

BE-214

BERICHTE

**ORGANOZINNVERBINDUNGEN IN DER
AQUATISCHEN UMWELT**

ORGANOZINNVERBINDUNGEN IN DER AQUATISCHEN UMWELT

Robert Sattelberger

BE-214

Wien, Dezember 2002

Projektleitung:

Robert Sattelberger

Gundi Lorbeer

Autoren:

Robert Sattelberger

unter Mitarbeit von Marianne Heinrich, Gundi Lorbeer und Sigrid Scharf

Lektorat:

Maria Deweis

Satz und Layout:

Maria Eichhorn

Sämtliche Analysen wurden im Labor des Umweltbundesamtes durchgeführt.

Weitere Informationen zu Publikationen des Umweltbundesamtes finden Sie unter: <http://www.ubavie.gv.at>

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt GmbH, Spittelauer Lände 5, A-1090 Wien
Eigenvervielfältigung

© Umweltbundesamt GmbH, Wien, Monat 2002
Alle Rechte vorbehalten (all rights reserved)
ISBN 3-85457-661-7

Zusammenfassung

Organozinnverbindungen sind in der aquatischen Umwelt weit verbreitet. Sie können in Kläranlagen, Oberflächengewässern, Sediment und in aquatischen Organismen nachgewiesen werden. Insbesondere in Gewässern mit intensivem Schiffsverkehr wurden hohe Konzentrationen festgestellt. Diese Verbindungen werden vor allem in Antifouling-Anstrichen, im Pflanzenschutz, zur Bekämpfung von Pilzen und Insekten, in Holzschutzmitteln, als Kunststoff-Stabilisatoren, zur Textilimprägnierung und als Desinfektionsmittel eingesetzt.

Die Bedeutung von Organozinnverbindungen für die Umwelt ist auf das hohe ökologische Schädigungspotenzial zurückzuführen. Die Konzentrationen in Gewässern, bei denen chronische Effekte gefunden werden (z. B. bei Jugendstadien von Fischen, Muscheln, Krebstieren), liegen bei wenigen ng/l.

Tributylzinn (TBT) ist der umweltproblematischste Vertreter dieser Gruppe und eines der stärksten bekannten „Umweltgifte“ für Wasserlebewesen. TBT kommt natürlicherweise nicht in der Umwelt vor. Etwa 80 Prozent der weltweiten Produktion von TBT wird in Schiffsanstrichen (Antifouling-Anstrichen) verwendet. Diese sollen den Bewuchs des Schiffsrumpfes mit Algen, Muscheln und Krebsen, der die Geschwindigkeit des Schiffes bremst, verhindern.

Neben der hohen toxischen Wirkung auf aquatische Organismen besitzen TBT und einige andere Zinnorganika die Fähigkeit, ähnlich wie ein Hormon in den Stoffwechsel von Lebewesen einzugreifen und diesen negativ zu beeinflussen (androgene Wirkung). TBT führt bei weiblichen Schnecken, insbesondere marinen Arten, zur Ausbildung von männlichen Geschlechtsorganen (Imposex bzw. Intersex-Erscheinung), was Sterilität zur Folge haben kann. Bei marinen Muscheln wurden auch Schalendeformationen beobachtet.

In Österreich ist es seit dem Jahr 1990 verboten, Anstriche, die zinnorganische Verbindungen enthalten, herzustellen, in Verkehr zu setzen oder zu verwenden (*Verordnung über das Verbot bestimmter gefährlicher Stoffe in Unterwasser-Anstrichmitteln (Antifouling)*; BGBl. Nr. 577/1990).

Ein weltweites Verbot von zinnorganischen Verbindungen in Antifouling-Anstrichen von Schiffen wird seitens der Internationalen Seeschiffahrtsorganisation (IMO) angestrebt und soll im Jahr 2003 verwirklicht werden.

Untersuchungen des Umweltbundesamtes

Seit dem Jahr 1996 werden zinnorganische Verbindungen vom Umweltbundesamt Wien im Rahmen mehrerer Projekte an verschiedenen österreichischen Standorten und in diversen Umweltmatrices analysiert. Es sind folgende zinnorganische Verbindungen analytisch erfasst worden:

**Tetrabutylzinn (TTBT), Tributylzinn (TBT), Dibutylzinn (DBT), Monobutylzinn (MBT)
Triphenylzinn (TPT), Diphenylzinn (DPT), Diheptylzinn (DHT), Monoheptylzinn (MHT)**

In allen vom Umweltbundesamt untersuchten Medien (Zu- und Abläufe von Kläranlagen, Fließgewässer, Fluss- und Hafensedimente, Klärschlamm) sowie innerhalb der analysierten zinnorganischen Verbindungen waren insbesondere die Mono-, Di- und Tributylzinnverbindungen mengenmäßig dominierend.

Tributylzinn (TBT)

Die TBT-Belastung der 16 beprobten Kläranlagenabläufe war gering (Max.-Wert: 14 ng/l; Median (n=16); 6,5 ng/l)¹. Allerdings stammen diese Werte von filtrierten Proben. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Hauptfracht (bis 80 %) der zinnorganischen Verbindungen über die Schwebstoffe und den Klärschlamm in die Umwelt gelangt. Im Klärschlamm wurden TBT-Werte bis 0,09 mg/kg TS festgestellt.

In den untersuchten österreichischen Fließgewässern lagen die TBT-Konzentrationen fast durchwegs im Bereich der Nachweisgrenze (NG) von 4 ng/l bzw. darunter. Als Schadstoffkonzentration ohne nachteilige Wirkung für die aquatische Umwelt werden in der Literatur TBT-Werte von 0,1 bis 1 ng/l Wasser bzw. 1 µg/kg TS Sediment angegeben.

In Sedimenten von Seen (Hafenbereich) und Flüssen wird TBT massiv angereichert. So wurde im Hafensediment aus dem Bodensee eine Maximalbelastung von 0,245 mg/kg TS TBT nachgewiesen. Die dazugehörigen Referenzproben (n=5) waren jedoch unbelastet (NG: 1 µg/kg TS). Offensichtlich liegen hier noch „historische Belastungen“ durch die Verwendung von Antifoulingfarben, die zinnorganische Verbindungen enthielten, vor. Dies ist insofern problematisch, weil zinnorganische Verbindungen aus den Sedimenten remobilisiert werden können und so die Gefahr einer lokalen Gewässerkontamination - vor allem im Wasserkörper über Grund - besteht.

Dibutylzinn (DBT) und Monobutylzinn (MBT)

Di- und Monobutylzinn (MBT, DBT) sind vorwiegend Abbauprodukte von TBT, können aber auch aus anderen Quellen stammen, wie z. B. aus der Produktion, Verarbeitung und Anwendung von Kunststoffen.

Diese beiden Butylzinnverbindungen wurden nur vereinzelt in den Flüssen Donau, March, Salzach und Inn im Bereich zwischen 4 und 8 ng/l nachgewiesen. Im Klärschlamm waren diese Verbindungen jedoch mengenmäßig mit Konzentrationen bis 0,53 mg/kg TS MBT bzw. 2 mg/kg TS DBT durchaus von Bedeutung. Auch in den Hafensedimentproben aus dem Bodensee (Vorarlberg) konnten MBT (Max: 0,074 mg/kg TS) und DBT (Max: 0,187 mg/kg TS) häufig nachgewiesen werden.

Phenylzinnverbindungen (TPT)

Phenylzinnverbindungen werden vorwiegend als Fungizide und Insektizide in Pflanzenschutzmitteln eingesetzt. In Österreich ist das Fungizid Fentin acetat (Triphenylzinn-(IV)-acetat) seit Jänner 2002 nicht mehr in Verwendung (Wirkstoffverbrauch im Jahr 2000: ca. 5.200 kg). Das Akarizid Fenbutatinoxid (Bis[tris(2-methyl-2-phenylpropyl)zinn]oxid) ist derzeit noch zugelassen (Wirkstoffverbrauch im Jahr 2000: 172 kg; Ende der Zulassung durch Zeitablauf: Juli 2003).

Die Triphenylzinn (TPT)-Belastungen der Fließgewässer lagen durchwegs unter der NG von 4 ng/l. Eine Ausnahme bilden zwei Messstellen an der Donau mit Werten zwischen 4 und 8 ng/l TPT. Sedimentproben aus dem Bodensee (Vorarlberg) ergaben maximale TPT-Werte von 0,055 mg/kg TS.

¹ Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf die jeweilige Kationenform der zinnorganischen Verbindung.

Schlussfolgerungen

Aus den bisherigen Untersuchungen des Umweltbundesamtes - in Kooperation mit österreichischen Universitäten und Umweltinstitutionen - über das Vorkommen von zinnorganischen Verbindungen in der aquatischen Umwelt ist ersichtlich, dass die höchsten Belastungen im Sediment von Oberflächengewässern und im Klärschlamm bestehen. Die analytischen Untersuchungen von Einzeleinleitern und Kläranlagenzuläufen erbrachten auch Hinweise, dass bestimmte Verwendungszwecke, wie die biozide Ausrüstung von Textilien und Leder, der vorbeugende Materialschutz (Holz, Farben, Lacke, Dichtmassen, Klebstoffe usw.) und die Verwendung als Stabilisatoren und Katalysatoren von Kunststoffen für die Emissionen von Organozinnverbindungen ebenfalls relevant sein könnten.

Aufgrund der derzeitigen Datenlage ist davon auszugehen, dass bei chronischer Exposition von zinnorganischen Verbindungen subletale Schädigungen und negative Wirkungen auf die Reproduktion und das Verhalten von aquatischen Organismen auftreten können. Es kann somit nicht ausgeschlossen werden, dass trotz des niedrigen Belastungsniveaus im freien Wasserkörper für sensitive aquatische Organismen ein Gefährdungspotenzial besteht. Dies gilt insbesondere für Tri- und Diorganozinnverbindungen wie TBT, DBT und TPT, die eine hohe akute und chronische Toxizität für aquatische Organismen aufweisen.

Um die längerfristige Belastung von Oberflächengewässern mit Organozinnverbindungen besser einschätzen zu können, sollten die Umweltmonitoring-Untersuchungen intensiviert werden. Auch österreichweite Untersuchungen über die spezifische Belastungssituation von aquatischen Indikator-Organismen fehlen. Darüber hinaus fehlen Expositionsdaten von landwirtschaftlich genutzten Böden.

Aufgrund des hohen Gefährdungspotenzials der aquatischen Umwelt durch Organozinnverbindungen sollten zusätzliche regulatorische Maßnahmen, die über das Verbot von zinnorganischen Verbindungen in Antifouling-Anstrichen hinausgehen, sowohl auf EU- als auch auf nationaler Ebene angestrebt werden.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	3
1.1	Produktion	4
1.2	Anwendungsbeschränkungen und Verbote	4
1.3	Übersicht über Umweltverhalten und Umweltauswirkungen.....	5
1.4	Vom Umweltbundesamt Wien untersuchte Zinnorganika	5
2	VERWENDUNG ZINNORGANISCHER VERBINDUNGEN	8
2.1	Biozide Anwendung	9
2.2	Anwendung und Vorkommen in der menschlichen Nahrung, Textilien und in Bedarfsgegenständen	10
2.3	Landwirtschaftliche Anwendung von Triphenylzinn	12
3	CHEMISCHE UND PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN	13
4	VORKOMMEN IN DER UMWELT	14
5	VORKOMMEN IN LEBENSMITTELN UND VERBRAUCHER-NAHEN PRODUKTEN	15
6	ABBAU UND VERBLEIB IN DER UMWELT	16
6.1	Oberflächenwasser und Abwasser	16
6.2	Sedimente und Klärschlamm	16
7	TOXIZITÄT	18
7.1	Ökotoxizität und hormonelle Wirksamkeit	18
7.2	Humantoxizität.....	19
8	NACHWEIS- UND BESTIMMUNGSGRENZEN SOWIE KURZBESCHREIBUNG DER ANALYSENMETHODE	20
8.1	Zu- und Ablaufwasser von Kläranlagen.....	20
8.2	Klärschlamm.....	20
8.3	Fließgewässer.....	20
8.4	Sediment und Schlick	20
8.5	Analytik der Organozinnverbindungen*.....	21
9	DARSTELLUNG DER UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE	22

10	ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNGEN	23
10.1	Übersicht über Analyten, Matrix und Publikationen	23
10.2	Zu- und Ablaufwasser von Kläranlagen; Schwebstoffe	23
10.3	Klärschlamm.....	27
10.4	Oberflächengewässer	30
10.5	Sedimente und Schlick	32
11	EINSCHÄTZUNG DER BELASTUNGSSITUATION UND RISIKOBEURTEILUNG	37
11.1	Zu- und Ablaufwasser von Kläranlagen.....	37
11.2	Klärschlamm und Sedimente	37
11.3	Fließgewässer.....	39
12	SCHLUSSFOLGERUNGEN.....	40
12.1	Tri-, Di-, und Monobutylzinnverbindungen (TBT, DBT, MBT)	40
12.2	Triphenylzinnverbindungen (TPT).....	40
12.3	Resümee und Handlungsbedarf.....	41
13	ANHANG	42
13.1	Abkürzungsverzeichnis	42
13.2	Tabellenverzeichnis	43
13.3	Literaturverzeichnis	44
13.4	Aquatische Toxizität, Bioakkumulationsfaktoren und Organozinngehalte in aquatischen Organismen.....	48

1 EINLEITUNG

Organozinnverbindungen stehen sowohl wegen ihrer vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten in Antifoulinganstrichen, Pflanzenschutzmitteln, Kunststoffen und Gebrauchsgegenständen als auch wegen ihrer negativen Auswirkungen auf die Umwelt im Blickpunkt der Öffentlichkeit. Die „Umweltgefährlichkeit“ der Organozinnverbindungen, insbesondere von Tributylzinn (TBT), ist schon seit ca. 30 Jahren bekannt. Die ersten Beobachtungen betrafen marine Muscheln und Schnecken, bei denen Schalendeformationen, Wachstums- und Fortpflanzungsstörungen festgestellt worden sind. Tributyl- und Triphenylzinnverbindungen stellen aufgrund ihrer hohen aquatischen Toxizität eine besondere Gefährdung für Wasserorganismen dar.

Durch ihre vielseitige Anwendung gelangen zinnorganische Verbindungen in terrestrische, limnische und marine Ökosysteme. Aufgrund ihrer bioziden Wirkung und ihrer Anreicherung in der Umwelt sind die Tributylzinn- (TBT) und Triphenylzinnverbindungen (TPT) von besonderer Umweltrelevanz.

Für TBT und TPT ist nachgewiesen, dass sie hormonell wirksam sind (androgene Wirkung - z. B. Vermännlichungserscheinungen bei weiblichen Schnecken), sodass sie zu den so genannten „Xenohormonen“ gezählt werden. Diese Substanzen haben somit nicht nur teratogene, kanzerogene, mutagene, immuno- und neurotoxische Wirkungen, sondern können auch nachteilige Veränderungen des Hormonhaushaltes, insbesondere von aquatischen Organismen, bewirken.

Organozinnverbindungen werden seit etwa 1950 industriell erzeugt und verwendet. Innerhalb dieser Verbindungsklasse weist TBT eine besonders hohe Toxizität auf und wird daher zu den giftigsten Umweltchemikalien gezählt.

Zinnorganische Verbindungen weisen eine geringe Wasserlöslichkeit und einen niederen Dampfdruck auf. Sie adsorbieren stark an Partikel und reichern sich bevorzugt im Klärschlamm und in marinen und limnischen Sedimenten an. Sie sind deutlich toxischer als anorganische Zinnverbindungen und gelangen über ihre Verwendung als biozider Wirkstoff (Antifouling), aber auch über Einleitungen kommunaler und industrieller Abwässer, in das aquatische Kompartiment. Als Haupteintragsquelle von Tributylzinnverbindungen in die aquatische Umwelt erwiesen sich Antifoulinganstriche für Schiffe, Unterwasseranlagen und Wasserbauwerke.

In Österreich ist die Herstellung, die Inverkehrsetzung und die Verwendung von Antifouling, die zinnorganische Stoffe enthalten, durch die Verordnung über das Verbot bestimmter gefährlicher Stoffe in Unterwasser-Anstrichmitteln (BGBl. Nr. 577/1990) seit 1990 verboten.

Seit dem Jahr 1996 werden zinnorganische Verbindungen vom Umweltbundesamt Wien im Rahmen mehrerer Projekte an verschiedenen österreichischen Standorten und in diversen Umweltmatrizes analysiert. Analytisch erfasst wurden folgende zinnorganische Verbindungen:

- Tetrabutylzinn (TTBT), Tributylzinn (TBT), Dibutylzinn (DBT), Monobutylzinn (MBT)
- Triphenylzinn (TPT), Diphenylzinn (DPT)
- Diheptylzinn (DHT), Monoheptylzinn (MHT)

Im vorliegenden Bericht wird ein zusammenfassender Überblick der bisher erarbeiteten umweltspezifischen Analysedaten des Umweltbundesamtes gegeben. Weiters werden die Verwendung, Verteilung und der Verbleib in der Umwelt sowie die toxischen und ökotoxischen Eigenschaften in komprimierter Form beleuchtet. Eine Einschätzung der österreichischen Belastungssituation sowie Vorschläge über weitere Maßnahmen zur Abwendung und Mini-

mierung von Umweltgefährdungen durch zinnorganische Verbindungen sind ebenfalls Bestandteile dieses Berichtes.

1.1 Produktion

In der Natur kommen Organozinnverbindungen nicht vor; sie werden ausschließlich synthetisch hergestellt.

Die Produktion dieser Verbindungen hat im Jahre 1936 begonnen und hat sich weltweit auf 63.000 t im Jahre 1986 gesteigert. Die gegenwärtige weltweite Produktion beträgt etwa 30.000 bis 50.000 t pro Jahr (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001).

Ca. 60 % der Organozinnverbindungen werden als Stabilisatoren in Kunststoffen (PVC, Silikon, Polyurethane) eingesetzt. Der Rest wird als Biozid in Antifoulings, Pflanzenschutz- und Holzschutzmitteln und in industriellen Ausgangsprodukten für Tri-, Di- und Monoderivate bzw. Zwischenprodukte verwendet.

1.2 Anwendungsbeschränkungen und Verbote

Schon Anfang der 80er Jahre wurde eine Schädigung mariner Organismen durch organische Zinnverbindungen offensichtlich, die sich insbesondere in der eingeschränkten Fortpflanzungsfähigkeit von Schnecken und Austern manifestierte.

In den letzten Jahrzehnten wurde die Verwendung organozinnhaltiger Antifouling-Anstriche von zahlreichen Staaten entsprechend eingeschränkt bzw. verboten.

Die zinnorganischen Verbindungen wurden erstmals in der Liste I der EG-Gewässerrahmenrichtlinie vom 4. Mai 1976 genannt und werden ferner in der Chemikalien-EU-Anpassungs-Verordnung (13. Mai 1996) und in der EU-Beitrittsvertrag-Akte (1. Jänner 1995) erwähnt.

Nachdem die gravierenden Umweltschäden durch TBT in Antifoulings erkannt worden waren, hat die Europäische Union 1989 in einer Richtlinie die Verwendung von TBT-haltigen Antifouling-Anstrichen an Schiffen unter 25 m Gesamtlänge verboten.

In Österreich ist die Verwendung von Antifoulings, die zinnorganische Stoffe enthalten, durch die Verordnung über das Verbot bestimmter gefährlicher Stoffe in Unterwasser-Anstrichmitteln im BGBl. Nr. 577/1990 geregelt.

In der Bundesrepublik Deutschland verbietet die Chemikalien-Verbotsverordnung seit 1998 das Inverkehrbringen von zinnorganischen Verbindungen und Zubereitungen zur Verwendung als Antifoulingfarbe sowie zur Aufbereitung von Wasser im industriellen, gewerblichen und kommunalen Bereich, unabhängig von seiner Verwendung. Die Verwendung von zinnorganischen Verbindungen (Antifouling-Farben) zur Bewuchsverhinderung von Schiffen über 25 m Gesamtlänge ist jedoch ausgenommen.

Frankreich hat bereits 1982 ein Verbot für Tributylzinnverbindungen ausgesprochen, da die Verwendung von TBT als Biozid extrem schädigende Auswirkungen auf marine Muschel-Populationen (Austernsterben) hatte. Es konnte ein direkter Zusammenhang zwischen dem Rückgang der Population und den Gehalten an TBT in Sediment und Wasser gefunden werden.

Die internationale Seeschiffahrtsorganisation IMO arbeitet derzeit an einem völkerrechtlichen Übereinkommen, das ab 2003 die Anwendung von TBT-haltigen Antifoulings an allen Schiffen weltweit untersagt.

1.3 Übersicht über Umweltverhalten und Umweltauswirkungen

Organozinnverbindungen zählen zu den prioritären Schadstoffen in Gewässern und wurden daher bereits in Monitorprogramme für Gewässeruntersuchungen in der EU aufgenommen.

Die vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten für Organozinnverbindungen und ihre hohe Ökotoxizität, besonders der Tributyl- und Triphenylzinnverbindungen, bedingen die hohe Umweltrelevanz dieser Verbindungsklasse.

Zur quantitativen Beschreibung des Umweltverhaltens der Tributylzinnverbindungen sind Kenntnisse über deren Verteilung in gelöstem und/oder partikulärem organischen Material nötig. In Sorptionsexperimenten adsorbiert TBT an Huminsäuren und Eisenhydroxid bis zu 100 %. Zu beachten ist, dass die Adsorption von TBT reversibel ist und somit TBT für aquatische Organismen bioverfügbar bleibt (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001).

Zinnorganika werden hauptsächlich durch Mikroorganismen (Dealkylierung/Dearylierung) abgebaut. Der Abbauweg geht typischerweise über Tetra-, Tri-, Di- und Monoorganozinnverbindungen zu anorganischem Zinn. Anaerob erfolgt der Abbau signifikant verlangsamt, was vor allem für den Abbau in Sedimenten von Bedeutung ist. Sedimente fungieren somit quasi als Depot von Zinnorganika.

Die Variabilität der jahreszeitlich bedingten Schwankungen der TBT-Konzentrationen ist ausschließlich im Kompartiment Wasser zu beobachten. Dieser so genannte Jahresgang ist abhängig von den saisonal schwankenden Einträgen in Gewässer durch Boote, von abiotischen und biotischen Abbauvorgängen, von der Sedimentation und von Remobilisierungsvorgängen aus den Sedimenten selbst.

In der Literatur angegebene Bioakkumulationsfaktoren der Zinnorganika variieren beträchtlich, wobei TBT das größte Akkumulationspotenzial aufweist.

Von den Organozinnverbindungen weisen die Triorganozinnverbindungen (R_3SnX ; X = anorganischer Rest; z. B. Chlor, Fluor) in den durchgeführten akuten Tests (Leuchtbakterientest, Bakterien-Zellvermehrungshemmtest, Fisch-, Daphnien- und Algentoxizitätstest) die höchste aquatische Toxizität auf. Die Toxizität von Tetraorganozinnverbindungen, Mono- und Diorganozinnverbindungen ist geringer und hängt stark vom organischen Rest R (Alkyl- oder Arylgruppen) ab (STEINHÄUSER et al., 1985). Tributylzinnverbindungen weisen somit das höchste toxische und ökotoxische Potenzial auf. Trimethylverbindungen haben eine hohe insektizide Wirkung, Triethylverbindungen eine hohe Säugertoxizität und Triphenylverbindungen sind besonders phytotoxisch und fungizid. Tetraorganozinnverbindungen wirken vorwiegend durch ihre Abbauprodukte wie TBT toxisch.

Prinzipiell reagieren die Larvenstadien und juvenilen Formen von aquatischen Organismen besonders sensibel auf Organozinnverbindungen.

Eine Übersicht über Bioakkumulationsfaktoren, Organozinngehalte und die aquatische Toxizität von Organozinnverbindungen ist dem Anhang 13.4 zu entnehmen.

1.4 Vom Umweltbundesamt Wien untersuchte Zinnorganika

Vom Umweltbundesamt (UBA) wurden schwerpunktmäßig vor allem Monobutyl-, Dibutyl-, Tributylzinn, Triphenylzinnverbindungen und Tetrabutylzinn untersucht.

Alle Konzentrationsangaben in diesem Bericht beziehen sich auf die jeweilige Kationenform (Ausnahme: Tetrabutylzinn) der Organozinnverbindungen. Die angegebenen Werte sind nicht auf das darin enthaltene Zinn (Sn) umgerechnet.

Umrechnung auf $\mu\text{g Sn}$ ist mit folgenden Faktoren möglich: MBT: 0,68; DBT: 0,51; TBT: 0,41.

Umrechnung von $\mu\text{g Sn/kg}$ auf das TBT- und TPT-Kation in $\mu\text{g/kg}$: Der Umrechnungsfaktor für TBT beträgt: $2,44 \times \text{Sn} = \text{TBT-Kation}$. Für TPT beträgt der Faktor 2,95.

Tabelle 1: Übersicht von Organozinnverbindungen und der vom UBA analysierten Verbindungen. (Anmerkung: die angegebenen CAS.-Nr. beziehen sich, mit Ausnahme von TTBT, auf die jeweilige Kationenform).

Substanzname	Abkürzung	CAS.-Nr.	UBA-Analyse
Monomethylzinn	MMT		nein
Dimethylzinn	DMT		nein
Trimethylzinn	TMT		nein
Tripropylzinn	TPrT		nein
Monobutylzinn	MBT	78763-54-9	ja
Dibutylzinn	DBT	14488-53-0	ja
Tributylzinn	TBT	36643-28-4	ja
Tributylzinnoxid	TBTO		-
Tetrabutylzinn	TTBT	1461-25-2	ja
Monophenylzinn	MPT		nein
Diphenylzinn	DPT	53675-52-8	ja
Triphenylzinn	TPT (TPhT)	668-34-8	ja
Triphenylzinnhydroxid	TPTOH		-
Monoheptylzinn	MHT		ja
Diheptylzinn	DHT	135604-09-0	ja
Monooctylzinn	MOT		nein
Diocetylzinn	DOT		nein
Dicyclohexylzinn	D-c-HT		nein
Tricyclohexylzinn	T-c-HT		nein

Analytische Ergebnisse über zinnorganische Verbindungen sind bereits in einigen UBA-Publikationen erschienen. In diesen Berichten und Monografien sind die Untersuchungsergebnisse detaillierter angeführt. Der gegenständliche Übersichtsbericht bezieht sich in der Regel auf die Kenngrößen Mittelwert, Median und die jeweiligen Minimal- und Maximalwerte.

Tabelle 2: Übersichtstabelle der UBA-Publikationen mit Analyseergebnissen von Organozinnverbindungen.

untersuchte Parameter	Fließgewässer	Zu- und Ablaufwasser von Kläranlagen	Klärschlamm
Monobutyl-Sn-Kation	BE-150	BE-151, M-121	M-136
Dibutyl-Sn-Kation	BE-150	BE-151, M-121	M-136
Tributyl-Sn-Kation	BE-150	BE-151, M-121	M-136
Tetrabutyl-Sn	BE-150	BE-151, M-121	-
Heptyl-Sn-Kation	BE-150	BE-151, M-121	-
Diphenyl-Sn-Kation	BE-150	BE-151, M-121	-
Diheptyl-Sn-Kation	BE-150	BE-151, M-121	-
Triphenyl-Sn-Kation	BE-150	BE-151, M-121	-

Schwerpunkt einer Untersuchung des Umweltbundesamtes im Jahre 1998 (Umweltbundesamt, 1999b) waren Organozinnverbindungen, die im Zu- und Ablauf österreichischer Kläranlagen analysiert wurden. In einer weiteren Studie des Umweltbundesamtes (Umweltbundesamt, 1999b), über endokrin wirksame Substanzen in österreichischen Fließgewässern, wurden ebenfalls Organozinnverbindungen miterfasst.

Ende des Jahres 1999 untersuchte das Umweltbundesamt in Zusammenarbeit mit der Magistratsabteilung MA 22 (Umweltschutz) und der Magistratsabteilung MA 15 (Umweltmedizin) der Stadt Wien, der Hauptkläranlage Wien (EbS) und der IWAG TU-Wien Organozinnverbindungen und andere ausgewählte Parameter im Abwasser bzw. Klärschlamm der Pilotkläranlage der EbS (Umweltbundesamt, 2000).

Eine österreichweite Untersuchung (UBA, IWAG TU-Wien) über das Vorkommen von hormonell wirksamen Substanzen inkl. der MBT, DBT und TBT-Verbindungen in Klärschlämmen wurde im Jahr 2001 publiziert (Umweltbundesamt 2001).

Weiters wurden Zinnorganika auch im Rahmen diverser Sondermessprogramme der Wassergüteerhebung gemäß Hydrographiegesetz (BGBl. Nr. 252/90) und aufgrund von Kooperationsprojekten analysiert.

2 VERWENDUNG ZINNORGANISCHER VERBINDUNGEN

Organozinnverbindungen werden vor allem eingesetzt als:

- bewuchshemmende Biozide in Antifoulings (Schiffsanstriche, Anstriche von Unterwasser-Objekten)
- Fungizide und Insektizide in der Landwirtschaft (Pflanzenschutzmittel)
- Fungizide in der Fischereiwirtschaft
- Kunststoffstabilisatoren, insbesondere Hitzestabilisatoren in der PVC-Herstellung
- Katalysatoren bei der Produktion von Polyurethanen und Siliconölen
- Biozide in Desinfektionsmitteln und Holzschutzmitteln
- biozide Ausrüstung von Textilien (Sportbekleidung, Windeln), Schwertextilien (Abdeckplanen, Zeltplanen, LKW-Planen) und Leder
- Wasseraufbereitungsmittel für den industriellen, gewerblichen oder kommunalen Bereich
- Hilfsmittel bei der Papierherstellung
- Biozide in Farben und Klebstoffen (Topkonservierung)
- Materialschutz in Dichtungs- und Vergussmassen
- Ausgangsstoff zur Herstellung von Katalysatoren
- Stabilisatoren von Transformatoröl
- Hitzestabilisatoren in Lebensmittelverpackungen
- Oberflächenbehandlungsmittel in der Glaserzeugung
- Konservierungsmittel für Kühl- und Prozesswasser von Kraftwerken und Industrieanlagen

Besonders hervorzuheben sind die bioziden Anwendungsbereiche von TBT und TPT (siehe Tabelle 3).

2.1 Biozide Anwendung

Triorganozinnverbindungen werden vorwiegend aufgrund ihrer bioziden Wirkung eingesetzt. In der EU wurden 1997 3.000 t Tributylzinnoxid produziert (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2000).

Triphenylzinverbindungen werden in Pflanzenschutzmitteln verwendet.

Tabelle 3: Auswahl von bioziden Anwendungsbereichen der Tributyl- und Triphenylzinverbindungen.

Verwendungszweck	Verwendung bei/für	Schadorganismus bzw. Zweckbestimmung
Antifoulingfarbe	Unterwasseranstriche	Aufwuchsbekämpfung in der Schifffahrt und bei Unterwasserobjekten
Fungizid/Akarizid	Pflanzenschutz	gegen Pilzkrankheiten und Schadinsekten (Milben)
Fungizid/Biozid	Holzschutz im konstruktiven Bereich	gegen Pilzbefall und andere Holzschädlinge
Antifouling zur Aufbereitung von Wasser	Kühlkreislaufsysteme, Aufbereitungssysteme	Biofilmbekämpfung
Desinfektionsmittel, Antiseptika	mikrobielle Desinfektion, Flächendesinfektion	Bakterienbekämpfung
Biozid	Papierherstellung	Schleimhemmer
Topfkonservierung bei wasserbasierten Farben und Lacken	Farben, Lacke, Kleber	gegen Befall von Mikroorganismen
Steinschutz	Dachziegeln	Aufwuchsbekämpfung
Biozide Ausrüstung (Imprägnierung, Textilhilfsmittel)	(Schwer-) Textilien, Wolle, Teppiche, Zellulose	gegen tierische und pilzliche Schädlinge
Biozide Ausrüstung	Silikondichtmassen, Dachabdichtungen	gegen tierische und pilzliche Schädlinge
Biozide Ausrüstung (Imprägnierung)	Leder	gegen tierische und pilzliche Schädlinge

Jede in das Wasser eingetauchte Oberfläche wird innerhalb kurzer Zeit von einer Schicht organischer Moleküle eingehüllt. Nach wenigen Tagen folgen Bakterien. Auf diesem organischen Rasen siedeln sich Einzeller und Algen, das so genannte *Mikrofouling*, an. In weiterer Folge kann durch Ergänzung des Bewuchses mit Insektenlarven, Krebstieren (z. B. Seepocken) und Muscheln von *Makrofouling* gesprochen werden. Mit Hilfe von Antifouling versucht man den Ansatz von Lebewesen zu verhindern oder abzulösen (WATERMANN et al., 1990).

Man unterscheidet bei Antifouling (Anstrich für den unter Wasser befindlichen Teil des Schiffes bzw. Bauwerkes, der pflanzlichen und tierischen Bewuchs verhindert) zwischen *toxischen Antifouling*s mit bioziden Organozinn- und Kupferverbindungen (Kupferpulver, Kupfer(I)oxid) als Wirkkomponente und den *nichttoxischen Antifouling*s mit physikalischer, chemischer und biologischer Wirkungsweise.

Im Gegensatz zum wasserundurchlässigen Grundanstrich bestehen die bisher eingesetzten Antifoulings aus wasserdurchlässigen und wasserlöslichen Bindemitteln, die mit toxischen Wirkstoffen versetzt sind. Zinnorganische Verbindungen werden als Antifoulingwirkstoffe vor allem in der Form von TBT eingesetzt, das gegenüber aquatischen Organismen eine hohe Toxizität besitzt. Zusätzlich werden auch Triphenylzinnverbindungen verwendet, die besonders gegen Algen wirksam sein sollen.

Das Wirkprinzip der toxischen organozinnverbindung-haltigen Antifoulings von Anstrichen und Imprägnierungen und ebenso die Verwendung als Wasseraufbereitungsmittel bedingen eine kontinuierliche über Monate dauernde Auslaugung und somit einen lang anhaltenden Eintrag dieser Stoffe in das aquatische Milieu.

Die Wirkstoffe diffundieren aus dem Anstrich heraus, wobei die Freisetzungsrates kurz nach dem Auftragen eines neuen Anstriches am größten ist und mit der Zeit abnimmt. Dabei lässt entsprechend auch die Wirkung nach. Um diesen Effekt zu verlangsamen, wurden Antifouling-Farben auf Copolymer-Basis entwickelt, in denen die Wirkstoffe an ein Polymergerüst gebunden sind und mit einer gleichmäßigeren Rate freigesetzt werden.

Bei der Verwendung als biozider Antifoulinganstrich sowie durch unsachgemäßes Vorgehen bei der Anwendung und Entsorgung gelangt der größte Teil an Organozinnverbindungen direkt in die Gewässer, wobei der Wirkstoffgehalt nach 6 Monaten erst um die Hälfte reduziert ist (WATERMANN et al., 1990).

Die Variabilität der jahreszeitlich bedingten, sehr starken Schwankungen der TBT-Konzentrationen ist ausschließlich im Kompartiment Wasser zu beobachten. Dieser so genannte Jahresgang ist abhängig von der saisonal bedingten Nutzung der Gewässer durch Schiffe, temperaturbedingten Faktoren (z. B. erhöhte Remobilisierung von TBT aus Sedimenten), biotischen und abiotischen Abbauvorgängen und von der Sedimentation.

Der Zeitraum, innerhalb dessen eine Antifoulingfarbe wirksam bleibt, und die Charakteristik für die Abgabe des bioziden Wirkstoffs von diversen Oberflächen hängen erheblich von der Art der Formulierung ab. Man unterscheidet verschiedene Typen TBT-haltiger Antifoulingssysteme:

- *Konventionelle Antifoulingfarben* mit Kontakt-Auslaugung
- *Ablative (abtragende) Antifoulingfarben*
- *Selbstschleifende Copolymere* (SPC = Self Polishing Copolymer), in denen die Wirkstoffe an das Polymergerüst gebunden sind. Während der gesamten Lebenszeit des Antifouling-Anstriches wird der Wirkstoff in den umgebenden Wasserraum freigesetzt.

Der Anteil an zinnorganischen Verbindungen in Antifouling-Anstrichen kann bis zu 15 Gew. % betragen.

Auch technische Verunreinigungen (ca. 1 Gew. % bezogen auf Zinn) von Mono- und Dibutylzinnverbindungen mit Tributylzinnverbindungen wären als Kontaminationsquelle zu beachten.

2.2 Anwendung und Vorkommen in der menschlichen Nahrung, Textilien und in Bedarfsgegenständen

Durch die Anwendung in verbrauchernahen Produkten können Organozinnverbindungen eine direkte Kontaminationsquelle für Menschen darstellen.

Wegen ihrer bakteriziden Wirkung werden zinnorganische Verbindungen als Materialschutz in Bekleidungsgegenständen (z. B. Radlerhosen) und Bedarfsgegenständen (z. B. PVC-

Folien als Verpackungsmaterial, Polyurethanschäume, Babywindeln) eingesetzt (NAGASE et al., 1998).

Zinnorganische Verbindungen sind in etwa zehn Prozent aller PVC-Produkte wie z. B. PVC-Bodenbelägen enthalten. TBT und DBT dienen vor allem als Stabilisatoren in PVC-Belägen. DBT ist einer der Hauptstabilisatoren und deshalb in weitaus größeren Mengen enthalten als TBT. Allerdings ist dabei zu beachten, dass DBT herstellungsbedingt mit 1 bis 5 Gew. % TBT verunreinigt sein kann.

Im Bereich der Textilien werden Organozinnverbindungen, hauptsächlich TBT, als antimikrobielle Ausrüstung eingesetzt, um die bakterielle Zersetzung von Schweiß und das Entstehen unangenehmen Geruchs zu verhindern.

In Polyestergeweben z. B. finden Polysiloxane als Weichmacher Anwendung, die mit geringen Mengen zinnorganischer Verbindungen stabilisiert sein können. Außerdem werden noch weitere Organozinnverbindungen wie Tetrabutylzinn, Monobutylzinn, Dibutylzinn, Dioctylzinn, Monoctylzinn, Tricyclohexylzinn und Triphenylzinn in Zusammenhang mit Textilien verwendet.

Die oralen und dermalen Hauptbelastungsquellen des Menschen mit Organozinnverbindungen sind:

Fische, Muscheln und andere Meeresfrüchte;

Lebensmittel, die in Kontakt mit zinnorganikahaltigen Verpackungen, Lagerbehältern, Verarbeitungsanlagen gekommen sind;

Landwirtschaftliche Produkte, die mit TPT-haltigen Pflanzenschutzmitteln behandelt wurden;

Trinkwasser, das während der Aufbereitung und der Zuleitung zum Endverbraucher mit PVC-Materialien in Kontakt gekommen ist. Diese Problematik ist in Österreich nicht relevant, da keine PVC-Rohre im Trinkwasserbereich verwendet werden;

Dermale Belastungen durch Bekleidung und Raumtextilien mit biozider Ausrüstung (z. B. Windeln, Radlerhosen, Damenslips);

Dermale und inhalative Belastung durch Holzschutzmittel mit Organozinnverbindungen als biozide Wirkstoffe.

Es sei an dieser Stelle aus den Schlussfolgerungen der Risikoabschätzung „TBT und andere zinnorganische Verbindungen in Lebensmitteln und verbrauchernahen Produkten“ (Stand: März 2000) des deutschen Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BGVV, 2000) zitiert:

„Da der Verzehr von kontaminiertem Fisch und anderen Meerestieren aus Problemgebieten die Hauptbelastungsquelle darstellt und hierdurch der TDI (Theoretical Daily Intake) für TBTO überschritten werden kann, verdient die vor allem aus ökologischer Sicht aufgestellte Forderung, den Eintrag von zinnorganischen Verbindungen durch Antifoulinganstriche von Schiffsrümpfen zu vermindern, volle Unterstützung. Auch der Einsatz von zinnorganischen Pflanzenschutzmitteln bedarf einer Überprüfung im Hinblick auf mögliche Kombinationswirkungen nicht nur der betreffenden Pflanzenschutzmittel untereinander, sondern auch mit aus anderen Quellen stammenden zinnorganischen Verbindungen, die über ein immuntoxisches Potenzial verfügen. Hier sollten bei der Ableitung von Höchstmengen die ADI-Werte (Acceptable Daily Intake) möglichst nicht ausgeschöpft werden.“*

* TBTO = Tributylzinnoxid

2.3 Landwirtschaftliche Anwendung von Triphenylzinn

Triphenylzinn-Verbindungen finden vor allem in Pflanzenschutzmitteln mit fungizider (Fentinacetat, Fentinhydroxid) und mit akarizider Wirkung (Fenbutatinoxid, Azocyclotin und Cyhexatin) Anwendung.

Die Akarizide Azocyclotin und Cyhexatin dürfen gemäß der Verordnung über ein Verbot bestimmter gefährlicher Stoffe in Pflanzenschutzmitteln (BGBl. Nr. 97/1992) in Österreich nicht mehr verwendet werden.

Der Fungizidwirkstoff Fentinacetat, chemisch ein Triphenylzinn-Abkömmling, zur Bekämpfung der Kraut- und Knollenfäule bei Kartoffeln und der Blattfleckenkrankheit der Rüben war bis zum Anfang 2002 in Österreich zugelassen. Die Aufwandmenge des Präparates betrug 0,4 kg/ha. Im Jahr 2000 wurden ca. 5.200 kg Fentin (-Acetat, -Chlorid, -Hydroxid) in Verkehr gesetzt (MARKT, 2001).

Das Akarizid Fenbutatinoxid ist in Österreich noch zugelassen und offensichtlich auch noch in Verwendung. „*Torque flüssig*“ / „*Torque SC*“ werden im Wein-, Obst-, Gemüsebau und bei Zierpflanzen gegen Spinnmilben und Weichhautmilben eingesetzt. Die Aufwandkonzentration des Präparates beträgt 0,05 %. Im Jahr 2000 wurden etwa 172 kg Fenbutatinoxid in Verkehr gesetzt (MARKT, 2001).

Die mit diesen Wirkstoffen zugelassenen Pflanzenschutzmittel weisen das Gefahrenmerkmal T+ (sehr giftig) auf. Deren Erwerb ist somit an eine Giftbezugsbewilligung gebunden, die von der jeweils zuständigen Bezirksverwaltungsbehörde ausgestellt werden kann.

Auszug aus dem Pflanzenschutzmittel-Register (Abfrage: November 2002):

Registernummer 1973 / 0

- Zulassungsinhaber: **BASF AG**
- Zeitablaufdatum: 26.07.2003
- Einstufung: T+
- Handelsbezeichnung: **Torque flüssig**
- Wirkungstyp: Akarizid
- Wirkstoff: **Fenbutatinoxid**
- Einsatzgebiet: Gemüsebau + Obstbau + Weinbau + Zierpflanzenbau

Registernummer 1973 / 1

- Zulassungsinhaber: **Fertimport**
- Zeitablaufdatum: 26.07.2003
- Einstufung: T+
- Handelsbezeichnung: **Torque SC**
- Wirkungstyp: Akarizid
- Wirkstoff: **Fenbutatinoxid**
- Einsatzgebiet: Gemüsebau + Obstbau + Weinbau + Zierpflanzenbau

3 CHEMISCHE UND PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN

Alle zinnorganischen Verbindungen sind Derivate des tetravalenten Zinns. Tributylzinn (TBT) ist der prominenteste Vertreter aus dieser Gruppe, vor allem aufgrund seiner hohen Persistenz und hohen Umwelttoxizität.

Einteilung der zinnorganischen Verbindungen nach ihrer chemischen Struktur:

Anorganische Zinnverbindungen	Zinn (II)-chlorid Zinn (II)-sulfat Zinn (II)-2-ethylhexoat Zinn (II)-oxalat Zinn (II)-fluorid Zinn (IV)-oxid Zinn (IV)-chlorid
Tetraorganozinnverbindung	R₄Sn R = Butyl-, Octyl-, Phenyl-
Triorganozinnverbindung	R₃SnX R = Butyl-, Phenyl-, Cyclohexyl-, Heptyl-
Diorganozinnverbindung	R₂Sn X₂ R = Methyl-, Butyl-, Octyl-
Monoorganozinnverbindung	RSnX₃ R = Methyl-, Butyl-, Octyl-

Zur Gruppe der Organozinnverbindungen gehören Substanzen, welche mindestens eine Zinn-Kohlenstoffbindung enthalten. Die Anzahl dieser Bindungen ist ein Maß für den Alkylierungs- bzw. Arylierungsgrad der Substanzen. Der Teil einer Organozinnverbindung, der alle Zinn-Kohlenstoffverbindungen enthält und formal positiv geladen ist, wird als Organozinnkation definiert.

R steht für eine Alkyl- oder Arylgruppe mit einer starken Bindung an Zinn. X steht für ein anorganisches bzw. organisches Anion. Eine Vergrößerung des organischen Liganden R führt zu einer deutlich geringeren Löslichkeit.

Das Verteilungsverhalten einer Verbindung zwischen Wasser und Sediment lässt sich am besten mittels deren Verteilungskoeffizienten veranschaulichen.

Es ist davon auszugehen, dass der Hauptanteil von TBT im Wasser partikulär gebunden vorliegt. Vergleichende Messungen an filtrierten und unfiltrierten Proben bestätigen dies. Der Anteil des partikulär gebundenen Tributylzinn ist abhängig von der Korngrößenverteilung und steigt bei hohem Anteil der organischen Schweb- und Sinkstoffe.

Tributylzinnderivate mit verschiedenen Anionen (z. B. Oxide) weisen Unterschiede in der bioziden Wirkung auf.

Die Wirksamkeit der Tributylzinnskomponente verschiedener Derivate wird durch chemische Eigenschaften wie Löslichkeit, Permeabilität, Dissoziation und Polarität entweder synergistisch oder antagonistisch beeinflusst.

Die chemisch-physikalischen Eigenschaften von Organozinnverbindungen bzw. deren Verhalten in der Umwelt, wie geringe Wasserlöslichkeit, relativ geringer Dampfdruck und geringer Abbau lassen eine Akkumulation in Sedimenten, Klärschlamm und in Wasserorganismen erwarten.

4 VORKOMMEN IN DER UMWELT

Bezüglich des Vorkommens von Tributylzinnverbindungen in der Atmosphäre liegen nur wenige Informationen und dann nur in Zusammenhang mit der Anwendung von Holzschutzmitteln vor (BUA-STOFFBERICHT, 1988).

Für den Bereich der Hydrosphäre hingegen findet man eine Vielzahl an publizierten analytischen Daten. Untersucht wurden vor allem Fließgewässer, Seen, Häfen und Küstengewässer.

Die höchsten gemessenen TBT-Werte im Süßwasser von 5,76 µg/l stammen aus kanadischen Hafengewässern. Durch Bootsverkehr belastete Hafenbecken im Bereich der Schweizer Seen ergaben Werte zwischen 0,001 bis 1,64 µg/l. In marinen Hafenbereichen wurden bis zu 55 µg/l TBT (Belleville Harbour, Kanada) gemessen. In verschiedenen marinen Küstengewässern Deutschlands und der Niederlande lagen die Werte zwischen 0,002 und 1,66 µg/l TBT (RIPPEN, 1989; FENT, 1996). Diese Extremwerte stammen aus den 80er Jahren und sind für heutige Verhältnisse größtenteils nicht mehr repräsentativ.

Im Oberflächenfilm (ca. 10 bis 300 µm Dicke) des Wassers wurde eine bis zu 500-fache Anreicherung gegenüber der Konzentration in der darunter liegenden Wassersäule beobachtet.

Die im marinen Sediment gefundenen TBT-Konzentrationen sind ebenfalls in vom Schiffsverkehr stark belasteten Gebieten wie Häfen, Jachthäfen, Docks etc. am höchsten, sie bewegen sich im Bereich von 1 bis 2 mg TBT/kg TS. Im Hafensediment der Schweizer Seen (1994) lagen die TBT-Konzentrationen im Bereich von 0,04 bis 0,29 mg TBT/kg TS (FENT, 1996a).

In aquatischen Organismen wurden die Konzentrationen von TBT vor allem in verschiedenen Schnecken-, Muschel- und Fischarten und auch bei Wasservögeln untersucht.

In schottischen Lachsen, die in TBT-behandelten Käfigen gezüchtet worden waren, wurden Konzentrationen von 0,35 bis 3,1 mg TBT-Sn /kg FGW in gefunden. Typische TBT-Konzentrationen in Meeresfischen bewegen sich im Bereich von 0,05 bis 0,3 mg/kg FGW. Die TBT-Maximalkonzentrationen in Muscheln und Tintenfischen können deutlich höher liegen (10 bis 100 mg/kg FGW) (FENT, 1996a).

Einen Überblick über die Organozinngehalte in aquatischen Organismen gibt der Anhang 13.4.

5 VORKOMMEN IN LEBENSMITTELN UND VERBRAUCHERNAHEN PRODUKTEN

Aufgrund ihres weiten Anwendungsspektrums können Organozinnverbindungen in den unterschiedlichsten Lebensmitteln nachgewiesen werden, wie in Fischen, Muscheln und auch in pflanzlichen Lebensmitteln. Dabei sind TBT, DBT, Monoöctylzinn, Monobutylzinn (MBT), Methylzinnverbindungen sowie Dodecylverbindungen die wichtigsten Vertreter der zinnorganischen Verbindungen.

Fetthaltige Fische und Muscheln weisen die höchsten Gehalte an TBT, DBT und MBT auf.

Tabelle 4: Summen an TBT + DBT + MBT-Gehalten in Fischen und Muscheln.

Lebensmittel	Summe MBT + DBT + TBT mg/kg FGW	Fanggebiet
Flunder	0,316	Danzinger Bucht
Hering	0,040	Danzinger Bucht
Aal	0,188	Danzinger Bucht
Steinbutt	0,039	Danzinger Bucht
Dorsch	0,019	Danzinger Bucht
Makrele	0,027	Nordsee
Thunfisch	0,016 bis 2,3	Italienische Küste
Muscheln	2 bis 4	Ölhafen von Genua

Quelle: BGVV, 2000

Das wichtigste Einsatzgebiet für diorganische Zinnverbindungen in Kunststoffen und Polymeren ist die Stabilisierung von Hart-PVC. Im PVC werden diese Stabilisatoren in die entsprechenden Chloride umgewandelt, die dann auf Lebensmittel übergehen können. In Versuchen konnte festgestellt werden, dass die Migrationsraten in wässrige Medien bis zu $4 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ und in Fett bis zu $7,0 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ betragen können (FIGGE, 1979).

Bei den zinnorganischen Verbindungen in Bedarfsgegenständen mit Hautkontakt ist zwischen einer bioziden Anwendung und der Verwendung als Kunststoffstabilisator in bestimmten Polymeren zu differenzieren. Bei Verwendung als Biozid in Form eines Textilhilfsmittels handelt es sich um Tributylzinnverbindungen. In Beschichtungen, Applikationen und Aufdrucken werden meistens verschiedene Mono- und Dialkylzinnverbindungen als Stabilisatoren und Katalysatoren von Kunststoffen eingesetzt.

Des Weiteren liegen die Einsatzmöglichkeiten für Stabilisatoren auch im Bereich von PVC-Bodenbelägen, welche neben Weichmachern hohe Mengen der Verbindung TBT und auch anderer zinnorganischer Verbindungen enthalten. TBT und DBT kann über den Abrieb des PVC-Bodens kontinuierlich in die Raumluft gelangen.

6 ABBAU UND VERBLEIB IN DER UMWELT

6.1 Oberflächenwasser und Abwasser

Durch ihren vielfältigen Einsatz und ihrer Toxizität gegenüber Wasserorganismen gehören Trialkylzinnverbindungen weltweit zu den problematischsten Stoffen in marinen und limnischen Ökosystemen.

Triorganozinnverbindungen können im Wasser vor allem durch UV-Licht und durch Mikroorganismen abgebaut werden. Photolytisch und biotisch werden sie zu Dibutyl-, Monobutyl- und anorganischen Zinnverbindungen umgewandelt. DBT und MBT werden somit nicht nur anthropogen in die aquatische Umwelt eingetragen, sie werden vielmehr auch auf biotischem oder abiotischem Weg aus TBT-Verbindungen gebildet (BLUNDEN & CHAPMAN, 1982).

Neben TBT lassen sich im Wasser und auch im Sediment dessen Abbauprodukte DBT und MBT nachweisen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt liegt beim Abbau von TBT zum Hauptmetaboliten DBT. Das stabile, persistente TBT baut sich relativ langsam (Halbwertszeit im Süßwasser mehrere Wochen bei 20°C) zum kurzlebigen instabileren DBT ab. Dieses metabolisiert relativ schnell zum stabilen, aber weniger toxischen MBT.

In der obersten Wasserschicht induziert das Tageslicht eine photolytische Dealkylierung der Trialkylzinnverbindungen. Andere - vermutlich biotische - Dealkylierungsprozesse sind in Sedimenten verantwortlich, dass sie zu anorganischem Zinn (IV) abgebaut werden (WEIDENHAUPT, 1995).

Unter Freilandbedingungen kann der photochemische Abbau bzw. die Halbwertszeit mehrere Monate betragen. Dabei werden die Verbindungen durch sukzessive Dealkylierung (Abspaltung der Butyl- bzw. Phenylgruppen) über weniger toxische Abbauprodukte (Di- und Monoorganozinnverbindungen) in anorganisches Zinn umgewandelt (BECKER & BRINGEZU, 1992; WHO, 1990).

Auch im Meerwasser lebende Mikroorganismen und Bakterien sind in der Lage Organozinnverbindungen umzuwandeln, dabei wird TBT langsam zu DBT debutyliert. DBT wird in Folge rasch zu MBT abgebaut und dann stufenweise bis zum anorganischen Zinn umgewandelt. Die Halbwertszeiten in Salzwasser für TBT und DBT werden mit 10 bzw. 15 Tagen angegeben (HARINO et al., 1997).

6.2 Sedimente und Klärschlamm

Aufgrund ihrer geringen Wasserlöslichkeit besteht für Organozinnverbindungen eine hohe Affinität, sich an Sedimenten und Klärschlamm anzulagern und anzureichern. Im Sediment verläuft der Abbau von zinnorganischen Verbindungen langsamer, vor allem unter anaeroben Bedingungen.

Für die weitere chemische Transformation zu anorganischem Zinn im Sediment sind vermutlich biotische Dealkylierungsreaktionen verantwortlich. Genauso findet im Sediment der biotische Abbau mit Halbwertszeiten bis zu mehreren Jahren statt. Aufgrund ihrer hohen Persistenz in diesem Medium besteht die Möglichkeit einer Remobilisierung aus dem Sediment in die Wasserphase.

Die im Sediment gefundenen TBT-Konzentrationen sind stark von der Belastung der Gewässer durch Schiffsverkehr und Unterwasseranlagen abhängig. So wurden im Bodensee im Hafengebiet hohe Konzentrationen an TBT im Sediment gefunden. In weniger belaste-

ten Gebieten blieben die Werte unterhalb der Nachweisgrenze (JANTZEN & WILKEN, 1991).

In Versuchen mit sterilisierten Sedimenten wird TBT schnell zu DBT, MBT und anorganischem Zinn abgebaut. Der Abbau erfolgt primär abiotisch und in zwei Stufen mit einer Abbaurate von 23 bis 94 % nach 2 Tagen, gefolgt von einer geringeren Rate für das verbleibende TBT während der nächsten 5 bis 7 Tage. DBT ist ebenfalls das primäre Abbauprodukt beim Abbau von TBT mit einer sehr geringen Entstehungsrate von MBT. In Bodensedimenten aus dem marinen Milieu ergab sich für TBT eine Abbaurate mit einer Halbwertszeit von ca. 162 Tagen (STANG et al., 1992).

In Sedimenten von Oberflächengewässern, insbesondere aus dem Hafengebiet, stammt wahrscheinlich der Hauptanteil der gefundenen TBT-Konzentrationen aus der Anwendung von Antifouling-Anstrichen. Weitere mögliche Eintrags- bzw. Kontaminationspfade sind industrielle Quellen wie z.B. die Papier-, Textil- und Kunststoffindustrie.

7 TOXIZITÄT

7.1 Ökotoxizität und hormonelle Wirksamkeit

Organozinnverbindungen unterscheiden sich sehr stark in ihrem toxikologischen und ökotoxikologischen Potenzial. Entscheidend für die Toxizität von Organozinnverbindungen ist die Anzahl der „R“-Substituenten - in der Regel Alkylgruppen. Die höchste, insbesondere aquatische Toxizität weisen Triorganozinnverbindungen auf. Die akute Toxizität der Tetra-, Di- und Monoorganozinnverbindungen ist vergleichsweise geringer. Die chronische aquatische Toxizität ist dabei von größerer ökologischer Bedeutung, als die akute. Bei längerfristiger Exposition sind besonders die Larvenstadien und die Fortpflanzungsfähigkeit von aquatischen Organismen betroffen.

Als Träger der eigentlichen Toxizität erwies sich der Tributylzinnanteil, während das Anion mehr die Bedeutung eines Akzelerations- oder Retardationsfaktors besitzt. Dies gilt unter der Voraussetzung, dass die Tributylzinnverbindung vollständig dissoziiert, was zumindest in biologischen Systemen sehr wahrscheinlich ist (POLSTER & HALACKA, 1971).

TBT ist hoch toxisch für aquatische Organismen. So wurde für den Guppy (*Poecilia reticulata*) eine 90-d-NOEC von 10 ng TBT/l ermittelt (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2000). Insbesondere Jugendstadien von Fischen sowie Muscheln, Krebstiere und deren Larven sind sehr empfindlich auf TBT-Belastungen und reagieren mit Wachstumshemmung, Missbildungen und Tod. Butylzinn-Verbindungen (MBT, DBT, TBT) werden vorwiegend in der Leber von Fischen akkumuliert und gelangen so in die Nahrungskette des Menschen.

Die Toxizität von Tetrabutylzinn (TTBT) beruht wahrscheinlich auf der Metabolisierung zu Tributylzinn-Verbindungen.

Die angegebenen NOEC-Werte in der Literatur (BECKER & BRINGEZU, 1992; UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001) liegen für Daphnien im Bereich von 0,04 bis 0,8 µg/l TBT und für Fische bei 0,01 bis 3,2 µg/l TBT bzw. TBT-Chlorid. Die Konzentrationen, bei denen eine akute Wirkung auf Wasserorganismen eintritt, liegen überwiegend im Bereich von < 1 - 50 µg/l TBT.

Weitere Angaben über die aquatische Toxizität sind aus dem Anhang 1 ersichtlich.

TBT ist die bisher einzig bekannte androgen wirkende, nicht steroidale Substanz. TBT führt bei marinen weiblichen Schnecken in geringsten Konzentrationen (LOEC = 2 bis 7 ng/l TBT entspricht ca. 1 bis 3 ng/l TBT-Sn) zu Vermännlichungserscheinungen (Imposex = *superimposed sex*). Es kommt zur zusätzlichen Ausbildung von männlichen Geschlechtsorganen oder es unterbleibt die Ausformung eines weiblichen Genitaltraktes dieser getrenntgeschlechtlichen Schneckenarten. Der Wirkungsmechanismus beruht auf einer Inaktivierung der Aromatase, wodurch die Umwandlung von Androgenen zu Östrogenen gehemmt wird. Süßwasserschnecken (*Marisa cornuarietis*) sind bezüglich der Induktion von Imposex (LOEC = 195 ng/l TBT; entspricht ca. 80 ng/l TBT-Sn) weniger empfindlich als ihre marinen Verwandten (BUWAL/EAWAG, 1999). Es besteht jedenfalls eine positive Korrelation zwischen TBT-Gehalten und Imposex-Ausprägung (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001).

Triphenylzinn (TPT) weist eine besonders hohe Wirksamkeit gegen Algen auf. Es unterbricht die Energiegewinnung von lebenden Zellen und besitzt eine große Bandbreite in der Wirkung auf pflanzliche und tierische Organismen (BUA, 1988). Auch Triphenylzinn (TPT) soll bei marinen Schnecken zu Imposex-Erscheinungen führen (SOLE et al., 1998). In Süßwasserschnecken (*Marisa cornuarietis*) wurde Imposex bei einer EC10 von 12,3 ng/l TPT-Sn beobachtet (OEHLMANN et al., 2001).

Die Angaben über die Bioakkumulationsfaktoren der TBT- und TTBT-Verbindungen sind sehr different, sodass es nicht möglich ist, für bestimmte Organismengruppen einen typi-

schen Bereich von Bioakkumulationsfaktoren anzugeben (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001).

7.2 Humantoxizität

Die Humantoxizität der organischen Zinnverbindungen hängt von der Kettenlänge der Alkylreste ab: je kürzer diese sind, desto stärker ausgeprägt ist die toxische Wirkung. Der Effekt ist bei Arylverbindungen kaum vorhanden (DAUNDERER, 1999).

In tierexperimentellen Kurz- und Langzeitstudien mit TBT sind vor allem hämatologische, immunologische und endokrinologische Wirkungen sowie Lebertoxizität beschrieben worden. Die Wirkungen auf das Immunsystem werden als die sensitivsten Toxizitäts-Parameter bei der Ratte angesehen. Bei Anwendung eines Sicherheitsfaktors von 100 ergibt sich für Tributylzinnoxid (TBTO) ein TDI (tolerable daily intake) von 0,00025 mg/kg und Tag (BGVV, 2000).

Tributylzinnverbindungen und einige Dimethyl-, Dibutyl- und Dioctylzinnverbindungen sind mit LD₅₀-Werten (akut oral, Ratte) von 25 bis 200 mg/kg als giftig (T), einige Trimethylzinnverbindungen sogar als sehr giftig (LD₅₀-Werte (oral, Ratte) ≤ 25 mg/kg) eingestuft (T+). (Anmerkung: Die LD₅₀ ist die je kg Körpergewicht aufgenommene Wirkstoffmenge, bei der 50 % einer Versuchstierpopulation durch akut toxische Wirkung stirbt.)

Andere zinnorganische Verbindungen weisen einen LD₅₀-Wert (oral, Ratte) von >2.000 mg/kg auf und sind somit akut nicht toxisch. Die giftigste Organozinnverbindung ist vom Typ R₃SnX, z. B. Triethylzinnacetat mit einem LD₅₀-Wert (oral, Ratte) von 4 mg/kg (RHEINLAND TÜV, 2000).

Di- und Triorganozinnverbindungen verursachen bei Säugern vor allem hämatologische Veränderungen, wirken immunsuppressiv und haben Effekte auf verschiedene endokrine Organe. Es besteht der Verdacht der Kanzerogenität.

Zinnorganische Verbindungen können lokale und systemische akute Giftwirkungen beim Menschen zeigen:

Lokal: Hautläsionen durch Verätzung oder subakute Dermatosen mit Juckreiz und Rötung; Dämpfe und Stäube führen zu Augen- und Atemwegsentzündungen.

Systemisch: Atemnot, Durchfälle, Erbrechen, zerebrale Ödeme, Herzrhythmusstörungen, Gehirnblutungen und Herzversagen, Tod durch Atemlähmung.

Nachfolgend die Einstufung und Kennzeichnung von Tributylzinnverbindungen nach der Chemikalienverordnung (BGBL. Nr. 208/89):

T:	<i>Giftig</i>
R 21:	<i>Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut</i>
R 25:	<i>Giftig beim Verschlucken</i>
R 36/38:	<i>Reizt die Augen und die Haut</i>
R 48/23/25:	<i>Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken</i>

8 NACHWEIS- UND BESTIMMUNGSGRENZEN SOWIE KURZBESCHREIBUNG DER ANALYSENMETHODE

Die Nachweisgrenzen (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) der einzelnen Analyten in den verschiedenen Matrices sind nachstehend angeführt:

8.1 Zu- und Ablaufwasser von Kläranlagen

Tabelle 5: NG und BG in Zu- und Ablaufwasserproben von Kläranlagen.

Parameter	Dim.	NG	BG	Matrix
Monobutyl-Sn-Kation	ng/l	4	8	Abwasser
Di- und Tributyl-Sn-Kation	ng/l	3	6	Abwasser
Heptyl-Sn-Kation	ng/l	5	10	Abwasser
Diheptyl-Sn-Kation	ng/l	3	6	Abwasser
Di- und Triphenyl-Sn-Kation	ng/l	3	5	Abwasser

8.2 Klärschlamm

Tabelle 6: NG und BG in Klärschlammproben.

Parameter	Dim.	NG	BG	Matrix
Monobutyl-Sn-Kation	mg/kg TS	0,070	0,135	Klärschlamm
Dibutyl-Sn-Kation, Tributyl-Sn-Kation	mg/kg TS	0,040	0,090	Klärschlamm
Tetrabutyl-Sn	mg/kg TS	0,045	0,090	Klärschlamm

8.3 Fließgewässer

In Fließgewässerproben lagen die NG/BG für Organozinnverbindungen bei 4 bzw. 8 ng/l; in anderen Untersuchungen (UMWELTBUNDESAMT, 1999a) bei 5 bzw. 10 ng/l.

8.4 Sediment und Schlick

Für Sediment und Schlick lag die NG für Organozinnverbindungen bei 1 bis 3 µg/kg TS, die BG bei 2 bis 7 µg/kg.

8.5 Analytik der Organozinnverbindungen*

8.5.1 Oberflächenwasser und Abwasser

Die Organozinnverbindungen werden in der wässrigen Phase bei pH=4 zu vollalkylierten Organozinnverbindungen derivatisiert (Ethylierung). Nach Extraktion mit i-Octan erfolgt die qualitative und quantitative Bestimmung mit GC-MS.

8.5.2 Klärschlamm, Sediment und Schlick

Die lyophilisierte gesiebte Klärschlammprobe wird mit Essigsäure extrahiert. Der Extrakt wird in eine wässrige Phase übergeführt und die Organozinnverbindungen werden bei pH=4 zu vollalkylierten Organozinnverbindungen derivatisiert (Ethylierung). Nach Extraktion mit i-Octan erfolgt die qualitative und quantitative Bestimmung mit GC-MS.

8.5.3 Schwebstoffe

Die Probe wird, um die Schwebstoffe abzutrennen, druckfiltriert. Danach wird der getrocknete, ausgewogene Glasfaserfilter mit Aceton am Soxhlet extrahiert. Der Extrakt wird in eine wässrige Phase übergeführt und die Organozinnverbindungen werden bei pH=4 zu vollalkylierten Organozinnverbindungen derivatisiert (Ethylierung). Nach Extraktion mit i-Octan und anschließender Reinigung über Kieselgel/Florasil erfolgt die qualitative und quantitative Bestimmung mit GC-MS.

**Anmerkung: Mittlerweile gibt es Normen für die Bestimmung von Organozinnverbindungen:*

DIN 38407-13: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 13: Verfahren zur Bestimmung ausgewählter Organozinnverbindungen mittels Gaschromatographie. Ausgabe: 2001-03.

ISO/CD 17353: Water quality - Determination of selected organotin compounds - Gaschromatographic method. Stage Date: 2001-07-01.

ISO/AWI 2316 : Soil quality - Identification and determination of organotin compounds. Stage Date: 2002-04-15.

9 DARSTELLUNG DER UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE

In den Tabellen im Kapitel 10 „Ergebnisse“ wurden auch Kenngrößen wie Minimum, Maximum, Mittelwert und Median angegeben.

Es ist zu beachten, dass Nassschlammproben, entwässerte Schlammproben und kompostierte Klärschlammproben zum gleichen Zeitpunkt, dadurch aber nicht von der gleichen Klärschlamm - Charge genommen wurden.

Alle Messergebnisse wurden in diesem Bericht folgendermaßen gerundet:

Werte < 1 wurden auf 2 Kommastellen gerundet

Werte ≥ 1 und < 10 wurden auf 1 Kommastelle gerundet

Werte ≥ 10 wurden auf ganze Zahlen gerundet

Ausnahme: Bestimmungs- und Nachweisgrenzen wurden auf 3 Kommastellen angegeben.

Zur Darstellung der Kenngrößen in diesem Bericht wurden, wie in der Fachliteratur üblich, der *Median* und der *Mittelwert* sowie die *Minima* und *Maxima* der Messwerte angegeben. Es wurden alle ermittelten Werte berücksichtigt (ohne Ausreißertest).

Nur jene Messreihen wurden zur Berechnung der Kenngrößen herangezogen, bei denen mindestens die Hälfte der Messwerte oberhalb der *Bestimmungsgrenze* lagen. Dabei wurde für Werte, die zwischen der *Bestimmungs-* und *Nachweisgrenze* lagen und daher nicht quantifizierbar waren, die *Nachweisgrenze* eingesetzt. Substanzen, die nicht nachweisbar waren (n.n.), wurden bei der Berechnung gleich null gesetzt.

Ergebnisse von Proben, die nicht auswertbar waren, wurden mit n.a. bezeichnet.

10 ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNGEN

10.1 Übersicht über Analyten, Matrix und Publikationen

Tabelle 7: Übersicht über Analyten, Matrix und Publikationen.

MBT	DBT	TBT	TTBT	MHT	DHT	DPT	TPT	Matrix	Publikation
x	x	x						Klärschlamm	FÜRHACKER et al. (1999)
x	x	x						Abwasser	FÜRHACKER et al. (1999)
		x					x	Fließwasser	BMLFUW & UBA (2001)
x	x	x	x			x	x	Fließwasser	BMLFUW & UBA (2001)
		x					x	Fließwasser	KRAUSS-KALWEIT (2000)
x	x	x		x	x	x	x	Sediment	KRAUSS-KALWEIT (2000)
x	x	x		x	x	x	x	Fließwasser	UMWELTBUNDESAMT (1999a u. b)
x	x	x	x			x	x	Klärschlamm	UMWELTBUNDESAMT (2000)
x	x	x		x	x	x	x	Schwebstoffe	UMWELTBUNDESAMT (1999a u. b)
x	x	x	x			x	x	Klärschlamm	UMWELTBUNDES-AMT, (2001)
x	x	x	x			x	x	Sedimente/ Schlick	Vorarlberg/Bodensee: Bericht in Ausarbeitung
x	x	x						Fließwasser	Jonit Danube Survey: Bericht in Ausarbeitung
x	x	x						Schwebstoffe	Jonit Danube Survey: Bericht in Ausarbeitung
x	x	x						Sediment	Jonit Danube Survey: Bericht in Ausarbeitung

10.2 Zu- und Ablaufwasser von Kläranlagen; Schwebstoffe

10.2.1 Vergleich belasteter Abwässer aus unterschiedlicher Herkunft im Einzugsgebiet einer Kläranlage mit ländlichem und kleinstädtischem Einzugsbereich (1996)

In einer Untersuchung des Inst. f. Wasserversorgung, Gewässerökologie und Abfallwirtschaft (BOKU, Wien) in Kooperation mit dem Umweltbundesamt Wien, wurde das Vorkommen von Organozinnverbindungen in Abwässern unterschiedlicher Herkunft beleuchtet, sodass die Belastungspfade grob abgeschätzt werden konnten (FÜRHACKER et al., 1999).

Die Abwässer stammen von industriellen (Holz und Metall verarbeitende Industrie, Papierfabrik), gewerblichen (Textilreinigungsbetrieb, Hühnerverwertungsanlage), kommunalen (Krankenhaus und öffentliche Kläranlagen) und privaten (Wohngegend I und II) Einleitern.

Im Kläranlagenzulauf (Mischkanal) sind die Abwässer der beprobten sowie anderer Einleiter zusammengefasst.

Es wurden Wochenmischproben untersucht. Das Abwasser wurde während einer Periode von fünf Monaten in vier Probserien entnommen. Zusätzlich wurden bei zwei Serien die Krankenhausabwässer mituntersucht. Vom Zu- und Ablauf der Kläranlage wurden je sieben Proben analysiert.

Tabelle 8: MBT, DBT und TBT-Min./Max.-Gehalte in den Abwasserproben aus industriellen, gewerblichen, kommunalen und privaten Abwasserpfaden.

Einzeleinleiter / Kläranlage	Dim.	MBT-Kation	DBT-Kation	TBT-Kation
NG/BG	µg/l	0,017/0,033	0,020/0,040	0,023/0,045
Einzeleinleiter				
Holz- und Metallverarbeitung	µg/l	0,04 – 1,4	n.n. - 11	n.n. - 3
Chemische Industrie ¹	µg/l	0,17 - 0,83	0,35 - 2,3	0,92 - 3,6
Krankenhaus	µg/l	< BG - 0,04	n.n.	n.n. - < BG
Papierherstellung	µg/l	n.n. - 0,04	n.n.	n.n. - < BG
Großwäscherei ¹	µg/l	0,30 - 2,6	0,06 - 1,2	0,05 - 0,1
Lebensmittelverarbeitung	µg/l	0,04 - 0,37	n.n. – 0,06	n.n. - 0,06
Wohngegend I	µg/l	0,04 - 0,11	n.n. - 0,06	n.n. - 0,11
Wohngegend II	µg/l	0,08 - 0,12	n.n. - 0,07	n.n. - 0,09
Kläranlage				
Zulauf (Mischkanal)	µg/l	0,05 - 0,16	n.n. - 0,06	n.n. - 0,05
Ablauf	µg/l	n.n. - 0,05	n.n. - 0,04	n.n. - 0,05

¹: Fettdruck: Einzeleinleiter mit deutlich höheren Belastungen im Vergleich zum Zulauf (Mischkanal)

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass die Branchen „Holz/Metall“, „Chemie“ und „Textilreinigung“ die höchsten Belastungen an zinnorganischen Verbindungen aufwiesen. Die Emissionen des Holz und Metall verarbeitenden Betriebes zeigten besonders starke Schwankungen in den TBT- und DBT-Konzentrationen. Im Abwasser der Papierindustrie war nur MBT über der BG nachweisbar (FÜRHACKER et al., 1999).

Die genannten Branchen stellen bevorzugte Anwendungsgebiete von Zinnorganika dar. Triorganische Zinnverbindungen werden im Holzschutz (z. B. Bis-Tributylzinnoxid, Tributylzinn-naphthenat) und in Antifoulingfarben eingesetzt, im Bereich „Chemie“ zur bioziden Ausrüstung von Silikondichtmassen, Dachbahnen, als Hilfsreagenz bzw. Synthesehilfsmittel, zur Polymerherstellung und als Topfkonserverier in Lacken und Farben verwendet. Im Bereich „Textilreinigung“ könnten Belastungen auf die biozide Ausrüstung von Bekleidungsgegenständen und auf kunststoffbeschichtete Textilien zurückzuführen sein.

Mono- und Diorganozinnverbindungen werden als PVC-Stabilisatoren und Kunststoff-Katalysatoren, in der Kataphorese (Grundlackierung), zur Herstellung bestimmter Kleb- und Dichtstoffe sowie zur Glasvergütung eingesetzt.

In den Zu- und Ablaufwasserproben der Kläranlage waren die Konzentrationen der Zinnorganika weitgehend gleich und lagen im Konzentrationsbereich der Branchen „Wohngegend I und II bzw. „Papierfabrik“.

10.2.2 Hormonell wirksame Substanzen im Zu- und Ablauf von österreichischen Kläranlagen (UMWELTBUNDESAMT, 1999b)

17 kommunale Kläranlagenbetreiber und 3 Industriebetriebe mit eigenen Kläranlagen erklärten sich bereit, an diesem UBA-Projekt teilzunehmen. Im Labor wurden die 2 Stunden-Proben mengenproportional vereinigt und filtriert.

Die höchste gemessene TBT-Konzentration im Zulauf der untersuchten Kläranlagen betrug 20 ng/l. In 8 von 17 Zulaufproben war TBT über der BG von 10 ng/l detektierbar. TBT konnte weiters viermal über der Bestimmungsgrenze von 10 ng/l (mit einem Max. von 14 ng/l) auch im Ablaufwasser der Kläranlagen nachgewiesen werden.

MBT war die im Ablaufwasser am häufigsten gefundene Organozinnverbindung. 5 von 17 Proben lagen über der Bestimmungsgrenze von 10 ng/l. Die maximale Konzentration dieser Verbindung im Abwasser der Kläranlagen betrug 19 ng/l.

Im Schwebstoffanteil (Filterkuchen) von ca. 40 % der untersuchten Proben wurde TBT oberhalb der BG (BG sind je nach Probe variabel) detektiert. TBT war im Schwebstoff die dominierende Substanz mit einem Maximum von 486 µg/kg TS (BG für diese Probe: 262 µg/kg TS).

DBT war weniger häufig - in ca. 20 % aller Proben - quantifizierbar. Zwei DBT-Werte waren jedoch sehr hoch und lagen im Bereich > 1.800 µg/kg TS. MBT konnte hingegen nur mehr in einer Probe (26,8 µg/kg TS) über der BG von 18,9 µg/kg TS nachgewiesen werden.

Die Zinnorganika Diheptylzinn (DHT), Diphenylzinn (DPT) und Triphenylzinn TPT waren in den Schwebstoffproben, bis auf eine Ausnahme, nicht nachweisbar (NG variabel, jeweils abhängig von der Probe).

Tabelle 9: Organozinnverbindungen in filtrierten Proben von österreichischen Kläranlagenzu- und -abläufen (n = 17).

KA-Zulauf (n = 17)	Dim.	Min.	Max.	MW	Median
Monobutyl-Sn-Kation	ng/l	n.n.	29	11	17,5
Dibutyl-Sn-Kation	ng/l	n.n.	31	11	18,1
Tributyl-Sn-Kation	ng/l	n.n.	20	14	13,7
Heptyl-Sn-Kation	ng/l	n.n.	n.n.	-	-
Diheptyl-Sn-Kation	ng/l	n.n.	n.n.	-	-
Diphenyl-Sn-Kation	ng/l	n.n.	n.n.	-	-
Triphenyl-Sn-Kation	ng/l	n.n.	n.n.	-	-
KA-Ablauf (n = 17)					
Monobutyl-Sn-Kation	ng/l	n.n.	19	5	8
Dibutyl-Sn-Kation	ng/l	n.n.	23	-	7,3
Tributyl-Sn-Kation	ng/l	n.n.	14	5	6,5
Heptyl-Sn-Kation	ng/l	n.n.	13	-	13
Diheptyl-Sn-Kation	ng/l	n.n.	n.n.	-	-
Diphenyl-Sn-Kation	ng/l	n.n.	n.n.	-	-
Triphenyl-Sn-Kation	ng/l	n.n.	< 10	-	5

Bei einem n-Octanol/Wasser - Verteilungskoeffizienten $\log K_{ow}$ von 3,2 – 3,8 für TBT und einer relativen Löslichkeit von 8 - 10 mg/l ist anzunehmen, dass der Hauptanteil der TBT-Menge im Wasser partikulär, also im Schwebstoffanteil gebunden vorliegt. Die vorliegenden Messungen des UBA mit filtrierten und unfiltrierten Proben bestätigen dies.

10.2.3 Abwasseruntersuchungen in der Pilotkläranlage Entsorgungsbetriebe Simmering (EbS) (UMWELTBUNDESAMT, 2000)

MBT, DBT und TBT waren die dominierenden Substanzen im Zu- und Ablaufwasser der Pilotkläranlage. Diese Ergebnisse belegen weitgehend die bisher erhobenen Befunde des Umweltbundesamtes.

Die Konzentrationen von TBT im Zu- und Ablaufwasser der Pilotkläranlage lagen immer unter der BG von 6 ng/l. MBT und DBT waren mit Max.-Werten von 23 bzw. 10 ng/l im Ablauf der Pilotkläranlage bestimmbar, wobei die Werte im Ablauf höher waren als im Zulauf. Es sei an dieser Stelle nochmals betont, dass es sich um filtrierte Proben handelt.

Mono- und Diorganozinnverbindungen werden vor allem als Kunststoffstabilisatoren und Katalysatoren eingesetzt. Eine Belastung des KA-Zulaufes mit diesen Verbindungen ist offensichtlich. Die höheren MBT- und DBT-Konzentrationen im Ablauf (3. und 4. Probe) sind wegen der geringen Probenzahl schwer interpretierbar, könnten aber auf mögliche Remobilisierungsphänomene aus der Schwebstoff-/Klärschlammatrix hindeuten.

DPT, TBT, MHT und DHT konnten in dieser Untersuchung nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 10: Messwerte (*filtrierte Proben*) der Organozinnverbindungen in der EbS-Pilotkläranlage ($n = 4$).

Zulauf/ Ablauf ¹	Dim.	Mono- butyl-Sn- Kation	Dibutyl- Sn- Kation	Tributyl- Sn- Kation	Diphe- nyl-Sn- Kation	Tri- phenyl- Sn- Kation	Mono- heptyl- Sn- Kation	Diheptyl- Sn- Kation
NG	ng/l	4	3	3	3	3	5	3
BG	ng/l	8	6	6	5	5	10	6
Zulauf 1	ng/l	< BG	< BG	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ablauf 1	ng/l	< BG	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Zulauf 2	ng/l	< BG	7	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ablauf 2	ng/l	< BG	< BG	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Zulauf 3	ng/l	8	< BG	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ablauf 3	ng/l	23	10	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Zulauf 4	ng/l	8	< BG	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ablauf 4	ng/l	10	< BG	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

¹ Die Zahlenangaben beziehen sich auf die verschiedenen Probenahmedurchgänge ($n = 4$)

10.3 Klärschlamm

Klärschlammuntersuchungen über zinnorganische Verbindungen liegen z. B. von KALBFUS & STADLER (1989) aus Deutschland und von FENT et al. (1991) aus der Schweiz vor. Die durchschnittlichen Belastungen von Klärschlämmen an Organozinnverbindungen liegen unter 1 mg/kg TS. Bei einer Untersuchung von Brandenburger Klärschlämmen (Deutschland) wurde eine permanent Belastung (Höchstwert: 9,8 mg/kg TS) mit Tributylzinn festgestellt (SCHNAAK et al., 1995).

10.3.1 Klärschlamm/Faulschlamm aus einer Kläranlage mit ländlichem und kleinstädtischem Einzugsbereich (1996)

Tabelle 11: Butylzinnorganische Verbindungen im Klärschlamm (*lyophilisiert und ungemahlen*) der KA ($n = 3$).

Probe /Nr.	Dim.	Monobutyl-Sn- Kation	Dibutyl-Sn-Kation	Tributyl-Sn-Kation
NG	mg/kg TS	0,012	0,005	0,006
BG	mg/kg TS	0,025	0,012	0,014
Klärschlamm 1	mg/kg TS	0,035	0,068	0,072
Klärschlamm 2	mg/kg TS	0,028	0,055	0,068
Klärschlamm 3	mg/kg TS	< BG	0,039	0,053

Die Ergebnisse dieser orientierenden Untersuchung belegen, dass in lyophilisiertem Klärschlamm zinnorganische Verbindungen nachweisbar sind und auch in diesem Medium angereichert werden. Die MBT-Konzentrationen lagen im Bereich um 0,025 mg/kg TS, die DBT-Analysenwerte im Bereich von 0,04 bis 0,07 mg/kg TS. Die TBT-Konzentrationen in den beprobten Klärschlämmen waren mit einem Mittel von 0,065 mg/kg TS am höchsten.

Aus den Resultaten der Indirekteinleiter in diese Kläranlage (siehe Kapitel 10.2.1) ist zu ersehen, dass insbesondere die Branchen „Chemie“, „Textilreinigung“ und „Holz/Metall“ durch erhöhte TBT-Konzentrationen auffielen. Ob die TBT-Belastungen der untersuchten Klärschlammproben hauptsächlich durch diese Industrie- und Gewerbebranchen verursacht wurden ist nicht eindeutig verifizierbar. Ein Teil der Fracht der Organozinnverbindungen kann auch aus dem Haushaltsbereich stammen (FÜRHACKER et al., 1999).

10.3.2 Klärschlammuntersuchungen in der Pilotkläranlage Entsorgungsbetriebe Simmering (EbS) (UMWELTBUNDESAMT, 2000)

Die 1980 in Betrieb genommene Hauptkläranlage Wien (HKA) ist als teilbiologische Anlage für gegenwärtig 2,5 Mio. Einwohnergleichwerte (EGW₆₀) ausgelegt. Wegen einer erforderlichen Neudimensionierung der Kläranlage durch eine Einwohnerzunahme im Einzugsgebiet und neuer gesetzlicher Regelungen sind eine verfahrenstechnische Umstellung und wesentliche bauliche Veränderungen der Hauptkläranlage Wien notwendig. Durch eine Pilotkläranlage sollen die optimalen Bedingungen für den Betrieb der neuen, erweiterten Hauptkläranlage ermittelt werden.

Die Magistratsabteilung 22 (Umweltschutz) der Stadt Wien initiierte eine umfassende Untersuchung der Pilotkläranlage der Hauptkläranlage Wien. Die dazu erforderlichen Abwasser- und Klärschlammuntersuchungen wurden von den Labors des Umweltbundesamtes, der Hauptkläranlage Wien, der MA 22 (Umweltschutz), und der MA 15 (Umweltmedizin) der Stadt Wien vorgenommen. Die Koordination der Studie erfolgte durch das Umweltbundesamt.

Die MBT- und DBT-Konzentrationen konnten in drei Klärschlammproben zwischen 0,12 und 0,16 mg/kg TS bzw. 0,08 und 0,11 mg/kg TS ermittelt werden. TBT wurde nur bei der 2. Probenahme in der 1. Stufe (0,19 mg/kg TS) und TTBT bei beiden Probenahmen in der ersten Stufe (0,1 bzw. 0,09 mg/kg TS) gefunden. Die Organozinn-Konzentrationen der Klärschlammproben lagen somit ebenfalls durchwegs unter 1 mg/kg TS.

Tabelle 12: Messwerte der Klärschlammproben der Organozinnverbindungen in der EbS-Pilotkläranlage (n = 4).

Parameter	NG	BG	Dim.	1. Stufe	2. Stufe	1. Stufe	2. Stufe
				Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4
Monobutyl-Sn-Kation	0,005	0,010	mg/kg TS	0,12	0,14	0,16	< BG
Dibutyl-Sn-Kation	0,035	0,07	mg/kg TS	0,09	0,08	0,11	< BG
Tributyl-Sn-Kation	0,025	0,05	mg/kg TS	n.n.	n.n.	0,19	n.n.
Tetrabutyl-Sn	0,025	0,05	mg/kg TS	0,1	n.n.	0,09	n.n.

10.3.3 Hormonell wirksame Substanzen in Klärschlämmen (UMWELTBUNDESAMT, 2001)

Das Umweltbundesamt untersuchte bereits 1998 die Zu- und Abläufe von österreichischen Kläranlagen auf ihre Belastung mit einigen Xenohormonen (siehe Kapitel 10.2.2). Als Leit-substanzen wurden Stoffe mit östrogenem und androgenem Wirkungspotenzial ausgewählt.

In dieser Untersuchung wurden verschiedene Klärschlammarten (Nassschlamm, entwässerter Klärschlamm, kompostierter Klärschlamm) derselben Kläranlagen auf ihre Gehalte an diesen Leitsubstanzen analysiert. Bei den meisten dieser Kläranlagen erfolgt eine anaerobe Schlammstabilisierung.

Soweit es die Probenzahl zulässt, wird ein direkter Vergleich von Nassschlamm, entwässer-tem Schlamm und kompostiertem Klärschlamm getroffen.

Es ist zu beachten, dass Nassschlammproben, entwässerte Schlammproben und kompos-tierte Klärschlammproben zum gleichen Zeitpunkt, dadurch aber nicht von der gleichen „Klärschlamm – Charge“ genommen wurden.

Tabelle 13: Übersicht der Min./Maxwerte der analysierten Organozinnverbindungen in Klärschlämmen österreichischer Kläranlagen (entwässerter Schlamm: n = 17; Nassschlamm: n = 4; kompos-tierter Schlamm: n = 2).

Organozinnver- bindungen	Dim.	NG/BG	entwässerter Schlamm Min./Max.	Nassschlamm Min./Max.	kompostierter Schlamm Min./Max.
Monobutyl-Sn- Kation	mg/kg TS	0,070 / 0,135	n.n. – 0,53	n.n. – 0,27	< BG – < BG
Dibutyl-Sn-Kation	mg/kg TS	0,040 / 0,090	n.n. – 2,0	n.n. – 0,39	n.n. – n.n.
Tributyl-Sn-Kation	mg/kg TS	0,040 / 0,090	n.n. – 0,09	n.n. – n.n.	n.n. – n.n.
Tetrabutyl-Sn	mg/kg TS	0,045 / 0,090	n.n. – n.n.	n.n. – n.n.	n.n. – n.n.

10.3.3.1 Untersuchungsergebnisse – entwässerter Schlamm

Tabelle 14: Kenngrößen der Organozinnverbindungen im entwässerten Schlamm.

Entwässerter Schlamm	Anzahl der Proben > BG	Dim.	Min.	Max.	Median	MW
Monobutyl-Sn- Kation	13	mg/kg TS	n.n.	0,53	0,20	0,24
Dibutyl-Sn- Kation	13	mg/kg TS	n.n.	2,0	0,17	0,28
Tributyl-Sn- Kation	1	mg/kg TS	n.n.	0,09	-	-

Monobutylzinn und Dibutylzinn konnten in 13 von 17 untersuchten Proben über den Bestimmungsgrenzen nachgewiesen werden. Das Maximum für Monobutylzinn lag bei 0,53 mg/kg TS, es wurde ein Mittelwert von 0,24 mg/kg TS errechnet. Für Dibutylzinn betrug der Maximalwert 2,0 mg/kg TS und der Mittelwert 0,28 mg/kg TS.

Tributylzinn konnte nur in einer entwässerten Schlammprobe mit einem Wert von 0,090 mg/kg TS ermittelt werden. Tetrabutylzinn war im entwässerten Schlamm nicht nachweisbar.

10.3.3.2 Untersuchungsergebnisse – Nassschlamm

Tabelle 15: Kenngrößen der Organozinnverbindungen im Nassschlamm (n=4).

Nassschlamm	Anzahl der Proben > BG	Dim.	Min.	Max.
Monobutyl-Sn-Kation	2	mg/kg TS	n.n.	0,27
Dibutyl-Sn-Kation	3	mg/kg TS	n.n.	0,39
Tributyl-Sn-Kation	0	mg/kg TS	n.n.	n.n.
Tetrabutyl-Sn	0	mg/kg TS	n.n.	n.n.

Im Nassschlamm wurde in zwei von vier Proben Monobutylzinn und in drei Proben Dibutylzinn quantifiziert. Das Maximum für Monobutylzinn lag bei 0,27 mg/kg TS, für Dibutylzinn bei 0,39 mg/kg TS. Tributylzinn und Tetrabutylzinn waren im Nassschlamm nicht nachweisbar.

10.3.3.3 Untersuchungsergebnisse – kompostierter Klärschlamm

In allen Proben waren DBT, TBT und TTBT nicht nachweisbar. Die Analysenwerte von MBT lagen im Bereich < BG.

In den Klärschlammproben waren MBT und DBT am häufigsten nachweisbar. TBT konnte in dieser Studie nur in einer entwässerten Schlammprobe mit einem Wert von 0,09 mg/kg TS nachgewiesen werden.

10.4 Oberflächengewässer

10.4.1 Fließgewässeruntersuchung im Rahmen des Projektes „Hormonell wirksame Substanzen in Kläranlagen und Fließgewässern“ (UMWELTBUNDESAMT, 1999a)

In diesem Projektvorhaben des Umweltbundesamtes wurden Oberflächengewässer auf hormonell wirksame Substanzen untersucht. 17 Probenahmestellen in verschiedenen Fließgewässern wurden österreichweit für eine repräsentative Auswahl herangezogen. In folgenden Flüssen wurden Stichproben genommen: Donau, Drau, Enns, Glan, Inn, Koblacher Kanal, Mur, Saifenbach, Saalach, Salzach, Traisen, Traun, Wulka, Ybbs und Ziller.

Organozinnverbindungen (n = 38) waren nur vereinzelt über der NG von 5 ng/l detektierbar. Eine Ausnahme bildete die Verbindung MBT, die mit einem Spitzenwert von 14 ng/l in einer Wasserprobe aus der Donau quantifiziert werden konnte.

10.4.2 Erhebung der Wassergüte gemäß Hydrographiegesetz: Fließgewässer Österreich

10.4.2.1 Untersuchungsprogramm 1997/1998

121 Proben aus verschiedenen österreichischen Flüssen wurden - im Rahmen einer Erhebung der Wassergüte gemäß Hydrographiegesetz - auf TBT- und TPT-Belastungen untersucht.

Anhand von Stichproben (1-3 Proben pro Probenahmestelle) wurde über einen kontinuierlichen Jahresgang auch eine eventuelle jahreszeitliche Schwankungsbreite der Befunde bei der Auswertung der Daten berücksichtigt.

In allen analysierten Proben lagen, bis auf eine Ausnahme, die TBT- und TPT-Konzentrationen unterhalb der NG von 4 ng/l. Ein einzelner TBT-Wert (Donau: Abwinden-Asten) lag im Bereich zwischen NG und BG (< 8 ng/l).

10.4.2.2 Untersuchungsprogramm 1999/2000

In einer weiteren Untersuchungsreihe wurden 114 Proben aus verschiedenen österreichischen Flüssen, wieder im Rahmen der Erhebung der Wassergüte gemäß Hydrographiegesetz, auf MBT-, DBT-, TBT-, TTBT-, DPT- und TPT-Belastungen untersucht.

Tabelle 16: Übersicht der Messstellen mit Zinnorganika-Konzentrationen > NG.

Messstelle / Bezeichnung	Dim.	Mono- butyl-Sn- Kation	Dibutyl- Sn-Kation	Tributyl- Sn-Kation	Tetrabu- tyl-Sn	Diphenyl- Sn-Kation	Triphenyl- Sn-Kation
NG	ng/l	4	4	4	4	4	4
BG	ng/l	8	8	8	8	8	8
March/Marchegg I	ng/l	n.n.	< 8	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
March/Marchegg II	ng/l	n.n.	< 8	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Donau/Wolfs- thal I	ng/l	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Donau/Wolfs- thal II	ng/l	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< 8
Salzach- Inn/Überackern I	ng/l	< 8	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Salzach- Inn/Überackern II	ng/l	n.n.	< 8	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Donau/ Abwin- den Asten	ng/l	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< 8

TBT, TTBT und DPT konnten in diesem Untersuchungsprogramm nie über der NG von 4 ng/l detektiert werden. Einzelfunde von MBT, DBT und TPT im Bereich der NG < BG und ein DBT-Wert > BG (Donau/Wolfsthal) weisen doch auf eine gewisse Hintergrundbelastung mit zinnorganischen Verbindungen an diesen Messstellen hin.

Fließgewässer-Belastungen von MBT und DBT könnten direkt durch die Anwendung dieser zinnorganischen Verbindungen als Stabilisatoren und Katalysatoren in Kunststoffen, durch den Abbau von TBT-Verbindungen aus Antifouling-Anstrichen bzw. durch Remobilisierungssphänomene aus dem Sediment verursacht werden.

Die Einzelfunde von TPT sind möglicherweise auf eine Belastung von Oberflächengewässern durch die landwirtschaftliche Anwendung von Triphenylzinnverbindungen zurückzuführen.

Es wäre wünschenswert, die auffälligen Messstellen mit einer monatlichen Probenahme und mit niedrigeren NG/BG nochmals zu untersuchen.

10.5 Sedimente und Schlick

Antifouling-Anstriche können lokal zu Wasserbelastungen mit Organozinnverbindungen führen. Jahreszeitliche Schwankungen von TBT wurden insbesondere in Hafenbereichen beobachtet - mit Konzentrationsspitzen im Frühsommer. Im „freien Wasserkörper“ sind durch den höheren Wasseraustausch die Belastungswerte sowohl im Wasser als auch im Sediment weitaus geringer. Im Gegensatz zum Kompartiment Wasser sind in den Sedimenten keine allzu großen jahreszeitlich bedingten Schwankungen bei den Einträgen zu beobachten. Die Organozinnkonzentrationen sind hier relativ konstant.

Sind ausschließlich die Abbauprodukte DBT und/oder MBT im Sediment nachweisbar, so ist zu vermuten, dass kein oder kaum „Zuwachs“ an TBT stattfindet. Zusätzlich ist die Anreicherung

zung des TBT abhängig von der Sedimentzusammensetzung, d. h. der Korngröße und der stofflichen Beschaffenheit, insbesondere vom organischen Sedimentanteil.

10.5.1 Sediment und Schlick aus dem Bodensee

Als Voralpensee, umgeben von Freizeit- und Erholungsgebieten, wird der Bodensee vielfältig genutzt. Seine Bedeutung als Sportbootrevier wird deutlich an Hafenanlagen in Deutschland (z. B. Friedrichshafen), Schweiz (z. B. Altenrhein) und Österreich (Bregenz, Fußach, Hard, Höchst, Gaißau, Lochau). Gleichzeitig dient der See als Trinkwasserreservoir für die angrenzenden Ballungsgebiete. Die „Internationale Gewässerschutzkommission für den Bodensee“ (IGKB) hat bereits 1987 ein generelles Verbot für biozidhaltige Antifoulings erlassen (BODENSEE-STIFTUNG, 2000). Im gesamten Bundesgebiet wurde die Verwendung von Antifoulings, die zinnorganische Stoffe enthalten, durch die Verordnung BGBl. Nr. 577/1990 geregelt.

Aus dem österreichischen Teil des Bodensees wurden vom *Umweltinstitut des Landes Vorarlberg** gesiebte Sedimentproben im Bereich von Hafengebieten entnommen. Die Probenahme erfolgte in den Jahren 1999 und 2000. Die Referenzproben (n = 5) stammen nicht direkt aus dem jeweiligen Hafenbereich, sondern aus der dem Hafen vorgelagerten Flachwasserzone.

Pro Hafen wurde eine repräsentative Fläche rasterförmig beprobt. Je nach Hafengröße bzw. Sedimentbedingung wurden durch ca. 15-20 Einstiche im Sediment mittels Corer (Fa. Uwttec, Plexiglaszylinder) die obersten 5 cm der Sedimentschicht gezogen. Die Einzelproben wurden vor Ort zu Mischproben vereinigt, gekühlt ins Labor gebracht und anschließend mittels Nasssiebung < 63 µm gesiebt.

Dieser Schluffanteil wurde eingefroren und lyophilisiert. Nach der Gefriertrocknung wurden die Proben homogenisiert und analysiert, bzw. zur weiteren Analytik an das UBA Wien versandt.

* *Quelle*: Christoph Scheffknecht (Umweltinstitut Vorarlberg, Abteilung Umweltanalytik); persönliche Mitteilung.

10.5.1.1 Hafensedimentproben

In 13 von 16 Hafensedimentproben konnte TBT > BG analysiert werden. Die TBT-Gehalte lagen im Bereich von nicht nachweisbar bis 245 µg/kg TS. MBT und DBT waren ebenfalls häufig detektierbar, mit einem Median (n = 16) von 18,5 bzw. 28,5 µg/kg TS.

Die Belastungen der Sedimentproben mit DPT (Median: 3 µg/kg TS) und TPT (Median: 7,5 µg/kg TS) waren deutlich geringer. TTBT konnte nicht nachgewiesen werden.

In den meisten Referenzproben konnten Zinnorganika nicht gefunden werden, mit Ausnahme der Referenzproben 1 und 5 (MBT: 2/< BG µg/kg TS; DBT; < BG/n.n. µg/kg TS).

Tabelle 17: Kenngrößen und Referenzwerte der Zinnorganika in Hafensedimentproben (n = 16) aus dem Bodensee (Vorarlberg).

Referenz / Kenngrößen	Dim.	Mono-butyl-Sn-Kation	Dibutyl-Sn-Kation	Tributyl-Sn-Kation	Tetra-butyl-Sn	Diphenyl-Sn-Kation	Triphenyl-Sn-Kation
NG	µg/kg TS	1	1	1	1	2	2
BG	µg/kg TS	2	2	2	2	3	3
Referenz 1	µg/kg TS	2	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Referenz 2	µg/kg TS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Referenz 3	µg/kg TS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Referenz 4	µg/kg TS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Referenz 5	µg/kg TS	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Min.	µg/kg TS	n. n.	n. n.	n. n.	-	n. n.	n. n.
Max.	µg/kg TS	74	187	245	-	23	55
MW (n = 16)	µg/kg TS	21,9	40,5	62,9	-	4,7	13,1
Median (n = 16)	µg/kg TS	18,5	28,5	45	-	3	7,5

10.5.1.2 Schlickproben

Es handelt sich beim Probeort um einen Hafen am Bodensee, mit vorwiegend kleineren Freizeit- und Sportbooten und intensiver Nutzung. Die Wassertiefe betrug hier nur wenige Zentimeter. Auffallend sind die unterschiedlichen Zinnorganika-Werte der zwei Probenahmestellen „Hauptkanal Ost und West“.

Die Ergebnisse der Schlickproben (n = 8) zeigten, dass auch in diesen Proben TBT dominiert, mit Gehalten zwischen 18 – 72 µg/kg TS. Die DBT-Konzentrationen bewegten sich im Bereich von 12 – 47 µg/kg TS. Für MBT wurden die geringsten Konzentrationen der Butylzinnorganika gefunden, mit einem Maximum von 31 µg/kg TS. DPT und TPT konnte nur in einer Probe (TPT: 8 µg/kg TS) über der BG analysiert werden.

Tabelle 18: Zinnorganikakonzentrationen in Hafen-Schlickproben (n = 8) aus dem Bodensee (Vorarlberg). H = Hauptkanal; SK = Seitenkanal; S/N = Süd/Nord; O/W = Ost/West.

Probeort	Dim.	Monobutyl-Sn-Kation	Dibutyl-Sn-Kation	Tributyl-Sn-Kation	Diphenyl-Sn-Kation	Triphenyl-Sn-Kation
NG	µg/kg TS	3	3	3	3	3
BG	µg/kg TS	7	7	7	7	7
HK O/W	µg/kg TS	< BG/22	12/28	18/65	n.n.	n.n./8
SK1 S/N	µg/kg TS	9/12	24/22	35/35	n.n.	n.n.
SK2 S/N	µg/kg TS	24/31	36/47	60/72	n.n.	n.n.
SK3 S/N	µg/kg TS	26/24	34/31	52/57	n.n.	n.n.

10.5.2 Sedimente: Messfahrt des Mess- und Untersuchungsschiffes „MS Burgund“ auf dem österreichischen Teil der Donau

Während der Messfahrt der MS Burgund im Mai/Juni 1998 wurden Flusssedimente entnommen. Die Analyse erfolgte auf zinnorganische Verbindungen (Butyl-, Heptyl- und Phenylzinn) im Sediment-Anteil < 40 µm.

Im österreichischen Teil der Donau wurden an folgenden Stellen Sedimentproben genommen:

- Unterwasser der Schleuse Jochenstein (Fluss-km 2.204)
- Oberwasser der Schleuse Aschach (Fluss-km 2.165)
- Oberwasser der Schleuse Abwinden-Asten (Fluss-km 2.120)
- Oberwasser der Schleuse Greifenstein (Fluss-km 1.950)

Tabelle 19: Zinnorganische Verbindungen in Sedimentproben aus dem österreichischen Teil der Donau (µg/kg TS).

Probenahme-stelle	Dim.	Monobutyl-Sn-Kation	Dibutyl-Sn-Kation	Tributyl-Sn-Kation	Diphenyl-Sn-Kation	Triphenyl-Sn-Kation
NG	µg/kg TS	9	6	6	8	7
BG	µg/kg TS	18	11	12	16	14
Jochenstein	µg/kg TS	< BG	18,2	15,7	n.n.	< BG
Aschach	µg/kg TS	< BG	< BG	14,3	n.n.	n.n.
Abwinden/Asten	µg/kg TS	< BG	< BG	14,3	n.n.	n.n.
Greifenstein	µg/kg TS	< BG	< BG	< BG	n.n.	< BG

TBT konnte in allen Sedimentproben im Bereich von < BG (BG =12 µg/kg TS) bis max. 15,7 µg/kg TS analysiert werden.

Die Sediment-Konzentrationen von MBT und DBT lagen unter der BG von 18 bzw. 11 µg/kg TS. Eine Ausnahme war die „Probe Jochenstein“ mit einem DBT-Gehalt von 18,2 µg/kg TS.

Die Konzentrationen von DPT und TPT lagen unter der jeweiligen NG bzw. BG. Die Heptyl-Zinn-Verbindungen (MHT, DHT) waren im Sediment nicht nachweisbar (NG für MHT: 13 µg/kg TS; NG für DHT: 8 µg/kg TS).

10.5.3 Sedimente: Messfahrt des Mess- und Untersuchungsschiffes „MS Argus“ auf dem österreichischen Teil der Donau

Während der Messfahrt der MS Argus im August 2001 wurden Flusssedimente und Schwebstoffproben entnommen. Die Analyse erfolgte auf butylzinnorganische Verbindungen (TBT, DBT, MBT) im Sediment-Anteil < 63 µm.

Im österreichischen Teil der Donau wurden an folgenden Stellen Sedimentproben genommen:

- Engelhartzell (Fluss-km 2.202)
- Oberwasser Schleuse Aschach (Fluss-km 2.165)
- Oberwasser Schleuse Abwinden-Asten (Fluss-km 2.120)

- Oberwasser Schleuse Wallsee (Fluss-km 2.095)
- Oberwasser Ybbs-Persenbeug (2.061)
- Oberwasser Schleuse Greifenstein (Fluss-km 1.950)
- Klosterneuburg unter der Donaufähre (Fluss-km 1.942)
- Schwechat-Mündung (Fluss-km 1.913)
- Wildungsmauer-Flusspolizeistation (Fluss-km 1.895)
- Hainburg unter der Zollstation (Fluss-km 1.884)

Tabelle 20: Butylzinnorganische Verbindungen in Sedimentproben aus dem österreichischen Teil der Donau. (Anmerkung: Es erfolgten in der Regel an einer Probenahmestelle zwei Probenahmen an verschiedenen Lokalisationen (L/R) im Fluss).

Probenahmestelle	Dim.	Tributyl-Sn-Kation	Dibutyl-Sn-Kation	Monobutyl-Sn-Kation
NG	µg/kg TS	2	2	2
BG	µg/kg TS	3	4	4
Engelhartzell L/R	µg/kg TS	6/n.n.	< BG/< BG	< BG/< BG
Aschach L/R	µg/kg TS	6/n.n.	< BG/4	n.n./n.n.
Abwinden-Asten L/R	µg/kg TS	< BG/n.n.	6/5	n.n/BG
Ybbs Persenbeug L/R	µg/kg TS	n.n./n.n.	4/4	n.n./n.n.
Greifenstein L/R	µg/kg TS	n.n./n.n.	5/5	n.n/BG
Klosterneuburg L/R	µg/kg TS	n.n./n.n.	6/4	n.n./n.n.
Schwechat Mündung	µg/kg TS	< BG	n.n.	17
Wildungsmauer L/R	µg/kg TS	4/6	< BG/6	< BG/7
Hainburg	µg/kg TS	4/4	< BG/<BG	< BG/<BG

11 EINSCHÄTZUNG DER BELASTUNGSSITUATION UND RISIKOBEURTEILUNG

Das Vorkommen von zinnorganischen Verbindungen in allen untersuchten Umweltmatrizes deutet auf eine hohe Persistenz und auf ein hohes Akkumulationsvermögen dieser Substanzklasse vor allem im Klärschlamm und in Sedimenten hin.

Bei der Interpretation der Konzentrationen von zinnorganischen Verbindungen in diversen Umweltmedien ist zu beachten, dass die Gehalte dieser Verbindungen von Adsorption, Abbau, Remobilisierungsvorgängen, Bindungsform und Bioverfügbarkeit beeinflusst werden und somit nur das Konzentrationsniveau zum Zeitpunkt der Probenahme widerspiegeln.

11.1 Zu- und Ablaufwasser von Kläranlagen

Im Zulaufwasser der untersuchten Kläranlagen (n = 17) wurde ein maximaler Tributylzinn-Gehalt von 20 ng/l, im Ablaufwasser von 14 ng/l gemessen.

Triphenylzinn (TPT) wurde in den untersuchten Kläranlagenzuläufen und -abläufen nie über der BG von 10 ng/l detektiert. Dies gilt auch für Fließgewässer.

In Kläranlagen werden die Tributyl- und Triphenyl-Verbindungen, aufgrund ihrer hohen Bindungsfähigkeit an Partikel und Huminstoffe, vorwiegend über die mechanische Stufe und den Klärschlamm entfernt. FENT&MÜLLER (1991) berichten von einer TBT-Elimination in Kläranlagen von ca. 98 %.

Die im Ablauf der Kläranlagen gefundenen TBT-Konzentrationen können nur bedingt für eine Risikoabschätzung in Betracht gezogen werden. Der größte Anteil an zinnorganischen Verbindungen gelangt möglicherweise über Schwebstoffe, aber auch über Klärschlamm in die Umwelt.

11.2 Klärschlamm und Sedimente

Im Klärschlamm werden die zinnorganischen Verbindungen angereichert und fast zur Gänze an diesen gebunden. Monobutyl- und Dibutylzinn (MBT-Max.: 0,53 mg/kg TS; DBT-Max.: 2 mg/kg TS), die in 13 von 17 Proben > BG gefunden wurden, sind regelmäßig im Klärschlamm nachweisbar und die dominierenden zinnorganischen Verbindungen. Nur eine Klärschlammprobe (entwässert) von 17 wies einen TBT-Gehalt \geq BG auf, mit einem TBT-Maximalwert von 0,09 mg/kg TS.

Organozinnverbindungen werden überwiegend an Schwebstoff-, Sediment- und Bodenpartikel adsorbiert (> 80 %). Eine massive Anreicherung in Sedimenten und im Klärschlamm ist die Folge. In Klärschlammproben aus 27 verschiedenen Kläranlagen in der Schweiz wurden TBT-Konzentrationen im Bereich von 0,05 bis 0,4 mg/kg TS nachgewiesen (BÄTSCHER et al., 1999). Aus Klärschlammstudien in Deutschland (KALBFUS & STADLER, 1989) und der Schweiz (FENT et al., 1991) geht hervor, dass die durchschnittlichen Belastungen von Klärschlämmen an Organozinnverbindungen kleiner 1 mg/kg TS betragen.

Im Vergleich zur internationalen Literatur liegen die Gehalte der untersuchten Klärschlammproben der Pilotkläranlage EbS etwa in der gleichen Größenordnung. Spitzenwerte über 1 mg/kg TS konnten nicht festgestellt werden. Es ist trotzdem bemerkenswert, dass sowohl MBT und DBT in den Wasser- und Klärschlammproben und darüber hinaus TBT und TTBT im Klärschlamm positiv quantifiziert werden konnten. Es ist zu vermuten, dass der größte

Teil der Organozinnverbindungen über den Klärschlamm oder die Schwebstoffe in die Umwelt gelangt.

Berechnet man Ablauf- und Klärschlammfrachten für Organozinnverbindungen, so kann abgeschätzt werden, dass die fünf bis zehnfache Ablauffracht durch den Klärschlamm aus der Kläranlage entfernt wird (UMWELTBUNDESAMT, 2000).

Klärschlammproben (n = 26/27; Jahre 1989, 1991, 1995) aus der Schweiz ergaben TBT-Konzentrationen von < 0,01 bis 10,3 mg/kg TS (BUWAL/EAWAG, 1999). In Deutschland bewegt sich die durchschnittliche TBT-Klärschlammkonzentration um 0,3 mg/kg TS (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2000). Die Belastung des österreichischen Klärschlammes mit TBT ist somit offensichtlich geringer als in diesen beiden Ländern. In der Literatur angegebene TBT- und TPT-Richtwerte für Böden bewegen sich im Bereich um 1,5 µg/kg TS (SCHENK, 1998).

Triphenylzinn (TPT) und Tetrabutylzinn (TTBT) konnten in den untersuchten Klärschlämmen nur unterhalb der jeweiligen BG gemessen werden. Umwelteinträge von tetraorganischen Zinnverbindungen (TTBT) sind durch unzureichende Abwasserbehandlung bei der Produktion und Weiterverarbeitung anderer zinnorganischer Substanzen denkbar (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2000).

In der Schweiz ergaben sich in Sedimenten des Rheins TBT-Gehalte von 4,9 bis 12,7 µg/kg TS und in Schwebstoffen von 1,7 bis 47,3 µg/kg TS (BUWAL/EAWAG, 1999). Die Sedimentwerte wurden 1995 ermittelt, die Angaben zu den Schwebstoffgehalten stammen aus den Jahren 1995 bis 1997. Der höchste gefundene TBT-Wert im österreichischen Teil der Donau wurde im Jahr 1998 mit 15,7 µg/kg TS detektiert.

Der Maximalwert von TBT in Hafensedimenten aus dem österreichischen Teil des Bodensees betrug 245 µg/kg TS (Mittelwert (n =16): 62,9 µg/kg TS TBT). In der Schweiz (Altenrhein am Bodensee) lagen die TBT-Konzentrationen im Jahr 1997 im Bereich von 39 bis 102 µg/kg TS (BUWAL/EAWAG, 1999).

Nimmt man die Zielvorgabe der ARGE Elbe für Sedimente von 25 µg Sn/kg TS als „normale Hintergrundbelastung“, so liegt der maximale gefundene TBT-Wert in Donausedimenten mit 15,7 µg TBT/kg TS, entspricht 6,44 µg Sn/kg TS (Umrechnungsfaktor TBT⁺ in Sn: 0,41), deutlich darunter.

Prinzipiell ist es problematisch, die in der Literatur veröffentlichten Analysendaten über Gehalte von Zinnorganika in Sedimenten und Klärschlamm miteinander zu vergleichen. Die Angaben können durch Einsatz von vielfältigen Analyseverfahren und durch unterschiedliche Bezugsgrößen (z. B. Frischgewicht/Trockengewicht) teilweise stark differieren.

Aus dem Sediment wird vermutlich ständig TBT remobilisiert und durch den Wasseraustausch entsprechend verdünnt. Diese Remobilisierung von TBT aus dem Sediment beeinflusst vorwiegend den Wasserkörper direkt über „Grund“, jedoch die TBT-Konzentrationen im freien Wasserkörper kaum, wobei sich zwischen Sediment und der darüber liegenden Wasserschicht ein Gleichgewicht einstellen kann.

Zum Teil können daher hohe Konzentrationen an Organozinnverbindungen im Sediment als „Altlast“ angesehen werden, die durch Neueinträge wieder aufgestockt werden. Das Muster der Butylzinnverbindungen im Sediment entspricht in etwa dem im Wasser, das bedeutet: TBT>DBT>MBT, wobei DBT und MBT in ähnlicher Größenordnung vorliegen können. Aufgrund des hohen Anreicherungsfaktors von ca. 10⁵ - 10⁶ ist die Tendenz zur Adsorption von TBT an Sediment dominierend, wobei die Korngröße und der Anteil an organischer Substanz im Sediment keinen Zusammenhang erkennen lassen. Demzufolge werden sich die Gehalte an zinnorganischen Verbindungen in Sedimenten nur langsam minimieren.

11.3 Fließgewässer

Auch die im Rahmen des WGEV-Messprogramms erhobenen TBT-Daten (Parameter-Nr.: F 408) in Fließgewässern ergaben, dass die Werte (n = 312) durchwegs unter der BG von 8 ng/l lagen. Dies gilt auch für das TPT (Parameter-Nr.: F 409).

Aus den bisher vorliegenden Ergebnissen ist zu schließen, dass die Belastung österreichischer Fließgewässer mit Tributyl- und Triphenylverbindungen im Bereich < 10 ng/l liegen. Es ist dabei zu bedenken, dass TBT und TPT überwiegend an Schwebstoffe und im Sediment gebunden vorliegt. Die tatsächliche Konzentration des TBT und TPT in Oberflächengewässern wird daher entscheidend von der Schwebstofffracht beeinflusst sein. Weiters wird auch der Elimination dieser Verbindungen durch Sedimentation eine bedeutende Rolle zukommen. Für eine Risikobeurteilung wären daher zusätzlich analytische Untersuchungen des Schwebstoffanteiles und von Sedimenten (z. B. Hotspot-Untersuchungen in Hafen- und Schleusenanlagen, Staubecken usw.) erforderlich. Für den Bereich der Donau (Messfahrten der Forschungsschiffe Burgund und Argus) liegen bereits Daten vor.

12 SCHLUSSFOLGERUNGEN

In allen untersuchten Medien (Fließgewässer, Fluss- und Hafensedimente, Klärschlamm, Zu- und Abläufe von Kläranlagen) waren die Mono-, Di- und Tributylzinnorganika dominierend.

12.1 Tri-, Di-, und Monobutylzinnverbindungen (TBT, DBT, MBT)

Die TBT-Belastung der Proben aus österreichischen Kläranlagenabläufen waren gering (Max.-Wert: 14 ng/l; Median (n = 16); 6,5 ng/l). Allerdings stammen diese Werte von filtrierten Proben. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Hauptfracht der zinnorganischen Verbindungen über die Schwebstoffe und den Klärschlamm in die Umwelt gelangt (> 80%).

Wasserproben zur Bestimmung von Zinnorganika sollten daher grundsätzlich mit Schwebstoffen analysiert werden, da hinsichtlich der bevorzugten Anreicherung von zinnorganischen Verbindungen an Feststoffe, nur unfiltrierte Proben für eine Gesamtbeurteilung repräsentativ sind. Wünschenswert wäre es, die BG der analytischen Verfahren von Triorganozinnverbindungen für Wasser- und Sedimentproben weiter zu senken, da die NOEC (No observed effect concentration) von aquatischen Invertebraten vorwiegend im Bereich um/unter 10 ng TBT/l liegen. Für TBT wurde z. B. als niedrigster Wert ein 90-d-NOEC von 10 ng/l für Süßwasser-Guppies (*Poecilia reticulata*) ermittelt (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2000). Die niedrigsten endokrinen Wirkschwellen (Imposex-Effekte) für marine Schnecken liegen sogar im Bereich < 1 ng/l TBT.

Als Qualitätsziel (Schadstoffkonzentration ohne nachteilige Wirkung für die Umwelt) für den Süßwasserbereich sollten TBT-Konzentrationen von 0,1 bis 1 ng/l Wasser bzw. 1 µg/kg TS Sediment angestrebt werden. Die IKSR (Internationale Kommission zum Schutz des Rheins) hat als Zielvorgabe für TBT auf 1 ng/l festgelegt. In den österreichischen Fließgewässern liegen die TBT-Konzentrationen fast durchwegs im Bereich bzw. unter der Nachweisgrenze von 4 ng/l. Es kann aus den vorliegenden Daten angenommen werden, dass die Belastungen der untersuchten Fließgewässer mit TBT gering sind. Ob das anzustrebende Qualitätsziel wirklich erreicht wird, ist aufgrund der NG von 4 ng/l derzeit nicht beantwortbar.

DBT und MBT wurden nur vereinzelt in der Donau, March/Marchegg bzw. Salzach/Inn in Konzentrationen von < 8 ng/l nachgewiesen.

In Sedimenten von Häfen und Flüssen werden zinnorganische Verbindungen angereichert und sind in dieser Matrix sehr persistent. Die Sedimente stellen vor allem für TBT, DBT, MBT eine Senke dar. So wurde in Hafensedimentproben (n = 16) aus dem Bodensee eine Spitzenbelastung von 245 µg/kg TS TBT nachgewiesen. Die dazugehörigen Referenzproben (n = 5) waren jedoch unbelastet (NG: 1 µg/kg TS). Offensichtlich liegen hier noch „historische“ Belastungen durch die Verwendung von Antifoulingfarben, die zinnorganische Verbindungen enthielten, vor. Dies ist insofern problematisch, weil zinnorganische Verbindungen von den Sedimenten desorbieren können und so wieder die Gewässer kontaminieren.

12.2 Triphenylzinnverbindungen (TPT)

Es wurden fast durchwegs keine bis geringe TPT-Belastungen in Fließgewässern festgestellt (NG < 4 ng/l). Eine Ausnahme bilden zwei Messstellen an der Donau mit höheren Werten (< 8 ng TPT/l). Sedimentproben aus dem Bodensee (Vorarlberg) ergaben maximale TPT-Werte von 55 µg/kg TS. In den Niederlanden ist für Süßwassersedimente ein TPT-Richtwert von 6,4 µg/kg TS festgelegt worden (RIPPEN, 1989). Von 16 Hafensedimentproben aus dem Bodensee lagen 9 über diesem Wert.

Neuere Untersuchungen aus Deutschland (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001) in limnischen Ökosystemen zeigten, dass Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) und Brassen (*Abramis brama*) hohe TPT-Gehalte aufwiesen. Es wird vermutet, dass der Anstieg an TPT-Gehalten in Deutschland auf den Einsatz von TPT-haltigen Pflanzenschutzmitteln in der Landwirtschaft zurückzuführen ist.

Auch in der österreichischen Landwirtschaft wurden/werden Fungizide, zinnorganische Verbindungen wie *Fentinacetat* (Ablauf der Registrierung im Jänner 2002) zur Bekämpfung der Kraut- und Knollenfäule bei Kartoffeln und der Blattfleckenkrankheit der Rüben sowie das Akarizid *Fenbutatinoxid* (Torque flüssig, Torque SC) eingesetzt.

Als Qualitätsziel für den Süßwasserbereich sollten TPT-Konzentrationen von ≤ 10 ng/l Wasser angestrebt werden.

12.3 Resümee und Handlungsbedarf

Aus den bisherigen Untersuchungen des Umweltbundesamtes über das Vorkommen von zinnorganischen Verbindungen in der Umwelt ist zu schließen, dass die höchsten Belastungen im Sediment und Klärschlamm bestehen. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass trotz des relativ niedrigen Belastungsniveaus im freien Wasserkörper für sensitive aquatische Organismen ein Risiko besteht.

Einschlägige Umweltmonitoring-Untersuchungen auf Kontaminationen mit Organozinnverbindungen sollten intensiviert werden, insbesondere im Bereich von Schwebstoffen, Sedimenten und Klärschlamm. Auch österreichspezifische Untersuchungen über Belastungen von aquatischen Organismen mit Organozinnverbindungen fehlen. Ebenfalls wäre es wünschenswert, landwirtschaftlich genutzten Boden auf Belastungen mit Zinnorganika insbesondere Phenylzinnverbindungen zu untersuchen, um potenzielle Versickerungs- und Abschwemmungsphänomene besser einschätzen zu können.

Zur Abwendung und Minimierung von Umweltgefährdungen durch Organozinnverbindungen, sollten aus der Sicht des präventiven Umweltschutzes, zusätzliche regulatorische Maßnahmen, die über das bestehende Verbot von Organozinnverbindungen in Antifoulings hinausgehen, sowohl auf EU- als auch auf nationaler Ebene, angestrebt werden.

13 ANHANG

13.1 Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen:

BCF	Biokonzentrationsfaktor
BG	Bestimmungsgrenze
EC	Effective concentration (<i>Konzentration bei der 0, 10, 50 oder 100% der Testorganismen den geprüften Effekt zeigen</i>)
LC ₅₀	Lethal Concentration (<i>für 50% aller Testorganismen tödliche Konzentration</i>)
LD ₅₀	Lethal Dose (<i>letale Dosis, bei der 50% der Testorganismen sterben</i>)
LOEC	Lowest observed effect concentration (<i>niedrigste Testkonzentration bei der noch signifikante Effekte beobachtet werden</i>)
Max	Maximum
Min	Minimum
MW	Mittelwert
NG	Nachweisgrenze
n.a.	nicht auswertbar
n.n.	nicht nachweisbar
-	nicht analysiert
n	Anzahl der Proben
NOEC	No Observed Effect Concentration (<i>höchste Testkonzentration ohne beobachtete Wirkung</i>)
PEC	Predicted Environmental Concentration (<i>erwartete/vorhergesagte Umweltkonzentration</i>)
PNEC	Predicted No Effect Concentration (<i>Konzentration, bei der keine Wirkung in der Umwelt zu erwarten ist</i>)
TS	Trockensubstanz
UBA	Umweltbundesamt Wien

Abkürzungen der wichtigsten Organozinnverbindungen:

TBT	Tributylzinn
DBT	Dibutylzinn
MBT	Monobutylzinn
TBT	Tributylzinn
TTBT	Tetrabutylzinn
TPT	Triphenylzinn
DPT	Diphenylzinn
DHT	Diheptylzinn
MHT	Monoheptylzinn

13.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht von Organozinnverbindungen und der vom UBA analysierten Verbindungen. (Anmerkung: die angegebenen CAS.-Nr. beziehen sich, mit Ausnahme von TTBT, auf die jeweilige Kationenform).....	6
Tabelle 2: Übersichtstabelle der UBA-Publikationen mit Analyseergebnissen von Organozinnverbindungen.	7
Tabelle 3: Auswahl von bioziden Anwendungsbereichen der Tributyl- und Triphenylzinnverbindungen.	9
Tabelle 4: Summen an TBT + DBT + MBT-Gehalten in Fischen und Muscheln.	15
Tabelle 5: NG und BG in Zu- und Ablaufwasserproben von Kläranlagen.	20
Tabelle 6: NG und BG in Klärschlammproben.	20
Tabelle 7: Übersicht über Analyten, Matrix und Publikationen.	23
Tabelle 8: MBT, DBT und TBT-Min./Max.-Gehalte in den Abwasserproben aus industriellen, gewerblichen, kommunalen und privaten Abwasserpfaden.	24
Tabelle 9: Organozinnverbindungen in <u>filtrierten</u> Proben von österreichischen Kläranlagenzu- und -abläufen (n = 17).	26
Tabelle 10: Messwerte (<u>filtrierte</u> Proben) der Organozinnverbindungen in der EbS-Pilotkläranlage (n = 4).	27
Tabelle 11: Butylzinnorganische Verbindungen im Klärschlamm (lyophilisiert und ungemahlen) der KA (n = 3).	27
Tabelle 12: Messwerte der Klärschlammproben der Organozinnverbindungen in der EbS-Pilotklär-anlage (n = 4).	28
Tabelle 13: Übersicht der Min./Maxwerte der analysierten Organozinnverbindungen in Klärschlämmen österreichischer Kläranlagen (entwässerter Schlamm: n = 17; Nassschlamm: n = 4; kompostierter Schlamm: n = 2).	29
Tabelle 14: Kenngrößen der Organozinnverbindungen im entwässerten Schlamm.	29
Tabelle 15: Kenngrößen der Organozinnverbindungen im Nassschlamm (n=4).	30
Tabelle 16: Übersicht der Messstellen mit Zinnorganika-Konzentrationen > NG.	32
Tabelle 17: Kenngrößen und Referenzwerte der Zinnorganika in Hafensedimentproben (n = 16) aus dem Bodensee (Vorarlberg).	34
Tabelle 18: Zinnorganikakonzentrationen in Hafen-Schlickproben (n = 8) aus dem Bodensee (Vorarlberg). H = Hauptkanal; SK = Seitenkanal; S/N = Süd/Nord; O/W = Ost/West.	34
Tabelle 19: Zinnorganische Verbindungen in Sedimentproben aus dem österreichischen Teil der Donau ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS).	35
Tabelle 20: Butylzinnorganische Verbindungen in Sedimentproben aus dem österreichischen Teil der Donau. (Anmerkung: Es erfolgten in der Regel an einer Probenahmestelle zwei Probenahmen an verschiedenen Lokalisationen (L/R) im Fluss).	36

13.3 Literaturverzeichnis

- BÄTSCHER, R.; STUDER, C.; FENT, K. (1999): Stoffe mit endokriner Wirkung in der Umwelt. BUWAL-Schriftenreihe Umwelt, Nr. 308. Bern.
- BECKER, E. C.; BRINGEZU, S. (1992): Belastung von Binnengewässern durch biozide Organozinnverbindungen – Immissionen, Wirkungen, Qualitätsziele, Anwendungsverbote. Z. Wasser-Abwasser-Forsch. 25: 40-46.
- BECKER VAN SLOOTEN, K.; STUDER, C. (1993): Umweltgefährdende Stoffe. BUWAL Bulletin 2/93, Lausanne.
- BGBL. 1989/208: Chemikalienverordnung.
- BGBL. 1995/45: EU-Beitrittsvertrag-Akte, Anhang XII.
- BGBL. 1996/169: Chemikalien-EU-Anpassungs-Verordnung.
- BGBL. 1999/577: Antifoulings. Verordnung über das Verbot bestimmter gefährlicher Stoffe in Unterwasser-Anstrichmitteln.
- BGVV (2000): Tributylzinn (TBT) und andere zinnorganische Verbindungen in Lebensmitteln und verbrauchernahen Produkten. Info vom 6. März 2000. Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin. Berlin.
- BLUNDEN, S. J. & CHAPMAN, A. (1982): The Environmental Degradation of Organotin Compounds – A Review. Environmental Toxicology Letters Vol. 3: 267-272.
- BLUNDEN, S. J. & CHAPMAN, A. (1986): Organometallic Compounds in the Environment. Chapter 3: 111-150.
- BMLFUW & UBA (2001): Erhebung der Wassergüte gemäß Hydrographiegesetz (BGBl.-Nr. 252/90, i.d.g.F.)
- BODENSEE-STIFTUNG (Hrsg.) (2000): Antifoulings für den Bodensee. Ratgeber für Bootsbesitzer. Bodensee-Stiftung. Konstanz.
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe) (1988): Tributylzinnoxid, BUA-Stoffbericht 36, VCH.
- BUWAL/EAWAG (1999): Stoffe mit endokriner Wirkung in der Umwelt. Schriftenreihe Umwelt des Bundesamtes für Umwelt, Wald und Landschaft, Nr. 308. Bern.
- CRAIG, P. J. (1986): Organometallic Compounds in the Environment. Chapter 1: 1-58.
- DAUNDERER, M. (1999): Handbuch der Umweltgifte, 41. Erg.-Lfg. 6/99: 1-20.
- FENT, K. (1989): Organotin Speciation in Municipal Wastewater and Sewage Sludge: Ecotoxicological Consequences. Marine Environmental Research 28: 477-483.
- FENT, K. (1996a): Ecotoxicology of Organotin Compounds. Critical Reviews in Toxicology, 26 (1): 1-117.
- FENT, K. (1996b): Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences. The Science of the Total Environment 185: 151-159.
- FENT, K. & HUNN J. (1991): Phenyltins in Water, Sediments and Biota of Freshwater Marinas. Environ. Sci. Technol. 25: 956-963.
- FENT, K.; HUNN, J.; RENGGLI, D.; SIEGRIST, H. (1991): Fat of Tributyltin in Sewage Sludge Treatment. Marine Environmental Research 32: 223-231.
- FENT, K.; HUNN, J.; STURM, M. (1991): Organotins in Lake Sediment. Naturwissenschaften 78: 219-221.
- FENT, K. & MÜLLER, D. (1991): Occurrence of Organotins in Municipal Wastewater and Sewage Sludge in a Treatment plant. Environ. Sci. Technol. 25: 489-493.

- FIGGE, K. (1979): Migration von Folgeprodukten eines n-Octylzinn-Stabilisators aus verschiedenen Hart-PVC-Typen in (Prüf)-Lebensmittel. Deutsche Lebensm. Rundschau 75: 333-345
- FÜRHACKER M.; LORBEER, G.; HARTL, W.; HABERL, R.; ERTL, TH.; KLOIMWIEDER, K. (1999): Emissionen von Organozinnverbindungen in Kanal und Vorfluter. Österr. Wasser- und Abfallwirtschaft, 51 7/8: 167-173.
- 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.
- HARINO, H.; FUKUSHIMA, M.; KUROKAWA Y., KAWAI, S. (1997): Degradation of the tributyltin compounds by the microorganisms in water and sediment collected from the harbour area of Osaka City, Japan. Environ. Poll., Vol. 98, No. 2: 163-167.
- JANTZEN, E. & WILKEN, R.-D. (1991): Zinnorganische Verbindungen in Hafensedimenten – Analytik und Beurteilung. Vom Wasser 76: 1-11.
- KALBFUS, W. & STADLER, E. (1989): Abschätzung des Eintrags und der Verteilung von organischen Substanzen in Oberflächengewässern, Sedimenten, Klärschlämmen und Böden. Abschlussbericht. UBA Forschungsvorhaben 106 05 064.
- KALBFUS, W.; ZELLNER, A.; FREY, S.; KNORR, Th. (1995): Erfassung histopathologischer Effekte von Organozinnverbindungen auf marine Mollusken und Prüfung ihrer Verwendbarkeit für ein zukünftiges biologisches Effektmonitoring. Umweltbundesamt Berlin Forschungsvorhaben 10240303/02, UBA-FB 97-066.
- KALBFUS, W.; ZELLNER, A.; FREY, S.; STANNER, E. (1991): Gewässergefährdung durch organozinnhaltige Antifouling-Anstriche. Umweltbundesamt Berlin Texte 44/91, Forschungsbericht 126 05 010, UBA-FB 91-072.
- KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFT (1999): Richtlinie 1999/51/EG der Kommission vom 26. Mai 1999 zur fünften Anpassung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Zinn, PCP und Cadmium) an den technischen Fortschritt.
- KRANJNC, E. I.; WEBSTER, P. W.; LOEBER, J. G.; VAN LEEUVEN, F. X. R.; VOS, J. G.; VAESSEN H. A. M. G. (1984): Toxicol. Appl. Pharmacol. 75: 363-386.
- KRAUSS-KALWEIT, I. (Red.) (2000): Vom Rhein zur ungarischen Donau. Messfahrt der MS Burgund auf Main, Main-Donau-Kanal und Donau vom 11. Mai bis 20. Juni 1998. Band II – Untersuchungsergebnisse. Redaktion: Ministerium für Umwelt und Forsten, Rheinland-Pfalz, Mainz.
- KUBALLA, J., HEMPEL, M.; JANTZEN, E.; HINTELMANN, H.; STEFFEN, D. (1995): Methylquecksilber- und Organozinn-Spezies in Sedimenten niedersächsischer Flüsse. Vom Wasser, 85: 35-45.
- LAUGHLIN, R. B. & LINDEN, O. (1988): Fate and effects of organotin compounds. Ambio Vol. 14, No. 2: 88-94.
- LEPPER, P., SOHN, H.; STEINHANSES, J. (2001): Teilbericht 1: Organische Zinnverbindungen. In: Organische Zinnverbindungen, Alkylphenole und Bisphenol A in marinen und limnischen Biota der Umweltprobenbank. Texte 06/01. Umweltbundesamt Umwelt.
- MAGUIRE, J. R.; CAREY, H. J.; HALE, E. J. (1983): Degradation of the tri-n-butyltin species in water. J. Agric. Food Chem. 1983, 31: 1060-1065.
- NAGASE, M.; TOBA, M.; KONDO, H.; HASEBE, K. (1998): Determination of butyltin compounds in soft polyurethane foam by gas chromatography with flame photometric detection. Analyst, 123: 1091-1094.
- NEUMÜLLER, O. A. (1983): Römpps Chemie-Lexikon. 4719-4721.
- OEHLMANN, J.; DIE, I.; BAUER, B.; WATERMANN, B.; SCHULTE-OEHLMANN, U.; LIEBE, S.; FIORONI, P. (1998): Erfassung morpho- und histopathologischer Effekte von Organozinnverbindungen auf marine Mollusken und Prüfung ihrer Verwendbarkeit für ein zukünftiges biologisches Effektmonitoring. Umweltbundesamt Berlin, Texte 46/98.
- OEHLMANN, J.; SCHULTE-OEHLMANN, U.; DUFT, M.; TILLMANN, M. (2001): Effects of environmental hormones in prosobranch molluscs. In: Abstracts – Second status seminar endocrine disrupters. Umweltbundesamt, Berlin. GSF, München.

- ÖKOTEST-MAGAZIN (2000): Fisch in Tomatensauce - Ins Netz gegangen. 2/2000: 38-39.
- POLSTER, M. & HALACKA, K. (1971): Beitrag zur hygienisch-toxikologischen Problematik einiger antimikrobiell gebrauchter Organozinnverbindungen. Ernährungsforschung XVI, 4: 527-535.
- RHEINLAND TÜV (2000): TBT und andere zinnorganische Verbindungen in Bekleidung. Info vom 19.01.2000.
- RIPPEN, G. (1989): Handbuch der Umweltchemikalien, Loseblattsammlung. Erg. Lfg. Zinnorganika: Stand 2000.
- SADIKI, A.-I. & WILLIAMS, D. T. (1999): Pilot study on the contamination of drinking water by organotin compounds from PVC materials. Chemosphere, Vol. 38, No. 7: 1541-1548.
- SCHEBEK, L. & ANDREAE, M. O. (1991): Methyl- and Butyltin Compounds in Water and Sediments of the Rhine River. Environ. Sci. Technol. 25: 871-878.
- SCHENK, J. M. (1998): Belastung von Sedimenten durch Tributylzinn
<http://www.thosch.com/jescon/schenk/tbt/index.htm>.
- SCHNAAK, W.; DONAU, R.; ENGELKE, M.; HENSCHER, K. P.; JOHN, T.; KÜCHLER, T.; PLÖGER, U.; RAAB, M.; SCHIMMIG, G.; SÜSSENBACH, D.; WRONSKI, B.; ZYDEK, G. (1995): Untersuchungen zum Vorkommen von ausgewählten organischen Schadstoffen im Klärschlamm und deren ökotoxikologischen Bewertung bei der Aufbringung von Klärschlamm auf Böden sowie Ableitung von Empfehlungen für Normwerte. Schlussbericht zum Forschungsvorhaben A8-11/93. Fraunhofer Institut, Bergholz- Rehbrücke, Deutschland
- SODERQUIST, C. J. & CROSBY, D. G. (1980): Degradation of triphenyltin hydroxide in water. J. Agric. Food Chem. 1980, 28: 111-117.
- SOLE, M.; MORCILLO, Y.; PORTE, C. (1998): Imposex in the commercial snail *Bolinus brandaris* in the northwestern Mediterranean. Environmental Pollution 99: 241-246.
- STANG, P. M.; LEE, R. F.; SELIGMAN, P. F. (1992): Evidence for rapid, nonbiological degradation of tributyltin compounds in autoclaved and heat-treated fine-grained sediments. Environ. Sci. Technol. Vol. 26, No. 7: 1382-1387.
- STEBBING, A. R. D. (1985): Organotins and water quality – some lessons to be learned. Marine pollution bulletin Vol. 16, no. 10: 383-390.
- STEINHÄUSER, K. G.; AMANN, W.; SPÄTH, A.; POLENZ, A. (1985): Untersuchungen zur aquatischen Toxizität zinnorganischer Verbindungen. Vom Wasser, 65: 203-214.
- STREIT, B. (1991): Lexikon der Ökotoxikologie, VCH.
- TERAN, A.; PORTILLA, C. M.; PABLOS, F. (1997): Determination of butyltin compounds in waters, molluscs and sediments from the south-west coast of Spain. Toxicol. And Environ. Chem., Vol. 61, 163-172.
- UMWELTBUNDESAMT (1999a): Hormonell wirksame Substanzen in Fließgewässern. Datenbericht. UBA BE-150.
- UMWELTBUNDESAMT (1999b): Hormonell wirksame Substanzen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen. Datenbericht. UBA BE-151.
- UMWELTBUNDESAMT (2000): Abwasser- und Klärschlammuntersuchungen in der Pilotkläranlage Entsorgungsbetriebe Simmering (EbS). UBA M-121.
- UMWELTBUNDESAMT (2001): Hormonell wirksame Substanzen in Klärschlämmen. UBA M-136.
- UMWELTBUNDESAMT, BERLIN (2000): Produktion und Verwendung zinnorganischer Verbindungen in Deutschland. Fachöffentliche Anhörung vom 14. März 2000.
- UMWELTBUNDESAMT, BERLIN (2001): Organische Zinnverbindungen, Alkylphenole und Bisphenol A in marinen und limnischen Biota der Umweltprobenbank. Texte 06/01.
- VOS, J. G.; VAN LOVEREN, H.; WESTER, P. W.; VETHAAK, A. D. (1988): Die Wirkung von Umweltchemikalien auf das Immunsystem. EurUm 4/88: 2-7.

- WATERMANN, B.; SCHACHT, V.; PETERS, N. (1990): Effektivität und Notwendigkeit von Antifoulinganstrichen auf Sportbooten in Binnengewässern. Umweltbundesamt Berlin Texte 40/90, Forschungsbericht 126 05 012, UBA-FB 90-115.
- WEIDENHAUPT, A. (1995): Organozinn in Unterwasseranstrichen: Wie verteilt es sich im Wasser? EAWAG news 39 D, Mai 1995.
- WHO (1990): Environmental Health Criteria 116: Tributyltincompounds, Genf.
- ZUCKERMAN, J. J.; REISDORF, R. P.; ELLIS, H. V.; WILKINSON, R. R. (1978): Organotins in biology and the environment. Brinckmann F.E., Bellama J.M.: Organometals and organometalloids occurrence and fate in the environment., American Chemical Society No. 82 Washington D.C., ACS Symposium: 388 – 422.

13.4 Aquatische Toxizität, Bioakkumulationsfaktoren und Organozinn- gehalte in aquatischen Organismen

Tabellen entnommen aus: PETER LEPPER, HOLGER SOHN, JÜRGEN STEINHANSES (2001): Teilbericht 1: Organische Zinnverbindungen. *In:* Organische Zinnverbindungen, Alkylphenole und Bisphenol A in marinen und limnischen Biota der Umweltprobenbank. Texte 06/01. UMWELTBUNDESAMT BERLIN.

Literaturangaben in den Tabellen: siehe Literaturverzeichnis, UBA Berlin, Texte 06/01: 149-159.

Aquatische Toxizität von Organozinverbindungen

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	DBTC ₂	Wachstum	EC1/04 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	DBTC 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	DBTC ₂	Wachstum	EC50/96 h	6,5	HUANG <i>et al.</i> , 1993 #
<i>Ankistrodesmus falcatus</i>	SW	MBTC 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 ‡
limische 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	MBTC 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	TBT	Leuchtaktivität	um 18%	0,004	JOHANSEN & MOHLENBERG, 1987 ‡
<i>Acanthomysis sculpia</i>	MW	TBTO	Eff. auf Reproduktion	LOEC?	0,06	DAVIDSON <i>et al.</i> , 1986 ‡
<i>Carcinus menes</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)

Aquatische Toxizität von Organozinnverbindungen

Milieu: MW=Meerwasser; SW=Süßwasser

Organismus	Milieu	Verbindung	Effektparameter	Endpunkt/Expositionszeit	Wert [$\mu\text{g Su/l}$]	Quelle
Mollusken (Schnecken)						
<i>Biomphalaria glabrata</i>	SW	TBTO	Letalität	LC50/24 h	10-20	HOFF <i>et al.</i> , 1967 [#]
<i>Nucella lapillus</i>	MW	TBT	Imposex		<0,0005	GIBBS & BRYAN, 1996
<i>Hina incassata</i>	MW	TBT	Imposex		<0,0015	ORHELMANN <i>et al.</i> , 1998a
Mollusken (Muscheln)						
<i>Mytilus edulis</i> (adult)	MW	TBTO	Letalität	LC50/66d	0,39	VALKERS <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	STENALTI <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	Letalität	NOEC	0,007	HIS & ROBERT, 1983 [§]
Fische						
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	SW	TBTC1	Mortalität	NOEC	0,02	VRIES <i>et al.</i> , 1991 [#]
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	SW	TBTC1	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	DBTC1 ₂	Mortalität	LOEC	95	VRIES <i>et al.</i> , 1991 [#]
<i>Leuciscus idus melanotus</i>	SW	DBTC1 ₂	Letalität	LC50/24 h	234	STENHAUSER <i>et al.</i> , 1985 [#]
<i>Pimephales promelas</i> (Larven)	SW	TPhTOH	Letalität	LC50/96h	7,1 [$\mu\text{g TPhT/l}$]	FENT & HUNN, 1991
<i>Pimephales promelas</i> (Larven)	SW	TPhTOH	vermind. Überlebensrate	LOEC/730d	2 [$\mu\text{g TPhT/l}$]	FENT & HUNN, 1991
<i>Pimephales promelas</i> (Larven)	SW	TPhTOH	Wachstumsminderung	LOEC/730d	0,23 [$\mu\text{g TPhT/l}$]	FENT & HUNN, 1991
<i>Cyprinus carpio</i>	SW	TPhT-Acetat	Letalität	LC50/48 h	109	PERKOW, 1996
<i>Cyprinus carpio</i>	SW	TPhT-Hydroxid	Letalität	LC50/48 h	17	PERKOW, 1996
<i>Brevoortia tyrannus</i> (Juvenile)	MW	TBTC1	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)

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-Su/l	860-30.000	MAGUIRE <i>et al.</i> , 1984*
Mollusken (Muscheln)						
<i>Mytilus edulis</i>	MW	TBT	BCF	Wasser 2 µg TBT-Su/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	TBTCI	BCF		10.400	SUZUKI <i>et al.</i> , 1998
<i>Mytilus edulis</i>	MW	TPHTCI	BCF		36.000	SUZUKI <i>et al.</i> , 1998
<i>Mytilus grayanus</i>	MW	TBTCI	BCF		10.500	SUZUKI <i>et al.</i> , 1998
<i>Mytilus grayanus</i>	MW	TPHTCI	BCF		43.000	SUZUKI <i>et al.</i> , 1998
<i>Crassostrea gigas</i>	MW	TBT	BCF	Wasser 0,5-0,06 µg TBT-Su/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-Su/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 ⁶ 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

Bioakkumulationsfaktoren für OZV in aquatischen Organismen

Akkumulationsstyp: BCF=Biokonzentrationsfaktor, BMF=Biomagnifikationsfaktor

Milieu: MW=Meerwasser; SW=Süßwasser

Organismus	Milieu	Verbindung	Akkumulationsstyp/Gewebe	Bezug	Wert	Quelle
Crustaceen						
<i>Rhydropanopeus harrisi</i>	MW	TBT	BCF		100-200	EVANS & LAUGHLIN, 1984 #
<i>Rhydropanopeus 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 ALZHEU, 1996; # zitiert in BUA, 1989; † zitiert in ARGE ELBE, 1999

Organozinngehalte in aquatischen Organismen

MW=Meerwasser; SW=Stüßwasser; TM=Trockenmasse; FC=Früschgewicht, TG=Trockengewicht; nm=kleiner Nachweisprenze; < = kleiner Bestimmungsprenze

Organismus	Milieu	Verbindung	Ort	Konzentration	Einheit	Quelle
Algen						
Alge (k.A.)	MW	TBT	Great Bay(USA)	nm-20.000	µg Sn/kg FG	DANARD <i>et al.</i> , 1986*
Alge (k.A.)	MW	DBT	Great Bay(USA)	nm	µg Sn/kg FG	DANARD <i>et al.</i> , 1986*
Alge (k.A.)	MW	MBT	Great Bay(USA)	nm-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	nm-106	µg Sn/kg TG	SHAWKY & EMONS, 1998
Crustaceen						
Gammanden (Flohkrebe)	SW	TBT	Westender Seensystem, NL	180-320	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1996
Gammanden (Flohkrebe)	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	nm-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	TPhT	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

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), Marnas	2.800-9.350	µg Sn/kg FG	FENT & HUNN, 1991
<i>Dreissena polymorpha</i>	SW	TPhT	Luzerner See (CH), Marnas	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

Organozinthalte in aquatischen Organismen

MW=Meerwasser; SW= Süßwasser; TM=Trockenmasse; FG=Frischgewicht; TC=Trockengewicht; nm=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	STÄB <i>et al.</i> , 1996
<i>Anguilla anguilla</i> (Muskulatur, TM 26,6%)	SW	TPHT	Westender Seensystem, NL	< 93-640	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1996
<i>Esox lucius</i> (Muskulatur, TM 19,4%)	SW	TBT	Westender Seensystem, NL	100-200	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1996
<i>Esox lucius</i> (Muskulatur, TM 19,4%)	SW	TPHT	Westender Seensystem, NL	430-800	µg Sn/kg TG	STÄB <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	STÄB <i>et al.</i> , 1996
<i>Rutilus rutilus</i> (Muskulatur, TM 19,8%)	SW	TPHT	Westender Seensystem, NL	38-650	µg Sn/kg TG	STÄB <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

Organozinngehalte in aquatischen Organismen

MW=Meerwasser; SW=Stüßwasser; TM=Trockenmasse, FG=Frishgewicht; nn=kleiner Nachwergewicht; < = kleiner Bestimmungsgrenze

Organismus	Millieu	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
Meeressäuger						
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
Seootter (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	Westeinder Seensystem, NL	6-28	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1996
Tufted Duck, Grebe, Cormorant (Leber)	SW	TBT	Westeinder Seensystem, NL	< 10-58	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1996
Tufted Duck, Grebe, Cormorant (Niere)	SW	TBT	Westeinder Seensystem, NL	4-94	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1996
Tufted Duck, Grebe, Cormorant (Fett)	SW	TBT	Westeinder Seensystem, NL	< 10-22	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1996
Tufted Duck, Grebe, Cormorant (Muskulatur)	SW	TPhT	Westeinder Seensystem, NL	5-760	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1996
Tufted Duck, Grebe, Cormorant (Leber)	SW	TPhT	Westeinder Seensystem, NL	9-880	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1996
Tufted Duck, Grebe, Cormorant (Niere)	SW	TPhT	Westeinder Seensystem, NL	11-540	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1996
Tufted Duck, Grebe, Cormorant (Fett)	SW	TPhT	Westeinder Seensystem, NL	1-610	µg Sn/kg TG	STÄB <i>et al.</i> , 1996

zitiert in BUA, 1989