

Umweltprobenbank: Retrospektives Monitoring von Organozinn- verbindungen in aquatischen Organismen

Heinz Rüdél, Jürgen Steinhanses, Peter Lepper, Fraunhofer IME

Christa Schröter-Kermani, Umweltbundesamt



Fraunhofer Institut
Molekularbiologie und
Angewandte Oekologie

**Umwelt
Bundes
Amt** 
für Mensch und Umwelt

Eigenschaften von Organozinnverbindungen

Allgemeine Struktur: $R_{(n)}SnX_{(4-n)}$

- **R = Aryle, Alkyle; X = z.B. Chlor, Sauerstoff; n = 1 – 4**
- am bedeutendsten: **TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT**

Toxische Wirkungen (für TBT / TPhT) :

- allgemeine **Zell- und Stoffwechselfgifte**, z.B. Schädigung der Zellmembranen;
bei Fischen: **90 d-NOEC 10 ng/L, 28 d-NOECs 2 – 4 µg/L.**
- in empfindlichen Organismen **erwiesenermaßen hormonell wirksam**:
Sterilität bei Muscheln und Schnecken ("Vermännlichung", Imposex),
⇒ Beeinträchtigung der Reproduktionsfähigkeit **im Bereich ng/L TBT**
- Hinweise auf **Wirkungen auf Nervenzellen und das Immunsystem**



Wo werden Organozinnverbindungen eingesetzt?

weltweite **Jahresproduktion ca. 40.000 Tonnen** (Graf 1996)

Ca. 70 – 90 % als Stabilisatoren in Kunststoffen

- **Mono- und Dibutylzinnderivate** als **Licht- und Hitzestabilisatoren** für PVC; als **Katalysatoren** für Silikone und Polyurethanschäume
- **Mono- und Diethylzinnderivate** als **Katalysatoren** sowie zur **Vergütung von Glasoberflächen**

Ca. 15 – 20 % als Biozide

- Triorganozinnverbindungen wie **Tributylzinn (TBT)** und **Triphenylzinn (TPhT)** als **Fungizide** - z.B. gegen Kartoffelfäule oder Schimmelpilze
- **TBT** in **Antifouling-Anstrichen** von Schiffen
- **TBT** als **Holzschutzmittel/Materialschutzmittel** (Textilien, Leder, Kunststoffe)



Marine Ökosysteme

- **Nordsee:** Wattenmeer Biosphärenreservat/
Nationalpark Schleswig-Holstein und Niedersachsen
- **Ostsee:** Bodden Nationalpark Mecklenburg-Vorpommern

Probenarten der Umweltprobenbank

Fucus vesiculosus

Blasentang

Mytilus edulis

Miesmuschel (Weichkörper)

Zoarces viviparus

Aalmutter (Muskulatur)

Larus argentatus

Silbermöwe (Eier)

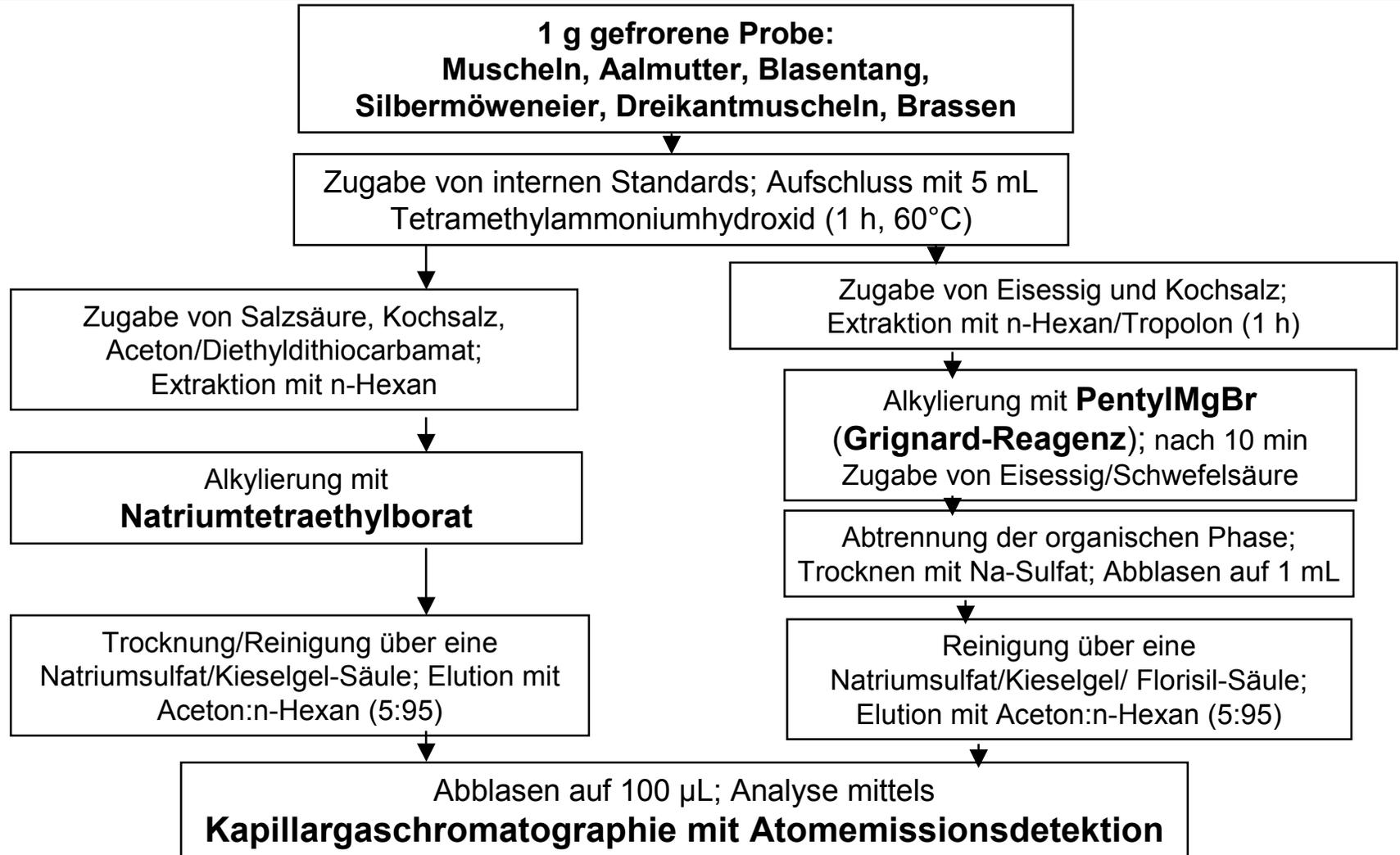
Untersuchte Proben:

Standardproben der Umweltprobenbank,

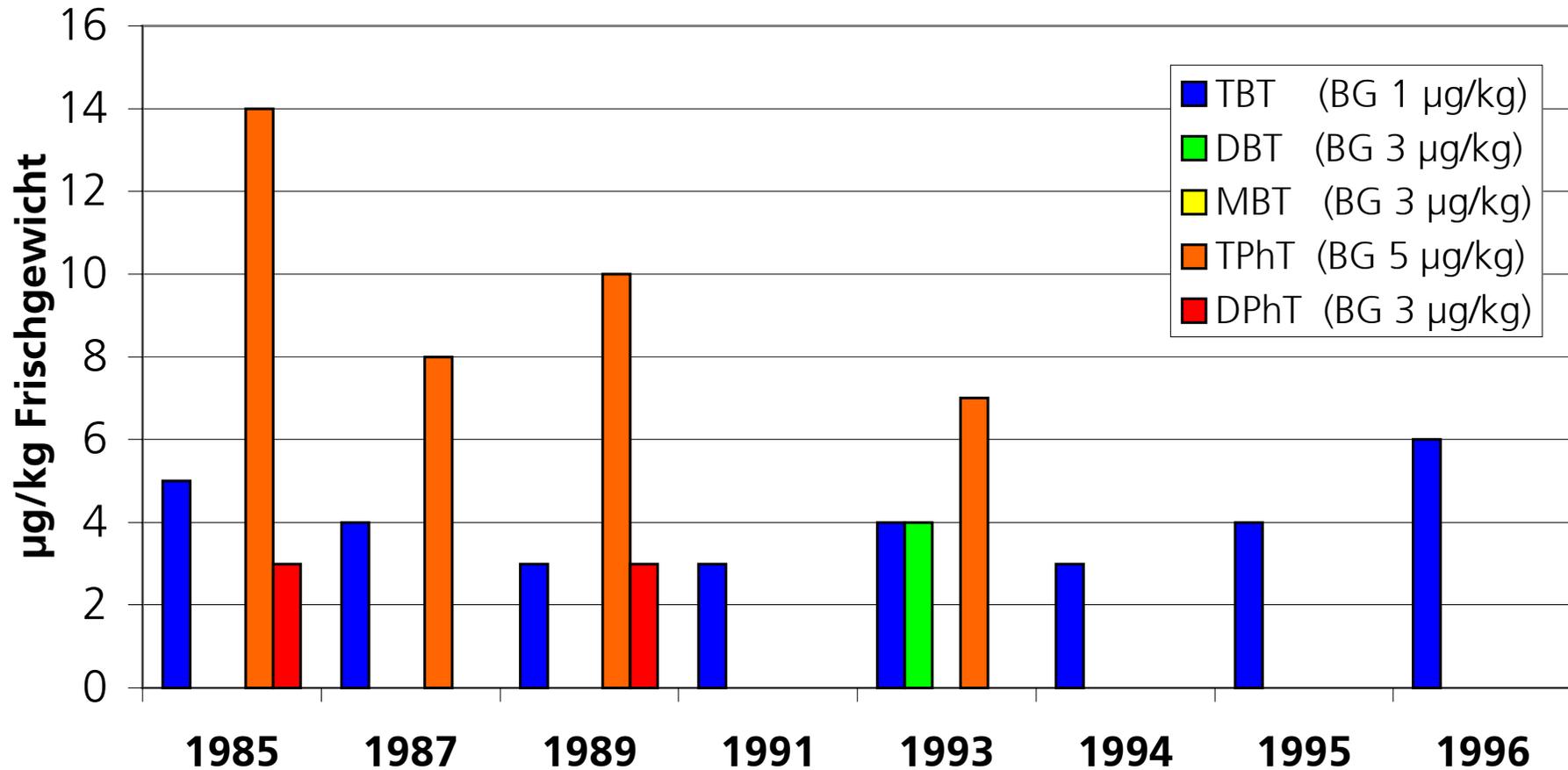
Zeitreihen von 1985 bis 1999



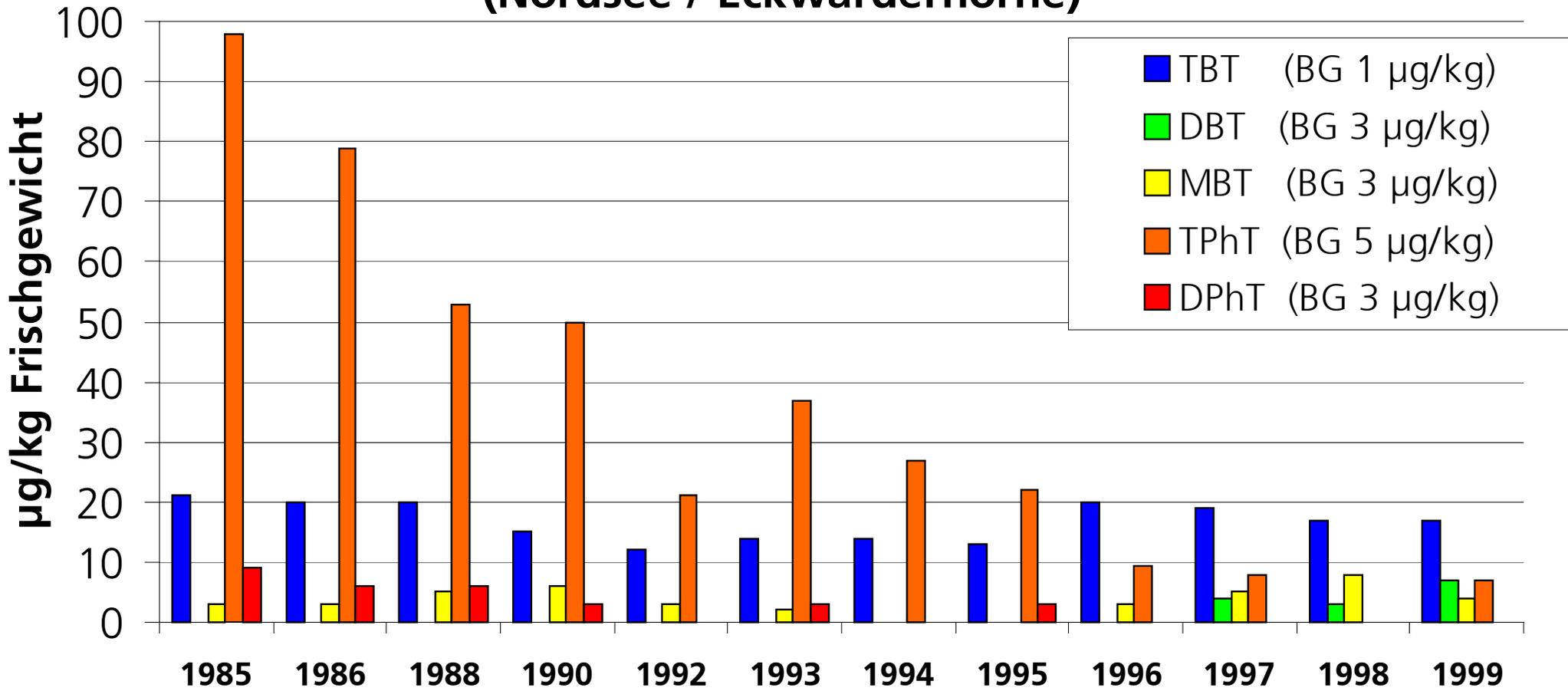
Organozinnverbindungen in aquatischen Organismen



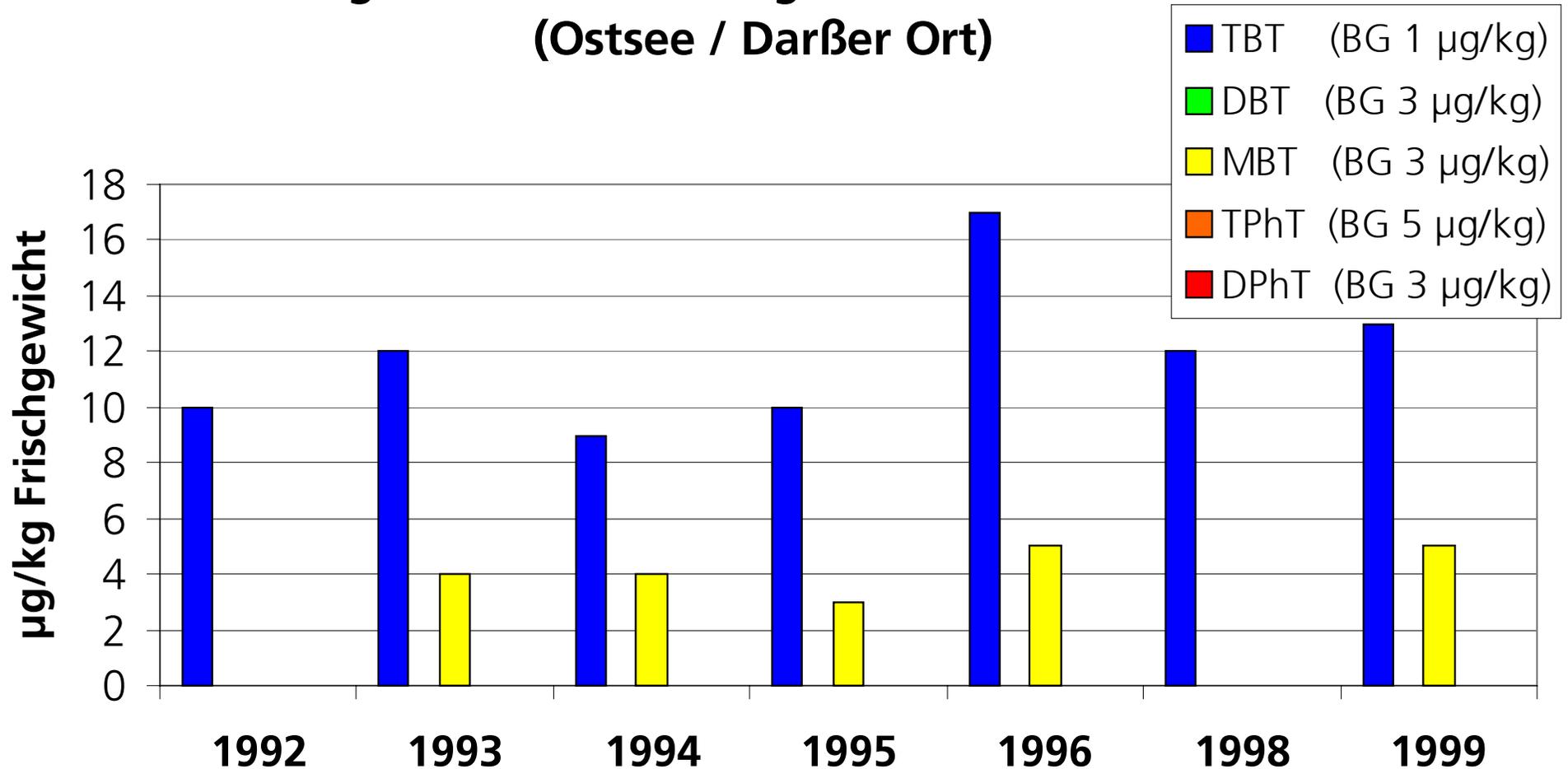
Organozinnverbindungen in Blasentang (Nordsee / Eckwarderhörne)



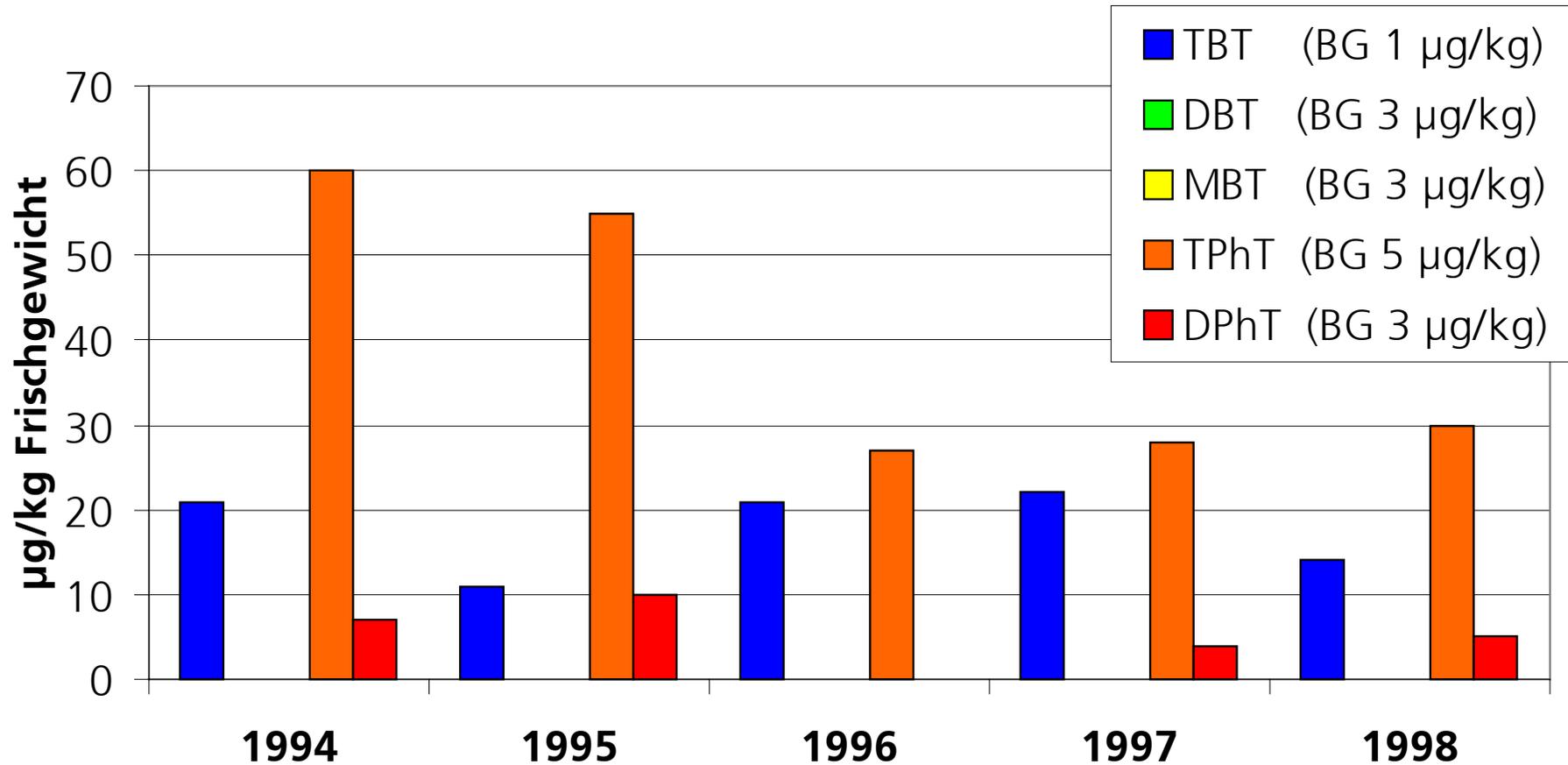
Organozinnverbindungen in Miesmuscheln (Nordsee / Eckwarderhörne)



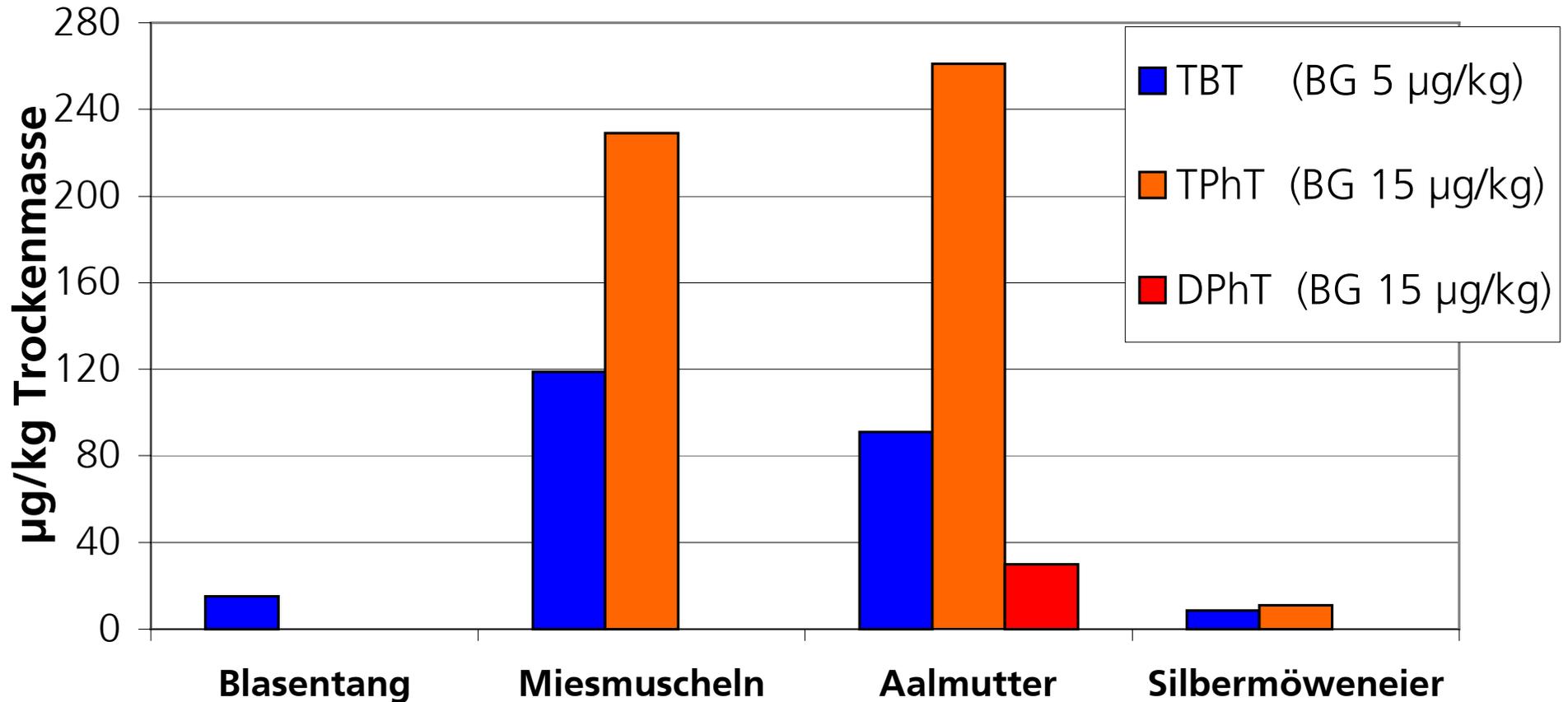
Organozinnverbindungen in Miesmuscheln (Ostsee / Darßer Ort)



Organozinnverbindungen in Aalmutter (Nordsee / Jadebusen)



Organozinnverbindungen in marinen Organismen (Nordsee, 1994)



Abschätzung: **Wasserkonzentrationen** aus **Gewebekonzentrationen**

Biokonzentrationsfaktor (BCF) aus Datenbanken (für Miesmuscheln)

TBT **5.000 – 10.400**

TPhT **36.000**

Abgeschätzte maximale Wasserkonzentrationen für die Nordsee:

TBT **ca. 2 – 4 ng/L TBT**

TPhT **ca. 3 ng/L TPhT**

Vergleich der abgeschätzten Werte mit Wirkungsdaten:

- Literaturwerte für
- Effekte bei **Phyto- und Zooplanktonarten**: ab ca. **1 ng/L TBT**
 - Effekte bei der **Reproduktion von Austern**: ab ca. **20 ng/L TBT**
 - "Imposex"-Effekte in **Meeresschnecken**: ab ca. **1 ng/L TBT**

Relevanz der Ergebnisse für die **menschliche Ernährung** / **Gesundheit**:

Menge an Nordseefisch oder Muscheln, die von einer Person mit einem Gewicht von 70 kg aufgenommen werden; **TDI – tolerierbare tägliche Aufnahme**.

Organozinn- verbindung	Probe	Maximale Gewebekonzentration [µg/kg]	Unbedenkliche Menge [kg/d]
TBT (als TBTO)			
TDI 0,25 µg/kg*d	Miesmuscheln	21	0,8
(WHO 1993)	Aalmutter	22	0,8
TPhT			
TDI 0,5 µg/kg*d	Miesmuscheln	98	0,4
(WHO/FAO 1971)	Aalmutter	60	0,6



Limnische Ökosysteme

- Verschiedene Probennahmestellen in **Elbe, Rhein, Saar**
- **Belauer See** (Schleswig-Holstein)

Probenarten der Umweltprobenbank

Dreissena polymorpha

Abramis brama

Dreikantmuschel (Weichkörper)

Brassen (Muskulatur)

Untersuchte Proben:

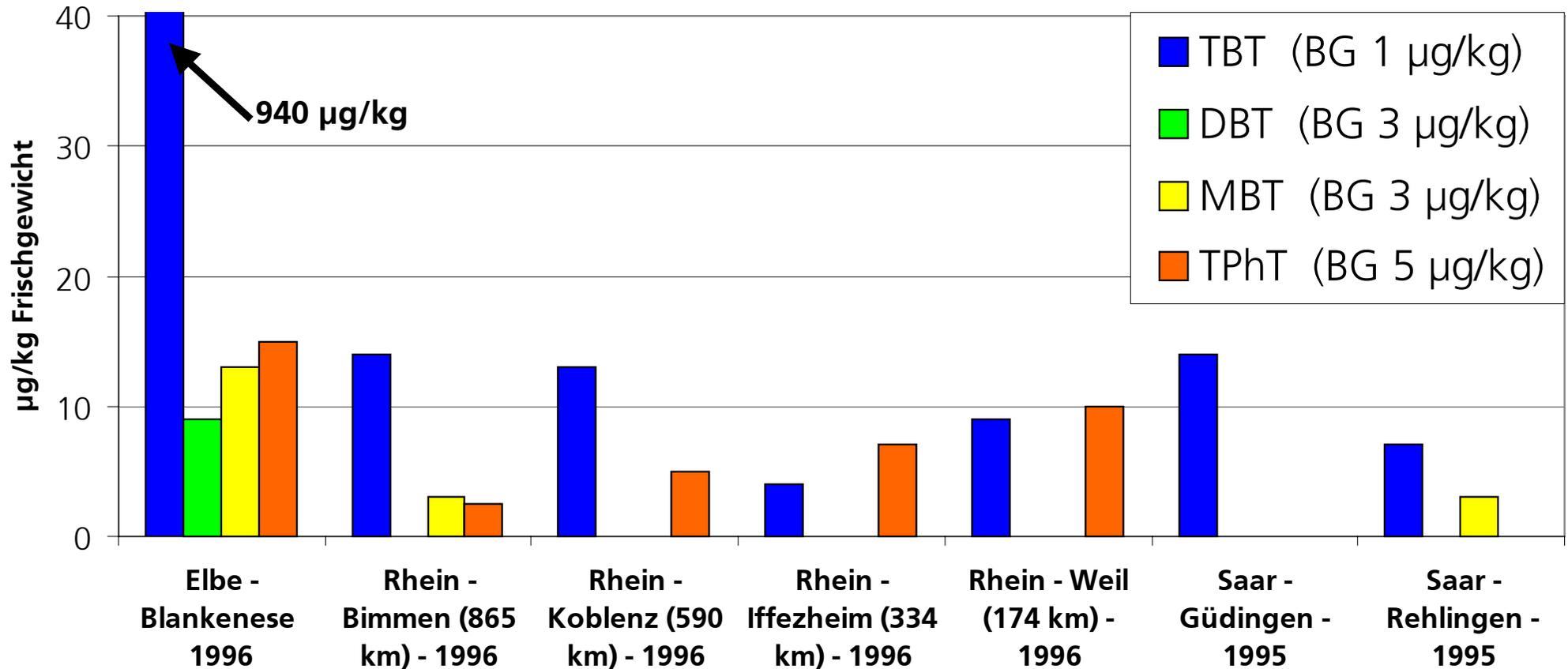
Standardproben der Umweltprobenbank,

Zeitreihen von 1993 bis 1999

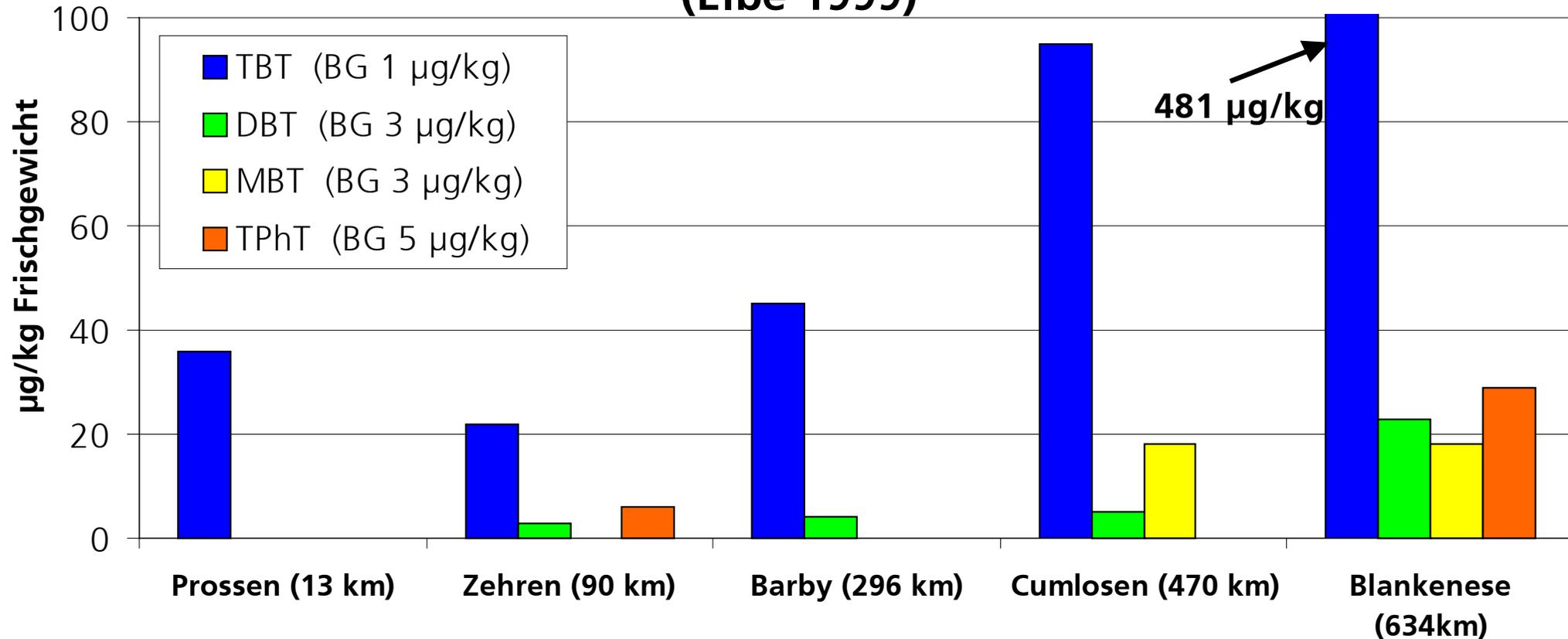


Organozinnverbindungen in aquatischen Organismen

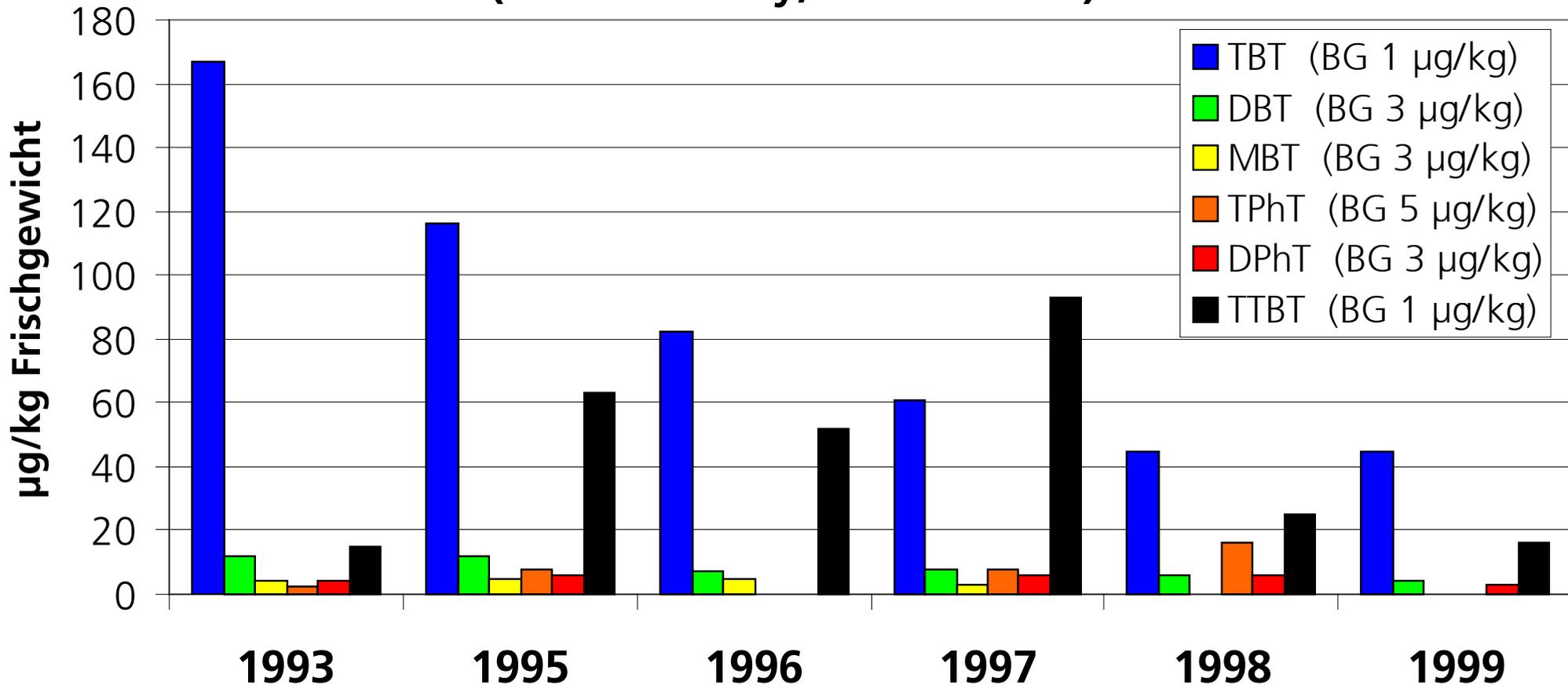
Organozinnverbindungen in Dreikantmuscheln (Elbe, Rhein, Saar)



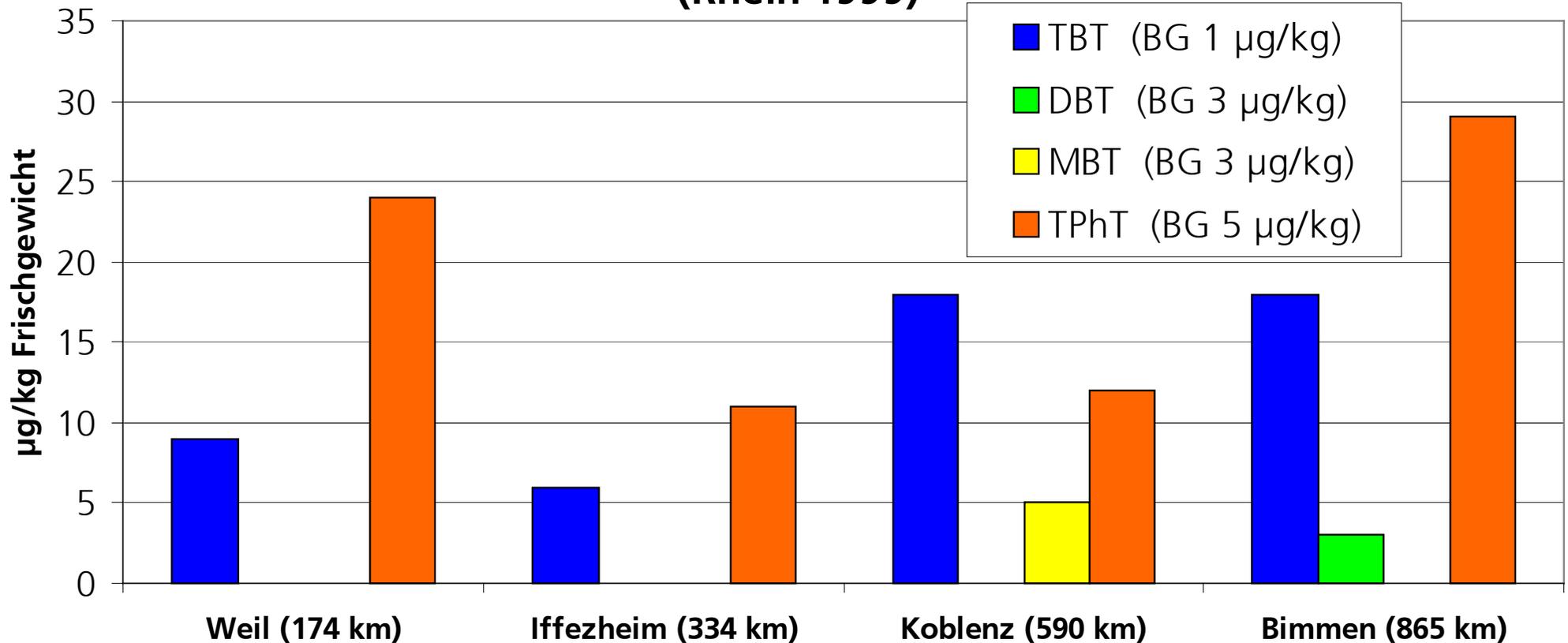
Organozinnverbindungen in Brassen (Elbe 1999)



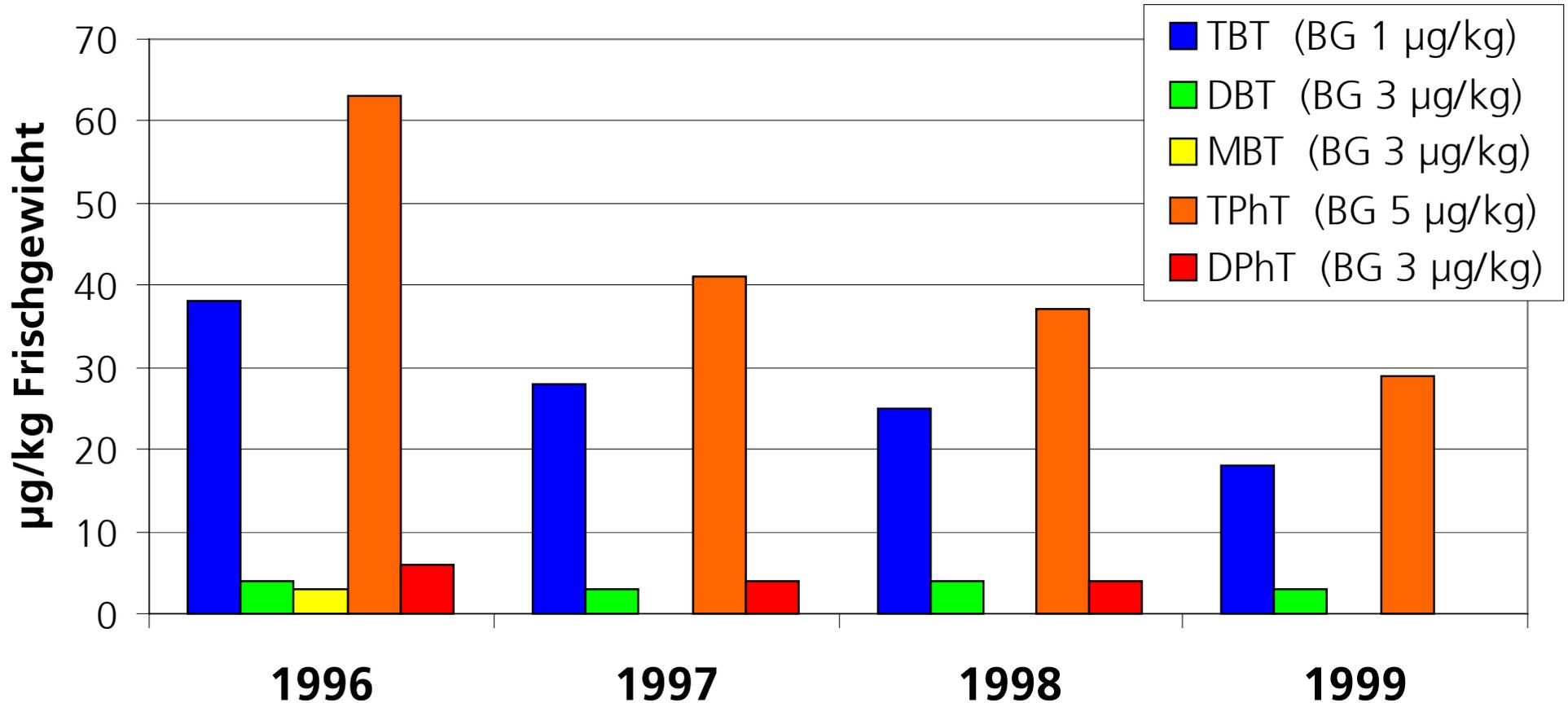
Organozinnverbindungen in Brassen (Elbe bei Barby, Fluss-km 296)



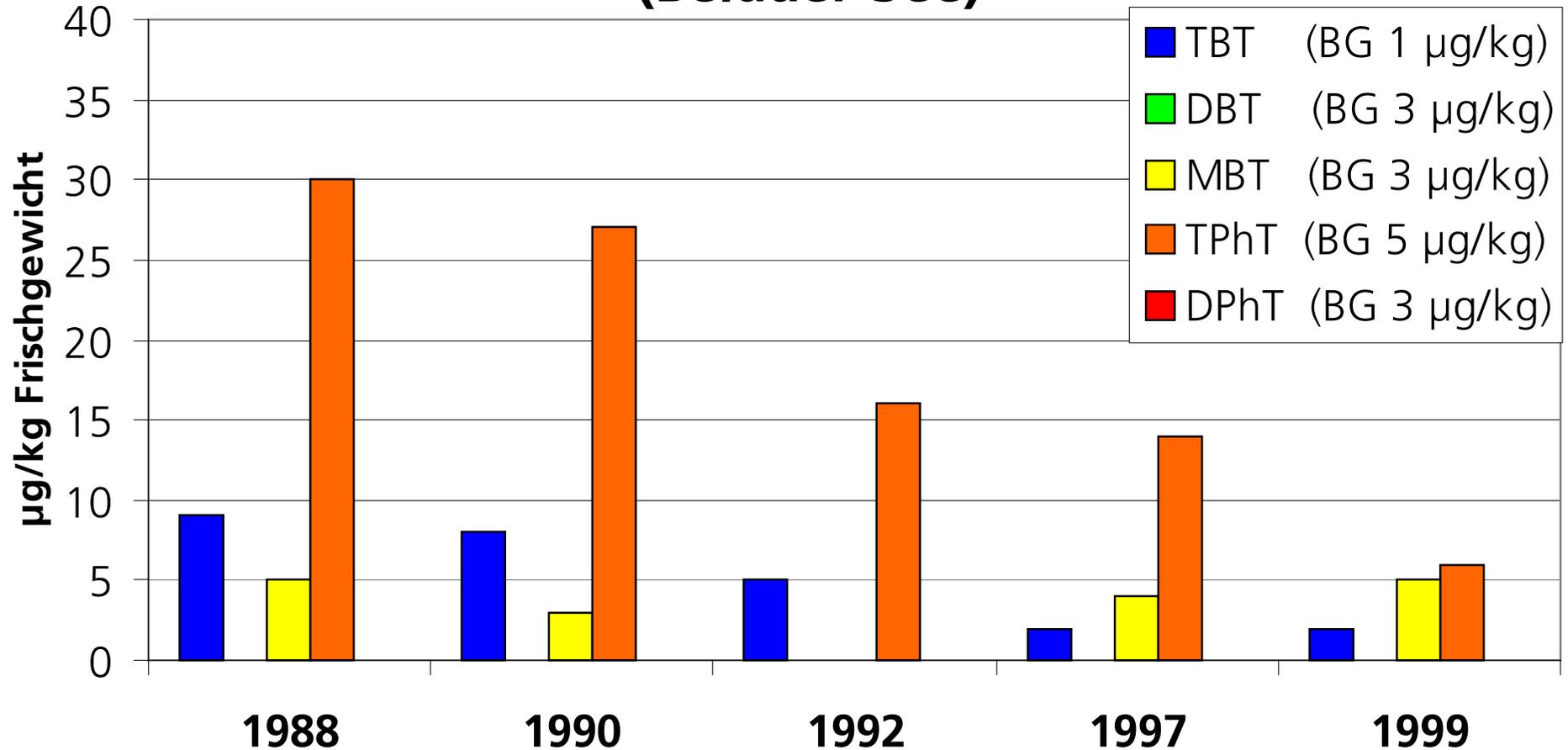
Organozinnverbindungen in Brassen (Rhein 1999)



Organozinnverbindungen in Brassen (Rhein bei Bimmen, Fluss-km 865)



Organozinnverbindungen in Brassen (Belauer See)



Zusammenfassung – marine Proben

- **Höchste Gehalte** für alle Organozinnverbindungen in **Muscheln und Aalmutter**
- **Abnahme der TPhT-Gehalte** in Blasentang, Muscheln, Aalmutter von 1985-1999 (nicht mehr in Antifouling-Anstrichen verwendet)
- **Nur geringe Veränderungen bei TBT-Gehalten**
- **Keine Hinweise auf eine Biomagnifikation** im Nahrungsnetz
- Auf Basis der Gewebekonzentrationen **abgeschätzte Wasserkonzentrationen lagen im Bereich der Wirkungskonzentrationen** für empfindliche Organismen (z.B. Schnecken)



Zusammenfassung – limnische Proben

- **Dreikantmuscheln** (außer Blankenese) zeigten nur **geringe TBT/TPhT-Belastung**
- **Abnahme der TBT-Gehalte in Brassern** von 1993-1999 (außer Blankenese); vermutlich bedingt durch TBT-Anwendungsverbot bei Schiffen < 25 m
- **Uneinheitliche Tendenz bei den TPhT-Gehalten** in den letzten Jahren (Anwendung als Fungizid)
- In der **Mulde** und an einigen Stellen der **Elbe** wurden hohe **TTBT-Gehalte** gefunden

