

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT
- Wirkungen von Umweltbelastungen auf Ökosysteme -

Forschungsbericht 297 63 155
UBA-FB 000020



**Organische Zinnverbindungen,
Alkylphenole und Bisphenol A
in marinen und limnischen
Biota der Umweltprobenbank**

**Methodische Entwicklungen sowie
aktuelles und retrospektives Monitoring**

Teilbericht I: Organische Zinnverbindungen

Peter Lepper, Holger Sohn, Jürgen Steinhanses

Teilbericht II: Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate

Walter Böhmer, Andrea Wenzel

Teilbericht III: Bisphenol A

Hans-Jörg Bruckert, Heinz Rüdell

Projektleitung: Heinz Rüdell
Fraunhofer-Institut
für Umweltchemie und Ökotoxikologie,
Schmallenberg

im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese TEXTE-Veröffentlichung kann bezogen werden bei
Vorauszahlung von DM 20,-- (10,26 Euro)
durch Post- bzw. Banküberweisung,
Verrechnungsscheck oder Zahlkarte auf das

Konto Nummer 4327 65 - 104 bei der
Postbank Berlin (BLZ 10010010)
Fa. Werbung und Vertrieb,
Ahornstraße 1-2,
10787 Berlin

Parallel zur Überweisung richten Sie bitte
eine schriftliche Bestellung mit Nennung
der **Texte-Nummer** sowie des **Namens**
und der **Anschrift des Bestellers** an die
Firma Werbung und Vertrieb.

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr
für die Richtigkeit, die Genauigkeit und
Vollständigkeit der Angaben sowie für
die Beachtung privater Rechte Dritter.
Die in dem Bericht geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen des
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
14191 Berlin
Tel.: 030/8903-0
Telex: 183 756
Telefax: 030/8903 2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet II 1.4
Karin Lehnigk
Dr. Christa Schröter-Kermani

Berlin, Januar 2001

Berichtskennblatt (deutsch)

Berichtsnummer 1. UBA-FB	2	3.
4. Titel des Berichts Organische Zinnverbindungen, Alkylphenole und Bisphenol A in marinen und limnischen Biota der Umweltprobenbank Methodische Entwicklungen sowie aktuelles und retrospektives Monitoring		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Rüdel, H.; Böhmer, W.; Bruckert, H.-J.; Lepper, P.; Sohn, H.; Steinhanses, J.; Wenzel, A.		8. Abschlußdatum November 1999
		9. Veröffentlichungsdatum
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie Auf dem Aberg 1 D-57392 Schmallenberg		10. UFOPLAN - Nr 297 63 155
		11. Seitenzahl 168
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt Bismarckplatz 1 D-14193 Berlin		12. Literaturangaben 163
		13. Tabellen und Diagramme 64
		14. Abbildungen 25
15. Zusätzliche Angaben		
16. Kurzfassung Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden analytische Methoden zur quantitativen Bestimmung von organischen Zinnverbindungen (Tributylzinn, TBT; Dibutylzinn, DBT, Monobutylzinn, MBT; Triphenylzinn, TPhT), Alkylphenolen (4-Nonylphenol, 4NP; 4-tert.-Octylphenol, 4tOP) und Alkylphenoethoxylaten (4-Nonylphenolmonoethoxylat, 4-tert.-Octylphenolmonoethoxylat) sowie Bisphenol A (BPhA) in biologischen Matrices adaptiert und weiterentwickelt. Die Methoden wurden in Form von Standardarbeitsanweisungen (SOP) dokumentiert. Mit diesen Methoden wurden Proben aus der Umweltprobenbank des Bundes analysiert. Aus marinen Ökosystemen der Nord- und Ostsee wurden Blasentang, Miesmuschel, Aalmuttermuskulatur, Silbermöwenei und aus limnischen Ökosystemen (Elbe, Mulde, Saale, Rhein, Saar, Bornhöveder Seengebiet) Dreikantmuschel und Brassenmuskulatur verschiedener Jahrgänge analysiert. <u>Zinnorganische Verbindungen:</u> Als Hauptkontaminanten wurden TBT und TPhT (max. 385 bzw. 86 µg Sn/kg Matrix) detektiert. Die Werte für DBT und MBT lagen bei maximal 14 bzw. 9 µg Sn/kg. Die höchsten Werte für DPhT wurden mit 13 µg Sn/kg gemessen. Am höchsten belastet waren Brassenmuskulatur und Dreikantmuschel aus der Elbe. <u>Alkylphenole:</u> In der Regel lagen die Gehalte an 4NP und 4NP1EO sowohl in den marinen, als auch in den limnischen Ökosystemen oberhalb der Gehalte von 4tOP und 4tOP1EO. In den marinen Proben war die Miesmuschel höher belastet als die anderen Matrices. Die Gehalte in den Proben aus limnischen Ökosystemen lagen deutlich höher als die der Proben aus den marinen Ökosystemen. Die höchste Konzentration wurde mit 324 µg/kg Frischgewicht für 4NP1EO in Brassenmuskulatur in der Saar bei Güdingen gemessen. <u>Bisphenol A:</u> Der Gehalt an BPhA in den untersuchten Proben war durchweg gering. Die Analysen ergaben in Dreikantmuschel Konzentrationen von 1-2,5 µg BPhA/kg; nur am Standort Rehlingen (Saar) wurde ein deutlich höherer Wert von ca. 5 µg/kg nachgewiesen. Die BPhA-Konzentration in Brassenmuskulatur lag überwiegend unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG). Der geringste Gehalt an BPhA im marinen System fand sich in der Miesmuschel (Konzentration < BG); im Blasentang wurden ca. 1-2 µg/kg nachgewiesen. Die Konzentrationen im Silbermöwenei und in der Aalmuttermuskulatur lagen bei ca. 2,5 µg/kg.		
17. Schlagwörter Umweltprobenbank, Tributylzinn, zinnorganische Verbindungen, Bisphenol A, Alkylphenole, Alkylphenoethoxylate, Blasentang, Miesmuschel, Aalmutter, Silbermöwenei, Dreikantmuschel, Brassen		
18. Preis	19.	20.

Berichtskennblatt (englisch) / Report information sheet

1 Report No. UBA-FB	2.	3.
4. Report Title Organic tin compounds, alkylphenols and bisphenol A in marine and limnetic specimen from the German federal environmental specimen bank Methodological developments as well as actual and retrospective monitoring		
5. Author(s), Family Name(s), First Name(s) Rüdel, H.; Böhmer, W.; Bruckert, H.-J.; Lepper, P.; Sohn, H.; Steinhanses, J.; Wenzel, A.		8. Report Date November 1999
		9. Publication Date
6 Performing Organisation (Name, Address) Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie Auf dem Aberg 1 D-57392 Schmallenberg		10. UFOPLAN – Ref.No 297 63 155
		11. No. of Pages 168
7 Sponsoring Agency (Name, Address) Umweltbundesamt Bismarckplatz 1 D-14193 Berlin		12. No. of References 163
		13. No. of Tables, Diagrams 64
		14. No. of Figures 25
15. Supplementary Notes		
16 Abstract In the context of this research project analytic methods for the quantitative determination of tin-organic compounds (tributyl tin, TBT; dibutyl tin, DBT, monobutyl tin, MBT; triphenyl tin, TPhT), alkylphenols (4-nonylphenol, 4NP; 4-tert.-octylphenol, 4tOP) and alkylphenol ethoxylates (4-nonylphenol monoethoxylate, 4NP1EO; 4-tert.-octylphenol monoethoxylate, 4tOP1EO) as well as bisphenol A (BPhA) in different biological matrices were adapted and optimised. The methods were documented in form of standard operating procedures (SOP). Following these methods samples from the German federal environmental specimen bank were investigated. Brown algae, (bay) mussels, eel pouts, sea gull eggs from the marine ecological systems of the North Sea and Baltic Sea and zebra mussels and bream muscles from fresh water ecological systems (Elbe, Mulde, Saale, Rhine, Saar, Bornhoeveder lake district) of different years were analysed. <u>Tin-organic compounds:</u> TBT and TPhT were detected as major contaminants (max. 385 and 86 µg Sn/kg of matrix, respectively). The maximum values for DBT and MBT were 14 and 9 µg Sn/kg, respectively. The highest values detected for DPhT were 13 µg Sn/kg. The most highly loaded samples were bream muscles and zebra mussels from the river Elbe. <u>Alkylphenols:</u> The contents of 4NP and 4NP1EO mostly were in both, the marine and the fresh water, ecological systems above the contents of 4tOP and 4tOP1EO. In the marine samples the mussels were higher loaded than the other matrices. The contents in the samples from fresh water ecological systems were clearly higher than those of the samples from the marine ecological systems. The highest concentration for 4NP1EO with 324 µg/kg fresh weight was measured in bream muscles from the Saar near Guedingen. <u>Bisphenol A:</u> The content of BPhA in the examined samples generally was low. The analyses resulted in concentrations of 1-2.5 µg BPhA/kg in zebra mussel; only in zebra mussels from the river Saar near Rehlingen a higher value of approx. 5 µg/kg was detected. The BPhA concentration in bream muscles was always below the limit of determination (LOD). The lowest content of BPhA in marine samples was found for mussels (concentration < LOD); in the brown algae approx. 1-2 µg BPhA/kg were detected. The concentrations in seagull eggs and eel pout muscles were approx. 2.5 µg/kg.		
17 Keywords environmental specimen bank, tributyl tin, tin-organic compounds, bisphenol A, alkylphenols, alkylphenol ethoxylates, brown algae, marine mussel, eel pout, herring gull egg, zebra mussel, bream		
18. Price	19.	20.

INHALTSVERZEICHNIS

TEILBERICHT I: ORGANISCHE ZINNVERBINDUNGEN

Teil A: Analytik von organischen Zinnverbindungen

1	Zusammenfassung	3
2	Einleitung	4
3	Aufgabenstellung	4
3.1	Proben aus marinen Ökosystemen	5
3.2	Proben aus limnischen Ökosystemen	5
4	Analytisches Verfahren	6
4.1	Durchführung	6
4.1.1	Kalibrierung	6
4.1.2	Auswertung	6
4.2	Qualitätssicherung	7
4.2.1	Reproduzierbarkeit und relative Abweichungen (Kontrollkarte)	7
4.2.2	Muschelhomogenat CRM 477	8
4.2.3	Aufgestockte Proben (Wiederfindung)	8
4.2.4	Einordnung der Ergebnisse	9
4.3	Wassergehalte des untersuchten Probenmaterials	10
5	Analysenergebnisse	11
5.1	Marine Ökosysteme	11
5.2	Limnische Ökosysteme	15
6	Diskussion	18
7	Ausblick zum Analysenverfahren	18

Teil B: Bewertung der Analysen auf organische Zinnverbindungen

1	Einleitung	20
2	Eintrag, Verbleib und Wirkung von Organozinnverbindungen in aquatischen Ökosystemen	20
2.1	Anwendung und Verbrauch von Organozinnverbindungen	20
2.2	Verbleib und Wirkung von Organozinnverbindungen in der Umwelt	22
2.2.1	Vorkommen in limnischen und marinen Gewässern und Sedimenten	22
2.2.2	Abbau in limnischen und marinen Gewässern und Sedimenten	23
2.2.3	Bioverfügbarkeit, Bioakkumulation und Gehalte in Organismen	24
2.2.4	Toxische Wirkungen auf aquatische Organismen	33
3	Ergebnisse und Diskussion	38
3.1	Marine Ökosysteme	38
3.2	Limnische Ökosysteme	45
3.3	Synoptische Bewertung der Ergebnisse	53
3.3.1	Muster der Belastung mit Organozinnverbindungen und zeitliche Trends	53
3.3.2	Bedeutung der Ergebnisse für marine und limnische Ökosysteme	55
3.3.3	Bedeutung der Ergebnisse im Hinblick auf die menschliche Gesundheit	57
3.3.4	Empfehlungen bezüglich des zukünftigen Monitorings von Organozinnverbindungen in biologischen Matrices	58

TEILBERICHT II: ALKYLPHENOLE UND ALKYLPHENOLETHOXYLATE

Teil A: Analytik von Alkylphenolen und Alkylphenoethoxylaten

1	Zusammenfassung	63
2	Einleitung	64
3	Aufgabenstellung	64
3.1	Proben aus marinen Ökosystemen.....	65
3.2	Proben aus limnischen Ökosystemen	65
4	Analytisches Verfahren	66
4.1	Zusammenfassende Beschreibung des Verfahrens.....	66
4.2	Bezugskalibrierungen	67
4.2.1	Bezugssubstanzen und interne Standards	67
4.2.2	Zusammensetzung der Bezugssubstanzen Marlophen 82 und Igepal CA-210.....	67
4.3	GC/MS/MS-Analytik.....	68
4.3.1	Derivatisierung	68
4.3.2	CID-Prozeß	70
4.4	Durchführung der Bezugskalibrierungen	73
5	Qualitätssicherung	73
5.1	Verfahrenskenndaten	73
5.2	Matrixkalibrierungen	74
5.3	Optimierung der ASE-Temperatur	75
6	Analysenergebnisse	76
6.1	Marine Ökosysteme	76
6.2	Limnische Ökosysteme.....	78
7	Diskussion des analytischen Verfahrens	80

Teil B: Bewertung der Analysen auf Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate

1	Einleitung	82
2	Eintrag, Verbleib und Wirkung von Alkylphenolen und Alkylphenoethoxylaten in aquatischen Ökosystemen	82
2.1	Anwendung und Verbrauch von Alkylphenolen und Alkylphenoethoxylaten	83
2.2	Verbleib und Wirkung in der Umwelt.....	86
2.2.1	Vorkommen in limnischen und marinen Gewässern und Sedimenten.....	86
2.2.2	Abbau in limnischen und marinen Gewässern und Sedimenten	90
2.2.3	Bioverfügbarkeit, Bioakkumulation und Gehalte in Organismen	91
2.2.4	Toxische Wirkungen auf aquatische Organismen	95
3	Ergebnisse und Diskussion	104
3.1	Marine Ökosysteme	104
3.2	Limnische Ökosysteme.....	107
3.3	Synoptische Bewertung der Ergebnisse	112
3.3.1	Muster der Belastung und zeitliche Trends	112
3.3.2	Bedeutung der Ergebnisse für marine und limnische Ökosysteme	115
3.3.3	Bedeutung der Ergebnisse im Hinblick auf die menschliche Gesundheit.....	118
3.3.4	Empfehlungen bezüglich des zukünftigen Monitorings in biologischen Matrices	119

TEILBERICHT III: BISPHENOL A

Teil A: Analytik von Bisphenol A

1	Zusammenfassung	123
2	Einleitung	124
3	Aufgabenstellung	124
3.1	Proben aus marinen Ökosystemen.....	125
3.2	Proben aus limnischen Ökosystemen	125
4	Analytisches Verfahren	126
4.1	Durchführung.....	126
4.1.1	Kalibrierung.....	126
4.1.2	Auswertung.....	127
4.2	Qualitätssicherung	127
4.2.1	Blindwerte	127
4.2.2	Kontrolle der Kalibrierung	127
4.2.3	Aufgestockte Proben (Wiederfindung).....	128
4.3	Störungen.....	129
5	Analysenergebnisse	129
5.1	Marine Ökosysteme	129
5.2	Limnische Ökosysteme.....	131
6	Diskussion	132

Teil B: Bewertung der Bisphenol A - Analysen

1	Einleitung	133
2	Eintrag, Verbleib und Wirkung von Bisphenol A in der Umwelt	133
2.1	Physikalisch-chemische Daten zu Bisphenol A	133
2.2	Herstellung, Anwendung und Verbrauch von Bisphenol A	134
2.3	Verteilung in den Umweltmedien.....	135
2.4	Konzentrationen von Bisphenol A in Umweltmedien.....	136
2.5	Biologische Abbaubarkeit	136
2.6	Abbau durch abiotische Prozesse	137
2.7	Bioakkumulation.....	137
2.8	Geoakkumulation.....	141
2.9	Toxikologische Bewertung [BUA, 1997].....	142
2.10	Ökotoxikologische Effekte	142
2.11	Östrogene Effekte von Bisphenol A	143
2.12	Belastung des Menschen	145
3	Diskussion der Analysenergebnisse	145
3.1	Zusammenfassung der Analysenergebnisse	145
3.2	Synoptische Bewertung der Ergebnisse	146
3.3	Schlußfolgerungen.....	148
Literaturverzeichnis		149
Abbildungsverzeichnis		161
Tabellenverzeichnis		163
Abkürzungen		167

Teilbericht I

Organische Zinnverbindungen

Teil A: Analytik von organischen Zinnverbindungen

Teil B: Bewertung der Analysen auf organische Zinnverbindungen

Teil A: Analytik von organischen Zinnverbindungen

1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden analytische Methoden zur quantitativen Bestimmung von organischen Zinnverbindungen in verschiedenen biologischen Matrices adaptiert und weiterentwickelt. Nach der daraus entstandenen Standardarbeitsanweisung (SOP) wurden 93 Proben aus der Umweltprobenbank des Bundes untersucht.

Das biologische Untersuchungsmaterial wurde mit 25%iger Tetramethylammoniumhydroxidlösung bei 60°C aufgelöst. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Rühren mit Hexan/Tropolon wurden die enthaltenen Organozinnverbindungen (OZV) in die organische Phase überführt und danach die Organozinnkationen (OZK) mit n-Pentylmagnesiumbromid (Grignardverfahren) derivatisiert. Nach Trocknung und Aufreinigung des Extraktes über Natriumsulfat/Kieselgel/Florisil und Einengen des gewonnenen Eluates konnten die Derivate kapillargaschromatographisch getrennt und mit einem Atomemissionsdetektor nachgewiesen bzw. quantifiziert werden. Bestimmt wurden Mono-, Di-, Tri- und Tetrabutylzinn, Di- und Triphenylzinn, Mono- und Dioctylzinn sowie Tricyclohexylzinn. Die Bestimmungsgrenzen des Analysenverfahrens lagen bei 1-2 µg Sn/kg Frischgewicht. Die Standardabweichung der Analysenergebnisse in der Nähe der Bestimmungsgrenze lag für Tributylzinn bei etwa 10% und für die anderen Verbindungen bei ca. 25%.

Aus den marinen Ökosystemen wurden Blasentang, Miesmuschel, Aalmuttermuskulatur, Silbermöwenei und aus limnischen Ökosystemen Dreikantmuschel und Brassenmuskulatur verschiedener Jahrgänge aufgearbeitet und analysiert. Die Süßwasser-Biota stammten von verschiedenen Standorten entlang der Elbe, des Rheins, der Saar, der Mulde, der Saale und dem Belauer See (Bornhöveder Seengebiet). Die Probenahmestellen der marinen Ökosysteme waren List/Sylt, Jadebusen, Mellum, Trischen (Nordsee) und Darßer Ort (Halbinsel Darß, Ostsee).

Als Hauptkontaminanten konnten Tributyl- und Triphenylzinn (max. 385 bzw. 86 µg Sn/kg Matrix) detektiert werden. Die Werte für Di- und Monobutylzinn lagen bei max. 14 bzw. 9 µg Sn/kg. Die höchsten Werte für Diphenylzinn wurden mit 13 µg Sn/kg gemessen. Tetrabutylzinn wurde nur in den Biota der Probenahmeorte Mulde und Elbe unterhalb der Muldemündung in deutlich erhöhten Konzentrationen bestimmt (max. 32 µg Sn/kg). Mono- und Dioctylzinn sowie Tricyclohexylzinn wurden nicht detektiert. Am höchsten belastet waren Brassenmuskulaturen und Dreikantmuscheln aus der Elbe. Die Organozinngehalte im Gewebe der Tiere steigen flussabwärts deutlich an.

2 Einleitung

Das Biozid Tributylzinn (TBT) gehört zu den giftigsten Stoffen, die jemals hergestellt und in die Umwelt entlassen worden sind. Es wirkt nicht nur als allgemeines Stoffwechsel- und Zellgift, sondern schädigt auch Membranen. In der Literatur wurden teratogene, cancerogene und mutagene Wirkungen dieser Verbindung beschrieben und es gibt Hinweise auf immuno- und neurotoxische Wirkungen. Weiterhin sind zinnorganische Verbindungen in Organismen erwiesenermaßen hormonell wirksam bis hin zur Sterilität (Imposex) bei Muscheln und Schnecken. So konnte das Aussterben von Schneckenpopulationen und der Zusammenbruch der Austernpopulation in Europa auf die Beeinträchtigung der Reproduktionsfähigkeit durch Triorganozinnverbindungen zurückgeführt werden.

Organische Zinnverbindungen werden vorwiegend im Pflanzenschutz als Biozide (Triorganozinnverbindungen), als PVC-Stabilisatoren (Mono- und Diorganozinnverbindungen), im Materialschutz (Holzschutzmittel) und in Desinfektionsmitteln sowie in Antifoulingprodukten (Triorganozinnverbindungen) verwendet.

Ein besonderes Problem stellt hierbei die Anwendung von Triorganozinnverbindungen in Antifoulingfarben zum Bewuchsschutz von Schiffsrümpfen dar, da in diesem Fall ein nicht unerheblicher Eintrag in die Gewässer erfolgt. Selbstschleifende Farben können über lange Zeiträume zwischen 2,4 und 12 μg TBT/cm²/Tag freisetzen [KUBALLA, 1997]. Die Freisetzungsraten von Tributylzinn (TBT) aus frei assoziierten Farben schwanken stark und liegen deutlich höher. Der Eintrag betrifft große Seehäfen gleichermaßen wie Flüsse und Binnenseen. Die höchsten Konzentrationen an zinnorganischen Verbindungen im Wasser, Sediment und in Biota werden in der Nähe von Handels- und Sportboothäfen sowie in der Nähe von Dockaktivitäten (Werften etc.) festgestellt. 1989 wurde in Deutschland die Verwendung zinnorganischer Verbindungen zur Bewuchshinderung von Schiffen < 25 m Länge verboten. Verschiedene Untersuchungen haben allerdings gezeigt, daß, obwohl das Verbot besteht, keine signifikante Abnahme der TBT-Belastung im Wasser der Nord- und Ostseeküste festgestellt wurde [KALBFUS *et al.*, 1995].

3 Aufgabenstellung

Es sollten analytische Methoden adaptiert und weiterentwickelt werden, welche die Erfassung von organischen Zinnverbindungen in biologischen Matrices im unteren ppb-Bereich ermöglichen. Im Anschluß sollten 93 Proben auf zinnorganische Verbindungen untersucht werden. Als Probenmaterial aus marinen und limnischen Ökosystemen wurden Blasentang, Miesmuscheln, Dreikantmuscheln, Brassenmuskulatur, Aalmuttermuskulatur und Silbermöweneier aus der Umweltprobenbank (UPB) des Bundes zur Verfügung gestellt. Es handelte sich um nach den Standardarbeitsanweisungen der Umweltprobenbank gesammeltes, aufbereitetes und homogenisiertes Probenmaterial, das in Portionen zu je etwa 8 g über flüssigem Stickstoff in speziellen Kryobehältern gelagert war. Etwa 1 g je Material war nötig, um die geforderten Nachweisgrenzen von ca. 1 μg Sn je Verbindung/kg Frischgewicht zu erreichen.

Das Probenmaterial wurde im Juli 1998/Juni 1999 vom Lager der UPB im Forschungszentrum Jülich abgeholt. Dabei wurden sowohl der Transport als auch die weitere Lagerung bis zur Analyse gemäß den Vorgaben der Standardarbeitsanweisung der UPB durchgeführt. Die Lagerung unter kryogenen Bedingungen war zu jeder Zeit gewährleistet.

3.1 Proben aus marinen Ökosystemen

Folgende Proben aus marinen Ökosystemen wurden untersucht (Probenahme-fläche=PNF):

Blasentang

PNF Eckwarderhörne im Niedersächsischen Wattenmeer (Jadebusen)

Jahrgänge 1985, 87, 89, 91, 93, 94, 95 und 1996

PNF List/südlicher Hafen und List/Königshafen im Schleswig-Holsteinischen Wattenmeer

Jahrgänge 1985, 87, 89, 91 (südlicher Hafen), 93, 94, 95 und 1996 (Königshafen)

Miesmuschel

PNF Eckwarderhörne im Niedersächsischen Wattenmeer (Jadebusen)

Jahrgänge 1986, 88, 90, 92, 93, 94, 95 und 1996

PNF List/südlicher Hafen und List/Königshafen im Schleswig-Holsteinischen Wattenmeer

Jahrgänge 1986, 88, 90, 92 (südlicher Hafen), 92, 93, 94, 95 und 1996 (Königshafen)

PNF Darßer Ort aus der Vorpommerschen Boddenlandschaft (Halbinsel Darß)

Jahrgänge 1992, 93, 94, 95 und 1996

Aalmuttermuskulatur

PNF Eckwarderhörne im Niedersächsischen Wattenmeer (Jadebusen)

Jahrgänge 1994, 95, 96, 97 und 1998

PNF Darßer Ort aus der Vorpommerschen Boddenlandschaft (Halbinsel Darß)

Jahrgänge 1994, 95, 96 und 1998 (4 Proben)

Silbermöwenei

PNF Mellum im Niedersächsischen Wattenmeer

Jahrgänge 1994, 95 und 1996 (3 Proben)

PNF Trischen im Schleswig-Holsteinischen Wattenmeer

Jahrgänge 1994, 96 und 1998 (3 Proben)

3.2 Proben aus limnischen Ökosystemen

Aus limnischen Ökosystemen wurden untersucht (Probenahme-fläche=PNF):

Dreikantmuschel

PNF Blankenese/Elbe 1996

PNF Bimmen, Koblenz, Iffezheim und Weil/Rhein 1996

PNF Rehlingen sowie Gündingen/Saar 1995

Brassenmuskulatur

PNF Prossen, 1993, 95, 96, 97, 1998 und Zehren, 1996,

PNF Barby, 1993, 95, 96, 97, 1998 und Cumlosen, 1996

PNF Blankenese/Elbe 1993, 95, 96, 97, 1998

PNF Bimmen, Koblenz, Iffezheim und Weil/Rhein, 1996 und 1998

PNF Rehlingen und Gündingen/Saar 1996

PNF Dessau/Mulde und Wettin/Saale, 1996 und 1998

PNF Belauer See (Bornhöved), 1992 und 1997

4 Analytisches Verfahren

Da die Methodenentwicklung zum quantitativen Nachweis schon relativ weit fortgeschritten ist, wurde hier im wesentlichen der DIN-Entwurf 38407-13 für wässrige Proben mit den Arbeiten von CHAU *et al.* (1997) sowie LOBINSKY *et al.* (1992) kombiniert und der Aufgabenstellung angepasst. Da beim Auftragnehmer für das Ethylborat-Verfahren keine einschlägigen Erfahrungen vorlagen, wurde das Grignard-Verfahren eingesetzt.

Handelsübliches Natriumtetraethylborat wie auch n-Pentylmagnesiumbromid und die Tetramethylammoniumhydroxidlösung enthalten Verunreinigungen an Organozinnverbindungen (vorwiegend Tributyl- und Dibutylzinn). Der Gehalt ist unterschiedlich und daher ist jede Charge auf den daraus resultierenden Blindwert zu prüfen. Zur Senkung des Blindwertes und damit auch der erreichbaren Nachweisgrenze wurde hier das Grignard-Reagenz auf einfache Weise im Labor selbst hergestellt. Das entsprechend der Standardarbeitsanweisung hergestellte Reagenz ist nahezu blindwertfrei.

Durch die unzureichende Wiederfindung mit Hexan als Extraktionsmittel kann Monophenylzinn nach diesem Verfahren nicht, bzw. nur qualitativ, nachgewiesen werden. Die Verwendung des Lösungsmittels Dichlormethan könnte hier eine Alternative darstellen, die im Rahmen des Projekts aber nicht geprüft werden konnte.

4.1 Durchführung

Die biologischen Matrices werden mit 25%iger Tetramethylammoniumhydroxidlösung bei 60°C aufgelöst. Die enthaltenen Organozinnverbindungen (OZV) werden nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Rühren mit n-Hexan (wahlweise Isohexan)/Tropolon in die organische Phase überführt. Die Organozinnekationen (OZK) werden mit n-Pentylmagnesiumbromid derivatisiert. Nach Trocknung und Aufreinigung des Extraktes über Natriumsulfat/Kieselgel/Florisil und Einengen des gewonnenen Eluates werden die Derivate kapillargaschromatographisch getrennt und mit einem Atomemissionsdetektor nachgewiesen bzw. quantifiziert. Jede Probe wurde nur einmal aufgeschlossen bzw. extrahiert, aber jeweils zweimal gemessen.

4.1.1 Kalibrierung

Bei der Aufarbeitung der Proben und der Kalibrierung über das Gesamtverfahren werden drei interne Standards verwendet. Tripropylzinn für Tetrabutyl-, Tributyl-, Tricyclohexyl- und Triphenylzinn; Diheptylzinn für Dibutyl-, Dioctyl- und Diphenylzinn; Monoheptylzinn für Monobutyl- und Monoctylzinn.

4.1.2 Auswertung

Die Organozinngelalte werden in μg Organozinnekation (OZK)/kg Frischgewicht und in μg Sn (je Organozinnekation)/kg Frischgewicht ganzzahlig angegeben. Die Bestimmungsgrenzen liegen bei 1-2 μg Sn/kg.

4.2 Qualitätssicherung

Tabelle 1: Substanzabkürzungen

SUBSTANZ	KÜRZEL
Monobutylzinn	MBT
Dibutylzinn	DBT
Tributylzinn	TBT
Tetrabutylzinn	TTBT
Monophenylzinn	MPhT
Diphenylzinn	DPhT
Triphenylzinn	TPhT
Monooctylzinn	MOT
Diocetylzinn	DOT
Tricyclohexylzinn	TCxT
Tripropylzinn	TPT
Monoheptylzinn	MHT
Diheptylzinn	DHT

4.2.1 Reproduzierbarkeit und relative Abweichungen (Kontrollkarte)

Um die Reproduzierbarkeit der Methode zu überprüfen, wurden regelmäßig Lösungen der Kalibrierstandards entsprechend dem in der Standardarbeitsanweisung beschriebenen Verfahren aufgearbeitet und analysiert (alle Verfahrensschritte, aber ohne Matrix). Die Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Kontrollkarte (Angaben in ng OZK/ml Hexan; n=10)

	TTBT	TBT	DBT	MBT	MOT	DPhT	TPhT
SOLL	24,9	25,4	38,8	24,4	24,2	25,7	28,5
Mittelwert	26,7	27,4	59,1	22,3	22,2	23,3	29,4
% Wiederfindung	107	108	152	91,4	91,7	90,7	103
Stabw (absolut)	5,9	3,3	13,6	2,8	1,4	3,6	7,0
Stabw (%)	22,2	11,9	23,0	12,6	6,5	15,6	23,7

Sämtliche Werte lagen im Bereich der angegebenen Streuungen. Auffallend und nicht zu erklären war manchmal der zu hohe Wert für DBT.

4.2.2 Muschelhomogenat CRM 477

Die Tabellen 3 und 4 zeigen die Ergebnisse der Untersuchungen des Referenzmaterials CRM 477 (mg OZK/kg Trockengewicht).

Tabelle 3: CRM 477 Charge Nr. 96 (Serie 1, n=6)

	TBT	DBT	MBT	DPhT	TPhT
SOLL	2,20	1,54	1,50	nicht	nicht
Stabw (absolut)	0,19	0,12	0,28	zertifiziert	zertifiziert
Stabw (%)	8,6	7,8	18,7	-	-
Mittelwert	2,09	1,30	1,81	0,21	2,52
% Wiederfindung	95,0	84,4	121	-	-
Stabw (absolut)	0,22	0,08	0,12	0,10	0,59
Stabw (%)	10,4	6,2	6,9	45,2	23,3

Tabelle 4: CRM 477 Charge Nr.90 und 96 (Serie 2, n=9)

	TBT	DBT	MBT	DPhT	TPhT
Mittelwert	1,89	0,97	2,43	0,55	2,16
% Wiederfindung	85,9	63,0	162	-	-
Stabw (absolut)	0,08	0,04	0,16	0,19	0,21
Stabw (%)	4,3	4,3	6,4	34,4	10,0

Die gefundenen Gehalte der Serie 1 entsprechen den zertifizierten Daten. Der zu niedrige DBT-Gehalt und der dafür leicht erhöhte MBT-Gehalt bei Serie 2 könnte eventuell ein Problem der langen Lagerzeit sein (mangelnde Stabilität bei -20°C; evtl. Hydrolyse). Die Summe aller Butylzinnverbindungen bzw. der Phenylzinnverbindungen stimmt bei beiden Serien überein und entspricht (für die Butylzinnverbindungen) auch der Summe der zertifizierten Werte. Die individuellen Werte der Teilnehmer des Ringversuchs zur „Zertifizierung des Muschelhomogenats“ (Report EUR 17921 EN) schwankten zwischen 1,1 und 2 mg OZK/kg für MBT, 1,2 und 2,0 mg OZK/kg für DBT und 1,5 bis 2,9 mg OZK/kg für TBT.

4.2.3 Aufgestockte Proben (Wiederfindung)

Der Einfluß der verschiedenen Matrices auf die Wiederfindung der Zielverbindungen wurde durch Aufstocken unterschiedlicher Proben mit Kalibrierlösung ermittelt. Dabei entsprach die zugegebene Aufstockmenge je nach Substanz einer Konzentrationserhöhung zwischen 25 und 40 µg/kg. Die Wiederfindungsrate ist berechnet nach:

$$\% \text{ Wiederfindung} = \frac{\text{Menge nach Aufstockung}}{\text{Menge vor Aufstockung} + \text{Aufstockung}} \times 100$$

Tabelle 5: Wiederfindung für aufgestockte Proben; Serie 1 (Angaben in %)

Matrix	n		TTBT	TBT	DBT	MBT	MOT	DPhT	TPhT
Miesmuschel	4	Mittelwert:	210,7	97,5	87,1	98,4	82,4	69,3	137,1
		Stabw:	22,6	2,9	7,9	16,9	3,6	14,7	26,9
		Stabw (%):	10,7	2,9	9,1	17,2	4,4	21,2	19,6
Dreikantmuschel	1	Wert:	203,5	104,8	87,2	97,8	94,9	69,7	161,3
Blasentang	2	Mittelwert:	36,8	88,5	163,1	96,6	76,0	118,8	114,8
Brassenmuskulatur	2	Mittelwert:	261,9	106,1	91,5	89,4	87,3	55,1	227,3
Aalmuttermuskulatur	1	Wert:	111,2	105,7	72,5	73,2	70,1	77,5	210,8
Silbermöwenei	1	Wert:	371,1	120,9	98,5	115,9	78,2	0,0	73,6

Tabelle 6: Wiederfindung für aufgestockte Proben; Serie 2 (Angaben in %)

Matrix	n		TTBT	TBT	DBT	MBT	MOT	DPhT	TPhT
Brassenmuskulatur	2	Mittelwert:	173,6	104,5	73,6	77,1	106,2	122,7	74,6
Aalmuttermuskulatur	1	Wert:	110,3	86,6	116,1	96,0	100,4	162,6	86,6
Silbermöwenei	1	Wert:	271,4	93,8	55,3	115,8	143,3	110,5	117,5

Eine Korrektur der Analysenergebnisse um diese Wiederfindungen wurde nicht durchgeführt.

4.2.4 Einordnung der Ergebnisse

Die Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen wurden mit dem EXCEL-Add-On-Produkt SQS98, der Software für die statistische Kontrolle analytischer Daten und Methodenvvalidierung [LERNHARDT & KLEINER, 1998], berechnet. Für die Ermittlung der Bestimmungsgrenze des Analysenverfahrens wurde die Präzision der Kalibration (Wiederholungsmessungen mit mind. 6 Kalibrierlösungen unterschiedlicher Konzentration) herangezogen. Hierzu wurde durch die Software der sogenannte Vertrauensbereich der Regressionsrechnung ausgewertet. *(In diesem Fall wurde für die Vertrauensbänder 95% und die relative Ergebnisunsicherheit an der Bestimmungsgrenze 50% vorgegeben.)* Aus diesen Vorgaben wurden die Bestimmungsgrenzen von 0,5 µg Sn/kg Frischgewicht für TBT bzw. 1-2 µg Sn/kg für die anderen Verbindungen ermittelt. Die Abweichung der Analysenergebnisse in der Nähe der Bestimmungsgrenze lag für TBT bei etwa 10 und für die anderen Verbindungen bei ca. 25%.

Parallel zu den hier vorgestellten Untersuchungen nahm das Fraunhofer IUCT mit Erfolg an einem Ringversuch zur Ermittlung der Verfahrenskennndaten des DIN-Entwurfs 38407 Teil 13 (Grignard) für Wasserproben teil. Dabei zeigten sich auch bei nur gering matrixbelasteten Proben zum Teil große Abweichungen in den Ergebnissen zwischen den einzelnen Teilnehmern. Vor diesem Hintergrund sind die teilweise hohen Streuungen bei der Untersuchung biologischer Matrices zu sehen.

4.3 Wassergehalte des untersuchten Probenmaterials

Die mittleren Wassergehalte der verschiedenen Matrices, zur ca. Umrechnung in $\mu\text{g/kg}$ Trockengewicht, sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Die genauen Angaben zu jeder Probe, die auch für die Berechnungen verwendet wurden, sind jeweils im Probenbegleitbuch festgehalten.

Tabelle 7: *Mittlere Wassergehalte des untersuchten biologischen Probenmaterials*

Matrix	Herkunft	n	Wassergehalt (%)	STABW	STABW (%)
Blasentang	Eckwarderhörne	8	80,0	1,2	1,5
	List	8	79,3	0,7	0,9
Miesmuschel	Eckwarderhörne	9	88,2	1,9	2,1
	List	9	88,8	2,1	2,4
	Darßer Ort	5	94,8	0,4	0,5
Aalmuttermuskulatur	Jadebusen	5	77,0	1,0	1,3
	Darßer Ort	4	78,3	0,5	0,6
Silbermöwenei	Mellum	3	76,3	0,6	0,8
	Trischen	3	77,0	0	0
Dreikantmuschel	Elbe	1	92,0		
	Rhein	4	93,0	0,8	0,9
	Saar	2	95,0	0	0
Brassenmuskulatur	Elbe	17	79,5	1,5	1,9
	Rhein	8	78,9	2,7	3,4
	Saar	2	78,0	1,4	1,8
	Mulde	2	80,5	0,7	0,9
	Saale	2	77,5	3,5	4,6
	Bornhöved	2	83,0	0	0

5 Analysenergebnisse

5.1 Marine Ökosysteme

Blasentang (Fucus vesiculosus)

Tabelle 8: Ergebnisse Blasentang (Angaben in µg OZK/kg FG)

Jahr	PNF	TTBT	TBT	DBT	MBT	MOT	DPhT	DOT	TCxT	TPhT
1985	Eckwarderhörne	< 1	5	< 3	< 3	< 1	3	< 2	< 3	14
1987		< 1	4	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	8
1989		< 1	3	< 3	< 3	< 1	3	< 2	< 3	10
1991		< 1	3	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1993		< 1	4	4	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	7
1994		< 1	3	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1995		< 1	4	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1996		< 1	6	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1985	List/südl. Hafen	< 1	4	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1987		< 1	2	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1989		< 1	3	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1991		< 1	3	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1993	List/Königshafen	< 1	2	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1994		< 1	2	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1995		< 1	3	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1996		< 1	4	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5

Tabelle 9: Ergebnisse Blasentang (Angaben in µg Sn/kg FG)

Jahr	PNF	TTBT	TBT	DBT	MBT	MOT	DPhT	DOT	TCxT	TPhT	Σ (Sn)
1985	Eckwarderhörne	< 1	2	< 2	< 1	< 1	2	< 1	< 1	5	9
1987		< 1	2	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	3	5
1989		< 1	1	< 2	< 1	< 1	1	< 1	< 1	4	7
1991		< 1	1	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	1
1993		< 1	1	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2	5
1994		< 1	1	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	1
1995		< 1	1	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	1
1996		< 1	3	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	3
1985	List/südl. Hafen	< 1	2	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	2
1987		< 1	1	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	1
1989		< 1	1	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	1
1991		< 1	1	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	1
1993	List/Königshafen	< 1	1	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	1
1994		< 1	1	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	1
1995		< 1	1	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	1
1996		< 1	2	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	2

Miesmuschel (*Mytilus edulis*)

Tabelle 10: Ergebnisse Miesmuschel (Angaben in µg OZK/kg FG)

Jahr	PNF	TTBT	TBT	DBT	MBT	MOT	DPhT	DOT	TCxT	TPhT
1985	Eckwarderhörne	< 1	21	< 3	3	< 1	9	< 2	< 3	98
1986		< 1	20	< 3	3	< 1	6	< 2	< 3	79
1988		< 1	20	< 3	5	< 1	6	< 2	< 3	53
1990		< 1	15	< 3	6	3	3	< 2	< 3	50
1992		< 1	12	< 3	3	2	< 3	< 2	< 3	21
1993		< 1	14	< 3	3	1	3	< 2	< 3	37
1994		< 1	14	< 3	< 3	2	< 3	< 2	< 3	27
1995		< 1	13	< 3	< 3	2	3	< 2	< 3	22
1996		< 1	20	< 3	3	3	< 3	< 2	< 3	10
1986	List/südl. Hafen	< 1	11	< 3	< 3	< 1	3	< 2	< 3	20
1988		< 1	11	< 3	3	1	3	< 2	< 3	17
1990		< 1	9	< 3	3	1	< 3	< 2	< 3	15
1992		< 1	9	< 3	3	< 1	< 3	< 2	< 3	13
1992	List/Königshafen	< 1	4	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	10
1993		< 1	7	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	14
1994		< 1	7	< 3	4	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1995		< 1	7	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1996		< 1	10	< 3	6	2	< 3	< 2	< 3	< 5
1992	Darßer Ort	< 1	10	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1993		< 1	12	< 3	4	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1994		< 1	9	< 3	4	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1995		< 1	10	< 3	3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1996		< 1	17	< 3	5	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5

Tabelle 11: Ergebnisse Miesmuschel (Angaben in $\mu\text{g Sn/kg FG}$)

Jahr	PNF	TTBT	TBT	DBT	MBT	MOT	DPhT	DOT	TCxT	TPhT	Σ (Sn)
1985	Eckwarderhörne	< 1	8	< 2	2	< 1	4	< 1	< 1	33	47
1986		< 1	8	< 2	2	< 1	2	< 1	< 1	27	39
1988		< 1	8	< 2	4	< 1	2	< 1	< 1	18	32
1990		< 1	6	< 2	4	1	1	< 1	< 1	17	29
1992		< 1	5	< 2	2	1	< 1	< 1	< 1	7	15
1993		< 1	6	< 2	< 1	< 1	1	< 1	< 1	12	21
1994		< 1	6	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	9	15
1995		< 1	5	< 2	< 1	< 1	1	< 1	< 1	8	14
1996		< 1	8	< 2	2	1	< 1	< 1	< 1	3	14
1986	List/südl. Hafen	< 1	5	< 2	< 1	< 1	1	< 1	< 1	7	14
1988		< 1	5	< 2	2	< 1	1	< 1	< 1	6	14
1990		< 1	4	< 2	2	< 1	< 1	< 1	< 1	5	11
1992		< 1	4	< 2	2	< 1	< 1	< 1	< 1	4	10
1992	List/Königshafen	< 1	2	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	3	6
1993		< 1	3	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	5	8
1994		< 1	3	< 2	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	5
1995		< 1	7	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	7
1996		< 1	4	< 2	4	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	8
1992	Darßer Ort	< 1	4	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	4
1993		< 1	5	< 2	3	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	8
1994		< 1	4	< 2	3	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	7
1995		< 1	4	< 2	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	6
1996		< 1	7	< 2	3	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	10

Aalmuttermuskulatur (*Zoarcetes viviparus*)

Tabelle 12: Ergebnisse Aalmuttermuskulatur (Angaben in $\mu\text{g OZK/kg FG}$)

Jahr	PNF	TTBT	TBT	DBT	MBT	MOT	DPhT	DOT	TCxT	TPhT
1994	Jadebusen	< 1	21	< 3	< 3	< 1	7	< 2	< 3	60
1995		< 1	11	< 3	< 3	< 1	10	< 2	< 3	55
1996		< 1	21	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	27
1997		< 1	22	< 3	< 3	< 1	4	< 2	< 3	28
1998		< 1	14	< 3	< 3	< 1	5	< 2	< 3	30
1994	Darßer Ort	< 1	11	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	12
1995		< 1	11	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	11
1996		< 1	10	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	6
1998		< 1	11	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	5

Tabelle 13: Ergebnisse Aalmuttermuskulatur (Angaben in $\mu\text{g Sn/kg FG}$)

Jahr	PNF	TTBT	TBT	DBT	MBT	MOT	DPhT	DOT	TCxT	TPhT	Σ (Sn)
1994	Jadebusen	< 1	8	< 2	< 1	< 1	3	< 1	< 1	20	32
1995		< 1	4	< 2	< 1	< 1	4	< 1	< 1	19	27
1996		< 1	8	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	9	18
1997		< 1	9	< 2	< 1	< 1	2	< 1	< 1	10	21
1998		< 1	6	< 2	< 1	< 1	2	< 1	< 1	10	18
1994	Darßer Ort	< 1	4	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	4	8
1995		< 1	5	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	4	9
1996		< 1	4	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2	6
1998		< 1	4	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2	6

Silbermöwenei (*Larus argentatus*)

Tabelle 14: Ergebnisse Silbermöwenei (Angaben in $\mu\text{g OZK/kg FG}$)

Jahr	PNF	TTBT	TBT	DBT	MBT	MOT	DPhT	DOT	TCxT	TPhT
1994	Mellum	< 1	< 1	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1995		< 1	4	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1996		< 1	< 1	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1994	Trischen	< 1	2	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1996		< 1	3	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1998		< 1	4	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5

Tabelle 15: Ergebnisse Silbermöwenei (Angaben in $\mu\text{g Sn/kg FG}$)

Jahr	PNF	TTBT	TBT	DBT	MBT	MOT	DPhT	DOT	TCxT	TPhT	Σ (Sn)
1994	Mellum	< 1	< 0,5	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	0
1995		< 1	1	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	1
1996		< 1	< 0,5	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	0
1994	Trischen	< 1	1	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	1
1996		< 1	1	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	1
1998		< 1	1	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	1

5.2 Limnische Ökosysteme

Dreikantmuschel (Dreissena polymorpha)

Tabelle 16: Ergebnisse Dreikantmuschel (Angaben in µg OZK/kg FG)

Jahr	Fluß	Ort	km	TTBT	TBT	DBT	MBT	MOT	DPhT	DOT	TCxT	TPhT
1996	Elbe	Blankenese		11	940	9	13	3	< 3	< 2	< 3	15
1996	Rhein	Bimmen	865	< 1	14	< 3	3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1996		Koblenz	590,3	< 1	13	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	5
1996		Iffezheim	334	< 1	4	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	7
1996		Weil	174	< 1	9	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	10
1995	Saar	Güdingen		< 1	14	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1995		Rehlingen		< 1	7	< 3	3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5

Tabelle 17: Ergebnisse Dreikantmuschel (Angaben in µg Sn/kg FG)

Jahr	Fluß	Ort	km	TTBT	TBT	DBT	MBT	MOT	DPhT	DOT	TCxT	TPhT	Σ (Sn)
1996	Elbe	Blankenese		4	385	4	8	2	< 1	< 1	< 1	5	408
1996	Rhein	Bimmen	865	< 1	6	< 2	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	8
1996		Koblenz	590,3	< 1	5	< 2	1	< 1	< 1	< 1	< 1	2	8
1996		Iffezheim	334	< 1	2	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2	4
1996		Weil	174	< 1	4	< 2	1	< 1	< 1	< 1	< 1	4	9
1995	Saar	Güdingen		< 1	6	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	6
1995		Rehlingen		< 1	3	< 2	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	5

Brassenmuskulatur (*Abramis brama*)

Tabelle 18: Ergebnisse Brassenmuskulatur (Angaben in µg OZK/kg FG)

Jahr	Fluß	Ort	km	TTBT	TBT	DBT	MBT	MOT	DPhT	DOT	TCxT	TPhT
1993	Elbe	Blankenese	634	24	459	11	< 3	< 1	29	< 2	< 3	253
1995			634	27	470	21	< 3	< 1	21	< 2	< 3	127
1996			634	17	312	27	13	< 1	7	< 2	< 3	< 5
1997			634	18	391	18	< 3	< 1	4	< 2	< 3	86
1998			634	19	409	21	< 3	< 1	13	< 2	< 3	78
1996		Cumlosen	470	54	69	8	6	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1993		Barby	296	15	167	12	4	< 1	4	< 2	< 3	< 5
1995			296	63	116	12	5	< 1	6	< 2	< 3	8
1996			296	52	82	7	5	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1997			296	93	61	8	3	< 1	6	< 2	< 3	8
1998			296	25	45	6	< 3	< 1	6	< 2	< 3	16
1996		Zehren	90	1	23	< 3	3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1993		Prossen	13	1	68	6	3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1995			13	< 1	33	5	< 3	< 1	4	< 2	< 3	< 5
1996			13	< 1	35	< 3	3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1997			13	< 1	25	3	< 3	< 1	3	< 2	< 3	< 5
1998			13	2	29	4	< 3	< 1	4	< 2	< 3	5
1996	Saale	Wettin		4	46	3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1998				< 1	24	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1996	Mulde	Dessau		61	155	11	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	11
1998				24	79	8	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	17
1996	Rhein	Bimmen	865	< 1	37	4	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	29
1998			865	< 1	24	< 3	< 3	< 1	8	< 2	< 3	53
1996		Koblenz	590	< 1	34	4	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1998			590	< 1	17	< 3	< 3	< 1	3	< 2	< 3	17
1996		Iffezheim	334	< 1	13	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1998			334	< 1	12	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	18
1996		Weil	174	< 1	17	8	4	3	6	< 2	< 3	< 5
1998			174	< 1	11	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1995	Saar	Güdingen		< 1	13	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1995		Rehlingen		< 1	17	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	< 5
1992	Belauer See	Bornhöved		< 1	5	< 3	< 3	< 1	4	< 2	< 3	19
1997				< 1	2	< 3	< 3	< 1	< 3	< 2	< 3	26

Tabelle 19: Ergebnisse Brassenmuskulatur (Angaben in µg Sn/kg FG)

Jahr	Fluß	Ort	km	TTBT	TBT	DBT	MBT	MOT	DPhT	DOT	TCxT	TPhT	Σ (Sn)
1993	Elbe	Blankenese	634	8	188	5	< 1	< 1	13	< 1	< 1	86	300
1995			634	9	192	11	< 1	< 1	9	< 1	< 1	43	264
1996			634	6	128	14	9	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	156
1997			634	6	160	9	< 1	< 1	2	< 1	< 1	29	206
1998			634	7	168	11	< 1	< 1	5	< 1	< 1	26	217
1996		Cumlosen	470	19	28	4	4	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	55
1993		Barby	296	5	69	6	3	< 1	2	< 1	< 1	< 2	85
1995			296	22	47	6	3	< 1	3	< 1	< 1	3	84
1996			296	18	34	3	3	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	58
1997			296	32	25	4	2	< 1	2	< 1	< 1	3	68
1998			296	9	19	3	1	< 1	3	< 1	< 1	6	41
1996		Zehren	90	< 1	10	< 2	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	12
1993		Prossen	13	< 1	28	3	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	33
1995			13	< 1	10	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	10
1996			13	< 1	14	< 2	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	16
1997			13	< 1	10	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	12
1998			13	< 1	12	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	14
1996	Saale	Wettin		1	19	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	20
1998				< 1	18	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	18
1996	Mulde	Dessau		21	63	5	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	4	93
1998				8	32	4	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	6	50
1996	Rhein	Bimmen	865	< 1	15	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	10	25
1998			865	< 1	10	< 2	< 1	< 1	4	< 1	< 1	18	32
1996		Koblenz	590	< 1	14	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	14
1998			590	< 1	7	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	6	13
1996		Iffezheim	334	< 1	5	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	5
1998			334	< 1	5	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	6	11
1996		Weil	174	< 1	7	4	3	< 1	3	< 1	< 1	< 2	16
1998			174	< 1	5	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	5
1995	Saar	Güdingen		< 1	6	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	6
1995		Rehlingen		< 1	7	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	7
1992	Belauer See	Bornhöved		< 1	2	< 2	< 1	< 1	2	< 1	< 1	6	10
1997				< 1	1	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	9	10

6 Diskussion

Aus Gründen der Qualitätssicherung des Analysenverfahrens wurde das Referenzmaterial CRM 477 (Charge 96) in regelmäßigen Abständen untersucht. Die TBT-Ergebnisse entsprechen den zertifizierten Daten. Die DBT-Gehalte liegen etwas zu niedrig, während die MBT-Konzentration entsprechend zu hoch liegt. Die Analysen wurden in der Zeit vom Oktober 1998 bis Juni 1999 durchgeführt. Auch die TPhT-Ergebnisse nahmen im Laufe der Zeit ab und die DPhT-Gehalte zu (Stabilitätsprüfungen des BCR bestätigen das für die Phenylverbindungen, [BCR-Information zum Referenzmaterial CRM 477 (EU 17921 EN)]. Der Trend muß bei noch folgenden Analysen weiter beobachtet werden. Mit einer anderen Charge CRM 477 (Nr. 90) wurden die gleichen Ergebnisse erzielt. Die Aufbewahrung erfolgte in beiden Fällen bei -20°C.

Für Bestimmungen im Spurenbereich werden im allgemeinen Wiederfindungen zwischen 70 und 130% angestrebt. Diese Vorgabe wurde hier nur für TBT, MBT, und DPhT in allen untersuchten Matrices, für MOT in allen Matrices außer Silbermöwenei und für DBT in allen Matrices außer Silbermöwenei und Blasentang erreicht. Für TPhT und TTBT wurden in den meisten Matrices deutlich höhere Wiederfindungen erzielt. Obwohl bei TTBT keine Derivatisierung erfolgt, die Extraktionsausbeute immer sehr hoch war (relativ unpolare Verbindung) und auch die Aufreinigung kein Problem war, waren bis auf eine Ausnahme (Blasentang) die Wiederfindungswerte zu hoch, vor allem bei der Matrix Silbermöwenei. Diesem Phänomen muß in Zukunft ein besonderes Augenmerk gelten.

Für die Interpretation der Ergebnisse sind insbesondere bei den Verbindungen mit erhöhten Wiederfindungsraten Plausibilitätsprüfungen durchzuführen (z.B. Betrachtung von Zeitreihen oder Metabolitenmustern).

7 Ausblick zum Analysenverfahren

Injektionen (20 µl) der vorhandenen Extrakte mit einem „large volume“-Injektor der Fa. ATAS ergaben unter Standard GC/AED-Einstellungen beim Blasentang, den Miesmuscheln und Dreikantmuscheln vergleichbare Ergebnisse wie die Injektion der eingeeengten Extrakte im „splitlos“-Injektor. Die Injektion der restlichen Biotaextrakte bei der „large volume“-Technik waren mit Problemen verbunden. Obwohl die Lösungen durchweg klar und farblos waren, mit Ausnahme des Silbermöweneiextraktes, der schwach gelb war, sind die Aufreinigungsschritte für diese Art der Injektion vermutlich noch nicht effektiv genug. Das war an der schnellen Verunreinigung des mit Diatomeenerde gepackten Glasliners festzustellen. Durch verbesserte Aufreinigungsschritte kann die Nachweisgrenze vermutlich nochmals herabgesetzt werden (Gelpermeationschromatographie alleine brachte noch keinen Fortschritt).

Neben dem hier eingesetzten Grignard-Verfahren für die Bestimmung der organischen Zinnverbindungen in biologischen Matrices gibt es andere Verfahren sowie Vorschläge für eventuell kostengünstigere bzw. empfindlichere Analysen. Zwei Derivatisierungsmethoden werden vorwiegend angewandt: die auch hier eingesetzte Pentylierung mit Pentylmagnesiumbromid sowie die Ethylierung mit Natriumtetraethylborat. Beide Methoden haben laut wissenschaftlicher Fachliteratur Vor- und Nachteile [DE LA CALLE-GUNTINAS *et al.*, 1997]. Die Vorteile des Grignardverfahrens liegen in der Derivatisierung von Phenylzinnverbindungen, während das Tetraethylboratverfahren für die Analyse

von Zinnverbindungen in Wasser und Sedimenten schneller und damit kostengünstiger sein soll. Für die Butylzinnverbindungen sollten beide Methoden geeignet sein.

Vorschläge zur Verfahrensoptimierung

„Large volume“-Injektion:

Nach optimierter Probenaufreinigung kann mit Injektionen von 20-50 µl die Nachweisgrenze der Organozinnverbindungen deutlich gesenkt werden [CEULEMANS *et al.*, 1993].

Natriumtetraethylboratverfahren:

Diese Methode kann leicht durch Vergleichsmessungen überprüft werden. Hierzu muß nach dem Aufschluß die wässrige Phase kontrolliert auf pH 4,5 ($\pm 0,2$) eingestellt werden. Dann wird Ethylborat zugegeben und mit Hexan extrahiert.

Solid Phase Micro-Extraction (SPME):

Wenn die Ergebnisse zufriedenstellend sind, ist bei dem Ethylborat-Verfahren die „Solid Phase Micro-Extraction“ anwendbar. Bei positivem Resultat könnte in dieser Kombination aus Kostengründen, d.h. leichter zu automatisieren im Vergleich zu herkömmlichen Extraktionsverfahren, dann u.U. das Borat-Verfahren die Methode der Wahl sein.

Mikrowellenaufschluß:

Der Biotaaufschluß kann mit Mikrowellenenergie beschleunigt werden. In Vorversuchen war das Extraktionsergebnis beim Referenzmaterial CRM 477 (Miesmuschelhomogenat) identisch mit dem der hier routinemäßig verwendeten Methode.

Multikapillare:

Die gaschromatographische Trennung auf einer Multikapillare mit anschließender Atomemissionsdetektion würde etwa 10 mal schneller als mit einer herkömmlichen Glaskapillare erfolgen [PEREIRO *et al.*, 1997]. Durch den hohen Trägergasfluß durch die Multikapillare wäre diese Trennmethode für die anschließende massenspektrometrische Detektion allerdings nicht geeignet.

GC/ICP/MS (Gaschromatographie/inductively coupled plasma/Massenspektrometrie):

GC-ICP-MS wird in Zukunft eine wichtige Rolle in der Bestimmung von Organometallverbindungen spielen. Die Nachweisempfindlichkeit läßt sich in dieser Gerätekombination erheblich steigern [MOENS *et al.*, 1997]. Hierdurch kann die analytische Aussagefähigkeit deutlich verbessert werden. So wären beispielsweise die Ergebnisse der Silbermöweneiextrakte u.U. eindeutiger zu interpretieren.

Teil B: Bewertung der Analysen auf organische Zinnverbindungen

1 Einleitung

Im Teil A dieses Teilberichts sind die Ergebnisse der Untersuchung von Umweltproben auf organische Zinnverbindungen sowie die dazu angewandte Analysenmethode dargelegt worden. Im vorliegenden Teil B erfolgt eine Bewertung der analytischen Befunde in bezug auf ihre ökotoxikologische und ökologische Relevanz. Dazu wird zunächst eine Übersicht zu Eintrag, Verbleib und Wirkung von Organozinnverbindungen in der aquatischen Umwelt gegeben, die anschließend als Grundlage zur Diskussion der Ergebnisse und zur Ableitung von Empfehlungen bezüglich des zukünftigen Monitoring von organischen Zinnverbindungen in biologischen Matrices dient.

2 Eintrag, Verbleib und Wirkung von Organozinnverbindungen in aquatischen Ökosystemen

2.1 Anwendung und Verbrauch von Organozinnverbindungen

Die gegenwärtige weltweite Produktion von Organozinnverbindungen (OZV) beträgt etwa 30.000 [ARGE ELBE, 1999] bis 50.000 t pro Jahr [BENNETT, 1996]. Obwohl OZV schon seit Mitte des 19. Jahrhunderts bekannt sind, begann ihre industrielle Anwendung und Produktion erst fast ein Jahrhundert später [BENNETT, 1996]. Der in den letzten Jahrzehnten erfolgte Produktionsanstieg lief parallel mit dem Wachstum der PVC-Herstellung. 70-90% der OZV werden als Stabilisatoren eingesetzt, der Rest hauptsächlich als Biozide [HSDB, 1997].

Die größte Menge der OZV wird in Form von Mono- und Dibutylzinnderivaten als Licht- und Hitze-stabilisator für PVC-Kunststoffe eingesetzt, daneben auch als Katalysator für Silikone und Polyurethanschäume. Auch Octylzinnverbindungen werden hauptsächlich als PVC-Stabilisatoren verwendet, vor allem für Lebensmittelverpackungsmaterialien. In geringem Ausmaß kommen auch Mono- und Diethylzinnderivate als Stabilisatoren und Katalysatoren sowie zur Vergütung von Glasoberflächen zum Einsatz. Tetraorganozinnverbindungen dienen als Ausgangsprodukte zur Herstellung von Tri-, Di- und Monoorganozinnverbindungen.

Triorganozinnverbindungen besitzen die höchste Toxizität und werden daher als Biozide eingesetzt. Sie repräsentieren jedoch nur einen ca. fünfzehn- bis zwanzigprozentigen Anteil an der Weltproduktion von OZV [BENNETT, 1996], obwohl ihre Anwendung als Biozide in den letzten 30 Jahren dramatisch zugenommen hat [HARINO *et al.*, 1999].

In der Agrochemie werden Triorganozinnverbindungen hauptsächlich als Wirkstoff in Fungiziden (Triphenylzinnverbindungen, in Mitteleuropa vor allem zur Bekämpfung der Kartoffelfäule) und in Acariziden (Tricyclohexylzinn und Trineophylzinn) eingesetzt. Triphenylzinn- und Tricyclohexylzinnverbindungen sind auch als Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in Deutschland zugelassen [BBA, 1999]. BENNETT (1996) schätzt den weltweiten Einsatz von Triorganozinnverbindungen in Pestiziden auf ca. 5.000 t/a. In den Niederlanden werden etwa 300 t/a Triphenylzinn als fungizider Wirkstoff im Kartoffelanbau eingesetzt und 1 t/a Cyclohexylzinn als Wirkstoff in Acariziden [STÄB *et al.*, 1996].

Das Haupteinsatzgebiet von Tributylzinnverbindungen (TBT) ist die Verwendung in Antifouling-Anstrichen in der kommerziellen Schifffahrt und zu einem geringeren Teil als Holzschutzmittel [BENNETT, 1996], sie werden jedoch auch als Materialschutzmittel (Textilien, Leder, Kunststoffe, Klebstoffe, Dispersionsfarben etc.) und Desinfektionsmittel eingesetzt [ARGE ELBE, 1999]. Die Weltproduktion von Tributylzinnverbindungen wird auf mehrere Tausend Tonnen pro Jahr geschätzt [BENNETT, 1996]. In Deutschland werden TBT-Verbindungen nur noch in Antifouling-Anstrichen eingesetzt, nachdem sie in allen anderen Anwendungsbereichen durch weniger toxische Verbindungen ersetzt wurden [KAISER & FROST 1998; zitiert in ARGE ELBE, 1999]. Der Eintrag von Tributylzinn in die Nordsee durch Schiffsverkehr wird auf 68 t pro Jahr geschätzt [DAVIES *et al.*, 1998].

Seit ca. 1960 ist der Gebrauch von triorganozinnhaltigen Antifouling-Anstrichen sehr stark angestiegen. Zu dieser Zeit wurden sie hauptsächlich als "Booster" in Antifouling-Anstrichen auf Kupferbasis verwendet [DE MORA, 1996]. Bald darauf wurden jedoch Tributyl- und in geringerem Maß auch Triphenylzinnverbindungen als Hauptwirkstoffe in sogenannten "Free-Association Paint"-Antifoulings (FAP) eingesetzt, bei denen der Wirkstoff aus einer wasserunlöslichen Matrix in das umgebende Wasser diffundiert. Hauptnachteil dieser Farben ist, daß die Menge der bioziden Wirkstoffe im Anstrich sehr hoch sein muß, um über längere Zeit effektiv zu sein, weil die anfängliche Eluationsrate der Wirkstoffe sehr hoch ist und aufgrund der zunehmenden Diffusionsstrecke aus dem Inneren der Matrix exponentiell mit der Zeit abnimmt. Da die Diffusion aus der Matrix zusätzlich durch Karbonatablagerungen verringert wird, müssen die Anstriche oft erneuert werden. Erste Verbesserungen ergaben sich mit der Einführung ablativer Antifoulings, bei denen die Wirkstoffe in eine schwach wasserlösliche Matrix eingebettet sind, die mit der Zeit abgetragen wird, so daß die Diffusionsstrecke der Wirkstoffe aus der Matrix durchschnittlich kürzer bleibt und somit die Effektivität des Anstrichs verlängert wird (Nutzdauer ca. 2 Jahre). Gegen Ende der siebziger Jahre wurden die "self polishing copolymer"-Antifoulings (SPC) eingeführt, die heute den Stand der Technik darstellen und die FAP-Antifoulings weitgehend vom Markt verdrängten. In 1991 waren bereits 80% aller Schiffe > 4.000 Bruttoregistertonnen mit SPC-Antifoulings ausgestattet [DE MORA, 1996]. In diesen Farben ist Tributylzinn mit Methylmethacrylat copolymerisiert. Eine relativ langsame und gleichmäßige Freisetzung des TBT über die gesamte Lebensdauer des Anstrichs (oft mehr als 5 Jahre) wird durch Hydrolyse des Polymerisats erreicht. "Selbstpolierend" wird dieser Antifouling-Anstrich genannt, weil die Oberfläche durch Hydrolyse ständig erodiert und geglättet wird [BENNETT, 1996].

In den siebziger Jahren wurden in Auster-Aufzuchtgebieten an der französischen Atlantikküste (Arcachon) und in England Mißbildungen und Minderwuchs sowie mangelnde Fortpflanzungsfähigkeit bei Austern beobachtet. Diese Effekte wurden von ALZIEU *et al.* (1981) als ersten in Zusammenhang mit der weit verbreiteten Anwendung von TBT als Biozid in Unterwasseranstrichen von Schiffen gebracht. Als erste reagierte die französische Regierung und erließ 1982 ein temporäres Anwendungsverbot von Antifoulings mit > 3% Organozinngehalt an Schiffen unter 25 Tonnen in Zonen intensiver Austernzucht. Da diese Anwendungsbeschränkung sich sofort in einer Besserung des Zustands der Austern bemerkbar machte, wurden danach TBT-haltige Antifoulings ohne lokale Begrenzung für alle Schiffe < 25 m Länge, deren Rümpfe nicht aus Aluminium gefertigt sind, verboten [STEWART, 1996]. 1987 implementierte Großbritannien und 1988 die USA die gleiche Regelung, wobei in den USA zugleich die TBT-Abgaberate auf < 4 µg/cm²/d für Schiffe > 25 m limitiert wurde. 1990 zog auch Deutschland ohne Ausnahmeregelung für Aluminiumboote nach, und

1991 wurde das TBT-Antifouling Anwendungsverbot für Schiffe < 25 m Länge sowie für Fischerei- und Fischfarmausrüstungen in der ganzen EU verbindlich. Mittlerweile ist in nahezu allen Industriestaaten der Einsatz von TBT-Antifoulings in irgend einer Weise reguliert.

Für die kommerzielle Handelsschifffahrt werden ca. 90% des Marktvolumens an Antifouling-Farben verbraucht, 10% gehen in den Yacht- und Kleinbootmarkt. Triphenylzinnverbindungen, die zwischen ca. 1960 und 1985 auch als Zusatz (Cotoxicant) in Antifouling-Farben eingesetzt wurden, werden in diesem Anwendungsgebiet mittlerweile nicht mehr verwendet. Seit Inkrafttreten von Anwendungsbeschränkungen bzw. -verboten für TBT-haltige Antifoulings für Schiffe unter 25 m Länge wird dieser Markt mit zinnfreien Anstrichsystemen abgedeckt. Self Polishing Copolymer Systeme haben einen Anteil von über 69% am Gesamtabatzvolumen der Antifoulings. Zwischen 1987 und 1994 ist der Gebrauch von TBT-Copolymer Anstrichen an seegehenden Großschiffen nicht zurückgegangen. Die Anwendung von TBT SPC-Farben erbringt einen ökonomischen Nutzen von ca. 3 Mrd. \$US/a. In die Kalkulation eingeschlossen ist eine Treibstoffersparnis von ca. 4%, was etwa 7,2 Mio. t/a Schweröl und somit der Nichtemission von u.a. 22 Mio. t CO₂ und 0,6 Mio. t SO₂ entspricht [BENNETT, 1996].

2.2 Verbleib und Wirkung von Organozinnverbindungen in der Umwelt

Organozinnverbindungen kommen mit Ausnahme von methylierten Spezies in der Natur nicht vor, ihr Auftreten in der Umwelt ist daher rein anthropogenen Ursprungs.

2.2.1 Vorkommen in limnischen und marinen Gewässern und Sedimenten

Im marinen Bereich ist vor allem der direkte Eintrag von Tributylzinnverbindungen aus Antifouling-Anstrichen von Relevanz. Über die Flüsse werden jedoch auch andere OZV in marine Gewässer eingetragen. Als Additive und Katalysatoren verwendete Mono- und Diorganozinnverbindungen können aus ihrer Matrix (z.B. PVC-Wasserrohre) herausgelöst werden und über Abwasser oder Oberflächenabfluß in Fließgewässer gelangen. Daneben erfolgen Emissionen in die aquatische Phase bei Produktion und Verarbeitung der OZV. Auch durch die Anwendung von Triorganozinnverbindungen in Pflanzenschutzmitteln oder sonstigen Bioziden im terrestrischen Bereich gelangt ein Teil davon in die aquatische Umwelt. Weitere Eintragspfade in die Umwelt sind das Ausbringen/Verklappen von OZV-haltigen Klärschlämmen oder Baggergut.

Eintrag in bzw. Austrag von OZV aus der aquatischen Phase durch Volatilisierung trägt bis auf Tetraäthylzinn nicht signifikant zur Mobilität von OZV in der Umwelt bei [MAGUIRE, 1996; BATLEY, 1996; HSDB, 1997]. Die Dampfdrücke der OZV sind in der Regel sehr niedrig (z.B. TBTO: $6,4 \times 10^{-7}$ mm Hg, 20° C; TPhTOH: $3,5 \times 10^{-7}$; jedoch TTBT: $2,2 \times 10^{-2}$, 25° C) und sie adsorbieren entweder sehr gut an Oberflächen oder dissoziieren pH-abhängig in wäßriger Phase. Die resultierenden Kationen sind nicht flüchtig [HSDB, 1997].

Prinzipiell gilt, daß die OZV-Spezies um so hydrophober sind, je höher sie substituiert sind. Hydrophobe Moleküle adsorbieren in wäßrigem Milieu an organische und anorganische Materialien. In Sorptionsexperimenten konnte gezeigt werden, daß 72-100% des TBT an z.B. Huminsäuren, Eisenhydroxid oder suspendierte Feststoffe adsorbieren. Der Adsorptionsgrad steigt mit fallendem pH oder sinkendem Salzgehalt. Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und Sediment liegen im Bereich von $K_D=10^2-10^5$, d.h. die Gehalte im Sediment können die Wasserkonzentrationen um das 100- bis 100.000-fache übersteigen. Die Adsorption ist jedoch relativ schwach und reversibel. Dies hat Bedeutung für die Mobilität und Verteilung der Verbindung in Übergangszonen, wie z.B. zwischen Süß- und Seewasser oder Wasser und Sediment (Interstitialwasser). Die Adsorption kann nicht als Senke angesehen werden, da TBT insbesondere für Filtrierer und benthische Organismen bioverfügbar bleibt [DE MORA, 1996; BATLEY, 1996].

2.2.2 Abbau in limnischen und marinen Gewässern und Sedimenten

Der Abbau von Organozinnverbindungen kann über biotische und abiotische Abbauewege erfolgen. Der Transformationsweg ist in beiden Fällen der gleiche und führt durch sequentielle Dealkylierung bzw. Dearylierung (Tetra- → Tri- → Di- → Mono-OZV) bis zu anorganischem Zinn(IV) [MAGUIRE *et al.*, 1986].

Biologischer Abbau

In einer Reihe von experimentellen Untersuchungen wurden Halbwertszeiten für den Abbau von TBT in Seewasser und Süßwasser gefunden, die typischerweise zwischen 6 und 9 Tagen in Seewasser [BATLEY, 1996] und 6 Tagen bis wenigen Wochen in Süßwasser [MAGUIRE, 1996] lagen. Abbauprobeversuche im Dunkeln ergaben deutlich längere Halbwertszeiten, in Seewasser um ca. 40%. Dies weist auf die potentielle Rolle von photosynthetisch aktiven Organismen beim Abbau hin. Abtöten der Organismen durch Autoklavieren oder Formalin führt zu einer signifikanten Verminderung der Abbaurate während der Zusatz von Nährstoffen zur Erhöhung der Phytoplanktondichte eine drastische Zunahme der Debutylierungsrate verursacht. Letzteres läßt darauf schließen, daß Debutylierung durch Mikroorganismen den Hauptabbaupfad darstellt. Für eine Reihe von Mikroorganismen aus den Gruppen der Algen, Bakterien und Pilze sowie für Fische ist gezeigt worden, daß sie TBT abbauen können. Die Temperatur ist für die Abbaurate ebenfalls entscheidend, unterhalb von 5°C erfolgt kein TBT-Abbau mehr. Auch sehr hohe Konzentrationen können die Abbaurate herabsetzen, was wahrscheinlich auf toxische Wirkungen zurückzuführen ist [BATLEY, 1996].

Die Halbwertszeit für die Debutylierung von DBT zu MBT ist länger als für die Debutylierung von TBT und beträgt in Mesokosmen bei 20°C 12-18 Tage. Die vollständige Mineralisierung der Butylgruppen erfolgt mit einer Halbwertszeit von 50-75 Tagen. Durch Biotransformation können auch (teil)methylierte Spezies entstehen [BATLEY, 1996], die jedoch anscheinend nur geringe Umweltrelevanz aufweisen [DE MORA, 1996].

Im oberflächennahen aeroben Sediment erfolgt der Abbau von TBT, DBT und MBT ebenfalls hauptsächlich über mikrobielle Aktivität und die gefundenen Halbwertszeiten unterscheiden sich nicht wesentlich von den Halbwertszeiten in der Wassersäule. Der Abbau in tieferen, anaeroben Schichten des Sediments verläuft jedoch signifikant langsamer mit Halbwertszeiten zwischen ca. 1,9 bis 3,8 Jahren, wobei aber auch Halbwertszeiten im Bereich von Jahrzehnten bestimmt wurden [MAGUIRE, 1996; BATLEY, 1996]. Sedimente können daher als Langzeitspeicher angesehen werden und tragen zur Persistenz von TBT in der aquatischen Umwelt bei [DE MORA, 1996].

Auch Phenylzinnverbindungen sind biologisch abbaubar. Über Halbwertszeiten in Wasser und Sediment konnten keine Angaben gefunden werden. Im Boden wird Triphenylzinnacetat bis zu anorganischem Zinn mineralisiert [HSDB, 1997]. Der Abbau erfolgt über Diphenyl- und Monophenylzinnverbindungen. Die Halbwertszeit von Triphenylzinnacetat liegt in Böden mit 1% organischem Kohlenstoff zwischen 47 und 70 Tagen und in Böden mit 2% org. C zwischen 115 und 140 Tagen [PERKOW, 1996]. Für Triphenylzinnfluorid erfolgt dieser Abbau im aeroben Milieu schneller als unter anaeroben Bedingungen [HSDB, 1997].

Auch zum Abbau von Octylzinnverbindungen konnten in der Literatur keine Angaben gefunden werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß sie ebenfalls biologisch abbaubar sind und daß ihr Abbau nach dem gleichen Muster wie für die anderen OZV beschrieben vonstatten geht.

Abiotischer Abbau

Photolyse ist der schnellste der rein chemischen oder physikalischen Abbauewege. Im Süßwasser betragen die Halbwertszeiten aber dennoch mehr als 3 Monate [MAGUIRE, 1996]. Zudem nimmt die Bedeutung der Photolyse mit der Wassertiefe ab. Daher kann davon ausgegangen werden, daß Photolyse als Abbaueweg im Süßwasser eine quantitativ noch geringere Rolle als im klareren (weil i.d.R. partikelärmeren) Seewasser spielt. Im Süßwasser kann der photolytische Abbau aber durch Adsorption an Fulvosäuren beschleunigt werden.

Die C-Sn-Bindung ist unter Umweltbedingungen stabil gegen Hydrolyse (pH 2,9-10,3; 20°C) [BUA, 1989].

2.2.3 Bioverfügbarkeit, Bioakkumulation und Gehalte in Organismen

Die Präsenz von organischen Substituenten am Zinn-Atom führt in Abhängigkeit von deren Anzahl zu einer Erhöhung der lipophilen Eigenschaften der OZV. Daher müßte der Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{ow}) der Organozinnverbindungen theoretisch geeignet sein, Biokonzentrationsfaktoren abzuschätzen. In der Praxis zeigte sich jedoch, daß die K_{ow} -Werte allein keine Rückschlüsse auf die Biokonzentrationsfaktoren zulassen, weil zahlreiche andere Faktoren mit der Bioverfügbarkeit der OZV interferieren [ALZIEU, 1996]. Einflußgrößen von Bedeutung sind der pH-Wert, der Gehalt an organischer Substanz sowie der Salzgehalt des Wassers. Bei einem pH-Wert über den pKa-Werten der OZV liegen diese nicht überwiegend dissoziiert als Kation, sondern vorwiegend als undissoziierte neutrale Moleküle vor und sind daher für Organismen mit steigendem pH immer leichter bioverfügbar. Für TBT liegt der pKa-Wert bei 6,51 und für TPhT etwa zwischen 6,0 und 6,5. In den meisten limnischen Oberflächengewässern in Deutschland liegen die pH-Werte im leicht alkalischen Bereich (über pH 7) und im Seewasser über pH 8. Hohe Gehalte an organischer

Substanz ($\text{DOC} \geq 4 \text{ mg/l}$) können die Bioverfügbarkeit hydrophoberer Organozinnspezies wie z.B. TBT und TPhT einschränken, weil diese mit Huminstoffen Komplexe bilden können, die entweder so polar oder so groß sind, daß sie Zellmembranen von Organismen nur schlecht passieren können [ARGE ELBE, 1999].

Die Aufnahme von OZV in aquatische Organismen kann je nach Lebensraum und Lebensweise über das Wasser, das Sediment und/oder die Nahrung erfolgen. Die Anreicherung eines Stoffes aus dem Wasser/Sediment über die Körperoberfläche wird als Biokonzentration bezeichnet. Erfolgt die Anreicherung im trophischen Netz eines Ökosystems über die Nahrungsaufnahme, wird von Biomagnifikation gesprochen. Neben der Bioverfügbarkeit des Stoffes und der Lebensweise des Organismus hängt die Anreicherungsrate auch von seinem Metabolisierungs- und Ausscheidungsvermögen ab. Das Metabolisierungsvermögen beeinflusst wiederum das Eintreten bzw. das Ausmaß toxischer Wirkungen auf den Organismus. Die aktuelle Belastung des Organismus resultiert aus den gegenläufigen Prozessen der Akkumulation und Metabolisierung/Exkretion, wobei die Akkumulation i.d.R. proportional zur Stoffkonzentration in der Umwelt ist. Metabolisierungs- und Eliminationsraten steigen meist mit der Belastung des Organismus an, weil dieser zur Aufrechterhaltung der Stoffwechselhomöostase Entgiftungsmechanismen aktiviert. Übersteigt die Aufnahmerate eines toxischen Stoffes die Kapazität eines Organismus zur Detoxifikation, können akut toxische Konzentrationen erreicht werden, die zum Zusammenbruch der Fähigkeit zur Regulation des Stoffwechsels und der Detoxifikation und schließlich zum Tod des Organismus führen [ABEL & AXIAK, 1991].

Fische und Crustaceen bauen TBT rascher ab als Mollusken, die TBT nur langsam zu metabolisieren scheinen. Auftretende Metabolite sind Di- und Monobutylzinn [BUA, 1989; ALZIEU, 1996]. Möglicherweise sind für die relativ hohe Akkumulationsrate und den langsameren Abbau/Exkretion in Mollusken die extrem geringe Aktivität der Mischfunktionellen Oxidasen (MFO) und anderer Cytochrom P450 abhängiger Detoxifikationssysteme ursächlich, über die in Fischen, Crustaceen und Säugetieren der Abbau der OZVs erfolgt [ALZIEU, 1996].

Die in der Literatur genannten Bioakkumulationsfaktoren weisen eine beträchtliche Spannweite von < 1 bis zu 152.000 auf (Tabelle 20). Es ist nicht möglich, für bestimmte taxonomische Gruppen einen bestimmten typischen Bereich von Bioakkumulationsfaktoren anzugeben. Generell werden die höchsten Akkumulationsfaktoren bei den niedrigsten Wasserkonzentrationen gefunden. Bei Fischen reichern sich TBT und seine Abbauprodukte stärker in der Leber als in der Muskulatur an. Innerhalb der butylierten OZV scheint TBT das größte Akkumulationspotential aufzuweisen. DBT und besonders MBT werden in diesbezüglich untersuchten Brassen in deutlich geringerem Maß angereichert.

Biomagnifikation über die Nahrung wurde ebenfalls untersucht. Für die Krabbe *Rhithropanopeus harrisi* wurde die Anreicherung von TBTO im Organismus nach Exposition über das Wasser oder über die Nahrung untersucht. Nach viertägiger Fütterung mit kontaminierter Nahrung betrug der Anreicherungsfaktor im Hepatopankreas 4.400 und zwischen 500 und 1.300 in anderen Geweben. Im Fall der Belastung über das Wasser waren die Biokonzentrationsfaktoren (BCF) 10- bis 30-fach niedriger. Für *Mytilus edulis* wurden ein BCF von 5.000 bei TBT-Aufnahme über das Wasser, jedoch nur von 2 bei Ernährung mit kontaminierten Algen errechnet [ALZIEU, 1996]. MENSINK *et al.* (1997) kalkulierten auf Basis der TPhT-Gehalte in *Buccinum undatum* und *Mytilus edulis*, daß die Wellhornschnecke in Relation zur Miesmuschel als ihrer Hauptbeute TPhT um den Faktor 8,1 anreichert, während die TBT-Gehalte in der Schnecke etwa um den Faktor 7 geringer waren als in der

Muschel. STÄB *et al.* (1996) untersuchten Butyl- und Phenylzinnverbindungen im Nahrungsnetz eines niederländischen Binnengewässers. In den untersuchten Wasservögeln (Top-Prädatoren) fanden sie weniger TBT und TPhT als in den im trophischen Beziehungsgefüge tieferstehenden Spezies wie Fischen, Muscheln und Crustaceen, eine Biomagnifikation in diesem Ökosystem fand also nicht statt. Die in Tabelle 20 zusammengestellten Biomagnifikationsfaktoren (BMF) für TBT und TPhT deuten darauf hin, daß eher nicht mit einer starken Biomagnifikation im Nahrungsnetz aquatischer Ökosysteme zu rechnen ist. Die geringe Datenbasis läßt zu dieser Frage jedoch keine definitive Aussage zu.

Hohe Konzentrationen von OZV in Organismen finden sich vor allem in der Nähe von Eintragsquellen wie Handelshäfen, Sportboot-Marinas, Werften, vielbefahrenen Schifffahrtsrouten sowie industriellen Herstellern und Verarbeitern von OZV. In emittentenferneren Gebieten sind die Belastungen meist deutlich geringer. Jedoch lassen sich im marinen Bereich weltweit selbst in küstenfernen Hochseebereichen sowie in der Tiefsee Organozinnverbindungen in Organismen nachweisen [TANABE *et al.*, 1998; TAKAHASHI *et al.*, 1998]. Hoch belastet waren auch Fische und Meeresfrüchte aus Aquakulturen, die in mit TBT behandelten Netzkäfigen gehalten wurden. Seit dem Anwendungsverbot für OZV in der Aquakultur sind diese Belastungen drastisch zurückgegangen [UENO *et al.*, 1999]. Auch das Verbot organozinnhaltiger Antifouling-Anstriche für Schiffe unter 25 m Länge hat vielfach zu einem deutlichen Rückgang der TBT-Kontamination von Biota in lokalen Belastungsschwerpunkten beigetragen [ALZIEU, 1996; STEWART, 1996].

Einige Beispiele für OZV-Gehalte in Organismen sind in Tabelle 21 zusammengestellt.

Tabelle 20: Bioakkumulationsfaktoren für OZV in aquatischen Organismen

Akkumulationstyp: BCF=Biokonzentrationsfaktor, BMF=Biomagnifikationsfaktor

Milieu: MW=Meerwasser; SW= Süßwasser

Organismus	Milieu	Verbindung	Akkumulationstyp/Gewebe	Bezug	Wert	Quelle
Algen						
<i>Fucus vesiculosus</i>	MW	ΣButylzinn	BCF/Thallus		ca. 2.380	SHAWKY & EMONS, 1998
<i>Ancistrodesmus falcata</i>	SW	TBT	BCF/Zellen	Wasser, 16-8 µg TBT-Sn/l	860-30.000	MAGUIRE <i>et al.</i> , 1984 *
Mollusken (Muscheln)						
<i>Mytilus edulis</i>	MW	TBT	BCF	Wasser 2 µg TBT-Sn/l	5.000	LAUGHLIN <i>et al.</i> , 1986 *
<i>Mytilus edulis</i>	MW	TBT	BMF	Aufnahme aus Phytoplankton	< 2	LAUGHLIN <i>et al.</i> , 1986 *
<i>Mytilus edulis</i>	MW	TBTCl	BCF		10.400	SUZUKI <i>et al.</i> , 1998
<i>Mytilus edulis</i>	MW	TPhTCl	BCF		36.000	SUZUKI <i>et al.</i> , 1998
<i>Mytilus graynus</i>	MW	TBTCl	BCF		10.500	SUZUKI <i>et al.</i> , 1998
<i>Mytilus graynus</i>	MW	TPhTCl	BCF		43.000	SUZUKI <i>et al.</i> , 1998
<i>Crassostrea gigas</i>	MW	TBT	BCF	Wasser 0,5-0,06 µg TBT-Sn/l	2.000-6.000	WALDOCK <i>et al.</i> , 1983 *
<i>Ostrea edulis</i>	MW	TBT	BCF	Wasser 0,5-0,06 µg TBT-Sn/l	1.000-1.500	WALDOCK <i>et al.</i> , 1983 *
<i>Dreissena polymorpha</i>	SW	TBT	BCF		12.000-37.000	FENT & HUNN, 1991
<i>Dreissena polymorpha</i>	SW	TPhT	BCF		24.000-69.000	FENT & HUNN, 1991
Mollusken (Schnecken)						
<i>Nucella lapillus</i>	MW	TBT	BCF, (TG/Wasser)	Wasser < 20 ng/l	ca. 100.000	GIBBS & BRYAN, 1996
<i>Hinia incrassata</i>	MW	TBT	BCF, (TG/Wasser)		122.000	OEHLMANN <i>et al.</i> , 1998a
<i>Hinia incrassata</i>	MW	DBT	BCF, (TG/Wasser)		47.700	OEHLMANN <i>et al.</i> , 1998a
<i>Littorina littorea</i>	MW	TBT	BCF	Wasser 300-10 ng TBT/l	11.700-34.600	OEHLMANN <i>et al.</i> , 1998b
<i>Littorina littorea</i>	MW	TBT	BCF	Sediment 10 ⁵ -10 ² µg TBT/kg	0,01-0,33	OEHLMANN <i>et al.</i> , 1998b
<i>Buccinum undatum</i>	MW	TBT	BMF	Aufnahme aus Nahrung	0,15	MENSINK <i>et al.</i> , 1997
<i>Buccinum undatum</i>	MW	TPhT	BMF	Aufnahme aus Nahrung	8,1	MENSINK <i>et al.</i> , 1997

* zitiert in ALZIEU, 1996; # zitiert in BUA, 1989, § zitiert in ARGE ELBE, 1999

Tabelle 20 (Fortsetzung): Bioakkumulationsfaktoren für OZV in aquatischen Organismen

Akkumulationstyp: BCF=Biokonzentrationsfaktor, BMF=Biomagnifikationsfaktor

Milieu: MW=Meerwasser; SW= Süßwasser

Organismus	Milieu	Verbindung	Akkumulationstyp/Gewebe	Bezug	Wert	Quelle
Crustaceen						
<i>Rhytropanopeus harrisi</i>	MW	TBT	BCF		100-200	EVANS & LAUGHLIN, 1984 #
<i>Rhytropanopeus harrisi</i>	MW	TBT	BMF	Aufnahme aus Nahrung	500-4.400	EVANS & LAUGHLIN, 1984 #
Fische						
<i>Zoarcetes viviparus</i>	MW	ΣButylzinn	BCF/Muskulatur		ca. 950	SHAWKY & EMONS, 1998
<i>Zoarcetes viviparus</i>	MW	ΣButylzinn	BCF/Leber		ca. 1.950	SHAWKY & EMONS, 1998
<i>Pagrus major, Rudarius ercodes, Mugil cephalus</i>	MW	TBT	BCF		9.400-11.000	YAMADA & TAKAYANAGI, 1992 *
<i>Pagrus major</i>	MW	TBT	BMF	Aufnahme aus Nahrung	0,26-0,38	YAMADA <i>et al.</i> , 1994
<i>Pagrus major</i>	MW	TPhT	BMF	Aufnahme aus Nahrung	0,57	YAMADA <i>et al.</i> , 1994
<i>Salmo salar</i>		TBT	BCF/Leber	Wasser 0,4-0,04 µg TBT-Sn/l	1,6-3,9	DAVIES & MCKIE, 1987 *
<i>Salmo salar</i>		TBT	BCF/Niere	Wasser 0,4-0,04 µg TBT-Sn/l	0,6-0,9	DAVIES & MCKIE, 1987 *
<i>Abramis brama</i>	SW	MBT	BCF/Muskulatur		40-90	STACHEL <i>et al.</i> , 1996
<i>Abramis brama</i>	SW	DBT	BCF/Muskulatur		700-2.800	STACHEL <i>et al.</i> , 1996
<i>Abramis brama</i>	SW	TBT	BCF/Muskulatur		8.400-9.400	STACHEL <i>et al.</i> , 1996
<i>Abramis brama</i>	SW	MBT	BCF/Leber		5.700	STACHEL <i>et al.</i> , 1996
<i>Abramis brama</i>	SW	DBT	BCF/Leber		52.000	STACHEL <i>et al.</i> , 1996
<i>Abramis brama</i>	SW	TBT	BCF/Leber		23.800	STACHEL <i>et al.</i> , 1996
<i>Abramis brama</i>	SW	TTBT	BCF/Leber		6.300	STACHEL <i>et al.</i> , 1996
<i>Anguilla anguilla</i>	SW	TBT	BCF/Muskulatur		750-152.000	KALBFUS <i>et al.</i> , 1991 §
<i>Anguilla anguilla</i>	SW	TBT	BCF/Leber		800-32.000	KALBFUS <i>et al.</i> , 1991 §

* zitiert in ALZIEU, 1996; # zitiert in BUA, 1989; § zitiert in ARGE ELBE, 1999

Tabelle 21: Organozinngehalte in aquatischen Organismen

MW=Meerwasser; SW=Süßwasser; TM=Trockenmasse, FG=Frischgewicht, TG=Trockengewicht; nn=kleiner Nachweisgrenze; < = kleiner Bestimmungsgrenze

Organismus	Milieu	Verbindung	Ort	Konzentration	Einheit	Quelle
Algen						
<i>Alge (k.A.)</i>	MW	TBT	Great Bay(USA)	nn-20.000	µg Sn/kg FG	DANARD <i>et al.</i> , 1986 *
<i>Alge (k.A.)</i>	MW	DBT	Great Bay(USA)	nn	µg Sn/kg FG	DANARD <i>et al.</i> , 1986 *
<i>Alge (k.A.)</i>	MW	MBT	Great Bay(USA)	nn-2.400	µg Sn/kg FG	DANARD <i>et al.</i> , 1986 *
<i>Fucus vesiculosus</i>	MW	TBT	dt. Nordseeküste	42-456	µg Sn/kg TG	SHAWKY & EMONS, 1998
<i>Fucus vesiculosus</i>	MW	DBT	dt. Nordseeküste	53-114	µg Sn/kg TG	SHAWKY & EMONS, 1998
<i>Fucus vesiculosus</i>	MW	MBT	dt. Nordseeküste	nn-106	µg Sn/kg TG	SHAWKY & EMONS, 1998
Crustaceen						
Garnmarden (Flohkrebs)	SW	TBT	Westender Seensystem, NL	180-320	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1996
Garnmarden (Flohkrebs)	SW	TPhT	Westender Seensystem, NL	87-< 290	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1996
Mollusken (Muscheln)						
<i>Mytilus edulis</i>	MW	TBT	Küsten USA	4-550	µg Sn/kg FG	LINDEN <i>et al.</i> , 1987 *
<i>Mytilus edulis</i>	MW	DBT	Küsten USA	4-370	µg Sn/kg FG	LINDEN <i>et al.</i> , 1987 *
<i>Mytilus edulis</i>	MW	MBT	Küsten USA	nn-21	µg Sn/kg FG	LINDEN <i>et al.</i> , 1987 *
<i>Mytilus edulis</i>	MW	TBT	Tokyo Bay (Japan)	8-100	µg Sn/kg FG	HIGASHIYAMA <i>et al.</i> , 1991 *
<i>Mytilus edulis</i>	MW	DBT	Tokyo Bay (Japan)	20-270	µg Sn/kg FG	HIGASHIYAMA <i>et al.</i> , 1991 *
<i>Mytilus edulis</i>	MW	MBT	Tokyo Bay (Japan)	10-80	µg Sn/kg FG	HIGASHIYAMA <i>et al.</i> , 1991 *
<i>Mytilus edulis</i>	MW	TBT	dt. Nordseeküste	10-22	µg Sn/kg FG	SHAWKY & EMONS, 1998
<i>Mytilus edulis</i>	MW	DBT	dt. Nordseeküste	9-23	µg Sn/kg FG	SHAWKY & EMONS, 1998
<i>Mytilus edulis</i>	MW	MBT	dt. Nordseeküste	10-25	µg Sn/kg FG	SHAWKY & EMONS, 1998
<i>Saccostrea commercialis</i>	MW	TBT	Georges River (Australien)	< 2-20	µg Sn/kg FG	BATELEY <i>et al.</i> , 1992 *
<i>Dreissena polymorpha</i>	SW	TBT	Elbe	< 1-11	µg Sn/kg FG	ARGE ELBE, 1999
<i>Dreissena polymorpha</i>	SW	TBT	Elbe	< 1-426	µg Sn/kg FG	ARGE ELBE, 1999
<i>Dreissena polymorpha</i>	SW	DBT	Elbe	< 1-27	µg Sn/kg FG	ARGE ELBE, 1999
<i>Dreissena polymorpha</i>	SW	MBT	Elbe	< 1-5	µg Sn/kg FG	ARGE ELBE, 1999
<i>Dreissena polymorpha</i>	SW	MOT, DOT	Elbe	beide < 1	µg Sn/kg FG	ARGE ELBE, 1999
<i>Dreissena polymorpha</i> (TM 4,6%)	SW	TBT	Westender Seensystem, NL	180-2.500	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1996
<i>Dreissena polymorpha</i> (TM 4,6%)	SW	TPhT	Westender Seensystem, NL	140-920	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1996

* zitiert in ALZIEU, 1996; # zitiert in BUA, 1989

Tabelle 21 (Fortsetzung): Organozinngehalte in aquatischen Organismen

MW=Meerwasser; SW=Süßwasser; TM=Trockenmasse, FG=Frischgewicht; nn=kleiner Nachweisgrenze; < = kleiner Bestimmungsgrenze

Organismus	Milieu	Verbindung	Ort	Konzentration	Einheit	Quelle
Mollusken (Muscheln)						
<i>Dreissena polymorpha</i>	SW	TBT	56 Binnengewässer in NL	6-11.500	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1995
<i>Dreissena polymorpha</i>	SW	DBT	56 Binnengewässer in NL	< 4-1.740	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1995
<i>Dreissena polymorpha</i>	SW	MBT	56 Binnengewässer in NL	< 6-860	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1995
<i>Dreissena polymorpha</i>	SW	TPhT	56 Binnengewässer in NL	28-3.200	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1995
<i>Dreissena polymorpha</i>	SW	DPhT	56 Binnengewässer in NL	< 2-230	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1995
<i>Dreissena polymorpha</i>	SW	MPhT	56 Binnengewässer in NL	< 2-100	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1995
<i>Dreissena polymorpha</i>	SW	TCxT	56 Binnengewässer in NL	< 20-72	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1995
<i>Dreissena polymorpha</i>	SW	TBT	Luzerner See (CH), Marinas	2.800-9.350	µg Sn/kg FG	FENT & HUNN, 1991
<i>Dreissena polymorpha</i>	SW	TPhT	Luzerner See (CH), Marinas	640-3.880	µg Sn/kg FG	FENT & HUNN, 1991
Mollusken (Schnecken)						
<i>Littorina littorea</i>	MW	TBT	dt. Nordseeküste (Mittelwerte)	22-385	µg TBT/kg FG	KALBFUS <i>et al.</i> , 1995
<i>Littorina littorea</i>	MW	TBT	dt. Ostseeküste (Mittelwerte)	52-1.000	µg TBT/kg FG	KALBFUS <i>et al.</i> , 1995
<i>Buccinum undatum</i>	MW	TBT	Oosterschelde, NL	< 0,4-3	µg Sn/kg FG	MENSINK <i>et al.</i> , 1997
<i>Buccinum undatum</i>	MW	DBT	Oosterschelde, NL	1,7-23	µg Sn/kg FG	MENSINK <i>et al.</i> , 1997
<i>Buccinum undatum</i>	MW	MBT	Oosterschelde, NL	< 0,9-10	µg Sn/kg FG	MENSINK <i>et al.</i> , 1997
<i>Buccinum undatum</i>	MW	TPhT	Oosterschelde, NL	7,6-34	µg Sn/kg FG	MENSINK <i>et al.</i> , 1997
<i>Buccinum undatum</i>	MW	DPhT	Oosterschelde, NL	< 0,4-27	µg Sn/kg FG	MENSINK <i>et al.</i> , 1997
<i>Buccinum undatum</i>	MW	MPhT	Oosterschelde, NL	0,4-4,2	µg Sn/kg FG	MENSINK <i>et al.</i> , 1997
Fische						
<i>Abramis brama</i> (Muskulatur)	SW	TBT	Elbe	202 ± 17	µg Sn/kg FG	SHAWKY & EMONS, 1998
<i>Abramis brama</i> (Muskulatur)	SW	DBT	Elbe	28 ± 1	µg Sn/kg FG	SHAWKY & EMONS, 1998
<i>Abramis brama</i> (Muskulatur)	SW	MBT	Elbe	60 ± 1	µg Sn/kg FG	SHAWKY & EMONS, 1998
<i>Abramis brama</i> (Muskulatur, TM 18,2%)	SW	TBT	Westender Seensystem, NL	87-680	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1996
<i>Abramis brama</i> (Muskulatur, TM 18,2%)	SW	TPhT	Westender Seensystem, NL	60-740	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1996
<i>Abramis brama</i> (Muskulatur)	SW	TTBT	Elbe	< 1-8	µg Sn/kg FG	ARGE ELBE, 1999

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 21 (Fortsetzung): Organozinngehalte in aquatischen Organismen

MW=Meerwasser; SW=Süßwasser; TM=Trockenmasse; FG=Frischgewicht; nn=kleiner Nachweisgrenze; < = kleiner Bestimmungsgrenze

Organismus	Milieu	Verbindung	Ort	Konzentration	Einheit	Quelle
Fische						
<i>Abramis brama</i> (Muskulatur)	SW	TBT	Elbe	18-326	µg Sn/kg FG	ARGE ELBE, 1999
<i>Abramis brama</i> (Muskulatur)	SW	DBT	Elbe	2-26	µg Sn/kg FG	ARGE ELBE, 1999
<i>Abramis brama</i> (Muskulatur)	SW	MBT	Elbe	1-6	µg Sn/kg FG	ARGE ELBE, 1999
<i>Abramis brama</i> (Muskulatur)	SW	TPhT, DPhT, MPhT	Elbe	alle < 1	µg Sn/kg FG	ARGE ELBE, 1999
<i>Abramis brama</i> (Muskulatur)	SW	MOT	Elbe	< 1	µg Sn/kg FG	ARGE ELBE, 1999
<i>Abramis brama</i> (Leber)	SW	TTBT	Elbe	< 1-82	µg Sn/kg FG	ARGE ELBE, 1999
<i>Abramis brama</i> (Leber)	SW	TBT	Elbe	103-680	µg Sn/kg FG	ARGE ELBE, 1999
<i>Abramis brama</i> (Leber)	SW	DBT	Elbe	196-1.319	µg Sn/kg FG	ARGE ELBE, 1999
<i>Abramis brama</i> (Leber)	SW	MBT	Elbe	81-292	µg Sn/kg FG	ARGE ELBE, 1999
<i>Abramis brama</i> (Leber)	SW	TPhT	Elbe	< 1-36	µg Sn/kg FG	ARGE ELBE, 1999
<i>Abramis brama</i> (Leber)	SW	DPhT	Elbe	< 1-5	µg Sn/kg FG	ARGE ELBE, 1999
<i>Abramis brama</i> (Leber)	SW	MPhT	Elbe	< 1-4	µg Sn/kg FG	ARGE ELBE, 1999
<i>Abramis brama</i> (Leber)	SW	MOT	Elbe	< 1	µg Sn/kg FG	ARGE ELBE, 1999
<i>Anguilla anguilla</i> (Muskulatur)	SW	TBT	Elbe, Gorleben	< 1-6	µg Sn/kg FG	ARGE ELBE, 1999
<i>Anguilla anguilla</i> (Muskulatur)	SW	TPhT	Elbe, Gorleben	< 1-41	µg Sn/kg FG	ARGE ELBE, 1999
<i>Anguilla anguilla</i> (Muskulatur, TM 26,6%)	SW	TBT	Westender Seensystem, NL	< 50-390	µg Sn/kg TG	STAB <i>et al.</i> , 1996
<i>Anguilla anguilla</i> (Muskulatur, TM 26,6%)	SW	TPhT	Westender Seensystem, NL	< 93-640	µg Sn/kg TG	STAB <i>et al.</i> , 1996
<i>Esox lucius</i> (Muskulatur, TM 19,4%)	SW	TBT	Westender Seensystem, NL	100-200	µg Sn/kg TG	STAB <i>et al.</i> , 1996
<i>Esox lucius</i> (Muskulatur, TM 19,4%)	SW	TPhT	Westender Seensystem, NL	430-800	µg Sn/kg TG	STAB <i>et al.</i> , 1996
<i>Rutilus rutilus</i> (Muskulatur, TM 19,8%)	SW	TBT	Westender Seensystem, NL	160-2.500	µg Sn/kg TG	STAB <i>et al.</i> , 1996
<i>Rutilus rutilus</i> (Muskulatur, TM 19,8%)	SW	TPhT	Westender Seensystem, NL	38-650	µg Sn/kg TG	STAB <i>et al.</i> , 1996
<i>Zoarces viviparus</i> (Muskulatur)	MW	TBT	dt. Nordseeküste, Meldorfer Bucht	27 ± 4	µg Sn/kg FG	SHAWKY & EMONS, 1998
<i>Zoarces viviparus</i> (Muskulatur)	MW	DBT	dt. Nordseeküste, Meldorfer Bucht	12 ± 2	µg Sn/kg FG	SHAWKY & EMONS, 1998
<i>Zoarces viviparus</i> (Muskulatur)	MW	MBT	dt. Nordseeküste, Meldorfer Bucht	13 ± 1	µg Sn/kg FG	SHAWKY & EMONS, 1998
<i>Zoarces viviparus</i> (Muskulatur)	MW	TMT	dt. Nordseeküste, Meldorfer Bucht	20 ± 3	µg Sn/kg FG	SHAWKY & EMONS, 1998
<i>Zoarces viviparus</i> (Muskulatur)	MW	DMT	dt. Nordseeküste, Meldorfer Bucht	13 ± 4	µg Sn/kg FG	SHAWKY & EMONS, 1998
<i>Zoarces viviparus</i> (Muskulatur)	MW	MMT	dt. Nordseeküste, Meldorfer Bucht	17 ± 1	µg Sn/kg FG	SHAWKY & EMONS, 1998

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 21 (Fortsetzung): Organozinngehalte in aquatischen Organismen

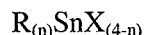
MW=Meerwasser; SW=Süßwasser; TM=Trockenmasse, FG=Frischgewicht, nm=kleiner Nachweisgrenze; < = kleiner Bestimmungsgrenze

Organismus	Milieu	Verbindung	Ort	Konzentration	Einheit	Quelle
Fische						
7 Speisefischarten (Muskulatur)	MW	TBT	Japan	3,2-17,8	µg TBT/kg FG	UENO <i>et al.</i> , 1999
7 Speisefischarten (Muskulatur)	MW	DBT	Japan	0,2-1,7	µg DBT/kg FG	UENO <i>et al.</i> , 1999
7 Speisefischarten (Muskulatur)	MW	MBT	Japan	0,2-0,9	µg MBT/kg FG	UENO <i>et al.</i> , 1999
7 Speisefischarten (Muskulatur)	MW	TPhT	Japan	0,05-5	µg TPhT/kg FG	UENO <i>et al.</i> , 1999
Meeresäugetiere						
Delfine/Wale (Leber)	MW	TBT	Japan	23-11.000	µg TBT/kg FG	TANABE <i>et al.</i> , 1998
Delfine/Wale (Leber)	MW	DBT	Japan	120-6.100	µg DBT/kg FG	TANABE <i>et al.</i> , 1998
Delfine/Wale (Leber)	MW	MBT	Japan	46-3.000	µg MBT/kg FG	TANABE <i>et al.</i> , 1998
Delfine (Leber)	MW	TBT	Nordwest Pazifik	16-26	µg TBT/kg FG	TANABE <i>et al.</i> , 1998
Delfine (Leber)	MW	TBT	West Pazifik	7	µg TBT/kg FG	TANABE <i>et al.</i> , 1998
Delfine (Leber)	MW	TBT	Indien (Bucht von Bengalen)	35-54	µg TBT/kg FG	TANABE <i>et al.</i> , 1998
Robben (Leber)	MW	TBT	Japan	6-93	µg TBT/kg FG	TANABE <i>et al.</i> , 1998
Seetotter (Leber)	MW	TBT	Kalifornien, USA	376-606	µg TBT/kg FG	KANNAN <i>et al.</i> , 1998
Wasservögel						
Austernfischer (Muskulatur und Leber)	MW	TBT	Großbritannien ?	50-480	µg TBT/kg TG	OSBORNE & LEACH, 1987 #
Tufted Duck, Grebe, Cormorant (Muskulatur)	SW	TBT	Westender Seensystem, NL	6-28	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1996
Tufted Duck, Grebe, Cormorant (Leber)	SW	TBT	Westender Seensystem, NL	< 10-58	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1996
Tufted Duck, Grebe, Cormorant (Niere)	SW	TBT	Westender Seensystem, NL	4-94	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1996
Tufted Duck, Grebe, Cormorant (Fett)	SW	TBT	Westender Seensystem, NL	< 10-22	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1996
Tufted Duck, Grebe, Cormorant (Muskulatur)	SW	TPhT	Westender Seensystem, NL	5-760	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1996
Tufted Duck, Grebe, Cormorant (Leber)	SW	TPhT	Westender Seensystem, NL	9-880	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1996
Tufted Duck, Grebe, Cormorant (Niere)	SW	TPhT	Westender Seensystem, NL	11-540	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1996
Tufted Duck, Grebe, Cormorant (Fett)	SW	TPhT	Westender Seensystem, NL	1-610	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1996

zitiert in BUA, 1989

2.2.4 Toxische Wirkungen auf aquatische Organismen

Organozinnverbindungen besitzen generell folgende Struktur:



wobei es sich bei den Substituenten "R" um Alkyl- oder Arylgruppen handelt und bei "X" um anorganische oder organische Reste (z.B. Acetat, Chlor, Fluor, Sauerstoff).

Während die "X"-Reste i.d.R. nur untergeordneten Einfluß auf die Toxizität einer Organozinnverbindung haben, ist der Typus der "R"-Substituenten sowie ihre Anzahl von entscheidender Bedeutung für die biologische Aktivität des Moleküls. Mit Bezug auf die Toxizität mono-, di-, tri- und tetrasubstituierter OZV läßt sich folgende Reihe aufstellen [ARGE ELBE, 1999]:

Mono- < Di- << Tri- >> Tetra- Organozinnverbindungen

Die maximale Toxizität erreichen Triorganozinnverbindungen (R=3), unabhängig von der Art der Substituenten. Der Typus der Substituenten ist von Bedeutung für organismengruppenspezifische Toxizität. So sind Trimethylverbindungen die toxischsten Verbindungen für Insekten, für Säugetiere die Triethylverbindungen. Tri-n-propylverbindungen wirken am effektivsten auf Gram-negative Bakterien, während Tri-n-butylverbindungen die größte Toxizität auf Gram-positive Bakterien, Hefen, Pilze und Fische ausüben. Eine weitere Verlängerung der n-Alkylkette führt zu einer deutlichen Abnahme der Toxizität der Trialkyl-OZV. Triphenylzinnverbindungen wirken besonders toxisch auf Phytoplankton, werden aber auch als fungizide Wirkstoffe verwendet, während Tricyclohexylzinnverbindungen vor allem als Acarizide zum Einsatz kommen [MAGUIRE, 1996].

Die toxische Wirkung der Triorganozinnverbindungen beruht auf Störungen im Zellstoffwechsel, wie z.B. der oxidativen Phosphorylierung, Hemmung von Ionenpumpen, Schädigung von Membranen, Hemmung von Enzymsystemen sowie Beeinflussung der endokrinen Regulation [MAGUIRE, 1996; FENT, 1996]. In Säugetieren wurden zudem immunsuppressive und neurotoxische Wirkungen beobachtet [BUA, 1989].

Die toxische Wirkung von Tetraorganozinnverbindungen beruht wahrscheinlich hauptsächlich auf ihren Triorganozinnmetaboliten. Dialkylzinnverbindungen zeigen das gleiche Toxizitätsmuster in bezug auf den Typus der Substituenten wie die trialkylierten Verbindungen [MAGUIRE, 1996]. Im allgemeinen wird davon ausgegangen, daß Di- und Monoorganozinnverbindungen erheblich weniger toxisch sind als die trisubstituierten Spezies.

Da Tributylzinnverbindungen aufgrund ihres Toxizitätsprofils am häufigsten als Biozide eingesetzt werden und die ökologischen Folgeschäden ihres Einsatzes am ehesten entdeckt wurden, liegen für diese Verbindungen auch die meisten Toxizitätsdaten vor. Für Di- und Monobutylverbindungen sowie Triphenylzinn ist die Datenlage wesentlich schlechter, und zu anderen Organozinnspezies liegen praktisch keine ökotoxikologischen Daten vor.

ALZIEU (1996) gibt für TBT-Verbindungen folgende Expositionskonzentrationen an, bei deren Überschreiten mit Beeinträchtigungen der betroffenen aquatischen Organismen zu rechnen ist (in ng Sn/l):

0,4	No Effect Level für Phytoplankton und Zooplankton
< 0,8	No Effect Level für die Ausbildung der Schalen der Auster <i>Crassostrea gigas</i>
8	No Effect Level für die Reproduktionsfähigkeit von <i>Crassostrea gigas</i>
400-4.000	Wirksschwelle für Effekte auf die Reproduktionsfähigkeit von Fischen

Nach GIBBS & BRYAN (1996) liegt auch die Wirksschwelle für die TBT-induzierte Ausbildung von "Imposex" bei bestimmten Vorderkiemen-Schneckenarten im Bereich von 0,5 ng TBT-Sn/l oder sogar noch darunter. Beim sogenannten "Imposex" (superimposed sex) kommt es zu einer graduellen Ausbildung männlicher Geschlechtsorgane bei weiblichen Schnecken durch Interferenz des TBT mit der hormonellen Regulation der Geschlechtsausprägung in diesen Tieren. Diese Ausbildung männlicher Geschlechtsmerkmale ist abhängig vom TBT-Expositionslevel und irreversibel. Bei der Nordischen Purpurschnecke (*Nucella lapillus*) treten erste Anzeichen der Vermännlichung (z.B. Penisprimordium) schon bei TBT-Konzentrationen im Wasser unterhalb der analytischen Nachweisgrenze (< 0,5 ng TBT-Sn/l) auf. Bei Wasserkonzentrationen oberhalb 2 ng TBT-Sn/l werden die ersten Tiere funktional steril. Ab 3 bis 5 ng/l sind nahezu alle Weibchen fortpflanzungsunfähig.

TBT wirkt wahrscheinlich nicht direkt auf das Hormonsystem, sondern als kompetitiver Inhibitor auf eine Cytochrom P450 abhängige Aromatase, die Testosteron zu Östrogen transformiert. Dies führt zu einem Anstieg des Testosteronspiegels und als Folge zur Ausbildung männlicher Geschlechtsmerkmale in den betroffenen Tieren. Möglicherweise inhibiert TBT auch die Exkretion von Testosteron [MATTHIESSEN & GIBBS, 1998]. HORIGUCHI *et al.*, (1997) konnten zeigen, daß Triphenylzinn in der Schnecke *Thais clavigera* die gleichen Imposex Phänomene wie TBT hervorruft und auch in etwa gleich stark wirkt. Die anderen geprüften Organozinnverbindungen (MBT, DBT, MPhT, DPhT) riefen dagegen keinen Imposex hervor.

Mittlerweile sind 140 Schneckenarten aus verschiedenen geographischen Regionen und systematischen Gruppen bekannt, die Imposex Phänomene zeigen [OEHLMANN *et al.*, 1998a]. Der Grad der Sensitivität gegen TBT kann sehr unterschiedlich sein. Im Bereich der Nordsee sind die Nordische Purpurschnecke (*Nucella lapillus*) und die Wellhornschnecke (*Buccinum undatum*) besonders bekannte Beispiele vom Populationsrückgang betroffener Arten, der lokal bis zum völligen Aussterben der Arten geführt hat. Jedoch auch bei der Strandschnecke (*Littorina littorea*) und der Wattschnecke (*Hydrobia ulvae*) lassen sich im Bereich der deutschen Nord- und Ostseeküste gravierende, teilweise bis zur Sterilität führende Vermännlichungstendenzen weiblicher Individuen nachweisen [OEHLMANN *et al.*, 1998b].

In Tabelle 22 sind einige exemplarische Toxizitätsdaten aufgelistet. Zwischen Süßwasserorganismen und marinen Lebensformen bestehen keine prinzipiellen Sensitivitätsunterschiede, wenn auch Imposex - als der bisher bei den niedrigsten Konzentrationen nachgewiesene Effekt - bisher nur bei marinen Vorderkiemenschnecken beobachtet werden konnte. Die chronische Toxizität von OZV ist sehr viel ausgeprägter als die akute. Besonders sensibel auf Organozinnverbindungen reagieren in der Regel Larvenstadien oder Jungtiere.

Zu Konzentrationen von OZV in Geweben von Organismen, bei denen toxische Effekte oder der Tod eintreten, liegen wenig Informationen vor. SHORT & THROWER (1987) untersuchten die Gewebekonzentrationen in einem nordamerikanischen Lachsfisch (*Oncorhynchus tshawytscha*) nach Tod durch TBT-Exposition (96 h LC50: 1,5 µg TBT/l). Sie fanden folgende Gehalte in den Geweben (µg TBT/g Gewebe ± 95%-Vertrauensintervall): Muskel/0,52 ± 0,213; Leber/7,44 ± 0,842; Gehirn/3,46 ± 0,330. Die TBT-Konzentrationen waren in den während des Bioassays gestorbenen Lachsen nahezu konstant. Die Autoren schlossen daraus, daß TBT bis zu einem Schwellenwert in kritischen Geweben akkumuliert und dann den Tod verursacht. TAS (1993; zitiert in STÄB *et al.*, 1996) ermittelte für Guppies (*Poecilia reticulata*) letale Körperkonzentrationen von 1,5-3 µg Sn/g Gewebe für TBT und 2-3 µg Sn/g für TPhT. FOLSVIK *et al.* (1999) ermittelten in einer Studie zur Verbreitung und zum Zustand von Populationen der Nordischen Purpurschnecke (*Nucella lapillus*) in norwegischen Küstengewässern, daß Populationen, bei denen keine Imposex-Merkmale gefunden werden konnten, TBT-Gehalte von unter 10 µg/kg Trockengewicht aufwiesen. In Populationen, in denen Imposex gefunden wurde, lagen die Weichkörperkonzentration zwischen 48 und 1.096 µg Sn/kg. Es besteht eine positive Korrelation zwischen TBT-Gehalten und Imposex-Ausprägung.

Tabelle 22: Aquatische Toxizität von Organozinnverbindungen

Milieu: MW=Meerwasser; SW=Süßwasser

Organismus	Milieu	Verbindung	Effektparameter	Endpunkt/Expositionszeit	Wert [$\mu\text{g Sn/l}$]	Quelle
Bakterien						
Bakterien	SW	TBTCl	Dehydrogenaseaktivität	IC50/30 min	< 10 - > 10.000	WUERTZ <i>et al.</i> , 1991 [#]
<i>Pseudomonas putida</i>	SW	DBTCl ₂	Wachstum	EC10/4 h	975	STEINHAUSER <i>et al.</i> , 1985 [#]
<i>Photobacterium phosphoreum</i>	MW	TBTCl	Leuchtaktivität?	EC50/5 min	7	DOOLEY & DENNIS, 1987 [§]
<i>Photobacterium phosphoreum</i>	MW	DBTCl ₂	Leuchtaktivität?	EC50/5 min	246,8	DOOLEY & DENNIS, 1987 [§]
Algen						
<i>Scenedesmus obliquus</i>	SW	TBTCl	Wachstum	EC50/96 h	1,3	HUANG <i>et al.</i> , 1993 [#]
<i>Scenedesmus obliquus</i>	SW	DBTCl ₂	Wachstum	EC50/96 h	6,5	HUANG <i>et al.</i> , 1993 [#]
<i>Ankistrodesmus falcatus</i>	SW	MBTCl ₃	Primärproduktion	IC50/4 h	10.500	WONG <i>et al.</i> , 1982 [#]
<i>Skeletonema costatum</i>	MW	TBTO		LC50/48 h	5,7	WALSH <i>et al.</i> , 1985 [§]
limnische Algengemeinschaften	SW	TPhTCl		IC50/4h	2 [$\mu\text{g TPhT/l}$]	FENT & HUNN, 1991
marine Algengemeinschaften	MW	TPhT		IC50/72h	0,6-2 [$\mu\text{g TPhT/l}$]	FENT & HUNN, 1991
Crustaceen						
<i>Daphnia magna</i>	SW	TBT	Reproduktion	NOEC/21 d	0,04-0,08	BROOKE <i>et al.</i> , 1986 [#]
<i>Daphnia magna</i>	SW	TBTO	Immobilisierung	EC50/48 h	1,8	BROOKE <i>et al.</i> , 1986 [#]
<i>Daphnia magna</i>	SW	DBT-Dilaurat	Immobilisierung	EC50/48 h	124	STEINHAUSER <i>et al.</i> , 1985 [#]
<i>Daphnia magna</i>	SW	MBTCl ₃	Letalität	LC50/24 h	20.580	VIGHI & CALAMARI, 1985 [#]
<i>Daphnia</i>	SW	TPhT-Acetat		EC50/48 h	0,11	PERKOW, 1996
<i>Daphnia</i>	SW	TPhT-Hydroxid		EC50/48 h	5,6	PERKOW, 1996
<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>	SW	TBTO	Letalität	LC50/96 h	1,5	BROOKE <i>et al.</i> , 1986 [#]
<i>Acartia tonsa</i>	MW	TBTO	Letalität	LC50/48 h	0,44	BUSHONG <i>et al.</i> , 1987 [§]
<i>Acartia tonsa</i>	MW	TBTO	Laichrückgang	um 18%	0,004	JOHANSEN & MOHLENBERG, 1987 [§]
<i>Acanthomysis sculpta</i>	MW	TBT	Eff. auf Reproduktion	LOEC?	0,06	DAVIDSON <i>et al.</i> , 1986 [§]
<i>Carcinus menaeas</i> (Larven)	MW	TBTO	Letalität	LC50/96 h	3,8	THAIN, 1983 [§]
<i>Crangon crangon</i> (adult)	MW	TBTO	Letalität	LC50/96 h	15,6	THAIN, 1983 [§]
<i>Crangon crangon</i> (Larven)	MW	TBTO	Letalität	LC50/96 h	0,6	THAIN, 1983 [§]
<i>Gammarus oceanicus</i>	MW	TBTO/TBTF	Überlebensrate	Reduktion (LOEC?)	0,1	LAUGHLIN <i>et al.</i> , 1984 [§]

[#] zitiert in MAGUIRE (1996); [§] zitiert in ALZIEU (1996)

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 22 (Fortsetzung): Aquatische Toxizität von Organozinnverbindungen

Milieu: MW=Meerwasser; SW= Süßwasser

Organismus	Milieu	Verbindung	Effektparameter	Endpunkt/Expositionszeit	Wert [$\mu\text{g Sn/l}$]	Quelle
Mollusken (Schnecken)						
<i>Biomphalaria glabrata</i>	SW	TBTO	Letalität	LC50/24 h	10-20	HOPF <i>et al.</i> , 1967 [#]
<i>Nucella lapillus</i>	MW	TBT	Imposex		< 0.0005	GIBBS & BRYAN, 1996
<i>Hinia incrustata</i>	MW	TBT	Imposex		< 0.0015	OEHLMANN <i>et al.</i> , 1998a
Mollusken (Muscheln)						
<i>Mytilus edulis</i> (adult)	MW	TBTO	Letalität	LC50/66d	0,39	VALKIRS <i>et al.</i> , 1987 [§]
<i>Mytilus edulis</i> (Larve)	MW	TBTO	Letalität	LC50/15 d	0,04	BEAUMONT & BUDD, 1984 [§]
<i>Mytilus edulis</i> (adult)	MW	TBTO	Letalität	LC50/48 h	114	THAIN, 1983 [§]
<i>Mytilus edulis</i> (Larve)	MW	TBTO	Letalität	LC50/48 h	0,9	THAIN, 1983 [§]
<i>Mytilus edulis</i> (Postlarve)	MW	TBT	Schalenwachstum	EC50/15 d	0,0054	STENALT <i>et al.</i> , 1998
<i>Crassostrea gigas</i> (adult)	MW	TBTf	Letalität	50% tot in 25 d	0,19	HÉRAL <i>et al.</i> , 1983 [§]
<i>Crassostrea gigas</i> (adult)	MW	TBTO	Letalität	LC50/48 h	684	THAIN, 1983 [§]
<i>Crassostrea gigas</i> (adult)	MW	TBTf	Letalität	LC50/48 d	0,09	GENDRON, 1985 [§]
<i>Crassostrea gigas</i> (Larve)	MW	TBT-Acetat	Letalität	LC50/48 h	0,6	THAIN, 1983 [§]
<i>Crassostrea gigas</i> (Larve)	MW	TBT-Acetat		NOEC	0,007	HIS & ROBERT, 1983 [§]
Fische						
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	SW	TBTCl	Mortalität	NOEC	0,02	VRIES <i>et al.</i> , 1991 [#]
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	SW	TBTCl	Mortalität	LOEC	0,07	VRIES <i>et al.</i> , 1991 [#]
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	SW	TBTO	Letalität	LC50/96 h	1,4	MARTIN <i>et al.</i> , 1989 [#]
<i>Pimephales promelas</i>	SW	TBT	Längenwachstum	NOEC/Early life-stage test	0,03	BROOKE <i>et al.</i> , 1986 [#]
<i>Pimephales promelas</i>	SW	TBTO	Letalität	LC50/96 h	1,1	BROOKE <i>et al.</i> , 1986 [#]
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	SW	DBTCl ₂	Mortalität	LOEC	95	VRIES <i>et al.</i> , 1991 [#]
<i>Leuciscus idus melanotus</i>	SW	DBTCl ₂	Letalität	LC50/24 h	234	STEINHAUSER <i>et al.</i> , 1985 [#]
<i>Pimephales promelas</i> (Larven)	SW	TPH-TOH	Letalität	LC50/96h	7,1 [$\mu\text{g TPH/T/l}$]	FENT & HUNN, 1991
<i>Pimephales promelas</i> (Larven)	SW	TPH-TOH	vermind. Überlebensrate	LOEC?/30d	2 [$\mu\text{g TPH/T/l}$]	FENT & HUNN, 1991
<i>Pimephales promelas</i> (Larven)	SW	TPH-TOH	Wachstums-minderung	LOEC?/30d	0,23 [$\mu\text{g TPH/T/l}$]	FENT & HUNN, 1991
<i>Cyprinus carpio</i>	SW	TPH-T-Acetat	Letalität	LC50/48 h	109	PERKOW, 1996
<i>Cyprinus carpio</i>	SW	TPH-T-Hydroxid	Letalität	LC50/48 h	17	PERKOW, 1996
<i>Brevoortia tyrannus</i> (juvenile)	MW	TBTCl	Überlebensrate	NOEC?/28d	0,2	HALL <i>et al.</i> , 1984 [§]
<i>Solea solea</i> (Larven)	MW	TBTO	Letalität	LC50/96 h	0,8	THAIN, 1983 [§]

[#] zitiert in MAGUIRE (1996); [§] zitiert in ALZIEU (1996)

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Marine Ökosysteme

Blasentang (Fucus vesiculosus)

Analysiert wurden Thallusproben aus den Jahren 1985-1996 von den Probenahmeflächen Eckwarderhörne (Gebietsausschnitt Jadebusen) und List/südl. Hafen bzw. List/Königshafen (Gebietsausschnitt Sylt-Römö-Watt).

Die gefundenen Gehalte an Organozinnverbindungen sind relativ niedrig. Nur für Tributylzinn liegen sie im Zeitraum von 1985 bis 1996 an den Probenahmestellen Eckwarderhörne und List (Hafen bzw. Königshafen) ständig oberhalb der Bestimmungsgrenze ($0,5 \mu\text{g TBT /kg FG}$). Mit einer Spannbreite von $1-3 \mu\text{g Sn/kg}$ (Eckwarderhörne) bzw. $1-2 \mu\text{g Sn/kg}$ (List) blieben die TBT-Gehalte im Probenahmezeitraum auf etwa gleichem Niveau, ein Trend zur Ab- oder Zunahme der TBT-Belastung ist nicht festzustellen (Teil A, Tabelle 8 und 9). Die bei List gesammelten Pflanzen weisen jedoch durchweg geringfügig niedrigere TBT-Gehalte auf als die aus Eckwarderhörne.

Auch die Belastung mit anderen Organozinnspesies ist an den Lister Probenahmestellen geringer, die analytischen Befunde der Proben aus List ergaben für diese Verbindungen nur Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze. In Eckwarderhörne konnte vor allem noch eine Kontamination mit Triphenylzinnverbindungen nachgewiesen werden, deren Konzentrationsniveau ($7-14 \mu\text{g TPhT/kg}$), auch auf Zinn bezogen ($2-5 \mu\text{g Sn/kg}$), in der ersten Hälfte des Probenahmezeitraums noch über den gefundenen TBT-Konzentrationen lag. Es ist jedoch ein kontinuierlicher Trend zur Abnahme der TPhT-Konzentrationen von $14 \mu\text{g/kg}$ in 1985 bis unter die Bestimmungsgrenze von $5 \mu\text{g/kg}$ in den letzten 3 Jahren des Probenahmezeitraums (1994-1996) festzustellen. Dibutylzinn- und Diphenylzinnverbindungen waren in jeweils 2 der 8 Probenahmejahrgänge in Konzentrationen nachweisbar, die den Bestimmungsgrenzen dieser Verbindungen entsprechen bzw. knapp darüber liegen ($3-4 \mu\text{g/kg}$). Die Gehalte an Tetra- und Monobutylzinn, den beiden Octylzinnspesies (MOT, DOT) sowie Cyclohexylzinn blieben in allen untersuchten Tangproben ständig unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenzen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Kontamination von Blasentang mit organischen Zinnverbindungen im Bereich der Probenahmefläche Eckwarderhörne zurückgegangen ist, im Bereich der PNF List jedoch gleich blieb. Zurückzuführen ist das vor allem auf die im Probenahmezeitraum deutlich zurückgegangene Belastung mit Triphenylzinnverbindungen im Bereich Eckwarderhörne, während die TBT-Belastung an beiden Probenahmestellen in etwa konstant blieb.

Im Zeitraum Dezember 1993 bis Februar 1994 in Eckwarderhörne und List gesammelte Proben von *Fucus vesiculosus* wurden auch von SHAWKY (1996; SHAWKY & EMONS, 1998) auf Butyl- und Gesamtzinngehalte untersucht. Konsistent mit den Ergebnissen der vorliegenden Studie wurde eine höhere Belastung der Algenhalli aus Eckwarderhörne festgestellt. Die von SHAWKY & EMONS ermittelten TBT-Gehalte sind jedoch mit $456 \mu\text{g Sn/kg TG}$ in Eckwarderhörne und $42 \mu\text{g Sn/kg}$ in Sylt um das 4- bis 30-fache höher als die im Rahmen dieses Vorhabens ermittelten Maximalgehalte von 2 (Sylt) bzw. $3 \mu\text{g Sn/kg FG}$ (Eckwarderhörne), wenn diese auf das Trockengewicht umgerechnet werden. SHAWKY & EMONS (1998) führen die auch im Vergleich mit von ihnen untersuchten Muschel- und Fischproben hohen TBT-Gehalte in Blasentang auf äußerlich anhaftende hoch kontaminierte Schwebstoffe zurück. Es bleibt jedoch fraglich, ob diese Hypothese ihre hohen

Meßwerte plausibel machen kann. Weitere Unterschiede in den Ergebnissen von SHAWKY & EMONS und der vorliegenden Studie ergeben sich auch in bezug auf die Relationen zwischen Tri-, Di- und Monobutylzinnverbindungen. Während in den eigenen Untersuchungen DBT nur in Eckwarderhörne und dort auch nur für 2 von 8 Probenahmejahrgängen im Bereich der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden konnte und MBT in keiner Probe, liegen den Befunden von SHAWKY & EMONS zufolge die DBT- und MBT-Gehalte in Fucus im Größenbereich der TBT-Gehalte bzw. sogar noch deutlich darüber.

Miesmuschel (Mytilus edulis)

Insgesamt wurden Miesmuschel-Weichkörper von 3 Gebietsausschnitten in Nord- und Ostsee über den Zeitraum 1985-1996 (GA Jadebusen, PNF Eckwarderhörne; GA Sylt-Römö-Watt, PNF List Hafen/Königshafen) bzw. 1992-1996 (GA Fischland/Darß/Zingst, PNF Darßer Ort) untersucht.

Wie bereits für Blasentang beschrieben, konnten auch in den Miesmuschelproben nicht alle untersuchten Organozinnspezies oberhalb ihrer Bestimmungsgrenzen (BG) nachgewiesen werden (Teil A, Tabelle 10 und 11). Tributylzinn war die einzige Spezies, die in allen untersuchten Proben in Gehalten oberhalb der BG gefunden wurde (Abbildung 1 bis 3). Die Belastungen mit TBT blieben im Untersuchungszeitraum auf allen Probenahmeflächen tendenziell unverändert, sie lagen mit durchschnittlich 4 (List) bis 7 µg TBT-Sn/kg FG (Eckwarderhörne) jedoch um das 3- bis 4-fache über den TBT-Gehalten des Blasentangs von den gleichen Probenahmeflächen (der durchschnittliche TBT-Gehalt der Miesmuschelproben von der PNF Darßer Ort beträgt 5 µg Sn/kg, Blasentang von dieser PNF wurde nicht untersucht). Auf das Trockengewicht bezogen sind die Miesmuscheln etwa 5 bis 8 mal so hoch belastet wie der Blasentang, da die Wassergehalte von Blasentang (ca. 80%) und Miesmuscheln (ca. 88-95%) differieren.

Monobutylzinn als potentiell Abbauprodukt von TBT läßt sich in den meisten Proben ebenfalls in Konzentrationen oberhalb der BG nachweisen (2-4 µg MBT-Sn/kg FG), nicht jedoch Dibutylzinn, das in keiner Probe in Konzentrationen oberhalb der BG gefunden wurde.

Die Butylzinngelalte in den Miesmuscheln liegen im unteren Bereich der in der Literatur genannten Spannen für die Küsten der USA und Japans sowie der deutschen Nordsee. MENSINK *et al.* (1997) untersuchten Miesmuscheln aus der Oosterschelde (NL), die von Februar bis September 1995 gesammelt wurden. Die TBT-Gehalte lagen in den Proben zwischen ca. 4 bis 13 µg Sn/kg FG, die entsprechenden Werte für DBT bewegten sich zwischen 4 und 16 µg Sn/kg und für MBT zwischen 2 und 4 µg Sn/kg. Bis auf die DBT-Gehalte sind diese Meßwerte somit in sehr guter Übereinstimmung mit den in den eigenen Untersuchungen gefundenen Werten. Die Konzentrationen der Butylzinnspezies in den Muscheln zeigten eine ausgeprägte saisonale Dynamik. Im Februar und September erreichten die TBT-Gehalte Maxima und die DBT-Konzentrationen blieben gering. Im Juni hingegen waren die DBT-Gehalte am höchsten und die TBT-Konzentrationen im Minimum. MBT zeigte einen ähnlichen Zyklus wie DBT, die jahreszeitliche Variation der Gewebekonzentrationen war aber deutlich geringer. Die beschriebene jahreszeitliche Variation der Butylzinngelalte deutet darauf hin, daß TBT im Sommer verstärkt metabolisiert wird.

SHAWKY & EMONS (1998) untersuchten ebenfalls 1993 in Eckwarderhörne und Sylt gesammelte Miesmuschelproben, die nach den Standardarbeitsanweisungen der Umweltprobenbank gesammelt und aufbereitet wurden. Die von ihnen im Muschelhomogenat gemessenen TBT-Gehalte sind jedoch gut um das Dreifache höher als die in diesem Bericht genannten Analysenergebnisse für 1993 (22 gegenüber 6 µg TBT-Sn/kg in Eckwarderhörne; 10 gegenüber 3 µg Sn/kg in List). In einem 1985 eingelagerten Miesmuschelprobenhomogenat von der PNF Eckwarderhörne fanden sie einen Gesamt-Butylzinngesamtgehalt von 247 µg Sn/kg, während in den eigenen Untersuchungen nur ca. 10 bis < 12 µg Sn/kg in der Probe des gleichen Jahrgangs/Probenahmeorts ermittelt wurde. Auch die Relationen der Butylzinnspezies zueinander sind inkonsistent. SHAWKY & EMONS haben TBT, DBT und MBT etwa im Verhältnis 1:1:1 gefunden, während in den eigenen Untersuchungen Dibutylzinn gar nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden konnte und MBT lediglich etwa 25-50% der jeweiligen TBT-Gehalte erreichte.

Die untersuchten Phenylzinnverbindungen (TPhT und DPhT) wurden nur in den Miesmuschelproben aus der Nordsee in Konzentrationen oberhalb der BG gefunden (Abbildung 1 und 2). Ähnlich wie für Blasentang konnte ein deutlicher Rückgang der Belastung mit TPhT im Probenahmezeitraum 1985-1996 festgestellt werden (in Eckwarderhörne von 33 auf 3 µg Sn/kg; in List von 14 auf < 2 µg Sn/kg). Die wesentlich niedrigeren Diphenylzinngesamthalte (maximal 4 µg Sn/kg in Eckwarderhörne und 1 µg Sn/kg in List) sanken in den rezenten Probenahmejahren unter die Bestimmungsgrenze (< 1 µg DPhT-Sn/kg).

Zu Phenylzinngesamthalten in marinen Mollusken liegen wenig Informationen vor. MENSINK *et al.* (1997) fanden in den bereits weiter oben beschriebenen Miesmuscheln aus der Oosterschelde zwischen ca. 2 und 6 µg TPhT-Sn/kg FG. Die DPhT-Gehalte (< 1 bis ca. 4 µg Sn/kg) lagen immer deutlich niedriger als die TPhT-Werte. Dies stimmt gut mit den eigenen Untersuchungen für den Bereich der deutschen Nordseeküste überein. In gleichzeitig untersuchten Wellhornschnecken ermittelten MENSINK *et al.* dagegen TPhT-Gehalte von ca. 18 bis 26 µg Sn/kg. Auch für die Westerschelde werden Konzentrationen von 64 µg TPhT-Sn/kg in Mollusken berichtet.

Als weitere Organozinnverbindung wurde Monoöctylzinn mehrmals in Konzentrationen oberhalb der BG in Muschelproben von den PNF List (3 von 9 Proben) und Eckwarderhörne (7 von 10 Proben) gefunden. Die Gehalte bewegen sich jedoch mit 1-3 µg MOT/kg im Bereich knapp oberhalb der BG, eine Tendenz in bezug auf Steigen oder Fallen der Werte ist aus den Daten nicht ersichtlich.

Tetrabutylzinn-, Dioctylzinn- sowie Cyclohexylzinnverbindungen konnten in keiner Miesmuschelprobe in quantifizierbaren Mengen (> BG) nachgewiesen werden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Kontamination von Miesmuscheln mit organischen Zinnverbindungen im Zeitraum 1985 bis 1996 in den Bereichen der Probenahmeflächen Eckwarderhörne (ca. -70%) und List (ca. -50%) zurückgegangen und für die PNF Darßer Ort im Zeitraum 1992 bis 1996 etwa gleich geblieben ist. Die TBT-Belastung der Muscheln blieb an allen Probenahmeorten nahezu unverändert. Der für Eckwarderhörne und List ersichtliche Rückgang der Organozinngesamthalte ist vor allem auf die im Probenahmezeitraum deutlich gesunkene Belastung mit Triphenylzinnverbindungen zurückzuführen.

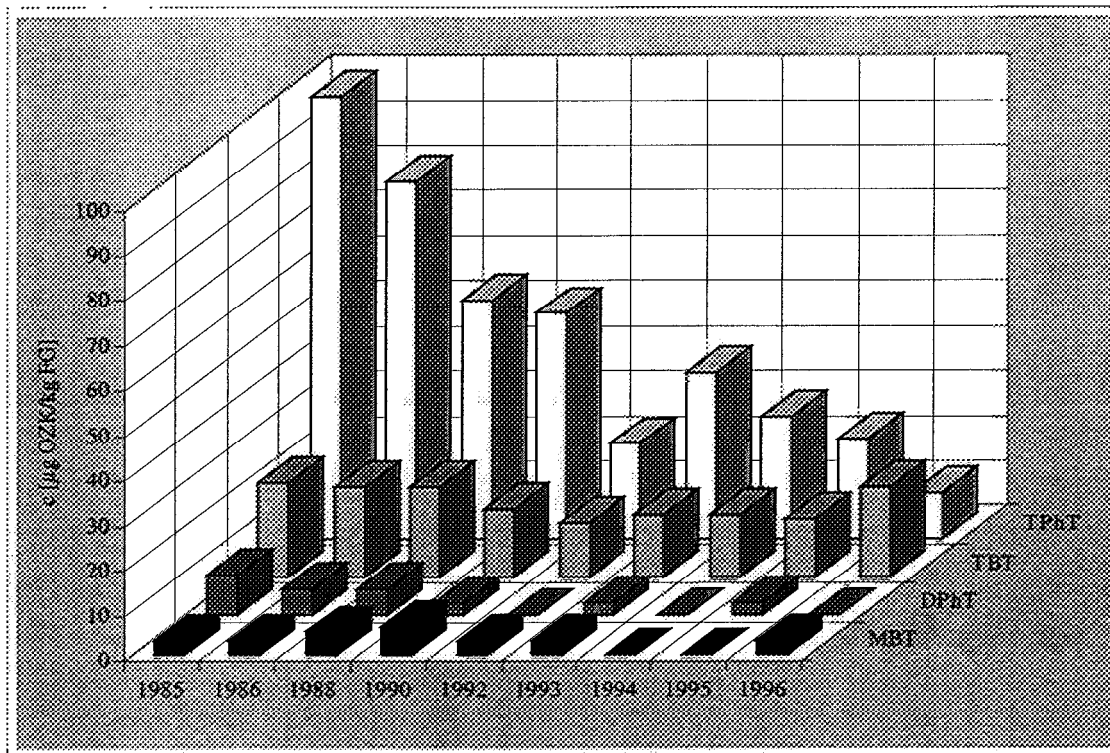


Abbildung 1: Ergebnisse Miesmuschel, Eckwarderhörne, 1985-1996
Werte < BG = 0 gesetzt

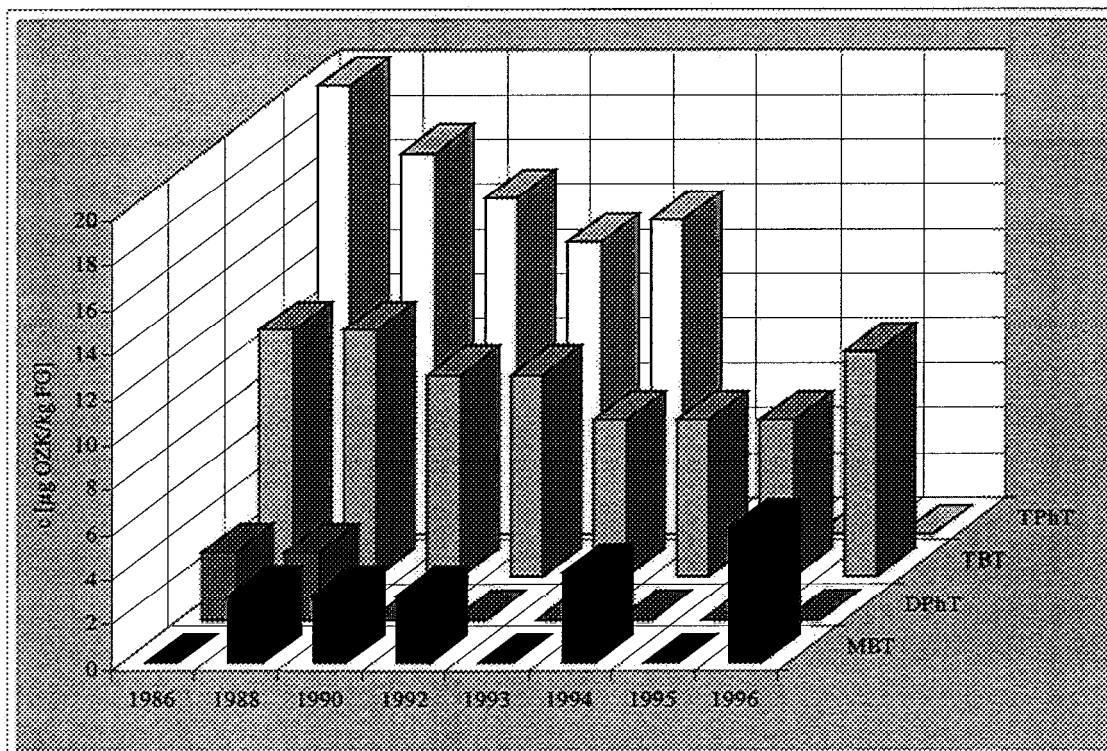


Abbildung 2: Ergebnisse Miesmuschel, List/südl. Hafen (bis 1992) und List/Königshafen (ab 1993)
Werte < BG = 0 gesetzt

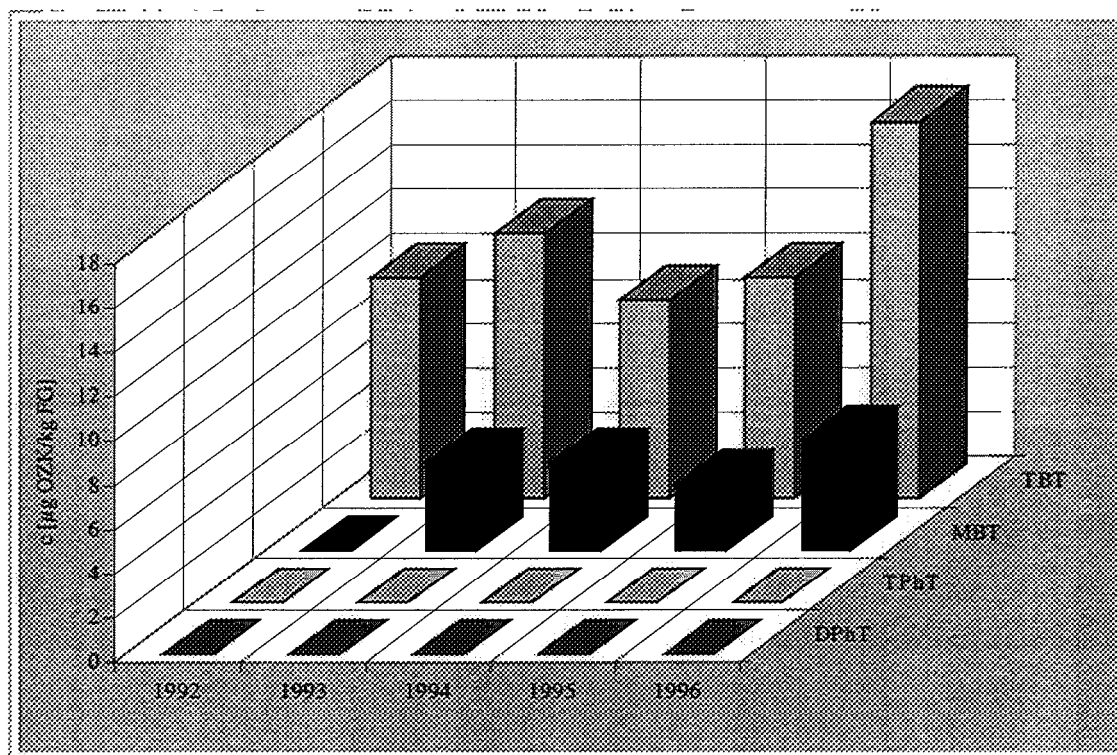


Abbildung 3: Ergebnisse Miesmuschel, Darßer Ort, 1992-1996
Werte < BG = 0 gesetzt

Aalmuttermuskulatur (Zoarces viviparus)

Aalmuttermuskulatur der Probenahmejahre 1994-1998 wurde von 2 Gebietsausschnitten in der Nord- (GA Jadebusen, PNF Transekt Varel-Mellum) und Ostsee (GA Fischland/ Darß/ Zingst, PNF Darßer Ort) untersucht. Vom Spektrum der untersuchten Organozinnspezies konnten nur Tributylzinn, Triphenylzinn und Diphenylzinn in Gewebekonzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenzen nachgewiesen werden (Abbildung 4 und 5 sowie Teil A, Tabelle 12 und 13).

Die Belastung der Aalmuttermuskulatur mit TBT blieb im Probenahmezeitraum in beiden Probenahmegebieten unverändert, sie ist jedoch mit durchschnittlich 7 µg Sn/kg FG im Transekt Varel-Mellum um 75% höher als für die PNF Darßer Ort ermittelt (durchschnittlich 4 µg Sn/kg).

Die in der Aalmuttermuskulatur ermittelten Triphenylzinngelalte differieren für beide Probenahmegebiete etwa um den Faktor 5, wobei sowohl für die PNF Varel-Mellum als auch für die PNF Darßer Ort im Untersuchungszeitraum ein Rückgang der TPhT-Belastung um ca. 50% festgestellt werden konnte (ausgehend von 20 µg Sn/kg in Varel-Mellum und von 4 µg/kg in Darßer Ort). Diphenylzinn wurde nur in den Proben von der PNF Varel-Mellum in Gehalten oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden. Die gefundenen Werte erreichen mit 2 bis 4 µg Sn/kg 10-20% der TPhT-Gehalte.

Insgesamt ist für beide Probenahmegebiete eine tendenziell abnehmende Belastung der Aalmuttermuskulatur mit Organozinnverbindungen zu verzeichnen. Ursächlich für diese Abnahme ist vor allem der Rückgang der TPhT-Gehalte (bzw. auch der DPhT-Gehalte für Varel-Mellum), während die TBT-Meßwerte nahezu konstant blieben.

Die in Aalmuttermuskulatur gefundenen TBT-Gehalte liegen im gleichen Bereich wie die von UENO *et al.* (1999) in Speisefischarten bestimmten Konzentrationen, die 1996 frisch auf japanischen Märkten gekauft wurden. Die von UENO *et al.* berichteten Werte für Di- und Monobutylzinn liegen unterhalb der Bestimmungsgrenzen der für die eigenen Untersuchungen angewandten Methode. Ein quantitativer Vergleich ist daher nicht möglich. Die Triphenylzinngelalte der in Japan analysierten Fische mit bis zu 5 µg TPhT/kg sind im Schnitt etwas geringer als die für 1996 bis 1998 ermittelten Werte in Aalmutter im Bereich der deutschen Nord- und Ostseeküste (5-30 µg TPhT/kg). CRIJNS *et al.* (1992; zitiert in MENSINK *et al.*, 1997) geben den TPhT-Gehalt in Nordseefischen mit 26 µg Sn/kg FG an.

SHAWKY & EMONS (1998) analysierten Butylzinn- und Methylzinnverbindungen in Aalmuttermuskulatur, die 1993 gemäß der Standardarbeitsanweisungen der Umweltprobenbank in der Meldorfer Bucht gewonnen worden war. Sie fanden im Mittel 27 µg TBT-Sn/kg Muskulatur und damit etwa 3- bis 7-fach höhere Werte als die eigenen Analysen für die Jahre 1994-1998 für Varel-Mellum und Darßer Ort ergaben. Die von den genannten Autoren ermittelten DBT- und MBT-Gehalte in der Aalmuttermuskulatur liegen etwa halb so hoch wie die für TBT-Konzentrationen. Interessanterweise untersuchten SHAWKY & EMONS die Aalmuttermuskulatur auch auf Methylzinnverbindungen und fanden Konzentrationen, die in der Größenordnung der von ihnen gemessenen Butylzinngelalte lagen.

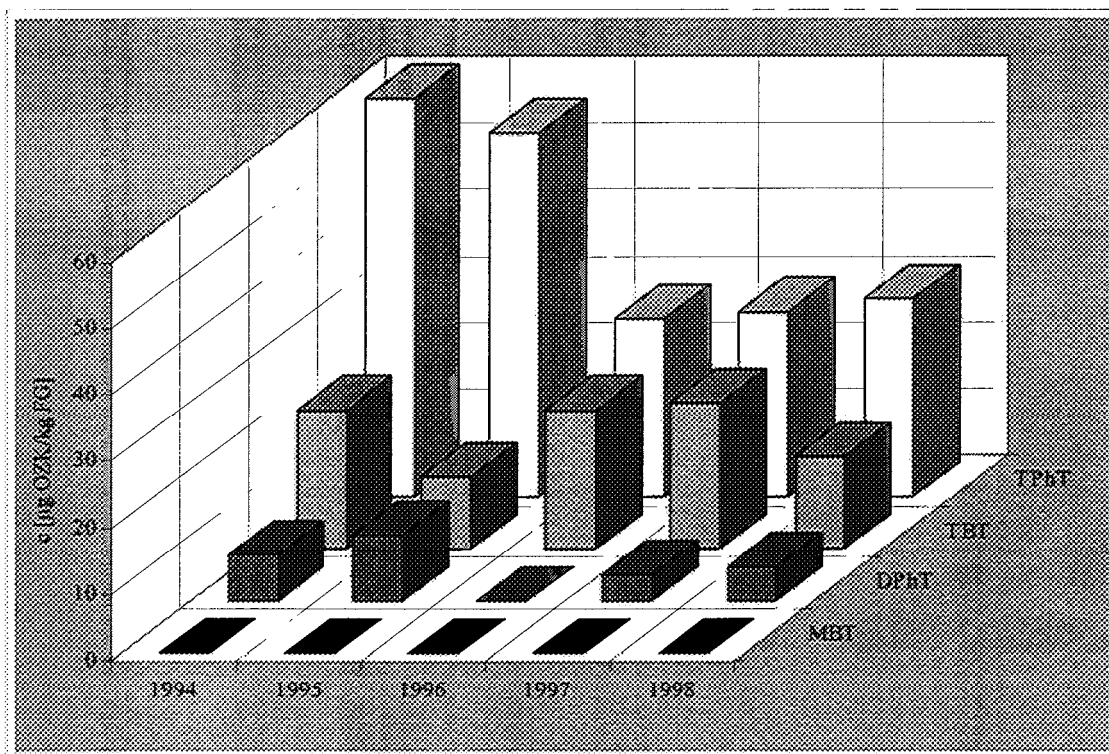


Abbildung 4: Ergebnisse Aalmuttermuskulatur, Transekt Varel-Mellum, 1994-1998
Werte < BG = 0 gesetzt

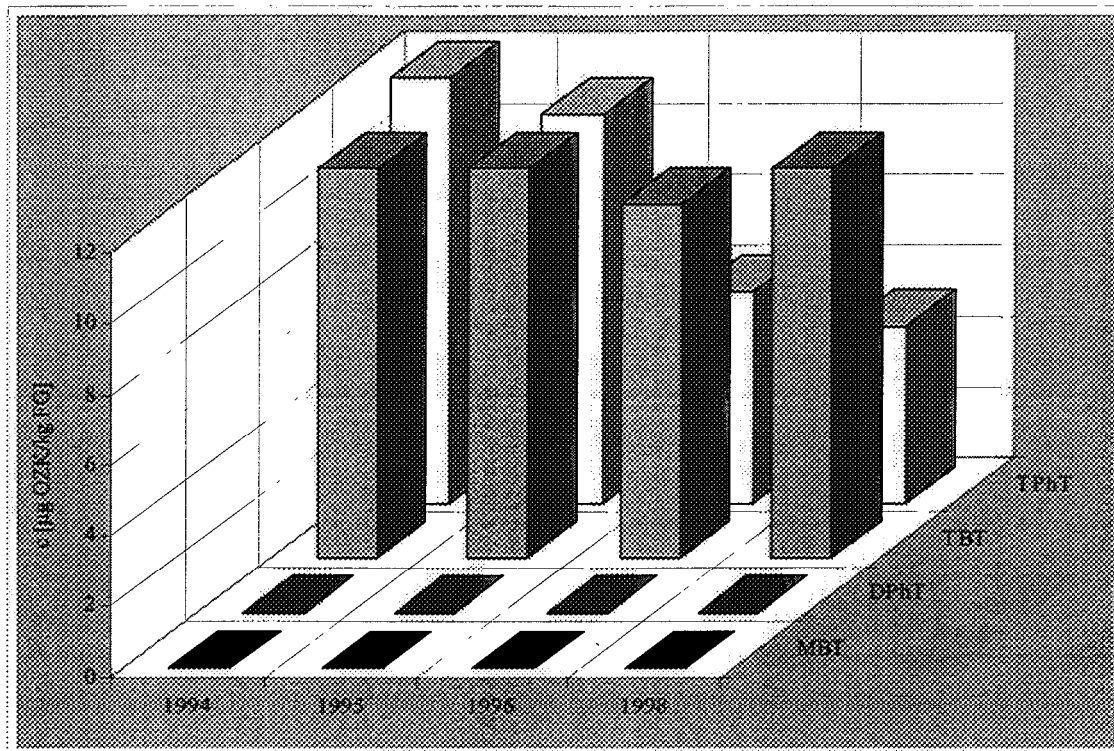


Abbildung 5: Ergebnisse Aalmuttermuskulatur, Darßer Ort, 1994-1998
Werte < BG = 0 gesetzt

Silbermöwenei (*Larus argentatus*)

Analysiert wurden Silbermöwenei-Proben aus den Jahren 1994-1998 von 2 Probenahmeflächen im Wattenmeer (GA Jadebusen, PNF Mellum; GA Meldorfer Bucht, PNF Trischen).

In den Eiproben konnte nur Tributylzinn in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze (0,5 µg TBT/kg) nachgewiesen werden. Die analytischen Befunde aller anderen Organozinnspezies blieben unterhalb ihrer jeweiligen BG.

Die Tributylzinngelalte in den Eiproben sind sehr gering (Teil A, Tabelle 14 und 15). Für die PNF Mellum wurde nur im Probenahmejahr 1995 mit 4 µg TBT/kg (1 µg Sn/kg) eine Konzentration oberhalb der BG gemessen. Die Belastung der Eier aus Trischen ist mit 2 bis 4 µg TBT/kg im Zeitraum 1994 bis 1998 etwa gleich. Die für Trischen ermittelten Werte scheinen tendenziell zu steigen. Wegen der geringen Anzahl der Proben und Meßwerten knapp oberhalb der BG ist eine definitive Aussage jedoch nicht möglich.

Zu Organozinngehalten in Vogeleiern wurden keine Angaben in der Literatur gefunden. Auf Basis der Untersuchungen von STÄB *et al.* (1996) sind die gefundenen OZV-Gehalte der Möweneier jedoch plausibel. Die genannten Autoren untersuchten Butyl- und Phenylzinnverbindungen im Nahrungsnetz eines niederländischen Binnengewässers. In den untersuchten Wasservögeln fanden sie weniger Organozinnverbindungen als in den im trophischen Beziehungsgefüge tieferstehenden Spezies, eine Biomagnifikation fand also nicht statt. Interessant in diesem Zusammenhang ist, daß auch Organe der Vögel auf OZV untersucht wurden (Muskulatur, Leber, Niere, Fettgewebe). Anders als bei vielen anderen lipophilen Xenobiotika waren die OZV-Gehalte im Fettgewebe am geringsten. Dagegen waren die Konzentrationen in Leber und Niere, vor allem der Di- und Monobutyl- sowie Phenylverbindungen als Metaboliten von TBT und TPhT, hoch. Offensichtlich werden sie in der Leber und Niere akkumuliert, wobei die Gehalte in der Niere (zur Exkretion?) wahrscheinlich durch Translokation via Blutstrom zustande kommen. Wenn aber nicht Fett den Hauptspeicher für OZV darstellt, sind im lipidreichen Eidotter ebenfalls nur geringe Organozinngehalte zu erwarten.

3.2 Limnische Ökosysteme

Dreikantmuschel (Dreissena polymorpha)

Die Organozinngehalte von Dreikantmuschel-Weichkörpern der Probenahmejahrgänge 1995 bzw. 1996 von Probenahmeflächen an Saar, Elbe und Rhein wurden untersucht (Teil A, Tabelle 16 und 17). Während an der Saar 2 (Güdingen, Rehlingen) und am Rhein 4 Probenahmeflächen (Weil, Iffezheim, Koblenz, Bimmen) in die Untersuchung einbezogen waren, beschränkte sich die Analyse von Dreikantmuscheln aus der Elbe auf Proben von der PNF Blankenese im Gebiet des Hamburger Hafens.

Die Dreikantmuscheln aus Blankenese weisen insgesamt die höchste Organozinnbelastung aller im Rahmen dieser Studie analysierten Proben auf (Abb. 6). Ausschlaggebend ist vor allem der extrem hohe TBT-Gehalt von 385 µg Sn/kg. Daneben wurden in etwa um den Faktor 100 niedrigeren Konzentrationen auch Tetra-, Di- und Monobutylzinn sowie Triphenylzinn-Spezies gefunden (Bereich 4-8 µg Sn/kg). Der Gehalt an Monoöctylzinn wurde mit 2 µg Sn/kg bestimmt. Die Gewegekonzentrationen aller anderen in die Analyse einbezogenen Spezies (Dioctylzinn, Diphenylzinn, Tricyclohexylzinn) blieben unterhalb ihrer jeweiligen Bestimmungsgrenze. Die gefundenen Organozinngehalte spiegeln vor allem die Belastung aus dem Hafenbetrieb (Seeschifffahrt, Werften, chemische Industrie) wider [GÖTZ *et al.*, 1998; ARGE ELBE, 1999].

Die Analysendaten der 4 Probenahmeflächen entlang des Rheins lassen keinen Belastungsschwerpunkt erkennen. Oberhalb der Bestimmungsgrenze werden vorwiegend Tributylzinn (Bereich 2 bis 6 µg Sn/kg) und Triphenylzinn (< 2 bis 4 µg Sn/kg) gefunden. Die MonobutylzinneKonzentrationen liegen im Bereich der Bestimmungsgrenze (1 µg Sn/kg). Nur für die PNF Bimmen an der niederländischen Grenze wurde eine MonobutylzinneKonzentration knapp oberhalb der Bestimmungsgrenze gemessen (2 µg Sn/kg).

Auch an der Saar liegen die Meßwerte für TBT (3-6 µg Sn/kg) im Bereich der in den Proben aus dem Rhein gefundenen Werte. Die Gehalte an Triphenylzinn blieben in den Muschelproben aus der Saar jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenze. Monobutylzinn wurde nur in der Probe aus Rehlingen knapp oberhalb der BG nachgewiesen (2 µg Sn/kg).

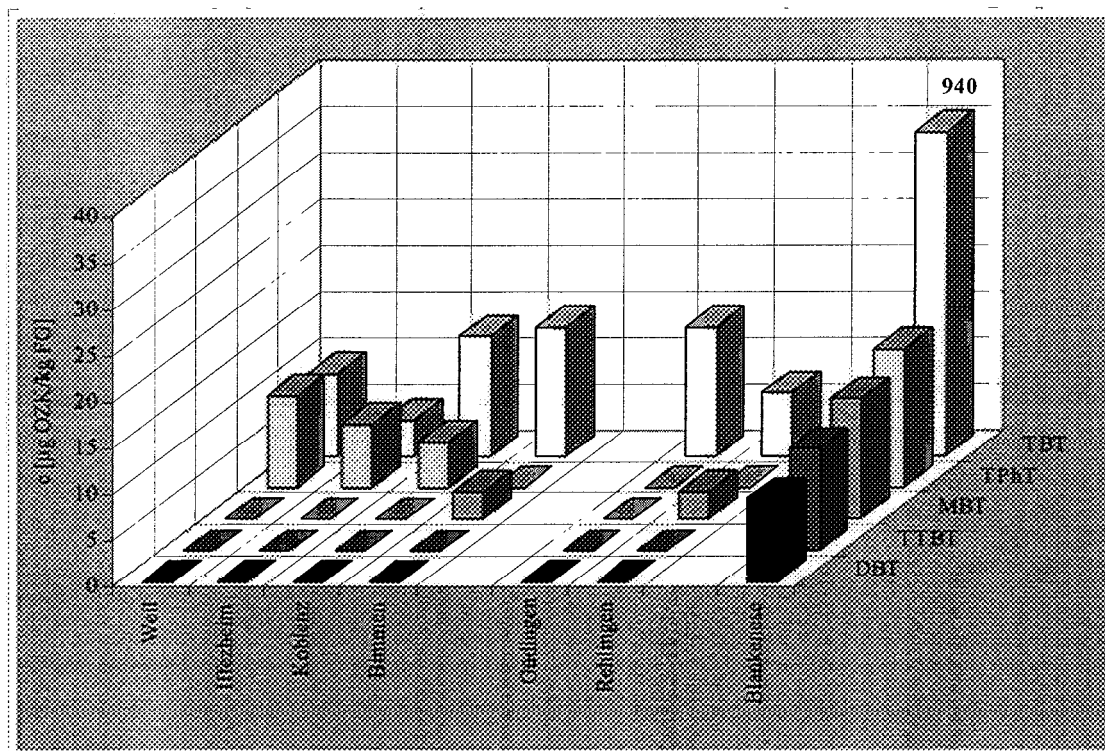


Abbildung 6: Ergebnisse Dreikantmuschel, Rhein (1996), Saar (1995) und Elbe (1996)
Werte < BG = 0 gesetzt

STÄB *et al.* (1995) untersuchten die OZV-Gehalte in Dreikantmuscheln von 56 Probenahmestellen an niederländischen Binnengewässern (Probenahme Ende Sommer 1992). Sie fanden die in Tabelle 21 aufgelisteten, auf das Trockengewicht bezogenen Konzentrationsbereiche. Für TBT lagen die Konzentrationen zwischen dem 25- und 75-Perzentil der Meßwerte bei 20 bis 200 µg Sn/kg TG, für TPhT liegen die entsprechenden Werte zwischen 80 bis 330 µg Sn/kg, also deutlich höher. Umgerechnet auf Trockengewicht bewegen sich die in der vorliegenden Studie ermittelten Konzentrationen für TBT zwischen 23 bis 82 µg Sn/kg (Rhein), 57 und 115 µg Sn/kg (Saar) sowie 4.808 µg Sn/kg (Blankenese/Elbe). Die Zahlen für TPhT lauten < BG bis 48 µg Sn/kg im Rhein, < BG in der Saar sowie 64 µg Sn/kg in Blankenese. Die TBT-Gehalte in den Muscheln aus Rhein und Saar liegen also höher als 25% der in den Niederlanden gefundenen Meßwerte, dürften aber den 50-Perzentil (Median) der niederländischen Werte kaum überschreiten. Die TPhT-Belastung der Dreissenen ist in den Niederlanden im Schnitt deutlich höher als in den deutschen Fließgewässern. Selbst die höchste ermittelte TPhT-Konzentration bleibt mit 64 µg TPhT-Sn/kg TG noch deutlich unter dem niederländischen 25-Perzentil von 80 µg Sn/kg. Hohe Konzentrationen (> 500 µg Sn/kg TG) von TBT und TPhT konnten STÄB *et al.* auf den Eintrag aus Punktquellen zurückführen (Marinas/Schiffsverkehr im Fall von TBT, Einsatz als Fungizid im Kartoffelanbau bei TPhT).

Wie bereits erwähnt, ist die starke OZV-Belastung der Elbe im Bereich Hamburg bei Blankenese auf Einträge aus Punktquellen zurückzuführen. Die ARGE ELBE (1999) ließ ebenfalls Dreikantmuscheln aus der Elbe auf Butylzinn- und Octylzinnverbindungen untersuchen (Probenahmen Februar und Oktober 1995). Die gefundenen TBT-Gehalte sind mit 87 (Februar 1995) und 426 µg Sn/kg FG (Oktober 1995) in guter Übereinstimmung mit den eigenen Befunden für das Jahr 1996. Muscheln von den stromaufwärts gelegenen Probenahmestellen zeigten den Untersuchungen der ARGE ELBE

zufolge deutlich geringere OZV-Belastungen als die Probenahmestelle Blankenese. Quantitativ dominierende OZV-Spezies in den Dreissenen ist auch stromaufwärts TBT (8-73 µg Sn/kg FG). In Magdeburg und Schnackenburg wurden auch TTBT und DBT in den Muscheln gefunden (2-6 µg Sn/kg). Phenylzinnverbindungen waren im Untersuchungsprogramm nicht enthalten.

Brassenmuskulatur (Abramis brama)

Es wurden Proben von Brassenmuskulatur aus den Flußgebieten der Elbe (einschließlich der Nebenflüsse Saale und Mulde), des Rheins und der Saar sowie aus dem Bornhöveder Seengebiet untersucht (Teil A, Tabelle 18 und 19). Alle Proben datierten aus dem Zeitraum 1993 bis 1998. Vom Spektrum der untersuchten Organozinnverbindungen wurden Tricyclohexylzinn und Dioctylzinn überhaupt nicht in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden und Monoctylzinn nur einmal in einer Probe aus Weil am Rhein knapp oberhalb der BG (mit 3 µg MOT/kg FG).

Die Proben von der Elbe stammten von 5 Probenahmegebieten entlang des Flußlaufs von der deutsch/tschechischen Grenze bis nach Hamburg. An den Nebenflüssen Saale und Mulde wurde mit Wettin bzw. Dessau nur jeweils ein Entnahmeort beprobt. Für 3 Probenahmestellen entlang der Elbe (Prossen an der Grenze D/CR, Barby nach Einmündung der Saale, Hamburg/Blankenese) wurden Proben aus den Jahren 1993 bis 1998 analysiert. Für die Entnahmestellen Zehren und Cumlosen standen nur Proben des Jahrgangs 1996 zur Verfügung. Die analysierten Probenjahrgänge aus den Nebenflüssen Saale und Mulde datierten aus 1996 und 1998.

Nur im Flußsystem der Elbe ist Tetrabutylzinn in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachweisbar. Ursache für die Kontamination mit TTBT ist hauptsächlich ein Betrieb im Raum Bitterfeld, der Organozinnverbindungen herstellt [ARGE ELBE, 1999]. Mit dem Abwasserstrom gelangen OZV über die Mulde in die Elbe. Daher ist TTBT in der Elbe erst in den Proben von der PNF Barby, die stromab der Einmündungen von Mulde und Saale liegt, in größeren Mengen nachweisbar. Bis zur PNF Blankenese sinken die TTBT Konzentrationen in der Brassenmuskulatur wieder ab (Abb. 7). Obwohl der OZV produzierende Betrieb 1992 auf das wesentlich weniger abwasserbelastende Grignard-Verfahren umstellte und seit 1994 die Abwassereinleitung über ein Klärwerk erfolgt sowie im Zeitraum Oktober 1994 bis Mitte 1997 kein Tetrabutylzinn mehr hergestellt wurde [ARGE ELBE, 1999], zeigten die TTBT-Gehalte in der Brassenmuskulatur aus Barby im Zeitraum 1993-1997 mit Meßwerten von 5 bis 32 µg Sn/kg steigende Tendenz (Abb. 9; in der 1998er Probe wurde jedoch nur noch 9 µg Sn/kg gemessen). Die hohen Meßwerte sind möglicherweise auf Austrag aus bzw. von belasteten Schlämmen aus dem Abwassersystem des Betriebes zurückzuführen. Dies ist wahrscheinlich auch die Ursache für die hohen Tributylzinngelalte (z.T. > 60 µg Sn/kg) der Brassenmuskulatur aus der Mulde und von der PNF Barby an der Elbe, da Tributylzinnverbindungen in dem Betrieb von 1989 bis Mitte 1997 nicht hergestellt wurden [ARGE ELBE, 1999]. Sowohl in den Muskulaturproben aus der Mulde als auch von der PNF Barby sanken die TBT-Gehalte im Probenahmezeitraum jedoch deutlich um ca. 50% (Mulde, 1996-1998) bzw. um über 70% (Barby, 1993-1998). Auch die Proben von der Probenahmestelle Prossen an der Grenze zwischen Deutschland und der Tschechischen Republik zeigen im Probenahmezeitraum von 1993-1998 einen Rückgang der TBT-Kontamination um über 50% auf 14 µg Sn/kg (Abb. 8). Entlang der Fließstrecke der Elbe steigen die TBT-Gehalte in den Muskulaturproben der Brassen allmählich an (Abb. 7). Extrem hoch sind sie jedoch mit ca. 170 µg Sn/kg (1998) in Hamburg-Blankenese

(Abb. 10). An dieser Probenahmestelle ist zudem kein eindeutiger Trend zur Abnahme der TBT-Belastung festzustellen, wenn auch die Meßwerte von 1993-1998 geringfügig zu fallen scheinen. Di- und Monobutylzinnverbindungen kommen in den Brassenmuskulaturproben im Vergleich zu TBT nur in geringen Konzentrationen vor, die DBT-Gehalte sind immer höher als die MBT-Konzentrationen. Die MBT- und DBT-Meßwerte sind in der Regel um so höher, je größer die Belastung mit TBT ist.

Die Belastung von Brassenmuskulatur mit Phenylzinnverbindungen ist im Stromgebiet der Elbe relativ gering, wenn man vom "Hot-Spot" Hamburg-Blankenese absieht. Die TPhT-Gehalte liegen mit Ausnahme von Blankenese zwischen < 2 [BG] und $6 \mu\text{g Sn/kg}$ und die entsprechenden Werte für DPhT liegen zwischen < 1 [BG] und $4 \mu\text{g Sn/kg}$. Brassen von der PNF Blankenese sind wesentlich höher belastet, im Zeitraum 1993-1998 gingen die TPhT-Gehalte in der Muskulatur jedoch um ca. 70% (von 86 auf $26 \mu\text{g/kg}$) und die DPhT-Werte um gut 50% auf $5 \mu\text{g/kg}$ zurück (Abb. 10). Octylzinnverbindungen oder Tricyclohexylzinn wurde in keiner der Proben aus dem Stromgebiet der Elbe in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen.

Die ARGE ELBE (1999) ließ ebenfalls Fische im Stromsystem der Elbe untersuchen. Brassen wurden nahezu an den gleichen Stellen gefangen wie die im vorliegenden Bericht analysierten Fische. Anstatt an der Probenahmestelle Blankenese wurden die Fische im Stadtbereich Hamburg aber am 1 km stromaufwärts von Blankenese gelegenen Mühlenberger Loch gefangen. Sowohl das gefundene Muster im Längsprofil der Elbe stromauf von Hamburg als auch die 1993er Meßwerte der Butyl- und Phenylzinnverbindungen stimmen sehr gut mit den in den eigenen Untersuchungen gefundenen Werten überein (vergl. Tabelle 21). Für die Probenahmestelle Mühlenberger Loch wurden von der ARGE ELBE für 1993 mit $326 \mu\text{g TBT-Sn/kg}$ aber noch höhere Konzentrationen in der Brassenmuskulatur ermittelt als in den eigenen Untersuchungen für die Probe aus Blankenese ($188 \mu\text{g Sn/kg}$). Tetrabutylzinn sowie Phenylzinnverbindungen konnten in der Brassenprobe aus dem Mühlenberger Loch jedoch nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden werden, während in der 1993er Brassenmuskulatur aus Blankenese die höchsten überhaupt gemessenen Triphenylzinngelalte bestimmt wurden ($86 \mu\text{g Sn/kg}$) und auch die TTBT-Gehalte mit $8 \mu\text{g Sn/kg}$ deutlich über der BG lagen.

Von der ARGE ELBE wurden auch Brassenlebern auf OZV-Gehalte überprüft. Die gefundenen Konzentrationen lagen höher als in der Muskulatur (vergl. Tabelle 21). Das Muster der Butylzinnverbindungen war zudem zugunsten von DBT und MBT verschoben, was auf die Metabolisierung von TBT in der Leber zurückzuführen ist. Phenylzinnverbindungen wurden in Brassenlebern nur unterhalb Hamburgs (Fährmannssand, Haseldorfer Nebenelbe) in Konzentrationen oberhalb der BG gefunden. Es dominierte TPhT. Weiterhin wurden von der ARGE ELBE Aale (Fangort Gorleben) und Flndern (Elbmündung bei Brunsbüttel) auf OZV untersucht. In der Aalmuskulatur konnte nur wenig TBT (bis $6 \mu\text{g Sn/kg}$), jedoch verhältnismäßig viel TPhT (bis $41 \mu\text{g Sn/kg}$) gefunden werden, in der Leber waren die Maximalgehalte der beiden OZV knapp doppelt so hoch. In Flundermuskulatur lagen die Maxima bei $12 \mu\text{g TBT-Sn}$ und $15 \mu\text{g TPhT-Sn}$, in der Leber konnte TPhT nicht nachgewiesen werden.

Die Brassenmuskulatur aus dem Rhein ist durchschnittlich geringer mit Butylzinnverbindungen belastet als die von Fischen aus der Elbe. Für die Probenahmejahre 1996 und 1998 blieben alle Tetrabutylzinnanalysen unter der Bestimmungsgrenze ($< 1 \mu\text{g Sn/kg}$). Die Tributylzinngehalte der Muskulatur steigen entlang der Fließstrecke des Rheins von der Probenahmestelle Weil (7 und $5 \mu\text{g Sn/kg}$) bis Bimmen (15 und $10 \mu\text{g Sn/kg}$) etwa auf das Doppelte an, sie sind zwischen den Probenahmen in 1996 und 1998 jedoch gefallen (Abb. 12). Die Dibutylzinngehalte in der Brassenmuskulatur bleiben zumeist unterhalb der Bestimmungsgrenze bzw. liegen nur darüber, wenn auch die Tributylzinngehalte relativ hoch sind. In der 1996er Probe aus Weil ließen sich jedoch etwas höhere Konzentrationen dieser Verbindung und auch Monobutylzinn oberhalb der BG nachweisen, Monoöctyl- und Diphenylzinn wurden in dieser Probe ebenfalls positiv, wenn auch in geringen Konzentrationen, gefunden. Ursache ist möglicherweise die Chemieindustrie im Raum Basel. In der 1998er Muskulaturprobe aus Weil konnte jedoch nur noch TBT oberhalb der BG nachgewiesen werden.

Die Belastung der Brassenmuskulatur mit Triphenylzinn steigt ebenfalls entlang der Fließstrecke des Rheins von $< \text{BG}$ (Weil) auf über $18 \mu\text{g Sn/kg}$ in Bimmen an (Abb. 12). Im Gegensatz zu den anderen Organozinnverbindungen zeigen die TPhT-Gehalte aber eine ansteigende Tendenz. Relativ hohe TPhT-Gehalte im Verhältnis zur TBT-Belastung konnten auch in Brassen aus dem Bornhöveder Seengebiet festgestellt werden (Abb. 11). Auch dort scheint eine Tendenz zum Steigen der Werte zu bestehen. Die Kontamination mit TPhT hat ihre Ursache möglicherweise in der Anwendung von TPhT-haltigen Fungiziden.

In den Brassenmuskulaturproben aus der Saar konnte nur Tributylzinn oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Die Konzentrationen ($6\text{-}7 \mu\text{g Sn/kg}$) sind vergleichbar mit den durchschnittlichen Gehalten der Proben aus dem Rhein.

Im Vergleich mit in der Literatur veröffentlichten Werten zu OZV-Gehalten in Fischen scheinen die Gehalte in der Brassenmuskulatur aus Rhein, Saar und Belauer See im "Normalbereich" der OZV-Gehalte in Fischmuskulatur zu liegen (vergl. Tabelle 21). Die von UENO *et al.* (1999) ermittelten TBT-Gehalte in marinen Speisefischen (bis zu $17 \mu\text{g TBT/kg}$) werden in Brassenproben neueren Datums aus den genannten Gewässern nicht oder nur unwesentlich überschritten. Die TPhT-Gehalte der Brassen aus Rhein und Belauer See ($< \text{BG}$ oder $17\text{-}53 \mu\text{g TPhT/kg}$) liegen jedoch höher als in den japanischen Speisefischen (bis zu $5 \mu\text{g TPhT}$). Die im Westeinder Seensystem in den Niederlanden lebenden Fische sind jedoch i.d.R. stärker mit OZV belastet als die Brassen aus den vorgenannten Gewässern sowie auch aus Teilbereichen der Elbe. Aus den Analyseergebnissen von STÄB *et al.* (1996) geht vor allem auch hervor, wie unterschiedlich im gleichen Gewässer lebende Fischarten belastet sein können.

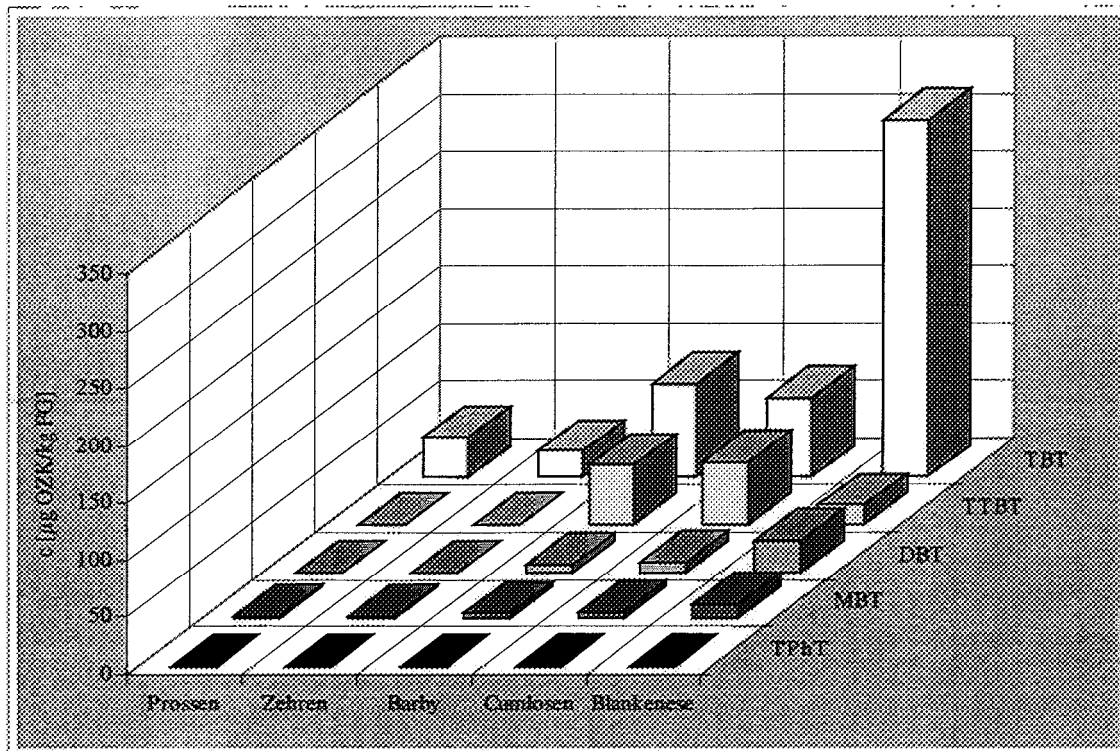


Abbildung 7: Ergebnisse Brassenmuskulatur, Elbe, 1996
Werte < BG = 0 gesetzt

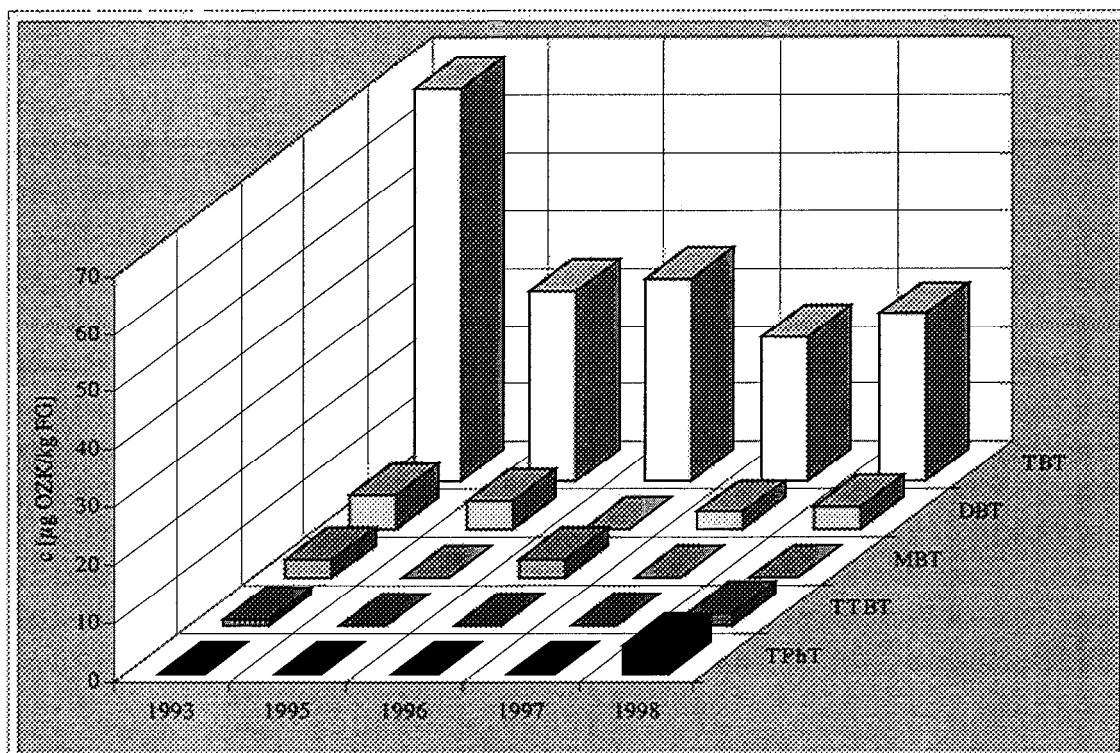


Abbildung 8: Ergebnisse Brassenmuskulatur, Prossan (Elbe), 1993-1998
Werte < BG = 0 gesetzt

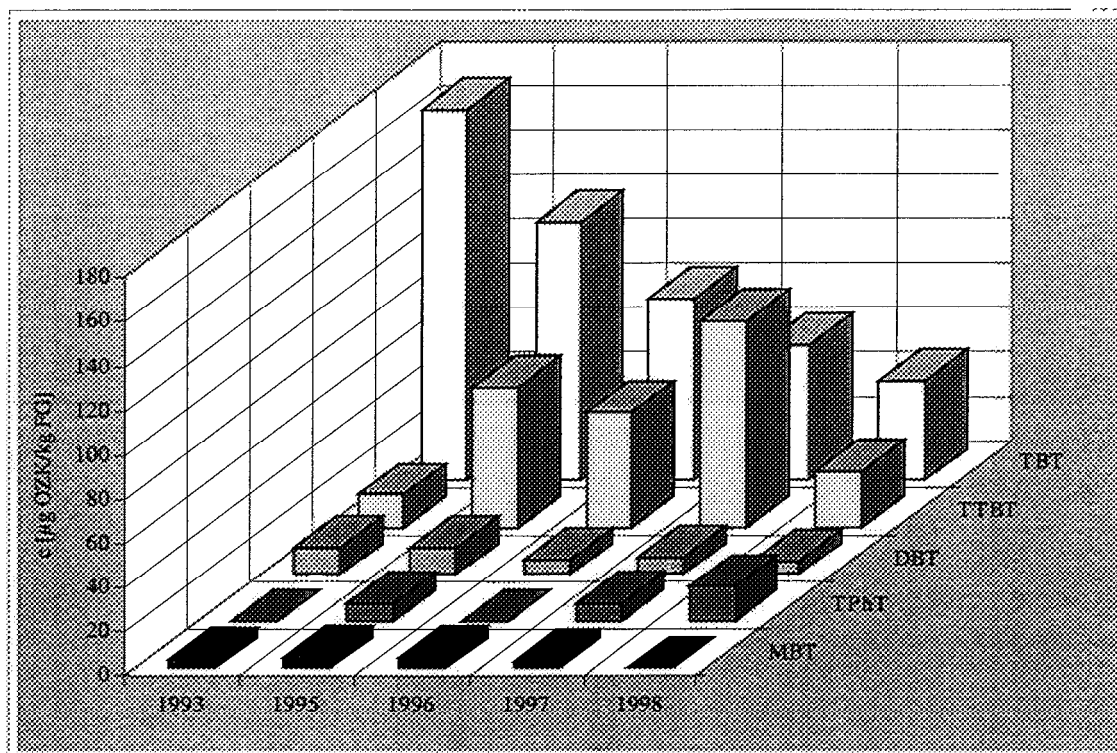


Abbildung 9: Ergebnisse Brassenmuskulatur, Barby (Elbe), 1993-1998
Werte < BG = 0 gesetzt

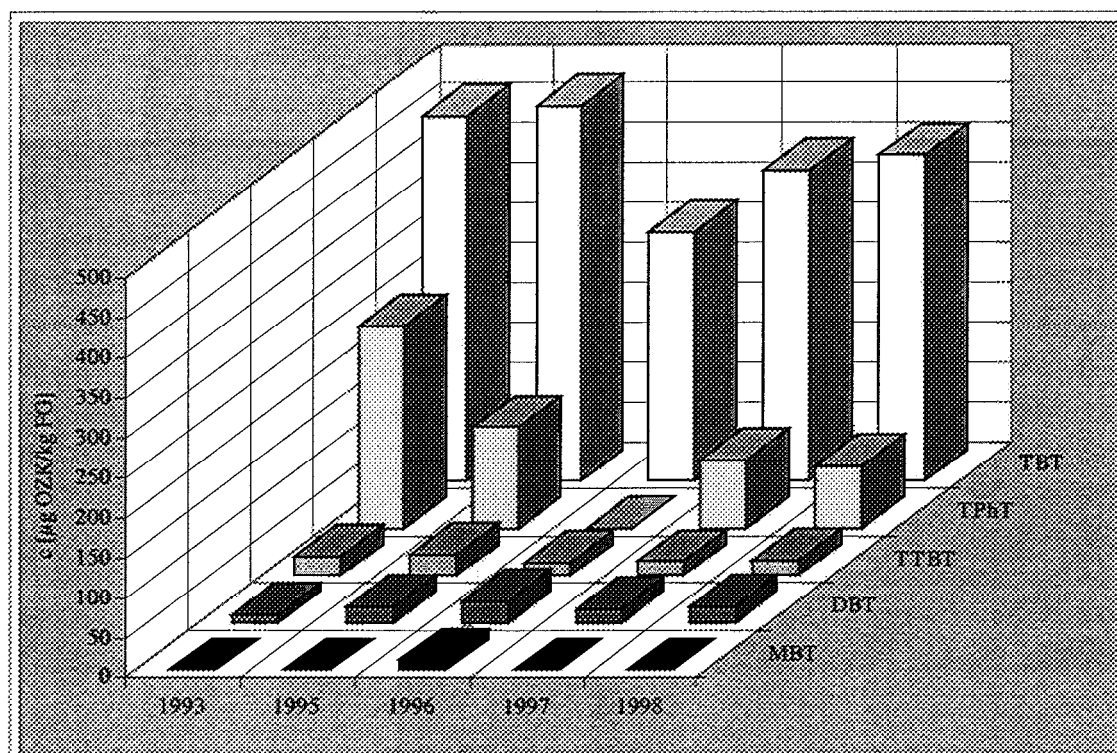


Abbildung 10: Ergebnisse Brassenmuskulatur, Blankenese (Elbe), 1993-1998
Werte < BG = 0 gesetzt

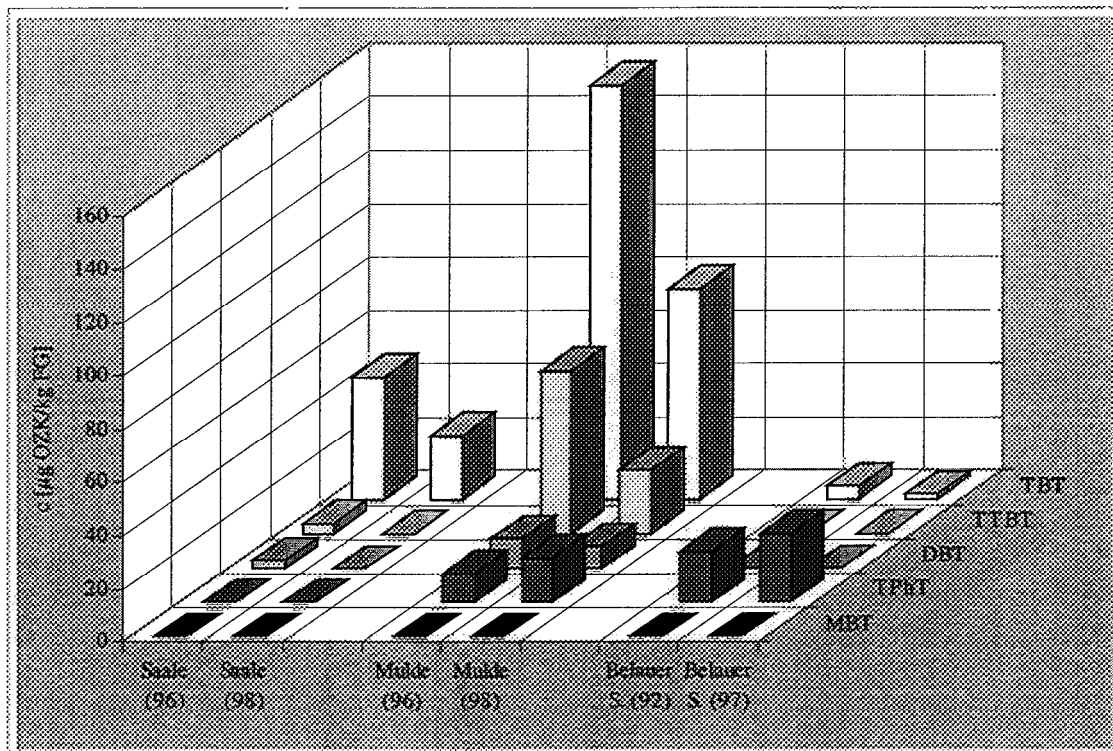


Abbildung 11: Ergebnisse Brassenmuskulatur, Saale und Mulde (1996/1998),
Belauer See (1992/1997)
Werte < BG = 0 gesetzt

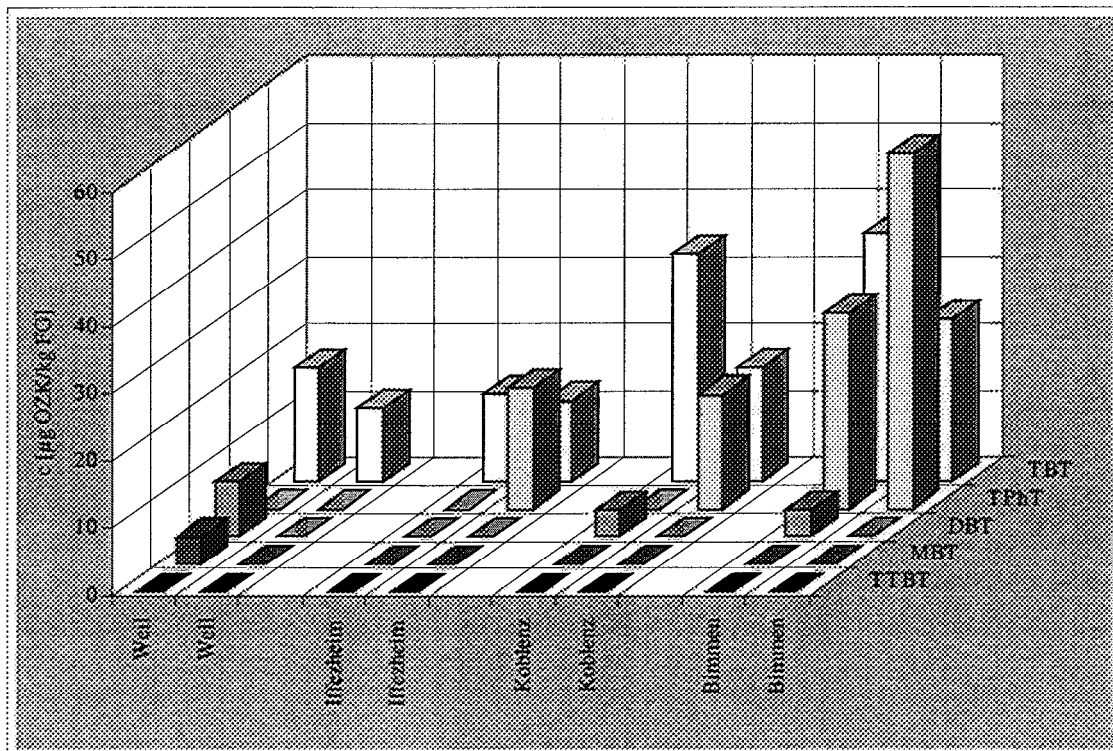


Abbildung 12: Ergebnisse Brassenmuskulatur, Rhein, 1996/1998
Werte < BG = 0 gesetzt

3.3 Synoptische Bewertung der Ergebnisse

3.3.1 Muster der Belastung mit Organozinnverbindungen und zeitliche Trends

In allen untersuchten biologischen Matrices sind die Tributyl- oder Triphenylzinnverbindungen die dominierenden OZV-Spezies. Die korrespondierenden Di- oder Monozinnverbindungen sind in den Proben immer nur in deutlich niedrigeren Konzentrationen als TBT und TPhT vorhanden. Oftmals blieben ihre Gehalte unterhalb oder im Bereich der Bestimmungsgrenze (BG). Höhere Gehalte an di- und monobutylierten bzw. -phenylierten Zinnverbindungen konnten nur gefunden werden, wenn auch die TBT und TPhT-Gehalte deutlich oberhalb der BG lagen (mit Ausnahme der Miesmuscheln: hier wurden auch bei relativ niedrigen TBT-Gehalten oftmals MBT-Konzentrationen oberhalb der BG gemessen).

In Gewässern und Sedimenten ist das Muster der OZV oftmals anders als das in den biologischen Matrices gefundene. Die Di- und Monozinnspezies haben in Relation zu den Triorganozinnverbindungen zumeist viel größere Anteile an den Gesamtorganozinngehalten. Ursache hierfür ist der Abbau von TBT bzw. TPhT im Gewässer oder, im Fall von Butylzinnverbindungen, der zusätzliche Eintrag von DBT- und MBT-Verbindungen, die aus anderen Quellen als dem TBT-Abbau stammen. In küstennahen Bereichen der Nordsee, die nicht im direkten Einflußbereich von TBT-Punktquellen liegen, fanden KALBFUS *et al.* (1995), daß die DBT- und MBT-Gehalte im Wasser höher als die TBT-Gehalte sein können, während im allgemeinen TBT knapp vor MBT die quantitativ größte Fraktion darstellte. Auch im suspendierten Sediment (Schwebstoffe im Wasser) der Elbe dominieren stromaufwärts von Hamburg MBT und DBT, während stromabwärts TBT die größte Fraktion der OZV stellt [ARGE ELBE, 1999].

Aus den vorgenannten Beobachtungen und den in der Literatur gefundenen BCF-Werten läßt sich schließen, daß von allen untersuchten Organismen bevorzugt die unpolaren Triorganozinnverbindungen aufgenommen werden und daß die Gehalte an di- und monobutylierten bzw. -phenylierten Verbindungen größtenteils auf Metabolisierung der Tri-Spezies in den Organismen und nicht durch Aufnahme von außen zurückzuführen ist.

Die Proben wurden neben Butylzinn- und Phenylzinnverbindungen auch auf Tricyclohexylzinn und Octylzinnverbindungen untersucht. TCxT und DOT wurden in keiner Matrix oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden, und auch MOT wurde nur in 2 Proben knapp oberhalb der BG nachgewiesen (Weil am Rhein, Brassenmuskulatur 1996; Blankenese/Elbe, Dreikantmuschel 1996). Die genannten Verbindungen scheinen somit keine signifikante Belastung für das Spektrum der untersuchten aquatischen Organismen darzustellen, obwohl z.B. die DOT- und MOT-Jahresmittelwerte im suspendierten Sediment der Elbe oberhalb Hamburgs seit 1996 etwa im gleichen Bereich wie die TTBT- und TBT-Konzentrationen liegen [ARGE ELBE, 1999]. Auch die TTBT-Exposition stellt den vorliegenden Ergebnissen zufolge nur ein lokales Problem in Teilbereichen der Elbe und der Mulde dar.

Im Hinblick auf die chronologische Entwicklung der OZV-Belastung kann zwischen unterschiedlichen Belastungsverläufen im marinen und limnischen Bereich differenziert werden.

Im marinen Bereich ging im Probenahmezeitraum 1985 bis 1996 die Belastung der Biota mit Triphenylzinnverbindungen sehr deutlich zurück, während die Gewebekonzentrationen von TBT faktisch konstant geblieben sind. Die gleichbleibende Belastung mit TBT dürfte ihre Ursache in der anhaltenden und unverminderten Verwendung von TBT-haltigen Antifouling-Anstrichen in der Handelsschifffahrt [BENNETT, 1996] haben. Das Verwendungsverbot für TBT-haltige Anstriche an Booten < 25 m Länge hat sich zwar in Marinas und ähnlichen Bereichen, wo Freizeitschifffahrt massiv betrieben wird, positiv ausgewirkt. Eine über den lokalen Bereich hinausgehende signifikante Verringerung der Belastung mariner Ökosysteme ist von dieser Maßnahme jedoch nicht zu erwarten, da der Marktanteil der Freizeitboote am Absatz von Antifouling-Farben nur 10% [BENNETT, 1996] beträgt.

Der Rückgang der TPhT-Belastung im marinen Bereich ist nicht so plausibel, hängt aber möglicherweise ebenfalls mit Entwicklungen bei den Antifouling-Farben zusammen. Nach Angaben von BENNETT (1996) wurden Triphenylzinnverbindungen bis 1985 als zusätzlicher Wirkstoff in Antifoulings eingesetzt, seither jedoch nicht mehr. Der beobachtete Rückgang der TPhT-Gehalte in den marinen Organismen könnte diese Zäsur reflektieren.

Für die Beurteilung der Entwicklung in den Binnengewässern liegen weniger Zeitreihen als für den marinen Bereich vor. Es läßt sich jedoch eine allgemeine Tendenz zum Rückgang der Belastung mit Butylzinnverbindungen (speziell TBT) und zu einem Anstieg der TPhT-Gehalte in der Brassenmuskulatur feststellen (für Dreikantmuscheln wurden keine Proben aus mehreren Jahren analysiert).

Im Bereich der Elbe sind die Butylzinngehalte der Brassenmuskulatur für alle Probenahmeorte stromauf von Hamburg, für die Zeitreihen (1993-1998) vorliegen, deutlich gesunken. Auch in den Proben aus dem Elbezufluß Mulde sind die Butylzinngehalte zwischen 1996 und 1998 deutlich zurückgegangen. Im Bereich von Hamburg-Blankenese ist der Einfluß des Hafenbetriebs dominant. Die TBT-Gehalte und auch die Meßwerte der anderen Butylzinnverbindungen bleiben zwischen 1993 und 1998 auf einem annähernd konstanten Niveau.

In der Brassenmuskulatur aus dem Rhein ist wie in den Dreikantmuscheln ein leichter Anstieg der TBT-Gehalte stromabwärts festzustellen (DBT und MBT wurden nur einmal in Weil oberhalb der BG gefunden). Die TBT-Konzentrationen in der Brassenmuskulatur gehen zwischen den Probenahmejahren 1996 und 1998 an 3 von 4 Probenahmestellen um ca. 25 bis 50% zurück.

Im Gegensatz zu den Butylzinngehalten zeigen die TPhT-Konzentrationen in den Brassenmuskulaturproben aus dem Rhein zwischen den Jahren 1996 und 1998 steigende Tendenz. Auch in Elbebrassen, die im Schnitt etwas geringer mit TPhT belastet zu sein scheinen als die Fische aus dem Rhein, sind die höchsten TPhT-Gehalte in den Proben jüngsten Datums zu verzeichnen (Ausnahme Blankenese, hier sind die TPhT-Gehalte in den Muskulaturproben signifikant abgesunken; Ursache könnte der Verzicht auf TPhT als zusätzliches Biozid in TBT-haltigen Antifouling-Farben seit 1985 [BENNETT, 1996] sein). Zu erklären ist ein Ansteigen der TPhT-Gehalte wohl nur mit einem verstärkten Einsatz von TPhT-haltigen Pflanzenschutzmitteln in der Landwirtschaft. Der Eintrag von TPhT über den Einsatz als Pflanzenschutzmittel würde auch die hohen und zwischen 1992 und 1997 gestiegenen TPhT-Gehalte in den Brassen aus dem in einem Agrargebiet liegenden Belauer See bei gleichzeitig sehr geringer (und fallender) TBT-Konzentration erklären. Angaben zu Verbrauchsmengen und Verbrauchsentwicklung organozinnhaltiger Pflanzenschutzmittel in Deutschland konnten jedoch nicht beschafft werden.

3.3.2 Bedeutung der Ergebnisse für marine und limnische Ökosysteme

Die im Rahmen dieser Studie durchgeführten Analysen ergaben die in Tabelle 23 zusammengestellten Maximalgehalte von TBT und TPhT in den untersuchten Organismen.

Tabelle 23: Maximalgehalte von TBT und TPhT in den untersuchten Matrices
(Bezug Frischgewicht)

Matrix	OZV	Meßwert [µg OZV/kg]	Meßwert [µg Sn/kg]	Ort	Jahr
Blasentang	TBT	6	3	Nordsee, Eckwarderhörne	1996
Blasentang	TPhT	14	5	Nordsee, Eckwarderhörne	1985
Miesmuschel	TBT	21	8	Nordsee, Eckwarderhörne	1985
Miesmuschel	TPhT	98	33	Nordsee, Eckwarderhörne	1985
Aalmutter	TBT	22	9	Nordsee, Varel-Mellum	1997
Aalmutter	TPhT	60	32	Nordsee, Varel-Mellum	1994
Dreikantmuschel	TBT	940	385	Elbe, Blankenese	1996
Dreikantmuschel	TPhT	15	5	Elbe, Blankenese	1996
Brassenmuskulatur	TBT	470	192	Elbe, Blankenese	1995
Brassenmuskulatur	TPhT	253	86	Elbe, Blankenese	1993

Zu Konzentrationen von OZV in Geweben von Organismen, bei denen toxische Effekte oder der Tod eintreten, liegen wenig Informationen vor. Die in Tabelle 23 aufgelisteten Gewebekonzentrationen in Brassen aus der Elbe bei Blankenese liegen jedoch nicht weit unterhalb der von SHORT & THROWER (1987) nach tödlicher TBT-Exposition gefunden Konzentrationen in der Muskulatur einer nordamerikanischen Lachsfischart (*Oncorhynchus tshawytscha*) von $520 \pm 213 \mu\text{g TBT/kg FG}$. TAS (1993; zitiert in STÄB *et al.*, 1996) ermittelte für Guppies (*Poecilia reticulata*) letale Körperkonzentrationen von $1.500\text{--}3.000 \mu\text{g Sn/kg Gewebe}$ für TBT und $2.000\text{--}3.000 \mu\text{g Sn/kg}$ für TPhT. Die von TAS ermittelten Werte beziehen sich jedoch auf den Gesamtorganismus und berücksichtigen daher nicht die im Vergleich zu den Organen Leber und Niere in der Regel wesentlich geringere Anreicherung von OZV in der Muskulatur. Sowohl der Wert von SHORT & THROWER als auch die von TAS ermittelten Zahlen beziehen sich auf das Auftreten letaler Wirkungen. Wirkungen auf empfindlichere Endpunkte wie Verhalten und Reproduktion dürften bei chronischer Exposition zumeist schon bei wesentlich niedrigeren Konzentrationen zutage treten. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, daß auch schon bei dem in limnischen und marinen Gewässern vorgefundenen mittleren Belastungsniveau zumindest für empfindliche Fischarten und auch andere sensitive Organismen ein Risiko besteht.

Auch die TBT-Konzentrationen im Weichkörper von Miesmuscheln deuten darauf hin, daß die TBT-Kontamination der marinen Umwelt immer noch ausreichend hoch ist, um bei empfindlichen Schneckenarten Imposex auszulösen. Für diese Arten liegen die in der Literatur genannten OZV-Biokonzentrationsfaktoren im gleichen Bereich oder höher als für Miesmuscheln. Somit ist mit vergleichbaren oder höheren Gewebekonzentrationen in diesen Schnecken zu rechnen. FOLSVIK *et al.* (1999) berichten, daß Populationen der Nordischen Purpurschnecken in norwegischen Küstengewässern nur bei Körperkonzentrationen $< 10 \mu\text{g TBT-Sn/kg Trockengewicht}$ keinerlei Imposex-Merkmale aufweisen. PROUSE & ELLIS (1997) fanden bei einer ähnlichen Untersuchung in kanadischen Gewässern nur bei Weichkörpergehalten $< 11 \mu\text{g TBT/kg Frischgewicht}$ keine An-

zeichen von Imposex bei der gleichen Art. Für *Hinia incrassata* liegt die Wirkschwelle für das Auftreten von Imposex höher, jedoch unterhalb 200 µg TBT-Sn/ kg TG [OEHLMANN *et al.*, 1998a]. (Die in Tabelle 23 zusammengestellten Gewebegehalte beziehen sich auf Frischgewicht. Auf Trockengewicht bezogen sind die Gehalte in den Miesmuscheln ca. 10 mal höher).

Die meisten Daten zur Toxizität von OZV beziehen sich auf Konzentrationen im Wasser, bei denen bestimmte Effekte bei Organismen auftreten. Über die in der Literatur genannten Biokonzentrationsfaktoren lassen sich aus den in der vorliegenden Studie ermittelten Gewebekonzentrationen näherungsweise Konzentrationen im Wasser rückrechnen. Es ergeben sich die in Tabelle 24 zusammengestellten Werte. Für einige empfindliche Organismen liegen die extrapolierten Wasserkonzentrationen bereits in Größenordnungen, wo Wirkschwellen erreicht oder überschritten werden. Für den marinen Bereich sind dies z.B. Wirkschwellen für Effekte auf Phyto- und Zooplankton (0,4 ng TBT-Sn/l), die Schalenausbildung (< 0,8 ng Sn/l) bzw. die Reproduktionsfähigkeit der Auster *Crassostrea gigas* (8 ng Sn/l; ALZIEU, 1996) sowie die Wirkschwellen für die Ausbildung von Imposex-Merkmalen bei *Nucella lapillus* (<0,5 ng TBT-Sn/l; GIBBS & BRYAN, 1996) oder *Hinia incrassata* (1,5 ng TBT-Sn/l; OEHLMANN *et al.*, 1998a). Für Vertreter limnischer Ökosysteme liegen die Wirkschwellen für Mortalität bei der Regenbogenforelle (*Oncorhynchus mykiss*; 20-70 ng TBT-Sn/l) und Reproduktion bei Wasserflöhen (*Daphnia magna*; NOEC 40-80 µg TBT-Sn/l) im Bereich der für die Probenahmestelle Blankenese extrapolierten Wasserkonzentrationen.

Tabelle 24: Extrapolation von Wasserkonzentrationen mittels Gewebekonzentrationen und Biokonzentrationsfaktoren

BCF=Biokonzentrationsfaktor; CG=Gewebekonzentration; CW=Wasserkonzentration

Matrix	OZV	BCF _{min}	BCF _{max}	CG _{max} [µg Sn/kg]	Ort	CW _{max} [ng Sn/l]	CW _{min} [ng Sn/l]
Blasentang	ΣButyl-Sn	2.380	2.380	3	Eckwarderhörne	1,26	1,26
Miesmuschel	TBT	5.000	10.400	8	Eckwarderhörne	1,60	0,77
Miesmuschel	TPhT	36.000	36.000	33	Eckwarderhörne	0,92	0,92
Aalmuttermuskulatur	ΣButyl-Sn	950	950	9	Jadebusen	9,47	9,47
Brassenmuskulatur	TBT	8.400	9.400	192	Elbe/Blankenese	22,86	20,43
Dreikantmuschel	TBT	12.000	37.000	385	Elbe/Blankenese	32,08	10,41
Dreikantmuschel	TPhT	24.000	69.000	5	Elbe/Blankenese	0,21	0,07
Brassenmuskulatur	TBT	8.400	9.400	15	Rhein/Bimmen	1,79	1,60
Dreikantmuschel	TBT	12.000	37.000	6	Rhein/Bimmen	0,50	0,16

Ein weiterer wichtiger Aspekt für die Beurteilung der Auswirkungen toxischer Stoffe in einem Ökosystem ist, ob diese Stoffe innerhalb des trophischen Beziehungsgefüges über die Nahrungsaufnahme in Organismen angereichert werden (Biomagnifikation).

Für eine Biomagnifikation innerhalb der untersuchten marinen und limnischen Ökosysteme gibt es jedoch in Übereinstimmung mit Befunden anderer Autoren keine evidenten Hinweise. Die Verhältnisse der TBT-Konzentrationen in Aalmuttermuskulatur und Miesmuschel-Weichkörper liegen zwischen 0,6 und 1,6. Für TPhT lauten die entsprechenden Zahlen 2,2 bis 3. Im limnischen Bereich beträgt das Konzentrationsverhältnis von TBT in Brassenmuskulatur und Dreikantmuschel zwischen 0,33 und 2,8. Für TPhT können keine Zahlen genannt werden, weil die TPhT-Gehalte entweder für Fisch oder Muschel jeweils unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen. Es ist auch keine Systematik zu erkennen, da sowohl die TPhT-Gehalte in den Muscheln höher als in der Fischmuskulatur sein können als auch umgekehrt. In den analysierten Möweneiprüben waren TBT-Gehalte generell niedriger als in Aalmuttermuskulatur oder Miesmuscheln. Andere OZV wurden in der Eimatrix nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden.

Bei der Bewertung der vorgenannten Faktoren muß beachtet werden, daß sich sowohl Aalmuttern als auch Brassen keinesfalls ausschließlich von Muscheln ernähren und daher nicht von einer direkten und proportionalen Abhängigkeit der Konzentrationen in der Fischmuskulatur von den Gehalten in Muscheln ausgegangen werden kann. Die errechneten Verhältniszahlen sind daher nur ein grober Indikator und können allenfalls dahingehend interpretiert werden, daß, sofern überhaupt Biomagnifikation von OZV stattfindet, diese nur schwach ist und nicht über alle Hierarchieebenen des trophischen Netzes reicht.

3.3.3 Bedeutung der Ergebnisse im Hinblick auf die menschliche Gesundheit

Menschen können Organozinnverbindungen über kontaminierte Nahrung aufnehmen. Sowohl für bis-Tributylzinnoxid (TBTO; WHO, 1993) als auch für Triphenylzinn (TPhT; FAO/WHO, 1971) wurden von der WHO bzw. der FAO/WHO (Food and Agriculture Organization/World Health Organization) TDI-Werte (Tolerable Daily Intake) vorgeschlagen, welche die Menge von Tributylzinn oder Triphenylzinn angeben, deren tägliche Aufnahme während der gesamten Lebenszeit eines Menschen als unbedenklich angesehen wird. Auf Basis dieser TDI-Werte ergeben sich die in Tabelle 25 zusammengestellten maximalen Mengen an Fisch- oder Muschelfleisch, die ein 70 kg schwerer Mensch täglich zu sich nehmen dürfte.

Tabelle 25: Menge an Fisch- bzw. Muschelfleisch, die ein 70 kg schwerer Mensch unter Einhaltung der TDIs für TBT und TPhT täglich zu sich nehmen kann

CG - Gewebekonzentration

OZV/TDI	Organismus/Matrix	ORT	CG _{max} [µg OZV-Kation/kg]	unbedenkliche Menge [kg/d]
TBTO TDI 0,25 µg/kg*d [WHO, 1993]				
	Miesmuschel	Eckwarderhörne	21	0,81
	Aalmuttermuskulatur	Varel-Mellum	22	0,77
	Dreikantmuschel	Elbe/Blankenese	940	0,02
	Brassenmuskulatur	Elbe/Blankenese	459	0,04
	Dreikantmuschel	Rhein/Bimmen	14	1,22
	Brassenmuskulatur	Rhein/Bimmen	37	0,46
TPhT TDI 0,5 µg/kg*d [FAO/WHO, 1971]				
	Miesmuschel	Eckwarderhörne	98	0,36
	Aalmuttermuskulatur	Varel-Mellum	60	0,58
	Dreikantmuschel	Elbe/Blankenese	15	2,33
	Brassenmuskulatur	Elbe/Blankenese	253	0,14
	Dreikantmuschel	Rhein/Weil	10	3,50
	Brassenmuskulatur	Rhein/Bimmen	53	0,66

3.3.4 Empfehlungen bezüglich des zukünftigen Monitorings von Organozinnverbindungen in biologischen Matrices

- Die Belastung von aquatischen Organismen durch Organozinnverbindungen sollte zukünftig im Rahmen des Routinemonitorings analytisch erfaßt werden.
Von Interesse ist dabei vor allem, Trends in der weiteren Entwicklung der TBT- und TPhT-Belastung in den biologischen Matrices zu beobachten.
- Zur Kostenersparnis ist es möglich, das Routinemonitoring zur Verfolgung der Belastung mit OZV auf nur eine Probenart zu beschränken
Die vorliegenden Daten ergeben keine Hinweise auf signifikante Biomagnifikationseffekte in den beprobten marinen oder limnischen Ökosystemen. Sowohl im marinen als auch im limnischen Bereich scheinen die Fische die geeigneteren Indikatororganismen zu sein, weil sie TBT in etwa gleichem Maße wie die Muscheln und TPhT etwas besser akkumulieren.
- Für Zwecke des Routinemonitorings kann die Zahl der zu analysierenden Proben reduziert werden. Für die Süßwasserökosysteme könnte die Zahl der Probenahmeorte am Rhein auf 2 (Weil, Bimmen) und an der Elbe auf 3 (Prossen, Barby, Blankenese) reduziert werden, ohne auf wesentliche Erkenntnisse zu verzichten. Mulde und Saale sollten im Rahmen des Routinemonitorings jedoch mit überwacht werden. Die Saar ist in bezug auf Belastung mit OZV unauffällig und könnte daher aus dem Routineprogramm herausgenommen werden. Der Belauer See im Bornhöveder Seengebiet sollte jedoch wegen der relativ hohen TPhT-Konzentrationen in Brassen einbezogen bleiben.
Im marinen Bereich ist ebenfalls eine Beschränkung auf je eine Probenahmefläche in Nord- und Ostsee möglich. Wegen der höheren OZV-Belastung im Bereich Eckwarderhörne/Varel-Mellum sollte dieser Bereich für die Nordsee im Untersuchungsprogramm bleiben.

- Schwebstoffbürtige Sedimente sollten in das Monitoringprogramm einbezogen werden, um die OZV-Gehalte und -Muster im Körpergewebe der Indikatororganismen in Bezug zur Belastung der aquatischen Phase setzen zu können.
- Es sollte geprüft werden, ob es sinnvoll ist, das Spektrum der zu analysierenden OZV auf methylierte Spezies auszudehnen.

Teilbericht II

Alkylphenole/ Alkylphenolethoxylate

Teil A: Analytik von Alkylphenolen und Alkylphenolethoxylaten

*Teil B: Bewertung der Analysen auf Alkylphenole und Alkylphenol-
ethoxylate*

Teil A: Analytik von Alkylphenolen und Alkylphenoethoxylaten

1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde ein analytisches Verfahren entwickelt, mit dem Alkylphenole (AP) und Alkylphenolmonoethoxylate (AP1EO) in unterschiedlichen biologischen Umweltmatrices bestimmt werden können. Nach der daraus entstandenen Standardarbeitsanweisung (SOP) wurden 93 Proben der Umweltprobenbank des Bundes analysiert.

Die biologischen Umweltproben werden mit Natriumsulfat verrieben, mit internen Standards versetzt und dann mit „Beschleunigter Lösemittelextraktion,, (ASE) und dem Lösungsmittelgemisch Cyclohexan/Ethylacetat bei 100°C extrahiert. Der erhaltene Extrakt wird durch mehrere Clean-up-Schritte gereinigt:

- Gelpermeationschromatografie (GPC) an Bio-Beads S-X3 mit dem Elutionsgemisch Dichlormethan/Cyclohexan;
- GPC an Bio-Beads S-X3 mit dem Elutionsgemisch Cyclohexan/Ethylacetat;
- Solid Phase Extraction (SPE) an BakerBond Amino.

Der aufgereinigte Extrakt wird mit Stickstoff zur Trockne abgeblasen und mittels *N*-Methyl-*N*-trimethylsilyltrifluoracetamid derivatisiert. Die gebildeten Trimethylsilylether der Analyten werden dann gaschromatografisch getrennt und mittels Ion-Trap-GC/MS/MS analysiert.

Aus den marinen Ökosystemen wurden Blasentang, Miesmuschel, Aalmuttermuskulatur, Silbermöwenei und aus limnischen Ökosystemen Dreikantmuschel und Brassenmuskulatur verschiedener Jahrgänge aufgearbeitet und analysiert. Die Süßwasser-Biota stammten von verschiedenen Standorten entlang der Elbe, des Rheins, der Saar, der Mulde und der Saale sowie aus dem Belauer See (Bornhöveder Seengebiet). Die Probenahmestellen der marinen Ökosysteme waren List/Sylt, Jadebusen, Mellum und Trischen (Nordsee) sowie Darßer Ort und Heuwiese im Nationalpark Vorpommersche Boddenlandschaft (Ostsee).

In der Regel lagen die Gehalte an 4-Nonylphenol (4NP) und 4-Nonylphenolmonoethoxylat (4NP1EO) sowohl in den marinen, als auch in den limnischen Ökosystemen oberhalb der Gehalte von 4-*tert*.-Octylphenol (4tOP) und 4-*tert*.-Octylphenolmonoethoxylat (4tOP1EO). In den marinen Proben waren die Miesmuscheln höher belastet als die anderen untersuchten Matrices.

Die Gehalte in den Proben aus limnischen Ökosystemen lagen deutlich höher als die der Proben aus den marinen Ökosystemen. Die höchste Konzentration an AP/AP1EO wurde mit 324 µg/kg Frischgewicht für 4NP1EO und die Matrix Brassenmuskulatur in der Saar bei Güdingen gemessen. Die Belastung von Brassen und Dreikantmuscheln mit 4NP und 4NP1EO nahm in Flußrichtung sowohl im Rhein als auch in der Saar ab. Die Gehalte in Brassenmuskulaturen von den Probenahmeflächen der Elbe, der Saale und der Mulde lagen, verglichen mit den PNF aus Saar und Rhein, deutlich niedriger. In Brassenmuskulaturen aus dem Belauer See waren AP/APEO nicht nachweisbar (< Bestimmungsgrenze).

2 Einleitung

Alkylphenole sind weit verbreitete Umweltchemikalien. Sie werden sowohl direkt als Kunststoffadditive als auch als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Alkylphenolpolyethoxylaten eingesetzt. Alkylphenolpolyethoxylate, vor allem Nonyl- und Octylphenolpolyethoxylate, hatten als nicht-ionische Tenside Bedeutung als Bestandteile von Reinigungslösungen, Farbstoffen, Kosmetika, Pflanzenschutzmitteln und anderen Produkten. Sie und ihre Abbauprodukte gelangen - trotz freiwilligem Verzicht der Industrie auf ihre Verwendung - immer noch in hohem Maße in die Umwelt, vor allem in Oberflächengewässer.

Zahlreiche Studien ergaben, daß bei der Biotransformation von Alkylphenolpolyethoxylaten verschiedene stark persistente Metabolite gebildet werden, die z.T. einen ausgeprägten lipophilen Charakter haben und für aquatische Organismen eine deutlich höhere Toxizität als die Ausgangsverbindungen aufweisen. Zusätzlich konnte gezeigt werden, daß langkettige Alkylphenole, Alkylphenolmonoethoxylate, Alkylphenoldiethoxylate und deren Carbonsäuren östrogenwirksam sind.

In aquatischen Systemen wurde die Bioakkumulation von Metaboliten der Alkylphenolpolyethoxylate nachgewiesen; makrophytische Algen, Muscheln und Fische reichern diese Substanzen in ihren Geweben an, die Biokonzentrationsfaktoren lagen in einem Bereich von 200 bis 10.000. So werden z.B. für Nonylphenol experimentelle BCF von 281, 1.300 und 3.400 angegeben [HSDB, 1996].

Die Tatsache, daß eine Bioakkumulation festgestellt wurde, spricht für die Möglichkeit, daß sich Alkylphenolpolyethoxylate und/oder ihre Abbauprodukte wie Nonylphenol über die Nahrungskette im Menschen anreichern können.

Im Rahmen dieses Projekts sollten analytische Methoden, die die Erfassung von Alkylphenolen und Alkylphenolethoxylaten in biologischen Matrices ermöglichen, entwickelt und zur Untersuchung von Probenmaterial der Umweltprobenbank des Bundes eingesetzt werden.

3 Aufgabenstellung

Es sollte ein analytisches Verfahren adaptiert und weiterentwickelt werden, welches die Erfassung von Alkylphenolen (AP) und Alkylphenolethoxylaten (APEO) in biologischen Matrices ermöglicht. Auf der Basis dieses Verfahrens sollte der AP/APEO-Gehalt in 93 biologischen Proben bestimmt werden. Als Probenmaterial aus marinen und limnischen Ökosystemen wurden Blasentang, Miesmuschel, Aalmuttermuskulatur, Silbermöwenei, Dreikantmuschel und Brassenmuskulatur aus der Umweltprobenbank (UPB) des Bundes zur Verfügung gestellt. Es handelte sich um nach den Standardarbeitsanweisungen der Umweltprobenbank gesammeltes, aufbereitetes und homogenisiertes Probenmaterial, das in Portionen zu je etwa 8 g über flüssigem Stickstoff in speziellen Kryobehältern gelagert war.

Das Probenmaterial wurde im Juli 1998 bzw. Juni 1999 vom Lager der UPB im Forschungszentrum Jülich abgeholt. Dabei wurden sowohl der Transport als auch die weitere Lagerung bis zur Analyse gemäß den Vorgaben der Standardarbeitsanweisungen der UPB durchgeführt.

3.1 Proben aus marinen Ökosystemen

Proben der folgenden Matrices und Probenahmeflächen (PNF) aus marinen Ökosystemen wurden auf Alkylphenole (AP) und Alkylphenolethoxylate (APEO) untersucht:

Blasentang

PNF Eckwarderhörne im Niedersächsischen Wattenmeer (Jadebusen),
Jahrgänge 1985, 87, 89, 91, 93, 94, 95 und 1996.

PNF List/südlicher Hafen und List/Königshafen im Schleswig-Holsteinischen Wattenmeer,
Jahrgänge 1985, 87, 89, 91 (südlicher Hafen), 93, 94, 95 und 1996 (Königshafen).

Miesmuschel

PNF Eckwarderhörne im Niedersächsischen Wattenmeer (Jadebusen),
Jahrgänge 1985, 86, 88, 90, 92, 93, 94, 95 und 1996.

PNF List/südlicher Hafen und List/Königshafen im Schleswig-Holsteinischen Wattenmeer
Jahrgänge 1986, 88, 90, 92 (südlicher Hafen), 92, 93, 94, 95 und 1996 (Königshafen).

PNF Darßer Ort aus der Vorpommerschen Boddenlandschaft (Halbinsel Darß),
Jahrgänge 1992, 93, 94, 95 und 1996.

Aalmuttermuskulatur

PNF Eckwarderhörne im Niedersächsischen Wattenmeer (Jadebusen),
Jahrgänge 1994, 95 und 1996.

Silbermöwenei

PNF Mellum im Niedersächsischen Wattenmeer (Jadebusen),
Jahrgänge 1988, 90, 92, 94, 95, 96 und 1998.

PNF Trischen (Nordsee),
Jahrgänge 1988, 90, 92, 94, 96 und 1998.

PNF Heuwiese (Nationalpark Vorpommersche Boddenlandschaft),
Jahrgänge 1991, 93, 96 und 1998.

3.2 Proben aus limnischen Ökosystemen

Proben der folgenden Matrices und Probenahmeflächen (PNF) aus limnischen Ökosystemen wurden auf Alkylphenole (AP) und Alkylphenolethoxylate (APEO) untersucht:

Dreikantmuschel

PNF Blankenese / Elbe des Jahrgangs 1996,

PNF Bimmen, Koblenz, Iffezheim und Weil / Rhein des Jahrgangs 1996,

PNF Rehlingen und Gündingen / Saar des Jahrgangs 1995.

Brassenmuskulatur

PNF Prossen, Zehren, Barby, Cumlosen und Blankenese / Elbe des Jahrgangs 1996,

PNF Wettin / Saale der Jahrgänge 1996 und 1998,

PNF Dessau / Mulde der Jahrgänge 1996 und 1998,

PNF Bimmen, Koblenz, Iffezheim und Weil / Rhein des Jahrgangs 1996,

PNF Rehlingen und Gündingen / Saar des Jahrgangs 1996,

PNF Rehlingen / Saar der Jahrgänge 1992, 94, 95, 97 und 1998,

PNF Gündingen / Saar der Jahrgänge 1992, 94, 95, 97 und 1998,

PNF Belauer See (Bornhöved) der Jahrgänge 1992 und 1997.

4 Analytisches Verfahren

Das Verfahren dient zur quantitativen Bestimmung von Alkylphenolen (AP) und Alkylphenol-ethoxylaten (APEO) in organischen Matrices mittels GC/MS/MS. Bei den AP und APEO handelt es sich um die folgenden Einzelverbindungen:

Substanz	Abkürzung
4-Nonylphenol	4NP
4-Nonylphenolmonoethoxylat	4NP1EO
4-Nonylphenoldiethoxylat	4NP2EO
4- <i>tert.</i> -Octylphenol	4tOP
4- <i>tert.</i> -Octylphenolmonoethoxylat	4tOP1EO
4- <i>tert.</i> -Octylphenoldiethoxylat	4tOP2EO

4.1 Zusammenfassende Beschreibung des Verfahrens

Ausgangsmaterialien für das analytische Verfahren waren tiefgefrorene, gemahlene Proben der Umweltprobenbank des Bundes. Nach dem Auftauen wurden aliquote Teile der Probe mit Natriumsulfat (Na_2SO_4) in einem Achatmörser verrieben, mit den internen Standards (IS) versetzt und anschließend mittels „Beschleunigter Lösemittelextraktion“, (accelerated solvent extraction, ASE) mit dem Lösungsmittelgemisch Cyclohexan/Ethylacetat (95+5) bei 100°C extrahiert. Der Extrakt wurde durch Abblasen mit Stickstoff (N_2) eingengt und dann durch folgende Clean-up-Schritte gereinigt:

- Gelpermeationschromatografie (GPC) an Bio-Beads S-X3 mit dem Elutionsgemisch Dichlormethan/Cyclohexan;
- GPC an Bio-Beads S-X3 mit dem Elutionsgemisch Cyclohexan/Ethylacetat;
- Solid Phase Extraction (SPE) an BakerBond Amino.

Der aufgereinigte Extrakt wurde mit N_2 zur Trockne abgeblasen und mittels MSTFA (*N*-Methyl-*N*-trimethylsilyltrifluoracetamid) derivatisiert. Die gebildeten Trimethylsilylether (TMS-Ether) der Analyten wurden dann gaschromatografisch getrennt und mittels Ion-Trap-GC/MS/MS analysiert.

Die Einwaage der Proben mußte an die zu erwartenden Analyt-Gehalte und die Art der Matrix angepaßt werden. Erhöhte Probenmengen führten zu einer Überbelastung der Clean-up- und Meßsysteme und somit zu unkontrollierten Substanzverlusten oder Fehlmessungen.

Die Alkylphenoldiethoxylate 4NP2EO und 4tOP2EO ließen sich auch mit dem aufwendigen Clean-up nicht vollständig von der Matrix abtrennen. Dies führte zu großen Überlagerungen der Analyten mit verbleibender Matrix, so daß trotz Messung mit GC/MS/MS keine korrekte Bestimmung möglich war. Außerdem mußte das Extraktionsmittel in der ASE polarer eingestellt werden, damit eine vollständige Extraktion möglich wurde. Dies wiederum hatte eine erhöhte Extraktion von Matrix zur Folge, so daß auch die Bestimmung der AP und AP1EO gestört wurde.

4.2 Bezugskalibrierungen

4.2.1 Bezugssubstanzen und interne Standards

Als Bezugssubstanzen für 4tOP und 4NP wurden Produkte der Fa. Dr. Ehrenstorfer GmbH eingesetzt (siehe Tabelle 26). Im Gegensatz zu den Alkylphenolen, waren deren Ethoxylate mit einer oder zwei Ethoxylat-Gruppen in reiner Form nicht verfügbar. Als Bezugssubstanzen wurden daher die technischen Produkte Marlophen 82 (ethoxyliertes, verzweigtes NP mit durchschnittlich 2 Ethoxylat-Gruppen, Fa. Contensio) und Igepal CA-210 (Gemisch von 4tOP1EO und 4tOP2EO, Fa. Aldrich) eingesetzt. Die prozentuale Zusammensetzung dieser technischen Produkte bezüglich der Verteilung der Ethoxylatgruppen war über die Produktinformationen der Hersteller nicht erhältlich. Die Zusammensetzung der Produkte entsprechend der Zielsubstanzen 4NP1EO (4NP2EO) und 4tOP1EO (4tOP2EO) wurde daher im IUCT ermittelt (nächster Abschnitt).

Da deuterierte oder „¹³C-markierte,, Verbindungen der Analyten als interne Standards (IS) ebenfalls nicht verfügbar waren, wurden Verbindungen mit „normaler,, (=unverzweigter) Alkylkette als IS eingesetzt (siehe Tabelle 26). Die IS ließen sich untereinander und von den Analyten abtrennen und treten in Umweltproben nicht auf.

Tabelle 26: Bezugssubstanzen und interne Standards zur AP/APEO-Analytik

Substanz	Abkürzung	Hersteller	Produkt-Nr.	Reinheit
4-tert.-Octylphenol	4tOP	Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg	C 157121	99,5%
4-Nonylphenol	4NP	Dr. Ehrenstorfer GmbH	C 156301	(technisch)
Marlophen 82	-	Contensio (Hüls)	-	-
Igepal CA-210	-	Aldrich	23,856-2	-
4-n-Nonylphenol (IS 1)	4nNP	Dr. Ehrenstorfer GmbH	C 156300	98,8%
4-n-Nonylphenol-monoethoxylat (IS 2)	4nNP1EO	Promochem GmbH, Wesel	DET 020	99+%

4.2.2 Zusammensetzung der Bezugssubstanzen Marlophen 82 und Igepal CA-210

Die prozentuale Zusammensetzung der technischen Gemische Marlophen 82 und Igepal CA-210 bezüglich der Verteilung ihrer Ethoxylatgruppen wurde mittels Gaschromatografie (GC) untersucht. Die Zielsubstanzen 4NP1EO, 4NP2EO sowie 4tOP1EO und 4tOP2EO wurden nach Silylierung mit MSTFA mittels GC-FID und GC-AED auf den Kohlenstoffspuren C_{193nm} und C_{248nm} sowie der Siliziumspur Si_{252nm} analysiert. Nach Integration der einzelnen Substanzen oder Substanzgruppen wird die Berechnung entsprechend einer %-Methode vorgenommen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 27 dargestellt.

Tabelle 27: Prozentuale Zusammensetzung von Marlophen 82 und Igepal CA-210 bezüglich der Verteilung der Ethoxylatgruppen

Technisches Gemisch	Substanz APEO	GC-AED			GC-FID
		C-193 _{nm}	C-248 _{nm}	Si-252 _{nm}	
Marlophen 82	4NP1EO	23,8%	24,5%	29,0%	22,4%
Marlophen 82	4NP2EO	42,1%	42,7%	44,3%	36,0%
Marlophen 82	4NP3EO	21,5%	21,7%	18,0%	19,1%
Igepal CA-210	4tOP1EO	77,6%	78,1%	84,8%	78,9%
Igepal CA-210	4tOP2EO	22,4%	22,0%	15,2%	21,1%

Die Ergebnisse der einzelnen Detektionsverfahren waren teilweise nicht gut vergleichbar, besonders das über die Siliziumspur Si_{252nm} erhaltene Resultat wich stark von den anderen Ergebnissen ab.

Die GC-FID- und die GC-AED-Ergebnisse auf der Kohlenstoffspur wiesen im Gegensatz hierzu besonders für 4tOP1EO und 4tOP2EO gute Übereinstimmungen auf. Diese, auf der Anzahl der C-Atome im Molekül basierenden Resultate zeigten, daß eine Korrektur der Ergebnisse anhand der C-Anzahl notwendig war.

Eine Korrektur der Ergebnisse kann jedoch vermieden werden, wenn die Verteilung der Ethoxylatgruppen über das Si_{252nm}-Signal ermittelt wird, da durch Silylierung, d.h. Bildung der TMS-Ether, in jede Verbindung nur ein Si-Atom eingeführt wird. Die fett gekennzeichneten Werte in Spalte 5 der Tabelle 27 wurden daher zur Quantifizierung herangezogen.

4.3 GC/MS/MS-Analytik

Um die Analyten in ausreichend niedriger Konzentration bestimmen zu können, muß ein Analysenverfahren mit hoher Empfindlichkeit eingesetzt werden. Gegenüber der für die Analyten häufig angewandten Normalphasen-HPLC mit Fluoreszenz- [MACKAY *et al.*, 1997] oder UV-Detektion [AHEL & GIGER, 1985] in Abwässern liefert die GC/MS eine absolute geringere Bestimmungsgrenze. Mit der MS/MS-Technik kann die Bestimmungsgrenze aufgrund eines verbesserten Signal/Rausch-Verhältnisses und der Ausblendung von Matrix weiter verringert werden.

Damit eine gaschromatografische Bestimmung in diesem niedrigen Konzentrationsbereich ohne adsorptive Verluste möglich wurde, mußten die polaren Analyten vor der GC/MS-Analyse derivatisiert werden.

4.3.1 Derivatisierung

Polare Analyten (z.B. Alkohole oder Säuren) werden für gaschromatografische Bestimmungen häufig derivatisiert, d.h. die Polarität der funktionellen Gruppe wird z.B. durch Silylierung umgekehrt. Die Vorteile sind:

- deutliche Reduzierung von Adsorptionseffekten,
- die Analyten können in einer unpolaren Kapillarsäule chromatografiert und so deutlich empfindlicher nachgewiesen werden.

Für die Derivatisierung der Hydroxy-Gruppe der AP und APEO hat sich das Silylierungsmittel **MSTFA** (*N*-Methyl-*N*-trimethylsilyltrifluoracetamid, CAS-# 24589-78-4) bewährt. Es werden die stabilen Trimethylsilylether (TMS-Ether) der Analyten gebildet. Das MSTFA dient gleichzeitig als Lösungsmittel und kann direkt in ein GC/MS-System injiziert werden.

Die Auswirkungen der Silylierung auf die chromatografische Auflösung und den Empfindlichkeitsgewinn ist in Abbildung 13 für Marlophen 82 (4NPxEO) dargestellt.

Overlay Plots

Plot 1: d:\saturn98\apeo\s14_01.ms RIC
Plot 2: d:\saturn98\apeo\s14_02.ms RIC

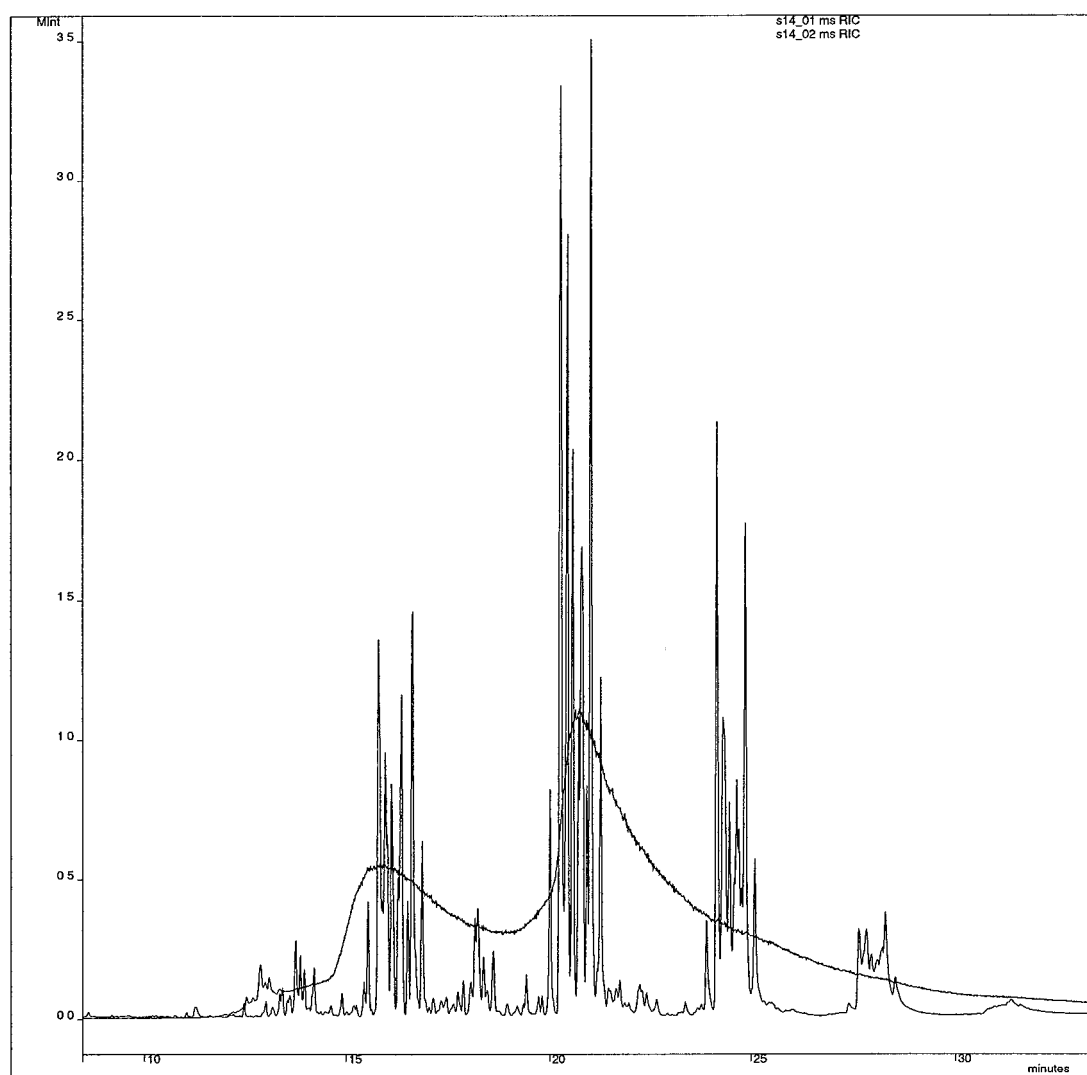


Abbildung 13: Vergleich von Marlophen 82 als technisches Produkt (Chromatogramm A) und in derivatisierter Form als TMS-Ether (Chromatogramm B)
(Der Gehalt im technischen Produkt ist um den Faktor 4 höher als bei den TMS-Ethern!)

4.3.2 CID-Prozeß

Im MS/MS-Prozeß werden sogenannte Eltern-Ionen aus dem Massenspektrum des Analyten isoliert und dann einem weiteren Zerfall, dem sogenannten **CID-Prozeß** (collision induced dissociation) unterworfen. Es wird ein sogenanntes Tochtterspektrum des Eltern-Ions erzeugt.

Die CID-Parameter sind substanz- und geräteabhängig und müssen daher für jedes Eltern-Ion und jede Substanz optimiert werden.

Für die Bestimmung von Einzelverbindungen oder Substanzen mit „gleichem„ Massenspektrum wird in der Regel das intensivste Ion (base peak) aus dem Spektrum als Eltern-Ion für den MS/MS-Prozeß ausgewählt.

Technisches Nonylphenol und dessen Ethoxylate sind jedoch Gemische isomerer Verbindungen, bei denen die Nonylkette unterschiedlich verzweigt ist. Im Gaschromatogramm spalten sich die technischen Gemische in ca. 8 isomere Verbindungen mit unterschiedlichen Massenspektren auf. Da die Zahl der Eltern-Ionen meßtechnisch begrenzt ist, wurden sie für den MS/MS-Prozeß so ausgewählt, daß der „chromatografische Fingerprint„ der technischen Gemische möglichst wenig verändert wurde.

Eine weitere Änderung des „Fingerprints„ wird durch die Auswahl der ebenso begrenzten Quantifizierungsmassen aus den Tochtterspektren hervorgerufen.

In den Abbildungen 14 und 15 sind die Änderungen des Fingerprints für 4NP und für 4NP1EO dargestellt.

Overlay Plots

Plot 1: e:\apeo_6\fingerp4.ms RIC
Plot 2: e:\apeo_6\fingerp4.ms Masses: 207+221+235
Plot 3: e:\apeo_6\fingerp2.ms Masses: 163+179

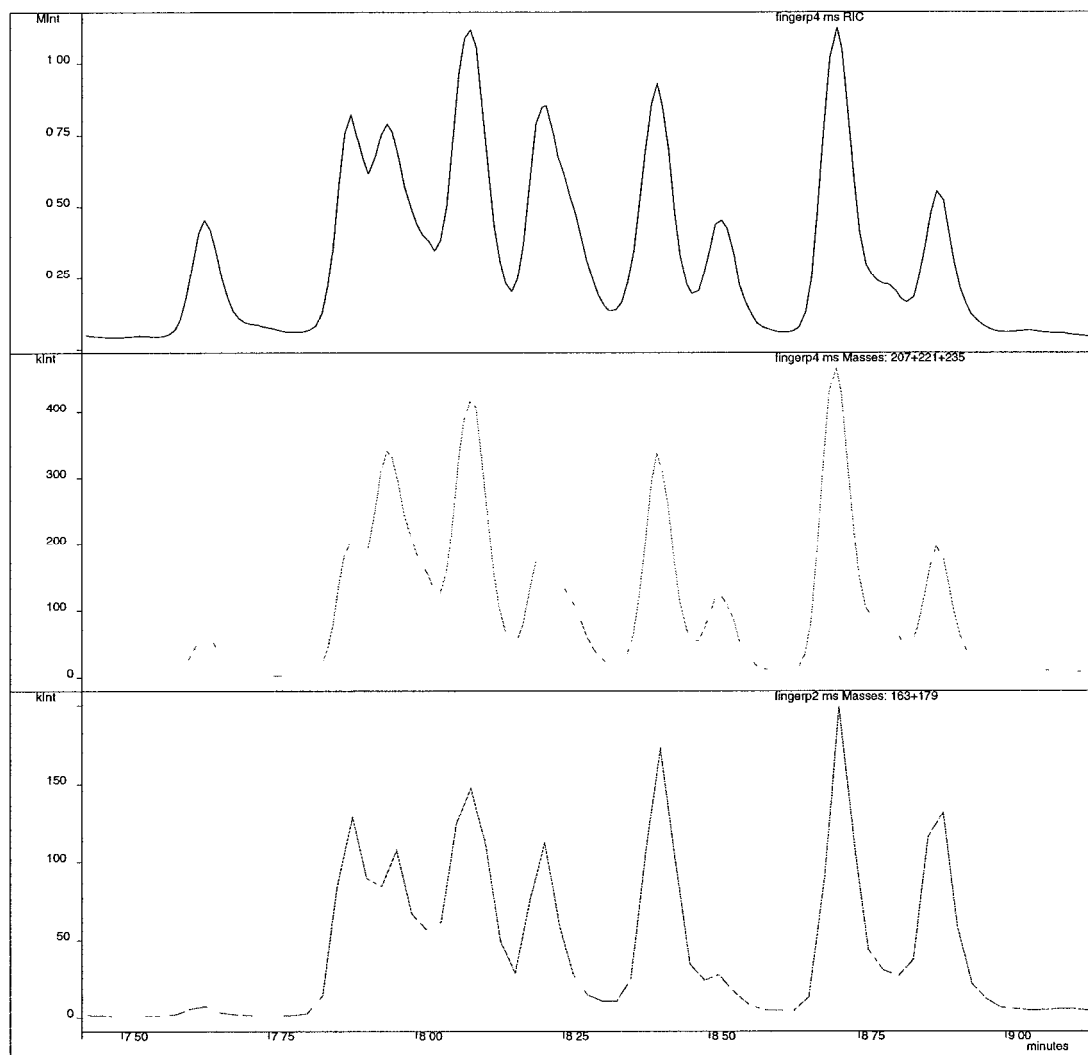


Abbildung 14: Änderung des Fingerprints für 4NP durch den MS/MS-Prozeß:
oberes Chromatogramm: 4NP-Fingerprint im „full scan mode„: 70-380 m/z;
mittleres Chromatogramm: 4NP-Fingerprint der Eltern-Ionen;
unteres Chromatogramm: 4NP-Fingerprint der integrierten Tochter-Ionen

Overlay Plots

Plot 1: e:\apeo_6\fingerp4.ms RIC
Plot 2: e:\apeo_6\fingerp4.ms Masses: 251+265+279
Plot 3: e:\apeo_6\fingerp2.ms Masses: 207+221

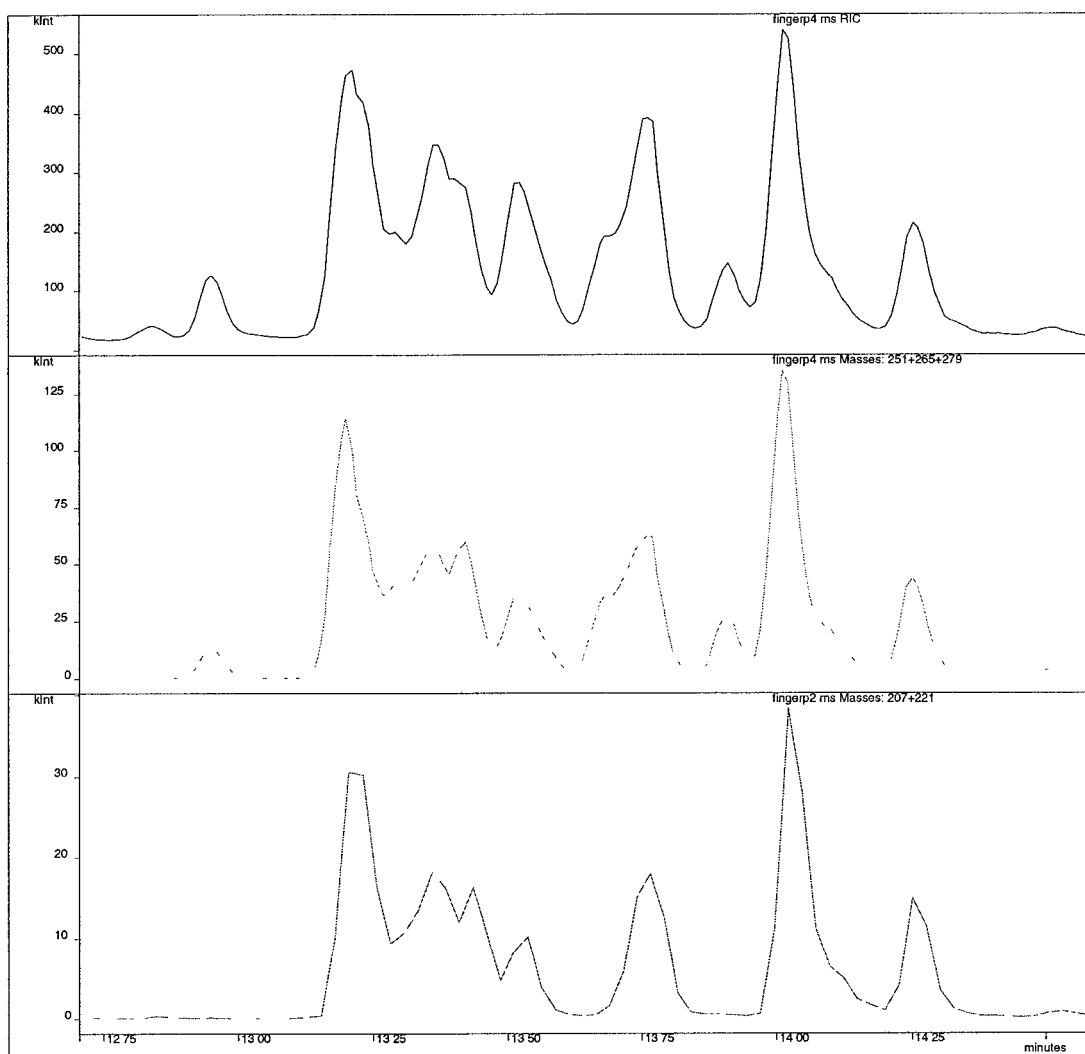


Abbildung 15: Änderung des Fingerprints für 4NP1EO durch den MS/MS-Prozeß:
oberes Chromatogramm: 4NP-Fingerprint im „full scan mode“; 70-380 m/z;
mittleres Chromatogramm: 4NP-Fingerprint der Eltern-Ionen;
unteres Chromatogramm: 4NP-Fingerprint der integrierten Tochter-Ionen

4.4 Durchführung der Bezugskalibrierungen

Zur Aufstellung der Bezugskalibrierungen wurden aufsteigende Mengen (Volumina) der Analyten direkt im GC-Microvial mit 50 µl MSTFA versetzt, eine Stunde bei 70°C derivatisiert und dann entsprechend der Verfahrens-SOP gemessen. Die Darstellung des Peakflächenverhältnisses ($\text{PFV} = \frac{\text{Peakfläche Analyt}}{\text{Peakfläche IS}}$) gegen die Analytmengen ergab die Bezugskalibrierung (Grundkalibrierung).

Aus der Bezugskalibrierung wurden zum einen die Verfahrenskenndaten ermittelt und zum anderen nach Abzug des Verfahrensleerwertes die Massenkonzentration der Analyten in µg/kg Frischgewicht (FG) errechnet. Die Zulässigkeit, daß die Analysenergebnisse aus der Grundkalibrierung errechnet werden können, ergab sich aus den durchgeführten Matrixkalibrierungen (siehe Punkt 5.2). Eine Korrektur der Ergebnisse mit der Wiederfindungsrate (WFR) wurde nicht vorgenommen.

5 Qualitätssicherung

Zur Analytik von AP/APEO aus organischen Matrices stand kein standardisiertes Referenzmaterial zur Überprüfung der Richtigkeit zur Verfügung. Auch Regelkarten waren für die kleinen Analysenserien aufgrund des hohen Zeitaufwandes kein sinnvolles Mittel zur Qualitätskontrolle. Zur Sicherung der Qualität wurden daher für die Matrices Miesmuschel, Brassenmuskulatur, Blasentang und Silbermöwenei Matrix-Kalibrierungen durchgeführt.

Das Meßsystem selbst wurde fortwährend mit Kontrollproben (derivatisierte Standards) überprüft und ggf. Servicemaßnahmen eingeleitet oder eine neue Kalibrierung durchgeführt.

In jeder Probenserie wurde mindestens ein Verfahrensleerwert aufgearbeitet und analysiert. Die erhaltenen „Leerwerte“, wurden vor der Berechnung der Analytgehalte von den Meßergebnissen der Proben subtrahiert.

Verfahrenskenndaten, Verfahrensleerwerte, Matrixkalibrierungen und die regelmäßige Überprüfung und Wartung des GC/MS-Systems bildeten somit die Grundlage der Qualitätssicherung zur Bestimmung von AP/APEO in organischen Matrices.

Die Extraktionstemperatur ist (neben dem Lösungsmittel) der Parameter in der ASE, der für jeden Anwendungsfall optimiert werden muß [BÖHMER & BAADER, 1999]. Zur weiteren Sicherung der Analysenrichtigkeit wurde für zwei der zu untersuchenden Umweltmatrices eine entsprechende Optimierung vorgenommen.

5.1 Verfahrenskenndaten

Je nach Substanz, aber auch in Abhängigkeit vom „kalibrierten“, Massenbereich oder des Zustandes des GC/MS-Systems wurden für die Analyten lineare oder quadratische Funktionsverläufe gemessen. Ebenso wie die Funktionsverläufe sind auch die Nachweisgrenzen (NWG) und die Bestimmungsgrenzen (BG) von diesen Faktoren abhängig. Die BG des Verfahrens kann zudem oberhalb des nach DIN 32 645 berechneten Wertes liegen, wenn die gemessenen Verfahrensleerwerte oberhalb dieser BG liegen oder die verbleibende Matrix die Empfindlichkeit des Meßsystems verringert.

Zum Vergleich von Analysemethoden kann die Verfahrensstandardabweichung (V_{xo}) herangezogen werden. In der Tabelle 28 sind die Ableitung der BG und die Verfahrensstandardabweichungen der linearen AP/APEO-Kalibrierfunktionen zusammengefaßt.

Die Unsicherheit des Analyseergebnisses beruht bei Einzelbestimmungen (bei nur einer Aufarbeitung der Probe) nur auf den Abweichungen der Kalibrierfunktion. Die Berechnung der prozentualen Abweichung ergab, gemittelt über alle gemessenen Kalibrierfunktionen, für den Datenswerpunkt (Mitte der Massen-Achse) und mit einer Sicherheit von $P=95\%$ die in Spalte 6 der Tabelle 28 aufgelisteten Werte ($=95\%$ -Vertrauensbereich (VB) in x).

Tabelle 28: Verfahrenskennndaten der linearen AP/APEO-Kalibrierfunktionen

Substanz AP/APEO	BG DIN 32645 (Minimum) [$\mu\text{g/kg FG}$]	BG (Leerwert) [$\mu\text{g/kg FG}$]	BG * (abgeleitet) [$\mu\text{g/kg FG}$]	V_{xo} (Mittelwert) [%]	VB 95 % in x (Mittelwert) [%]
4tOP	0,10	0,13	0,2	$6,8 \pm 1,3$	$10,6 \pm 3,1$
4NP	0,57	1,62	2,0	$4,5 \pm 1,9$	$7,6 \pm 3,5$
4tOP1EO	0,13	0,04	0,2	$7,0 \pm 3,9$	$7,4 \pm 3,7$
4NP1EO	0,89	0,41	1,5	$4,9 \pm 3,4$	$4,7 \pm 3,2$

* berechnet für eine Probeneinwaage von ca. 5 g

Die Werte für die Bestimmungsgrenze lagen für 4NP und 4NP1EO höher als bei den entsprechenden 4tOP-Verbindungen. Dies war auf eine Reduzierung der Empfindlichkeit zurückzuführen, da die Isomerengemische nicht in einem Peak, sondern über einen Retentionsbereich von ca. 1 min von der GC-Säule eluierten.

Die BG für 4tOP und 4NP wurden durch den Verfahrensleerwert begrenzt. Für 4tOP1EO und 4NP1EO lagen die Verfahrensleerwerte unterhalb der BG nach DIN 32 645. Die BG für 4NP1EO mußte jedoch weiter angehoben werden, da verbleibende Matrix das „Rauschen“, im Chromatogramm und somit auch die Bestimmungsgrenze erhöhte.

Für die Matrix „Silbermöwenei“, mußte die Probeneinwaage aufgrund des hohen extrahierten Matrixanteiles auf unter 1 g reduziert werden. Die abgeleiteten BG lagen daher für diese Matrix um den Faktor 5 höher.

5.2 Matrixkalibrierungen

Zur Aufstellung der Matrixkalibrierungen wurde eine größere Menge (ca. 20 g) der zu testenden Matrix in fünf gleiche Teilproben geteilt. Vier dieser Teilproben wurden mit ansteigenden Mengen der Analyten aufgestockt und dann entsprechend der Standardarbeitsanweisung aufgearbeitet und analysiert. Die erhaltenen Ergebnisse wurden dann mit der Grundkalibrierung durch Aufstellung einer Wiederfindungsfunktion (WFF) verglichen. Läuft die WFF parallel zur Grundkalibrierung, so liegen keine systematischen Fehler vor. Aus dem Vergleich der zugesetzten und der gefundenen Analytmenge wurde zudem eine mittlere Wiederfindungsrate (WFR) berechnet. In Abbildung 16 ist die WFF für 4NP und die Matrix Brassenmuskulatur dargestellt, die WFR der durchgeführten Matrixkalibrierungen sind in der Tabelle 29 aufgelistet.

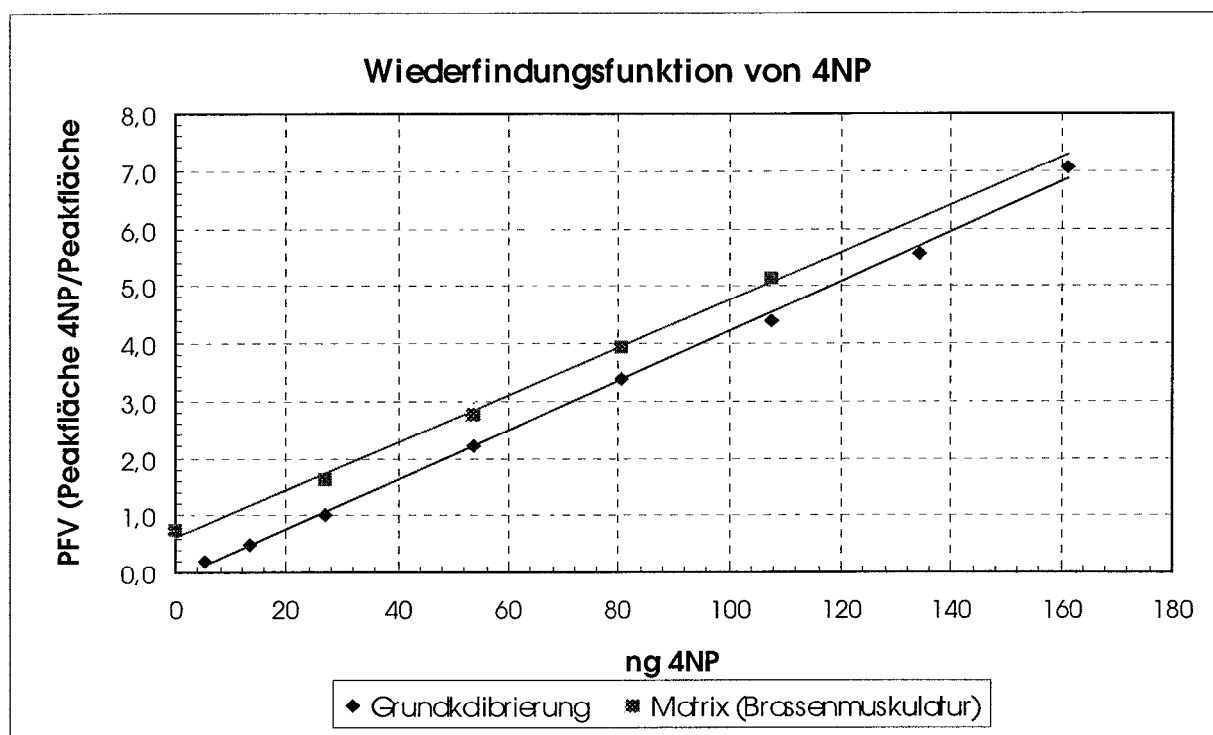


Abbildung 16: Wiederfindungsfunktion (WFF) für 4NP und die Matrix Brassenmuskulatur

Tabelle 29: WFR der durchgeführten Matrixkalibrierungen

Matrix	Wiederfindungsraten (WFR) in %			
	4tOP	4NP	4tOP1EO	4NP1EO
Miesmuschel	118	138	84	83
Brassenmuskulatur	76	101	107	111
Blasentang	126	117	116	115
Silbermöwenei	143	132	119	89

Die gemittelten WFR (n=4) der Matrixkalibrierungen lagen zwischen 76 und 143%. Bezogen auf den aufgestockten Konzentrationsbereich im unteren $\mu\text{g/kg}$ -Bereich und die möglichen Inhomogenitäten der Proben (z.B. Brassenmuskulatur), wurden die WFR für die Quantifizierung von Umweltproben als ausreichend bewertet. Sie wurden jedoch nicht mit ins Analysenergebnis eingerechnet.

5.3 Optimierung der ASE-Temperatur

Zur Optimierung der ASE-Temperatur wurde wieder eine größere Menge der entsprechenden Matrix in gleiche Teilproben geteilt und entsprechend der Standardarbeitsanweisung, aber bei unterschiedlichen ASE-Temperaturen analysiert. Der maximale Analytgehalt bei ASE-Temperaturen von 70, 100 und 130°C ergab dann die optimierte ASE-Extraktionstemperatur. Für die Matrices Miesmuschel und Blasentang wurden die folgenden ASE-Temperaturen ermittelt (siehe Tabelle 30).

Tabelle 30: Optimierung der ASE-Temperatur

Matrix	Optimierte ASE-Temperaturen [°C]			
	4tOP	4NP	4tOP1EO	4NP1EO
Miesmuschel	70	130	100	100
Blasentang	Analysenergebnisse: < Bestimmungsgrenze			

Für die Matrix Miesmuschel ergab sich im Mittel eine optimale ASE-Temperatur von 100°C. Die Analysenergebnisse für Blasentang lagen alle unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG). Da bei einer Temperatur von 130°C im Vergleich zu 100°C deutlich mehr störende Matrix extrahiert wurde, wurde für alle Matrices eine ASE-Temperatur von 100°C festgelegt.

6 Analysenergebnisse

6.1 Marine Ökosysteme

Blasentang (Fucus vesiculosus)

Tabelle 31: Ergebnisse Blasentang (Angaben in µg/kg FG)

Jahrgang	PNF	4tOP	4NP	4tOP1EO	4NP1EO
BG		0,2	2,0	0,2	1,5
1985	Eckwarderhörne	0,5	3,8	< BG	2,5
1987		0,3	< BG	< BG	< BG
1989		0,2	< BG	< BG	< BG
1991		0,2	< BG	< BG	< BG
1993		0,4	2,3	< BG	< BG
1994		0,2	< BG	< BG	< BG
1995		0,2	< BG	< BG	< BG
1996		0,2	2,6	< BG	< BG
1985	List/südl. Hafen	< BG	< BG	< BG	< BG
1987		< BG	< BG	< BG	< BG
1989		< BG	< BG	< BG	< BG
1991		0,3	< BG	< BG	< BG
1993	List/Königshafen	< BG	< BG	< BG	< BG
1994		< BG	< BG	< BG	< BG
1995		< BG	< BG	< BG	< BG
1996		< BG	< BG	< BG	< BG

Miesmuschel (*Mytilus edulis*)

Tabelle 32: Ergebnisse Miesmuschel (Angaben in µg/kg FG)

Jahrgang	PNF	4tOP	4NP	4tOP1EO	4NP1EO
BG		0,2	2,0	0,2	1,5
1985	Eckwarderhörne	0,5	9,7	< BG	12,9
1986		0,3	5,7	< BG	2,9
1988		0,3	7,7	< BG	4,0
1990		0,3	4,6	< BG	1,7
1992		0,3	3,5	< BG	< BG
1993		0,3	3,5	< BG	< BG
1994		0,2	4,4	< BG	< BG
1995		< BG	3,8	< BG	< BG
1996		0,3	5,2	< BG	< BG
1986	List/südl. Hafen	0,3	3,2	< BG	< BG
1988		0,2	4,4	< BG	< BG
1990		< BG	2,5	< BG	< BG
1992		0,2	2,8	< BG	< BG
1992	List/Königshafen	0,2	2,5	< BG	< BG
1993		0,2	3,2	< BG	< BG
1994		0,2	4,0	< BG	< BG
1995		< BG	4,2	< BG	< BG
1996		< BG	4,5	< BG	< BG
1992	Darßer Ort	0,3	2,5	< BG	< BG
1993		< BG	2,9	< BG	< BG
1994		0,2	2,8	< BG	1,7
1995		< BG	2,7	< BG	< BG
1996		< BG	3,4	< BG	< BG

Aalmuttermuskulatur (*Zoarcetes viviparus*)

Tabelle 33: Ergebnisse Aalmuttermuskulatur (Angaben in µg/kg FG)

Jahrgang	PNF	4tOP	4NP	4tOP1EO	4NP1EO
BG		0,2	2,0	0,2	1,5
1994	Jadebusen	0,5	< BG	< BG	< BG
1995		0,5	< BG	< BG	< BG
1996		0,8	6,4	< BG	2,0

Silbermöwenei (*Larus argentatus*)

Tabelle 34: Ergebnisse Silbermöwenei (Angaben in µg/kg FG)

Jahrgang	PNF	4tOP	4NP	4tOP1EO	4NP1EO
BG *		1	10	1	7,5
1988	Mellum	< BG	< BG	< BG	< BG
1990		< BG	< BG	< BG	< BG
1992		< BG	< BG	< BG	< BG
1994		< BG	< BG	< BG	< BG
1995		< BG	< BG	< BG	< BG
1996		< BG	< BG	< BG	< BG
1998		< BG	< BG	< BG	< BG
1988	Trischen	< BG	< BG	< BG	< BG
1990		< BG	< BG	< BG	< BG
1992		< BG	< BG	< BG	< BG
1994		< BG	< BG	< BG	< BG
1996		< BG	< BG	< BG	< BG
1998		< BG	< BG	< BG	< BG
1991	Heuwiese	1,1	< BG	< BG	< BG
1993		< BG	< BG	< BG	< BG
1996		< BG	< BG	< BG	< BG
1998		< BG	< BG	< BG	< BG

* BG für die Matrix Silbermöwenei um den Faktor 5 erhöht (siehe 5.1).

Bis auf einen Wert (PNF Heuwiese) lagen alle Ergebnisse der Matrix Silbermöwenei unterhalb der Bestimmungsgrenze.

6.2 Limnische Ökosysteme

Dreikantmuschel (*Dreissena polymorpha*)

Tabelle 35: Ergebnisse Dreikantmuschel (Angaben in µg/kg FG)

Jahrgang	Fluß	PNF	4tOP	4NP	4tOP1EO	4NP1EO
BG			0,2	2,0	0,2	1,5
1996	Rhein	Weil	1,0	50,7	0,3	38,8
1996		Iffezheim	0,9	42,4	0,3	23,4
1996		Koblenz	0,8	26,3	0,4	19,0
1996		Bimmen	1,1	25,8	0,5	21,7
1995	Saar	Güdingen	1,8	85,8	0,6	53,4
1995		Rehlingen	2,3	94,9	0,4	31,3
1996	Elbe	Blankenese	0,7	32,6	< BG	6,4

Brassenmuskulatur (*Abramis brama*)

Tabelle 36: Ergebnisse Brassenmuskulatur (Angaben in µg/kg FG)

Jahr	Fluß	PNF	4tOP	4NP	4tOP1EO	4NP1EO
<i>BG</i>			0,2	2,0	0,2	1,5
1996	Elbe	Prossen	0,4	6,0	< BG	5,1
1996		Zehren	0,2	3,0	< BG	5,7
1996		Barby	0,3	8,7	< BG	7,9
1996		Cumlosen	0,3	3,9	< BG	3,4
1996		Blankenese	0,3	4,0	< BG	3,5
1996	Rhein	Weil	0,8	19,9	0,3	45,4
1996		Iffezheim	0,9	10,9	0,4	35,6
1996		Koblenz	0,4	5,4	0,2	12,9
1996		Bimmen	0,2	3,6	< BG	3,6
1996	Saale	Wettin	0,8	25,6	0,2	27,4
1998			0,5	10,4	< BG	7,4
1996	Mulde	Dessau	0,3	2,8	< BG	5,0
1998			0,3	< BG	< BG	< BG
1992	Saar	Güdingen	4,3	64,9	3,5	259
1994			5,5	112	2,6	324
1995			2,0	67,5	1,1	207
1996			3,7	70,0	3,6	206
1997			2,1	28,3	1,4	134
1998			1,2	31,2	1,5	148
1992		Rehlingen	5,5	65,4	1,6	74,8
1994			3,3	30,4	0,6	40,7
1995			2,3	33,2	0,5	33,1
1996			2,8	34,4	1,0	43,8
1997			1,8	18,8	0,3	18,4
1998			3,2	30,2	0,3	36,8
1992	Belauer See	Bornhöved	< BG	< BG	< BG	< BG
1997			< BG	< BG	< BG	< BG

7 Diskussion des analytischen Verfahrens

Die GC/MS ist ein kalibrierfähiges Analysenverfahren, d.h. das Meßsystem muß mit der zu bestimmenden Substanz kalibriert werden. Voraussetzung hierfür ist, daß die zu analysierende Substanz mit einer definierten Reinheit bzw. definiertem Gehalt zur Verfügung steht. Für die Alkylphenolethoxylate (APEO) standen solche Referenzsubstanzen jedoch nicht zur Verfügung. Als Referenzsubstanzen für die Bestimmung von 4-Nonylphenolmonoethoxylat (4NP1EO) und 4-*tert.*-Octylphenolmonoethoxylat (4tOP1EO) wurden daher die technischen Produkte Marlophen 82 bzw. Igepal CA-210 eingesetzt. Der Gehalt der Analyten in den technischen Produkten wurde am IUCT mittels GC/AED bestimmt.

Für die Quantifizierung von 4NP und 4NP1EO ist dies von besonderer Bedeutung, da eine andere Referenzsubstanz mit möglicher anderer Isomerenverteilung in der Alkylkette auch ein anderes Analysenergebnis zur Folge haben kann. Da die Isomerenverteilung möglicherweise das Analysenergebnis beeinflusst, wäre es sinnvoll den „chromatografischen Fingerprint“, der untersuchten Umweltmatrices untereinander und mit der Referenzsubstanz zu vergleichen.

Trotz des aufwendigen Clean-ups, der Derivatisierung und des Einsatzes eines hochauflösenden GC-Systems wurde die Bestimmung der Analyten mit MS/MS durch verbleibende Matrix noch so stark gestört, daß eine Bestimmung der Alkylphenoldiethoxylate (AP2EO) nicht möglich war.

Für die Analytik von Umweltproben (z.B. Blasentang oder Silbermöwenei) im Spurenbereich war die Bestimmungsgrenze (BG) der limitierende Faktor des analytischen Verfahrens. Für die Alkylphenole 4NP und 4tOP wurde die BG durch den Verfahrensleerwert begrenzt. Aufgrund der ubiquitären Verbreitung der Alkylphenole war es jedoch - trotz zahlreicher Reinigungsprozeduren - nicht möglich, den Leerwert, und damit auch die BG weiter zu senken.

Für die Matrix Silbermöwenei lag die Bestimmungsgrenze gegenüber den anderen Matrices um den Faktor 5 höher, da aufgrund der hohen Mengen an extrahierter Matrix die Einwaage auf unter ein Gramm reduziert werden mußte.

Die durchgeführten Matrixkalibrierungen und die hieraus errechneten Wiederfindungsraten (WFR) wurden für die Quantifizierung von Umweltproben als ausreichend bewertet.

Ausblick zur analytischen Methode

Da verbleibende Matrix das sehr selektive und empfindliche GC/MS/MS-Meßsystem noch deutlich stört, sind weitere oder verbesserte Aufreinigungsverfahren notwendig, damit auch z.B. die AP2EO erfaßt werden können.

Möglicherweise ist auch der Einsatz der „Solid Phase Micro Extraction“, (SPME) in der Lage, ein günstigeres Verhältnis von Analyt zu Matrix im Analysensystem zu schaffen. Allerdings sind dann grundlegend andere chromatografische Bedingungen anzuwenden, da die Analyten dann nicht wie bei dem hier beschriebenen Verfahren derivatisiert werden.

In der Normalphasen-HPLC eluieren die isomeren Verbindungen von 4NP und 4NP1EO in einem Peak. Gerade für die 4NPxEO könnte daher die HPLC/MS/MS eine Analysenmethode sein, mit der eine Senkung der Störeinflüsse und damit auch der Bestimmungsgrenze möglich ist.

Für die Untersuchung von Umweltproben mit chromatografischen Systemen nach einer umfangreichen Probenaufarbeitung ist der Einsatz von internen Standards (IS) unabdingbar. Die in diesem Projekt eingesetzten 4nAP/4nAPEO mit unverzweigter Alkylkette weisen matrixabhängig noch unterschiedliches Verhalten zu den Analyten auf. Vorteilhaft wäre für die Quantifizierung der Einsatz von ^{13}C -markierten IS, z.B. von ^{13}C -4NP und ^{13}C -4NP1EO. Zur Zeit stehen solche Standards leider nicht zur Verfügung.

Teil B: Bewertung der Analysen auf Alkylphenole und Alkylphenolethoxylate

1 Einleitung

Der vorliegende Teil des Berichtes über die Untersuchungen repräsentativer Umweltproben auf Alkylphenole und Alkylphenolethoxylate dient der Bewertung der Analysenergebnisse, die im Teil A dieses Teilberichts dargestellt sind, in Bezug auf ihre ökotoxikologische und ökologische Relevanz. Hierzu wird zuerst ein kurzer Überblick über Eintrag, Verbleib und Wirkung dieser Verbindungen in der aquatischen Umwelt gegeben. Die Analysenergebnisse werden basierend auf den Daten der verfügbaren Literatur diskutiert, um Empfehlungen für ein zukünftiges Monitoring von Alkylphenolen und Alkylphenolethoxylaten in biologischen Matrices ableiten zu können.

2 Eintrag, Verbleib und Wirkung von Alkylphenolen und Alkylphenolethoxylaten in aquatischen Ökosystemen

Alkylphenolethoxylate (APEO) gehören zur Gruppe der nichtionischen Tenside und finden breite Anwendung u.a. als Industriereiniger, Bohr- und Flotationshilfsstoffe, als Verlaufsmittel in der Fotoindustrie sowie als Lösungsvermittler und Benetzungsmittel. Die APEO werden überwiegend in Form wäßriger Lösungen angewendet und gelangen daher über industrielle und kommunale Abwässer und die jeweiligen Kläranlagen in die aquatische Umwelt. In anaeroben und aeroben Biotransformationsprozessen entstehen durch Verkürzung der Polyethoxylatketten letztlich die relativ langlebigen, lipophilen Alkylphenoldiethoxylate (AP2EO), Alkylphenolmonoethoxylate (AP1EO), (Alkylphenoxy)ethoxy-Essigsäuren (AP2EC), Alkylphenoxy-Essigsäuren (AP1EC) und die entsprechenden Alkylphenole (AP), deren Toxizität größer als die der Ausgangsverbindungen ist.

Von den Alkylphenolen und Alkylphenolethoxylaten kommen den 4-Nonyl- und 4-Octylverbindungen die größte wirtschaftliche Bedeutung zu. Nonylphenol wird für die Herstellung von Kunststoffprodukten und Hilfsstoffen sowie für die Synthese der Nonylphenolethoxylate (NPEO) verwendet. Die NPEO stellen etwa 80% der auf dem Markt befindlichen Ethoxylat-Produkte, der restliche Anteil entfällt zum größten Teil (15-20%) auf Octylphenolethoxylate (OPEO) [STAPLES *et al.*, 1998b].

Aus der Gruppe der Alkylphenole wurden die Konzentrationen von 4-tert-Octyl- und 4-Nonylphenol sowie der entsprechenden Monoethoxylate in aquatischen Organismen chemisch analysiert. Zur eindeutigen Identifizierung sind in Tabelle 37 die den verschiedenen Isomeren, Homologen oder technischen Gemischen zugehörenden CAS-Nummern aufgeführt:

Tabelle 37: Nonyl- und Octylphenole: CAS-Nummern

	CAS-Nummer
Octylphenol, Isomerengemisch	27193-28-8
4-tert-Octylphenol	140-66-9
4-n-Octylphenol	1806-26-4
Octylphenolethoxylate, Gemisch (z.B. Triton-X-100 ®)	9002-93-1
Nonylphenol, Isomerengemisch	25154-52-3
4-Nonylphenol (unterschiedliche Verzweigungen)	84852-15-3
4-n-Nonylphenol	104-40-5
Nonylphenolethoxylate: 4NP1EO	27986-36-3
4NP2EO	9016-45-9

2.1 Anwendung und Verbrauch von Alkylphenolen und Alkylphenolethoxylaten

Alkylphenole

In 1997 wurden 73.500 t 4NP innerhalb Europas produziert, von denen 3.500 t exportiert wurden. Im Gegenzug wurden 8.500 t 4NP importiert, so daß sich ein Verbrauch innerhalb Europas von 78.500 t ergibt. Der 4NP-Verbrauch ist in der Zeit von 1994 bis 1997 konstant geblieben (Tabelle 38), obwohl ein großer Hersteller (ICI) 1996 die Produktion eingestellt hat. Eine ausführliche Darstellung der Verwendung von 4NP findet sich bei LEISEWITZ & SCHWARZ (1997) und im EU-RISK ASSESSMENT REPORT NONYLPHENOL (1999).

Für 4-tert-Octylphenol liegen vergleichbar detaillierte Angaben nicht vor. Basierend auf den Angaben von STAPLES *et al.* (1998b), wonach weltweit 15-20% der APEO den OPEO zugeordnet werden können, kann für 1997 in Europa ein Verbrauch von ca. 9.000-11.750 t 4tOP zur Produktion von OPEO abgeschätzt werden.

Tabelle 38: Verbrauch von Nonylphenol innerhalb der EU 1994 und 1997

Produktionszweig	Produktionsvolumen (t)			
	1994		1997	
Produktion von Nonylphenolethoxylaten	42.350	(54%)	47.000	(60%)
Produktion von Alkylphenolharzen, Additive usw.	33.750	(43%)	29.000	(37%)
Produktion von phenolischen Oximen	2.400	(3%)	2.500	(3%)
Gesamt	78.500	(100%)	78.500	(100%)

In Deutschland wurden 1997 nach HAGER (1999) 36.300 t 4NP produziert, 2.800 t importiert und 15.100 t exportiert. Die verbleibenden 24.000 t wurden zum größten Teil zu Ethoxylaten verarbeitet (Tabelle 39). Von den daraus produzierten 55.000 t NPEO wurden 42.500 t exportiert und 12.500 t im Inland verarbeitet. Unter der Annahme, daß auch in Deutschland das Verhältnis der Marktanteile NPEO zu OPEO 80:15 beträgt, kann ein OPEO-Aufkommen von ca. 2.300 t postuliert werden.

Tabelle 39: *Verbrauch von Nonylphenol in Deutschland 1997 [HAGER, 1999]*

Produktion von Kunststoffen, Stabilisatoren	Phenolharze	3.700	(15,4%)
	TNPP*	600	(2,5%)
	Epoxidharze	100	(0,4%)
Produktion von Nonylphenolethoxylaten		19.600	(81,7%)
Gesamt		24.000	(100%)

* Trisnonylphenylphosphit (Stabilisator für PVC)

Bei der Produktion von 4NP und in den 4NP-verarbeitenden Prozessen dürfte aller Voraussicht nach kein 4NP freigesetzt werden. Die Alkylphenole werden in geschlossenen Anlagen hergestellt, aus denen laut BUA (1988) kein Abwassereintrag erfolgt. Alkylphenolethoxylate werden ebenfalls in geschlossenen Anlagen synthetisiert. Die bei der Herstellung von Phenolharzen und TNPP anfallenden Abwässer werden verbrannt. Bei der Herstellung von Epoxidharzen wird 4NP als Härtingsbeschleuniger in die Matrix eingebunden.

Die Freisetzung von 4-Nonyl- und 4-tert-Octylphenol in die Umwelt erfolgt in erster Linie durch die Anwendung der APEO, die in der Umwelt zu Mono- und Diethoxylaten und den jeweiligen AP abgebaut werden. Geringe Mengen 4NP können noch durch Freisetzung von Restmonomeren und durch Migration des hydrolyisierbaren TNPP aus PVC auftreten.

Alkylphenolethoxylate

Nach Herstellerangaben wurden in der EU 1994 109.808 t und 1997 118.000 t NPEO, davon 55.000 t in der BRD, produziert [EU-RISK ASSESSMENT REPORT NONYLPHENOL, 1999; HAGER, 1999]. Die EU importierte 5.600 t NPEO und exportierte 46.000 t, so daß 77.600 t in der EU verblieben. Ungefähr 91% der EU-Produktion werden als Wasch- und Reinigungsmittel (44,7%) sowie als oberflächenaktive Agentien (46,1%) eingesetzt, zu den anderen Anwendungsgebieten mit Anteilen zwischen 0,1 und 2,8% zählen Pflanzenschutzmittelformulierungen oder Flotationshilfsstoffe.

Im EU-RISK ASSESSMENT REPORT NONYLPHENOL (1999) sind basierend auf Industrieangaben Produktionsvolumina und Verbrauchsdaten von NPEO in 1997 zusammengefaßt und erläutert (Tabelle 40).

Tabelle 40: Produktion und Verwendung von NPEO in der EU 1997

Industriezweig	Volumen (t)	Prozent des EU-Verbrauchs
Industrielle Reiniger	23.000	30
Textilverarbeitung	8.000	10
Lederverarbeitung	6.000	8
Landwirtschaft	5.000	6
Dispersionsmittel, Stabilisatoren	9.000	12
Farben	4.000	5
Zellstoff-Papierherstellung	1.000	1
Metallverarbeitung	2.000	3
Geschlossene Anwendung	7.000	9
Andere	7.000	9

Die Analyse aller Daten von 1994 und 1997 ergibt, daß in Abhängigkeit der Datenherkunft die Produktion von 4-Nonylphenol innerhalb der EU konstant geblieben bzw. um 5-10% gesunken ist, dagegen hat die Menge an 4NP für die Produktion von NPEO leicht zugenommen, ebenso der Verbrauch von NPEO, hauptsächlich als Reinigungsmittel [EU-RISK ASSESSMENT REPORT NONYLPHENOL, 1999].

In Deutschland besteht seit 1986 eine freiwillige Selbstverpflichtung der Industrie zum Verzicht auf APEO in Haushaltswasch- und Reinigungsmitteln, die 1992 auf industrielle Reinigungsmittel und Anwendungen erweitert wurde, soweit diese dem Waschmittelgesetz von 1975 bzw. dem Anhang von 1987 unterliegen. Zu den zusätzlich betroffenen Anwendungen gehören Textil- und Lederhilfsmittel, Antifrostmittel und Autoreinigungsmittel. Durch diese Vereinbarung wurde der Einsatz von APEO in Reinigungsmitteln von 1986 bis 1997 um ca. 85% gesenkt. Eine weitere Reduktion war nicht möglich, da nicht alle Hersteller der Vereinbarung zugestimmt hatten und diese auch nicht für Importe galt. Die verbleibende Restmenge aus Reinigungsmitteln wird auf 1.000 t/a geschätzt. In den Bereichen Textil und Leder werden noch 44 t APEO in abwasserrelevanten Formulierungen eingesetzt. Der Bereich Flockungshilfsmittel hat auf den weiteren Einsatz von APEO europaweit freiwillig verzichtet und die Substitutionsfrist auf 2001 festgesetzt [HAGER, 1999].

Europaweit hatten die großen Hersteller einer freiwilligen Vereinbarung zugestimmt [PARCOM RECOMMENDATION 92/8], NPEO bis 1995 in Haushaltsreinigern und bis 2000 in allen anderen Tensidanwendungen [EU-RISK ASSESSMENT REPORT NONYLPHENOL, 1999] auszutauschen. Bei Einhaltung aller freiwilligen Vereinbarungen zum Verzicht auf NPEO könnte mit einem weiteren Rückgang der 4NP-Exposition in der aquatischen Umwelt gerechnet werden, da auch Importe aus dem europäischen Ausland davon betroffen wären. Diese Vereinbarungen gelten allerdings nicht für OPEO.

2.2 Verbleib und Wirkung in der Umwelt

2.2.1 Vorkommen in limnischen und marinen Gewässern und Sedimenten

Aktuelle Daten über die Belastung deutscher Gewässer mit APEO wurden von FROMME *et al.* (1998) im Auftrag des Umweltbundesamtes ermittelt. Es wurden die Konzentrationen von 4tOP, 4NP, Nonylphenolmonoethoxylaten (4NP1EO) und Nonylphenoldiethoxylaten (NP2EO) in 65 Oberflächengewässern, 23 Sedimenten und 12 Kläranlagenabläufen aus dem Großraum Berlin gemessen. In 30 Oberflächengewässern konnte 4-Nonylphenol in Konzentrationen zwischen 0,06-2,72 µg/l und in 26 Proben 4NP1EO zwischen 0,05-3,27 µg/l nachgewiesen werden. 4tOP und NP2EO lagen nur in wenigen Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze. Die Ergebnisse sind in Tabelle 41 zusammengefaßt.

In Kläranlagenabläufen wurde 4-Nonylphenol von 0,35-2,1 µg/l, 4NP1EO im Bereich von < 0,05-2,24 µg/l und NP2EO im Bereich von 0,11-1,38 µg/l nachgewiesen. Sedimentproben enthielten bis maximal 1,9 mg 4NP/kg und bis zu 0,48 mg NP2EO/kg TG. Die anderen Substanzen wurden nur in einzelnen Proben oder gar nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden.

Die Berliner Gewässer weisen vergleichbare Konzentrationen an APEO auf, wie sie 1990-1992 im Main und 1995 in Flüssen Bayerns ermittelt wurden. Die Analysenwerte des Flusses Glatt in der Schweiz, der durch eine industrialisierte Region fließt, liegen deutlich höher. Die Daten wurden jedoch in den Jahren 1983-1984 erhoben, in denen in der Schweiz der Verbrauch von NPEO noch nicht reglementiert war. Einige Flüsse aus Industrieregionen Großbritanniens weisen „hot spots“, mit deutlich höheren 4NP- und NPEO-Konzentrationen auf.

In Tabelle 42 und Tabelle 43 sind zur allgemeinen Übersicht Analysenergebnisse verschiedener Sedimente und Kläranlagenabläufe, die zu den Haupteintragspfaden zählen, aufgeführt. Wie bei den Oberflächengewässern sind auch die Sedimentbelastungen mit 4NP aus dem Großraum Berlin 1997 vergleichbar mit den Werten der Main-Sedimente von 1990/1991.

Tabelle 41: Konzentrationen von Alkylphenolen und Alkylphenolethoxylaten in Oberflächengewässern (Angaben in µg/l)

	4tOP	4NP	4NP1EO	4NP2EO	Quelle
Flüsse/Seen, Berlin 1997	< 0,05-0,27	< 0,08-2,7	< 0,05-3,3	0,11-0,8	FROMME <i>et al.</i> , 1998
Mittelwert/Median	(0,13/0,1)	(0,45/0,29)	(0,3/0,12)	(0,47)	
Flüsse, Bayern, 1995			0,006-0,34		ZELLNER & KALBFuß, 1997
Fluß, Main, Hessen 1992			< 0,5		FOOKEN <i>et al.</i> , 1996
Fluß, Main, Hessen 1991		0,009-1,3			FOOKEN <i>et al.</i> , 1996
Mittelwert		(0,12)			
Fluß, Main, Hessen 1990		0,007-3,3			FOOKEN <i>et al.</i> , 1996
Mittelwerte		(0,052)			
Flüsse, Schweiz 1983		< 0,5-4	< 0,5-17	< 0,5-10	AHEL <i>et al.</i> , 1987
Fluß, Glat, Schweiz 1983-1986		< 0,3-45	< 3-69	< 0,3-30	AHEL <i>et al.</i> , 1994
Fluß, Glat, Schweiz		1,1-25	4,0-80	1,3-29,0	AHEL <i>et al.</i> , 1993
Flüsse, USA, 1989/90		< 0,11-0,64	< 0,06-0,6	< 0,07-1,2	NAYLOR <i>et al.</i> , 1992
Mittelwerte		(0,12)	(0,09)	(0,1)	
Flußmündung Kroatien 1994		0,12-1,2	0,09-0,18	0,07-0,12	KVESTAK & AHEL, 1994
Fluß-Estuar, Tyne, U.K. 1997, nahe KA		0,13	0,94		LYE <i>et al.</i> , 1999
Flüsse, UK		< 0,2-30*	< 0,6-46 (4NP1EO+4NP2EO)**		BLACKBURN <i>et al.</i> , 1999
Fluß-Estuar, UK		< 0,2-5,8*	< 0,6-76 (4NP1EO+4NP2EO)**		BLACKBURN <i>et al.</i> , 1999
Flüsse, UK 1994		< 1	0,2-180	25	BLACKBURN & WALDOCK, 1995
Great Lakes, USA, 1994/95	< 0,005-0,013	< 0,01-0,92	< 0,02-7,8	< 0,02-10	BENNIE <i>et al.</i> , 1997
Fluß, St. Laurence, USA 1994/95	< 0,005-0,013	< 0,01	< 0,02-0,015	< 0,02-0,023	BENNIE <i>et al.</i> , 1997

*Gesamt extrahierbares 4-Nonylphenol

** gesamt extrahierbare 4NP1EO+4NP2EO

Tabelle 42: Konzentrationen von Alkylphenolen und Alkylphenolethoxylaten in Sedimenten (Angaben in mg/kg TG)

	4tOP	4NP	4NP1EO	4NP2EO	Quelle
Flüsse/Seen, Berlin 1997	< 0,01	0,09-12,7	0,03-1,9	0,02-0,5	FROMME <i>et al.</i> , 1998
Mittelwert/Median		(3,9/2,9)	(0,5/0,32)	(0,2)	
Flüsse, Bayern, 1995		0,03-10,0			ZELLNER & KALBFUß, 1997
Fluß, Main, Hessen 1991		0,022-13,2			FOOKEN <i>et al.</i> , 1996
Fluß, Main, Hessen 1990		0,056-14,8			FOOKEN <i>et al.</i> , 1996
Fluß, Glatt, Schweiz 1983-1986		0,19-13,1	0,1-8,85	0,08-2,72	AHEL <i>et al.</i> , 1994
Lagune, Venedig, 1987		0,005-0,42	0,009-0,082	0,003-0,02	MARCOMINI <i>et al.</i> , 1990
Fluß-Estuar, U.K., Tees, 1997	0,03-0,34	1,6-9,05	0,12-3,97		LYE <i>et al.</i> , 1999
Fluß-Estuar, U.K., Tyne, 1997	0,002-0,02	0,03-0,08	0,16-1,4		LYE <i>et al.</i> , 1999
Flüsse, UK		2,6-15	6,1-9,2 (4NP1EO+4NP2EO)**		BLACKBURN <i>et al.</i> , 1999
Fluß-Estuar, UK		< 0,1-1,7	< 0,5-3,6		
Flüsse, USA, 1989/90		< 0,003-2,96	< 0,002-0,18		NAYLOR <i>et al.</i> , 1992
Mittelwerte		(0,16)	(0,18)		
Great Lakes, USA, 1994/95	0,01-1,8	0,17-72	< 0,015-38	< 0,015-6,0	BENNIE <i>et al.</i> , 1997
Fluß, St. Laurence, USA 1994/95	< 0,01-0,28	0,36-2,2	< 0,015-2,6	< 0,015-0,48	BENNIE <i>et al.</i> , 1997
Great Lakes, USA, Kanada 1996/97	< 0,001-23,7	< 0,05-37,8			BENNET & METCALFE, 1998

*Gesamt extrahierbares 4-Nonylphenol

** gesamt extrahierbar

Tabelle 43: Konzentrationen von Alkylphenolen und Alkylphenolethoxylaten in Kläranlagenabläufen (Angaben in µg/l)

	4tOP	4NP	4NP1EO	4NP2EO	Quelle
Berlin, städtische KA 1997	< 0,05-0,4	< 0,08-2,1	< 0,05-2,2	< 0,11-1,4	FROMME <i>et al.</i> , 1998
Hessen, industr. KA, 1992	< 1,0-2,9				FOOKEN <i>et al.</i> , 1996
Schweiz 1983		1-14	4-78	4-66	AHEL <i>et al.</i> , 1987
Schweiz, städtische KA		2,7	19	15	BRUNNER <i>et al.</i> , 1988
Kroatien, 1989/91		3,6-8,1	4,5-12	3,5-7,5	KVESTAK & AHEL, 1994
Italien, städtische KA 1991/92		0,7-4	2-27 (NPEO)		DI CORCIA <i>et al.</i> , 1998
U.K. 1994	bis 0,5	< 0,2-330		bis 150	BLACKBURN & WALDOCK, 1995
Kanada, 1994	0,12-1,6	1,0-15,1			LEE & PEART, 1995
Great Lakes USA, Whitby Harbour	0,54	0,26			BENNETT & METCALFE, 1998
U.K., Tyne Estuar, Howdon KA		3,0	45		LYE <i>et al.</i> , 1999
USA, Cape Cod, Schwarzwasser [#]	35-42* [8,9]**	1.000-1.500	440-580	79-100	RUDEL <i>et al.</i> , 1998
USA, Cape Cod, unbehandeltes Abwasser	0,2-0,74 [0,21]**	25-33	15-21	6,4-8,0	RUDEL <i>et al.</i> , 1998
USA, Cape Cod, behandeltes Abwasser	0,15	15,9	5,5	0,8	RUDEL <i>et al.</i> , 1998

KA=Kläranlage

[#] Schwarzwasser: unbehandelter Inhalt von häuslichen Sickergruben

* 4-Octylphenol

** [Octylphenolmonoethoxylat]

2.2.2 Abbau in limnischen und marinen Gewässern und Sedimenten

Biologischer Abbau

APEO werden in Kläranlagen mit Belebtschlammstufe zu ca. 95-99% abgebaut. Dabei erfolgt zuerst die schnelle Verkürzung der Polyethoxylatkette auf 1-3 Ethoxylatglieder. Daneben führt die Biotransformation zu (Alkylphenoxy)ethoxy-Essigsäure und Alkylphenoxy-Essigsäure. Nach vollständigem Abbau der Ethoxy-Kette entsteht letztlich AP, das zu einem großen Teil an den Klärschlamm adsorbiert und mit diesem ausgetragen wird. Im Auslauf von Kläranlagen finden sich noch Restmengen von 4NP und 4tOP im $\mu\text{g/l}$ -Bereich.

AP sind in vielen Gewässern nachweisbar und galten lange Zeit als persistent [AHEL *et al.*, 1994]. Untersuchungen der Abbaubarkeit haben gezeigt, daß 4NP unter aeroben Bedingungen unter Ringspaltung und Freisetzung von CO_2 abbaubar sein kann [VARINEAU *et al.*, 1996]. In Tabelle 44 sind Ergebnisse ausgewählter Untersuchungen aufgeführt.

Unter den Bedingungen des modifizierten Sturm-Tests konnte gezeigt werden, daß 4NP von adaptiertem Belebtschlamm zu einem gewissen Grad (~78%) abgebaut werden kann.

In einer Studie nach der OECD Methode 301F auf leichte Abbaubarkeit wurde 4NP in 28 d um 62% abgebaut [LEE, 1996]. NPEO- und OPEO-Abbauprodukte wurden im modifizierten Sturm-Test (OECD 301B) um 68% abgebaut, gemessen anhand der CO_2 -Entwicklung, wobei der Ring aufgespalten wird [WILLIAMS *et al.*, 1996].

Tabelle 44: Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit von 4-Nonylphenol

Testverfahren	Konzentration	Dauer	Abbau	Quelle
Modified Sturm Test (EEC Dir. 79/831 ENV283/80)	22,8 mg/l 4NP mit/ohne Lösungsvermittler	32 d	0%	HÜLS, 1996a
Modified Sturm Test (EEC Dir. 79/831 ENV283/80) adaptierter Belebtschlamm	22,8 mg/l 4NP ohne Lösungsvermittler	40 d	0%	HÜLS, 1996a
	mit Lösungsvermittler	40 d	78%	
	nur Lösungsvermittler	40 d	0%	
Modified Sturm Test OECD 301B	12,2 mg/l 4NP (mit Lösungsvermittler)	10 d 28 d	~10% 53%	WILLIAMSON & VARINEAU, 1996
Manometric Respiratory OECD 301F	31 mg/l 4NP (mit Lösungsvermittler)	10 d 28 d	~19% 62%	STAPLES <i>et al.</i> , 1999
BOD-Test, ISO10708/draft, Belebtschlamm einer industriellen Kläranlage	334 mg/l 4NP	28 d	7%	HÜLS, 1996b
Abbau ($^{14}\text{CO}_2$ Entwicklung) in:				EKELUND <i>et al.</i> , 1993
- Meerwasser	^{14}C -4NP, 11 $\mu\text{g/Kolben}$	8 w	44%	
- Sediment	^{14}C -4NP, 11 $\mu\text{g/Kolben}$	8 w	46%	

Aufgrund der Ergebnisse in den Sturm- und OECD-Tests auf leichte Abbaubarkeit kann 4NP nicht als leicht abbaubar bezeichnet werden, da nach 10 Tagen die Kriterien für „leichte Abbaubarkeit“, nicht erfüllt sind. Sie liefern aber die Grundlage, daß 4NP eher als „inhärent abbaubar“, bezeichnet werden kann.

Der biologische Abbau von 4NP erfordert offenbar die Adaption der Mikroorganismen, wie die Untersuchungen von HÜLS (1996a,b) und EKELOUND *et al.* (1993) zeigen. Während der Inkubation in Seewasser und Sediment war hier ein anfangs langsamer und später steilerer Anstieg der CO₂-Entwicklungsrate festzustellen. Im EU-RISK ASSESSMENT REPORT NONYLPHENOL (1999) wird von einer Halbwertszeit für den Bioabbau von 4-Nonylphenol von 150 d berichtet.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß langkettige APEO in Kläranlagen oder in der Umwelt zuerst schnell zu kürzeren Molekülen abgebaut werden und der mögliche Abbau unter Ringspaltung deutlich langsamer erfolgt. Während dieser Zeit können aquatische Organismen potentiell den verschiedenen Abbauprodukten der APEO exponiert sein. Dabei ist weiterhin zu berücksichtigen, daß die Bioabbaubarkeit bei niedrigeren Temperaturen sowie geringen Sauerstoff- und Nährstoffkonzentrationen langsamer erfolgt und zu einer höheren bzw. länger andauernden Exposition aquatischer Organismen gegenüber den unterschiedlichsten Abbauprodukten führen kann.

Abiotischer Abbau

Die AP und APEO unterliegen keiner bedeutenden Hydrolyse und Photolyse in der aquatischen Umwelt. Diesen Schluß lassen die Stabilitätsdaten zur Lagerung und die Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit (s.o.) zu, in denen in den Kontrollansätzen kein Abbau beobachtet wurde [CORTI *et al.*, 1995].

2.2.3 Bioverfügbarkeit, Bioakkumulation und Gehalte in Organismen

Angaben zur Wasserlöslichkeit von 4-Nonylphenol erstrecken sich über einen Bereich von 3,63 bis 11 mg/l. Im EU-RISK ASSESSMENT REPORT NONYLPHENOL (1999) wird empfohlen, bis auf weiteres 6 mg/l bei 20°C als Wasserlöslichkeit, speziell für Umweltmodellierungen, zu verwenden. Es ist anzunehmen, daß die Löslichkeit durch den pH-Wert beeinflusst wird. Bei umweltrelevanten pH-Werten liegt 4-Nonylphenol und aufgrund der Strukturähnlichkeit auch 4-tert-Octylphenol überwiegend in undissoziierter Form vor.

Die Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (log Pow) für Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate (log Pow > 3) deuten auf das Bioakkumulationspotential dieser Verbindungen hin (Tabelle 45).

Tabelle 45: Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (log Pow) und Wasserlöslichkeiten

	log Pow	Wasserlöslichkeit	Quelle
4-Nonylphenol	4,48	6,0 mg/l	EU-RISK ASSESSMENT REPORT NONYLPHENOL, 1999
4-tert-Octylphenol	4,12	30 mg/l	CONTENSIO, 1998
Nonylphenolmonoethoxylate	5,58	3,02 mg/l	MÜLLER, 1999
4-tert-Octylphenolmonoethoxylate	4,97		MÜLLER, 1999

Die Untersuchungen zur Bioakkumulation und Biokonzentration wurden in Tabelle 46 und eine Übersicht über AP und AP1EO-Gehalte in Organismen aus Literaturstudien wurde in Tabelle 47 zusammengestellt. Daten zu 4NP werden ausführlich im EU-RISK ASSESSMENT REPORT NONYLPHENOL (1999) und zu 4NP, 4tOP und APEO bei STAPLES *et al.* (1998b) diskutiert.

AHEL *et al.* (1993) analysierten 4NP, 4NP1EO und NP2EO in aquatischen Organismen und in den entsprechenden Gewässern in der Schweiz und leiteten daraus Bioakkumulationsfaktoren (BAF) ab. In Macrophyten, speziell *Cladophora glomerata*, wurden mit maximal 38 mg 4NP/kg TG, 80 mg 4NP1EO/kg TG und 28 mg NP2EO/kg TG relativ hohe Gehalte und mit Werten bis zu 10.000 hohe BAF für Algen gefunden, die allerdings auf das Trockengewicht bezogen worden sind. Die Konzentrationen in Fischen waren deutlich niedriger. Die Konzentrationsbereiche in den Fischen lagen im Bereich von < 0,03-3,1 mg 4NP/kg TG, 0,06-7,0 mg 4NP1EO/kg TG und < 0,03-3,1 mg NP2EO/kg TG und deuten den Autoren nach darauf hin, daß keine Biomagnifikation stattgefunden hat. Die mit den gemessenen Konzentrationen im Chriesbach errechneten BAF für Fische lagen für 4NP zwischen 13 und 410, für 4NP1EO zwischen 3-300 und für NP2EO zwischen 3 und 330 (bezogen auf TG).

Im Untersuchungsprogramm von BLACKBURN *et al.* (1999) wurden zur Ermittlung des Bioakkumulationspotentials im Freiland die Alkylphenolkonzentrationen in Fischen und den jeweiligen Gewässern analysiert und ein 3-wöchiger Inkubationsversuch im Labor durchgeführt. Letzterer ergab einen Biokonzentrationsfaktor (BCF) zwischen 90 und 125 für Fischmuskel.

Die verfügbaren Daten zeigen, daß 4-Nonylphenol von aquatischen Organismen akkumuliert wird. Von den BCF-Werten für Fische, die zwischen 88 und 1.300 schwanken, wird im EU-RISK ASSESSMENT REPORT NONYLPHENOL (1999) der gemessene BCF von 741 (FG) als der vertrauenswürdigste Wert angesehen. Der log Pow von 4,48 unterstützt dieses Ergebnis, da der mit diesem log Pow kalkulierte BCF 1.280 beträgt, der für Risikoabschätzungen empfohlen wird.

Eine Berechnung der Biokonzentrationsfaktoren für AP/APEO nach der Gleichung von Mackay ($\log \text{Pow} - 1,32 = \log \text{BCF}$) führt zu folgenden Werten:

4NP = 1.445	4tOP = 630	4NP1EO = 18.197	4tOP1EO = 4.466
-------------	------------	-----------------	-----------------

In Ermangelung gemessener BCF-Werte können die berechneten BCF zur Abschätzung des Bioakkumulationspotentials verwendet werden.

Tabelle 46: Biokonzentrationsfaktoren (BCF) und Bioakkumulationsfaktoren (BAF) (Angaben in U/kg FG)

* umgerechnet auf Frischgewicht aus Trockenmassedaten auf der Basis von 85% Wasser. ** - auf der Basis von 95% Wasser.

nach 16 d Exposition war das Akkumulations-Gleichgewicht noch nicht erreicht.

		4NP	4NP1EO	4NP2EO	
Freilandmessungen (BAF)					
<i>Cladophora glomerata</i> , Chriesbach, CH	**	487	10	23	AHEL <i>et al.</i> , 1993
<i>Foninalis antipyretica</i> , Chriesbach, CH	**	54	2	3	AHEL <i>et al.</i> , 1993
<i>Potamogeton crispus</i> , Chriesbach, CH	**	32	2	10	AHEL <i>et al.</i> , 1993
<i>Barbus barbus</i> , Chriesbach, CH	Muskel*	15	19	37	AHEL <i>et al.</i> , 1993
<i>Leuciscus cephalus</i> , Glati, CH	Leber*	358			AHEL <i>et al.</i> , 1993
<i>Onchorynchus mykiss</i>	Muskel*	6	3	0,8	AHEL <i>et al.</i> , 1993
<i>Squalus cephalus</i>	Muskel*	7	1	2	AHEL <i>et al.</i> , 1993
<i>Leuciscus cephalus</i> , Freiland (Crossflat, UK), <i>Mytilus edulis</i> (Freilandexposition 1984)	Leber		475	(4NP1EO+NP2EO)	BLACKBURN <i>et al.</i> , 1999
<i>Mytilus edulis</i> (Freilandexposition 1984)		340			GRANMO, 1991
Muscheln, limnisch		2.000 (TG)			SUOANTTILA, 1996
<i>Lepomis macrochirus</i> , juv., Mesokosmosstudie		10-614 (MW 87 ± 124)			LIBER <i>et al.</i> , 1999
Laborstudien (BCF)					
<u>Marine Organismen</u>					
<i>Crangon crangon</i>	16 d	90-110			EKELUND <i>et al.</i> , 1990
<i>Mytilus edulis</i>	16 d	2.740#			EKELUND <i>et al.</i> , 1990
<i>Gasterosteus aculeatus</i>	16 d	1.250			EKELUND <i>et al.</i> , 1990
<u>Limnische Organismen</u>					
<i>Pimephales promelas</i> , exponiert zu <i>Pimephales promelas</i> , exponiert zu	4,9 µg/l, 20 d 22,7 µg/l, 20 d	271 344			WARD & BOERI, 1991a
<i>Pimephales promelas</i> , exponiert zu <i>Lepomis macrochirus</i> , exponiert zu	9,3-193 µg/l, 28 d 5,6-126 µg/l, 28 d	741±206 220			BROOKE, 1993b
Muschel, exponiert zu	10 µg/l 6 d	60			BLACKBURN <i>et al.</i> , 1999
Fisch, exponiert zu	63 µg/l, 21 d 81 µg/l, 21 d	116±18 88±7			BLACKBURN <i>et al.</i> , 1999

Tabelle 47: Konzentration von Alkylphenolen und Alkylphenolethoxylaten in aquatischen Organismen (n.b.=nicht bestimmbar)

	mg/kg TG				
	4tOP	4NP	4NP1EO	4NP2EO	
<i>Cladophora glomerata</i> , Chriesbach, CH		38,0	4,7	4,3	AHEL <i>et al.</i> , 1993
<i>Fontinalis antipyretica</i> , Chriesbach, CH		4,2	0,9	0,5	AHEL <i>et al.</i> , 1993
<i>Potamogeton crispus</i> , Chriesbach, CH		2,5	1,1	1,9	AHEL <i>et al.</i> , 1993
<i>Squalius cephalus</i> Heck, Chriesbach	Muskel	0,18	0,18	0,13	AHEL <i>et al.</i> , 1993
	Darm	1,2	0,87	0,13	AHEL <i>et al.</i> , 1993
	Leber	1,0	1,8	1,4	AHEL <i>et al.</i> , 1993
	Kiemen	1,4	1,6	1,1	AHEL <i>et al.</i> , 1993
<i>Barbus barbus</i> , Chriesbach	Muskel	0,38			AHEL <i>et al.</i> , 1993
	Darm	0,05			AHEL <i>et al.</i> , 1993
	Leber	0,98			AHEL <i>et al.</i> , 1993
	Kiemen	< 0,03			AHEL <i>et al.</i> , 1993
	Herz	0,3			AHEL <i>et al.</i> , 1993
	Rogen	0,09			AHEL <i>et al.</i> , 1993
	Muskel	0,15			AHEL <i>et al.</i> , 1993
<i>Ochorhynchus mykiss</i> , Chriesbach	Darm	1,6			AHEL <i>et al.</i> , 1993
<i>Perca fluviatilis</i> , Muskel	< 0,1	< 0,1	< 0,5	(4NP1EO+4NP2EO)	BLACKBURN <i>et al.</i> , 1999
<i>Rutilus rutilus</i> , Muskel	< 0,1	< 0,1	< 0,5	(4NP1EO+4NP2EO)	BLACKBURN <i>et al.</i> , 1999
<i>Gobio gobio</i> , Muskel	0,8	< 0,1	4,2	(4NP1EO+4NP2EO)	BLACKBURN <i>et al.</i> , 1999
<i>Rutilus rutilus</i> , Muskel	0,6	< 0,1	1,4	(4NP1EO+4NP2EO)	BLACKBURN <i>et al.</i> , 1999
<i>Leuciscus cephalus</i> , Muskel	0,2	< 0,1	0,8	(4NP1EO+4NP2EO)	BLACKBURN <i>et al.</i> , 1999
<i>Leuciscus cephalus</i> , Leber	-	< 0,1	9,5	(4NP1EO+4NP2EO)	BLACKBURN <i>et al.</i> , 1999
<i>Platichthys flesus</i> , U.K. 1997	$\mu\text{g/kg FG}$				
adult, männlich, Tyne (Fluß)	Muskel	n.b.	5-55	n.b.	LYE <i>et al.</i> , 1999
	Leber	n.b.	10-30	190-940	
juvenil, Tees (Fluß)	Muskel+Leber	17	30±180	n.b.	LYE <i>et al.</i> , 1999

2.2.4 Toxische Wirkungen auf aquatische Organismen

Für 4tOP und 4NP sind eine begrenzte Anzahl an Daten zur akuten und chronischen Toxizität bei limnischen und marinen Organismen unterschiedlicher Trophiestufen erhältlich, die in Tabelle 48 und Tabelle 49 zusammengestellt sind.

Die Datenlage stellt sich für 4NP besser dar als für 4tOP und ist im EU-RISK ASSESSMENT REPORT NONYLPHENOL (1999) und bei STAPLES *et al.* (1998b) ausführlich dargestellt. Für 4NP1EO konnten keine Angaben zur akuten oder chronischen Toxizität in der verfügbaren Literatur gefunden werden.

Bei Exposition zu 4-Nonylphenol reagierte in den Akut-Tests *Hyalella azteca* am empfindlichsten mit einer EC50 von 20,7 µg/l. In chronischen Tests, zu denen auch die 72h-Vermehrungshemmung bei Algen gezählt wird, reagierten *Scenedesmus subspicatus* mit einer EC50 von 56 µg/l und einer EC10 von 3,3 µg/l am empfindlichsten. Die NOEC Werte für die Reproduktion bei limnischen Kleinkrebsen lagen bei 24 µg/l, für die 33d-Toxizität bei limnischen Fischen bei 7,4 µg/l und für marine Kleinkrebse (*Mysidopsis bahia*) bei 3,9 µg/l.

Für 4-tert-Octylphenol liegen Daten aus Akut-Tests mit Fischen, Kleinkrebsen und Algen vor. Die Empfindlichste der aufgeführten Art scheint der marine Kleinkrebs *Mysidopsis bahia* mit einer LC50 von 48 µg/l zu sein. Bei den standardisierten Langzeit-Tests reagierte neben der Reproduktionshemmung bei *Daphnia magna* mit einer NOEC von 30 µg/l der Early-Life-Stage-Test (ELS) mit einer LOEC von 0,11 µg/l am empfindlichsten.

Im EU-RISK ASSESSMENT REPORT NONYLPHENOL (1999) wird für 4NP in Gewässern eine PNEC von 0,33 µg/l 4NP vorgeschlagen, die sich aus dem EC10-Wert für die Vermehrungshemmung von *Scenedesmus subspicatus* ableitet. Da insgesamt Studien mit Organismen aus 3 Trophiestufen vorliegen, wurde ein Sicherheitsfaktor von 10 angewendet.

Für 4tOP liegen nur Langzeit-Tests zweier Trophiestufen vor (Daphnia Reproduktion und Fisch-ELS). Bei Verwendung der LOEC der ELS-Studie von 11 µg/l und unter Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors von 100 ergibt sich eine PNEC von 0,1 µg/l 4tOP für Gewässer, die in der gleichen Größenordnung liegt wie die für 4NP.

4tOP und 4NP werden aufgrund ihrer akuten Toxizität (EC/LC50 < 1 mg/l) als „sehr toxisch gegenüber aquatischen Organismen,, eingestuft.

Tabelle 48: Toxische Wirkung von 4-tert-Octylphenol auf aquatische Organismen (f=Durchfließsystem, s=statisch, ss=semistatisch, - = keine Angaben)

Spezies	Endpunkt	Expositionszeit	System	Konzentration [$\mu\text{g/l}$] (95 %-Vertrauensbereich)	Quelle
Bakterien					
<i>Pseudomonas putida</i>	EC10, O ₂ -Verbrauch	6 h	s	> 1 700 000	CONTENSIO, 1998
Algae, marin					
<i>Bellerophcea polymorpha</i> , Bacillariophyta	EC50	48 h	-	90	WALSH <i>et al.</i> , 1988
<i>Skeletonema costatum</i> , Bacillariophyta	EC50	72 h	-	140	WALSH <i>et al.</i> , 1988
Crustaceae, marin					
<i>Mysidopsis bahia</i> ,	LC50	96 h	s	47,9 (36,1-63,5)	CRIFE <i>et al.</i> , 1989
<i>Crangon septemspinosa</i>	LC50	96 h	ss	1.100	MCLEESE <i>et al.</i> , 1981
Algae, limnisch					
<i>Scenedesmus subspicatus</i> , Chlorophyceae	EC50	72 h	s	1.100	CONTENSIO, 1998
Crustaceae, limnisch					
<i>Daphnia magna</i>	LC50	48 h	s	90 (70-120)	ZOU & FINGERMAN, 1997
<i>Daphnia magna</i>	Zeit bis Ende 4. Häutung	< 5 d	ss	10-40	ZOU & FINGERMAN, 1997
<i>Daphnia magna</i>	EC50	24 h	s	170	CONTENSIO, 1998
<i>Daphnia magna</i>	NOEC, Reproduktion	21 d	ss	30	CONTENSIO, 1998
Fische, limnisch					
<i>Danio rerio</i> , Cyprinidae	LC50	96 h	ss	371	FH-IUCT, 1999
<i>Leuciscus idus</i> , Cyprinidae	LC50	96 h	ss	260	CONTENSIO, 1998
<i>Oryzias latipes</i>	ELS LC50		s	450 (310-760)	GRAY & METCALFE, 1999
<i>Oryzias latipes</i>	hatching success, NOEC		s	500	GRAY & METCALFE, 1999

Tabelle 49: Toxische Wirkung von 4-Nonylphenol auf aquatische Organismen (f=Durchfließsystem, s=statisch, ss=semistatisch, - = keine Angaben)

Spezies	Endpunkt	Expositionszeit	System	Konzentration [$\mu\text{g/l}$] (95 %-Vertrauensbereich)	Quelle
Algen, limnisch					
<i>Selenastrum capricornutum</i>	EC50	96 h	s	410	WARD & BOERI, 1990a
<i>Scenedesmus subspicatus</i>	EC50	72 h		56,3	KOPF, 1997
	EC10	72 h		3,3	KOPF, 1997
Fisch, limnisch					
<i>Pimephales promelas</i>	LC50	96 h		128	BROOKE, 1993a
<i>Oryzias latipes</i> , adult	LC50	96 h	s	1.400	YOSHIMURA, 1986
<i>Pseudopleuronectes americanus</i>	LC50	96 h		16,71	USEPA, 1997
<i>Cyprinodon variegatus</i>	LC50	96 h		210	USEPA, 1997
<i>Cyprinodon variegatus</i>	LC50	96 h	f	310	WARD & BOERI, 1990b
<i>Pimephales promelas</i>	NOEC	33 d		7,4	WARD & BOERI, 1991b
<i>Oryzias latipes</i>	ELS LC50		s	460	GRAY & METCALFE, 1997
Invertebraten, limnisch					
<i>Daphnia magna</i>	EC50	48 h		85	BROOKE, 1993a
<i>Hyallela azteca</i>	EC50	96 h		20,7	BROOKE, 1993a
<i>Hyallela azteca</i>	LC50			53,94	USEPA, 1997
<i>Physella virgata</i> (Schnecke)	LC50			1.590	USEPA, 1997
<i>Daphnia magna</i>	NOEC Überleben der Nachkommen	21 d		24	COMBER <i>et al.</i> , 1993

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 49 (Fortsetzung): Toxische Wirkung von 4-Nonylphenol auf aquatische Organismen

* Recovery nach 7-28 d bei 23 und 76 µg/l, einige sensitive Arten keine Recovery, deshalb NOEC 10 µg/l; ** Recovery nach 4-6 Wochen.

Spezies	Endpunkt	Expositionszeit	System	Konzentration [µg/l] (95 %- Vertrauensbereich)	Quelle
Mesokosmen-Studie, limnisch					
Zooplankton	MATC	7 d		10*	O'HALLORAN <i>et al.</i> , 1999
Benthische Macroinvertebraten	NOEC	20 d		23	SCHMUDE <i>et al.</i> , 1999
Oligochaeten, Chironomiden	LOEC	20 d		76**	SCHMUDE <i>et al.</i> , 1999
Algen, marin					
<i>Skeletonema costatum</i>	EC50	96 h		27	WARD & BOERI, 1990c
Invertebraten, marin					
<i>Mysidopsis bahia</i>	LC50	96 h	f	43	WARD & BOERI, 1991b
	NOEC, Körperlänge	28 d	f	3,9	WARD & BOERI, 1991b
Fisch, marin					
<i>Salmo salar, juvenil</i>	LC50	96 h		130	TALMAGE, 1994
<i>Gadus morhua</i>	LC50			3.000	TALMAGE, 1994

Endokrine Wirkung

Hinweise auf die östrogene Aktivität von Alkylphenolen lieferten schon die Arbeiten von DODDS & LAWSON (1938) sowie die Untersuchungen von MUELLER & KIM (1978). Seit den Befunden von SOTO *et al.* (1991), die den proliferationsfördernden Effekt von 4NP auf menschliche Brusttumorzellen gezeigt hatten, wurde die östrogene Wirkung der Alkylphenole verstärkt untersucht.

4NP und 4tOP weisen große Strukturähnlichkeit zu 17 β -Östradiol auf und sind in der Lage, an den Östrogenrezeptor verschiedener Organismen (Mensch, Maus, Amphibien, Forelle) zu binden und ihn zu aktivieren. In Reportergergen-Tests mit rekombinanten Hefen, die die Rezeptorbindung von 4NP und 4tOP nachweisen, und in Untersuchungen der Vitellogenin-Induktion in Fischhepatozyten betrug die relative Potenz der Verbindungen zwischen 10^{-3} und 10^{-5} im Vergleich zu 17 β -Östradiol. Die östrogene Potenz der AP nimmt mit abnehmender Kettenlänge zu, wodurch 4tOP in in-vitro Systemen ca. 2-10 mal stärker östrogen wirkt als 4NP, je nach Testsystem und verwendetem AP-Isomer [JOBLING & SUMPTER, 1993; WHITE *et al.*, 1994; ROUTLEDGE & SUMPTER, 1996; WENZEL & SCHMITZ, 1998; NORDIC COUNCIL OF MINISTERS, 1996; GÜLDEN *et al.*, 1997].

Untersuchungen von JOBLING & SUMPTER (1993) mit AP-Abbauprodukten ergaben eine relative Abstufung der östrogenen Aktivität von 4tOP > NP1EC > 4NP = 4NP2EO in verschiedenen in-vitro Systemen. Die Substanzen zeigten eine ca. 10^3 - 10^4 mal geringere Potenz als Östradiol und waren, mit Ausnahme von 4NP2EO in der Lage, an den Forellen-Östrogenrezeptor zu binden. Bei der Untersuchung verschiedener APEO auf ihre östrogene Aktivität in einer rekombinanten Hefe reagierten die Ausgangsprodukte negativ und nur für 4tOP, 4NP, 4NP1EC, NP2EC und 4NP2EO konnten positive Reaktionen beobachtet werden [ROUTLEDGE & SUMPTER, 1996]. Es wird diskutiert, daß die schwache östrogene Aktivität der APEO nicht durch die Verbindungen selbst, sondern eher durch die AP verursacht werden, die während der Metabolisierung in der Zelle entstehen [WHITE *et al.*, 1994].

Auch in-vivo Untersuchungen belegen das östrogene Potential der Alkylphenole. In Tabelle 50 sind Wirkdaten zur östrogenen Aktivität in aquatischen Organismen in-vivo zusammengestellt. Die überwiegende Anzahl der Untersuchungen der östrogenen Wirkung von Alkylphenolen wurde mit 4-Nonylphenol durchgeführt. Diese sind im EU-RISK ASSESSMENT REPORT NONYLPHENOL (1999) ausführlich dargestellt.

Für die Interpretation der Befunde ist es wichtig, die Bedeutung (z.B. der erhöhten Vitellogeninkonzentrationen in den männlichen Fischen) für die Population abschätzen zu können. Diese Frage wird zur Zeit von verschiedenen Arbeitsgruppen intensiv untersucht.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß östrogene Effekte mehrheitlich ab einem Konzentrationsbereich von 10-20 μ g/l 4NP auftreten können. Allerdings mehren sich durch verstärkte Durchführung von Langzeit- und Mehrgenerationenstudien Hinweise auf niedrigere Effektkonzentrationen. So stellten MILES-RICHARDSON *et al.* (1999) Veränderungen in Größe und Zahl der Sertolizellen von Dickkopfelritzen nach 42-tägiger Exposition gegenüber 1,1 μ g/l 4NP fest.

Für 4tOP liegen zwei Studien vor, die Effekte auf das endokrine System dokumentieren. Verändertes Balzverhalten und die Entwicklung von Testis-Ova wurden bei Medaka im Bereich von 13-30 μ g 4tOP/l beobachtet. Die Entwicklung von Krallenfrosch-Larven in Gegenwart von 2 μ g 4tOP/l führte zu einer erhöhten Anzahl weiblicher Phänotypen [KLOAS *et al.*, 1999b].

Hinsichtlich des PNEC-Wertes für 4NP wird in dem EU-RISK ASSESSMENT REPORT NONYLPHENOL (1999) der Schluß gezogen, daß diese Konzentration von 0,33 µg 4NP/l einen ausreichenden Schutz für aquatische Organismen darstellt. Der Vergleich der Wirkkonzentrationen läßt vermuten, daß toxische Effekte bei niedrigeren Konzentrationen auftreten als östrogene Wirkungen.

Tabelle 50: Untersuchungen der östrogenen Wirkung von AP und APEO in-vivo (f=Durchflußsystem, s=statisch, ss=semistatisch)

Spezies	Parameter	Expositionszeit	System	Effektkonz. [$\mu\text{g/l}$]	Quelle
4-tert-Octylphenol					
<i>Oncorhynchus mykiss</i> , juv, Salmonidae	Körpergewicht-Reduktion	22 d 4tOP 86 d Recovery	f	1-50	ASHFIELD <i>et al.</i> , 1998
<i>Oncorhynchus mykiss</i> , juv. Salmonidae	Körpergewicht-Reduktion	35 d 4tOP 49 d Recovery	f	10-30	ASHFIELD <i>et al.</i> , 1998
<i>Oncorhynchus mykiss</i> , juv. Salmonidae	Ovisomatischer Index	35 d	f	1-30 kein Effekt	ASHFIELD <i>et al.</i> , 1998
<i>Oncorhynchus mykiss</i> , Salmonidae	Early Life Stage NOEC Mortalität/Wachstum LOEC Mortalität/Wachstum			6,1 11	EPA/OTS, 1992
<i>Oryzias latipes</i>	Entwicklung von Testis-Ova, LOEC			25-30	GRAY <i>et al.</i> , 1999
<i>Oryzias latipes</i>	Verändertes Balzverhalten			13-15	GRAY <i>et al.</i> , 1999
<i>Xenopus laevis</i> , Larven	Geschlechter Differenzierung, erhöhte Anzahl weibl. Phänotypen	12 w		2,1 (evtl. 4-n-Octylphenol)	KLOAS <i>et al.</i> , 1999b
4-Nonylphenol					
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Vitellogenin-Induktion 10-1.000facher Anstieg	21 d		20,3-54,3	HARRIES <i>et al.</i> , 1995
<i>Oncorhynchus mykiss</i> , adult, männl., Mai	Vitellogenin-Induktion 100-1.000fach über Kontrollwert Reduktion der Testesgröße (GSI)	21 d	f	36,8	JOBLING <i>et al.</i> , 1996
<i>Oncorhynchus mykiss</i> , adult, männl., Nov.	Vitellogenin-Induktion signifikant über Kontrollwert NOEC Vitellogenin Reduktion der Testesgröße (GSI) NOEC GSI	21 d	f	20,3 5 54,3 20,3	JOBLING <i>et al.</i> , 1996
<i>Oncorhynchus mykiss</i> , juv.	Körpergewicht-Reduktion	22 d 4NP 86 d Recovery	f	1; 50 (10 neg.)	ASHFIELD <i>et al.</i> , 1998
<i>Oncorhynchus mykiss</i> , juv.	Körpergewicht und -länge, Reduktion	35 d 4NP 20 d Recovery	f	30	ASHFIELD <i>et al.</i> , 1998

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 50 (Fortsetzung): Untersuchungen der östrogenen Wirkung von AP und APEO in-vivo

Spezies	Parameter	Expositionszeit	System	Effektkonz. [$\mu\text{g/l}$]	Quelle
4-Nonylphenol					
<i>Oncorhynchus mykiss</i> , juv.	Körpergewicht und -länge, Reduktion	35 d 4NP 49 d Recovery	f	10; 30	ASHFIELD <i>et al.</i> , 1998
<i>Oncorhynchus mykiss</i> , juv.	Körpergewicht-Reduktion	35 d NP4 31 d Recovery	f	30	ASHFIELD <i>et al.</i> , 1998
<i>Oncorhynchus mykiss</i> , juv.	Ovisomatischer Index	35 d NP4 31 d Recovery	f	30	ASHFIELD <i>et al.</i> , 1998
<i>Oncorhynchus mykiss</i> , adult	Vitellogenin Induktion in männl. Fischen/ Steroidhormon Konzentrationen/Reproduktion			1-15, schwache Effekte	SCHWAIGER <i>et al.</i> , 1999
<i>Oryzias latipes</i>	LOEC, Testis-Ova	bis 3 Monate nach Schlupf		50	GRAY & METCALFE, 1997
<i>Oryzias latipes</i>	Geschlechterverhältnis Reproduktion	31 d nach Schlupf		0,5; 0,8; 1,9 keine Effekte	NIMROD & BENSON, 1998
<i>Pimephales promelas</i> - männl., weibl, adult	sekundäre Geschlechtsmerkmale Testis, Zahl + Größe Sertolizellen	42 d	f	5,5 kein Effekt	MILES-RICHARDSON <i>et al.</i> , 1999
<i>Ictalurus punctatus</i> , juv., i.p.	Vitellogenin Induktion	7 d		237 mg/kg FG	NIMROD & BENSON, 1996
<i>Platichthys flesus</i> , männlich, i.p.	Vitellogenin Induktion Anstieg Plasmalipide Anstieg Plasmaproteine Anstieg Plasmaenzym GPT (Zellschädigung)	14 d		10 mg/kg FG	CHRISTENSEN <i>et al.</i> , 1999
<i>Salmo salar</i> , adult, 1 a, i.p.	Steroidmetabolismus, signifk. Zunahme	14 d		125 mg/kg FG	ARUKWE <i>et al.</i> , 1997
<i>Zoarces viviparus</i> , i.p., Mai/Juni	Vitellogenin Induktion Reduktion GSI, Testis Struktur	25 d		10 μg /FG/week (i.p 2x per Woche)	CHRISTIANSEN <i>et al.</i> , 1998a
<i>Zoarces viviparus</i> , August	Vitellogenin Induktion	25 d		1.000	CHRISTIANSEN <i>et al.</i> , 1998b
<i>Xenopus laevis</i> , Larven	Geschlechter Differenzierung erhöhte Anzahl weibl. Phänotypen	12 w		22 (evtl. 4-n-4tOP)	KLOAS <i>et al.</i> , 1999b
<i>Daphnia magna</i>	Störung des Androgen-Metabolismus 50%ige Red. Testosteron Eliminierung	48 h 21 d		25 $\mu\text{g/l}$ 71 $\mu\text{g/l}$	BALDWIN <i>et al.</i> , 1997
<i>Daphnia galeata mendotae</i>	11% deformierte Nachkommen nur wenn prenatal exponiert	30 d		10 $\mu\text{g/l}$	SHURIN & DODSON, 1997

Tabelle 50 (Fortsetzung): Untersuchungen der östrogenen Wirkung von AP und APEO in-vivo

Spezies	Parameter	Expositionszeit	System	Effektkonz. [$\mu\text{g/l}$]	Quelle
Nonylphenolethoxylate					
<i>Oncorhynchus mykiss</i> , juv.	Körpergewicht-Reduktion	22 d NP2EO 86 d Recovery	f	1-50	ASHFIELD <i>et al.</i> , 1998
<i>Oncorhynchus mykiss</i> , juv.	Körpergewicht und Länge, Reduktion	35 d NP2EO 20 d Recovery, > 84 d	f	1, 10 1-50 kein Effekt	ASHFIELD <i>et al.</i> , 1998
<i>Oncorhynchus mykiss</i> , juv.	Ovisomatischer Index	35 d NP2EO 43 d Recovery	f	1-50 kein Effekt	ASHFIELD <i>et al.</i> , 1998
<i>Pimephales promelas</i> männlich, weiblich, adult	sekundäre Geschlechtsmerkmale Gonaden	42 d NPEO (N-95)	f	5,5 keine Effekte 5,5 keine Effekte	MILES-RICHARDSON <i>et al.</i> , 1999

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Marine Ökosysteme

Blasentang (Fucus vesiculosus)

Archivierte Blasentanghomogenate der Jahrgänge 1985 bis 1996 aus dem Niedersächsischen Wattenmeer (Probenahmeflächen Eckwarderhörne) und dem Schleswig-Holsteinischen Wattenmeer (Probenahmefläche südlich Lister Hafen und List/Königshafen) wurden auf ihre Gehalte an Octyl- und 4-Nonylphenol und deren Monoethoxylaten analysiert (Teil A, Tabelle 31).

In Blasentang aus dem Schleswig-Holsteinischen Wattenmeer konnte keine der Substanzen nachgewiesen werden, mit Ausnahme einer Probe aus südlich Lister Hafen von 1991, in der die 4tOP-Konzentration knapp über der Bestimmungsgrenze lag. In Eckwarderhörne war die Belastung von Blasentang mit Alkylphenolen etwas höher als im Lister Gebiet, hier konnte 4tOP in allen Proben, wenn auch in nur geringen Konzentrationen, nachgewiesen werden. Im Jahr 1985 scheint die Belastungssituation am höchsten gewesen zu sein, da diese Proben neben 4tOP auch 4NP und 4NP1EO in nachweisbaren Konzentrationen aufweisen. In den folgenden Jahren sanken die Gehalte in den Algen ab, allerdings findet sich ein kleiner Peak mit Konzentrationen knapp über der Bestimmungsgrenze in den Jahren 1993 und 1996.

Miesmuschel (Mytilus edulis)

Archivierte Miesmuschelhomogenate der Jahrgänge 1985 bis 1996 aus dem Niedersächsischen Wattenmeer (Probenahmeflächen Eckwarderhörne) und dem Schleswig-Holsteinischen Wattenmeer (Probenahmefläche südlich Lister Hafen und List/Königshafen) sowie der Jahrgänge 1992 und 1996 aus der Vorpommerschen Boddenlandschaft (Probenahmefläche Darßer Ort) wurden auf ihre Gehalte an Octyl- und 4-Nonylphenol und deren Monoethoxylaten analysiert (Teil A, Tabelle 32).

4-Nonylphenol war in allen Proben nachweisbar und die Konzentrationen lagen größtenteils deutlich über der Bestimmungsgrenze von 2 µg/kg FG. Die 4NP-Gehalte der Miesmuscheln aus der Ostsee (Abbildung 17) waren mit 2,5-3,4 µg/kg FG den Gehalten in Miesmuscheln aus List vergleichbar (2,5-4,5 µg/kg FG, Abbildung 19) aber geringer als die der Muscheln aus Eckwarderhörne (3,5-9,7 µg/kg FG, Abbildung 18). Die 4NP-Konzentrationen sanken in Miesmuscheln von Eckwarderhörne im Zeitraum von 1985 bis 1992 von 9,7 auf 3,5 µg/kg FG ab und blieben seitdem relativ konstant, stiegen aber in 1996 wieder leicht auf 5,2 µg/kg FG. Ein leichter Anstieg im Jahre 1996 war auch bei den Ostsee-Muscheln zu beobachten. In Proben aus List gab es keinen vergleichbaren Trend, dort schwankten die Gehalte im Zeitraum 1985 bis 1993 zwischen 2,5 und 3,2 µg/kg FG, mit Ausnahme von 1988, in dem die 4NP-Konzentration mit 4,4 µg/kg FG herausragte. Ab 1993 stiegen die 4NP-Konzentrationen wieder kontinuierlich von 3,2 auf 4,5 µg/kg FG im Jahr 1996.

4NP1EO wurde weniger häufig gefunden, in nur einer Ostsee-Muschelprobe von 1994 war 4NP1EO gerade noch nachweisbar. Die Nordsee-Muscheln enthielten zwischen 1985 und 1990 nachweisbare Mengen an 4NP1EO, die von 1985 auf 1986 deutlich von 12,9 auf 2,9 µg/kg FG abnahmen. 1990 lag der Wert nur noch knapp über der Bestimmungsgrenze von 1,5 µg/kg FG und in den Folgejahren war die Verbindung nicht mehr nachweisbar.

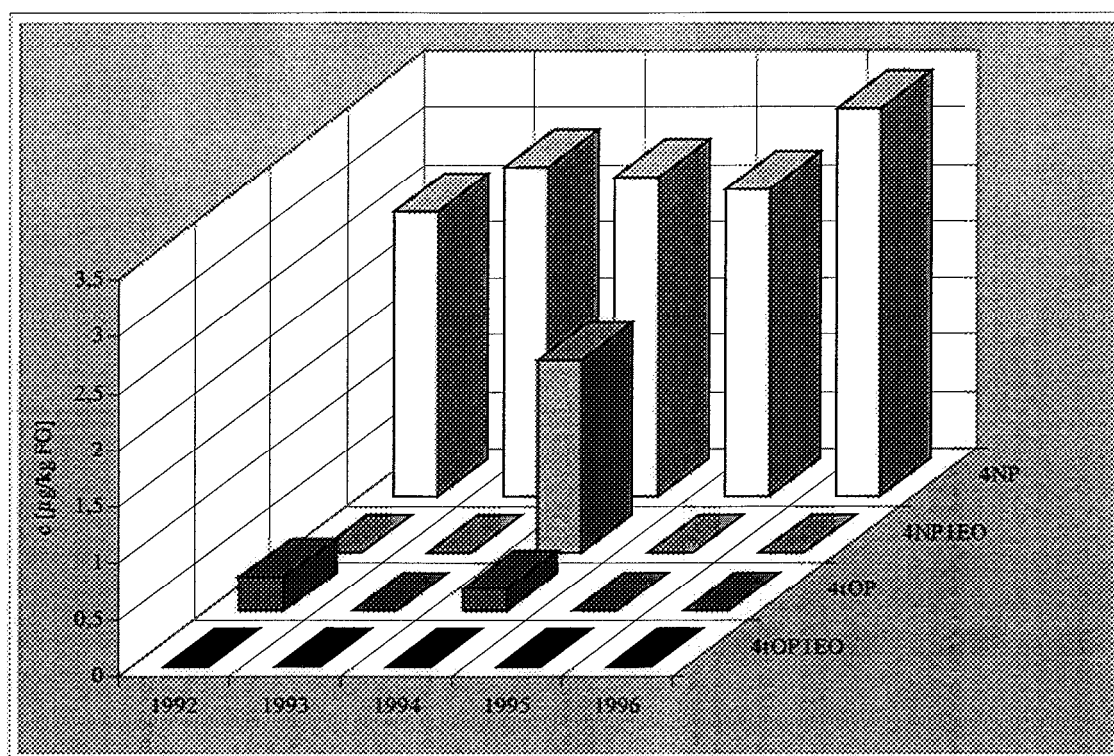


Abbildung 17: Ergebnisse Miesmuschel, Darßer Ort, 1992-1996
Werte < BG = 0 gesetzt

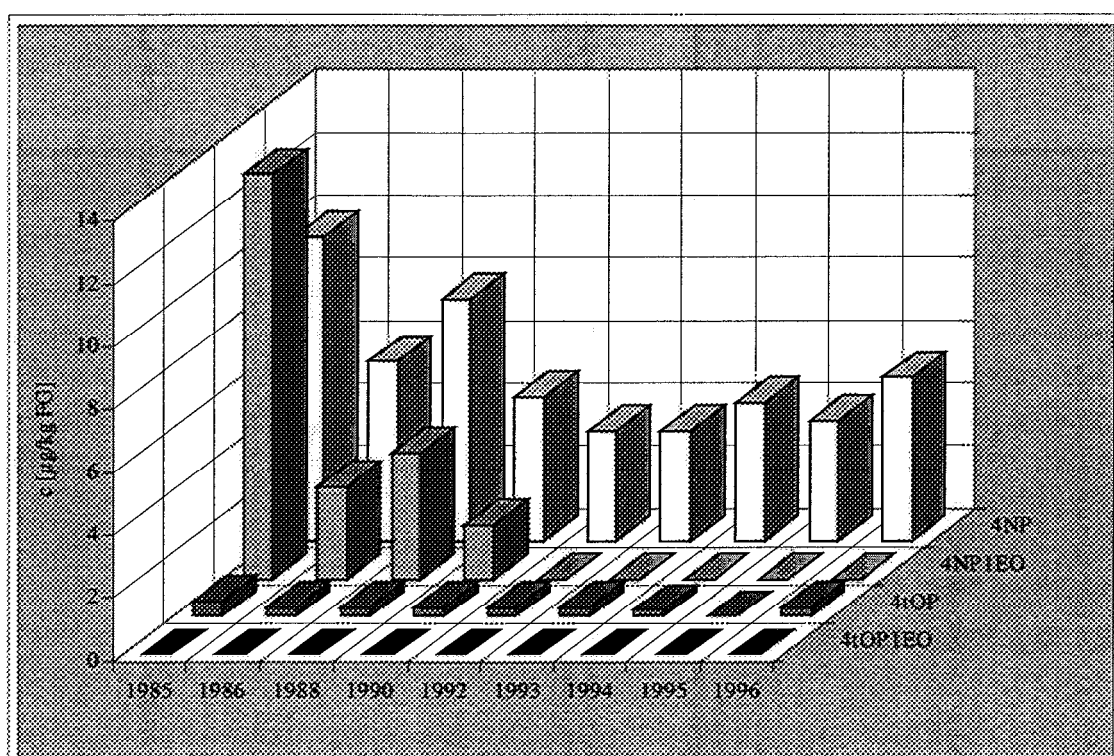


Abbildung 18: Ergebnisse Miesmuschel, Eckwarderhörne, 1985-1996
Werte < BG = 0 gesetzt

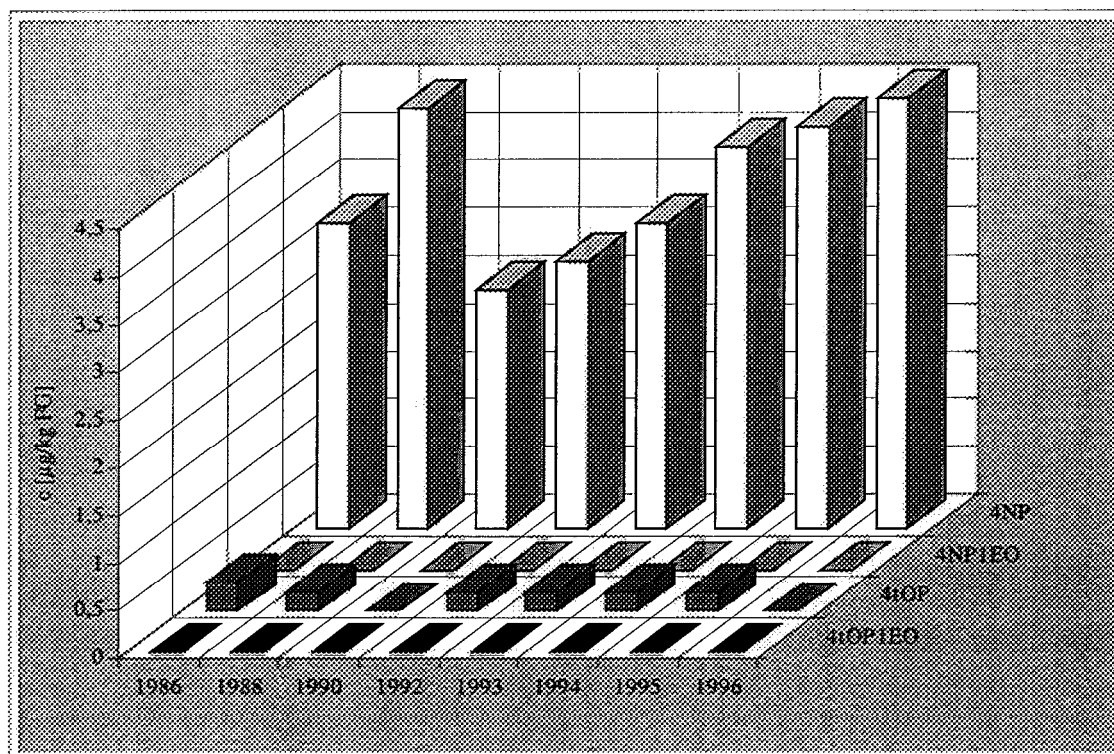


Abbildung 19: Ergebnisse Miesmuschel, List/südl. Hafen (bis 1992) und List/Königshafen (ab 1993)
Werte < BG = 0 gesetzt

Die 4tOP- und 4tOP1EO-Konzentrationen in Ostsee-Muscheln waren kaum bzw. nicht nachweisbar. In den Muscheln aus Eckwarderhörne und List war 4tOP bis auf wenige Proben nachweisbar, allerdings lagen die Gehalte immer im Bereich der Bestimmungsgrenze von 0,2 µg/kg FG.

Aalmuttermuskulatur (Zoarces viviparus)

Die Untersuchung von Aalmuttermuskulatur erfolgte an Proben aus dem Niedersächsischen Wattenmeer (PNF Eckwarderhörne) der Probenahmejahre 1994-1996. 4tOP wurde in allen Proben der drei Jahrgänge nachgewiesen, dagegen waren die Proben negativ im Hinblick auf 4tOP1EO. 1994 und 1995 lagen die 4NP- und 4NP1EO-Konzentrationen unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenzen. In den Proben aus 1996 war ein deutlicher Anstieg in den meßbaren Bereich zu beobachten. 4NP stieg stark auf 6,4 µg/kg FG und 4NP1EO geringfügiger auf 2 µg/kg FG (Teil A, Tabelle 33).

Silbermöwenei (Larus argentatus)

Die Alkylphenol- und Alkylphenoethoxylatgehalte in Silbermöweneiern wurden in Proben aus dem Bereich des Niedersächsischen Wattenmeeres (Probenahmeflächen Mellum und Trischen) und der Vorpommerschen Boddenlandschaft (PNF Heuwiese) aus den Jahren 1988-1998 bzw. 1991-1998 bei den Ostsee-Proben untersucht.

Mit Ausnahme eines Wertes lagen in allen Proben die Gehalte der untersuchten AP und AP1EO unterhalb der Bestimmungsgrenzen. Bei dem einzigen positiven Befund handelte es sich um eine Probe des Jahrgangs 1991 aus der Vorpommerschen Boddenlandschaft (PNF Heuwiese), deren 4tOP-Gehalt mit 1,1 µg/kg FG nur geringfügig über der Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg FG lag (Teil A, Tabelle 34).

3.2 Limnische Ökosysteme

Dreikantmuschel (Dreissena polymorpha)

Für den Nachweis der Alkylphenol- und Alkylphenolethoxylat-Belastung in limnischen Systemen wurden Dreikantmuscheln aus dem Rhein (PNF Weil, Iffezheim, Koblenz und Bimmen), der Saar (PNF Gündingen und Rehlingen) und der Elbe (PNF Blankenese) untersucht. Die Proben stammten aus den Jahren 1996 bzw. 1995 (Teil A, Tabelle 35).

Der Eintrag der AP und APEO über die Kläranlagen in die aquatische Umwelt resultiert in einer höheren Exposition der Organismen in dem limnischen Bereich verglichen mit dem marinen Bereich. Demzufolge konnten in allen Proben 4tOP, 4NP und die entsprechenden Monoethoxylate nachgewiesen werden (Abbildung 20).

Die Dreikantmuschelhomogenate der vier Probenahmeflächen im Rheinverlauf wiesen vergleichbare Gehalte an 4tOP im Bereich von 0,8-1,0 µg/kg FG auf. 4tOP1EO war ebenfalls in allen Proben in Konzentrationen knapp oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,2 µg/kg FG nachweisbar.

Die 4NP-Gehalte aller Dreikantmuschelproben lagen 23- bis 45-fach über der Bestimmungsgrenze von 2 µg/kg FG. Die höchsten Gehalte an 4NP und 4NP1EO wurden in den Proben aus der Saar gefunden, die niedrigsten 4NP-Konzentrationen wiesen die Muscheln des Rheins (PNF Koblenz und Bimmen) auf, die niedrigste 4NP1EO-Konzentration lag in den Muscheln der Elbe (PNF Blankenese) vor.

Im Rhein ist eine Abnahme der 4NP-Konzentrationen in den Muscheln im Flußverlauf von Weil in Richtung Bimmen von 50,7 auf 25,8 µg/kg FG zu beobachten. Das gleiche gilt für 4NP1EO, wenn auch schwächer ausgeprägt (38,8 auf 21,7 µg/kg FG). Die 4NP1EO-Gehalte der Dreikantmuscheln aus der Saar zählen mit 31-53 µg/kg FG zu den höchsten, die aus Blankenese mit 6,4 µg/kg FG zu den niedrigsten Werten.

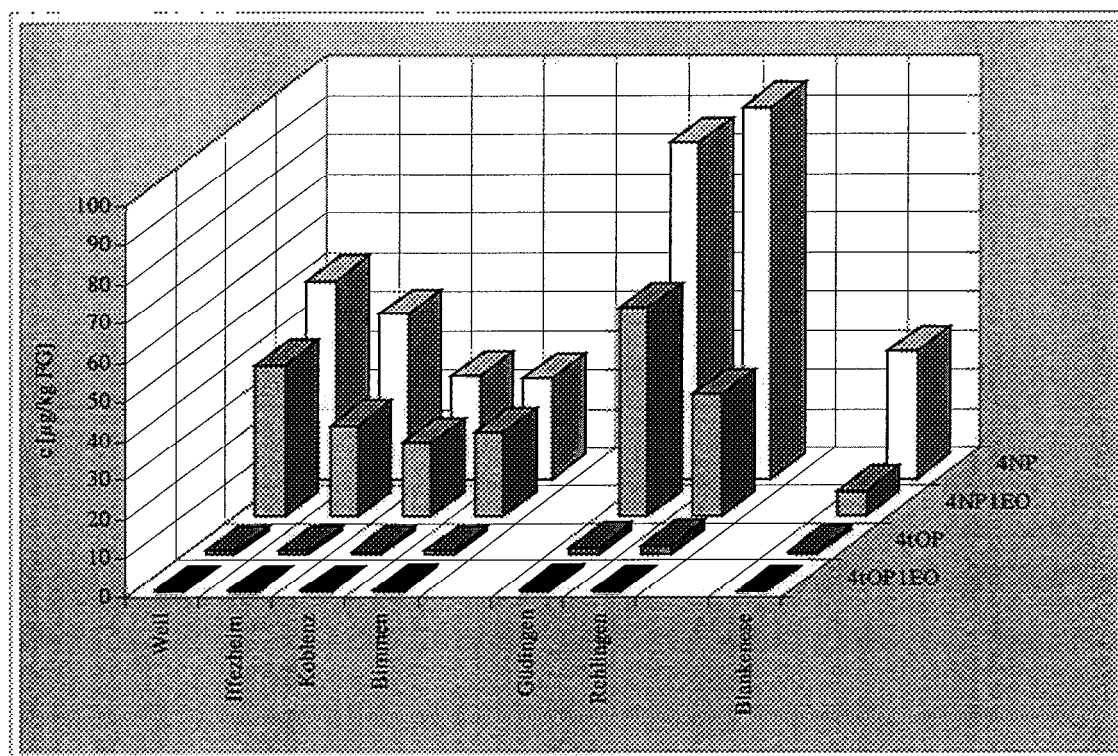


Abbildung 20: Ergebnisse Dreikantmuschel, Rhein, Saar und Elbe
Werte < BG = 0 gesetzt

Brassenmuskulatur (*Abramis brama*)

Für den Nachweis der Alkylphenol- und Alkylphenoethoxylat-Belastung in limnischen Systemen wurden Brassenmuskulaturhomogenate aus dem Rhein (PNF Weil, Iffezheim, Koblenz und Bimmen), der Saar (PNF Gdingen und Rehlingen), der Elbe (PNF Prossen, Zehren, Barby, Cumlosen und Blankenese), der Mulde (PNF Dessau), der Saale (PNF Wettin) und dem Belauer See untersucht. In der Regel wurde das Probenmaterial der Jahre 1996 und 1998 analysiert, im Fall der Saarproben wurde der Untersuchungsumfang auf den Zeitraum 1992 bis 1998 erweitert (Teil A, Tabelle 36).

Die Muskulaturen der Fische aus dem Belauer See 1992 und 1997 waren die einzigen Proben, in denen keine der zu analysierenden Substanzen nachgewiesen werden konnten.

In Brassenmuskulaturhomogenaten aus der Elbe von 1996 waren mit Ausnahme von 4tOP1EO alle untersuchten Substanzen analysierbar (Abbildung 21). Die Gehalte von 4NP mit 3,0 bis 8,7 µg/kg FG und von 4NP1EO mit 3,4 bis 7,9 µg/kg FG lagen deutlich über der Bestimmungsgrenze. Die 4tOP-Konzentrationen lagen dagegen im Bereich der Bestimmungsgrenze. Die Proben von der PNF Barby, nach Einmündung der Saale in die Elbe, wiesen die höchsten 4NP- und 4NP1EO-Konzentrationen auf, die Proben der PNF Cumlosen, Zehren und Blankenese waren relativ vergleichbar und enthielten ca. 50% der Gehalte der Proben der PNF Barby.

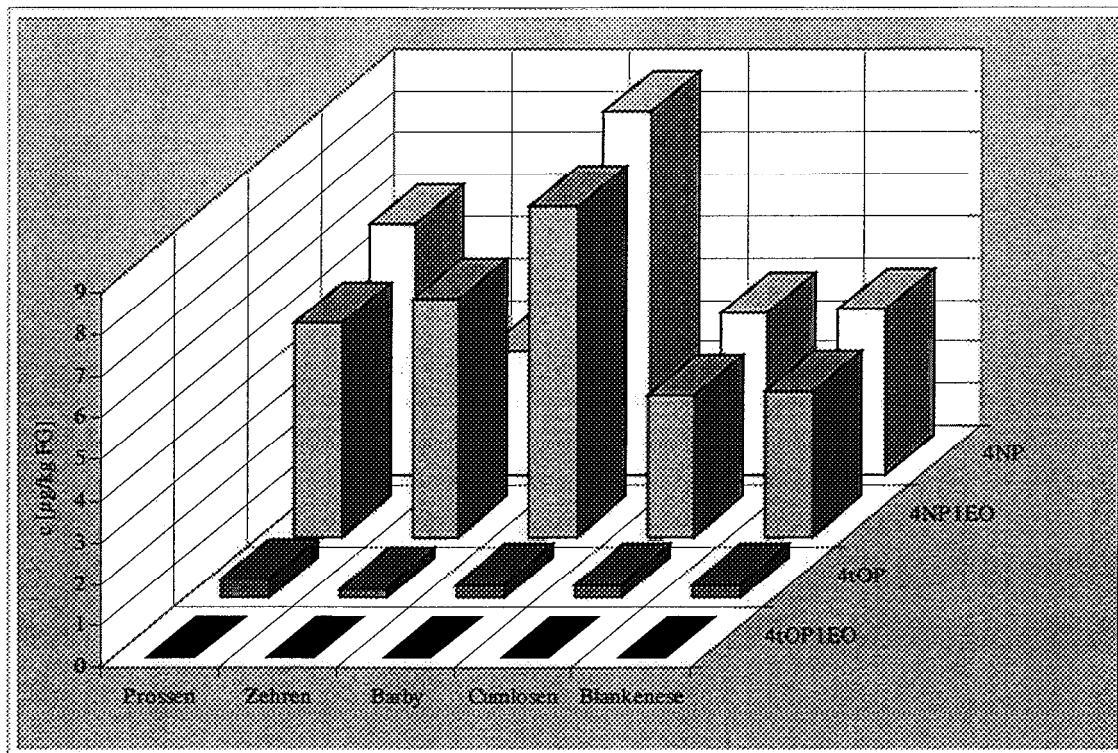


Abbildung 21: Ergebnisse Brassenmuskulatur, Elbe, 1996
Werte < BG = 0 gesetzt

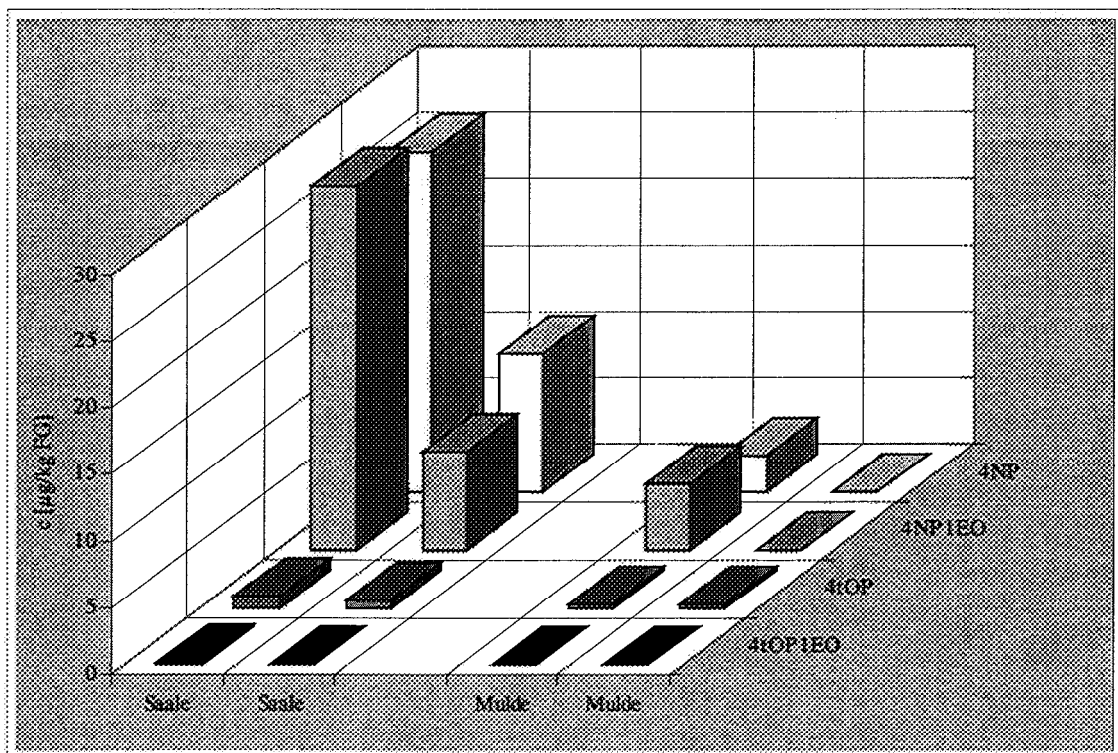


Abbildung 22: Ergebnisse Brassenmuskulatur, Saale und Mulde, 1996/1998
Werte < BG = 0 gesetzt

Aus den Nebenflüssen der Elbe (Saale und Mulde) wurde Brassenmuskulatur aus den Jahren 1996 und 1998 analysiert. Fische aus der Saale wiesen deutlich höhere 4NP- und 4NP1EO-Gehalte auf als Fische aus der Mulde (Abbildung 22). In den Proben beider Flüsse war ein Rückgang der 4NP- und 4NP1EO-Gehalte von 1996 bis 1998 zu beobachten. Die Gehalte in Saale-Proben sanken für 4-Nonylphenol von 25,6 auf 10,4 µg/kg FG und für 4NP1EO von 27,4 auf 7,4 µg/kg FG. In Mulde-Proben sank der 4NP-Gehalt von 2,8 µg/kg FG auf Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze (2 µg/kg FG) und der 4NP1EO-Gehalt von 5 µg/kg FG auf Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze (1,5 µg/kg FG).

Die 4tOP-Gehalte lagen generell niedriger als die von 4NP, wobei die Proben der Saale im Vergleich zur Mulde ebenfalls leicht erhöhte Werte aufwiesen, die von 1996 auf 1998 absanken. 4tOP1EO war in der Saale 1998 nicht mehr nachweisbar. In den Proben der Mulde war 4tOP im Bereich der Bestimmungsgrenze (0,2 µg/kg FG) nachweisbar und 4tOP1EO nicht mehr.

Die 4NP- und 4NP1EO-Konzentrationen der Brassen des Rheins aus dem Jahr 1996 (Abbildung 23) nahmen flussabwärts von der PNF Weil bis zur PNF Bimmen von 19,9 µg 4NP/kg FG bzw. 45,4 µg 4NP1EO/kg FG auf jeweils 3,6 µg/kg FG ab. Obwohl 4tOP und 4tOP1EO nur in geringen Konzentrationen nachweisbar waren, ist der abnehmende Trend auch hier zu beobachten.

Dieser Effekt trat trotz der zunehmenden Besiedlungsdichte des Rheinufers bzw. des Wassereinzugsgebietes auf und kann wahrscheinlich auf Verdünnungseffekte durch die zunehmende Wasserfracht des Flusses zurückgeführt werden.

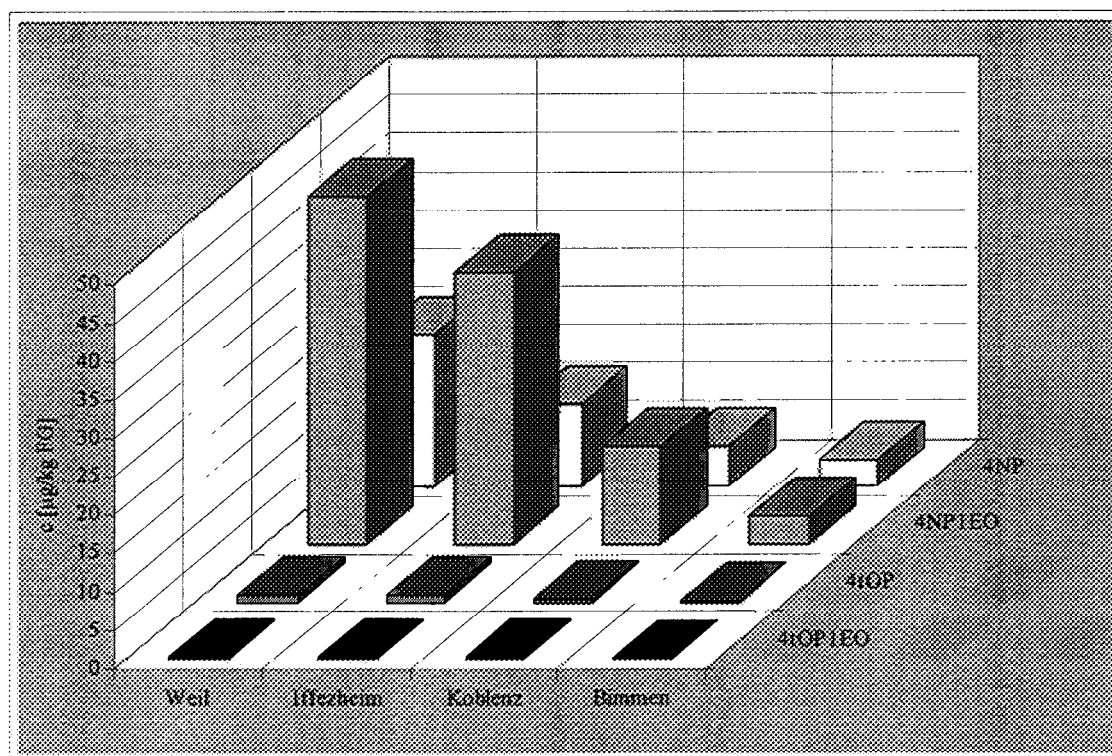


Abbildung 23: Ergebnisse Brassenmuskulatur, Rhein, 1996
Werte < BG = 0 gesetzt

Die Brassenmuskulaturen der Saar aus den Jahren 1992 bis 1998 weisen von allen untersuchten Proben die höchsten Gehalte an den vier untersuchten Verbindungen auf (Abbildung 24 und 25). Das Saartal ist in erster Linie durch die Ballung der Siedlungsbereiche, Industrie- und Verkehrsanlagen geprägt. Die Staustufe Güdingen liegt oberhalb von Saarbrücken, die Staustufe Rehlingen unterhalb von Saarlouis bzw. Dillingen. Die 4NP- und 4tOP-Konzentrationen in Brassenmuskulatur liegen bei den beiden Standorten in einem vergleichbaren Bereich. Besonders auffallend sind aber die hohen 4NP1EO-Werte in Fischen der PNF Güdingen (134-259 $\mu\text{g/kg FG}$), die die Gehalte der Proben der PNF Rehlingen um das 3,5- bis 8-fache übertreffen. Die 4tOP1EO-Konzentrationen liegen mit Werten zwischen 1,1 und 3,6 $\mu\text{g/kg FG}$ um das 2-5fache über den Konzentrationen der Rehlinger Brassen.

Im Verlauf der Jahre ist - insbesondere an der PNF Güdingen - ein Rückgang der Belastung von Fischmuskulatur um ca. 50% zu erkennen. Dennoch sind auch 1998 die Konzentrationen an AP und APEO in Saarbrassen deutlich höher als in den Brassen der anderen hier untersuchten Flüsse.

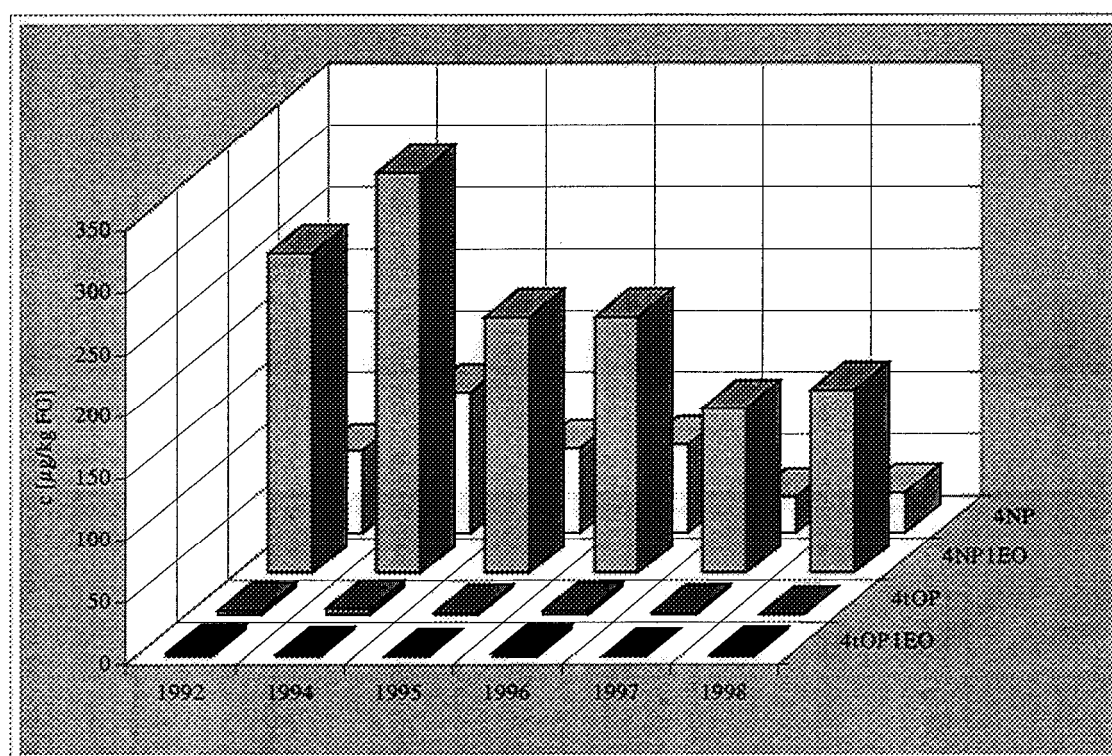


Abbildung 24: Ergebnisse Brassenmuskulatur, Güdingen (Saar), 1992-1998
Werte < BG = 0 gesetzt

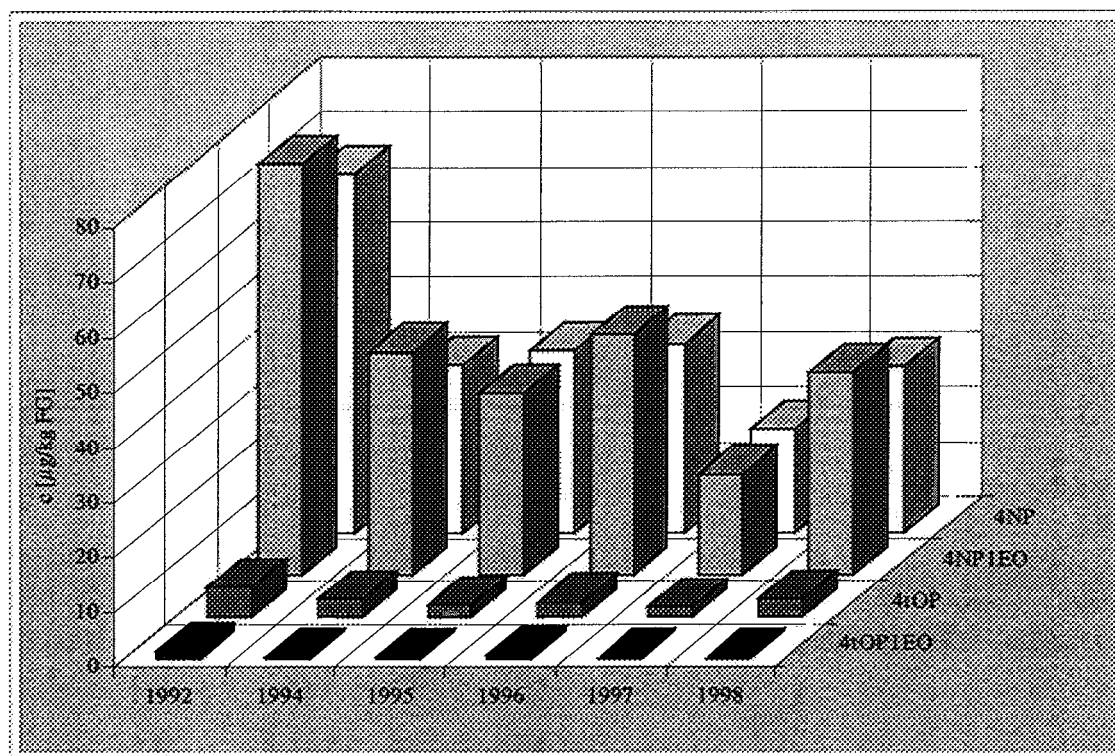


Abbildung 25: Ergebnisse Brassenmuskulatur, Rehlingen (Saar), 1992-1998
Werte < BG = 0 gesetzt

3.3 Synoptische Bewertung der Ergebnisse

3.3.1 Muster der Belastung und zeitliche Trends

In den biologischen Matrices, in denen Alkylphenole und Alkylphenolethoxylate nachgewiesen werden konnten, lagen 4NP und 4NP1EO immer in höheren Konzentrationen vor als 4tOP und 4tOP1EO. Dies spiegelt die Belastungssituation der Gewässer wider, die höhere Konzentrationen an 4NP und 4NP1EO aufweisen als an 4tOP und 4tOP1EO. Dieses Verteilungsmuster resultiert aus dem höheren Marktanteil der NPEO-Produkte im Vergleich zu den OPEO-Produkten.

Bedingt durch den Eintrag in die aquatische Umwelt, der überwiegend aus Kläranlagenabwässern erfolgt, ist ein deutliches Gefälle in den Gehalten der Organismen aus dem limnischen hin zum marinen Bereich festzustellen. Da die Einträge neben AP auch APEO enthalten, die im Laufe der Zeit in den Gewässern noch metabolisiert werden, ist der Anteil an APEO an der Summe der Konzentrationen von AP und APEO in den Proben aus dem limnischen Bereich höher als in den Proben aus dem marinen Bereich.

Im marinen Bereich weisen die untersuchten Proben 4NP-Konzentrationen bis zu 7,7 µg/kg FG auf. Die 4tOP-Gehalte betragen ca. 10-20% der entsprechenden 4NP-Konzentrationen. Allerdings gab es bei Blasentang und Aalmutter auch Proben, die 4tOP aber kein 4NP enthielten. Bei den Miesmuschelproben lag 4tOP nur dann vor, wenn auch 4NP nachgewiesen werden konnte. Dieses Muster scheint bei Blasentang umgekehrt zu sein, ist aber mit Vorsicht zu interpretieren, da nur Konzentrationen im Bereich der Bestimmungsgrenzen nachgewiesen werden konnten.

Die APEO lagen, wenn sie überhaupt nachweisbar waren, immer in geringeren Konzentrationen vor als die AP, mit Ausnahme einer Miesmuschelprobe von 1985. 4tOP1EO waren in keiner Probe nachweisbar und 4NP1EO wurde nur vereinzelt nachgewiesen mit Konzentrationen zwischen 1,7 und 4,0 µg/kg FG, bis auf den Extremwert von 1985 mit 12,9 µg/kg FG.

Deutliche Unterschiede zwischen den Standorten sind schwer festzustellen, da die Konzentrationen relativ gering sind. Die Gehalte in Blasentang von der PNF Eckwarderhörne liegen häufiger über der Bestimmungsgrenze als die der Proben der PNF List. Dieser Trend kann auch bei den Miesmuscheln beobachtet werden. In den untersuchten Silbermöweneiern konnte in keiner Probe AP oder AP1EO nachgewiesen werden.

Die biologischen Matrices der Oberflächengewässer weisen deutlich höhere Gehalte als die marinen Organismen auf. Die AP und AP1EO sind in allen untersuchten Dreikantmuschelproben und in fast allen Brassenmuskulatur-Proben nachweisbar. Die 4NP-Konzentrationen in den Dreikantmuscheln schwanken je nach PNF und Jahr zwischen 25,8 und 94,9 µg/kg FG und in Brassenmuskulaturen zwischen Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze und 111,5 µg/kg FG.

Die Unterschiede in den 4tOP-Gehalten von limnischen und marinen Proben sind nicht so stark ausgeprägt wie im Falle von 4NP, so daß das Verhältnis von 4NP zu 4tOP (z.B. in Dreikantmuscheln mit 23- bis 50-fach) hier deutlich größer ist als bei den Proben des marinen Bereiches. In Brassenmuskulatur liegen die 4tOP-Konzentrationen um das 9,3- bis 32-fache unter der 4NP-Konzentration.

Die 4NP-Gehalte der Dreikantmuscheln von 1996 aus dem Rhein sinken von der PNF Weil flußabwärts bis Koblenz um 48% auf 26,3 µg/kg FG, wahrscheinlich bedingt durch die steigende Wasserfracht des Flusses und die damit verbundene Verdünnung, und bleiben dann bis Bimmen relativ unverändert. Die 4NP1EO-Konzentrationen sinken von Weil gen Iffezheim um ca. 40%, bleiben dann aber bis Bimmen relativ konstant. Die insgesamt niedrigen 4tOP- und 4tOP1EO-Konzentrationen verändern sich in den Muscheln dagegen nur wenig zwischen den einzelnen Probenahmeeflächen.

Der abnehmende Trend der 4NP- und 4NP1EO-Konzentrationen im Verlauf des Rheins wird durch die Analysen der Brassenmuskulaturen der gleichen Probenahmeeflächen im Prinzip bestätigt. Allerdings nehmen die 4NP-Konzentrationen in Brassenmuskulaturen von Weil nach Bimmen um ca. 80% kontinuierlich ab, wie auch die 4NP1EO-Konzentrationen. Im Gegensatz zu Dreikantmuscheln weisen Brassenmuskulaturen höhere Konzentrationen an 4NP1EO auf als an 4NP (Faktor 2,3-3,3). Die 4tOP- und 4tOP1EO-Konzentrationen in Brassenmuskulatur sinken entlang des Rheins ebenfalls und liegen in Bimmen im Bereich der Bestimmungsgrenze.

Die im Verlauf der Elbe erhobenen Daten entsprechen in ihrem 4NP-Konzentrationsbereich den Rhein-PNFs Koblenz und Bimmen. Brassenmuskulaturen der Elbe zeigen einen schwachen abnehmenden Trend der Gehalte flußabwärts, der an der PNF Barby einen Peak bildet. Hier mündet die Saale in die Elbe, deren Brassen 1996 mit 25,6 µg/kg FG ca. 8-fach höhere 4NP-Gehalte aufwiesen als die Brassen der Elbe.

Der bei den 4NP-Gehalten beschriebene Verlauf entlang der Elbe kann auch anhand der 4NP1EO-Werte verfolgt werden. Im Gegensatz zu den Proben aus dem Rhein sind hier die 4NP1EO-Konzentrationen in Brassenmuskulaturen den 4NP-Konzentrationen vergleichbar. Die 4tOP-Gehalte, die um einen Faktor zwischen 13 und 29 geringer als die 4NP-Konzentrationen sind, liegen knapp über der Bestimmungsgrenze; 4tOP1EO sind nicht nachweisbar.

Die Analysen der Brassenmuskulatur aus Saale und Mulde deuten darauf hin, daß die Belastung der Flüsse mit AP und APEO im Verlauf von 1996 bis 1998 zurückgegangen ist. In der Mulde sind die schon 1996 in geringen Konzentrationen vorliegenden Verbindungen 1998 nicht mehr nachweisbar. Die AP- und APEO-Gehalte der Brassen aus der Saale haben zwischen 1996 und 1998 ebenfalls abgenommen, weisen aber immer noch, bis auf 4tOP1EO, deutlich nachweisbare Konzentrationen auf.

Von den hier untersuchten Flüssen ist die Exposition mit AP und APEO in der Saar am höchsten. Sowohl Dreikantmuscheln (1995) als auch Brassenmuskulaturen (1992-1998) zählen zu den Proben mit den höchsten Werten. 1998 sind die Belastungen der Brassenmuskulaturen der PNF Güdingen und Rehlingen mit 4NP, 4tOP und 4tOP1EO vergleichbar hoch, während in den Jahren zuvor die Fische von Güdingen höhere Konzentrationen aufwiesen als die von Rehlingen.

Besonders auffallend sind die hohen 4NP1EO-Konzentrationen in Brassenmuskulaturen von der PNF Güdingen, die um das ca. 3- bis 5-fache über den 4NP-Konzentrationen liegen. Die Dreikantmuscheln der PNF Güdingen aus dem Jahr 1995 zeigen dieses extreme Verhältnis nicht. Die 4NP-Gehalte der Proben aus Güdingen und Rehlingen sind bei den Muscheln vergleichbar hoch und liegen ca. 1,5- bis 3-fach über den 4NP1EO-Werten. Dieser Unterschied beruht wahrscheinlich auf dem unterschiedlichen Bioakkumulationsverhalten der Organismen.

Zur Klärung der Ursache der hohen 4NP- und 4NP1EO-Konzentrationen in Dreikantmuscheln und Brassen der Saar wäre zu prüfen, ob eventuell ein Industriezweig mit starkem Verbrauch an APEO im Einzugsgebiet der Saar, Bereich Güdingen, angesiedelt ist.

Die Beurteilung der chronologischen Entwicklung der Belastung mit AP und APEO ist nur anhand einiger Matrices möglich, zeigt aber sowohl im marinen als auch im limnischen Bereich einen Trend zu geringeren Gehalten, der je nach Probenahmefläche unterschiedlich stark ausgeprägt ist.

Im marinen Bereich läßt sich diese Entwicklung besonders anhand der Miesmuscheln der PNF Eckwarderhörne und im limnischen Bereich anhand der Brassenmuskulaturen aus der Saar verfolgen.

Zwischen 1985 und 1988 lagen die 4NP-Konzentrationen in Miesmuscheln zwischen 5,7 und 9,7 µg/kg FG und 4NP1EO war in allen Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze nachweisbar. Zeitgleich mit der Umsetzung der freiwilligen Vereinbarung zum Verzicht auf NPEO in Reinigern fiel 1990 der 4NP-Gehalt in Miesmuscheln deutlich auf 4,6 µg/kg FG ab und pendelte sich in den folgenden Jahren bis 1995 auf Werte zwischen 3,5 und 4,4 µg/kg FG ein. Allerdings wurde in 1996 wieder ein leichter Anstieg der 4NP-Konzentration auf 5,2 µg/kg FG beobachtet. Interessanterweise stiegen 1996 parallel dazu auch die AP- und 4NP1EO-Gehalte in der Aalmuttermuskulatur an, was auf eine höhere Exposition in diesem Jahr und an dieser PNF schließen läßt. Die 4NP1EO-Gehalte in den Miesmuscheln sanken ebenfalls deutlich von 1988 auf 1990 und waren in den folgenden Jahren nicht mehr nachweisbar.

Miesmuscheln der PNF List wiesen Ende der 80iger Jahre geringere Konzentrationen an AP und APEO auf als Miesmuscheln der PNF Eckwarderhörne; diese Gehalte veränderten sich im Laufe der folgenden Jahre kaum, mit Ausnahme von 4NP, wo seit 1993 ein zwar leichter, aber kontinuierlicher Anstieg der Gehalte beobachtet wird.

Die Analysen der 4tOP-Gehalte in den verschiedenen Proben ergaben über die Jahre relativ konstante, niedrige Werte.

Im limnischen Bereich setzte das Untersuchungsprogramm erst 1992 ein. Die Reduktion der Verwendung der APEO und die damit rückgängige Belastung der Gewässer läßt sich bei allen Brassenmuskulaturproben verfolgen, am deutlichsten anhand der Proben aus der Saar, die aber immer noch vergleichsweise hohe Konzentrationen aufweisen. In der Saale und Mulde nehmen die 4NP- und 4NP1EO-Gehalte von 1996 bis 1998 um ca. 50% bzw. 75% ab und liegen 1998 in der Mulde unter der Bestimmungsgrenze. Die 4tOP-Gehalte bleiben über die untersuchten Zeiträume relativ unverändert.

3.3.2 Bedeutung der Ergebnisse für marine und limnische Ökosysteme

Der Verzicht mehrerer Verbände auf den Einsatz von NPEO in Wasch- und Reinigungsmitteln, der bis 1992 umgesetzt wurde, bewirkte eine Verringerung der Belastungen mariner und limnischer Ökosysteme mit 4NP und NPEO und damit auch eine Abnahme entsprechender Schadstoffgehalte in den Organismen.

In der Literatur finden sich nur vereinzelt Angaben zu AP- und APEO-Konzentrationen in aquatischen Biota, die sich im wesentlichen auf limnische Organismen beschränken (Tabelle 46). Die Analysen von Algen und Fischen aus dem Chriesbach in der Schweiz stammen aus der Mitte der 80iger Jahre, in denen in der Schweiz der Verbrauch der APEO noch nicht reglementiert war und liegen mit 4NP-Gehalten in der Fischmuskulatur von 150-380 µg/kg TG im Bereich der 4NP-Gehalte, die in dem vorliegenden Monitoringprogramm in der Brassenmuskulatur der Saar gefunden wurde (auf TG umgerechnet mit 78% Wassergehalt: Güdigen 1996: 504 µg/kg TG; 1998: 141 µg/kg TG). Brassenmuskulaturen aus Elbe und Rhein sind mit 4NP-Gehalten zwischen 15-44 µg/kg TG bzw. 18-100 µg/kg TG geringer belastet als die Fische des Chriesbach und sind eher mit den Befunden von BLACKBURN *et al.* (1999) in Ästuarien Großbritanniens zu vergleichen. Die Untersuchungen von LYE *et al.* (1999) zeigen, daß die NP-Konzentrationen in Fischen von Flüssen aus Industrieregionen Großbritanniens (5-55 mg 4NP/kg FG) wesentlich höher sind als die der Fische von den PNF dieses Monitoringprogrammes.

Zu Konzentrationen von AP und APEO in Geweben von Organismen, bei denen toxische Effekte auftreten, liegen wenig Informationen vor. Die vorhandenen Daten beziehen sich auf Konzentrationen im Wasser, bei denen bestimmte Effekte auftreten.

Über die in der Literatur angegebenen Bioakkumulations- und Biokonzentrationsfaktoren bzw. über die aus log Pow berechneten Biokonzentrationsfaktoren für 4tOP, 4NP1EO und 4tOP1EO (Kapitel 3.2.4) lassen sich aus den in dieser Studie gemessenen Gewebekonzentrationen näherungsweise Gewässerkonzentrationen berechnen (Tabelle 51). Hierbei wurden 4NP- und 4tOP-Expositionskonzentrationen, die über der PNEC von 0,3 µg/l liegen, in der Tabelle fett markiert.

Die errechneten Expositionskonzentrationen liegen alle unterhalb der Wirkkonzentrationen, mit Ausnahme der Konzentrationen in der Saar von 1995. Diese liegen im Bereich der EC10 für *Scenedesmus subspicatus* und der NOEC für *Mysidopsis bahia*. Gewässerkonzentrationen, die über der PNEC liegen, wurden nur bei Maximalgehalten von Brassenmuskulatur und Dreikantnmuscheln überschritten und nur, wenn der geringste berichtete BCF [BLACKBURN *et al.*, 1999] zugrunde gelegt wurde.

Werden die aus log Pow berechneten BCF-Werte bzw. der im EU-RISK ASSESSMENT REPORT NONYLPHENOL (1999) empfohlene BCF von 741 für 4NP verwendet, liegen die den hohen Gewebekonzentrationen zugehörigen 4NP- und 4tOP-Expositionskonzentrationen alle unterhalb der PNEC von 0,3 µg/l.

Die niedrigste Effektkonzentration bezüglich der Beeinflussung des endokrinen Systems von aquatischen Organismen berichten KLOAS *et al.* (1999b) aufgrund der Untersuchung der Geschlechterverteilung nach Exposition von Krallenfroschlarven zu 4tOP. Bei 2,1 µg/l wurde ein signifikant höherer Anteil an weiblichen Phänotypen festgestellt.

4-Nonylphenol kann ab 1 µg/l zur Reduktion des Körpergewichtes und bei 30 µg/l zu einer Reduktion des Ovisomatischen Index bei Regenbogenforellen führen [ASHFIELD *et al.*, 1998]. Dabei bleibt zu diskutieren, in wieweit die Reduktion der Körperlänge als endokriner Effekt oder eher als ein allgemein toxischer Effekt gewertet werden sollte. In der gleichen Größenordnung wie die Effektkonzentration zur Beeinflussung des Ovisomatischen Index (50 µg/l 4NP) liegt der LOEC für die Ausbildung von Testis-Ova in der japanischen Medaka [GRAY & METCALFE, 1997].

Die errechneten Expositionskonzentrationen (Tabelle 51) liegen im Mittel unter den zur Zeit berichteten Wirkkonzentrationen für endokrine Effekte.

Körpergewichtsbezogene Effektdaten liegen nur aus einer Studie mit intra-peritonealer Applikation vor. Danach verursachten 10 mg 4NP/kg pro Woche (Konzentration bezogen auf das Fisch-Frischgewicht; bei zwei Applikationen pro Woche) in Aalmuttern nach 25 d eine Vitellogenin-Induktion, die Reduktion des Gonadosomatischen-Index und Veränderungen der Testis-Struktur [CHRISTIANSEN *et al.*, 1998a]. Aufgrund der speziellen Art der Exposition ist es allerdings nicht möglich, diese Daten zu den hier gemessenen Konzentrationen in der Fischmuskulatur in Beziehung zu setzen.

Tabelle 51: Extrapolation auf die theoretische Wasserkonzentration aus Gewebekonzentrationen und Bioakkumulationsfaktoren (BAF*) bzw. Biokonzentrationsfaktoren (BCF)

C_{gew} = Konzentration Gewebe; C_w = Wasserkonzentration

		BCF	BCF	Cgew				Cw errechnet	
Matrix	Substanz	Min.	Max.	µg/kg FG		Ort	Jahr	Max.	Min.
Limnisch									
Brassenmuskulatur	4NP	88	1.250	19,9	max	Rhein, Weil	1996	0.23	0,02
	4NP			6	max	Elbe, Prossen	1996	0.07	0,00
	4NP			25,6	max	Saale	1996	0.29	0,02
	4NP			2,8	max	Mulde	1996	0.03	0,00
	4NP			111,5	max	Saar, Gűdingen	1994	1.27	0,09
	4NP			33,2	max	Saar, Rehlingen	1995	0.38	0,03
	4tOP		630	5,5	max	Saar, Gűdingen	1994		0,01
	4NP1EO	475*	18.197	324,1	max	Saar, Gűdingen	1994	0,68	0,02
	4tOP1EO		4.466	3,6	max	Saar, Gűdingen	1996		0,00
Dreikantmuschel	4NP	60	2.740	50,7	max	Rhein, Weil	1996	0.85	0,02
	4NP			32,6		Elbe, Blankenese	1996	0.54	0,01
	4NP			94,9	max	Saar, Rehlingen	1995	1.58	0,03
	4tOP		630	2,3	max	Saar, Rehlingen	1995		0,004
	4NP1EO		18.197	53,4	max	Saar, Gűdingen	1995		0,003
	4tOP1EO		4.466	0,6	max	Saar, Gűdingen	1995		0,0001
Marin									
Blasentang	4NP	32*	487*	3,8	max	Eckwarderhorne	1985	0.12	0,01
Miesmuschel	4NP	340*	2.740	9,7	max	Eckwarderhorne	1985	0.03	0,004
	4NP			2,5	min	Eckwarderhorne	1992	0.01	0,001
	4tOP		630	0,5	max	Eckwarderhorne	1985		0,001
	4NP1EO		18.197	12,9	max	Eckwarderhorne	1985		0,001
Aalmutter	4NP	88	1 250	6,4	max	Eckwarderhorne	1996	0.02	0,002
	4tOP		630	0,8	max	Eckwarderhorne	1996		0,001
	4NP1EO		18.197	2	max	Eckwarderhorne	1996		0,000

3.3.3 Bedeutung der Ergebnisse im Hinblick auf die menschliche Gesundheit

Eine menschliche Exposition mit AP und APEO kann theoretisch über die folgenden Pfade auftreten:

- Kontaminiertes Trinkwasser (Ursachen: Gewinnung aus Uferfiltrat kontaminierter Gewässer oder Kontamination durch Freisetzung von Additiven aus Behältern)
- Absorption durch die Haut bei Verwendung von Shampoos, Kosmetika, Verhütungsmitteln, Haus- und Industriereinigern
- Inhalation und Aufnahme durch Pestizidsprays
- Kontaminierte Nahrung (z.B. Fische, Muscheln aus kontaminierten Gewässern)

Laut BUA (1988) liegen keine Hinweise auf adverse Effekte durch 4-Nonylphenol in Menschen vor. Es ist bekannt, daß die Alkylphenole aufgrund ihrer oberflächenaktiven Eigenschaften lokale Hautreizungen, Augen und Schleimhautreizungen hervorrufen. Aus diesem Grund wird im EU-RISK ASSESSMENT REPORT NONYLPHENOL (1999) die folgende Klassifizierung bezüglich der menschlichen Gesundheit vorgeschlagen:

Xn	Gesundheitsschädlich
R22	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
R34	Verursacht Verätzungen
S36-37-38	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen, Schutzhandschuhe, Augen und Gesichtsschutz

ADI-Werte für die Substanzklasse der AP und APEO liegen nicht vor, auch keine Grenz- oder Richtwerte für entsprechende Gehalte in Lebensmitteln.

Zu Veranschaulichung der Exposition des Menschen mit kontaminierter Nahrung kann folgende Berechnung durchgeführt werden: Bei einer Fischmahlzeit aus 500 g Filet (Brassen/Saar 1998) würde ein Erwachsener (70 kg) eine 4NP-Menge von 15,6 µg/kg aufnehmen, was einer Dosis von 0,22 µg 4NP/kg Körpergewicht entspricht.

Im Bundesgesundheitsblatt schreibt BÖHME (1998) über „Chemikalien mit östrogenem Potential in Lebensmitteln und kosmetischen Mitteln“, wozu auch die AP und APEO zählen, daß es derzeit keine Belege gäbe, daß diese Stoffe eine gesundheitliche Gefährdung darstellen. Diese Auffassung wird auch von der Senatskommission zur Beurteilung der gesundheitlichen Unbedenklichkeit von Lebensmitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Wissenschaftlichen Lebensmittelausschuß geteilt. Es wird im allgemeinen davon ausgegangen, daß östrogen wirksame Stoffe anthropogenen Ursprungs mit Lebensmitteln in sehr viel geringeren Konzentrationen aufgenommen werden als pflanzliche Östrogene und daß nach gegenwärtigem Stand die in Lebensmitteln vorkommenden geringen Konzentrationen kein gesundheitliches Risiko darstellen [BÖHME, 1998].

Generell ist davon auszugehen, daß östrogen bzw. endokrin wirksame Verbindungen in der Umwelt eher ein Problem für die aquatischen Organismen als für den Menschen darstellen.

Welcher Anteil dabei den Umweltchemikalien und welcher Anteil den natürlichen und synthetischen Östrogenen zukommt bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

3.3.4 Empfehlungen bezüglich des zukünftigen Monitorings in biologischen Matrices

- Die Belastung aquatischer Organismen mit AP und APEO sollte zukünftig im Rahmen des Routinemonitorings der Umweltprobenbank analytisch erfaßt werden. Von Interesse ist dabei vor allem die Verfolgung zeitlicher Trends in der weiteren Entwicklung der 4NPEO- und 4tOPEO-Verwendung und die dadurch bedingte Freisetzung von 4tOP und 4NP.
- Im marinen Bereich könnte auf die Analytik der APEO verzichtet werden, da in den untersuchten Organismen die Konzentrationen sehr gering bzw. seit 1990 überwiegend nicht mehr nachweisbar sind. Wenn APEO auftraten, lagen auch AP-Verbindungen vor. Im limnischen Bereich könnten die AP im Prinzip ebenfalls als Markersubstanzen für die Gesamtheit der AP- und APEO-Verbindungen dienen. Da aber in den Oberflächengewässern die AP1EO-Gehalte zum Teil über denen der AP liegen und dies eventuell Hinweise auf die Einleitorsituation geben kann, sollte auf die Analyse der AP1EO (und eventuell AP > 1EO) nicht verzichtet werden.
- Bezüglich der Organismenauswahl scheinen für den marinen Bereich Blasentang und Silbermöweneier als Indikatororganismen für AP- und APEO-Verbindungen weniger geeignet als Miesmuscheln und Aalmuttermuskulatur. Im limnischen Bereich sind sowohl Dreikantmuscheln als auch Brassenmuskulatur geeignete Monitororganismen. Hier würde es zur Kostenersparnis ausreichen, einen Organismus für das Routinemonitoring auszuwählen; da Brassen in der Umweltprobenbank weiträumiger untersucht werden als Dreikantmuscheln und hier auch längere Zeitreihen vorliegen, ist diese Matrix zu bevorzugen.
- Schwebstoffbürtige Sedimente sollten exemplarisch in das Monitoringprogramm einbezogen werden, um die AP-Gehalte im Körpergewebe der Indikatororganismen in Bezug zur Belastung der aquatischen Phase setzen zu können.

Teilbericht III

Bisphenol A

Teil A: Analytik von Bisphenol A

Teil B: Bewertung der Bisphenol A - Analysen

Teil A: Analytik von Bisphenol A

1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde eine analytische Methode zum quantitativen Nachweis von Bisphenol A (BPhA) in verschiedenen biologischen Matrices entwickelt. Nach der daraus entstandenen Standardarbeitsanweisung (SOP) wurden 63 Proben aus der Umweltprobenbank des Bundes untersucht.

Das biologische Untersuchungsmaterial wurde mit 25%iger Tetramethylammoniumhydroxidlösung (TMAH) bei 70°C aufgelöst. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde unter kräftigem Rühren mit tert.-Butylmethylether (BME) extrahiert. Der organische Extrakt wurde getrocknet, ankonzentriert und mittels Gelpermeationschromatografie an Bio-Beads S-X3 aufgereinigt. Die entsprechende Eluatfraktion wurde zur Trockne eingedunstet und das BPhA mit N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid (MSTFA) derivatisiert. Die quantitative Analyse erfolgte direkt aus dem Derivatisierungsansatz mittels GC/MS im SIM-Mode (Selected-Ion-Monitoring). Die Bestimmungsgrenze (BG) des Analysenverfahrens lag bei 1 µg BPhA/kg Frischgewicht.

Aus marinen Ökosystemen wurden Blasentang, Miesmuschel, Aalmuttermuskulatur, Silbermöwenei und aus limnischen Ökosystemen Dreikantmuschel und Brassenmuskulatur verschiedener Jahrgänge aufgearbeitet und analysiert. Die Süßwasser-Biota stammten von verschiedenen Standorten entlang der Elbe, des Rheins und der Saar. Die Probenahmestellen der marinen Ökosysteme waren List/Sylt, Jadebusen, Mellum (Nordsee) und Darßer Ort (Halbinsel Darß, Ostsee).

Der Gehalt an BPhA in dem untersuchten Probenmaterial ist durchweg gering.

Der geringste Gehalt im marinen System findet sich in der Miesmuschel an allen drei untersuchten Standorten (Konz. generell $\leq$ BG), er ist im Blasentang leicht erhöht (ca. 1-2 µg/kg), wobei sich beim Beprobungsort Eckwarderhörne kein jahrgangsabhängiger Trend abzeichnet; List/Königshafen (Jahrgang 1993-1996) zeigt geringfügig höhere Werte als List/südlicher Hafen (Jahrgang 1985-1991). Die Konzentration im Silbermöwenei liegt konstant bei ca. 2,5 µg/kg, in der gleichen Größe liegen die Werte der Aalmuttermuskulatur, allerdings mit einer Senke in 1995, die durch Wiederholmessungen bestätigt werden konnte.

In der Dreikantmuschel (limnisches Ökosystem) finden sich - unabhängig vom Beprobungsort (Elbe/Rhein/Saar) - Konzentrationen von 1 bis 2,5 µg/kg. Eine Ausnahme bildet der Standort Rehlingen (Saar) mit einem deutlich höheren Wert von ca. 5 µg/kg. Bei der Brassenmuskulatur ist in den Proben aus der Elbe flussabwärts ein leichter Konzentrationsabfall von ca. 2 µg/kg auf ca. 1 µg/kg erkennbar. Im Rhein liegt die Konzentration in der Brassenmuskulatur überwiegend unterhalb der Bestimmungsgrenze, lediglich im Oberlauf (Probe Weil) wurde ein leicht erhöhter Wert gefunden.

2 Einleitung

Bisphenol A wird als Zwischenprodukt der Kunststoffindustrie für die Produktion von Polycarbonat und Epoxidharzen hergestellt. Ein geringer Anteil wird in der Herstellung von Thermopapieren verwendet.

In der Bundesrepublik Deutschland wurden 1994 ca. 180.000 t Bisphenol A hergestellt, der Gesamtverbrauch lag bei ca. 163.000 t. Der Eintrag in die Atmosphäre aus Herstellung und Verarbeitung beträgt ca. 0,45 t pro Jahr; der Eintrag über Kläranlagen in die Hydrosphäre aus Produktion und Verarbeitung inklusive der Fracht aus Kläranlagen der Papierrecycling-Anlagen beträgt max. 2,4 t pro Jahr.

Ein Eintrag von Bisphenol A erfolgt sowohl aus Punkt- als auch aus diffusen Quellen. Monitoringdaten von Oberflächengewässern in Japan zeigten in den siebziger Jahren Bisphenol A-Konzentrationen von 0,06-1,9 $\mu\text{g/l}$ [HSDB, 1996]. Aufgrund der in der Literatur angegebenen Biokonzentrationsfaktoren (für Karpfen: < 100 ; HSDB, 1996) ist eher mit einer schwachen bis mäßigen Bioakkumulation in aquatischen Lebewesen zu rechnen. Bisphenol A wirkt toxisch auf aquatische Lebewesen (Algen, Mollusken, Krebse, Fische) und erwies sich in Säugetieren als östrogenwirksam.

3 Aufgabenstellung

Es sollte ein analytisches Verfahren entwickelt werden, das die Erfassung von Bisphenol A in biologischen Matrices im Spurenbereich ermöglicht. Auf der Basis dieses Verfahrens sollte der Bisphenol A-Gehalt in 63 biologischen Proben bestimmt werden. Als Probenmaterial aus marinen und limnischen Ökosystemen wurden Blasentang, Miesmuschel, Dreikantmuschel, Brassenmuskulatur, Aalmuttermuskulatur und Silbermöwenei aus der Umweltprobenbank (UPB) des Bundes zur Verfügung gestellt. Es handelte sich um nach den Standardarbeitsanweisungen der Umweltprobenbank gesammeltes, aufbereitetes und homogenisiertes Probenmaterial, das in Portionen zu je etwa 8 g über flüssigem Stickstoff in speziellen Kryobehältern gelagert war.

Das Probenmaterial wurde im Juli 1998 bzw. im Juni 1999 vom Lager der UPB im Forschungszentrum Jülich abgeholt. Dabei wurden sowohl der Transport als auch die weitere Lagerung bis zur Analyse gemäß den Vorgaben der Standardarbeitsanweisung der UPB durchgeführt. Die Lagerung unter kryogenen Bedingungen war zu jeder Zeit gewährleistet.

3.1 Proben aus marinen Ökosystemen

Folgende Proben aus marinen Ökosystemen wurden untersucht (Probenahme-fläche=PNF):

Blasentang

PNF Eckwarderhörne im Niedersächsischen Wattenmeer (Jadebusen)

Jahrgänge 1985, 87, 89, 91, 93, 94, 95 und 1996

PNF List südlicher Hafen/Königshafen im Schleswig-Holsteinischen Wattenmeer (Sylt)

Jahrgänge 1985, 87, 89, 91 (List/südlicher Hafen), 93, 94, 95 und 1996 (List/Königshafen)

Miesmuschel

PNF Eckwarderhörne im Niedersächsischen Wattenmeer (Jadebusen)

Jahrgänge 1985, 86, 88, 90, 92, 93, 94, 95 und 1996

PNF List südlicher Hafen/Königshafen im Schleswig-Holsteinischen Wattenmeer (Sylt)

Jahrgänge 1986, 88, 90, 92 (List/südlicher Hafen), 92, 93, 94, 95 und 1996 (List/Königshafen)

PNF Darßer Ort aus der Vorpommerschen Boddenlandschaft (Halbinsel Darß)

Jahrgänge 1992, 93, 94, 95 und 1996

Aalmuttermuskulatur

PNF Eckwarderhörne im Niedersächsischen Wattenmeer (Jadebusen)

Jahrgänge 1994, 95 und 1996

Silbermöwenei

PNF Mellum im Niedersächsischen Wattenmeer

Jahrgänge 1994, 95 und 1996

3.2 Proben aus limnischen Ökosystemen

Aus limnischen Ökosystemen wurden untersucht (Probenahme-fläche=PNF):

Dreikantmuschel

PNF Blankenese/Elbe 1996,

PNF Bimmen, Koblenz, Iffezheim und Weil/Rhein 1996,

PNF Rehlingen sowie Gündingen/Saar 1995

Brassenmuskulatur

PNF Prossen, Zehren, Barby, Cumlosen und Blankenese/Elbe 1996,

PNF Bimmen, Koblenz, Iffezheim und Weil/Rhein, 1996,

PNF Rehlingen und Gündingen/Saar 1996

4 Analytisches Verfahren

Zur analytischen Detektion wurde in Anlehnung an die Methode von DEL OLMO *et al.* (1997) die GC/MS-Kopplung eingesetzt, die Messung erfolgte im SIM-Mode (Selected-Ion-Monitoring). Um bessere Chromatografierbarkeit und störungsfreiere Detektion im höheren Massenbereich zu erreichen, wurde das BPhA mit N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid (MSTFA) silyliert. Die Umsetzung gelingt problemlos und kann nach Aufreinigung der Probe direkt im Reagenz durchgeführt werden. Als interner Standard wurde deuteriertes Bisphenol A (BPhA-d16) verwendet.

In Vortests wurde festgestellt, daß das zunächst vorgesehene Verfahren zur beschleunigten Lösungsmittelextraktion (ASE) zur Extraktion von BPhA nicht geeignet ist (unreproduzierbare Ergebnisse bereits ohne Matrix, starke Adsorption der Zielsubstanz an dem Kartuschenfüllmaterial). Es wurde deshalb auf das Aufarbeitungsverfahren zurückgegriffen, das im Rahmen dieses Projektes bereits bei der Bestimmung von zinnorganischen Verbindungen aus biologischer Matrix eingesetzt wurde. Dabei wird das biologische Material in Tetramethylammoniumhydroxidlösung (TMAH) gelöst und BPhA anschließend mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert.

Um in den Bereich der geforderten Nachweisempfindlichkeit zu kommen, wurden aufwendig gereinigte Geräte und hochreine Chemikalien eingesetzt. Hierdurch wurde erreicht, daß der Blindwert über das Gesamtverfahren in einer tolerablen, reproduzierbaren Größenordnung lag. Eine absolut blindwertfreie Analyse gelang nicht.

In geringen Konzentrationen in organischen Lösungsmitteln gelöstes BPhA neigt zur Adsorption an aktiven Oberflächen (Glaswände u.ä.). Dies konnte unterbunden werden, indem bei der Aufarbeitung des Rohextraktes bis zur meßfertigen Lösung nur silylierte Glasgefäße verwendet wurden.

4.1 Durchführung

Die biologischen Matrices (Einwaage ca. 1,5-2 g) wurden mit 25%iger TMAH-Lösung bei 70°C aufgelöst. Nach Ansäuern mit 10%iger Salzsäure (Einstellen der Lösung auf pH 1-2) und Zugabe von tert.-Butylmethylether wurde das Bisphenol A unter kräftigem Rühren in die organische Phase überführt. Der organische Extrakt wurde getrocknet, im Stickstoffstrom ankonzentriert und über eine Gelpermeationssäule mit Bio-Beads S-X3 aufgereinigt. Das Eluat wurde erneut eingedunstet und der Rückstand mit MSTFA derivatisiert. Nach kapillargaschromatografischer Trennung wurden Zielsubstanz und interner Standard per massenspektrometrischem Detektor nachgewiesen. Von jeder Probe wurden Doppelmessungen der Extrakte durchgeführt, die Mehrzahl der Proben wurde aber nur einmal aufgeschlossen bzw. extrahiert.

4.1.1 Kalibrierung

Die Kalibrierung erfolgte über das Gesamtverfahren (ohne Matrix) mit sechs Kalibrierstandards in äquidistanter Abstufung im Meßbereich von 0-160 pg BPhA/ μ l Meßlösung. Die Konzentration an internem Standard (BPhA-d16) betrug konstant 200 pg/ μ l Meßlösung. Unterster Meßpunkt war eine reine Lösung mit internem Standard. Diese repräsentierte den Blindwert über das Gesamtverfahren (Ordinatendurchgang der Kalibriergeraden bei theor. Konzentration=0).

Aus der Kalibrierfunktion errechnete sich mit einem statistischen Qualitätssicherungsprogramm (SQS 97 von Perkin Elmer) eine

Nachweisgrenze von 9,7 pg/µl Meßlösung,

Erfassungsgrenze von 19,3 pg/µl Meßlösung,

Bestimmungsgrenze von 32,0 pg/µl Meßlösung.

4.1.2 Auswertung

Die Gehalte an BPhA werden in µg/kg Frischgewicht angegeben, die Bestimmungsgrenze lag, bezogen auf den o.a. analytischen Grenzwert, bei 1 µg BPhA/kg (50 µl Meßlösung, Probeneinwaage ca. 1,5-2 g).

4.2 Qualitätssicherung

4.2.1 Blindwerte

Innerhalb jeder Meßreihe (max. 12 Proben pro Ansatz) wurde als jeweils aktuelle Reinheitskontrolle der Serie ein Blindwert über das Gesamtverfahren gemessen. Über den gesamten Meßzeitraum waren dies 14 zusätzliche Blindproben. Die Meßsignale lagen mit einer analytisch akzeptablen Streuung durchweg bei ca. 1/3 der analytischen Nachweisgrenze.

4.2.2 Kontrolle der Kalibrierung

Innerhalb jeder Meßserie wurde zur Überprüfung der Kalibrierung zusätzlich jeweils ein Kalibrierwert (unterschiedliche Sollkonzentrationen) über das Gesamtverfahren analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 52 aufgelistet.

Tabelle 52: Kontrolle der Kalibrierwerte

Kennung	Sollkonz. (pg/µl)	Istkonz. (pg/µl)	% vom Soll
Kalibrierwert 1.4	20,0	16,0	80,0
Kalibrierwert 1.5	20,0	24,5	122,5
Kalibrierwert 1.6	20,0	22,6	113,2
Kalibrierwert 1.9	20,0	15,1	75,3
Kalibrierwert 1.10	20,0	18,4	92,0
Kalibrierwert 2.3	40,0	43,8	109,6
Kalibrierwert 2.4	40,0	35,2	88,0
Kalibrierwert 2.5	40,0	36,5	91,3
Kalibrierwert 3.3	80,0	80,9	101,1
Kalibrierwert 3.4	80,0	98,5	123,1
Kalibrierwert 4.3	120,0	138,5	115,4
Kalibrierwert 4.4	120,0	121,5	101,3
Kalibrierwert 5.3	160,0	157,9	98,7

Im Mittel wurden $101 \pm 15\%$ ($n=13$) der theor. Sollkonzentration der Kalibrierstandards wiedergefunden und somit die Kalibrierung über den Meßzeitraum bestätigt.

4.2.3 Aufgestockte Proben (Wiederfindung)

Der Einfluß der biologischen Matrix auf die Wiederfindung von BPhA wurde punktuell durch Aufstockung unterschiedlicher Proben mit verschiedenen Kalibrierlösungen ermittelt. Die Wiederfindungsrate von BPhA ist berechnet nach:

$$\% \text{ Wiederfindung} = \frac{\text{Menge nach Aufstockung}}{\text{Menge vor Aufstockung} + \text{Aufstockung}} \times 100$$

Die Einzelwerte sind matrixabhängig in Tabelle 53 aufgelistet, eine Korrektur der Analysenergebnisse (Abschnitt 5) um die Wiederfindungsraten wurde nicht durchgeführt.

Tabelle 53: Wiederfindungsraten (%) von Bisphenol A (ng im Meßansatz) aus verschiedenen Matrices

Matrix	Menge vor Aufstockung (ng abs.)	Aufstockung (ng abs.)	Menge nach Aufstockung (ng abs.)	% Wdf.
Miesmuschel	1,70	2,0	3,79	102
	1,50	2,0	3,24	93
Dreikantmuschel	2,02	4,0	6,49	108
	9,64	2,0	10,70	92
Blasentang	0,61	4,0	5,04	109
	3,39	6,0	9,35	100
Brassenmuskulatur	0,95	2,0	3,13	106
	3,23	2,0	4,66	89
	0,86	2,0	2,67	93
	2,79	2,0	3,75	78
Aalmuttermuskulatur	1,35	2,0	3,80	113
Silbermöwenei	4,98	2,0	7,03	101

Ein Trend bei der Wiederfindung aus den einzelnen Matrices läßt sich wegen der wenigen Daten nicht erkennen, im Mittel ergibt sich eine Wiederfindungsrate von $99 \pm 10\%$ ($n=12$).

4.3 Störungen

In Einzelfällen kam es zu Verschleppungen von freien Fettsäuren bei der Probenaufarbeitung. Diese Substanzen werden im Derivatisierungsansatz zu den entsprechenden Silylestern umgesetzt und stören dann die Chromatografie und Auswertung der Zielsubstanzen. So eluiert z.B. Ölsäuresilylester unter den eingesetzten GC-Parametern nahezu zeitgleich mit Bisphenol A und dem Standard und führt zu Peakverbreiterung bzw. -splitting. Das Problem konnte durch zusätzliche Reinigungsschritte der verwendeten Glasgefäße und ein schärferes Fraktionieren beim GPC-Cleanup beseitigt werden.

5 Analysenergebnisse

5.1 Marine Ökosysteme

Blasentang (Fucus vesiculosus)

Tabelle 54: Ergebnisse Blasentang (Angaben in µg/kg FG)

Probenahmefläche	Jahrgang	Bisphenol A
Eckwarderhörne	1985	2,1 (n=1)
	1987	1,2 (n=1)
	1989	2,8 (n=1)
	1991	< 1 (n=1)
	1993	1,1 (n=1)
	1994	1,6 (n=1)
	1995	< 1 (n=1)
	1996	1,4 (n=1)
List/südlicher Hafen	1985	< 1 (n=1)
	1987	< 1 (n=1)
	1989	< 1 (n=1)
	1991	1,0 (n=1)
List/Königshafen	1993	2,1 (n=1)
	1994	1,2 (n=1)
	1995	1,7 (n=1)
	1996	1,4 (n=1)

Miesmuschel (Mytilus edulis)

Tabelle 55: Ergebnisse Miesmuschel (Angaben in µg/kg FG)

Probenahme­fläche	Jahrgang	Bisphenol A
Eckwarderhörne	1985	< 1 (n=1)
	1986	1,1 (n=1)
	1988	< 1 (n=1)
	1990	< 1 (n=1)
	1992	< 1 (n=1)
	1993	< 1 (n=1)
	1994	< 1 (n=1)
	1995	< 1 (n=1)
	1996	< 1 (n=1)
List/südlicher Hafen	1986	< 1 (n=1)
	1988	< 1 (n=1)
	1990	1,0 (n=1)
	1992	1,3 (n=1)
List/Königshafen	1993	< 1 (n=1)
	1994	< 1 (n=1)
	1995	< 1 (n=1)
	1996	< 1 (n=1)
Darßer Ort	1992	< 1 (n=1)
	1993	1,2 (n=1)
	1994	< 1 (n=1)
	1995	< 1 (n=1)
	1996	< 1 (n=1)

Aalmuttermuskulatur (Zoarces viviparus)

Tabelle 56: Ergebnisse Aalmuttermuskulatur (Angaben in µg/kg FG)

Probenahme­fläche	Jahrgang	Bisphenol A
Jadebusen	1994	2,1/1,6 (n=2)
	1995	< 1 / < 1 (n=2)
	1996	2,0/3,3 (n=2)

Silbermöwenei (Larus argentatus)

Tabelle 57: Ergebnisse Silbermöwenei (Angaben in µg/kg FG)

Probenahmefläche	Jahrgang	Bisphenol A
Mellum	1994	2,4 (n=1)
	1995	2,8 (n=1)
	1996	2,5 (n=1)

5.2 Limnische Ökosysteme

Dreikantmuschel (Dreissena polymorpha)

Tabelle 58: Ergebnisse Dreikantmuschel (Angaben in µg/kg FG)

Probenahmefläche	Fluß	Jahrgang	Bisphenol A
Blankenese	Elbe	1996	1,6 (n=1)
Bimmen	Rhein	1996	2,5 (n=1)
Koblenz		1996	1,1 (n=1)
Iffezheim		1996	2,6 (n=1)
Weil		1996	1,0 (n=1)
Güdingen	Saar	1995	1,5/1,7 (n=2)
Rehlingen		1995	4,8/5,3 (n=2)

Brassenmuskulatur (Abramis brama)

Tabelle 59: Ergebnisse Brassenmuskulatur (Angaben in µg/kg FG)

Probenahmefläche	Fluß	Jahrgang	Bisphenol A
Prossen	Elbe	1996	2,3 (n=1)
Zehren		1996	2,4 (n=1)
Barby		1996	1,4 (n=1)
Cumlosen		1996	< 1 (n=1)
Blankenese		1996	1,5 (n=1)
Bimmen	Rhein	1996	< 1 / < 1 (n=2)
Koblenz		1996	< 1 / < 1 (n=2)
Iffezheim		1996	< 1 / < 1 (n=2)
Weil		1996	1,7 (n=1)
Güdingen	Saar	1996	1,8 (n=1)
Rehlingen		1996	2,0/1,6 (n=2)

6 Diskussion

Die Bestimmung von Bisphenol A im unteren ppb-Bereich verlangt bei der Probenaufarbeitung ein hohes Maß an Reinheit von Gerätschaften und Chemikalien, da die Substanz weit verbreitet ist und dadurch im Laborbereich eine Vielzahl möglicher Kontaminationsquellen gegeben ist (z.B. Septas, Pipettenspitzen, Chemikalienbehältnisse u.ä.). Durch umfangreiche Vortests, aufwendige Reinigungsprozeduren und begleitende Blindwert- und Kalibrierkontrollen ist es zwar gelungen, den Untergrundlevel des Verfahrens auf ein reproduzierbar geringes Niveau zu senken, eine völlig BPhA-freie Analyse gelang aber nicht.

Zusätzlich neigt die Substanz zur Adsorption an nicht inerten Oberflächen, was zu deutlichen Verlusten in dem untersuchten Konzentrationsbereich führen kann. Durch entsprechende Vorbehandlung der Glasgefäße läßt sich dieser Effekt weitestgehend ausschließen.

Signifikante Matrixeffekte der einzelnen Biota auf die Wiederfindung (aufgestockte Proben) lassen sich aus den zur Verfügung stehenden Daten nicht ableiten.

Die BPhA-Gehalte in den untersuchten Proben liegen überwiegend an der - bzw. maximal um einen Faktor 2 bis 3 über der - analytischen Bestimmungsgrenze des Verfahrens und basieren hauptsächlich auf der Messung von Einzelproben.

Die in der Zusammenfassung gemachten Ergebnisinterpretationen bezüglich jahrgangsmäßiger Trends und großräumiger Konzentrationsprofile sind deshalb kritisch zu gewichten.

Teil B: Bewertung der Bisphenol A - Analysen

1 Einleitung

Im Rahmen dieses Projekts wurden Umweltproben aus der Umweltprobenbank des Bundes auf Bisphenol A (BPhA) untersucht. Aus marinen Ökosystemen wurden Blasentang, Miesmuschel, Aalmuttermuskulatur, Silbermöwenei und aus limnischen Ökosystemen Dreikantmuschel und Brassenmuskulatur verschiedener Jahrgänge aufgearbeitet und analysiert. Probenahmestellen für die marinen Ökosysteme waren List/Sylt, Jadebusen, Mellum (Nordsee) und Darßer Ort (Halbinsel Darß, Ostsee). Die Süßwasser-Biota stammten von verschiedenen Standorten entlang der Elbe, des Rheins und der Saar. Die Beschreibung der Analysenmethode sowie die Ergebnisse der Bisphenol A-Analysen sind im Teil A dieses Teilberichts zusammengestellt.

Auf Grundlage der Ergebnisse der analytischen Untersuchungen von Umweltproben der Umweltprobenbank sollte für Bisphenol A die derzeitige Belastung aquatischer Ökosysteme ausgewertet sowie mögliche Auswirkungen auf marine und limnische Lebensgemeinschaften bewertet werden. Auf Basis dieser Daten sollte dann geprüft werden, ob sich Aussagen zum zeitlichen Trend der Belastung und zu möglichen regionalen Unterschieden ableiten lassen.

Ergänzend zu den Analyseergebnissen der Proben der Umweltprobenbank wurden, soweit vorhanden, Daten zu chemisch-physikalischen Eigenschaften, Ökotoxikologie, Verteilung, Abbaubarkeit bzw. Verbleib in der Umwelt sowie Monitoringdaten für die betreffenden Verbindungen mittels Datenbank- und Literaturrecherche erhoben. Da über die im Rahmen des Vorhabens analysierten biologischen Proben hinaus noch Gewässer-Monitoringdaten zur Verfügung standen, wurden diese in die Expositionsabschätzung eingebunden.

Schließlich sollte versucht werden, eine mögliche Exposition des Menschen über Nahrung aus aquatischen Lebensräumen unter den Aspekten Gesundheits- und Verbraucherschutz in die Betrachtung einzubeziehen.

2 Eintrag, Verbleib und Wirkung von Bisphenol A in der Umwelt

Wesentliche Daten zu Bisphenol A sind im IUCLID-Dossier [IUCLID, 1996] zusammengestellt. Weitere wichtige Quellen waren HOWARD (1990), der Stoffbericht Nr. 203 des Beratergremiums für umweltrelevante Altstoffe [BUA, 1997] sowie die Ergänzungen im Bericht 215 [BUA, 1999].

2.1 Physikalisch-chemische Daten zu Bisphenol A

Die physikalisch-chemischen Daten zu Bisphenol A (siehe Tabelle 60 und Tabelle 61) wurden weitgehend dem IUCLID-Dossier (1996) entnommen.

2.2 Herstellung, Anwendung und Verbrauch von Bisphenol A

Bisphenol A wird durch Kondensation von 2 Mol Phenol mit 1 Mol Aceton hergestellt. Die Reaktion kann sauer oder alkalisch katalysiert werden. Industriell wird die saure Katalyse bevorzugt, da sie weniger Nebenprodukte liefert. Bisphenol A kann je nach Einsatzzweck unterschiedlich rein sein. Während z.B. für Polycarbonat-Kunststoffe reines BPhA eingesetzt wird ($\geq 99,5\%$), wird für die Produktion von Epoxidharz nur ca. 96%iges BPhA verwendet. Bei den Verunreinigungen handelt es sich um 2,4'-Bisphenol A sowie um phenolische Verbindungen. In der Bundesrepublik Deutschland wurden 1994 ca. 180.000 t Bisphenol A hergestellt, der Gesamtverbrauch lag bei ca. 163.000 t [BUA, 1997]. Für 1995 wird eine Produktionsmenge von 210.000 t angegeben und ein Verbrauch von 190.000 t [LEISEWITZ & SCHWARZ, 1997]. Auch in anderen europäischen Staaten werden große Mengen produziert (Belgien, Frankreich, Niederlande). Bisphenol A wird als Zwischenprodukt der Kunststoffindustrie für die Produktion von Polycarbonat und Epoxidharzen hergestellt. 70% des in der BRD verwendeten BPhA wird zur Produktion von Polycarbonat-Kunststoffen eingesetzt, weitere ca. 30% für die Produktion von Epoxidharzen. Geringe Mengen, ca. 800 t BPhA pro Jahr, werden in der BRD bei der Herstellung von Thermodruckerpapieren verwendet. Die weltweite BPhA-Produktion wird für 1993 mit 640.000 t angegeben [STAPLES *et al.*, 1998a].

Tabelle 60: Allgemeine Daten zu Bisphenol A

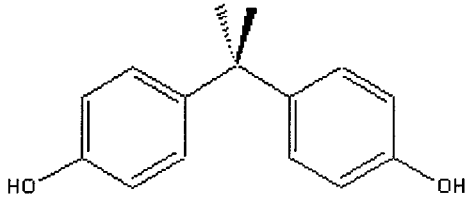
Strukturformel	
IUPAC-Name	4,4'-Isopropylidendiphenol
Synonyme	Dihydroxydiphenylpropan, 4,4'-Isopropylidendiphenol (4,4'-Dihydroxydiphenyl)dimethylmethan
CAS-Nr.	80-05-7
EINECS-Nr.	201-245-8
Summenformel	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Molmasse	228,31 g mol ⁻¹

Tabelle 61: Physikalisch-chemische Daten zu Bisphenol A

Aussehen	weiß; Kristalle, Pulver oder Flocken	IUCLID, 1996
Schmelzpunkt	150-156,7°C	IUCLID, 1996
Siedepunkt	250-252°C; 360,5°C	IUCLID, 1996
Dichte	1,195 g cm ⁻³ at 25°C	IUCLID, 1996
Dampfdruck bei 25°C	4,12 * 10 ⁻⁹ hPa at 25°C	IUCLID, 1996
Wasserlöslichkeit bei 25°C	0,301 g l ⁻¹ at 25°C 0,120 g l ⁻¹ at 25°C	IUCLID, 1996 HOWARD, 1990
Dissoziationskonstante	pK _{a1} = 10,2 pK _{a1} = 11,2	BUA, 1997
logP _{ow} (experimentell)	3,4 at 21,5°C	IUCLID, 1996
Henry-Konstante (berechnet)	1,3 * 10 ⁻⁷ Pa m ³ mol ⁻¹	IUCLID, 1996
Bodensorptionskoeffizient K _{oc}	1.350	IUCLID, 1996
Berechnete Verteilung im Modellsystem: Boden/Wasser/Luft	31%/69%/0%	IUCLID, 1996

2.3 Verteilung in den Umweltmedien

Da der Dampfdruck von BPhA niedrig ist, gelangen nur geringe Mengen gasförmig in die Atmosphäre. Allerdings kann BPhA auch staubförmig in die Atmosphäre eingetragen werden (z.B. bei der Produktion oder Verarbeitung). Dieser Eintrag in die Atmosphäre beträgt in der Bundesrepublik ca. 0,45 t pro Jahr [BUA, 1997].

Die aquatische Umwelt kann durch nicht ausreichend behandelte, verunreinigte Abwässer der Produktion oder der Weiterverarbeitung von BPhA belastet werden; der Eintrag über die Kläranlagen in die Hydrosphäre aus Produktion und Verarbeitung inklusive der Fracht aus Kläranlagen der Papierrecyclinganlagen beträgt max. 2,4 t pro Jahr [BUA, 1997]. STAPLES *et al.* (1998a) gehen für 1993 von einer weltweiten Bisphenol A-Freisetzung von 109 t/a aus. Die niedrige Henry-Konstante zeigt, daß die Flüchtigkeit von eingetragennem Bisphenol A aus Wasser relativ gering ist.

Eine höhere Belastung des Bodens ist nicht zu erwarten. Die Freisetzung von Bisphenol A aus Produkten (Kunststoffen) ist als gering einzuschätzen. Möglich ist die Elution von Restmonomeren bzw. eine Freisetzung nach partieller Hydrolyse; bis zu 1 t BPhA können als Restmonomere aus Produkten diffus in die Geosphäre eingetragen werden [BUA, 1997].

Das umweltchemische Verhalten von BPhA beruht im wesentlichen auf der Reaktivität der phenolischen OH-Gruppen.

2.4 Konzentrationen von Bisphenol A in Umweltmedien

Ein Eintrag von Bisphenol A erfolgt sowohl aus Punkt- als auch aus diffusen Quellen. Monitoringdaten von einigen Oberflächengewässern in Japan zeigten in den siebziger Jahren Bisphenol A-Konzentrationen von 0,06-1,9 µg/l [HSDB, 1996]; in den meisten Gewässern lag die Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze von 0,01 µg/l.

DEL OLMO *et al.* (1997) untersuchten spanische Gewässer auf Bisphenol A-Rückstände. Im Meerwasser vor Malaga sowie im Quellwasser der landwirtschaftlich genutzten Ebene nahe Granada wurde kein Bisphenol A oberhalb der - allerdings relativ hohen - analytischen Nachweisgrenze (< 0,6 µg/l) gefunden. STAPLES *et al.* (1998a) zitieren mehrere Monitoring-Studien aus den USA:

- eine Untersuchung von Oberflächenwasser im Abstrom aller 15 BPhA-Produktionsanlagen in den USA ergab, daß alle Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1 µg/l lagen;
- in zwei Kläranlagenabflüssen mit industriellen Einleitern wurde BPhA in Konzentrationen von 8 und 25 µg/l nachgewiesen; in einer weiteren Anlage ohne industrielle Einleiter wurde dagegen kein BPhA oberhalb der Nachweisgrenze detektiert;
- in keiner der untersuchten Trinkwasserproben wurde Bisphenol A oberhalb der Nachweisgrenze nachgewiesen.

In einem Forschungsprojekt, daß das Fraunhofer IUCT 1998 für das Umweltbundesamt durchgeführt hat, wurden Monitoring-Untersuchungen an Oberflächengewässern, Sedimenten und Klärschlämmen vorgenommen [WENZEL *et al.*, 1998]. Ein ähnliches Monitoring-Projekt wurde parallel auch vom Institut für Umweltanalytik und Humantoxikologie ITox bearbeitet [FROMME *et al.*, 1998].

In Oberflächengewässern fanden WENZEL *et al.* (1998) nur sehr geringe Konzentrationen an BPhA (Medianwert 23 ng/l; 90%-Perzentile 98 ng/l). Die Konzentration an Bisphenol A in Kläranlagenabläufen betrug bis zu 702 ng/l (Median 62 ng/l; 90%-Perzentile 320 ng/l) und in Klärschlamm bis zu 1.360 µg/kg Trockenmasse (Median 186 µg/kg; 90%-Perzentile 470 µg/kg). In Sedimenten wurden Bisphenol A-Konzentrationen bis zu 190 µg/kg Trockenmasse gefunden (Medianwert 49 µg/kg; 90%-Perzentile 181 µg/kg).

In einer anderen Untersuchung in Berlin [HANSEN, 1997] wurden ebenfalls Kläranlagenabläufe u.a. auf Bisphenol A untersucht, das dort in Konzentrationen zwischen 8 und 33 ng/l gefunden wurde.

Die Ergebnisse zu Oberflächengewässern und Sedimenten sind in Tabelle 62 und Tabelle 63 zusammengefaßt.

2.5 Biologische Abbaubarkeit

Bisphenol A ist nicht leicht biologisch abbaubar [IUCLID, 1996; BUA, 1997]. Ergebnisse von Laborabbauprüfungen und Untersuchungen an Kläranlagen zeigen aber, daß bei adaptierten Mikroorganismen eine Elimination von mehr als 90% innerhalb mehrerer Tage bis Wochen erzielt werden kann (inhärent bioabbaubar) [IUCLID, 1996]. STAPLES *et al.* (1998a) zitieren allerdings auch mehrere Untersuchungen, in denen sich Bisphenol A als „leicht bioabbaubar“, erwies.

2.6 Abbau durch abiotische Prozesse

Ein hydrolytischer Abbau von BPhA findet unter Umweltbedingungen nicht statt. In wässrigen Lösungen ist auch kein photolytischer Abbau zu beobachten. Ein photochemischer Abbau von gasförmigem Bisphenol A durch Hydroxylradikale in der Atmosphäre wurde mit der Atkinson-Methode (Atmospheric Oxidation Program, Version 1.53, Syracuse Research Corporation, Syracuse, NY, USA 1993) abgeschätzt. Bei einer Hydroxylradikalen-Konzentration von $1,5 \cdot 10^6$ pro cm^3 wird eine Halbwertszeit von 1,5 Stunden errechnet (Geschwindigkeitskonstante $8,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/(\text{Moleküle} \cdot \text{s})$).

2.7 Bioakkumulation

In einer Untersuchung zur Bioakkumulation in Karpfen (*Cyprinus carpio*) wurden Biokonzentrationsfaktoren (BCFs) von 5,1-13,8 gefunden. Die Prüfung erfolgte nach OECD-Richtlinie 305C bei einer BPhA-Konzentration von 150 $\mu\text{g/l}$ (42 Tage; 25°C). Eine Prüfung bei 15 $\mu\text{g/l}$ ergab BCFs von < 20-67,7. In einer weiteren Untersuchung wurde für Karpfen ein BCF von < 100 bestimmt. Der gemäß Technical Guidance Documents [TGD, 1996] abgeschätzte BCF liegt bei 155 (berechnet mit einem $\log P_{\text{ow}}$ von 3,4). Auf Grundlage einer Wasserlöslichkeit von 120 mg/l bzw. eines $\log P_{\text{ow}}$ von 3,32 schätzte HOWARD (1990) den BCF auf 42-196 ab. Abschätzungen mit der QSAR-Software des Fraunhofer IUCT ergaben BCF-Werte von 170 für Fische, 54,7 für *Daphnia pulex* und 302 für *Chlorella fusca*. Auf Basis dieser Daten ist eine schwache bis mäßige Bioakkumulation in aquatischen Lebewesen zu erwarten.

Tabelle 62: Monitoring-Daten von Oberflächengewässern, Proben 1997/1998 (alle Daten in µg/l)

Probenahmeort	Bestimmungsgrenze [µg/l]	Anzahl Meßwerte	Mittelwert [µg/l]
Blankensee	0,0001	1	0,0745
Bornstedter See	0,0001	1	0,0564
Dahme	0,0001	1	0,0043
Dosse	0,0001	1	0,0008
Flughafensee, Vorbecken #	0,005	2	0,054 ± 0,01
Glenne	0,0001	1	0,024
Grosser Havelländischer Hauptkanal	0,0001	1	0,0041
Halensee #	0,005	2	0,049 ± 0,004
Havel	0,0001	1	0,0122
Havel	0,0001	1	0,0133
Havel	0,0001	1	0,023
Havel	0,0001	1	0,0056
Havel	0,0001	1	0,0031
Havel	0,0001	1	0,0017
Havel, Krughorn #	0,005	2	0,0125 ± 0,0075
Havel, unterh. Pichelsee #	0,005	2	0,0075 ± 0,0005
Hubertussee #	0,005	2	0,0175 ± 0,0015
kl. Wannsee, Mitte #	0,005	2	0,013 ± < 0,001
Lahn	0,0001	1	0,0861
Landwehrkanal #	0,005	2	0,02 ± 0,012
Lippe	0,0001	1	0,038
Mosel	0,0001	1	0,0513
Mosel	0,0001	1	0,0344

= FROMME et al., 1998; WENZEL et al., 1998

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 62 (Fortsetzung): Monitoring-Daten von Oberflächengewässern, Proben 1997/1998 (alle Daten in µg/l)

Probenahmeort	Bestimmungsgrenze [µg/l]	Anzahl Meßwerte	Mittelwert [µg/l]
Mosel	0,0001	1	0,0616
Nahe	0,0001	1	0,1995
Neiße	0,0001	1	0,0408
Neuenhagener Fließ #	0,005	2	0,0185 ± 0,0045
Nieplitz	0,0001	1	0,0013
Nieplitz (1)	0,0001	1	0,065
Nieplitz (2)	0,0001	1	0,0106
Nordgraben #	0,005	2	0,0128 ± 0,0104
Oder	0,0001	1	0,0092
Oder	0,0001	1	0,0073
Oder	0,0001	1	0,0509
Oder	0,0001	1	0,0165
Panke #	0,005	2	0,209 ± 0,202
Rhein	0,0001	2	0,213 ± 0,016
Rhein	0,0001	1	0,062
Rhein	0,0001	1	0,0567
Rhein	0,0001	1	0,0421
Ruhr	0,0001	1	0,015
Rummelsburger Bucht #	0,005	2	0,0115 ± 0,0005
Saar	0,0001	1	0,0663
Sacro-Paretzer-Kanal	0,0001	1	0,0021
Schlachtensee #	0,005	2	0,0125 ± 0,0015

= FROMME et al., 1998; WENZEL et al., 1998

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 62 (Fortsetzung): Monitoring-Daten von Oberflächengewässern, Proben 1997/1998 (alle Daten in µg/l)

Probenahmeort	Bestimmungsgrenze [µg/l]	Anzahl Messwerte	Mittelwert [µg/l]
Schwarze Elster	0,0001	1	0,0014
Selz	0,0001	1	0,0888
Spandauer Schifffahrtskanal #	0,005	2	0,024 ± 0,018
Spree	0,0001	1	0,0034
Spree	0,0001	1	0,0005
Spree #	0,005	2	0,0115 ± 0,0055
Spree #	0,005	2	0,00475 ± 0,0023
Spree, vor Einmündung Havel #	0,005	2	0,017 ± 0,01
Stepenitz	0,0001	1	0,0074
Streganzer See	0,0001	1	0,1346
Tegeler Fließ #	0,005	2	0,00425 ± 0,0018
Tegeler See #	0,005	3	0,0033 ± 0,0012
Teltowkanal, Nathanbrücke #	0,005	2	0,139 ± 0,09
Teltowkanal #	0,005	2	0,008 ± 0,002
Teltowkanal #	0,005	2	0,0043 ± 0,001
Templiner See(Ostbecken)	0,0001	1	0,0842
Ucker	0,0001	1	0,0123
Wenne vor Mdg. in die Ruhr	0,0001	1	0,019
Westhafenkanal #	0,005	2	0,0055 ± 0,0005
Wuhle #	0,005	2	0,054 ± 0,033

= FROMME et al., 1998; WENZEL et al., 1998

Tabelle 63: Monitoring-Daten von Sedimenten, Proben 1997/1998 (alle Angaben in µg/kg TG)

Probenahmeort	Bestimmungsgrenze [µg/kg]	Anzahl Meßwerte	Mittelwert [µg/kg]
Alter Spandauer Schiffahrtskanal [#]	5	1	23
Brandenburg (Stadt), Heiliger See	0,2	3	130 ± 36
Dahme-Spreewald/Byhlegurer See/Lübben	0,2	1	93,2
Dahme-Spreewald/Töpchiner See/Teupitz	0,2	1	42,2
Erpemündung [#]	5	1	35
Gr. Wannsee [#]	5	5	57,4 ± 10,8
Griebnitzsee [#]	5	1	51
Landwehrkanal [#]	5	1	10
Nörtl. Unterhavel [#]	5	1	52
Nörtl. Unterhavel, Grunewaldturm [#]	5	1	61
Nörtl. Unterhavel, Schwanenwerder [#]	5	1	39
Nörtl. Unterhavel, Steinlanke [#]	5	2	46 ± 4
Ostprignitz-Ruppin, Twernsee/Rheinsberg	0,2	1	18,2
Ostprignitz-Ruppin, Wittweese/Rheinsberg	0,2	1	42,6
Panke, Nordhafen, Vorbecken [#]	5	1	23
Pankemündung vor Regenwassereinleitung Schering [#]	5	1	30
Potsdam-Mittelmark/Güterfelder Haussee	0,2	1	190,4
Potsdam-Mittelmark/Schampsee	0,2	1	51
Rummelsburger Bucht [#]	5	1	77
Teltow-Fläming	0,2	1	49,2
Teltow-Fläming, Wolziger See/Wünsdorf	0,2	1	17,8
Teltowkanal, unterh. Wredebrücke [#]	5	1	34
Wuhlemündung [#]	5	1	149

[#] = FROMME *et al.*, 1998; WENZEL *et al.*, 1998

2.8 Geoakkumulation

Aufgrund des relativ geringen $\log K_{oc}$ ist nicht mit einer starken Adsorption an der Bodenmatrix zu rechnen. Die Mobilität im Boden ist vermutlich bei niedrigen pH-Werten erhöht. Ein möglicher Eintragungspfad in den Boden ist das Aufbringen von Klärschlamm. WENZEL *et al.* (1998) fanden in allen untersuchten Klärschlammproben aus ca. 40 Kläranlagen Bisphenol A, mit Konzentrationen bis zu 1.360 µg/kg BPhA (Median 186 µg/kg; 90%-Perzentile 470 µg/kg; Werte bezogen auf das Trockengewicht).

2.9 Toxikologische Bewertung [BUA, 1997]

Insgesamt ist die Datenlage zur toxikologischen Bewertung gut. Nach Auswertung der vorliegenden Daten schätzt das BUA die akute inhalative, orale und dermale Toxizität von Bisphenol A als gering ein. Eine BPhA-Verfütterung bei Ratten mit bis zu 450 mg/kg Körpergewicht und Tag führte in Langzeitstudien zu einer geringeren Gewichtszunahme ohne weitere spezifische Schädigungen. Bei Mäusen waren nach 90 Tagen Schädigungen an Leber und Niere zu beobachten. Genmutationen bei Bakterien und Säugerzellen durch BPhA wurden bislang nicht beobachtet, ebensowenig wie Genkonversionen bei Hefen. Kanzerogene Wirkungen durch Bisphenol A wurden in den durchgeführten Langzeitstudien nicht beobachtet. Auch Zelltransformationstests lieferten keine positiven Befunde [BUA, 1997].

2.10 Ökotoxikologische Effekte

In Tabelle 64 sind die zu Bisphenol A recherchierten ökotoxikologischen Daten zusammengestellt.

Tabelle 64: Ökotoxikologische Daten zu Bisphenol A

Spezies	Testbeschreibung	Endpunkt	Konzentration	Quelle
<i>Menidia menidia</i>	Fisch, Durchfluss, MW	LC50, 96 h	9,4 mg/l	IUCLID, 1996
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Fisch, Durchfluss, SW	LC50, 96 h	7,5 mg/l	IUCLID, 1996
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Fisch, SW	LC50, 96 h	4 mg/l	IUCLID, 1996
<i>Pimephales promelas</i>	Fisch, Durchfluss, SW	LC50, 96 h	4,6 mg/l	IUCLID, 1996
<i>Pimephales promelas</i>	Fisch, statisch, SW	LC50, 96 h	4,7 mg/l	IUCLID, 1996
<i>Oryzias latipes</i>	Fisch, semi-statisch, SW	LC50, 48 h	15 mg/l	IUCLID, 1996
<i>Brachydanio rerio</i>	Fisch, statisch, SW	LC50, 48 h	9,9 mg/l	IUCLID, 1996
<i>Salmo gairdneri</i>	Fisch, closed flow system, SW	LC50, 48 h	7 mg/l	IUCLID, 1996
<i>Salmo gairdneri</i>	Fisch, SW	LC50, 96 h	3-5 mg/l	IUCLID, 1996
<i>Mysidopsis bahia</i>	Crustaceen, MW	NOEC, 96 h LC50, 96 h	0,51 mg/l 1,1 mg/l	IUCLID, 1996
<i>Daphnia magna</i>	Crustaceen, SW	EC50, 48 h	10,2 mg/l	IUCLID, 1996
<i>Daphnia magna</i>	Crustaceen, statisch, SW	EC50, 48 h	3,9 mg/l	IUCLID, 1996
<i>Skeletonema costatum</i>	Algen, Wachstumshemmung, MW	NOEC, 96 h	1,17 mg/l	STAPLES <i>et al.</i> , 1998a
<i>Selenastrum capricornutum</i>	Algen, Wachstumshemmung, SW	EC50, 96 h	2,7-3,1 mg/l	IUCLID, 1996
<i>Selenastrum capricornutum</i>	Algen, Wachstumshemmung, SW	EC50, 96 h	2,5 mg/l	IUCLID, 1996
Mikroorganismen	Klärschlamm	EC50, 3 h	58,4 mg/l	IUCLID, 1996
Mikroorganismen	Klärschlamm	EC100	ca. 50 mg/l	IUCLID, 1996
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Wachstumshemmung	IC50, 16 h	54,5 mg/l	IUCLID, 1996
<i>Pseudomonas putida</i>		EC10, 18 h	< 320 mg/l	IUCLID, 1996

(MW=Meerwasser, SW=Süßwasser)

Daten zur längerfristigen Toxizität sind bislang kaum publiziert worden. In einem semistatischen 21d-Daphnia magna Reproduktionstest wurde eine NOEC von 3,15 mg/l bestimmt [CASPER, 1998]. Als Testprotokoll wurde die OECD-Richtlinie 202 angewandt, die u.a. als Richtlinie zur Untersuchung schädlicher Effekte durch möglicherweise endokrin wirksame Substanzen vorgeschlagen wird.

Mit den vorliegenden Daten ist die Abschätzung einer PNEC (predicted no effect concentration) möglich, also der Konzentration, bei der bei Organismen keine Wirkung einer Substanz mehr zu erwarten ist (nach EU-Verfahren) [TGD, 1996]. Da für zwei trophische Ebenen Langzeit-NOEC-Daten vorliegen (Crustaceen/*Daphnia magna*; Algen/*Skeletonema costatum*), wird der niedrigste der beiden NOEC-Werte (*Skeletonema costatum*, 1,17 mg/l) durch einen Abschätzungsfaktor von 50 dividiert. Hieraus ergibt sich dann eine PNEC von 0,02 mg/l bzw. 20 µg/l. Wird auch der NOEC-Wert, der für *Mysidopsis bahia* zu 0,51 mg/l bestimmt wurde, verwendet, ergibt sich eine PNEC von 0,01 mg/l bzw. 10 µg/l. Zwar handelt es sich um einen Kurzzeit-NOEC, doch erscheint die Verwendung gerechtfertigt, da es sich bei *Mysidopsis bahia* im Vergleich zu *Daphnia magna* um eine empfindlichere Crustaceen-Spezies zu handeln scheint (Wirkung nach kürzerer Zeitdauer auf niedrigerem Konzentrationsniveau).

2.11 Östrogene Effekte von Bisphenol A

Bisphenol A wird schon lange mit konventionellen Methoden der Reproduktionstoxikologie geprüft und hat nur bei sehr hohen Dosierungen östrogenartige Effekte ausgelöst. Bereits 1936 wurde eine schwache östrogene Wirkung von Bisphenol A in Ratten festgestellt (bei Injektion von 100 mg/l Tier in ölgiger Lösung; DODDS & LAWSON, 1936). Nach subcutaner Injektion wurden ebenfalls östrogene Effekte ausgelöst, während bei oraler Aufnahme von BPhA ein Effekt nicht klar nachzuweisen war. Bei in vitro-Untersuchungen an kultivierten humanen Brustkrebszellen wurde bereits in niedrigen Konzentrationen eine gesteigerte Zellproliferationsrate sowie eine Induktion der Progesteronrezeptoren beobachtet (5-25 nM=ca. 1-5 µg/l; VILLALOBOS *et al.*, 1995). Eine zu 17β-Östradiol analoge Wirkung wurde erst bei 1.000-5.000 mal höheren Konzentrationen im Vergleich zu 17β-Östradiol erzielt. Eine Studie mit trächtigen Mäusen zeigte, daß bei Dosen von 2-20 µg BPhA/kg Körpergewicht/Tag die Prostatagewichte der männlichen Nachkommen zunahmen [NAGEL *et al.*, 1997]. Wie schon erwähnt, konnten Untersuchungen von CASPER (1998) in einem 21d-Reproduktionstest an *Daphnia magna* keine östrogenen Effekte von Bisphenol A nachweisen.

KLOAS *et al.* (1999a und b) untersuchten den Einfluß von potentiell endokrin wirksamen Stoffen auf die Amphibie *Xenopus laevis*. Dazu wurden in vitro und in vivo Testsysteme etabliert: 1. Bindung an einen Leber-Östrogenrezeptor; 2. Induktion der Vitellogenin-Synthese in Leberzellkulturen; 3. Untersuchung der sexuellen Entwicklung (Anzahl weiblicher Phänotypen). Die Bindungsstärke von Bisphenol A an den Leber-Östrogenrezeptor betrug im Vergleich zu 17β-Östradiol nur ca. 1/700. Bisphenol A zeigte in den anderen beiden Testsystemen im Vergleich zu 17β-Östradiol ähnliche (Anzahl weiblicher Phänotypen; Wirkung bei 10^{-7} M=23 µg/l BPhA) oder mehrere Größenordnungen schwächere Effekte (Vitellogenin-Synthese; 10^{-9} M 17β-Östradiol im Vergleich zu 10^{-7} M=23 µg/l BPhA). Die Interpretation der Effekte ist schwierig, da nur einzelne Konzentrationen geprüft wurden (keine Konzentrationsreihen zur Charakterisierung der Dosis-Wirkungs-Beziehung) und erst sehr wenig Erfahrungen mit diesem Testsystem vorliegen.

Auch PEREZ *et al.* (1998) untersuchten die östrogene Wirkung von Bisphenol A in verschiedenen Testsystemen. Dabei wurden folgende Wirkungen im Vergleich zu 17 β -Östradiol festgestellt: im Testsystem mit kultivierten menschlichen Brustzellen wurde eine Promotion der Zellproliferation beobachtet (1% im Vergleich zu 17 β -Östradiol), eine Verstärkung der Synthese und Sekretion (10%) von Zelltyp-spezifischen Proteinen. Die Bindungsstärke von Bisphenol A am 17 β -Östradiol-Rezeptor betrug 5,6% im Vergleich zu 17 β -Östradiol.

In einer Studie von MILLIGAN *et al.* (1998) wurde die östrogene Wirkung von Bisphenol A in einem in vivo Testsystem untersucht. Beobachtet wurde die Stimulation der vaskulären Uterus-Permeabilität in ovariectomierten Mäusen 4 Stunden nach einer subkutanen Applikation von Bisphenol A. Die Wirkung von Bisphenol A war unter diesen Bedingungen ca. 10.000 mal geringer als die von 17 β -Östradiol im gleichen System.

In GREIM (1998) werden Daten von Untersuchungen mit zwei weiteren Testsystemen zitiert, wobei die östrogene in vitro Wirkung von Bisphenol A ca. 1/15.000 (Bindung an Östrogen-Rezeptoren von Hefezellen) bzw. ca. 1/30.000 (proliferationssteigernde Wirkung in Östrogen-sensitiven Zellen) der Wirkung von 17 β -Östradiol betrug.

METZLER *et al.* (1998) konnten auch für Bisphenol A ähnliche gentoxische Effekte wie für 17 β -Östradiol nachweisen (Aneuploidie in kultivierten V79-Zellen des „Chinese hamster,“). Die Autoren nehmen an, daß die Gentoxizität gemeinsam mit der hormonalen Aktivität für mögliche cancerogene Effekte verantwortlich ist.

Neuere Veröffentlichungen [NAGEL *et al.*, 1997; VOM SAAL *et al.*, 1997; VOM SAAL *et al.*, 1998] berichten von biologischen Effekten auf die Sexualanhangsorgane von männlichen Mäusen, die während der pränatalen sexuellen Differenzierung mit geringen Dosierungen (μ g/kg Körpergewicht und weniger) von Bisphenol A induziert worden sind. Die an die trächtigen Mäuse verabreichten Dosierungen von Bisphenol A, die diesen Effekt bei sich in der Gebärmutter entwickelnden Mäusen verursachten, lagen aber in einem Bereich, dem Menschen unter ungewöhnlichen Bedingungen ausgesetzt sein könnten. Die funktionelle und biologische Signifikanz dieser Beobachtungen ist allerdings noch nicht bekannt [WELSCH, 1999].

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die östrogene Wirkung von Bisphenol A sowohl in vivo als auch in vitro nachgewiesen wurde. Entscheidend für eine Bewertung ist vor allem die Wirkungsintensität im Vergleich zu endogenen Hormonen [GREIM, 1998]. Für Bisphenol A ist die Wirkung je nach Testsystem ähnlich wie 17 β -Östradiol oder um Faktoren bis zu 30.000 geringer. Aus Studien der Reproduktionstoxikologie ergaben sich bislang keine Hinweise auf eine spezifische hormonale Beeinflussung. Daten über eine mögliche östrogene Wirkung beim Menschen liegen nicht vor [BUA, 1997].

2.12 Belastung des Menschen

Eine mögliche Belastung des Menschen ergibt sich über Nahrungsmittel (z.B. über Abbauprodukte von Konservendosenbeschichtungen auf Epoxidharzbasis) sowie über eventuell durch Bisphenol A verunreinigte Nahrungsmittel. Der Grenzwert für BPhA in Lebensmitteln beträgt 3 mg/kg (Migrationsgrenzwert in verpackten Lebensmitteln; EU-Regelung für in Lebensmittelverpackungen eingesetzte Kunststoffe). In der Zahnmedizin werden Epoxidharze auf BPhA-Basis eingesetzt. Auch hier kann es zu einer Belastung des menschlichen Organismus durch Bisphenol A als Abbauprodukt kommen.

3. Diskussion der Analysenergebnisse

3.1 Zusammenfassung der Analysenergebnisse

Die Ergebnisse der Untersuchungen an Proben der Umweltprobenbank sind im Teil A: Analytik zusammengestellt. In den marinen Ökosystemen wurden Blasentang (*Fucus vesiculosus*), Aalmutter (*Zoarcetes viviparus*; Muskulatur), Miesmuscheln (*Mytilus edulis*) und Eier von Silbermöwen (*Larus argentatus*) untersucht; in den limnischen Ökosystemen Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) und Brassen (*Abramis brama*; Muskulatur). Folgende Schlußfolgerungen lassen sich aus den Analysenergebnissen ziehen:

- Insgesamt war der Bisphenol A-Gehalt in allen Proben relativ gering. In vielen Proben lag die Konzentration unter der Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg Frischgewicht.
- Eine Unterscheidung in Werte unterhalb der Nachweisgrenze und Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze war nicht möglich, da die methodenbedingten Blindwerte im Bereich der Nachweisgrenze lagen.
- In den marinen Proben konnte BPhA in fast allen Proben von Blasentang, Aalmuttermuskulatur und Silbermöwenei nachgewiesen werden, nur vereinzelt aber in Miesmuscheln.
- Die Gehalte im Blasentang Eckwarderhörne zeigen seit Anfang der 90er Jahre etwas geringere Gehalte (< 1 - ca. 2 µg/kg FG) im Vergleich zum Zeitraum 1985 bis 1989 (ca. 1-3 µg/kg FG).
- Dagegen sind die Bisphenol A-Konzentrationen im Blasentang aus dem Schleswig-Holsteinischen Wattenmeer nach 1990 in Königshafen höher (ca. 1-2 µg/kg FG) als im untersuchten Zeitraum 1985-1989 in List Hafen (< 1 µg/kg FG).
- Die Belastung der Aalmuttermuskulatur aus dem Jadebusen lag 1994-1996 bei < 1 - ca. 3 µg/kg Frischgewicht.
- Die untersuchten Silbermöweneier aus Mellum zeigten 1994-1996 BPhA-Werte von ca. 2-3 µg/kg Frischgewicht.
- In den limnischen Proben war Bisphenol A in beiden untersuchten Matrices (Dreikantmuscheln und Brassenmuskulatur) nachzuweisen.
- Im Rhein lag die Belastung der Dreikantmuscheln 1996 mit BPhA bei ca. 1-3 µg/kg FG, allerdings ohne eine Korrelation mit dem Flußverlauf (Weil - Bimmen) zu zeigen. Hohe Werte wurden bei Iffezheim und Bimmen, niedrige bei Weil und Koblenz nachgewiesen.

- In der Saar war 1995 die Belastung der Dreikantmuscheln bei Rehlingen mit ca. 5 µg/kg FG deutlich höher als bei Güdingen (ca. 2 µg/kg FG).
- Die Belastung der Dreikantmuscheln in der Elbe (Blankenese) betrug 1996 ca. 2 µg/kg FG.
- Die untersuchten Brassenmuskulaturhomogenate aus der Elbe zeigten 1996 eine Abnahme der Gehalte im Flußverlauf von Prossen nach Cumlosen (von ca. 2 auf < 1 µg/kg FG). Die BPhA-Konzentration der Brassenmuskulatur aus Blankenese lag dagegen wieder etwas höher (1,5 µg/kg FG).
- Im Rhein lag die BPhA-Konzentration in der Brassenmuskulatur 1996 an drei der vier untersuchten Meßstellen unter der Bestimmungsgrenze (Bimmen, Koblenz, Iffezheim). Nur in Weil war eine Belastung nachweisbar (1,7 µg/kg FG).
- Die BPhA-Konzentration in der Brassenmuskulatur 1996 an beiden Meßstellen der Saar (Güdingen und Rehlingen) lag bei ca. 2 µg/kg FG.

3.2 Synoptische Bewertung der Ergebnisse

Die marinen Proben aus dem Niedersächsischen Wattenmeer stammen von verschiedenen Stufen der Nahrungskette (Jahrgänge 1994-1996; Blasentang - Miesmuschel - Aalmutter - Silbermöwe). Zwar stellen die hier untersuchten Organismen nicht die alleinige Nahrungsgrundlage der jeweils höheren Stufe dar, doch können sich durch Betrachtung der Konzentrationen an Bisphenol A auf den verschiedenen Stufen u.U. erste Erkenntnisse zu einer Anreicherung über die Nahrungskette ergeben.

Die vorliegenden Analysenergebnisse lassen keine kontinuierliche Anreicherung über die verschiedenen Stufen der Nahrungskette erkennen (z.B. ist die Konzentration in Miesmuscheln in diesen Jahrgängen unter der Bestimmungsgrenze und damit geringer als die BPhA-Konzentration in Blasentang). Allerdings sind die BPhA-Konzentrationen in Aalmutter und Silbermöwenei tendenziell höher als in Blasentang. Dieser Trend wird auch deutlich bei Umrechnung auf das Trockengewicht; Beispiel 1994: Blasentang 8 µg/kg, Aalmutter 8 µg/kg, Silbermöwenei 10 µg/kg; Beispiel 1996: Blasentang 7 µg/kg, Aalmutter 12 µg/kg, Silbermöwenei 10 µg/kg (jeweils bezogen auf das Trockengewicht).

Für das Schleswig-Holsteinische Wattenmeer sind keine Aussagen zur Biomagnifikation möglich, da nur Blasentang und Miesmuscheln analysiert wurden. Zudem waren die Konzentrationen an Bisphenol A sehr gering (insbesondere für Blasentang-Proben aus List-Hafen 1985-1991 im Vergleich zu Königshafen 1993-1996). Es ist nicht interpretierbar, ob die Belastung mit Bisphenol A Anfang der 90er Jahre angestiegen ist, oder ob die Belastung ortsabhängig in Königshafen höher ist. Die Untersuchungen der Proben auf zinnorganische Verbindungen sowie Alkylphenole/Alkylphenol-ethoxylate zeigten keine ähnlichen Trends.

Für die limnischen Umweltproben lassen sich keine klaren Trends hinsichtlich einer möglichen Anreicherung von Dreikantmuscheln zu Brassen ableiten. Hier ist wiederum anzumerken, daß die Dreikantmuscheln nicht die alleinige Nahrungsquelle der Brassen sind. Die untersuchten Dreikantmuscheln weisen in den meisten Fällen eine höhere Belastung als Brassenmuskulatur desselben Jahrgangs auf. Dies wird noch deutlicher, wenn die Konzentration auf die Trockenmasse bezogen berechnet wird, die bei Dreikantmuscheln 92-95% beträgt und bei der Brassenmuskulatur 78-81%. Für die Saar ergeben sich bezogen auf das Trockengewicht beispielsweise folgende Werte:

- Dreikantmuschel, 1995, GÜdingen: 1,6 µg/kg feucht=32 µg/kg trocken Brassenmuskulatur, 1995, GÜdingen: 1,8 µg/kg feucht=8,2 µg/kg trocken;
- Dreikantmuschel, 1995, Rehlingen: 5,1 µg/kg feucht=102 µg/kg trocken Brassenmuskulatur, 1995, Rehlingen: 1,8 µg/kg feucht=8,2 µg/kg trocken.

Die Bewertung der hier in den Organismen nachgewiesenen Bisphenol A-Konzentrationen im Verhältnis zu Wirk-Konzentrationen in Einzelspezies-tests ist nur indirekt möglich, da in der vorliegenden Untersuchung keine Wasserkonzentrationen an Bisphenol A erfaßt wurden. Auf der anderen Seite wurden in den Wirkungsprüfungen im Labor keine Gewebekonzentrationen bestimmt (üblicherweise erfolgt nur die analytische Kontrolle der Wasserkonzentrationen). Mittels vorliegender Daten zu Biokonzentrationsfaktoren wurden deshalb Abschätzungen der den Konzentrationen in den untersuchten biologischen Proben entsprechenden Wasserkonzentrationen vorgenommen.

Für diese Abschätzungen wurde ein BCF von 67,7 verwendet (maximaler gemessener Wert für Fisch, siehe Kapitel 2.7). Eine Konzentration von 1 µg/kg Frischgewicht entspricht einer Wasserkonzentration von 0,01 µg/l (Maximalkonzentration im Fisch: Aalmutter 1996, Jadebusen, 2,7 µg/kg entsprechend 0,04 µg/l bzw. Brassenmuskulatur 1996, Weil/Rhein, 1,7 µg/kg entsprechend 0,03 µg/l). Selbst die gefundenen Maximalkonzentrationen liegen in einem Bereich, bei dem in Laborprüfungen keine akuten ökotoxikologischen Wirkungen beobachtet wurden. Die abgeschätzten Konzentrationen liegen deutlich unterhalb der gemäß TGD (1996) errechneten PNEC von 10 µg/l.

Die errechneten Wasserkonzentrationen liegen auch um einen Faktor von ca. 20 unterhalb des Bereichs, in dem bei in vitro-Untersuchungen erste östrogene Effekte beobachtet werden (gesteigerte Zellproliferationsrate sowie Induktion der Progesteronrezeptoren an kultivierten humanen Brustkrebszellen bei ca. 1-5 µg/l; VILLALOBOS *et al.*, 1995).

Weiterhin wurden die über den BCF berechneten Wasserkonzentrationen mit den Daten der Monitoring-Studien verglichen. Hierbei zeigt sich, daß die gemessenen Gewässerkonzentrationen in der selben Größenordnung, allerdings etwas oberhalb der hier aus den Fischproben mittels BCF abgeschätzten Wasserkonzentrationen liegen (Rhein, 1998 Mainz/Worms: 0,2-0,06 µg/l, Saar bei Kanzem: 0,07 µg/l; WENZEL *et al.*, 1998]. Da die Belastung im Flußverlauf sowie in verschiedenen Jahren unterschiedlich sein kann, ist dieser Vergleich nur sehr eingeschränkt aussagefähig.

Auf Basis der vorliegenden Analysenergebnisse ist eine grobe Abschätzung der Exposition des Menschen über Nahrung aus aquatischen Lebensräumen möglich (Aspekt Gesundheits- und Verbraucherschutz). Die BPhA-Belastung der untersuchten Fischmuskulatur lag bei maximal 2,4 µg/kg Frischgewicht für Brassen aus der Elbe bzw. bei maximal 2,7 µg/kg Frischgewicht für Aalmuttern aus der Nordsee. Miesmuscheln waren maximal mit 1,3 µg/kg Bisphenol A belastet. Ein toxikologisch begründeter Richtwert für Bisphenol A in Lebensmitteln konnte nicht recherchiert werden. Die Orientierung am - relativ hohem - Grenzwert für Bisphenol A als Bestandteil von Kunststoffverpackungen von Lebensmitteln (3 mg/kg in verpackten Lebensmitteln) erscheint allerdings nicht sinnvoll.

3.3 Schlußfolgerungen

Ein wesentliches Ziel der Bewertung ist es, eine Entscheidungsbasis zu liefern, ob Bisphenol A in das Spektrum der Analytik der Umweltprobenbank routinemäßig aufgenommen werden soll. Aufgrund der relativ niedrigen Belastung - auch in Relation zu den bisher beschriebenen Effektkonzentrationen - erscheint eine routinemäßige Beprobung nicht sinnvoll. So sind bei den untersuchten Proben weder deutliche zeitliche Trends noch klare regionale Unterschiede zu erkennen. Auch zeichnet sich kein klarer Trend einer Anreicherung innerhalb der Nahrungskette ab.

Allerdings wäre diese Empfehlung zu überprüfen, wenn sich herausstellt, daß östrogene Effekte von Bisphenol A im Bereich der relevanten Gewässerkonzentrationen von $< 1\mu\text{g/l}$ nachzuweisen sind.

Literaturverzeichnis

- ABEL, P.D.; AXIAK, V. (Eds.) (1991):
Ecotoxicology and the marine environment. Ellis Howard, New York.
- AHEL, M.; GIGER, W. (1985):
Determination of Alkylphenoles and Alkylphenol Mono- and Diethoxylates in Environmental Samples by High-Performance Liquid Chromatography, Analytical Chemistry, Vol. 57, No. 8, 1577-1583.
- AHEL, M.; CONRAD, T.; GIGER, W. (1987):
Persistent organic chemicals in sewage effluents. 3. Determinations of nonylphenoxycarboxylic acids by high resolution gas chromatography mass spectrometry and high performance liquid chromatography. Environ. Sci. Technol. 21, 697-703.
- AHEL, M.; MCEVOY, J.; GIGER, W. (1993):
Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of nonionic surfactants in freshwater organisms. Environ. Pollut. 79, 243-248.
- AHEL, M.; GIGER, W.; SCHAFFNER, C. (1994):
Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment. II. Occurrence and transformation in rivers. Wat. Res. 28, 1143-1152.
- ALZIEU, C.; HÉRAL, M.; THIBAUD, Y.; DARDIGNAC, M.J.; FEUILLET, M. (1981):
Influence des peintures antisalissures à base d'organostanniques sur la calcification de l'huître *Crassostrea gigas*. Revue des Travaux des Pêches maritimes 45: 100-116.
- ALZIEU, C. (1996):
Biological effects of tributyltin. In: SJ de Mora (Ed.), Tributyltin: case study of an environmental contaminant. Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp. 167-211.
- ARGE ELBE (Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe) (1999):
Herkunft und Verteilung von Organozinnverbindungen in der Elbe und in Elbenebenflüssen. März 1999.
- ARUKWE, A.; FÖRLIN, L.; GOKSOYR, A. (1997):
Xenobiotic and steroid biotransformation enzymes in Atlantic Salmon (*Salmo salar*) liver treated with an estrogenic compound, 4-nonylphenol. Environ. Toxicol. Chem. 16, 2576-2583.
- ASHFIELD, L.A.; POTTINGER, T.G.; SUMPTER, J.P. (1998):
Exposure of Female Juvenile Rainbow Trout to Alkylphenolic Compounds Results in Modifications to Growth and Ovosomatic Index. Environ. Toxicol. Chem. 17(3): 679-686.
- BALDWIN, W.S.; GRAHAM, S.E.; SHEA, D.; LEBLANC, G.A. (1997):
Metabolic androgenization of female *Daphnia magna* by the xenoestrogen 4-nonylphenol. Environ. Toxicol. Chem. 16, 1905-1911.
- BATLEY, G. (1996):
The distribution and fate of tributyltin in the marine environment. In: SJ de Mora (Ed.), Tributyltin: case study of an environmental contaminant. Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp. 139-166.
- BBA (1999):
Liste der zugelassenen Pflanzenschutzmittel und Wirkstoffe. Online Datenbank der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft im Internet. Stand Juli 1999.
- BCR-Information zum Referenzmaterial CRM 477 (EU 17921 EN):
The certification of the contents (mass fractions) of Monobutyltin, Dibutyltin and Tributyltin in mussel tissue (CRM 477).
- BENNETT, E.R.; METCALFE, C.D. (1998):
Distribution of alkylphenol compounds in Great Lakes sediments, United States and Canada. Environ. Toxicol. Chem. 17(7), 1230-1235.
- BENNETT, R.F. (1996):
Industrial manufacture and applications of tributyltin compounds. In: SJ de Mora (Ed.), Tributyltin: case study of an environmental contaminant. Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp. 21-61.

- BENNIE, D.T.; SULLIVAN, C.A.; LEE, H.B.; PEART, T.E.; MAGUIRE, R.J. (1997):
Occurrence of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in natural waters of the Laurentian Great Lakes Basin and the upper St Lawrence river. *Sci. Total. Environ.* 193(3), 263-275.
- BLACKBURN, M.A.; WALDOCK, M.J. (1995):
Concentrations of alkylphenols in rivers and estuaries in England and Wales. *Wat. Res.* 29, 1623-1629.
- BLACKBURN, M.A.; KIRBY, S.J.; WALDOCK, M.J. (1999):
Concentrations of Alkylphenol Polyethoxylates entering UK Estuaries. *Mar. Poll. Bull.* 38(2), 109-118.
- BÖHME, C. (1998):
Chemikalien mit östrogenem Potential in Lebensmitteln und kosmetischen Mitteln. *Bundesgesundheitsblatt* 8/98, 41. Jahrg., 340-343.
- BÖHMER, W.; BAADER, T. (1999):
Optimierung der ASE-Methode für organische Schadstoffe aus Böden, I. PAK und II. PCB und Chlorpestizide, Poster, InCom'99 an der Universität Düsseldorf, 22.-25. März 1999 (Tagungsband im Internet: <http://www.incom-symposium.de/>).
- BROOKE, L.T. (1993a):
Acute and chronic toxicity of nonylphenol to ten species of aquatic organisms. USEPA Draft Report, EPA Contract No 68-C1-0034.
- BROOKE, L.T. (1993b):
Accumulation and lethality for two freshwater fishes (fathead minnow and bluegill) to nonylphenol. USEPA Draft Report, EPA Contract No 68-C1-0034.
- BRUNNER, P.H.; CAPRI, S.; MARCOMINI, A.; GIGER, W. (1988):
Occurrence and behaviour of linear alkylbenzenesulphonates, nonylphenol, nonylphenol mono- and nonylphenol diethoxylates in sewage and sewage sludge treatment. *Wat. Res.* 22, 1465-1472.
- BUA (1988):
Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrsg). Nonylphenol, BUA-Stoffbericht 13. Weinheim 1988.
- BUA (1989):
Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrsg). Tributylzinnoxid. BUA-Stoffbericht 36 (Dezember 1988). VCH, Weinheim.
- BUA (1997):
Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrsg). Bisphenol A, Stoffbericht 203, S. Hirzel Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart.
- BUA (1999):
Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrsg). Ergänzungsberichte V (u.a. Bisphenol A), Stoffbericht 215, S. Hirzel Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart.
- CASPERS, N. (1998):
No estrogenic effects of bisphenol A in *Daphnia magna* STRAUS, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 61, 143-148.
- CEULEMANS, M.; LOBINSKY, R.; DIRKX, W.M.R.; ADAMS, F.C. (1993):
Rapid sensitive speciation analysis of butyl- and phenyltin compounds in water by capillary gaschromatography atomic emission spectrometry (GC-AES) after in-situ ethylation and in-liner preconcentration, *Fresenius J. Anal. Chem* 347, 256-262.
- CHAU, Y.K.; YANG, F.; BROWN, M. (1997):
Evaluation of derivatisation techniques for the analysis of organotin compounds in biological tissue, *Anal. Chim. Acta* 338, 51-55.
- CHRISTENSEN, L.J.; KORSGAARD, B.; BJERREGAARD, P. (1999):
The effect of 4-nonylphenol on the synthesis of vitellogenin in the flounder *Platichthys flesus*. *Aquatic Toxicol.* 46, 211-219.

- CHRISTIANSEN, T.; KORSGAARD, B.; JESPERSEN, A. (1998a):
Induction of vitellogenin synthesis by nonylphenol and 17 β -oestradiol and effects on the testicular structure in the eelpout *Zoarces viviparus*. *Mar Environ. Res.* 46(1-5), 141-144.
- CHRISTIANSEN, T.; KORSGAARD, B.; JESPERSEN, A. (1998b):
Effects of nonylphenol and 17 β -oestradiol on vitellogenin synthesis, testicular structure and cytology in male eelpout *Zoarces viviparus*. *J. Exp. Biol.* 201, 179-192.
- COMBER, M.H.I.; WILLIAMS, T.D.; STEWARD, K.M. (1993):
The effects of nonylphenol on *Daphnia magna*. *Wat. Res.* 27(2), 273-276.
- CONTENSIO (1998):
EG-Sicherheitsdatenblatt zu p-tert-Octylphenol, überarbeitet am 02.01.1998. Contensio Chemicals GmbH, D-45764 Marl (Hüls-Gruppe).
- CORTI, A.; FRASSINETTI, S.; VALLINI, G.; D'ANTONE, S.; FICHI, C.; SOLAARO, R. (1995):
Biodegradation of nonionic surfactants. I. Biotransformation of 4-(1-nonyl)phenol by *Candida maltosa* isolate. *Environ. Pollut.* 90(1), 83-87.
- CRIFE, G.M.; INGLEY-GUEZOU, A.; GOODMAN, L.R.; FORESTER, J. (1989):
Effect of Food Availability on the Acute Toxicity of Four Chemicals to *Mysidopsis bahia* (Mysidacea) in Static Exposures. *Environ. Toxicol. Chem.* 8(4), 333-338.
- DAVIES, I.M.; BAILEY, S.K.; HARDING, M.J.C. (1998):
Tributyltin Inputs to the North Sea from Shipping Activities, and Potential Risk of Biological Effects. *ICES Journal of Marine Science* 55: 34-43.
- DE LA CALLE-GUNTINAS, M.B.; SCERBO, R.; CHIAVARINI, S.; QUEVAUVILLER, P.; MORABITO, R. (1997):
Comparision of derivatisation methods for the determination of butyl- and phenyltincompounds in mussels by gaschromatography, *Applied organometallic chemistry*, Vol. 11, 693-702.
- DEL OLMO, M.; GONZALEZ-CASADO, A.; NAVAS, N.A.; VILCHEZ, J.L. (1997):
Determination of bisphenol A (BPA) in water by gas chromatography-mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 346, 87-92.
- DE MORA, S.J. (1996):
The tributyltin debate: ocean transportation versus seafood harvesting. In: SJ de Mora (Ed.), *Tributyltin: case study of an environmental contaminant*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp. 1-20.
- DI CORCIA, A.; CONSTANTINO, A.; CRESCENZI, C.; MARINONI, E.; SAMPERI, R. (1998):
Characterization of recalcitrant intermediates from biotransformation of the branched alkyl side chain of nonylphenol ethoxylate surfactants. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2401-2409.
- DODDS, E.C.; LAWSON, W. (1936):
Synthetic estrogenic agents without a phenanthrene nucleus, *Nature* 137, 96.
- DODDS, E.C.; LAWSON, W. (1938):
Molecular structure in relation to oestrogenic activity. Compounds without a phenanthrene nucleus. *Proc. Royal Soc. Lon. B.* 125, 222-232.
- EKELUND, R.; BERGMAN, Å.; GRANNO, Å.; BERGGREN, M. (1990):
Bioaccumulation of 4-Nonylphenol in marine animals – A re-evaluation. *Environ. Pollut.* 64, 107-120.
- EKELUND, R.; GRANNO, Å.; MAGNUSSON, K.; BERGGREN, K. (1993):
Biodegradation of 4-nonylphenol in seawater and sediment. *Environ. Pollut.* 79, 59-61.
- EPA/OTS (1992):
Doc #88-920009479: Initial submission-Early Life Stage Toxicity of para-tert-Octylphenol to rainbow trout (*Salmo gairdneri*) in a flow-through system with cover letter dated 09/11/92, 11 Sep 1992. NTIS National Technical Information Service, U.S. Dep Commerce, Springfield, VA 22161, NTIS Product No. OTS0571135.
- EU-RISK ASSESSMENT REPORT NONYLPHENOL (1999):
Risk Assessment of 4-Nonylphenol (branched) and Nonylphenol. Draft September 1999.

- FAO/WHO (Food and Agriculture Organization/World Health Organization) (1971):
FAO/WHO Monographs. Evaluations of Some Pesticides in Food (zitiert in Ueno et al., 1999).
- FENT, K.; HUNN, J. (1991):
Phenyltins in Water, Sediment, and Biota of Freshwater Marinas. *Environmental Science and Technology* 25: 956-963.
- FENT, K. (1996):
Ecotoxicology of Organotin Compounds. *Critical Reviews in Toxicology* 26: 1-117.
- FH-IUCT (1999):
EU-Contract B6-7920/98/000015: Research efforts towards the development and validation of a test method for the identification of endocrine disrupting chemicals.
- FOLSVIK, N.; BERGE, J.A.; BREVIK, E.M.; WALDAY, M. (1999):
Quantification of Organotin Compounds and Determination of Imposex in Populations of Dogwhelks (*Nucella lapillus*) from Norway. *Chemosphere* 38: 681-691.
- FOOKEN, C.; HÄCKL, M.; SEEL, P. (1996):
Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen, 1991-1995. Hessische Landesanstalt für Umwelt. Wiesbaden.
- FROMME, H.; OTTO, T.; PILZ, K.; LAHRZ, T.; FÜHRLING, D. (1998):
Expositionsmonitoring endokrin wirksamer Substanzen in verschiedenen Umweltkompartimenten, Forschungsbericht 216 02 001/12 für das Umweltbundesamt, Institut für Umweltanalytik und Human-toxikologie (Itox), Berlin.
- GIBBS, P.E.; BRYAN, G.W. (1996):
TBT-induced imposex in neogastropod snails: masculinization to mass extinction. In: SJ de Mora (Ed.), Tributyltin: case study of an environmental contaminant. Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp. 212-236.
- GÖTZ, R.; STEINER, B.; SIEVERS, S.; FRIESEL, P.; ROCH, K.; SCHWÖRER, R.; HAAG, F. (1998):
Dioxin, Dioxine-Like PCBs and Organotin Compounds in the River Elbe and the Hamburg Harbour: Identification of Sources. *Water Science and Technology* 37: 207-215.
- GRANMO, Å. (1991):
Toxicity of 4-nonylphenol to aquatic organisms and potential for bioaccumulation. In: Proceedings of a seminar on nonylphenoethoxylates (NPE) and nonylphenol (NP). Saltisjöbaden, Schweden, 6-8 February, 1991. Stockholm, Ingvar Bingham.
- GRAY, M.; METCALFE, C.D. (1997):
Induction of testis-ova in japanese medaka (*Oryzias latipes*) exposed to p-nonylphenol. *Environ. Toxicol. Chem.* 16(5), 1082-1086.
- GRAY, M.; METCALFE, C.D. (1999):
Toxicity of 4-tert-octylphenol to early life stages of japanese medaka (*Oryzias latipes*). *Aquatic Toxicol.* 46, 149-154.
- GRAY, M.; TEATHER, K.L.; METCALFE, C.D. (1999):
Reproductive success and behavior of japanese medaka (*Oryzias latipes*) exposed to 4-tert-octylphenol. *Environ. Toxicol. Chem.* 18(11), 2587-2594.
- GREIM, H. (1998):
Hormonähnlich wirkende Stoffe in der Umwelt-Einführung und Sachstand, Bundesgesundhbl. 41 (8), 326-329.
- GÜLDEN, M.; TURAN, A.; SEIBERT, H. (1997):
Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern. Im Auftrag des Umweltbundesamtes. UBA Forschungsbericht 102 04 279. Mai 1997.
- HAGER, C.-D. (1999):
Condea AG. Vortrag bei ATV (Abwassertechnische Vereinigung): Nonylphenol und Derivate-Situation EU und Deutschland. Juni 1999.

- HANSEN, P.D. (1997):
Vortrag „Endokrin wirksame Substanzen-was beobachten wir im Gewässer?“ ATV Informationsgespräch „Endokrin wirksame Substanzen-Auswirkungen auf Gewässer und Boden“ Hennef, 27.-28. November 1997.
- HARINO, H.; FUKUSHIMA, M.; KAWAI, S. (1999):
Temporal trends of organotin compounds in the aquatic environment of the Port of Osaka, Japan. *Environmental Pollution* 105: 1-7.
- HARRIES, J.E.; JOBLING, S.; MATTHIESSEN, P.; SHEANAN, D.A.; SUMPTER, J.P. (1995):
Effects of trace organics on fish-phase 2. Report compiled for the Department of the Environment, London, UK.
- HORIGUCHI, T.; SHIRAISHI, H.; SHIMIZU, M.; MORITA, M. (1997):
Effects of Triphenyltin Chloride and Five other Organotin Compounds on the Development of Imposex in the Rock Shell, *Thais clavigera*. *Environmental Pollution* 95: 85-91.
- HOWARD, P.H. (1990):
Handbook of environmental fate and exposure data, Volume I, Lewis Publishers, Chelsea (Michigan, USA).
- HSDB (1996):
Health and Safety Data Bank, U.S. National Library of Medicine.
- HSDB (1997)
Health and Safety Data Bank, U.S. National Library of Medicine, Chem-Bank CD-ROM, May 1997, Silver Platter International N.V.
- HÜLS (1996a):
Determination of the biological degradability of nonylphenol in the modified Sturm test (EEC Dir. 79/831 ENV/283/80), Report ST-33/84.
- HÜLS (1996b):
Determination of the biological degradability of nonylphenol using the Blok test (BOD test for insoluble substances). Report BO-90//3.
- IUCLID (1996):
International Uniform Chemicals Information Database, Bisphenol A (last update: 23.10.1995), European Chemicals Bureau (ECB), Ispra.
- JOBLING, S.; SUMPTER, J.P. (1993):
Detergent components in sewage effluent are weakly oestrogenic to fish: an in vitro study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Aquatic Toxicol.* 27, 361-372.
- JOBLING, S.; SHEAHAN, D.; OSBORNE, J.A.; MATTHIESSEN, P.; SUMPTER, J.P. (1996):
Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals. *Environ. Toxicol. Chem.* 15 (2), 194-202.
- KALBFUS, W.; ZELLNER, A.; FREY, S.; KNORR, T. (1995):
Erfassung histopathologischer Effekte von Organozinnverbindungen auf marine Mollusken und Prüfung ihrer Verwendbarkeit für ein zukünftiges biologisches Effektmonitoring. Analytik von Organozinnverbindungen in Wasser, Sediment und Mollusken zur Validierung des biologischen Effektmonitorings. Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Forschungsvorhaben 102 40 303/02, im Auftrag des Umweltbundesamtes.
- KANNAN, K.; GURUGE, K.S.; THOMAS, N.J.; TANABE, S.; GIESY, J.P. (1998):
Butyltin in Southern Sea Otters (*Enhydra lutris nereis*) Found Dead Along California Coastal Waters. *Environmental Science and Technology* 32: 1169-1175.
- KLOAS, W.; LUTZ, I.; EINSPANIER, R. (1999a):
Amphibians as a model to study endocrine disruptors: I. Environmental pollution and estrogen receptor binding. *Sci. Total Environ.* 225, 49-57.
- KLOAS, W.; LUTZ, I.; EINSPANIER, R. (1999b):
Amphibians as a model to study endocrine disruptors: II. Estrogenic activity of environmental chemicals in vitro and in vivo. *Sci. Total Environ.* 225, 59-68.

- KOPF, W. (1997):
Wirkung endokriner Stoffe in Biotests mit Wasserorganismen In: Stoffe mit endokriner Wirkung in Wasser. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Institut für Wasserforschung, München. Hrsg.: Oldenbourg, München-Wien.
- KUBALLA, J. (1997):
Speziesanalytik von zinnorganischen Verbindungen zur Aufklärung ihrer Biopfade in der aquatischen Umwelt; GKSS 97/E/31; Juli 1997.
- KVESTAK, R.; AHEL, M. (1994):
Occurrence of toxic metabolites from nonionic surfactants in the Krka River estuary. *Ecotox. Environ. Saf.* 28 (1), 25-34.
- LEE, C. (1996):
Ready biodegradability: OECD 301F manometric respirometry test. Project 19879A. Final Project Report. Exxon Biomedical Sciences. East Millstone, NJ. USA.
- LEE, H.-B.; PEART, T.E. (1995):
Determination of 4-nonylphenol in effluent and sludge from sewage treatment plants. *Anal. Chem.* 67, 1976-1980.
- LEISEWITZ A.; SCHWARZ, W. (1997):
Stoffströme wichtiger endokrin wirksamer Industriechemikalien (Bisphenol A; Dibutylphthalat/Butylbenzylphthalat; Nonylphenol/Alkylphenolethoxylate). Öko-Recherche, Büro für Umweltforschung und -beratung GmbH, Frankfurt/Main. Im Auftrag des Umweltbundesamtes. Forschungsbericht 106 01 076, Dezember 1997.
- LERNHARDT, U.; KLEINER, J. (1998):
SQS98, Software für die statistische Kontrolle analytischer Daten und Methodenvvalidierung, Version 1.1, Perkin Elmer Deutschland, Technische Schule.
- LIBER, K.; KNUTH, M.L.; STAY, F.S. (1999):
An integrated evaluation of the persistence and effects of 4-nonylphenol in an experimental littoral ecosystem. *Environ. Toxicol. Chem.* 18(3), 357-362.
- LOBINSKY, R.; DIRKX, W.M.R.; CEULEMANS, M.; ADAMS, F.C. (1992):
Optimization of comprehensive speciation of organotin compounds in environmental samples by capillary gas chromatography helium microwave-induced plasma emission spectrometry, *Anal. Chem.* 64, 159-165.
- LYE C.M.; FRID, C.L.J.; GILL, M.E.; COOPER, D.W.; JONES, D.M. (1999):
Estrogenic alkylphenols in fish tissues, sediments, and waters from the UK Tyne and Tees estuaries. *Environ. Sci. Technol.* 33(7): 1009-1014.
- MACKAY, L.G.; CROFT, M.Y.; SELBY, D.S.; WELLS, R.J. (1997):
Determination of Nonylphenol and Octylphenol Ethoxylates in Effluent by Liquid Chromatography with Fluorescence Detection, *Journal of AOAC International*, Vol. 80, No. 2, 401-407.
- MAGUIRE, R.J.; TKACZ, R.J.; CHAU, Y.K.; BENGERT, G.A.; WONG, P.T.S. (1986):
Occurrence of Organotin Compounds in Water and Sediment in Canada. *Chemosphere* 15: 253-274.
- MAGUIRE, R.J. (1996):
Occurrence, fate and toxicity of tributyltin. In: SJ de Mora (Ed.), *Tributyltin: case study of an environmental contaminant*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 94-138.
- MARCOMINI, A.; PAVONI, B.; SFRISO, A.; ORIO, A.A. (1990):
Persistent metabolites of alkylphenol polyethoxylates in the marine environment. *Marine Chem.* 29, 307-323.
- MATTHIESSEN, P.; GIBBS, P.E. (1998):
Critical Appraisal of the Evidence for Tributyltin-Mediated Endocrine Disruption in Mollusks. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17: 37-43.
- MCLEESE, D.W.; ZITKO, V.; SERGENT, D.; BURRIDGE, L.; METCALFE, C.D. (1981):
Lethality and accumulation of alkylphenols in aquatic fauna. *Chemosphere* 10, 723-730.

- MENSINK, B.P.; BOON, J.P.; TEN HALLERS-TJABBES, C.C.; VAN HATTUM, B.; KOEMAN, J.H. (1997):
Bioaccumulation of Organotin Compounds and Imposex Occurrence in a Marine Food Chain (Eastern Scheldt, The Netherlands). *Environmental Technology* 18: 1235-1244.
- METZLER, A.; KULLING, S.E.; PFEIFFER, E. (1998):
Genotoxicity of estrogens, *Z. Lebensm. Unters. Forsch. A* 206, 367-373.
- MILES-RICHARDSON, S.R.; PIERENS, S.L.; NICHOLS, K.M.; KRAMER, V.J.; SNYDER, E.M.; SNYDER, S.A.; RENDER, J.A.; FITZGERALD, S.D.; GIESY, J.P. (1999):
Effects of waterborne exposure to 4-nonylphenol and nonylphenol ethoxylates on secondary sex characteristics and gonads to fathead minnows (*Pimephales promelas*). *Environ. Res. Sect. A* 80, 122-137.
- MILLIGAN, S.R.; BALASUBRAMANIAN, A.V.; KALITA, J.C. (1998):
Relative potency of xenobiotic estrogens in an acute in vivo mammalian assay, *Environ. Health Persp.* 106, 23-26.
- MOENS, L.; DE SMALE, T.; DAMS, R.; VAN DEN BROECK, P.; SANDRA, P. (1997):
Sensitive, simultaneous determination of organomercury, -lead and -tin compounds with headspace solid phase microextraction capillary gaschromatography combined with inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.* 69, 1604-1611.
- MUELLER, G.C.; KIM, U.-H. (1978):
Displacement of estradiol from estrogen receptor by simple alkyl phenols. *Endocrin.* 102, 1429-1435.
- MÜLLER, M. (1999):
Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Schmallenberg. Log Pow Berechnung mit Programm KowWin V. 1.60, Syracuse Research.
- NAGEL, S.C.; VOM SAAL, F.S.; THAYER, K.A.; DHAR, M.G.; BOECHLER, M.; WELSHONS, W.V. (1997):
Relative binding activity –serum modified access (RBA-SMA) assay predicts the relative in vivo bio-activity of the xenoestrogens bisphenol A and octylphenol, *Environ. Health Perspect.* 105, 70-76.
- NAYLOR, C.G.; MIEURE, J.P.; ADAMS, W.J.; WEEKS, J.A.; CASTALDI, F.J.; OGLE, L.D.; ROMANO, R. (1992):
Alkylphenol ethoxylates in the environment. *J. Amer. Oil. Chem. Soc.* 69, 695-703.
- NIMROD, A.C.; BENSON, W.H. (1996):
Estrogenic responses to xenobiotics in Channel Catfish (*Ictalurus punctatus*). *Marine Environ. Res.* 42, 155-160.
- NIMROD, A.C.; BENSON, W.H. (1998):
Reproduction and development of Japanese medaka following an early life stage exposure to xenoestrogens. *Aquat. Toxicol.* 44, 141-156.
- NORDIC COUNCIL OF MINISTERS (1996):
Chemicals with estrogen-like effects. TemaNord 1996, ISBN 92 9120918X, Store Strandstraede 18, DK-1255 Copenhagen, K.White 1994.
- OEHLMANN, J.; STROBEN, E.; SCHULTE-OEHLMANN, U.; BAUER, B. (1998a):
Imposex development in response to TBT pollution in *Hinia incrassata* (Ström 1768) (Prosobranchia, Stenoglossa). *Aquatic Toxicology* 43: 239-260.
- OEHLMANN, J.; IDE, I.; BAUER, B.; WATERMANN, B.; SCHULTE-OEHLMANN, U.; LIEBE, S.; FIORONI, P. (1998b):
Erfassung morpho- und histopathologischer Effekte von Organozinnverbindungen auf marine Mollusken und Prüfung ihrer Verwendbarkeit für ein zukünftiges biologisches Effektmonitoring. Texte 46/98, Umweltbundesamt, Berlin.
- O'HALLORAN, S.; LIBER, K.; GANGL, J.A.; KNUTH, M.L. (1999):
Effects of repeated exposure to 4-nonylphenol on the zooplankton community in littoral enclosures. *Environ. Toxicol. Chem.* 18(3), 376-385.
- PARCOM RECOMMENDATION 92/8:
Paris Commission.

- PEREIRO, I.R.; SCHMITT, V.O.; LOBINSKI, R. (1997):
Elemental speciation analysis by multicapillary gaschromatography with microwave-induced plasma atomic spectrometric detection, *Anal. Chem.* 69, 4799-4807.
- PEREZ, P.; PULGAR, R.; OLEA-SERRANO, F.; VILLALOBOS, M.; RIVAS, A.; METZLER, M.; PEDRAZA, V.; OLEA, N. (1998):
The estrogenicity of bisphenol A-related diphenylalkanes with various substituents at the central carbon and the hydroxy groups, *Environ. Health Perspect.* 106, 167-174.
- PERKOW, W. (1996):
Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. 3. Aufl., Loseblattsammlung, Parey Buchverlag, Berlin.
- PROUSE, N.J.; ELLIS, D.V. (1997):
A baseline Survey of Dogwhelk (*Nucella lapillus*) Imposex in Eastern Canada (1995) and Interpretation in Terms of Tributyltin (TBT) Contamination. *Environmental Technology* 18: 1255-64.
- ROUTLEDGE, E.J.; SUMPTER, J.P. (1996):
Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen. *Environ. Toxicol. Chem.* 15(3), 241-248.
- RUDEL, R.A.; MELLY, S.J.; GENO, W.; SUN, G.; BRODY, J.G. (1998):
Identification of alkylphenols and other estrogenic phenolic compounds in wastewater, septage, and groundwater on Cape Cod, Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.* 32, 861-869.
- SCHMUDE, K.L.; LIBER, K.; CORRY, T.; STAY, F.S. (1999):
Effects of 4-nonylphenol on benthic macroinvertebrates and insect emergence in littoral enclosures. *Environ. Toxicol. Chem.* 18(3), 386-393.
- SCHWAIGER, J.; SPIESER, O.H.; NARDY, E.; KALBFUS, W.; BRAUNBECK, T.; NEGELE, R.D. (1999):
Toxic effects versus endocrine disruption-Does the xenoestrogen nonylphenol influence physiological functions of fish?. Abstract, Vortrag: 9th Annual Meeting of SETAC Europe, 25-29 May, 1999. Leipzig
- SHAWKY, S. (1996):
Zinn-Speziation in ausgewählten Umweltproben. Berichte des Forschungszentrums Jülich; 3254. ISSN 0944-2952. Dissertation Universität Düsseldorf.
- SHAWKY, S.; EMONS, H. (1998):
Distribution Pattern of Organotin Compounds at Different Trophic Levels of Aquatic Ecosystems. *Chemosphere* 36: 523-535.
- SHORT, J.W.; THROWER, F.P. (1987):
Toxicity of Tri-n-Butyl-Tin to Chinook Salmon, *Oncorhynchus tshawytscha*, adapted to Seawater. *Aquaculture* 61, 193-200.
- SHURIN, J.B.; DODSON, S.I. (1997):
Sublethal toxic effects of cyanobacteria and nonylphenol on environmental sex determination and development in *Daphnia*. *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 1269-1276.
- SOTO, A.M.; JUSTITIA, H.; WRAY, J.W.; SONNENSCHNIG, C. (1991):
p-nonylphenol, an estrogenic xenobiotic released from modified polystyrene. *Environ. health Perspect.* 92, 167-173.
- STACHEL, B.; REINCKE, H.; KUBALLA, J.; JANTZEN, E.; HEMPEL, M. (1996):
Bioakkumulation von Organozinnspezies in Elbe-Brassen. Text des Posterbeitrags auf dem 7. Magdeburger Gewässerschutzseminar vom 22.-25. Oktober 1996 in Budweis, Tschechische Republik.
- STÄB, J.A.; FRENAY, M.; FRERIKS, I.L.; BRINKMAN, U.A.T.; COFINO, W.P. (1995):
Survey of Nine Organotin Compounds in The Netherlands Using the Zebra Mussel (*Dreissena polymorpha*) as Biomonitor. *Environmental Toxicology and Chemistry* 14: 2023-2032.
- STÄB, J.A.; TRAAS, T.P.; STROOMBERG, G.; VAN KESTEREN, J.; LEONARDS, P.; VAN HATTUM, B.; BRINKMANN, U.A.T.; COFINO, W.P. (1996):
Determination of Organotin Compounds in the Foodweb of a Shallow Freshwater Lake in The Netherlands. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 31: 319-328.

- STAPLES, C.A.; DORN, P.B.; KLECKA, G.M.; O'BLOCK, S.T.; HARRIS, L.R. (1998a):
A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A, *Chemosphere* 36, 2149-2173.
- STAPLES, C.A.; WEEKS, J.; HALL, J.F.; NAYLOR, C.G. (1998b):
Evaluation of aquatic toxicity and bioaccumulation of C8- and C9-alkylphenol ethoxylates. *Environ. Toxicol. Chem.* 17(12), 2470-2480.
- STAPLES, C.A.; WILLIAMS, J.B.; BLESSING, R.L.; VARINEAU, P.T. (1999):
Measuring the biodegradability of nonylphenol ether carboxylates, octylphenol ether carboxylates and nonylphenol. *Chemosphere* 38(9), 2029-2039.
- STENALT, E.; JOHANSEN, B.; LILIENSKJOLD, S.V.; HANSEN, B.W. (1998):
Mesocosm Study of *Mytilus edulis* Larvae and Postlarvae, Including Settlement Phase, Exposed to a Gradient of Tributyltin. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 40: 212-225.
- STEWART, C. (1996):
The efficacy of legislation in controlling tributyltin in the marine environment. In: SJ de Mora (Ed.), *Tributyltin: case study of an environmental contaminant*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp. 264-297.
- SUOANTTILA, M. (1996):
Waste water identification and determination of bioaccumulation with GC/MS-Combination at an import terminal of cars. Zitiert in EU-Risk-Assessment Report Nonylphenol, 1999.
- SUZUKI, T.; YAMAMOTO, I.; YAMADA, H.; KANIWA, N.; KONDO, K.; MURAYAMA, M. (1998):
Accumulation, Metabolism, and Depuration of Organotin Compounds in the Marine Mussels *Mytilus grayanus* and *Mytilus edulis* under Natural Conditions. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 46: 304-313.
- TAKAHASHI, S.; LEE, J.S.; TANABE, S.; KUBODERA, T. (1998):
Contamination and specific accumulation of organochlorine and butyltin compounds in deep-sea organisms collected from Suruga Bay, *Japanese Science of the Total Environment* 214: 49-64.
- TALMAGE, S.S. (1994):
Environmental and human safety of major surfactants. Alcohol ethoxylates and alkylphenol ethoxylates. Soap and Detergent Association. Lewis, Boca Raton FL, USA.
- TANABE, S.; PRUDENTE, M.; MIZUNO, T.; HASEGAWA, J.; IWATA, H.; MIYAZAKI, N. (1998):
Butyltin Contamination in Marine Mammals from North Pacific and Asian Coastal Waters. *Environmental Science and Technology* 32: 193-198.
- TGD (1996):
Technical Guidance Documents in Support of the Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances and the Commission Regulation (EC) 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances.
- UENO, S.; SUSAKI, N.; FURUKAWA, Y.; KOMATSU, Y.; KOYAMA, S.; SUZUKI, T. (1999):
Butyltin and Phenyltin Compounds in Some Marine Fishery Products on the Japanese Market. *Archives of Environmental Health* 54: 20-25.
- USEPA (1997):
Ambient aquatic life water quality criteria for nonylphenol. EPA report no 68-C6-0036.
- VARINEAU, P.T.; WILLIAMS, J.B.; NAYLOR, C.G.; CADY, C.; SERAK, K.; YUNICK, R.P. (1996):
The biodegradation of a ¹⁴C ring-labeled nonylphenol ethoxylate in river water and activated sludge. *Proceedings, 17th Annual Meeting, Society of Environmental Toxicology and Chemistry*, Washington, DC, USA, November 17-21, p. 102.
- VILLALOBOS, M.; OLEA, N.; BROTONS, J.A.; OLEA-SERRANO, M.F.; RUIZ DE ALMODOVAR, J.M.; PEDRAZA, V. (1995):
The E-SCREEN assay: A comparison of different MCF7 cell stocks, *Environ. Health Perspect.* 103, 844-850.
- VOM SAAL, F.S.; TIMMS, B.G.; MONTANO, M.M.; PALANZA, P.; THAYER, K.A.; NAGEL, S.C.; DHAR, M.D.; GANJAM, V.K.; PARMIGIANI, S.; WELSHONS, W.V. (1997):
Prostate enlargement in mice due to fetal exposure to low doses of estradiol or deethylstilbestrol and opposite effects at high doses, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* 94, 2056-2061.

- VOM SAAL, F.S.; COOKE, P.S.; BUCHANAN, D.L.; PALANZA, P.; THAYER, K.A.; NAGEL, S.C.; PARMIGIANI, S.; WELSHONS, W.V. (1998):
A physiologically based approach to the study of bisphenol A and other estrogenic chemicals on the size of reproductive organs, daily sperm production and behavior, *Toxicol. Indust. Health* 14, 239-260.
- WALSH, G.E.; MCLAUGHLIN, L.L.; YODER, M.J.; MOODY, P.H.; LORES, E.M.; FORESTER, J.; WESSINGER-DUVAL, P.B. (1988):
Minutocellus Polymorphus: A New Marine Diatom for Use in Algal Toxicity Tests. *Environ. Toxicol. Chem.* 7(11), 925-929.
- WARD, T.J.; BOERI, R.L. (1990a):
Acute static toxicity of nonylphenol to the freshwater alga (*Selenastrum capricornutum*). Report prepared for Chemical Manufactures Association by Resource Analysts. Study Nr. 8969-CMA.
- WARD, T.J.; BOERI, R.L. (1990b):
Acute flow-through toxicity of nonylphenol to the sheepshead minnow (*Cyprinodon variegatus*). Report prepared for Chemical Manufactures Association by Resource Analysts. Study Nr. 8972-CMA.
- WARD, T.J.; BOERI, R.L. (1990c):
Acute static toxicity of nonylphenol to the marine alga (*Skeletonema costatum*). Report prepared for Chemical Manufactures Association by Resource Analysts. Study Nr. 8970-CMA.
- WARD, T.J.; BOERI, R.L. (1991a):
Bioconcentration test with nonylphenol and the fathead minnow (*Pimephales promelas*). Report prepared for Chemical Manufactures Association by Resource Analysts. Study Nr. 8975-CMA.
- WARD, T.J.; BOERI, R.L. (1991b):
Chronic toxicity of nonylphenol to the mysid (*Mysidopsis bahia*). Report prepared for Chemical Manufactures Association by Resource Analysts. Study Nr. 8977-CMA.
- WELSCH, F. (1999):
Hormonähnlich wirkende Stoffe in der Umwelt, *Mitteilungsblatt der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie* 5 (1), 4-6.
- WENZEL, A.; SCHMITZ, A. (1998):
Östrogene Wirkung von Umweltchemikalien. Teilthema 5: Entwicklung und Erprobung eines in-vitro Test-Systems mit einer gentechnisch veränderten Hefe. Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Schmallenberg. Im Auftrag des Umweltbundesamtes, Forschungsbericht 10802899/05. 1998.
- WENZEL, A.; KÜCHLER, T.; HENSCH, K.-P.; SCHNAAK, W.; DIEDRICH, M.; MÜLLER, J. (1998):
Konzentrationen östrogen wirkender Substanzen in Umweltmedien, Forschungsbericht 216 02 011/11 für das Umweltbundesamt, Fraunhofer IUCT, Schmallenberg.
- WHITE, R.; JOBLING, S.; HOARE, S.A.; SUMPTER, J.P.; PARKER, M.G. (1994):
Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic. *Endocrinology* 135(1), 175-182.
- WHO (World Health Organization) (1993):
WHO Guidelines for Drinking Water Quality, Vol. 1.
- WILLIAMS, J.B.; BLESSING, R.L.; VARINEAU, P.T. (1996):
Aerobic degradation of nonylphenol ether carboxylates and octylphenol ether carboxylates. Proceedings, 17th Annual Meeting, Society of Environmental Toxicology and Chemistry, Washington, DC, USA, November 17-21, p. 102.
- WILLIAMSON, J.B.; VARINEAU, P.T. (1996):
Nonylphenol in biosolids and sludges. SETAC Poster Session PO579, November 20, 1996.
- YAMADA, H.; TATEISHI, M.; TAKAYANAGI, K. (1994):
Bioaccumulation of Organotin Compounds in the Red Sea Bream (*Pagrus major*) by Two Uptake Pathways: Dietary Uptake and Direct Uptake from Water. *Environmental Toxicology and Chemistry* 13: 1415-1422.
- YOSHIMURA, K. (1986):
Biodegradation and fish toxicity of nonionic surfactants. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 63(12), 1590-1596.

ZELLNER, A.; KALBFUß, W. (1997):

Belastung bayerischer Gewässer durch Nonylphenole in: Stoffe mit endokriner Wirkung in Wasser. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Institut für Wasserforschung, München. Hrsg.: Oldenbourg, München-Wien.

ZOU, E.; FINGERMAN, M. (1997):

Effects of Estrogenic Xenobiotics on molting of the Water Flea, *Daphnia magna*. *Ecotox. Environ. Saf.* 38(3), 281-285.

Abbildungsverzeichnis

Teilbericht I: Organische Zinnverbindungen

Abbildung 1:	Ergebnisse Miesmuschel, Eckwarderhörne, 1985-1996.....	41
Abbildung 2:	Ergebnisse Miesmuschel, List/südl. Hafen (bis 1992) und List/Königshafen (ab 1993).....	41
Abbildung 3:	Ergebnisse Miesmuschel, Darßer Ort, 1992-1996	42
Abbildung 4:	Ergebnisse Aalmuttermuskulatur, Transekt Varel-Mellum, 1994-1998	43
Abbildung 5:	Ergebnisse Aalmuttermuskulatur, Darßer Ort, 1994-1998	44
Abbildung 6:	Ergebnisse Dreikantmuschel, Rhein (1996), Saar (1995) und Elbe (1996).....	46
Abbildung 7:	Ergebnisse Brassenmuskulatur, Elbe, 1996.....	50
Abbildung 8:	Ergebnisse Brassenmuskulatur, Prossen (Elbe), 1993-1998	50
Abbildung 9:	Ergebnisse Brassenmuskulatur, Barby (Elbe), 1993-1998	51
Abbildung 10:	Ergebnisse Brassenmuskulatur, Blankenese (Elbe), 1993-1998	51
Abbildung 11:	Ergebnisse Brassenmuskulatur, Saale und Mulde (1996/1998), Belauer See (1992/1997).....	52
Abbildung 12:	Ergebnisse Brassenmuskulatur, Rhein, 1996/1998	52

Teilbericht II: Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate

Abbildung 13:	Vergleich von Marlophen 82 als technisches Produkt und in derivatisierter Form als TMS-Ether	69
Abbildung 14:	Änderung des Fingerprints für 4NP durch den MS/MS-Prozeß.....	71
Abbildung 15:	Änderung des Fingerprints für 4NP1EO durch den MS/MS-Prozeß.....	72
Abbildung 16:	Wiederfindungsfunktion (WFF) für 4NP und die Matrix Brassenmuskulatur.....	75
Abbildung 17:	Ergebnisse Miesmuschel, Darßer Ort, 1992-1996	105
Abbildung 18:	Ergebnisse Miesmuschel, Eckwarderhörne, 1985-1996.....	105
Abbildung 19:	Ergebnisse Miesmuschel, List/südl. Hafen (bis 1992) und List/Königshafen (ab 1993).....	106
Abbildung 20:	Ergebnisse Dreikantmuschel, Rhein, Saar und Elbe.....	108
Abbildung 21:	Ergebnisse Brassenmuskulatur, Elbe, 1996.....	109
Abbildung 22:	Ergebnisse Brassenmuskulatur, Saale und Mulde, 1996/1998.....	109
Abbildung 23:	Ergebnisse Brassenmuskulatur, Rhein, 1996.....	110
Abbildung 24:	Ergebnisse Brassenmuskulatur, Gündingen (Saar), 1992-1998	111
Abbildung 25:	Ergebnisse Brassenmuskulatur, Rehlingen (Saar), 1992-1998.....	112

Tabellenverzeichnis

Teilbericht I: Organische Zinnverbindungen

Tabelle 1:	Substanzabkürzungen	7
Tabelle 2:	Kontrollkarte (Angaben in ng OZK/ml Hexan; n=10)	7
Tabelle 3:	CRM 477 Charge Nr. 96 (Serie 1, n=6).....	8
Tabelle 4:	CRM 477 Charge Nr.90 und 96 (Serie 2, n=9).....	8
Tabelle 5:	Wiederfindung für aufgestockte Proben; Serie 1 (Angaben in %).....	9
Tabelle 6:	Wiederfindung für aufgestockte Proben; Serie 2 (Angaben in %).....	9
Tabelle 7:	Mittlere Wassergehalte des untersuchten biologischen Probenmaterials	10
Tabelle 8:	Ergebnisse Blasentang (Angaben in μg OZK/kg FG).....	11
Tabelle 9:	Ergebnisse Blasentang (Angaben in μg Sn/kg FG).....	11
Tabelle 10:	Ergebnisse Miesmuschel (Angaben in μg OZK/kg FG)	12
Tabelle 11:	Ergebnisse Miesmuschel (Angaben in μg Sn/kg FG)	13
Tabelle 12:	Ergebnisse Aalmuttermuskulatur (Angaben in μg OZK/kg FG).....	13
Tabelle 13:	Ergebnisse Aalmuttermuskulatur (Angaben in μg Sn/kg FG).....	14
Tabelle 14:	Ergebnisse Silbermöwenei (Angaben in μg OZK/kg FG).....	14
Tabelle 15:	Ergebnisse Silbermöwenei (Angaben in μg Sn/kg FG).....	14
Tabelle 16:	Ergebnisse Dreikantmuschel (Angaben in μg OZK/kg FG).....	15
Tabelle 17:	Ergebnisse Dreikantmuschel (Angaben in μg Sn/kg FG)	15
Tabelle 18:	Ergebnisse Brassenmuskulatur (Angaben in μg OZK/kg FG)	16
Tabelle 19:	Ergebnisse Brassenmuskulatur (Angaben in μg Sn/kg FG)	17
Tabelle 20:	Bioakkumulationsfaktoren für OZV in aquatischen Organismen	27
Tabelle 21:	Organozinngehalte in aquatischen Organismen	29
Tabelle 22:	Aquatische Toxizität von Organozinnverbindungen.....	36
Tabelle 23:	Maximalgehalte von TBT und TPhT in den untersuchten Matrices	55
Tabelle 24:	Extrapolation von Wasserkonzentrationen mittels Gewebekonzentrationen und Biokonzentrationsfaktoren.....	56
Tabelle 25:	Menge an Fisch- bzw. Muschelfleisch, die ein 70 kg schwerer Mensch unter Einhaltung der TDIs für TBT und TPhT täglich zu sich nehmen kann.....	58

Teilbericht II: Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate

Tabelle 26:	Bezugssubstanzen und interne Standards zur AP/APEO-Analytik	67
Tabelle 27:	Prozentuale Zusammensetzung von Marlophen 82 und Igepal CA-210 bezüglich der Verteilung der Ethoxylatgruppen	68
Tabelle 28:	Verfahrenskennndaten der linearen AP/APEO-Kalibrierfunktionen	74
Tabelle 29:	WFR der durchgeführten Matrixkalibrierungen.....	75
Tabelle 30:	Optimierung der ASE-Temperatur.....	76
Tabelle 31:	Ergebnisse Blasentang (Angaben in $\mu\text{g/kg}$ FG)	76
Tabelle 32:	Ergebnisse Miesmuschel (Angaben in $\mu\text{g/kg}$ FG).....	77
Tabelle 33:	Ergebnisse Aalmuttermuskulatur (Angaben in $\mu\text{g/kg}$ FG)	77
Tabelle 34:	Ergebnisse Silbermöwenei (Angaben in $\mu\text{g/kg}$ FG).....	78
Tabelle 35:	Ergebnisse Dreikantmuschel (Angaben in $\mu\text{g/kg}$ FG).....	78
Tabelle 36:	Ergebnisse Brassenmuskulatur (Angaben in $\mu\text{g/kg}$ FG)	79
Tabelle 37:	Nonyl- und Octylphenole: CAS-Nummern.....	83
Tabelle 38:	Verbrauch von Nonylphenol innerhalb der EU 1994 und 1997.....	83
Tabelle 39:	Verbrauch von Nonylphenol in Deutschland 1997	84
Tabelle 40:	Produktion und Verwendung von NPEO in der EU 1997	85
Tabelle 41:	Konzentrationen von Alkylphenolen und Alkylphenoethoxylaten in Oberflächengewässern (Angaben in $\mu\text{g/l}$).....	87
Tabelle 42:	Konzentrationen von Alkylphenolen und Alkylphenoethoxylaten in Sedimenten (Angaben in mg/kg TG).....	88
Tabelle 43:	Konzentrationen von Alkylphenolen und Alkylphenoethoxylaten in Kläranlagenabläufen (Angaben in $\mu\text{g/l}$).....	89
Tabelle 44:	Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit von 4-Nonylphenol.....	90
Tabelle 45:	Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log P_{ow}$) und Wasserlöslichkeiten.....	91
Tabelle 46:	Biokonzentrationsfaktoren (BCF) und Bioakkumulationsfaktoren (BAF) (Angaben in l/kg FG)	93
Tabelle 47:	Konzentration von Alkylphenolen u. Alkylphenoethoxylaten in aquatischen Organismen	94
Tabelle 48:	Toxische Wirkung von 4-tert-Octylphenol auf aquatische Organismen	96
Tabelle 49:	Toxische Wirkung von 4-Nonylphenol auf aquatische Organismen.....	97
Tabelle 50:	Untersuchungen der östrogenen Wirkung von AP und APEO in-vivo	101
Tabelle 51:	Extrapolation auf die theoretische Wasserkonzentration aus Gewebekonzentrationen und Bioakkumulationsfaktoren bzw. Biokonzentrationsfaktoren	117

Teilbericht III: Bisphenol A

Tabelle 52:	Kontrolle der Kalibrierwerte.....	127
Tabelle 53:	Wiederfindungsraten (%) von Bisphenol A (ng im Meßansatz) aus verschiedenen Matrices	128
Tabelle 54:	Ergebnisse Blasentang (Angaben in $\mu\text{g/kg}$ FG).....	129
Tabelle 55:	Ergebnisse Miesmuschel (Angaben in $\mu\text{g/kg}$ FG).....	130
Tabelle 56:	Ergebnisse Aalmuttermuskulatur (Angaben in $\mu\text{g/kg}$ FG).....	130
Tabelle 57:	Ergebnisse Silbermöwenei (Angaben in $\mu\text{g/kg}$ FG).....	131
Tabelle 58:	Ergebnisse Dreikantmuschel (Angaben in $\mu\text{g/kg}$ FG).....	131
Tabelle 59:	Ergebnisse Brassenmuskulatur (Angaben in $\mu\text{g/kg}$ FG)	131
Tabelle 60:	Allgemeine Daten zu Bisphenol A.....	134
Tabelle 61:	Physikalisch-chemische Daten zu Bisphenol A	135
Tabelle 62:	Monitoring-Daten von Oberflächengewässern, Proben 1997/1998 (alle Daten in $\mu\text{g/l}$)	138
Tabelle 63:	Monitoring-Daten von Sedimenten, Proben 1997/1998 (alle Angaben in $\mu\text{g/kg}$ TG)	141
Tabelle 64:	Ökotoxikologische Daten zu Bisphenol A.....	142

Abkürzungen

AP	Alkylphenole
APEO	Alkylphenolethoxylate
AP1EO	Alkylphenolmonoethoxylate
AP2EO	Alkylphenoldiethoxylate
AP1EC	Alkylphenoxy-Essigsäure
AP2EC	(Alkylphenoxy)ethoxy-Essigsäure
BAF	Bioakkumulationsfaktor
BCF	Biokonzentrationsfaktor (biological concentration factor)
BOD	Biologischer Sauerstoffverbrauch (biological oxygen demand)
BPhA	Bisphenol A
CAS	Chemical Abstract Service
DBT	Dibutylzinn
DBT-Dilaurat	Dibutylzinn-dilaurat
DBTCl₂	Dibutylzinn-dichlorid
DMT	Dimethylzinn
DOT	Dioctylzinn
DPhT	Diphenylzinn
EC50	Konzentration, bei der 50% der Versuchsorganismen einen bestimmten Effekt zeigen; Angabe z.B. in mg/l
ELS	Early-Life-Stage Test
FG	Frischgewicht
GTP	γ -Glutamyltranspeptidase
h	Stunde(n)
i.p.	intra-peritoneal
LC50	letale Konzentration für 50% der Versuchsorganismen (z.B. in mg/l)
LD50	letale Dosis für 50% der Versuchsorganismen (z.B. in mg/kg)
LOEC	experimentell bestimmte niedrigste Konzentration, bei der eine von der Kontrolle signifikant verschiedene Wirkung einer Substanz beobachtet wurde (low observed effect concentration)
log Pow	Dekadischer Logarithmus des Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten
MBT	Monobutylzinn
MBTCl₃	Monobutylzinn-Trichlorid
MMT	Monomethylzinn
MOT	Monooctylzinn
MPhT	Monophenylzinn
NOEC	experimentell bestimmte Konzentration, bei der keine Wirkung einer Substanz beobachtet wurde (no observed effect concentration)

4NP	4-Nonylphenol
NPEO	Nonylphenoethoxylat
4NP1EO	4-Nonylphenolmonoethoxylat
4NP2EO	4-Nonylphenoldiethoxylat
NP1EC	Nonylphenoxy-Essigsäure
NP2EC	(Nonylphenoxy)ethoxy-Essigsäure
OZK	Organozinnkation
OZV	Organozinnverbindungen
PNEC	abgeschätzte Konzentration, bei der bei Organismen keine Wirkung einer Substanz mehr zu erwarten ist (predicted no effect concentration)
PNF	Probenahmefläche
SOP	Standardarbeitsanweisung (standard operating procedure)
TBT	Tributylzinn
TBT-Acetat	Tributylzinn-acetat
TBTCl	Tributylzinn-chlorid
TBTf	Tributylzinn-fluorid
TBTO	bis-Tributylzinn-oxid
TCxT	Tricyclohexylzinn
TG	Trockengewicht
TMT	Trimethylzinn
4tOP	4-tert-Octylphenol
4tOP1EO	Octylphenolmonoethoxylat
TPhT	Triphenylzinn
TPhT-Acetat	Triphenylzinn-acetat
TPhTCl	Triphenylzinn-chlorid
TPhTOH	Triphenylzinn-hydroxid
TTBT	Tetrabutylzinn
UPB	Umweltprobenbank