



Die Umweltprobenbank des Bundes als Instrument zur Untersuchung der Relevanz „Neuer Schadstoffe“ in Gewässern

Heinz Rüdel, Schmallenberg; heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de

Christa Schröter-Kermani, Dessau; christa.schroeter-kermani@uba.de

Einleitung

Die Umweltprobenbank des Bundes (UPB) ist ein Archiv von in regelmäßigen zeitlichen Abständen gesammelten repräsentativen Umweltproben (BMU 2000). Sie ist Teil der ökologischen Umweltbeobachtung und dient dazu, sich anbahnende Fehlentwicklungen in Ökosystemen zu erkennen, Art und Umfang möglicher Schäden zu identifizieren, Erkenntnisse für die Prioritätensetzung politischer Maßnahmen zu liefern und Grundlagen für die Vorsorgepolitik zu erarbeiten. Für die UPB werden ökologisch repräsentative Umweltproben gesammelt, auf umweltrelevante Stoffe analysiert und eingelagert. Damit stehen die Proben für ein retrospektives Monitoring bereit, das Stoffe umfassen kann, die zum Zeitpunkt der Probennahme nicht als gefährlich angesehen wurden oder die bei der Archivierung noch nicht mit genügender Empfindlichkeit analysierbar waren.

Die Probennahmegebiete der UPB sind in Abb. 1 dargestellt. Als repräsentative Süßwasser-Standorte werden 13 Stellen in Flüssen sowie eine in einem See beprobt (Elbe: 5 Probenahmestellen; Saar: 2; Rhein: 4; Saale, Mulde, Belauer See je 1). Beprobte werden Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*, Weichkörper) und Brassen (*Abramis brama*, Muskulatur und Leber). Alle Biota-Probennahmen werden durch Mitarbeiter des Instituts für Biogeographie der Universität Trier durchgeführt, die auch biometrische Parameter der Organismen erfassen.

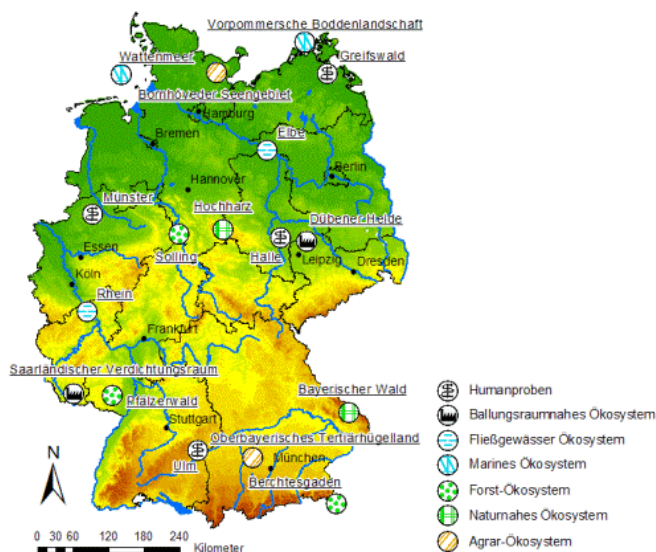


Abb. 1: Probennahmegebiete der Umweltprobenbank

Von jeder Probe werden 2 - 3 kg gesammelt und eingefroren. Nach der Homogenisierung des Materials bei Tiefsttemperaturen werden jeweils 200 Teilproben der gepoolten Proben mit je ca. 10 g abgefüllt. Lager- und Verarbeitungstemperaturen von unter -150°C und eine inerte Gasatmosphäre durch verdampfenden Stickstoff schützen die Proben, so dass auch über lange Zeiträume keine Veränderungen zu erwarten sind. Zurzeit sind ca. 1.100 unterschiedliche Proben mit mehr als 185.000 Teilproben in der Teilbank Umweltproben am Standort Schmallenberg archiviert.

Basis der UPB ist eine hohe Kontinuität bei allen Arbeitsschritten. Deshalb sind alle Arbeiten von der Probennahme über den Transport, die Aufbereitung zu Cryohomogenaten bis zur Langzeitlagerung durch UPB-Standardarbeitsanweisungen (SOPs, standard operating procedures) geregelt (UBA 1996). Auch für alle eingesetzten Analyseverfahren wurden SOPs erstellt bzw. werden vor Einführung einer neuen Methode erarbeitet und validiert.

Das Potential der UPB zur Identifizierung der Relevanz sogenannter Neuer Schadstoffe (emerging pollutants) in Gewässern soll im Folgenden demonstriert werden. Einträge von Stoffen in Gewässer erfolgen entweder direkt (z.B. Antifoulingmittel aus Schiffsanstrichen) oder zunehmend auch indirekt (Einträge aus Industrie, Kleingewerbe und Haushalten über Kläranlagen). So werden über 10.000 verschiedene Stoffe alleine in den unterschiedlichsten in Haushalten benutzten Produkten verwendet, die beim oder nach Gebrauch ganz oder teilweise über das Abwasser entsorgt werden: Reinigungsmittel, Körperpflegemittel, Imprägniermittel, Medikamente, Sonnenschutzmittel, Desinfektionsmittel, Abbeizmittel usw. Weitere indirekte Einträge in Gewässer erfolgen auch als „run-off“, z.B. Rückstände von Pflanzenschutzmitteln von behandelten landwirtschaftlichen Flächen oder Mineralölreste im Straßenablauf.

Beispiel: Triclosan/Methyltriclosan (Böhmer et al. 2004; Abschlussbericht mit detaillierten Literaturangaben unter www.umweltprobenbank.de)

Triclosan (5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)phenol) ist ein weit verbreitetes Biozid, das vor allem in Haushaltsprodukten wie Körperpflegemitteln und in Textilien eingesetzt wird. In Kläranlagen erfolgt zwar eine ca. 95 %ige Eliminierung der über das Abwasser eingetragenen Triclosan-Fracht, doch gelangt ein geringer Anteil des Triclosans in Oberflächengewässer. Sowohl auf dem Weg zur Kläranlage, als auch in der Kläranlage selbst erfolgt die Umwandlung eines Teils des

Triclosans in Methyl-Triclosan (5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)anisol), das ebenfalls in den Abläufen von Kläranlagen nachgewiesen werden kann. In Oberflächengewässern ist die Umwelthalbwertszeit von Triclosan gering, da der Stoff leicht photolytisch abgebaut wird. Methyl-Triclosan ist dagegen relativ persistent. Während für Triclosan Wirkungsdaten vorliegen (abgeschätzte Konzentration, bei der bei Organismen keine Wirkung einer Substanz mehr zu erwarten ist, aquatische PNEC: 50 ng/L), ist für Methyl-Triclosan bislang nur die Abschätzung mittels Quantitativer Struktur-Wirkungs-Beziehungen (QSAR) möglich. Diese ergibt eine höhere Ökotoxizität des Methyl-Triclosans im Vergleich zu Triclosan (aquatische PNEC: 15 ng/L).

In einem retrospektiven Monitoring mit UPB-Proben wurden die Gehalte von Triclosan und Methyl-Triclosan in Brassen (Jahreshomogenate der Muskulatur) bestimmt. Untersucht wurden Proben aus Rhein, Saar, Elbe, Mulde, Saale und dem Belauer See. Letzterer liegt in einem relativ wenig belasteten Gebiet und dient als Referenzstandort. In Brassen aus dem Belauer See konnten weder Triclosan noch Methyl-Triclosan nachgewiesen werden. In allen Brassenproben aus den Flüssen waren die Methyl-Triclosan-Gehalte signifikant höher als die Gehalte von Triclosan, die in den meisten Fällen sogar unter der Bestimmungsgrenze (BG) von 0,2 ng/g Frischgewicht lagen. Die Spanne der Methyl-Triclosan-Gehalte in den Flussfischen lag bei 3,1 – 63 ng/g Frischgewicht (BG = 0,25 ng/g Frischgewicht), wobei die höchsten Belastungen fast immer 2002 oder 2003 gefunden wurden. Umgerechnet auf den Fettgehalt liegen die Gehalte bei 64 – 650 ng/g Lipid. In Brassenmuskulatur der folgenden Probenahmeflächen wurden Triclosan relativ häufig bzw. im Untersuchungszeitraum durchgängig nachgewiesen: Saar/Güdingen, Saar/Rehlingen, Rhein/Weil, Saale (bis zu 3,4 ng/g Frischgewicht bzw. 69 ng/g Lipid). In den Gewässern steigt die Belastung der Brassenmuskulatur mit Methyl-Triclosan in der Reihenfolge Belauer See <<< Elbe, Mulde < Rhein < Saar < Saale. Die Zeitreihe für die Saale ist in Abb. 1 dargestellt.

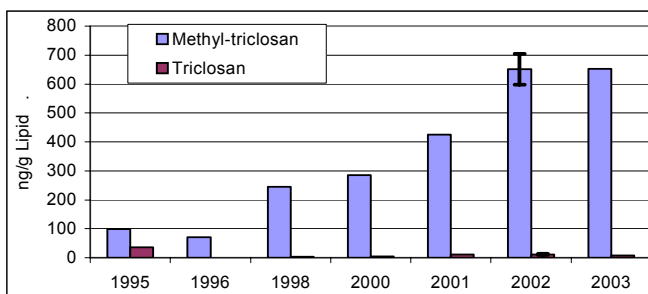


Abb. 2: Zeitreihe der Gehalte von Triclosan und Methyl-Triclosan in der Muskulatur von Brassen aus der Saale (2002: n = 4, sonst n = 1).

Für den Rhein (Abb. 2) ist ein Anstieg der Gehalte flussabwärts festzustellen, während die niedrigsten Belastungen in der Elbe für die Brassen im Unterlauf gefunden wurden. Für die folgenden Probenahmeflächen ist ein signifikant ansteigender Trend der Methyl-Triclosan-Gehalte in Brassen-

muskulatur zu erkennen: Saale, Mulde, Rhein (Koblenz, Bimmen), Saar (Güdingen, Rehlingen).

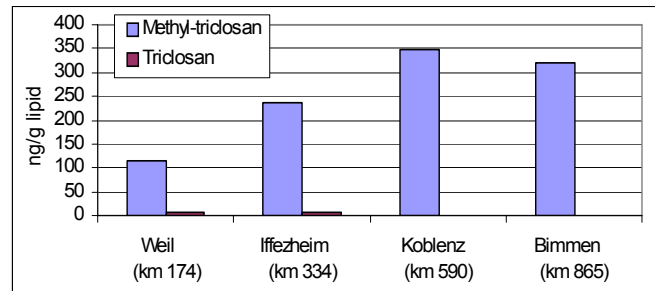


Abb. 3: Räumlicher Vergleich der Gehalte von Triclosan und Methyl-Triclosan in der Muskulatur von Brassen aus dem Rhein.

Eine verlässliche Bewertung der Methyl-Triclosan-Gehalte ist zurzeit nicht möglich, da es keine experimentellen Daten zu ökotoxikologischen Wirkungen gibt. Eine Bewertung auf Basis der QSAR-abgeschätzten Ökotoxizität ergibt, dass die aus den Gewebekonzentrationen extrapolierten Methyl-Triclosan-Gehalte in Gewässern (maximal: 4 ng/L) unterhalb der PNEC liegen. Da es sich bei Methyl-Triclosan jedoch um eine relativ persistente Substanz handelt, deren Auftreten auf dem anthropogenen Eintrag von Triclosan beruht, sollten Maßnahmen zur Begrenzung dieser Gewässerbelastung getroffen werden.

Beispiel: Polycyclische Moschusverbindungen (Rüdel et al. 2005; Abschlussbericht (Wenzel & Böhmer 2005) mit detaillierten Literaturangaben unter www.umweltprobenbank.de)

Eine weitere Gruppe von Stoffen, die in vielen Haushaltsprodukten eingesetzt wird, sind die Duftstoffe. Die größte Rolle spielen in den letzten Jahren die polycyclischen Duftstoffe. Die in Europa - gemessen am breiten Einsatz in Körperpflegeprodukten und Haushaltsreinigern sowie am Verbrauch - wichtigsten Moschusduftstoffe sind AHTN (7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetralin; Handelsname: Tonalide) und HHCB (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta-(g)-2-benzopyran; Galaxolide). Diese Stoffe sind relativ persistent, lipophil und zeigen entsprechend der Werte der Verteilungskoeffizienten Octanol/Wasser (log P_{ow} 5,5 - 6) Bioakkumulationspotential (maximale Biokonzentrationsfaktoren HHCB: 1.600 L/kg; AHTN: 600 L/kg). Zudem gibt es in der Literatur Hinweise auf eine endokrine Wirksamkeit von Moschusduftstoffen.

Durch ein retrospektives Monitoring von Brassenmuskulaturproben sollte geklärt werden, wie sich die Belastung aquatischer Systeme mit HHCB und AHTN in den letzten Jahren entwickelt hat. Beide Stoffe wurden in fast jeder Probe gefunden. HHCB- und AHTN-Konzentrationen in Brassen aus der Elbe lagen im Bereich 545 - 6.400 ng/g bzw. 48 - 2.130 ng/g (Fettgewicht-bezogen; fünf Probenahmestellen, Zeitraum 1993 - 2003). Im Rhein waren die bei Iffezheim beprobten Brassen am höchsten belastet (bis 9.750 ng/g

HHCB im Fett; 1998). Die höchsten Belastungen wiesen aber die Fische aus Saale (Abb. 4) und Saar auf.

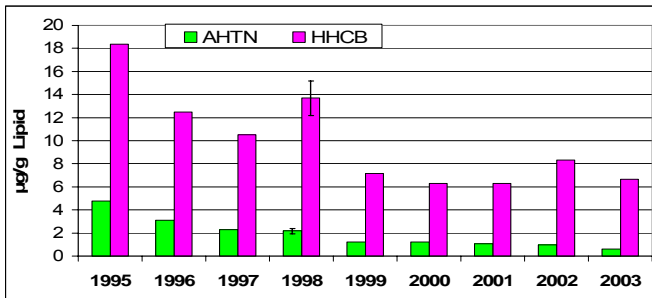


Abb. 4: Zeitreihe der Gehalte von AHTN und HHCB in der Muskulatur von Brassen aus der Saale (1998: n = 3, sonst n = 1).

Insgesamt zeigen die Ergebnisse der Untersuchungen, dass die Duftstoff-Gehalte der Fische nach den Maximalwerten in den 1990er Jahren in der letzten Zeit zurückgehen. Ursache hierfür sind Veränderungen der Gebrauchsmuster. So werden polycyclische Moschusduftstoffe zunehmend durch makrocyclische Verbindungen substituiert. Da sich die Konzentrationen von AHTN schneller verringerten, erhöhte sich damit das Verhältnis von HHCB zu AHTN von 2 - 4 in den 1990er Jahren auf 10 - 20 in den letzten Jahren.

Beispiel: Organozinnverbindungen (Müller & Steinhanses 2004; Rüdell et al. 2003; dort auch detaillierte Literaturangaben)

Organozinnverbindungen haben die allgemeine Struktur $R_{(n)}SnX_{(4-n)}$ mit R = Alkyl- oder Arylrest, X = Anion (z. B. Chlorid) und n = 1 - 4. Am wichtigsten sind Tributylzinn- (TBT) und Triphenylzinnverbindungen (TPT). Das ebenfalls untersuchte Tetrabutylzinn (TTBT) wird vorwiegend in der Produktion von Organozinnverbindungen eingesetzt. Es gibt Belege für endokrine Wirkungen von Triorganozinnverbindungen in Mollusken und Schnecken im ng/L-Bereich, die zu Sterilität (Imposex-Effekt) führen und eine verringerte Reproduktion zur Folge haben können.

Der jährliche Verbrauch von Organozinnverbindungen in den 1990ern lag bei 6.000 – 8.000 t. TBT wurde hauptsächlich in Antifouling-Beschichtungen eingesetzt. Allerdings ist diese Anwendung seit 2003 in der EU verboten. Daneben wurde TBT in Holz- und Materialschutzmitteln (für Textilien, Leder) verwendet. TPT wurde bis zum Jahr 2001 in Deutschland als Fungizid gebraucht (in anderen europäischen Staaten weiterhin erlaubt) und wurde bis in die 1990er-Jahre auch als Wirkstoff in Antifoulingmitteln eingesetzt.

Das durchgeführte retrospektive Monitoring umfasste 80 Brassenmuskulaturproben aus dem UPB-Archiv aus dem Zeitraum 1988 - 2003. In Proben aus Rhein, Elbe, Saale, Mulde, Saar und aus dem Belauer See wurde TBT in fast allen Proben nachgewiesen. Fast überall konnte eine Abnahme der TBT-Gehalte beobachtet werden, die ein Resultat des 1989 in Deutschland erlassenen Verbots des Gebrauchs von TBT-basierten Antifouling-Schiffsanstrichen für kleine Boote zu sein scheint. Höchste TBT-Konzentrationen wurden

in den Fischen aus der Elbe nahe Blankenese gefunden (470 ng TBT-Kation pro g Frischgewicht; 1995) und am niedrigsten im Brassen aus dem Belauer See (< 1 ng/g; 2001 und 2003). In den Fischen, die bei Blankenese gefangen wurden, wurden auch die höchsten TPT-Gehalte gefunden (253 ng/g; 1993). Diese Rückstände scheinen auf die frühere Verwendung von TPT als Co-Wirkstoff in Antifouling-Mitteln zurückzuführen zu sein. An den anderen Probenahmestellen (z. B. Rhein, Abb. 5) schien der Nachweis von TPT, mit seinem Gebrauch als Fungizid zu korrelieren. Dies gilt auch für Brassen aus dem Belauer See, in denen ebenfalls TPT nachgewiesen wurde (9 ± 2 ng/g; 2001). Tetrabutylzinn (TTBT), vermutlich aus industriellen Emissionen, wurde in den Fischen aus der Elbe nahe Barby mit einer Höchstkonzentration von 93 ng/g im Jahr 1997 bestimmt (Abb. 6).

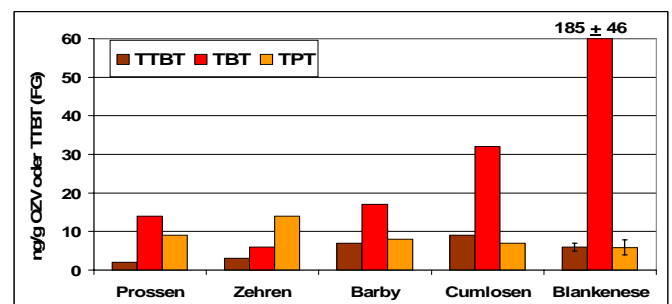


Abb. 5: Räumlicher Vergleich der Gehalte von Organozinnverbindungen (TTBT, TBT, TPT) in der Muskulatur von Brassen aus der Elbe für das Jahr 2003 (Blankenese n = 4, sonst n = 1).

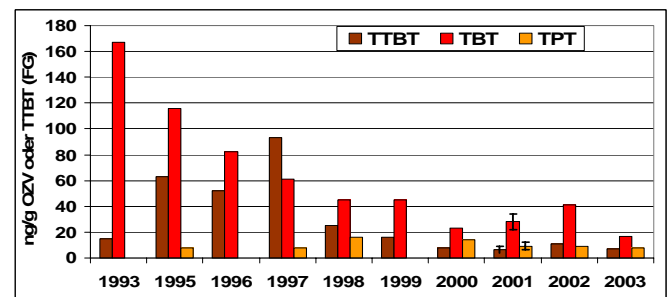


Abb. 6: Zeitreihe der Gehalte von Organozinnverbindungen (TTBT, TBT, TPT) in der Muskulatur von Brassen aus der Elbe bei Barby (2001: n = 4 sonst n = 1).

Literatur

BMU, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2000): Umweltprobenbank des Bundes – Konzeption. Umweltbundesamt, Berlin.

W. Böhmer, H. Rüdell, A. Wenzel, Ch. Schröter-Kermani (2004): Retrospective Monitoring of Triclosan and Methyltriclosan in Fish: Results from the German Environmental Specimen Bank. *Organohal. Comp.* 66, 1516-1521.

J. Müller, J. Steinhanses (2004): Retrospektives Monitoring von organischen Zinnverbindungen in Umweltproben. Bericht für das Umweltbundesamt. Fraunhofer IME, Schmallenberg.

H. Rüdél, W. Böhmer, Ch. Schröter-Kermani (2005): Retrospective monitoring of synthetic musk compounds in aquatic biota from German rivers and coastal areas. J. Environ. Monit. Eingereicht.

H. Rüdél, P. Lepper, J. Steinhanses, Ch. Schröter-Kermani (2003): Retrospective monitoring of organotin compounds in marine biota from 1985 to 1999. Results from the German environmental specimen bank. Environ. Sci. Technol. 37, S.1731-1738.

UBA - Umweltbundesamt (1996): Umweltprobenbank des Bundes – Verfahrensrichtlinien. Hrsg.: Umweltbundesamt. Erich Schmidt Verlag, Berlin.

A. Wenzel, W. Böhmer (2005): Verfolgung durch Umweltbelastungen durch Moschusverbindungen in repräsentativen Umweltproben. Bericht für das Umweltbundesamt. Fraunhofer IME, Schmallenberg.

Zusammenfassung

Neben den klassischen Schadstoffen wie Metallen, chlorierten Kohlenwasserstoffen oder PAK treten in den letzten Jahren zunehmend neue Schadstoffe in den Fokus der Umweltforschung. Teilweise können diese Stoffe erst heute mit modernen Analytikmethoden erfasst werden, obwohl sie schon lange in der Umwelt vorkommen. In diesen Fällen kann die Umweltprobenbank des Bundes durch retrospektive Analysen klären, welche Konzentrationstrends in der Umwelt diese Stoffe aufweisen. Insbesondere die Belastung der Gewässer tritt in den letzten Jahren in den Vordergrund, da hier über Kläranlagen – zwar in geringen Konzentrationen, aber kontinuierlich – eine große Menge unterschiedlicher Schadstoffe wie Biozide, Arzneimittelwirkstoffe oder Bestandteile von Körperpflegemitteln in die Umwelt gelangen. In der Umweltprobenbank sind Zeitreihen von Fischproben beispielsweise aus Elbe, Rhein oder Saar eingelagert. Es handelt sich um Homogenatproben der Muskulatur bzw. Leber von Brassen (*Abramis brama*), die standardisiert seit Anfang der 1990er-Jahre beprobt werden und somit sowohl räumliche als auch zeitliche Vergleiche der Belastungssituation ermöglichen. Beispiele für Schadstoffe, die in den letzten Jahren untersucht wurden, sind Organozinnverbindungen (z.B. Tributylzinn und Triphenylzinn), synthetische Moschusduftstoffe (HHCB, AHTN) und Biozide (Triclosan und das Transformationsprodukt Methyl-Triclosan, Chlorophene). Die Trends der Schadstoffverläufe sind unterschiedlich. Während für Tributylzinn - bedingt durch gesetzliche Regelungen - über einen Zeitraum von 10 Jahren an den meisten Untersuchungsstellen Abnahmen zu beobachten sind, ist für Methyl-Triclosan eine deutliche Zunahme der Rückstände in der Fischmuskulatur erkennbar. Die Ergebnisse belegen die Nützlichkeit des Instruments Umweltprobenbank.

Die Umweltprobenbank des Bundes wird vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit finanziert und vom Umweltbundesamt koordiniert. Grundlegende Informationen, Recherchemöglichkeiten zu

Schadstoffgehalten sowie Projektberichte sind unter www.umweltprobenbank.de verfügbar.

Korrespondenzadressen

Dr. Heinz Rüdél
Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Tel. 02972 302 301
E-mail heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de

Dr. Christa Schröter-Kermani
Umweltbundesamt - FG IV 2.2
Umweltexposition durch Stoffe, Umweltbeobachtung
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau
Tel. 0340 2103 3217
E-mail christa.schroeter-kermani@uba.de