $^{13}\text{C}_3$ -PFBS, $^{13}\text{C}_4$ -PFBA, $^{13}\text{C}_2$ -PFHxA, $^{13}\text{C}_8$ -PFOA, $^{13}\text{C}_5$ -PFNA, $^{13}\text{C}_2$ -PFDA, $^{13}\text{C}_2$ -PFUnA, ab Mai 2017 auch $^{13}\text{C}_4$ -PFHpA, $^{13}\text{C}_5$ -PFPeA
- ▶ Extraktion von mindestens 1 g Biotaprobe mit Methanol im Ultraschallbad
- ▶ Lösungsmitteltausch zu Acetonitril und Entfetten der Acetonitril-Phase mit Hexan
- ▶ Durchführung einer dispersiven Festphasenextraktion (SPE) mit Aktivkohle
- ▶ Lösungsmitteltausch zu Methanol
- ▶ Zugabe eines weiteren ^{13}C -markierten internen Standards ($^{13}\text{C}_4$ -PFOA) zur Bestimmung der Wiederfindungsraten
- ▶ Analyse mittels Flüssigchromatografie/Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS)
- ▶ Quantifizierung der Analyten über interne und externe Standards (Mehrpunktkalibrierung)
- ▶ Referenzverfahren: Interne Eurofins-Methode.

3.12.2.6 Hexachlorbenzol (HCB) sowie Heptachlor und Heptachlorepoxid

- ▶ Probenvorbereitung mittels Verreibung von mindestens 10 g Biotaprobe mit Natriumsulfat
- ▶ Zugabe von internen ¹³C-markierten Standardsubstanzen (u.a. ¹³C₆-Hexachlorbenzol, ¹³C₁₂-PCB 52)
- ▶ Kaltextraktion mit geeigneten organischen Lösungsmitteln
- ▶ Clean-up des Extraktes durch Säulenchromatografie (u.a. Florisil, Aluminiumoxid)
- ▶ Zugabe eines weiteren ¹³C-markierten internen Standards zur Bestimmung der Wiederfindungsraten (¹³C₁₂-PCB 105)
- ▶ Analyse mittels Gaschromatografie/hochauflösender Massenspektrometrie (GC-HRMS)
- ▶ Quantifizierung der Analyten über interne und externe Standards (Mehrpunkt-Kalibrierung)
- ▶ Referenzverfahren: Interne Eurofins-Methode.

3.12.2.7 Qualitätssicherung

Wiederfindungsraten

Wiederfindungsraten wurden spezifisch für jede Probe bestimmt. Dabei wurden die folgenden Akzeptanzkriterien angewendet:

- ▶ PCDD/F und PCB: analog der EU-Vorgaben für Futtermittel und Lebensmittel 60 - 120 %; abweichende Wiederfindungsraten wurden akzeptiert, wenn
 - der Beitrag zum Gesamt-WHO₂₀₀₅-TEQ für PCDD/F + dl-PCB des betroffenen Kongeners ≤ 10 % betrug, oder
 - das Messergebnis so niedrig war, dass auch bei besseren Wiederfindungsraten keine relevante Erhöhung des Messwertes zu erwarten war, oder
 - wenn schon analysierte und validierte Proben mit gleicher Matrix ein vergleichbares Ergebnis aufwiesen (vergleichbares Konzentrationsniveau, vergleichbares Muster der Kongenere) wie die Probe mit den abweichenden Wiederfindungsraten, oder
 - eine Bestätigung durch eine Ergebnisüberprüfung vorlag.
- ▶ PBDE: zwischen 50 bis 120 %.
- ▶ HBCDD: durchschnittliche Wiederfindungsrate der internen Standards in der Probe: zwischen 50 und 120 %.
- ▶ PFAS: durchschnittliche Wiederfindungsrate der internen Standards in der Probe 50 - 150 %.
- ▶ Hexachlorbenzol: zwischen 50 und 120 %.

Bestimmungsgrenzen

Bestimmungsgrenzen wurden spezifisch für jeden Stoff / jede Probe bestimmt. Als Verfahren zur Ermittlung der Bestimmungsgrenzen wurde ein Kombinationsverfahren unter Berücksichtigung der folgenden Aspekte angewendet:

- ▶ Kalibriergeradenmethode der DIN 32645 (DIN_32645 2008) unter Berücksichtigung der Blindwertproblematik im ng- bis fg-Bereich,
- ▶ Ableitung der Bestimmungsgrenze aus dem Signal-Rausch-Verhältnis,
- ▶ Ableitung der Bestimmungsgrenze aus der Standardabweichung einer Mehrfachbestimmung an der potentiellen Bestimmungsgrenze.

Die Bestimmungsgrenzen sind in Tabelle 3 im Vergleich zu den UQN aufgeführt. Bis auf Heptachlor und Heptachlorepoxid (Bestimmungsgrenze deutlich über der UQN) und PBDE (Bestimmungsgrenze bei ca. 60 - 70 % der UQN) wird die Forderung der Richtlinie mit technischen Spezifikationen zur WRRL-Analytik (EG 2009), dass die Bestimmungsgrenze bei unter 30 % der UQN liegen soll, eingehalten.

Tabelle 3: Bestimmungsgrenzen und erweiterte Messunsicherheit (k=2) für die untersuchten Parameter der organischen Analytik.

Parameter	Umweltqualitätsnorm [µg/kg FG]	Bestimmungsgrenze [µg/kg FG]	Erweiterte Messunsicherheit (k=2)
Kongenere PCDD/F TEQ [#]	0,0065	0,000013 - 0,00039	30 %
Kongenere dl-PCB [#]	(Summe von PCDD/F + dl-PCB)	0,00018 - 0,0093	30 %
Kongenere ndl-PCB [§]	-	0,067	30 %
PBDE	0,0085 (Summe von Kongeneren gemäß UQN)	0,0048 - 0,0060	25 - 30 %
α-HBCD	167	0,0060	25%
β-HBCD	(für die Summe der drei HBCDD-Diastereomere)	0,0060	50%
γ-HBCD		0,0060	25%
PFOS	9,1	0,050	30%
HCB	10	0,035	30%
Heptachlor	0,0067	0,050	30%
cis-Heptachlorepoxyd	(für die Summe Heptachlor und Heptachlorepoxyd)	0,050	30%
trans-Heptachlorepoxyd		0,10	30%

[#] Messdaten werden umgerechnet und angegeben als µg/kg WHO₂₀₀₅-TEQ, Toxizitätsäquivalente nach Van den Berg et al. (2006). [§] Kein prioritärer Stoff.

Messunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit wurde spezifisch für jeden Stoff / jede Probe bestimmt. Die Ermittlung der Messunsicherheit erfolgte als Expertenschätzung auf Basis langjähriger Erfahrung mit den angewendeten Methoden unter Berücksichtigung von Präzisionsdaten aus Validierungen bzw. der regelmäßigen Untersuchung von hauseigenen Poolproben (Auswertung von Kontrollkarten). Die Messunsicherheit der prioritären Stoffe bzw. Stoffgruppen sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Forderung der Richtlinie mit technischen Spezifikationen zur WRRL-Analytik (EG 2009), dass die erweiterte Messunsicherheit im Bereich der Bestimmungsgrenze maximal bei 50 % der UQN liegen soll, wurde eingehalten.

Blindwerte

Im Rahmen der Untersuchungen wurden sogenannte Blindproben (ggf. inklusive und exklusive Gefriertrocknungsschritt) parallel zu den Fischproben analysiert, um eine mögliche Kontamination der Proben durch verwendete Chemikalien und Laborgeräte erkennen zu können. Die Chromatogramme dieser Blindproben zeigten bei den prioritären Stoffen in keinem Fall einen signifikanten Einfluss der Hintergrundbelastung auf die analytischen Parameter.

Reproduzierbarkeit

Zum Beleg der Reproduzierbarkeit wurde parallel zu jeder Aufarbeitungsserie der Fischproben eine Qualitätssicherungspoolprobe analysiert. Als Qualitätssicherungspoolproben wurden eingesetzt:

- ▶ PCDD/F und PCB: zertifiziertes Referenzmaterial EDF2525 (Fisch)

- ▶ PBDE: Fisch, Überschussmaterial aus Ringversuch „Folkehelsa“ aus dem Jahr 2012
- ▶ HBCDD: Fisch, Überschussmaterial aus Ringversuch „Folkehelsa“ aus dem Jahr 2011
- ▶ PFAS: in-House-Poolmaterial (Fisch, aus Rückstellproben zusammengestellt)
- ▶ Hexachlorbenzol: UPB-Material Brasse, Probenahmestelle Rhein/Weil 2000.

Nicht zertifiziertes Poolmaterial wurde vorher durch regelmäßige Prüfungen bezüglich der zu bestimmenden Komponenten analysiert und die Reproduzierbarkeit der Poolprobe dokumentiert (Kontrollkarten). Die Ergebnisse einer solchen Qualitätssicherungspoolprobe dienen als Bewertungskriterium für die Akzeptanz von Analysenergebnissen.

Im Rahmen dieses Projektes wurden Qualitätssicherungspoolproben parallel zu jeder Serie von Proben unter den gleichen Bedingungen wie die Proben analysiert. Alle Poolprobenergebnisse lagen innerhalb der akzeptablen Streuung der zertifizierten Referenzmaterialien bzw. innerhalb der Qualitätsgrenzen von ± 2 Standardabweichungen der Qualitätssicherungspoolproben (Kontrollkarten).

Richtigkeit

Die Richtigkeit der Analysenergebnisse wird durch regelmäßige Analyse von zertifiziertem Referenzmaterial (sofern verfügbar) bzw. durch regelmäßige Teilnahme an Laborvergleichsuntersuchungen (sofern verfügbar) sichergestellt.

3.12.2.8 Ergebnisse von Wiederholungsmessungen

Zusätzlich zu den zu untersuchenden projektbezogenen Fischproben wurden dem Analysenlabor verdeckte Qualitätssicherungsproben zur Analyse übergeben. Hierbei handelte es sich um Filet- und Restfischproben, die vom selben Labor bereits untersucht worden waren. Auf diese Weise sollte die Reproduzierbarkeit überprüft werden. Insgesamt wurden vier Qualitätssicherungsproben untersucht.

Bei der Bewertung wurde das folgende Kriterium angewendet: akzeptabel, wenn sich die Konzentrationsbereiche des ursprünglichen Messwerts \pm erweiterter Messunsicherheit und des Wiederholungswerts \pm erweiterter Messunsicherheit überlappen. Falls keine Überlappung vorlag, wurde dieser Messwert als nicht reproduzierbar bewertet. Als inkonsistent wurden Ergebnisse bewertet, bei denen in einer Messung ein Wert unterhalb der Bestimmungsgrenze und in der Wiederholung ein Messwert oberhalb der Bestimmungsgrenze lag, aber - unter Berücksichtigung der erweiterten Messunsicherheit - keine überlappenden Konzentrationsbereiche gefunden wurden.

Inkonsistente Wiederfindungen bei der Wiederholungsmessung im Vergleich zur Erstmessung zeigten die folgenden Stoffe (zusätzlich zu den prioritären Stoffen wurden jeweils auch weitere Chemikalien analysiert):

Mischprobe W-DöR-2: 1,2,3,6,7,8-HexaCDF.

Mischprobe K-BrF-2: PCB 114, α -HBCDD, γ -HBCDD, PFOA, 7H-Dodekanfluorheptansäure (HPFHpA).

Mischprobe K-BrR-2: DecaBDE (BDE-209), Perfluortridecansäure (PFTrA), 7H-Dodekanfluorheptansäure (HPFHpA).

Eine zusätzliche Mischprobe ohne Projektbezug, die doppelt untersucht wurde, zeigte keine Auffälligkeiten im Vergleich der Messergebnisse.

Für die drei Qualitätssicherungsproben, bei denen es sich um Mischproben aus dem Projekt handelte, wurden bei der Auswertung jeweils die Mittelwerte aus den beiden Untersuchungen gebildet und für die Berechnungen in diesem Bericht verwendet.

3.12.2.9 Umgang mit Analyseergebnissen unzureichender Qualität

In einigen Fällen zeigten die jeweiligen bei der Analytik mitgeführten Qualitätssicherungsproben, dass ein Parameter nicht mit ausreichender Sicherheit bestimmt werden konnte. Sofern genügend Material zur Verfügung stand, wurden die Messungen wiederholt. In anderen Fällen, insbesondere bei einigen Filetproben, war dies nicht möglich, da nicht genügend Material verfügbar war. In diesen Fällen wurden die Analyseergebnisse trotzdem genutzt, sofern sie plausibel erschienen.

3.13 Berechnung der Ganzfischkonzentrationen der untersuchten prioritären Stoffe

Da in den hier untersuchten Fischen jeweils die Konzentrationen an prioritären Stoffen in Filet (F) und Restfisch (R) getrennt analysiert wurden, können die Konzentrationen für die ganzen Fische nur rechnerisch bestimmt werden. Die so erhaltenen Werte werden als Ganzfisch-Daten bezeichnet. Es wird angenommen, dass die berechneten Konzentrationswerte für den Ganzfisch (G) im Rahmen der Messunsicherheit den Gehalten entsprechen, die bei einer direkten Analyse des Originalfisches erhalten worden wären.

Die Ganzfischkonzentrationen werden aus den Messwerten des Filets und des zugehörigen Restfisches (Karkasse) berechnet. Dabei wird die folgende Formel verwendet (Bevelhimer et al. 1997, EC 2014, Flidner et al. 2018):

Konzentration im Ganzfisch (G) [ng/g] =

$$((\text{Masse G [g]} - \text{Masse F [g]}) * \text{Konz. im R [ng/g]} + \text{Masse F [g]} * \text{Konz. im F [ng/g]}) / \text{Masse G [g]}$$

Die Kalkulation für die Mischproben erfolgte entsprechend (Einsetzen der Massen der Ganzfisch- und Filet-Mischproben sowie der zugehörigen Analysedaten zur Berechnung der Konzentrationen, die die untersuchten Stoffe in einer Mischprobe der ursprünglichen Ganzfische gehabt hätten).

Bei der Darstellung der Analyseergebnisse in diesem Bericht werden die gemessenen Konzentrationen für die Filets (Originalmesswerte) und die berechneten Ganzfisch-Konzentrationen aufgeführt.

3.14 Datennormalisierung

3.14.1 Umrechnung auf einen einheitlichen Fettgehalt von 5 %

Gemäß EC (2014) wurden die Konzentrationsdaten der Fischproben (Filet, Ganzfisch) für lipophile Schadstoffe auf einen Fettgehalt von 5 % im Frischgewicht bezogen. Hintergrund ist, dass dieser Standard-Lipidgehalt von 5 % in die OECD 305-Richtlinie für die Untersuchung der Biokonzentration in Fischen aufgenommen wurde, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten (OECD 2012). Folgende Berechnung wurde angewendet (FG - Frischgewicht):

Konzentration Stoff X [$\mu\text{g}/\text{kg}$ 5 % Fett] = $\text{Konzentration Stoff X } [\mu\text{g}/\text{kg FG}] / \text{Fettgehalt } [\%] * 5 [\%]$

Der Fettgehalt wurde mit der Smedes-Methode bestimmt (siehe Kapitel 3.10).

3.14.2 Umrechnung auf einen einheitlichen Trockenmasseanteil von 26 %

Gemäß EC (2014) wurden die Konzentrationsdaten der Fischproben (Filet, Ganzfisch) für die nicht-lipophilen Schadstoffe auf einen Trockenmasseanteil von 26 % im Frischgewicht bezogen (entsprechend dem Trockenmasseanteil eines typischen Ganzfisches). Die Berechnung erfolgt mit nachstehender Formel:

Konzentration Stoff X [$\mu\text{g}/\text{kg}$ 26 % Trockenmasseanteil] =

$$\text{Konzentration Stoff X } [\mu\text{g}/\text{kg FG}] / \text{Trockenmasseanteil } [\%] * 26 [\%]$$

Die Bestimmung des Trockenmasseanteils erfolgte wie in Kapitel 3.10 beschrieben.

3.14.3 Normalisierung auf eine einheitliche trophische Position

Im EU Guidance-Dokument (EC 2014) wird vorgeschlagen, die Konzentrationsdaten der Fischproben (Filet, Ganzfisch) auf eine einheitliche trophische Position (TL) von 4 (Raubfische) umzurechnen. Folgende Formel wird für die Berechnung angewendet:

$$\text{Konzentration Stoff X } [\mu\text{g/kg FG, TL normalisiert}] = \text{Konzentration Stoff X } [\mu\text{g/kg FG}] * \text{TMF}^{(4 - \text{TL})}$$

TL bezeichnet die gemessene trophische Position im Ganzfisch (berechnet aus den $\delta^{15}\text{N}$ -Stabilisotopendaten für Filet und Restfisch der entsprechenden Mischproben). Der TMF (trophische Magnifikationsfaktor) ist ein substanzspezifischer Wert, der die Anreicherung eines Stoffes in einem Nahrungsnetz beschreibt. In der vorliegenden Untersuchung wurden publizierte TMF-Werte verwendet, die in Tabelle 4 aufgeführt sind. Die meisten Daten wurden in Nordamerika für Seen abgeleitet. Es sind die jeweils hinsichtlich Ökosystem und Kongeneren-Zusammensetzung (bei Stoffgruppen) plausibelsten Werte aufgeführt. Es konnten allerdings nicht für alle prioritären Stoffe bzw. für alle Bestandteile der Stoffgruppen TMF recherchiert werden.

Tabelle 4: Übersicht über die verwendeten trophischen Magnifikationsfaktoren (TMF) für die Normalisierung der Fischbelastungsdaten. Die Ableitung erfolgte für PCB-Kongeneren (als Repräsentanten der PCDD/F + dl-PCB), HCB, PBDE (9 Kongeneren statt der hier untersuchten 6 Einzelverbindungen) und HBCDD mit lipidnormalisierten Daten und für PFOS und Quecksilber frischgewichtsbezogen. **Fett** gedruckt: für die TL-Normalisierung benutzte Werte (siehe Kapitel 4.9.3).

Stoff	TMF	Untersuchtes Nahrungsnetz	Quelle
Hg	1,6 - 4,8 [§] (3,2)	21 Fließgewässer, New Brunswick, Kanada	(Jardine et al. 2013)
PFOS	3,9 ± 0,78[§]	Lake Ontario, Nordamerika (Auswertung ohne benthische Organismen)	(Houde et al. 2008a)
für PCDD/F + dl-PCB [#] :			
PCB 126	2,96	Lake Ontario, Kanada	(Helm et al. 2008)
PCB 169	3,20	Lake Ontario, Kanada	(Helm et al. 2008)
PCB (8 dl-PCB)	3,46	Lake Ontario, Kanada	(Helm et al. 2008)
PCB (Summe dl-/ndl-PCB)	2,8	Comer See, Italien	(Villa et al. 2011)
HCB	2,9 ± 1,7 2,4	17 Seen, Nordamerika Comer See, Italien	(Houde et al. 2008b) (Villa et al. 2011)
PBDE (9 Kongeneren)	1,3	Lake Erie, Nordamerika	(Pérez-Fuentetaja et al. 2015)
HBCDD (Summe)	3,1 1,9	Lake Winnipeg, Kanada Lago Maggiore, Italien	(Law et al. 2006) (Poma et al. 2014)

[#] PCB 126 und PCB 169 (PCB mit höchster TEQ) bzw. Summe von PCB als Repräsentanten für die Gruppe der PCDD/F + dl-PCB (keine TMF-Daten für PCDD/F in Süßwasserorganismen). [§] TMF aus frischgewichtsbezogenen Daten abgeleitet.

Die Unsicherheit der in der Literatur verfügbaren TMF kann relativ groß sein (Kidd et al. 2018). Da der TMF potenziert in die Berechnung eingeht, ist die entsprechende Unsicherheit der TL-normalisierten Belastungsdaten vor allem dann hoch, wenn Daten von Fischen niedriger Trophiestufen verwendet werden (TL-Differenz im Exponent > 1).

Gemäß EU-Guidance-Dokument soll die Umrechnung außerdem die Fett- bzw. Trockenmasse-Normalisierung beinhalten (um nur den Effekt der TL-Normalisierung zu erreichen, werden die frischgewichtsbezogenen Konzentrationen entsprechend der Formel am Anfang des Kapitels verwendet).

Folgende Formeln wurden für die TL-Normalisierungen verwendet:

Konzentration Stoff X [$\mu\text{g}/\text{kg}$ 5 % Fett, TL normalisiert] =

Konzentration Stoff X [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG] / Fettgehalt [%] * 5 [%] * $\text{TMF}^{(4 - \text{TL})}$ sowie

Konzentration Stoff X [$\mu\text{g}/\text{kg}$ 26 % Trockenmasseanteil, TL normalisiert] =

Konzentration Stoff X [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG] / Trockenmasseanteil [%] * 26 [%] * $\text{TMF}^{(4 - \text{TL})}$

3.15 Berechnung des Zusammenhangs zwischen Schadstoffgehalten im Filet und im Ganzfisch

Für die Umrechnung von Schadstoffgehalten im Filet auf den Ganzfisch und umgekehrt wird das Verfahren nach Bevelhimer et al. (1997) eingesetzt. Da die Daten häufig nicht normalverteilt sind, werden die Konzentrationswerte vor Prüfung der Korrelation logarithmiert. Bei der Auswertung wird die Korrelation zwischen den (logarithmierten) Schadstoffgehalten im Filet ($\text{Konz.}_{\text{Filet}}$) und im Ganzfisch ($\text{Konz.}_{\text{Ganzfisch}}$) geprüft. Je nach der Stärke der Steigung wird entweder ein konstanter Faktor oder eine Umrechnungsfunktion (Regressionsgleichung) für die Berechnung gewählt.

Voraussetzung für die Umrechnung ist, dass die Stoffgehalte im Filet und Ganzfisch signifikant unterschiedlich sind. Die Überprüfung wird mit dem t-Test für paarweise Unterschiede durchgeführt. Das war hier für alle Stoffe im Datensatz gegeben (für frischgewichtsbasierte Konzentrationen).

Das Regressionsmodell nach Bevelhimer et al. (1997) lautet:

$$\ln(\text{Konz.}_{\text{Ganzfisch}}) = \ln(k) + b * \ln(\text{Konz.}_{\text{Filet}})$$

Für die Auswertung wurden die entsprechenden Regressionsgeraden für den Zusammenhang zwischen den Stoffkonzentrationen im Filet und Ganzfisch berechnet (zum einen für alle 36 Mischproben, zum anderen für die 20 Mischproben mit Fischen im RAKON-empfohlenen Alter). Voraussetzung für die Ableitung des Zusammenhangs ist, dass die Steigung b der Regressionsgeraden signifikant unterschiedlich von 0 ist. Wenn die Steigung auch signifikant unterschiedlich von 1 ist, erfolgt eine Umrechnung mittels der obigen Umrechnungsfunktion. Ist die Steigung nicht signifikant unterschiedlich von 1, wird der Mittelwert des Verhältnisses der Schadstoffgehalte im Filet und Ganzfisch als Umrechnungsfaktor verwendet.

Die entsprechenden Prüfungen der Korrelation und der Höhe der Steigung wurden durchgeführt (siehe auch Kapitel 3.16). Darüber hinaus wurde geprüft, ob die Entfernung von Ausreißern das Ergebnis beeinflusst.

Alternativ wurde geprüft, ob eine Korrelation zwischen den fettnormalisierten Schadstoffgehalten im Filet ($\text{Konz.}_{\text{Filet_lipidnorm.}}$) und im Ganzfisch ($\text{Konz.}_{\text{Ganzfisch_lipidnorm.}}$) besteht entsprechend dem Zusammenhang:

$$\text{Konz.}_{\text{Ganzfisch_lipidnorm.}} = k + b * \text{Konz.}_{\text{Filet_lipidnorm.}}$$

Dieses Modell wurde von Fliedner et al. (2018) angewandt. Die Auswertung erfolgte wie oben für die Korrelation der frischgewichtsbezogenen Daten beschrieben (zum einen für alle 36 Mischproben, zum anderen für die 20 Mischproben mit Fischen im RAKON-empfohlenen Alter; Ausnahmen: Quecksilber und PFOS, da für diese Stoffe keine Fettnormalisierung vorgesehen ist). Die Datensätze wurden auch auf Normalverteilung geprüft.

3.16 Statistische Auswertungen

Die statistischen Auswertungen wurden mit Excel bzw. Excel Add-Ins oder mit frei verfügbaren Internet-Applikationen (z.B. VassarStats - Website for Statistical Computation, <http://vassarstats.net>, oder StatTools, <http://www.obg.cuhk.edu.hk>) durchgeführt.

Ausreißer wurden mit dem Grubbs-Test identifiziert (wiederholte Prüfung zur Identifizierung mehrerer Ausreißer in einem Datensatz; <https://www.graphpad.com/quickcalcs/grubbs1/>).

Zur Prüfung, ob die Konzentrationen eines Stoffs in den jeweiligen Filet- und Ganzfisch-Mischproben unterschiedlich waren, wurde der t-Test für paarweise Stichproben (parametrische Daten) oder der Wilcoxon-Vorzeichen-Rang-Test (nicht-parametrische Daten) verwendet.

Signifikante Unterschiede der Steigungen von Regressionsgraden von 0 bzw. 1 (relevant für die Auswertung nach Bevelhimer et al. (1997); siehe Kapitel 3.15) wurden identifiziert, indem geprüft wurde, ob der 95 %-Vertrauensbereich der Steigung den Wert 0 bzw. 1 überlappte. War dies nicht der Fall, so wurde gefolgert, dass die Steigung unterschiedlich vom geprüften Wert 0 bzw. 1 war.

Die Signifikanz von Korrelationen parametrischer Daten wurde anhand des Pearson Korrelationskoeffizienten bewertet. Für nicht-parametrische Daten wurde der Spearman-Korrelationskoeffizient eingesetzt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Datenzusammenstellung

In diesem Kapitel werden die aggregierten Daten vorgestellt und diskutiert, die als Grundlage für die in Kapitel 6 vorgeschlagenen Empfehlungen für ein WRRL-Biotamonitoring-Konzept dienen.

Bei den analytischen Daten sind sowohl die Originalmesswerte für die Filets als auch die errechneten Ganzfisch-Konzentrationen aufgeführt (berechnet aus den Messwerten für Filet und zugehörigem Restfisch; siehe Kapitel 3.13).

In einer digitalen Anlage zu diesem Bericht werden sämtliche Daten als Microsoft Excel-Tabellen zur Verfügung gestellt (frischgewichts-, 26 %-Trockenmassenanteil- und 5 %-Fett-bezogen; Anlage 5).

4.2 Ergebnisse der Befischungen und Darstellung der biometrischen Daten der Einzelfische und Mischproben

4.2.1 Zeitaufwand der Probenahmen

Die Gewinnung möglichst definierter Fischproben erfordert eine gute Vorbereitung (am besten mit Personen, die die Fischpopulationen in den zu untersuchenden Gewässern kennen; siehe Kapitel 3.2.1) und ausreichend Zeit für den Fang. In diesem Projekt konnten Fische mehrerer Arten je Standort in etwa zwei bis drei Tagen gewonnen werden. Aus Gründen der Arbeitssicherheit sind Probenahmen von mindestens zwei Personen durchzuführen. Wäre nur eine Fischart beprobt worden (statt der hier vorgesehenen drei Arten je Standort), so wäre etwa ein Tag pro Probenahmeort notwendig gewesen.

4.2.2 Beprobte Fischarten und Fangergebnisse

Tabelle 5 zeigt die in dieser Untersuchung beprobten Fischarten und die im Arbeitspapier IV.3 der LAWA-AO (2016) für diese Arten aufgeführten praktikablen Größenklassen sowie die zu erwartenden Altersklassen der Fische dieser Größenklassen.

Tabelle 5: Übersicht über die in diesem Projekt untersuchten Fischarten aus der Liste der für das Monitoring empfohlenen Fischarten für Fließgewässer, stehende Gewässer und für Küstengewässer der Ostsee.

Fischart	Lateinischer Name	Empfohlene praktikable Größenklasse	Vermutliche Altersklasse der Größenklasse	Trophische Stufe nach Froese und Pauly (2018) [§]
Döbel	<i>Squalius cephalus</i>	23 - 30 cm	3 - 4 Jahre	2,7 ± 0,1
Rotaugen	<i>Rutilus rutilus</i>	15 - 22 cm	3 - 5 Jahre	3,0 ± 0,0
Brassen	<i>Abramis brama</i>	20 - 27 cm	3 - 4 Jahre	3,1 ± 0,1
Flussbarsch	<i>Perca fluviatilis</i>	15 - 20 cm	3 - 4 Jahre	4,4 ± 0,0
Großmaräne [§]	Nicht spezifiziert	28 - 35 cm	3 - 4 Jahre	3,4 ± 0,3

Quelle: LAWA-AO (2016). [§] ± Standardabweichung. [§] Renken aus dem Starnberger See (*Coregonus renke*), mit Großmaränen verwandt; im Arbeitspapier der LAWA-AO (2016) wird die trophische Stufe für Großmaränen mit 3,1 ± 0 / 3,5 ± 0,1 angegeben.

Tabelle 6 zeigt eine Übersicht über die an den sechs Standorten beprobten Fischarten. Rotaugen und Flussbarsche konnten an allen Standorten beprobt werden, so dass insbesondere für diese Arten gute Vergleichsmöglichkeiten bestehen.

Tabelle 6: Übersicht über die an den ausgewählten Standorten beprobten Fischarten.

Fischart	Weser	Elbe	Mosel	Havel	Starnberger See	Kleines Haff
Döbel	X	X [#]	X	-	-	-
Rotaugen	X	X	X	X	X	X
Brassen	-	X	-	X	-	X
Flussbarsch	X	X	X	X	X	X
Renke (Großmaräne)	-	-	-	-	X	-
Seeforelle	-	-	-	-	X [§]	-

Standorte: Weser/Drakenburg und Schweringen, Elbe/Schönebeck, Mosel/Mehring und Kenn, Havel (Unterhavel/Großer Wannsee), Starnberger See, Kleines Haff/Ostsee. [#] Nur vier Individuen, die nur auf Quecksilber untersucht wurden. [§] Nur zwei Individuen, die nur auf Quecksilber untersucht wurden.

Um die Eignung verschiedener Fischarten für das Biotamonitoring vergleichend zu prüfen, wurden im Rahmen dieses Projekts jeweils Untersuchungen an drei Spezies je Standort durchgeführt. Da verschiedene Spezies an mehreren Standorten beprobt werden konnten, können Vergleiche zwischen Standorten durchgeführt werden. Rotaugen und Flussbarsche wurden jeweils an allen sechs Standorten beprobt. Eine weitere Spezies, Brassen, konnte an drei Standorten in ausreichender Anzahl beprobt werden.

Es wurde versucht, bei den Befischungen ca. 10 Fische in den in Tabelle 5 aufgeführten Größenklassen zu erhalten. Darüber hinaus sollten möglichst jeweils ca. 10 größere/ältere Fische gefangen werden. Alle Fische der Zielgrößenklassen wurden zunächst seziiert und eingefroren. Die endgültige Auswahl und Zuordnung zu Mischproben erfolgte erst, nachdem die Altersbestimmung der Fische vorlag (Untersuchung von Fischschuppen, siehe Kapitel 3.8).

Die Längensklassen der Fische wurden nur in Einzelfällen bei der Mischproben-Bildung verwendet (zum Vorgehen, wenn keine Altersbestimmung möglich war, siehe Kapitel 4.2.6), da das RAKON-Arbeitspapier IV.3 (LAWA-AO 2016) diese nur angibt, um möglichst Fische einer bestimmten Altersklasse zu erhalten. Entscheidend ist aber, gemäß RAKON-Arbeitspapier, das tatsächlich bestimmte Alter der Fische.

Für die standortweise Bildung der Mischproben wurden - soweit möglich - die Altersklassen der Spezies gemäß RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016) verwendet. Fische, die nicht in die Zielaltersklasse fielen, wurden möglichst zu weiteren homogenen Mischproben vereinigt.

Von den gebildeten 36 Mischproben (Tabelle 9) enthielten 20 Proben Fische der Altersklasse, die für die entsprechende Fischart im RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016) empfohlen wird. Nur bei sieben Mischproben entsprachen die Fischgrößen dagegen auch der jeweiligen Größenklasse, die im RAKON-Arbeitspapier aufgeführt ist (siehe Tabelle 5 für die hier untersuchten Arten).

4.2.3 Länge, Gewicht, Geschlecht und Alter sowie Konditionsindex der Fische

In Tabelle 7 sind die biometrischen Parameter der untersuchten Einzelfische zusammengefasst (Länge, Gewicht, Geschlecht, Alter). Ebenfalls dargestellt ist der Konditionsindex (KI) der Fische, der mit der folgenden Formel berechnet wurde:

$$\text{Konditionsindex (KI)} = (\text{Gewicht [g]} * 100) / (\text{Länge [cm]})^3.$$

Die Angaben erfolgen sowohl für jede Fischart (alle Standorte) als auch jeden Probenahmeort (Angaben als Mittelwert ± Standardabweichung, Minima und Maxima sowie Anzahl der jeweiligen Proben).

Der Konditionsindices können nur bei Fischen derselben Spezies verglichen werden (an einem oder zwischen verschiedenen Standorten), nicht aber zwischen verschiedenen Fischarten, da sich die Morphologie der Fischarten, die den KI beeinflusst, unterscheidet. So haben die Renken einen niedrigen KI (0,7), während Flussbarsche aller Standorte einen hohen KI zeigen (ca. 1,3).

Die Altersbestimmung war insbesondere bei älteren Flussbarschen schwierig und teilweise auch nicht möglich. In Einzelfällen war auch für Fische anderer Spezies keine Zählung der Jahresringe möglich - entweder, weil nicht genügend Schuppen entnommen worden waren, oder weil es sich bei den entnommenen Schuppen teilweise um nicht auswertbare Ersatzschuppen handelte (Kapitel 3.8). In diesen Fällen wurde das Alter der Fische anhand der Längen (teilweise auch der Gewichte) ähnlich großer Fische derselben Spezies aus demselben Fang abgeschätzt.

Die Geschlechtsbestimmung war vor allem bei jüngeren Fischen nicht möglich oder nicht eindeutig. Von den 365 untersuchten Fischen waren 28 % männlich, 51 % weiblich und 21 % nicht oder nicht eindeutig bestimmbar.

Döbel konnten an der Weser und Mosel in ausreichender Zahl gewonnen werden. Die Anzahl der Elbe-Döbel war dagegen gering und die Individuen sehr heterogen ($n = 4$, davon 3 sehr schwere/alte Fische bis 54 cm Länge bzw. bis 11 Jahre). Döbel aus Weser und Mosel waren hinsichtlich Länge, Gewicht und Alter vergleichbar (mit jeweils etwas höheren Werten in der Weser). Insgesamt waren die an den Probenahmeorten gefangenen Döbel überwiegend älter als das empfohlene Alter von 3 - 4 Jahren (LAWA-AO 2016). Der KI-Wert lag bei Döbeln aus der Weser deutlich höher als bei Döbeln aus der Mosel (1,3 zu 1,1), während Elbe-Döbel einen mittleren KI aufwiesen. Bis auf die Elbe wurden an den Standorten ähnlich viele männliche und weibliche Exemplare gefunden. Allerdings war bei etwa 20 - 30 % der Fische kein Geschlecht bestimmbar (bei jüngeren Döbeln).

Rotaugen konnten an allen sechs Standorten in ausreichender Anzahl gefangen werden. Das Alter war allerdings unterschiedlich. Die im Durchschnitt jüngsten (sowie kleinsten/leichtesten) Rotaugen fanden sich an der Weser. Hier war eine Bestimmung des Geschlechts nicht möglich. Ein Teil der Fische fiel in die gewünschte Altersklasse von 3 - 5 Jahren. Die ältesten (längsten/schwersten) Rotaugen wurden in der Elbe und der Havel gefunden. Bis auf den Starnberger See (und die Weser, wo keine Geschlechtsbestimmung möglich war) wurden an allen Standorten mehr weibliche als männliche Rotaugen gefunden. In der Havel wurden sogar nur weibliche Exemplare gefangen (19 von 21, zwei nicht bestimmbar). Der mittlere KI der Rotaugen aus der Havel und dem Kleinen Haff lag mit 1,3 etwas höher als an den anderen Standorten, wo er bei etwa 1,2 lag.

Nur an drei Probenahmeorten wurden Brassen in ausreichender Zahl gefunden. Fast alle Exemplare waren älter als die gewünschten 3 - 4 Jahre. Die größten Brassen waren ca. 50 cm lang, 1,5 kg schwer und bis zu 15 Jahre alt. Die ältesten Exemplare stammten aus der Havel. Die Längen und Gewichte der Brassen waren an allen Probenahmeorten vergleichbar. Auffällig ist, dass die relativ jungen Brassen aus dem Kleinen Haff schon ähnliche Längen und Gewichte aufwiesen wie die Tiere aus der Havel und darüber hinaus den höchsten KI hatten. Außerdem fällt auf, dass bei den Brassen im Kleinen Haff männliche Exemplare im Fang dominieren (12 von 18 Fischen).

Renken wurden nur im Starnberger See befischt. Es wurden ausreichend Fische in der gewünschten Altersklasse von 3 - 4 Jahren erhalten. Die Individuen waren aber kleiner als die im RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016) für diese Altersklasse angegebene Größe.

Flussbarsche kamen in allen untersuchten Gewässern in größeren Populationen vor, so dass diese - bis auf die Elbe - in ausreichender Zahl gewonnen werden konnten. In Weser und Elbe wurden im Vergleich zu den anderen Standorten eher kleinere/leichtere/jüngere Exemplare gefangen. Durchschnittlich am größten und schwersten waren Flussbarsche aus der Mosel, gefolgt von denen aus dem Kleinen Haff und der Havel. Der KI war an allen Standorten ähnlich mit leicht höherem Wert für die Flussbarsche aus dem Kleinen Haff und leicht niedrigerem Wert für die Fische aus der Havel.

Tabelle 7: Länge, Gewicht, Geschlecht (m/w) und Alter sowie Konditionsindex (KI) der untersuchten Fische (Individuen). Die Angaben erfolgen je Fischart (alle Standorte) sowie je Probenahmeort.
Angaben als Mittelwert \pm Stdbw. (in Klammern: min. - max.-Werte; Anzahl).

Standort (Geschlechts- verteilung) [#]	Länge [cm]	Gewicht [g]	Alter [a]	Konditionsindex [g/cm ³] [§]
Döbel				
Alle Standorte (20 m, 14 w, 11 ?)	30 \pm 7 (23 - 54; 45)	390 \pm 336 (120 - 1778; 45)	5 \pm 2 (3 - 11; 44)	1,22 \pm 0,14 (0,96 - 1,53; 45)
Weser (8 m, 8 w, 5 ?)	30 \pm 3 (25 - 37; 21)	370 \pm 130 (181 - 726; 21)	5 \pm 1 (3 - 6; 21)	1,32 \pm 0,10 (1,17 - 1,53; 21)
Elbe (4 m, 0 w, 0 ?)	43 \pm 13 (25 - 54; 4)	1125 \pm 683 (182 - 1778; 4)	8 \pm 3 (5 - 11; 4)	1,18 \pm 0,03 (1,16 - 1,23; 4)
Mosel (8 m, 6 w, 6 ?)	28 \pm 5 (23 - 42; 20)	264 \pm 198 (120 - 976; 20)	4 \pm 1 (3 - 5; 20)	1,11 \pm 0,11 (0,96 - 1,39; 20)
Rotauge				
Alle Standorte (29 m, 69 w, 25 ?)	23 \pm 5 (14 - 40; 122)	174 \pm 144 (27 - 938; 123)	4 \pm 2 (2 - 9; 118)	1,24 \pm 0,14 (0,81 - 1,64; 122)
Weser (0 m, 0 w, 15 ?)	16 \pm 1 (15 - 18; 15)	48 \pm 9 (35 - 65; 15)	3 \pm 1 (2 - 4; 15)	1,18 \pm 0,09 (1,07 - 1,41; 15)
Elbe (8 m, 11 w, 3 ?)	25 \pm 7 (14 - 40; 22)	254 \pm 249 (27 - 938; 22)	5 \pm 2 (3 - 9; 22)	1,23 \pm 0,19 (0,81 - 1,64; 22)
Mosel (6 m, 15 w, 1 ?)	23 \pm 5 (18 - 31; 21)	165 \pm 110 (59 - 370; 22)	4 \pm 1 (2 - 6; 21)	1,22 \pm 0,10 (1,09 - 1,42; 21)
Havel (0 m, 19 w, 2 ?)	27 \pm 3 (21 - 32; 21)	257 \pm 99 (132 - 521; 21)	6 \pm 1 (4 - 8; 21)	1,31 \pm 0,10 (1,11 - 1,59; 21)
Starnberger See (8 m, 9 w, 4 ?)	20 \pm 4 (14 - 26; 21)	103 \pm 64 (27 - 213; 21)	4 \pm 1 (2 - 6; 21)	1,18 \pm 0,11 (0,98 - 1,39; 21)
Kleines Haff (7 m, 15 w, 0 ?)	24 \pm 2 (21 - 28; 22)	180 \pm 58 (104 - 295; 22)	5 \pm 1 (4 - 6; 20)	1,32 \pm 0,12 (1,12 - 1,59; 22)
Brassen				
Alle Standorte (23 m, 24 w, 11 ?)	38 \pm 8 (21 - 51; 58)	678 \pm 416 (82 - 1460; 58)	8 \pm 3 (3 - 15; 57)	1,09 \pm 0,12 (0,88 - 1,37; 58)
Elbe (7 m, 7 w, 6 ?)	38 \pm 11 (21 - 51; 20)	713 \pm 521 (82 - 1367; 20)	7 \pm 2 (3 - 11; 20)	1,00 \pm 0,07 (0,88 - 1,10; 20)
Havel (4 m, 14 w, 2 ?)	38 \pm 9 (26 - 50; 20)	699 \pm 466 (194 - 1460; 20)	10 \pm 3 (6 - 15; 20)	1,09 \pm 0,11 (0,92 - 1,36; 20)
Kleines Haff (12 m, 3 w, 3 ?)	37 \pm 3 (28 - 43; 18)	616 \pm 172 (239 - 1093; 18)	6 \pm 1 (4 - 7; 17)	1,21 \pm 0,08 (1,09 - 1,37; 18)
Renke				
Starnberger See (11 m, 9 w, 0 ?)	29 \pm 2 (26 - 32; 20)	174 \pm 36 (125 - 251; 20)	4 \pm 1 (3 - 5; 20)	0,74 \pm 0,08 (0,66 - 0,95; 20)

Standort (Geschlechts- verteilung) [#]	Länge [cm]	Gewicht [g]	Alter [a]	Konditionsindex [g/cm ³] [§]
Flussbarsch				
Alle Standorte (23 m, 66 w, 28 ?)	20 ± 4 (13 - 31; 117)	124 ± 91 (21 - 406; 117)	5 ± 2 (2 - 9; 101)	1,26 ± 0,14 (0,89 - 1,56; 117)
Weser (0 m, 0 w, 21 ?)	18 ± 2 (15 - 21; 21)	75 ± 18 (46 - 109; 21)	3 ± 1 (2 - 5; 19)	1,29 ± 0,11 (1,03 - 1,50; 21)
Elbe (2 m, 9 w, 0 ?)	17 ± 1 (15 - 19; 11)	59 ± 13 (42 - 88; 11)	4 ± 1 (3 - 4; 11)	1,25 ± 0,10 (1,15 - 1,46; 11)
Mosel (3 m, 19 w, 0 ?)	22 ± 5 (17 - 31; 22)	178 ± 139 (49 - 406; 22)	6 ± 3 (3 - 9; 18)	1,27 ± 0,17 (1,01 - 1,56; 22)
Havel (2 m, 15 w, 4 ?)	22 ± 4 (16 - 30; 21)	142 ± 89 (38 - 364; 21)	5 ± 2 (4 - 8; 18)	1,16 ± 0,14 (0,89 - 1,44; 21)
Sternberger See (4 m, 16 w, 0 ?)	19 ± 6 (13 - 26; 20)	111 ± 96 (21 - 250; 20)	5 ± 3 (3 - 9; 14)	1,24 ± 0,14 (1,02 - 1,48; 20)
Kleines Haff (12 m, 7 w, 3 ?)	22 ± 1 (20 - 25; 22)	145 ± 32 (96 - 198; 22)	5 ± 1 (4 - 6; 21)	1,35 ± 0,07 (1,19 - 1,50; 22)

[§] Der Konditionsindex (KI) wurde aus Länge und Gewicht berechnet: $KI = (\text{Gewicht [g]}) * (100 / \text{Länge [cm]})^3$.

[#] m - männlich, w - weiblich, ? - Geschlecht nicht bestimmbar.

Der hepatosomatische Index (prozentualer Anteil der Lebermasse an der Gesamtmasse des Fisches) wird nicht berichtet, da die Unsicherheit des berechneten Werts insbesondere bei kleinen Fischen zu groß war. Beim Sezieren der Fische konnte das Gewicht der Lebermasse nur mit einer Nachkommastelle erfasst werden. Bei kleineren Fischen lag das Lebergewicht aber teilweise nur bei 0,1 - 0,2 g. Die Unsicherheit der Wägung bei niedrigen Einwaagen beeinflusst den hepatosomatischen Index damit sehr stark. Generell lag der hepatosomatische Index im Bereich von etwa 0,3 - 2,6.

4.2.4 Korrelation zwischen Länge und Alter der beprobten Fische

Im RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016) wird für die Fischarten, die für das Biotamonitoring vorgesehen sind, zur Orientierung ein Zusammenhang zwischen Längensklassen und Altersklassen vorgestellt. Da die Fischlänge bei der Probenahme leicht zu bestimmen ist, soll sie genutzt werden, um möglichst Fische der gewünschten Altersklasse zu erhalten. Die RAKON-Vorgaben sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Im Folgenden werden die Alters-/Längenbeziehungen für die jeweiligen Fischarten von den sechs hier untersuchten Probenahmeorten vorgestellt. Dabei werden zunächst die Standorte einzeln betrachtet und danach die entsprechenden Daten aller Standorte aggregiert.

Die in dieser Untersuchung an den verschiedenen Standorten gefundenen Längen- (und damit Alters-) Verteilungen der verschiedenen Fischarten sind jedoch nicht unbedingt ein Abbild der im Gewässer vorhandenen Populationen, sondern können auch stark durch die jeweilige Fangmethode (z.B. Elektrofischerei oder Netze) beeinflusst sein. Durch die gewählte Maschenweite werden mit der Netzfischerei im Allgemeinen homogenere Fänge erhalten. Elektrofischereien wurden in diesem Projekt nur an Weser und Elbe durchgeführt. Vergleichende Untersuchungen zu verschiedenen Fangmethoden wurden nicht durchgeführt.

In der Weser wurden 21 Döbel gefangen. Von diesen waren 12 Fische in der gemäß RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016) empfohlenen Größenklasse von 23 - 30 cm, für die ein Alter von 3 - 4 Jahren

vermutet wird. Nur für fünf dieser Fische wurde das Alter tatsächlich mit 3 - 4 Jahren bestimmt. Dagegen waren sieben Fische schon 5 Jahre alt. Bei den Rotaugen aus der Weser waren bis auf 2 alle Fische in der gemäß RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016) empfohlenen Größenklasse von 15 - 22 cm. Nur neun dieser Fische waren jedoch im erwarteten Alter von 3 - 5 Jahren, während sechs Fische erst 2 Jahre alt waren. Hier zeigte sich also eine Tendenz zu jüngeren Fischen in der RAKON-Längenklasse. Bei Flussbarschen in der Weser gab es dagegen eine gute Übereinstimmung von RAKON-Längenklasse und erwartetem Alter: 19 von 21 Fischen waren 15 - 20 cm groß und 15 von diesen hatten auch das erwartete Alter von 3 - 4 Jahren. Die Alters-/Längenbeziehungen für die 2016 in der Weser gefangenen Fische sind in Abbildung A 1 im Anhang dargestellt. Alle Beziehungen sind signifikant.

In der Elbe bei Schönebeck wurden 22 Rotaugen gefangen, von denen nur sechs der empfohlenen Größe im RAKON-Arbeitspapier (15 - 22 cm) entsprachen. Betrachtet man das Alter der Rotaugen, so lagen 13 Rotaugen in der gewünschten Altersklasse von 3 - 5 Jahren: das waren neben den sechs 15 - 22 cm langen Fischen auch zwei kleinere (14 cm) und fünf längere (23 - 27 cm) Rotaugen. Die 5-jährigen Elbe-Rotaugen waren also durchschnittlich größer als nach RAKON-Größenklasse erwartet. Bei den Brassen aus der Elbe war die RAKON-Längenempfehlung zur Auswahl nicht anwendbar, da nur vier Fische 20 - 27 cm lang waren. Von diesen war nur einer im gewünschten Altersbereich von 3 - 4 Jahren, die anderen Brassen waren älter. Bei Flussbarschen aus der Elbe passte dagegen die vermutete Längenklasse/Größenklasse-Beziehung bei allen 11 Individuen. Die Anzahl der erhaltenen Döbel war zu gering für eine Auswertung des Zusammenhangs zwischen Länge und Alter. Die Alters-/Längenbeziehungen für die 2016 in der Elbe gefangenen Fische, die bis auf die Flussbarsche signifikant sind, sind in Abbildung A 1 im Anhang gezeigt. Mit Ausnahme der Flussbarsche sind die Beziehungen signifikant, wobei sich allerdings die Beziehung der Döbel auf nur vier Individuen stützt.

An der Mosel lagen 16 von 20 Döbeln in der empfohlenen RAKON-Längenklasse. Alle diese Fische hatten auch das erwartete Alter von 3 - 4 Jahren. Somit war die RAKON-Empfehlung für Döbel aus der Mosel passend. Bei Rotaugen aus der Mosel lagen 11 von 22 Fischen im RAKON-Längenbereich von 15 - 22 cm. Allerdings waren nur sieben dieser Fische 3 - 5 Jahre alt. Dagegen waren die anderen Rotaugen in der Altersklasse 3 - 5 Jahre mit 26 - 29 cm deutlich größer. Der der RAKON-Empfehlung zugrunde liegende Längen-/Altersklassen-Zusammenhang passt hier also nur bedingt. Von den Flussbarschen aus der Mosel lagen 12 in der RAKON-Längenklasse von 15 - 20 cm. Davon waren nur sieben Fische in der erwarteten Altersklasse von 3 - 4 Jahren, aber fünf Flussbarsche mit 5 Jahren älter als erwartet. Die Alters-/Längenbeziehungen für die 2017 in der Mosel gefangenen Fische sind in Abbildung A 1 im Anhang dargestellt. Alle Beziehungen sind signifikant.

An der Havel (Unterhavel/Großer Wannsee) hatten nur zwei von 21 gefangenen Rotaugen die im RAKON-Arbeitspapier IV.3 empfohlene Länge von 15 - 22 cm. In der für diese Größe erwarteten Altersklasse von 3 - 5 Jahren lagen jedoch fünf längere Fische (23 - 27 cm). 5-jährige Havel-Rotaugen waren damit bereits größer als gemäß RAKON-Längenklasse zu erwarten gewesen wäre. Nur einer der in der Havel gefangenen Brassen fiel in die Größenklasse gemäß RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016), aber war älter als 4 Jahre; ansonsten wurden nur größere und ältere Individuen gefangen. Dagegen lagen acht der neun Flussbarsche der Längenklasse 15 - 20 cm auch in der nach RAKON-Arbeitspapier erwarteten Altersklasse von 3 - 4 Jahren, so dass die RAKON-Empfehlung hier Fische passenden Alters liefert. Die Alters-/Längenbeziehungen für die 2016 in der Havel gefangenen Fische sind in Abbildung A 2 im Anhang dargestellt. Alle Beziehungen sind signifikant, wobei der Zusammenhang bei Rotaugen jedoch weniger signifikant ist als der bei Brassen und Flussbarschen.

Beim Starnberger See fielen 12 von 22 Rotaugen in die Längen- und Altersklassen nach RAKON-Arbeitspapier (15 - 22 cm, 3 - 5 Jahre). Somit erscheint die Empfehlung im RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016) für Rotaugen hier praktikabel. Bei den Renken (Großmaränenart) waren 13 von 20 Indi-

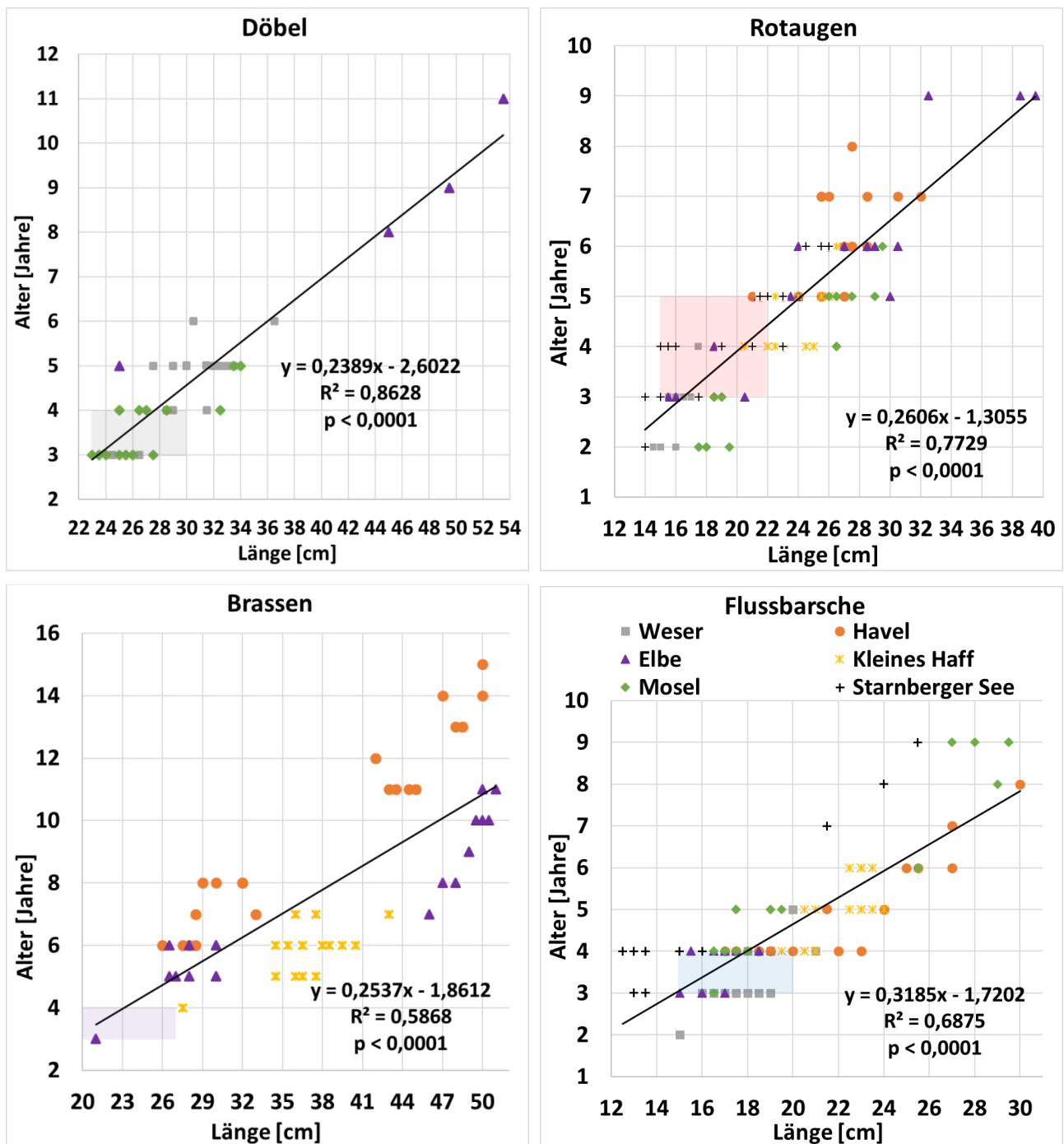
duen 28 - 35 cm lang (RAKON-Empfehlung). Von diesen Renken hatten allerdings nur sechs das erwartete Alter von 3 - 4 Jahren, während sieben andere Individuen schon 5 Jahre alt waren. Sieben weitere Renken fielen zwar auch in die gewünschte Altersklasse von 3 - 4 Jahren, waren aber mit < 28 cm deutlich kleiner. Das Wachstum der Renken im Starnberger See scheint somit geringer zu sein als gemäß RAKON-Empfehlung zu erwarten. Bei den Flussbarschen waren nur drei von 20 Fischen RAKON-konform. Acht weitere Individuen waren zwar auch 3 - 4 Jahre alt, aber kleiner als 15 cm. Somit scheinen im Starnberger See auch Flussbarsche kleiner bzw. älter zu sein als nach der angenommenen Alters-/Längenbeziehung im RAKON-Arbeitspapier zu erwarten wäre. Die Alters-/Längenbeziehungen für die 2017 im Starnberger See gefangenen Fische sind in Abbildung A 2 im Anhang dargestellt. Alle Beziehungen sind signifikant.

Bei den aus dem Kleinen Haff stammenden Rotaugen fielen alle acht Fische der Längensklasse 15 - 22 cm in die nach RAKON-Arbeitspapier zu erwartende Altersklasse von 3 - 5 Jahren. Neun längere Fische (22,5 - 26 cm) waren 4 - 5 Jahre alt. Somit waren die Rotaugen auch im Kleinen Haff größer als nach RAKON-Arbeitspapier zu erwarten. Die im Kleinen Haff gefangenen Brassen waren alle größer als 27 cm und bis auf einen Fisch auch älter als nach RAKON-Arbeitspapier empfohlen (ein 4-jähriger Brassen lag mit 27,5 cm leicht über der RAKON-Größenerwartung). Von den 22 Flussbarschen wiesen 21 eine Länge oberhalb der RAKON-Längenvorgabe auf. Acht dieser Individuen waren zwar mit 3 - 4 Jahren in der gewünschten Altersklasse, aber mit einer Länge zwischen 20,5 und 21 cm größer als nach RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016) zu erwarten. Die Alters-/Längenbeziehungen für die 2017 im Kleinen Haff gefangenen Fische sind in Abbildung A 2 im Anhang dargestellt. Auch hier sind alle Beziehungen signifikant.

In der folgenden Abbildung 1 werden die Korrelationen zwischen Länge und Alter der Fische jeweils einer Spezies für alle Standorte dargestellt (Ausnahme: Renken sind nicht dargestellt, da diese nur im Starnberger See beprobt wurden).

Da die Lebens- und Wachstumsbedingungen der Fische an den verschiedenen Standorten sehr unterschiedlich sind, ist der dargestellte Zusammenhang zwischen Alter und Länge der Fische vorsichtig zu interpretieren. Bei den Döbeln fallen in der Alters-/Längenbeziehung beispielsweise die drei relativ großen/alten Individuen von der Elbe auf.

Abbildung 1: Alters-/Längenbeziehungen für die Fische aller Standorte der Probenahmen 2016/2017 getrennt nach Spezies. Die Kenndaten der linearen Regression sowie das Signifikanzniveau sind angegeben.



Quelle: Eigene Darstellung, Fraunhofer IME. Farblich hinterlegtes Feld: Alters-/Längenklasse für die Fischart nach RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016).

In Tabelle 8 ist die Anzahl der je Standort gefangenen Fische mit dem vorgesehenen Alter nach RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016) der Gesamtanzahl der Fische in der empfohlenen Größenklasse gegenübergestellt. In den meisten Fällen hatten die Fische der empfohlenen Größenklasse ein anderes Alter als das nach RAKON-Empfehlung vorgesehene.

Tabelle 8: Anzahl der je Standort gefangenen Fische mit dem vorgesehenen Alter nach RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016) an der Gesamtanzahl der Fische in der empfohlenen Größenklasse.

Empfohlene Größenklasse (vorgesehene Altersklasse):	Döbel 23 - 30 cm (3 - 4 Jahre)	Rotaugen 15 - 22 cm (3 - 5 Jahre)	Renke 28 - 35 cm (3 - 4 Jahre)	Brassen 20 - 27 cm (3 - 4 Jahre)	Flussbarsch 15 - 20 cm (3 - 4 Jahre)
Weser	5 von 12 [#]	9 von 13	-	-	15 von 19
Elbe	0 von 1	6 von 6	-	1 von 4	11 von 11
Mosel	16 von 16	7 von 11	-	-	7 von 12
Havel	-	2 von 2	-	0 von 1	8 von 9
Starnberger See	-	12 von 12	6 von 13	-	3 von 3
Kleines Haff	-	8 von 8	-	0 von 0	1 von 1

[#] Anzahl der Fische in der vorgesehenen Altersklasse an der Gesamtanzahl der Fische der empfohlenen Größenklasse entsprechend RAKON-Arbeitspapier.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass für alle Fischarten und an allen Standorten signifikante Beziehungen zwischen Fischlänge und -alter gefunden wurden (Ausnahme: Flussbarsche an der Elbe). Auch standortübergreifend wurden für die vier an verschiedenen Gewässern untersuchten Fischarten (Döbel, Rotaugen, Brassen, Flussbarsch) signifikante Alters-/Längenbeziehungen gefunden.

4.2.5 Partikelgrößenverteilung der gemahlten Fischproben

Der Anteil der Partikelgrößen unter 200 µm lag bei den untersuchten Filetproben bei ca. 85 - 95 % und bei den untersuchten Restfischproben bei ca. 70 - 90 %. Mindestens 95 % der Partikelgrößen waren bei den Filetproben unter 300 µm und bei den Restfischproben unter 1000 µm. Für die Filetproben entspricht die Partikelgrößenverteilung den Anforderungen von Homogenatproben der Umweltprobenbank (keine Vorgaben für Restfischproben).

Je geringer die Partikelgröße ist, desto niedriger ist die Menge, die für eine repräsentative Analyse erforderlich ist (Voraussetzung: gut vermischte, homogene Probe). Da für die Analytik Mengen von 0,25 g (Quecksilber; gefriergetrocknet ca. 50 mg) bzw. ca. 3 - 30 g (organische Schadstoffe) eingesetzt werden, erscheint der Zerkleinerungsgrad der homogenisierten Fischmatrices als ausreichend.

4.2.6 Zusammenstellung der Mischproben

Die Mischproben wurden so gebildet, dass die verwendeten Massen der Fische jeweils proportional zur Gesamtmasse des jeweiligen Fisches eingingen (also z.B. von allen Fischen jeweils 30 % der jeweiligen Filetmasse). Von größeren Fischen ist demnach mehr Masse in den jeweiligen Mischproben enthalten als von kleineren. Dieses Vorgehen soll das tatsächliche Risiko für Prädatoren abbilden: fischfressende Rauborganismen nutzen Fische unterschiedlicher Größe und fressen diese ganz. Sind die größeren Fische stärker belastet (wie z.B. bei Quecksilber zu erwarten), so können Rauborganismen auch höheren Belastungen ausgesetzt sein. Die alternative Vorgehensweise, von jedem Fisch einen gleichen Massenanteil in einer Mischprobe zu verwenden (z.B. immer 100 g), wäre unrealistisch, weil bei diesem Vorgehen die größeren Fische nicht die entsprechende Gewichtung in der Mischprobe hätten wie potentiell in der Nahrung von Rauborganismen (siehe auch Kapitel 6.9).

In Tabelle 9 werden die an den jeweiligen Standorten gebildeten Mischproben der verschiedenen Fischarten charakterisiert (Alter, Länge). Das Hauptkriterium für die Zuordnung zu einer Mischprobe

war das anhand der Schuppen tatsächlich bestimmte Alter. Als weiteres Kriterium diente die Länge der Fische, da für einige Fische zwar ein gleiches Alter bestimmt worden war, diese aber unterschiedliche Längen aufwiesen (Weser, Döbel-Mischproben W-Dö-2 und W-Dö-3 mit ≤ 30 cm bzw. > 30 cm). In einzelnen Fällen, in denen das Alter nicht bestimmbar war (vorwiegend bei Flussbarschen, da deren Schuppen teilweise nicht lesbar waren; siehe auch Kapitel 3.8), diente die Länge als entscheidendes Zuordnungskriterium.

Das Geschlecht konnte nur in zwei Fällen als Kriterium für die parallele Mischprobenbildung verwendet werden (Kleines Haff, Rotaugen K-Ro-1 und K-Ro-2 sowie Starnberger See, Rotaugen S-Ro-1 und S-Ro-2 mit jeweils nur männlichen oder nur weiblichen Fischen). Bei den anderen Fängen waren nicht genügend Fische beider Geschlechter einer Altersklasse verfügbar.

Bei Döbeln aus der Mosel wurde der Fangort als Kriterium für die Zuordnung zu Mischproben gewählt (M-Dö-1, Kenn und M-Dö-2, Mehring), da alle Fische vergleichbar alt und lang waren.

In zwei Fällen lagen alle Fische einer Spezies und eines Standortes in einem engen Alters- und Längenfenster (Weser, Flussbarsche und Kleines Haff, Brassens). Hier wurden zwei gleiche Mischproben mit zufällig diesen Mischproben zugeordneten Fischen gebildet.

Nur bei sieben Mischproben waren die Kriterien der RAKON-Empfehlungen (LAWA-AO 2016) sowohl hinsichtlich Länge und Alter erfüllt. Die Empfehlungen hinsichtlich des Alters erfüllten 20 der insgesamt 36 gebildeten Mischproben.

Die geringste Anzahl der Fische in einer Mischprobe war 6, die höchste 13.

Tabelle 9: Charakterisierung der je Standort gebildeten Fisch-Mischproben.
Kursiv*: Kriterien der RAKON-Empfehlungen (LAWA-AO 2016) hinsichtlich Länge und Alter erfüllt; **Fett**: Kriterien hinsichtlich Alter erfüllt.

	Bezeichnung der Mischprobe [#]	Anzahl Fische	Alter (Bereich)	Länge (Bereich)
Weser				
Döbel	W-Dö-1	6	3 - 4 Jahre	24,5 - 31,5 cm
Döbel	W-Dö-2	7	5 Jahre	$\leq 30,0$ cm
Döbel	W-Dö-3	6	5 Jahre	$> 30,0$ cm
Rotauge	W-Ro-1	6	2 Jahre	14,5 - 16,0 cm
Rotauge*	W-Ro-2	9	3 - 4 Jahre	15,5 - 17,0 cm
Flussbarsch	W-Fb-1 (z)	9	3 - 4 Jahre	16,0 - 21,0 cm
Flussbarsch	W-Fb-2 (z)	9	3 - 4 Jahre	16,5 - 21,0 cm
Elbe				
Rotauge	E-Ro-1	12	3 - 5 Jahre	14,0 - 24,0 cm
Rotauge	E-Ro-2	6	6 Jahre	24,0 - 30,5 cm
Brassen	E-Br-1	9	5 - 6 Jahre	26,5 - 30,0 cm
Brassen	E-Br-2	9	8 - 11 Jahre	47,0 - 51,0 cm
Flussbarsch*	E-Fb-1	11	3 - 4 Jahre	15,0 - 18,5 cm

	Bezeichnung der Mischprobe [#]	Anzahl Fische	Alter (Bereich)	Länge (Bereich)
Mosel				
Döbel*	M-Dö-1 (Kenn)	6	3 - 4 Jahre	23,0 - 28,5 cm
Döbel*	M-Dö-2 (Mehring)	10	3 - 4 Jahre	23,5 - 27,5 cm
Rotauge*	M-Ro-1	8	3 Jahre	18,5 - 19,0 cm
Rotauge	M-Ro-2	8	4 - 5 Jahre	26,0 - 29,0 cm
Flussbarsch*	M-Fb-1	7	3 - 4 Jahre	16,5 - 18,0 cm
Flussbarsch	M-Fb-2	9	6 - 9 Jahre	25,5 - 30,5 cm
Havel				
Rotauge	H-Ro-1	7	4 - 5 Jahre	21,0 - 27,0 cm
Rotauge	H-Ro-2	13	6 - 8 Jahre	25,5 - 32,0 cm
Brassen	H-Br-1	10	6 - 8 Jahre	26,0 - 33,0 cm
Brassen	H-Br-2	10	11 - 15 Jahre	42,0 - 50,0 cm
Flussbarsch	H-Fb-1	10	4 Jahre	17,0 - 23,0 cm
Flussbarsch	H-Fb-2	6	6 - 8 Jahre	25,0 - 30,0 cm
Starnberger See				
Rotauge	S-Ro-1	7 männliche	3 - 5 Jahre	15,0 - 23,0 cm
Rotauge	S-Ro-2	7 weibliche	3 - 5 Jahre	14,0 - 23,0 cm
Renke (Großmaräne)	S-Re-1	13	3 - 4 Jahre	25,5 - 30,0 cm
Renke (Großmaräne)	S-Re-2	7	5 Jahre	28,5 - 32,0 cm
Flussbarsch	S-Fb-1	11	3 - 4 Jahre	12,5 - 16,0 cm
Flussbarsch	S-Fb-2	9	7 - 9 Jahre	21,5 - 26,0 cm
Kleines Haff				
Rotauge	K-Ro-1	12 weibliche	4 - 5 Jahre	21,0 - 26,0 cm
Rotauge*	K-Ro-2	6 männliche	4 - 5 Jahre	20,5 - 22,0 cm
Brassen	K-Br-1 (z)	8	5 - 7 Jahre	34,5 - 39,5 cm
Brassen	K-Br-2 (z)	8	5 - 7 Jahre	35,5 - 40,5 cm
Flussbarsch	K-Fb-1	9	4 Jahre	19,5 - 21,0 cm
Flussbarsch	K-Fb-2	11	5 - 6 Jahre	22,5 - 24,5 cm

[#] Abkürzungen für die Proben: 1. Buchstabe = Kennung für den Standort (Weser (W), Elbe (E), Mosel (M); Havel (H), Starnberger See (S), Kleines Haff (K)); 2. Buchstabe = Kennung für die Fischart (Döbel (Dö), Rotauge (Ro), Brassen (Br), Renke (Re), Flussbarsch (Fb)); Zahl = Nummer der Mischprobe. (z) - Fische wurden der Mischprobe zufällig zugeordnet.

4.2.7 Aggregierte biometrische Daten der Mischproben

In diesem Abschnitt werden die aggregierten biometrischen Daten der gebildeten Mischproben präsentiert. Die Daten wurden aus den Messungen der Individuen zusammengestellt bzw. berechnet. Die Übersicht ist in Tabelle 10 gezeigt.

Tabelle 10: Länge, Gewicht und Alter sowie Konditionsindex (KI) der gebildeten Mischproben jeden Standorts. Angaben als Mittelwert \pm Stdbw. (in Klammern: min. - max.-Werte; Anzahl). **Fett** gedruckt = Alter entsprechend RAKON-Empfehlung. Unterschiede bei ähnlichen Mischproben eines Gewässers sind angegeben (z.B. nur männliche/weibliche Fische).

	Länge [cm]	Gewicht [g]	Alter [a]	KI [§] [g/cm ³]
Weser 2016				
Döbel 1 W-Dö-1	27 \pm 3 (25 - 32; 6)	273 \pm 93 (181 - 420; 6)	4 \pm 1 (3 - 4; 6)	1,28 \pm 0,05 (1,23 - 1,35; 6)
Döbel 2 W-Dö-2 (\leq 30,0 cm)	29 \pm 1 (28 - 30; 7)	319 \pm 43 (251 - 375; 7)	5 \pm 0 (5 - 5; 7)	1,30 \pm 0,10 (1,18 - 1,41; 7)
Döbel 3 W-Dö-3 ($>$ 30,0 cm)	32 \pm 1 (32 - 34; 6)	475 \pm 53 (426 - 574; 6)	5 \pm 0 (5 - 5; 6)	1,39 \pm 0,07 (1,33 - 1,53; 6)
Rotaug 1 W-Ro-1	15 \pm 1 (15 - 16; 6)	41 \pm 6 (35 - 48; 6)	2 \pm 0 (2 - 2; 6)	1,20 \pm 0,12 (1,07 - 1,41; 6)
Rotaug 2 W-Ro-2	17 \pm 1 (16 - 17; 9)	53 \pm 7 (41 - 65; 9)	3 \pm 0 (3 - 4; 9)	1,17 \pm 0,07 (1,08 - 1,31; 9)
Flussbarsch 1 W-Fb-1 (z)	18 \pm 2 (16 - 21; 9)	80 \pm 18 (55 - 109; 9)	3 \pm 1 (3 - 4; 9)	1,34 \pm 0,09 (1,18 - 1,50; 9)
Flussbarsch 2 W-Fb-2 (z)	18 \pm 1 (17 - 21; 9)	75 \pm 15 (58 - 104; 9)	3 \pm 0 (3 - 4; 9)	1,24 \pm 0,11 (1,03 - 1,36; 9)
Elbe 2016				
Rotaug 1 E-Ro-1	19 \pm 4 (14 - 24; 12)	94 \pm 64 (27 - 192; 12)	4 \pm 1 (3 - 5; 12)	1,12 \pm 0,17 (0,81 - 1,39; 12)
Rotaug 2 E-Ro-2	28 \pm 2 (24 - 31; 6)	298 \pm 78 (185 - 393; 6)	6 \pm 0 (6 - 6; 6)	1,30 \pm 0,07 (1,20 - 1,38; 6)
Brassen 1 E-Br-1	28 \pm 2 (27 - 30; 9)	228 \pm 41 (171 - 287; 9)	5 \pm 1 (5 - 6; 9)	0,98 \pm 0,07 (0,91 - 1,10; 9)
Brassen 2 E-Br-2	49 \pm 1 (47 - 51; 9)	1243 \pm 79 (1134 - 1367; 9)	10 \pm 1 (8 - 11; 9)	1,04 \pm 0,04 (0,98 - 1,09; 9)
Flussbarsch 1 E-Fb-1	17 \pm 1 (15 - 19; 11)	59 \pm 13 (42 - 88; 11)	4 \pm 1 (3 - 4; 11)	1,25 \pm 0,10 (1,15 - 1,46; 11)
Mosel 2017				
Döbel 1 M-Dö-1 (Kenn)	25 \pm 2 (23 - 29; 6)	176 \pm 54 (120 - 244; 6)	4 \pm 1 (3 - 4; 6)	1,05 \pm 0,05 (0,99 - 1,13; 6)
Döbel 2 M-Dö-2 (Mehring)	26 \pm 1 (24 - 28; 10)	189 \pm 20 (161 - 220; 10)	3 \pm 0 (3 - 4; 10)	1,11 \pm 0,09 (0,96 - 1,24; 10)
Rotaug 1 M-Ro-1	19 \pm 0 (19 - 19; 7)	72 \pm 5 (65 - 81; 8)	3 \pm 0 (3 - 3; 8)	1,13 \pm 0,05 (1,09 - 1,18; 7)

	Länge [cm]	Gewicht [g]	Alter [a]	KI ^s [g/cm ³]
Rotaue 2 M-Ro-2	27 ± 1 (26 - 29; 8)	257 ± 32 (228 - 310; 8)	5 ± 0 (4 - 5; 8)	1,30 ± 0,06 (1,23 - 1,42; 8)
Flussbarsch 1 M-Fb-1	17 ± 1 (17 - 18; 7)	60 ± 7 (49 - 69; 7)	4 ± 0 (3 - 4; 7)	1,18 ± 0,06 (1,09 - 1,26; 7)
Flussbarsch 2 M-Fb-2	28 ± 2 (26 - 31; 9)	334 ± 61 (234 - 406; 9)	8 ± 1 (6 - 9; 6)	1,44 ± 0,08 (1,29 - 1,56; 9)
Havel 2016				
Rotaue 1 H-Ro-1	24 ± 2 (21 - 27; 7)	176 ± 53 (132 - 268; 7)	5 ± 0 (4 - 5; 7)	1,44 ± 0,08 (1,29 - 1,56; 9)
Rotaue 2 H-Ro-2	28 ± 2 (26 - 32; 13)	281 ± 67 (211 - 447; 13)	7 ± 1 (6 - 8; 12)	1,29 ± 0,06 (1,19 - 1,38; 13)
Brassen 1 H-Br-1	29 ± 2 (26 - 33; 10)	263 ± 53 (194 - 357; 10)	7 ± 1 (6 - 8; 10)	1,02 ± 0,05 (0,92 - 1,10; 10)
Brassen 2 H-Br-2	46 ± 3 (42 - 50; 10)	1134 ± 183 (888 - 1460; 10)	13 ± 2 (11 - 15; 10)	1,15 ± 0,12 (0,96 - 1,36; 10)
Flussbarsch 1 H-Fb-1	19 ± 2 (17 - 23; 10)	80 ± 30 (54 - 141; 10)	4 ± 0 (4 - 4; 10)	1,09 ± 0,07 (0,97 - 1,22; 10)
Flussbarsch 2 H-Fb-2	27 ± 2 (25 - 30; 6)	251 ± 74 (139 - 364; 6)	7 ± 1 (6 - 8; 6)	1,26 ± 0,19 (0,89 - 1,44; 6)
Starnberger See 2017				
Rotaue 1 S-Ro-1 (alle m)	19 ± 3 (15 - 23; 7)	99 ± 50 (34 - 170; 7)	4 ± 1 (3 - 5; 7)	1,22 ± 0,13 (0,89 - 1,44; 7)
Rotaue 2 S-Ro-2 (alle w)	19 ± 4 (14 - 23; 7)	83 ± 51 (27 - 155; 7)	4 ± 1 (3 - 5; 7)	1,13 ± 0,09 (0,98 - 1,27; 7)
Renke 1 S-Re-1	28 ± 2 (26 - 30; 13)	156 ± 23 (125 - 197; 13)	4 ± 0 (3 - 4; 13)	0,73 ± 0,09 (0,66 - 0,83; 13)
Renke 2 S-Re-2	30 ± 1 (29 - 32; 7)	209 ± 32 (156 - 251; 7)	5 ± 0 (5 - 5; 7)	0,77 ± 0,10 (0,68 - 0,95; 7)
Flussbarsch 1 S-Fb-1	14 ± 1 (13 - 16; 11)	30 ± 8 (21 - 44; 11)	4 ± 1 (3 - 4; 11)	1,13 ± 0,08 (1,02 - 1,31; 11)
Flussbarsch 2 S-Fb-2	25 ± 2 (22 - 26; 9)	209 ± 44 (132 - 250; 9)	n.a. (7 - 9; 3)	1,37 ± 0,07 (1,25 - 1,48; 9)
Kleines Haff 2017				
Rotaue 1 K-Ro-1 (alle w)	24 ± 2 (21 - 26; 12)	188 ± 45 (104 - 238; 12)	5 ± 1 (4 - 5; 11)	1,35 ± 0,11 (1,12 - 1,56; 12)
Rotaue 2 K-Ro-2 (alle m)	21 ± 1 (21 - 22; 6)	117 ± 13 (107 - 143; 6)	4 ± 0 (4 - 5; 6)	1,24 ± 0,10 (1,13 - 1,43; 6)
Brassen 1 K-Br-1 (z)	37 ± 2 (35 - 40; 8)	601 ± 98 (447 - 732; 8)	6 ± 1 (5 - 7; 7)	1,20 ± 0,09 (1,09 - 1,33; 8)
Brassen 2 K-Br-2 (z)	37 ± 2 (36 - 41; 8)	619 ± 95 (507 - 799; 8)	6 ± 1 (5 - 7; 8)	1,20 ± 0,04 (1,13 - 1,27; 8)

	Länge [cm]	Gewicht [g]	Alter [a]	KI [§] [g/cm ³]
Flussbarsch 1	21 ± 1	117 ± 9	4 ± 0	1,32 ± 0,04
K-Fb-1	(20 - 21; 9)	(96 - 126; 9)	(4 - 4; 9)	(1,28 - 1,40; 9)
Flussbarsch 2	23 ± 1	174 ± 14	6 ± 1	1,39 ± 0,06
K-Fb-2	(23 - 25; 11)	(152 - 198; 11)	(5 - 6; 10)	(1,25 - 1,50; 11)

Abkürzungen für die Proben: 1. Buchstabe = Kennung für den Standort (Weser (W), Elbe (E), Mosel (M); Havel (H), Starnberger See (S), Kleines Haff (K)); 2. Buchstabe = Kennung für die Fischart (Döbel (Dö), Rotaugen (Ro), Brassen (Br), Renke (Re), Flussbarsch (Fb)); Zahl = Nummer der Mischprobe. m - männlich; w - weiblich. (z) - Fische wurden der Mischprobe zufällig zugeordnet. n.a. - Nicht auswertbar. [§] Der Konditionsindex (KI) wurde aus Länge und Gewicht berechnet: $KI = (\text{Gewicht [g]} / (\text{Länge [cm]}^3))$.

4.2.8 Fettgehalte der Mischproben

Die Fettbestimmungen für die Mischproben wurden nach Smedes (1999) durchgeführt (siehe Kapitel 3.10). Mit dieser Methode ließen sich auch niedrige Fettwerte (z.B. im Filet von Flussbarschen; unter 1 %) reproduzierbar bestimmen. In Tabelle 11 werden die Ergebnisse der Fettbestimmung nach Smedes (1999) mit denen der Bestimmung des Fetts im Lösungsmittel-extrakt für die organische Analytik verglichen (aggregierte Daten; Einzeldaten in Tabelle A 1 im Anhang).

Während bei den Restfischen mit Fettgehalten von durchschnittlich 6,4 % die Übereinstimmung relativ gut ist, zeigen die Filetproben (Fettgehalte 0,6 - 2,6 %) bei der einfachen Lösungsmittel-extraktion häufig Minderbefunde im Vergleich zur Smedes-Methode (in einigen Proben unter 50 %).

Tabelle 11: Vergleich der Ergebnisse der Fettbestimmung nach Smedes (1999) der untersuchten Filet- und Restfisch-Mischproben mit denen der Bestimmung des Fetts im Lösungsmittel-extrakt für die organische Analytik. Aggregierte Daten für Filet und Ganzfisch (jeweils n = 36).

	Extrakt für Analytik (Hexan/Aceton) [% Fett]	Smedes-Methode (Cyclohexan/Isopropanol) [% Fett]	Vergleich (Smedes = 100%) [%]
Fettgehalte Filet			
Mittelwert	1,30	1,49	84,1
Stdabw	0,60	0,53	22,6
Relative Stdabw %	46	36	27
Min	0,15	0,55	25,1
Max	2,36	2,59	138,8
Median	1,20	1,35	87,9
Fettgehalte Restfisch			
Mittelwert	6,41	6,37	99,9
Stdabw	2,10	1,86	8,0
Relative Stdabw %	33	29	8,1
Min	1,86	2,15	86,5
Max	11,0	10,1	116,4
Median	6,33	6,48	98,4

Zusammenfassung der Daten aus Tabelle A 1 im Anhang. Wiederfindungen wurden in Bezug auf den Fettgehalt, der mit der Smedes-Methode bestimmt wurde, berechnet.

Die in den Mischproben von Filet und Restfisch bestimmten Fettgehalte sind in Tabelle 12 nach Standorten zusammengestellt. Daneben sind die aus den beiden Fischfraktionen berechneten Ganzfisch-Fettgehalte aufgelistet (Berechnung siehe Kapitel 3.13). Gemäß EU-Leitfaden (EC 2014) sollen die Konzentrationswerte der lipophilen prioritären Stoffe in Fischen auf einen Standard-Fettgehalt von 5 % normalisiert werden (siehe Kapitel 3.14.1). In Tabelle 12 sind Fettgehalte von über 5 % im Ganzfisch markiert.

Die Fettgehalte der Restfische lagen deutlich höher als die der Filets. Da die Restfischmasse größer als der Filetanteil war, lagen auch die errechneten Fettgehalte der Ganzfische entsprechend höher als die Filet-Fettgehalte. Bei den Filets ergaben sich Fettgehalte zwischen 0,6 und 2,6 % und bei den Ganzfischen zwischen 1,6 und 8,4 %. Besonders hohe Werte fanden sich in den Fischen vom Kleinen Haff (Ostsee) und aus der Weser.

In Tabelle 13 wurden die Daten zusammengefasst. Die höchsten durchschnittlichen Fettgehalte im Ganzfisch fanden sich bei Döbeln und Rotaugen (Mittelwert aller Standorte: 5,5 % bzw. 6,1 %), die niedrigsten bei Flussbarschen (Mittelwerte aller Standorte: 4,2 %). Auch in den Filet-Mischproben wiesen Flussbarsche die niedrigsten Fettgehalte auf (Mittelwert aller Standorte: 0,9 %), während hier die höchsten Gehalte bei Renken, Rotaugen und Brassen gemessen wurden (Mittelwerte aller Standorte: 1,9 % bei Renken und Rotaugen bzw. 1,7 % bei Brassen).

Bei den Döbel-Mischproben W-DöF-2 / W-DöR-2 und W-DöF-3 / W-DöR-3 von der Weser, die sich nur in der Größe unterschieden, hatte die Mischprobe mit den größeren Fischen (> 30 cm) einen höheren Fettgehalt (signifikant für Filet und Restfisch; $p < 0,05$).

An den Standorten, an denen ähnliche Mischproben mit männlichen und weiblichen Fischen gebildet werden konnten, fanden sich höhere Fettgehalte in den rein männlichen Mischproben (Starnberger See: Rotaugen-Mischprobe S-RoR-1 (alle m) verglichen mit S-RoR-2 (alle w), signifikant für die Restfischproben, $p < 0,05$; Kleines Haff: Rotaugen-Mischprobe K-RoR-2 (alle m) verglichen mit K-RoR-1 (alle w), signifikant für die Restfischproben, $p < 0,05$). Der Vergleich ist allerdings nur eingeschränkt möglich, da sich die jeweiligen männlichen und weiblichen Mischproben in Größe und Gewicht der Fische etwas unterschieden (insbesondere am Kleinen Haff waren die weiblichen Rotaugen größer und schwerer; siehe Tabelle 10). Die zufällig gebildeten Mischproben aus Fischen eines Standorts (Weser, Flussbarsche; Kleines Haff, Brassen) wiesen nur relativ geringe Unterschiede im Fettgehalt auf (nicht signifikant).

Tabelle 12: Ergebnisse der Fettbestimmungen gemäß der Smedes-Methode (siehe Kapitel 3.11; Smedes (1999)). Ergebnisse aus Doppel- oder Mehrfachbestimmungen in % Fett. Fettgehalte über 5 % im Ganzfisch sind fettgedruckt.

Mischprobe	Fett im Filet [%]	Mischprobe	Fett im Restfisch [%]	Mischprobe	Fett im Ganzfisch [§] [%]
Weser 2016					
W-DöF-1*	1,34	W-DöR-1	6,97	W-DöG-1	5,76
W-DöF-2 (≤ 30,0 cm)	1,36	W-DöR-2	6,48	W-DöG-2	5,35
W-DöF-3 (> 30,0 cm)	1,79	W-DöR-3	8,82	W-DöG-3	7,29
W-RoF-1	2,59	W-RoR-1	7,52	W-RoG-1	5,30
W-RoF-2*	2,48	W-RoR-2	7,38	W-RoG-2	5,23
W-FbF-1 (z)*	1,11	W-FbR-1	6,07	W-FbG-1	4,92
W-FbF-2 (z)*	1,20	W-FbR-2	6,12	W-FbG-2	4,74

Mischprobe	Fett im Filet [%]	Mischprobe	Fett im Restfisch [%]	Mischprobe	Fett im Ganzfisch [§] [%]
Elbe 2016					
E-RoF-1*	1,42	E-RoR-1	5,67	E-RoG-1	4,49
E-RoF-2	2,33	E-RoR-2	7,41	E-RoG-2	6,31
E-BrF-1	1,42	E-BrR-1	4,62	E-BrG-1	3,84
E-BrF-2	1,33	E-BrR-2	2,87	E-BrG-2	2,60
E-FbF-1*	0,92	E-FbR-1	5,66	E-FbG-1	3,74
Mosel 2017					
M-DöF-1 (Kenn)*	1,31	M-DöR-1	5,24	M-DöG-1	4,42
M-DöF-2 (Mehring)*	1,22	M-DöR-2	5,52	M-DöG-2	4,62
M-RoF-1*	1,35	M-RoR-1	7,18	M-RoG-1	5,96
M-RoF-2*	2,32	M-RoR-2	8,03	M-RoG-2	6,99
M-FbF-1*	0,61	M-FbR-1	2,15	M-FbG-1	1,82
M-FbF-2	1,11	M-FbR-2	6,08	M-FbG-2	4,97
Havel 2016					
H-RoF-1*	1,21	H-RoR-1	6,75	H-RoG-1	5,62
H-RoF-2	1,55	H-RoR-2	6,94	H-RoG-2	5,80
H-BrF-1	1,34	H-BrR-1	4,83	H-BrG-1	4,12
H-BrF-2	1,82	H-BrR-2	6,16	H-BrG-2	5,49
H-FbF-1*	0,94	H-FbR-1	4,60	H-FbG-1	3,42
H-FbF-2	0,96	H-FbR-2	8,21	H-FbG-2	6,81
Starnberger See 2017					
S-RoF-1 (alle m)*	1,68	S-RoR-1	7,64	S-RoG-1	6,14
S-RoF-2 (alle w)*	1,59	S-RoR-2	6,88	S-RoG-2	5,41
S-ReF-1*	2,01	S-ReR-1	6,29	S-ReG-1	5,13
S-ReF-2	1,83	S-ReR-2	5,14	S-ReG-2	4,28
S-FbF-1*	0,55	S-FbR-2	2,34	S-FbG-1	1,56
S-FbF-2	0,75	S-FbR-2	3,39	S-FbG-2	2,89
Kleines Haff 2017					
K-RoF-1 (alle w)*	1,99	K-RoR-1	9,19	K-RoG-1	7,65
K-RoF-2 (alle m)*	2,00	K-RoR-2	10,11	K-RoG-2	8,39
K-BrF-1 (z)	2,08	K-BrR-1	9,00	K-BrG-1	7,46
K-BrF-2 (z)	2,18	K-BrR-2	8,50	K-BrG-2	7,01
K-FbF-1*	1,05	K-FbR-1	6,96	K-FbG-1	5,54
K-FbF-2	0,97	K-FbR-2	6,47	K-FbG-2	5,23

Abkürzungen für die Proben: 1. Buchstabe = Kennung für den Standort (Weser (W), Elbe (E), Mosel (M); Havel (H), Starnberger See (S), Kleines Haff (K)); 2. Buchstabe = Kennung für die Fischart (Döbel (Dö), Rotaugen (Ro), Bräse (Br), Renke (Re), Flussbarsch (Fb)); 3. Buchstabe = Kennung für die Fraktion (Filet (F), Restfisch (R), Ganzfisch (G)); Zahl = Nummer der Mischprobe. [§] berechnet aus Filet- und Restfischdaten (siehe Kapitel 3.13). m - männlich; w - weiblich; (z) - Fische wurden der Mischprobe zufällig zugeordnet. * Mischprobe mit Fischen im Alter der RAKON-Empfehlung.

Tabelle 13: Ergebnisse der Fettbestimmungen gemäß der Smedes-Methode (siehe Kapitel 3.11; Smedes (1999)). Aggregierte Daten für alle Mischproben sowie für die untersuchten Fischarten. Angaben als Mittelwert \pm Stdabw. (in Klammern: min. - max.-Werte). Fettgehalte über 5 % im Ganzfisch sind fettgedruckt.

Auswahl	Fett im Filet [%]	Fett im Restfisch [%]	Fett im Ganzfisch [§] [%]
alle Mischproben (n = 36)	1,49 \pm 0,53 (0,55 - 2,59)	6,37 \pm 1,86 (2,15 - 10,1)	5,17 \pm 1,57 (1,56 - 8,39)
Döbel-Mischproben (n = 5)	1,40 \pm 0,22 (1,22 - 1,79)	6,61 \pm 1,42 (5,24 - 8,82)	5,49 \pm 1,14 (4,42 - 7,29)
Rotaugen-Mischproben (n = 12)	1,87 \pm 0,47 (1,21 - 2,59)	7,56 \pm 1,16 (5,67 - 10,1)	6,11 \pm 1,10 (4,49 - 8,39)
Brassen-Mischproben (n = 6)	1,69 \pm 0,38 (1,33 - 2,18)	6,00 \pm 2,38 (2,87 - 9,00)	5,09 \pm 1,91 (2,60 - 7,46)
Renke-Mischproben (n = 2)	1,92 \pm 0,13 (1,83 - 2,01)	5,71 \pm 0,81 (5,14 - 6,29)	4,70 \pm 0,60 (4,28 - 5,13)
Flussbarsch-Mischproben (n = 11)	0,92 \pm 0,21 (0,55 - 1,20)	5,28 \pm 1,93 (2,15 - 8,21)	4,15 \pm 1,62 (1,56 - 6,81)

Daten aus Tabelle 12. [§] berechnet aus Filet- und Restfischdaten (siehe Kapitel 3.13).

4.2.9 Trockenmasseanteile der Mischproben

Zur gravimetrischen Bestimmung des Trockenmasseanteils wurden Teilproben gefriergetrocknet (siehe Kapitel 3.10). Die Ergebnisse für die Filet- und Ganzfisch-Mischproben sind in Tabelle 14 zusammengestellt (aggregierte Daten in Tabelle 15). Grundsätzlich hat der Ganzfisch mit ca. 20 - 29 % einen höheren Trockenmasseanteil als das Filet (ca. 14 - 20 %). Bei den untersuchten Mischproben hatten im Mittel die der Renken den höchsten Trockenmasseanteil im Filet (19,4 %) und die der Flussbarsche und Brassen den niedrigsten (17,2 bzw. 17,3 %). Bei den Ganzfischen wiesen die Mischproben der Rotaugen mit durchschnittlich 26,1 % den höchsten Trockenmasseanteil und die der Renken den geringsten (22,1 %) auf.

Tabelle 14: Ergebnisse der Trockenmassebestimmungen der Mischproben. Daten als % Trockenmasseanteil.

Mischprobe	Filet Trockenmasse [%]	Mischprobe	Ganzfisch Trockenmasse [§] [%]
Weser 2016			
W-DöF-1*	17,7	W-DöG-1	24,8
W-DöF-2 (\leq 30,0 cm)	18,0	W-DöG-2	24,4
W-DöF-3 ($>$ 30,0 cm)	18,8	W-DöG-3	26,0
W-RoF-1	18,0	W-RoG-1	22,5
W-RoF-2*	19,0	W-RoG-2	24,5
W-FbF-1 (z)*	17,3	W-FbG-1	23,6
W-FbF-2 (z)*	16,9	W-FbG-2	22,7
Elbe 2016			
E-RoF-1*	18,0	E-RoG-1	26,6

Mischprobe	Filet Trockenmasse [%]	Mischprobe	Ganzfisch Trockenmasse [§] [%]
E-RoF-2	20,0	E-RoG-2	27,7
E-BrF-1	16,5	E-BrG-1	24,0
E-BrF-2	17,9	E-BrG-2	21,7
E-FbF-1*	18,2	E-FbG-1	23,2
Mosel 2017			
M-DöF-1 (Kenn)*	17,9	M-DöG-1	22,9
M-DöF-2 (Mehring)*	17,3	M-DöG-2	23,0
M-RoF-1*	17,5	M-RoG-1	24,8
M-RoF-2*	19,1	M-RoG-2	26,8
M-FbF-1*	14,3	M-FbG-1	21,1
M-FbF-2	18,2	M-FbG-2	25,7
Havel 2016			
H-RoF-1*	17,1	H-RoG-1	26,2
H-RoF-2	18,7	H-RoG-2	28,0
H-BrF-1	18,0	H-BrG-1	23,9
H-BrF-2	17,7	H-BrG-2	26,7
H-FbF-1*	19,1	H-FbG-1	24,3
H-FbF-2	19,5	H-FbG-2	28,9
Starnberger See 2017			
S-RoF-1 (alle m)*	19,1	S-RoG-1	26,5
S-RoF-2 (alle w)*	19,9	S-RoG-2	25,2
S-ReF-1*	19,8	S-ReG-1	22,9
S-ReF-2	18,9	S-ReG-2	21,3
S-FbF-1*	16,0	S-FbG-1	20,4
S-FbF-2	17,4	S-FbG-2	23,3
Kleines Haff 2017			
K-RoF-1 (alle w)*	17,9	K-RoG-1	27,1
K-RoF-2 (alle m)*	17,8	K-RoG-2	27,9
K-BrF-1 (z)	16,9	K-BrG-1	25,1
K-BrF-2 (z)	17,0	K-BrG-2	25,3
K-FbF-1*	15,3	K-FbG-1	25,3
K-FbF-2	16,5	K-FbG-2	24,5

Abkürzungen für die Proben: 1. Buchstabe = Kennung für den Standort (Weser (W), Elbe (E), Mosel (M); Havel (H), Starnberger See (S), Kleines Haff (K)); 2. Buchstabe = Kennung für die Fischart (Döbel (Dö), Rotaugen (Ro), Brassen (Br), Renke (Re), Flussbarsch (Fb)); 3. Buchstabe = Kennung für die Fraktion (Filet (F), Ganzfisch (G)); Zahl = Nummer der Mischprobe. m - männlich; w - weiblich; (z) - Fische wurden der Mischprobe zufällig zugeordnet. [§] Berechnet aus Filet- und Restfischdaten (siehe Kapitel 3.13). * Mischprobe mit Fischen im Alter der RAKON-Empfehlung.

Tabelle 15: Ergebnisse der Trockenmassebestimmungen der Mischproben. Aggregierte Daten für alle Mischproben sowie für die untersuchten Fischarten. Daten als % Trockenmasse. Angaben als Mittelwert ± Stdabw. (in Klammern: min. - max.-Werte).

Auswahl	Filet Trockenmasse [%]	Ganzfisch Trockenmasse [§] [%]
alle Mischproben (n = 36)	17,9 ± 1,3 (14,3 - 20,0)	24,7 ± 2,1 (20,4 - 28,9)
Döbel-Mischproben (n = 5)	17,9 ± 0,5 (17,3 - 18,8)	24,2 ± 1,3 (22,9 - 26,0)
Rotauge-Mischproben (n = 12)	18,5 ± 0,9 (17,1 - 20,0)	26,1 ± 1,6 (22,5 - 28,0)
Brassen-Mischproben (n = 6)	17,3 ± 0,6 (16,5 - 18,0)	24,5 ± 1,7 (21,7 - 26,7)
Renke-Mischproben (n = 2)	19,4 ± 0,6 (18,9 - 19,8)	22,1 ± 1,2 (21,3 - 22,9)
Flussbarsch-Mischproben (n = 11)	17,2 ± 1,6 (14,3 - 19,5)	23,9 ± 2,3 (20,4 - 28,9)

Auf Basis der Daten in Tabelle 14. [§] Berechnet aus Filet- und Restfischdaten (siehe Kapitel 3.13).

4.3 Nutzung der Stabilisotopenanalysen zur Berechnung der trophischen Positionen

4.3.1 Muschelproben

Stabilisotopensignaturen von Muschelproben werden herangezogen, um die Basislinie an einem Standort festzulegen. Als Filtrierer wird Muscheln die trophische Position TL = 2 zugeordnet. Die Stabilisotopenanalysen der im Projekt untersuchten Muscheln sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Es zeigten sich standortspezifische Unterschiede in den Stabilisotopensignaturen der Muscheln. Aufgrund der besser übereinstimmenden $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen zwischen Körbchenmuscheln und Fischen aus der Elbe (siehe Kapitel 4.3.2, Tabelle 17) wurden diese statt der Dreikantmuscheln für die TL-Berechnungen der Elbefische verwendet.

Tabelle 16: Ergebnisse der Stabilisotopenanalysen für Stickstoff und Kohlenstoff als $\delta^{15}\text{N}$ und $\delta^{13}\text{C}$ in ‰ für die an den Standorten beprobten Muscheln. Angaben als Mittelwert ± Stdabw. der Doppelbestimmung.

Standort	Spezies [§]	$\delta^{13}\text{C}$ im Weichkörper [‰]	$\delta^{15}\text{N}$ im Weichkörper [‰]
Weser 2016	Dreikantmuschel	-28,7 ± 0,1	7,1 ± 0,1
Elbe 2016	Dreikantmuschel	-32,8 ± 0,1	14,7 ± 0,2
	Körbchenmuschel	-29,2 ± 0,2	12,2 ± 0,1
Mosel 2017	Dreikantmuschel	-29,9 ± 0,1	10,4 ± 0,1
Havel 2016	Dreikantmuschel	-32,2 ± 0,1	13,1 ± 0,1

Standort	Spezies [§]	$\delta^{13}\text{C}$ im Weichkörper [‰]	$\delta^{15}\text{N}$ im Weichkörper [‰]
Starnberger See 2017	Dreikantmuschel	$-30,5 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,1$
Kleines Haff 2017	Quaggamuschel	$-25,3 \pm 0,1$	$14,3 \pm 0,1$

[§] Soweit verfügbar, wurden Dreikantmuscheln beprobt; im Kleinen Haff waren nur Quaggamuscheln verfügbar; in der Elbe wurden zusätzlich Körbchenmuscheln beprobt.

4.3.2 Einzelfische

Alle Restfisch-Einzelproben wurden auf die Stabilisotopenverhältnisse für Kohlenstoff ($\delta^{13}\text{C}$) und Stickstoff ($\delta^{15}\text{N}$) untersucht. Aus diesen Daten wurde die trophische Position (TL) der Fische berechnet. Hierzu wurden Muscheln vom selben Standort als Basislinienorganismus verwendet (siehe Kapitel 3.9.2). Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Bei einigen Fischen (darunter Rotaugen aus der Weser), die sehr klein waren, wurden jeweils beide Filets entnommen (um genügend Material für die Analytik zu haben). Somit lagen für diese Proben reine Restfischproben vor, während die Restfische ansonsten noch jeweils ein Filet enthielten (Mischung aus Filet und restlichem Fisch).

Für die kleinen Weser-Rotaugen wurden exemplarisch neben den Restfischen auch die Filets auf die Stabilisotopenverhältnisse untersucht. Die entsprechenden $\delta^{13}\text{C}$ -Werte lagen bei $-27,2 \pm 0,4$ ‰ (Restfisch) und $-27,6 \pm 0,5$ ‰ (Filet), die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte bei $11,1 \pm 0,4$ ‰ (Restfisch) und $11,5 \pm 0,6$ ‰ (Filet). Stützt sich die Berechnung der trophischen Position auf den $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des Filets, so erhält man etwas höhere Werte (hier ca. 0,2 TL) verglichen mit der trophischen Position, die auf dem $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des Restfisches basiert. Entsprechende Differenzen werden auch bei Vergleichen der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der Filet- und Ganzfisch-Mischproben gefunden (siehe Tabelle 18).

Tabelle 17: Ergebnisse der Stabilisotopenanalysen für Stickstoff und Kohlenstoff als $\delta^{15}\text{N}$ und $\delta^{13}\text{C}$ in ‰ für die an den Standorten beprobten individuellen Restfische sowie die trophische Positionen (TL) der Fische.
Angaben als Mittelwert \pm Stdabw. (in Klammern: min. - max.-Werte)

Fischart	$\delta^{13}\text{C}$ im Restfisch [‰]	$\delta^{15}\text{N}$ im Restfisch [‰]	TL berechnet [§] (mit Muscheln als Basislinie)
Weser 2016			
Döbel (n = 21)	$-26,2 \pm 0,4$ (-27,0 - -25,5)	$11,1 \pm 0,4$ (10,4 - 11,7)	$3,2 \pm 0,1$ (3,0- 3,4)
Rotaugen (Schweringen) (n = 15)	$-27,2 \pm 0,4$ (-27,7 - -26,7)	$11,1 \pm 0,4$ (10,4 - 11,6)	$3,2 \pm 0,1$ (3,0- 3,3)
Flussbarsche (n = 21)	$-26,4 \pm 0,5$ (-27,0 - -25,1)	$12,0 \pm 0,3$ (11,6 - 12,4)	$3,4 \pm 0,1$ (3,3- 3,6)
Elbe 2016			
Döbel (n = 4)	$-24,9 \pm 0,7$ (-25,3 - -23,9)	$14,5 \pm 0,9$ (13,5 - 15,4)	$2,7 \pm 0,3$ (2,4 - 2,9)
Rotaugen (n = 22)	$-27,4 \pm 0,8$ (-29,3 - -26,1)	$15,5 \pm 0,7$ (13,6 - 16,5)	$3,0 \pm 0,2$ (2,4 - 3,3)

Fischart	$\delta^{13}\text{C}$ im Restfisch [‰]	$\delta^{15}\text{N}$ im Restfisch [‰]	TL berechnet [§] (mit Muscheln als Basislinie)
Brassen (n = 20)	-26,4 ± 1,2 (-30,1 - -24,8)	15,6 ± 0,7 (14,4 - 16,7)	3,0 ± 0,2 (2,6 - 3,3)
Flussbarsche (n = 11)	-27,4 ± 0,4 (-28,2 - -26,7)	16,9 ± 0,4 (16,0 - 17,5)	3,4 ± 0,1 (3,1 - 3,6)
Mosel 2017			
Döbel (n = 20)	-26,7 ± 0,4 (-27,4 - -26,0)	13,9 ± 1,0 (11,6 - 13,4)	3,0 ± 0,3 (2,3 - 3,4)
Rotaugen (n = 22)	-29,2 ± 0,8 (-30,7 - -27,7)	13,8 ± 0,8 (12,0 - 15,1)	3,0 ± 0,3 (2,5 - 3,4)
Flussbarsche (n = 22)	-27,4 ± 0,4 (-28,8 - -26,9)	16,7 ± 0,5 (15,6 - 17,5)	3,8 ± 0,2 (3,5 - 4,1)
Havel 2016			
Rotaugen (n = 17)	-29,1 ± 0,8 (-31,0 - -27,5)	17,2 ± 1,0 (13,6 - 18,6)	3,2 ± 0,3 (2,1 - 3,6)
Brassen (n = 20)	-29,2 ± 1,0 (-30,0 - -25,4)	16,4 ± 0,8 (14,5 - 18,5)	3,0 ± 0,2 (2,4 - 3,6)
Flussbarsche (n = 21)	-28,8 ± 0,3 (-29,6 - -28,1)	19,5 ± 0,5 (18,7 - 20,8)	3,9 ± 0,1 (3,6 - 4,3)
Starnberger See 2017			
Rotaugen (n = 21)	-26,8 ± 0,6 (-27,7 - -25,2)	8,3 ± 1,2 (6,5 - 11,5)	3,2 ± 0,4 (2,7 - 4,2)
Renken (n = 20)	-29,9 ± 0,3 (-30,6 - -29,3)	9,0 ± 0,7 (7,6 - 10,3)	3,4 ± 0,2 (3,0 - 3,8)
Flussbarsche (n = 20)	-27,0 ± 0,8 (-28,5 - -25,2)	9,1 ± 0,5 (8,3 - 10,2)	3,5 ± 0,2 (3,2 - 3,8)
Seeforellen (n = 2)	-28,1 ± 1,1 (-28,9 - -27,3)	10,5 ± 0,7 (10,0 - 11,0)	3,9 ± 0,2 (3,7 - 4,0)
Kleines Haff 2017			
Rotaugen (n = 22)	-23,8 ± 0,5 (-24,6 - -22,9)	17,6 ± 0,3 (17,1 - 18,0)	3,0 ± 0,1 (2,8 - 3,1)
Brassen (n = 18)	-24,6 ± 0,3 (-25,4 - -24,0)	16,8 ± 0,6 (14,9 - 17,4)	2,7 ± 0,2 (2,2 - 2,9)
Flussbarsche (n = 18)	-23,5 ± 0,3 (-24,1 - -23,0)	18,8 ± 0,3 (18,2 - 19,5)	3,3 ± 0,1 (3,1 - 3,5)

[§] Die trophische Position (TL) wurde mit Muscheln vom selben Standort als Basislinienorganismus berechnet (siehe Kapitel 3.9.2).

4.3.3 Fisch-Mischproben

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Organismen eines Standorts sollten relativ eng beieinander liegen, sofern sie Teile eines gemeinsamen Nahrungsnetzes sind, also dieselbe ursprüngliche Kohlenstoffquelle nutzen (Post (2002); nur geringe Erhöhung des $\delta^{13}\text{C}$ -Werts bei Organismen höherer trophischer Positionen). Niedrige $\delta^{13}\text{C}$ -Werte werden als Hinweis auf Nahrung terrestrischen Ursprungs interpretiert (Post

2002). Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte steigen dagegen signifikant von den Basislinienorganismen zu Organismen höherer trophischer Positionen hin an.

In Tabelle 18 sind die in den Mischproben der Filets und Restfische bestimmten Stabilisotopenverhältnisse nach Standorten zusammengestellt. Außerdem sind die aus den beiden Fischfraktionen berechneten Ganzfisch-Stabilisotopenwerte aufgelistet (Berechnung siehe Kapitel 3.13).

Auffällig ist, dass die rein weibliche Rotaugen-Mischprobe vom Starnberger See mit TL 3,1 eine niedrigere trophische Position aufweist als die rein männliche Rotaugen-Mischprobe mit TL 3,5 (signifikant; $p < 0,05$). Bei den entsprechenden Mischproben der Rotaugen vom Kleinen Haff ist kein so deutlicher Unterschied zu erkennen.

An einigen Standorten gab es deutliche Unterschiede zwischen den $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen der Muscheln und der Fische. Hier ist die Trophiestufenberechnung mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da die Organismen eventuell nicht Teil eines gemeinsamen Nahrungsnetzes sind. Besonders groß waren die Unterschiede in der Havel und am Starnberger See (für Flussbarsche und Rotaugen; Tabelle 18).

Bei den Fischen aus der Weser sieht man einen Unterschied in den $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen der Rotaugen im Vergleich zu den Döbeln und Flussbarschen. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Fische an unterschiedlichen Standorten gefangen wurden (Döbel und Flussbarsche bei Drakenburg, Rotaugen bei Schweringen).

Auch an der Mosel zeigten sich große Unterschiede in den $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen von Döbeln/Rotaugen einerseits und Flussbarschen andererseits (aber nicht zwischen den Döbeln, die an zwei unterschiedlichen Standorten beprobt worden waren). Am Starnberger See hatten die Renken eine im Vergleich zu den anderen Fischarten höhere $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur.

Tabelle 18: Ergebnisse der Stabilisotopenanalysen der Filet- und berechneten Ganzfisch-Mischproben für Kohlenstoff ($\delta^{13}\text{C}$) und Stickstoff ($\delta^{15}\text{N}$) in ‰ sowie die trophischen Positionen (TL; berechnet mit Muscheln vom selben Standort als Basislinienorganismus; siehe Kapitel 3.9.2) im Vergleich zum Referenzwert (Froese und Pauly 2018).

Mischprobe Filet	$\delta^{13}\text{C}$ im Filet [‰]	$\delta^{15}\text{N}$ im Filet [‰]	Mischprobe Ganzfisch	$\delta^{13}\text{C}$ im Ganzfisch [§] [‰]	$\delta^{15}\text{N}$ im Ganzfisch [§] [‰]	TL für Ganzfisch berechnet (mit $\delta^{15}\text{N}$) [§]	Referenzwert für TL [#]
Weser 2016							
W-DöF-1	-26,4 ± 0,1	11,5 ± 0,1	W-DöG-1	-25,9 ± 0,2	11,2 ± 0,1	3,2	2,7 ± 0,1
W-DöF-2 (≤ 30 cm)	-26,3 ± 0,1	11,3 ± 0,1	W-DöG-2	-26,1 ± 0,1	11,1 ± 0,1	3,2	
W-DöF-3 (> 30 cm)	-26,4 ± 0,1	11,7 ± 0,1	W-DöG-3	-26,2 ± 0,1	11,5 ± 0,1	3,3	
W-RoF-1	-27,3 ± 0,1	11,8 ± 0,1	W-RoG-1	27,2 ± 0,1	11,6 ± 0,2	3,3	3,0 ± 0,0
W-RoF-2	-27,5 ± 0,1	11,6 ± 0,1	W-RoG-2	27,4 ± 0,1	11,3 ± 0,1	3,2	
W-FbF-1 (z)	-26,5 ± 0,1	12,5 ± 0,1	W-FbG-1	-26,5 ± 0,1	12,3 ± 0,1	3,5	4,4 ± 0,0
W-FbF-2 (z)	-26,4 ± 0,1	12,4 ± 0,1	W-FbG-2	-26,3 ± 0,2	12,0 ± 0,2	3,4	
Elbe 2016							
E-RoF-1	-27,5 ± 0,1	16,3 ± 0,1	E-RoG-1	-27,4 ± 0,1	15,9 ± 0,1	3,1	3,0 ± 0,0
E-RoF-2	-27,5 ± 0,1	16,4 ± 0,1	E-RoG-2	-27,6 ± 0,2	16,1 ± 0,2	3,1	

Mischprobe Filet	$\delta^{13}\text{C}$ im Filet [‰]	$\delta^{15}\text{N}$ im Filet [‰]	Mischprobe Ganzfisch	$\delta^{13}\text{C}$ im Ganzfisch [§] [‰]	$\delta^{15}\text{N}$ im Ganzfisch [§] [‰]	TL für Ganzfisch berechnet (mit $\delta^{15}\text{N}$) [§]	Referenzwert für TL [#]
E-BrF-1	-27,7 ± 0,1	16,7 ± 0,1	E-BrG-1	-27,2 ± 0,2	16,2 ± 0,1	3,2	3,1 ± 0,1
E-BrF-2	-26,7 ± 0,1	15,4 ± 0,0	E-BrG-2	-26,1 ± 0,1	15,2 ± 0,1	2,9	
E-FbF-1	-27,5 ± 0,1	17,4 ± 0,1	E-FbG-1	-27,5 ± 0,1	17,2 ± 0,1	3,5	4,4 ± 0,0
Mosel 2017							
M-DöF-1 (Kenn)	-27,4 ± 0,1	14,0 ± 0,1	M-DöG-1	-26,6 ± 0,1	13,6 ± 0,1	2,9	2,7 ± 0,1
M-DöF-2 (Mehring)	-27,2 ± 0,1	14,2 ± 0,1	M-DöG-2	-26,7 ± 0,1	13,9 ± 0,1	3,0	
M-RoF-1	-29,3 ± 0,2	14,4 ± 0,1	M-RoG-1	-29,1 ± 0,1	13,8 ± 0,1	3,0	3,0 ± 0,0
M-RoF-2	-29,7 ± 0,1	14,8 ± 0,1	M-RoG-2	-29,4 ± 0,1	14,2 ± 0,1	3,1	
M-FbF-1	-28,0 ± 0,1	17,1 ± 0,1	M-FbG-1	-27,4 ± 0,1	16,7 ± 0,1	3,9	4,4 ± 0,0
M-FbF-2	-27,6 ± 0,1	16,9 ± 0,1	M-FbG-2	-27,3 ± 0,1	16,6 ± 0,1	3,8	
Havel 2016							
H-RoF-1	-29,0 ± 0,1	18,1 ± 0,1	H-RoG-1	-28,8 ± 0,1	17,5 ± 0,1	3,3	3,0 ± 0,0
H-RoF-2	-29,6 ± 0,1	17,6 ± 0,1	H-RoG-2	-29,1 ± 0,3	17,2 ± 0,1	3,2	
H-BrF-1	-29,2 ± 0,1	16,3 ± 0,1	H-BrG-1	-29,2 ± 0,1	16,1 ± 0,1	2,9	3,1 ± 0,1
H-BrF-2	-29,6 ± 0,1	17,4 ± 0,1	H-BrG-2	-29,0 ± 0,1	17,0 ± 0,1	3,1	
H-FbF-1	-28,9 ± 0,1	19,4 ± 0,1	H-FbG-1	-28,6 ± 0,2	19,3 ± 0,1	3,8	4,4 ± 0,0
H-FbF-2	-28,8 ± 0,1	20,1 ± 0,2	H-FbG-2	-28,6 ± 0,1	19,9 ± 0,1	4,0	
Starnberger See 2017							
S-RoF-1 (alle m)	-27,7 ± 0,1	9,5 ± 0,1	S-RoG-1	-27,3 ± 0,1	9,1 ± 0,1	3,5	3,0 ± 0,0
S-RoF-2 (alle w)	-27,1 ± 0,1	8,2 ± 0,1	S-RoG-2	-26,9 ± 0,1	7,9 ± 0,1	3,1	
S-ReF-1	-30,4 ± 0,1	9,4 ± 0,1	S-ReG-1	-30,2 ± 0,1	9,0 ± 0,1	3,4	3,4 ± 0,3
S-ReF-2	-30,3 ± 0,1	9,9 ± 0,1	S-ReG-2	-30,2 ± 0,1	9,5 ± 0,1	3,6	
S-FbF-1	-27,9 ± 0,1	9,8 ± 0,1	S-FbG-1	-27,5 ± 0,1	9,4 ± 0,1	3,6	4,4 ± 0,0
S-FbF-2	-27,2 ± 0,1	9,7 ± 0,1	S-FbG-2	-27,0 ± 0,1	9,4 ± 0,1	3,6	
Kleines Haff 2017							
K-RoF-1 (alle w)	-24,4 ± 0,1	18,0 ± 0,1	K-RoG-1	-23,8 ± 0,1	17,6 ± 0,1	3,0	3,0 ± 0,0
K-RoF-2 (alle m)	-24,3 ± 0,1	18,4 ± 0,1	K-RoG-2	-24,1 ± 0,2	17,9 ± 0,2	3,1	
K-BrF-1 (z)	-24,9 ± 0,1	17,2 ± 0,1	K-BrG-1	-24,4 ± 0,1	16,9 ± 0,1	2,8	3,1 ± 0,1
K-BrF-2 (z)	-25,0 ± 0,1	17,5 ± 0,1	K-BrG-2	-24,5 ± 0,1	17,2 ± 0,1	2,9	

Mischprobe Filet	$\delta^{13}\text{C}$ im Filet [‰]	$\delta^{15}\text{N}$ im Filet [‰]	Mischprobe Ganzfisch	$\delta^{13}\text{C}$ im Ganzfisch [§] [‰]	$\delta^{15}\text{N}$ im Ganzfisch [§] [‰]	TL für Ganzfisch berechnet (mit $\delta^{15}\text{N}$) [§]	Referenzwert für TL [#]
K-FbF-1	-24,0 ± 0,1	19,1 ± 0,2	K-FbG-1	-23,3 ± 0,3	18,8 ± 0,1	3,3	4,4 ± 0,0
K-FbF-2	-23,8 ± 0,1	19,4 ± 0,1	K-FbG-2	-23,5 ± 0,2	19,2 ± 0,1	3,4	

Abkürzungen für die Proben: 1. Buchstabe = Kennung für den Standort (Weser (W), Elbe (E), Mosel (M); Havel (H), Starnberger See (S), Kleines Haff (K)); 2. Buchstabe = Kennung für die Fischart (Döbel (Dö), Rotaugen (Ro), Brassen (Br), Renke (Re), Flussbarsch (Fb)); 3. Buchstabe = Kennung für die Fraktion (Filet (F), Ganzfisch (G)); Zahl = Nummer der Mischprobe je Spezies. m - männlich; w - weiblich; (z) - Fische wurden der Mischprobe zufällig zugeordnet.

[§] Berechnet aus Filet- und Restfischdaten (siehe Kapitel 3.13). [#] Basierend auf Nahrungsuntersuchungen (außer bei Renken, bei denen die Daten von eng verwandten Spezies übernommen wurden).

Wie die Daten in Tabelle 18 zeigen, weichen die tatsächlichen trophischen Positionen der Fische an den meisten Standorten von den nach Froese und Pauly (2018) zu erwartenden ab. So weisen Döbel teilweise höhere Werte auf (an Weser und Mosel dieselbe Trophiestufe wie Rotaugen) und Flussbarsche durchgängig deutlich niedrigere trophische Positionen. An den meisten Standorten passt aber die relative Trophiestufen-Reihung Rotaugen < Brassen < Flussbarsch. Auffällig ist am Kleinen Haff, dass dort die meisten Brassen - basierend auf der Stabilisotopenanalyse - eine niedrigere Trophiestufe einnehmen als die Rotaugen. Tabelle 19 fasst die trophischen Positionen der einzelnen Fischarten an allen Standorten zusammen.

Für die Trophiestufen-Normalisierung der Schadstoffkonzentrationen der Mischproben (siehe Kapitel 4.9.3) werden die berechneten TL-Daten der Ganzfische verwendet. Diese Werte erscheinen am besten vergleichbar mit den Referenzdaten der TL der Fische in Froese und Pauly (2018).

Tabelle 19: Zusammenfassung der auf Basis von Stabilisotopenanalysen für Stickstoff berechneten trophischen Position der untersuchten Fischarten (Mischproben aus Tabelle 18) im Vergleich zum Referenzwert.

Standort	Bestimmte TL	TL nach Froese und Pauly (2018) [#]
Döbel	2,9 - 3,3	2,7 ± 0,1
Rotaugen	3,0 - 3,5	3,0 ± 0,0
Brassen	2,8 - 3,2	3,1 ± 0,1
Renke	3,4 / 3,6	3,4 ± 0,3 [§]
Flussbarsch	3,3 - 4,0	4,4 ± 0,0

TL-Berechnung: siehe Kapitel 3.9.2. [#] Auf Basis von Nahrungsanalysen. [§] Wert für verwandte Arten.

4.4 Quecksilberkonzentrationen der Einzelfische und Mischproben

4.4.1 Quecksilberkonzentrationen in Einzelfischen

Da für die Quecksilberanalytik nur geringe Probenmengen erforderlich sind (ca. 0,5 g FG für Doppelbestimmungen), wurden alle Fische einzeln auf ihre Quecksilberbelastung hin untersucht (Filet und Restfisch separat). Die summarischen Ergebnisse sind hier zusammengefasst. Darüber hinaus wurde auch in allen Filet- und Restfisch-Mischproben Hg bestimmt. Sowohl für die Einzelfische als auch für die Mischproben wurde aus den Messdaten der Filets und Restfische die jeweilige Hg-Ganzfischkonzentration berechnet.

Insgesamt wurden Filet- und Restfischproben von 365 Einzelfischen untersucht, aus denen die jeweiligen Ganzfischkonzentrationen errechnet wurden. Die Daten sind in Tabelle 20 aggregiert. Die höchsten Hg-Konzentrationen fanden sich in Fischen aus der Elbe (Schönebeck), die niedrigsten in denen aus dem Starnberger See (für die untersuchten Binnengewässer) sowie aus dem Küstengewässer Kleines Haff (Ostsee).

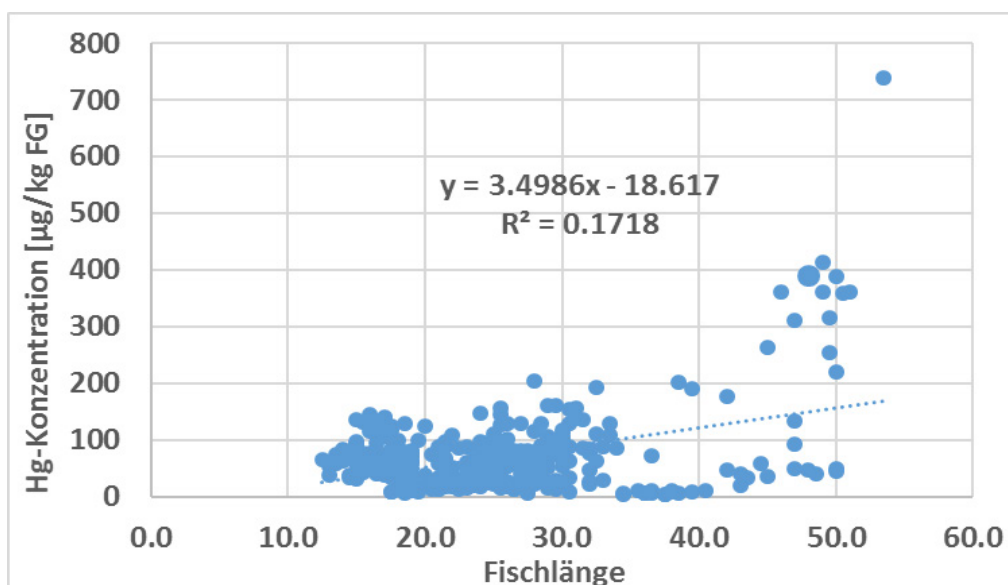
Tabelle 20: Aggregierte Messdaten für Quecksilber in Filet und Ganzfisch der untersuchten Einzelfische (n = 365).

Parameter	Hg im Filet [ng/g FG]	Hg im Ganzfisch [ng/g FG]	Hg-Verhältnis Filet/Ganzfisch
Mittelwert	70,8	51,6	1,31
Standardabweichung	72,5	42,4	0,20
Unteres Quantil	27,9	22,5	1,21
Median	58,7	45,3	1,28
Oberes Quantil	84,6	62,9	1,40
Maximum	739	278	3,48
Minimum	2,7	2,3	0,92

Daten aller Fischarten/aller Standorte.

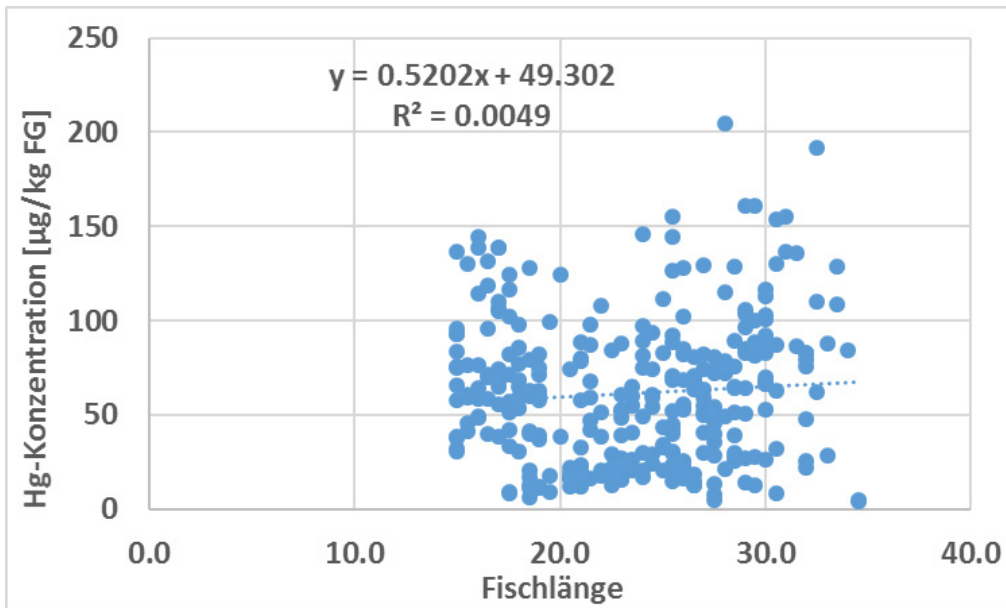
Die Korrelation zwischen der Fischlänge und der Quecksilberkonzentration im Filet ist für den Gesamtdatensatz hoch signifikant (Abbildung 2). Anscheinend wird die Korrelation aber von den sehr großen/alten Fischen beeinflusst. Betrachtet man nur die gemäß RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016) relevanten Fischlängen, zeigt sich keine signifikante Korrelation (Abbildung 3). Eine hoch signifikante Korrelation zwischen der Fischlänge und der Quecksilberkonzentration im Filet zeigt sich jedoch, wenn man nur Fische eines Standorts betrachtet (Beispiel Weser; Abbildung 4).

Abbildung 2: Korrelation zwischen Fischlänge und Quecksilberkonzentration im Filet (gesamter Datensatz, n = 365; signifikante Korrelation, $p < 0,0001$).



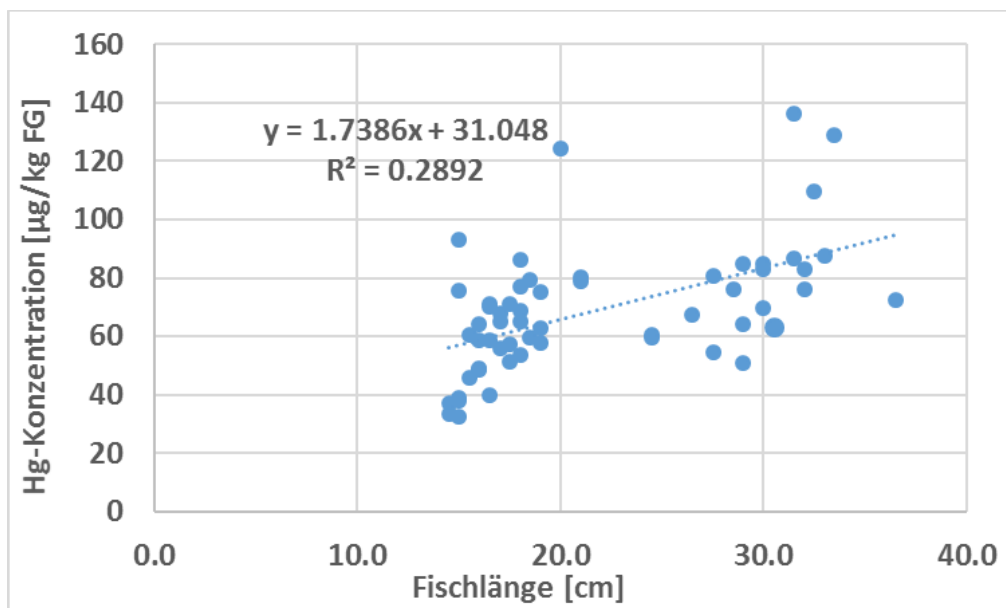
Quelle: Eigene Darstellung, Fraunhofer IME. Daten als µg/kg Frischgewicht.

Abbildung 3: Korrelation zwischen Fischlänge und Quecksilberkonzentration im Filet (nur Fischlängen im Bereich 15 - 35 cm; n = 306; keine signifikante Korrelation, $p = 0,1121$).



Quelle: Eigene Darstellung, Fraunhofer IME. Daten als µg/kg Frischgewicht.

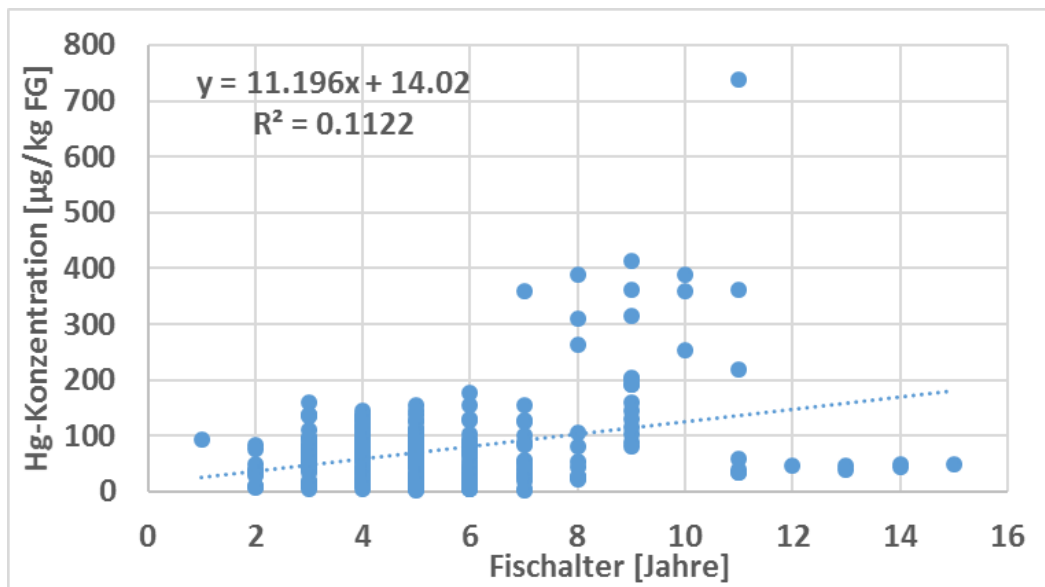
Abbildung 4: Korrelation zwischen Fischlänge und Quecksilberkonzentration im Filet (nur Fische aus der Weser; n = 57; signifikante Korrelation, $p < 0,0001$).



Quelle: Eigene Darstellung, Fraunhofer IME. Daten als µg/kg Frischgewicht.

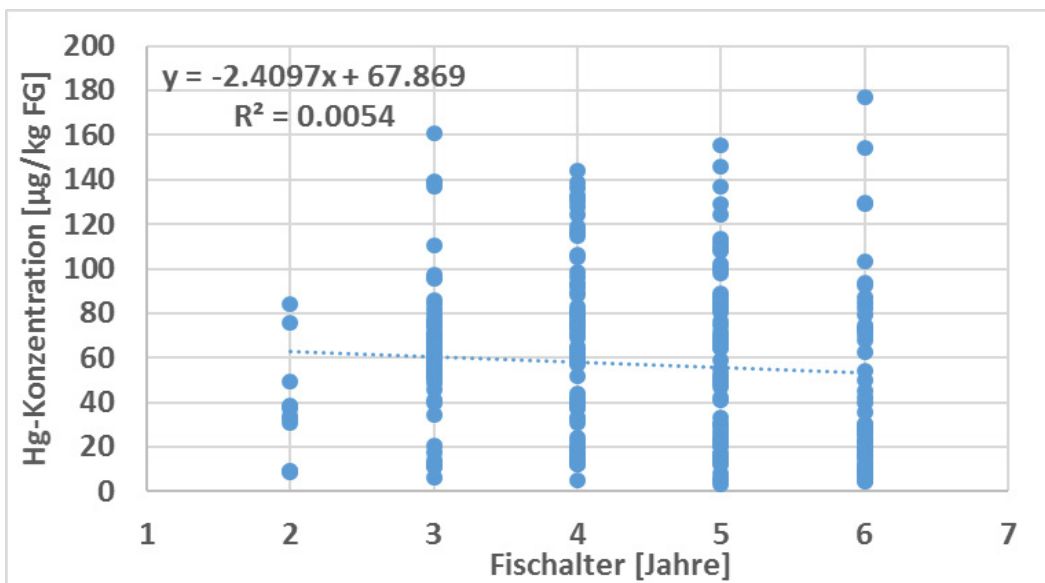
Die Korrelation zwischen Quecksilbergehalten im Filet der Fische und dem Alter erwies sich ebenfalls als hoch signifikant, aber weniger aussagekräftig, da die Auflösung des Alters nur gering ist (Inkrementen von ganzen Jahren; Abbildung 5). Auffallend ist, dass die Variabilität der Quecksilbergehalte mit höherem Alter steigt. Fliedner et al. (2018) berichten von einem ähnlichen Befund für Fische aus der Donau. Im gesamten Datensatz steigt der Quecksilbergehalt mit zunehmendem Alter leicht an. Betrachtet man nur die 2- bis 6-jährigen Fische, zeigt sich dagegen eine leichte Abnahme (Abbildung 6).

Abbildung 5: Korrelation zwischen Fischalter und Quecksilberkonzentration im Filet (gesamter Datensatz, n = 365; signifikante Korrelation, p < 0,0001).



Quelle: Eigene Darstellung, Fraunhofer IME. Daten als µg/kg Frischgewicht.

Abbildung 6: Korrelation zwischen Fischalter und Quecksilberkonzentration im Filet (nur Fischalter im Bereich von 2 - 6 Jahren, n = 302; keine signifikante Korrelation, p = 0,201).



Quelle: Eigene Darstellung, Fraunhofer IME. Daten als µg/kg Frischgewicht.

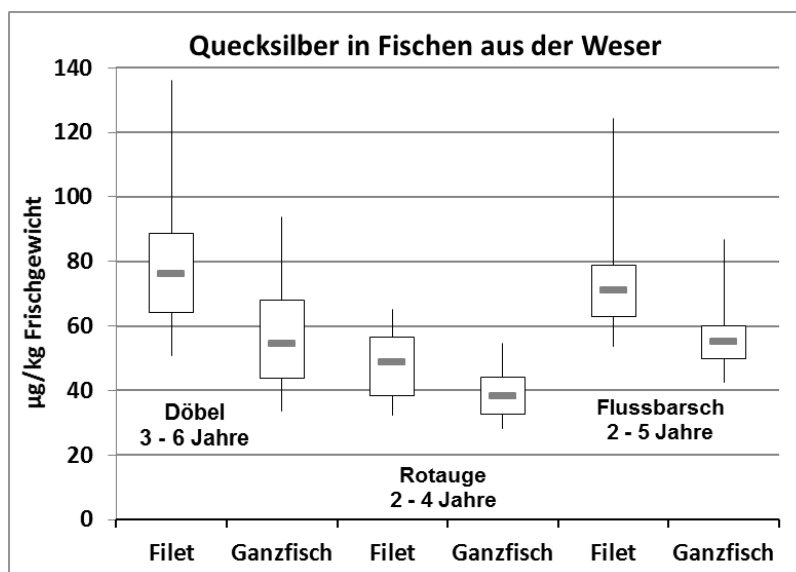
Für den Konditionsindex (KI) zeigte sich eine leichte positive Korrelation zum Filet/Ganzfisch-Verhältnis von Quecksilber (Datenbasis: alle Fische, ohne Ausreißer für Hg im Filet bzw. Ganzfisch). Im Rahmen des Projekts konnte keine weitergehende Auswertung dieser Beobachtung erfolgen.

In der vorliegenden Untersuchung fanden sich deutliche Unterschiede in der Hg-Belastung von Filet und Restfisch. Bis auf wenige Ausnahmen bei gering belasteten Fischen wiesen die Filets höhere Konzentrationen als die Restfische auf.

Die Daten sind standortweise als Boxplots dargestellt (Abbildung 7 - Abbildung 12). Die Werte sind nicht direkt vergleichbar, da teilweise unterschiedliche Fischarten beprobt wurden und je nach Standort unterschiedliche Altersklassen erfasst wurden (hier erfolgt keine Differenzierung hinsichtlich des Alters nach RAKON-Empfehlung in LAWA-AO (2016)). Generell festzuhalten ist, dass an allen Standorten die Filets höher belastet waren als die Ganzfische. Nur in drei der 365 Fische war die Hg-Konzentration im Ganzfisch etwas höher als im Filet.

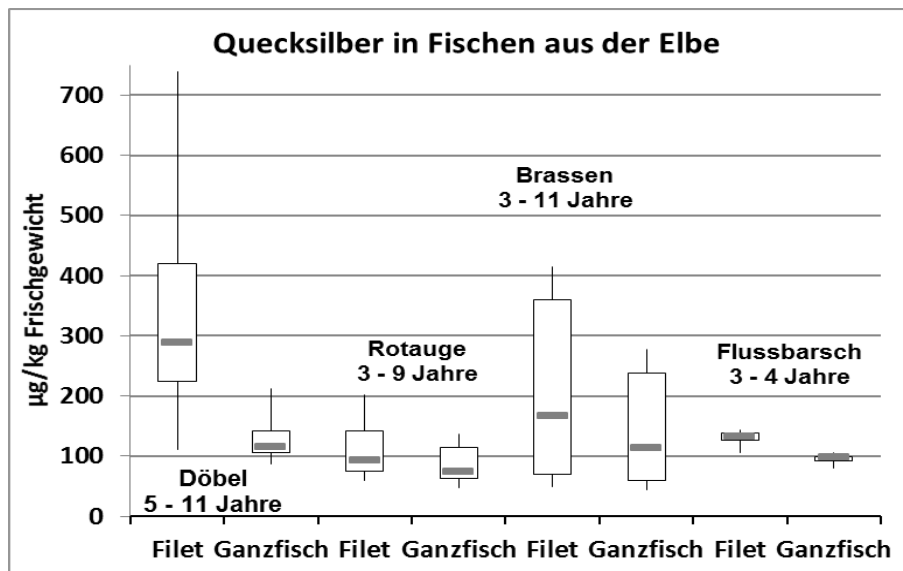
Eine Tendenz zur höheren Belastung von Fischen höherer Trophiestufe ist nicht klar zu erkennen. Dagegen zeigen sich in mehreren Fällen höhere Hg-Gehalte in Fischen höherer Altersklassen, z.B. Döbel (durchschnittlich ca. 8 Jahre alt) und Brassen (ca. 7 Jahre) im Vergleich zu jüngeren Flussbarschen aus der Elbe (Abbildung 8) oder bei Flussbarschen aus der Mosel (ca. 6 Jahre; Abbildung 9) im Vergleich zu jüngeren Döbeln und Rotaugen. Dieser Effekt ist dagegen bei Brassen aus der Havel (ca. 10 Jahre; Abbildung 10) im Vergleich zu den (höher belasteten) jüngeren Flussbarschen nicht erkennbar. Auch die Seeforellen aus dem Starnberger See (ca. 4 Jahre; Abbildung 11), die jünger sind als die Flussbarsche aus demselben Gewässer, sind höher belastet als diese.

Abbildung 7: Quecksilberkonzentrationen im Filet und Ganzfisch der Einzelfische von der Weser als Boxplot-Darstellung.



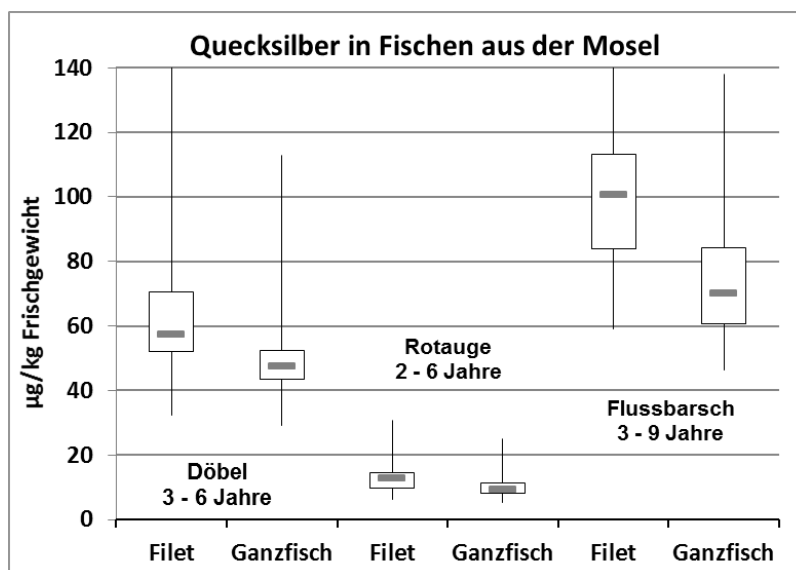
Quelle: Eigene Darstellung, Fraunhofer IME. Daten als µg/kg Frischgewicht. Die Box wird begrenzt durch das obere und untere Quantil, die Längslinien decken den Bereich von Minimum zum Maximum ab, und der Querbalken zeigt den Median an. Die Rotaugen wurden bei Schweringen gefangen, die anderen Fische bei Drakenburg.

Abbildung 8: Quecksilberkonzentrationen im Filet und Ganzfisch der Einzelfische von der Elbe als Boxplot-Darstellung.



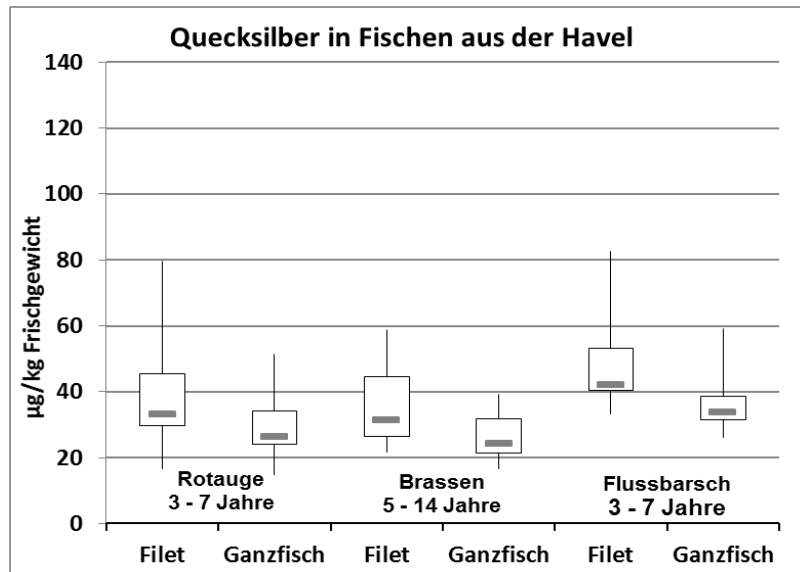
Quelle: Eigene Darstellung, Fraunhofer IME. Daten als µg/kg Frischgewicht. Die Box wird begrenzt durch das obere und untere Quantil, die Längslinien decken den Bereich von Minimum zum Maximum ab, und der Querbalken zeigt den Median an.

Abbildung 9: Quecksilberkonzentrationen im Filet und Ganzfisch der Einzelfische von der Mosel als Boxplot-Darstellung.



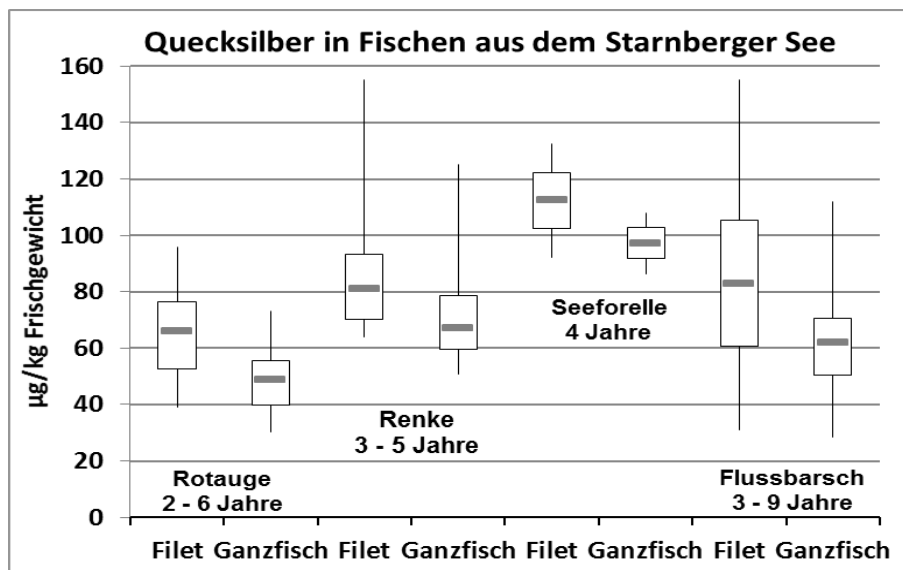
Quelle: Eigene Darstellung, Fraunhofer IME. Daten als µg/kg Frischgewicht. Die Box wird begrenzt durch das obere und untere Quantil, die Längslinien decken den Bereich von Minimum zum Maximum ab, und der Querbalken zeigt den Median an. Die Döbel wurden bei Kenn und Mehring gefischt, die anderen Fische bei Mehring.

Abbildung 10: Quecksilberkonzentrationen im Filet und Ganzfisch der Einzelfische von der Havel als Boxplot-Darstellung.



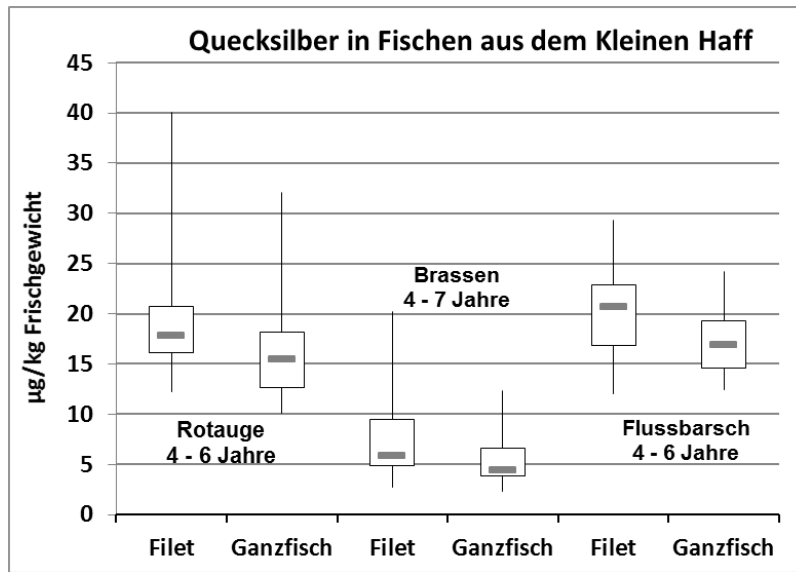
Quelle: Eigene Darstellung, Fraunhofer IME. Daten als µg/kg Frischgewicht. Die Box wird begrenzt durch das obere und untere Quantil, die Längslinien decken den Bereich von Minimum zum Maximum ab, und der Querbalken zeigt den Median an.

Abbildung 11: Quecksilberkonzentrationen im Filet und Ganzfisch der Einzelfische aus dem Starnberger See als Boxplot-Darstellung.



Quelle: Eigene Darstellung, Fraunhofer IME. Daten als µg/kg Frischgewicht. Die Box wird begrenzt durch das obere und untere Quantil, die Längslinien decken den Bereich von Minimum zum Maximum ab, und der Querbalken zeigt den Median an.

Abbildung 12: Quecksilberkonzentrationen im Filet und Ganzfisch der Einzelfische aus dem Kleinen Haff als Boxplot-Darstellung.



Quelle: Eigene Darstellung, Fraunhofer IME. Daten als µg/kg Frischgewicht. Die Box wird begrenzt durch das obere und untere Quantil, die Längslinien decken den Bereich von Minimum zum Maximum ab, und der Querbalken zeigt den Median an.

Aus den Messdaten der Quecksilberanalytik der Einzelfischproben wurden die Mittelwerte der gebildeten Mischproben berechnet (Tabelle 21). Hierbei erfolgte allerdings keine Gewichtung, so dass die Daten nur eingeschränkt mit den tatsächlichen Messwerten der Mischproben in Tabelle 22 vergleichbar sind. Die Daten in Tabelle 21 erlauben eine Einschätzung der Variabilität der Quecksilbergehalte der Einzelfische, die zur Bildung der gewichteten Mischproben verwendet wurden. Die Standardabweichungen der für die gebildeten Mischproben berechneten Mittelwerte der Quecksilberkonzentrationen liegen im Bereich von 9 - 51 % für die Filetproben und 8 - 47 % für die Ganzfischproben. Die geringste Variabilität sowohl für die Filet- als auch die Ganzfischproben zeigten die elf 3 - 4 Jahre alten Flussbarsche aus der Elbe (E-Fb-1) und die höchste die acht 5 - 7 Jahre alten Brassen aus dem Kleinen Haff (K-Br-1). Ein Zusammenhang zwischen Variabilität und Parametern wie Fischalter und Fischanzahl (Tabelle 7) oder Höhe der Quecksilberbelastung ist nicht zu erkennen.

Tabelle 21: Aus den Ergebnissen der Quecksilberanalytik der Einzelfischproben berechnete Mittelwerte der gebildeten Filet- und Ganzfisch-Mischproben. Quecksilbergehalte im Filet und Ganzfisch unterhalb der UQN von 20 µg/kg Frischgewicht (FG) sind fettgedruckt.

Mischprobe Filet	Mittelwert Quecksilber im Filet [µg/kg FG]	Stdabw. [µg/kg FG] (rel. Stdabw [%])	Mischprobe Ganzfisch	Mittelwert Quecksilber im Ganzfisch [§] [µg/kg FG]	Stdabw. [µg/kg FG] (rel. Stdabw [%])
Weser 2016					
W-DöF-1*	77,3	29,5 (38,1 %)	W-DöG-1	56,5	21,1 (37,3 %)
W-DöF-2 (≤ 30 cm)	72,7	29,0 (39,9 %)	W-DöG-2	49,3	20,4 (41,3 %)
W-DöF-3 (> 30 cm)	95,3	20,0 (21,0 %)	W-DöG-3	67,3	14,9 (22,1 %)
W-RoF-1	38,2	6,0 (15,6 %)	W-RoG-1	31,4	3,5 (11,1 %)
W-RoF-2*	54,2	8,6 (15,8 %)	W-RoG-2	41,9	6,8 (16,2 %)

Mischprobe Filet	Mittelwert Quecksilber im Filet [µg/kg FG]	Stdabw. [µg/kg FG] (rel. Stdabw [%])	Mischprobe Ganzfisch	Mittelwert Quecksilber im Ganzfisch [§] [µg/kg FG]	Stdabw. [µg/kg FG] (rel. Stdabw [%])
W-FbF-1 (z)*	70,5	10,5 (15,0 %)	W-FbG-1	53,7	8,4 (15,6 %)
W-FbF-2 (z)*	67,5	8,1 (12,0 %)	W-FbG-2	51,4	5,9 (11,4 %)
Elbe 2016					
E-RoF-1*	80,8	24,0 (29,7 %)	E-RoG-1	68,0	18,8 (27,7 %)
E-RoF-2	126,3	29,5 (23,4 %)	E-RoG-2	103,7	24,4 (23,5 %)
E-BrF-1	76,3	19,6 (25,7 %)	E-BrG-1	62,8	13,3 (21,1 %)
E-BrF-2	340,1	65,4 (19,2 %)	E-BrG-2	224,3	44,8 (20,0 %)
E-FbF-1*	129,8	12,1 (9,3 %)	E-FbG-1	95,3	7,8 (8,2 %)
Mosel 2017					
M-DöF-1 (Kenn)*	59,3	20,1 (33,9 %)	M-DG-1	43,2	7,2 (16,7 %)
M-DöF-2 (Mehring)*	54,1	10,0 (18,4 %)	M-DG-2	44,7	8,2 (18,3 %)
M-RoF-1*	13,2	4,3 (32,4 %)	M-RoG-1	11,2	3,7 (32,8 %)
M-RoF-2*	13,3	5,0 (37,4 %)	M-RoG-2	9,5	3,7 (39,1 %)
M-FbF-1*	95,4	21,9 (22,9 %)	M-FbG-1	70,8	16,9 (23,9 %)
M-FbF-2	120,3	39,6 (32,9 %)	M-FbG-2	80,4	25,4 (31,6 %)
Havel 2016					
H-RoF-1*	31,1	10,4 (33,3 %)	H-RoG-1	25,2	6,5 (25,9 %)
H-RoF-2	39,3	13,4 (34,0 %)	H-RoG-2	29,9	8,2 (27,6 %)
H-BrF-1	25,6	8,1 (31,7 %)	H-BrG-1	20,8	6,6 (31,5 %)
H-BrF-2	44,2	15,1 (34,2 %)	H-BrG-2	30,3	10,0 (33,1 %)
H-FbF-1*	43,1	9,5 (22,1 %)	H-FbG-1	33,0	5,3 (15,9 %)
H-FbF-2	56,3	13,3 (23,7 %)	H-FbG-2	40,9	9,0 (22,1 %)
Starnberger See 2017					
S-RoF-1 (alle m)*	65,7	16,1 (24,5 %)	S-RoG-1	49,9	11,8 (23,7 %)
S-RoF-2 (alle w)*	60,8	19,0 (31,2 %)	S-RoG-2	45,9	12,3 (26,7 %)
S-ReF-1*	81,5	14,0 (17,1 %)	S-ReG-1	68,0	11,7 (17,2 %)
S-ReF-2	95,9	37,0 (38,6 %)	S-ReG-2	78,3	26,5 (33,8 %)
S-FbF-1*	64,4	23,3 (36,2 %)	S-FbG-1	50,2	13,8 (27,5 %)
S-FbF-2	111,2	28,1 (25,3 %)	S-FbG-2	81,8	21,2 (25,9 %)
Kleines Haff 2017					
K-RoF-1 (alle w)*	19,2	5,2 (27,4 %)	K-RoG-1	16,4	5,0 (30,6 %)
K-RoF-2 (alle m)*	17,0	2,5 (14,6 %)	K-RoG-2	14,6	3,0 (20,9 %)
K-BrF-1 (z)	6,2	3,2 (51,4 %)	K-BrG-1	4,8	2,2 (46,6 %)
K-BrF-2 (z)	7,3	2,9 (39,8 %)	K-BrG-2	5,3	1,9 (35,4 %)

Mischprobe Filet	Mittelwert Quecksilber im Filet [µg/kg FG]	Stdabw. [µg/kg FG] (rel. Stdabw [%])	Mischprobe Ganzfisch	Mittelwert Quecksilber im Ganzfisch [§] [µg/kg FG]	Stdabw. [µg/kg FG] (rel. Stdabw [%])
K-FbF-1*	17,5	6,2 (35,4 %)	K-FbG-1	14,7	4,9 (33,1 %)
K-FbF-2	22,8	4,5 (19,7 %)	K-FbG-2	18,7	3,2 (17,2 %)

Abkürzungen für die Proben: 1. Buchstabe = Kennung für den Standort (Weser (W), Elbe (E), Mosel (M); Havel (H), Starnberger See (S), Kleines Haff (K)); 2. Buchstabe = Kennung für die Fischart (Döbel (Dö), Rotaugen (Ro), Brassen (Br), Renke (Re), Flussbarsch (Fb)); 3. Buchstabe = Kennung für die Fraktion (Filet (F), Ganzfisch (G)); Zahl = Nummer der Mischprobe. m - männlich; w - weiblich. (z) - Fische wurden der Mischprobe zufällig zugeordnet. [§] Berechnet aus Filet- und Restfischdaten (siehe Kapitel 3.13). * Mischprobe mit Fischen im Alter der RAKON-Empfehlung.

4.4.2 Quecksilberkonzentrationen in Mischproben

Die Quecksilbergehalte der Fisch-Mischproben definierter Altersklassen sind in Tabelle 22 aufgeführt (Konzentrationen für Filet und Restfisch sowie der daraus berechnete Gehalt im Ganzfisch). In Tabelle 23 sind die aggregierten Daten aller Mischproben (n = 36) dargestellt, ebenso wie die aggregierten Daten für die Rotaugen- und Flussbarsch-Mischproben, da diese Fischarten an allen Standorten beprobt werden konnten. Weiterhin sind separat die Daten aufgeführt, die sich nur für die Mischproben ergeben, die Fische im Alter der RAKON-Empfehlungen enthalten (n = 20).

Die Hg-Konzentrationen in den Rotaugen liegen - sowohl bei der Auswertung für alle Mischproben als auch bei der Auswertung der Mischproben im RAKON-Alter - unter dem Durchschnitt aller Fischproben und die der Flussbarsche darüber (Tabelle 23). Die Diskussion in Bezug auf die UQN-Einhaltung erfolgt in Kapitel 4.5.2.

Tabelle 22: Ergebnisse der Quecksilberanalytik der Filet- und Ganzfisch Mischproben (siehe Kapitel 3.12.1). Quecksilbergehalte im Filet und Ganzfisch unterhalb der UQN von 20 µg/kg Frischgewicht (FG) sind **fett** gedruckt.

Mischprobe Filet	Quecksilber im Filet [µg/kg FG]	Mischprobe Restfisch	Quecksilber im Restfisch [µg/kg FG]	Mischprobe Ganzfisch	Quecksilber im Ganzfisch [§] [µg/kg FG]
Weser 2016					
W-DöF-1*	76,6	W-DöR-1	56,2	W-DöG-1	60,6
W-DöF-2 (≤30 cm)	68,9	W-DöR-2	48,8	W-DöG-2	53,2
W-DöF-3 (>30 cm)	88,9	W-DöR-3	62,2	W-DöG-3	68,0
W-RoF-1	39,3	W-RoR-1	31,6	W-RoG-1	35,1
W-RoF-2*	55,8	W-RoR-2	43,8	W-RoG-2	49,0
W-FbF-1 (z)*	70,5	W-FbR-1	59,4	W-FbG-1	62,0
W-FbF-2 (z)*	65,3	W-FbR-2	53,9	W-FbG-2	57,1
Elbe 2016					
E-RoF-1*	88,5	E-BrR-1	75,2	E-RoG-1	78,9
E-RoF-2	136,2	E-BrR-2	84,1	E-RoG-2	95,4
E-BrF-1	73,2	E-RoR-1	58,1	E-BrG-1	61,8
E-BrF-2	326,6	E-RoR-2	180,4	E-BrG-2	206,3
E-FbF-1*	124,8	E-FbR-1	84,2	E-FbG-1	100,6

Mischprobe Filet	Quecksilber im Filet [µg/kg FG]	Mischprobe Restfisch	Quecksilber im Restfisch [µg/kg FG]	Mischprobe Ganzfisch	Quecksilber im Ganzfisch [§] [µg/kg FG]
Mosel 2017					
M-DöF-1 (Kenn)*	64,2	M-DöR-1	41,1	M-DöG-1	45,9
M-DöF-2 (Mehring)*	60,4	M-DöR-2	42,5	M-DöG-2	46,2
M-RoF-1*	14,4	M-RoR-1	11,9	M-RoG-1	12,4
M-RoF-2*	13,8	M-RoR-2	9,4	M-RoG-2	10,2
M-FbF-1*	82,1	M-FbR-1	64,1	M-FbG-1	67,9
M-FbF-2	120,6	M-FbR-2	72,3	M-FbG-2	83,0
Havel 2016					
H-RoF-1*	28,9	H-RoR-1	24,1	H-RoG-1	25,1
H-RoF-2	37,3	H-RoR-2	28,1	H-RoG-2	30,0
H-BrF-1	21,0	H-BrR-1	17,6	H-BrG-1	18,3
H-BrF-2	39,4	H-BrR-2	27,9	H-BrG-2	29,7
H-FbF-1*	40,7	H-FbR-1	26,5	H-FbG-1	31,1
H-FbF-2	50,9	H-FbR-2	33,0	H-FbG-2	36,5
Starnberger See 2017					
S-RoF-1 (alle m)*	63,9	S-RoR-1	41,5	S-RoG-1	47,1
S-RoF-2 (alle w)*	58,7	S-RoR-2	37,6	S-RoG-2	43,4
S-ReF-1*	81,0	S-ReR-1	58,5	S-ReG-1	64,6
S-ReF-2	97,3	S-ReR-2	66,1	S-ReG-2	74,2
S-FbF-1*	73,5	S-FbR-2	39,4	S-FbG-1	54,3
S-FbF-2	109,9	S-FbR-2	77,8	S-FbG-2	83,9
Kleines Haff 2017					
K-RoF-1 (alle w)*	20,2	K-RoR-1	16,9	K-RoG-1	17,6
K-RoF-2 (alle m)*	18,7	K-RoR-2	13,0	K-RoG-2	14,2
K-BrF-1 (z)	5,9	K-BrR-1	4,8	K-BrG-1	5,1
K-BrF-2 (z)	7,3	K-BrR-2	5,3	K-BrG-2	5,8
K-FbF-1*	15,3	K-FbR-1	14,9	K-FbG-1	15,0
K-FbF-2	22,0	K-FbR-2	19,1	K-FbG-2	19,8

Abkürzungen für die Proben: 1. Buchstabe = Kennung für den Standort (Weser (W), Elbe (E), Mosel (M); Havel (H), Starnberger See (S), Kleines Haff (K)); 2. Buchstabe = Kennung für die Fischart (Döbel (Dö), Rotaugen (Ro), Brassen (Br), Renke (Re), Flussbarsch (Fb)); 3. Buchstabe = Kennung für die Fraktion (Filet (F), Ganzfisch (G)); Zahl = Nummer der Mischprobe. m - männlich; w - weiblich. (z) - Fische wurden der Mischprobe zufällig zugeordnet.

[§] Berechnet aus Filet- und Restfischdaten (siehe Kapitel 3.13). * Mischprobe mit Fischen im Alter der RAKON-Empfehlung.

Tabelle 23: Ergebnisse der Quecksilberanalytik der Filet- und Ganzfisch Mischproben (siehe Kapitel 3.12.1) für alle Mischproben sowie für die entsprechenden Mischproben mit Fischen im jeweiligen Alter der RAKON-Empfehlung. Dargestellt sind die aggregierten Daten für alle Fischproben sowie für Rotaugen und Flussbarsche.

Mischprobe	Quecksilber im Filet [µg/kg FG]	Quecksilber im Ganzfisch [§] [µg/kg FG]	Quecksilber im Filet - nur RAKON-Alter [µg/kg FG]	Quecksilber im Ganzfisch [§] - nur RAKON-Alter [µg/kg FG]
alle Fisch-Mischproben				
Anzahl	36	36	20	20
Mittelwert	65,6	50,3	55,8	45,2
Standardabweichung	56,6	37,3	29,9	24,5
Relative Standardabweichung [%]	86,2	74,3	53,7	54,3
Minimum	5,9	5,1	13,8	10,2
Maximum	326,6	206,3	125,0	101,0
Median	62,2	46,7	61,0	46,4
Rotaugen-Mischproben				
Anzahl	12	12	9	9
Mittelwert	48,0	38,2	40,1	33,0
Standardabweichung	36,1	26,7	26,6	23,0
Relative Standardabweichung [%]	75,2	69,9	66,4	69,7
Minimum	13,8	10,2	13,8	10,2
Maximum	136,2	95,4	88,5	78,9
Median	38,3	32,6	28,9	25,1
Flussbarsch-Mischproben				
Anzahl	11	11	7	7
Mittelwert	70,5	55,6	67,5	55,5
Standardabweichung	37,2	27,7	34,2	27,4
Relative Standardabweichung [%]	52,8	49,8	50,7	49,4
Minimum	15,3	15	15,3	15,0
Maximum	124,8	100,6	125,0	101,0
Median	70,5	57,1	70,5	57,1

[§] Berechnet aus Filet- und Restfischdaten (siehe Kapitel 3.13).

4.5 Konzentrationen der untersuchten prioritären Stoffe in den Mischproben

4.5.1 Information zu den Analysedaten

Die detaillierten Daten zu den prioritären sowie weiteren untersuchten organischen Stoffen inklusive der Konzentrationsangaben zu einzelnen Kongeneren oder Stereoisomeren sind in Excel Tabellen als digitale Anlage verfügbar (Anlage 4).

Obwohl die untersuchten Proben weder räumlich noch zeitlich als repräsentativ angesehen werden können und nicht alle Mischproben die Vorgaben des RAKON-Arbeitspapiers (LAWA-AO 2016) bzw. der OGWV (2016) erfüllen, können die Ergebnisse, zusammen mit anderen verfügbaren Daten, Hinweise darauf geben, bei welchen Stoffen mit Überschreitungen der UQN zu rechnen ist und welche eher unproblematisch sind.

Außerdem lassen sich durch Vergleiche an den verschiedenen Standorten gegebenenfalls Informationen gewinnen, ob bestimmte Fischarten im Vergleich zu anderen höhere Belastungen und gegebenenfalls häufiger Überschreitungen der UQN bestimmter Stoffe aufweisen.

4.5.2 Vergleich der Fischbelastungen

In Tabelle A 1 im Anhang sind die Konzentrationen der prioritären Stoffe aller untersuchten Fisch-Mischproben der sechs Standorte im Vergleich zu den entsprechenden UQN zusammengestellt. Angegeben sind jeweils die Konzentrationen in den Filet- und Ganzfisch-Mischproben (berechnet aus Filet- und Restfischanalysen; siehe Kapitel 3.13). Bis auf Quecksilber sind die Konzentrationen der untersuchten Stoffe in den Ganzfischen fast immer höher als in der zugehörigen Filetprobe. Eine Ausnahme bildet hier vor allem HBCDD, für das in Einzelfällen auch höhere Werte im Filet gefunden wurden.

Bei PCDD/F + dl-PCB gibt es im Datensatz nur wenige Überschreitungen (in Ganzfisch-Mischproben: zwei aus der Elbe, eine aus der Mosel und alle sechs aus der Havel). Die dl-PCB dominieren im Gesamtwert dieses Parameters. Die ndl-PCB, die hier zusätzlich untersucht wurden (keine prioritäre Stoffgruppe), liegen im Konzentrationsbereich von 0,1 bis ca. 64 µg/kg FG im Filet (9 bis ca. 280 µg/kg FG Ganzfisch). Höhere Werte finden sich vor allem in den Havel-, Elbe- und Moselproben, niedrige Werte in Proben aus dem Starnberger See und dem Kleinen Haff.

Die UQN für PBDE wird sowohl in den Filet- als auch in den Ganzfisch-Mischproben an allen Standorten überschritten. Proben aus Elbe und Mosel zeigen eher höhere Werte, Proben aus dem Starnberger See und dem Kleinen Haff eher niedrigere.

Für HBCDD liegen alle Werte deutlich unter der UQN. Die höchste gefundene Konzentration liegt bei etwa 20 % der UQN (Flussbarsch-Ganzfisch, Elbe). Auffällig ist, dass es bei diesem Stoff teilweise deutliche Unterschiede in der Belastung von Ganzfisch- und zugehöriger Filetprobe gibt (insbesondere bei den Konzentrationsspitzen). Dies könnte auf eine Kontamination der Proben bei der Bearbeitung oder Analytik hinweisen. Höhere Belastungen mit HBCDD zeigen sich in Elbe- und Weserfischen, eher wenig belastet (bis auf Ausreißer) sind Fische aus dem Starnberger See und dem Kleinen Haff.

Die UQN von PFOS wird vorwiegend in Ganzfischproben überschritten. Die höchsten Belastungen finden sich meist bei Flussbarschen (am deutlichsten an der Havel und der Mosel; Ausnahme: Elbe, dort sind die älteren Brassens höher belastet). Auch für PFOS weisen die Fische aus dem Starnberger See und dem Kleinen Haff im Vergleich zu den anderen Probenahmestellen niedrige Werte auf.

Für HCB ist die Überschreitung der UQN bei allen Ganzfischproben aus der Elbe auffällig. An allen anderen untersuchten Standorten ist die HCB-Belastung eher gering. Etwas höhere Belastungen zeigen sich noch an der Weser und der Havel.

Die Belastung der Fischproben mit Heptachlor und Heptachlorepoxyd liegt unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenzen (Summenwerte < 0,2 - 0,3 µg/kg FG). Eine Beurteilung einer möglichen UQN-Überschreitung ist allerdings nicht möglich, da diese mit 0,0067 µg/kg FG deutlich niedriger liegt. Eine Untersuchung der noch vorhandenen Restmengen der Mischprobe mit einer empfindlicheren Methode war im Rahmen des Projekts nicht zu realisieren, wäre aber grundsätzlich möglich.

Fast alle Quecksilber-Mischproben weisen Überschreitungen der UQN von 20 µg/kg FG auf. Einzige Ausnahmen waren die Rotaugen-Proben (Filet und Ganzfisch) aus der Mosel, eine Brassenprobe (Ganzfisch) aus der Havel und alle Ganzfisch und vier Filetproben aus dem Kleinen Haff. Wie auch in anderen Untersuchungen (z.B. Peterson et al. (2007), Lepom und Wellnitz (2018)) sind die Konzentrationen im Filet - außer bei einzelnen, niedrig belasteten Fischen - generell höher als im Ganzfisch. Eine Tendenz von steigenden Quecksilber-Konzentrationen mit höherer Trophiestufe ist nicht überall eindeutig zu erkennen (teilweise liegen die trophischen Positionen von Döbeln und Rotaugen bzw. Brassen und Rotaugen an einem Standort aber auch relativ eng beieinander; siehe Tabelle 18). An der Mosel, wo ein deutlicher Abstand der trophischen Positionen zwischen den Fischarten Döbel/Rotaugen und Flussbarsch zu finden ist, ist der Unterschied in der Quecksilber-Belastung signifikant. Dagegen sind die Unterschiede der Quecksilber-Gehalte in der Havel gering, obwohl sich die mittels Stabilisotopenanalytik bestimmten trophischen Positionen der Rotaugen und Brassen ebenfalls von denen der Flussbarsche klar unterscheiden.

Für Rotaugen und Flussbarsche, für die Probenahmen an allen Standorten möglich waren, wurden die Daten aggregiert, um einen Vergleich zu ermöglichen. Bei der Betrachtung der Mittelwerte der Konzentrationen der untersuchten Stoffe zeigen sich interessanterweise keine sehr großen Unterschiede. Nur bei PFOS, Hg und HCB (eingeschränkt auch bei PCDD/F + dl-PCB und ndl-PCB) können höhere Gehalte in den Mittelwerten der Flussbarsch- im Vergleich zu den Rotaugen-Mischproben festgestellt werden. Unterschiede zeigen sich aber beim Verhältnis der Stoffkonzentrationen in Ganzfisch und Filet. Bei Flussbarschen liegen die Ganzfisch/Filet-Faktoren - bis auf Quecksilber - immer höher als bei den Rotaugen (für die lipophilen Stoffe außer HBCDD bei ca. 3 - 5 für Rotaugen und 5 - 9 Flussbarschen; für HBCDD bei ca. 1,3 für Rotaugen und 4 für Flussbarsche; für PFOS bei ca. 2 für Rotaugen und 3 für Flussbarsche). Dieser Unterschied beruht vermutlich darauf, dass bei den Flussbarschen auch das Fettverhältnis Ganzfisch/Filet höher ist als bei den Rotaugen (Faktor 4,4 im Vergleich zu 3,6 im Durchschnitt aller Fischarten; Flussbarsche hatten im Vergleich zu den anderen Fischarten relativ niedrige Fettgehalte im Filet; Tabelle 12). Bei Quecksilber zeigte sich beim Ganzfisch/Filet-Faktor dagegen kein Unterschied zwischen Flussbarschen und Rotaugen (Faktor für beide ca. 0,8). Die Ganzfisch-/Filet-Verteilung der Stoffe wird in Kapitel 4.10 ausführlich diskutiert.

Tabelle 24 zeigt die Übersicht über die UQN-Überschreitungen der untersuchten prioritären Stoffe an den sechs Standorten. Während es am Starnberger See nur bei PBDE und Quecksilber zu Überschreitungen der UQN kommt, sind an den anderen Standorten teilweise auch die UQN anderer prioritärer Stoffe überschritten (Weser: PFOS; Elbe: PFOS, HCB und PCDD/F + dl-PCB; Mosel, Havel: PFOS und PCDD/F + dl-PCB). Für Quecksilber fällt auf, dass es nur wenige Überschreitungen der UQN in den Fischen aus dem Kleinen Haff gibt (sonst liegen nur noch eine Havel- und zwei Mosel-Mischproben unterhalb der UQN).

Außerdem sind in Tabelle 24 die UQN-Überschreitungen angegeben, die sich zeigen, wenn jeweils die Mittelwerte der Fisch-Mischproben im RAKON-Alter berechnet werden. Dabei ergibt sich für die UQN-Überschreitungen in den Mischproben mit Fischen im RAKON-Alter ein sehr ähnliches Bild zu dem, bei dem alle Mischproben eines Standorts betrachtet werden.

Die Anzahl der UQN-Überschreitungen bei den verschiedenen Fischarten sind in Tabelle 25 dargestellt. Während die PBDE- und Quecksilber-UQN fast immer sowohl im Filet als auch im Ganzfisch überschritten sind, findet man für PCDD/F + dl-PCB, PFOS und HCB die Überschreitungen vorwiegend

im Ganzfisch. Für PCDD/F + dl-PCB und PFOS werden die UQN vor allem in Flussbarsch- und Brassen-Ganzfischen überschritten.

Tabelle 24: Zusammenfassung der UQN-Überschreitungen der untersuchten Fisch-Mischproben. Angegeben ist die Anzahl der UQN-Überschreitungen in Filet- und Ganzfisch-Mischproben je Standort sowie die Angabe, ob der Mittelwert der Filet- und Ganzfisch-Mischproben aus Fischen im Alter der RAKON-Empfehlung je Standort die UQN überschreitet. Überschreitungen sind **fett** gedruckt.

Standort	PCDD/F + dl-PCB	PBDE Summe (UQN-konform)	HBCDD (Summe α-, β-, γ-HBCDD)	Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)	Hexachlorbenzol (HCB)	Quecksilber (Hg)
Weser 2016						
Alle Filets (n = 7)	0	7	0	0	0	7
Mittelwert RAKON-Filets (n = 4) > UQN?	nein	ja	nein	nein	nein	ja
Alle Ganzfische (n = 7)	0	7	0	3	0	7
Mittelwert RAKON-Ganzfische (n = 4) > UQN?	nein	ja	nein	ja	nein	ja
Elbe 2016						
Alle Filets (n = 5)	0	5	0	1	1	5
Mittelwert RAKON-Filets (n = 2) > UQN?	nein	ja	nein	nein	nein	ja
Alle Ganzfische (n = 5)	2	5	0	5	5	5
Mittelwert RAKON-Ganzfische (n = 2) > UQN?	ja	ja	nein	ja	ja	ja
Mosel 2017						
Alle Filets (n = 6)	0	6	0	2	0	4
Mittelwert RAKON-Filets (n = 5) > UQN?	nein	ja	nein	nein	nein	ja
Alle Ganzfische (n = 6)	1	6	0	6	0	4
Mittelwert RAKON-Ganzfische (n = 5) > UQN?	nein	ja	nein	ja	nein	ja
Havel 2016						
Alle Filets (n = 6)	0	6	0	0	0	6
Mittelwert RAKON-Filets (n = 2) > UQN?	nein	ja	nein	nein	nein	ja
Alle Ganzfische (n = 6)	6	6	0	4	0	5
Mittelwert RAKON-Ganzfische (n = 2) > UQN?	ja	ja	nein	ja	nein	ja

Standort	PCDD/F + dl-PCB	PBDE Summe (UQN-konform)	HBCDD (Summe α -, β -, γ -HBCDD)	Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)	Hexachlorbenzol (HCB)	Quecksilber (Hg)
Starnberger See						
Alle Filets (n = 6)	0	6	0	0	0	6
Mittelwert RAKON-Filets (n = 4) > UQN?	nein	ja	nein	nein	nein	ja
Alle Ganzfische (n = 6)	0	6	0	0	0	6
Mittelwert RAKON-Ganzfische (n = 4) > UQN?	nein	ja	nein	nein	nein	ja
Kleines Haff						
Alle Filets (n = 6)	0	5	0	0	0	2
Mittelwert RAKON-Filets (n = 3) > UQN?	nein	ja	nein	nein	nein	nein
Alle Ganzfische (n = 6)	0	6	0	1	0	0
Mittelwert RAKON-Ganzfische (n = 3) > UQN?	nein	ja	nein	nein	nein	nein

Datenbasis: Tabelle A 2 im Anhang.

Tabelle 25: Zusammenfassung der UQN-Überschreitungen der untersuchten Fisch-Mischproben. Angegeben ist die Anzahl der UQN-Überschreitungen in Filet- und Ganzfisch-Mischproben je Fischart.

Fischart	PCDD/F + dl-PCB	PBDE Summe (UQN-konform)	HBCDD (Summe α -, β -, γ -HBCDD)	Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)	Hexachlorbenzol (HCB)	Quecksilber (Hg)
Döbel (n = 5)						
Filet	0	5	0	0	0	5
Ganzfisch	0	5	0	3	0	5
Rotaugen (n = 12)						
Filet	0	12	0	0	1	9
Ganzfisch	2	12	0	4	2	8
Renke (n = 2)						
Filet	0	2	0	0	0	2
Ganzfisch	0	2	0	0	0	2
Brasse (n = 6)						
Filet	0	6	0	1	0	4
Ganzfisch	3	6	0	4	2	3

Fischart	PCDD/F + dl-PCB	PBDE Summe (UQN-konform)	HBCDD (Summe α -, β -, γ -HBCDD)	Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)	Hexachlorbenzol (HCB)	Quecksilber (Hg)
Flussbarsche (n = 11)						
Filet	0	10	0	2	0	10
Ganzfisch	4	11	0	9	1	9

Datenbasis: Tabelle A 2 im Anhang.

4.5.3 Mittelwerte aus Einzelfisch-Daten im Vergleich zu Daten von Mischproben

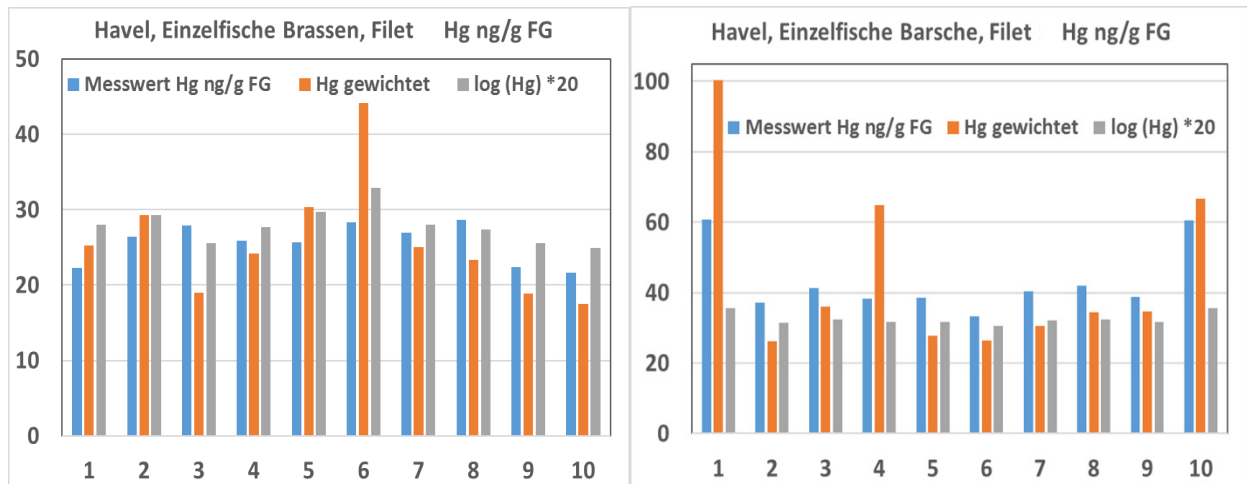
Da für Quecksilber sowohl Daten aus Einzelfisch-Messungen vorlagen als auch Ergebnisse für Mischproben, wurde hier untersucht, inwieweit die aggregierten Daten der Einzelmessungen mit den Messwerten der Mischproben übereinstimmen. Hinsichtlich der Datenaggregation sind in der OGEV (2016) unterschiedliche Vorgehensweisen vorgesehen.

Nach OGEV (2016) dient der entlogarithmierte Wert des arithmetischen Mittelwerts der logarithmierten Konzentrationen eines prioritären Stoffs in den untersuchten Individuen als Vergleichswert für die Prüfung der Einhaltung der Biota-UQN. Die Untersuchung von Mischproben ist ebenfalls zulässig. Bei der Untersuchung von mehreren Mischproben wird der arithmetische Mittelwert der gemessenen Konzentrationen gebildet und mit der Biota-UQN verglichen. In der OGEV wird aber nicht spezifiziert, ob auch so vorzugehen ist, wenn die Ergebnisse von mehreren Fischarten stammen. In Tabelle 24 sind die Ergebnisse der Bewertung je Standort angegeben, die sich ergibt, wenn die Mittelwerte der Fisch-Mischproben im RAKON-Alter berechnet werden.

Im Unterschied zur Bewertung der UQN-Einhaltung wird für die „Ermittlung langfristiger Trends“ an ausgewählten Messstellen nach Anlage 13 OGEV (2016) - sofern Daten von Einzelfischen vorliegen - der Median der Fischbelastungsergebnisse eines Jahres genutzt („Die Trendermittlungen sind auf der Grundlage des fünfzigsten Perzentils der Messwerte eines Jahres durchzuführen“). Diese Berechnung wäre hier für Quecksilber möglich (da Einzelfischdaten erhoben wurden), wurde aber nicht durchgeführt, da keine Trendauswertung erfolgte.

In Abbildung 13 sind beispielhaft die Quecksilbergehalte von Einzelfischen, die zur Bildung von zwei Mischproben verwendet wurden, dargestellt. Die Abbildung veranschaulicht, mit welchem Anteil die Einzelfische bei verschiedenen Methoden der Berechnung eines aggregierten Werts in die Mischprobe eingehen. Dabei zeigt sich, dass die Gewichtung nach Massenanteil (orange Säulen) zu einer stärkeren Spreizung der Belastungswerte führt, während das Logarithmieren (graue Säulen) zu einer Nivellierung der Konzentrationen führt. Die Bildung einer Mischprobe aus proportionalen Anteilen der Fische - wie hier durchgeführt (d.h. schwere Fische gehen zu einem höheren Anteil ein) - entspricht der rechnerisch durchgeführten Gewichtung nach Masse.

Abbildung 13: Vergleich, mit welchem Anteil die Einzelfische bei verschiedenen Methoden der Berechnung eines aggregierten Werts in die Mischprobe eingehen. Beispiel mit Daten für Filets von Brassen (H-BrF-1) und Flussbarschen (H-FbF-1) aus der Havel (jeweils n = 10).



Quelle: Eigene Darstellungen, Fraunhofer IME. Hg-Konzentrationen (als ng/g FG = µg/kg FG): blaue Säulen (links) - Messwert; orange Säulen (Mitte) - Gewichtung mit Masse des Fisches im Verhältnis zur Gesamtmasse aller Fische (d.h. höherer Wert für schwerere Fische); graue Säulen (rechts) - logarithmierter Messwert (zur besseren Darstellung multipliziert mit dem Faktor 20).

4.6 Untersuchung des Einflusses von biometrischen Parametern auf die Variabilität der Stoffbelastung von Mischproben

4.6.1 Charakterisierung der Proben

Bei einer Reihe von Paaren von Mischproben unterschieden sich die Fische hinsichtlich der biometrischen Daten nicht oder vorwiegend nur in einem Parameter. Die Ergebnisse der Untersuchungen der Paare werden hier im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit (keine Unterschiede) bzw. auf den Einfluss eines Parameters diskutiert. Bei den Mischproben handelt es sich:

- ▶ Weser, Flussbarsch-Mischproben W-Fb-1 und W-Fb-2: die Fische wiesen sehr ähnliche biometrische Daten auf und wurden den Mischproben zufällig zugeordnet;
- ▶ Kleines Haff, Brassen-Mischproben K-Br-1 und K-Br-2: die Fische wiesen sehr ähnliche biometrische Daten auf und wurden den Mischproben zufällig zugeordnet;
- ▶ Starnberger See, Rotaugen-Mischproben S-Ro-1 (m) und S-Ro-2 (w): das Geschlecht wurde als Kriterium für die Mischprobenbildung verwendet;
- ▶ Kleines Haff, Rotaugen-Mischproben K-Ro-1 (w) und K-Ro-2 (m): das Geschlecht wurde als Kriterium für die Mischprobenbildung verwendet;
- ▶ Weser, Döbel-Mischproben W-Dö-2 und W-Dö-3: die Fischlänge (≤ 30 cm bzw. > 30 cm) wurde als Kriterium für die Mischprobenbildung verwendet;
- ▶ Mosel, Döbel-Mischproben M-Dö-1 und M-Dö-2: der Fangort (Kenn bzw. Mehring) wurde als Kriterium für die Zuordnung zu Mischproben gewählt.

Diese Vergleiche setzen voraus, dass tatsächlich alle wesentlichen Faktoren, die die Höhe der Belastung beeinflussen können, berücksichtigt wurden. Hierbei ist sowohl die Reproduzierbarkeit der analytischen Messungen (siehe auch Kapitel 3.12.2.8) als auch die Reproduzierbarkeit der Erfassung der biometrischen Daten zu berücksichtigen. Nicht bei der Mischprobenbildung berücksichtigen ließ sich der Fettgehalt der Einzelfische, da dieser nur für die Mischproben, nicht aber für die Einzelfische bestimmt werden konnte. Somit ist der Fettgehalt der Mischproben bei den Vergleichen als möglicher Grund für Unterschiede zu diskutieren.

Da für die organischen Stoffe nur Einfachbestimmungen durchgeführt werden konnten, ist das Ergebnis des Vergleichs nicht statistisch auf Signifikanz überprüfbar. Allerdings liegen jeweils Ergebnisse für das Filet und den Ganzfisch vor (wobei die Filetkonzentration auch in die Berechnung der Ganzfischkonzentration eingeht, diese aber durch die Stoffkonzentration im größeren Restfischanteil dominiert wird). In Anbetracht der Messunsicherheit der analytischen Ergebnisse, sind nur Unterschiede > 30 % als relevant anzusehen. Für Quecksilber wurden die Mischproben mindestens dreifach untersucht, so dass jeweils eine statistische Prüfung auf Signifikanz der Unterschiede der Probenpaare durchgeführt werden konnte.

4.6.2 Einfluss zufälliger Abweichungen

Jeweils zwei Mischproben von zwei Standorten wurden durch zufällige Zuordnung der Fische zu diesen Pools gebildet. Der Vergleich der Messergebnisse dieser Paare erlaubt es, Schlüsse zur Reproduzierbarkeit der Untersuchungsergebnisse zu ziehen.

Weser, Flussbarsche: Die Fettgehalte der Filet- und Ganzfisch-Mischproben befinden sich jeweils auf ähnlichem Niveau (1,1 % bzw. 1,2 % im Filet und 4,9 % bzw. 4,7 % im Ganzfisch; kein signifikanter Unterschied). Daher ist es nicht überraschend, dass für die meisten prioritären Stoffe die Stoffgehalte in beiden Mischproben ähnlich hoch liegen. Bei HBCDD zeigt eine der Mischproben (W-Fb-1) einen deutlich höheren Wert (Faktor ca. 5 für Filet, ca. Faktor 2 für Ganzfisch). Für Quecksilber ist der Wert in der Mischprobe W-Fb-1 ebenfalls höher als in W-Fb-2 (für Filet und Ganzfisch signifikant). Erklärungen für diese Unterschiede konnten nicht gefunden werden.

Kleines Haff, Brassen: Auch hier liegen die Stoffgehalte für die meisten prioritären Stoffe in beiden Mischproben ähnlich hoch. Für Quecksilber ist der Wert in der Mischprobe K-Br-2 höher (für Filet und Ganzfisch signifikant). Zwar ergab die Fettbestimmung, dass der Fettgehalt der beiden Ganzfisch-Mischproben leicht unterschiedlich ist (K-BrG-1: 7,5 %, K-BrG-2: 7,0 %; kein signifikanter Unterschied bei den Filet-Mischproben), doch wirkte sich dies anscheinend nicht in einer höheren Anreicherung der organischen Stoffe aus.

Überraschenderweise zeigen die zufällig gebildeten Mischproben an beiden Standorten signifikant unterschiedliche Quecksilberkonzentrationen. Dieses Ergebnis wird auch durch die Messungen der Einzelfische bestätigt (Vergleich mit den entsprechend der Bildung der Mischprobe berechneten gewichteten Mittelwerten).

4.6.3 Einfluss des Geschlechts

Für zwei Standorte lagen ausreichend vergleichbar große Fische beider Geschlechter und Alters einer Spezies vor, so dass je Standort eine rein männliche und eine rein weibliche Mischprobe dieser Art gebildet werden konnte. Der Vergleich der Messergebnisse dieser Paare erlaubt es, Schlüsse zu möglichen geschlechtsspezifischen Unterschieden in der Belastung zu ziehen.

Starnberger See, Rotaugen: Die Mischprobe mit den männlichen Fischen zeigt deutlich höhere Gehalte für ndl-PCB (Faktor ca. 1,6 für Filet und Ganzfisch) und PBDE (Faktor ca. 2,5 für Filet und ca. 2,8 Ganzfisch). Auch die Konzentrationen für PCDD/F + dl-PCB sind in den männlichen Fischen höher (Faktor ca. 1,4 für Filet und Faktor ca. 2,3 Ganzfisch). Für HBCDD ist die Konzentration der männlichen Fische im Ganzfisch etwa doppelt so hoch wie bei den weiblichen Fischen (im Filet dagegen etwas niedriger als bei der Mischprobe der weiblichen Fische). Diese Ergebnisse lassen sich vermutlich durch den höheren Fettgehalt in der rein männlichen Ganzfisch-Mischprobe erklären (6,1 % verglichen mit 5,4 % in der rein weiblichen Ganzfischprobe; kein signifikanter Unterschied bei den Filet-Mischproben). Aber auch bei Quecksilber finden sich etwas höhere Konzentrationen bei den männlichen Fischen (+5 % bzw. +7 % für Filet und Ganzfisch, beide signifikant).

Kleines Haff, Rotaugen: Auch bei den Rotaugen aus dem Kleinen Haff sind männliche Fische meist stärker belastet. Bei HBCDD liegen die Konzentrationen in männlichen Rotaugen um einen Faktor von

etwa 1,3 im Filet und etwa 3,2 im Ganzfisch höher als bei den weiblichen Fischen. Die HCB-Konzentration im Ganzfisch ist bei den männlichen Rotaugen um den Faktor 1,5 höher als in der Mischprobe mit den weiblichen Fischen (beim Filet ist der Unterschied nur gering), bei PBDE liegen die Faktoren bei 1,3 im Filet und 1,5 im Ganzfisch und bei PFOS bei etwa 1,7 im Filet und 1,4 im Ganzfisch. Auch hier ist der Fettgehalt in der Ganzfisch-Mischprobe mit den männlichen Fischen höher als in der rein weiblichen Probe (8,4 % gegen 7,7 %; kein signifikanter Unterschied bei den Filet-Mischproben). Bei Quecksilber weisen dagegen die weiblichen Fische etwas höhere Konzentrationen auf als die männlichen (+8 % bzw. +24 % für Filet und Ganzfisch, beide signifikant).

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass in diesen Vergleichen die Konzentrationen einiger organischer Schadstoffe in den männlichen Fischen an beiden untersuchten Standorten eher höher liegen. Bei Quecksilber ist die Tendenz an beiden Standorten unterschiedlich. Allerdings ist die Größenordnung der Unterschiede bei Quecksilber auch geringer.

4.6.4 Einfluss der Fischlänge

Die Mischproben W-Dö-2 und W-Dö-3 der Döbel von der Weser unterschieden sich im Wesentlichen durch die Fischlänge (≤ 30 cm bzw. > 30 cm). Bei den meisten organischen Stoffen sind die Konzentrationen in den beiden Mischproben relativ ähnlich. Relevante Unterschiede finden sich für HBCDD (Faktor 2,8 höher in den Filets der kleinen Fische). Beim Ganzfisch ist dagegen die HBCDD-Konzentration in den größeren Fischen höher (Faktor 1,3). Die HCB-Konzentration ist für Filets und Ganzfische in den Mischproben der größeren Fische höher (Faktor 1,3). PFOS findet sich im Filet der größeren Fische ebenfalls in erhöhter Konzentration (Faktor 1,3). Auch der Fettgehalt ist in den größeren Fischen höher (Filet: 1,4 % zu 1,8 %; Gesamtfisch 5,4 % zu 7,3 %). Signifikante Unterschiede finden sich auch bei der Quecksilberbelastung, wo die größeren Fische im Vergleich zu den kleineren 29 % höhere Konzentrationen im Filet und 28 % höhere Hg-Werte im Ganzfisch aufweisen.

Der Größenunterschied der Fische wirkt sich also - wie zu erwarten - auf die Quecksilberbelastung aus. Bei den organischen Stoffen ist dazu keine Schlussfolgerung möglich, da auch die Fettgehalte der beiden Mischproben unterschiedlich sind.

4.6.5 Einfluss des Fangorts

An der Mosel wurden Mischproben von Döbeln anhand der Fangorte gebildet, die etwa 15 km voneinander entfernt lagen. Bei der Belastung mit organischen Stoffen zeigen sich keine relevanten Unterschiede. Nur bei den PBDE sind die Gehalte im Ganzfisch bei der Mischprobe aus Mehring etwas höher (Faktor 1,3). Die Fettgehalte für Ganzfisch und Filet sind für die Mischproben beider Orte vergleichbar. Bei Quecksilber zeigen die Filets der Döbel aus Mehring dagegen etwas niedrigere Konzentrationen als die Fische aus Kenn auf (-6 %, signifikant), während bei den Filetproben kein signifikanter Unterschied vorliegt.

Auf Basis dieses Vergleichs sind die Belastungen der Döbel beider Standorte als gleichwertig anzusehen.

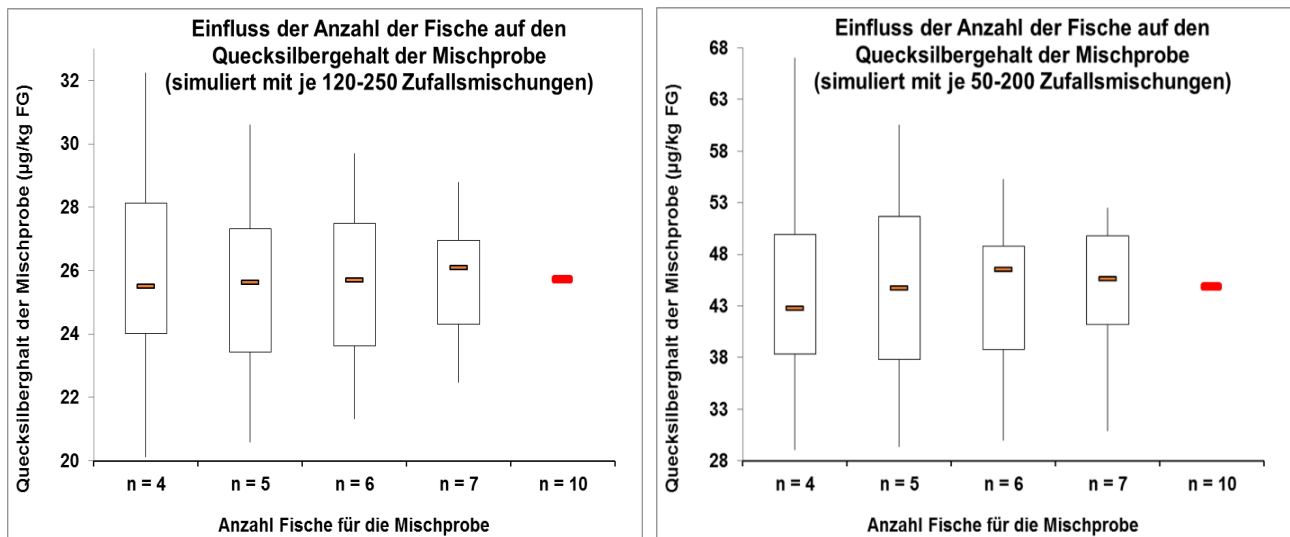
4.7 Einfluss der Fischanzahl in einer Mischprobe auf die Variabilität der Stoffbelastung

Am Beispiel Quecksilber kann der Einfluss der Fischanzahl auf die Variabilität der Stoffbelastung von Mischproben untersucht werden, da hier auch Belastungsdaten für Individuen vorliegen. Zudem kann der aus den Einzelfischdaten kalkulierte Gehalt der Mischprobe mit den gemessenen Konzentrationen der tatsächlich gebildeten Mischproben verglichen werden.

In Abbildung 14 ist die Bildung von ungewichtet gebildeten Mischproben mit unterschiedlichen Individuenzahlen simuliert. Die Simulation umfasst jeweils mindestens 50 zufällige Mischungen. Mit

zunehmender Anzahl sinkt die Variabilität der Mischungen. Ab $n = 5$ liegen die Mittelwerte der Mischproben in einem Bereich von $\pm 20 - 30 \%$ des Mittelwerts des Gesamtpools von 10 Fischen.

Abbildung 14: Simulierter Einfluss der Fischanzahl in einer Mischprobe auf die Höhe und Variabilität der Stoffbelastung basierend auf Quecksilberdaten von Einzelfischen.
Mischproben: links H-BrF-1, rechts: H-FbF-1.



Quelle: Eigene Darstellungen, Fraunhofer IME. Daten als $\mu\text{g}/\text{kg}$ Frischgewicht. Die Box wird begrenzt durch das obere und untere Quantil, die Längslinien decken den Bereich von Minimum zum Maximum ab und der Querbalken zeigt den Median an. Der rote Balken bei $n = 10$ entspricht jeweils dem (ungewichteten) Mittelwert der für die Simulation ausgewählten Probe.

4.8 Vergleich der Quecksilbergehalte der Mischproben mit den berechneten gewichteten Mittelwerten

Da für Quecksilber sowohl Einzelfische untersucht wurden als auch die gebildeten Mischproben, können die Quecksilbergehalte der Mischproben mit den aus den Hg-Einzelmessungen der Fische berechneten, gewichteten Mittelwerten verglichen werden. Tabelle 26 zeigt einen Überblick am Beispiel der Fischproben aus der Weser (für Filet und Ganzfisch).

Insgesamt weisen 10 von 72 Filet- und Ganzfisch-Mischproben eine Abweichung von $> 10 \%$ zwischen dem Messwert der Mischprobe und dem rechnerisch ermittelten gewichteten Mittelwert aus den Messwerten der Einzelfische auf. Die durchschnittliche Abweichung betrug $\pm 6 \%$. Ursache für die Diskrepanzen sind vermutlich Schwierigkeiten bei der Homogenisierung der Mischproben, die teilweise mehrere kg Masse enthielten.

Tabelle 26: Vergleich der Quecksilbergehalte der Mischproben mit den aus den Messdaten der Einzelfische berechneten gewichteten Mittelwerten am Beispiel der Fische aus der Weser (Filet und Ganzfisch). Abweichungen > 10 % sind fett gedruckt.

Mischprobe	Quecksilber [µg/kg FG] Messwerte der Mischproben	Quecksilber [µg/kg FG] aus Einzelfisch-Daten berechneter gewichteter Mittelwert	Abweichung [%] (Messwert = 100 %)
Weser, Filets			
W-DöF-1* (n=6)	76.6	84.9	10.8
W-DöF-2 (n=7)	68.9	73.3	6.5
W-DöF-3 (n=6)	88.9	96.3	8.2
W-RoF-1 (n=6)	39.3	38.9	-1.0
W-RoF-2* (n=9)	55.8	54.5	-2.4
W-FbF-1* (n=9)	70.5	72.6	2.9
W-FbF-2* (n=9)	65.3	67.3	3.0
Weser, Ganzfische			
W-DöG-1* (n=6)	60.6	61.5	1.4
W-DöG-2 (n=7)	53.2	50.1	-6.0
W-DöG-3 (n=6)	68.0	68.5	0.7
W-RoG-1 (n=6)	35.1	31.6	-9.9
W-RoG-2* (n=9)	49.0	42.1	-14.2
W-FbG-1* (n=9)	62.0	54.9	-11.4
W-FbG-2* (n=9)	53.9	49.2	-8.8

* Mischprobe mit Fischen im Alter der RAKON-Empfehlung.

4.9 Normalisierte Daten

4.9.1 Trockenmassennormalisierte Konzentrationen für Quecksilber und PFOS (Mischproben)

Für Stoffe, die nicht lipophil sind, wird empfohlen, eine Normalisierung der Schadstoffgehalte auf einen einheitlichen Trockenmasseanteil vorzunehmen (EC 2014), um so die Vergleichbarkeit der Daten zu erhöhen. Dies trifft auf die prioritären Stoffe Quecksilber und PFOS zu. Für diese Stoffe ist bekannt, dass sie in Organismen an Proteine binden. Die Trockenmasse dient dabei als Surrogat des Proteingehalts. Das Vorgehen bei der Umrechnung ist in Kapitel 3.14.2 beschrieben. Die Angabe der Konzentrationen erfolgt dann als µg/kg FG mit 26 % TM (Trockenmasse).

Die trockenmassennormalisierten Analysendaten der prioritären Stoffe in den untersuchten Filet-Mischproben und den aus den Filet- und Restfisch berechneten Ganzfisch-Mischproben sind im Anhang in Tabelle A 3 zusammengestellt (basierend auf den frischgewichtsbezogenen Daten in Tabelle A 2).

Im Vergleich zu den frischgewichtsbezogenen Daten im Anhang in Tabelle A 2 führt die Normalisierung auf 26 % Trockenmasse tendenziell zu höheren Gehalten im Filet (da diese mit ca. 14 - 20 % einen deutlich geringeren Trockenmasseanteil enthalten; siehe Tabelle 14), während die Konzentrationen im Ganzfisch weitgehend unverändert bleiben oder sich nur leicht erhöhen (da der Trockenmasseanteil von Ganzfischen etwa 20 -29 % beträgt; siehe Tabelle 14). Damit ergibt sich für PFOS auch eine geringe Angleichung zwischen Filet- und Ganzfischergebnissen: der Mittelwert aller Ganzfisch-/

Filet-Verhältnisse für die frischgewichtsbezogenen Daten liegt bei 2,6 und der der trockenmasse-normalisierten Werten bei 1,9. Bei Quecksilber sind die Konzentrationen im Filet höher als im Ganzfisch, so dass die Trockenmassenormalisierung hier nicht zu einer Angleichung der Hg-Belastung im Filet und Ganzfisch führt, sondern - im Gegenteil - zu einer Spreizung. Die entsprechenden Ganzfisch-/Filet-Verhältnisse für Hg liegen bei den frischgewichtsbezogenen Daten bei 0,8 und bei den trockenmassenormalisierten Daten bei 0,6.

Hinsichtlich der Überschreitungen der UQN ergeben sich für PFOS und Hg keine großen Veränderungen. So ändert sich die Bewertung nach der TM-Normalisierung bei PFOS nur bei den zwei Filet-Mischproben von Flussbarschen und je einer Ganzfisch-Mischprobe von Döbeln und Rotaugen von der Weser, die nach der TM-Normalisierung über der UQN von 9,1 µg/kg liegen.

Auch für Quecksilber sind es nur einzelne Proben, für die sich die Bewertung ändert. Betroffen sind eine Filet-Mischprobe von Rotaugen aus der Mosel und drei Proben aus dem Kleinen Haff (je eine Filet-Mischprobe von Rotaugen und Flussbarschen sowie eine Ganzfisch-Mischprobe von Flussbarschen), die nach der Trockenmassenormalisierung einen Quecksilbergehalt von mehr als 20 µg/kg Frischgewicht aufweisen.

4.9.2 Fettnormalisierte Konzentrationen für lipophile Stoffe (Mischproben)

In vielen Biota-Untersuchungen wird eine Normalisierung der Schadstoffgehalte unpolarer Stoffe auf den Fettgehalt der jeweiligen Proben durchgeführt. Grundlage dieser Fettnormalisierung ist die Annahme, dass unpolare Stoffe vorwiegend im Fettanteil der Gewebe akkumulieren. Die Normalisierung wird einerseits angewendet, um die Stoffgehalte verschiedener Gewebe oder Organe eines Organismus zu vergleichen. Andererseits wird die Normalisierung genutzt, um die Gehalte unterschiedlicher Individuen bzw. Mischproben zu vergleichen (EC 2014). Das Vorgehen bei der Umrechnung ist in Kapitel 3.14.1 beschrieben. Die Fettgehalte der Mischproben sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Die Lipidnormalisierung erfolgt durch Bildung des Verhältnisses aus dem Schadstoffgehalt der Biota-proben und dem Fettgehalt (Angabe häufig als µg/kg Fett). Alternativ kann auch auf einen bestimmten Fettgehalt normalisiert werden. Im EU-Guidance-Dokument wird für Fische die Normalisierung auf einen einheitlichen Fettgehalt von 5 % vorgeschlagen (Angabe z.B. als µg/kg FG mit 5% Fett). Dies entspricht dem Standard-Fettgehalt, auf den auch im OECD-Bioakkumulationstest Biokonzentrations-/Biomagnifikationsfaktoren normalisiert werden (OECD 2012).

Hebert und Keenleyside (1995) nennen als Voraussetzung für die Lipidnormalisierung nach der Verhältnismethode, dass eine Korrelation zwischen dem Fettgehalt und dem jeweiligen Schadstoffgehalt besteht (dass sich der betrachtete Stoff also im Fett der Fische anreichert).

Für die hier erhobenen Fischbelastungsdaten wurde deshalb geprüft, ob Korrelationen zwischen den Schadstoffgehalten der Filet- bzw. Ganzfisch-Mischproben und den Fettgehalten der Proben bestehen. Die Prüfung erfolgt zum einen für alle 36 Mischproben (Tabelle 27) und zum anderen für die 20 Mischprobenpaare, in denen die Fische den empfohlenen RAKON-Altersklassen entsprachen (Tabelle 28). Die Auswertung erfolgte sowohl mit allen Daten als auch mit den Datensätzen, bei denen Ausreißer eliminiert worden waren (sukzessiver Grubbs-Ausreißertest). Bei allen Auswertungen zeigten sich nur für einzelne der untersuchten lipophilen Stoffe signifikante Korrelationen (z.B. für HCB nach Eliminierung der Ausreißer). Überraschenderweise zeigte sich dagegen eine Korrelation zwischen Fettgehalt und Konzentration in den Mischproben für nicht-lipophile Stoffe wie PFOS oder Quecksilber.

Tabelle 27: Prüfung der Korrelation zwischen den Fischbelastungsdaten und den Fettgehalten der Filet- bzw. Ganzfisch-Mischproben (jeweils n = 36).

Stoff bzw. Stoffgruppe	Normalverteilung der Schadstoffdaten ($\alpha = 0,05$)	Pearson Korrelationskoeffizient	Signifikanz-Niveau (einseitig)
Filet-Mischproben[§]			
PCDD/F + dl-PCB	nein (2 Ausreißer)	r = 0,0470 r = 0,0897 [#]	p=0,3929 p=0,3070 [#]
6 ndl-PCB [§]	ja	r = 0,0125	p=0,4711
HCB	nein (5 Ausreißer: alle Elbe-Proben)	r = 0,0816 r = 0,4242 [#]	p=0,3180 p=0,0087[#]
PBDE	nein (1 Ausreißer)	r = -0,0411 r = 0,0001 [#]	p=0,4060 p=0,4997 [#]
HBCDD	ja (3 Ausreißer)	r = 0,0367 r = 0,2536 [#]	p=0,4159 p=0,0773 [#]
PFOS	ja	r = -0,3867	p=0,0099
Hg	ja (1 Ausreißer)	r = -0,1865 r = -0,2376 [#]	p=0,1381 p=0,0847 [#]
Ganzfisch-Mischproben[§]			
PCDD/F + dl-PCB	ja	r = -0,224	p=0,0945
6 ndl-PCB [§]	ja	r = -0,213	p=0,1062
HCB	nein (6 Ausreißer: u.a. alle Elbe-Proben)	r = -0,1914 r = 0,1355 [#]	p=0,1318 p=0,2376 [#]
PBDE	ja	r = -0,359	p=0,0158
HBCDD	nein (3 Ausreißer)	r = -0,4835 r = -0,249 [#]	p=0,0014 p=0,0812 [#]
PFOS	ja	r = -0,3075	p=0,0341
Hg	ja (1 Ausreißer)	r = -0,5290 r = -0,4893 [#]	p=0,0005 p=0,0015[#]

[§] Die Fettgehalte in den Filet- bzw. Ganzfisch-Mischproben sind normalverteilt. [§] Kein prioritärer Stoff.

[#] Ergebnis nach Entfernung der Ausreißer (sukzessiver Grubbs-Test).

Tabelle 28: Prüfung der Korrelation zwischen den Fischbelastungsdaten und den Fettgehalten der Filet- bzw. Ganzfisch-Mischproben mit RAKON-konformen Altersklassen (jeweils n = 20).

Stoff bzw. Stoffgruppe	Normalverteilung der Schadstoffdaten ($\alpha = 0,05$)	Pearson Korrelationskoeffizient	Signifikanz-Niveau (einseitig)
Filet-Mischproben[§]			
PCDD/F + dl-PCB	ja	r = -0,0611	p=0,3991
6 ndl-PCB [§]	ja	r = -0,0867	p=0,3582
HCB	ja (2 Ausreißer)	r = -0,1162, r = 0,4315 [#]	p=0,3128 p=0,0369[#]
PBDE	ja	r = -0,1200	p=0,3072

Stoff bzw. Stoffgruppe	Normalverteilung der Schadstoffdaten ($\alpha = 0,05$)	Pearson Korrelationskoeffizient	Signifikanz-Niveau (einseitig)
HBCDD	ja (2 Ausreißer)	$r = -0,0508$ $r = 0,1128$	$p=0,4158$ $p=0,3279^{\#}$
PFOS	ja	$r = -0,4238$	$p=0,0313$
Hg	ja	$r = -0,3738$	$p=0,0523$
Ganzfisch-Mischproben[§]			
PCDD/F + dl-PCB	ja (1 Ausreißer)	$r = -0,2427$ $r = -0,3971^{\#}$	$p=0,1466$ $p=0,0461^{\#}$
6 ndl-PCB [§]	ja (2 Ausreißer)	$r = -0,2947$ $r = -0,4616$	$p=0,1062$ $p = 0,0269$
HCB	nein (2 Ausreißer: beide Elbe-Proben)	$r = -0,2025$ $r = 0,0042^{\#}$	$p=0,1960$ $p=0,4934^{\#}$
PBDE	ja	$r = -0,3731$	$p=0,0526$
HBCDD	nein (3 Ausreißer)	$r = -0,5839$ $r = -0,2717^{\#}$	$p=0,0035$ $p=0,1457^{\#}$
PFOS	ja (2 Ausreißer)	$r = -0,5482$ $p = -2897^{\#}$	$p=0,0062$ $p=0,1218^{\#}$
Hg	ja	$r = -0,5986$	$p=0,0027$

[§] Die Fettgehalte in den Filet- bzw. Ganzfisch-Mischproben sind normalverteilt. [§] Kein prioritärer Stoff. [#] Ergebnis nach Entfernung der Ausreißer (sukzessiver Grubbs-Test).

Trotz der nicht vorliegenden Korrelation zwischen Fett- und Stoffgehalten wird davon ausgegangen, dass eine Fettnormalisierung durchgeführt werden kann. Die Anforderung einer Korrelation zwischen Stoff- und Fettgehalten erscheint nämlich nur sinnvoll, wenn die Organismen einer ähnlichen Exposition mit den zu untersuchenden Stoffen ausgesetzt sind. Ist die Exposition unterschiedlich, reichern sich in den höher exponierten Fischen auch größere Stoffmengen an (z.B. zu erkennen an der hohen Belastung der Elbe-Fische mit HCB). Betrachtet man nur die Daten eines Standorts, so zeigen sich teilweise durchaus signifikante Korrelationen zwischen Fett- und Stoffgehalten lipophiler Stoffe (z.B. für HCB oder ndl-PCB).

Die fettnormalisierten Analysendaten der prioritären Stoffe in den untersuchten Filet-Mischproben und den aus den Filet- und Restfisch berechneten Gesamtfisch-Mischproben sind in Tabelle A 3 im Anhang zusammengestellt (basierend auf den frischgewichtsbezogenen Daten in Tabelle A 2).

Durch die Normalisierung ist die Bestimmungsgrenze bei Heptachlor und -epoxid nicht mehr für alle Proben gleich, sondern variiert je nach Fettgehalt leicht.

Im Vergleich zu den frischgewichtsbezogenen Daten in Tabelle A 2 (im Anhang) zeigen sich nach der Normalisierung auf 5 % Fett (siehe Tabelle A 3) höhere Gehalte der lipophilen Stoffe im Filet (da diese weniger als 5 % Fett enthalten) und vorwiegend niedrigere Gehalte im Ganzfisch (deren Fettgehalt meist über 5 % liegt). Damit ergibt sich auch eine gewisse Angleichung zwischen Filet- und Ganzfisch-ergebnissen.

Während bei den frischgewichtsbezogenen Daten der Faktor zwischen Ganzfisch- und Filet-Konzentrationen für PCDD/F + dl-PCB, ndl-PCB und PBDE bei ca. 5,0 - 5,5 liegt (Datenbasis: Tabelle A 2 im Anhang, ohne Ausreißer), beträgt er bei den 5 % fettnormalisierten Daten ca. 1,5 - 2,0 (Datenbasis:

Tabelle A 3, ohne Ausreißer). Bei HCB ändert sich der mittlere Faktor (ohne Ausreißer) von ca. 3,8 (FG) auf 1,1 (FG mit 5 % FG Fett) und bei HBCDD von ca. 1,7 (FG) auf 0,4 (FG mit 5 % FG Fett).

Auf die Bewertung hinsichtlich UQN-Überschreitungen wirkt sich die Fettnormalisierung jedoch kaum aus. Die PBDE-UQN ist mit und ohne Fettnormalisierung in allen Proben überschritten, so dass sich hier die Bewertung durch die Normalisierung nicht ändert. Bei HBCDD wiederum liegen die Konzentrationen in allen Proben so weit unterhalb der UQN, dass es im Filet (wo die Fettnormalisierung zu steigenden Gehalten führt) auch nach der Fettnormalisierung nicht zu Überschreitungen der UQN kommt. Auch für HCB ändert sich wenig: wo Überschreitungen gefunden wurden (Elbe), sind diese auch nach der Normalisierung vorhanden (dies gilt auch für Ganzfische, bei denen die Fettnormalisierung zu niedrigeren Werten führt); an den anderen Standorten sind die Gehalte in beiden Matrices auch nach der Normalisierung unterhalb der UQN (auch im Filet, wo die Fettnormalisierung zu höheren Werten führt).

UQN-Überschreitungen nach Fettnormalisierung zeigen sich bei einzelnen Mischproben für PCDD/F + dl-PCB (Elbe, Mosel und Havel) und HCB (Elbe). Am stärksten wirkt sich die Fettnormalisierung bei der Bewertung von PCDD/F + dl-PCB in Havelfischen aus, für die die Konzentrationen in drei Filetproben nach der Fettnormalisierung die UQN überschreiten.

Je nach dem Ziel der Fettnormalisierung sollte geprüft werden, ob der jetzt verwendete Zielwert von 5 % relevant ist. Dieser liegt nahe am hier gefundenen Durchschnitt aller Ganzfische (Mittelwert 5,2 %; Bereich 1,6 - 8,4 %; siehe Kapitel 4.2.8). Die hier untersuchten Filets haben dagegen deutlich niedrigere Fettgehalte (1,5 %; 0,6 - 2,6 %; vergleiche auch Tabelle A 10 im Anhang mit Daten zu Fettgehalten von Fischfilets aus anderen Untersuchungen).

4.9.3 Trophiestufen-normalisierte Konzentrationen für Quecksilber und organische prioritäre Stoffe (Mischproben)

Im EU-Guidance-Dokument zum Biotamonitoring (EC 2014) wird vorgeschlagen, die Analysendaten zusätzlich zur Normalisierung auf einen einheitlichen Fettgehalt (5 % Fett im Frischgewicht; für lipophile prioritäre Stoffe) bzw. Trockenmassegehalt (26 % Trockenmasseanteil im Frischgewicht; für PFOS und Quecksilber), auch auf eine einheitliche Trophiestufe zu normalisieren. Gewählt wurde für Binnengewässer einen TL-Wert von 4, die von darin vorkommenden Spitzenprädatoren eingenommen wird. Das Vorgehen bei der Umrechnung ist in Kapitel 3.14.3 beschrieben.

Eine große Unsicherheit in der Berechnung bewirkt der trophische Magnifikationsfaktor (TMF), der teilweise eine sehr hohe Variabilität aufweisen kann (z.B. für Quecksilber: TMF-Bereich für kanadische Flüsse 1,6 - 4,8, Jardine et al. (2013)). In Tabelle 4 sind die verwendeten TMF aufgelistet. Da für PCDD/F keine TMF für Süßwasserorganismen verfügbar waren, wurde für den Parameter PCDD/F + dl-PCB näherungsweise der TMF für PCB-Kongenere verwendet (Tabelle 4). Die trophischen Positionen der Mischproben sind in Tabelle 18 zusammengestellt.

Im Vergleich zu den frischgewichtsbezogenen Daten in Tabelle A 2 (im Anhang) und den auf 26 % TM bzw. 5 % Fett im Frischgewicht normalisierten Daten (Tabelle A 3) zeigen sich bei der Normalisierung unter zusätzlicher Einbeziehung der trophischen Position höhere Gehalte im Filet und Ganzfisch (Tabelle A 4). Dies beruht zum einen auf den TMF selbst (da > 1), zum anderen auf der Differenz zwischen der trophischen Position der Fisch-Mischproben und dem TL-Wert von 4, auf den normalisiert wird. Die Differenz geht als Exponent des TMF in die Berechnung ein. Da fast alle Mischproben TL-Werte unter 4 hatten, erhöht diese Normalisierung die Konzentrationen, die sich aus der Fett- bzw. Trockenmasse-Normalisierung ergeben (da die TMF > 1 sind).

Besonders deutlich wirkt sich die kombinierte Trockenmasse- bzw. Fett- und Trophiestufen-Normalisierung bei HBCDD, PFOS, PCB und Quecksilber aus, da diese relativ hohe TMF-Werte von ca. 3 - 4 haben. Unter den Fischarten wirkt sich die TL-Normalisierung am stärksten auf Brassen, Döbel und

Rotaugen aus, da hier die Differenz zur TL = 4 am größten ist (bis zu 1,2) und am geringsten auf Flussbarsche (Differenz zu TL = 4 von 0 - 0,7; Tabelle 19).

Bei PFOS führt die kombinierte TM- und TL-Normalisierung nach EU-Guidance-Dokument zum Biotamonitoring (EC 2014) in den meisten Fällen zu Überschreitungen der UQN (Datenbasis: 26 % Trockenmasseanteil im FG; Tabelle A 3). Nach der Normalisierung zeigen die Fischproben aus dem Starnberger See die geringsten Belastungen. Bei Quecksilber führt die kombinierte TM- und TL-Normalisierung zum Teil zu deutlich höheren UQN-Überschreitungen im Vergleich zu den frischgewichtsbasierten Konzentrationen. Für PCDD/F + dl-PCB zeigen sich nach der kombinierten Fett- und TL-Normalisierung in vielen Ganzfisch- und Filet-Mischproben aus den Flüssen UQN-Überschreitungen. Auch die PBDE-Konzentrationen steigen durch die zusätzliche TL-Normalisierung. An der Bewertung der PBDE ändert sich aber nichts, da die UQN schon vor der Normalisierung überschritten war. Bei HCB ändert sich nur in einem Fall die Bewertung (Havel, Überschreitung bei einer Mischprobe der Brassen-Ganzfische). Die HCB-Konzentrationen der Elbfische liegen nach der zusätzlichen TL-Normalisierung bis zu einem Faktor von ca. 10 über der UQN.

Die Ergebnisse der Normalisierung nur auf eine trophische Position von 4 (ohne die parallele Normalisierung auf eine einheitliche Trockenmasse bzw. einen einheitlichen Fettgehalt) sind in Tabelle A 5 im Anhang auf Frischgewichtsbasis zusammengestellt. Bezogen auf die Originalmesswerte (Tabelle A 2) sind die normalisierten Konzentrationen von PBDE durchschnittlich 20 % höher, die von PCDD/F + dl-PCB sind ca. 30 % höher, und die Konzentrationen von HBCDD, HCB, PFOS sowie Quecksilber sind ca. 2 - 3 mal so hoch wie die FG-Gehalte. Auch hier ändert sich an der Bewertung für die meisten Stoffe wenig. Nur PCDD/F + dl-PCB überschreiten nach der TL-Normalisierung häufiger die UQN und PFOS fast immer (Ausnahmen bei PFOS: die meisten Filet- und Ganzfisch-Mischproben aus dem Starnberger See und die Filet-Mischproben aus dem Kleinen Haff).

4.10 Zusammenhang zwischen Schadstoffgehalten im Filet und im Ganzfisch

4.10.1 Organische Stoffe

Für die Umrechnung von Schadstoffgehalten im Filet auf den Ganzfisch und umgekehrt wird das Verfahren nach Bevelhimer et al. (1997) eingesetzt (siehe auch Kapitel 3.15). Dieser Ansatz wird im EU-Guidance-Dokument zum Biotamonitoring (EC 2014) für die Ableitung von Umrechnungsfaktoren oder Umrechnungsfunktionen empfohlen und wurde auch von Fliedner et al. (2018) verwendet.

Bevelhimer et al. (1997) setzen voraus, dass die logarithmierte Konzentration eines Schadstoffs im Ganzfisch eine Funktion der logarithmierten Konzentration im Filet ist und dieser Zusammenhang über einen größeren Konzentrationsbereich existiert. Dies korrespondiert mit der Annahme, dass die Bioakkumulation eines (unpolaren) Stoffes konzentrationsunabhängig ist.

Die Auswertung des Zusammenhangs zwischen den frischgewichtsbasierten Filet- und Ganzfisch-Konzentrationen nach Bevelhimer et al. (1997) für die untersuchten organischen Schadstoffe im Gesamtdatensatz (n = 36) ist in Tabelle A 6 zusammengefasst. In Tabelle 29 sind die entsprechenden Ergebnisse für die Auswertung nur der Datensätze mit RAKON-konformen Alter aufgeführt (n = 20). Je nachdem, ob die Steigung der Regressionsgeraden signifikant unterschiedlich von 1 ist oder nicht, wird eine Umrechnungsfunktion verwendet oder es wird der Mittelwert des Verhältnisses der Schadstoffgehalte im Filet und Ganzfisch als Umrechnungsfaktor genutzt (siehe auch Kapitel 3.15).

Die Auswertung wurde für alle prioritären Stoffe, für die Konzentrationsdaten vorlagen, durchgeführt. Allerdings ist zu hinterfragen, ob die Auswertung für die Summenparameter (PCDD/F + dl-PCB, ndl-PCB, PBDE, HBCDD) sinnvoll ist, da sich die Kongenere bzw. Diastereomere der Stoffe sehr unterschiedlich verhalten können (unterschiedliche Verteilung zwischen Filet und Ganzfisch möglich). Eine weitergehende Auswertung hierzu (d.h., Berechnung des Zusammenhangs zwischen den frisch-

gewichtsbasierten Filet- und Ganzfisch-Konzentrationen für die jeweiligen Kongenere bzw. Diastereomere) war im Rahmen des vorliegenden Projekts allerdings nicht möglich.

Für die prioritären Stoffe ergab die Auswertung für den Gesamtdatensatz (n = 36; Tabelle A 6 im Anhang), dass für HCB, PBDE, HBCDD und PFOS Umrechnungsfaktoren anzuwenden sind und für PCDD/F + dl-PCB, ndl-PCB und Quecksilber (siehe Kapitel 4.10.2) Umrechnungsfunktionen. Werden nur die Mischproben mit RAKON-konformem Fischalter berücksichtigt (n = 20), so sind danach für alle in Tabelle 29 aufgeführten Stoffe sowie für Quecksilber Umrechnungsfaktoren anzuwenden. Die Umrechnungsfaktoren, die aus dem Gesamtdatensatz stammen, unterscheiden sich nicht sehr von denen, die mit dem Datensatz der RAKON-konformen Mischproben berechnet wurden.

Erkennbar ist, dass die hohe Belastung der Elbefische mit HCB die Auswertung für diesen Stoff nicht beeinflusst. Die Umrechnungsfaktoren mit und ohne Berücksichtigung der Elbefische sind jeweils fast gleich (Tabelle A 6 im Anhang, Tabelle 29). Dagegen ändert sich für HBCDD der Faktor, wenn die Ausreißer im Datensatz entfernt werden (Tabelle 29).

Die Auswertung wurde hier für alle Fischarten gemeinsam durchgeführt. Grundsätzlich wäre auch die Auswertung fischartspezifisch möglich. Allerdings sind nur für Rotaugen und Flussbarsche genügend Datensätze für die Korrelationen verfügbar (12 bzw. 11; die Zahl reduziert sich noch, wenn nur die Mischproben mit RAKON-konformem Alter betrachtet werden). Aus Kapazitätsgründen konnten diese Berechnungen nicht im Projektrahmen durchgeführt werden.

Tabelle 29: Prüfung der Korrelation zwischen den logarithmierten organischen Schadstoffgehalten in Filet- und Ganzfisch-Mischproben der Fische in den RAKON-Altersklassen (jeweils n = 20) und Ableitung eines Umrechnungsfaktors bzw. einer Umrechnungsfunktion. Die jeweils anzuwendende Umrechnungsmethode ist **fett** gedruckt. Datensatz: FG-Daten; Korrelation der logarithmierten FG-Konzentrationen der Stoffe im Ganzfisch und Filet.

Stoff bzw. Stoffgruppe	Signifikanz paarweiser t-Test	Normalverteilung Schadstoffdaten Filet / Ganzfisch ($\alpha = 0,05$) [§]	Pearson Korrelationskoeffizient	Signifikanz-Niveau (einseitig)	Umrechnungsfaktor / Umrechnungsfunktion [§]
PCDD/F + dl-PCB	p = <0,0001	ja / ja (1 Ausreißer)	r = 0,867	p=<0,0001	Faktor: 5,25 In (Konz. _{Ganzfisch}) = 1,696 + 1,079 * (In Konz. _{Filet})
6 ndl-PCB*	p = <0,0001	ja / ja (2 Ausreißer)	r = 0,884	p=<0,0001	Faktor: 5,23 In (Konz. _{Ganzfisch}) = 1,815 + 0,923 * (In Konz. _{Filet})
HCB	p = <0,0001	ja (2 Ausreißer) / ja (2 Ausreißer)	r = 0,967	p=<0,0001	Faktor: 3,57 In (Konz. _{Ganzfisch}) = 1,268 + 0,997 * (In Konz. _{Filet})
HCB (ohne Elbefische; n = 18) [#]	p = <0,0001	ja / ja	r = 0,873	p=<0,0001	Faktor: 3,52 In (Konz. _{Ganzfisch}) = 1,044 + 0,882 * (In Konz. _{Filet})

Stoff bzw. Stoffgruppe	Signifikanz paarweiser t-Test	Normalverteilung Schadstoffdaten Filet / Ganzfisch ($\alpha = 0,05$) [§]	Pearson Korrelationskoeffizient	Signifikanz-Niveau (einseitig)	Umrechnungsfaktor / Umrechnungsfunktion [§]
PBDE	p = <0,0001	ja / ja	r = 0,950	p = <0,0001	Faktor: 5,41 In (Konz. _{Ganzfisch}) = 1,658 + 0,977 * (In Konz. _{Filet})
HBCDD	p = 0,002	ja (2 Ausreißer) / nein (3 Ausreißer)	r = 0,404	p = 0,039	Faktor: 2,27 In (Konz. _{Ganzfisch}) = 1,018 + 0,519 * (In Konz. _{Filet})
HBCDD (ohne Ausreißer; n = 15) [#]	p = 0,005	ja / ja	r = 0,496	p = 0,030	Faktor: 1,76 In (Konz. _{Ganzfisch}) = 0,681 + 0,495 * (In Konz. _{Filet})
PFOS	p = <0,0001	ja / ja (2 Ausreißer)	r = 0,980	p = <0,0001	Faktor: 2,65 In (Konz. _{Ganzfisch}) = 0,971 + 1,003 * (In Konz. _{Filet})

[§] Wenn die Steigung der Regression ungleich 1 ist, wird die Umrechnungsfunktion verwendet; ist die Steigung nicht ungleich von 1, wird der Umrechnungsfaktor eingesetzt. [§] Da die Daten logarithmiert wurden, wurden Ausreißer hier nicht entfernt (wenn nicht anders angegeben). [#] Ergebnis nach Entfernung der Ausreißer (sukzessiver Grubbs-Test); für die Berechnung wurden alle Filet-/Ganzfisch-Konzentrationspaare eliminiert, in denen ein oder beide Werte als Ausreißer identifiziert wurden. * Kein prioritärer Stoff.

Alternativ wurde auch die Korrelation zwischen den fettnormalisierten Schadstoffgehalten im Filet und im Ganzfisch ausgewertet. Dieses Modell wurde von Fliedner et al. (2018) angewandt. Die Auswertung erfolgte sowohl für alle 36 Mischproben (Tabelle A 7 im Anhang) als auch für die 20 Mischproben mit Fischen im RAKON-empfohlenen Alter (Tabelle 30).

Für die prioritären Stoffe ergab die Auswertung für den Gesamtdatensatz (n = 36; Tabelle A 7), dass für PCDD/F + dl-PCB, ndl-PCB und PBDE Umrechnungsfunktionen und für HCB (Datensatz ohne höher belastete Elbfische) ein Umrechnungsfaktor anzuwenden sind. Für HBCDD zeigte sich kein signifikanter Unterschied zwischen den fettnormalisierten Filet- und Ganzfischdaten, so dass für diese keine Umrechnung erforderlich ist. Werden nur die Mischproben mit RAKON-konformem Fischalter berücksichtigt (n = 20; Tabelle 30), so sind für ndl-PCB und PBDE Umrechnungsfaktoren und für PCDD/F + dl-PCB eine Umrechnungsfunktion anzuwenden. Für HBCDD und HCB (Datensatz ohne höher belastete Elbfische) zeigte sich kein signifikanter Unterschied zwischen den fettnormalisierten Filet- und Ganzfischdaten, so dass hierfür keine Umrechnung erforderlich ist.

Tabelle 30: Prüfung der Korrelation zwischen den fettnormalisierten organischen Schadstoffgehalten in Filet- und Ganzfisch-Mischproben der Fische in den RAKON-Altersklassen (jeweils n = 20 abzüglich Ausreißer) und Ableitung eines Umrechnungsfaktors bzw. einer Umrechnungsfunktion. Die jeweils anzuwendende Umrechnungsmethode ist **fett** gedruckt. Datensatz: auf 5 % Fett im FG normalisiert; Korrelation der auf 5 % Fett im FG normalisierten Konzentrationen der Stoffe im Ganzfisch und Filet.

Stoff bzw. Stoffgruppe	Signifikanz paarweiser t-Test	Normalverteilung Schadstoffdaten Filet / Ganzfisch ($\alpha = 0,05$)	Pearson Korrelationskoeffizient	Signifikanz-Niveau (einseitig)	Umrechnungsfaktor / Umrechnungsfunktion [§]
PCDD/F + dl-PCB (n = 20)	p = 0,0086	ja / ja	r = 0,866	p=<0,0001	Faktor: 1,54 Konz._{Ganzfisch} = -0,915 + 2,022 * Konz._{Filet}
6 ndl-PCB* (n = 17)	p = 0,0123	ja / ja	r = 0,902	p=<0,0001	Faktor: 1,39 Konz. _{Ganzfisch} = 0,041 + 1,378 * Konz. _{Filet}
HCB (ohne Elbe-Fische; n = 18) [#]	Kein signifikanter Unterschied	ja / ja	-	-	Verwendung der Filet-daten möglich (kein signifikanter Unterschied zwischen Filet und Ganzfisch)
PBDE (n = 19)	p = 0,0032	ja / ja	r = 0,858	p = <0,0001	Faktor: 1,64 Konz. _{Ganzfisch} = 0,355 + 1,405 * Konz. _{Filet}
HBCDD (n = 18)	Kein signifikanter Unterschied	ja / nein	-	-	Verwendung der Filet-daten möglich (kein signifikanter Unterschied zwischen Filet und Ganzfisch)

[§] Wenn die Steigung der Regression ungleich 1 ist, wird die Umrechnungsfunktion verwendet; ist die Steigung nicht ungleich von 1, wird der Umrechnungsfaktor eingesetzt. * Kein prioritärer Stoff.

4.10.2 Quecksilber

Entsprechend der Auswertung für organische Stoffe können auch die Quecksilberdaten evaluiert werden. Signifikante Zusammenhänge zwischen den Quecksilber-Konzentrationen im Filet und im Ganzfisch wurden beispielsweise von Peterson et al. (2005) und Peterson et al. (2007) für Fische in den USA, von Miller et al. (2013) und Fauxneld et al. (2015) für Barsche aus Schweden sowie von Lepom und Wellnitz (2018) für Fische aus Binnengewässern in Deutschland beschrieben. Bei der vorliegenden Untersuchung können sowohl Einzelfischdaten als auch Daten von den jeweiligen Mischproben ausgewertet werden.

Zum Vergleich wird die Auswertung des Zusammenhangs zwischen den frischgewichtsbasierten Filet- und Ganzfisch-Konzentrationen nach Bevelhimer et al. (1997) auch hier zum einen für alle Einzelfische bzw. Mischproben durchgeführt und zum anderen nur für die Fische bzw. Mischproben der jeweiligen RAKON-Altersklasse. Die Auswertungen sind in Tabelle A 8 im Anhang und Tabelle 31 zusammengestellt.

Die Auswertung der Einzelfischdaten nach Bevelhimer et al. (1997) ergibt, dass eine Umrechnungsfunktion anzuwenden ist (Einzelfischproben, Gesamtdatensatz ohne Ausreißer; Tabelle A 8 im Anhang). Die Steigung in der Umrechnungsfunktion ($\ln(\text{Konz.}_{\text{Ganzfisch}}) = -0,123 + 0,966 * (\ln \text{Konz.}_{\text{Filet}})$) ist mit der aus Fliedner et al. (2018) vergleichbar, wo ein Datensatz mit Einzelfischen aus der Donau ausgewertet wurde (n = 58). Die dort abgeleitete Funktion lautet: $\ln(\text{Konz.}_{\text{Ganzfisch}}) = -0,38 + 0,9954 * (\ln \text{Konz.}_{\text{Filet}})$.

Basierend auf einem größeren Datensatz mit Ergebnissen verschiedener Studien aus deutschen Binnengewässern (einschließlich eines Teils der hier generierten Einzelfischdaten) haben Lepom und Wellnitz (2018) die folgende Umrechnungsfunktion abgeleitet: $\ln(\text{Konz.}_{\text{Ganzfisch}}) = -0,1648 + 0,9677 * (\ln \text{Konz.}_{\text{Filet}})$. Als Umrechnungsfaktor wird ein Wert von 0,74 angegeben (hier: 0,78 für n = 352; siehe Tabelle A 8 im Anhang).

Tabelle 31: Prüfung der Korrelation zwischen den logarithmierten Quecksilbergehalten in Filet und Ganzfisch bei Einzelfischproben (n = 187) und Mischproben (n = 20) von Fischen in den RAKON-Altersklassen und Ableitung eines Umrechnungsfaktors bzw. einer Umrechnungsfunktion. Die jeweils anzuwendende Umrechnungsmethode ist **fett** gedruckt.

Stoff bzw. Stoffgruppe	Signifikanz paarweiser t-Test	Normalverteilung Schadstoffdaten Filet / Ganzfisch ($\alpha = 0,05$) [§]	Pearson Korrelationskoeffizient	Signifikanz-Niveau (einseitig)	Umrechnungsfaktor / Umrechnungsfunktion [§]
Einzelfischproben					
Hg (n = 187)	p = <0,0001	ja / ja	r = 0,991	p = <0,0001	Faktor: 0,793 $\ln(\text{Konz.}_{\text{Ganzfisch}}) = -0,107 + 0,968 * (\ln \text{Konz.}_{\text{Filet}})$
Mischproben					
Hg (n = 20)	p = <0,0001	ja / ja	r = 0,992	p = <0,0001	Faktor: 0,812 $\ln(\text{Konz.}_{\text{Ganzfisch}}) = -0,107 + 0,974 * (\ln \text{Konz.}_{\text{Filet}})$

[§] Wenn die Steigung der Regression ungleich 1 ist, wird die Umrechnungsfunktion verwendet; ist die Steigung nicht ungleich von 1, wird der Umrechnungsfaktor eingesetzt. [§] Da die Daten logarithmiert wurden, wurden Ausreißer hier nicht entfernt.

4.10.3 Prüfung der Umrechnung von Schadstoffgehalten im Filet auf den Ganzfisch

Hier werden die in Kapitel 4.10.1 und 4.10.2 abgeleiteten Umrechnungsfaktoren bzw. -gleichungen nach Bevelhimer et al. (1997) eingesetzt, um grundsätzlich die Plausibilität der Umrechnung zu prüfen. Dazu werden als unabhängige Daten von Fliedner et al. (2018) publizierte Belastungswerte

von Fisch-Mischproben verschiedener Spezies aus der Donau genutzt (Filet- und Ganzfischdaten verfügbar).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 32 zusammengestellt. Die mit den Umrechnungsfunktionen bzw. -faktoren berechneten Konzentrationen der lipophilen Stoffe liegen für die drei Döbel- und eine Brassens-Mischprobe (bis auf HBCDD) immer höher als die gemessenen Werte. Bei den Flussbarsch-Mischproben liegen die berechneten Ganzfischkonzentrationen der lipophilen Stoffe dagegen immer unter den gemessenen Werten. Bei HBCDD kann die Umrechnung nur bedingt angewendet werden, da Fliedner et al. (2018) nur α -HBCDD-Daten verwendet haben, während hier der Umrechnungsfaktor für den Summenwert aller drei HBCDD-Diastereomere abgeleitet wurde.

Tabelle 32: Ergebnisse der Umrechnung von Filet- auf Ganzfischdaten der Analysendaten der Fisch-Mischproben für prioritäre Stoffe aus Fliedner et al. (2018). Daten als $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG. Für PCDD/F + PCB und ndl-PCB werden Umrechnungsfunktionen verwendet und für PBDE, HBCDD sowie HCB Umrechnungsfaktoren (Tabelle A 6 im Anhang; jeweils ohne Ausreißer berechnete Funktionen/Faktoren). UQN-Überschreitungen in Filet- und Ganzfisch-Mischproben sind **fett** gedruckt.

Mischproben aus der Donau (Fliedner et al. 2018)	Filet gemessen [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG]	Ganzfisch gemessen [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG]	Vom Filet auf Ganzfisch umgerechnet [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG]	Ganzfisch berechnet zu Ganzfisch gemessen [%]	Verhältnis Ganzfisch (berechnet)/ Filet (Basis FG) [#]
PCDD/F + dl-PCB					
Döbel 1	0,00055	0,00174	0,00328	189	6,0
Döbel 2	0,00111	0,00313	0,00510	163	4,6
Döbel 3	0,00481	0,00856	0,01279	149	2,7
Brassen	0,00467	0,00837	0,01256	150	2,7
Flussbarsch 1	0,00064	0,00640	0,00361	56,4	5,6
Flussbarsch 2	0,00145	0,01140	0,00603	52,9	4,2
ndl-PCB					
Döbel 1	8,62	21,7	46,5	214	5,4
Döbel 2	19,5	43,3	81,0	187	4,2
Döbel 3	68,7	119	190,8	160	2,8
Brassen	54,3	93,5	162,6	174	3,0
Flussbarsch 1	8,23	61,3	45,1	73,5	5,5
Flussbarsch 2	15,9	119	70,5	59,3	4,4
PBDE					
Döbel 1	0,43	1,23	2,24	182	5,2
Döbel 2	0,77	2,06	4,01	195	5,2
Döbel 3	2,95	6,59	15,37	233	5,2
Brassen	4,13	8,36	21,52	257	5,2
Flussbarsch 1	0,66	6,47	3,44	53,1	5,2
Flussbarsch 2	1,36	12,0	7,09	59,0	5,2

Mischproben aus der Donau (Fliedner et al. 2018)	Filet gemessen [µg/kg FG]	Ganzfisch gemessen [µg/kg FG]	Vom Filet auf Ganzfisch umgerechnet [µg/kg FG]	Ganzfisch berechnet zu Ganzfisch gemessen [%]	Verhältnis Ganzfisch (berechnet)/ Filet (Basis FG) [#]
α-HBCDD[§]					
Döbel 1	0,76	1,37	1,31	95,4	1,7
Döbel 2	0,91	2,94	1,57	53,2	1,7
Döbel 3	2,82	6,38	4,85	76,0	1,7
Brassen	3,91	24,0	6,73	28,0	1,7
Flussbarsch 1	0,54	4,46	0,93	20,8	1,7
Flussbarsch 2	0,84	9,38	1,44	15,4	1,7
HCB					
Döbel 1	0,31	1,01	1,17	116	3,8
Döbel 2	0,32	1,02	1,21	118	3,8
Döbel 3	1,1	2,36	4,15	176	3,8
Brassen	0,93	2,44	3,51	144	3,8
Flussbarsch 1	0,33	2,82	1,24	44,1	3,8
Flussbarsch 2	0,26	2,74	0,98	35,8	3,8

[§] Umrechnung nur eingeschränkt anwendbar, da Fliedner et al. (2018) nur Daten für α-HBCDD verwendet haben.

[#] Entspricht dem Umrechnungsfaktor, wenn keine Umrechnungsfunktion verwendet wird.

Die auf Basis der direkten Korrelation zwischen den fettnormalisierten Stoffkonzentrationen im Filet und Ganzfisch abgeleiteten Umrechnungsfunktionen und -faktoren (Tabelle 30) wurden ebenfalls genutzt, um die Daten der Donau-Mischproben (Fliedner et al. 2018) umzurechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 33 zusammengestellt. Im Vergleich zu der Auswertung auf Basis der frischgewichtsbasierten Daten nach Bevelhimer et al. (1997) (Tabelle 32) liefert die Berechnung auf Basis der fettnormalisierten Korrelation eine bessere Übereinstimmung mit den Messwerten aus Fliedner et al. (2018).

Tabelle 33: Ergebnisse der Umrechnung von Filet- auf Ganzfischdaten der Analysendaten von Fisch-Mischproben für prioritäre Stoffe aus Fliedner et al. (2018). Daten als µg/kg FG mit 5 % Fett. Für PCDD/F + PCB, ndl-PCB und HCB werden Umrechnungsfunktionen verwendet, für PBDE ein Umrechnungsfaktor und für HBCDD direkt die Filetdaten (aus Korrelation der fettnormalisierten Filet- und Ganzfisch-Datensätze abgeleitet, siehe Tabelle A 7). UQN-Überschreitungen in Filet- und Ganzfisch-Mischproben sind **fett** gedruckt.

Mischprobe	Filet gemessen [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Ganzfisch gemessen [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Vom Filet auf Ganzfisch umgerechnet [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Ganzfisch berechnet zu Ganzfisch gemessen [%]	Verhältnis Ganzfisch berechnet / Filet (Basis FG mit 5 % Fett) [#]
PCDD/F + dl-PCB					
Döbel 1	0,00198	0,00240	0,00309	129	1,6
Döbel 2	0,00328	0,00446	0,00512	115	1,6

Mischprobe	Filet gemessen [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Ganzfisch gemessen [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Vom Filet auf Ganzfisch umgerechnet [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Ganzfisch berechnet zu Ganzfisch gemessen [%]	Verhältnis Ganzfisch berechnet / Filet (Basis FG mit 5 % Fett) [#]
Döbel 3	0,00640	0,00656	0,00998	152	1,6
Brassen	0,00685	0,00756	0,01069	141	1,6
Flussbarsch 1	0,00261	0,00481	0,00407	84,7	1,6
Flussbarsch 2	0,00620	0,00736	0,00967	131	1,6
ndl-PCB					
Döbel 1	31,0	30,0	45,3	151	1,5
Döbel 2	57,7	61,7	91,4	148	1,6
Döbel 3	91,4	91,0	149,6	164	1,6
Brassen	79,6	84,4	129,3	153	1,6
Flussbarsch 1	33,5	46,0	49,6	108	1,5
Flussbarsch 2	68,0	77,2	109,1	141	1,6
PBDE					
Döbel 1	1,54	1,70	2,39	141	1,6
Döbel 2	2,27	2,93	3,43	117	1,5
Döbel 3	3,92	5,05	5,78	114	1,5
Brassen	6,06	7,55	8,83	117	1,5
Flussbarsch 1	2,67	4,86	4,00	82,3	1,5
Flussbarsch 2	5,81	7,79	8,48	109	1,5
α-HBCDD[§]					
<i>Döbel 1</i>	<i>2,72</i>	<i>1,89</i>	<i>1,74</i>	92,3	0,6
<i>Döbel 2</i>	<i>2,70</i>	<i>4,19</i>	<i>1,74</i>	41,5	0,6
<i>Döbel 3</i>	<i>3,75</i>	<i>4,89</i>	<i>1,97</i>	40,3	0,5
<i>Brassen</i>	<i>5,73</i>	<i>21,60</i>	<i>2,40</i>	11,1	0,4
<i>Flussbarsch 1</i>	<i>2,17</i>	<i>3,35</i>	<i>1,62</i>	48,5	0,7
<i>Flussbarsch 2</i>	<i>3,57</i>	<i>6,07</i>	<i>1,93</i>	31,8	0,5
HCB					
Döbel 1	1,12	1,39	1,23	88,7	1,1
Döbel 2	0,95	1,45	1,05	72,2	1,1
Döbel 3	1,46	1,81	1,60	88,6	1,1
Brassen	1,36	2,20	1,50	68,0	1,1
Flussbarsch 1	1,34	2,12	1,47	69,5	1,1
Flussbarsch 2	1,11	1,77	1,22	69,0	1,1

[§] Umrechnung nur eingeschränkt anwendbar, da in Fliedner et al. (2018) nur Daten für α-HBCDD angegeben werden.

[#] Entspricht dem Umrechnungsfaktor, wenn keine Umrechnungsfunktion verwendet wird.

5 Literaturlauswertung Biotamonitoring

Die Untersuchung von Fischproben im Rahmen der Gewässerüberwachung hat in den Bundesländern unterschiedlich lange Tradition. In einigen Bundesländern bzw. Flussgebietsgemeinschaften (FGGs) werden schon seit mehreren Jahrzehnten bestimmte ubiquitäre Schadstoffe beispielsweise in Fischfilet oder -leber untersucht. Andere Bundesländer begannen erst in den letzten Jahren mit Biota-Untersuchungen, um die Vorgaben der WRRL umzusetzen. Aus einigen der erst seit kurzem im Biotamonitoring aktiven Bundesländern liegen teilweise noch keine publizierten Daten vor. Dagegen stehen z.B. aus Niedersachsen, Schleswig-Holstein, Thüringen oder von der FGG Elbe Daten für Vergleiche und Einordnung der hier gefundenen Stoffbelastungen zur Verfügung. Weiterhin wurden Daten zu prioritären Stoffen in Fischen für die Umweltprobenbank des Bundes (UPB) erhoben. Dazu wurden Filets von Brassen, die vorwiegend in großen Flüssen jährlich beprobt und eingelagert werden, retrospektiv analysiert (Untersuchungen von bei Tiefsttemperaturen archivierten Mischproben). Bei den UPB-Fischen handelt es sich um vergleichsweise alte und große Exemplare (angestrebtes Altersfenster 8 - 12 Jahre).

Direkt vergleichbar sind allerdings nur die Belastungsdaten von Fischen eines Standorts (oder evtl. der Fische eines Flussabschnitts) aus nicht zu weit entfernt liegenden Jahren. Insgesamt kann der Vergleich aber Hinweise auf die Plausibilität der nachgewiesenen Stoffgehalte geben.

Auf Basis der vorliegenden Daten zeichnete es sich im Projektverlauf ab, dass bestimmte Stoffe in den meisten untersuchten Fischen in Deutschland unter der UQN-konformen Bestimmungsgrenze (d.h., BG < 30 % der UQN) liegen. Dies gilt insbesondere für Dicofol und HCBd. Aus diesem Grund wurden diese beiden Stoffe hier nicht bei der Analytik auf prioritäre Stoffe berücksichtigt. Es war nicht davon auszugehen, dass bei der Untersuchung der Fische von den ausgewählten Standorten genügend Messdaten oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden würden, die für diese Stoffe eine weitergehende Auswertung ermöglichen würden. Auf der anderen Seite besteht auch weniger Bedarf für diese Daten, da die Stoffe nur selten in Konzentrationen im Bereich der jeweiligen UQN gefunden werden.

Tabelle A 9 (im Anhang) fasst die verfügbaren Vergleichsdaten der Bundesländer, der UPB und verschiedener europäischer Staaten zusammen. Dabei wurden nur neuere Daten ab 2013 berücksichtigt. Sofern verfügbar, sind die dazugehörigen biometrischen Charakteristika der Fischproben (Länge, Fettgehalt) in Tabelle A 10 dargestellt.

Der Datenvergleich zeigt, dass die UQN für Quecksilber und PBDE fast flächendeckend überschritten werden. Im Gegensatz dazu werden die UQN für Dicofol, HBCDD, HCBd durchgehend eingehalten und auch PCDD/F + dl-PCB und HCB liegen in den Proben der meisten Messstellen unterhalb der jeweiligen UQN. Deutlich heterogener ist das Bild für PFOS: hier hängt die UQN-Einhaltung anscheinend stark von der Belastung der jeweiligen Messstelle ab. Die UQN für Heptachlor und Heptachlorepoxyd konnte in vielen Fällen nicht überprüft werden, weil die verwendeten analytischen Messmethoden nicht ausreichend empfindlich waren (Werte häufig zwar < BG, aber die BG war > UQN).

Aus den in der Zusammenstellung nicht aufgeführten Bundesländern standen keine veröffentlichten Biotamonitoring-Daten zu Verfügung. Es lässt sich jedoch aus den aktualisierten Bewirtschaftungsplänen mehrerer Bundesländer für den Bewirtschaftungszeitraum 2016 - 2021 entnehmen, dass im vergangenen Bewirtschaftungszeitraum die Biota-UQN für Quecksilber und PBDE flächendeckend überschritten wurden (LFU_Brandenburg (2016), LfU_Bayern (2013), StMUV (2017), LFULG (2015), HMUKLV (2015), Umweltministerium_BaWü (2015)).

Die Ergebnisse in anderen europäischen Staaten ergeben ein ähnliches Bild. Schweden berichtet ebenfalls von flächendeckenden Überschreitungen der UQN für Quecksilber und PBDE, und auch die UQN für PFOS wird von Süßwasserfischen häufig nicht eingehalten (Norström et al. 2015). Hohe Konzentrationen an PCDD/F + dl-PCB finden sich in Fettfischen in schwedischen Binnengewässern. Dagegen liegt

die HCB- und HCBDD-Belastung von Fischen hier immer und die HCB-Belastung überwiegend unterhalb der jeweiligen UQN (Norström et al. (2015), Swedish_Environmental_Protection_Agency (2017)). Weitere Informationen zu Ergebnissen des Fischmonitorings in anderen europäischen Staaten wurden von Fliedner et al. (2016a) recherchiert und diskutiert.

Für das Biotamonitoring werden verschiedene Fischarten eingesetzt. Dies ist auch dadurch begründet, dass je nach Standortbedingungen und Wasserqualität der Gewässer sehr unterschiedliche Fischspezies vorkommen. Relativ viele Daten aus verschiedenen Staaten gibt es für Brassen. Diese werden beispielsweise seit ca. 25 Jahren im Umweltprobenbank-Programm in Deutschland an bis zu 18 Standorten beprobt (www.umweltprobenbank.de; Fliedner et al. (2014)). Der Brassen ist sowohl für das Monitoring in Fließgewässern als auch in stehenden Gewässern geeignet (LAWA-AO 2016) und kann auch in Übergangsgewässern (Brackwasser) zum Monitoring genutzt werden (Nguetseng et al. 2015, Rüdell et al. 2012). Ebenso werden Brassen auch in anderen europäischen Staaten im Monitoring verwendet (Cervený et al. 2014, Rüdell et al. 2012). Teilweise werden allerdings relativ alte Brassen für das Monitoring eingesetzt. Dies schränkt die Vergleichbarkeit mit anderen Fischmonitoring-Daten ein, die sich vorwiegend auf jüngere/kleinere Fische beziehen.

6 Ableitung und Diskussion eines Konzepts zur Umsetzung des Biotamonitoring

6.1 Kontext

Bei der Etablierung geeigneter Monitoringprogramme für die Umsetzung der WRRL ist zu berücksichtigen, dass mit der Überwachung von Schadstoffkonzentrationen in Biota verschiedene Ziele verfolgt werden. Zum einen soll auf dieser Basis der Schutz der menschlichen Gesundheit beim Verzehr von Fisch sowie der Schutz von Spitzenprädatoren vor Sekundärvergiftungen gewährleistet werden (Überwachung der Umweltqualitätsnormen). Zum anderen soll das Biotamonitoring auch genutzt werden, um zeitliche Trends und räumliche Unterschiede zu ermitteln (Trendmonitoring). Für die Überblicksüberwachung der Biota-Umweltqualitätsnormen ist die Untersuchung mindestens einmal in sechs Jahren erforderlich und für die operative Überwachung mindestens einmal in drei Jahren. Da es sich bei den in Fischen zu überwachenden Stoffen aber bis auf Dicofol, HCB und HCB um ubiquitäre Stoffe handelt, kann für diese nach Oberflächengewässerverordnung (OGewV 2016) auch eine weniger intensive Überwachung festgelegt werden. Für das Trendmonitoring sind Schadstoffe im Regelfall mindestens alle drei Jahre in Biota, Schwebstoffen oder Sedimenten zu überwachen, es sei denn, die zuständige Behörde legt auf Grund des aktuellen Wissensstands ein anderes Intervall fest. Für Stoffe, die für ein Biotamonitoring gemäß UQN-Richtlinie (EU 2013) vorgesehen sind, erscheint es sinnvoll, das Trendmonitoring ebenfalls für diese Matrix durchzuführen.

In diesem Projekt richtet sich der Fokus auf die Umsetzung des Monitorings mit Wildfischen gemäß UQN-Richtlinie (EU 2013) und OGewV (2016). Der Schwerpunkt liegt auf dem Monitoring in Binnengewässern. So wurden vier Flussstandorte (Weser/ Drakenburg und Schweringen, Elbe/Schönebeck, Mosel/Mehring und Kenn, Unterhavel/Großer Wannsee) und ein See (Starnberger See) beprobt. Zum Vergleich wurde auch ein Küstengewässer mit einbezogen (Ostsee/Kleines Haff).

Bei den Probenahmen wurden an jedem Standort jeweils drei Fischarten aus der Liste der für das Monitoring empfohlenen Arten gemäß LAWA-AO (2016) berücksichtigt. Es wurden Fischarten gewählt, die möglichst an allen oder zumindest mehreren Standorten verfügbar waren, um Vergleiche der Stoffbelastungen sowohl zwischen unterschiedlichen Spezies an einem Standort als auch für eine Spezies an verschiedenen Standorten zu ermöglichen. Dies konnte insbesondere für Rotaugen und Flussbarsche realisiert werden, die an allen Standorten vorkamen. Die Probenahme zielte insbesondere auf die Gewinnung von Fischen der RAKON-Größenklassen der jeweiligen Fischarten (LAWA-AO 2016). Zusätzlich wurde versucht, jeweils eine weitere Größenklasse der Fische zu erhalten. Bei jedem Fisch wurden wichtige biometrische Daten erhoben und das Alter bestimmt. Je Fischart wurden auf Basis der Altersdaten standortweise geeignete Mischproben gebildet, die auf die relevantesten prioritären Stoffe sowie auf Fettgehalt und, mittels Stabilisotopenanalytik, auf die trophische Position untersucht wurden.

Die eingesetzten Methoden werden in Kapitel 3 beschrieben und die Ergebnisse sind in Kapitel 4 zusammengestellt. Hier werden die Resultate des Projekts genutzt, um zur Klärung wichtiger Fragen bei der Durchführung des Monitorings mit Wildfischen, die zu Projektbeginn formuliert wurden (Rüdel und Fliedner 2016), beizutragen und Empfehlungen für die optimale Umsetzung des Biotamonitorings in Deutschland zu geben.

6.2 Welche Fischarten?

Die hier an mehreren Gewässern untersuchten Fischarten Döbel, Rotauge, Brassen und Flussbarsch erfüllen die Voraussetzungen für den Einsatz im Biotamonitoring von prioritären Stoffen für die WRRL und erwiesen sich in der praktischen Umsetzung als geeignet. Zumindest zwei Fischarten pro Standort waren jeweils in ausreichender Abundanz vorhanden. Mit Ausnahme

von Brassen konnten an fast allen Standorten Fische im gewünschten Alter beprobt werden (je nach Art 3 - 4 bzw. 3 - 5 Jahre).

Da die Gewässertypen in Deutschland sehr unterschiedlich sind, gibt es nur wenige Fischarten, die potentiell in allen Gewässern in ausreichender Abundanz vorkommen. Daher erscheint es weder sinnvoll noch praktikabel, an allen Standorten die gleiche Fischart zu beproben. Stattdessen sind, angepasst an die jeweilige Standortsituation, geeignete lokal vorkommende Arten zu wählen, die eine ähnliche Funktion im jeweiligen Ökosystem einnehmen. Kriterien, nach denen geeignete Fischarten für das Biotamonitoring ausgewählt werden können, wurden zu Projektbeginn auf Grundlage der relevanten Literatur - insbesondere UNEP (2004), (UBA 2008), und die Monitoring-Leitfäden 25 und 32 zur WRRL (EC 2010, 2014) - diskutiert (Rüdel und Fliedner 2016). Wichtige Aspekte sind vor allem:

- ▶ weite Verbreitung,
- ▶ ausreichende Verfügbarkeit,
- ▶ Raum- oder Habitatreue,
- ▶ ausreichende Exposition mit Schadstoffen,
- ▶ zuverlässige und sichere Identifizierung,
- ▶ die zu beprobende Art dient potentiell als Nahrung für Menschen oder Spitzenprädatoren (Spezies relevant für das jeweilige Schutzziel).

Im Arbeitspapier IV.3 (LAWA-AO 2016) werden bevorzugt zu untersuchende Fischarten für verschiedene Arten von Gewässern (Fließgewässer, stehende Gewässer, Übergangsgewässer, Küstengewässer) aufgelistet. Auswahlkriterium war dabei vor allem die Empfehlung aus dem EU-Monitoring-Leitfaden 32 (EC 2014), möglichst Fische der Trophiestufe 3 - 4 zu verwenden (siehe Tabelle 5). Weiterhin werden in dem Dokument der LAWA-AO (2016) praktikable Größenklassen für die jeweiligen Fischarten empfohlen und die vermutliche Altersklasse der Fische dieser Größenklassen angegeben. Für Fließgewässer werden beispielsweise die folgenden Arten empfohlen: Döbel, Rotaugen, Brassen, Flussbarsch, Bachforelle (letztere nur für von Salmoniden dominierte Fließgewässerregionen). Rotaugen, Brassen und Flussbarsch sind auch in der Liste für stehende Gewässer enthalten sowie in der für Küstengewässer der Ostsee.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass alle hier untersuchten Fischarten (Döbel, Rotaugen, Brassen, Renke und Flussbarsch), die auch im RAKON-Arbeitspapier IV.3 (LAWA-AO 2016) empfohlen werden, grundsätzlich für die Analyse von Schadstoffen geeignet sind. So erwiesen sich sowohl die Filet- als auch die Ganzfischproben dieser Arten als für das Biotamonitoring verwendbar. Allerdings können sich bei vergleichenden Untersuchungen Unterschiede in der Höhe der Belastung zeigen (siehe Kapitel 4.5.2). Neben dem Fischalter bzw. der damit korrelierten Fischgröße (siehe Kapitel 4.2.3) können dabei weitere Faktoren eine Rolle spielen.

Nach Froese und Pauly (2018) nehmen die hier untersuchten Fischarten etwas unterschiedliche trophische Positionen im Ökosystem ein (Tabelle 5). Die mittels Stabilisotopenverhältnissen tatsächlich bestimmten trophischen Positionen der Fischarten Döbel, Rotaugen, Brassen unterschieden sich insgesamt nur wenig. Flussbarsche hatten - zumindest an den meisten Standorten - eine ca. 0,5 - 1 Trophiestufen höhere trophische Position im Vergleich zu den anderen Arten. Allerdings nahmen die hier untersuchten Flussbarsche an keinem Standort die nach Froese und Pauly (2018) zu erwartende Position von 4,4 ein.

Die hohe trophische Position der Flussbarsche wirkte sich auf eine teilweise höhere Anreicherung von PFOS und Quecksilber aus (Kapitel 4.5.2).

6.3 Welche Fischgröße?

Ein wesentliches Kriterium zur Auswahl der für das Biotamonitoring empfohlenen Fischgrößen ist, dass diese möglichst dem Nahrungsspektrum des betrachteten Schutzguts entsprechen. Für das Schutzgut „Menschliche Gesundheit“ (Verzehr von Fisch), das den UQN für PCDD/F + dl-PCB, PBDE, HCB, Heptachlor/Heptachlorepoxyd und PFOS zugrunde liegt, spielen eher die Filets von größeren Fischen (> 30 cm) eine Rolle. Für Dicofol, HBCDD, HCBD und Quecksilber basieren die UQN dagegen auf dem Schutzgut „Verhinderung der Sekundärvergiftung von Wildtieren“. Hier erscheinen eher kleinere Fische relevant, da nur sehr große Spitzenprädatoren größere Exemplare als Nahrung nutzen.

Fischlänge, -gewicht und -alter einer Spezies korrelieren an einem Standort miteinander, aber nicht unbedingt in unterschiedlichen Regionen. Dies zeigen verschiedene Untersuchungen (Literaturauswertung beispielsweise in Exponent (2003)) wie auch die Alters-/Längenbeziehungen je Standort der hier untersuchten Fische (Kapitel 4.2.4). Eine Festlegung auf das Monitoring von Fischen einer bestimmten Länge birgt die Gefahr, Fische unterschiedlichen Alters an den verschiedenen Messstellen zu erfassen. Umgekehrt kann die Vorgabe eines bestimmten Fischalters möglicherweise dazu führen, dass an verschiedenen Messstellen Fische unterschiedlicher Größe erfasst werden.

Hier werden Überlegungen vorgestellt, die für die Vorgabe einer bestimmten Fischgröße für das Monitoring sprechen (unabhängig vom Alter). Basis der Auswahl waren hier die Fischaltersklassen des RAKON-Arbeitspapiers. An den untersuchten Gewässern lagen die Größen der 3 - 4-jährigen Döbel bei ca. 23 - 33 cm, die der 3 - 5-jährigen Rotaugen bei ca. 14 - 30 cm, und die der 3 - 4-jährigen Flussbarsche bei ca. 23 - 33 cm. Von 3 - 4-jährigen Brassern wurde insgesamt nur ein Exemplar gefunden. Insbesondere die älteren Fische wiesen eine hohe Varianz bei der Größe auf (siehe Abbildung 1).

Um das mögliche Risiko durch Fischverzehr für ein Schutzgut beschreiben zu können, sollten die für das Biotamonitoring empfohlenen Fischgrößen so gewählt werden, dass sie dem Nahrungsspektrum des betrachteten Schutzguts entsprechen (d.h., Orientierung an der Größe, die von den zu schützenden Organismen aufgenommen wird). Alternativ könnte eine Mindestgröße für die zu untersuchenden Fische vorgegeben werden, die sich am Materialbedarf für die chemische Analytik orientiert (vor allem relevant, wenn mit den Filets nur ein Teil der Fische untersucht wird).

Für das Schutzgut „Menschliche Gesundheit“ (Verzehr von Fisch) erscheinen größere Fische bzw. deren Filets als wichtig. Größere (ältere) Fische weisen potentiell höhere Gehalte an Schadstoffen auf als kleinere Fische (Exponent (2003); siehe auch Kapitel 4.6.4). Die marktübliche Größe von Speisefischen beträgt ca. 300 - 500 g (Filetanteil ca. 40 %, d.h. 120 - 200 g). In der vorliegenden Untersuchung lagen allerdings nur 10 % der Fische in dieser Gewichtsklasse und weitere 10 % waren schwerer als 500 g. Die Fische in der Gewichtsklasse von ca. 300 - 500 g waren hier ca. 4 - 9 Jahre alt (Mittelwert und Median 5 Jahre) und hatten eine Länge von ca. 28 - 35 cm (Mittelwert und Median 31 cm).

Für Dicofol, HBCDD, HCBD und Quecksilber basieren die UQN auf dem Schutzgut „Verhinderung der Sekundärvergiftung von Wildtieren“ (*secondary poisoning*). Hier erscheinen eher kleinere Fische relevant, da nur sehr große Spitzenprädatoren größere Exemplare als Nahrung nutzen. Von Eurasischen Ottern (*Lutra lutra*) ist bekannt, dass sie auch sehr große Fische erbeuten können (bis zu mehreren kg Gewicht; Rüdell und Fliedner (2014)). Fischadler (*Pandion haliaetus*) ernähren sich gemäß verfügbarer Daten von Fischen der Größenklasse 25 - 35 cm, Graureiher (*Ardea cinerea*) eher von kleineren Fischen (10 - 25 cm; Rüdell und Fliedner (2014)).

Im Hinblick auf die Schutzgüter Mensch und Spitzenprädatore erscheint die Fischgröße als das entscheidende Kriterium. Diesen Aspekt im Monitoring abzubilden würde bedeuten, dass unabhängig vom Alter der Fische eine bestimmte Größenklasse beprobt werden sollte. Die Größenklasse könnte wiederum durch die vorhandenen Rauborganismen spezifiziert werden: wenn Graureiher zu schützen

sind, könnte beispielsweise die Größenklasse von 10 - 25 cm beprobt werden (s.o.). Sind mehrere Prädatoren mit unterschiedlichen Nahrungspräferenzen zu schützen, sollten diejenigen mit Präferenz für die größten Beutefische maßgeblich sein (*worst case*-Szenario: Verwendung der größten und damit potentiell am höchsten mit Schadstoffen belasteten Fische; s.o.). Ein solches Vorgehen, das eine standortspezifische Fischgröße für das Biotamonitoring berücksichtigt (d.h. Fische beprobt, die an einer Messstelle konkret von Prädatoren oder zum menschlichen Verzehr genutzt werden), erweist sich allerdings als schwierig in der Umsetzung. Es würde voraussetzen, dass zunächst für jeden Standort geklärt würde, welche Prädatoren dort vorkommen und welches Nahrungsspektrum sie nutzen. Insofern erscheint es pragmatisch, bei der Auswahl von Fischen für das Monitoring die gleichen Vorgaben für alle Messstellen anzuwenden (z.B. als *worst case* generell größere Fische, oder solche, die potentiell für den menschlichen Verzehr genutzt werden).

Die bisher im RAKON-Arbeitspapier IV.3 empfohlenen Längensklassen der verschiedenen Fischarten (Auszug in Tabelle 5) berücksichtigen diese Überlegungen nicht und sind eher pragmatisch. Die Vorgaben hinsichtlich der Fischgrößen (vorwiegend < 30 cm; allerdings soll das entscheidende Kriterium der Auswahl das Fischalter sein, was aber zur Untersuchung unterschiedlicher Größen an verschiedenen Gewässern führen kann) erscheinen besser für die Überwachung des Schutzguts „Verhinderung der Sekundärvergiftung von Wildtieren“ geeignet. Dem widerspricht allerdings, dass empfohlen wird, das Filet der beprobten Fische zu untersuchen (relevant für das Schutzgut „Mensch“).

Umrechnungsfaktoren oder -funktionen, wie die hier in Kapitel 4.10 nach Bevelhimer et al. (1997) abgeleiteten, ermöglichen prinzipiell eine Umrechnung von Filetkonzentrationen prioritärer Stoffe auf den Gesamtfisch (und umgekehrt), so dass eine Bewertung des Risikos für Spitzenprädatoren möglich ist (siehe auch Kapitel 6.8). Allerdings ist die Umrechnung mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da die Ableitung der Faktoren nur an Fischen einer relativ kleinen Anzahl von Gewässern erfolgte.

6.4 Welches Fischalter?

Insgesamt erscheint die Empfehlung nach LAWA-AO (2016), je nach Fischart 3 - 4 bzw. 3 - 5 jährige Fische zu beproben, praktikabel, wobei die Ableitung standortspezifischer Längen-/ Altersbeziehungen empfohlen wird. Allerdings können die Fische verschiedener Standorte bei einer altersbasierten Auswahl je nach gewähltem Altersbereich und anderer Faktoren (z.B. Nahrungsbedingungen in den Gewässern) stark unterschiedliche Größen haben.

Im RAKON-Arbeitspapier IV.3 (LAWA-AO 2016) werden für die Fischspezies, die für das Biotamonitoring empfohlen werden, geeignete Altersklassen vorgeschlagen (siehe auch Auszug in Tabelle 5), um homogenere Proben zu erhalten. Diese liegen bei den meisten Arten bei 3 - 4 Jahren und bei Rotaugen bei 3 - 5 Jahren. Außerdem sind für die Fischarten Größenklassen aufgeführt, in denen Fische des entsprechenden Alters vermutlich zu finden sind. Eine ähnliche Zusammenstellung zu Größen-/Altersbeziehungen ist auch für 15 Fischspezies aus Gewässern des Vereinigten Königreichs verfügbar (Britton 2007).

Gemäß RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016) ist für die UQN-Überwachung eine größere Streuung des Alters akzeptabel, während für das Trendmonitoring nur Fische jeweils gleichen Alters beprobt werden sollten. Die OGeV (2016) gibt für das Trendmonitoring ein Fischalter von möglichst drei Jahren vor.

Der EU Monitoring-Leitfaden 32 (EC 2014) nennt als pragmatische Vorgabe für das Biotamonitoring generell ein Fischalter von 3 - 5 Jahren. Die Länge (und damit das Alter) der Individuen der jeweils beprobten Arten sollte an jeder Entnahmestelle von Jahr zu Jahr konstant sein oder zumindest in einen konsistenten Bereich fallen. Es wird aber auch darauf hingewiesen, dass je nach Umständen die Vorgaben nicht immer umgesetzt werden können. Nyberg et al. (2014) berichten, dass bei Kontaminanten, die kontinuierlich bioakkumulieren, jüngere Fische von 3 - 5 Jahren ein repräsentativeres Bild der aktuellen Schadstoffbelastung eines Gewässers liefern als ältere Exemplare.

Die im RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016) genannten Längenklassen dienen dazu, den Fang von Fischen bestimmter Altersklassen zu erleichtern. Die Fische sollten ein Alter von > 3 Jahren (fisch-ökologische Angabe: 2+) haben. Grundsätzlich erwies sich das Vorgehen als praktikabel. Der im RAKON-Arbeitspapier angenommene Zusammenhang zwischen Fischlänge und -alter traf aber an den verschiedenen Standorten nur bedingt zu. Die Varianz der Größen in den Altersklassen über alle Standorte war relativ groß (z.B. bei 3 - 5-jährigen Rotaugen ca. 14 - 30 cm; siehe Kapitel 6.3).

Für alle Fischarten und an fast allen Standorten wurden signifikante Beziehungen zwischen Fischlänge und -alter gefunden (siehe Kapitel 4.2.4). Einzige Ausnahme waren die Flussbarsche an der Elbe. Die Korrelationen unterschieden sich jedoch zwischen den verschiedenen Standorten. Folglich können die Größenklassen nach RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016) nur eine erste Orientierung geben. Wenn das Fischalter das entscheidende Kriterium für die Mischproben-Bildung sein soll, erscheint es daher notwendig, jeweils Altersbestimmungen der Fische durchzuführen oder standortspezifische Zusammenhänge zwischen Fischlänge und -alter abzuleiten (wie auch im RAKON-Arbeitspapier empfohlen).

Da bei der Probenahme vor Ort die Länge eines Fisches darüber entscheidet, ob er beprobt wird oder nicht, können standortspezifische Längen-/Altersbeziehungen die Probenahme erleichtern und die Zahl nicht geeigneter Fische in der Probe reduzieren.

6.5 Welches Geschlecht?

Aus Praktikabilitätsgründen erscheint es nicht sinnvoll, Fische für das Biotamonitoring geschlechtsspezifisch auszuwählen. Der Aufwand zur Umsetzung wäre relativ hoch, da die Zahl der benötigten Fische ansteigt (die Geschlechtsbestimmung erfolgt üblicherweise erst beim Sezieren). Bislang gibt es keine Belege, dass es große geschlechtsspezifische Unterschiede bei Fischen gleichen Alters gibt, die sich z.B. nicht durch andere Faktoren erklären lassen (z.B. unterschiedliche Fettgehalte oder unterschiedliche Größe; Exponent (2003)). Es wird aber empfohlen, das Geschlecht zu bestimmen und als Zusatzinformation zu den Belastungsdaten zu berichten (LAWA-AO 2016).

Im EU-Leitfaden 32 (EC 2014) wird diskutiert, dass das Geschlecht Einfluss auf den Schadstoffgehalt von Fischen haben kann. Da aber das Geschlecht bei den meisten Arten erst nach der Probenahme sicher bestimmt werden kann, wird keine Empfehlung zur der ausschließlichen Beprobung von männlichen oder weiblichen Fischen gegeben. Das Geschlecht der untersuchten Individuen sollte jedoch bestimmt werden, um die Interpretation der Monitoringdaten hinsichtlich geschlechtsspezifischer Unterschiede zu ermöglichen. Die Ergebnisse sollten dann bei der Weiterentwicklung der Monitoring-Empfehlungen berücksichtigt werden. Auch im RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016) wird das Geschlecht als Parameter genannt, der erfasst und bei der Interpretation der Analyseergebnisse berücksichtigt werden sollte.

Die Erfahrungen in diesem Projekt zeigen, dass bei jüngeren Fischen die Geschlechtsbestimmung nicht oder nicht immer eindeutig möglich ist. Generell enthielten die Fänge mehr weibliche Fische (51 % weiblich, 28 % männlich, 21 % nicht oder nicht eindeutig bestimmbar). In drei Fällen waren an Standorten fast alle Fische einer Spezies in einer der Altersklassen weiblich (M-Ro-2, H-Ro-2 und H-Fb-2). Allerdings bieten sich für diese Mischproben keine Vergleichsmöglichkeiten, um mögliche geschlechtsspezifische Belastungsunterschiede zu identifizieren. In diesen Fällen waren nicht genügend männliche Fische der Altersklasse verfügbar, um ein rein männliche Mischprobe für Vergleiche bilden zu können.

Letztlich war es nur an zwei Standorten möglich, vergleichbare Mischproben einer Art aus männlichen oder weiblichen Tieren zu bilden. Der Vergleich dieser Proben (Kapitel 4.6.3) zeigt, dass die Konzentrationen einiger organischer Schadstoffe in den männlichen Fischen höher lagen (bis zu einem Faktor

von 3). Die höheren Belastungen lassen sich zum Teil durch die höheren Fettgehalte in den rein männlichen Mischproben erklären. Bei Quecksilber waren die Unterschiede zwischen rein männlichen und den rein weiblichen Mischproben geringer und die Tendenzen an beiden Standorten unterschiedlich.

6.6 Wie viele Fische?

Um alle Untersuchungen auf die in Fischen zu überwachenden prioritären Stoffe mit der erforderlichen Empfindlichkeit (Bestimmungsgrenze maximal 30 % der Umweltqualitätsnorm) durchführen zu können, werden mindestens etwa 100 g Probenmaterial benötigt. Von kleineren Fischen sind damit mehrere Exemplare für eine Untersuchung erforderlich. Gemäß OGeV (2016) sind für Trenduntersuchungen mindestens zehn Individuen zu verwenden. Diese Vorgabe der Fischanzahl erscheint auch für das Überwachungsmonitoring als geeignet und wurde in das RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016) übernommen. Wenn die untersuchten Fische bezüglich Größe bzw. Alter sehr homogen sind, wird im RAKON-Arbeitspapier auch eine geringere Anzahl von Fischen als ausreichend angesehen. Die hier durchgeführten Untersuchungen an Einzelfischen auf Quecksilber deuten darauf hin, dass bei einer altersbasierten Auswahl eine Individuenanzahl von 6 - 7 eine ausreichend repräsentative Stichprobe darstellen kann (siehe Kapitel 4.7).

Damit die beprobten Fische repräsentativ für die jeweilige durch die Alters- bzw. Größenvorgabe definierte Teilpopulation am Probenahmeort sind, muss eine Mindestanzahl erfasst werden. Im Monitoring-Leitfaden der UNEP (2004) zur Untersuchung auf persistente organische Stoffe wird eine Anzahl von 12 als ausreichend erachtet. Im UPB-Programm werden jeweils 20 Fische pro Standort beprobt (Klein et al. 2012).

Darüber hinaus wird, je nach Größe der Fische, eine bestimmte Anzahl benötigt, um ausreichend Probenmaterial für die Bestimmung aller prioritären Stoffe zu erhalten (Untersuchung als Mischprobe). Alternativ können große Fische auch als Individuum untersucht werden. Falls nur das Filet verwendet werden soll, ist zu beachten, dass dieses nur ca. 30 - 50 % der Fischmasse ausmacht. Falls andere Organe beprobt werden, ist dieser Anteil geringer (z.B. für Leber nur 1 - 3 % des Fischfrischgewichts).

Um alle Untersuchungen auf die in Fischen zu überwachenden prioritären Stoffe mit der erforderlichen Empfindlichkeit (Bestimmungsgrenze maximal 30 % der Umweltqualitätsnorm nach Tabelle 1) durchführen zu können, werden etwa 100 - 200 g Probenmaterial benötigt. Höhere Mengen werden insbesondere für die empfindliche Bestimmung von Dicofol (50 - 100 g), PBDE (20 - 25 g), HCB (10 g) und PCDD/F + dl-PCB (15 - 30 g), sowie für eine evtl. erforderliche separate Fettbestimmung benötigt (je nach Methode 2 - 20 g). Ist bekannt, dass bestimmte Stoffe in erhöhter Konzentration in einer Probe zu erwarten sind, kann auch weniger Material eingesetzt werden.

In der OGeV (2016) wird festgelegt, dass für Trenduntersuchungen mit Fischen je nach Spezies mindestens zehn Individuen einer über das Alter definierten Größenklasse (möglichst drei Jahre alt) für Messungen in der Muskulatur und/oder der Leber zu verwenden sind (Untersuchungen von Mischproben sind zulässig). Diese Vorgabe der Fischanzahl wird im RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016) übernommen. Es wird empfohlen, jeweils mindestens 10 möglichst gleich alte Individuen zu entnehmen, um hinreichend repräsentative Ergebnisse zu erhalten. Diese Vorgabe gilt zumindest bis die Streuung für die einzelnen Parameter innerhalb des beprobten Tierkollektivs bekannt ist. Wenn die gefangenen Fische bezüglich Größe bzw. Alter sehr homogen sind, wird im RAKON-Arbeitspapier auch eine geringere Anzahl von Fischen als ausreichend angesehen.

Im EU-Monitoring-Leitfaden 32 (EC 2014) werden hinsichtlich der Anzahl der zu beprobenden Organismen zwei Aspekte aufgeführt. Zum einen wird darauf hingewiesen, dass bei der Untersuchung einer höheren Anzahl von Organismen (sofern sie als Einzelproben analysiert werden) die Ergebnis-

unsicherheit geringer wird. Dies kann insbesondere bei der Überwachung von Umweltqualitätsnormen relevant sein, wenn der erwartete Belastungswert in der Nähe der entsprechenden UQN liegt. Wenn die Konzentration im Fisch deutlich über oder deutlich unter der UQN liegt, spielt dieser Aspekt eine geringere Rolle. Der andere Aspekt, der im EU-Leitfaden diskutiert wird, ist die oben schon erwähnte Notwendigkeit, genügend Untersuchungsmaterial zur Verfügung zu haben. Gemäß EU-Leitfaden 32 ist eine Menge von mehr als 100 g erforderlich, um die Analyse auf alle prioritären Stoffe und relevanten Begleitparameter durchführen zu können.

6.7 Welcher Probenahmezeitpunkt?

Basierend auf Ergebnissen anderer Untersuchungen und den Erfahrungen in diesem Projekt, erweist sich ein Zeitraum von Juni bis Oktober (nach der Laichzeit) als praktikabel für die Befischungen.

Üblicherweise erfolgt die Probenahme geschlechtsreifer Fische nach dem Laichen. Die Laichzeit gilt als Zeitraum ständiger physiologischer Veränderungen bei geschlechtsreifen Individuen und scheidet aufgrund dieser nicht zu standardisierenden Dynamik für die Probenahme aus (Klein et al. 2012). Beim Trendmonitoring sollte die Probenahme außerdem immer zur gleichen Jahreszeit (am besten im gleichen Monat) erfolgen, um die Varianz zu verkleinern (sofern nicht besondere Ereignisse wie Hochwasser/Niedrigwasser dagegen sprechen). In gemäßigten Breiten eignet sich der Zeitraum zwischen Juni und Oktober für die Probenahme. Spätere Termine können den Fang erschweren, da z.B. Brassen in der kalten Jahreszeit tiefer im Gewässer stehen (Klein et al. 2012).

Dies entspricht den Empfehlungen des RAKON-Arbeitspapiers IV.3 (LAWA-AO 2016), wonach die Probenahme der Fische nach der Laichzeit saisonal vergleichbar erfolgen sollte (bevorzugt Juni - Oktober). Es kann sinnvoll sein, die Fischprobenahme für die Schadstoffüberwachung mit der Elektrobefischung zur Aufnahme der Fischfauna im Rahmen der Bewertung des ökologischen Zustandes nach WRRL zu verbinden.

6.8 Welches Gewebe?

Für Dicofol, HBCDD, HCB und Quecksilber basieren die UQN auf dem Schutzgut „Verhinderung der Sekundärvergiftung von Wildtieren“. Zur Abschätzung des Risikos erscheint hier die Untersuchung von Ganzfischen am sinnvollsten. Die UQN für PBDE, HCB, PFOS, PCDD/F + dl-PCB sowie Heptachlor/Heptachlorepid basieren dagegen auf dem Schutzgut „Menschliche Gesundheit“, für das das Filet die geeignete Untersuchungsmatrix ist. Gemäß RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016) wurde die deutsche Monitoringstrategie primär auf das Schutzgut „Menschliche Gesundheit“ ausgerichtet. Deshalb sollen die Stoffgehalte im essbaren Teil des Fisches (Filet) bestimmt werden. Im Rahmen dieses Projekts wurden Schadstoffkonzentrationen sowohl in Filet- als auch in Ganzfischproben (berechnet aus Filet- und Restfischproben) bestimmt, so dass Umrechnungsfaktoren bzw. -gleichungen gemäß dem Konzept von Bevelhimer et al. (1997) abgeleitet werden konnten (siehe Kapitel 4.10). Hiermit ergibt sich die Möglichkeit, entsprechende schutzgutspezifische Umrechnungen vorzunehmen, wenn nur Filet oder nur Ganzfisch untersucht werden. Allerdings ist zu prüfen, inwieweit die Umrechnungen auf weitere Gewässer und andere Fischarten übertragbar sind.

Bei der Untersuchung von Fischen werden im Monitoring entweder der gesamte Fisch oder unterschiedliche Teile (z.B. Filet ohne Haut, Leber oder, seltener, andere Gewebe/Organe) verwendet. Die Leber wird beispielsweise eingesetzt, wenn Stoffe untersucht werden, die schnell metabolisiert werden oder wenn die Anreicherung eines Stoffes in blutreichen Organen zu erwarten ist (z.B. bei PFOS; Theobald et al. (2011)). Ganzfische werden insbesondere bei kleineren Fischen verwendet (UNEP 2004).

Da die UQN-Richtlinie (EG (2008); entsprechend auch EU (2013)) keine Vorgabe hinsichtlich der

Untersuchungsmatrix macht, haben Rüdel et al. (2007) in einer Studie für das österreichische Lebensministerium, in der es ebenfalls um die Umsetzung des Biotamonitoring ging, die Untersuchung von Ganzfischen empfohlen. Hinsichtlich der Methode der Ganzfischaufarbeitung wurde auf ein in den USA in Michigan angewendetes Vorgehen verwiesen (MDEQ 2002).

Inzwischen liegen auch aus dem UPB-Programm Erfahrungen mit der Aufarbeitung von Ganzfischen vor (Fliedner et al. 2018). Diese wurden, entsprechend dem Vorgehen hier (siehe Kapitel 3.4), nach den Probenahmen grob zerkleinert und mit Flüssigstickstoff tiefgefroren. Im Labor erfolgte dann unter einer Reinluftwerkbank eine weitere manuelle Zerkleinerung unter Flüssigstickstoff-Kühlung. Danach wurde die Cryomahlung gemäß der Verfahrensvorschrift der UPB (Rüdel et al. 2008) durchgeführt.

Eine Auswertung verschiedener europäischer Monitoringprogramme im EU-Monitoring-Leitfaden 32 (EC 2014) zeigt, dass am häufigsten Filet oder Leber beprobt werden. Das Fischfilet wird üblicherweise ohne Haut untersucht. An der Haut anhaftende Reste von Muskel- oder Fettgewebe werden in einigen Programmen zur Filetprobe hinzugefügt (konsistent mit dem Vorgehen bei der Lebensmittelanalytik auf PCDD/F + dl-PCB (EU 2017)). Der EU-Leitfaden empfiehlt möglichst das vollständige Filet zu beproben, da das Muskulaturgewebe nicht homogen ist (z.B. gibt es Bereiche mit unterschiedlichen Wasser- und Fettgehalten). Entsprechend ist eine gründliche Homogenisierung vor der Aufteilung in Teilproben für die Analytik notwendig. Ein solches Vorgehen wird auch im RAKON-Arbeitspapier IV.3 (LAWA-AO 2016) beschrieben.

Der EU-Monitoring-Leitfaden 32 (EC 2014) diskutiert die potenziellen Unterschiede, die sich aus dem Monitoring unterschiedlicher Matrices (Filet oder Ganzfisch) ergeben. Demnach würde bei der Verwendung von Ganzfischen das Risiko für das Schutzgut „Menschliche Gesundheit“ für PBDE, HCB, PFOS, Dioxine und dioxinähnliche Verbindungen sowie Heptachlor/Heptachlorepoxyd eher überschätzt (konservatives Vorgehen). Grund ist die höhere Konzentration dieser lipophilen Stoffe im fettreicheren Ganzfisch. Bei der Verwendung von Fischfilet als Untersuchungsmaterial wäre es umgekehrt: die Gefährdung von Spitzenprädatoren würde unterschätzt (insbesondere für HCB, PFOS, Dioxine und dioxinähnliche Verbindungen), das Risiko durch Quecksilber würde dagegen überschätzt, weil sich Quecksilber im Filet stärker anreichert als im restlichen Fisch.

Gemäß RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016) wurde die deutsche Monitoringstrategie primär auf das Schutzgut „Menschliche Gesundheit“ ausgerichtet, da die UQN bei sieben von 11 prioritären Stoffen auf Basis des Schutzguts „Menschliche Gesundheit“ festgelegt wurden (bzw. beim Monitoring in Fischen fünf von neun Stoffen; vergleiche Tabelle 1). Deshalb sollen die Stoffgehalte nicht im Ganzfisch, sondern im essbaren Teil (Filet) bestimmt werden.

Unter praktischen Gesichtspunkten ist die Nutzung von Filetproben einfacher. Die meisten Labore können Filet problemlos bearbeiten. Die Bearbeitung größerer ganzer Fische erfordert dagegen spezielle Techniken (z.B. die hier eingesetzte Cryohomogenisierung; siehe Kapitel 3.4).

Im Rahmen dieses Projekts wurden Schadstoffkonzentrationen sowohl in Filet- als auch in Ganzfischproben bestimmt (untersucht wurden Filet- und Restfischproben; der Gehalt im Ganzfisch wurde rechnerisch aus den Filet- und Restfischanalysen bestimmt; siehe Kapitel 3.13). Die Daten liegen für Quecksilber auf Einzelfischbasis und für alle prioritären Stoffe (außer Dicofol, HCB und Heptachlor und Heptachlorepoxyd) für Mischproben vor. Die Ergebnisse wurden verwendet, um Umrechnungsfaktoren bzw. -gleichungen gemäß dem Konzept von Bevelhimer et al. (1997) abzuleiten (Tabelle 34; siehe auch Kapitel 4.10). Faktoren sind sowohl für frischgewichtsbezogene als auch für 5%-fettnormalisierte Schadstoffkonzentrationen, die aus den Belastungsdaten der Filet- und Ganzfisch-Mischproben der Fische in den RAKON-Altersklassen abgeleitet wurden, aufgeführt. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, entsprechende Umrechnungen vorzunehmen, wenn nur Filet oder nur Ganzfisch untersucht werden. Allerdings ist zu prüfen, inwieweit die Umrechnungen auf weitere Gewässer und andere Fischarten zu übertragen sind.

Tabelle 34: Filet-/Ganzfisch-Umrechnungsfaktoren für frischgewichtsbezogene und fettnormalisierte Schadstoffkonzentrationen, die aus den Belastungsdaten der Filet- und Ganzfisch-Mischproben der Fische in den RAKON-Altersklassen (jeweils n = 20 abzüglich Ausreißer) abgeleitet wurden. Die Signifikanz der Korrelation der Filet- und Ganzfischdaten ist angegeben.

Stoff bzw. Stoffgruppe	Umrechnungsfaktor Filet zu Ganzfisch (für FG-Daten) (Signifikanz-Niveau, einseitig)	Umrechnungsfaktor Filet zu Ganzfisch (für 5 % Fett im FG-Daten) (Signifikanz-Niveau, einseitig)
PCDD/F + dl-PCB	5,25 (p = <0,0001)	Kein Faktor (Umrechnungsfunktion: siehe Tabelle 30)
6 ndl-PCB*	5,23 (p = <0,0001)	1,39 (p = <0,0001) (ohne Ausreißer; n = 17) [#]
HCB	3,57 (p = <0,0001)	Verwendung der Filetdaten möglich (kein signifikanter Unterschied zwischen Filet und Ganzfisch)
PBDE	5,41 (p = <0,0001)	1,64 (p = <0,0001) (ohne Ausreißer; n = 19) [#]
HBCDD	1,76 (p = 0,030) (ohne Ausreißer; n = 15) [#]	Verwendung der Filetdaten möglich (kein signifikanter Unterschied zwischen Filet und Ganzfisch)
PFOS	2,65 (p = <0,0001)	Kein Faktor (Stoff nicht lipophil)
Quecksilber	0,812 (p = <0,0001)	Kein Faktor (Stoff nicht lipophil)

Daten aus Tabelle 29, Tabelle 30 und Tabelle 31. [#] Ergebnis nach Entfernung der Ausreißer (sukzessiver Grubbs-Test); für die Berechnung wurden alle Filet-/Ganzfisch-Konzentrationspaare eliminiert, in denen ein oder beide Werte als Ausreißer identifiziert wurden. * Kein prioritärer Stoff.

6.9 Mischproben oder Einzelfischproben?

Im Hinblick auf die günstigeren Kosten bei der Analytik von Mischproben und der Möglichkeit, alle Schadstoffe aus einer Probe bestimmen zu können (was wiederum die Möglichkeit einer Plausibilitätsprüfung bietet), empfiehlt sich die Untersuchung geeigneter Mischproben. Allerdings ist eine gründliche Homogenisierung Voraussetzung für die Güte der Analyseergebnisse. In die Mischprobe sollten die einzelnen Fische proportional zu ihrer Gesamtmasse eingehen (z.B. ganzer Fisch bzw. ganze Filetmasse), da dies das Belastungsrisiko der Schutzgüter am besten abdeckt: auch bei der Nahrungsaufnahme durch Menschen bzw. Spitzenprädatoren werden kleine und große Fische proportional aufgenommen.

Bei der Ableitung einer geeigneten Probenahmestrategie für Biotaproben im Umweltmonitoring ist zu klären, ob für die chemische Analyse Individual- oder Mischproben (gepoolte Proben) verwendet werden sollen. Mischproben sollten dabei nur aus Fischen bzw. Fischfilet jeweils einer Spezies gebildet werden (LAWA-AO 2016).

Sowohl Einzel- als auch Mischproben haben Vor- und Nachteile. Mischproben bieten den Vorteil, genügend Material für Untersuchungen zu liefern. Damit können alle zu untersuchenden Stoffe aus

einer Probe bestimmt werden, so dass direkte Vergleiche der Stoffbelastung möglich sind. Die Untersuchungskosten sind relativ gering, da nur wenige Proben (dann auch eventuell als Replikate) zu analysieren sind. Einzelproben bieten dagegen die Möglichkeit, die Variabilität der Verteilung der zu analysierenden Stoffe in der beprobten Population zu beschreiben (Information über mögliche Unterschiede in der Belastung der einzelnen Fische). Allerdings können in kleineren Einzelproben nicht immer alle prioritären Stoffe bestimmt werden, da nicht genügend Material verfügbar ist (vor allem, wenn nur einzelne Gewebe oder Organe eines Individuums beprobt werden).

Hinweise zur Gestaltung einer kosteneffizienten, statistisch fundierten Probenahmestrategie finden sich bei Bignert et al. (2014): Unter Berücksichtigung der gesamten sowie der analytischen Varianz lässt sich eine gute statistische Aussagekraft bei günstigen Kosten für Probenahme, Aufarbeitung und Analytik dadurch erzielen, dass mehrere Mischproben aus mehreren Individuen untersucht werden statt nur eine Mischprobe (kostengünstig, geringe statistische Aussagekraft) oder nur Einzelproben (hohe Kosten, hohe statistische Aussagekraft) zu untersuchen.

In eine Mischprobe sollten die einzelnen Fische proportional zu ihrer Gesamtmasse eingehen (ganzer Fisch bzw. ganze Filetmasse). Zwar wäre auch eine andere Zusammenstellung von Mischproben möglich (z.B. von allen Fischen gleiche anteilige Masse), jedoch erscheint dies nicht sinnvoll, da auch bei der Nahrungsaufnahme durch Menschen bzw. Spitzenprädatoren jeweils kleine und große Fische proportional eingehen. Die Analysenergebnisse für die gewichteten Mischprobe entsprechen dem rechnerisch gewichteten Mittelwert der Analysen der einzelnen Fische.

Im RAKON-Arbeitspapier IV.3 (LAWA-AO 2016) wird als Kriterium zur Entscheidung, ob Einzel- bzw. Mischproben untersucht werden sollten, die Homogenität der untersuchten Fische genannt. Danach ist eine Analyse von Einzelproben insbesondere dann angezeigt, wenn die gefangenen Fische bezüglich ihrer Altersverteilung sehr inhomogen sind.

Falls Einzelproben eines Standorts untersucht werden, ist zu berücksichtigen, wie die Ergebnisse anschließend zusammengefasst werden (geometrischer oder arithmetischer Mittelwert, gewichteter Mittelwert, Median?). In der Oberflächengewässerverordnung (OGewV 2016) wird davon ausgegangen, dass die Schadstoffkonzentrationen bei der Messung in einzelnen Individuen nicht einer Normalverteilung folgen, sondern besser mit einer log-Normalverteilung beschrieben werden können. Daher werden die Messwerte der Einzelproben vor der Bildung des arithmetischen Mittelwerts gemäß OGewV (2016) erst logarithmiert und dann der daraus berechnete Mittelwert entlogarithmiert. Bei diesem Vorgehen ist keine Gewichtung der Proben vorgesehen; alle Fische gehen gleich in den so berechneten Mittelwert ein, der zum Abgleich mit der Biota-UQN herangezogen wird. Die Messergebnisse von Mischproben werden direkt mit der Biota-UQN verglichen und auch im Fall der Untersuchung mehrerer gleichartiger Mischproben werden deren Analysendaten ohne vorherige Logarithmierung gemittelt.

6.10 Sind dieselben Fischproben für die UQN-Überwachung und das Trendmonitoring einsetzbar?

Sofern die Probenahme standardisiert durchgeführt wird, können Fischproben, die für die UQN-Überwachung gewonnen wurden, prinzipiell auch für das Trendmonitoring verwendet werden (vorausgesetzt, der Standort ist geeignet).

Zu beachten ist aber, dass nach OGewV (2016) für das Trendmonitoring je Fischart „mindestens zehn Individuen einer definierten Größenklasse, möglichst drei Jahre alt, für Messungen in der Muskulatur und/oder der Leber zu verwenden...“ sind. Eine Untersuchung von Mischproben ist ebenfalls zulässig. Außerdem ist für das Trendmonitoring eine andere Art der Datenaggregation vorgesehen: „Die Trendermittlungen sind auf der Grundlage des fünfzigsten Perzentils der Messwerte eines Jahres...“ durchzuführen (Anlage 13 der OGewV (2016)).

Bei der Auswertung des Trends sind gegebenenfalls Normalisierungen der Daten vorzunehmen (beispielsweise eine Fettnormalisierung für lipophile organische Stoffe; siehe Kapitel 3.14.1, 4.9.2 und 6.11). Eine Normalisierung der Gehalte der lipophilen prioritären Stoffe ist insbesondere dann sinnvoll, wenn sich die Fische verschiedener Jahre in ihrem Fettgehalt unterscheiden.

6.11 Sollen die Analysendaten normalisiert werden?

6.11.1 Normalisierung auf einen einheitlichen Fettgehalt

Für lipophile Stoffe wird häufig eine Normalisierung auf den Fettgehalt der Fische durchgeführt, um eine bessere Vergleichbarkeit der Daten zu erreichen. Für die Überprüfung des Einhaltens einer UQN erscheint es aber sinnvoller, keine Normalisierung vorzunehmen. Das Ziel des UQN-Vergleichs, nämlich das Risiko für Mensch oder Spitzenprädatör bei Aufnahme der jeweils am Standort vorkommenden Fische zu bewerten, lässt sich mit den tatsächlich gemessenen Konzentrationen am besten erreichen. Eine Normalisierung auf einen einheitlichen Fettgehalt kann für die Trendauswertung sinnvoll sein.

Für lipophile Stoffe (d.h. für fast alle für das Monitoring in Fischen vorgesehenen prioritären Stoffe mit Ausnahme von PFOS und Quecksilber) wird häufig eine Normalisierung auf den Fettgehalt des Organismus bzw. des Gewebes durchgeführt (EC 2014), um die Vergleichbarkeit der Daten zu erhöhen. Teilweise erfolgt die Fettnormalisierung durch Bezug auf den reinen Lipidanteil (Angabe z.B. als $\mu\text{g/g}$ Lipid). Alternativ kann auch eine Umrechnung auf Gewebe mit einem definierten Fettgehalt erfolgen (Angabe z.B. als $\mu\text{g/kg}$ Frischgewicht für einen Fisch mit einem Fettgehalt von 5 %; EC (2011), EC (2014)). Im letzteren Fall kann ein direkter Vergleich der Belastung mit der entsprechenden Umweltqualitätsnorm vorgenommen werden.

Allerdings ist zu hinterfragen, ob der vorgeschlagene Zielwert von 5 % Fett im Frischgewicht relevant ist. Die Fischfilets in dieser Untersuchung haben mit 1,5 % im Mittel deutlich niedrigere Fettgehalte (Kapitel 4.2.8; vergleiche auch Tabelle A 10 im Anhang mit Literaturdaten). Wenn die Normalisierung auf Filetkonzentrationen erfolgen soll, wäre ein Fettgehalt, wie er üblicherweise in Filets gefunden wird, sinnvoller.

Wie in Kapitel 4.9.2 diskutiert, ist eine Korrelation zwischen Fettgehalt und jeweiligem Schadstoffgehalt Voraussetzung für die Normalisierung auf den Fettgehalt (Hebert und Keenleyside 1995). In der vorliegenden Untersuchung fand sich keine Korrelation zwischen Fett- und Stoffgehalten, wenn die Daten aller Probenahmestellen gemeinsam betrachtet wurden. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass eine Fettnormalisierung trotzdem zulässig ist, da die Forderung nach einer Korrelation zwischen Stoff- und Fettgehalten nur sinnvoll erscheint, wenn die Organismen einer ähnlichen Belastung ausgesetzt sind. Ist die Exposition unterschiedlich, reichern sich in den höher exponierten Fischen größere Stoffmengen an (z.B. zu erkennen an der hohen Belastung der Elbe-Fische mit HCB). Betrachtet man nur die Daten eines Standorts, so finden sich teilweise signifikante Korrelationen zwischen Fettgehalten und Konzentrationen lipophiler Stoffe (siehe Kapitel 4.9.2).

Für die Überprüfung des Einhaltens einer UQN erscheint es aber sinnvoller, keine Normalisierung vorzunehmen. Letztendlich ist es das Ziel eines UQN-Vergleichs, das Risiko für Mensch oder Spitzenprädatör bei Aufnahme der jeweils am Standort vorkommenden Fische zu bewerten. Dies lässt sich mit den tatsächlich gemessenen Konzentrationen am besten darstellen. Eine Normalisierung könnte die Bewertung verfälschen.

Für andere Fragestellungen ist eine Fettnormalisierung aber durchaus sinnvoll, beispielsweise, wenn bei einem räumlichen Vergleich die Belastung verschiedener Standorte verglichen werden soll. Durch die Normalisierung können Effekte unterschiedlicher Fettgehalte von Fischen bzw. Fischspezies, die beispielsweise durch unterschiedliche Nahrungsangebote an verschiedenen Standorten entstehen können, ausgeglichen werden. Auch der Vergleich verschiedener Fischarten mit unterschiedlichen

Fettgehalten oder unterschiedlich lipidreicher Gewebe eines Organismus werden durch eine Fettnormalisierung prinzipiell möglich.

Für das Trendmonitoring wird häufig eine Fettnormalisierung eingesetzt, um Effekte durch unterschiedliche Fettgehalte von Fischen im Untersuchungszeitraum auszugleichen (beispielsweise in (Fliedner et al. 2016b, Nyberg et al. 2014, Rüdell et al. 2013, Rüdell et al. 2017)).

6.11.2 Normalisierung auf eine einheitliche Trockenmasse

Für Quecksilber und PFOS wird die Normalisierung auf eine einheitliche Trockenmasse als Möglichkeit diskutiert, unterschiedliche Datensätze vergleichbarer zu machen. Für die Überprüfung der Einhaltung einer UQN erscheint es aber generell sinnvoller, keine Normalisierung vorzunehmen, sondern die tatsächlich gemessenen Konzentrationen zu verwenden (siehe auch 6.11.1). Die hier im Projekt erhobenen Daten zeigen, dass die Normalisierung auf eine einheitliche Trockenmasse zwar für PFOS, nicht aber für Quecksilber zu einer geringen Angleichung von Filet- und Ganzfischdaten führt. Eine Angleichung der Belastungsdaten unterschiedlicher Spezies wird mit der Normalisierung auf eine einheitliche Trockenmasse nicht erreicht. Für eine Trendauswertung kann aber eine Normalisierung auf einen einheitlichen Trockenmasseanteil sinnvoll sein.

Für Quecksilber und PFOS wird im EU-Monitoring-Leitfaden 32 (EC 2014) die Normalisierung auf eine einheitliche Trockenmasse als Möglichkeit aufgeführt, unterschiedliche Datensätze vergleichbarer zu machen. Als Standardwert wird ein Trockenmasseanteil von 26 % im Frischgewicht genannt.

Die Normalisierung auf eine einheitliche Trockenmasse ist besonders effektiv, wenn unterschiedliche Gewebe verglichen werden (hier: Filet und Ganzfisch), die sehr verschiedene Trockenmassenanteile haben (siehe Kapitel 4.2.9, Tabelle 14). Die Ganzfisch-Mischproben wiesen mit ca. 20 - 29 % einen höheren Trockenmasseanteil auf als die Filet-Mischproben (ca. 14 - 20 %). Auch zwischen den Fischarten wurden Unterschiede festgestellt (Kapitel 4.2.9).

Auch hier ist zu hinterfragen, ob der vorgeschlagene Zielwert von 26 % Trockenmassenanteil relevant ist. Wenn die Normalisierung auf Filetkonzentrationen erfolgen soll, wäre ein Trockenmassenanteil im Bereich von 14 - 20 % sinnvoller.

Die hier im Projekt erhobenen Daten zeigen, dass die Normalisierung auf eine einheitliche Trockenmasse zwar für PFOS, nicht aber für Quecksilber, zu einer, wenn auch nur geringen, Angleichung von Filet- und Ganzfisch-Daten führt. Da die Trockenmasse-Normalisierung insbesondere zu einem Anstieg der Filetbelastung führt, erhöht sich die im Vergleich zum Ganzfisch höhere Quecksilberkonzentration weiter. Eine Angleichung der Belastungsdaten unterschiedlicher Spezies wird mit der Normalisierung auf eine einheitliche Trockenmasse nicht erreicht. Insgesamt hatte die Trockenmassenormalisierung geringere Effekte auf die Angleichung zwischen Filet und Ganzfisch als die Fettnormalisierung bei den lipophilen Stoffen.

6.11.3 Normalisierung auf eine einheitliche Trophiestufe

Eine Normalisierung auf eine einheitliche Trophiestufe (z.B. Raubfische) wird derzeit nicht empfohlen, da die Unsicherheit der momentan verfügbaren trophischen Magnifikationsfaktoren (TMF), die in die Kalkulation eingehen, zu groß ist. Generell würde diese Normalisierung, sofern keine Raubfische untersucht werden, zu - teilweise deutlich - höheren Belastungswerten für prioritäre Stoffe führen. Für den Vergleich der Belastungen verschiedener Fischarten an unterschiedlichen Standorten kann eine Normalisierung auf eine einheitliche Trophiestufe sinnvoll sein, vorausgesetzt, ein für das betrachtete Ökosystem relevanter TMF für den jeweiligen Stoff ist verfügbar. Für die Überprüfung des Einhaltens einer UQN erscheint es aber generell sinnvoller, keine Normalisierung vorzunehmen sondern die tatsächlich gemessenen Konzentrationen zu verwenden (siehe auch 6.11.1).

Eine weitere Normalisierung, die im EU-Monitoring-Leitfaden 32 (EC 2014) diskutiert wird, ist die auf eine relevante trophische Position. Die für Biota abgeleiteten Umweltqualitätsnormen beziehen sich auf „wichtige“ Glieder der Nahrungskette: die zu beprobenden Fische sollten also einer Trophiestufe angehören, die je nach Schutzgut von Spitzenprädatoren aufgenommen bzw. vom Menschen verzehrt werden. Der EU-Leitfaden empfiehlt für Binnengewässer die Trophiestufe 4 (Raubfische). Falls Fische anderer Trophiestufen beprobt werden, kann eine Umrechnung erfolgen, sofern ein trophischer Magnifikationsfaktor (TMF) für den jeweiligen Stoff bekannt ist. Ein entsprechender Algorithmus wird in einem Anhang des EU-Monitoring-Leitfadens 32 (EC 2014) beschrieben, der auch die Fettnormalisierung für lipophile prioritäre Stoffe bzw. die Trockenmassennormalisierung für PFOS und Quecksilber einschließt (siehe Formeln in Kapitel 3.14.3).

Da die Trophiestufe von Organismen von verschiedenen Faktoren beeinflusst wird, kann allenfalls in erster Näherung auf publizierte Werte (z.B. aus Froese und Pauly (2018)) zurückgegriffen werden. Üblicherweise erfolgt eine Bestimmung der trophischen Position mittels der Analyse des Verhältnisses von stabilen Isotopen (vor allem $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) im Vergleich zu einem aus demselben Ökosystem stammenden Referenzorganismus, z.B. Muscheln, denen eine trophische Position von 2 zugeordnet wird (Jardine et al. 2006, Post 2002). Alternativ können auch Schwebstoffe oder Sediment als Referenz herangezogen werden, denen die trophische Position von 1 zugeordnet wird (siehe z.B. Nguetseng et al. (2015) oder Lake et al. (2018)).

Wie erwähnt, wird für die Trophiestufen-Normalisierung ein stoffspezifischer trophischer Magnifikationsfaktor (TMF) benötigt, der die Anreicherung im Nahrungsnetz beschreibt. Im Idealfall wird dieser für das jeweilige Nahrungsnetz bestimmt. Ist dies nicht praktikabel, sollte ein geeigneter TMF-Wert aus Literaturdaten recherchiert werden. Ein nicht passender TMF kann die Unsicherheit der Normalisierung stark erhöhen. Das mögliche Vorgehen zur Auswahl eines geeigneten TMF für die Anwendung im WRRRL-Kontext wird von Kidd et al. (2018) beschrieben. Bislang gibt es allerdings nur wenige TMF-Daten für die hier relevanten prioritären Stoffe (siehe Kapitel 3.14.3). Diese Faktoren weisen zudem häufig eine große Variabilität auf oder beruhen bei Summenparametern teilweise nur auf einzelnen Kongeneren oder Diastereomeren.

6.12 Wie häufig sollen Probenahmen erfolgen?

Eine einmalige Fischbeprobung zu einem geeigneten Zeitpunkt in einem Untersuchungsjahr wird für das Biotamonitoring als ausreichend erachtet. Für das Trendmonitoring sollten die Beprobungen immer im gleichen zeitlichen Abstand durchgeführt werden. Um möglichst schnell gesicherte Trends zu erhalten, sind jährliche Probenahmen sinnvoll.

Gemäß der OGewV (2016) sollen Beprobungen zur Überwachung der in Biota zu untersuchenden prioritären Stoffe mindestens einmal in sechs Jahren erfolgen. In jedem Untersuchungsjahr sollen ein- bis zwei Probenahmen erfolgen. Für die Stoffe bzw. Stoffgruppen PBDE, Quecksilber, PFOS, PAK, Heptachlor und -epoxid sowie PCDD/F + dl- PCB besteht die Möglichkeit einer weniger intensiven Überwachung, falls bereits vorliegende Monitoringdaten eine konstante Belastung belegen (OGewV 2016).

Für das Trendmonitoring (prioritäre Stoffe und weitere Stoffe nach OGewV) sollen mindestens einmal in drei Jahren Beprobungen erfolgen (ebenfalls ein- bis zwei Probenahmen pro Untersuchungsjahr). Da für eine Trendauswertung gemäß den Vorgaben der OGewV (2016) mindestens Daten aus fünf Jahren erforderlich sind, ist diese bei einer dreijährigen Probenahmefrequenz frühestens nach 12 Jahren möglich.

Erfahrungen aus mehr- bzw. langjährigen Biotamonitoring-Untersuchungen zeigen, dass eine einmalige Probenahme von Fischen außerhalb der Laichzeit pro Untersuchungsjahr die Erfassung signifikanter Trends erlaubt (z.B. Lepom et al. (2012), Rüdell et al. (2012), Fließner et al. (2016b)).

6.13 Welche Daten sollen genutzt werden, wenn mehrerer Fischarten an einem Standort untersucht werden?

Wenn Messdaten zu Stoffgehalten prioritärer Stoffe für mehrere Fisch-Mischproben eines Standorts vorliegen, soll gemäß OGeWV (2016) der arithmetische Mittelwert zum UQN-Vergleich genutzt werden. So könnte prinzipiell auch für Mischproben verschiedener Fischarten verfahren werden. Alternativ könnte nur der höchste Wert als *worst case* berichtet werden (oder auch die Daten für die Fischart mit der höchsten Trophiestufe). Am sinnvollsten erscheint ein risikobasiertes Vorgehen, bei dem nur die Ergebnisse derjenigen Fischart berücksichtigt werden, die im Hinblick auf das für den jeweiligen Stoff geltende Schutzgut (Mensch/Spitzenprädatör) am relevantesten ist.

Wenn mehrere Fischarten an einem Standort in ausreichender Abundanz vorkommen, kann das Biotamonitoring mit unterschiedlichen Fischarten durchgeführt werden. Die meisten der im RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016) vorgeschlagenen Arten haben trophische Positionen von etwa 3 - 3,5 (siehe auch Kapitel 6.2).

Beim Vorliegen von Daten mehrerer Mischproben ist gemäß OGeWV (2016) eine Mittelwertbildung vorgesehen („Bei der Untersuchung von mehreren Poolproben wird der arithmetische Mittelwert der gemessenen Konzentrationen gebildet und mit der Biota-UQN verglichen“). Allerdings ist bislang nicht geklärt, welcher Wert für den UQN-Vergleich herangezogen werden soll, wenn Messdaten von Mischproben verschiedener Fischarten vorliegen (dieser Fall wird in der OGeWV nicht explizit beschrieben). Eine Möglichkeit wäre, den Mittelwert aller untersuchten Fischproben zu bilden. Alternativ könnte nur der höchste Wert als *worst case* berichtet oder die Daten der Fischart mit der höchsten Trophiestufe verwendet werden. Weiterhin könnten auch nur die Ergebnisse derjenigen Fischart berücksichtigt werden, die im Hinblick auf das für den Stoff geltende Schutzgut (Mensch/Spitzenprädatör) am relevantesten ist.

6.14 Welche Daten sollen zusammen erfasst und gespeichert werden?

Es wird empfohlen, die Originalmessdaten der prioritären Stoffe zusammen mit allen relevanten Parametern gemeinsam zu speichern, so dass gegebenenfalls eine Umrechnung (z.B. Normalisierung) auf Basis dieses Datensatzes erfolgen kann. Es wird vorgeschlagen, mindestens die folgenden Daten bzw. Metadaten zu erfassen: Fischart, Fischalter, Fischlänge, Fischgewicht, Geschlecht, tatsächliche trophische Position, Fettgehalt, Trockenmasseanteil, untersuchtes Gewebe, Angabe, ob Einzelfische oder Mischproben untersucht wurden, Fischanzahl, Art der Mischprobenbildung (gewichtet nach Fischmassenanteil oder gleiche Anteile), Stoffe, Mittelwerte der Stoffkonzentrationen, Art der Mittelwertberechnung bei Einzelfischen (gewichtet nach Fischmassen oder gleiche Anteile), Standardabweichungen.

Die Berechnung möglicher Mittelwerte aus Daten von Einzelfischen oder verschiedener Mischproben erfolgt gemäß OGeWV (2016) (siehe auch Kapitel 6.9). Für andere Fragestellungen kann es aber auch sinnvoll sein, statt der Originaldaten (bezogen auf Frischgewicht) normalisierte Daten zu verwenden (je nach Schadstoff auf Trockenmasse oder Fettgehalt bezogen sowie eventuell Normalisierung auf eine definierte trophische Position; EC (2014)).

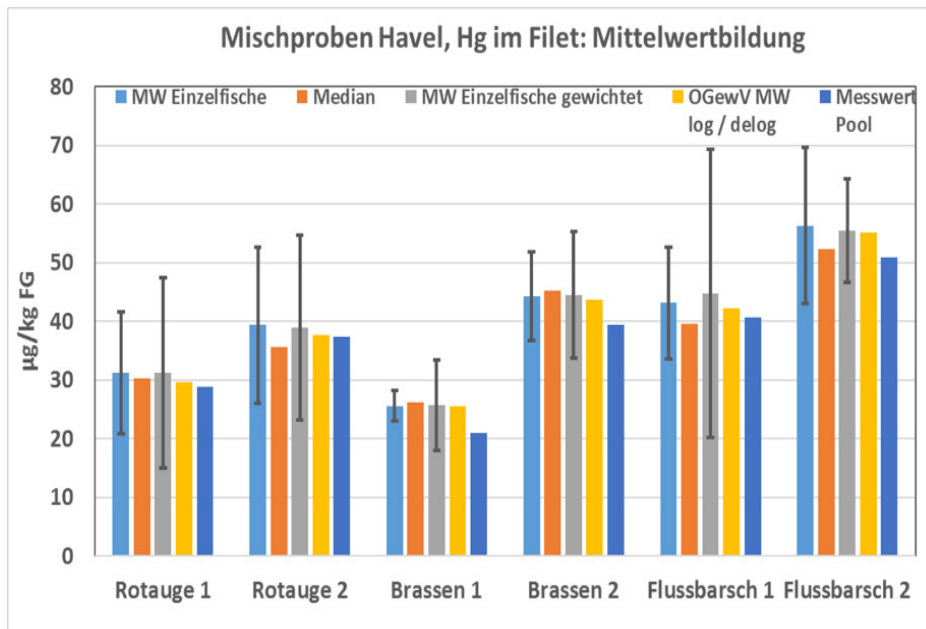
Gemäß OGeWV (2016) sind je nach Art der Daten und Verwendungszweck drei unterschiedliche Aggregationswerte zu bilden (siehe auch Kapitel 4.5.3). Nach Abschnitt 3.2.3 der OGeWV wird für die Mittelwertbildung aus mehreren Einzelfisch-Daten der entlogarithmierte Wert des arithmetischen Mittelwerts der logarithmierten Konzentrationen zum Vergleich mit der UQN verwendet (Fall 1). Liegt nur der Messwert einer Poolprobe vor, wird dieser direkt verwendet. Beim Vorliegen mehrerer Poolproben wird der arithmetische Mittelwert der gemessenen Konzentrationen gebildet und mit der Biota-UQN verglichen (Fall 2). Nach Anlage 13 der OGeWV hat die Ermittlung langfristiger Trends auf

der Grundlage des fünfzigsten Perzentils der einzelnen Messwerte eines Jahres zu erfolgen (Fall 3). Bei Fischen sind je Fischart mindestens zehn Individuen einer definierten Größenklasse zu verwenden. Alternativ können auch hier die Messdaten einer Mischprobe genutzt werden. Wie die Mischprobe gebildet werden soll (aus gleichen Anteilen oder proportional zu ihrem Anteil an der Gesamtmasse aller Fische, d.h. entsprechend einem gewichteten Mittelwert) wird in der OGewV nicht spezifiziert.

In Abbildung 15 ist exemplarisch für einen Datensatz dargestellt, wie sich unterschiedliche Arten der Mittelwertbildung auf das Ergebnis auswirken. Verglichen werden: Mittelwert berechnet aus den Messdaten der Einzelfische; Median berechnet aus den Messdaten der Einzelfische (gemäß OGewV anzuwenden für die Trendermittlung; siehe oben, Fall 3); gewichteter Mittelwert berechnet aus den Messdaten der Einzelfische (größere Fische gehen zu einem proportional höheren Anteil ein); und Berechnung des Mittelwerts nach OGewV (2016) mittels logarithmieren/delogarithmieren (zu verwenden für den Abgleich mit der UQN; siehe oben Fall 1). Zum Vergleich ist zudem der tatsächliche Messwert der Mischproben aufgeführt (entsprechend dem gewichteten Mittelwert).

Der Vergleich in Abbildung 15 zeigt, dass die Unterschiede bei den verschiedenen Methoden der Mittelwertbildung unter ca. ±10 % liegen. Außerdem fällt auf, dass der berechnete gewichtete Mittelwert höher liegt als der tatsächliche Messwert der Mischprobe (vermutlich aufgrund von Schwierigkeiten bei der Homogenisierung, siehe auch Kapitel 4.8). Somit sind die Unterschiede zwischen den verschiedenen Berechnungsarten - im Vergleich zur gesamten Messunsicherheit - nur gering. Trotzdem sollte die Ergebnisangabe vereinheitlicht werden, um diesbezügliche Unsicherheiten durch eine klare Vorgabe zu vermeiden. Es wird vorgeschlagen, einen gewichteten Mittelwert zu bilden, der die beste Vergleichsmöglichkeit zu gewichteten Mischproben darstellt (zur Begründung der Nutzung gewichteter Mischproben siehe Kapitel 6.9).

Abbildung 15: Berechnung des Mittelwerts und Medians der Quecksilberkonzentration am Beispiel der Filet-Mischproben der Fische von der Havel im Vergleich zu den Messwerten der Mischproben.



Quelle: Eigene Darstellung, Fraunhofer IME. Die aggregierten Werte wurden auf Basis der im Projekt erhobenen Ergebnisse aus den Messdaten der Einzelfische berechnet: MW Einzelfische - Mittelwert ± Stdabw.; Median; gewichteter Mittelwert der Einzelfische ± Stdabw.; Berechnung des Mittelwerts mittels logarithmieren/delogarithmieren; tatsächlicher Messwert der gebildeten gewichteten Mischprobe.

Aus Transparenzgründen erscheint es sinnvoll, die Originaldaten zusammen mit allen relevanten Parametern (Trockenmasse bzw. Fettgehalt, gegebenenfalls experimentell bestimmte trophische Position des beprobten Fisches) gemeinsam zu berichten, so dass später noch eine Datenaggregation oder Normalisierung der Messwerte erfolgen kann (siehe Kapitel 6.11).

Im RAKON-Arbeitspapier IV.3 (LAWA-AO 2016) werden folgende Parameter genannt, die zur Probencharakterisierung an jedem Fisch erhoben werden sollen, da sie für die Interpretation der Analyseergebnisse von hoher Bedeutung sind: Gewicht [g], Gesamtlänge (Kopfende bis Schwanzspitze) [cm], Korpulenzfaktor (aus Gewicht und Länge zu berechnen), Fettgehalt der zu untersuchenden Probe (Einzel- oder Poolprobe), Trockenmasse der zu untersuchenden Probe (Einzel- oder Poolprobe), Alter, Angaben zum Gesundheitszustand bei Auffälligkeiten. Allerdings erscheinen nicht alle Parameter erforderlich für die Berichterstattung (Angaben zum Gesundheitszustand bei Auffälligkeiten: wenn der Fisch aufgrund von Beobachtungen als nicht geeignet erscheint, sollten die Daten nicht genutzt werden) oder sind redundant (Korpulenzfaktor, da er aus Gewicht und Fischlänge berechnet werden kann).

Hinsichtlich der Daten, die die Einrichtungen der Bundesländer an das Umweltbundesamt melden werden, gibt es derzeit nur die Festlegung, die jeweiligen Gewebekonzentrationen der prioritären Stoffe zu berichten. Für die interne Datenhaltung und um bessere Vergleichsmöglichkeiten bzw. Möglichkeiten zur Durchführung von Normalisierungen zu haben, wird vorgeschlagen, zu den Konzentrationsangaben der prioritären Stoffe (in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Frischgewicht) auch mindestens die folgenden Meta-Daten zu erfassen (fett gedruckt: besonders relevante Parameter):

- ▶ **Fischspezies,**
- ▶ **Fischalter,**
- ▶ **Fischlänge,**
- ▶ Fischgewicht,
- ▶ soweit bestimmt, das Geschlecht,
- ▶ soweit bestimmt, die tatsächliche trophische Position,
- ▶ **Fettgehalt,**
- ▶ **Trockenmasseanteil,**
- ▶ **untersuchtes Gewebe (Filet, Leber, Ganzfisch),**
- ▶ **Art der Probe (Einzelfische oder Mischproben)**
- ▶ Fischanzahl, deren Daten gemittelt bzw. zu einer Mischprobe verarbeitet wurden,
- ▶ **Art der Mischprobenbildung (gewichtete Anteile oder proportional)**
- ▶ **Arithmetische Mittelwerte der Stoffkonzentrationen (für Einzelfischdaten)**
- ▶ **Durch logarithmierten/delogarithmieren gebildete Mittelwerte nach OGeV (2016)**
- ▶ **Mediane der Stoffkonzentrationen (für Einzelfischdaten)**
- ▶ **Art der Mittelwertberechnung (gewichtete Anteile oder proportional)**
- ▶ **Standardabweichungen.**

6.15 Für welche weiteren Stoffe ist ein Trendmonitoring in Biota sinnvoll?

Für Stoffe, die für ein Biotamonitoring gemäß UQN-Richtlinie (EU 2013) vorgesehen sind, erscheint es sinnvoll, das Trendmonitoring ebenfalls für diese Matrix durchzuführen.

Zur Entscheidung darüber, für welche weiteren Stoffe ein Trendmonitoring in Biota vorzusehen ist, sind in Tabelle 35 die Biokonzentrationsfaktoren (BCF) in Fischen und die Logarithmen der Verteilungskoeffizienten n-Oktanol/Wasser ($\log K_{ow}$) angegeben. Die Daten wurden mittels quantitativer Struktur-Wirkungsbeziehungen abgeschätzt, sofern keine experimentellen Daten vorlagen (US EPA 2012). Allerdings ist für einige Stoffe (z.B. Tributylzinnverbindungen) fraglich, ob die Modelle für die Abschätzungen sinnvoll anzuwenden sind. Dennoch kann die Übersicht als erste Orientierung dienen.

In einer Untersuchung für das Österreichische Lebensministerium wurden für eine Reihe der nun für das Trendmonitoring vorhergesehenen Stoffe Vorschläge erarbeitet, in welcher Matrix (Schwebstoffe bzw. Biota) diese am sinnvollsten zu messen sind (betrachtete Aspekte: Verteilungsverhalten der Stoffe, BCF sowie Empfindlichkeit der analytischen Methoden in den verschiedenen Matrices; Rüdel et al. (2007)). Die Stoffe mit Empfehlungen hinsichtlich Biotamonitoring sind ebenfalls in Tabelle 35 aufgeführt. Für ein Fischmonitoring sind demnach insbesondere solche Stoffe geeignet, die einen relevanten Biokonzentrationsfaktor aufweisen (gewähltes Kriterium: BCF > 100). Bei Stoffgruppen wird sowohl aus Kostengründen, als auch wegen der besseren Vergleichsmöglichkeiten empfohlen, alle Bestimmungen in einer Matrix durchzuführen, auch wenn diese für einzelne Stoffe dieser Gruppe eventuell nicht optimal ist (siehe z.B. PBDE mit teilweise niedrigem BCF, Tabelle 35).

Im WRRL-Monitoring-Leitfaden 25 (EC 2010) werden für folgende Stoffe Biotaprobe als bevorzugte Untersuchungsmatrix für das Trendmonitoring aufgeführt: PBDE, C₁₀₋₁₃-Chloralkane, Fluoranthren, Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien, Hexachlorcyclohexan-Isomere, Quecksilber/Quecksilberverbindungen, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und Tributylzinnverbindungen. Die Beurteilung der relevanten Matrix erfolgte hier ebenfalls auf Basis von log K_{OW} und BCF. Sediment und Schwebstoff werden für die meisten dieser Stoffe aber ebenfalls als geeignete Matrix angegeben.

Zur konsistenten Umsetzung des WRRL-Monitorings erscheint es sinnvoll, das Trendmonitoring dieser Stoffe ebenfalls in Fischen durchzuführen. Für die meisten dieser für das Trendmonitoring vorgesehenen Stoffe gibt es bereits Methoden für die analytische Bestimmung in Biota. Eine analytische Herausforderung ist derzeit noch die Untersuchung der C₁₀₋₁₃-Chloralkane. Bei den PAK besteht noch Untersuchungsbedarf, um die Relevanz der möglichen Metabolisierung im Fisch zu klären.

Beiträge zur Klärung solcher Fragen könnten durch Untersuchungen an den hier gewonnenen Fischmischproben geleistet werden, von denen noch Material für weitere Analysen zur Verfügung steht (Lagerung bei Tiefsttemperaturen im Cryo-Archiv). Vorteil dabei ist die schon durchgeführte Charakterisierung der Proben (biometrische Daten, Fettgehalt, trophische Position bekannt) sowie die schon vorliegenden Konzentrationen einer Reihe von prioritären Stoffen, die als „Benchmark“ für Vergleiche dienen können.

Tabelle 35: Liste von Stoffen, für die ein Trendmonitoring in Biota vorgesehen ist. Angegeben sind log K_{OW}, BCF und log K_{OC}.

Stoffname	CAS Nr.	log K _{OW}	BCF (L/kg FG)
Polybromierte Diphenylether (PBDE); nur Tetra-, Penta-, Hexa- und Heptabromdiphenylether	40088-47-9	6,05 (exp.)	5505
	32534-81-9	6,84 (exp.)	7376
	36483-60-0	7,40 (exp.)	1971
	68928-80-3	9,44	77,62
Hexachlorbenzol (HCB)	118-74-1	5,73 (exp.)	15890
Hexachlorbutadien (HCBd)	87-68-3	4,78 (exp.)	4798
Hexachlorcyclohexan (Summe der α-, β-, γ- und δ-Isomere)	608-73-1	3,72 - 4,14 (exp.)	1322
Quecksilber (Hg)	7439-97-6	- ^{\$}	-
Pentachlorbenzol	608-93-5	5,17 (exp.)	7745
Tributylzinnverbindungen (als Tributylzinn-Kation)	36643-28-4	4,10 (exp.)	337,7
Dicofol	115-32-2	5,02 (exp.)	6785

Stoffname	CAS Nr.	log K _{ow}	BCF (L/kg FG)
Perfluoroktansulfonsäure und ihre Derivate (PFOS)	1763-23-1	4,49	1715
Quinoxifen	124495-18-7	4,66 (exp.)	1233
Dioxine und dioxin-ähnliche Verbindungen (PCDD/F + dl-PCB)			
2,3,7,8-TetraCDD	1746-01-6	6,80 (exp.)	6270
2,3',4,4',5-PentaCB (PCB 118)	31508-00-6	7,12 (exp.)	6465
Hexabromcyclododecan (HBCDD; α-, β-, γ-Diastereomere)	25637-99-4 (134237-50-6 134237-51-7 134237-52-8)	7,74	2261
Heptachlor und Heptachlorepoxyd	76-44-8 1024-57-3	5,47 (exp.) 4,98 (exp.)	6442 6836

Quellen: EU (2013), OGeWV (2016). Daten für log K_{ow}, BCF (Arnot-Gobas-Methode) abgeschätzt mittels EPI-Suite (US EPA 2012). exp.- Experimenteller Wert gemäß der in EPI-Suite integrierten Datenbank (US EPA 2012). FG - Frischgewicht. [§] Nach Rüdell et al. (2007). [§] Bei Metallen ist die Angabe eines log K_{ow} nicht sinnvoll. - Keine Daten (bzw. keine Abschätzung möglich).

7 Danksagungen

Die Autoren danken den folgenden Personen und Institutionen:

- ▶ Für die organisatorische Unterstützung bei den Probenahmen:
 - Campingplatz Drakenburg (Weser);
 - NLWKN Niedersächsische Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz Hildesheim, Herrn Dr. D. Steffen;
 - LAVES Niedersächsische Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Herrn L. Meyer;
 - Fischereiamt Berlin, Herrn J. Grzegorzewski;
 - Senatsverwaltung für Umwelt, Berlin, Frau D. von Seggern;
 - Landesamt für Umwelt Bayern, Frau G. Buchmeier;
 - FGG Elbe;
 - LUNG Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie, Herrn C. Engelke;
 - IfAÖ Institut für Angewandte Ökosystemforschung GmbH Neubroderstorf, Herrn Dr. J. Gercken;
 - Fischereigenossenschaft Kleines Haff e.V. Ueckermünde;
 - Landesamt für Umwelt Rheinland-Pfalz, Herrn Kroll.
- ▶ Für die gute Zusammenarbeit unseren Kooperationspartnern:
 - agroisolab GmbH, Jülich (Stabilisotopenanalytik);
 - Büro für Fisch- und Gewässerökologie, Dipl. Biol. Sven Oesmann (Beprobung an der Elbe),
 - Institut für Angewandte Ökologie Dr. Schwevers, Kirtorf-Wahlen (Fischalterbestimmungen);
 - Eurofins GfA Lab Service GmbH (Analytik organischer Stoffe).
- ▶ Arne Hein, Jan Koschorreck und Eberhard Küster für die Unterstützung beim Sezieren der Fische aus dem Wannsee.
- ▶ Dem gesamten UPB-Team des Fraunhofer IME für die engagierte Durchführung der Probenbearbeitung.

8 Quellenverzeichnis

Adam B, Kirchner T (2017): Altersbestimmung von Fischen anhand von Schuppenproben. Endbericht. Im Auftrag des Fraunhofer IME, 57392 Schmallenberg, Institut für angewandte Ökologie, 36320 Kirtorf-Wahlen.

Adam B, Kirchner T (2018): Altersbestimmung von Fischen anhand von Schuppenproben. Endbericht. Im Auftrag des Fraunhofer IME, 57392 Schmallenberg, Institut für angewandte Ökologie, 36320 Kirtorf-Wahlen.

Bevelhimer MS, Beauchamp JJ, Sample BE, Southworth GR (1997): Estimation of Whole-Fish Contaminant Concentrations from Fish Fillet Data. Technical Report ES/ER/TM-202, Oak Ridge National Laboratory, P.O. Box 2008, Oak Ridge, TN 37831, USA

Bignert A, Eriksson U, Nyberg E, Miller A, Danielsson S (2014): Consequences of using pooled versus individual samples for designing environmental monitoring sampling strategies. Chemosphere 94, 177-182.

Britton JR (2007): Reference data for evaluating the growth of common riverine fishes in the UK. J Appl Ichthyol 23, 555-560. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1439-0426.2007.00845.x>

Cervený D, Zlabek V, Velisek J, Turek J, Grabic R, Grabicova K, Fedorova G, Rosmus J, Lepic P, Randak T (2014): Contamination of fish in important fishing grounds of the Czech Republic. Ecotoxicol Environ Saf 109, 101-109.

DIN_32645 (2008): Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung, Beuth Verlag, Berlin

DIN_EN_ISO/IEC_17025 (2005): Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2005), Beuth-Verlag, Berlin

EC (2010): Guidance document no. 25 on chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2010 - 041. ISBN 978-92-79-16224-4, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg. <https://circabc.europa.eu/sd/a/7f47ccd9-ce47-4f4a-b4f0-cc61db518b1c/Guidance%20No%2025%20-%20Chemical%20Monitoring%20of%20Sediment%20and%20Biota.pdf>

EC (2011): Guidance document no. 27: Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. ISBN 978-92-79-16228-2, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg. <https://circabc.europa.eu/sd/a/0cc3581b-5f65-4b6f-91c6-433a1e947838/TGD-EQS%20CIS-WFD%2027%20EC%202011.pdf>

EC (2014): Guidance document no. 32 on biota monitoring: (the implementation of EQSbiota) under the Water Framework Directive. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2014 - 083. ISBN 978-92-79-44634-4, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg. <https://circabc.europa.eu/sd/a/62343f10-5759-4e7c-ae2b-12677aa57605/Guidance%20No%2032%20-%20Biota%20Monitoring.pdf>

EG (2000): Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik, Amtsblatt Nr. L 327 vom 22/12/2000 S. 0001 - 0073. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32000L0060&qid=1448305385788&from=EN>

EG (2008): Richtlinie 2008/105/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG, Amtsblatt der Europäischen Union L 348/84 vom 24.12.2008. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0105&qid=1448303700263&from=EN>

EG (2009): Richtlinie 2009/90/EG der Kommission vom 31. Juli 2009 zur Festlegung technischer Spezifikationen für die chemische Analyse und die Überwachung des Gewässerzustands gemäß der Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates, Amtsblatt der Europäischen Union L 201/36 1.8.2009. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0090&qid=1448306503720&from=EN>

EU (2013): Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik, Amtsblatt der Europäischen Union L 226/1 24.8.2013. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32013L0039&qid=1448306184262&from=EN>

EU (2014): Verordnung (EU) Nr. 589/2014 der Kommission vom 2. Juni 2014 zur Festlegung der Probenahmeverfahren und Analysemethoden für die Kontrolle der Gehalte an Dioxinen, dioxinähnlichen PCB und nicht dioxinähnlichen PCB in bestimmten Lebensmitteln sowie zur Aufhebung der Verordnung (EU) Nr. 252/2012, Amtsblatt der Europäischen Union L 164, 3.6.2014, p. 18-40. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014R0589&from=DE>

EU (2017): Verordnung (EU) 2017/644 der Kommission vom 5. April 2017 zur Festlegung der Probenahmeverfahren und Analysemethoden für die Kontrolle der Gehalte an Dioxinen, dioxinähnlichen PCB und nicht dioxinähnlichen PCB in bestimmten Lebensmitteln sowie zur Aufhebung der Verordnung (EU) Nr. 589/2014, Amtsblatt der Europäischen Union L 92, 6.4.2017, p. 9–34. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32017R0644&from=de>

Exponent (2003): Fish Contaminant Monitoring Program: Review and Recommendations. Prepared for Michigan Department of Environmental Quality, Lansing, Michigan, USA, Exponent, 15375 SE 30th Place, Suite 250, Bellevue, WA 98007, USA. http://www.michigan.gov/documents/deq/wrd-fcmp-fcmpfinal_445634_7.pdf

Fauxneld S, Danielsson S, Nyberg E, Bignert A (2015): Conversion factors for metals between liver, muscle and whole body in perch. Report nr. 1/2015. Swedish Museum of Natural History, Department of Environmental Research and Monitoring. Pp35. <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:811293/FULLTEXT01.pdf>

FGG_Elbe (2018): Schadstoffuntersuchungen in Biota. Sonderuntersuchungen im Rahmen des KEMP 2016. Projektbericht. Flussgebietsgemeinschaft Elbe. 84 S. https://www.fgg-elbe.de/dokumente/fachberichte.html?file=tl_files/Download-Archive/Fachberichte/Biomonitoring_Fische/2018-05-18_Abschlussbericht_Biotauntersuchung_Homepage.pdf

Fliedner A, Rüdell H, Knopf B, Weinfurter K, Paulus M, Ricking M, Koschorreck J (2014): Spatial and temporal trends of metals and arsenic in German freshwater compartments. Environ Sci Pollut Res 21, 5521-5536.

Fliedner A, Lohmann N, Rüdell H, Teubner D, Wellmitz J, Koschorreck J (2016a): Current levels and trends of selected EU Water Framework Directive priority substances in freshwater fish from the German environmental specimen bank. Environ Pollut 216, 866-876.

Fliedner A, Rüdell H, Teubner D, Buchmeier G, Lowis J, Heiss C, Wellmitz J, Koschorreck J (2016b): Biota monitoring and the Water Framework Directive-can normalization overcome shortcomings in sampling strategies? Environ Sci Pollut Res 23, 21927-21939.

Fliedner A, Rüdell H, Lohmann N, Buchmeier G, Koschorreck J (2018): Biota monitoring under the Water Framework Directive: On tissue choice and fish species selection. Environ Pollut 235, 129-140.

Foekema EM, Kotterman M, Hoek-van Nieuwenhuizen M (2016): Chemische biotamonitoring conform KRW. Methodeontwikkeling en compliance-check 2014/2015. IMARES rapport C082/16. 91 S., IMARES Wageningen UR (University & Research centre), Wageningen, NL

Froese R, Pauly DE (2018): FishBase - A Global Information System on Fishes. World Wide Web electronic publication. Version (06/2018). www.fishbase.org

Hebert CE, Keenleyside KA (1995): To normalize or not to normalize? Fat is the question. Environ Toxicol Chem 14, 801-807. <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/etc.5620140509>

Helm PA, Gewurtz SB, Whittle DM, Marvin CH, Fisk AT, Tomy GT (2008): Occurrence and biomagnification of polychlorinated naphthalenes and non- and mono-ortho PCBs in Lake Ontario sediment and biota. Environ Sci Technol 42, 1024-1031.

HMUKLV (2015): Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie. Bewirtschaftungsplan 2015 – 2021. Hessisches Ministerium für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (HMUKLV), Hrsg. <http://flussgebiete.hessen.de/information/bewirtschaftungsplan-2015-2021/> / http://flussgebiete.hessen.de/fileadmin/dokumente/5_service/BP2015-2021/Anhang3/20151112_Chapeau-Kapitel_der_FGG_Rhein_final.pdf

Houde M, Czub G, Small JM, Backus S, Wang X, Alaei M, Muir DC (2008a): Fractionation and bioaccumulation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) isomers in a Lake Ontario food web. Environ Sci Technol 42, 9397-9403.

Houde M, Muir DC, Kidd KA, Guildford S, Drouillard K, Evans MS, Wang X, Whittle DM, Haffner D, Kling H (2008b): Influence of lake characteristics on the biomagnification of persistent organic pollutants in lake trout food webs. Environ Toxicol Chem 27, 2169-2178.

IKSR (2018): Statistische Auswertung von Messungen zur Kontamination von Biota/Fischen mit Schadstoffen im Einzugsgebiet des Rheins in den Jahren 2014/2015. Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR), Hrsg. Koblenz, 2018. Bericht Nr. 252. Bearbeitet von Fraunhofer IME, Schmallenberg.

https://www.iksr.org/fileadmin/user_upload/DKDM/Dokumente/Fachberichte/DE/rp_De_0252.pdf

Jardine TD, Kidd KA, Fisk AT (2006): Applications, considerations, and sources of uncertainty when using stable isotope analysis in ecotoxicology. *Environ Sci Technol* 40, 7501-7511.

Jardine TD, Kidd KA, O' Driscoll N (2013): Food web analysis reveals effects of pH on mercury bioaccumulation at multiple trophic levels in streams. *Aquat Toxicol* 132-133, 46-52.

Kidd KA, Burkhard LP, Babut M, Borga K, Muir DC, Perceval O, Ruedel H, Woodburn K, Embry MR (2018): Practical Advice for Selecting or Determining Trophic Magnification Factors for Application Under the European Union Water Framework Directive. *Integr Environ Assess Manag* Oct 9, 2018 <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ieam.4102>

Klein R, Paulus M, Tarricone K, Teubner D (2012): Richtlinie zur Probenahme und Probenbearbeitung Brassen (*Abramis brama*). , Universität Trier, FB VI - Biogeographie, 54286 Trier.

https://www.umweltprobenbank.de/upb_static/fck/download/SOP_Brassen.pdf

Kroll L (2018): Das Biotamonitoring in RP, Luxemburg, SL 2015/2017. Präsentation, Fachgespräch "Biotamonitoring nach WRRL". Umweltbundesamt, Berlin, 16.-17.01.2018.

Lake JL, Serbst JR, Kuhn A, Smucker N, Edwards P, Libby A, Charpentier M, Miller K (2018): Use of Stable Isotopes in Benthic Organic Material as a Baseline for Estimating Fish Trophic Positions in Lakes. *Can J Fish Aquat Sci*

Law K, Halldorson T, Danell R, Stern G, Gewurtz S, Alae M, Marvin C, Whittle M, Tomy G (2006): Bioaccumulation and trophic transfer of some brominated flame retardants in a Lake Winnipeg (Canada) food web. *Environ Toxicol Chem* 25, 2177-2186.

LAWA-AO (2016): Rahmenkonzeption Monitoring, Teil B: Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen. Arbeitspapier IV.3. Konzeption für Biota-Untersuchungen zur Überwachung von Umweltqualitätsnormen gemäß RL 2013/39/EU. Stand: 27.10.2016. Die LAWA hat auf ihrer 153. Sitzung am 16./17.03.2017 das vorliegende Arbeitspapier zur Kenntnis genommen und den Ländern zur Anwendung empfohlen.

Lepom P, Irmer U, Wellmitz J (2012): Mercury levels and trends (1993-2009) in bream (*Abramis brama* L.) and zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) from German surface waters. *Chemosphere* 86, 202-211.

Lepom P, Wellmitz J (2018): Quecksilber in Fischen aus deutschen Flüssen und Seen. Präsentation, Fachgespräch "Biotamonitoring nach WRRL". Umweltbundesamt, Berlin, 16.-17.01.2018.

LfU_Bayern (2013): Die Umsetzung der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie in Bayern. Aktualisierung der Bestandsaufnahme 2013 – Ergebnisse. Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU Bayern), Augsburg. 60 S.

https://www.lfu.bayern.de/wasser/wrrl/bestandsaufnahme/docs/fw_k_ergebnistab_risikoanalyse.pdf

LFU_Brandenburg (2016): Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie Beiträge des Landes Brandenburg zu den Bewirtschaftungsplänen und Maßnahmenprogrammen der Flussgebietseinheiten Elbe und Oder für den Zeitraum 2016 – 2021. Ministerium für Ländliche Entwicklung, Umwelt und Landwirtschaft des Landes Brandenburg (MLUL). 200 S.

https://lfu.brandenburg.de/cms/media.php/lbm1.a.3310.de/wrrl_2016_gesamt.pdf

LFULG (2015): Sächsische Beiträge zu den Bewirtschaftungsplänen Elbe und Oder. Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (LFULG), Dresden. 194 S. <https://publikationen.sachsen.de/bdb/artikel/25830/documents/37982>

Liška I, Wagner F, Sengl M, Deutsch K, Slobodnik J (2015): Joint Danube Survey 3. A Comprehensive Analysis of Danube Water Quality. International Commission for the Protection of the Danube River (ICPDR), 2015. 369 S.

https://www.icpdr.org/main/sites/default/files/nodes/documents/jds3_final_scientific_report_2.pdf

LUNG (2016): Trendmonitoring von Schadstoffen in Fischen aus Gewässern Mecklenburg-Vorpommerns, Monitoring 2015, Zusammenfassung 2013 - 2015. Institut für Angewandte Ökosystemforschung GmbH (IfaÖ), Neu Broderstorf, im Auftrag des Landesamtes für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern (LUNG), Güstrow. Schriftenreihe des Landesamtes für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern 2016, Heft 3, 35 S. https://www.lung.mv-regierung.de/dateien/bzg_trendmonitoring_fische_mv_2015.pdf

- Mazzoni M, Bettinetti R, Buffo A, Cappelli F, De Felice B, Parolini M, Polesello S, Valsecchi S (2018): Analytical strategy to study the distribution of Perfluoroalkyl Substances in fish tissue of Italian deep subalpine lakes. Poster, SETAC Europe Conference, Rom (I). 13.-17- Mai 2018
- McCutchan JH, Lewis WM, Kendall C, McGrath CC (2003): Variation in trophic shift for stable isotope ratios of carbon, nitrogen, and sulfur. *Oikos* 102, 378-390. <http://dx.doi.org/10.1034/j.1600-0706.2003.12098.x>
- MDEQ (2002): Fish Collection and Processing Procedure. Fish Contaminant Monitoring Program. Revised GLEAS Procedure #31. , Michigan Department of Environmental Quality, Michigan, USA. http://www.michigan.gov/documents/deq/wrd-swasc-proc31_445628_7.pdf
- Miller A, Bignert A, Porvari P, Danielsson S, Verta M (2013): Mercury in Perch (*Perca fluviatilis*) from Sweden and Finland. *Water Air Soil Pollut* 224:1472
- Nguetseng R, Fliedner A, Knopf B, Lebreton B, Quack M, Rüdél H (2015): Retrospective monitoring of mercury in fish from selected European freshwater and estuary sites. *Chemosphere* 134, 427-434.
- NLWKN (2016): Biota-Schadstoffuntersuchungen in niedersächsischen Gewässern entsprechend der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie. Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN), Hrsg. Bericht. Hildesheim, Januar 2016. 15 S. https://www.nlwkn.niedersachsen.de/download/106310/Biota_Schadstoffuntersuchungen_in_niedersaechsischen_Gewaessern_e_ntsprechend_der_Europaeischen_Wasserrahmenrichtlinie_....._Ausgabe_1_2016.pdf
- Norström K, Viktor T, Palm Cousins A, Rahmberg M (2015): Risks and Effects of the dispersion of PFAS on Aquatic, Terrestrial and Human populations in the vicinity of International Airports. Final report of the RE-PATH project 2009-2014. Report B 2232. IVL, Stockholm (S). [https://www.ivl.se/download/18.343dc99d14e8bb0f58b4ff0/1443169730471/B2232_RE-PATH+FINAL+\(3\).pdf](https://www.ivl.se/download/18.343dc99d14e8bb0f58b4ff0/1443169730471/B2232_RE-PATH+FINAL+(3).pdf)
- Nyberg E, Danielsson S, Eriksson U, Faxneld S, Miller A, Bignert A (2014): Spatio-temporal trends of PCBs in the Swedish freshwater environment 1981-2012. *Ambio* 43 Suppl 1, 45-57.
- Obernolte M (2018): Biota-Monitoring in Schleswig-Holstein. Erfahrungen und Ergebnisse aus 2013 und 2016. Präsentation, Fachgespräch "Biotamonitoring nach WRRRL". Umweltbundesamt, Berlin. 16.-17.01.2018.
- OECD (2012): Bioaccumulation in Fish: Aqueous and Dietary Exposure. OECD Guidelines for Testing of Chemicals. https://www.oecd-ilibrary.org/test-no-305-bioaccumulation-in-fish-aqueous-and-dietary-exposure_5k91hsp7szf8.pdf?itemId=%2Fcontent%2Fpublication%2F9789264185296-en&mimeType=pdf
- OGewV (2016): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung - OGewV) vom 20. Juni 2016. BGBl. I S. 1373. http://www.gesetze-im-internet.de/ogewv_2016/OGewV.pdf
- Pérez-Fuentetaja A, Mackintosh SA, Zimmerman LR, Clapsadl MD, Alae M, Aga DS (2015): Trophic transfer of flame retardants (PBDEs) in the food web of Lake Erie. *Can J Fish Aquat Sci* 72, 1886-1896. <https://doi.org/10.1139/cjfas-2015-0088>
- Peterson SA, Van Sickle J, Hughes RM, Schacher JA, Echols SF (2005): A biopsy procedure for determining filet and predicting whole-fish mercury concentration. *Arch Environ Contam Toxicol* 48, 99-107.
- Peterson SA, Van Sickle J, Herlihy AT, Hughes RM (2007): Mercury concentration in fish from streams and rivers throughout the western United States. *Environ Sci Technol* 41, 58-65.
- Poma G, Roscioli C, Guzzella L (2014): PBDE, HBCD, and novel brominated flame retardant contamination in sediments from Lake Maggiore (Northern Italy). *Environ Monit Assess* 186, 7683-7692.
- Post DM (2002): Using stable isotopes to estimate trophic position: models, methods, and assumptions. *Ecology* 83, 703-718. [http://dx.doi.org/10.1890/0012-9658\(2002\)083\[0703:USITET\]2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1890/0012-9658(2002)083[0703:USITET]2.0.CO;2)
- Rüdél H, Fliedner A, Herrchen M (2007): Strategie für ein stoffangepasstes Gewässermonitoring - Machbarkeitsstudie. Erfassung potentiell sorbierender oder akkumulierender Stoffe in den Kompartimenten Biota, Sedimenten und Schwebstoffen. Abschlussbericht des Fraunhofer-Instituts für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie, Schmallenberg, für das österreichische Lebensministerium, Wien. www.lebensministerium.at/publikationen/wasser/archiv/strategie_fuer_ein_stoffangepasstes_gewaessermonitoring-machbarkeitsstudie.html

Rüdel H, Uhlig S, Weingärtner M (2008): Zerkleinerung und Homogenisierung von Umweltproben durch Cryomahlung. Richtlinie zur Probenahme und Probenbearbeitung, Fraunhofer IME, Schmalleberg/Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
https://www.umweltprobenbank.de/upb_static/fck/download/IME_SOP_Probenvorbereitung_Dez2008_V200.pdf

Rüdel H, Kösters J, Homrighausen D (2011): Bestimmung von Quecksilber in Umweltproben mittels direkter Feststoff-Analyse. V 1.0.1, Fraunhofer IME, Schmalleberg/Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
<https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/publications/15200>

Rüdel H, Müller J, Quack M, Klein R (2012): Monitoring of hexabromocyclododecane diastereomers in fish from European freshwaters and estuaries. *Environ Sci Pollut Res Int* 19, 772-783.

Rüdel H, Böhmer W, Müller M, Fliedner A, Ricking M, Teubner D, Schröter-Kermani C (2013): Retrospective study of triclosan and methyl-triclosan residues in fish and suspended particulate matter: results from the German Environmental Specimen Bank. *Chemosphere* 91, 1517-1524.

Rüdel H, Fliedner A (2014): Grundlagen für die Ausgestaltung des Biota-Monitorings zur WRRL und die Bewertung seiner Ergebnisse. Abschlussbericht des Fraunhofer-Instituts für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie, Schmalleberg, für das Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.

Rüdel H, Fliedner A (2016): Überlegungen zur Umsetzung des Fischmonitorings für prioritäre Stoffe gemäß Richtlinie 2013/39/EU. FKZ 3715 22 200 0. Fraunhofer-Instituts für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie, Schmalleberg, für das Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.

Rüdel H, Müller J, Nowak J, Ricking M, Klein R, Kotthoff M (2017): Hexabromocyclododecane diastereomers in fish and suspended particulate matter from selected European waters-trend monitoring and environmental quality standard compliance. *Environ Sci Pollut Res* 24, 18048-18062.

Smedes F (1999): Determination of total lipid using non-chlorinated solvents. *Analyst* 124, 1711–1718.

StMUV (2017): Gewässer in Bayern – auf dem Weg zum guten Zustand Bewirtschaftungspläne und Maßnahmenprogramme für den Zeitraum 2016 bis 2021. Bayerisches Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz (StMUV), Hrsg. München, 2017. 64 S.
[https://www.bestellen.bayern.de/application/eshop_app000001?SID=1681650994&ACTIONxSESSxSHOWPIC\(BILDxKEY:%27stmuv_wasser_012%27,BILDxCLASS:%27Artikel%27,BILDxTYPE:%27PDF%27\)](https://www.bestellen.bayern.de/application/eshop_app000001?SID=1681650994&ACTIONxSESSxSHOWPIC(BILDxKEY:%27stmuv_wasser_012%27,BILDxCLASS:%27Artikel%27,BILDxTYPE:%27PDF%27))

Swedish Environmental Protection Agency (2017): National implementation plan for the Stockholm Convention. Report 6794. Swedish Environmental Protection Agency, Stockholm (S). 122 S. <http://www.swedishepa.se/Documents/publikationer6400/978-91-620-6794-6.pdf?pid=21458>

Theobald N, Schäfer S, Baaß A-C, Schröter-Kermani C (2011): Retrospective monitoring of perfluorinated compounds in fish from German rivers and coastal marine ecosystems. *Organohalogen Compd* 73, 440-443.

TLUG (2018): Biota-Monitoring in Thüringen. Bericht. Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie (TLUG), Jena. Januar 2018. 10 S.
https://www.thueringen.de/mam/th8/tlug/content/wasser/fliessgewaesserguete/monitoringbericht/biotabericht_bis_2017_inter_net.pdf

UBA (2008): Umweltprobenbank des Bundes - Konzeption (Stand: Oktober 2008), Umweltbundesamt, Berlin.
https://www.umweltprobenbank.de/upb_static/fck/download/Konzeption_Okt_2008_de.pdf

Umweltministerium_BaWü (2015): Bewirtschaftungspläne Rhein, Donau, Aktualisierung 2015 (Baden - Württemberg) gemäß EG - Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG) – Stand: Dezember 2015. Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg. <https://um.baden-wuerttemberg.de/de/umwelt-natur/schutz-natuerlicher-lebensgrundlagen/wasser/europaeische-wasserrahmenrichtlinie/zweiter-bewirtschaftungszyklus/bewirtschaftungsplaene/>

UNEP (2004): Guidance for a Global Monitoring Programme for Persistent Organic Pollutants. 1st edition. June 2004. UNEP Chemicals, United Nations Environment Programme (UNEP), Geneva, Switzerland.

UPB (2018): Internetseiten der Umweltprobenbank des Bundes (UPB). <https://www.umweltprobenbank.de/de>

US EPA (2012): EPI Suite v4.11 (Estimation Programs Interface), November 2012, U.S. Environmental Protection Agency, Exposure Assessment Branch, Washington, DC, USA.

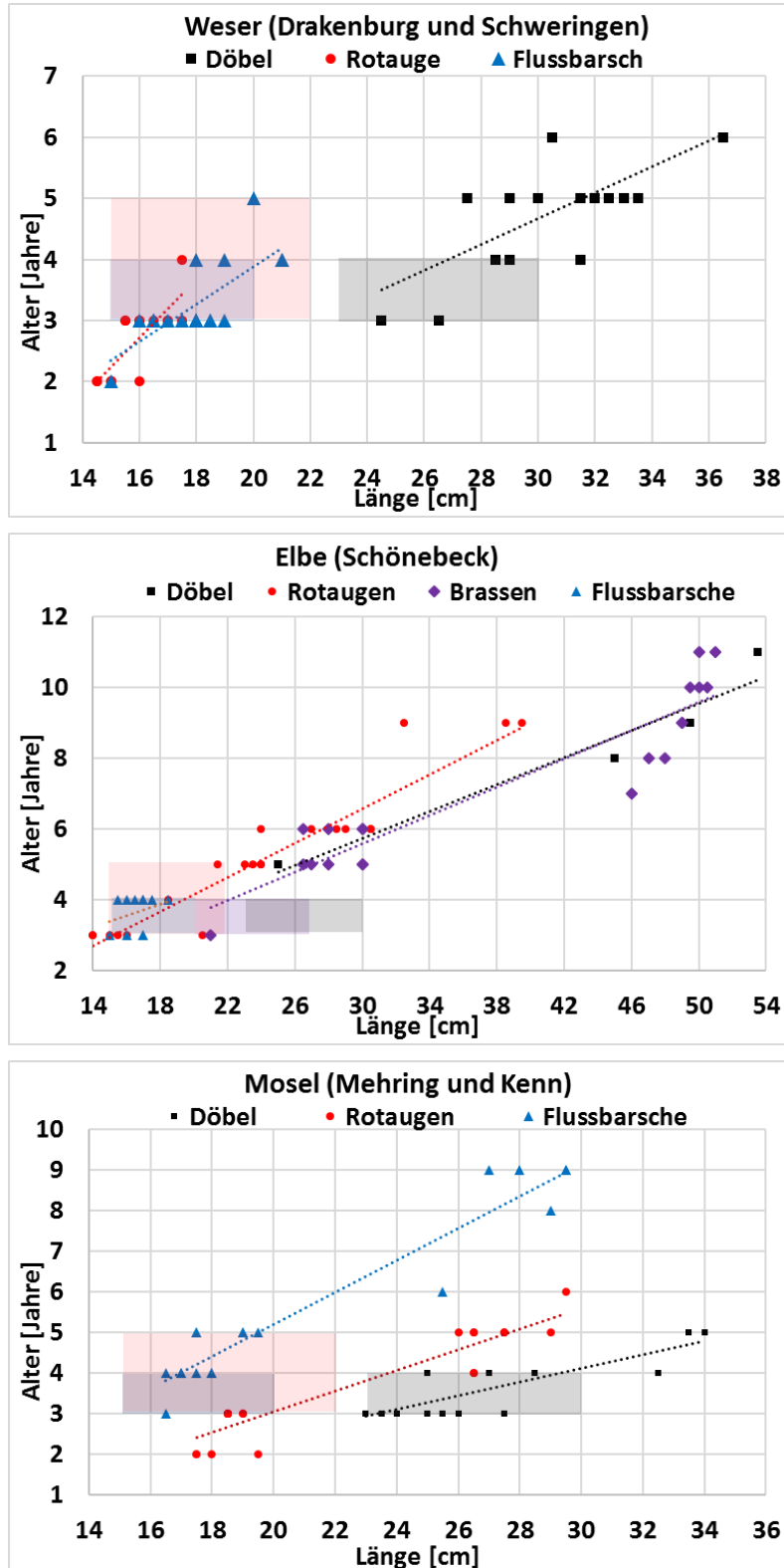
Van den Berg M, Birnbaum LS, Denison M, De Vito M, Farland W, Feeley M, Fiedler H, Hakansson H, Hanberg A, Haws L, Rose M, Safe S, Schrenk D, Tohyama C, Tritscher A, Tuomisto J, Tysklind M, Walker N, Peterson RE (2006): The 2005 World Health Organization reevaluation of human and Mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicol Sci* 93, 223-241.

Villa S, Bizzotto EC, Vighi M (2011): Persistent organic pollutant in a fish community of a sub-alpine lake. *Environ Pollut* 159, 932-9.

Anhang

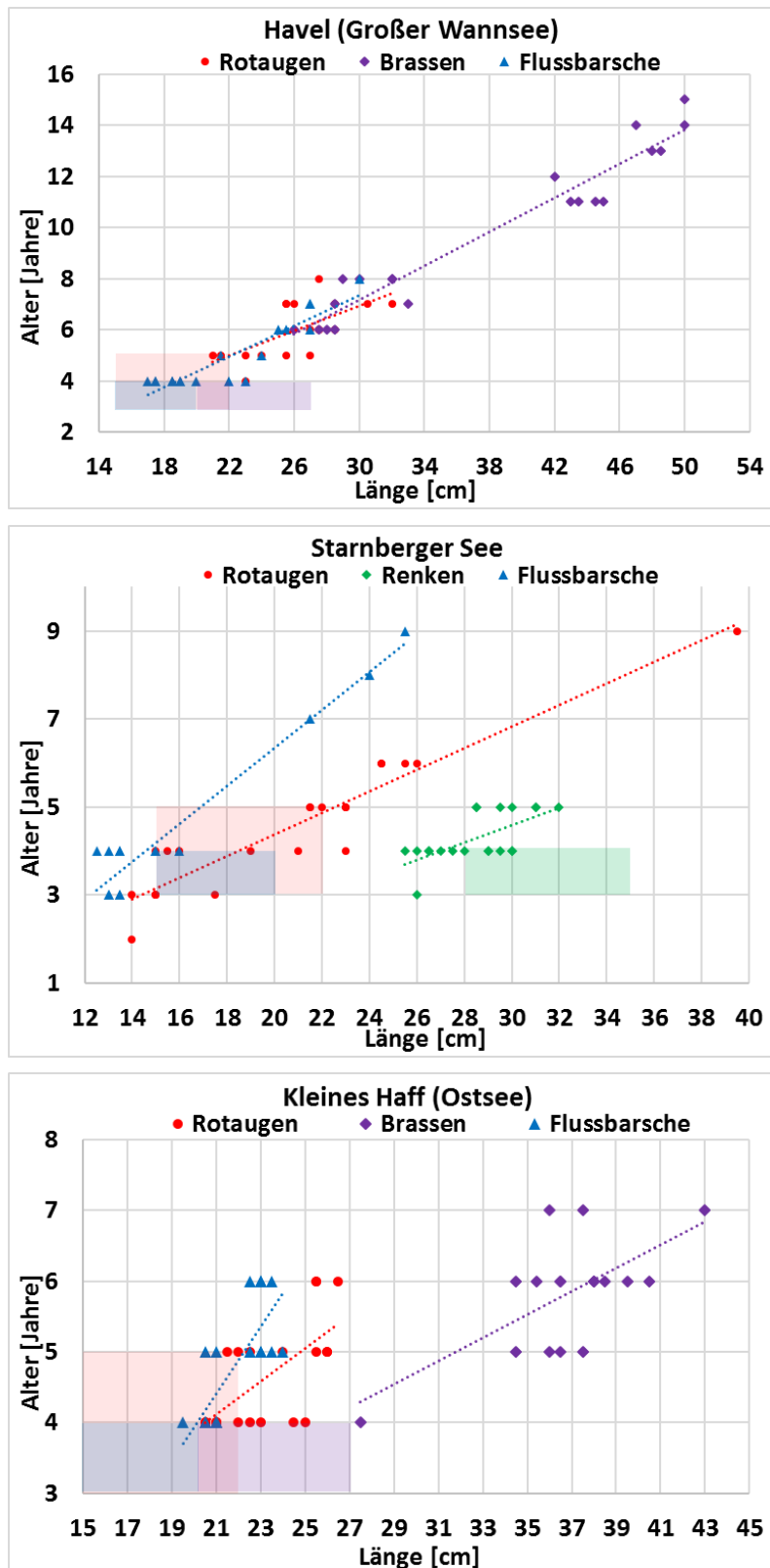
Zusätzliche Abbildungen

Abbildung A 1: Alters-/Längenbeziehungen für die Fische aus den Probenahmen an der Weser (Drakenburg bzw. Schweringen für Rotaugen; oben), der Elbe (Schönebeck; Mitte) und der Mosel (Mehring und Kenn; unten). Dargestellt sind die Korrelationen für Döbel (schwarz), Rotauge (rot), Brassen (violett) und Flussbarsch (blau).



Quelle: Eigene Darstellungen, Fraunhofer IME. Farbig hinterlegte Felder: Alters-/Längenklasse der entsprechenden Fischart nach RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016).

Abbildung A 2: Alters-/Längenbeziehungen für die Fische aus den Probenahmen an der Havel (Großer Wannsee; oben), dem Starnberger See (Mitte) und dem Kleinen Haff (Ostsee; unten). Dargestellt sind die Korrelationen für Rotaugen (rot), Brassen (violett), Renke (grün) und Flussbarsch (blau).



Quelle: Eigene Darstellungen, Fraunhofer IME. Farblich hinterlegte Felder: Alters-/Längenklasse der entsprechenden Fischart nach RAKON-Arbeitspapier (LAWA-AO 2016).

Zusätzliche Tabellen

Tabelle A 1: Vergleich der Ergebnisse der Fettbestimmung nach Smedes (1999) der untersuchten Filet- und Restfisch-Mischproben mit denen der Bestimmung des Fetts im Lösungsmittel-extrakt für die organische Analytik. Einzeldaten für Filet und Ganzfisch.

Mischprobe	Extrakt für Analytik (Hexan/Aceton) [% Fett]	Smedes-Methode (Cyclohexan/Isopropanol) [% Fett]	Vergleich (Smedes = 100%) [%]
Filet			
Weser			
W-DöF-1*	1,34	1,34	100,0
W-DöF-2	1,21	1,36	89,0
W-DöF-3	1,64	1,79	91,6
W-RoF-1	2,36	2,59	91,1
W-RoF-2*	2,26	2,48	91,1
W-FbF-1*	1,01	1,11	91,0
W-FbF-2*	1,04	1,20	86,7
Elbe			
E-RoF-1*	1,35	1,42	95,4
E-RoF-2	1,81	2,33	77,8
E-BrF-1	1,16	1,42	82,0
E-BrF-2	1,19	1,33	89,8
E-FbF-1*	0,992	0,92	107,8
Mosel			
M-DöF-1*	0,89	1,31	68,2
M-DöF-2*	1,00	1,22	82,0
M-RoF-1*	0,75	1,35	55,9
M-RoF-2*	1,83	2,32	78,9
M-FbF-1*	0,15	0,61	25,1
M-FbF-2	0,49	1,11	44,2
Havel			
H-RoF-1*	1,17	1,21	96,6
H-RoF-2	1,18	1,55	76,2
H-BrF-1	0,762	1,34	56,9
H-BrF-2	1,58	1,82	86,8
H-FbF-1*	0,58	0,94	61,7
H-FbF-2	0,786	0,96	82,1
Starnberger See			
S-RoF-1*	1,44	1,68	85,7
S-RoF-2*	2,02	1,59	127,4

Mischprobe	Extrakt für Analytik (Hexan/Aceton) [% Fett]	Smedes-Methode (Cyclohexan/Isopropanol) [% Fett]	Vergleich (Smedes = 100%) [%]
S-ReF-1*	1,84	2,01	91,4
S-ReF-2	1,72	1,83	93,9
S-FbF-1*	0,27	0,55	48,9
S-FbF-2	0,39	0,75	52,3
Kleines Haff			
K-RoF-1*	1,56	1,99	78,6
K-RoF-2*	1,58	2,00	79,0
K-BrF-1	1,88	2,08	90,4
K-BrF-2	1,23	2,18	56,6
K-FbF-1*	0,73	1,05	70,0
K-FbF-2	0,62	0,97	64,7
Restfisch			
Weser			
W-DöR-1*	6,40	6,97	91,8
W-DöR-2	6,24	6,48	96,3
W-DöR-3	8,78	8,82	99,5
W-RoR-1	8,36	7,52	111,2
W-RoR-2*	8,46	7,38	114,6
W-FbR-1*	5,82	6,07	95,9
W-FbR-2*	5,81	6,12	94,9
Elbe			
E-RoR-1*	5,03	5,67	88,8
E-RoR-2	7,35	7,41	99,2
E-BrR-1	4,45	4,62	96,3
E-BrR-2	3,11	2,87	108,4
E-FbR-1*	5,44	5,66	96,1
Mosel			
M-DöR-1*	4,65	5,24	88,7
M-DöR-2*	5,06	5,52	91,7
M-RoR-1*	6,75	7,18	94,1
M-RoR-2*	7,89	8,03	98,3
M-FbR-1*	1,86	2,15	86,5
M-FbR-2	6,09	6,08	100,2
Havel			
H-RoR-1*	6,65	6,75	98,5
H-RoR-2	6,25	6,94	90,1

Mischprobe	Extrakt für Analytik (Hexan/Aceton) [% Fett]	Smedes-Methode (Cyclohexan/Isopropanol) [% Fett]	Vergleich (Smedes = 100%) [%]
H-BrR-1	4,38	4,83	90,8
H-BrR-2	6,63	6,16	107,6
H-FbR-1*	4,90	4,60	106,6
H-FbR-2	8,06	8,21	98,2
Starnberger See			
S-RoR-1*	7,87	7,64	103,0
S-RoR-2*	6,67	6,88	97,0
S-ReR-1*	5,89	6,29	93,7
S-ReR-2	5,09	5,14	99,0
S-FbR-1*	2,20	2,34	94,0
S-FbR-2	3,50	3,39	103,2
Kleines Haff			
K-RoR-1*	8,82	9,19	96,0
K-RoR-2*	8,76	10,11	86,6
K-BrR-1	9,66	9,00	107,3
K-BrR-2	8,04	8,50	94,6
K-FbR-1*	6,30	6,96	90,5
K-FbR-2	6,43	6,47	99,4

Abkürzungen für die Proben: 1. Buchstabe = Kennung für den Standort (Weser (W), Elbe (E), Mosel (M); Havel (H), Starnberger See (S), Kleines Haff (K)); 2. Buchstabe = Kennung für die Fischart (Döbel (Dö), Rotaugen (Ro), Brassen (Br), Renke (Re), Flussbarsch (Fb)); 3. Buchstabe = Kennung für die Fraktion (Filet (F), Restfisch (R)); Zahl = Nummer der Mischprobe. Wiederfindungen wurden in Bezug auf den mit der Smedes-Methode bestimmten Fettgehalt berechnet.

* Mischprobe mit Fischen im Alter der RAKON-Empfehlung.

Tabelle A 2: Ergebnisse der Analytik der Fisch-Mischproben auf prioritäre Stoffe und ndl-PCB (siehe Kapitel 3.12). PCDD/F und dl-PCB sind zusätzlich zur Summe beider Werte, für die die UQN gilt, auch separat aufgeführt. Daten als µg/kg FG. UQN-Überschreitungen in Filet- und Ganzfisch-Mischproben sind fettgedruckt. Heptachlor und Heptachlorepoxid sind kursiv gedruckt, da die analytische Bestimmungsgrenze oberhalb der UQN lag und somit keine Bewertung möglich war.

Mischprobe	PCDD/F WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG]	dl-PCB WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG]	PCDD/F+PCB WHO ₂₀₀₅ -TEQ exkl. BG [µg/kg FG]	Summe 6 ndl-PCB exkl. BG [µg/kg FG]	PBDE Summe (UQN- konform) [µg/kg FG]	HBCDD (Summe α-, β-, γ- HBCDD) [µg/kg FG]	PFOS [µg/kg FG]	HCB [µg/kg FG]	Heptachlor und Heptachlor- epoxid [µg/kg FG]	Hg [µg/kg FG]
UQN	-	-	0,0065	-	0,0085	167	9,1	10	0,0067	20
Weser 2016, Filet										
W-DöF-1*	0,00014	0,00077	0,00091	14,0	0,501	1,31	4,36	0,33	< 0,2	76,6
W-DöF-2 (≤ 30 cm)	0,00015	0,00059	0,00074	15,3	0,529	9,17	3,46	0,30	< 0,2	68,9
W-DöF-3 (> 30 cm)	0,00020	0,00074	0,00094	14,9	0,634	3,24	4,50	0,38	< 0,2	88,9
W-RoF-1	0,00016	0,00075	0,00091	10,7	0,642	4,09	5,61	0,50	< 0,2	39,3
W-RoF-2*	0,00018	0,00088	0,00106	13,7	0,755	3,42	4,75	0,49	< 0,2	55,8
W-FbF-1 (z)*	0,00010	0,00060	0,00070	7,08	0,442	7,53	6,79	0,24	< 0,2	70,5
W-FbF-2 (z)*	0,00011	0,00070	0,00081	9,01	0,538	1,42	7,08	0,26	< 0,2	65,3
Weser 2016, Ganzfisch[§]										
W-DöG-1*	0,00089	0,00353	0,00443	50,6	2,59	3,99	8,86	1,48	< 0,2	60,6
W-DöG-2 [§] (≤ 30 cm)	0,00086	0,00355	0,00442	58,2	2,80	4,46	8,03	1,31	< 0,2	53,2
W-DöG-3 (> 30 cm)	0,00112	0,00391	0,00504	58,3	3,00	5,94	9,82	1,72	< 0,2	68,0
W-RoG-1	0,00043	0,00260	0,00303	27,1	1,63	3,81	8,80	1,33	< 0,2	35,1
W-RoG-2*	0,00067	0,00234	0,00301	33,0	2,14	3,63	8,38	1,23	< 0,3	49,0
W-FbG-1 (z)*	0,00102	0,00435	0,00538	44,2	3,07	6,51	18,4	1,36	< 0,2	62,0

Mischprobe	PCDD/F WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG]	dI-PCB WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG]	PCDD/F+PCB WHO ₂₀₀₅ -TEQ exkl. BG [µg/kg FG]	Summe 6 ndI-PCB exkl. BG [µg/kg FG]	PBDE Summe (UQN- konform) [µg/kg FG]	HBCDD (Summe α-, β-, γ- HBCDD) [µg/kg FG]	PFOS [µg/kg FG]	HCB [µg/kg FG]	Heptachlor und Heptachlor- epoxid [µg/kg FG]	Hg [µg/kg FG]
UQN	-	-	0,0065	-	0,0085	167	9,1	10	0,0067	20
W-FbG-2 (z)*	0,00095	0,00292	0,00388	43,1	2,85	3,73	16,2	1,37	< 0,3	57,1
Elbe 2016, Filet										
E-RoF-1*	0,00050	0,00069	0,00119	15,0	0,591	6,27	5,27	7,0	< 0,2	88,5
E-RoF-2	0,00069	0,00121	0,00189	22,9	1,03	3,92	4,92	11,0	< 0,2	136
E-BrF-1	0,00059	0,00071	0,00130	14,9	0,551	2,28	5,75	9,0	< 0,2	73,2
E-BrF-2	0,00238	0,00392	0,00630	63,9	3,35	2,91	10,9	8,6	< 0,2	327
E-FbF-1*	0,00068	0,00062	0,00130	8,15	0,556	2,66	6,00	5,7	< 0,2	125
Elbe 2016, Ganzfisch[§]										
E-RoG-1*	0,00261	0,00327	0,00588	83,0	2,93	6,40	12,6	23,6	< 0,2	78,9
E-RoG-2	0,00236	0,00370	0,00606	105	3,44	4,61	11,4	35,3	< 0,2	95,4
E-BrG-1	0,00263	0,00344	0,00607	84,0	2,63	2,42	15,7	30,2	< 0,2	61,8
E-BrG-2	0,00664	0,00942	0,01601	197	9,32	8,73	28,6	18,8	< 0,2	206
E-FbG-1*	0,00504	0,00620	0,01123	77,7	4,62	30,8	18,8	27,9	< 0,2	101
Mosel 2017, Filet										
M-DöF-1 (Kenn)*	0,00016	0,00101	0,00118	21,5	1,07	1,15	5,32	0,20	< 0,2	64,2
M-DöF-2 (Mehring)*	0,00014	0,00090	0,00104	17,6	1,23	1,08	4,86	0,21	< 0,2	60,4
M-RoF-1*	0,00005	0,00022	0,00027	6,12	0,30	1,73	4,40	0,14	< 0,2	14,4
M-RoF-2*	0,00012	0,00060	0,00072	17,5	0,65	0,602	4,22	0,22	< 0,2	13,8
M-FbF-1*	0,00013	0,00088	0,00101	20,8	1,36	1,18	11,1	0,16	< 0,4	82,1

Mischprobe	PCDD/F WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG]	dI-PCB WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG]	PCDD/F+PCB WHO ₂₀₀₅ -TEQ exkl. BG [µg/kg FG]	Summe 6 ndl-PCB exkl. BG [µg/kg FG]	PBDE Summe (UQN- konform) [µg/kg FG]	HBCDD (Summe α-, β-, γ- HBCDD) [µg/kg FG]	PFOS [µg/kg FG]	HCB [µg/kg FG]	Heptachlor und Heptachlor- epoxid [µg/kg FG]	Hg [µg/kg FG]
UQN	-	-	0,0065	-	0,0085	167	9,1	10	0,0067	20
M-FbF-2	0,00016	0,00083	0,00099	20,4	1,30	3,84	15,2	0,20	< 0,2	121
Mosel 2017, Ganzfisch[§]										
M-DöG-1 (Kenn)*	0,00076	0,00493	0,00568	86,0	4,98	3,57	13,8	0,51	< 0,2	45,9
M-DöG-2 (Mehring)*	0,00099	0,00500	0,00599	102	6,57	3,52	14,9	0,64	< 0,2	46,2
M-RoG-1*	0,00041	0,00153	0,00194	34,3	7,10	2,34	12,1	0,54	< 0,2	12,4
M-RoG-2*	0,00058	0,00169	0,00227	58,7	2,51	1,70	12,3	0,66	< 0,2	10,2
M-FbG-1*	0,00090	0,00325	0,00415	114	6,45	18,2	36,5	0,33	< 0,2	67,9
M-FbG-2	0,00161	0,00606	0,00767	131	9,93	8,17	51,4	0,69	< 0,2	83,0
Havel 2016, Filet										
H-RoF-1*	0,00013	0,00112	0,00125	20,7	0,250	2,21	1,56	0,27	< 0,2	28,9
H-RoF-2	0,00023	0,00223	0,00246	37,5	0,701	1,58	1,80	0,23	< 0,2	37,3
H-BrF-1	0,00021	0,00167	0,00188	29,2	0,381	1,10	4,77	0,61	< 0,2	21,0
H-BrF-2	0,00055	0,00338	0,00393	53,9	0,417	0,938	4,64	0,25	< 0,2	39,4
H-FbF-1*	0,00011	0,00084	0,00095	17,5	0,165	1,43	13,4	0,17	< 0,2	40,7
H-FbF-2	0,00011	0,00100	0,00111	18,6	0,176	0,692	16,0	0,14	< 0,2	50,9
Havel 2016, Ganzfisch[§]										
H-RoG-1*	0,00188	0,01409	0,01595	237	1,37	1,84	4,82	1,25	< 0,2	25,1
H-RoG-2	0,00122	0,01160	0,01283	189	3,08	2,97	4,05	1,47	< 0,2	30,0

Mischprobe	PCDD/F WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG]	dI-PCB WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG]	PCDD/F+PCB WHO ₂₀₀₅ -TEQ exkl. BG [µg/kg FG]	Summe 6 ndl-PCB exkl. BG [µg/kg FG]	PBDE Summe (UQN- konform) [µg/kg FG]	HBCDD (Summe α-, β-, γ- HBCDD) [µg/kg FG]	PFOS [µg/kg FG]	HCB [µg/kg FG]	Heptachlor und Heptachlor- epoxid [µg/kg FG]	Hg [µg/kg FG]
UQN	-	-	0,0065	-	0,0085	167	9,1	10	0,0067	20
H-BrG-1	0,00101	0,00688	0,00789	140	1,92	1,14	11,4	2,67	< 0,2	18,3
H-BrG-2	0,00246	0,01345	0,01590	282	1,77	1,95	11,4	1,47	< 0,2	29,7
H-FbG-1*	0,00131	0,01029	0,01162	168	1,71	3,12	40,5	1,07	< 0,2	31,1
H-FbG-2	0,00104	0,00791	0,00893	122	2,45	1,58	50,6	1,56	< 0,2	36,5
Starnberger See 2017, Filet										
S-RoF-1 (alle m)*	0,00003	0,00022	0,00026	2,9	0,185	0,346	0,627	0,14	< 0,2	63,9
S-RoF-2 (alle w)*	0,00002	0,00017	0,00019	1,85	0,0726	0,405	0,545	0,12	< 0,2	58,7
S-ReF-1*	0,00027	0,00079	0,00106	9,71	0,600	2,34	1,89	0,34	< 0,2	81,0
S-ReF-2	0,00024	0,00059	0,00082	12,1	0,563	2,12	1,25	0,31	< 0,2	97,3
S-FbF-1*	0,00001	0,00021	0,00022	3,17	0,179	0,857	1,54	< 0,07	< 0,2	73,5
S-FbF-2	0,00001	0,00012	0,00013	3,21	0,123	0,341	3,94	< 0,07	< 0,2	110
Starnberger See 2017, Ganzfisch[§]										
S-RoG-1 (alle m)*	0,00062	0,00104	0,00166	15,0	0,892	1,07	1,95	0,424	< 0,2	47,1
S-RoG-2 (alle w)*	0,00015	0,00055	0,00071	9,05	0,314	0,542	1,21	0,330	< 0,2	43,4
S-ReG-1*	0,00080	0,00218	0,00298	27,3	1,72	2,88	5,30	0,697	< 0,2	64,6
S-ReG-2	0,00073	0,00209	0,00281	29,4	1,76	2,78	3,70	0,673	< 0,2	74,2
S-FbG-1*	0,00013	0,00074	0,00086	13,4	0,754	14,6	5,12	0,151	< 0,2	54,3
S-FbG-2	0,00021	0,00142	0,00163	18,6	0,996	0,753	13,1	0,234	< 0,2	83,9

Mischprobe	PCDD/F WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG]	dI-PCB WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG]	PCDD/F+PCB WHO ₂₀₀₅ -TEQ exkl. BG [µg/kg FG]	Summe 6 ndl-PCB exkl. BG [µg/kg FG]	PBDE Summe (UQN- konform) [µg/kg FG]	HBCDD (Summe α-, β-, γ- HBCDD) [µg/kg FG]	PFOS [µg/kg FG]	HCB [µg/kg FG]	Heptachlor und Heptachlor- epoxid [µg/kg FG]	Hg [µg/kg FG]
UQN	-	-	0,0065	-	0,0085	167	9,1	10	0,0067	20
Kleines Haff 2017, Filet										
K-RoF-1 (alle w)*	0,00008	0,00028	0,00037	3,53	0,0175	1,05	1,67	0,094	< 0,2	20,2
K-RoF-2 (alle m)*	0,00009	0,00035	0,00044	3,71	0,0230	1,40	2,80	0,10	< 0,2	18,7
K-BrF-1 (z)	0,00009	0,00021	0,00030	3,07	0,0109	0,485	1,78	0,15	< 0,2	5,87
K-BrF-2 [§] (z)	0,00012	0,00022	0,00034	3,83	0,0128	0,427	1,47	0,11	< 0,2	7,33
K-FbF-1*	0,00001	0,00020	0,00021	0,999	0,0098	2,34	3,45	< 0,07	< 0,2	15,3
K-FbF-2	0,00001	< 0,00001	0,00001	0,109	0,0082	1,74	3,40	< 0,07	< 0,2	22,0
Kleines Haff 2017, Ganzfisch[§]										
K-RoG-1 (alle w)*	0,00049	0,00107	0,00156	13,3	0,0812	1,46	4,30	0,24	< 0,2	17,6
K-RoG-2 (alle m)*	0,00057	0,00131	0,00188	16,9	0,123	4,61	6,04	0,36	< 0,2	14,2
K-BrG-1 (z)	0,00042	0,00059	0,00102	11,6	0,0492	0,217	3,99	0,27	< 0,2	5,07
K-BrG-2 [§] (z)	0,00049	0,00068	0,00117	14,5	0,0525	0,256	3,49	0,26	< 0,2	5,78
K-FbG-1*	0,00035	0,00094	0,00129	12,7	0,0534	0,873	8,66	0,20	< 0,2	15,0
K-FbG-2	0,00036	0,00096	0,00133	14,3	0,0847	0,869	9,75	0,19	< 0,2	19,8

Abkürzungen für die Proben: 1. Buchstabe = Kennung für den Standort (Weser (W), Elbe (E), Mosel (M); Havel (H), Starnberger See (S), Kleines Haff (K)); 2. Buchstabe = Kennung für die Fischart (Döbel (Dö), Rotaugen (Ro), Brassen (Br), Renke (Re), Flussbarsch (Fb)); 3. Buchstabe = Kennung für die Fraktion (Filet (F), Ganzfisch (G)); Zahl = Nummer der Mischprobe. m – männlich; w – weiblich; (z) - Fische wurden der Mischprobe zufällig zugeordnet. [§] Berechnet aus Filet- und Restfischdaten (siehe Kapitel 3.13).

[§] Doppelbestimmung (da auch als Qualitätssicherungsprobe gemessen). * Mischprobe mit Fischen im Alter der RAKON-Empfehlung.

Tabelle A 3: Ergebnisse der Normalisierung auf 5 % Fett der Analysendaten der Fisch-Mischproben für lipophile prioritäre Stoffe sowie ndl-PCB und auf 26 % Trockenmasse für PFOS und Quecksilber (siehe Kapitel 3.14). PCDD/F und dl-PCB sind zusätzlich zur Summe beider Werte, für die die UQN gilt, auch separat aufgeführt. Daten als µg/kg FG mit 5 % Fett oder als µg/kg FG mit 26 % Trockenmasseanteil (TM). UQN-Überschreitungen in Filet- und Ganzfisch-Mischproben sind fettgedruckt. Heptachlor und Heptachlorepoxid sind kursiv gedruckt, da die analytische Bestimmungsgrenze oberhalb der UQN lag und somit keine Bewertung möglich war.

Mischprobe	PCDD/F WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	dl-PCB WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	PCDD/F+PCB WHO ₂₀₀₅ -TEQ exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Summe 6 ndl-PCB exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	PBDE Summe (UQN- konform) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	HBCDD (Summe α-, β-, γ- HBCDD) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Perfluor- oktan- sulfonsäure (PFOS) [µg/kg FG mit 26 % TM]	Hexachlor- benzol (HCB) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Heptachlor und Heptachlor- epoxid [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Queck- silber (Hg) [µg/kg FG mit 26 % TM]
UQN	-	-	0,0065	-	0,0085	167	9,1	10	0,0067	20
Weser 2016, Filet										
W-DöF-1*	0,0005	0,0029	0,0034	52,2	1,87	4,89	6,40	1,23	< 0,75	112,5
W-DöF-2 (≤ 30 cm)	0,0006	0,0022	0,0027	56,3	1,94	33,71	4,99	1,10	< 0,74	99,2
W-DöF-3 (> 30 cm)	0,0006	0,0021	0,0026	41,6	1,77	9,05	6,23	1,06	< 0,56	123,2
W-RoF-1	0,0003	0,0014	0,0017	20,7	1,24	7,90	8,11	0,97	< 0,39	56,8
W-RoF-2*	0,0004	0,0018	0,0021	27,6	1,52	6,90	6,50	0,99	< 0,40	76,3
W-FbF-1 (z)*	0,0005	0,0027	0,0031	31,9	1,99	33,92	10,22	1,08	< 0,90	106,1
W-FbF-2 (z)*	0,0005	0,0029	0,0034	37,5	2,24	5,92	10,86	1,08	< 0,79	100,2
Weser 2016, Ganzfisch[§]										
W-DöG-1*	0,0008	0,0031	0,0038	43,9	2,25	3,46	9,28	1,29	< 0,17	63,5
W-DöG-2 [§] (≤ 30 cm)	0,0008	0,0033	0,0041	54,4	2,62	4,17	8,57	1,23	< 0,19	56,8
W-DöG-3 (> 30 cm)	0,0008	0,0027	0,0035	40,0	2,06	4,07	9,82	1,18	< 0,14	68,0
W-RoG-1	0,0004	0,0025	0,0029	25,5	1,54	3,59	10,18	1,25	< 0,23	40,6
W-RoG-2*	0,0006	0,0022	0,0029	31,6	2,04	3,47	8,89	1,17	< 0,25	52,0

Mischprobe	PCDD/F WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	dI-PCB WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	PCDD/F+PCB WHO ₂₀₀₅ -TEQ exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Summe 6 ndl-PCB exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	PBDE Summe (UQN- konform) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	HBCDD (Summe α-, β-, γ- HBCDD) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Perfluor- oktan- sulfonsäure (PFOS) [µg/kg FG mit 26 % TM]	Hexachlor- benzol (HCB) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Heptachlor und Heptachlor- epoxid [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Queck- silber (Hg) [µg/kg FG mit 26 % TM]
UQN	-	-	0,0065	-	0,0085	167	9,1	10	0,0067	20
W-FbG-1 (z)*	0,0010	0,0044	0,0055	44,9	3,12	6,61	20,25	1,38	< 0,25	68,2
W-FbG-2 (z)*	0,0010	0,0031	0,0041	45,4	3,01	3,93	18,62	1,44	< 0,28	65,5
Elbe 2016, Filet										
E-RoF-1*	0,0017	0,0024	0,0042	53,0	2,09	22,16	7,62	24,73	< 0,71	127,9
E-RoF-2	0,0015	0,0026	0,0041	49,1	2,21	8,41	6,39	23,61	< 0,43	176,9
E-BrF-1	0,0021	0,0025	0,0046	52,7	1,95	8,06	9,08	31,80	< 0,71	115,5
E-BrF-2	0,0090	0,0148	0,0238	241,1	12,64	10,98	15,82	32,45	< 0,75	473,9
E-FbF-1*	0,0037	0,0034	0,0071	44,3	3,02	14,46	8,57	30,98	< 1,09	178,4
Elbe 2016, Ganzfisch[§]										
E-RoG-1*	0,0029	0,0036	0,0065	92,4	3,26	7,13	12,33	26,33	< 0,22	77,2
E-RoG-2	0,0019	0,0029	0,0048	83,4	2,73	3,65	10,69	27,95	< 0,16	89,5
E-BrG-1	0,0034	0,0045	0,0079	109,3	3,43	3,16	17,00	39,35	< 0,26	66,8
E-BrG-2	0,0128	0,0181	0,0308	380,0	17,94	16,81	34,23	36,21	< 0,39	246,9
E-FbG-1*	0,0067	0,0083	0,0150	103,8	6,18	41,13	21,08	37,29	< 0,27	112,6
Mosel 2017, Filet										
M-DöF-1 (Kenn)*	0,0006	0,0039	0,0045	82,1	4,08	4,39	7,75	0,76	< 0,73	93,4
M-DöF-2 (Mehring)*	0,0006	0,0037	0,0043	72,1	5,04	4,43	7,31	0,86	< 0,82	90,9
M-RoF-1*	0,0002	0,0008	0,0010	22,8	1,12	6,43	6,54	0,52	< 0,71	22,5

Mischprobe	PCDD/F WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	dI-PCB WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	PCDD/F+PCB WHO ₂₀₀₅ -TEQ exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Summe 6 ndl-PCB exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	PBDE Summe (UQN- konform) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	HBCDD (Summe α-, β-, γ- HBCDD) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Perfluor- oktan- sulfonsäure (PFOS) [µg/kg FG mit 26 % TM]	Hexachlor- benzol (HCB) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Heptachlor und Heptachlor- epoxid [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Queck- silber (Hg) [µg/kg FG mit 26 % TM]
UQN	-	-	0,0065	-	0,0085	167	9,1	10	0,0067	20
M-RoF-2*	0,0003	0,0013	0,0016	37,7	1,40	1,30	5,73	0,47	< 0,43	18,7
M-FbF-1*	0,0011	0,0073	0,0083	171,9	11,24	9,75	20,19	1,32	< 2,89	149,4
M-FbF-2	0,0007	0,0038	0,0045	92,3	5,88	17,38	21,70	0,90	< 0,86	172,1
Mosel 2017, Ganzfisch[§]										
M-DöG-1 (Kenn)*	0,0009	0,0056	0,0064	97,3	5,63	4,04	15,65	0,58	< 0,22	52,1
M-DöG-2 (Mehring)*	0,0011	0,0054	0,0065	110,1	7,11	3,80	16,78	0,69	< 0,22	52,2
M-RoG-1*	0,0003	0,0013	0,0016	28,8	5,96	1,96	12,68	0,45	< 0,17	13,0
M-RoG-2*	0,0004	0,0012	0,0016	42,0	1,80	1,22	11,93	0,47	< 0,14	9,9
M-FbG-1*	0,0025	0,0089	0,0114	312,7	17,68	49,78	45,00	0,89	< 0,64	83,7
M-FbG-2	0,0016	0,0061	0,0077	132,0	9,98	8,21	52,00	0,69	< 0,20	84,1
Havel 2016, Filet										
H-RoF-1*	0,0005	0,0046	0,0052	85,5	1,03	9,13	2,37	1,11	< 0,83	43,9
H-RoF-2	0,0007	0,0072	0,0079	121,0	2,26	5,10	2,50	0,74	< 0,65	51,8
H-BrF-1	0,0008	0,0062	0,0070	108,9	1,42	4,10	6,87	2,28	< 0,75	30,3
H-BrF-2	0,0015	0,0093	0,0108	148,1	1,15	2,58	6,83	0,69	< 0,55	58,0
H-FbF-1*	0,0006	0,0045	0,0051	93,0	0,88	7,60	18,23	0,90	< 1,06	55,4
H-FbF-2	0,0006	0,0052	0,0058	97,1	0,92	3,61	21,31	0,73	< 1,04	67,8

Mischprobe	PCDD/F WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	dI-PCB WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	PCDD/F+PCB WHO ₂₀₀₅ -TEQ exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Summe 6 ndl-PCB exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	PBDE Summe (UQN- konform) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	HBCDD (Summe α-, β-, γ- HBCDD) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Perfluor- oktan- sulfonsäure (PFOS) [µg/kg FG mit 26 % TM]	Hexachlor- benzol (HCB) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Heptachlor und Heptachlor- epoxid [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Queck- silber (Hg) [µg/kg FG mit 26 % TM]
UQN	-	-	0,0065	-	0,0085	167	9,1	10	0,0067	20
Havel 2016, Ganzfisch[§]										
H-RoG-1*	0,0017	0,0125	0,0142	210,6	1,22	1,63	4,78	1,11	< 0,18	24,9
H-RoG-2	0,0011	0,0100	0,0111	163,2	2,65	2,56	3,77	1,27	< 0,17	27,9
H-BrG-1	0,0012	0,0083	0,0096	169,7	2,33	1,38	12,39	3,25	< 0,24	19,9
H-BrG-2	0,0022	0,0123	0,0145	257,1	1,61	1,77	11,07	1,34	< 0,18	28,9
H-FbG-1*	0,0019	0,0151	0,0170	246,2	2,51	4,57	43,33	1,57	< 0,29	33,2
H-FbG-2	0,0008	0,0058	0,0066	89,8	1,80	1,16	45,59	1,15	< 0,15	32,8
Starnberger See 2017, Filet										
S-RoF-1 (alle m)*	0,0001	0,0007	0,0008	8,6	0,55	1,03	0,85	0,42	< 0,60	83,8
S-RoF-2 (alle w)*	0,0001	0,0005	0,0006	5,8	0,23	1,28	0,71	0,38	< 0,63	76,3
S-ReF-1*	0,0007	0,0020	0,0026	24,1	1,49	5,81	2,48	0,84	< 0,50	106,5
S-ReF-2	0,0006	0,0016	0,0022	33,0	1,54	5,79	1,72	0,85	< 0,55	133,5
S-FbF-1*	0,0001	0,0019	0,0020	28,8	1,63	7,79	2,50	< 0,64	< 1,82	119,2
S-FbF-2	0,0001	0,0008	0,0008	21,4	0,82	2,27	5,89	< 0,46	< 1,33	164,2
Starnberger See 2017, Ganzfisch[§]										
S-RoG-1 (alle m)*	0,0005	0,0009	0,0014	12,2	0,73	0,87	1,91	0,35	< 0,16	45,7

Mischprobe	PCDD/F WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	dl-PCB WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	PCDD/F+PCB WHO ₂₀₀₅ -TEQ exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Summe 6 ndl-PCB exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	PBDE Summe (UQN- konform) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	HBCDD (Summe α-, β-, γ- HBCDD) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Perfluor- oktan- sulfonsäure (PFOS) [µg/kg FG mit 26 % TM]	Hexachlor- benzol (HCB) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Heptachlor und Heptachlor- epoxid [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Queck- silber (Hg) [µg/kg FG mit 26 % TM]
UQN	-	-	0,0065	-	0,0085	167	9,1	10	0,0067	20
S-RoG-2 (alle w)*	0,0001	0,0005	0,0007	8,4	0,29	0,50	1,25	0,30	< 0,18	44,7
S-ReG-1*	0,0008	0,0021	0,0029	26,6	1,68	2,81	6,01	0,68	< 0,20	73,2
S-ReG-2	0,0009	0,0024	0,0033	34,4	2,06	3,25	4,52	0,79	< 0,23	90,7
S-FbG-1*	0,0004	0,0024	0,0028	43,1	2,42	46,76	6,51	0,48	< 0,64	69,0
S-FbG-2	0,0004	0,0025	0,0028	32,2	1,72	1,30	14,60	0,40	< 0,35	93,7
Kleines Haff 2017, Filet										
K-RoF-1 (alle w)*	0,0002	0,0007	0,0009	8,9	0,04	2,64	2,43	0,24	< 0,50	29,4
K-RoF-2 (alle m)*	0,0002	0,0009	0,0011	9,3	0,06	3,50	4,09	0,25	< 0,50	27,3
K-BrF-1 (z)	0,0002	0,0005	0,0007	7,4	0,03	1,17	2,74	0,36	< 0,48	9,0
K-BrF-2^S (z)	0,0003	0,0005	0,0008	8,8	0,03	0,98	2,25	0,25	< 0,46	11,2
K-FbF-1*	0,0000	0,0010	0,0010	4,8	0,05	11,20	5,86	< 0,34	< 0,96	26,1
K-FbF-2	0,0001	0,0000	0,0001	0,6	0,04	9,02	5,36	< 0,36	< 1,04	34,7
Kleines Haff 2017, Ganzfisch^S										
K-RoG-1 (alle w)*	0,0003	0,0007	0,0010	8,7	0,05	0,95	4,13	0,16	< 0,13	16,9
K-RoG-2 (alle m)*	0,0003	0,0008	0,0011	10,0	0,07	2,75	5,64	0,21	< 0,12	13,3
K-BrG-1 (z)	0,0003	0,0004	0,0007	7,8	0,03	0,15	4,12	0,18	< 0,13	5,2
K-BrG-2^S (z)	0,0004	0,0005	0,0008	10,3	0,04	0,18	3,58	0,18	< 0,14	5,9

Mischprobe	PCDD/F WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	dl-PCB WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	PCDD/F+PCB WHO ₂₀₀₅ -TEQ exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Summe 6 ndl-PCB exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	PBDE Summe (UQN- konform) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	HBCDD (Summe α-, β-, γ- HBCDD) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Perfluor- oktan- sulfonsäure (PFOS) [µg/kg FG mit 26 % TM]	Hexachlor- benzol (HCB) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Heptachlor und Heptachlor- epoxid [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Queck- silber (Hg) [µg/kg FG mit 26 % TM]
UQN	-	-	0,0065	-	0,0085	167	9,1	10	0,0067	20
K-FbG-1*	0,0003	0,0008	0,0012	11,5	0,05	0,75	8,88	0,18	< 0,18	15,4
K-FbG-2	0,0003	0,0009	0,0013	13,7	0,08	0,83	10,32	0,18	< 0,19	20,9

Abkürzungen für die Proben: 1. Buchstabe = Kennung für den Standort (Weser (W), Elbe (E), Mosel (M); Havel (H), Starnberger See (S), Kleines Haff (K)); 2. Buchstabe = Kennung für die Fischart (Döbel (Dö), Rotaugen (Ro), Brachsen (Br), Renke (Re), Flussbarsch (Fb)); 3. Buchstabe = Kennung für die Fraktion (Filet (F), Ganzfisch (G)); Zahl = Nummer der Mischprobe. m – männlich; w – weiblich; (z) - Fische wurden der Mischprobe zufällig zugeordnet.

[§] Berechnet aus Filet- und Restfischdaten (siehe Kapitel 3.13). [§] Doppelbestimmung, da auch als Qualitätssicherungsprobe gemessen). * Mischprobe mit Fischen im Alter der RAKON-Empfehlung.

Tabelle A 4: Ergebnisse der Normalisierung der Analysendaten der Fisch-Mischproben für prioritäre Stoffe auf eine einheitliche Trophiestufe von 4 sowie auf 5 % Fett (lipophile Stoffe) bzw. 26 % Trockenmasse (für PFOS und Quecksilber). Daten als µg/kg FG mit 5 % Fett bzw. µg/kg FG mit 26 % TM.
UQN-Überschreitungen in Filet- und Ganzfisch-Mischproben sind fettgedruckt.

Mischprobe	PCDD/F+PCB WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	PBDE Summe (UQN- konform) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	HBCDD (Summe α-, β-, γ- HBCDD) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Perfluor- oktan- sulfonsäure (PFOS) [µg/kg FG mit 26 % TM]	Hexachlor- benzol (HCB) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Queck- silber (Hg) [µg/kg FG mit 26 % TM]
UQN	0,0065	0,0085	167	9,1	10	20
Weser 2016, Filet						
W-DöF-1*	0,0092	2,31	12,09	19,0	2,88	285,3
W-DöF-2 (≤ 30 cm)	0,0073	2,39	83,34	14,8	2,58	251,6
W-DöF-3 (> 30 cm)	0,0062	2,13	19,98	16,2	2,23	278,1
W-RoF-1	0,0041	1,49	17,44	21,0	2,04	128,2
W-RoF-2*	0,0057	1,87	17,06	19,3	2,32	193,5
W-FbF-1 (z)*	0,0058	2,27	59,72	20,2	1,84	189,8
W-FbF-2 (z)*	0,0072	2,62	11,67	24,6	2,05	201,4
Weser 2016, Ganzfisch[§]						
W-DöG-1*	0,0103	2,78	8,55	27,6	3,02	161,0
W-DöG-2 [§] (≤ 30 cm)	0,0111	3,23	10,31	25,5	2,88	144,0
W-DöG-3 (> 30 cm)	0,0083	2,48	8,99	25,5	2,49	153,5
W-RoG-1	0,0069	1,85	7,93	26,4	2,63	91,6
W-RoG-2*	0,0078	2,52	8,58	26,4	2,74	131,9
W-FbG-1 (z)*	0,0102	3,56	11,64	40,0	2,35	122,0
W-FbG-2 (z)*	0,0086	3,52	7,75	42,1	2,73	131,6
Elbe 2016, Filet						
E-RoF-1*	0,0128	2,65	61,35	25,9	64,47	364,3
E-RoF-2	0,0125	2,80	23,28	21,7	61,55	503,9
E-BrF-1	0,0124	2,41	19,93	27,0	74,53	292,9
E-BrF-2	0,0932	16,87	38,12	70,7	104,68	1703,5
E-FbF-1*	0,0132	3,44	25,46	16,9	52,76	319,1

Mischprobe	PCDD/F+PCB WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	PBDE Summe (UQN- konform) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	HBCDD (Summe α-, β-, γ- HBCDD) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Perfluor- oktan- sulfonsäure (PFOS) [µg/kg FG mit 26 % TM]	Hexachlor- benzol (HCB) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Queck- silber (Hg) [µg/kg FG mit 26 % TM]
UQN	0,0065	0,0085	167	9,1	10	20
Elbe 2016, Ganzfisch[§]						
E-RoG-1*	0,0199	4,13	19,74	42,0	68,65	219,9
E-RoG-2	0,0147	3,46	10,10	36,4	72,87	255,0
E-BrG-1	0,0213	4,23	7,81	50,5	92,23	169,4
E-BrG-2	0,1207	23,94	58,35	153,0	116,81	887,5
E-FbG-1*	0,0279	7,05	72,42	41,6	63,50	201,4
Mosel 2017, Filet						
M-DöF-1 (Kenn)*	0,0176	5,44	15,24	34,6	2,45	335,7
M-DöF-2 (Mehring)*	0,0149	6,55	13,73	28,5	2,49	290,9
M-RoF-1*	0,0035	1,46	19,93	25,5	1,51	72,0
M-RoF-2*	0,0049	1,77	3,60	19,5	1,23	53,3
M-FbF-1*	0,0094	11,54	10,92	23,1	1,47	167,8
M-FbF-2	0,0058	6,20	21,79	28,5	1,11	217,2
Mosel 2017, Ganzfisch[§]						
M-DöG-1 (Kenn)*	0,0251	7,51	14,02	69,9	1,87	187,3
M-DöG-2 (Mehring)*	0,0225	9,24	11,78	65,4	2,00	167,0
M-RoG-1*	0,0055	7,75	6,08	49,5	1,31	41,6
M-RoG-2*	0,0049	2,28	3,38	40,6	1,23	28,2
M-FbG-1*	0,0129	18,15	55,74	51,6	0,99	94,0
M-FbG-2	0,0099	10,52	10,29	68,3	0,85	106,1
Havel 2016, Filet						
H-RoF-1*	0,0124	1,24	20,16	6,1	2,34	99,1
H-RoF-2	0,0213	2,79	12,61	7,4	1,73	131,4
H-BrF-1	0,0274	1,90	14,23	30,7	7,35	108,9
H-BrF-2	0,0330	1,46	7,14	23,2	1,80	165,2
H-FbF-1*	0,0065	0,93	9,53	23,9	1,11	69,9
H-FbF-2	0,0058	0,92	3,61	21,3	0,73	67,8

Mischprobe	PCDD/F+PCB WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	PBDE Summe (UQN- konform) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	HBCDD (Summe α-, β-, γ- HBCDD) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Perfluor- oktan- sulfonsäure (PFOS) [µg/kg FG mit 26 % TM]	Hexachlor- benzol (HCB) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Queck- silber (Hg) [µg/kg FG mit 26 % TM]
UQN	0,0065	0,0085	167	9,1	10	20

**Havel 2016,
Ganzfisch[§]**

H-RoG-1*	0,0339	1,47	3,60	12,4	2,34	56,2
H-RoG-2	0,0300	3,27	6,33	11,2	2,98	70,7
H-BrG-1	0,0376	3,11	4,79	55,4	10,48	71,5
H-BrG-2	0,0443	2,04	4,90	37,7	3,49	82,3
H-FbG-1*	0,0218	2,65	5,73	56,9	1,94	41,9
H-FbG-2	0,0066	1,80	1,16	45,6	1,15	32,8

**Starnberger See
2017, Filet**

S-RoF-1 (alle m)*	0,0015	0,63	1,81	1,7	0,72	149,9
S-RoF-2 (alle w)*	0,0018	0,29	3,54	2,4	0,99	217,3
S-ReF-1*	0,0055	1,74	11,45	5,6	1,59	214,0
S-ReF-2	0,0036	1,71	9,10	3,0	1,30	212,6
S-FbF-1*	0,0033	1,81	12,25	4,3	< 0,98	189,8
S-FbF-2	0,0013	0,91	3,57	10,2	< 0,70	261,5

**Starnberger See
2017, Ganzfisch[§]**

S-RoG-1 (alle m)*	0,0026	0,83	1,53	3,8	0,60	81,8
S-RoG-2 (alle w)*	0,0021	0,37	1,38	4,3	0,78	127,3
S-ReG-1*	0,0061	1,97	5,54	13,6	1,29	147,1
S-ReG-2	0,0054	2,29	5,11	7,8	1,21	144,4
S-FbG-1*	0,0046	2,69	73,52	11,2	0,73	109,9
S-FbG-2	0,0046	1,91	2,04	25,2	0,61	149,2

Mischprobe	PCDD/F+PCB WHO ₂₀₀₅ - TEQ exkl. BG [µg/kg FG mit 5 % Fett]	PBDE Summe (UQN- konform) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	HBCDD (Summe α-, β-, γ- HBCDD) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Perfluor- oktan- sulfonsäure (PFOS) [µg/kg FG mit 26 % TM]	Hexachlor- benzol (HCB) [µg/kg FG mit 5 % Fett]	Queck- silber (Hg) [µg/kg FG mit 26 % TM]
UQN	0,0065	0,0085	167	9,1	10	20
Kleines Haff 2017, Filet						
K-RoF-1 (alle w)*	0,0031	0,05	8,18	9,5	0,70	94,1
K-RoF-2 (alle m)*	0,0034	0,08	9,69	13,9	0,65	77,8
K-BrF-1 (z)	0,0031	0,04	4,55	14,0	1,29	36,3
K-BrF-2 [§] (z)	0,0031	0,04	3,40	10,1	0,81	40,3
K-FbF-1*	0,0024	0,06	24,73	15,2	< 0,72	58,9
K-FbF-2	0,0002	0,05	17,78	12,1	< 0,68	69,7
Kleines Haff 2017, Ganzfisch[§]						
K-RoG-1 (alle w)*	0,0035	0,07	2,95	16,1	0,46	54,1
K-RoG-2 (alle m)*	0,0034	0,09	7,61	19,2	0,55	37,9
K-BrG-1 (z)	0,0031	0,04	0,58	21,1	0,65	21,0
K-BrG-2 [§] (z)	0,0031	0,05	0,62	16,0	0,58	21,2
K-FbG-1*	0,0029	0,06	1,66	23,0	0,38	34,8
K-FbG-2	0,0027	0,09	1,64	23,4	0,34	42,0

Abkürzungen für die Proben: 1. Buchstabe = Kennung für den Standort (Weser (W), Elbe (E), Mosel (M); Havel (H), Starnberger See (S), Kleines Haff (K)); 2. Buchstabe = Kennung für die Fischart (Döbel (Dö), Rotaugen (Ro), Brassen (Br), Renke (Re), Flussbarsch (Fb)); 3. Buchstabe = Kennung für die Fraktion (Filet (F), Ganzfisch (G)); Zahl = Nummer der Mischprobe. M - männlich; w - weiblich; (z) - Fische wurden der Mischprobe zufällig zugeordnet.

[§] Berechnet aus Filet- und Restfischdaten (siehe Kapitel 3.13). [§] Doppelbestimmung, da auch als Qualitätssicherungsprobe gemessen). * Mischprobe mit Fischen im Alter der RAKON-Empfehlung.

Tabelle A 5: Ergebnisse der Normalisierung der Analysendaten der Fisch-Mischproben für prioritäre Stoffe auf eine einheitliche Trophiestufe von 4. Daten als µg/kg FG.
 UQN-Überschreitungen in Filet- und Ganzfisch-Mischproben sind fettgedruckt.

Mischprobe	PCDD/F+PCB WHO ₂₀₀₅ -TEQ exkl. BG [µg/kg FG]	PBDE Summe (UQN-konform) [µg/kg FG]	HBCDD (Summe α-, β-, γ-HBCDD) [µg/kg]	Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) [µg/kg]	Hexachlorbenzol (HCB) [µg/kg]	Quecksilber (Hg) [µg/kg FG]
UQN	0,0065	0,0085	167	9,1	10	20
Weser 2016, Filet						
W-DöF-1	0,0025	0,62	3,24	13,0	0,77	194,2
W-DöF-2 (≤ 30 cm)*	0,0020	0,65	22,67	10,3	0,70	174,7
W-DöF-3 (> 30 cm)	0,0022	0,76	7,15	11,7	0,80	200,7
W-RoF-1	0,0022	0,77	9,03	14,5	1,05	88,7
W-RoF-2*	0,0029	0,93	8,46	14,1	1,15	141,5
W-FbF-1 (z)*	0,0013	0,50	13,26	13,4	0,41	126,1
W-FbF-2 (z)*	0,0017	0,63	2,80	16,0	0,49	131,2
Weser 2016, Ganzfisch[§]						
W-DöG-1*	0,0120	3,19	9,86	26,3	3,47	153,7
W-DöG-2 [§] (≤ 30 cm)	0,0119	3,45	11,03	23,9	3,07	134,9
W-DöG-3 (>30 cm)	0,0120	3,60	13,11	25,5	3,62	153,5
W-RoG-1	0,0072	1,96	8,41	22,8	2,80	79,2
W-RoG-2*	0,0081	2,64	8,97	24,9	2,88	124,3
W-FbG-1 (z)*	0,0100	3,50	11,46	36,3	2,32	110,9
W-FbG-2 (z)*	0,0082	3,34	7,35	36,7	2,60	114,7
Elbe 2016, Filet						
E-RoF-1*	0,0036	0,75	17,36	17,9	18,25	252,1
E-RoF-2	0,0058	1,30	10,85	16,7	28,68	387,4
E-BrF-1	0,0035	0,68	5,64	17,1	21,09	185,6
E-BrF-2	0,0247	4,47	10,10	48,7	27,74	1175,5
E-FbF-1*	0,0024	0,63	4,68	11,8	9,71	223,6
Elbe 2016, Ganzfisch[§]						
E RoG-1*	0,0180	3,71	17,72	42,9	61,53	224,8
E RoG-2	0,0185	4,36	12,76	38,8	92,03	271,8
E BrG-1	0,0164	3,24	5,98	46,6	70,78	156,7
E BrG-2	0,0627	12,44	30,30	127,8	60,65	740,5
E FbG-1*	0,0209	5,27	54,23	37,1	47,51	180,7

Mischprobe	PCDD/F+PCB WHO ₂₀₀₅ -TEQ exkl. BG [µg/kg FG]	PBDE Summe (UQN-konform) [µg/kg FG]	HBCDD (Summe α-, β-, γ-HBCDD) [µg/kg]	Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) [µg/kg]	Hexachlorbenzol (HCB) [µg/kg]	Quecksilber (Hg) [µg/kg FG]
UQN	0,0065	0,0085	167	9,1	10	20
Mosel 2017, Filet						
M-DöF-1 (Kenn)*	0,0046	1,43	3,99	23,8	0,65	230,8
M-DöF-2 (Mehring)*	0,0036	1,60	3,35	19,0	0,61	193,3
M-RoF-1*	0,0009	0,39	5,36	17,2	0,41	46,1
M-RoF-2*	0,0022	0,82	1,67	14,4	0,57	39,3
M-FbF-1*	0,0011	1,40	1,32	12,7	0,18	92,2
M-FbF-2	0,0013	1,37	4,82	20,0	0,25	152,7
Mosel 2017, Ganzfisch[§]						
M-DöG-1 (Kenn)*	0,0223	6,65	12,39	61,7	1,65	165,0
M-DöG-2 (Mehring)*	0,0207	8,54	10,91	58,1	1,86	147,8
M-RoG-1*	0,0067	9,23	7,25	47,2	1,57	39,7
M-RoG-2*	0,0069	3,18	4,71	41,9	1,72	29,1
M-FbG-1*	0,0047	6,62	20,38	41,8	0,37	76,3
M-FbG-2	0,0098	10,46	10,24	67,5	0,85	104,7
Havel 2016, Filet						
H-RoF-1*	0,0030	0,30	4,88	4,0	0,57	65,2
H-RoF-2	0,0066	0,86	3,91	5,3	0,54	94,6
H-BrF-1	0,0074	0,51	3,82	21,3	1,97	75,5
H-BrF-2	0,0120	0,53	2,60	15,8	0,65	112,2
H-FbF-1*	0,0012	0,17	1,79	17,6	0,21	51,4
H-FbF-2	0,0011	0,18	0,69	16,0	0,14	50,9
Havel 2016, Ganzfisch[§]						
H-RoG-1*	0,0380	1,65	4,06	12,5	2,63	56,7
H-RoG-2	0,0346	3,80	7,34	12,0	3,45	76,1
H-BrG-1	0,0309	2,56	3,96	50,9	8,61	65,8
H-BrG-2	0,0486	2,24	5,40	38,8	3,83	84,6
H-FbG-1*	0,0149	1,80	3,91	53,2	1,32	39,2
H-FbG-2	0,0089	2,45	1,58	50,6	1,56	36,5
Starnberger See 2017, Filet						
S-RoF-1 (alle m)*	0,0005	0,21	0,61	1,2	0,24	114,3
S-RoF-2 (alle w)*	0,0006	0,09	1,12	1,9	0,31	167,2

Mischprobe	PCDD/F+PCB WHO ₂₀₀₅ -TEQ exkl. BG [µg/kg FG]	PBDE Summe (UQN-konform) [µg/kg FG]	HBCDD (Summe α-, β-, γ-HBCDD) [µg/kg]	Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) [µg/kg]	Hexachlorbenzol (HCB) [µg/kg]	Quecksilber (Hg) [µg/kg FG]
UQN	0,0065	0,0085	167	9,1	10	20
S-ReF-1*	0,0022	0,70	4,61	4,3	0,64	162,8
S-ReF-2	0,0013	0,63	3,33	2,2	0,47	154,9
S-FbF-1*	0,0004	0,20	1,35	2,7	< 0,11	117,0
S-FbF-2	0,0002	0,14	0,54	6,8	< 0,11	175,2
Starnberger See 2017, Ganzfisch[§]						
S-RoG-1 (alle m)*	0,0031	1,02	1,88	3,9	0,72	84,3
S-RoG-2 (alle w)*	0,0022	0,40	1,50	4,1	0,86	123,6
S-ReG-1*	0,0063	2,01	5,68	12,0	1,32	129,8
S-ReG-2	0,0046	1,95	4,37	6,4	1,03	118,2
S-FbG-1*	0,0014	0,84	22,96	8,8	0,23	86,5
S-FbG-2	0,0027	1,11	1,18	22,6	0,36	133,6
Kleines Haff 2017, Filet						
K-RoF-1 (alle w)*	0,0013	0,02	3,26	6,5	0,27	64,6
K-RoF-2 (alle m)*	0,0013	0,03	3,88	9,5	0,26	53,3
K-BrF-1 (z)	0,0013	0,01	1,89	9,1	0,54	23,7
K-BrF-2[§] (z)	0,0013	0,02	1,48	6,6	0,35	26,3
K-FbF-1*	0,0005	0,01	5,17	8,9	< 0,15	34,5
K-FbF-2	0,0000	0,01	3,43	7,7	< 0,13	44,2
Kleines Haff 2017, Ganzfisch[§]						
K-RoG-1 (alle w)*	0,0054	0,11	4,53	16,8	0,70	56,3
K-RoG-2 (alle m)*	0,0057	0,16	12,76	20,6	0,94	40,5
K-BrG-1 (z)	0,0045	0,07	0,84	20,4	0,97	20,5
K-BrG-2[§] (z)	0,0046	0,07	0,89	15,6	0,84	20,8
K-FbG-1*	0,0031	0,06	1,93	22,5	0,42	33,9
K-FbG-2	0,0028	0,10	1,71	22,1	0,36	39,8

Abkürzungen für die Proben: 1. Buchstabe = Kennung für den Standort (Weser (W), Elbe (E), Mosel (M); Havel (H), Starnberger See (S), Kleines Haff (K)); 2. Buchstabe = Kennung für die Fischart (Döbel (Dö), Rotaugen (Ro), Brassen (Br), Renke (Re), Flussbarsch (Fb)); 3. Buchstabe = Kennung für die Fraktion (Filet (F), Ganzfisch (G)); Zahl = Nummer der Mischprobe. (z) - Fische wurden der Mischprobe zufällig zugeordnet.

[§] Berechnet aus Filet- und Restfischdaten (siehe Kapitel 3.13). [§] Doppelbestimmung, da auch als Qualitätssicherungsprobe gemessen. * Mischprobe mit Fischen im Alter der RAKON-Empfehlung.

Tabelle A 6: Prüfung der Korrelation zwischen den logarithmierten organischen Schadstoffgehalten in Filet- und Ganzfisch-Mischproben (jeweils n = 36) und Ableitung eines Umrechnungsfaktors bzw. einer Umrechnungsfunktion. Die jeweils anzuwendende Umrechnungsmethode ist **fett** gedruckt. Datensatz: frischgewichtsbezogene Daten; Korrelation der logarithmierten frischgewichtsbezogenen Konzentrationen der Stoffe im Ganzfisch und Filet.

Stoff bzw. Stoffgruppe	Signifikanz paarweiser t-Test	Normalverteilung Schadstoffdaten Filet / Ganzfisch ($\alpha = 0,05$) [§]	Pearson Korrelationskoeffizient	Signifikanz-Niveau (einseitig)	Umrechnungsfaktor / Umrechnungsfunktion [§]
PCDD/F + dl-PCB	p = <0,0001	nein (2 Ausreißer) / ja	r = 0,789	p=<0,0001	Faktor: 5,47 In (Konz._{Ganzfisch}) = 1,564 + 0,627 * (In Konz._{Filet})
6 ndl-PCB*	p = <0,0001	ja / ja	r = 0,8297	p=<0,0001	Faktor: 5,28 In (Konz._{Ganzfisch}) = 2,375 + 0,680 * (In Konz._{Filet})
HCB	p = <0,0001	nein (5 Ausreißer) / nein (6 Ausreißer)	r = 0,9623	p=<0,0001	Faktor: 3,70 In (Konz. _{Ganzfisch}) = 1,239 + 0,943 * (In Konz. _{Filet})
HCB (ohne Elbe-Fische; n = 31)	p = <0,0001	ja / ja (1 Ausreißer)	r = 0,8486	p=<0,0001	Faktor: 3,77 In (Konz. _{Ganzfisch}) = 1,108 + 0,876 * (In Konz. _{Filet})
PBDE	p = <0,0001	nein (1 Ausreißer) / ja	r = 0,9565	p=<0,0001	Faktor: 5,21 In (Konz. _{Ganzfisch}) = 1,560 + 0,932 * (In Konz. _{Filet})
HBCDD	p = 0,001	ja (3 Ausreißer) / nein (3 Ausreißer)	r = 0,5870	p = 0,0001	Faktor: 1,72 In (Konz. _{Ganzfisch}) = 0,660 + 0,745 * (In Konz. _{Filet})
PFOS	p = <0,0001	ja / ja	r = 0,9772	p=<0,0001	Faktor: 2,60 In (Konz. _{Ganzfisch}) = 0,921 + 1,025 * (In Konz. _{Filet})

[§] Wenn die Steigung der Regression ungleich 1 ist, wird die Umrechnungsfunktion verwendet; ist die Steigung nicht ungleich von 1, wird der Umrechnungsfaktor eingesetzt. [§] Da die Daten logarithmiert wurden, wurden Ausreißer hier nicht entfernt (wenn nicht anders angegeben). * Kein prioritärer Stoff.

Tabelle A 7: Prüfung der Korrelation zwischen den fettnormalisierten organischen Schadstoffgehalten in Filet- und Ganzfisch-Mischproben (n= 36 abzüglich Ausreißer) und Ableitung eines Umrechnungsfaktors bzw. einer Umrechnungsfunktion. Die jeweils anzuwendende Umrechnungsmethode ist **fett** gedruckt. Datensatz: auf 5 % Fett im FG normalisiert; Korrelation der auf 5 % Fett im FG normalisierten Konzentrationen der Stoffe im Ganzfisch und Filet.

Stoff bzw. Stoffgruppe	Signifikanz paarweiser t-Test	Normalverteilung Schadstoffdaten Filet / Ganzfisch ($\alpha = 0,05$)	Pearson Korrelationskoeffizient	Signifikanz-Niveau (einseitig)	Umrechnungsfaktor / Umrechnungsfunktion [§]
PCDD/F + dl-PCB (n = 35) [#]	p = <0,0001	ja / ja	r = 0,874	p = <0,0001	Faktor: 2,14 Konz.^{Ganzfisch} = 0,0001 + 1,560 * Konz.^{Filet}
6 ndl-PCB* (n = 35) [#]	p = 0,0005	ja / nein	r = 0,929	p = <0,0001	Faktor: 2,10 Konz.^{Ganzfisch} = -8,215 + 1,727 * Konz.^{Filet}
HCB (ohne Elbe-Fische und 1 Ausreißer; n = 30) [#]	Kein signifikanter Unterschied	ja / ja	-	-	-
PBDE (n = 32) [#]	p = 0,0002	ja / ja	r = 0,831	p = <0,0001	Faktor: 1,58 Konz.^{Ganzfisch} = 0,196 + 1,425 * Konz.^{Filet}
HBCDD (n = 28) [#]	p = < 0,0001	ja / ja	r = 0,467	p = 0,0062	Faktor: 0,49 Konz.^{Ganzfisch} = 1,148 + 0,219 * Konz.^{Filet}

[§] Wenn die Steigung der Regression ungleich 1 ist, wird die Umrechnungsfunktion verwendet; ist die Steigung nicht ungleich von 1, wird der Umrechnungsfaktor eingesetzt. [#] Ergebnis nach Entfernung der Ausreißer (sukzessiver Grubbs-Test); für die Berechnung wurden alle Filet-/Ganzfisch-Konzentrationspaare eliminiert, in denen ein oder beide Werte als Ausreißer identifiziert wurden. * Kein prioritärer Stoff.

Tabelle A 8: Prüfung der Korrelation zwischen den Quecksilbergehalten in Filet und Ganzfisch bei Einzelfischproben (n = 365) und Mischproben (n = 36) und Ableitung eines Umrechnungsfaktors bzw. einer Umrechnungsfunktion. Die jeweils anzuwendende Umrechnungsmethode ist fett gedruckt.

Stoff bzw. Stoffgruppe	Signifikanz paarweiser t-Test	Normalverteilung Schadstoffdaten Filet / Ganzfisch ($\alpha = 0,05$) [§]	Pearson Korrelationskoeffizient	Signifikanz-Niveau (einseitig)	Umrechnungsfaktor / Umrechnungsfunktion [§]
Einzelfischproben					
Hg (n = 365)	p = <0,0001	ja (13 Ausreißer) / ja (10 Ausreißer)	r = 0,991	p = <0,0001	Faktor: 0,769 In (Konz.^{Ganzfisch}) = -0,0455 + 0,944 * (In Konz.^{Filet})
Hg (ohne Ausreißer; n = 352) [#]	p = <0,0001	ja / ja	r = 0,993	p = <0,0001	Faktor: 0,778 In (Konz.^{Ganzfisch}) = -0,123 + 0,966 * (In Konz.^{Filet})
Mischproben					
Hg (n = 36)	p = <0,0001	ja (1 Ausreißer) / ja (1 Ausreißer)	r = 0,995	p = <0,0001	Faktor: 0,797 In (Konz.^{Ganzfisch}) = -0,031 + 0,949 * (In Konz.^{Filet})
Hg (ohne Ausreißer; n = 35) [#]	p = <0,0001	ja / ja	r = 0,995	p = <0,0001	Faktor: 0,802 In (Konz.^{Ganzfisch}) = -0,063 + 0,959 * (In Konz.^{Filet})

[§] Wenn die Steigung der Regression ungleich 1 ist, wird die Umrechnungsfunktion verwendet; ist die Steigung nicht ungleich von 1, wird der Umrechnungsfaktor eingesetzt. [§] Da die Daten logarithmiert wurden, wurden Ausreißer hier nicht entfernt (wenn nicht anders angegeben). [#] Ergebnis nach Entfernung der Ausreißer (sukzessiver Grubbs-Test); für die Berechnung wurden alle Filet-/Ganzfisch-Konzentrationspaare eliminiert, in denen ein oder beide Werte als Ausreißer identifiziert wurden.

Tabelle A 9: Zusammenstellung der verfügbaren Monitoringdaten im Filet von Fischen zu den WRRL-relevanten prioritären Schadstoffen. Werte > UQN sind **fett** gedruckt.

Stoff bzw. Stoffgruppe	Jahre	BG	Konzentrationsbereich [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG]	UQN	Datenquelle
PCDD/F + dl-PCB UQN = 0,0065 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG WHO ₂₀₀₅ -TEQ	2016	k.A.	0,0003-0,0048	< UQN	(FGG_Elbe 2018)
	2013 - 2017	k.A.	0,0002 - 0,0023	< UQN	(TLUG 2018)
	2014 - 2015	k.A.	0,000057- 0,00933	9 von 10 Proben < UQN	(NLWKN 2016) (Aale aus Aller > UQN)
	2016	k.A.	0,00046 - 0,00462	< UQN	(Kroll 2018)
	2013 + 2016	k.A.	0,00007 - 0,0022	< UQN	(Oberholte 2018)
	2015	k.A.	0,000401 - 0,0119	10 von 12 Proben < UQN	(Foekema et al. 2016)
	2013	k.A.	0,00214	< UQN	(Liška et al. 2015)
	2014 - 2015	k.A.	0,000229 - 0,00611	< UQN	(IKSR 2018)
	2015	k.A.	0,00055 - 0,0048	< UQN	(Fliedner et al. 2018)
	2013	0,000154 - 0,000163	0,0008 - 0,0181	10 von 17 Proben < UQN	(Fliedner et al. 2016a)
HCB UQN = 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG	2016	0,1	<0,1 - 8,97	< UQN	(FGG_Elbe 2018)
	2013 - 2017	0,1	< 0,1 - 0,7	< UQN	(TLUG 2018)
	2015	0,02	< 0,02 - 0,054	< UQN	(LUNG 2016)
	2014 - 2015	10	< 10 - 44,7	9 von 10 Proben < UQN	(NLWKN 2016) (Aale aus Elbe > UQN)
	2016	k.A.	0,08 - 2,14	< UQN	(Kroll 2018)
	2013 + 2016	0,4 - 1	0,54 - 0,68	< UQN	(Oberholte 2018)
	2015	k.A.	0,2 - 7,3	< UQN	(Foekema et al. 2016)
	2014 - 2015	0,02 - 0,407	< BG - 16	80 von 84 Proben < UQN	(IKSR 2018)
	2015	k.A.	0,26 - 1,10	< UQN	(Fliedner et al. 2018)
	2013	0,05 - 0,1	0,17 - 22,2	9 von 17 Proben < UQN	(Fliedner et al. 2016a)

Stoff bzw. Stoffgruppe	Jahre	BG	Konzentrationsbereich [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG]	UQN	Datenquelle
	2014 - 2016	0,065 - 0,134	0,11 - 27,1	33 von 46 Proben < UQN	(UPB 2018)
PBDE	2016	k.A.	0,06 - 1,96	> UQN	(FGG_Elbe 2018)
UQN = 0,0085 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG	2013 - 2017	k.A.	0,19 - 2,4	> UQN	(TLUG 2018)
	2015	k.A.	0,018 - 0,599	> UQN	(LUNG 2016)
	2014 - 2015	k.A.	< BG - 2,106	9 von 10 Proben > UQN	(NLWKN 2016) (Rotaugen aus Ems < UQN)
	2016	k.A.	0,58 - 7,57	> UQN	(Kroll 2018)
	2013 + 2016	<0,003 - < 0,05	< BG - 0,35	> UQN	(Oberholte 2018)
	2015	k.A.	< BG - 15,18	> UQN	(Foekema et al. 2016)
	2014 - 2015	0,001 - 0,05	< BG - 16,7	78 von 79 Proben > UQN	(IKSR 2018)
	2013	0,0004 - 0,003	0,137 - 371	> UQN	(Fliedner et al. 2016a)
	2015	k.A.	0,43 - 4,13	> UQN	(Fliedner et al. 2018)
HBCDD	2016	k.A.	0,01 - 2,2	< UQN	(FGG_Elbe 2018)
UQN = 167 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG	2013 - 2017	k.A.	0,127 - 3,3	< UQN	(TLUG 2018)
	2015	0,2	< 0,2 - 1,73	< UQN	(LUNG 2016)
	2014 - 2015	150	< 150	< UQN	(NLWKN 2016)
	2016	k.A.	0,41 - 6,54	< UQN	(Kroll 2018)
	2013 + 2016	< 0,1	0,05 - 0,35	< UQN	(Oberholte 2018)
	2015	0,03 - 0,5	< BG - 10	< UQN	(Foekema et al. 2016)
	2013	k.A.	k.A.	< UQN	(Liška et al. 2015)
	2014 - 2015	0,003 - 10	< BG - 6,54	< UQN	(IKSR 2018)
	2015	k.A.	0,54 - 3,91	< UQN	(Fliedner et al. 2018) (α -HBCDD)
	2013	0,001 - 0,002	0,17 - 45,6	< UQN	(Fliedner et al. 2016a)

Stoff bzw. Stoffgruppe	Jahre	BG	Konzentrationsbereich [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG]	UQN	Datenquelle
PFOS UQN = 9,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG	2016	0,2	3,2 - 18,4	7 von 17 Proben < UQN	(FGG_Elbe 2018)
	2013 - 2017	k.A.	< 0,2 - 20	47 von 49 Proben < UQN	(TLUG 2018)
	2015	2	< 2,0 - 5,0	< UQN	LUNG (2016)
	2014 - 2015	5	< 5 - 11	9 von 10 Proben < UQN	(NLWKN 2016) (Brassen aus Elbe > UQN)
	2016	k.A.	3,3 - 83,9	7 von 17 Proben < UQN	(Kroll 2018) (Summe PFOS + PFOA)
	2013 + 2016	< 2 - < 3	< BG - 14	13 von 15 < UQN	(Oberholte 2018)
	2015	k.A.	4,9 - 49,0	4 von 21 Proben < UQN	(Foekema et al. 2016)
	2017	k.A.	0,4 - 16,6	13 von 16 Proben < UQN	(Mazzoni et al.)
	2015	k.A.	1,92 - 12,3	4 von 6 < UQN	(Fliedner et al. 2018)
	2014 - 2015	0,037 - 0,2	1,25 - 83,9	47 von 84 Proben < UQN	(IKSR 2018)
	2013	0,04 - 0,06	0,3 - 51	5 von 17 Proben < UQN	(Fliedner et al. 2016a)
	2014 - 2016	0,039 - 0,061	0,36 - 48,1	10 von 46 Proben < UQN	(UPB 2018)
Hg UQN = 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG	2016	k.A.	45,9 - 391	> UQN	(FGG_Elbe 2018)
	2013 - 2017	k.A.	25 - 230	> UQN	(TLUG 2018)
	2015	k.A.	6 - 119	8 von 9 Proben > UQN	(LUNG 2016)
	2014 - 2015	k.A.	22 - 420	> UQN	(NLWKN 2016)
	2016	k.A.	11 - 320	12 von 17 Proben > UQN	(Kroll 2018)
	2013 + 2016	k.A.	ca. 30 - 500	> UQN	(Oberholte 2018)
	2015	k.A.	17 - 1020	20 von 21 Proben > UQN	(Foekema et al. 2016)
	2013	k.A.	110 - 350	>UQN	(Liška et al. 2015)
	2014 - 2015	0,438 - 2,36	11 - 250	78 von 84 > UQN	(IKSR 2018)
	2015	k.A.	44,8 - 509	> UQN	(Fliedner et al. 2018)

Stoff bzw. Stoffgruppe	Jahre	BG	Konzentrationsbereich [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG]	UQN	Datenquelle
Heptachlor + -epoxid UQN = 0,0067 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG	2013 - 2017	k.A.	102 - 1915	> UQN	(UPB 2018)
	2016	0,002	< 2 - 450	15 von 17 Proben > UQN	(FGG_Elbe 2018)
	2013 - 2017	0,002	0,002 - 0,065	34 von 49 Proben > UQN (+ 5 x BG > UQN)	(TLUG 2018)
	2014 - 2015	\geq 0,008	< BG - 0,514	> UQN (+ 4 x BG > UQN)	(NLWKN 2016) (Aal am höchsten)
	2016	k.A.	< BG - 0,04	8 von 17 Proben > UQN	(Kroll 2018)
	2016	k.A.	0,008 - 0,012	BG > UQN	(Oberholte 2018)
	2015	0,02 - 0,1	< BG - 0,3	BG > UQN	(Foekema et al. 2016)
	2013	0,4	< 0,4	BG > UQN	(Liška et al. 2015)
	2014 - 2015	0,002 - 0,107	< BG - 0,208	19 von 84 Proben > UQN, bei den restliche Proben BG > UQN	(IKSR 2018)
	2013	0,1 - 0,3	n.n. - 0,14	BG > UQN	(Fliedner et al. 2016a)
Dicofol UQN = 33 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG	2016	0,02	< 0,02	< UQN	(FGG_Elbe 2018)
	2013 - 2017	9	< 9	< UQN	(TLUG 2018)
	2015	0,02	< 0,02	< UQN	(LUNG 2016)
	2014 - 2015	10	< 10	< UQN	(NLWKN 2016)
	2016	10	< 10	< UQN	(Kroll 2018)
	2016	< 2	n.n.	< UQN	(Oberholte 2018)
	2013	2,5	< 2,5	< UQN	(Liška et al. 2015)
	2014 - 2015	0,00001 - 10	< BG	< UQN	(IKSR 2018)
	2013	10	n.n.	< UQN	(Fliedner et al. 2016a)

Stoff bzw. Stoffgruppe	Jahre	BG	Konzentrationsbereich [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG]	UQN	Datenquelle
HCBD	2016	0,01	< 0,01 - 0,41	< UQN	(FGG_Elbe 2018)
UQN = 55 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG	2013 - 2017	0,01	< 0,01 - 0,014	< UQN	(TLUG 2018)
	2015	0,02	< 0,02	< UQN	(LUNG 2016)
	2014 - 2015	10	< 10	< UQN	(NLWKN 2016)
	2016	0,038 - 0,048	< 0,038 - 0,4	< UQN	(Kroll 2018)
	2016	< 2	0,014	< UQN	(Oberholte 2018)
	2015	0,02 - 1,3	< BG - 0.3	< UQN	(Foekema et al. 2016)
	2014 - 2015	0,01 - 1,3	< BG - 11,5	< UQN	(IKSR 2018)
	2013	0,2	n.n.	< UQN	(Fliedner et al. 2016a)

k.A. - Keine Angaben. n.n. - Nicht nachweisbar.

Tabelle A 10: Längen und Fettgehalte der im Biotamonitoring untersuchten Fische (Tabelle A 9). Den RAKON-Empfehlungen (LAWA-AO 2016) entsprechende Fischarten und -längen sind **fett** gedruckt.

Gewässer	Untersuchungs-jahr(e)	Fischart	Fischlänge [cm]	Fettgehalt [%]	Datenquelle
Elbe und -Nebenflüsse	2016	Döbel	23 - 32 (MW: 26,4)	k.A.	(FGG_Elbe 2018)
		Brassen	19 - 54 (MW: 40,5)	0,38 - 3,5	
		Flussbarsch	15 - 19 (MW: 16,3)	0,67	
		Stint	11 - 22 (MW: 16,7)	1,6 - 2,1	
		Flunder	22 - 33 (MW: 24,6)	k.A.	
45 Gewässer in Thüringen	2013 - 2017	Döbel	23 - 30	k.A.	(TLUG 2018)
		Rotauge	15 - 22	k.A.	
		Bachforelle	Meist 22 - 29	k.A.	
9 Gewässer in Mecklenburg-Vorpommern	2015	Rotauge	15,3 - 21,3	3,3 - 4,0	(LUNG 2016)
		Brassen	29	1,4	
		Flussbarsch	18 - 24,9	1,3 - 1,6	
		Aalmutter	26	1,8	
5 Gewässer in Niedersachsen (Elbe, Weser, Aller, Ems Vechte)	2014 - 2015	Rotauge	22	k.A.	(NLWKN 2016)
		Döbel	23 / 28	k.A.	
		Brassen	29 / 34,5	k.A.	
		Aal	50 - 55	k.A.	
17 MS in Rheinland-Pfalz	2015	Rotauge	18 - 22	1,5 - 2,2	(Kroll 2018)
		Döbel	18 - 22	0,8 - 1,0	
		Barbe	64 - 70	3,6	
		Flussbarsch	18 - 20	0,8 - 1,2	
		Brassen	14 - 46	0,5 - 0,7	
15 Gewässer in Schleswig-Holstein (6 Fließgewässer, 6 Seen, 2 Übergangsgewässer, Nord-Ostsee-Kanal)	2013 + 2016	Flussbarsch	12 - 34	0,5 - 0,9	(Obernolte 2018)
		Hering	k.A.	12	
		Stint	17 - 22	2	
4 Gewässer in den Niederlanden (Ketelmeer, Hollands Diep; IJsselmeer, Getijdenmaas)	2015	Rotauge	14 - 31	1,5 - 3,0	(Foekema et al. 2016)
		Brassen	16,3 - 54	0,7 - 5,1	
		Flussbarsch	10,3 - 24,4	1,1 - 1,7	
		Zander	12,9 - 55	0,8 - 0,9	
IKSR 37 Messstellen in 19 Gewässern (Rhein und Nebenflüsse)	2014 - 2015	Döbel	17 - 29,3	0,5 - 5,3	(IKSR 2018)
		Rotauge	13,3 - 30,1	0,6 - 3,3	
		Brassen / Güster	17,8 - 20	0,64 - 4,4	
		Flussbarsch	11,7 - 23,8	0,4 - 1,7	
		Zander	17,7 - 39,5	0,8 - 1,1	

Gewässer	Untersuchungs-jahr(e)	Fischart	Fischlänge [cm]	Fettgehalt [%]	Datenquelle
Donau, Kelheim	2015	Döbel Brassen Flussbarsch	32 - 51 50,5 - 60 26 - 39	1,39 - 3,76 3,41 1,17 - 1,23	(Fliedner et al. 2018)
16 Messstellen in 5 italienischen Seen (Lago Mergozzo, Lago Maggiore, Lago Como, Lago Iseo, Lago Garda)	2017	Mittelmeer-Finte Regenbogenforelle	k.A. k.A.	k.A. k.A.	(Mazzoni et al. 2018)
17 Messstellen in 7 Gewässern (Rhein, Elbe, Donau, Saar, Saale, Mulde, Belauer See)	2013 - 2017	Brassen	45,5 - 62	0,65 - 9,06	(Fliedner et al. 2016a); (UPB 2018)

k.A. - Keine Angaben. MW - Mittelwert.