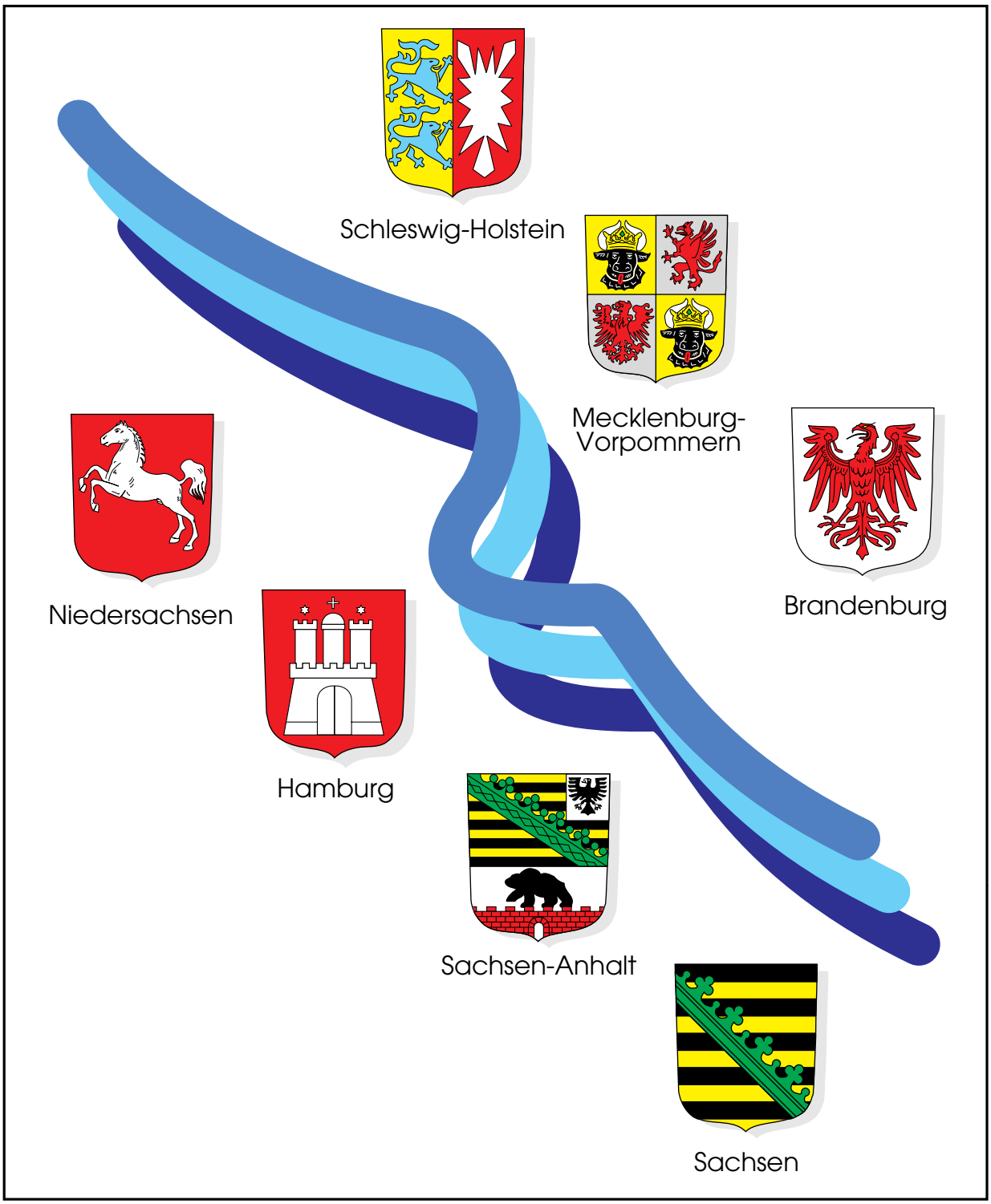
Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe



Herkunft und Verteilung von Organozinnverbindungen in der Elbe und in Elbenebenflüssen

1999

ARBEITSGEMEINSCHAFT FÜR DIE REINHALTUNG DER ELBE

Herkunft und Verteilung von Organozinnverbindungen in der Elbe und in Elbenebenflüssen

Ministerium für Umwelt, Naturschutz
und Raumordnung
des Landes Brandenburg
Albert-Einstein-Straße 42 - 46
14473 Potsdam

Umweltbehörde Hamburg
Billstraße 84
20539 Hamburg

Ministerium für Bau, Landesentwicklung und
Umwelt des Landes Mecklenburg-Vorpommern
Schloßstraße 6 - 8
19053 Schwerin

Niedersächsisches Umweltministerium
Archivstraße 2
30169 Hannover

Sächsisches Staatsministerium
für Umwelt und Landwirtschaft
Ostra-Allee 23
01067 Dresden

Ministerium für Raumordnung und Umwelt
des Landes Sachsen-Anhalt
Olvenstedter Straße 4
39108 Magdeburg

Ministerium für Umwelt, Natur und Forsten
des Landes Schleswig-Holstein
Merkatorstraße 1-3
24106 Kiel

Bearbeitet:

Jutta Krinitz
Maßmannstraße 7
24118 Kiel

Dr. Burkhard Stachel
Wassergütestelle Elbe
Neßdeich 120-121
21129 Hamburg

Aufgestellt:

Prof. Dr. Reincke
Wassergütestelle Elbe
Neßdeich 120-121
21129 Hamburg

November 1999

VORWORT

In dem vorliegenden Sonderbericht der ARGE ELBE werden Untersuchungsergebnisse über die Stoffklasse der Organozinnverbindungen, die im Jahre 1991 erstmals analysiert und 1994 fester Bestandteil des ARGE-ELBE-Meßprogramms wurde, umfassend dargestellt. Berichtet wird über die Immissionssituation der Elbe, über Abschätzungen zur zeitlichen Eintragsentwicklung, die Identifizierung von Punktquellen wie den Antifouling-Anstriche verarbeitenden Werften und die Einträge durch den Schiffsverkehr in der Unterelbe.

Organozinnverbindungen sind Industriechemikalien, die vielfältig verarbeitet und angewendet werden. Eine toxikologisch relevante Gruppe bilden die Tributylzinnverbindungen, die bereits seit Jahrzehnten als effektive biozide Wirkstoffe in bewuchshemmenden Anstrichen (Antifoulings) für Schiffsrümpfe eingesetzt werden. Zwischen 80 % und 90 % der Schiffe der Welthandelsflotte sind mit derartigen Anstrichen versehen, aus denen der Wirkstoff Tributylzinn in nicht unerheblichen Mengen in die Gewässer freigesetzt wird. Dort wirkt er schon in Spuren extrem toxisch, und zwar nicht nur auf bewuchsbildende, sondern auch auf andere Organismen. Besonders empfindlich reagieren Weichtiere wie Schnecken und Muscheln, deren Fortpflanzungssystem schon bei geringen Tributylzinnkonzentrationen erheblich beeinträchtigt werden kann. Dies führt im Extremfall zum lokalen Aussterben einzelner Populationen, was nicht nur ökologische, sondern im Falle einer wirtschaftlichen Nutzung, wie beispielsweise bei der Auster, auch erhebliche ökonomische Konsequenzen haben kann.

Einmal in die Gewässer eingetragen, reichert sich Tributylzinn in Sedimenten an und kann dort wegen seiner hohen Persistenz über Jahrzehnte hinaus verbleiben. Durch Hochwasserereignisse und Umlagerungsmaßnahmen in Fahrrinnen von Flüssen und Hafenbecken kann es dann gegebenenfalls remobilisiert und erneut in die wässrige Phase eingetragen werden.

Neben der Eintragsreduzierung aus Industrieabwässern gilt es in Zukunft, die Tributylzinneinträge über die Schiffahrt und Werftbetriebe mittels politischer Rahmenrichtlinien effizient zu vermindern. Dazu bedarf es gesetzlicher Regelungen auf EU-Ebene bzw. eines international gültigen Anwendungsverbots für tributylzinnhaltige Antifouling-Farben durch die International Maritime Organisation (IMO). Der große Vorteil eines internationalen Verbots wäre insbesondere die Vermeidung von Wettbewerbsverzerrungen zwischen den einzelnen Welthandelshäfen. Daher bleibt zu hoffen, daß die IMO noch zu Beginn des nächsten Jahrtausends diesen Weg beschreiten wird.

Der Leiter der Wassergütestelle Elbe

Prof. Dr. Heinrich Reincke

1 Einleitung **1**

2 Organozinnverbindungen in der Umwelt **3**

2.1 Chemische Eigenschaften und Verteilung im aquatischen Milieu **3**

2.2 Anwendungsbereiche **7**
2.2.1 Antifouling 8
2.2.1.1 Tributylzinnhaltige Antifouling-Anstriche 8
2.2.1.2 Tributylzinnfreie Antifouling-Anstriche 10
2.2.1.3 Risiko-Nutzen-Analyse 14
2.2.1.4 Gesetzliche Regelungen und Anwendungsbeschränkungen für Tributylzinnhaltige Antifouling-Farben 16

2.3 Eintrag in aquatische Ökosysteme **19**

2.4 Verhalten in der aquatischen Umwelt und Verbleib **21**

2.5 Aufnahme durch Biota und Toxizität **25**
2.5.1 Bioverfügbarkeit, Anreicherung und Metabolisierung 25
2.5.2 Toxizität 29
2.5.3 Bioindikation und Biomonitoring 36

2.6 Bewertungsschemata und Richtwerte **39**

3 Vorkommen von Organozinnverbindungen im Elbe-Flußsystem **44**

3.1 Probenahme **46**
3.1.1 Wasserproben 46
3.1.2 Schwebstoffbürtiges Sediment 46
3.1.3 Oberflächennahes Sediment 46
3.1.4 Biota 46

3.2 Analytik **47**

3.3 Schwebstoffbürtige Sedimente (Längsprofil der Elbe, Mulde und Saalemündung) **48**
3.3.1 Räumliche Verteilung 48
3.3.2 Zeitreihen 1991-1997 51
3.3.3 Stoffmuster 52
3.3.4 Frachtenabschätzung 54
3.3.5 Korrelationsanalysen 56
3.3.6 Bewertung und Vergleich mit Organozinngehalten anderer Oberflächengewässer 56

3.4 Oberflächennahe Sedimente in Elbe-Häfen **60**
3.4.1 Hamburg 60
3.4.2 Bützfleth 63
3.4.3 Cuxhaven 64
3.4.4 Zusammenfassende Einschätzung 65

3.5 Wasserproben **65**

3.6 Biota **66**
3.6.1 Dreikantmuscheln 66
3.6.2 Brassen 68
3.6.3 Aale 70
3.6.4 Flundern 72

4 Gesetzliche Regelungen und deren Auswirkungen **74**

5 Ausblick **78**

6 Zusammenfassung **80**

7 Literatur **83**

8 Anhang **I**

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Wasserlöslichkeit von Organozinnverbindungen

Tab. 2: Verteilungskoeffizienten für Organozinnverbindungen im wässrigen Milieu

Tab. 3: Hauptanwendungsbereiche verschiedener Organozinnverbindungen in der Industrie

Tab. 4: Biozide Anwendungsbereiche verschiedener Organozinnverbindungen

Tab. 5: Kosten und Zeitaufwand für die Unterwasserschiffreinigung mittels unterschiedlicher Verfahren

Tab. 6: Gesetzliche Regelung der Verwendung von Tributylzinnhaltigen Antifouling-Anstrichen

Tab. 7: Potentielle Eintragspfade von Butylzinnverbindungen in die Umwelt und Höhe des Eintrages

Tab. 8: Halbwertszeiten von Organozinnverbindungen im aquatischen Milieu

Tab. 9: Biokonzentrationsfaktoren verschiedener in der Elbe vorkommender Organismen

Tab. 10: Typische Organozinngehalte in Biota

Tab. 11: Toxische Wirkungen verschiedener Organozinnverbindungen in Säugetieren

Tab. 12: Biochemische Wirkschwellen von Organozinnverbindungen

Tab. 13: Akute bzw. chronische Toxizität von Tributylzinnverbindungen für aquatische Biota

Tab. 14: Wirkschwellen und Effekte von Butylzinnverbindungen für die jeweils sensibelsten Organismen im Süßwasser

Tab. 15: Wirkschwellen von Butylzinnverbindungen für die jeweils sensibelsten Organismen einer Klasse im Salzwasser

Tab. 16: Qualitätsstandards, Zielvorgaben, Richtwerte für Organozinnverbindungen im wässrigen Milieu

Tab. 17: Qualitätsstandards, Zielvorgaben und Richtwerte für Organozinnverbindungen in Feststoffen

Tab. 18: Butylzinnverbindungen in schwebstoffbürtigen Sedimenten der Elbe, Jahresmittelwerte

Tab. 19: Octylzinngehalte in schwebstoffbürtigen Sedimenten der Elbe, Jahresmittelwerte

Tab. 20: Geschätzte Butylzinn-Frachten der Jahre 1993-1997

Tab. 21: Butylzinngehalte in Süßwasserökosystemen

Tab. 22: Butylzinngehalte in oberflächennahen Sedimenten des Hamburger Hafens, der Außeneste, der Dove Elbe und der Buhne Oortkaten (Referenzstandorte)

Tab. 23: Organozinngehalte in Muskulaturproben von Brassen und Aalen im Bereich der Elbe und innerstädtischer Gewässer Hamburgs

Tab. 24: Auswirkungen der (Teil-)Verbote Tributylzinnhaltiger Antifouling-Anstriche auf Wasser und Sedimente.

Tab. 25: Auswirkungen der (Teil-)Verbote Tributylzinnhaltiger Antifouling-Anstriche auf Biota.

Tabellenverzeichnis Anhang

Tab. A 1: Summenformeln, Molekulargewichte und Umrechnungsfaktoren ausgewählter Organozinnverbindungen

Tab. A 2: Lateinische, deutsche und englische Namen ausgewählter Organismenarten

Tab. A 3: Korrelationsmatrix: OZV-Gehalte, Abflußmengen (ABFL) und Gehalte an abfiltrierbaren Stoffen (AS) an der Meßstation Schmilka

Tab. A 4: Korrelationsmatrix: OZV-Gehalte, Abflußmengen (ABFL) und Gehalte an abfiltrierbaren Stoffen (AS) an der Meßstation Dessau (Mulde)

Tab. A 5: Korrelationsmatrix: OZV-Gehalte, Abflußmengen (ABFL) und Gehalte an abfiltrierbaren Stoffen (AS) an der Meßstation Rosenburg (Saale)

Tab. A 6: Korrelationsmatrix: OZV-Gehalte, Abflußmengen (ABFL) und Gehalte an abfiltrierbaren Stoffen (AS) an der Meßstation Magdeburg

Tab. A 7: Korrelationsmatrix: OZV-Gehalte, Abflußmengen (ABFL) und Gehalte an abfiltrierbaren Stoffen (AS) an der Meßstation Schnackenburg

Tab. A 8: Korrelationsmatrix: OZV-Gehalte an der Meßstation Seemannshöft

Tab. A 9: Korrelationsmatrix: OZV-Gehalte an der Meßstation Grauerort

Tab. A 10: Korrelationsmatrix: OZV-Gehalte, Abflußmengen (ABFL) und Gehalte an abfiltrierbaren Stoffen (AS) an allen Meßstationen

Tab. A 11: Korrelationsmatrix: OZV-Gehalte in schwebstoffbürtigen Sedimenten und Wasser

Tab. A 12: Einteilung in Clustergruppen, Meßstation Schmilka

Tab. A 13: Einteilung in Clustergruppen, Meßstation Dessau (Mulde)

Tab. A 14: Einteilung in Clustergruppen, Meßstation Rosenburg (Saale)

Tab. A 15: Einteilung in Clustergruppen, Meßstation Magdeburg

Tab. A 16: Einteilung in Clustergruppen, Meßstation Schnackenburg

Tab. A 17: Einteilung in Clustergruppen, Meßstation Seemannshöft

Tab. A 18: Einteilung in Clustergruppen, Meßstation Grauerort

Tab. A 19: OZV-Gehalte in schwebstoffbürtigen Sedimenten (1991 und 1992)

Tab. A 20: OZV-Gehalte in schwebstoffbürtigen Sedimenten (1993)

Tab. A 21: OZV-Gehalte in schwebstoffbürtigen Sedimenten (1994)

Tab. A 22: OZV-Gehalte in schwebstoffbürtigen Sedimenten (1995)

Tab. A 23: OZV-Gehalte in schwebstoffbürtigen Sedimenten (1996)

Tab. A 24: OZV-Gehalte in schwebstoffbürtigen Sedimenten (1997)

Tab. A 25: OZV-Gehalte in oberflächennahen Sedimenten des Bützflether Hafens

Tab. A 26: OZV-Gehalte in oberflächennahen Sedimenten des Cuxhavener Hafens

Tab. A 27: OZV-Gehalte in Dreikantmuscheln

Tab. A 28: OZV-Gehalte in Brassen

Tab. A 29: OZV-Gehalte in Aalen

Tab. A 30: OZV-Gehalte in Flundern

Tab. A 31: Butylzinnmuster in den untersuchten Biota

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: *Funktionsweise von Free Association Paints*

Abb. 2: *Funktionsweise von Self Polishing Copolymers*

Abb. 3: *Schadstoffbilanz von Self Polishing Copolymers im Vergleich zu Free Association Paints*

Abb. 4: *Einflußfaktoren, welche die Wirkung eines Stoffes in der Umwelt bestimmen*

Abb. 5: *Klassengrenzen des Bewertungsschemas der ARGE ELBE für schwebstoffbürtige Sedimente*

Abb. 6: *Charakteristika der untersuchten Biotaarten*

Abb. 7: *Butylzinngehalte in oberflächennahen Sedimenten des Bützflether Hafens*

Abb. 8: *Butylzinnverbindungen in oberflächennahen Sedimenten des Cuxhavener Hafens*

Abb. 9: *Butylzinnverbindungen in Dreikantmuscheln (Hälterung Ende August bis Ende Oktober 1995)*

Abb. 10: *Butylzinnverbindungen in Brassen-Muskulatur*

Abb. 11: *Butylzinnverbindungen in Brassen-Lebern*

Abb. 12: *Butylzinnverbindungen in Flunderlebern (Gelbsand, Brunsbüttel)*

Abbildungsverzeichnis Anhang

Abb. A 1: *Berechnung des TBT-Gehaltes in Wasser und Schwebstoff anhand des Verteilungskoeffizienten*

Abb. A 2: *Monobutylzinngehalte im schwebstoffbürtigen Sediment der Elbe (Zeitreihe 1994-1997)*

Abb. A 3: *Dibutylzinngehalte im schwebstoffbürtigen Sediment der Elbe (Zeitreihe 1994-1997)*

Abb. A 4: *Tributylzinngehalte im schwebstoffbürtigen Sediment der Elbe (Zeitreihe 1994-1997)*

Abb. A 5: *Tetrabutylzinngehalte im schwebstoffbürtigen Sediment der Elbe (Zeitreihe 1994-1997)*

Abb. A 6: *Ergebnisse der Clusteranalyse für die Meßstation Schmilka*

Abb. A 7: *Ergebnisse der Clusteranalyse für die Meßstation Dessau (Mulde)*

Abb. A 8: *Ergebnisse der Clusteranalyse für die Meßstation Rosenburg (Saale)*

Abb. A 9: *Ergebnisse der Clusteranalyse für die Meßstation Magdeburg*

Abb. A 10: *Ergebnisse der Clusteranalyse für die Meßstation Schnackenburg*

Abb. A 11: *Ergebnisse der Clusteranalyse für die Meßstation Seemannshöft*

Abb. A 12: *Ergebnisse der Clusteranalyse für die Meßstation Grauerort*

Abb. A 13: *Ergebnisse der Clusteranalyse für den Hamburger Hafen*

Abb. A 14: *Ergebnisse der Zeitreihen-Clusteranalyse (inklusive Meßstation Grauerort)*

Abb. A 15: *Ergebnisse der Zeitreihen-Clusteranalyse (exklusive Meßstation Grauerort)*

Abkürzungsverzeichnis

a	Jahr(e)
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Antifouling
ARGE ELBE	Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe
ATP	Adenosintriphosphat
<BG	unterhalb der Bestimmungsgrenze
BCF	Bioconcentrationsfaktor
BuTX	Butylzinnverbindungen
Cu	Kupfer
d	Tag(e)
DBT	Dibutylzinn
DET	Diethylzinn
$DETCl_2$	Diethylzinndichlorid
DMT	Dimethylzinn
DOC	Dissolved Organic Carbon (gelöste organische Substanz)
DOT	Dioctylzinn
DOZV	Diorganozinnverbindungen
$DPrTCl_2$	Dipropylzinndichlorid
DPT	Diphenylzinn
EC	Effect Concentration
FAP	Free Association Paints
FG	Frischgewicht
h	Stunde(n)
HWZ	Halbwertszeit
IKSE	Internationale Kommission zum Schutz der Elbe
IKSR	Internationale Kommission zum Schutz des Rheines
IMO	International Maritime Organisation
k. A.	keine Angabe
KOC	Verteilungskoeffizient normiert auf TOC-Gehalt
KOW	Verteilungskoeffizient Octanol-Wasser+B48
LC	Lethal Concentration
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration
MBT	Monobutylzinn
MMT	Monomethylzinn
MOT	Monooctylzinn
n. n.	nicht nachweisbar
n. u.	nicht untersucht
OSPARCOM	Oslo-und-Paris-Kommission
OZV	Organozinnverbindungen
PTX	Phenylzinnverbindungen
Sn	Zinn
SPC	Self Polishing Copolymers
TBT	Tributylzinn
TBT-AF	Tributylzinnhaltige Antifoulinganstriche
TBTAc	Tributylzinnacetat
TBTCl	Tributylzinnchlorid
TBTF	Tributylzinnfluorid
TBTO	(bis)Tributylzinnoxid
TcHT	Tricyclohexylzinn
TeBT	Tetrabutylzinn
TET	Triethylzinn
TMT	Trimethylzinn
TOC	Total Organic Carbon (Gesamtkohlenstoff)
TOT	Trioctylzinn
TOZV	Triorganozinnverbindungen
TPT	Triphenylzinn
TS	Trockensubstanz
VOC	leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe

1 Einleitung

Im Hinblick auf den Gewässerschutz ist in den letzten Jahren die Stoffgruppe der Organozinnverbindungen zunehmend in die Diskussion geraten. Diese Verbindungen gehören zu den toxischsten Stoffen, die der Mensch bewußt in die Umwelt eingebracht hat (Goldberg 1986). Ihre Anwendungsgebiete sind breit gefächert. Mono- und Diorganozinnverbindungen machen rund 65 % der weltweit jährlich produzierten 30.-40.000 t Organozinnverbindungen aus (Gerigk 1998) und werden zum größten Teil in der Industrie eingesetzt (hauptsächlich als Stabilisatoren für PVC und als Katalysatoren). Triorganozinnverbindungen hingegen werden überwiegend als biozide Wirkstoffe im Materialschutz und in der Landwirtschaft verwendet.

Eine besondere Gefährdung für aquatische Ökosysteme geht von Tributylzinnverbindungen aus, die aufgrund ihrer hohen Toxizität seit Jahrzehnten als effektiver bewuchshemmender Wirkstoff in Schiffsanstrichen (Antifouling-Farben) eingesetzt werden. Tributylzinn (TBT) wirkt jedoch nicht nur auf bewuchsbildende, sondern auch auf andere, sog. Non-Target-Organismen. Zu diesen gehören beispielsweise über 100 Arten von marinen Vorderkiemerschnecken. Bei den Weibchen dieser Schnecken führt TBT schon in geringen Konzentrationen zur Ausbildung männlicher Geschlechtsorgane bzw. zur Reduzierung der weiblichen (sog. Imposex- bzw. Intersexphänomen). Im fortgeschrittenen Stadium werden die Weibchen steril, und es kann lokal zum Aussterben ganzer Populationen kommen. Bei Austern führt TBT zu Schalenverdickungen und verringerter Laichproduktion, was für Austernzüchter mit verheerenden wirtschaftlichen Einbußen einhergeht.
Hinzu kommt, daß TBT eine hohe Affinität zu Feststoffpartikeln hat und sich dadurch in Sedimenten anreichert, in denen es jahrzehntelang persistent sein kann. Besonders problematisch ist dies bei Hafensedimenten, die durch starken Schiffsverkehr und Abwässer von Werftbetrieben hochgradig mit TBT belastet sein können. Durch Umlagerung solcher Sedimente im Zuge von Unterhaltungsmaßnahmen im Hafenbereich kann TBT remobilisiert werden und aquatische Organismen schädigen.
Aus diesem Grund müssen die Einträge von Organozinnverbindungen in die Umwelt minimiert bzw. in naher Zukunft ganz gestoppt werden. Im Bereich aquatischer Ökosysteme gilt dies insbesondere für Tributylzinnverbindungen in Antifouling-Anstrichen und Abwässern von Werften sowie chemischen Betrieben. Ein internationales Verbot von TBT in Antifoulinganstrichen ist in den nächsten Jahren zu erwarten, jedoch noch abhängig von der Entwicklung gleichwertiger technischer Alternativen.

Vor diesem Hintergrund gliedert sich der vorliegende Bericht in drei Teile:

Im ersten, theoretischen Teil werden - unter besonderer Berücksichtigung von TBT in Antifoulinganstrichen - die wichtigsten Fakten zum Thema Organozinnverbindungen kurz dargestellt. Hier werden die Anwendungsbereiche von Organozinnverbindungen, ihre Eintragspfade

ins aquatische Milieu, ihr Verbleib und Abbau, ihre toxische Wirkung auf Wasserlebewesen und Möglichkeiten zur Verbesserung der Eintragssituation skizziert.
Der zweite Teil befaßt sich mit der Darstellung und Auswertung der im Laufe der letzten Jahre erhobenen Organozinngehalte in schwebstoffbürtigen Sedimenten, Biota und Wasserproben der Elbe und ihrer Nebenflüsse sowie in oberflächennahen Sedimenten von Elbehäfen. Neben der zeitlichen Entwicklung der Stoffgehalte und deren Bewertung werden in diesem Teil insbesondere auch Stoffmuster untersucht, um potentielle Belastungsquellen identifizieren und Empfehlungen für eine weitere Verringerung der Einträge ableiten zu können.

Im dritten Teil werden schließlich die Wirksamkeit der bisherigen gesetzlichen Regelungen untersucht und weitergehende Maßnahmen zur Minimierung der Organozinneinträge in aquatische Ökosysteme vorgeschlagen.

Die in Text, Tabellen und Abbildungen verwendeten Abkürzungen sind dem Abkürzungsverzeichnis am Anfang des Berichtes zu entnehmen. Die wissenschaftlichen, deutschen und englischen Namen von im Text und in der Fachliteratur häufig genannten Organismenarten sind in Tabelle A 2 im Anhang zusammengestellt.

2 Organozinnverbindungen in der Umwelt

2.1 Chemische Eigenschaften und Verteilung im aquatischen Milieu

Die Stoffeigenschaften von Organozinnverbindungen (OZV) werden zum einen durch das Zinnkation und zum anderen durch die daran gebundenen organischen Alkyl- bzw. Arylreste bestimmt. Der Aufbau der OZV entspricht der Formel

$$R_{(n)}SnX_{(4-n)}$$

mit R: Alkyl- oder Arylgruppe
X: anorganischer oder organischer Rest

Im vorliegenden Bericht werden vorwiegend die Alkylzinnverbindungen berücksichtigt, deren Summenformeln und Molekulargewichte Tabelle A 1 im Anhang zu entnehmen sind.
Am besten untersucht sind naturgemäß diejenigen Verbindungen, die auch am toxischsten sind (vgl. Kap. 2.5.2, S. 29), also die Triorganozinnverbindungen und hier insbesondere Tributylzinn (TBT).

Wasserlöslichkeit

Grundsätzlich gilt: Je höher der Alkylierungsgrad einer OZV, desto hydrophober verhält sie sich, d. h. desto geringer ist ihre Löslichkeit in Wasser (vgl. Tab. 1) und desto höher ihre zu erwartende Affinität zu Schwebstoff- und Sedimentpartikeln.

Tab. 1: Wasserlöslichkeit von Organozinnverbindungen in mg/l

Organozinnverbindung	Meerwasser	Destilliertes Wasser	Wasser*)
$DBTCl_2$	4 6-8 50 0,13	92	47,5
$DOTCl_2$			0,02
TBTCl	5 16 50	17	
(bis)TBTO	1-10		61,4
TPTCl			76,0
TcHT			0,95
TeBT			0,13
TePT			0,0041
TeOT			0,0012

Quellen: Kuballa (1997); Shawky (1996); De Mora (1996) **) keine näheren Angaben*

Die Wasserlöslichkeit ist abhängig von der Temperatur und dem pH-Wert. In einem Oberflächengewässer spielen der Schwebstoffanteil und seine Zusammensetzung, die Organozinnkonzentration und das Vorhandensein bzw. die Konzentration anderer Ionen eine Rolle: so ist die Löslichkeit von TBT in Salzwasser beispielsweise geringer als in destilliertem Wasser (Fent 1996).
Im Wasser gelöst liegt TBT bei neutralen bzw. alkalischen pH-Werten überwiegend als TBTOH und TBTCl vor, während bei pH-Werten unter 6,5 das Kation TBT^+ vorherrscht.

Verteilungskoeffizienten

Ein Maß für das Verhältnis der Stoffgehalte in den einzelnen Kompartimenten eines aquatischen Ökosystems sind die sogenannten Verteilungskoeffizienten. Sie werden nach der Formel

$$K_p\ [l/kg] = C_F\ /\ C_w$$

mit C_F: Stoffgehalt im Feststoff [ng/kg]
C_W: Stoffkonzentration im Wasser [ng/l]

berechnet und geben in der Dimension l/kg an, wieviele Liter Wasser in einem angenommenen Gleichgewichtszustand die gleiche Schadstoffmenge enthalten wie ein kg Sediment, Schwebstoff etc. (s. Tab. 2). Oftmals werden die Verteilungskoeffizienten auch auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) in dem jeweiligen Feststoff normiert, da dieser einen erheblichen Einfluß auf die Adsorption von OZV hat. Der daraus resultierende K_{oc} berechnet sich wie folgt:

$$K_{oc}\ [l/kg] = K_p * 100\ /\ TOC$$

mit K_p: Verteilungskoeffizient [l/kg]
TOC: Gehalt an organischem Kohlenstoff [Gewichtsprozent]

Sediment-Wasser-Verteilungskoeffizienten können im Bereich zwischen 200 und 200000 l/kg liegen (Konzentrationen im Wasser im Nanogramm-, im Sediment hingegen im Mikrogrammbereich).
Im Fall von TBT ist ein Gleichgewicht in der Verteilung bereits wenige Stunden nach dessen Eintrag erreicht (Harris & Cleary 1987). Die Verteilungskoeffizienten hängen dabei jedoch von vielerlei Faktoren wie pH-Wert, Salzgehalt, gelöster und partikulärer organischer Substanz sowie Korngrößenverteilung ab, deren Einfluß und Zusammenspiel oftmals im einzelnen noch ungeklärt sind. Daher unterscheiden sich die in der Literatur genannten Werte zum Teil um Größenordnungen.

Unger et al. (1996) schlagen deshalb vor, die Verteilungskoeffizienten jeweils für die Sediment- bzw. Schwebstoffproben des betrachteten Gebietes selbst zu ermitteln. Aus diesem Grund sind in Tabelle 2 neben ausgewählten Verteilungskoeffizienten aus der internationalen

Tab. 2: Verteilungskoeffizienten für Organozinnverbindungen im wässrigen Milieu

Verteilungskoeffizienten	Werte für Elbe / Mulde° [l/kg]	Literaturwerte [l/kg]
Octanol-Wasser (K_{ow})		
MBT		1,2°
DBT		1,1°
TBT		159°
		2.000°
		5.000°
		6.000 - 7.000
		5.000 - 6.300 (höherer Salzgehalt)
TBTO		159 - 7.100%
TBTCl		1.300 - 25.100%
TPT		105 - 12.000%
Organischer Kohlenstoff-Wasser (K_{oc})	*Schwebstoff:*	*Sediment:*
MBT	100.000 - 724.400$	
DBT	51.300 - 1.862.100 $	
TBT	213.800 - 3.630.800$	ca. 41.000#
		12.000 - 200.000&
		10.000 - 40.000^
Sediment-Wasser		
MBT	186 - 12.000	1.760 - 28.750 (Feldversuche)♣
DBT	2.190 - 3.400	2.070 - 26.080 (Feldversuche)♣
TBT	13.300 - 203.000	200 - 55.000
		6.250 - 55.440 (Feldversuche)♣
		100 - 20.000^
TeBT	40.000 - >225.000	
Schwebstoff-Wasser		
MMT	1.500 - 3.000	
DMT	4.000 - 5.500	
MBT	5.600 - 11.000	
	9.800 - 120.200$	
DBT	1.500 - 3.200	
	9.600 - 182.000$	
TBT	18.000 - 73.000	110 - 8.000 (Laborversuche)*
	38.900 - 346.700$	340 - 71.000 (Feldversuche)*
TeBT	16.000 - >200.000	
Grünalgen-Wasser		
TBT		ca. 30.000+
Biofilm-Wasser		
TBT	15.000 - 23.000 (bezogen auf Proteingehalt des Biofilms)	
	50.000 - 85.000 (bezogen auf Kohlenhydratgehalt)	
	75.000 - 100.000 (bezogen auf Glucuronsäuregehalt)	

Quellen: *° Kuballa (1997)* ** Unger et al. (1996)* *+ Maguire et al. (1984)*
♣Stang & Seligman (1987) *$Heemken et al. (1998)* *& De Mora (1996)*
%Fent (1996) *^ Stronkhorst (1996)* *# Karrickhoff et al. (1979)*

Literatur auch Werte angeführt, die spezifisch für Schwebstoffe und Sedimente der Elbe und Mulde ermittelt wurden. Diese hat zum Teil Kuballa (1997) im Rahmen seiner Dissertation bestimmt, zum anderen stammen sie aus einem speziellen Projekt der Wassergütestelle Elbe und des Bundesamtes für Seeschiffahrt und Hydrographie zur "Verteilung von organischen Kontaminanten zwischen wässriger und partikulärer Phase in der Elbe und der Deutschen Bucht" (Heemken et al. 1998): Danach lagen bei Geesthacht (bei Butylzinn-Gehalten von 0,2-14 ng/l im Wasser und 17-136 µg/kg im Schwebstoff) in der Elbe etwa 20-60 % des MBT, 30-75 % des DBT und 55-85 % des TBT in der partikulären Phase vor (n=6, Proben entnommen in Frühjahr, Sommer und Herbst). Die Spannweite der in den beiden Untersuchungen genannten Verteilungskoeffizienten (vgl. Tab. 2) unterstreicht die Empfehlung von Unger et al. (1996) und deutet darauf hin, daß nicht nur die oben genannten Einflußfaktoren, allen voran der jeweils im Wasser befindliche Schwebstoff von Bedeutung ist. Auch hat die Analytik (z. B. Bestimmungsgrenzen des Meßverfahrens im Verhältnis zu den niedrigen OZV-Gehalten im Wasser) einen erheblichen Einfluß auf die Ermittlung der Verteilungskoeffizienten.

Um die Dimension der Verteilungskoeffizienten zu veranschaulichen, ist im Anhang ein kurzes Rechenbeispiel gegeben (s. Abb. A 1 im Anhang).

2.2 Anwendungsbereiche

Die Anwendungsbereiche von Organozinnverbindungen sind sehr vielfältig und reichen von Katalysatoren und Stabilisatoren (PVC) in der Industrie über Biozide in Landwirtschaft und Industrie bis zur wohl bekanntesten, aber auch umstrittensten Verwendung in bewuchshemmenden Schiffsanstrichen, sogenannten Antifoulings (s. Tab. 3 und 4).

Tab. 3: Hauptanwendungsbereiche verschiedener Organozinnverbindungen in der Industrie

Tetraorganozinnverbindungen	
Ausgangsprodukte für die Herstellung von Tri-, Di- und Monoorganozinnverbindungen	
Triorganozinnverbindungen	
• Holzschutzmittel	TBT
• Materialschutz (Textilien, Leder, Kunststoffe, Klebstoffe, Dispersionsfarben, Dichtungsmasse; Dachbahnen)	TBT, TOT
• Schleimbekämpfungsmittel (Papierindustrie)	DET
• Desinfektionsmittel	TBT
Di- und Monoorganozinnverbindungen	
• Hitze- und Lichtstabilisatoren für PVC (eingesetzt für Nahrungs- & Kosmetikverpackungen, Rohre & Wasserleitungen, Bodenbeläge, wetterstabile Planen etc.)	DMT, DBT, DOT MMT, MBT, MOT
• Katalysatoren für die Herstellung von Polyurethanschäumen etc.	DBT, DOT
• Silikonhärter	MBT DBT
• Vergütung von Glasoberflächen	MBT MMT, MBT (vor allem $MBTCl_3$) DMT

Quellen: Kuballa (1997); Thompson et al. (1985); Kaiser & Frost (1998)

Nach Angaben von Kaiser & Frost (1998) werden TBT-Verbindungen in Deutschland nur noch in Antifouling-Anstrichen eingesetzt. In allen anderen Anwendungsbereichen sollen sie durch weniger toxische Verbindungen ersetzt worden sein.

Wenngleich ein Großteil der TBT-Produktion ins Ausland exportiert wird (z. B. TBTO zu 98 %; die restlichen 2 % werden industriell in überwiegend geschlossenen Kreisläufen eingesetzt), kann dieses TBT dennoch über den Re-Import von Fertigprodukten (z. B. mit TBT imprägniertes Holz aus Skandinavien) und anschließendes Leaching, Verrotten etc. wieder im Produktionsland in die Umwelt gelangen.

Tab. 4: Biozide Anwendungsbereiche verschiedener Organozinnverbindungen

Triorganozinnverbindungen	
• Wirkstoff in Antifouling-Anstrichen	TBT, TPT (Co-Toxicant)
• Kühl- und Prozeßwasserzusatz	TBT
• Biozide in der Landwirtschaft (Anbau von Kartoffeln, Sellerie, Zuckerrüben, Kaffee, Reis)	TPT
• Biozide in der Landwirtschaft (gegen Bakterien, Pilze, Milben etc.)	TPT, TcHT
Diorganozinnverbindungen	
• Wurmbekämpfungsmittel (Geflügel)	DBT

Quellen: Kuballa (1997); Thompson et al. (1985)

2.2.1 Antifouling

Einer der Haupteinsatzbereiche des Tributylzinnverbindungen ist die Verwendung als biozider Wirkstoff in Antifouling-Anstrichen für Schiffe. Diese sollen verhindern, daß sich auf dem Rumpf des Schiffes unter Wasser aquatische Organismen wie Algen, Seepocken etc. festsetzen: Ein solcher Bewuchs (das sogenannte "Fouling"), der laut Haak (1996) bereits nach 6 Monaten ein Gewicht von bis zu 150 kg/m² angenommen haben kann[*)], führt zu einer beträchtlichen Gewichtszunahme und erhöhten Oberflächenrauhigkeit des Schiffes. Dadurch nimmt der Treibstoffverbrauch erheblich zu, verbunden mit einer höheren Schadstoffbelastung der Atmosphäre und höheren Betriebskosten (s. Abb. 3, S. 15). Somit ist eine Bewuchshemmung grundsätzlich sowohl unter ökonomischen als auch unter ökologischen Gesichtspunkten sinnvoll. Allerdings gibt es bislang keinen bioziden Wirkstoff, der nur auf Fouling-Organismen wirkt. Vielmehr werden zumeist auch andere aquatische Lebewesen in Mitleidenschaft gezogen. Im Falle des TBT sind beispielsweise die Auswirkungen auf Wasserschnecken und Austern so gravierend, daß lokal ganze Populationen aussterben können. Aus diesem Grunde wird trotz seiner sehr guten Antifouling-Eigenschaften ein Ersatz von TBT durch andere Biozide bzw. gänzlich ungiftige Antifouling-Strategien angestrebt. Im folgenden soll daher ein Überblick über TBT-haltige und TBT-freie Antifouling-Systeme und ihren derzeitigen Entwicklungsstand gegeben werden.

2.2.1.1 Tributylzinnhaltige Antifouling-Anstriche

Früher wurden in Antifouling-Farben zumeist organische Biozide wie DDT, Strychnin, Aldrin, Dieldrin oder Kupfer-, Quecksilber-, Arsen- und Organobleiverbindungen verwendet. Abgesehen von den Kupferverbindungen finden die genannten Wirkstoffe heutzutage keine Verwendung mehr in Antifoulings. Seit den 40er Jahren wird stattdessen tributylzinnhaltige

[*] Für ein großes Überseeschiff (Very Large Crude Carrier, VLCC) mit 40.000 m² Unterwasser-Rumpffläche wären das insgesamt 6.000 t.

Antifouling-Farben eingesetzt. Dabei gibt es zwei verschiedene Farbtypen, die „Free Association Paints“ und die „Self Polishing Copolymers“.

Free Association Paints (FAP)

Bei diesen Farben sind Tributylzinnverbindungen einer schlecht wasserlöslichen bzw. –unlöslichen Grundmatrix beigemischt, aus der sie im Wasser im Laufe der Zeit herausgelöst werden. Die Diffusionsrate ist anfangs sehr hoch und läßt nach wenigen Wochen stark nach, da die Tributylzinnverbindungen aus den oberen Farbschichten bereits ausgelaugt sind und aus den tieferliegenden Farbschichten entsprechend langsamer und weniger stark nach außen diffundieren (s. Abb. 1). Um auch nach dieser Zeit noch die volle Bewuchshemmungswirkung zu erzielen, muß dieser Farbtyp einen entsprechend hohen Anteil an Tributylzinnverbindungen aufweisen, wodurch die Belastung des Gewässers mit TBT in den ersten Wochen nach dem Neuauftrag der Farbe höher als nötig ist. Hinzu kommt, daß die Oberfläche der Farbe mit der Zeit rauh wird und dadurch die Reibung und damit der Treibstoffverbrauch zunimmt.

Aufgrund der o. g. nachlassenden Wirksamkeit und der schlechten mechanischen Eigenschaften dieses Farbtyps, die die Auftragsdicke der Farbe begrenzen, beträgt die Haltbarkeit der FAP in der Regel maximal 2 Jahre. Für den danach fälligen Neuanstrich müssen erst die Reste der alten Farbe entfernt werden.

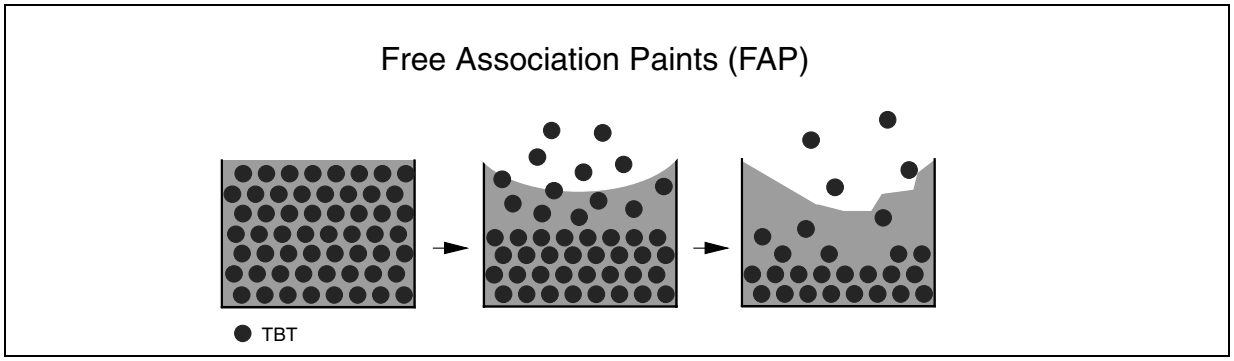


Abb. 1: Funktionsweise von Free Association Paints

Eine gesetzliche Festschreibung der Freisetzungsraten von Antifouling-Anstrichen auf maximal 4 µg TBT-Sn/cm²*d führte dazu, daß die FAP weitestgehend von den im folgenden beschriebenen Self Polishing Copolymers verdrängt wurden (vgl. dazu auch Kap. 2.2.1.4, 16).

Self Polishing Copolymers (SPC)

Dieser TBT-Antifouling-Typ ist seit Mitte der siebziger Jahre im Handel und hat seitdem in der Handels- und Seeschiffahrt den Typ der FAP weitestgehend abgelöst. Der Wirkstoff TBT ist hier chemisch in der Matrix gebunden (s. Abb. 2). Durch Hydrolyse löst sich die Farbe

während der Fahrt Schicht für Schicht langsam und gleichmäßig ab, d. h. die Abgabe von TBT findet kontrolliert und in kleinen Mengen statt.

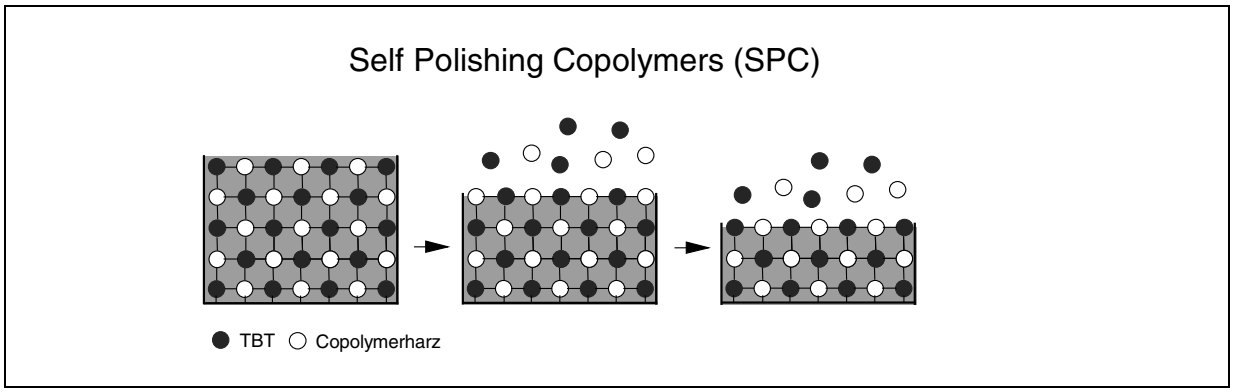


Abb. 2: Funktionsweise von Self Polishing Copolymers

Der Bewuchs der Schiffshaut wird somit sowohl durch die toxische Wirkung des TBT als auch durch den "Häutungsmechanismus" der Farbe verhindert. Die Vorteile dieses Farbtyps gegenüber den Free Association Paints sind:

- bessere Antifouling-Eigenschaften (Stand der Technik)
- sehr gute mechanische Eigenschaften, was einen ca. doppelt so dicken Farbauftrag wie bei den FAP ermöglicht
- Haltbarkeit bis zu 5 Jahre und mehr (proportional zur Schichtdicke)
- ständige "Polierung" der Oberfläche des Schiffrumpfes, d. h. konstant geringe Reibung
- Überstreichbarkeit des alten Farbanstrichs, d. h. kein zeit- und kostenaufwendiges Entfernen mehr nötig, und schnelles Trocknen der Farbe

Für die Reedereien bedeutet dies Geldersparnis durch längere Dockungsintervalle und geringeren Treibstoffverbrauch sowie geringere Arbeitszeit- und Farbkosten bei der Dockung.

2.2.1.2 Tributylzinnfreie Antifouling-Anstriche

Bei der Suche nach TBT-freien Antifouling-Anstrichen werden derzeit hauptsächlich vier unterschiedliche Ansätze verfolgt, die im folgenden kurz dargestellt werden.

Anstriche mit anderen bioziden Wirkstoffen

Innerhalb dieser Kategorie gibt es verschiedene Möglichkeiten, wie beispielsweise den Rückgriff auf althergebrachte, jedoch weiterentwickelte kupferhaltige Farbsysteme. So sind derzeit bereits SPC-Antifoulingsysteme auf dem Markt, die Kupfer-Acrylat als Biozid enthalten. Die Dockungsintervalle bei diesem Farbtyp betragen allerdings bislang nur drei

Jahre, und die Biozidauswaschung ist erheblich. In anderen Farben sind Tributylzinnverbindungen durch andere organische Biozide, die aus der Landwirtschaft stammen (z. B. s-Triazine, Diuron, Dithiocarbamate etc.) und bisher nur in kleinen Mengen als Co-Toxikanten eingesetzt wurden, ersetzt worden. Diese Substanzen sind z. T. ähnlich toxisch und persistent wie TBT und deshalb - wenn überhaupt - höchstens als vorübergehende Alternative zu TBT anzusehen.

Vielversprechender, da umweltverträglicher, erscheint hingegen der Einsatz von natürlichen Bioziden in Anlehnung an Antifouling-Strategien aquatischer Organismen. Generell wäre für eine TBT-Ersatzsubstanz wünschenswert, daß sie entweder

- eine sehr spezifische Toxizität für die wichtigsten Fouling-Organismen besitzt und für andere aquatische Organismen unschädlich ist
- oder nicht als Gift, d. h. durch Abtöten der Fouling-Organismen wirkt, sondern mittels einer anderen Strategie das Festsetzen von Fouling verhindert oder
- zwar toxisch (ggf. auch auf sogenannte Non-Target-Organismen) wirkt, aber dies nur lokal, da sie nach der Freisetzung aus der Antifouling-Farbe schnell zu ungiftigen Metaboliten abgebaut wird, und
- diesen Zweck bevorzugt schon in einer geringen Dosierung erfüllt, so daß möglichst geringe Mengen dieser Substanz in die Umwelt gelangen.

Manche solcher Stoffe aus den Gruppen der Lactone, Carotinoide, Terpene, Indole, Fettsäuren etc. sind bereits erfolgreich aus aquatischen Biota isoliert und z. T. auch synthetisiert worden. Eine Formulierung der Wirkstoffe in einer Farbmatrix, deren Eigenschaften einem Vergleich mit TBT-haltigen SPC standhalten würden, ist hingegen bislang noch nicht gelungen. Nach Schätzungen von Willemsen & Ferrari (1996) wird es noch etwa 5 bis 10 Jahre dauern, bis ein solcher Antifouling-Anstrich auf dem Markt sein kann.

Farben mit Antihaft-Oberflächen

Die zweite Gruppe der TBT-freien Antifoulings, die Antihaft-Farben, bestehen zumeist aus Silikonverbindungen mit einer sehr geringen Oberflächenspannung, die ein Festsetzen von Fouling-Organismen verhindert/erschwert bzw. deren (mechanische) Entfernung extrem erleichtert. Eine Selbstreinigung erfolgt bereits bei Strömungen von 0,5-1 m/s und durch das Eigengewicht der Fouling-Organismen. Theoretisch wäre die Wirksamkeit solcher Farben unbegrenzt, in der Praxis jedoch weisen sie (noch) einige Mängel auf:

- schlechte Antifouling-Eigenschaften per se, insbesondere bei langen Liegezeiten im Hafen, jedoch leichte Entfernbarkeit des Foulings

- schlechte mechanische Eigenschaften (sehr weich), wodurch der Anstrich bei Grundberührung o. ä. leicht beschädigt wird. Dadurch wird Silikon, das in der Umwelt praktisch nicht abgebaut wird, in aquatische Ökosysteme eingetragen.
- aufwendige Verarbeitung und sehr aufwendige, teure Reparatur
- hoher Preis (5-100faches von anderen Antifoulings)

In der Schiffahrt wird diese Art von Anstrichen bisher nur bei schnellen Schiffstypen verwendet (Schnellfähren, Patrouillenboote etc.). Ansonsten werden sie in Kühlwassersystemen von Kraftwerken eingesetzt, und zwar vorwiegend in Japan und z. T. auch in Canada, den USA und Europa (Walker 1997). Derzeit laufende Versuche mit Schiffen (z. B. in den USA, Australien, Frankreich, Norddeutschland) werden zeigen, ob diese Art der Antifouling-Anstriche eine mögliche Alternative darstellt. Sollte dies der Fall sein, wäre dieser Farbtyp nach einer Weiterentwicklung in ca. 5 Jahren für gewisse Schiffsarten verfügbar (Willemsen & Ferrari 1996).

Elektrische Felder

Ein weiterer Ansatz, Fouling-Organismen fernzuhalten, sind elektrische Felder, im Amerikanischen auch unter dem Namen ACAF (Alternating Current Anti-Fouling = ”Wechselstrom-Antifouling”) bekannt: Eine elektrisch leitende Farbschicht, die über eine Isolierschicht auf den Unterwasserrumpf appliziert wurde, und eine ins Wasser gelassene Elektrode werden unter Wechselstrom gesetzt. Dadurch wird ein elektrisches Feld erzeugt, das Fouling-Organismen effektiv abwehren soll. Die Methode befindet sich noch im Teststadium. In einer weiterentwickelten Form sollen der Stromverbrauch dieses Systems reduziert und Wartungsprobleme bei beschädigten Farbfilmen ausgeräumt werden. Die Dockungsintervalle für diesen Farbtyp würden derzeit bei drei Jahren liegen (Gillett 1998).

Ein ähnliches System, das mittels Freisetzung von Ionen aus einer Kupferanode arbeitet (Abgabe < 2 ng/l), wird zur Fouling-Bekämpfung im Brauchwasserkreislauf von Schiffen installiert und ist bereits auf dänischen, koreanischen, amerikanischen und anderen internationalen Kreuzfahrt- und Handelsschiffen im Einsatz.

Weitere elektrische Abwehrsysteme sind solche, die ein Fouling bei Bedarf mittels Erzeugung hypochloriger Säure oder über eine pH-Wert-Erniedrigung im direkten Umfeld des Rumpfes verhindern (Watermann 1997).

Verbesserte mechanische Rumpfreinigungsverfahren und nichttoxische Anstriche

Die vierte Ersatzmöglichkeit TBT-haltiger Farben stellt gleichzeitig auch eine sinnvolle Ergänzung zu den Antihaftfarben dar: die Unterwasser-Rumpfreinigung. Bislang ist diese Art der Foulingvorsorge noch recht zeitaufwendig und wird zumeist von Tauchern ausgeführt. Durchsetzen könnte sie sich, wenn sich die Reinigung unkompliziert, automatisiert und

schnell während des Löschens der Fracht bzw. Beladens des Schiffes bewerkstelligen ließe. Sinnvoll wäre sie allerdings nur, wenn die Schiffe entsprechend mit nichttoxischen, gegen starke mechanische Beanspruchung resistenten Anstrichen ausgestattet wären. Die Anwendung solcher Reinigungsmethoden bei Schiffen, die mit konventionellen Antifoulings versehen sind, hätte hingegen einen verstärkten Schadstoffeintrag in die (Hafen-)Gewässer zur Folge und würde damit die Belastung mit Bioziden erhöhen statt sie zu vermindern.

Bislang liegen erst wenige Erfahrungen darüber vor, mit welchem Aufkommen an Fouling bei nicht-toxischen Schiffsanstrichen zu rechnen ist, wie häufig dementsprechend eine Rumpfreinigung stattfinden müßte, wie sich die (häufige) Reinigung auf die Farbschicht auswirken und welche "Ökobilanz" ein solches Verfahren gegenüber den TBT-haltigen SPC-Antifoulings aufweisen würde.

Das Fraunhofer Institut für Produktionstechnik und Automatisierung forscht derzeit an einer automatisierten Bootswaschanlage. In Skandinavien sind bereits etliche Reinigungsanlagen unterschiedlichen Typs auf dem Markt bzw. im Einsatz. Einen Überblick über den zeitlichen und finanziellen Aufwand pro Reinigung mittels unterschiedlichen Waschanlagetypen gibt Tabelle 5.

Tab. 5: Kosten und Zeitaufwand für die Unterwasserschiffreinigung mittels unterschiedlicher Verfahren

Ort der Reinigung	Bootstyp	Errichtungs-kosten [DM]	Unterhaltungs-kosten [DM/a]	Reinigungs-dauer [min/Durchgang]	Kapazität der Anlage		Reinigungs-kosten [DM/Boot und Reinigung]
					[Anzahl Boote pro Stunde]	[Anzahl Reinigungen pro Saison]*)	
Boot im Wasser	alle Bootstypen	400.000	250.000	17	3,5	1.743	140
Transportband über Wasser	Boote mit flachem Rumpf bis 1,5 t	185.000	150.000	9,3	6	3.000	46
Hebebühne am Kai	alle Typen 5-6 t	300.000	190.000	15	4	2.000	96
Kran	flache Motor-boote bis 8 t	46.000	150.000	24	2	1.000	150
Gabelstapler	flache Motor-boote bis 4 t	184.000	158.000	15	2	3.500	45

*) Reinigungssaison: 120 Tage

Quelle: Hertel (1994) nach Wissler & Bengtson

Eine Pilotstudie des *BUND* Baden-Württemberg (Berger et al. 1995), bei der PVC-Platten mit unterschiedlichen Typen von biozidfreien Antifouling-Anstrichen versehen und über mehrere Monate (Juli-September) stationär dem Wasser des Bodensees ausgesetzt wurden, kam im Zuge der monatlichen Probenahmen zu den folgenden Ergebnissen:

Am leichtesten vom Bewuchs zu reinigen, nämlich per Wasserstrahl, war eine der getesteten Antihaftfarben auf Silikonbasis. Außerdem zeigte sie ohnehin einen geringen Bewuchs und einen hohen Grad der Selbstreinigung (Wellengang, Eigengewicht der Foulingorganismen). Sie blieb von der Reinigungsprozedur völlig unbeschädigt.
Die untersuchten Epoxidharze und Polyurethanfarben hingegen mußten mit stärkeren, mechanischen Reinigungsverfahren vom z. T. nicht unerheblichen Bewuchs gereinigt werden, und Beschädigungen des Farbfilms deuteten darauf hin, daß dabei per Abrieb Farbpartikel und mit ihnen hochtoxische Isocyanate in die Umwelt eingetragen wurden.

Hieraus ist ersichtlich, daß sich Antihaftbeschichtungen in Kombination mit einem schonenden Unterwasserschiff-Reinigungsverfahren zumindest für den Süßwasser- aber auch den Salzwasserbereich (vgl. Untersuchungen von Watermann an Katamaranen in Ost- und Nordseehäfen, Watermann 1994) zu einer ernsthaften Alternative entwickeln könnten - gesetzt den Fall, die mechanische Festigkeit des Farbfilms und die Auftrags- und Ausbesserungstechnologie würden wesentlich verbessert.
Für Sportboote im Süßwasserbereich, wo das Fouling weniger intensiv ist als im Meerwasser, sind z. Zt. aufgrund der stärkeren mechanischen Rumpfbelastung (Aufsetzen auf Gewässergrund etc.) nach Watermann (1994) biozidfreie Hartbeschichtungen, die regelmäßig gereinigt werden, vorzuziehen.

Nach Angaben von WWF und Watermann (mündliche Mitteilung, 1998) werden derzeit in Hamburg, Schleswig-Holstein und Niedersachsen diverse alternative Antifoulings an Schiffen getestet. Dabei handelt es sich um Antihaftbeschichtungen und um biozidfreie, selbstpolierende Antifoulings. Ferner sollen in dieser Pilotstudie die Reinigungsabwässer auf Abrieb untersucht werden, damit die Umweltverträglichkeit der getesteten Farben besser eingeschätzt werden kann.

2.2.1.3 Risiko-Nutzen-Analyse

Von gesetzgeberischer Seite werden auf nationaler und auch internationaler Ebene erhebliche Anstrengungen unternommen, die Verwendung von tributylzinnhaltigen Antifoulings einzuschränken bzw. vollständig zu verbieten (s. Kap. 2.2.1.4, S.16). Im Hinblick auf die derzeit zur Verfügung stehenden technischen Möglichkeiten, die noch erhebliche Mängel aufweisen, gilt es, Risiko und Nutzen der TBT-Antifoulings genau gegeneinander abzuwägen, damit hier nicht ”der Teufel mit Belzebub ausgetrieben” wird.

Gegenüber den FAP sind die SPC schon wesentlich umweltfreundlicher. So sind allein die TBT-Freisetzungsraten der SPC wesentlich niedriger als die der FAP. Wie in der folgenden Aufstellung (Abb. 3) für die Welthandelsflotte zu sehen, tragen die besseren Antifoulingeigenschaften und die glatteren Oberflächen der SPC jedoch auch mittelbar zu einer positiveren Umweltbilanz bei (Milne 1996):

Betrieb:

4 % Treibstoffersparnis (2% durch bessere Antifoulingeigenschaften und 2 % durch glattere Oberfläche, entsprechend

7,2 Mio t Treibstoff/a, d. h.

22 Mio t CO_2/a (->Treibhaus-Effekt) und

0,6 Mio t SO_2/a (-> Saurer Regen) werden nicht verbraucht bzw. entweichen nicht in die Atmosphäre

Dockung (Farberneuerung) bzw. verlängerte Dockungsintervalle:

0,8 Mrd. l/a mit TBT verunreinigtes Abwasser,

2,3 Mrd. t/a mit TBT verunreinigte Sandstrahlpartikel,

1,8 Mrd./a mit TBT verunreinigte Farbdosen und

15 000 t/a leichtflüchtige organische Kohlenstoffe werden nicht produziert bzw. freigesetzt.

Abb. 3: Schadstoffbilanz von Self Polishing Copolymers im Vergleich zu Free Association Paints (Milne 1996)

Diese Schätzung ist eher konservativ, da sie damals von durchschnittlichen Dockungsintervallen von 27 Monaten ausging, die sich in der Praxis jedoch auf 34 Monate erhöhten, d. h. die Ökobilanz wäre heute noch positiver.

Nach Berechnungen von Milne (1996) wäre der ökologische wie ökonomische Nutzen von TBT-haltigen SPC-Antifoulings gegenüber Alternativen, die nicht dem Stand der Technik entsprechen, mit ca. 4 Mio Dollar pro Jahr zu beziffern.

Ein zur Zeit diskutiertes Totalverbot von tributylzinnhaltigen Antifoulings ohne gleichwertige Alternative hätte folgende Konsequenzen:

- kürzere Dockungsintervalle mit entsprechend höherem Abwasser- und Abfallaufkommen sowie höheren Freisetzungsraten für VOC (Abb. 3)
- unabschätzbare/unbekannte ökologische Risiken durch Einsatz von weniger gut erforschten Bioziden mit möglicherweise gravierenden Umweltschäden als Folge
- Verstärkung des Treibhauseffekts und des Sauren Regens
- größerer Ressourcenverbrauch
- wirtschaftliche Verluste bei unilateralem Verbot (Ausweichen in andere Länder)

Dennoch ist ein drohendes Totalverbot notwendig, um die Bemühungen zur Entwicklung einer gleichwertigen Alternative zu forcieren. Hinzu kommt, daß TBT ein teures Biozid ist, d. h. wer immer eine billigere Alternative auf den Markt bringen kann, wird hohe Gewinne erzielen können.

2.2.1.4 Gesetzliche Regelungen und Anwendungsbeschränkungen für tributylzinnhaltige Antifouling-Farben

Nachdem in der Bucht von Arcachon in Frankreich Mißbildungen an Austern aufgetreten waren, die zu erheblichen ökonomischen Schwierigkeiten für die dort ansässigen Austernzüchter führten, stellten Wissenschaftler erstmals einen Zusammenhang zur TBT-Verschmutzung der Küstengewässer fest. Sobald dieser Zusammenhang bewiesen und als Hauptquelle des TBT die an der Bucht gelegenen Sportboothäfen lokalisiert worden waren, wurde 1982 in Frankreich die Verwendung von TBT-haltigen Antifouling-Anstrichen für Boote unter 25 m verboten. Die USA, Kanada, Australien und Großbritannien zogen Ende der 80er Jahre und die EU, Südafrika und Japan und die Bundesrepublik Deutschland Anfang der 90er Jahre nach.
Eine Übersicht über den derzeitigen Stand der Gesetzgebung in verschiedenen Ländern im Hinblick auf tributylzinnhaltige Antifouling-Anstriche gibt Tabelle 6.

Aufgrund der weitreichenden Schädigung mariner Organismen durch schon geringe TBT-Konzentrationen im aquatischen Milieu ist eine weitere Verringerung der TBT-Einträge bzw. ein vollständiges Verbot von TBT-Verbindungen in Antifouling-Farben unumgänglich. Da bislang noch keine konkurrenzfähigen Ersatzsysteme existieren, schrecken die meisten Staaten bzw. internationalen Institutionen vor einem Totalverbot zurück.
Bis zur Entwicklung einer gleichwertigen Alternative gibt es verschiedene Strategien, die TBT-Einträge durch Antifouling-Farben dennoch stark zu verringern:

- Verbot von TBT-haltigen FAP
- Herabsetzen der maximal zulässigen Freisetzungsraten der SPC-Antifoulings auf weniger als 4 µg TBT/cm² * d
- Erweiterung des Verbots von tributylzinnhaltigen Antifoulings auf Boote/Schiffe > 100 m Länge
- flexible Anpassung der Farbtypen an die Einsatzgebiete der Schiffe:
  bei Binnenschiffen oder bei denjenigen Überseeschiffen, die hauptsächlich in kalten Gewässern verkehren, wäre ein Verzicht auf tributylzinnhaltige Antifoulings möglich, da sich Fouling-Organismen im Süßwasser (keine Seepocken) bzw. bei niedrigen Wassertemperaturen weniger stark auf den Schiffsrümpfen festsetzen;
- bei Schiffen mit kurzen Dockungsintervallen: Verwendung von tributylzinnhaltigen Antifoulings lediglich für schlecht zu reinigende Schiffsteile (Schiffschraube etc.), während der übrige Unterwasserschiffsrumpf mit Hartbeschichtungen (Epoxydharze o. ä.) zu versehen ist und regelmäßig mechanisch von Fouling gereinigt wird;
- trotz unzureichender Erforschung der ökotoxikologischen Wirkungen: erneute Verwendung von Antifouling-Anstrichen mit anderen Bioziden oder toxischen Kupferverbindungen (wenn, dann nur für eine begrenzte Übergangszeit bis zur Entwicklung von gleichwertigen, umweltfreundlicheren Antifouling-Systemen);
- Registrierung des Antifouling-Farbtyps aller Schiffe.

Tab. 6: Gesetzliche Regelung der Verwendung von tributylzinnhaltigen Antifouling-Anstrichen

	EU	*BRD*	*Frankreich*	*Niederlande*	*Großbritannien*	*Irland*	*Österreich*	*Schweden*	*Finnland*	Norwegen	Schweiz	USA gesamt #)	*Washington*	*Michigan*	Kanada	Südafrika	Neuseeland	Australien	Hongkong	Japan
Verbot SPC-Farben > best. Gewichtsanteil TBT-Sn$)					X (1986)			X (1987)												
Verbot FAP-Farben > best. Gewichtsanteil TBT-Sn°)					X (1986)			X (1987)												X (k. A.)
Verbot TBT-AF alle Boote < 25 m excl. Alu-Boote			X (1982)									X (1988)								
Verbot TBT-AF alle Boote < 25 m	X (1991)	X (1990)	X (1987)	X (1991)	X (1987)	X (1987)	X (1991)	X (k. A.)	X (k. A.)	X (k. A.)					X (1989)	X (1991)	X (1989)	X (1989)		
Max. Auswaschungsrate TBT-AF f. Boote > 25 m*)								X (k. A.)				X (1988)			X (1989)		X (1989)	X (k. A.)		
Verzicht auf TBT-AF in Marineschiffahrt												X (k. A.)					X (1991)			
Freiwilliges Selbstkontrollprogramm: keine TBT-AF auf Schiffen mit Dockungsintervallen < 1 Jahr																				X (1990)
Verbot TBT-AF (Binnengewässer)							X (k. A.)				X (k. A.)									
Verbot Cu-haltige AF (Binnengewässer)				X (1998)																
Verbot biozidhaltiger AF (Binnengewässer)+		X (k. A.)																		
Verbot TBT-AF Fischerei und Fischfarm-Ausrüstungen	X (1991)	X (1991)	X (1991)	X (1991)	X (1987)	X (1987)	X (1991)	X (1991)	X (1991)											
Totalverbot TBT-AF													X (k. A.)	X (k. A.)						
Registrierung AF				X (k. A.)	X (1987)	X (k. A.)		X (1992)				X (1988)			X (1989)		X (1989)	X (k. A.)	X (k. A.)	
Staatliche Kontrolle der Verwendung v. TBT-AF																				X (1990)
Verkauf von TBT-AF in mind. 20 l-Farbkanistern für Schiffe > 25 m	X (1991)	X (1991)	X (1991)	X (1991)	X (1987)	X (1987)	X (1991)	X (1991)	X (1991)							X (1991)				
Verarbeitung TBT-AF nur durch zertifizierte Betriebe, Richtlinien für Werften												X (1990)								
Entsorgungsrichtlinien TBT-AF-Abfall (Deponien)		X (1990)										X (k. A.)								
Verbot Import & Einsatz von TBTO, jedoch Herstellung & Einsatz von TBT-SPC																				X (1990)

#) in diversen Meeresanrainerstaaten bereits seit 1986 Verwendungseinschränkungen für TBT-AF
$) für Großbritannien >7,5 bzw. 5,5 % , für Japan >10 %, für Deutschland >3,8 % (jeweils bezogen auf Trockengewicht), für Schweden >2 % TBTO und >4 % TBTF (bezogen auf Feuchtgewicht)
°) für Großbritannien >8 bzw. 2,5 % (ab 1987), für Japan > 8 % (jeweils bezogen auf Trockengewicht), für Schweden > 4 % (bezogen auf Feuchtgewicht)
**) für USA, Kanada, Neuseeland und Schweden 4 µg/cm² * d; für Australien 5 µg/cm² * d*
+) in Deutschland Bodensee, Schluchsee, mehrere bayerische Voralpenseen

Quellen: Bosselmann (1996), Abel (1996); Champ & Wade (1996; Minchin et al. (1995)

Eine äußerst effektive Verringerung der Einträge kann außerdem im Bereich der Verarbeitung von tributylzinnhaltigen Antifoulings erreicht werden. Hier wären beispielsweise zu empfehlen:

- die Einführung einer Art ”Guten Werft-Praxis” (analog zur ”Guten Labor-Praxis”): Richtlinien und/oder organisatorische Hilfen zur umweltschonenderen Verarbeitung der Farben und zum Auffangen bzw. Aufarbeiten der Abfälle, Sandstrahlpartikel und Abwässer;
- die wirksame, regelmäßige Kontrolle der Einhaltung der Richtlinien und
- die Entwicklung von emissionsärmeren Auftrags- und Verarbeitungstechniken.

Hierdurch wurden beispielsweise in Großbritannien die TBT-Einträge in die Umwelt wesentlich reduziert (Her Majesty’s Inspectorate of Pollution 1990).

2.3 Eintrag in aquatische Ökosysteme

Für marine Ökosysteme sind unter den Organozinnverbindungen fast ausschließlich tributylzinnhaltige Antifouling-Schiffsanstriche von Bedeutung. Im Küstenbereich, im Bereich von Flußästuaren und in den Flüssen selbst können ggf. jedoch auch andere Organozinnverbindungen, die aus zahlreichen Quellen entlang des Flußlaufes stammen, eine Rolle spielen. Dabei kann es sich sowohl um industrielle Einleitungen (Organozinnproduktion und –verarbeitung, Werften, Kühlwasser aus Kraftwerken) handeln als auch um kommunale Abwässer (Leaching von Di- bzw. Monoorganozinnverbindungen aus PVC-Abwasserrohren) und die Auswaschung von Pflanzenschutzmitteln bzw. Klärschlammrückständen aus angrenzenden landwirtschaftlichen Nutzflächen. Klärschlämme und belastetes Baggergut können außerdem bei der Verklappung ins Meer oder auch im Falle einer Deponierung an Land über Deponiewässer eine zusätzliche Eintragsquelle für OZV in marine und Süßwasserökosysteme darstellen.

In Tabelle 7 sind die für aquatische Ökosysteme relevanten Quellen für Organozinnverbindungen und in der Literatur beschriebene typische Konzentrationen bzw. Gehalte aufgeführt. Dazu ist anzumerken, daß die von Schebek et al. (1991) für Fabrikabwässer angegebenen OZV-Werte vergleichsweise niedrig sind: z. T. sind Abwasserbelastungen bekannt, die um mehrere Größenordnungen höher liegen (nichtzitierbare Quellen). Wie die Tabelle weiterhin zeigt, können neben den Fabrikabwässern auch ungeklärte kommunale Abwässer erhebliche Belastungsquellen darstellen. Nach Untersuchungen von Fent & Müller (1991) würden im Laufe der Behandlung in einem Klärwerk, je nach Zahl der Klärstufen, bis zu 98 % der Butylzinnfracht an den Klärschlamm adsorbiert und dem Abwasser entzogen. Dabei passieren Mono- und Dibutylzinn gegenüber TBT zu einem größeren Anteil die Kläranlage, ohne sich an den Klärschlamm zu binden: Fent (1996) gibt für MBT eine Eliminationsrate von lediglich 40 % an, während TBT in normal ausgerüsteten Kläranlagen zu 70-80 % an den Klärschlamm gebunden und somit dem Abwasser entzogen wird.
Auf Basis der Ergebnisse der o. g. Untersuchungen von Fent & Müller scheint eine Klärung der Abwässer vor der Einleitung in natürliche Gewässer besonders wichtig.

Tab. 7: Potentielle Eintragspfade von Butylzinnverbindungen in die Umwelt und Höhe des Eintrages

Quelle		Potentielle Belastung								Autor(en)
		MBT	DBT	TBT	MPT	DPT	TPT	MMT	DMT	
Fabrikabwässer Organozinnproduktion (Direkteinleiter)	[ng Sn/l]	2130	8570	?						Schebek et al. (1991)
Kühlwasser Kraftwerke	[kg/d]			bis 7						Watermann et al. (1990)
	[ng Sn/l]	<68	48	4.982						Gabrielides et al. (1990)
Leaching PVC-Rohre (ca. 0,4% Zinnanteil)										
Trinkwasser	[ng Sn/l]	44						0,5-257	0,5-6,5	Sadiki et al. (1996)
Ungeklärte kommunale Abwässer	[ng Sn/l]	136-564	127-1.026	64-217						Fent (1996)
Klärwerksausgangswässer (kommunal)	[ng OZV/l]	< 1-17 (Klärwerk mit zusätzlicher Filterstufe)								Fent (1996)
		je 7-47								Fent (1996)
		n. n.-2.000								Bayer. Landesamt für Wasserwirtschaft (1995)
Klärschlamm behandelt	[mg/kg TS]	0,3-0,8	0,5-1	0,3-1						Fent (1996)
		0,10-0,97	0,41-1,24	0,24-1,51						Fent & Müller (1991)
		0,5	1,5	1,1	0,1	0,1	0,5			Fent (1996)
				5,8-9,8	(schiffahrtlich genutzte Gebiete)					Schnaack & John (1995)
		0,05-5	0,1-30	bis 5						Bayer. Landesamt für Wasserwirtschaft (1995)
Antifouling-Anstriche (SPC)	[µg/cm²·d]			max. 4						gesetzliche Festlegung
				0,1-2,8						Seligman et al. (1996)
Werftabwässer und -abfall										Seligman et al. (1996)
verdriftetes Farbspray				(2-8 % der eingesetzten Farbmenge)						
Trockendockabwässer während Farbauftrag	[ng/l]		625-5.200	380-7.800						
Reinigungsabwässer Trockendock	[ng/l]		600-9.300	540-9.900						
Deponiewässer	[ng Sn/l]	20-240			keine Positivbefunde					Fent (1996)
		112	243							Fent (1991)
Auswaschung Pflanzenschutzmittel							*)			

*) bisher nicht quantifizierbar

2.4 Verhalten in der aquatischen Umwelt und Verbleib

Aufgrund der besonderen Bedeutung von TBT für die aquatischen Ökosysteme liegen für dessen Verhalten in der Umwelt die meisten Untersuchungen vor. Daher wird im folgenden vorwiegend der Verbleib von TBT im aquatischen Milieu beschrieben und, je nach Datenlage, ggf. durch Daten über andere OZV ergänzt.

Aufgrund seiner starken Hydrophobizität liegt TBT nur zu einem geringen Anteil im Wasser gelöst vor, und zwar vorwiegend als TBTOH und TBTCl. Anhand der Wasser-Schwebstoff-Verteilungskoeffizienten für den Bereich des Elbeflußsystems ist erkennbar, daß Mono- und Dibutylzinn eine geringere Affinität zu Feststoffpartikeln zeigen als TBT und daher zu einem höheren Anteil im Wasser gelöst vorliegen (s. Tab. 2).

Der Verbleib und die Persistenz von OZV im Wasser sind nicht nur von deren chemisch-physikalischen Stoffeigenschaften abhängig, sondern auch von den chemisch-physikalischen Bedingungen im aquatischen Milieu (pH-Wert, Temperatur, Salzgehalt, CO_2- und DOC-Gehalt, Sonneneinstrahlung) sowie der Art und Konzentration von Schwebstoffen und Mikroben- bzw. Biotapopulationen.

Neben der Lösung im Wasser und der Komplexierung mit im Wasser gelösten Humin- und Fulvosäuren kommen für den Verbleib folgende Möglichkeiten in Betracht:

- Bindung an Schwebstoffe (Transport und/oder Absinken)
- Bindung an Sediment (TBT-Senke und bei veränderten Milieubedingungen auch wieder -Quelle)
- chemischer und photochemischer Ab- und/oder Umbau
- Aufnahme und Metabolisierung durch Mikroorganismen.

Die Ergebnisse von Untersuchungen zum Verbleib von TBT und anderen OZV in der Umwelt sind zahlreich und zum Teil widersprüchlich. Im folgenden sind daher nur diejenigen Erkenntnisse über das Verhalten von TBT in der Umwelt zusammengefaßt, über die in der Literatur weitestgehend Einigkeit besteht.

Die Verflüchtigung spielt bei TBT aufgrund dessen niedrigen Dampfdruckes ($6{,}4 * 10^{-7}$ - $1{,}2 * 10^{-4}$ mm Hg bei 20 °C) fast keine Rolle: im Süßwasser findet über Wochen hinweg praktisch keine Verflüchtigung statt (De Mora 1996).

Im Gegensatz zur geringen Löslichkeit von TBT in Wasser ist seine Affinität zu Schwebstoffen und Sediment relativ hoch: schon nach kurzer Zeit liegt ein Großteil des TBT an diesen Feststoffen adsorbiert vor. Untersuchungen von Kuballa (1997) haben überraschender-

weise gezeigt, daß im Sediment insbesondere MBT vorwiegend an Huminsäuren gebunden vorliegt (im Mittel zu etwa 90 %), für DBT wurde dies in abgeschwächter Form festgestellt (im Mittel 40 %). TBT und TeBT waren bei diesen Untersuchungen nur zu einem geringen Anteil in der Humin- und Fulvosäurefraktion der Sedimente zu finden: sie lagen durchschnittlich zu über 80 % an Sedimentpartikel gebunden vor.

Der Abbau von Butylzinnverbindungen findet entweder auf abiotischem oder biotischem Weg durch eine schrittweise Debutylierung bis hin zum anorganischen Zinn statt (TeBT → TBT → DBT → MBT → anorganisches Sn-Kation), wobei auch einzelne Schritte übersprungen werden können, d. h. beispielsweise TBT direkt zu MBT umgesetzt werden kann (Seligman et al. 1996). Eine große Rolle beim Abbau spielt der Biotabesatz (Art und Menge).

Bei Lichteinwirkung findet der Abbau im Wasser schneller statt. Ein Teil der Autoren führt dies auf photolytische Prozesse zurück, während andere Wissenschaftler zu dem Ergebnis kamen, daß das Licht den Abbau von OZV in photosynthetisch aktiven Algen, insbesondere Diatomeen, beschleunigt. Im Dunkeln liegen die Halbwertszeiten daher um etwa 40 % höher als im Licht (Seligman et al. 1996).

Ferner beschleunigt im Wasser gelöste organische Substanz (z. B. Fulvosäuren) den photochemischen Abbau.

Hemmend auf den Abbau wirken sich hingegen sowohl niedrige Umgebungstemperaturen (5 °C und niedriger) als auch sehr hohe TBT-Gehalte aus, da sie die Aktivität von Bakterien, Pilzen, Kiesel- und Grünalgen und anderen Wasserlebewesen (Schnecken, Austern, Krabben, Fische) herabsetzen.

Bei TBT, das am Sediment gebunden vorliegt, findet der Abbau entweder abiotisch (überwiegt in tonigen Sedimenten) oder mittels Debutylierung bzw. Methylierung durch Bakterien statt (überwiegt in sandigen Sedimenten; De Mora 1996).

Der Abbau geht dabei in feinkörnigen Sedimenten schneller vonstatten als in grobkörnigen. Außerdem ist entscheidend, ob TBT in gelöster Form bzw. an Schwebstoffe gebunden ins Sediment eingetragen wurde oder dort in Form von Farbchips/-partikeln vorliegt. In letzteren wird es vermutlich von Mikroben wesentlich langsamer abgebaut, wodurch sich z. T. auch die extrem langen Halbwertszeiten in manchen Sedimenten erklären ließen.
Einen großen Einfluß scheint außerdem der Sauerstoffgehalt des Umgebungsmilieus zu haben: So sind unter aeroben Bedingungen andere Halbwertszeiten ermittelt worden als unter anaeroben. Unter welchen Bedingungen der Abbau jedoch länger dauert, darüber herrscht in der Literatur keine Einigkeit: entgegen der bislang gängigen Meinung, daß die Halbwertszeiten in anoxischen Sedimenten wesentlich höher liegen als in oxischen (bestätigt auch in Teichgräber 1995), haben sowohl Shawky (1996) als auch Seligman (1996) in Laborversuchen unter anoxischen Bedingungen einen wesentlich <u>schnelleren</u> Abbau ermittelt.

Tab. 8: Halbwertszeiten von Organozinnverbindungen im aquatischen Milieu

Wasser			
	hell	**dunkel**	**ohne Angabe**
Meer-/Salzwasser			
TBT	6 - 13 Tage 6 Tage ca. 60 Tage (5 °C) 4 - 19 Tage 7 - 26 Tage (Herbst/Winter)	7 - 19 Tage 13 Tage >> 15 Tage	2,5 Tage 3,7 Tage 9 Tage 3 - 13 Tage 4 - 19 Tage 13 Tage ca. 60 Tage (5 °C) > 144 Tage (rel. hohe TBT-Konzentrationen, 12-20 °C)
DBT	ca. 90 Tage 8 Tage 1 - 7 Tage 4 - 10 Tage (gefiltert)	>> 15 Tage	
MBT	2 - 14 Tage		
Ästuarwasser			
TBT	3 - 13 Tage (11-29 °C)	7-14 Tage (22-28 °C) „ziemlich stabil“ (4 °C)	
Süßwasser			
TBT	mehrere Wochen bis Monate 6 Tage (20 °C) 26 Tage (Winter)	4 Monate 11 Tage	6 Tage 11 Tage 150 Tage (hohe TBT-Konz.)
DBT	10 Tage		
Sediment			
marines Sediment			
TBT	1,85 Jahre (geschätzt anhand von Sedimentkernuntersuchungen) > 8 - 15 Jahre (geschätzt anhand von Sedimentkernuntersuchungen) 2 - 4 Tage (feinkörnig) 15 Tage (sandig) 160 Tage		
Ästuar-Sediment			
TBT	3,8 Jahre (geschätzt anhand von Sedimentkernuntersuchungen)		
DBT	6 Jahre (geschätzt anhand von Sedimentkernuntersuchungen)		
Süßwassersediment			
TBT	8 Tage (45 µg TBT/kg) 16 Tage (45 µg TBT/kg) 120 Tage (hohe TBT-Gehalte: 3 mg/kg)		

Wasser-Sediment-Mischungen oder -Mikrokosmen	
Meerwasser - Sediment	
TBT	9 Tage
DBT	12 - 18 Tage (20 °C)
MBT	>> 50 Tage (20 °C)
Süßwasser - Ästuarsediment	
TBT	0,9 - 5,2 Jahre (geschätzt anhand von Sedimentkernuntersuchungen)
DBT	1,5 - 3,0 Jahre (geschätzt anhand von Sedimentkernuntersuchungen)
MBT	1,8 - 3,7 Jahre (geschätzt anhand von Sedimentkernuntersuchungen)
Süßwasser - Sediment	
TBT	5 Monate (dunkel) > 11 Monate
Photosynthetische Organismen	
Meer-/Salzwasser	
TBT	1 - 2 Tage (Diatomeen) 6 Tage (photosynthetische Mikroorganismen) 9,6 Tage (Aalgras *Zostera maritima*)
Süßwasser	
TBT	25 Tage (Grünalge *Ankistrodesmus falcatus* ; 20 µg/l, 20 °C)

Quellen: Thompson (1985); Maguire (1996); Fent (1996); Seligman et al. (1996)

Tabelle 8 gibt einen Überblick über die Halbwertszeiten von Butylzinnverbindungen im aquatischen Milieu. Zu den Halbwertszeiten von DBT und MBT gibt es nur wenige Daten, die jedoch darauf hindeuten, daß diese in einer ähnlichen Größenordnung wie die des TBT liegen.

Die z. T. extrem unterschiedlichen Halbwertszeiten sind dabei im wesentlichen auf zwei Faktoren zurückzuführen:

- Unterschiedliche ökologische Randbedingungen, die im einzelnen noch wesentlich besser erforscht werden müssen, haben einen großen Einfluß auf die Persistenz von OZV und werden beim Versuchsaufbau im Labor nur ungenügend berücksichtigt.
- Die Methoden zur Ermittlung der Halbwertszeiten im Labor sind nicht ausreichend standardisiert und die Ergebnisse daher nicht in jedem Fall vergleichbar.

Aus diesem Grund stimmen die im Labor ermittelten Halbwertszeiten nicht immer mit den unter natürlichen Bedingungen ermittelten überein.

Insbesondere bei den Sedimenten werden daher, je nach Ableitung aus Laborversuchen oder aus Gehalten in Sedimentkernen, äußerst unterschiedliche Halbwertszeiten angegeben.

2.5 Aufnahme durch Biota und Toxizität

Die toxische Wirkung von Organozinnverbindungen auf Organismen wurde in den vorhergehenden Kapiteln bereits angedeutet.
Sie ist neben den stofflichen Eigenschaften der jeweiligen OZV hauptsächlich abhängig von ihrer Bioverfügbarkeit, der Expositionart und -dauer, der Stoffkonzentration, der der jeweilige Organismus ausgesetzt ist, und der Fähigkeit eines Organismus' zum Um- und Abbau bzw. zur Wiederausscheidung von Giften (vgl. hierzu auch Abb. 4).

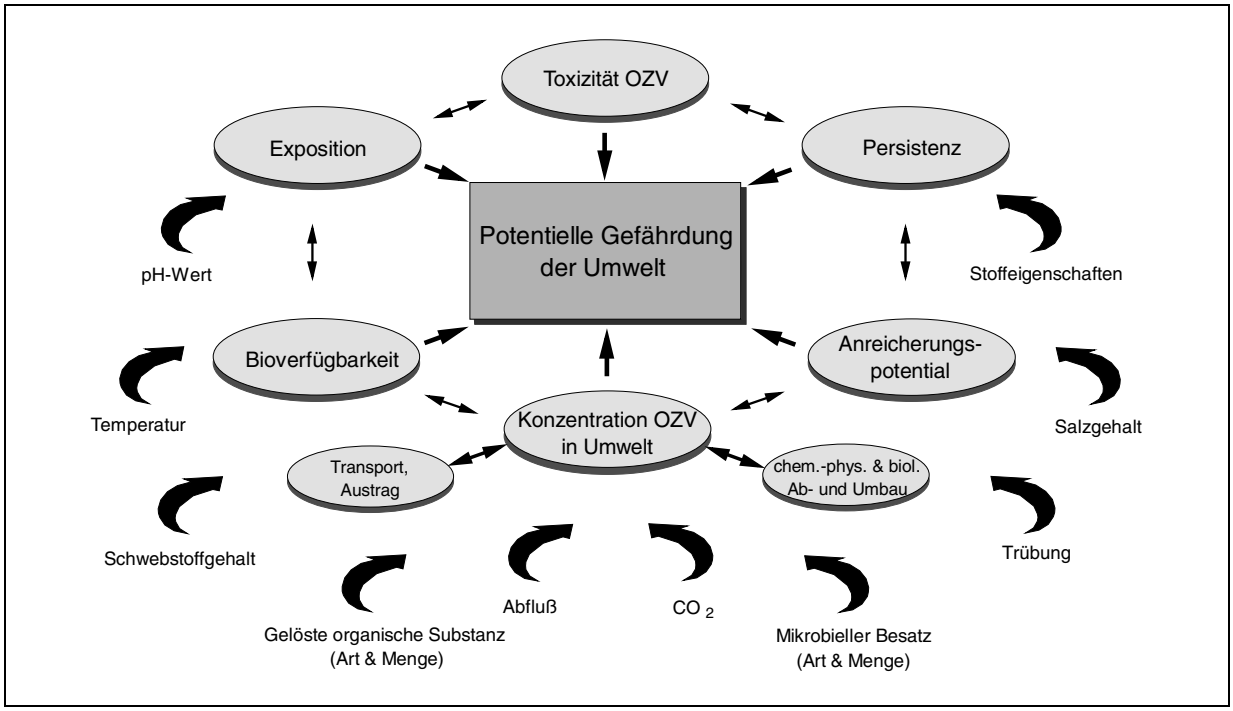


Abb. 4: Einflußfaktoren, welche die Wirkung eines Stoffes in der Umwelt bestimmen (nach Seligman et al. 1996)

2.5.1 Bioverfügbarkeit, Anreicherung und Metabolisierung

Neben den stofflichen Eigenschaften der Organozinnverbindungen wie beispielsweise ihrer unterschiedlich starken Lipophilie und der damit verbundenen Tendenz, sich im (Fett-) Gewebe von Organismen anzureichern, beeinflussen zahlreiche andere Faktoren deren Bioverfügbarkeit. Der n-Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient K_{ow} allein läßt keinen Rückschluß auf mögliche Biokonzentrationsfaktoren zu. Als bedeutende Einflußgrößen sind der pH-Wert des Wassers, dessen Gehalt an gelöster organischer Substanz (DOC) und dessen Salzgehalt zu nennen (vgl. Fent 1996; Heemken 1998).

- Liegt der pH-Wert über dem pKa-Wert der Verbindung, so liegt diese nicht überwiegend als Kation, sondern als neutrales Molekül (oder Hydroxid) vor und ist damit für Biota leichter verfügbar. Für TBT liegt der pKa-Wert bei 6,51, für TPT etwa zwischen 6,0 und 6,5.

- OZV besitzen, je nach Alkylierungsgrad, eine mehr oder weniger ausgeprägte Affinität zu organischer Substanz. Nach Fent (1996) bildet TBT beispielsweise leicht mit Huminsäuren Komplexe, die entweder so groß oder so polar sind, daß sie die Zellmembranen von Organismen nur schlecht passieren können. Daher schränken höhere DOC-Konzentrationen (≥ 4 mg/l) insbesondere bei den hydrophoberen Organozinnspezies wie TBT und TPT die Bioverfügbarkeit ein.
- Ein geringerer Salzgehalt im Wasser fördert offensichtlich die OZV-Aufnahme, so daß die Biokonzentrationsfaktoren (BCF) beispielsweise für Süßwasserfische höher liegen als für Meeresfische.

Die Aufnahme der OZV kann je nach Lebensweise der Biota über das Wasser, die Nahrung und/oder das Sediment erfolgen. Wie stark sich die OZV dabei in den einzelnen Organismen anreichern, ist neben der Bioverfügbarkeit auch abhängig von der Fähigkeit der Biota zur Wiederausscheidung bzw. zum Um- und Abbau (Metabolisierung) der Verbindungen, was wiederum einen maßgeblichen Einfluß auf die Toxizität hat (Fent 1996). Näherungsweise gilt hier: je höher entwickelt der Organismus, desto effektiver die Abbau- bzw. Ausscheidungsmechanismen, da der Abbau über das mikrosomale Cytochrom-P450-System gesteuert wird, welches bei höheren Organismen besser entwickelt ist. Untersucht wurde bislang hauptsächlich das Anreicherungsverhalten von TBT. Die Ergebnisse sind im folgenden kurz zusammengefaßt (Alzieu 1996):

Mikroorganismen

Durch Adsorption können Bakterien TBT bis zu 120 mg/kg Sn TS akkumulieren (mikrobielle Biofilme, Blair et al. 1988, zit. in Alzieu 1996), was einem BCF von > 7.000 entspricht. Die Abbauleistung der Bakterien wird u. a. davon bestimmt, ob sie bereits an hohe TBT-Milieukonzentrationen angepaßt sind: Bei nicht adaptierten Bakterien tritt eine Hemmung des Abbaus bereits bei 25 µg TBT/l ein, während adaptierte Bakterien bis zu 8.000 µg TBT/l tolerieren können, ohne daß sich die Abbauleistung ändert (Argman et al. 1984, zit. in Kaiser & Frost 1996). Ein Abbau von TeBT zu TBT durch Bakterien konnte nicht nachgewiesen werden (Teichgräber 1995).

Für Phytoplankton sind in der Literatur TBT-Biokonzentrationsfaktoren von 5.500 bis 30.000 genannt. Im Phytoplankton kann TBT mittels Debutylierung innerhalb von 14 Tagen zu anorganischem Zinn abgebaut werden.

Mollusken

Bei Austern sind die BCF sowohl von der jeweiligen Art als auch von der TBT-Umgebungskonzentration abhängig. Dabei wird das TBT vorwiegend aus dem Wasser aufgenommen. Unterschiedliche Arten weisen offensichtlich unterschiedlich effektive Entgiftungssysteme (Metabolisierung, Ausscheidung) auf. Außerdem wird TBT bei niedrigeren Umgebungs-

konzentrationen stärker in Austern angereichert, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß der Metabolisierungsprozeß erst ab einer gewissen Milieukonzentration verstärkt aktiviert wird. Die BCF liegen bei Muscheln und Austern im allgemeinen zwischen 1.000 und 6.000 (Waldock et al. 1983; Laughlin et al. 1986). Für die Dreikantmuschel *Dreissena polymorpha* ermittelte Fent (1996) jedoch BCF zwischen 12.000 und 66.000.
Bei der Großen Pfeffermuschel (*Scrobicularia plana*) erfolgt die Aufnahme von TBT hauptsächlich über das Sediment und kaum über das Wasser.

Fische

Die BCF bei Fischen unterscheiden sich je nach Art und untersuchtem Gewebe um Größenordnungen (0,6-11.000, Alzieu 1996), in Abhängigkeit davon, wie wirksam das jeweilige Ausscheidungs- und Metabolisierungssystem ist. Generell liegen die Gehalte in Muskelgewebe niedriger als in den inneren Organen (insbesondere Leber, Niere und Galle). Die Anwesenheit von TBT beeinträchtigt auch den Abbau von anderen Schadstoffen wie beispielsweise PAK: bei sehr hohen TBT-Konzentrationen im Umgebungswasser tritt eine Hemmung der für den Abbau von Schadstoffen notwendigen Enzymaktivität ein. (Dies gilt im übrigen auch für Crustaceen). Stäb et al. (1996) fanden in Fisch- und Vogellebern wesentlich höhere Gehalte an TBT-Metaboliten (DBT, MBT) als an Abbauprodukten des TPT. Dies deutet darauf hin, daß TBT für Fische und Vögel leichter abbaubar ist als TPT.

Tab. 9: Biokonzentrationsfaktoren (BCF) verschiedener in der Elbe vorkommender Organismen

Art	OZV	BCF	Autor(en)
Dreissena polymorpha	TBT	12.000-16.000	Fent (1996)
Erpopdella octoculata,	TBT	0,6-13,7	Kuballa (1996)
Erpopdella nigricollis	DBT	0,2-1,8	
(Egel, benthisch)	MBT	0,1-2,0	
Abramis brama **(Brassen)** - Muskulatur -	TBT	9.400	Stachel et al. (1996)
		8.400	Shawky (1996)
	DBT	700	Stachel et al. (1996)
		2.800	Shawky (1996)
	MBT	90	Stachel et al. (1996)
		40	Shawky (1996)
- Leber -	TeBT	6.300	Stachel et al. (1996)
	TBT	23.800	
	DBT	52.000	
	MBT	5.700	
Anguilla anguilla **(Aal)** - Muskulatur -	TBT	750-152.000	Kalbfus et al. (1991)
- Leber -		800-32.000	

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die BCF verschiedener Organismen über eine große Spannbreite variieren können und daß auch für die einzelnen Organismenklassen keine einheitlichen Größenordnungen festzustellen sind.

Tab. 10: Typische Organozinngehalte in Biota

Art	OZV	Gehalt [µg Sn/kg FG]	Ort	Jahr	Autor(en)
			Muscheln/Austern		
Crassostrea gigas	TBT	Bereich mg Sn/kg	Arcachon, F (vor Verbot)	vor 1982	Alzieu (1996)
		<150-900#	Arcachon, F (nach Verbot)	1982-1985	Alzieu (1996)
		2240#	Neuseeland	1989	King et al. (1989)
		1.400-3.450	Küste GB	1983	Waldock et al. (1983)
Ostrea edulis	TBT	<90-800	Küste GB	1983	Waldock et al. (1983)
Crassostrea mordax	TBT	630-3.180#	Suva Harbour, Fiji	1992	Stewart & De Mora (1992)
Mytilus edulis,	TBT	4-2.100	Ostküste USA	1988-1990	Uhler et al. (1993)
Mytilus californianus,		4-1.610	Westküste USA		
Ostrea sandvincensis,	DBT	4-760	Ostküste USA		
Crassostrea virginica		4-1.500	Westküste USA		
	MBT	(max. 220)	Ostküste USA		
		(max. 480)	Westküste USA		
Saccostrea commercialis	TBT	2-112	Georges River, Australien	1988	Batley, Scammell & Brockbank (1992)
		<2-20	nach Verbot	1991	
Dreissena polymorpha	TBT	280-670	Zürichsee (Referenzstandort)	1993	Becker-Van Slooten & Tarradellas (1995)
		820-2.290	Häfen, Vierwaldstätter See	1994	Fent & Hunn (1995)
		480-5.440	Häfen, Bodensee	1989-1990	Kalbfus et al. (1991)
		1.148-3.828	Marinas, Vierwaldstätter See	1991	Fent & Hunn (1991)
		12.650-28.160	Marina, Zürichsee	1993	Becker-Van Slooten & Tarradellas (1995)
	DBT	70-150	Häfen, Vierwaldstätter See	1994	Fent & Hunn (1995)
		60-810	Häfen, Bodensee	1989-1990	Kalbfus et al. (1991)
		240-1.239	Marinas, Vierwaldstätter See	1991	Fent & Hunn (1991)
		1.240-4.250	Marina, Zürichsee	1993	Becker-Van Slooten & Tarradellas (1995)
	MBT	10-20	Häfen, Vierwaldstätter See	1994	Fent & Hunn (1995)
		<10-52	Häfen, Bodensee	1989-1990	Kalbfus et al. (1991)
Mytilus edulis	TBT	8-100	Bucht von Tokyo, Japan	1991	Higashiyama et al. (1991)
		<36.000-1.480.000#	Schweden	1987	Linden et al. (1987)
	DBT	20-270	Bucht von Tokyo, Japan	1991	Higashiyama et al. (1991)
		40.500-496.000#	Schweden	1987	Linden et al. (1987)
	MBT	10-80	Bucht von Tokyo, Japan	1991	Higashiyama et al. (1991)
		60.300-429.000#	Schweden	1987	Linden et al. (1987)
			Schnecken		
Nucella lapillus	TBT	130-630#	Plymouth/Torbay, GB		Gibbs & Bryan (1987)
		370-790#	Fal-Ästuar, GB		Bryan et al. (1987)
		160-230#	Shetland Inseln, GB		Bailey & Davies (1988)
Littorina littorea	TBT	16-1.200	Häfen, Ostsee	1994-1995	Kalbfus et al. (1995)
		<10-1.400	Häfen, Nordsee		
	DBT	<10-3.200	Häfen, Ostsee		
		11-2.200	Häfen, Nordsee		
	MBT	<10-200	Häfen, Ostsee		
		<10-1.500	Häfen, Nordsee		
Buccinum undatum	BuTX	bis 40#	Oosterschelde, NL		Mensink et al. 1996
	PTX	bis 625#			Mensink et al. 1996
			Fische		
div. Species	TBT	<BG-680#	Küste, Japan	1988	EAJ (1988)
	TBT	16-179	Häfen, Kanada	1991	Scott et al. (1991)
	DBT	4-109			
	MBT	<BG-47			
Süßwasserfische (Musk.)	TBT	<120-6.100#	Niederlande		Fent (1996)
Hering	TBT	240#	Küste, Kanada	1986	Maguire et al. (1986)
		<20.000-236.000#	Nordsee		Linden et al. (1987)
Leuciscus cephalus	TBT	70	Marina, Vierwaldstätter See	1991	Fent & Hunn (1991)
	DBT	10			
	MBT	2			
Delphin: - Fettgewebe	TBT	48.300	Mittelmeer	1993	Kannan et al. (1996; 1997)
- Leber		1.200-2.200	Mittelmeer		
- Leber		100-11.300	Atlantikküste, USA		
Lachs (Zucht)*	TBT	112.000-360.000	Kanada	1986	Short & Thrower (1986)
			Algen		
Fucus vesiculosus	TBT	50-456#	Cuxhaven, Sylt, Eckwarderhörne	1994	Shawky (1996)
	DBT	54-136#			
	MBT	<BG-106#			
k. A.	TBT	<BG-20.000	Great Bay, USA		Donard et al. (1986)
	DBT	<BG			
	MBT	<BG-2.400			

**): Käfige mit TBT-AF gestrichen* *( ): nur selten nachgewiesen, zumeist <BG*
k. a.: keine Angabe *#: Gehalte auf Trockensubstanz bezogen*

In Tabelle 9 sind Biokonzentrationsfaktoren für einige Organismen zusammengestellt, die im Bereich der Elbe vorkommen und z. T. Gegenstand der in Kapitel 3.6 ausgewerteten Untersuchungen waren.

Tabelle 10 gibt einen Überblick über OZV-Gehalte in Biota. Dabei ist zu erkennnen, daß die Gehalte naturgemäß in der Nähe von Eintragsquellen wie Sportboot- und Handelshäfen besonders hoch sind. Erhöhte Gehalte (im Vergleich zum Umgebungsmilieu) finden sich auch in Organismen im Bereich stark befahrener Schiffahrtswege und in Zuchtlachsen, sofern diese in mit tributylzinnhaltigen Antifouling-Anstrichen behandelten Käfigen aufgezogen worden sind. Infolge der (Teil-)Verbote von TBT-haltigen Antifoulings ist allerdings eine deutliche Abnahme der Gehalte in Mollusken zu erkennen (vgl. hierzu Tab. 25, S. 76).

Eine mögliche Biomagnifikation, d. h. eine zunehmende Anreicherung der Organozinnverbindungen von Glied zu Glied innerhalb einer Nahrungskette, würde dazu führen, daß insbesondere die Endglieder der Nahrungskette wie beispielsweise der Mensch sehr hohen OZV-Belastungen ausgesetzt wären. Stäb et al. (1996), die von Dreikantmuscheln über Aale und etliche andere Fischarten bis hin zu den Kormoranen zahlreiche Glieder der Nahrungskette des Westeinder-Seensystems in den Niederlanden auf Butyl- und Phenylzinnverbindungen im Gewebe hin untersuchten, stellten neben hohen TBT-Gehalten auch stark erhöhte TPT-Gehalte fest. Dabei konnten sie in den Wirbellosen höhere Gehalte nachweisen als in Vögeln (Butylzinnverbindungen: 100-900 gegenüber 20 µg TBT-Sn/kg TS; Phenylzinnverbindungen: 90-800 gegenüber 60 µg TBT-Sn/kg TS). Dies deutet darauf hin, daß innerhalb des untersuchten Süßwasserökosystems keine Biomagnifikation stattfindet, was wahrscheinlich auf die besseren Metabolisierungs- und Ausscheidungssysteme der höher entwickelten Organismen zurückzuführen ist. Auch Fent (1996) meint, daß die Biomagnifikation in aquatischen Ökosystemen für OZV wahrscheinlich keine Rolle spielt. Da die Datenlage zu diesem Thema jedoch sehr dürftig ist, bedarf es weiterer Untersuchungen, bevor dazu gesicherte Aussagen gemacht werden können.

Wenn auch keine Biomagnifikation nachzuweisen war, so waren die in dem o. g. Süßwasserökosystem ermittelten OZV-Gehalte in Fischgewebe nach Meinung der Autoren dennoch alarmierend hoch und deuten, wie ein Vergleich mit toxikologischen Daten zeigte, auf eine Gefährdung der untersuchten Arten hin.

2.5.2 Toxizität

Rein auf die Stoffeigenschaften bezogen wird die Toxizität von Organozinnverbindungen häuptsächlich von der Anzahl und Art der organischen Reste bestimmt.

Dabei läßt sich grob folgende Toxizitätsreihe aufstellen:

- Mono- < Di- << Tri- >> Tetra-Organozinnverbindungen
- Methyl- < Ethyl- < Propyl- < Butyl- = Phenyl- > Hexyl-Organozinnverbindungen

Die Verbindungsgruppe X (s. Kap. 2.1) hat nur dann Auswirkungen auf die Toxizität einer OZV, wenn sie aus einem besonders langen organischen Rest besteht.

Aus den o. g. stofflich bedingten Toxizitätsreihen läßt sich ableiten, daß Tributyl- und Triphenylzinnverbindungen als besonders toxisch einzustufen sind, was auch in ihrem Einsatz als Antifouling- bzw. landwirtschaftliche Biozide zum Ausdruck kommt (s. Kap. 2.2). Dazu ist anzumerken, daß TPT (und auch TcHT) im Gegensatz zu TBT kaum phytotoxisch ist und dadurch als Wirkstoff von Pflanzenschutzmitteln geeignet ist (Thompson et al. 1985).

Innerhalb der Gruppe der Triorganozinnverbindungen sind TBT- und TPT-Verbindungen für Bakterien, Hefen, Pilze und Fische, Trimethylzinn-Verbindungen (TMT) für Insekten und Trimethyl- und -ethylverbindungen (TMT, TET) für Säuger am giftigsten (Shawky 1996, vgl. Tab. 11).

Tab. 11: Toxische Wirkungen verschiedener Organozinn in Säugetieren

Immunotoxizität	TBT, TPT, DBT, DOT, ($DETCl_2$), ($DPropTCl_2$)
Neurotoxizität	TET, TMT, TPT, TBT
Haut- & Augenreizungen	div. DOZV, div. TOZV
Mutagenität & Carcinogenität	derzeit keine schlüssige Aussage möglich, aber für TPT wahrscheinlich

Quelle: Fent (1996)

Aufgrund seiner extrem hohen Toxizität für aquatische Organismen - und zwar nicht nur für Fouling-Organismen, sondern auch für sogenannte Non-Target-Organismen - und seiner weiten Verbreitung in aquatischen Ökosystemen durch Antifouling-Anstriche ist TBT von allen OZV bislang toxikologisch am besten untersucht. Wirkdaten über seine Abbauprodukte DBT und MBT liegen hingegen nur in geringem Umfang vor. Im allgemeinen wird davon ausgegangen, daß Di- und Monobutylzinn um Größenordnungen geringer toxisch sind als TBT, wenngleich in Tabelle 15 (S. 35) äußerst geringe Wirkschwellen für MBT und DBT gegenüber einer Algenart aufgeführt sind. Eine Toxizität von TeBT für aquatische Organismen kommt lediglich mittelbar über den Abbau zu TBT zustande. Daher wird auch in diesem Kapitel hauptsächlich die Toxizität von TBT behandelt.

Tab. 12: Biochemische Wirkschwellen von Organozinnverbindungen

OZV	Konzentration [µg OZV/l]	Autor(en)
Cytotoxizität		
TBT	ab 32	Brüschweiler et al. (1995)*
TPT	ab 270	Brüschweiler et al. (1995)*
Störung der Ca^{2+}-Homöostase und Auslösen von Apoptosis in den Thymozyten		
TBT	ab 326	Aw et al. (1990)*
TPT	ab 385	Miura & Matsui (1991)*
TBTO	ab 3,1	Raffray & Cohen (1991)*
Hemmung der Oxidativen Phosphorylierung in den Mitochondrien und der ATP-Synthese		
TET	ab 24	Aldrigde & Rose (1969)*
TBT	ab 65	Wulf & Byington (1975)*
TPT	ab 193	Wulf & Byington (1975)*
DBT	ab 608	Wulf & Byington (1975)*
DPT	ab >34.381	Wulf & Byington (1975)*
Hemmung der Ionenpumpen und Schädigung der Zellmembranen		
TBT	ab 26	Pinkney et al. (1989)*
TBTO	ab 306	Raffray & Cohen (1991)*
Hemmung des Cytochrom P450-Systems		
TBT, TPT	ab 3.255	Selwyn (1978)*
Hemmung von intrazellulären Enzymen		
TPT	ab 8	George & Buchanan (1990)*

**) zitiert in Fent (1996), S. 62*

Durch vielfältige Untersuchungen in den letzten Jahren sind die generellen Wirkmechanismen von TBT in Biota weitestgehend bekannt. So wirkt TBT beispielsweise störend bzw. hemmend auf zahlreiche Stoffwechselvorgänge (Oxidative Phosphorylierung in Mitochondrien, Photophosphorylierung in Chloroplasten, Enzymaktivität, ATP-Synthese, Ionentransport, Hormonab- und -umbau, Proteinsynthese etc., s. Tab. 12). Dies kann bei einem Organismus vielfältige sichtbare Wirkungen haben, wie beispielsweise Gewebeveränderungen, verringertes Wachstum, verändertes Verhalten (z. B. nachlassende Aktivität), verminderte Fortpflanzungsfähigkeit, Schwächung des Immunsystems etc., die sich wiederum auf der Populationsebene auswirken und ggf. zu Verschiebungen im gesamten Ökosystem führen können. Aufgrund seiner hormonähnlichen Wirkung auf zahlreiche Molluskenarten zählt TBT zu den endokrin wirksamen Stoffen (s. Unterkapitel Imposex).

Anfänglich wurde die Toxizität von TBT nur anhand von Kurzzeit-Test ermittelt (akute Toxizität) und damit stark unterschätzt. Seine chronische Tozität ist jedoch erheblich bedeutsamer, so daß schon äußerst geringe TBT-Konzentrationen (< 1 ng TBT-Sn/l) bei bestimmten marinen Mollusken gravierende Auswirkungen auf das Wachstum und die Fortpflanzung haben können. Frühe Entwicklungsstadien (z. B. Larven und Jungtiere) sind dabei im allgemeinen anfälliger als erwachsene Tiere (z. B. *Mytilus edulis*, Tab. 13).

Tab. 13: Akute bzw. chronische Toxizität von Tributylzinnverbindungen für aquatische Biota

Organismus	Art des Wertes		Höhe [µg OZV/l]	OZV	Autor(en)
Algen					
Marine Kieselalgen	akut	EC_{50} (72h)	0,3-0,4	TBTO	Walsh et al. (1985)*
(Diatomeen)	chronisch	Wachstum	0,1	TBTO	Beaumont & Newman (1986)*
Zooplankton					
Daphnia magna	akut	LC_{50} (96h)	3,3-5,5	TBT	Meador (1986)*
	akut	LC_{50} (96h)	1,7	TBTO	Cardwell (1986)*
		Störung Phototaxis	0,8	TBT	Meador (1986)*
Amphipoden					
Gammarus	akut	LC_{50} (96h)	1,3	TBT	Bushong et al. (1988)*
	chronisch	24d, nicht tödlich	0,53	TBT	Bushong et al. (1988)*
Muscheln/Austern					
Crassostrea gigas					
- Embryos, Laich -	chronisch	LC_{100} (12d)	0,18	TBTAc	His & Robert (1980; 1985)*
	chronisch	Gewichtszunahme	0,73	TBT	Valkirs et al. (1987)*
- Laich -	chronisch	Wachstum	0,01	TBTO	Lawler & Aldrich (1987)*
Crassostrea virginica					
- Embryos -	akut	LC_{50} (48h)	1,3	TBTCl	Roberts (1987)*
Mytilus edulis					
- Laich -	chronisch	7d, Wachstum	0,4	TBTO	Stromgren & Bongard (1987)*
- Larven -	chronisch	LC_{50} (15d)	0,04	TBTO	Beaumont & Budd (1984)
	chronisch	25d, Wachstum	0,05	TBT	Lapota et al. (1993)*
- adultes Tier -	chronisch	LC_{50} (66d)	0,97	TBT	Valkirs et al. (1987)*
Schnecken					
Nucella lapillus	chronisch	Sterilisation	0,002	TBTO	Bryan et al. (1986); Gibbs et al. (1988)*
Biomphalaria glabrata		Eiablage	0,001	TBTO	Ritchie et al. (1974)*
Crustaceen					
Garnele					
- Jungtier -	akut	LC_{50} (96h)	0,3	TBT	Valkirs et al. (1987)*
- adultes Tier -	akut	LC_{50} (96h)	0,45	TBT	Davidson et al. (1986)*
Ökosystemar					
Marines Periphyton	Pollution-induced Community Tolerance (PICT)		0,145	TBT	Dahl & Blanck (1996)

**): Autor(en) zitiert in Fent (1996)*

In der Vergangenheit wurde aus wirtschaftlichen Gründen bzw. wegen der potentiellen Bioindikationsfunktion (s. folgendes Kapitel) zwei TBT-induzierten Phänomenen, die auch auf der Populations- und ökosystemaren Ebene von Bedeutung sind, besondere Beachtung geschenkt: der Schalenverdickung und abnehmenden Laichproduktion bei Austern und dem sog. ”Imposex”-Phänomen bei Vorderkiemerschnecken.

Schalenverdickung bei Austern

Ende der siebziger Jahre wurde dieses Phänomen zum ersten Mal bei der Pazifischen Auster (*Crassostrea gigas*) in der Bucht von Arcachon in Frankreich entdeckt. TBT wirkt bei dieser Austernart schon ab Konzentrationen von < 0,8 ng/l Sn auf den Verkalkungsprozeß bei der Schalenbildung (vgl. Tab. 15, S. 35): Statt der üblichen soliden Kalkschichten bilden sich in der Austernschale regelrechte Kammern aus, die mit eiweißhaltigen Gelen durchzogen werden. Das Erscheinungsbild der Austern ändert sich dadurch von flach zu kugelförmig. Neben der Überdimensionierung der Schalen hat die TBT-Belastung auch Auswirkungen auf die Fortpflanzungsfähigkeit der Austern: die Laichproduktion geht drastisch zurück, das

Wachstum der Larven verringert sich und die Mortalität nimmt zu (ab 50 ng/l TBT). Hohe Konzentrationen von 1 µg/l TBT-Sn hemmen schließlich sogar die Ausdifferenzierung der Geschlechtsorgane (Alzieu 1996). Wie bereits in Kap. 2.2.1.4 beschrieben, brachte dieses Phänomen erhebliche finanzielle Einbußen für die Austernzüchter mit sich und führte zu ersten gesetzlichen Regelungen der Verwendung von TBT-haltigen Antifoulings.

Imposex und Intersex

Schon eine extrem geringe TBT-Belastung des Umgebungsmilieus kann bei Vorderkiemerschnecken eine Vermännlichung hervorrufen, den sogenannten Imposex (Kunstwort, abgeleitet von "superimposed sex"). Dabei bilden sich bei den Schneckenweibchen zusätzlich zu den weiblichen Geschlechtsorganen ein Penis und ein Samenleiter aus. Je nach Belastungsgrad ist dieses Phänomen unterschiedlich stark ausgeprägt und kann im "Endstadium" beispielsweise zu einer Blockade der weiblichen Geschlechtsöffnung durch Samenleitergewebe führen, so daß keine Eikapseln mehr abgelegt werden können. Dies bedeutet Sterilität und hat gravierende Auswirkungen für den Fortbestand einer Population bis hin zum Aussterben. TBT wirkt dabei nach Untersuchungen von Bettin et al. und Oehlmann & Bettin (1996) höchstwahrscheinlich nicht unmittelbar als hormonähnlicher (endokrin wirksamer) Stoff, sondern führt mittelbar über die Hemmung des Mikrosomalen Cytochrom P450-Systems, das u. a. für den Abbau von Androgenen zu Östrogenen zuständig ist, zur Erhöhung des Testosteronspiegels in den Weibchen und damit zur Vermännlichung.

Imposex wurde bislang an über 100 Vorderkiemerschnecken wie der Nordischen Purpurschnecke (*Nucella lapillus*), der Netzreusenschnecke (*Hinia reticulata*), der Wellhornschnecke (*Buccinum undatum*) etc. beobachtet (Fioroni et al. 1991) und setzt beispielsweise bei *Nucella lapillus* bereits bei TBT-Konzentrationen < 0,5 ng/l Sn ein. Bei 3-5 ng/l Sn werden praktisch sämtliche Weibchen steril, ab 10 ng/l Sn wird die Eiproduktion unterdrückt, und die Spermienbildung setzt ein (Gibbs & Bryan 1996).
Auch für zahlreiche andere Vorderkiemerschnecken, vorzugsweise aus der Familie der Muriciden, ist eine Sterilisierung der Weibchen im Endstadium der Imposexentwicklung bekannt, so z. B. bei *Ocenebra erinacea* (Oehlmann et al. 1992) und *Ocinebrina aciculata* (Oehlmann et al. 1996). Die artspezifischen Schwellenwerte differieren dabei zum Teil beträchtlich. Bei *Ocinebrina aciculata* treten bereits ab TBT-Konzentrationen von 1,5 ng/l Sn sterile Tiere auf, so daß diese Schneckenspezies die höchste Sensitivität aller bekannten Non-Target-Arten aufweist.

Bislang galt die Ansicht, daß von den Organozinnverbindungen nur TBT und mittelbar auch TeBT (über den Abbau zu TBT) bei zahlreichen Vorderkiemerschnecken Imposex hervorrufen kann. In neueren japanischen Untersuchungen konnte jedoch zumindest bei *Thais clavigera* gleichfalls TPT als Auslöser dafür nachgewiesen werden, und zwar in ähnlich starkem Maße wie TBT (Horiguchi et al. 1997; Liu & Suen 1996). Nach Fent (1996) soll dies in schwächerem Maße auch für Tripropylzinn gelten, das jedoch in aquatischen Ökosystemen eine untergeordnete Rolle spielt.

In den letzten Jahren wurde bei der Strandschnecke *Littorina littorea* ein dem Imposex ähnliches Phänomen beobachtet, der sogenannte Intersex. Im Gegensatz zum Imposex, wo zusätzlich zum weiblichen Genitaltrakt ein männlicher ausgebildet wird, werden beim Intersex die weiblichen Geschlechtsorgane reduziert. Intersex wurde bei *Littorina littorea* bei TBT-Konzentrationen von 10-15 ng/l beobachtet (Bauer et al. 1997).

Tab. 14: Wirkschwellen und Effekte von Butylzinnverbindungen für die jeweils sensibelsten Organismen im Süßwasser (nach Maguire 1996)

TBT			
akut:	Hydra spec. (Hohltiere)	EC_{50} (48h) Reaktionsfähigkeit:	0,4 µg/l Sn
chron.:	Regenbogenforelle	LOEC (110d) Mortalität:	0,07 µg/l Sn
DBT			
akut:	Scenedesmus obliquus (Alge)	EC_{50} (96h) Wachstum:	6,5 µg/l Sn
chron.:	Regenbogenforelle	LOEC (?) Mortalität:	95 µg/l Sn
MBT			
akut:	Pseudomonas putida (Bakterium)	EC_{10} (4h) Wachstum:	53 µg/l Sn
chron.:	keine Angaben		

Für Wirkschwellen bezogen auf benthische Organismen liegen keinerlei Daten vor.

Bei der Betrachtung der Ökotoxizität von TBT im aquatischen Mileu müssen auch mittelbare Wirkungen berücksichtigt werden. So kann beispielweise die Wirkung auf einen Organismus, der einem anderen als Nahrung dient, weitreichende Konsequenzen haben (Nahrungskette). Nimmt die Beutepopulation ab, ist auch von einem Rückgang der Räuberpopulation auszugehen, und das gesamte ökologische Gleichgewicht kann gestört werden. Umgekehrt kann die Schwächung einer Räuberpopulation durch TBT (motorische Störungen, Verlangsamung etc.) dazu führen, daß die Beutepopulationen anschwillt. Toxikologische Untersuchungen dieser Art sind jedoch bisher aufgrund des hohen Aufwandes und ihrer Zeitintensität noch sehr selten. Außerdem ist die Erfassung und Bewertung von ökosystemaren Veränderungen sehr schwierig.

Direkte Wirkungen auf den Menschen sind bisher nur in bezug auf den Arbeitsschutz beim Umgang mit TBT-haltigen Antifoulings untersucht worden. Dabei wurden ggf. Haut- und Augenirritationen beim Umgang mit TBT festgestellt. Der Ingestion von TBT wird aufgrund der bislang offensichtlich vergleichsweise geringen Mengen in der Nahrungskette zum Menschen wenig Beachtung geschenkt. Versuche an Ratten deuten jedoch darauf hin, daß

Tab. 15: Wirkschwellen von Butylzinnverbindungen für die jeweils sensibelsten Organismen einer Klasse im Salzwasser (nach Alzieu 1996):

Mikroorganismen		
Bakterien	*Aktivitätshemmung*	7,0 µg TBT-Sn/l
(Ph. phosphoreum)	*Aktivitätshemmung*	246,8 µg DBT-Sn/l
Phytoplankton		
Ankistrodesmus falcatus	*Produktivitätsverminderung*	0,0034 ng DBT-Sn/l 0,0167 ng MBT-Sn/l
Zooplankton		
Acartia tonsa	*Laichrückgang um 18%*	0,004 µg TBT-Sn/l
Mollusken		
Austern/Muscheln		
- Larven		
Mytilus edulis	*LC_{50} (15 Tage)*	0,04 µg TBT-Sn/l
Crassostrea gigas	*Wachstumsminderung, erhöhte Mortalität*	0,017 µg TBT-Sn/l
- Jungtiere		
Crassostrea gigas	*Effekt auf Kalkbildung*	< 0,8 ng TBT-Sn/l
- Adulte Tiere		
Crassostrea gigas	*LC_{30} (113 Tage),*	0,08 µg TBT-Sn/l
Schnecken		
Nucella lapillus und zahlreiche andere Vorderkiemerschnecken	*Imposex*	< 0,5 ng TBT-Sn/l
Crustaceen		
Gammarus oceanicus	*verringerte Lebensfähigkeit*	0,1 µg TBT-Sn/l
Fische		
Brevoortia tyrannus (Jungt.) Menidia beryllina (Larven)	*verringerte Lebensfähigkeit*	0,2 µg TBT-Sn/l
Ökosystemare Wirkungen		
Mikrokosmos von Fouling-Organismen	*Aussterben einer Art (60 Tage)*	ab 16 ng TBT-Sn/l

TBT auch bei Säugetieren die Fertilität herabsetzen kann: so konnten Harazono et al. (1996) beispielsweise ab einer täglichen Ingestion von 12,2 mg TBTCl/kg Körpergewicht in den ersten sieben Tagen der Schwangerschaft eine signifikante Zunahme der Fehlgeburten nachweisen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß aus den Wirkschwellen der Tabellen 13, 14 und 15 deutlich wird, daß bereits die OZV-Gehalte in weniger stark belasteten Süßwasserökosystemen zumindest chronisch toxische Wirkungen auf eine Vielzahl von aquatischen Organismen haben können. Hieraus leitet sich ein dringender Handlungsbedarf bezüglich der Verminderung von OZV-Einträgen in natürliche Gewässer ab.
Des weiteren ist im Sinne einer umfassenden ökotoxikologischen Bewertung eine bessere toxikologische Erforschung der Abbauprodukte von TBT und auch TPT anzustreben: Wie in Tabelle 15 angedeutet, liegen die Wirkschwellen von DBT und MBT für Algen offensichtlich wesentlich niedriger als die von TBT. Die genannten Werte liegen weit unterhalb der analytischen Nachweisgrenzen und sollten in weiteren Untersuchungen überprüft werden. Sollten die extrem niedrigen Wirkschwellen dadurch bestätigt werden, so kann der Abbau von TBT, durch den im allgemeinen ein starker Rückgang der potentiellen Gefährdung der aquatischen Ökosysteme erwartet wird, für manche Organismen womöglich ungeahnte Beeinträchtigungen nach sich ziehen.

2.5.3 Bioindikation und Biomonitoring

Hinter dem Begriff der Bioindikation verbergen sich zwei unterschiedliche Ansätze, Konzentrationsänderungen von OZV in der Umwelt zu erfassen: Im Falle der sogenannten Akkumulationsindikatoren reichern sich die OZV in dem ausgewählten Organismus an und lassen mittels Analyse der OZV-Gehalte des Gewebes einen Rückschluß auf die Belastung des Umgebungsmilieus zur Zeit der Exposition zu. Wirkungsindikatoren hingegen reagieren mit möglichst gut erfaßbaren Veränderungen (Verhalten, Aussehen etc.) auf die Ab- bzw. Zunahme der OZV-Gehalte in ihrer Umwelt. Die Veränderung des Organismus sollte dabei in einer direkten Beziehung zu den OZV-Gehalten der Umgebung stehen und spezifisch nur von diesen ausgelöst werden. Weitere Voraussetzungen für die Eignung eines Organismus als Bioindikator sind

- eine weite Verbreitung und große Häufigkeit,
- eine lange Lebensdauer,
- ein hohes Akkumulationsvermögen für die OZV,
- eine große Sensibilität gegenüber dem Schadstoff bei gleichzeitiger
- Tolerierung hoher Schadstoffgehalte, ohne daß diese gleich zum Absterben des Organismus führen,
- eine relativ ausgeprägte Ortstreue und ggf.
- seine Stellung in einer ökologisch oder für den Menschen bedeutsamen Nahrungskette.

Je nach ihrer Eignung können Bioindikatoren im Zuge von Überwachungsprogrammen eine sinnvolle Ergänzung zur Analyse von Umweltproben sein oder sie sogar in weiten Teilen ersetzen. Dies ist gerade bei der extrem aufwendigen und teuren Analytik von OZV ein großer Vorteil. Häufig sind Bioindikatoren Bestandteil von Monitoringprogrammen, mit deren Hilfe beispielsweise die Einhaltung bzw. Wirksamkeit von gesetzlichen Regelungen zur Verminderung von Schadstoffeinträgen überwacht werden kann.
Man unterscheidet generell zwischen einem passiven Biomonitoring, bei dem wildlebende Organismen, die sich im Untersuchungsgebiet natürlicherweise einer weiten Verbreitung erfreuen, zur Analyse herangezogen werden (z. B. Vorderkiemerschnecken, Miesmuscheln oder wie in der vorliegenden Untersuchung Brassen, Aale, Flundern, vgl. Kap. 3.6.2-3.6.4), und einem aktiven Biomonitoring, im Zuge dessen unbelastete Organismen gezielt über einen bestimmten Zeitraum im Untersuchungsgebiet exponiert (gehältert) und danach analysiert werden (vgl. Dreikantmuscheln, Kap. 3.6.1).

Für TBT lag der Einsatz von bestimmten, sehr sensiblen Vorderkiemerschneckenarten, bei denen TBT Imposex auslöst, als Bioindikatoren nahe. Tatsächlich konnten Gibbs et al. (1987, zit. in De Mora 1996) und Fioroni et al. (1991) über den Vergleich der Penislänge und des Entwicklungszustandes des Samenleiters von Weibchen und Männchen einer Population die Imposex-Ausprägung bei *Nucella lapillus* in 6 Stufen unterteilen, die jeweils Rückschlüsse auf den Grad der Wasserbelastung mit TBT zulassen. Dieses Imposex-Stufenkonzept läßt sich, bei entsprechender Anpassung an die jeweilige Spezies, auch auf andere Vorderkiemerschneckenarten wie *Nucella lima*, *Thais haemastoma* und *Lepsiella scobina* übertragen (vgl. Gibbs & Bryan 1996). Dadurch läßt sich die Ausprägung von Imposex auch in denjenigen Regionen, in denen *Nucella lapillus* nicht heimisch ist, zur Bioindikation nutzen.

Da Imposex irreversibel ist, kann über die Intensität der Ausprägung beim Einzelorganismus nur dann auch eine Abnahme der TBT-Belastung erfaßt werden, wenn gleichzeitig ältere und jüngere, gerade geschlechtsreif gewordene Tiere untersucht werden, oder über längere Zeiträume Analysen erfolgen. Eine Zunahme der Belastung ist jederzeit auf der Basis von Vergleichsuntersuchungen nachweisbar. Der große Vorteil dieses Systems zum biologischen Effektmonitoring liegt in seiner einfachen Durchführbarkeit, die keine teuren Geräte erfordert, und der extrem hohen Sensitivität, die selbst die Erfassung von Kontaminationen im ng/l-Bereich ermöglicht.

Trotz der beispielsweise von Evans (1996) angeführten Verdachtsmomente, denen zufolge möglicherweise neben TBT auch andere Organozinnverbindungen und sogar Kupfer und ”Umweltstreß” Imposex auslösen können, gibt es derzeit - mit Ausnahme der von Horiguchi et al. (1997) und Liu & Suen (1996) dokumentierten Imposexauslösung durch TBT und TPT bei *Thais clavigera* - keine überzeugenden Hinweise darauf. Bei den von Evans (1996) angeführten eigenen Untersuchungen und Literaturberichten ist eine Beteiligung von TBT nicht auszuschließen oder wurde sogar nachträglich nachgewiesen.

Aufgrund der Erfüllung der vier epidemiologischen Entscheidungskriterien kann es heute als gesichert gelten, daß Imposex unter Freilandbedingungen durch TBT ausgelöst wird. So bestehen nicht nur eine hochsignifikante Konzentrations-Wirkungs-Beziehung (Kriterium 1) sowie eine zeitliche Übereinstimmung zwischen dem erstmaligen Auftreten von Imposex und der Einführung von TBT-haltigen Antifouling-Anstrichen (Kriterium 2), sondern auch der physiologische Mechanismus der Imposexauslösung kann heute als aufgeklärt gelten (Kriterium 3). Außerdem gingen nach dem Inkrafttreten von Anwendungsbeschränkungen für TBT die Imposexintensitäten in den Schneckenpopulationen zurück (Kriterium 4, vgl. Kap. 4).

Im Rahmen der OSPARCOM sind *Littorina littorea* (Intersex) und *Nucella lapillus* (Imposex) für ein biologisches Effektmonitoring innerhalb des Konventionsgebietes vorgesehen (Oehlmann et al. 1997). *Hydrobia ulvae* soll im Rahmen der HELCOM in der Ostsee als Biomonitoring-Organismus fungieren.

Für den limnischen Bereich stellten Oehlmann et al. (1996) erste Versuche zur Eignung der Süßwasserschnecken *Marisa cornuarietis* (Imposex) und *Potamopyrgus antipodarum* (Verringerung der Embryonenzahl) als Bioindikatoren vor, die in Zukunft noch eingehender geprüft werden müssen.

Neben den Vorderkiemerschnecken werden in Biomonitoring-Programmen der USA, Großbritanniens und Frankreichs auch regelmäßig Muscheln auf Organozinngehalte hin untersucht. Hierbei macht man sich das starke Akkumulationsvermögen der Muscheln für OZV bei gleichzeitig geringen Abbauraten zunutze.
Die Miesmuschel *Mytilus edulis* wird aufgrund ihrer weiten Verbreitung und ihrer Stellung in der Nahrungskette in den meisten Biomonitoringprogrammen regelmäßig beprobt und analysiert. Hinzu kommen verschiedene Austernarten, wie die Europäische Auster (*Ostrea edulis*) und die Pazifische Auster (*Crassostrea gigas*), wobei letztere auch als Wirkungsindikator (Schalenverdickung, verminderte Laichproduktion) eingesetzt werden kann. Muscheln und Austern spiegeln eine Veränderung der Schadstoffbelastung schon nach vergleichsweise kurzer Zeit wider. So ist beispielsweise für die Austernbestände in der Bucht von Arcachon schon ein Jahr nach dem Teilverbot von TBT-haltigen Antifoulings eine Erholung zu verzeichnen gewesen (normale Laichproduktion, s. Tab. 25, S. 76).

Wegen ihrer zentralen Stellung in der Nahrungskette zum Menschen sind auch diverse Fischarten in Biomonitoring-Programme eingebunden. Im Bereich der Elbe wurden von der ARGE ELBE erste Untersuchungen mit Brassen als Biomonitoring-Organismen durchgeführt. Aufgrund ihrer Sensibilität gegenüber TBT-Belastungen des Umgebungswassers schlägt Fent (1996) die Elritze (*Phoxinus phoxinus*) als Indikatorart für den Süßwasserbereich vor.

2.6 Bewertungsschemata und Richtwerte

Um langfristig den Bestand aquatischer Ökosysteme zu sichern, müssen Zielvorgaben und Qualitätsanforderungen für Organozinnverbindungen festgelegt werden, die bevorzugt von den toxikologischen Wirkschwellen empfindlicher Organismen abzuleiten sind. Eine Zusammenstellung einiger bislang vorgeschlagener und festgesetzter Werte zeigen die Tabellen 16 und 17.

Derzeit können diese Werte in vielen Fällen lediglich als mittelfristig angestrebte Konzentrationen bzw. Gehalte in dem jeweiligen Medium (Wasser, Sediment) betrachtet werden. Um sie wirklich zu erreichen, müssen die Einträge durch einschlägige primäre Quellen (industrielle und kommunale Direkteinleiter, Werftbetriebe, Antifouling-Anstriche etc.) vermindert werden, indem für diese maximale Eintragsraten festgelegt und regelmäßig kontrolliert werden. Vor allem die in der Bundesrepublik zur Zeit gültigen Abwasserschwellenwerte für OZV, die sich an den Abwassergrenzwerten für anorganisches Zinn (Kuballa 1997) orientieren, müssen dringend nach unten korrigiert werden (vgl. Tab. 16). Neben nationalen Regelungen sind aber auch länderübergreifende Absprachen (z. B. durch die International Maritime Organisation, IMO) bzw. eine internationale Gesetzgebung gerade zur Verminderung der TBT-Einträge durch Antifouling-Anstriche zwingend erforderlich.

Schwieriger ist die Situation bei sekundären OZV-Quellen wie beispielsweise Baggergut, das regelmäßig bei der Freihaltung der Fahrrinnen und Hafenbecken anfällt. Dabei handelt es sich um z. T. extrem stark mit persistenten OZV (insbesondere TBT) belastetes Sediment, das als Senke für die aus primären Quellen in die aquatischen Ökosysteme eingetragenen OZV fungiert und bei der Umlagerung durch Remobilisierung zu einer sekundären Quelle wird. Das Verursacherprinzip kann hier nur sehr eingeschränkt angewandt werden, da neben den direkten Quellen vorort (Werften, chemische Industrie etc.) ein Teil der OZV aus Einleitungen oberstrom stammt und über die Schwebstoffe, die sich in den Stillwasserbereichen von Hafenbecken absetzen, in die Hafensedimente eingetragen wird; ein anderer Teil wird aus den Antifouling-Anstrichen von Handelsschiffen im Hafen ausgewaschen. Gerade in bezug auf den Umgang mit Baggergut ist eine Regelung mittels Richt- oder Orientierungswerten jedoch unerläßlich, um insbesondere auch den Eintrag des hochtoxischen TBT in terrestrische Ökosysteme (Baggergutdeponierung an Land) zu minimieren.

Eine ähnliche Bedeutung kommt in diesem Zusammenhang dem Klärschlamm zu, insbesondere wenn er aus Klärwerken stammt, die Abwässer aus der OZV-produzierenden oder -verarbeitenden Industrie behandeln (Indirekteinleiter). Auch für diese müssen Richtwerte festgesetzt werden, um einen Eintrag von OZV in terrestrische Ökosysteme und ggf. in die Nahrungskette zum Menschen zu vermeiden.

Tab. 16: Qualitätsstandards, Zielvorgaben, Richtwerte für Organozinnverbindungen im wässrigen Milieu

OZV	Wert, bezogen auf OZV-Kation	Wert, bezogen auf Zinn	Kategorie	Geltungsbereich	Kriterien	Institution/Quelle
Wasser [ng/l]						
DBT	800	327	Zielvorgabe	Rhein	toxikologisch	IKSR (Kuballa 1996)
TBT	0,01-0,1	0,004-0,04	ökologisches Bewertungskriterium	Gewässer Geltungsbereich OSPAR	ökologisch	OSPAR 1996 (Krebs & Nehring 1997)
	0,1	0,04	Qualitätsziel	Gewässer	toxikologische Daten	Becker & Bringezu (1992)
	1	0,4	Zielvorgabe	Rhein	toxikologisch	IKSR (Kuballa 1996)
	2	0,8	Umweltqualitätsstandard	Meerwasser GB		Großbritannien 1988 (Bosselmann 1996)
	10	4	Umweltqualitätsziel	Süßwasser Niederlande		Niederlande (Bosselmann 1996)
	0,1	0,04	Umweltqualitätsziel	Meerwasser Niederlande		Krebs & Nehring (1997)
	20	8	Umweltqualitätsziel	Ästuare & Küstengewässer GB		Großbritannien 1986 (Bosselmann 1996)
TeBT	1	0,4	Zielvorgabe	Rhein		IKSR (Kuballa 1996)
TPT	1	0,4	Qualitätsziel	Gewässer	toxikologische Daten	Becker & Bringezu (1992)
	5	2	Zielvorgabe	Rhein	toxikologisch	IKSR (Kuballa 1996)
Abwasser Direkteinleiter [ng/l]						
TBT	490.000	200.000	Abwasserschwellenwert			Kuballa (1996)
	244	100	Vorschlag			Kuballa (1996)
TeBT	293	100	Vorschlag			Kuballa (1996)
Abwasser Indirekteinleiter [ng/l]						
TBT	4.900.000	2.000.000	Abwasserschwellenwert			Kuballa (1996)

k. A.: keine Angabe; n. n.: nicht nachweisbar

*) *zitiert in Fischer (1998)*

Tab. 17: Qualitätsstandards, Zielvorgaben und Richtwerte für Organozinnverbindungen in Feststoffen

OZV	Wert, bezogen auf OZV-Kation	Wert, bezogen auf Zinn	Kategorie	Geltungsbereich	Kriterien	Institution/Quelle
Sediment [µg/kg TS]						
TBT	0,005-0,05	0,002-0,02	ökologisches Bewertungskriterium	Geltungsbereich der OSPAR	ökologisch	OSPAR 1996 (Krebs & Nehring 1997)
	0,1#	0,04	langfristiger Umweltqualitätszielwert	k. A.	unerhebliches Risiko	Niederlande (Krebs & Nehring 1997)
	1,5#	0,6	kurzfristiger Umweltqualitätswert	k. A.	maximal zulässiges Risiko	Niederlande (Krebs & Nehring 1997)
	12	4,9		marine Sedimente		IKSR*
	32	13		limnische Sedimente		IKSR*
	100	40,8	Richtwert			Niedersachsen 1997*
	244	100	Orientierungswert			Bundesanstalt f. Gewässerkunde*
OZV je		n.n.	I	schwebstoffbürtige Sedimente Elbe	ökotoxikologisch	Arbeitsgemeinschaft zur Reinhaltung der Elbe (ARGE ELBE)
		<10	I-II			
		<25	II (Zielvorgabe schwebstoffbürtige Sedimente der Elbe)			
		<75	II-III			
		<150	III			
		≤250	III-IV (→bei Baggergutumlagerung: Auswirkungsprognose nötig)			
		>250	IV (→ Baggergutumlagerung ausgeschlossen)			
TBT		≤20	+ (relativ gering)	Binnengewässer		Niedersächsisches Landesamt für Ökologie (Steffen 1993)
		>20-80	++ (deutlich erhöht)			
		>80	+++ (stark erhöht)			
TBT	10	4	Vorschlag	Küsten	toxikologisch *Littorina littorea*	Bauer et al. (1997)
	50	20	Vorschlag	Küsten	toxikologisch *Hydrobia ulvae*	Schulte-Oehlmann (1997)
	300	123	Vorschlag	Küsten	toxikologisch *Scrobicularia plana*	Ruiz et al. (1994)
	49-122	20-50	Vorschlag		toxikologisch	Cardwell & Meador (1989)
	500-800	204-327	Vorschlag	aquatische Ökosysteme	ökologische Tests	Stronkhorst et al. (1996)
Klärschlamm [µg/kg TS]						
TBT	20.000	8.000	Vorschlag			Schnaack & John (1995)
Boden [µg/kg TS]						
TBT	100	40	Vorschlag			Schnaack & John (1995)
Muschelfleisch [µg/kg TG]						
TBT	1-10	0,4-4	ökologisches Bewertungskriterium	Geltungsbereich der OSPAR	ökologisch	OSPAR 1996 (Krebs & Nehring 1997)

#) für Schwebstoff Werte jeweils doppelt so hoch

k. A.: keine Angabe; n. n.: nicht nachweisbar

**) zitiert in Fischer (1998)*

Im Küstenbereich auf dem Gebiet der OSPARCOM-Konvention ist für die Verbringung von Baggergut die Handlungsanweisung zur Anwendung der Baggergut-Richtlinien der Oslo- und Helsinki-Kommission in der Wasser- und Schiffahrtsverwaltung des Bundes, kurz HABAK-WSV, gültig (1992, ergänzt 1995). Diese gilt z. B. für den Hafen von Cuxhaven, weist jedoch für OZV bislang keine Richtwerte auf. Der Hafen Bützfleth hingegen liegt im Geltungsbereich der HABAB-WSV, der entsprechenden Handlungsanweisung für den Umgang mit Baggergut im Binnenland. Die HABAB-WSV regelt eine Verklappung von belastetem Sediment in Relation zu den mittleren Schadstoffgehalten im Schwebstoff (Dreijahresmittelwert) des Zielgewässers der Verklappung, d. h. die Belastung des Baggerguts darf die des Schwebstoffes am Einbringungspunkt nicht wesentlich übersteigen. Der Hafen Hamburg besitzt einen Sonderstatus und fällt nicht unter die Regelungen der HABAB-WSV.
Die Einhaltung dieser Handlungsanweisungen kann, je nach Zuständigkeit, für Bund, Länder und/oder Kommunen, die z. T. gar nicht die Verursacher der Sedimentbelastungen sind, extrem teuer werden. Dies gilt besonders im Falle von OSV, die zum großen Teil durch Schiffe oder aus Quellen von oberstrom in die Elbehäfen eingetragen werden, in neuerer Zeit aber oftmals als einzige Stoffe im Baggergut die zulässigen Schwellenwerte überschreiten.

In Tabelle 16 und 17 sind einige der derzeit gültigen Qualitätsstandards und Schwellenwerte für Wasser und Feststoffe zusammengestellt. Die Werte für TBT liegen dabei bis zu 3 (Wasser) bzw. 5 Größenordnungen (Sediment) auseinander, je nachdem, welche Kriterien bei ihrer Ableitung zugrunde gelegt wurden. Einige der Schwellenwerte, wie beispielsweise die ökologischen Bewertungskriterien der OSPARCOM, die jeweils am unteren Ende der Skalen liegen, dürften eine minimale bis nicht feststellbare Beeinträchtigung aquatischer Ökosysteme gewährleisten, können aber aufgrund der zu geringen Empfindlichkeit der Routineanalytik nicht kontrolliert werden. Letzteres gilt insbesondere für die meisten der aufgeführten Wasser-Schwellenwerte, die jedoch für eine Kontrolle toxischer Wirkungen auf Wasserorganismen unerläßlich sind.

Von großer wirtschaftlicher Bedeutung sind die Schwellenwerte für Sedimente, insbesondere dann, wenn sie im Hinblick auf die Baggergutumlagerung mit bestimmten Einschränkungen verknüpft sind. Die große Diskrepanz zwischen den in Tabelle 17 aufgeführten Werten ist nicht zuletzt darauf zurückzuführen, daß bei ihrer Festlegung häufig nicht nur ökologische sondern auch ökonomische Belange berücksichtigt wurden.

Als bestmöglicher Kompromiß sind Stufenkonzepte anzusehen, in denen kurz-, mittel- und langfristig angestrebte Höchstkonzentrationen festgelegt sind (vgl. Tab. 17: Niederlande), oder Klassifizierungssysteme, die eine qualitative Einschätzung des Belastungsgrades erlauben (vgl. Tab. 17: Niedersachsen und ARGE-ELBE-Schema). Gegebenenfalls können dabei an die einzelnen Klassen auch bestimmte Maßnahmen geknüpft sein.

Zur Einschätzung der Gehalte im schwebstoffbürtigen Sediment der Elbe, Mulde und Saale und im Oberflächensediment der Häfen Hamburg und Bützfleth wird im folgenden das

siebenstufige Klassifizierungssystem herangezogen, das die ARGE ELBE zusammen mit dem Umweltbundesamt erarbeitet hat. Streng genommen gilt dieses Schema nur für schwebstoffbürtige Sedimente der Elbe, also weder für Sedimente der Elbe-Gewässersohle noch für schwebstoffbürtige Sedimente der Elbenebenflüsse. Da jedoch andere geeignete Bewertungsschemata für OZV weitestgehend fehlen, wird das ARGE-ELBE-Schema im Rahmen der Auswertung von OZV-Daten des Elbeflußsystems in Kap. 3 auch für die vergleichende Betrachtung von schwebstoffbürtigen Sedimenten der Elbenebenflüsse und von oberflächennahen Sedimenten der Elbehäfen eingesetzt.

Innerhalb des Klassifizierungssystems stellt die Klasse I den sogenannten Hintergrundwert dar, der im Falle der OZV, die (abgesehen von den Methylzinnverbindungen) rein anthropogenen Ursprungs sind, naturgemäß unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Klasse II ist als eine mittel- bis langfristig anzustrebende Zielvorgabe anzusehen, die den Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften gewährleisten soll. Ab Gehalten der Klasse III-IV ist für die Umlagerung von Baggergut eine Auswirkungsprognose zu erstellen, und Sedimente mit Gehalten der Klasse IV sind gänzlich von der Umlagerung ausgeschlossen (ARGE ELBE 1996 a).

Die den einzelnen Klassen zugeordnete farbliche Kennung, die der Übersichtlichkeit halber in einigen Ergebnistabellen des folgenden Kapitels vorgenommen wurde, ist Abbildung 5 zu entnehmen.

Klassenbezeichnung	I	I-II	II	II-III	III	III-IV	IV
Klassengrenzen in [µg/kg Sn TS] je OZV	n. n.	<10	<25	<75	<150	≤250	>250

Abb. 5: Klassengrenzen des Bewertungsschemas der ARGE ELBE für schwebstoffbürtige Sedimente

Die vorliegende Einteilung in sieben Klassen wird gerade überarbeitet und auf ein aus fünf Klassen bestehendes Schema reduziert.

3 Vorkommen von Organozinnverbindungen im Elbe-Flußsystem

Um die Belastung der Elbe mit OZV zu erfassen, wurden in den Jahren 1991 bis 1997 an bis zu 10 Meßstationen der ARGE ELBE zwischen Schmilka (direkt hinter der deutsch/ tschechischen Grenze) und Cuxhaven an der Elbemündung schwebstoffbürtiges Sediment, Wasser- und Biotaproben entnommen. Die einzelnen Meßstationen sind so über den Längsschnitt der Elbe verteilt, daß sich gegebenenfalls der Einfluß von Städten und einmündenden Nebenflüssen auf die OZV-Gehalte in der Elbe erfassen läßt (s. Tab. 18, S. 49).

In den ersten Jahren (1991-1993) wurden für das Monitoring Wasserproben ausgewählt. In den darauffolgenden Jahren ging man jedoch dazu über, die Organozinn-Belastung der Elbe anhand von schwebstoffbürtigem Sediment (vgl. Kap. 3.1.2) zu erfassen. Die Gründe hierfür waren folgende:

Die OZV-Konzentrationen in Wasserproben sind im allgemeinen sehr niedrig (im ng/l Sn-Bereich), was zu analytischen Problemen führt. Außerdem variieren sie je nach Probenahmezeitpunkt sehr stark, da Spezies aufgrund ihres hydrophoben Charakters eine starke Affinität zu Schwebstoff- und Sedimentpartikeln aufweisen (Problem der Probenhomogenität). Dadurch liegen die OZV-Gehalte im schwebstoffbürtigen Sediment in der Regel um mindestens drei Größenordnungen höher als im Wasser (µg/kg Sn gegenüber ng/l Sn), und die Analysenergebnisse von Positivbefunden sind dann mit geringeren Fehlern behaftet.

TBT beispielsweise, das aus gewässerökologischer Sicht die toxischste der OZV ist, liegt im Wasser zu etwa 75 % an Schwebstoffpartikel gebunden vor. Eine Untersuchung des schwebstoffbürtigen Sediments ermöglicht daher eine wesentlich realistischere Einschätzung der Belastungssituation, und zwar - je nach Häufigkeit der Beprobung der Absetzbecken - auch integriert über einen längeren Zeitraum (im vorliegenden Fall jeweils über einen Monat).

Anhand der Untersuchung von Schwebstoffpartikeln läßt sich ferner ermitteln, welche potentiellen OZV-Einträge ins Sediment des Flusses stattfinden. Dies ist von besonderer Bedeutung, da insbesondere TBT vergleichsweise persistent ist. Durch Adsorption am Sediment werden die OZV-Gehalte in der Wassersäule zwar kurzfristig verringert, aufgrund der hohen Persistenz insbesondere einiger OZV kann es jedoch mittel- bis langfristig durch Remobilisierung im Zuge von hydrodynamischen oder anthropogenen Sedimentumlagerungen zum erneuten Eintrag dieser Stoffe in die Wassersäule kommen. Die Erfassung der Organozinnkonzentrationen im schwebstoffbürtigen Sediment erlaubt daher eine bessere Abschätzung des Gefährdungspotentials als die Analyse von Wasserproben.

Um die potentielle Anreicherung von OZV in Biota zu untersuchen, wurden neben dem schwebstoffbürtigen Sediment zwischen 1994 und 1996 auch Dreikantmuscheln und Fische (Brassen, Aale, Flundern) auf ihre Organozinngehalte in Muskulatur und Leber hin analysiert.

Ausgewählt wurden die Biotaarten hauptsächlich nach den Kriterien, die in Kapitel 2.5.3 für Biomonitoringorganismen bzw. Bioindikatoren genannt wurden. Dabei waren auch ihre jeweiligen Lebensräume entscheidend (z. B. Bezug zum Sediment, s. Abb. 6). Ferner sind sie zum Teil Glieder in der Nahrungskette zum Menschen.

Dreikantmuschel (*Dreissena polymorpha*): Süßwasser; Organismus für aktives Monitoring in Hälterungsanlagen im Rahmen des Gewässerüberwachungskonzeptes der ARGE ELBE; gehört zur Nahrung des Brassen (s. u.)

Brassen (*Abramis brama*): Süßwasser und Brackwasser; ernährt sich überwiegend von Benthosorganismen, daher Bezug zum Sediment; Hauptnahrung sind Mollusken (u. a. Dreikantmuschel) und Libellenlarven, im Sommer jedoch auch zusätzlich Wasserflöhe und Ruderfüßer (pelagisch); Speisefisch (Klein & Paulus 1995)

Flußaal (*Anguilla anguilla*): aufgrund des hohen Fettgehaltes im Gewebe sollen die dort ermittelten Gehalte von lipophilen Schadstoffen eine Art "worst case" der Anreicherung in Fischen darstellen; ernährt sich von Würmern, Mollusken, Insektenlarven, Krebsen, kleinen Wirbeltieren; wandert zum Ablaichen ins Meer; Speisefisch

Flunder (*Platychthys flesus*): küstennahe Nordseewatten bis in die Ästuare; Grundfisch: frißt Bodentiere, besonders Kleinkrebse; Speisefisch

Abb. 6: Charakteristika der untersuchten Biotaarten

Die Auswahl der analysierten OZV richtete sich nach dem Spektrum potentieller Eintragsquellen entlang der Elbe (s. a. Kap. 2.3):

TeBT	industrielle Herstellung von OZV
TBT	Werften, Antifouling-Anstriche, OZV-Produktion
MBT, DBT	Abbauprodukte von TeBT und TBT
MBT, DBT, MOT, DOT	PVC-Trink- und -Abwasserrohre → Klärwerksabwässer Chemische Industrie (PVC- und Silikonherstellung etc.)
TcHT, TPT	Auswaschung Pflanzenschutzmittel aus angrenzenden Landwirtschaftsflächen
TPT	Co-Toxicant in TBT-haltigen Antifouling-Anstrichen

3.1 Probenahme

3.1.1 Wasserproben

Die Wasserproben wurden als Einzelproben mittels eines Teflon-Wasserschöpfers mit eingespannter Zweiliterflasche oberflächennah, d. h. 30-50 cm tief, entnommen (in der Regel vom Ufer aus). Sie wurden weder filtriert noch angesäuert und im Kühlschrank gelagert.

3.1.2 Schwebstoffbürtiges Sediment

Zur Gewinnung des schwebstoffbürtigen Sediments wurden an den Meßstellen Schmilka, Magdeburg, Schnackenburg, Bunthaus, Seemannshöft, Blankenese, Grauerort und Cuxhaven an der Elbe sowie Dessau (Mulde) und Rosenburg (Saale) Sedimentationskammern aus Acrylglas installiert, in die Elbewasser über eine Öffnung eintritt und auf ca. 1 cm/s strömungsberuhigt wird. Dabei sedimentieren ca. 20-30 % des Schwebstoffes und sammeln sich am Fuße einer schiefen Ebene. Von dort wurden die Proben einmal pro Monat unter Durchmischung mittels eines Acrylglasstabes (Homogenisierung) abgefüllt (Monatsmischprobe). Bis zur Analyse wurden die Proben im Kühlschrank gelagert.

3.1.3 Oberflächennahes Sediment

Die oberflächennahen Sedimentproben wurden mittels eines Van-Veen-Greifers entnommen (0-10 cm Tiefe) und in 500 ml-Weckgläser mit Gummidichtung und Spanndeckelverschluß umgefüllt. Nach dem Transport ins Labor (in Kühlboxen) wurden die Proben bis zur Analyse tiefgefroren aufbewahrt.

3.1.4 Biota

Im Rahmen des aktiven Biomonitorings der ARGE ELBE werden Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) aus dem Gartower See routinemäßig sechsmal im Jahr etwa 2 Monate im Elbe- oder Muldewasser exponiert und auf den Gehalt an Metallen und chlorierten Kohlenwasserstoffen analysiert (ARGE ELBE 1991, 1993, 1998). Die im Jahre 1995 außerplanmäßig auch auf OZV-Gehalte untersuchten Muscheln wurden von Anfang Januar bis Ende Februar bzw. Ende August bis Ende Oktober an den Meßstationen Schmilka, Dessau (Mulde), Magdeburg, Schnackenburg und Blankenese gehältert. Nach der Zwischenhälterung zum Abkoten wurden sie getrocknet, geöffnet und homogenisiert. Analysiert wurden jeweils

Homogenate von Poolproben (60 Individuen). Die Schalenlänge der Muscheln lag zwischen 2,7 und 3,4 cm, das Alter betrug max. 6 Jahre.

Für ein passives Biomonitoring werden regelmäßig Brassen (Abramis brama) und Aale (Anguila anguila) auf den Gehalt an Metallen und chlorierten Kohlenwasserstoffen analysiert und dadurch ihre Vermarktungsfähigkeit bestimmt (ARGE ELBE 1996). Für die Bestimmung von Organozinnspezies wurden in den Jahren 1994 und 1995 Brassen in Prossen (Strom-km 13), Zehren (km 89,6), Barby (km 295) und Cumlosen (km 470) mit Stellnetzen oder einer Angel und im Mühlenberger Loch (km 633), bei Fährmannssand (km 646) und in der Haseldorfer Nebenelbe (km 658,5) mittels Grundschleppnetz gefangen. Die Auswahl der Fangorte, die Durchführung des Fangs, der Transport in flüssigem Stickstoff, die Entnahme der Muskulatur- und Leberproben sowie das Mahlen und Homogenisieren der Proben mittels Kryomühle wurden gemäß den Anforderungen der Umweltprobenbank des Bundes (vgl. Klein & Paulus 1995) durchgeführt. Analysiert wurden Leber- und Muskulaturhomogenate von 7 Poolproben (21-40 Individuen, Alter zwischen 6 und 19 Jahren).

Die Aale (23 Individuen, Alter zwischen 4 und 12 Jahren) wurden 1996 bei Gorleben (km 492,2) in Reusen gefangen. Muskulatur- und Leberproben wurden entnommen, im frischen Zustand homogenisiert und bis zur Analyse tiefgefroren.

Flundern werden für routinemäßige Untersuchungen im Rahmen des Bund-Länder-Meßprogramms Nordsee gefangen und analysiert (passives Monitoring). Die auf OZV analysierten Fische (juvenile, etwa 1 Jahr alte Tiere) wurden 1996 bei Brunsbüttel (Gelbsand) mit einem Grundschleppnetz gefangen, Muskel- und Leberproben homogenisiert und tiefgefroren.

3.2 Analytik

Nach den oben beschriebenen Vorbehandlungsschritten wurden sämtliche Homogenate nach der Natriumtetraethylborat-Methode des GALAB analysiert und mittels gekoppelter GC-AAS quantifiziert (vgl. Analysenmethoden Anhang). Bestimmt wurden Mono-, Di-, Tri- und Tetrabutylzinn, Mono- und Dioctylzinn, Tricyclohexylzinn und Triphenylzinn.

Die Bestimmungsgrenzen für die genannten OZV lagen für die Wasserproben jeweils bei 1 ng/l Sn, für die Sedimentproben jeweils bei 1 µg/kg Sn TS und für die Biotaproben jeweils bei 1 µg/kg Sn FG.

Ein Überblick über andere gängige Analysemethoden für OZV, darunter auch das als DIN-Vorschrift vorgeschlagene Extraktionsverfahren mittels Tropolon und n-Hexan, wird in Kuballa (1997) gegeben.

3.3 Schwebstoffbürtige Sedimente (Längsprofil der Elbe, Mulde und Saalemündung)

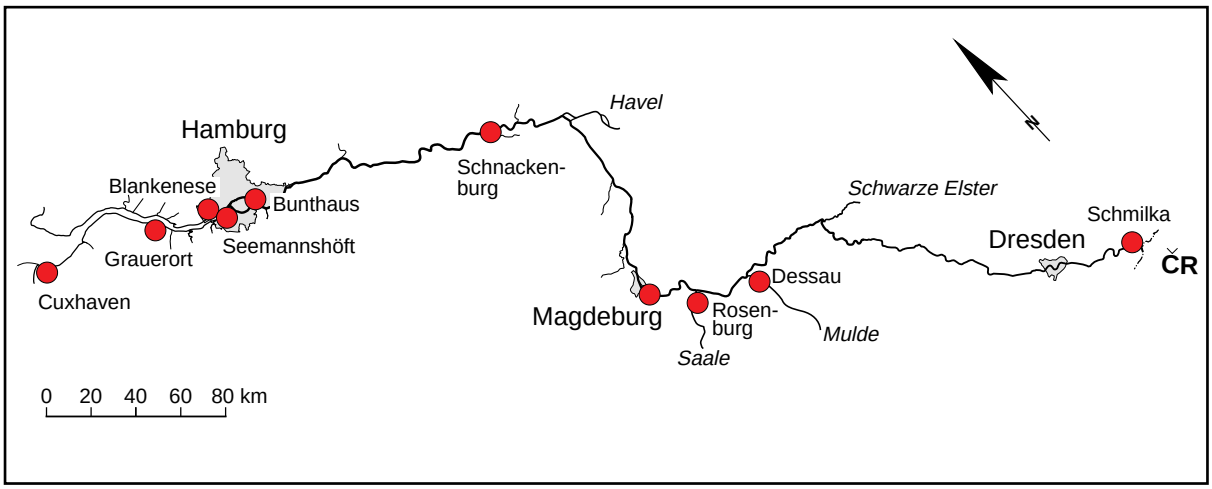
Für die Jahre 1991 bis 1993 existieren nur einzelne Daten aus einem Sondermeßprogramm, das Stichproben von verschiedenen Meßstationen umfaßte und eine Übersicht über die Belastung der Elbe mit OZV geben sollte. Auf Basis dieses Sondermeßprogrammes wurden 1994 verschiedene Meßstationen festgelegt, an denen die OZV-Gehalte im schwebstoffbürtigen Sediment seither im Rahmen des Routine-Meßprogrammes der ARGE ELBE monatlich ermittelt werden. Für die Auswertung lagen somit, je nach Untersuchungsjahr, Daten der Meßstationen Schmilka, Magdeburg, Bunthaus, Schnackenburg, Blankenese, Seemannshöft, Grauerort und Cuxhaven an der Elbe sowie Dessau an der Mulde und Rosenburg an der Saale vor (vgl. Tab. A19-A21 im Anhang). Um etwaige Zusammenhänge zwischen dem Oberwasserabfluß und den OZV-Gehalten offenzulegen und Frachtenabschätzungen vorzunehmen, wurden ferner Abflußdaten der Pegel Dresden, Magdeburg und Neu Darchau sowie Bad Düben (Mulde) und Calbe-Grizehne (Saale) herangezogen. Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden grundsätzlich mit dem halben Wert der Bestimmungsgrenze in die statistischen Berechnungen miteinbezogen.

3.3.1 Räumliche Verteilung

Die räumliche Verteilung der MBT-, DBT- und TeBT- Gehalte (90%-Quantile bzw. doppelte Medianwerte) im Längsschnitt der Elbe folgt in etwa dem Muster

Cuxhaven < Schmilka ≤ Grauerort < Blankenese < Seemannshöft < Bunthaus < Magdeburg < Schnackenburg < Dessau (Mulde)

wobei die Werte an den Meßstellen Schmilka (direkt an der Grenze zur Tschechischen Republik) und Grauerort bzw. Cuxhaven (Elbemündung) niedrig sind (zumeist ARGE ELBE-Klasse II oder II-III, in Cuxhaven sogar häufig im Bereich der Bestimmungsgrenzen oder darunter, vgl. Tab. 18). Dazwischen liegen sie in der Mulde z. T. extrem hoch (90%-Quantil-Werte etwa 1.500-3.600 µg MBT-, 700-5.500 µg DBT- und 600-39.500 µg TeBT-Sn/kg TS, d. h. durchgängig ARGE-Klasse IV), sinken nach Magdeburg hin stark ab, um in Schnackenburg wieder leicht anzusteigen und an den folgenden Stationen immer weiter zurückzugehen.
Diese Verteilung spiegelt vor allem den Einfluß der stark mit Butylzinnverbindungen belasteten Mulde wider, an der in der Region Bitterfeld ein OZV produzierender Betrieb liegt (s. a. Kap. 3.3.2). Das TeBT aus dem Abwasser dieses Betriebes läßt sich bis in den Cuxhavener Hafen nachweisen.
Die räumliche Verteilung der TBT-Gehalte entspricht im großen und ganzen der der übrigen untersuchten Butylzinnverbindungen, allerdings liegen die TBT-Werte in Seemannshöft gegenüber Schnackenburg besonders in den letzten Jahren deutlich höher. Dies weist auf einen erheblichen Einfluß des Werftbetriebs und Schiffsverkehrs im Hamburger Hafen auf die TBT-Belastung der Elbe unterstrom hin (s. Kap. 3.4.1). Außerdem könnte die Baggergutumlagerung im Zuge der Freihaltung der Hafenzufahrten und Fahrrinnen einen gewissen, wenn auch deutlich geringeren Eintrag von remobilisierten OZV (insbesondere TBT) in die Unterelbe zur Folge haben.



	Cuxhaven	Grauerort	Blankenese	Seemannshöft	Bunthaus	Schnackenburg	Magdeburg	Rosenburg (Saale)	Dessau (Mulde)	Schmilka
					Monobutylzinn					
1991	7	8	10	-	68	257	-	-	-	-
1992	8	65	175	-	605	875	-	-	-	-
1993	8	10	<BG	15	180	470	295	-	-	30
1994	-	-	-	70	-	399	123	-	1857	15
1995	-	17	-	23	-	46	28	14	799	8
1996	-	37	-	73	-	140	122	-	1278	34
1997	-	36	-	63	-	171	126	78	1533	45
					Dibutylzinn					
1991	7	22	27	-	270	1133	-	-	-	-
1992	13	40	70	-	405	945	-	-	-	-
1993	<BG	15	20	35	380	680	400	-	-	115
1994	-	-	-	77	-	240	125	-	2999	18
1995	-	14	-	18	-	55	33	35	735	11
1996	-	14	-	30	-	61	63	-	492	18
1997	-	14	-	24	-	71	52	67	466	16
					Tributylzinn					
1991	13	70	113	-	297	710	-	-	-	-
1992	30	95	315	-	345	505	-	-	-	-
1993	<BG	30	60	95	230	240	160	-	-	43
1994	-	-	-	125	-	67	38	-	1339	16
1995	-	43	-	87	-	36	25	17	284	12
1996	-	73	-	273	-	37	33		195	25
1997	-	60	-	211	-	24	21	35	104	11
					Tetrabutylzinn					
1991	<BG	28	25	-	200	1483	-	-	-	-
1992	<BG	13	15	-	130	315	-	-	-	-
1993	<BG	8	<BG	20	70	115	75	-	-	<BG
1994	-	-	-	65	-	460	359	-	21122	<BG
1995	-	16	-	46	-	159	144	18	2516	<BG
1996	-	4	-	18	-	34	14	-	676	<BG
1997	-	5	-	9	-	19	11	1	301	1

-: nicht untersucht

Tab. 18: Butylzinnverbindungen in schwebstoffbürtigen Sedimenten der Elbe, Jahresmittelwerte (µg/kg Sn TS)

Neben den o. g. Butylzinnverbindungen sind in schwebstoffbürtigen Sedimenten der Elbe und ihrer Nebenflüsse Mulde und Saale auch Octylzinnverbindungen bestimmt worden (vgl. Tab. 19). Ihre Gehalte im schwebstoffbürtigen Sediment sind jedoch deutlich niedriger als die der Butylzinnverbindungen. In Schmilka liegen die MOT- und DOT-Gehalte noch unterhalb der Bestimmungsgrenzen, über die Mulde werden die beiden Octylzinnverbindungen jedoch in geringem und über die Saale in etwas stärkerem Maße in die Elbe eingetragen. Als Quelle dieser Verbindungen sind an der Mulde bzw. im Saaleeinzugsgebiet gelegene Betriebe der Chemischen Industrie zu vermuten. Von dem oben bereits genannten Chemiebetrieb an der Weißen Elster, einem Nebenfluß der Saale, ist beispielsweise die Einleitung größerer Mengen vorwiegend mono- und disubstituierter Butyl- und Octylzinnverbindungen (Größenordnung mehrere hundert µg/l Sn im Abwasser) und auch etwas geringerer Mengen TBT bekannt.
Unterhalb des Saale-Zuflusses nehmen die Octylzinngehalte Richtung Elbemündung von Meßstation zu Meßstation kontinuierlich ab (Tab. 19).

Unter Berücksichtigung der stärkeren Affinität von TBT zu Schwebstoffpartikeln und einer damit verbundenen leichten Musterverschiebung stimmen die Stoffmuster (d. h. das Verhältnis der Gehalte der einzelnen OZV zueinander) einer untersuchten Abwasserprobe des Betriebes und des schwebstoffbürtigen Sediments der Meßstation Rosenburg/Saale gut überein.

	Grauerort	Seemannshöft	Schnackenburg	Magdeburg	Rosenburg (Saale)	Dessau (Mulde)	Schmilka
	Monooctylzinn						
1993	<BG	<BG	<BG	15	-	-	<BG
1994	-	1	5	3	-	<BG	1
1995	<BG	<BG	1	1	11	<BG	<BG
1996	<BG	2	10	27	-	11	<BG
1997	2	2	23	37	76	26	<BG
	Dioctylzinn						
1993	<BG	<BG	<BG	8	-		<BG
1994	-	<BG	<BG	1	-	<BG	<BG
1995	<BG	<BG	1	1	4	<BG	<BG
1996	<BG	1	5	14	-	2	<BG
1997	2	1	16	20	41	11	<BG

Tab. 19: Octylzinngehalte in schwebstoffbürtigen Sedimenten der Elbe, Jahresmittelwerte (µg/kg Sn TS)

3.3.2 Zeitreihen 1991-1997

Im untersuchten Zeitraum sind - abgesehen von Einzelwerten in den Jahren 1991-1993 - im Jahre 1994 die mit Abstand höchsten Butylzinngehalte in schwebstoffbürtigen Sedimenten zu verzeichnen gewesen (TeBT im schwebstoffbürtigen Sediment der Mulde: bis zu 50 **mg/**kg Sn, vgl. auch Tab. A19-A24 im Anhang). Im Jahre 1995 gehen die Gehalte, insbesondere für TeBT, dagegen stark zurück. Dieser allgemeine Belastungsrückgang steht im Einklang mit dem Verlauf der Produktion von OZV im Raum Bitterfeld. Nach Angaben des Produktionsbetriebes wurde dort von Oktober 1994 bis Mitte 1997 kein TeBT mehr hergestellt. Außerdem wurde der Betrieb im April des Jahres 1994 an das dortige Klärwerk angeschlossen.

Interessant in bezug auf die Belastung der Sedimente mit TeBT ist auch, daß der Betrieb bereits im Jahre 1992 die Produktion von OZV auf das wesentlich weniger abwasserbelastende Grignardverfahren umgestellt hatte, d. h. die vor 1992 über Schwebstoffe ins Sediment eingebrachten TeBT-Mengen dürften wesentlich über den erstmals 1994 in Dessau gemessenen Werten gelegen haben. Darauf deuten auch die extrem hohen TeBT-Werte hin, die 1991 noch an der Station Schnackenburg gemessen wurden.

Nach Angaben der Betreiber wurden ferner von 1989 bis Mitte 1997 in dem besagten Betrieb keine TBT-Verbindungen hergestellt: Die dennoch in die Mulde eingetragenen hohen TBT-Mengen sind höchstwahrscheinlich auf TBT-haltige Schlämme im Abwasserkanalsystem des Betriebes zurückzuführen.

Eine Auswertung der Zeitreihen ab 1994 zeigt für die einzelnen Butylzinnverbindungen unterschiedliche Tendenzen: Die DBT- und TeBT-Gehalte nehmen an sämtlichen Meßstationen nach dem Jahr 1994 stetig ab. Für TBT ist diese Tendenz auch zu beobachten, jedoch nur für den Bereich oberhalb Hamburgs. Unterhalb Hamburgs steigen die TBT-Gehalte in den letzten Jahren wieder an.
Auch die MBT-Gehalte haben sich seit nach 1995 wieder erhöht, besonders ausgeprägt an der Meßstelle Dessau (Mulde). Dies könnte einerseits auf einen Abbau des früher eingetragenen TBT und TeBT zurückzuführen sein, zum anderen aber - wiedereinmal - produktionstechnische Ursachen in dem OZV herstellenden Betrieb haben (Verlagerung der Produktion von TeBT und TBT hin zu MBT und DBT und damit verbunden möglicherweise eine Steigerung der Produktion dieser beiden OZV).

Schon anhand der Balkendiagramme (s. Abb. A 2-A 5 im Anhang) erscheint der Verlauf der Zeitreihen von 1994 bis 1997 für alle Butylzinnverbindungen an allen Meßstationen recht ähnlich. Mittels einer Cluster-Analyse konnte diese Ähnlichkeit bestätigt werden (vgl. Abb. A 14 und A 15 im Anhang): Lediglich die Zeitreihen an der Meßstation Dessau (Mulde) heben sich aufgrund der Höhe der Gehalte von den restlichen Zeitreihen ab. Dies verdeutlicht wiederum die Prägung der Organozinngehalte unterstrom durch die hohen Stoffeinträge über die Mulde.

Ein anderes Bild bietet sich für die Octylzinnverbindungen. Deren Gehalte im schwebstoffbürtigen Sediment haben von 1995 bis 1997 wieder zugenommen (s. Tab. 19), so daß MOT und DOT 1996 und 1997 unterstrom der Saalemündung bis nach Seemannshöft nachgewiesen werden konnten.

3.3.3 Stoffmuster

Zum Teil wurde in den vorangegangenen Kapiteln schon auf die Muster der OZV, d. h. das Verhältnis der Gehalte der einzelnen Butylzinnverbindungen zueinander, eingegangen. Wie dort bereits angesprochen, helfen diese Muster, Eintragsquellen für Organozinnverbindungen zu identifizieren. Dies ist in unmittelbarer Emittentennähe vergleichsweise einfach, sobald jedoch gleichzeitig mehrere Eintragsquellen mit unterschiedlichen Mustern auftreten, überprägen sich die Muster gegenseitig, und das resultierende Muster ist kaum noch mit denen der Quellen in Übereinstimmung zu bringen. Um Gemeinsamkeiten und Unterschiede in den Organozinnmustern der einzelnen Standorte herauszufiltern, wurde deshalb die Clusteranalyse angewandt. Neben der Identifizierung von Quellen sollten dabei auch mögliche Verschiebungen der Muster im Laufe der Untersuchungsjahre und eventuelle jahreszeitliche Unterschiede ermittelt werden.

Die Clusteranalyse wurde nach der Ward-Methode mit quadrierten euklidischen Distanzen durchgeführt. Da eine Clusterung über den Gesamtdatensatz über keine der Fragen Aufschluß gab, wurden - je nach Fragestellung - Teildatensätze geclustert (z. B. alle Daten für eine bestimmte Meßstation oder alle Daten für ein bestimmtes Jahr). Die zugehörigen Baumdiagramme sind im Anhang abgebildet (Abb. A6-A15 bzw. Tab. A12-A18 im Anhang).

<u>Musterveränderung im Laufe der Jahre und Eintragsquellen</u>

Betrachtet man die Muster der Butylzinnverbindungen zueinander, so läßt sich eine gewisse Verschiebung der Muster im Laufe der Jahre erkennen, die sich für die meisten Meßstellen mittels Clusteranalyse der Daten auch belegen läßt.

In ***Schmilka*** trennt die Clusteranalyse die Muster der 94er- und 95er-Daten von denen der 96er- und 97er-Daten: erstere sind geprägt von relativ höheren DBT- und TBT-Gehalten, während bei letzteren die MBT-Gehalte am höchsten sind (vgl. Abb. A6 und Tab. A12).
In ***Dessau*** verdeutlicht die Clusteranalyse eine starke TeBT-Prägung der Stoffmuster des Jahres 1994, wohingegen die Stoffmuster 1996 und 1997 (nach dem Rückgang der TeBT-Belastung) von MBT geprägt werden (s. Abb. A7 und Tab. A13). Dies gilt im großen und ganzen auch für die Station ***Magdeburg*** (vgl. Abb. A9 und Tab. A15).
In ***Rosenburg*** werden die 95er- und 97er-Stoffmuster unterschiedlichen Clustergruppen zugeordnet: erstere sind überwiegend von DBT und TeBT, letztere hingegen von DBT und MBT geprägt (vgl. Abb. A8 und Tab. A14). An der Station ***Schnackenburg*** setzen sich die Muster der in den Jahren 1991-94 ermittelten OZV-Gehalte deutlich von denen der darauffolgenden Jahre ab (vgl. Abb. A 10 und Tab. A 16).

In ***Seemannshöft*** ist zwar auch die typische TeBT-Prägung im Jahre 1994 zu erkennen, schon im Jahre 1995 jedoch kommt es zu einer Verschiebung des Musters mit zunehmender Dominanz des TBT. Die Clusteranalyse trennt hier klar die Muster der Jahre 1994 und 1995 von denen der Jahre 1996 und 1997 (s. Abb. A11 und Tab. A17). Die Stoffmuster von ***Grauerort*** zeigen bis Ende 1995 eine Prägung durch TeBT, werden 1996 und 1997 jedoch zunehmend von TBT und MBT geprägt (vgl. Abb. A12 und Tab. A 18).

Zusammenfassend ist festzustellen, daß sich die Stoffmuster des Jahres 1994 durch ihre starke TeBT-Prägung an der Meßstation der Mulde und sämtlichen Meßstationen der Elbe unterhalb der Muldemündung von den Stoffmustern der anderen Jahre unterscheiden. Die TeBT-Prägung läßt dann im Laufe der Zeit nach und geht oberhalb Hamburgs in eine MBT-Prägung und unterhalb in eine MBT/TBT-Prägung über.
Die Elbe läßt sich in bezug auf die Butylzinnmuster im Längsschnitt somit grob in drei Abschnitte einteilen:

1) oberhalb der Muldemündung: Musterverschiebung deutet auf zunehmenden Abbau von vergleichsweise geringen TBT-Mengen hin, kein Einfluß durch OZV-produzierende Industrie;

2) Mulde und Elbe unterhalb der Muldemündung bis nach Hamburg: starker Einfluß der OZV-produzierenden Industrie, der zwar stromabwärts nachläßt, aber immer noch deutlich zu erkennen ist (z. B. TeBT-Überprägung 1994/1995);

3) Elbe unterhalb des Hamburger Hafens, die ein vor allem von TBT geprägtes Muster aufweist (vor allem Schiffahrt und Werftbetrieb im Hafen), das jedoch ggf. vom Einfluß der OZV-produzierenden Industrie oberstrom überprägt wird (TeBT 1994).

Die zunehmende Prägung aller drei Abschnitte durch MBT dürfte sich zum einen auf Abbauprozesse zurückführen lassen (siehe Tab. 18, Schmilka 1997: alle übrigen Butylzinnverbindungen im Bereich des Zielwertes der ARGE ELBE-Klassifikation, nur MBT oberhalb davon), zum anderen jedoch auch auf die konstant hohen MBT-Emissionen des chemischen Betriebes an der Mulde.
Hinzu kommen, wenn auch in weitaus geringerem Maße, die Abwässer eines Chemiebetriebs an der Weißen Elster, die im Jahre 1997 zu einem leichten Anstieg der MBT-Gehalte im schwebstoffbürtigen Sediment der Meßstation Rosenburg geführt haben.

<u>Jahreszeitliche Musterverschiebungen infolge möglicher Abbauprozesse etc.</u>

Eine Abhängigkeit der OZV-Gehalte im schwebstoffbürtigen Sediment von der jeweiligen Jahreszeit ließ sich mittels der Clusteranalyse weder für den gesamten Datensatz noch für die Teildatensätze (einzelne Meßstationen) nachweisen, was wahrscheinlich auf den alles überprägenden, ganzjährig ungefähr gleichbleibenden Einfluß der Organozinnproduktion in Bitterfeld bzw. des Werftbetriebes und Schiffsverkehrs in Hamburg und der Unterelbe zurückzuführen ist.

3.3.4 Frachtenabschätzung

Die Abschätzung von OZV-Frachten der tidefreien Elbe, Mulde und Saale wurde anhand des mittleren monatlichen Abflusses (**A**) am Bezugspegel, dem Monatsmittelwert des Gehaltes an abfiltrierten Stoffen ($\mathbf{S_A}$) und dem OZV-Gehalt der Monatsmischprobe des schwebstoffbürtigen Sediments ($\mathbf{G_{OZV}}$) für die einzelnen Monate und für die analysierten Organozinnspezies berechnet und entsprechend aufsummiert, um die Jahresfracht an der jeweiligen Meßstation abschätzen zu können. Zur Umrechnung der Einheiten (s $\rightarrow$ d und mg $\rightarrow$ kg) wurde der Faktor $\mathbf{U_E}$ ($0{,}0864 * 10^{-4}$) eingeführt. Da sich Bezugspegel und Meßstation nicht immer an der gleichen Stelle befinden, mußte das Ergebnis am Ende außerdem mit einem Korrekturfaktor (**f**) multipliziert werden. Die vollständigen Formeln lauten somit:

Tagesfracht:	$\mathbf{F_d}$ [kg/d]	=	$\mathbf{A}$ [m^3/s] $*$ $\mathbf{S_A}$ [mg/l] $*$ $\mathbf{U_E}$ $*$ $\mathbf{G_{OZV}}$ $*$ $\mathbf{f}$
Monatsfracht:	$\mathbf{F_m}$ [kg/mon]	=	$\mathbf{F_d}$ $*$ Anzahl Monatstage
Jahresfracht:	$\mathbf{F_a}$ [kg/a]	=	$\Sigma\, \mathbf{F_m}$

Des weiteren wird bei dieser Abschätzung angenommen, daß die ermittelten OZV-Gehalte im schwebstoffbürtigen Sediment denen im Schwebstoff ungefähr entsprechen.
Bislang waren die extrem hohen Butylzinn-Gehalte in schwebstoffbürtigen Sedimenten der Mulde sehr auffällig. Der Mulde-Schwebstoff erschien somit als die Quelle der Belastung der Elbe-Sedimente unterhalb der Muldemündung. Mittels der oben beschriebenen Frachtenabschätzung, bei der sowohl der mittlere Abfluß des Flusses sowie dessen Schwebstoffgehalt pro Liter berücksichtigt werden, ergibt sich jedoch ein anderes Bild (vgl. Tab. 20). So ließen sich für die Mulde aufgrund ihres geringen Schwebstoffanteils im Wasser und der geringen Abflußmengen trotz teilweise extrem hoher Butylzinnbelastungen keine besonders hohen Frachten ermitteln. Dennoch prägt der OZV-Eintrag über die Mulde die Gehalte an den unterstrom gelegenen Meßstationen sehr stark (s. vorangegangenes Kapitel).

Möglicherweise liegen bzw. lagen die OZV-Gehalte der eingeleiteten Abwässer so hoch, daß die Adsorptionskapazität von Schwebstoff und Oberflächensediment rasch erschöpft war, ein Großteil der OZV-Mengen in gelöster Form stromabwärts transportiert wurde und sich erst dort an Feststoffe gebunden hat. In diesem Falle würde der aktuelle Transport der OZV durch eine schwebstoffbezogene Frachtenabschätzung sehr stark unterschätzt werden.

Beim Vergleich der OZV-Frachten im Bereich der Meßstationen Schmilka, Magdeburg, Schnackenburg sowie Dessau (Mulde, ab 1995) und Rosenburg (Saale, nur 1995 und 1997) ergibt sich folgendes Bild (Tab. 20): Bei den Meßstationen Schnackenburg und Magdeburg waren zwischen 1995 und 1997 die OZV-Frachten i. d. R. deutlich höher als bei Dessau (Mulde) und Schmilka (Tab. 20). Für Rosenburg (Saale) liegen nur wenige Werte vor, sie liegen etwa in derselben Größenordnung wie bei Schmilka.

Was die zeitliche Entwicklung der Jahresfrachten angeht, so war in Magdeburg und Schnackenburg (vermutlich auch in der Mulde) 1994 das "frachtreichste" Jahr des betrachteten Zeitraumes. Die TeBT- und TBT-Frachten sind seitdem kontinuierlich zurückgegangen, die MBT-Frachten jedoch sind, nach einem Rückgang im Jahre 1995, 1996 wieder angestiegen. Somit ist auch bei den Frachten in den Jahren 1994 bis 1997 eine Musterverschiebung von der TeBT-Prägung zur MBT-Prägung zu beobachten, deren mögliche Ursachen in den vorangegangenen Kapiteln bereits besprochen wurden.

Tab. 20: Geschätzte Butylzinn-Frachten der Jahre 1993-1997 (kg /a Sn)

	Schnackenburg/ Neu Darchau	Magdeburg	Saale	Mulde	Schmilka/ Dresden
Monobutylzinn					
1993	23,5 a)	-	-	-	0,1 a)
1994	195 b)	81,5	-	-	2,9
1995	30,0	11,0	1,0 c)	9,4	1,8
1996	71,7	55,3	-	19,3	10,2
1997	79,8	43,4	8,3 d)	14,7	8,3
Dibutylzinn					
1993	31,8 a)	-	-	-	0,5 a)
1994	138 b)	79,6	-	-	5,1
1995	38,3	14,9	2,8 c)	12,2	2,7
1996	29,7	26,0	-	8,0	6,0
1997	32,5	20,9	7,9 d)	4,7	3,8
Tributylzinn					
1993	11,2 a)	-	-	-	0,2 a)
1994	31,3 b)	20,2	-	-	4,0
1995	22,8	10,7	1,4 c)	5,1	3,0
1996	15,9	14,0	-	2,9	5,5
1997	12,3	9,2	3,3 d)	1,0	3,2
Tetrabutylzinn					
1993	6,1 a)	-	-	-	0,0 a)
1994	210 b)	193	-	-	0,1
1995	129	96,0	1,3 c)	44,2	0,1
1996	15,2	6,6	-	11,9	0,2
1997	9,3	4,6	0,1 d)	2,9	0,1

- : keine Daten
a): Summe basiert lediglich auf Februar- und Septemberwerten
b): Summe ohne Aprilwerte
c): Summe ohne Januarwerte
d): Summe aus 6 Monaten auf Jahr hochgerechnet, da nur alle 2 Monate Probenahme

3.3.5 Korrelationsanalysen

Um etwaige Zusammenhänge zwischen den Abflußwerten und den Stoffgehalten im schwebstoffbürtigen Sediment sowie zwischen den einzelnen Organozinnverbindungen zu klären, wurden Korrelationsrechnungen (Pearson-Produkt-Moment-Korrelation) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen lassen sich wie folgt zusammenfassen (vgl. Tab. A3-A11 im Anhang):

- Ein positiver Zusammenhang zwischen Abflußverhalten und OZV-Gehalten im schwebstoffbürtigen Sediment war im allgemeinen nicht zu belegen. Er ist lediglich für DBT, TBT und insbesondere TeBT im Bereich der Mulde signifikant. (vgl. Tab. A4). Über den Gesamtdatensatz sind jedoch sowohl Abflußmenge als auch Gehalt an abfiltrierbaren Stoffen mit den Butylzinnverbindungen negativ korreliert (vgl. Tab. A10).
- Innerhalb der Gruppe der Butylzinnverbindungen sind alle Stoffe mehr oder minder stark positiv miteinander korreliert, wobei die Korrelation zwischen TeBT und TBT am stärksten und zwischen TeBT und MBT am schwächsten ist: Letzteres hatte sich bereits bei der Betrachtung der Musterverschiebungen herauskristallisiert (vgl. Clusteranalyse, Kap. 3.3.3).
- Die MOT- und DOT-Gehalte sind an sämtlichen Meßstationen stark positiv miteinander korreliert.
- Die Gehalte an Butyl- und an Octylzinnverbindungen im schwebstoffbürtigen Sediment sind im allgemeinen nicht miteinander korreliert. Ansatzweise ist jedoch zwischen TeBT und den Octylzinnverbindungen eine gegenläufige Tendenz und zwischen MBT und MOT bzw. DOT eine gleichläufige Tendenz zu beobachten.

3.3.6 Bewertung und Vergleich mit Organozinngehalten anderer Oberflächengewässer

Eine Einschätzung der aktuellen Belastungssituation der Elbe, der Mulde- und der Saalemündung (Stand 1997) anhand der Güteklassen der ARGE ELBE zeigt folgendes Bild (s. Tab. 18, S. 49):

- Die TeBT-Gehalte im schwebstoffbürtigen Sediment sind im gesamten Flußsystem stark zurückgegangen: mit Ausnahme der Meßstationen Dessau an der Mulde (Klasse IV) und Schnackenburg (Klasse II-III) konnten die Zielvorgaben (Klasse II) an allen Meßstationen erreicht und zum Teil sogar unterschritten werden.
- Die TBT-Gehalte, insbesondere im Mündungsbereich der Mulde, sind wesentlich zurückgegangen und stellen hauptsächlich am Hamburger Hafenausgang mit Güteklasse IV noch ein Problem dar.

- Die DBT-Gehalte liegen sowohl oberhalb der Mulde als auch unterhalb des Hamburger Hafens in den Klassen II und II-III. Vom Mündungsbereich der Mulde stromab bis nach Schnackenburg stellen sie allerdings mit Klasse III und IV ein größeres Problem dar als die TBT-Gehalte.
- Erstaunlich ist die Tatsache, daß MBT an keiner der Meßstationen die Zielvorgaben erfüllen konnte. Sogar in Schmilka oberhalb der Muldemündung liegen die Gehalte in der Klasse III. Im Bereich der Mulde überschreiten sie - in weitaus größerem Maße als die DBT- und TeBT-Gehalte - die Grenze zur Klasse IV, in Rosenburg (Saale), Magdeburg und Schnackenburg liegen sie in Klasse III-IV.
- Die MBT-Gehalte sind 1997 an allen Meßstellen oberhalb Hamburgs wesentlich höher als die der übrigen Butylzinnverbindungen. Die Muster sind hier eindeutig von MBT geprägt.

Gemessen an den Zielvorgaben der ARGE ELBE (Klasse II) sind nicht mehr oder nur noch lokal (Mulde bzw. Hamburger Hafen) die TeBT- und TBT-Belastungen das zentrale Problem, sondern die vergleichsweise hohen MBT- und z. T. auch DBT-Gehalte.

Tab. 21: Butylzinngehalte in Süßwasserökosystemen

	MBT	DBT	TBT	Land	Autor(en)
Wasser [ng/l Sn]					
Seen & Flüsse	5-21	2-16	0,4-6	Schweiz	Müller (1984)
	<BG-115	<BG-3.700	<BG-1.190	Kanada	Maguire et al. (1985)
	<BG-77	<BG-113	<BG-1.337	England	Waite et al. (1989)
	0,7-6	0,5-16	<BG-73	Deutschland (Rhein)	Schebek et al. (1991)
Häfen	<BG-290	<BG-720	<BG-18.100	Toronto	Maguire & Tkacz (1985)
	14-1.200	48-15.700	36-7.300	Antwerpen	Dirkx et al. (1989)
Sportboothäfen (Marinas)	<BG-51	<BG-52	<BG-308	Schweiz	Fent und Mitarbeiter
	<BG-61	<BG-34	<BG-210	Deutschland (Unterelbe)	Kalbfus et al. (1991)
	<BG-74	<BG-14	<BG-27	Deutschland (Wannsee)	
	<BG-140	<BG-11	4-120	Deutschland (Tegelsee)	
	<BG-2.360	<BG-120	<BG-380	Deutschland (Bodensee)	
	-	-	<BG-2	Deutschland (Main)	
	<BG-510	3-340	<BG-740	USA	Hall et al. 1988; Stang & Goldberg (1989)
Sediment [µg/kg Sn TS]					
Seen & Flüsse	-	180	420	Japan	Hattori et al. (1984)
	<BG-35	<BG-36	<BG-73	Kanada	Maguire et al. (1985)
	<BG-23	<BG-55	<BG-104	Schweiz	Müller (1984; 1987)
	<BG-1.428	-	<BG-213	Portugal	Quevauviller et al. (1989)
	<BG-60	10-50	<BG-40	Deutschland (Rhein)	Schebek et al. (1991)
	19	13	-	Deutschland (Main)	Cai et al. (1992)
	4-16	6-17	7-30	Deutschland (Ems)	Steffen (1993)
	<BG-70	7-53	9-69	Deutschland (Weser)	Steffen (1993)
			bis 62		Steffen (1998, Vortrag)
	8-78	13-136	16-358	Deutschland (Aller)	Steffen (1993)
			bis 110		Steffen (1998, Vortrag)
	7-29	8-33	8-34	Deutschland (Leine)	Steffen (1993)
Häfen	<BG-80	<BG-530	<BG-3.520	Kanada	Maguire et al. (1985); Chau et al. (1989)
	<BG-200	<BG-130	100-280	Deutschland, Industriehäfen	Jantzen & Wilken (1991)
Sportboothäfen (Marinas)	<BG-105	<BG-73	<BG-838	Schweiz	Fent & Hunn (1991)
	5-420*	<BG-480*	<BG-650*	Deutschland (Unterelbe)	Kalbfus et al. (1991)
	<BG-400*	7-770*	<BG-860*	Deutschland (Wannsee)	
	<BG-1.890*	48-15.200*	<BG-138.890*	Deutschland (Tegelsee)	
	9-1.210*	<BG-2.400*	5-22.060*	Deutschland (Bodensee)	
	-	-	<BG-6*	Deutschland (Main)	
	<BG-250	<BG-110	190-380	Deutschland	Jantzen & Wilken (1991)
Docks	190-430	120-610	1.380-5.230	Deutschland	Jantzen & Wilken (1991)
Surface Microlayer (Oberflächen-Mikroschicht) [ng/l Sn]					
Seen & Flüsse	<BG-66.800	<BG-1.330.000	<BG-36.000	Kanada	Maguire et al. (1982, 1985, 1987)

** : Werte bezogen auf Naßgewicht*

Eine Übersicht über das Vorkommen von OZV in Oberflächengewässern, in Häfen und im Bereich von Werftbetrieben (Docks) gibt Tabelle 21. Exorbitant hoch sind die TBT-Konzentrationen in Hafengewässern und -sedimenten, insbesondere in den Sportboothäfen. Zu den höchsten in natürlichen Gewässern gefundenen gehören mit 1.300 ng/l Sn die TBT-Gehalte in den englischen Flüssen Yare und Bure. In Sedimenten wurden TBT-Gehalte von

bis zu 139.000 µg Sn/kg Naßgewicht gefunden (Sportboothafen am Tegelsee, Berlin), und in der von Bakterien gebildeten Oberflächen-Mikroschicht kanadischer Seen und Flüsse konnten TBT-Konzentrationen von bis zu 36.000 ng/l Sn ermittelt werden

Da von anderen Flußsystemen keine Untersuchungsdaten für schwebstoffbürtige Sedimente vorlagen, mußte eine vergleichende Einordnung der OZV-Gehalte der schwebstoffbürtigen Sedimente der Elbe behelfsweise mittels in der Literatur genannter OZV-Gehalte in Sedimenten von Süßwasserökosystemen erfolgen (s. Tab. 21). Diese führte unter Berücksichtigung der jeweiligen Untersuchungsjahre zu folgenden Ergebnissen:

- In den vergangenen Jahren war die Elbe weitaus höher mit Organozinnverbindungen belastet als andere Süßwasserökosysteme.
- Gegenwärtig nähern sich die Tributylzinngehalte in der Elbe denen anderer norddeutscher Flußsysteme an („Hot Spots“ unter dem Einfluß von Direkteinleitern bzw. Werften ausgenommen); Die MBT-Gehalte liegen jedoch an allen Meßstationen außer Grauerort noch deutlich höher als in anderen norddeutschen Flüssen.

3.4 Oberflächennahe Sedimente in Elbe-Häfen

Häfen sind in mehrerlei Hinsicht für die Untersuchung von OZV-Gehalten von Bedeutung. Zum einen werden oft vor Ort große Mengen an TBT eingetragen, und zwar vor allem über Abwässer von Werften und durch die Auslaugung von Antifoulinganstrichen der dort verkehrenden Schiffe. Zum anderen handelt es sich bei Hafenbecken um Stillwasserbereiche, in denen sich Schwebstoffpartikel von oberstrom, die stark schadstoffbefrachtet sein können, bevorzugt ablagern. Zudem liegen Häfen oftmals in Ästuaren mit TOC-reichen und z. T. anoxischen Sedimenten, in denen sich OZV gut anreichern und hochpersistent sind. Alle diese Faktoren können zu einer außergewöhnlich hohen Belastung von Hafensedimenten insbesondere mit TBT beitragen. Durch die regelmäßige Ausbaggerung von Hafenbeckeneinfahrten und die Umlagerung von Sedimenten im Rahmen von Unterhaltungsmaßnahmen ist hier die Gefahr besonders groß, daß TBT aus den Hafensedimenten wieder zurück ins Wasser gelangt und dort toxisch auf aquatische Organismen wirkt.

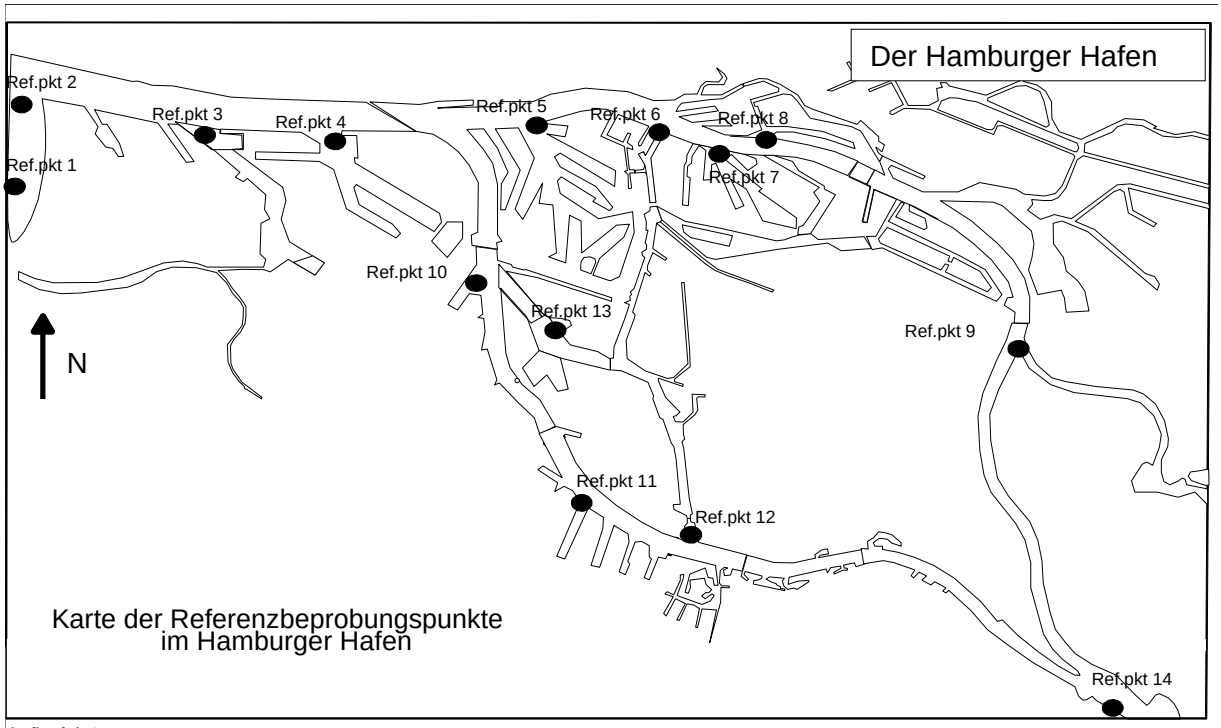
Im folgenden werden die Häfen Hamburg, Bützfleth und Cuxhaven behandelt, für den Hafen von Brunsbüttel lagen keine Daten vor. Zur Veranschaulichung wurde das ARGE-ELBE-Klassifizierungsschema, das sich ursprünglich auf OZV-Gehalte in schwebstoffbürtigen Sedimenten bezieht, auf die oberflächennahen Sedimente der Häfen angewandt.

3.4.1 Hamburg

Der Hamburger Hafen ist ein bedeutender internationaler Handels- und Umschlaghafen, verbunden mit einem regen Schiffsverkehr im Hafenbereich und auf der Unterelbe. Außerdem befinden sich im Hamburger Hafen bedeutende Werften (Blohm & Voss) und Industriebetriebe. Charakteristisch für den Elbeverlauf im Bereich der Stadt Hamburg ist die Spaltung des Stroms in Norder- und Süderelbe, von denen die Hafenbecken jeweils abzweigen.

Die Butylzinn-Belastung oberflächennaher Sedimente im Bereich von Hamburg wurde anhand von jährlich einmal entnommenen Referenzproben der Jahre 1992, 1995, 1996 und 1997 eingeschätzt (vgl. Maaß et al. 1997). Von diesen Referenzpunkten liegen die Punkte 5-9 im Bereich der Norderelbe (wobei Punkt 9, die Dove Elbe, in bezug auf OZV-Einträge eine Sonderstellung einnimmt), während die Punkte 10-13 der Süderelbe zuzuordnen sind (vgl. Tab. 22). Referenzpunkt 14 liegt bei Oortkaten am Stromspaltungsgebiet, um die sedimentgebundenen Schadstoffeinträge von oberstrom erfassen zu können.

Für 1992 liegen lediglich die Ergebnisse orientierender Untersuchungen an einzelnen Referenzpunkten vor, zu erkennen ist jedoch eine hohe Butylzinn-Belastung in der Dove Elbe (Norderelbe) mit TBT-Werten von ca. 350 µg/kg Sn TS.



hafkref.ds4

Referenzpkt.	1	2	3	4	10	13	11	12	5	6	7	8	9	14
	Außeneste	Mühlenberger Loch	Köhlfeet	Parkhafen	Sandauhafen	Rethe	Seehafen	Reiherstieg Vorhafen	Vorhafen	Reiherstieg Nord	Hansahafen	Baakenhafen	Dove Elbe	Buhne ggü. Oortkaten
Monobutylzinn														
1992	-	5	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	140	-
1995	16	15	21	21	28	43	25	52	29	-	24	28	26	36
1996	22	23	100	41	445	-	85	31	-	75	105	100	97	77
1997	31	50	74	73	42	70	70	77	73	46	61	34	69	114
Dibutylzinn														
1992	-	11	-	-	-	-	-	-	12	-	-	-	168	-
1995	6	10	15	10	14	39	32	30	24	-	20	32	19	49
1996	8	10	25	15	19	-	25	19	-	67	42	32	31	19
1997	9	18	34	31	12	36	31	27	43	98	46	34	21	40
Tributylzinn														
1992	-	33	-	-	-	-	-	-	65	-	-	-	351	-
1995	26	44	59	36	21	102	26	47	156	-	164	67	81	27
1996	56	92	141	49	85	-	72	37	-	1080	380	266	98	17
1997	40	94	141	136	43	140	46	31	526	3920	1890	521	32	24
Tetrabutylzinn														
1992	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1995	6	16	63	24	68	153	133	239	76	-	48	251	102	53
1996	3	3	19	7	10	-	31	26	-	19	22	26	29	17
1997	2	7	17	12	5	31	18	23	14	3	45	19	<BG	18

-: nicht untersucht

Tab. 22: Butylzinngehalte in oberflächennahen Sedimenten des Hamburger Hafens, der Außeneste, der Dove Elbe und der Buhne Oortkaten (Referenzstandorte, µg/kg Sn TS))

Hohe TBT-Gehalte werden 1995 vor allem im Bereich der Norderelbe (Dove Elbe, Vorhafen und Hansahafen: bis ca. 160 µg/kg Sn TS) und z. T. auch in der Süderelbe (Rethe: ca. 100 µg/kg Sn TS) gefunden. Deutlich höhere TBT-Gehalte finden sich in den Norderelbehäfen in den beiden darauffolgenden Jahren, wobei der Maximalwert von fast 4.000 µg/kg Sn TS (Reiherstieg Nord, 1997) auf den direkten Einfluß eines Werftbetriebes zurückzuführen sein dürfte. Die Sedimente der Süderelbehäfen sind 1996 und 1997 deutlich geringer mit TBT belastet als die Norderelbehäfen. Im Mühlenberger Loch (Punkt 2) liegen die TBT-Gehalte bei ca. 50 µg/kg Sn TS.

Auch der Vergleich mit Jahresmittelwerten schwebstoffbürtiger Sedimente an der Meßstation Seemannshöft (1996 und 1997) spiegelt die teilweise hohe TBT-Belastung einzelner Hafensedimente wider (vgl. Tab. 18 und 22).

TeBT wurde 1995 sowohl in oberflächennahen Sedimenten der Norderelbe (Dove Elbe, Baakenhafen, Vorhafen) als auch in der Süderelbe (Rethe, Reiherstieg, Vorhafen, Seehafen) in hohen Konzentrationen gefunden (ca. 80-250 µg /kg TeBT-Sn TS bzw. etwa 130-240 µg/kg TeBT-Sn TS). In den beiden darauffolgenden Jahren nahmen die TeBT-Gehalte deutlich ab. Diese Abnahme, die auch schon bei den schwebstoffbürtigen Sedimenten zu beobachten war, spiegelt die veränderte Eintragssituation im Bereich der Mulde wider und verdeutlicht die Reichweite der TeBT-Emissionen des dort ansässigen OZV-produzierenden Betriebs.

Die MBT- und DBT-Gehalte bewegen sich in der Norder- und Süderelbe im allgemeinen im Bereich von einigen zehn bis >100 µg/kg Sn TS. In 1996 gehen erhöhte MBT-Gehalte einher mit hohen TBT-Gehalten in den Sedimenten. Die relativ hohen MBT-Gehalte von ca. 80 bis 110 µg/kg Sn TS am Referenzpunkt 14 (Oortkaten, 1996 und 1997) oberhalb des Hamburger Hafens zeigen eine erhöhte Vorbelastung mit MBT an (Tab. 22). Dieser Sachverhalt wird ebenfalls in den ansteigenden MBT-Gehalten der schwebstoffbürtigen Sedimente abgebildet (Tab. 18).

Zusammenfassend läßt sich aus diesen Untersuchungen ableiten, daß sämtliche Standorte mit besonders hohen OZV-Gehalten im oberflächennahen Sediment auch im Umfeld von Werften liegen, entweder in direkter Nähe (Reiherstieg Nord, Vorhafen) oder zumindest in ihrem Einflußbereich (Transport stromauf unter Tideeinfluß; Baakenhafen, Hansahafen).

Was die Muster der Butylzinnbelastung angeht, so ist im Bereich des Hamburger Hafens ein Wechsel von der starken Prägung durch TeBT hin zur Überprägung des Musters durch TBT festzustellen. Diese Musterverschiebung wird auch bei einer Clusteranalyse der Daten (s. Abb. A 13 im Anhang) deutlich und steht im Einklang mit den im Kapitel 3.3.3 gefundenen Ergebnissen.

3.4.2 Bützfleth

Der Bützflether Hafen bei Stade ist in erster Linie ein Umschlaghafen für Rohstoffe und Halbfertigprodukte für die Dow Chemical Stade und für Erze für die Vereinigten Aluminium-Werke (VAW). Flüssiggas ist ein weiteres Umschlagsgut. Er ist unterteilt in den Nord- und Südhafen, die permanente Einströmung von Elbewasser durch den Tidehub erfordert ein tägliches Eggen, um die Solltiefe für Schiffe zu erhalten.

Ergebnisse von OZV in oberflächennahen Sedimenten sind lediglich für den Südhafen durchgängig für die Jahre 1990-1994 und 1997 erhoben worden (vgl. Abb. 7 und Tab. A 25). Sie sind in der Größenordnung vergleichbar mit den entsprechenden Jahresmittelwerten schwebstoffbürtiger Sedimente der Meßstation Grauerort.

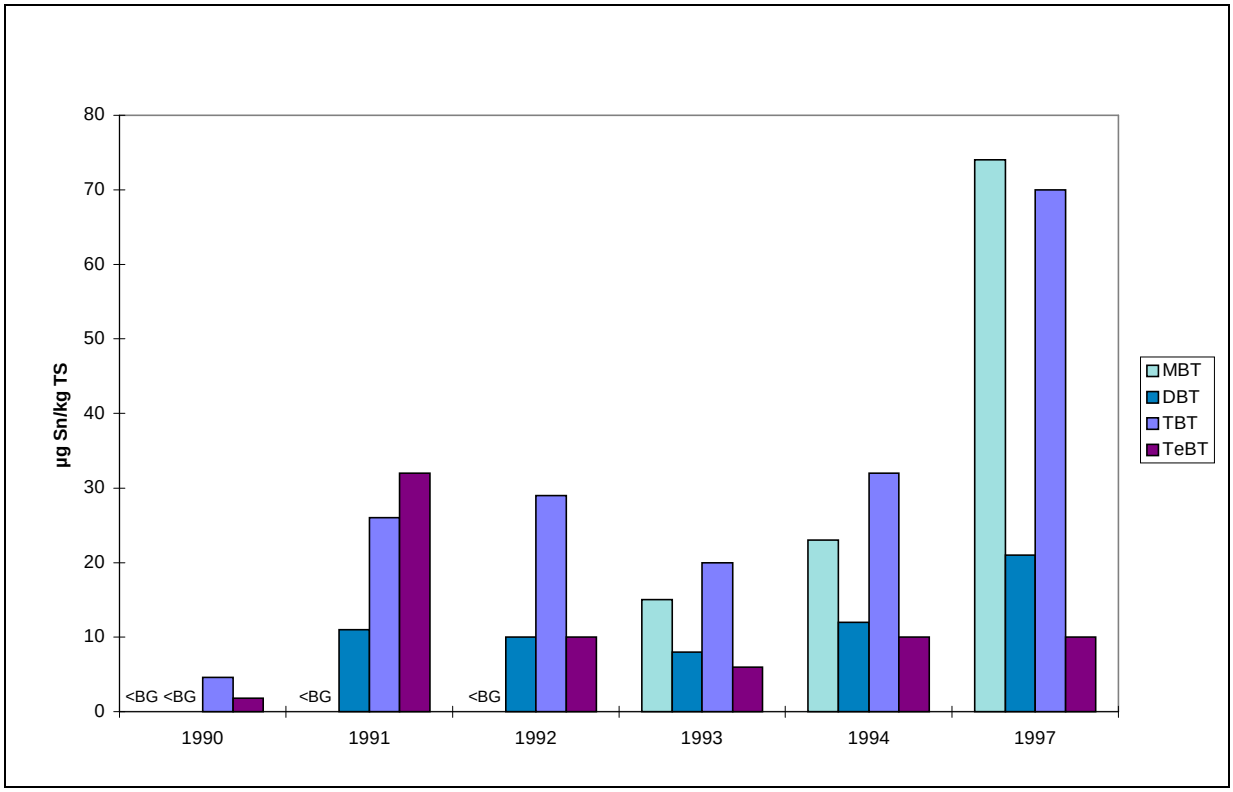


Abb. 7: Butylzinngehalte in oberflächennahen Sedimenten des Bützflether Hafens

Auch in Bützflether Südhafen herrscht das in Kapitel 3.3.3 beschriebene Stoffmuster der TBT- und MBT-Prägung für den Bereich unterhalb des Hamburger Hafens vor, wobei die Gehalte beider Butylzinnspezies 1997 zugenommen haben. Aufgrund der vergleichsweise niedrigen Gehalte ist die qualitativ erkennbare Musterverschiebung zum TBT hin jedoch weniger deutlich ausgeprägt als an anderen Standorten. Der Einfluß des Hamburger Hafens und des Schiffverkehrs ist an Hand der erhöhten TBT-Gehalte erkennbar.

3.4.3 Cuxhaven

Der Seehafen Cuxhaven ist ein Umschlaghafen für Stückgutfrachten, wobei der Roll-on/Roll-off-Terminal zunehmend an Bedeutung gewinnt. Durch ein Schleusensystem werden eine Reihe von Hafenbecken vom Gezeitenstrom abgetrennt, verbunden mit einem unterschiedlichen Sedimentationsverhalten für die Ablagerung von Feststoffen. Die mit dem Tidestrom eingebrachten Sedimente werden im Rahmen von Unterhaltungsmaßnahmen überwiegend mittels des Jet-Stream-Verfahrens ausgeräumt**.**

Der Cuxhavener Hafen liegt im Bereich der Elbemündung und damit exponiert zur Nordsee, wodurch Einträge z. B. durch den Werftbetrieb im Amerikahafen gravierende Konsequenzen für das bislang relativ wenig mit OZV belastete Ökosystem der Nordseewatten haben können.

Die OZV-Gehalte der Cuxhavener Hafensedimente können anhand von Werten aus den Jahren 1992-1994 und 1997 eingeschätzt werden, welche in der Tabelle A26 (Anhang) und Abb. 8 dargestellt sind. Für 1995 und 1996 fehlen die Datensätze, da aufgrund der Vorergebnisse von 1994 (Metallbestimmungen) lt. HABAK-WSV für diese Jahre keine Untersuchungen erforderlich waren.

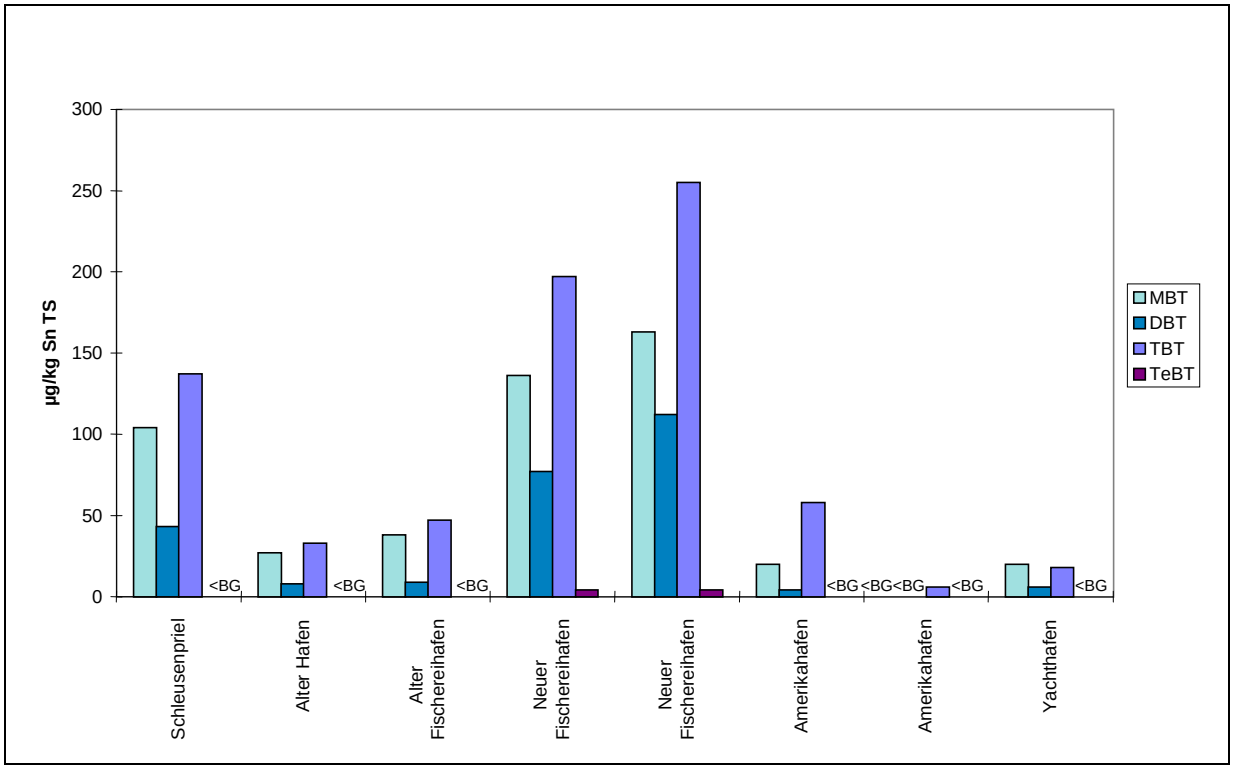


Abb. 8: Butylzinnverbindungen in oberflächennahen Sedimenten des Cuxhavener Hafens (1997)

Die OZV-Ergebnisse unterscheiden sich nach Lage der Hafenbecken und innerhalb der Zeitreihen. In der Tendenz enthalten die Sedimente aus den abgeschleusten Hafenbecken (z. B. Neuer Fischereihafen, Schleusenpriel) höhere OZV-Gehalte als die der seewärts geöffneten Hafenbecken (z. B. Alter Hafen, Jachthafen). Die maximalen TBT-Gehalte betrugen ca. 140

µg/kg Sn TS im Schleusenpriel (1997) und ca. 400 µg/kg Sn TS im Neuen Fischereihafen (1992). Sie liegen deutlich unterhalb der Maximalgehalte von einzelnen Hamburger Hafenbecken, was u. a. damit zu begründen ist, daß die eingetragenen Schwebstoffe zu einem Großteil aus der Nordsee stammen und dadurch vermutlich weniger schadstoffbefrachtet sind als die fluvialen Schwebstoffe aus der Elbe.

Abb. 8 zeigt für das Untersuchungsjahr 1997 ein relativ gleichförmiges Verteilungsmuster von Butylzinnverbindungen bei unterschiedlichen Gehalten in den einzelnen Hafenbecken. Abweichend verhält sich der seewärts geöffnete Amerikahafen: hier liegen mit Ausnahme von TBT die Gehalte überwiegend unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg Sn TS. Die TBT-Werte im Neuen Fischereihafen sind 1997 deutlich höher als 1994 (ca. 250 gegenüber 80 µg/kg Sn TS, vgl. Tab. A 3). Auffällig ist außerdem eine starke Erhöhung der MBT-Gehalte in diesen Sedimenten, so daß das Muster der Butylzinnverbindungen in diesen beiden Hafenbeckensedimenten zunehmend von TBT und MBT geprägt ist (s. Kap. 3.3.3). 1997 lagen die TeBT-Gehalte bis auf das Sediment des Neuen Fischereihafens unterhalb der Bestimmungsgrenze.

1997 wurden schätzungsweise 4 kg TBT-Sn TS aus den Cuxhavener Hafenbecken in die Nordseewatten eingetragen (Stachel 1998). Etwa die Hälfte dieser Fracht stammt wegen der hohen durch Unterhaltungsbaggerungen ausgebrachten Sedimentmengen aus dem Amerikahafen und dürfte auf den Werftbetrieb zurückzuführen sein.

3.4.4 Zusammenfassende Einschätzung

Anhand der Einstufung der OZV-Gehalte im Hamburger Hafen nach dem Klassifizierungsschema der ARGE ELBE wird deutlich, daß eine Umlagerung der Sedimente im Zuge der Unterhaltungsmaßnahmen derzeit (Stand 1997) in einigen Hafenbecken zu erheblichen Problemen führen könnte. So wären in Hamburg die Sedimente des Vorhafens, des Reiherstieg Nord, des Hansahafens und des Baakenhafens aufgrund ihrer sehr hohen TBT-Gehalte von einer Umlagerung ausgenommen.

Die OZV-Gehalte des Bützflether Hafens (Südhafen) liegen etwa in der selben Größenordnung wie die 90%-Quantil-Werte für schwebstoffbürtige Sedimente an der Meßstation Grauerort. Der Einfluß des Hamburger Hafens und des Schiffsverkehrs ist erkennbar.

Würde das Klassifizierungsschema auch auf den Cuxhavener Hafen angewandt werden, so wäre für die Sedimente des Neuen Fischereihafens aufgrund der hohen TBT- und zum Teil auch MBT-Gehalte eine Auswirkungsprognose zu erstellen.

3.5 Wasserproben

Über die OZV-Konzentrationen von Wasserproben aus der Elbe liegen nur wenige Daten aus den Jahren 1991-1993 vor. Die meisten Wasserproben wiesen Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenzen auf, so daß die Ergebnisse, wenn überhaupt, nur schwierig zu interpretieren sind.

Im allgemeinen liegen die Butylzinngehalte im Wasser etwa 3-5 Größenordnungen niedriger als im schwebstoffbürtigen Sediment, also im Bereich Nanogramm pro Liter. Die Konzentrationen der einzelnen Butylzinnspezies im Wasser waren untereinander nicht korreliert, wohingegen die Gehalte in den schwebstoffbürtigen Sedimenten aus den gleichen Monaten signifikante positive Korrelationen für alle Butylzinnverbindungen zeigten (vgl. Tab. A 11 im Anhang). Dies weist erneut auf die Schwierigkeiten hin, die mit einem Umweltmonitoring von OZV-Konzentrationen in Wasserproben einhergehen, und verdeutlicht, weshalb die ARGE ELBE ihr Meßprogramm in den letzten Jahren schwerpunktmäßig auf die Analyse schwebstoffbürtiger Sedimente beschränkte.

3.6 Biota

Daten von Butylzinngehalten in Biota liegen nur für einzelne Jahre vor, und zwar für Dreikantmuscheln (1995, vgl. Tab. A 27), Brassen (1994 und 1995, vgl. Tab. A 28), Aale (vgl. Tab. A 29) und Flundern (jeweils 1996, vgl. Tab. A 30). Dabei handelt es sich um orientierende Untersuchungen, die Aufschluß darüber geben sollen, ob sich die unterschiedlichen OZV-Gehalte in der Elbe bzw. Mulde auch in Organismen abbilden. Eine statistische Auswertung konnte aufgrund der Datenlage nur im kleinen Rahmen stattfinden. Tabelle A31 enthält die Butylzinnmuster der analysierten Biotaproben. Die dabei ermittelten Ergebnisse sind im folgenden dargestellt.

3.6.1 Dreikantmuscheln

Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) wurden von den Hälterungsmonaten Januar / Februar und August/Oktober des Jahres 1995 auf Butylzinnverbindungen untersucht, und zwar an einem Großteil der Meßstellen, an denen auch die schwebstoffbürtigen Sedimente untersucht wurden (vgl. Kap. 3.1.3, S. 46 und Tab. A27 im Anhang). In Abb. 9 sind die Ergebnisse grafisch dargestellt (s. auch Krinitz 1998). Die Daten zeigen für die TBT-Gehalte in den Muschelhomogenaten eine ähnliche Rangfolge wie bei den schwebstoffbürtigen Sedimenten:

Schmilka < Schnackenburg < Magdeburg < Dessau (Mulde) < Blankenese

In der Größenordnung sind die OZV-Gehalte in den Muschelhomogenaten beider Hälterungszeiträume vergleichbar (vgl. Tab. A 27 im Anhang). Die höchsten TBT-Gehalte werden in Homogenaten von den Meßstationen Blankenese (ca. 430 µg/kg Sn FG) und Dessau (ca. 190 µg/kg Sn FG) gefunden.

TeBT wird lediglich in den Muschelhomogenaten der Meßstationen Dessau, Magdeburg und Schnackenburg in abnehmenden Gehalten gefunden (s. Abb. 9 und Tab. A 27), wobei die Gehalte stromabwärts mit zunehmender Entfernung von der Muldemündung immer weiter zurückgehen. In Schmilka (oberhalb der Muldemündung) liegen die TeBT-Gehalte noch und in Blankenese (Tideelbe) wieder unterhalb der Bestimmungsgrenze der angewandten Analysenmethode (1 µg/ kg Sn FG).

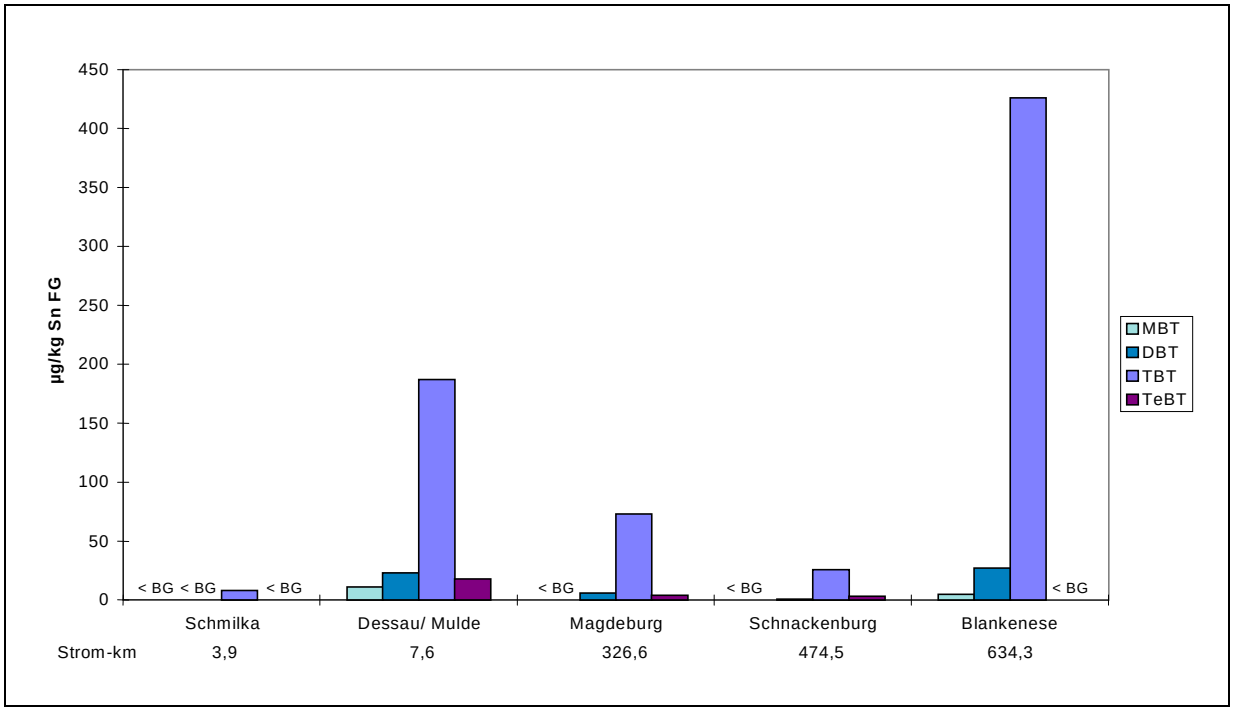


Abb. 9: Butylzinnverbindungen in Dreikantmuscheln (Hälterung EndeAugust bis Ende Oktober 1995)

Ein quantitativer Vergleich zwischen Butylzinngehalten im schwebstoffbürtigen Sediment und in Dreikantmuscheln zeigt für MBT, DBT und TeBT durchgängig höhere Werte im schwebstoffbürtigen Sediment. Bei TBT hingegen sind häufig die Gehalte im Muschelgewebe höher als im schwebstoffbürtigen Sediment.

Fent (1996) gibt für die Dreikantmuscheln aus dem Luzerner See BCF von 12.000-66.000 an, wobei die Gehalte in den Muscheln stark mit denen im Umgebungswasser korreliert waren. Da toxikologische Daten meist nur in Form von Wirkschwellen-Daten für das Umgebungsmilieu vorliegen, kann eine toxikologische Einschätzung der TBT-Gehalte in den Dreikantmuscheln allenfalls über eine Rückrechnung auf die Gehalte im Wasser erfolgen. Bei den o. g. Biokonzentrationsfaktoren und einem maximalen TBT-Gehalt von 426 µg/kg Sn TS (Blankenese, Ende August/Ende Oktober 1995) würde sich ein maximaler TBT-Gehalt im Wasser von 35 ng/l Sn errechnen. Dieser Wert läge etwa halb so hoch wie die chronische Wirkschwelle für den in Tabelle 14 (S. 34) ausgewiesenen sensibelsten Süßwasserorganismus, die Regenbogenforelle.

Da dieser maximale TBT-Gehalt in der Dreikantmuschel jedoch im Bereich von Blankenese gemessen wurde, also bereits im tidebeeinflußten Brackwasserbereich, sollte der für das Umgebungswasser ermittelte Wert auch im Hinblick auf marine Organismen betrachtet werden. Für marine Vorderkiemerschnecken wie die Nordische Purpurschnecke sind chronische Wirkschwellen von unter 1 ng/l TBT-Sn ermittelt worden; 35 ng/l TBT-Sn würden bei dieser Art im Zuge der Imposex-Ausbildung bereits zu Sterilität der Weibchen geführt haben, und die Spermaproduktion hätte bereits eingesetzt (Gibbs & Bryan 1996). Weibliche Strandschnecken (*Littorina littorea*) hätten bereits Intersex entwickelt. Für juvenile Miesmuscheln sind schon 30 ng/l TBT-Sn chronisch toxisch (vermindertes Wachstum), und bei der Pazifischen Auster wirken sich bereits 35 ng/l TBT-Sn stark auf die Fortpflanzungsfähigkeit aus.

Selbst wenn man den niedrigeren der beiden in Blankenese analysierten *Dreissena*-Homogenate für die Berechnung zugrunde legen würde (87 µg/kg TBT-Sn), würden sich für das Umgebungswasser TBT-Konzentrationen von 1,3-7,3 ng/l Sn ergeben. Diese Konzentrationen würden bei marinen Vorderkiemerschnecken bereits Imposex auslösen.

3.6.2 Brassen

Brassen wurden im Längsprofil der Elbe an den beiden Fangorten Prossen und Zehren oberhalb des Muldezuflusses, bei Barby zwischen Muldemündung und Magdeburg, an der Fangstelle Cumlosen kurz oberhalb von Schnackenburg und an drei Fangorten unterhalb des Hamburger Hafens (Mühlenberger Loch, Fährmannssand und Haseldorfer Nebenelbe) untersucht. Dabei wurden Muskulatur- und Leberproben der Fische (Poolproben) getrennt analysiert (vgl. Tab. A28 im Anhang).

Die Butylzinngehalte in Brassen (Abb.10 und 11) zeigen im Längsprofil der Elbe die gleiche Abfolge wie in schwebstoffbürtigen Sedimenten benachbarter Meßstationen, allerdings unterscheidet sich das OZV-Muster wegen der Verstoffwechselung im Organismus deutlich von dem der Feststoffe. Oberhalb der Muldemündung bei Prossen und Zehren sind die OZV-Gehalte in den Muskel- und Leberhomogenaten am niedrigsten, steigen bis zum Mühlenberger Loch an und nehmen dann wieder ab. Für TBT reicht die Spannweite von etwa 20 bis 330 µg/kg Sn FG in der Muskulatur und ca. 100 bis 680 µg/kg Sn FG in der Leber. Die hohen TBT-Gehalte in Brassen der Unterelbe dürften auf den Einfluß des Schiffsverkehrs und des Hamburger Hafens zurückzuführen sein.

Genau wie bei den Dreikantmuscheln wird TeBT auch nur in Brassen von Fangorten unterhalb der Muldemündung (Barby, Cumlosen) gefunden. Was die Butylzinnmuster betrifft, so ist in der Muskulatur TBT und in der Leber, als Folge der Metabolisierung, DBT die dominierende Spezie. Letzteres könnte z. T. auch darauf zurückzuführen sein, daß DBT relativ gut wasserlöslich ist und damit in größeren Mengen aus dem Wasser aufgenommen wird als die

anderen OZV. Allerdings müßte in diesem Fall im Muskelgewebe ein ähnliches Butylzinnmuster zu finden sein wie in der Leber, was nicht der Fall ist.

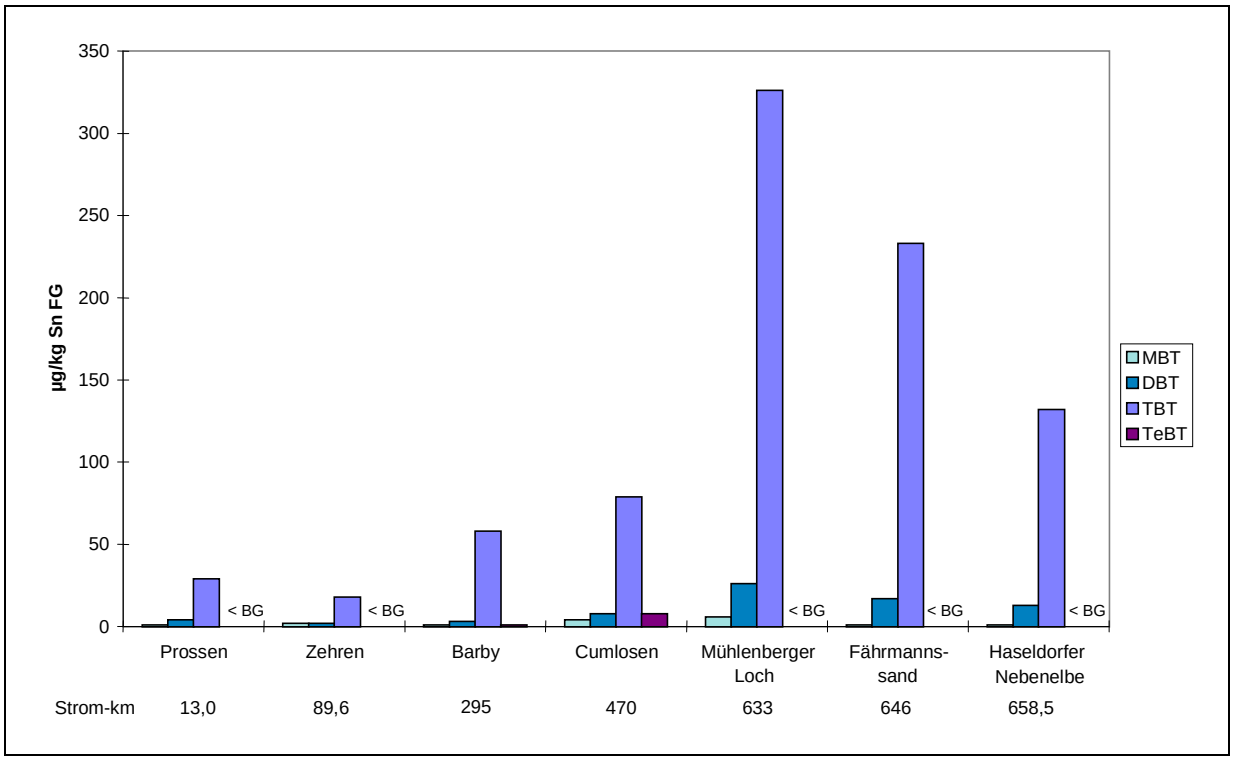


Abb. 10: Butylzinnverbindungen in der Brassen-Muskulatur (1994/95)

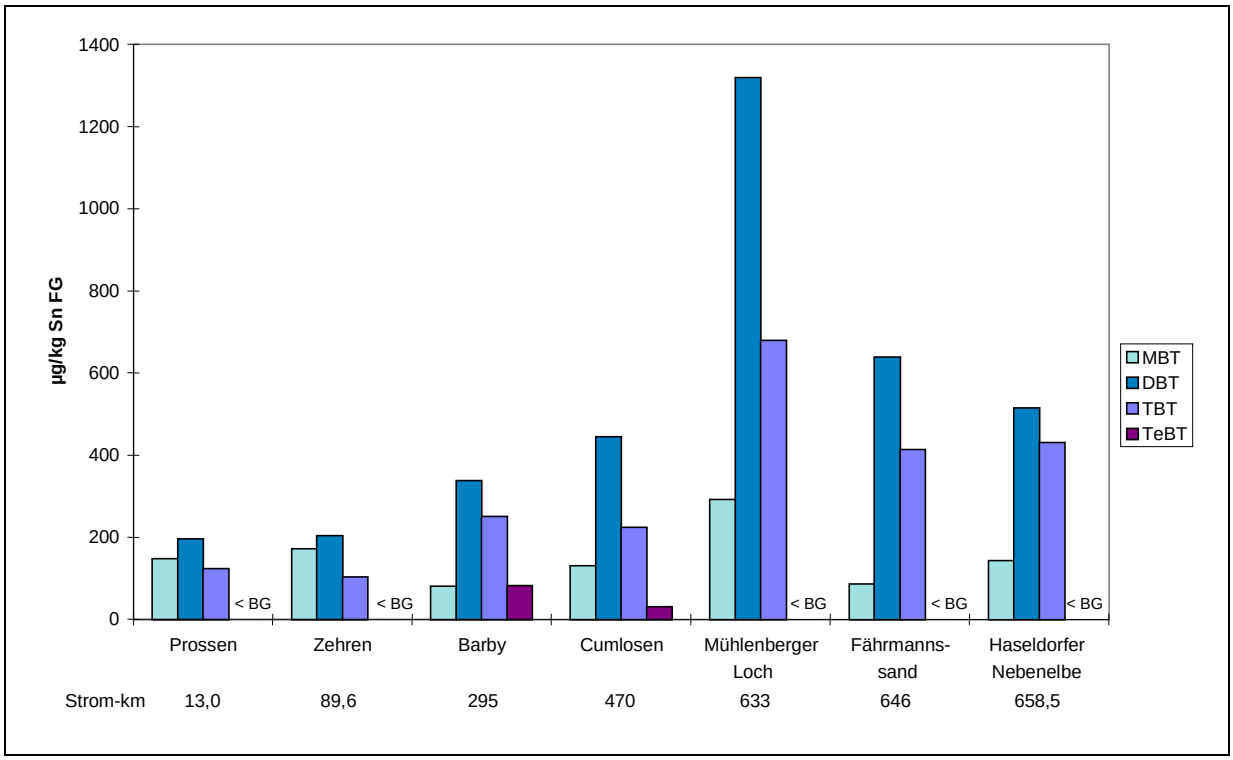


Abb. 11: Butylzinnverbindungen in der Brassen-Leber (1994/95)

Neben den Butylzinnverbindungen konnten in Brassenlebern von den Fangorten Fährmannssand und Haseldorfer Nebenelbe Mono-, Di- und Triphenylzinn nachgewiesen werden. Während die Gehalte für Mono- und Diphenylzinn bei einigen µg/kg Sn FG lagen, betrugen die Triphenylzinngehalte etwa 30 µg/kg Sn FG (Tab. A28 im Anhang).

Stachel (1996) ermittelte für die Leber von Elbebrassen BCF von 5.700 für MBT, 52.000 für DBT, 23.800 für TBT und 6.300 für TeBT.

1995 und 1996 wurden Brassen-Poolproben (Muskulatur) aus innerstädtischen Gewässern Hamburgs und dem Hamburger Hafen analysiert (Hamburger Umweltberichte 55/98). Teilweise waren die OZV-Gehalte in den Brassen der innerstädtischen Gewässer höher als in den entsprechenden Homogenaten aus der Elbe oberhalb Hamburgs (s. Tab. 23). Die TBT-Gehalte in Brassen aus dem Hafenbereich lagen wesentlich höher als die in Elbebrassen von ober- und unterstrom Hamburgs (s. Tab. A 28), was erneut auf den Hamburger Hafen als Tributylzinnquelle hindeutet. Der höchste TBT-Gehalt betrug 1.200 µg/kg Sn FG in einer Poolprobe aus dem Hafen Reiherstieg Nord.

Zieht man im Hinblick auf den Verzehr von Elbe-Brassen den ADI-Wert für TBT heran (Acceptable Daily Intake, d. h. diejenige TBT-Menge, deren tägliche Zufuhr über die gesamte Lebenszeit eines Menschen als unbedenklich angesehen wird), ergibt sich für einen Erwachsenen mit 70 kg Körpergewicht (KG) folgendes Bild:

ADI: 1,6 µg/kg TBT KG, entspricht für Erwachsene (70 kg): 112 µg TBT pro Tag.
Maximaler TBT-Gehalt in Elbe-Brassen: 798 µg/kg TBT FG (326 µg/kg TBT-Sn FG)
(s. Abb. 10, Mühlenberger Loch)

Dies bedeutet, daß gemäß des ADI für TBT der Verzehr von bis zu 140 g Elbe-Brassen pro Tag als unbedenklich anzusehen ist.

3.6.3 Aale

Die OZV-Gehalte von 30 Aalproben (Einzelexemplare), die 1996 bei Gorleben gefangen worden waren, lagen zum größten Teil unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg Sn FG. In den Muskelproben wurden nur vereinzelt Werte größer 1 µg/kg Sn FG gefunden, und zwar für MBT (max. 2 µg/kg Sn FG), TBT (max. 6 µg/kg Sn FG) und TPT (max. 41 µg/kg Sn FG, vgl. Tab. A 29 im Anhang).

In den Leberproben lagen die Gehalte, sofern sie die Bestimmungsgrenzen überschritten, für MBT bei max. 21 und für TBT bei max. 11 µg/kg Sn FG, für TPT hingegen wies eine Probe sogar 70 µg/kg Sn FG auf. Im Gegensatz zu den Muskelproben, in denen kaum DBT-Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze festgestellt wurden, enthielten etwa ein Drittel der Leberproben zwischen 1 und 13 µg/kg DBT-Sn FG.

Tab. 23: Organozinngehalte in Muskulaturproben von Brassen und Aalen im Bereich der Elbe und innerstädtischer Gewässer Hamburgs

Art	Gehalt [µg Sn/kg FG]							Jahr	Quelle
	MBT	DBT	TBT	TeBT	MOT	DOT	TPT		
Aal									
Elbe, Zollenspieker bis Geesthacht	<7	8	17	12	<5	<3	<3	1996	Umweltbehörde der Freien und Hansestadt Hamburg (1998)
Hamburg, innerstädtische Gewässer	7-12	13-22	6-58	<3	<5-33	<3	<3	1995/96	Umweltbehörde der Freien und Hansestadt Hamburg (1998)
Hamburger Hafen, Reiherstieg Nord	<7	41	116	<3	<5	<3	<3	1996	Umweltbehörde der Freien und Hansestadt Hamburg (1998)
Brassen									
Elbe, Zollenspieker bis Geesthacht	<7	<5	100	<3	<5	<3	<3	1996	Umweltbehörde der Freien und Hansestadt Hamburg (1998)
Hamburg, innerstädtische Gewässer	<7	16-43	70-161	<3	<5	<3	<3	1995/96	Umweltbehörde der Freien und Hansestadt Hamburg (1998)
Hamburger Hafen, Reiherstieg Nord	<7	119	1205	<3	<5	<3	<3	1996	Umweltbehörde der Freien und Hansestadt Hamburg (1998)
Elbe	60	28	202	-	-	-	-	1993	Shawky (1996)

Die Werte und Bestimmungsgrenzen wurden von µg OZV/kg FG umgerechnet in µg Sn/kg FG und danach gerundet

71

Wie auch bei den Elbe-Brassen liegen die OZV-Gehalte in Aallebern höher als in der Muskulatur. Daß in manchen Leberproben, im Gegensatz zu den Muskulaturproben, auch DBT gefunden wurde, deutet auf einen Abbau von TBT in der Leber hin.

Die Vermutung, im fettreichen Aalgewebe eine größere Anreicherung von OZV zu finden als bei anderen Fischen, konnte weder durch diese Untersuchungen noch durch die Untersuchungen der Umweltbehörde Hamburg bestätigt werden. In Aalen liegen die Gehalte statt dessen wesentlich niedriger als in Brassen, was auf ein artenabhängiges Anreicherungsverhalten hindeutet. Auch japanische Fischuntersuchungen kamen zu dem Ergebnis, daß die Butylzinngehalte nicht mit dem Fettgehalt korrelieren (Takahashi 1997). Da der Aal jedoch im Vergleich zum relativ standorttreuen Brassen ein Wanderfisch ist, unterscheiden sich die TBT-Gehalte der Aale aus belasteten Hafengewässern nicht so stark von denen der Elbe-Aale (vgl. Tab. 23).

Kalbfus et al. (1991) fanden in Aalen der Unterelbe um eine Größenordnung höhere TBT-Gehalte (760 µg/kg TBT-Sn, d. h. 310 µg/kg TBT-Sn). Bei Untersuchungen an Aalen der innerstädtischen und Hafengewässer Hamburgs wurden insbesondere in Tieren aus den Hafengewässern höhere TBT-Gehalte als in den Elbe-Aalen gefunden (vgl. Tab. 23).

3.6.4 Flundern

Bei den fünf Muskulatur- und fünf Leberproben von Flundern aus dem Bereich der Elbemündung bei Brunsbüttel (Gelbsand, 1996) bietet sich ein ähnliches Bild wie bei den Aalproben (vgl. Abb. 12 und Tab. A 30 im Anhang).

Auch hier wurden in der Muskulatur nur für DBT, TBT und TPT Werte oberhalb der Bestimmungsgrenzen ermittelt, und zwar max. 6 µg DBT-Sn, 12 µg TBT-Sn und für eine Probe 15 µg TPT-Sn pro Kilogramm Frischgewicht. Anders als bei den Aalen lag MBT bei allen Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg Sn FG.

In allen vier Leberproben (s. Abb. 12 und Tab. A30) lagen die MBT-, DBT- und TBT-Gehalte über der Bestimmungsgrenze. Auffällig sind auch hier die höheren DBT-Gehalte, die zu einem OZV-Muster wie bei den Brassenlebern führen (vgl. Abb. 11). TPT konnte in den Flunderlebern nicht nachgewiesen werden.

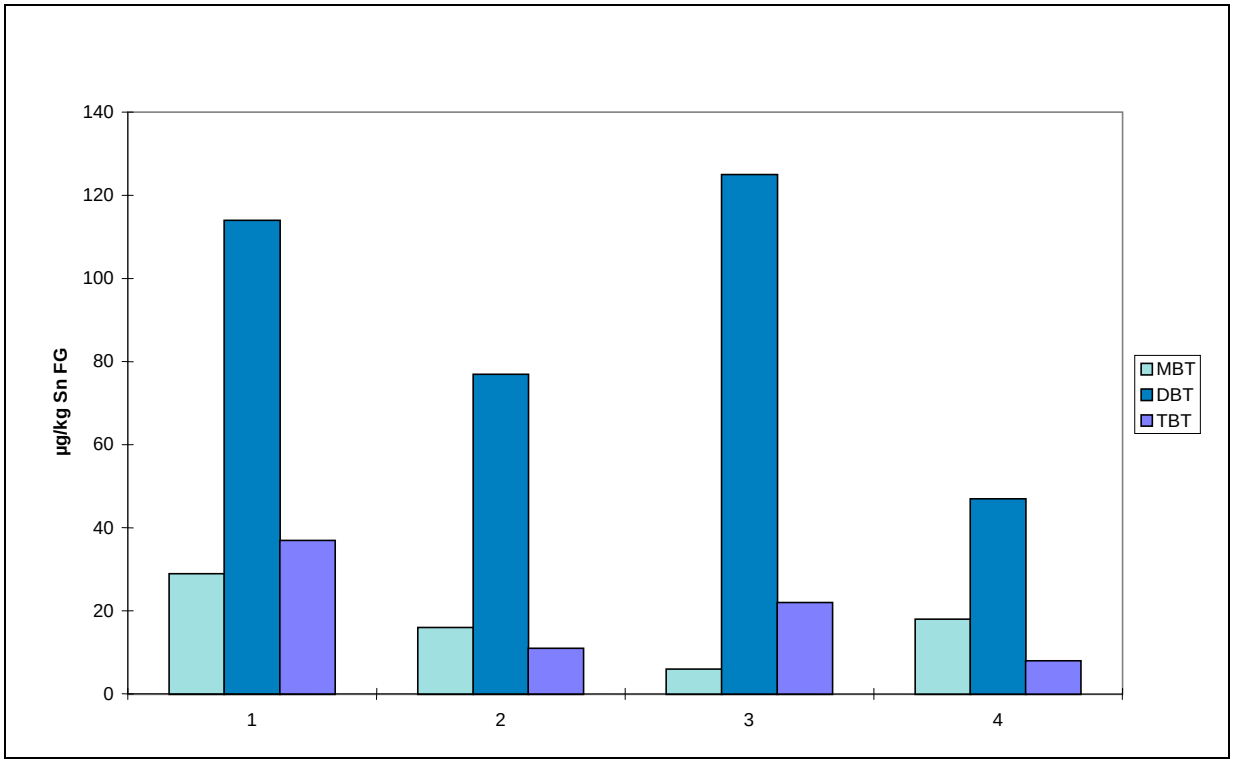


Abb. 12: Butylzinnverbindungen in Flunderlebern (Gelbsand, Brunsbüttel, November 1996)

Eine vergleichende Übersicht über die Butylzinn-Muster in den anlysierten Biotaarten gibt Tab. A31 im Anhang.

4 Gesetzliche Regelungen und deren Auswirkungen

Die Ergebnisse der Untersuchungen von schwebstoffbürtigem bzw. oberflächennahem Sediment und Biotaproben der Elbe und ihrer Nebenflüsse Saale und Mulde haben gezeigt, daß zumindest lokal starke Belastungen zu verzeichnen sind.
Um die aquatischen Ökosysteme wirksam zu schützen, muß vor allem der Eintrag von Triorganozinnverbindungen minimiert bzw. gänzlich gestoppt werden. In bezug auf ihre große Verbreitung betrifft dies insbesondere die Tributylzinnverbindungen.

Im Sinne der oben genannten möglichen Maßnahmen zur Verringerung der TBT-Einträge in Gewässern, die hauptsächlich aus der Verarbeitung und dem Einsatz von Antifouling-Anstrichen sowie punktuell auch aus Einleitungen von Herstellern stammen, wurden in Tabelle 6 in Kapitel 2.2.1.4 bereits die aktuellen Verwendungsbeschränkungen für Antifouling-Anstriche in verschiedenen Staaten zusammengestellt.
Keinerlei Anwendungsbeschränkungen existieren zur Zeit in der Türkei, dem ehemaligen Jugoslawien, Brasilien, China, Hong Kong, Korea, Singapur, Malaysia, Rußland, der Ukraine und den Vereinigten Arabischen Emiraten. Alle diese Staaten besitzen große Werftkomplexe, in denen TBT-haltige SPC verarbeitet werden (Bosselmann 1996).

Hieran wird die übliche wirtschaftliche Krux eines Teil- und insbesondere auch Totalverbots von TBT-haltigen Antifoulings in <u>nur einigen</u> Staaten der Erde deutlich ("wenn wir es nicht mehr verarbeiten, tun es die anderen"). Ähnliche Vorbehalte gab es auch bei der Einführung des bleifreien Benzins. Wenn sich jedoch die wichtigsten Absatzmärkte der Welt (mittelfristig) auf ein Totalverbot einigen würden - kombiniert beispielsweise mit der Erhebung einer speziellen Hafengebühr für Schiffe mit TBT-haltigen Antifouling-Anstrichen -, würde sich der Markt vermutlich in kürzester Zeit anpassen. Anzustreben ist jedoch auf jeden Fall eine globale Regelung über die International Maritime Organisation (IMO).

Um die positiven Auswirkungen eines Verbots von TBT in Antifoulingfarben noch einmal hervorzuheben, geben die Tabellen 24 und 25 und der folgende Text einen kurzen Überblick über die Wirksamkeit der bislang erfolgten gesetzlichen Regelungen zur Einschränkung der Verwendung von TBT.

<u>Wasser</u>

Aus Tabelle 24 ist zu entnehmen, daß im Bereich des Mittelmeeres auch 9 Jahre nach dem Teilverbot TBT-haltiger Antifouling-Anstriche noch kein wesentlicher Rückgang der TBT-Gehalte im Wasser zu verzeichnen ist, während die Gewässer in und um Großbritannien sowie Japans bereits nach zwei Jahren einen z. T. deutlichen Rückgang der TBT-Belastung zeigen.

Tab. 24: Auswirkungen der (Teil-)Verbote TBT-haltiger Antifouling-Anstriche auf Wasser und Sedimente (nach Stewart 1996):

Land	Bereich	Verbots-jahr	Untersuchungs-jahr	Differenz Jahre	Veränderung	Autor(en)
			Wasser			
Frankreich	Mittelmeer	1982	1991	9	/	Alzieu et al. (1991)
Spanien	Mittelmeer				/	
Italien	Mittelmeer				/	
Großbritannien	Ästuare	1987	1989	2	--	Dixon (1989)
	(Meerwasser)	1987	1989	2	-	Cleary (1991)
	(Meerwasser)	1987	1989	2	-	Waite et al. (1991)
	Ästuare	1987	1990	3	-	Dowson et al. (1992)
	(Meerwasser)	1987	1992	5	-	Dowson et al. (1993)
	(Süßwasser)	1987	1992	5	-	Dowson et al. (1994)
	Ästuare	1987	1992	5	-	CEFIC Review (1994)
Niederlande	Nordseeküste (Marinas)	1990	1992	2	/	Ritsema (1994)
Japan	(k. A.)	1990	1992	2	-	CEFIC Review (1994)
			Oberflächensediment			
Japan	(k. A.)	1990	1992	2	-	CEFIC Review (1994)
USA	San Diego Bay	1988	1991	3	/	Valkirs et al. (1991)
	Boston Harbor	1988	1990	2	-	Wuertz et al. (1991)
Großbritannien	Ästuare	1987	1989	2	/	Waite et al. (1991)
	Ästuare	1987	1992	5	(-)	Dowson et al. (1993)
	Flußsedimente	1987	1994	7	--	Dowson et al. (1994)
Frankreich	Bucht von Arcachon	1982	1991	9	/	Sarradin et al. (1991)
			Sedimentkerne			
Großbritannien	Ästuare, Süßwasser	1987	1991	4	(-)	Dowson et al. (1993)
Neuseeland	Auckland Harbor	1989	1990	1	(-)	De Mora et al. (1995)
Frankreich	Hafen von Arcachon *)	1982	1994	12	-	Quevauviller et al. (1994)
	Bucht von Arcachon *)	1982	1994	12	(-)	Sarradin et al. (1994)

--: deutliche Abnahme
- : Abnahme
+ : Zunahme
/ : keine Änderung

**) tidebeeinflußt*
k. A.: keine Angabe

<u>*Sedimente*</u>

Bei den oberflächennahen Sedimenten ist z. T. (noch) keine Veränderung festzustellen, während die untersuchten Sedimentkerne überwiegend zurückgehende TBT-Gehalte in den oberen Zentimetern aufwiesen. Eine große Rolle spielte naturgemäß die Lage der beprobten Sedimente bzw. Sedimentkerne: sobald diese im Einflußbereich der Tiden liegen, können Veränderungen in den oberen Schichten aufgrund des unterschiedlichen Sedimentationsgeschehens stark überprägt sein.

<u>*Biota*</u>

Die Austern und Muscheln zeigen bereits 1-2 Jahre nach den TBT-Teilverboten eine deutliche Erholung der Bestände und eine Rückbildung der Schalenverdickungen. Auch Wiederansiedlungen in bislang zu stark belasteten Küstenbereichen waren erfolgreich Tab. 25).

Tab. 25: Auswirkungen der (Teil-)Verbote TBT-haltiger Antifouling-Anstriche auf Biota (nach Stewart 1996):

Organismus	Land	Bereich	Verbots-jahr	Untersuchungs-jahr	Differenz Jahre	Gehalte im Gewebe	Schalen-verdickung	eingeschränkte Fortpflanzungs-fähigkeit	Imposex-ausbildung	Autor(en)
Austern/Muscheln										
Crassostrea gigas	Frankreich	Atlantikküste (Arcachon)	1982	1985	3	-	-	-		Alzieu et al. (1986)
		Atlantikküste		1987	5	-	-	-		Alzieu et al. (1989)
	GB	Ästuare	1987	1989	2	allgemein: Wiederaufnahme Austernkulturen				Dixon (1989)
		Ästuare		1989	2	-	-	-		Waite et al. (1991)
		Ästuare		1992	5	-				CEFIC Review (1994)
Scrobicularia plana	GB	(k. A.)	1987	1990	3	allgemein: Wiederansiedlung				Langston et al. (1990), Langston & Burt (1991)
Pecten maximus	Irland	Mulroy Bay	1985	1986	1	allgemein: Wiederansiedlung				Minchin et al. (1987)
Saccostrea commercialis	Australien	Pazifikküste (NSW)	1989	1991	2	-	-	-		Batley et al. (1992)
(Austern)	USA	Golf von Mexiko	1988	1990	2	-				Wade et al. (1991)
			1988	1991	3	(+) ggü. 1990				Garcia-Romera et al. (1993)
	Japan	(k. A.)	1990	1992	2	-				CEFIC Review (1994)
Schnecken										
Nucella lapillus	GB	Loch Laxford	1987	1989	2			/ bis (+)	/ bis (-)	Bailey & Davies (1991)
		Küste von Northumbria		1989	2			-	-	Evans et al. (1991)
		Isle of Cumbrae		1993	6			-	-	Evans et al. (1994)
		Küste von Durham		1993	6			Wiederbesiedelung		Douglas et al. (1993)
Nucella lamellosa	Kanada	Küste	1989	1994	5			-	-	Tester & Ellis (1994, zit. in De Mora)
Nucella emarginata								-	-	
Nucella canaliculata								-	-	
Searlesia dira								-	-	
Lepsiella scobina	Neuseeland	Auckland Harbour	1989	1990/91	1-2			/	/	Stewart et al. (1992)
		(?)		1996	7			-	-	Smith (1996)
(Mollusken)	USA	Pazifikküste	1988	1990	2	-				Uhler et al. (1993)
		Atlantikküste				(+)				
Fische										
(Fische)	Japan	(k. A.)	1990	1992		/				CEFIC Review (1994)

- : Abnahme
+ : Zunahme
/ : keine Änderung

k. A.: keine Angabe

Bei den Vorderkiemerschnecken hingegen geht die Erholung wesentlich langsamer vonstatten, abhängig von der Lebensdauer der von Imposex befallenen Weibchen. Da sich Imposex, wie bereits in Kapitel 2.5.2 beschrieben, am Einzeltier nicht wieder zurückbildet, kann eine Verringerung der Imposex-Rate nur langsam über die Erneuerung der Population (imposexfreie Nachkommen, Zuwanderung von weniger/nicht befallenen Individuen aus unbelasteten Gewässerabschnitten) erfolgen und damit rückläufige TBT- bzw. TPT-Gehalte des Umgebungswassers erst mit einer Zeitverzögerung von mehreren Jahren widerspiegeln.

Die in Tabelle 25 zusammengestellten Untersuchungen von *Nucella lapillus* nach dem Verbot zeigen, daß 1-2 Jahre nach dem Teilverbot meist noch keine Besserung erkennbar ist, während 5-7 Jahre danach sämtliche untersuchten Populationen eine deutliche Erholung zeigen.

5 Ausblick

Wenn auch die Belastung der Elbe mit TeBT und TBT durch entsprechende Verwendungseinschränkungen schon weiter zurückgegangen ist, so müssen doch aufgrund der hohen Empfindlichkeit aquatischer Organismen gegenüber TBT die Einträge schnellstmöglich noch weiter reduziert bzw. gänzlich gestoppt werden. Gemäß einer europaweit gültigen Biozid-Richtlinie bedürfen seit April 1998 alle biozidhaltigen Antifouling-Farben der Zulassung. Im Falle der TBT-haltigen Antifoulings sind im Bereich der Umweltverträglichkeit die Zulassungsbedingungen nicht erfüllt, für eine Übergangszeit von zehn Jahren soll jedoch eine Ausnahmeregelung für die Verwendung solcher Antifoulings im Bereich der Seeschiffahrt gelten. Bis dahin bzw. bis zur Entscheidung der IMO über ein Totalverbot von TBT in Antifoulingfarben sollten auf nationaler Ebene alle Möglichkeiten ausgeschöpft werden, um die TBT-Einträge ins aquatische Milieu noch weiter zu reduzieren. Dafür bieten sich folgende Maßnahmen an:

- weitere Verringerung der Einträge über TBT-haltige Antifouling-Farben durch einen Ausbau der bereits bestehenden Teilverbote (z. B. weiteres Herabsetzen der maximalen Auswaschungsraten für SPC, Verbot für Boote/Schiffe < 100 m Länge, Verbot für die Binnenschiffahrt etc., s. Maßnahmenkatalog Kap. 2.2.1.4) verbunden mit einer verbesserten Öffentlichkeitsarbeit und einer effektiven Kontrolle
- Unterstützung der Entwicklung von nichttoxischen alternativen Antifoulingsystemen
- effektivere Kontrolle der Verarbeitung von TBT-haltigen Antifoulings im Bereich von Werften (Verbesserung der Abwasserreinigung und Abfallbehandlung bzw. -entsorgung, Verarbeitungsvorschriften) im Sinne des britischen Modells
- bessere Kontrolle der OZV-produzierenden und -verarbeitenden Industrie (konstruktive Zusammenarbeit mit den Behörden, Pilotprojekte zur Reduzierung der Abwasserbelastung, Abwasserrichtwerte etc.)
- Weiterentwicklung von Abwassersammlungs- und -behandlungstechniken zur Reduzierung der OZV-Gehalte (OZV produzierende Industrie und Werften)
- keine Direkteinleitung von TBT-haltigen Abwässern
- Sanierung von TBT-haltigen Altlast-Schlämmen in Abwassersystemen
- Weiterentwicklung der Technologie zur Behandlung von TBT-haltigen Klärschlämmen und ausgebaggerten Sedimenten (Abbauverfahren durch Bakterien o. ä.)
- striktes Verbot von OZV in solchen Bereichen, in denen weniger toxische Ersatzstoffe existieren (z. B. Desinfektion)
- Verhinderung des Eintrags von TBT und anderen OZV in terrestrische Ökosysteme über Klärschlammausbringung der Landwirtschaft bzw. über Deponiewässer (Klärschlamm- bzw. Baggergutdeponien)

- politische Lösung für die Finanzierung der Sanierung zur Entsorgung von TBT-haltigem Baggergut und Klärschlamm, z. B. nach dem Verursacherprinzip. Dies hieße, daß beispielsweise TBT-produzierende Betriebe bei der Einleitung von Abwässern und der Abfallbeseitigung strengere Emissionsrichtwerte einhalten müssen und daß Häfen für Schiffe, die mit TBT-haltigen Antifoulings gestrichen sind, eine Art "TBT-Steuer" (erhöhte Liegegebühr) erheben, mit der sie eine Entsorgung bzw. Entgiftung des Baggergutes finanzieren könnten. Letzteres müßte allerdings mindestens auf EU-Ebene umgesetzt werden, da sonst erhebliche Wettbewerbsnachteile für einzelne Häfen entstehen würden.
- Verstärkte Untersuchung der Toxizität von di- und monosubstituierten OZV, da diese im Bereich der Elbe z. T. in sehr hohen Gehalten vorliegen.
- Fortschreibung des Sonderberichts der ARGE Elbe zum Umgang mit belastetem Baggergut an der Elbe (ARGE ELBE 1996a) bezüglich einer mittelfristigen Verbringung von TBT-haltigem Baggergut.

6 Zusammenfassung

In den Jahren 1993 bis 1997 wurden an bis zu zehn Meßstationen an der Elbe sowie ihren Nebenflüssen Mulde und Saale monatlich Proben von schwebstoffbürtigen Sedimenten auf ihre Organozinngehalte hin analysiert.
In den Häfen Cuxhaven, Bützfleth und Hamburg wurden die Organozinngehalte von oberflächennahen Sedimenten seit 1990 bzw. 1992 einmal jährlich ermittelt.
An einigen Standorten entlang der Elbe wurden ferner - im Sinne einer Vorauswahl für ein zukünftiges Biomonitoring - exemplarisch diverse Biotaarten (Dreikantmuscheln, Brassen, Aale, Flundern) auf die Anreicherung von Organozinnverbindungen im Gewebe hin untersucht.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die Verteilung der Organozinngehalte in schwebstoffbürtigen Sedimenten der Elbe wird im wesentlichen von zwei Eintragsquellen geprägt. Dies sind zum einen die Abwassereinleitungen eines Organozinnverbindungen produzierenden Betriebes im Raum Bitterfeld, die über die Mulde in die Elbe eingetragen werden und sich dort bis nach Hamburg auf die OZV-Gehalte im schwebstoffbürtigen Sediment auswirken: In schwebstoffbürtigen Sedimenten der Mulde waren in den vergangenen Jahren 90%-Quantil-Werte bis zu 39.500 µg/kg Tetrabutyl-Sn, 1.400 µg/kg Tributyl-Sn, 5.500 µg/kg Dibutyl-Sn und 3.600 µg/kg Monobutyl-Sn (bezogen auf Trockensubstanz) zu finden (alle Werte 1994). Unterhalb der Muldemündung gehen die Gehalte dann stromabwärts von Meßstation zu Meßstation zurück. In und unterhalb Hamburgs ist hingegen ein erneuter Anstieg der Tributylzinngehalte zu verzeichnen, der vor allem auf Werftabwässer aus dem Hafengebiet und den regen Schiffsverkehr im Bereich des Hafens und der Unterelbe zurückzuführen ist.

Die Zeitreihen von Organozinngehalten in der Elbe und insbesondere auch der Mulde zeigen einen deutlichen Rückgang der TeBT- und TBT-Belastung, bedingt durch Produktionsumstellungen und den Anschluß des Organozinnverbindungen herstellenden Betriebes bei Bitterfeld an die kommunale Kläranlage. Die Monobutylzinngehalte sind in den letzten Jahren jedoch angestiegen, was zum einen produktionstechnische Ursachen im o. g. Betrieb haben kann und zum anderen auf den Abbau von Tributylzinn zurückzuführen sein könnte.

Das Butylzinnmuster der Abwässer des Produktionsbetriebes an der Mulde war in der Vergangenheit überwiegend von Tetrabutylzinn (Ausgangsstoff für die Herstellung von Tri-, Di- und Monobutylzinn) und erst nachrangig von Tributylzinn geprägt und ist im Längsprofil der Elbe gut identifizierbar. Das Muster der Werftabwässer und der Einträge aus Antifouling-Anstrichen wird im Gegensatz dazu sehr stark von Tributylzinn geprägt. Generell ist in den letzten Jahren eine Verschiebung der Butylzinnmuster zum MBT hin erkennbar.

Im Bereich der Häfen verursachen hohe Tributylzinngehalte im oberflächennahen Sediment mancher Hafenbecken (Klasse III-IV und IV des ARGE-ELBE-Klassifizierungsschemas) Probleme bei der Baggergutumlagerung. Dies gilt insbesondere für Hafenbecken im Einflußbereich von Werften (*Vorhafen, Reiherstieg Nord*, *Hansahafen* und *Baakenhafen* an der Norderelbe in Hamburg) und für extreme Stillwasserbereiche (*Neuer Fischereihafen* in Cuxhaven).

In den untersuchten Biota war generell eine Tributylzinnanreicherung im Gewebe festzustellen. In der räumlichen Verteilung der höherbelasteten Biota spiegeln sich wiederum die beiden oben bereits genannten Quellen wider: der Produktionsbetrieb an der Mulde und die Einflüsse des Hamburger Hafens.

Bei den untersuchten Fischen (Brassen, Flundern, Aale) lagen die Gehalte in den Leberproben deutlich höher als in den Muskulaturproben. Ferner waren die Butylzinnmuster der Leberproben stark von Dibutylzinn geprägt, was auf eine Metabolisierung von Tributylzinn in den Fischlebern schließen läßt.

Insgesamt hat sich die Eintragssituation durch den Emittenten an der Mulde stark verbessert, die Einträge sind jedoch nach wie vor zu hoch. Dies gilt ebenso für die Tributylzinn-Emissionen der Werftbetriebe und der Schiffahrt in Hamburg bzw. auf der Unterelbe. Die derzeitigen Tributylzinngehalte unterhalb von Hamburg sind für eine ganze Reihe von Organismen als hochtoxisch einzustufen. Da Tributylzinn bei einigen dieser Organismen die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigt, sind weitreichende ökologische Folgen nicht auszuschließen. Aus diesem Grunde müssen schnellstmöglich Maßnahmen ergriffen werden, um die Einträge zu minimieren bzw. gänzlich zu stoppen. Hierzu gehört neben einer verbesserten Abwasseraufbereitung in der produzierenden Industrie mittelfristig ein Totalverbot von tributylzinnhaltigen Antifouling-Schiffsanstrichen. Bis zu dessen Inkrafttreten ist ein spezielles Augenmerk auf die Reduzierung der Einträge aus Werftbetrieben zu richten.

Danksagung

Wir danken Dr. J. Kuballa (GALAB, Geesthacht), Dr. B. Watermann (LimnoMar, Hamburg), D. Steffen (Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Hildesheim), Dipl.-Ing. A. Netzband (Strom- und Hafenbau, Hamburg), U. Ehrhorn und Dipl.-Ing. M. Bergemann (Wassergütestelle Elbe, Hamburg) für die Mithilfe bei der Erstellung des vorliegenden Berichtes und insbesondere Dipl.-Geogr. R. Lüschow (Hittbergen) und Dr. J. Oehlmann (Internationales Hochschulinstitut Zittau) für ihre fachlichen Anregungen und die konstruktive Kritik.

7 Literatur

ABEL, R. (1996): European Policy and regulatory Action for Organotin-based Antifouling Paints. - In: Champ, M. A.; Seligman, P. F. (eds.): Organotin - Environmental Fate and Effects, S. 28-54. London: Chapman & Hall

ALZIEU, C. (1991): Environmental problems caused by TBT in France: Assessment, Regulations, Prospects. - Marine Environmental Research Vol. 32, pp. 7-17

ALZIEU, C. (1996): Biological effects of tributyltin on marine organisms. - In: De Mora, S. J. (ed.): Tributyltin: case study of an environmental contaminant, pp. 167-211. Cambridge: University Press (Cambridge Environmental Chemistry Series, Vol. 8)

ALZIEU, C.; SANJUAN, J.; DELTREIL, J. P.; BOREL, M. (1986): Tin contamination in Arcachon Bay: effects on oyster shell anomalies. - Marine Pollution Bulletin Vol. 17, pp. 494-498

ALZIEU, C.; SANJUAN, J.; MICHEL, P.; BOREL, M.; DRENO, J. P. (1989): Monitoring and assessment of butyltins in Atlantic coastal waters. - Marine Pollution Bulletin Vol. 20, pp. 20-26

ANONYMUS (1994): Natürliche Biozide und biozidfreie Mittel zur Bewuchshemmung, ihre Effektivität und Anwendung auf Schiffen im marinen Bereich. - Berlin: Umweltbundesamt (UBA-Texte, Bd. 55/94)

ANONYMUS (1994): Non-toxic Anti-fouling Paint. - Marine Pollution Bulletin Vol. 28 (10), pp. 638

ANONYMUS (1994): PHNSY develops new hull AF paint removal process. - Shipyard Log Vol. 47 (19), pp. 1

ANONYMUS (1996): Hull coatings: The latest antifouling coatings are seeking to meet owners' operational needs; Hydroblasting is gaining in popularity. - Lloyd's Ship Manager Vol. 17 (4), pp. 53-59

ANONYMUS (1997): Anti-Fouling - With a TBT-ban in view, what are the environmentally friendly hull anti-fouling alternatives. - Marine Engineers Review Vol. 2, pp. 25-31

ANONYMUS (1997): Could underwater cleaning replace antifoulants?. - Marine Engineers Review Febr. 1997, pp. 28-29

ANONYMUS (1997): The future of antifouling: will it be non-stick or natural biocides?. - Marine Engineers Review Febr. 1997, pp. 25-26

ARGE ELBE (1991): Biologisches Effektmonitoring mit der Dreikantmuschel DREISSENA POLYMORPHA in der Meßstation Schnackenburg

ARGE ELBE (1993): Schadstoffüberwachung der Elbe bei Schnackenburg mit der Dreikantmuschel- Aktives Biomonitoring - 1990-1991

ARGE ELBE (1996): Schadstoffe in Elbefischen - Belastung und Vermarktungsfähigkeit - von der Grenze bis zur See, 1994/95

ARGE ELBE (1996a): Umgang mit belastetem Baggergut an der Elbe - Zustand und Empfehlungen -

ARGE ELBE (1998): Schadstoffüberwachung der Elbe mit der Dreikantmuschel - Ein Klassifizierungssystem –

BAILEY, S. K. (1991): Tributyltin (TBT) contamination in Scottish coastal waters. - Napier Polytechnic of Edinburgh

BAILEY, S. K.; DAVIES, I. M. (1988): Tributyltin contamination around an oil terminal in Sullom Voe (Shetland). - Environmental Pollution Vol. 55, pp. 161-172

BAILEY, S. K.; DAVIES, I. M. (1991): Continuing impact of TBT, previously used in mariculture, on dogwhelk [Nucella lapillus L.] populations in a Scottish sea loch. - Marine Environmental Research Vol. 32, pp. 301-314

BAILEY, S. K.; DAVIES, J. M. (1988): Tributyltin contamination in the Firth of Forth (1975-1987). - The Science of the Total Environment Vol. 76, pp. 185-192

BATLEY, G. (1996): The distribution and fate of tributyltin in the marine environment. - In: DE MORA, S. J. (ed.): Tributyltin: case study of an environmental contaminant, pp. 139-166. Cambridge: University Press Cambridge (Cambridge Environmental Chemistry Series, Vol. 8)

BATLEY, G. E.; SCAMMELL, M. S.; BROCKBANK, C. I. (1992): The impact of the banning of tributyltin-based antifouling paints on the Sydney rock oyster, Saccostrea commercialis. - The Science of the Total Environment Vol. 122, pp. 301-314

BAUER, B.; FIORONI, P.; SCHULTE-OEHLMANN, U.; OEHLMANN, J.; KALBFUS, W. (1997): The use of Littorina littorea for tributyltin (TBT) effect monitoring - Results from the German TBT survey 1994/1995 and laboratory experiments. - Environmental Pollution Vol. 96, pp. 299-309

BAYERISCHES LANDESAMT FÜR WASSERWIRTSCHAFT (1995): Jahresbericht 1995. - München: Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft

BECKER VAN SLOOTEN, K.; TARRADELLAS, J. (1995): Organotins in Swiss Lakes after their Ban: Assessment of Water, Sediment and Dreissena polymorpha Contamination over a Four-Year Period. - Archives of Environmental Contamination and Toxicology Vol. 29 (3), pp. 384-392

BECKER, E. C.; BRINGEZU, S. (1992): Belastung von Binnengewässern durch biozide Organozinnverbindungen - Immissionen, Wirkungen, Qualitätsziele, Anwendungsverbote -. - Z. Wasser- Abwasser-Forsch. Bd. 25, S. 40-46

BENETT, R. F. (1996): Industrial manufacture and applications of tributyltin compounds. - In: DE MORA, S. J. (ed.): Tributyltin: case study of an environmental contaminant, pp. 21-61. Cambridge: University Press (Cambridge Environmental Chemistry Series, Vol. 8)

BERGER, H.-D.; SÖNNICHSEN, H.; WATERMANN, B. (1995): Pilotstudie: Erprobung von mechanischen Reinigungsverfahren auf biozidfreien Bootsbeschichtungen. - Hamburg: LimnoMar

BETTIN, C.; OEHLMANN, J.; STROBEN, E. (1996): TBT induced imposex in marine neogastropods is mediated by an increasing androgen level. - Helgoländer Meeresuntersuchungen Bd. 50 (3), S. 299-317

BOLT, K. J. (1996): Legislation and TBT: an European Point of View. - In: DIRECTORATE GENERAL FOR SHIPPING AND MARITIME AFFAIRS (DGSM) OF THE DUTCH MINISTRY OF TRANSPORT, PUBLIC WORKS AND WATER MANAGEMENT; ORGANOTIN ENVIRONMENTAL PROGRAM (ORTEP) ASSOCIATION (eds.): The Present Status of TBT-Copolymer Antifouling Paints, pp. 68-70. (Proceedings of the International One Day Symposium on Antifouling Paints for ocean-going Vessels, Den Haag)

BOSSELMANN, K. (1996): Environmental law and tributyltin in the environment. - In: DE MORA, S. J. (ed.): Tributyltin: case study of an environmental contaminant, pp. 237-263. Cambridge: University Press (Cambridge Environmental Chemistry Series, Vol. 8)

BRUMM-SCHOLZ, M.; FIORONI, P.; IDE, I.; LIEBE, S.; OEHLMANN, J.; STROBEN, E.; WATERMANN, B. (1994): Durch Organozinnverbindungen (TBT) aus Unterwasseranstrichen hervorgerufene Schäden bei der Strandschnecke (Littorina littorea). - In: LOZÁN, J. L.; RACHOR, E.; REISE, K.; V. WESTERNHAGEN, H.; LENZ, W. (Hrsg.): Warnsignale aus dem Wattenmeer - Wissenschaftliche Fakten., S. 159-163. Berlin: Blackwell Wissenschafts-Verlag

BRYAN, G. W.; GIBBS, P. E.; BURT, G. R.; HUMMERSTONE, L. G. (1987): The effects of tributyltin TBT accumulation on adult dog-whelks, Nucella lapillus: long term field and laboratory experiments. - Journal of the Marine Biological Society of the United Kingdom Vol. 67, pp. 525-544

BUNDESANSTALT FÜR GEWÄSSERKUNDE (BfG) (1997): Umlagerung von Baggergut aus den Häfen Hörnum/Sylt und Wittdün/Amrum ins Wattenmeer - Gefährdungsabschätzung.- Koblenz: BfG (Schriftenreihe der Bundesanstalt für Gewässerkunde 1051)

BUNDESANSTALT FÜR GEWÄSSERKUNDE (BfG) (Hrsg.; 1992): Handlungsanweisung für den Umgang mit Baggergut im Binnenland (HABAB-WSV). - Koblenz: BfG (Schriftenreihe der Bundesanstalt für Gewässerkunde 1070)

BUNDESANSTALT FÜR GEWÄSSERKUNDE (BfG) (Hrsg.; 1997): Handlungsanweisung Anwendung der Baggergutrichtlinien der OSLO- und der HELSINKI-Kommission in der Wasser- und Schiffahrtsverwaltung des Bundes (HABAK-WSV). - Koblenz: BfG (Schriftenreihe der Bundesanstalt für Gewässerkunde 700)

CAIN, K.; HYAMS, R. L.; GRIFFITHS, D. E. (1977): Studies on energy-linked reactions: inhibition of oxidative phosphorylation and energy-linked reactions by dibutyltin-dichloride. - Fed. Eur. Biochem. Soc. Lett. Vol. 82, pp. 23-28

CAMERON, P.; WEICHSEL, T.; FICK, A.; WATERMANN, B. (1998): TBT-Belastung der Küstensedimente in Nord- und Ostsee und ihre hormonellen Auswirkungen auf Meeresschnecken. - Frankfurt: Umweltstiftung WWF-Deutschland

CHAMP, M. A.; SELIGMAN, P. F. (1996): An Introduction to Organotin Compounds and their Use in Antifouling Coatings. - In: CHAMP, M. A.; SELIGMAN, P. (eds.): Organotin - Environmental Fate and Effects, pp. 1-25. London: Chapman & Hall

CHAMP, M. A.; SELIGMAN, P. F. (1996): Organotin - Environmental Fate and Effects. - London: Chapman & Hall

CHAMP, M. A.; WADE, T. L. (1996): Regulatory policies and Strategies for Organotin Compounds. - In: CHAMP, M. A.; SELIGMAN, P. F. (eds.): Organotin - Environmental Fate and Effects, pp. 56-94. London: Chapman & Hall

CHAU, Y. K.; MAGUIRE, R. J.; BROWN, M.; YANG, F.; BATCHELOR, S. P. (1997): Occurrence of Organotin Compounds in the Canadian Aquatic Environment Five Years after the Regulation of Antifouling Uses of Tributyltin. - Water Quality Research Journal of Canada Vol. 32 (3), pp. 453-521

CHAU, Y. K.; WONG, P. T. S.; BENGERT, G. A.; YAROMICH, J. (1989): Bioaccumulation of butyltin compounds by mussels in harbours. - Chem. Speciation. Biol. Avail. Vol. I, pp. 151-156

CLEARY, J. J. (1991): Organotin in the marine surface microlayer and sub-surface waters of south-west England: relation to toxicity thresholds and the UK environmental quality standard. - Marine Environmental Research Vol.32, pp. 213-222

CONSEIL EUROPEEN DES FEDERATIONS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE (CEFIC) (1991): Use of organotin compounds in antifouling paints. (Paper presented at 35th session of the Marine Environment Protection Committee, IMO, London, March 7-11)

DAHL, B.; BLANCK, H. (1996): Pollution-induced community tolerance (PICT) in periphyton communities established under tri-n-butyltin (TBT) stress in marine microcosms. - Aquatic Toxicology Vol. 34 (4), pp. 305-325

DAHL, B.; BLANCK, H. (1996): Toxic effects of the antifouling agent Irgarol 1051 on periphyton communities in coastal water microcosms. - Marine Pollution Bulletin Vol. 32 (4), pp. 342-350

DAVIES, I. M. (1992): TBT Imposex Survey of the North Sea - Progress Report April 1992 (Eigth Meeting of the North Sea Task Force, Mt. St. Michel, 19-22 Mai 1992)

DAVIES, I. M.; DRINKWATER, J.; MCKIES, J. C.; BALLS, P. (1987): Effects of the use of tributyl antifoulants in mariculture. - In: Proc. Int. Organotin Symp. Oceans '87, Halifax, Canada, Sep. 28-Oct. 1, 1987

DE MORA, S. J. (1996): The tributyltin debate: ocean transportation versus seafood harvesting. - In: DE MORA, S. J. (ed.): Tributyltin: case study of an environmental contaminant, pp. 1-20. Cambridge: University Press (Cambridge Environmental Chemistry Series, Vol. 8)

DE MORA, S. J. (1996): Tributyltin - case study of an environmental contaminant. - Cambridge: University Press

DE MORA, S. J.; STEWART, C.; PHILLIPS, D. (1995): Sources and rate of degradation of tri(n-butyl)tin in marine sediments near Auckland, New Zealand. - Marine Pollution Bulletin Vol. 30, pp. 50-57

DIRECTORATE-GENERAL FOR SHIPPING AND MARITIME AFFAIRS (DGSM) OF THE MINISTERY OF TRANSPORT, PUBLIC WORKS AND WATER MANAGEMENT (eds., 1996): The Present Status of TBT-Copolymer Antifouling Paints. (International One Day Symposium on Antifouling Paints for Ocean-going vessels, 21st February, Den Haag)

DIRKX, W. M. R.; VAN MOL, W. E.; VAN CLEUVENBERGEN, R. J. A.; ADAMS, F. C. (1989): Speciation of organotin compounds in water by gas chromatography/atomic absorption spectrometry. - Fresenius Z. Anal. Chem. Vol. 335, pp. 769-774

DIXON, T. (1989): Early response to TBT ban. - Marine Pollution Bulletin Vol. 20, pp. 2

DOUGLAS, E. W.; EVANS, S. M.; FRID, C. L. J.; HAWKINS, S. T.; MERCER, T. S.; SCOTT, C. L. (1993): Assessment of imposex in the dogwhelk Nucella lapillus (L.) and tributyltin along the northeast coast of England. - Invertebrate Reproduction and Development Vol. 24, pp. 243-248

DOWSON, P. H.; BUBB, J. M.; LESTER, J. N. (1992): Organotin distribution in sediments and waters of selected coast estuaries in the UK. - Marine Pollution Bulletin Vol. 24 (10), pp. 492-498

DOWSON, P. H.; BUBB, J. M.; LESTER, J. N. (1993): Temporal Distribution of Organotins in the Aquatic Environment: Five Years after the 1987 UK Retail Ban on TBT based Antifouling Paints. - Marine Pollution Bulletin Vol. 26 (9), pp. 487-493

DOWSON, P. H.; BUBB, J. M.; LESTER, J. N. (1994): The effectiveness of the 1987 Retail Ban on TBT-based antifouling paints in reducing butyltin concentrations in East Anglia, UK. - Chemosphere Vol. 28, pp. 905-910

ENVIRONMENTAL AGENCY OF JAPAN (EAJ) (1988): Outline of TBT compounds monitored in Japan. - Tokyo: EAJ (OECD Clearing House Project on Organotins)

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA) (1997): EPA Reports to Congress on Tributyltin Boat-Bottom Paint. - EPA Press Release, June 20, 1997

EVANS, S. M. (1996): The Use and Misuse of Imposex as a Biological Indicator of Tributyltin Contamination. - In: DIRECTORATE GENERAL FOR SHIPPING AND MARITIME AFFAIRS (DGSM) OF THE DUTCH MINISTRY OF TRANSPORT, PUBLIC WORKS AND WATER MANAGEMENT; ORGANOTIN ENVIRONMENTAL PROGRAM (ORTEP) ASSOCIATION (eds.): The Present Status of TBT-Copolymer Antifouling Paints. (International One Day Symposium on Antifouling Paints for Ocean-going vessels, 21st February, Den Haag)

EVANS, S. M.; HAWKINS, S. T.; PORTER, J.; SAMOSIR, A. M. (1994): Recovery of dogwhelk populations on the Isle of Cumbrae, Scotland, following legislation limiting the use of TBT as an antifoulant. - Marine Pollution Bulletin Vol. 28, pp. 15-17

EVANS, S. M.; HUTTON, A.; KENDALL, M. A.; SAMOSIR, A. M. (1991): Recovery in populations of dogwhelks Nucella lapillus (L.) suffering from imposex. - Marine Pollution Bulletin Vol. 22, pp. 331-333

FALBE, J.; REGITZ, M. (Hrsg.; 1992[9]): ROEMPP-Chemie-Lexikon. - Stuttgart: Thieme

FENT, K. (1996): Ecotoxicology of Organotin Compounds. - Critical Reviews in Toxicology Vol. 26 (1), pp. 1-117

FENT, K. (1996): Organotin compounds in municipal Wastewater and sewage sludge: contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences. - The Science of the Total Environment Vol. 185, pp. 151-159

FENT, K.; HUNN, J. (1991): Phenyltins in Water, Sediment and Biota of Freshwater Marinas. - Environmental Science & Technology Vol. 25 (5), pp. 956-963

FENT, K.; HUNN, J. (1995): Organotins in Freshwater Harbors and Rivers: Temporal Distribution, Annual Trends and Fate. - Environmental Toxicology and Chemistry Vol. 14 (7), pp. 1123-1132

FENT, K.; MÜLLER, M. D. (1991): Occurrence of organotins in municipal wastewater and sewage sludge and behavior in a treatment plant. - Evrionmental Science & Technology Bd. 25, pp. 489-493

FIORONI, P.; OEHLMANN, J.; STROBEN, E. (1991): The pseudohermaphroditism of prosobranchs: morphological aspects. - Zool. Anz. Bd. 226, S. 1-26

FISCHER, G. (1998): Tributylzinn (TBT): Belastung im Küstenbereich und in den Häfen - Problematik und Sachstand. - Bezirksregierung Weser-Ems: Interdisziplinärer Arbeitskreis Hafenbaggergut - Protokoll des Treffens am 11.3.1998, Anlage 2. Oldenburg: Bezirksregierung Weser-Ems

FREIE UND HANSESTADT HAMBURG, WIRTSCHAFTSBEHÖRDE, STROM- UND HAFENBAU (1996): Umlagerung von Baggergut aus dem Hamburger Hafen in der Tideelbe. - Hamburg: Strom- und Hafenbau (Ergebnisse aus dem Baggergutuntersuchungsprogramm Heft 7)

GABRIELIDES, G. P.; ALZIEU, C.; READMAN, J. W.; BACCI, E.; ABOUL DAHAB, O.; SALIHOGLU, I. (1990): MED POL Survey of organotins in the Mediterranean. - Marine Pollution Bulletin Vol. 21, pp. 233-237

GARCIA-ROMERO, B.; WADE, T. L.; SALATA, G. G.; BROOKS, J. M. (1993): Butyltin concentrations in oysters from the Gulf of Mexico from 1989 to 1991. - Environmental Pollution Vol. 81, pp. 103-111

GERIGK, U. (1998): Industrielle Anwendungen von Organozinnverbindungen. - Vortrag auf dem 8. Chemischen Kolloquium der Bundesanstalt für Gewässerkunde "Vorkommen und Gefährdungspotential von zinnorganischen Verbindungen", Koblenz, 16. Juni 1998

GIBBS, P. E.; BRYAN, G. W. (1987): TBT paints and the demise of the dogwhelk Nucella lapillus, Gastropoda. - Proceedings of the Organotin Symposium, Oceans '87 Conference, Halifax, Nova Scotia, Canada, Sept. 28-Oct. 1, Vol. 4, pp. 1482-1487

GIBBS, P. E.; BRYAN, G. W. (1996): Reproductive failure in the gastropod Nucella lapillus associated with imposex caused by tributyltin pollution: A review. - In: CHAMP, M. A.; SELIGMAN, P. F. (eds.): Organotin - Environmental Fate and Effects, pp. 259-280. London: Chapman & Hall

GILLETT, L. (1997): What comes after TBT?. - (Internet)

GOLCHERT, H.-J. (1993): Ökonomische Notwendigkeit für den Einsatz von Antifoulingbeschichtungen auf seegehenden Schiffen. - In: SCHUTZGEMEINSCHAFT DEUTSCHE NORDSEEKÜSTE E. V. (Hrsg.): Antifouling im Meer - Gefahren durch Schiffsanstriche, S. 14-39. Leck: Clausen & Bosse ((Schriftenreihe der Schutzgemeinschaft Deutsche Nordseeküste e. V. Bd. 2)

GOLDBERG, E. D. (1986): TBT: an environmental dilemma. - Environment Vol. 28, pp. 17-44

HAAK, P. W. (1996): Antifouling Systems, Current Status and Development. - In: DIRECTORATE GENERAL FOR SHIPPING AND MARITIME AFFAIRS (DGSM) OF THE DUTCH MINISTRY OF TRANSPORT, PUBLIC WORKS AND WATER MANAGEMENT; ORGANOTIN ENVIRONMENTAL PROGRAM (ORTEP) ASSOCIATION (eds.): The Present Status of TBT-Copolymer Antifouling Paints, pp. 9-16. (Proceedings of the International One Day Symposium on Antifouling Paints for ocean-going Vessels, Den Haag)

HALL, L. W. JR.; BUSHONG, S. J.; JOHNSON, W. E.; HALL, W. S. (1988): Spatial and temporal distribution of butyltin compounds in a northern Chesapeake Bay marina and river system. - Environ. Monitor. Assess. Vol. 10, pp. 229-244

HALL, L. W.; BUSHONG, S. J. (1996): A Review of Acute Effects of Tributyltin compounds on Aquatic Biota. - CHAMP, M. A.; SELIGMAN, P. F. (eds.): Organotin - Environmental Fate and Effects, pp. 157-190

HARAZONO, A.; EMA, M.; OGAWA, Y. (1996): Pre-implantation embryonic loss induced by tributyltin chloride in rats. - Toxicology Letters Vol. 89 (3), pp. 185-190

HARDING, M. J. C.; RODGER, G. K.; DAVIES, I. M.; MOORE, J. J. (1997): Partial Recovery of the Dogwhelk (Nucella lapillus) in Sullom Voe, Shetland, from Tributyltin Contamination. - Marine Environmental Research Vol. 44 (3), pp. 285-304

HARRIS, J. R. W.; CLEARY, J. J. (1987): Particle-water partitioning and organotin dispersal in an estuary. - Proceedings of the Organotin Symposium Oceans '87 Vol. 4, pp. 1370-1374

HARRIS, J. R. W.; CLEARY, J. J.; VALKIRS, A. O. (1996): Particle-Water Partitioning and the Role of Sediments as a Sink and Secondary Source of TBT. - In: CHAMP, M. A.; SELIGMAN, P. F.: Organotin - Environmental Fate and Effects, pp. 459-473. London: Chapman & Hall

HATTORI, Y.; KOBAYASHI, A.; TAKEMOTO, S.; TAKAMI, K.; KUGE, Y.; SUGIMAE, A.; NAKAMOTO, M. (1984): Detrmination of trialkyltin, dialkyltin and triphenyltin compounds in environmental water and sediments. - J. Chromatogr. Vol 315, pp. 341-349

HEEMKEN, O.; THEOBALD, N.; STACHEL, B. (1998): Verteilung von organischen Kontaminanten zwischen wässriger und partikulärer Phase in der Elbe und der Deutschen Bucht. - Hamburg: Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe

HER MAJESTY'S INSPECTORATE OF POLLUTION (eds., 1995): Chief Inspector's Guidance to Inspectors: The application or removal of tributyltin or triphenyltin coatings at shipyards or boatyards. - London: HMSO (Environmental Protection Act 1990, Process Guidance Note IPR 6/1)

HERTEL, W. (1994): Praxis und Möglichkeiten des Bewuchsschutzes bei Sportbooten. - DEUTSCHER SEGLER-VERBAND (Hrsg.): Tagung Segeln und Umwelt, S. 6-7, Hamburg: Deutscher Segler-Verband

HIGASHIYAMA, T.; SHIRAISHI, H.; OTSUKI, A.; HASHIMOTO, S. (1991): Concentrations of organotin compounds in blue mussels from the wharves of Tokyo bay. - Marine Pollution Bulletin Vol. 22 (12), pp. 585-587

HIS, E. (1996): Embryogenesis and larval development in Crassostrea gigas: Experimental data and field observations on the effect of tributyltin compounds. - In: CHAMP, M. A.; SELIGMAN, P. F. (eds.): Organotin - Environmental Fate and Effects, pp. 239-258. London: Chapman & Hall

HORIGUCHI, T.; SHIRAISHI, H.; SHIMIZU, M.; MORITA, M. (1997): Effects of triphenyltin chloride and five other organotin compounds on the development of imposex in the rock shell, Thais clavigera. - Environmental Pollution Vol. 95 (1), pp. 85-91

INTERNATIONALE KOMMISSION ZUM SCHUTZ DER ELBE (IKSE) (Hrsg.; 1995): Bestandsaufnahme von bedeutenden punktuellen kommunalen und industriellen Einleitungen von prioritären Stoffen im Einzugsgebiet der Elbe. - Magdeburg: IKSE

JANTZEN, E.; KUBALLA, J.; WILKEN, R.-D. (1993): Muster zinnorganischer Verbindungen in der Elbe. - Vom Wasser Bd. 80, S. 245-252

JANTZEN, E.; WILKEN, R.-D. (1991): Zinnorganische Verbindungen in Hafensedimenten - Analytik und Beurteilung. - Vom Wasser Bd. 76, S. 1-11

KAISER, T.; FROST, M. (1998): Evaluierung von Stoffkreisläufen und bisher wenig beachteten Stoffeinträgen in Böden mit möglichen längerfristigen Gefährdungspotentialen - Entwurf zum Abschlußbericht. - UBA-Forschungsvorhaben 207 01 036, 91007-2/32, Berlin: UBA

KALBFUS, DR. W.; ZELLNER, A.; FREY, S.; STANNER, E. (1991): Gewässergefährdung durch organozinnhaltige Antifouling-Anstriche. - Berlin: Umweltbundesamt (UBA-Texte 44/91)

KALBFUS, W.; ZELLNER, A.; FREY, S.; KNORR, T. (1995): Erfassung histopathologischer Effekte von Organozinnverbindungen auf marine Mollusken und Prüfung ihrer Verwendbarkeit für ein zukünftiges biologisches Effektmonitorings - Analytik von Organozinnverbindungen in Wasser, Sediment und Mollusken – Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Forschungsvorhaben 102 40 303/02

KARICKHOFF, S. W.; BROWN, D. S.; SCOTT, T. A. (1979): Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. - Water Research Vol. 13, pp. 241-248

KARICKHOFF, S. W.; MORRIS, K. R. (1985): Sorption dynamics of hydrophobic pollutants in sediment suspensions. - Environmental Science & Technology Vol. 4, pp 469-479

KING, N.; MILLER, M.; DE MORA, S. J. (1989): Tributyl tin levels for sea water, sediment and selected marine species in coastal Northland and Auckland, New Zealand. - New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research Vol. 23, pp. 287-294

KLEIN, R.; PAULUS, M. (1995): Richtlinie zur Probenahme und Probenbearbeitung: Brassen (Abramis brama). - Saarbrücken: Institut für Biogeographie, Universität des Saarlandes

KREBS, F.; NEHRING, S. (1997): Ökotoxikologische Gefahrenabschätzung von mit TBT belasteten Sedimenten und TBT-Auswirkungen. - Bundesanstalt für Gewässerkunde (Hrsg.): Umlagerung von Baggergut aus den Häfen Hörnum/Sylt und Wittdün/Amrum ins Wattenmeer - Gefährdungsabschätzung, Anlage 13. Koblenz: BfG (BfG-1051)

KRINITZ, J.; LÜSCHOW, R.; REINCKE, H.; STACHEL, B. (1998): Organozinngehalte in schwebstoffbürtigen Sedimenten und unterschiedlichen Biotaproben der Elbe und Elbenebenflüsse. 8. Magdeburger Gewässerschutzseminar vom 20. bis 23. Oktober 1998 in Karlsbad (CR)

KUBALLA, J. (1994): Einträge und Anwendungen von toxischen Organozinnverbindungen. - Lozán, J. L.; Rachor, E.; Reise, K.; v. Westernhagen, H.; Lenz, W. (Hrsg.): Warnsignale aus dem Wattenmeer - Wissenschaftliche Fakten., S. 42-44. Berlin: Blackwell Wissenschafts-Verlag

KUBALLA, J. (1997): Speziesanalytik von zinnorganischen Verbindungen zur Aufklärung ihrer Biopfade in der aquatischen Umwelt. - Geesthacht: GKSS (GKSS-Berichte Bd. 97/E/31)

LABOR FÜR LIMNISCHE, MARINE FORSCHUNG UND VERGLEICHENDE PATHOLOGIE (LimnoMar, Hrsg.) (1998): Produktliste für bewuchshemmende Unterwasseranstriche und Antifoulingfarben für die Saison 1998. - Hamburg: LimnoMar

LANGSTON, W. J.; BRYAN, G. W.; BURT, G. R.; GIBBS, P. E. (1990): Assessing the impact of tin and TBT in estuaries and coastal regions. - Functional Ecology Vol. 4, pp. 433-443

LANGSTON, W. J.; BURT, G. R. (1991): Bioavailability and Effects of Sediment-Bound TBT in Deposit-Feeding Clams, Scrobicularia plana. - Marine Environmental Research Vol. 32, pp. 61-77

LANGSTON, W. J.; POPE, N. D. (1995): Determinants of TBT Adsorption and Desorption in Estuarine Sediments. - Marine Pollution Bulletin Vol. 31 (1-3), pp. 32-43

LAUGHLIN, R. B. (1996): Bioaccumulation of TBT by Aquatic Organisms. - In: Champ, M. A.; Seligman, P. F. (Hrsg.): Organotin - Environmental Fate and Effects, S. 331-355. London: Chapman & Hall

LAUGHLIN, R. B. JR.; THAIN, J.; DAVIDSON, B.; VALKIRS, A. O.; NEWTON, F. C. (1996): Experimental studies of chronic toxicity of tributyltin compounds. - In: CHAMP, M. A.; SELIGMAN, P. F. (eds.): Organotin - Environmental Fate and Effects, pp. 191-217. London: Chapman & Hall

LAUGHLIN, R. B.; FRENCH, W. J.; GUARD, H. E. (1986): Accumulation of bis tributyltin oxide by the marine mussel Mytilus edulis. - Environmental Science and Technology Vol. 20 (9), pp. 884-890

LINDEN, E.; BENGTSSON, B. E.; SVANBERG, O.; SUNSTROM, G. (1979): The acute toxicity of 78 chemical and pesticide formulations against two brackish water organisms, the bleak, Albumus albunus and the harpacticoid, Nitocra spinipes. - Chemosphere Vol. 11, pp. 843-851

LIU, L. L.; SUEN, I. J. (1996): Organotins promoting the development of imposex in the oyster drill Thais clavigera. - Journal of the Fisheries Society of Taiwan Vol. 23 (2), pp. 149-154

LOZÁN, J. L.; RACHOR, E.; REISE, K.; V. WESTERNHAGEN, H.; LENZ, W. (Hrsg., 1994): Warnsignale aus dem Wattenmeer - Wissenschaftliche Fakten. - Berlin: Blackwell Wissenschafts-Verlag

LÜSCHOW, R. (1996): Entwicklung der Metallgehalte in Sedimenten der Tideelbe 1979-1994. - Hamburg: Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe

LYE, C.; TÖRNQUIST, L.; DEBOURG, C.; JOHNSON, A.; UNGER, C. (1995): Swedish risk assessment of antifouling products: pleasure boats and commercial vessels. - In: MUNAWAR, M.; LUOTOLA, M. (Hrsg.): The contaminants in the nordic ecosystem: Dynamics, processes and fate., pp. 33-38. Amsterdam: SPB Academic

MAAß, V.; SCHMIDT, C.; LÜSCHOW, R.; LEITZ, T. (1997): Sedimentuntersuchungen im Hamburger Hafen 1994/95. - Hamburg: Wirtschaftsbehörde, Strom- und Hafenbau (Ergebnisse aus dem Baggergutuntersuchungsprogramm H. 6)

MAGUIRE, R. J. (1996): The occurrence, fate and toxicity of tributyltin and its degradation products in fresh water environment. - In: DE MORA, S. J. (ed.): Tributyltin: case study of an environmental contaminant, pp. 94-138. Cambridge: University Press (Cambridge Environmental Chemistry Series, Vol. 8)

MAGUIRE, R. J.; CHAU, Y. K.; BENGERT, G. A.; HALE, E. J.; WONG, P. T. S.; KRAMAR, O. (1982): Occurrence of organotin compounds in Ontario lakes and rivers. - Environmental Science & Technology Vol. 16, pp. 698-702

MAGUIRE, R. J.; TKACZ, R. J.; CHAU, Y. K.; BENGERT, G. A.; WONG, P. T. S. (1986): Occurrence of Organotin Compounds in Water and Sediment in Canada. - Chemosphere Vol. 15, pp. 253-274

MAGUIRE, R. J.; TKACZ, R. J.; SARTOR, D. L. (1985): Butyltin species and inorganic tin in water and sediment of the Detroit and St. Clair Rivers. - J. Great Lakes Res. Vol. 11, pp. 320-327

MAGUIRE, R. J.; WONG, P. T. S.; RHAMEY, J. S. (1984): Accumulation and metabolism of tri-n-butyltin cation by a green alga, Ankistrodesmus falcatus. - Can. J. Fish. Aquat. Sci. Vol. 41, pp. 537-540

MATTHIESSEN, P.; GIBBS, P. E. (1998): Critical appraisal of the evidence for tributyltin-mediated endocrine disruption in mollusks. - Environ. Toxicol. Chem. Vol. 17, pp. 37-43

MENSINK, B. P.; TEN-HALLERS-TJABBES, C. C.; KRALT, J.; FRERIKS, I. L.; BOON, J. P. (1996): Assessment of imposex in the common whelk, Buccinum undatum (L.), from the Eastern Scheldt, The Netherlands. - Marine Environmental Research Vol. 41 (4), pp. 315-325

MILNE, A. (1996): The Costs and Benefits of Tributyltin and Alternative Antifoulants. - In: DIRECTORATE GENERAL FOR SHIPPING AND MARITIME AFFAIRS (DGSM) OF THE DUTCH MINISTRY OF TRANSPORT, PUBLIC WORKS AND WATER MANAGEMENT; ORGANOTIN ENVIRONMENTAL PROGRAM (ORTEP) ASSOCIATION (eds.): The Present Status of TBT-Copolymer Antifouling Paints. (International One Day Symposium on Antifouling Paints for Ocean-going vessels, 21st February, Den Haag)

MINCHIN, D.; DUGGAN, C. B.; KING, W. (1987): Possible effects of organotins on scallop recruitment. - Marine Pollution Bulletin Vol. 18, pp.604-608

MINCHIN, D.; OEHLMANN, J.;DUGGAN, C. B.; STROBEN, E.; KEATINGE, M. (1995): Marine TBT antifouling contamination in Ireland, following legislation in 1987. - Marine Pollution Bulletin Vol. 30, pp. 633-639

MÜLLER, M. D. (1984): Tributyltin detection at trace levels in water and sediments using GC with flame photometric detection and GC-MS. - Fresenius Z. Anal. Chem. Vol. 317, pp. 32-36

OEHLMANN, J.; BETTIN, C. (1996): TBT-induced imposex and the role of steroids in marine snails. - Malacol. Rev. Suppl. 6 (Molluscan Reproduction), pp. 157-161

OEHLMANN, J.; IDE, I.; BAUER, B.; WATERMAN, B.; SCHULTE-OEHLMANN; LIEBE, S.; FIORONI, P. (1996): Durchführung eines zukünftigen biologischen TBT-Effektmonitorings unter Verwendung der untersuchten Arten. - Forschungsbericht 102 40 303/01, Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit

OEHLMANN, J.; FIORONI, P.; STROBEN, E.; MARKERT, B. (1996): Tributyltin (TBT) effects on *Ocinebrina aciculata* (Gastropoda: Muricidae): imposex development, sterilization, sex change and population decline. - Science of the Total Environment Vol. 188, pp. 205-223

OEHLMANN, J.; SCHULTE-OEHLMANN, U.; FIORONI, P.; MARKERT, B. (1997): Einsatz TBT-induzierter Pathomorphosen bei Schnecken aus der Nord- und Ostsee zum biologischen Effektmonitoring. - BUNDESAMT FÜR SEESCHIFFAHRT UND HYDROGRAPHIE (Hrsg.): Aktuelle Probleme der Meeresumwelt - 7. Wissenschaftliches Symposium: Kurzfassung der Vorträge. - Bundesamt für Seeschiffahrt und Hydrographie

OEHLMANN, J.; SCHULTE-OEHLMANN, U.; LEFFLER, U. S.; BAUER, B.; FIORONI, P.; OETKEN, M.; KAYSER, G.; KORHAMMER, S.; MARKERT, B. (1996): Umweltchemikalien mit hormonähnlicher Wirkung im Wasser -eine Gefahr für die Fortpflanzungsfähigkeit von Mensch und Tier. - IHI-Schriften 2, S. 31-40

OEHLMANN, J.; STROBEN, E.; FIORONI, P. (1992): The rough tingle Ocenebra erinacea (Neogastropoda: Muricidae): an exhibitor of imposex in comparison to Nucella lapillus.. - Helgoländer Meeresuntersuchungen Bd. 46, S. 311-328

OEHLMANN, J.; STROBEN, E.; SCHULTE-OEHLMANN, U.; BAUER, B.; FIORONI, P.; MARKERT, B. (1996): Tributyl biomonitoring using prosobranchs as sentinel organisms. - Fresenius Journal of Analytical Chemistry Vol. 354, pp. 540-545

PARK, Y. S. (1997): Corrosion Prevention/Anti-Fouling Coating. Product Development. - ONR Asian Office

PLUTA, H.-J.; KNIE, J.; LESCHBER, R. (1994): Biomonitore in der Gewässerüberwachung. - Stuttgart, Jena, New York: Gustav Fischer Verlag (Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene Bd. 93)

QUEVAUVILLER, P.; LAVIGNE, R.; PINEL, R.; ASTRUC, M. (1989): Organotins in sediments and mussels from the Sado estuarine system (Portugal). - Environ. Pollut. Vol. 57, pp. 149-166

QUEVAUVILLER, PH.; DONARD, O. F. X.; ETCHEBER, H. (1994): Butyltin distribution in a sediment core from Arcachon Harbour (France). - Environmental Pollution Vol. 84, pp. 89-92

RITSEMA, R. (1994): Dissolved butyltins in marine waters of the Netherlands three years after the ban. - Applied Organometallic Chemistry Vol. 8, pp. 5-10

RUIZ, J. M.; BACHELET, G.; CAUMETTE, P.; DONARD, O. F. X. (1996): Three decades of tributyltin in the coastal environment with emphasis on Arcachon Bay, France. - Environmental Pollution Vol. 93 (2), pp. 195-203

RUIZ, J. M.; BRYAN, G. W.; GIBBS, P. E. (1994): Bioassaying the toxicity of tributyltin/TBT-polluted sediment to spat of the bivalve Scrobicularia plana. - Marine Ecology Progress Series Vol. 113, pp. 119-130

SADIKI, A. I.; WILLIAMS, D. T.; CARRIER, R.; THOMAS, B. (1996): Pilot study on the contamination of drinking water by organotin compounds from PVC materials. - Chemosphere Vol. 32 (12), pp. 2389-2398

SALAZAR, M. H.; SALAZAR, S. M. (1996): Mussels as Bioindicators: Effects of TBT on survival, bioaccumulation and growth under natural conditions. - In: CHAMP, M. A.; SELIGMAN, P. F. (Hrsg.): Organotin - Environmental Fate and Effects, S. 305-330. London: Chapman & Hall

SARRADIN, P. M.; ASTRUC, A.; DESAUZIERS, V.; PINEL, R.; ASTRUC, M. (1991): Butyltin pollution in surface sediments of Arcachon Bay after ten years of restricted use of TBT-based paints. - Environmental Technology Vol. 12, pp. 537-543

SARRADIN, P. M.; ASTRUC, A.; SABRIER, R.; ASTRUC, M. (1994): Survey of butyltin compounds in Arcachon Bay sediments. - Marine Pollution Bulletin Vol. 28 (10), pp. 621-628

SCHEBEK, L.; ANDREAE, M. O.; TOBSCHALL, H. J. (1991): Methyl- and Butyltin Compounds in Water and Sediments of the Rhine River. - Environmental Science & Technology Vol. 25 (5), pp. 871-878

SCHMIDT, CLAUDIA (1995): Vorstellung verschiedener Sediment- und Baggergutbewertungskonzepte sowie Einordnung der Hamburger Sedimentqualität anhand der Referenzbeprobungen der Jahre 1991-1993. - Hamburg: Wirtschaftsbehörde der Freien und Hansestadt Hamburg, Strom- und Hafenbau

SCHNAACK, W.; JOHN, T. (1995): Untersuchungen zum Vorkommen von ausgewählten organischen Schadstoffen in Klärschlämmen und deren ökologische Bewertung bei der Aufbringung von Klärschlamm auf Böden sowie Ableitung von Empfehlungen für Normwerte. - Potsdam: Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Abteilung Biochemische Ökotoxikologie (Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben A8-11/93)

SCHULTE-OEHLMANN, U. (1997): Fortpflanzungsstörungen bei Süß- und Brackwasserschnecken - Einfluß der Umweltchemikalie Tributylzinn. - Wissenschaft & Technik Verlag

SCHULTE-OEHLMANN, U.; STROBEN, E.; FIORONI, P.; OEHLMANN, J. (1996): Beeinträchtigung der Reproduktionsfähigkeit limnischer Vorderkiemerschnecken durch das Biozid Tributylzinn (TBT). - In: LOZÁN, J. L.; KAUSCH, H. (Hrsg.): Warnsignale aus Flüssen und Ästuaren - Wissenschaftliche Fakten., S. 249-255. Berlin: Parey Buchverlag

SCOTT, B. F.; CHAU, Y. K.; RAIS-FIROUZ, A. (1991): Determination of butyltin species by GC/atomic emission spectroscopy. - Appl. Organometal. Chem. Vol. 5, pp. 151-157

SELIGMAN, P. F.; ADEMA, C. M.; GROVHOUG, J.; FRANSHAM, R. L.; VALKIRS, A. O.; STALLARD, M. O.; STANG, P. M. (1996): Environmental Loading of Tributyltin from Drydocks and Ship Hulls. - In: CHAMP, M. A.; SELIGMAN, P. F.(eds.): Organotin - Environmental Fate and Effects, S. 406-427. London: Chapman & Hall

SELIGMAN, P. F.; MAGUIRE, R. J.; LEE, R. F.; HINGA, K. R.; VALKIRS, A. O.; STANG, P. M. (1996): Persistence and Fate of Tributyltin in Aquatic Ecosystems. - In: CHAMP, M. A.; SELIGMAN, P. F. (eds.): Organotin - Environmental Fate and Effects, S. 430 - 457. London: Chapman & Hall

SHAWKY, S. (1996): Zinn-Speziation in ausgewählten Umweltproben. - Jülich: Forschungszentrum Jülich (Berichte des Forschungszentrums Jülich 3254, D61)

SHORT, J. W.; THROWER, F. P. (1986): Tri-n-butyltin caused mortality of chinook salmon, Oncorhyncus tshawytscha on transfer to a TBT-treated marine net pen. - Proceedings of the Organotin Symposium, Oceans '86 Conference, Washington, Sept. 23-25, Vol. 4, pp. 1202-1205

SIMON, M. (1997): Belastungsschwerpunkte im Einzugsgebiet der Elbe im Überblick und Empfehlungen für Sanierungsprioritäten auf deutscher und tschechischer Seite. - Internationale Kommission zum Schutz der Elbe: Bewertung der Ergebnisse aus der Elbe-Schadstofforschung, IKSE-Workshop. Magdeburg: IKSE

SMITH, P. J. (1996): Selective decline in imposex levels in the dogwhelk Lepsiella scobina following a ban on the use of TBT antifoulants in New Zealand. - Marine Pollution Bulletin Vol. 32 (4), pp. 362-365

STÄB, J. A.; FRENAY, M.; FRERICKS, I. L.; BRINKMANN, U. A. TH.; COFINO, W. P. (1995): Survey of nine organotin compounds in the netherlands using the zebra mussel (Dreissena polymorpha) as biomonitor. - Environmental Toxicology & Chemistry Vol. 14 (12), pp. 2023-2032

STÄB, J. A.; TRAAS, T. P.; STROOMBERG, G.; VAN KESTEREN, J.; LEONARDS, P.; VAN HATTUM, B.; BRINKMANN, U. A. TH.; COFINO, W. P. (1996): Determination of Organotin Compounds in the Foodweb of a Shallow Freshwater Lake in the Netherlands. - Archives of Environmental Contamination and Toxicology Vol. 31, pp. 319-328

STACHEL, B. (1998): Umlagerung von Baggergut aus den Häfen Cuxhaven und Bützfleth - Fachliche Stellungnahme zur Untersuchungsreihe 1997. - Hamburg: Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe

STACHEL, B.; REINCKE, H.; KUBALLA, J.; JANTZEN, E.; HEMPEL, M. (1996): Bioakkumulation von Organozinnspezies in Elbe-Brassen. - Postertext

STANG, P. M.; GOLDBERG, E. D. (1989): Butyltins in California river and lake marina waters. - Appl. Organometal. Chem. Vol. 3, pp. 183-187

STANG, P. M.; SELIGMAN, P. F. (1987): In situ adsorption and desorption of butyltin compounds from Pearl Harbor, Hawaii, sediment. - Proceedings of the Oceans '86 Organotin Symposium, Vol. 4, pp. 1386-1391

STEFFEN, D. (1993): Die Belastung der niedersächsischen Fließgewässer mit Schwermetallen und organischen Problemstoffen - Sedimentuntersuchungen im Zeitraum von 1986 bis 1992. - Hannover: Niedersächsisches Landesamt für Ökologie

STEFFEN, D. (1998): Zinnorganische Verbindungen in Sedimenten niedersächsischer Oberflächengewässer. - Vortrag auf dem 8. Chemischen Kolloquium der Bundesanstalt für Gewässerkunde "Vorkommen und Gefährdungspotential von zinnorganischen Verbindungen", Koblenz, 16. Juni 1998

STEWART, C. (1996): The efficacy of legislation in controlling tributyltin in the marine environment. - In: DE MORA, S. J. (ed.): Tributyltin: case study of an environmental contaminant, pp. 264-297. Cambridge: University Press (Cambridge Environmental Chemistry Series, Vol. 8)

STEWART, C.; DE MORA, S. J. (1992): Elevated tri(n-butyl)tin concentrations in shellfish and sediments from Suva Harbour, Fiji. - Applied Organometallic Chemistry Vol. 6, pp. 507-512

STROBEN, E.; OEHLMANN, J.; FIORONI, P. (1992): The morphological expression of imposex in Hinia reticulata (Gastropoda: Buccinidae): a potential biological indicator of tributyltin pollution. - Marine Biology Vol. 113, pp. 625-636

STRONKHORST, J. (1996): TBT Contamination and Toxicity of Sediments: a persistent Problem. - In: DIRECTORATE GENERAL FOR SHIPPING AND MARITIME AFFAIRS (DGSM) OF THE DUTCH MINISTRY OF TRANSPORT, PUBLIC WORKS AND WATER MANAGEMENT; ORGANOTIN ENVIRONMENTAL PROGRAM (ORTEP) ASSOCIATION (eds.): The Present Status of TBT-Copolymer Antifouling Paints. (International One Day Symposium on Antifouling Paints for Ocean-going vessels, 21st February, Den Haag)

SWAIN, G. W.; SCHULTZ, M. P. (1996): The testing and evaluation of non-toxic antifouling coatings. - Biofouling Vol. 10 (1-3), pp. 187-198

TAS, J. W.; KEIZER, A.; OPPERHUIZEN, A. (1996): Bioaccumulation and lethal body burden of four organotin compounds. - Bull. Environ. Contam. Toxicol. Vol. 57, pp. 146-154

TEICHGRÄBER, K. (1995): Mikrobieller Abbau von zinnorganischen Verbindungen durch Mischkulturen aus Belebtschlammbakterien. - Geesthacht: GKSS (GKSS-Berichte Bd. 95/E/45)

TEN HALLERS-TJABBES, C. C.; MENSINK, B. P.; VAN HATTUM, B.; BOON, J. P. (1996): Impact of Traditional Antifouling in Open Sea, Risk and Ecological Consequences. - In: DIRECTORATE GENERAL FOR SHIPPING AND MARITIME AFFAIRS (DGSM) OF THE DUTCH MINISTRY OF TRANSPORT, PUBLIC WORKS AND WATER MANAGEMENT; ORGANOTIN ENVIRONMENTAL PROGRAM (ORTEP) ASSOCIATION (eds.): The Present Status of TBT-Copolymer Antifouling Paints. (International One Day Symposium on Antifouling Paints for Ocean-going vessels, 21st February, Den Haag)

TESTER, M.; ELLIS, D. V.; THOMPSON, J. A. J. (1996): Neogastropod imposex for monitoring recovery from marine TBT contamination. - Environmental Toxicology and Chemistry Vol. 15 (4), pp. 560-567

THOMPSON, J. A. J.; SHEFFER, M. G.; PIERCE, R. C.; CHAU, Y. K.; COONEY, J. J.; CULLEN, W. R.; MAGUIRE, R. J. (1985): Organotin Compounds in the Aquatic Environment: Scientific Criteria for Assessing their Effects on Environmental Quality. - Environmental Secretariat Publication NRCC 22494, Ottawa: National Research Council of Canada, NRCC Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, Subcommittee on Water

TOLOSA, I.; READMAN, J. W.; BLAEVOET, A.; GHILINI, S.; BARTOCCI, J.; HORVAT, M. (1996): Contamination of Mediterranean (Cote d'Azur) coastal waters by organotins and Irgarol 1051 used in antifouling paints. - Marine Pollution Bulletin Vol. 32 (4), pp. 335-341

UHLER, A. D.; DURELL, G. S.; STEINHAUER, W. G.; SPELLACY, A. M. (1993): Tributyltin levels in bivalve molluscs from the east and west coast of the United States: results from the 1988-1990 national status and trends mussel watch project. - Environmental Technology and Chemistry Vol. 12, pp. 139-153

UMWELTBEHÖRDE DER FREIEN UND HANSESTADT HAMBURG (Hrsg.; 1996): Wassergütemeßnetz Hamburg - Biologisches Frühwarnsystem, Elbe und Nebengewässer: Jahresbericht 1995 und September bis Dezember 1995. - Nr. 1/96, Hamburg: Umweltbehörde

UMWELTBEHÖRDE DER FREIEN UND HANSESTADT HAMBURG (Hrsg.; 1998): Endokrin wirksame Stoffe und andere Schadstoffe in Fischen aus Hamburger Gewässern (Elbe, Hafen und innerstädtische Gewässer) - Hamburg: Umweltbehörde (Hamburger Umweltberichte 55/98)

UNEP (1989): Bibliography on marine pollution by organotin compounds. - Athens: UNEP (MAP Technical Reports Series No. 35)

UNGER, M. A.; HUGGETT, R. J.; MACINTYRE, W. G. (1996): Sorption Behavior of Tributyltin. - In: CHAMP, M. A.; SELIGMAN, P. F. (eds.): Organotin - Environmental Fate and Effects, pp. 475-483. London: Chapman & Hall

VALKIRS, A. O.; DAVIDSON, B. M.; KEAR, L. L.; FRANSHAM, R. L.; ZIRINO, A. R. (1994): Environmental Effects from In-Water Hull Cleaning of Ablative Copper Antifouling Coatings. - NRaD Technical Dokument Vol. 2662

VALKIRS, A. O.; DAVIDSON, B.; KEAR, L. L.; FRANSHAM, R. L. (1991): Long-Term Monitoring of Tributyltin in San Diego Bay, California. - Marine Environmental Research Vol. 32, pp. 151-167

VERBAND DEUTSCHER REEDER (Hrsg., 1996): Anmerkungen des Verbandes Deutscher Reeder (VDR) zum Sachthema TBT-haltige Antifoulingfarben und Seeschiffahrt". - Hamburg: VDR

WADE, T. L.; GARCIA-ROMERO, B.; BROOKS, J. M. (1990): Butyltins in Sediments and Bivalves from U. S. Coastal Areas. - Chemosphere Vol. 20, pp. 647-662

WADE, T. L.; GARCIA-ROMERO, B.; BROOKS, J. M. (1991): Oysters as biomonitors in the Gulf of Mexico. - Marine Environmental Research Vol. 32, pp. 233-241

WAITE, M. E.; EVANS, K. E.; THAIN, J. E.; WALDOCK, M. J. (1989): Organotin concentrations in the rivers Bure and Yare, Norfolk Broads, England. - Appl. Organometal. Chem. Vol. 3, pp. 383-391

WAITE, M. E.; WALDOCK, M. J.; THAIN, J. E.; SMITH, D. J.; MILTON, S. M. (1991): Reductions in TBT concentrations in UK estuaries following legislation in 1986 and 1987. - Environmental Research Vol. 32, pp. 89-111

WALDOCK, M. J.; THAIN, J. E.; WAITE, M. E. (1996): An assessment of the value of shell thickening in Crassostrea gigas as an indicator of exposure to tributyltin. - In: Champ, M. A.; Seligman, P. F. (eds.): Organotin - Environmental Fate and Effects, pp. 219-237. London: Chapman & Hall

WALKER, I. (1997): Non Toxic Fouling Control Systems. - PCE, Den Haag (Internet)

WASSERGÜTESTELLE ELBE (Hrsg., 1993): Schadstoffüberwachung der Elbe bei Schnackenburg mit der Dreikantmuschel - Aktives Biomonitoring 1990-1991. - Hamburg: Wassergütestelle Elbe/ARGE ELBE

WATERMANN, B. (1993): Antifoulingrückstände in Wasser und Sediment. - SCHUTZGEMEINSCHAFT DEUTSCHE NORDSEEKÜSTE E. V. (Hrsg.): Antifouling im Meer - Gefahren durch Schiffsanstriche, S. 47-57. Leck: Clausen & Bosse (Schriftenreihe der Schutzgemeinschaft Deutsche Nordseeküste e. V. Bd. 2,)

WATERMANN, B. (1994): Neue Erkenntnisse in der Antifouling-Forschung. - Deutscher Segler-Verband (Hrsg.): Tagung "Segeln und Umwelt", S. 8-10. Hamburg: Deutscher Segler-Verband

WATERMANN, B. (1997): Novel Antifouling Techniques - Present and Future. - Deutsche Hydrographische Zeitschrift Suppl. 7, pp. 99-105

WATERMANN, B.; SCHACHT, V.; PETERS, N. (1990): Effektivität und Notwendigkeit von Antifoulinganstrichen auf Sportbooten in Binnengewässern. - Berlin: Umweltbundesamt (UBA-Texte Bd. 40/90)

WILLEMSEN, P. R.; FERRARI, G. M. (1996): Possibilities and Imposibilities of alternative antifouling techniques. - In: DIRECTORATE GENERAL FOR SHIPPING AND MARITIME AFFAIRS (DGSM) OF THE DUTCH MINISTRY OF TRANSPORT, PUBLIC WORKS AND WATER MANAGEMENT; ORGANOTIN ENVIRONMENTAL PROGRAM (ORTEP) ASSOCIATION (eds.): The Present Status of TBT-Copolymer Antifouling Paints. (International One Day Symposium on Antifouling Paints for Ocean-going vessels, 21st February, Den Haag)

WUERTZ, S.; MILLER, C. E.; DOOLITTLE, M. M.; BRENNAN, J. F.; COONEY, J. J. (1991): Butyltins in estuarine sediments two years after tributyltin use was restricted. - Chemosphere Vol. 22, pp. 1113-1120

WULFFRAAT, K. J.; SMIT, TH.; GROSKAMP, H.; DE VRIES, A. (o. A.): De belasting van de Noordzee met verontreinigende stoffen 1980-1990. - Dienst getijdewateren, Rijksinstituut voor kust en zee (RIKZ)

8 Anhang

Tab. A 1: Summenformeln, Molekulargewichte und Umrechnungsfaktoren ausgewählter Organozinnverbindungen

Organozinnverbindung		Summenformel	Molekulargewicht	Umrechnungsfaktor (µg/kg Sn → µg/kg OZV)
Monobutylzinn	MBT	C_4H_9Sn	175,8	1,483
Dibutylzinn	DBT	$(C_4H_9)_2Sn$	232,9	1,960
Tributylzinn	TBT	$(C_4H_9)_3Sn$	290,0	2,448
(bis)Tributylzinnoxid	TBTO	$((C_4H_9)_3Sn)_2O$	596,1	2,511
Tetrabutylzinn	TeBT	$(C_4H_9)_4Sn$	347,2	2,927
Monooctylzinn	MOT	$(C_8H_{17})Sn$	231,9	1,955
Dioctylzinn	DOT	$(C_8H_{17})_2Sn$	345,1	2,905
Triphenylzinn	TPT	$(C_6H_5)_3Sn$	350,0	2,946

Zur Veranschaulichung der Dimension von Verteilungskoeffizienten dient folgendes Rechenbeispiel:

Im schwebstoffbürtigen Sediment an der Station Schnackenburg wurden 1996 im Mittel **37 µg TBT-Sn/kg** gefunden. Das Wasser besaß dort im gleichen Zeitraum einen mittleren **Schwebstoffanteil** von etwa **24 mg/l**. **In diesen 24 mg** würde man also entsprechend **0,9 ng TBT-Sn** vorfinden.
Zur Errechnung der im Wasser gelösten Menge an TBT-Sn aus dem TBT-Gehalt des schwebstoffbürtigen Sedimentes muß man den Verteilungskoeffizienten heranziehen, der in seiner Dimension l/kg besagt, wieviel Liter Wasser die gleiche Menge TBT enthalten wie ein Kilogramm Schwebstoff. Wenn man einen mittleren **Verteilungskoeffizienten K_p** von etwa **192.800** zugrunde legt (ermittelt für Geesthacht, s. Kap. 2.1), ergibt sich somit ein **TBT-Gehalt im Wasser** von **0,2 ng Sn/l**.

Insgesamt liegen **in einem Liter Wasser** an der Station Schnackenburg also **0,2 ng TBT-Sn** (etwa 18 %) **im Wasser gelöst** und **0,9 ng TBT-Sn** (82 %) **an Schwebstoffe gebunden** vor.

Abb. A 1: Berechnung des TBT-Gehaltes in Wasser und Schwebstoff anhand des Verteilungskoeffizienten

Namen		
lateinisch	***deutsch***	***englisch***
Abramis brama	Brassen	bream
Anguilla anguilla	Aal	eel
Buccinum undatum	Wellhornschnecke	common whelk
Clupea harengus	Hering	herring
Crassostrea gigas	Pazifische Auster	Pacific oyster
Daphnia magna	Wasserfloh	water flea
Dreissena polymorpha	Dreikant-, Zebramuschel	zebra mussel
Hinia reticulata	Netzreusenschnecke	nettled dog whelk
Leusciscus cephalus	Döbel	chub
Littorina littorea	Strandschnecke	periwinkle
Marisa cornuarietis		ramshorn snail
Mytilus edulis	Miesmuschel	(bay) mussel
Nassarius reticulatus	Netzreusenschnecke	nettled dog whelk
Neptunea antiqua	Neptunshorn, Gemeine Spindelschnecke	red whelk
Nucella lapillus	Nordische Purpurschnecke	dogwhelk
Ocinebra erinacea	Stachelschnecke	rough tingle
Ostrea edulis	Europäische Auster	European oyster
Phoxinus phoxinus	Elritze	minnow
Platychthys flesus	Flunder	flounder
Poecilia reticulata	Guppy	guppy
Rhithropanopeus harrissii		mud crab
Saccostrea commercialis		Sydney rock oyster
Salmo gairdnerii	Regenbogenforelle	rainbow trout
Salmo salar	Lachs	salmon
Scrobicularia plana	Große Pfeffermuschel	clam
Tachypleus tridentatus		horseshoe crab
Thais clavigera		rock shell
Thymallus thymallus	Äsche	grayling

Tab. A 2: Lateinische, deutsche und englische Namen ausgewählter Organismenarten

Natriumtetraethylborat-Methode zur Zinnspeziesanalytik

(Kuballa 1997)

Wasser

- 500 ml des zu untersuchenden Wassers in eine 500 ml-Duranflasche einwiegen
- 2 ml Natriumacetat-Puffer (2 M, pH 4) zugeben
- 10 ml Hexan zugeben und 10 min schütteln
- 4 x 1 ml Natriumtetraethylborat-Lösung (2 % w/w) zugeben und nach jeder Zugabe 10 min schütteln
- organische Phase abtrennen und im Stickstoffstrom auf 1 ml einengen
- Clean-up über Kieselgel (3 % desaktiviert)
- mit GC-AAS vermessen (s. u.)

Schwebstoff, Sediment, Boden

- 5 g der zu untersuchenden feuchten Probe in eine 50 ml-Duranflasche einwiegen
- mit Wasser (Millipore) auf 25 ml auffüllen
- 2 ml Natriumacetat-Puffer (2 M, pH 4) zugeben
- 10 ml Hexan zugeben und 10 min schütteln
- 4 x 1 ml Natriumtetraethylborat-Lösung (2 % w/w) zugeben und nach jeder Zugabe 10 min schütteln
- organische Phase abtrennen und im Stickstoffstrom auf 1 ml einengen
- Clean-up über Kieselgel (3 % desaktiviert)
- mit GC-AAS vermessen

Organismen

- 2 g des zu untersuchenden feuchten Gewebes in eine 50 ml-Duranflasche einwiegen
- 5 ml TMAH (20 % w/w) zugeben
- nachdem sich das Gewebe vollständig aufgelöst hat, mit Hcl (2 N) neutralisieren
- 2 ml Natriumacetat-Puffer (2 M, pH 4) zugeben
- 10 ml Hexan zugeben und 10 min schütteln
- 4 x 1 ml Natriumtetraethylborat-Lösung (2 % w/w) zugeben und nach jeder Zugabe 10 min schütteln
- organische Phase abtrennen und im Stickstoffstrom auf 1 ml einengen
- Clean-up über Kieselgel (3 % desaktiviert)
- mit GC-AAS vermessen

Analytik der Organozinnverbindungen

(Kuballa 1997)

Die Messungen wurden mit folgenden Geräten und unter den folgenden Bedingungen durchgeführt:

- Perkin Elmer 8400 Gaschromatograph mit on-column-Injektor
- Perkin Elmer 3030 Atomabsorptionsspektrometer
- PE Nelson Analog-/Digital-Wandler und 2100er Chromatographiesoftware
- Fisons Quarzkapillarsäule (DB 1701; 30 m; 0,32 mm i.d.)

Trägergas:	Helium 5.0 60 ml/min
Reaktantgase:	Wasserstoff 5.0 500 ml/min
	Preßluft 100 ml/min
Temperaturprogramm der GC:	80 °C; 30 °C/min; 250 °C; 2,4 min iso
Transferline-Temperatur:	250 °C
Atomisierungs-Temperatur:	700 °C

Nach der Probenvorbereitung werden die vollständig alkylierten Zinnspezies gemäß ihrer Retentionszeiten auf der chromatographischen Säule getrennt. Im Quarzrohrofen werden die Organozinnverbindungen zerstört und atomares Zinn im Atomspektrometer quantifiziert.

Zeitreihen

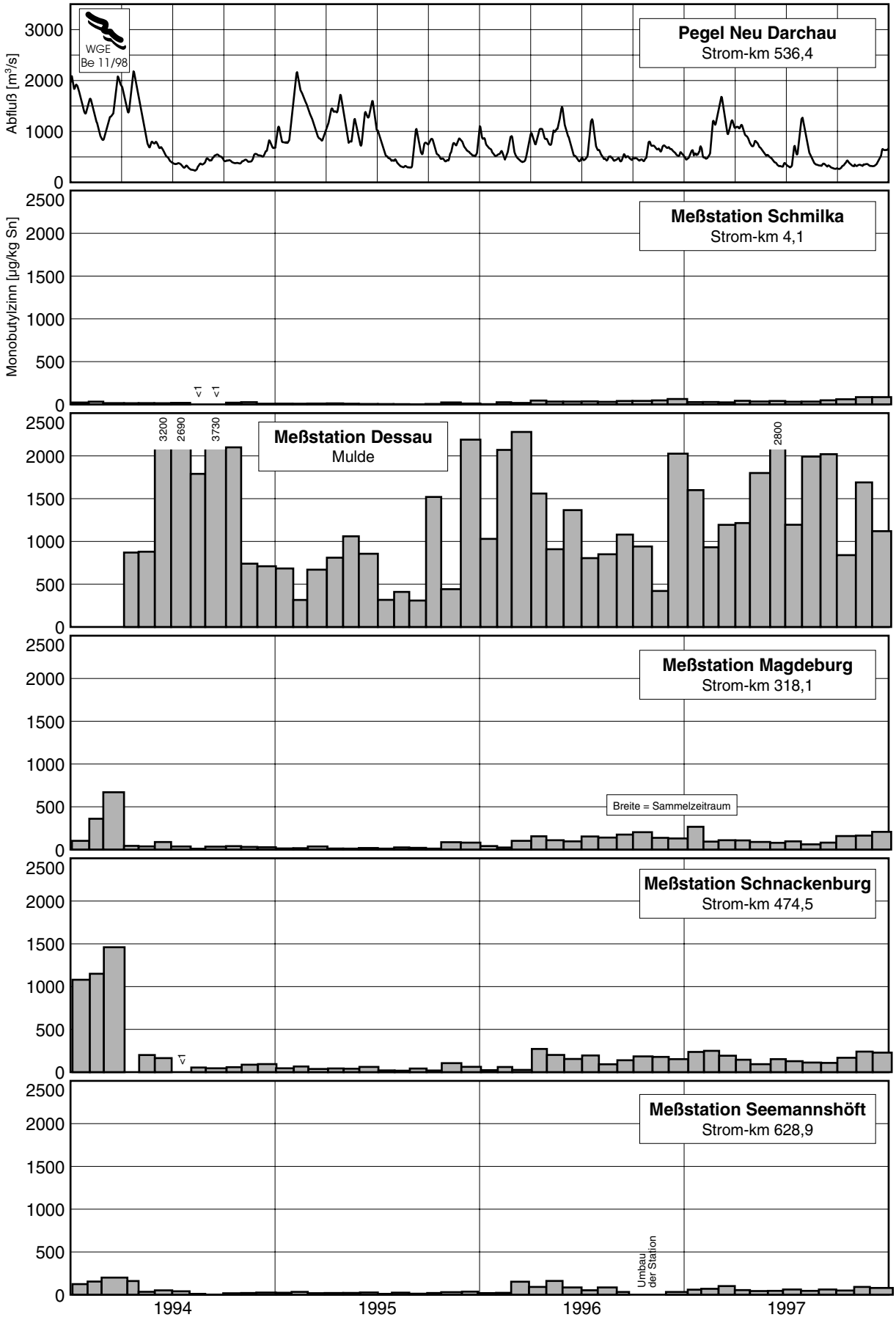


Abb. A 2: Monobutylzinngehalte in frischem, schwebstoffbürtigen Sediment der Elbe (Zeitreihe 1994-1997)

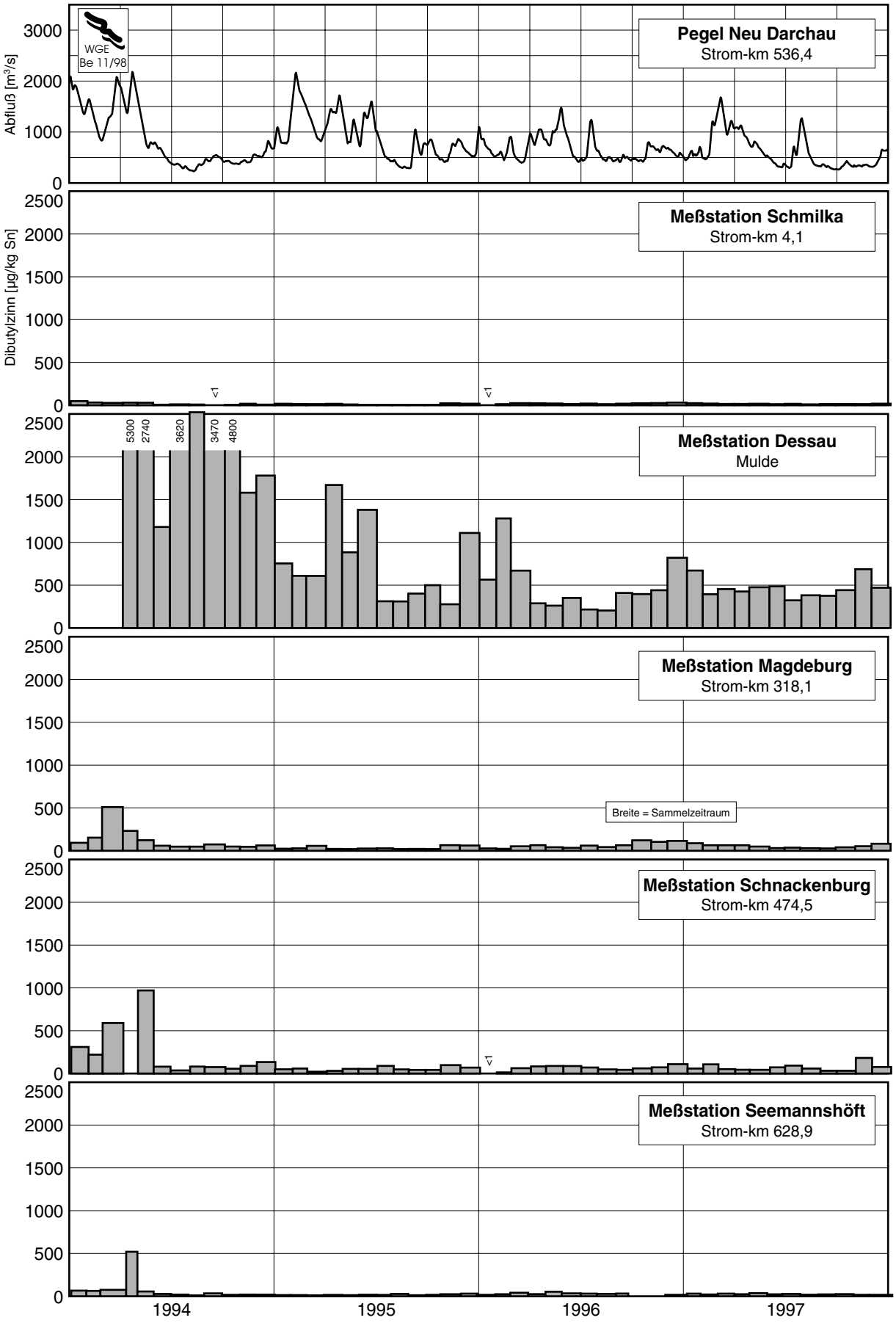


Abb. A 3: Dibutylzinngehalte in frischem, schwebstoffbürtigen Sediment der Elbe (Zeitreihe 1994-1997)

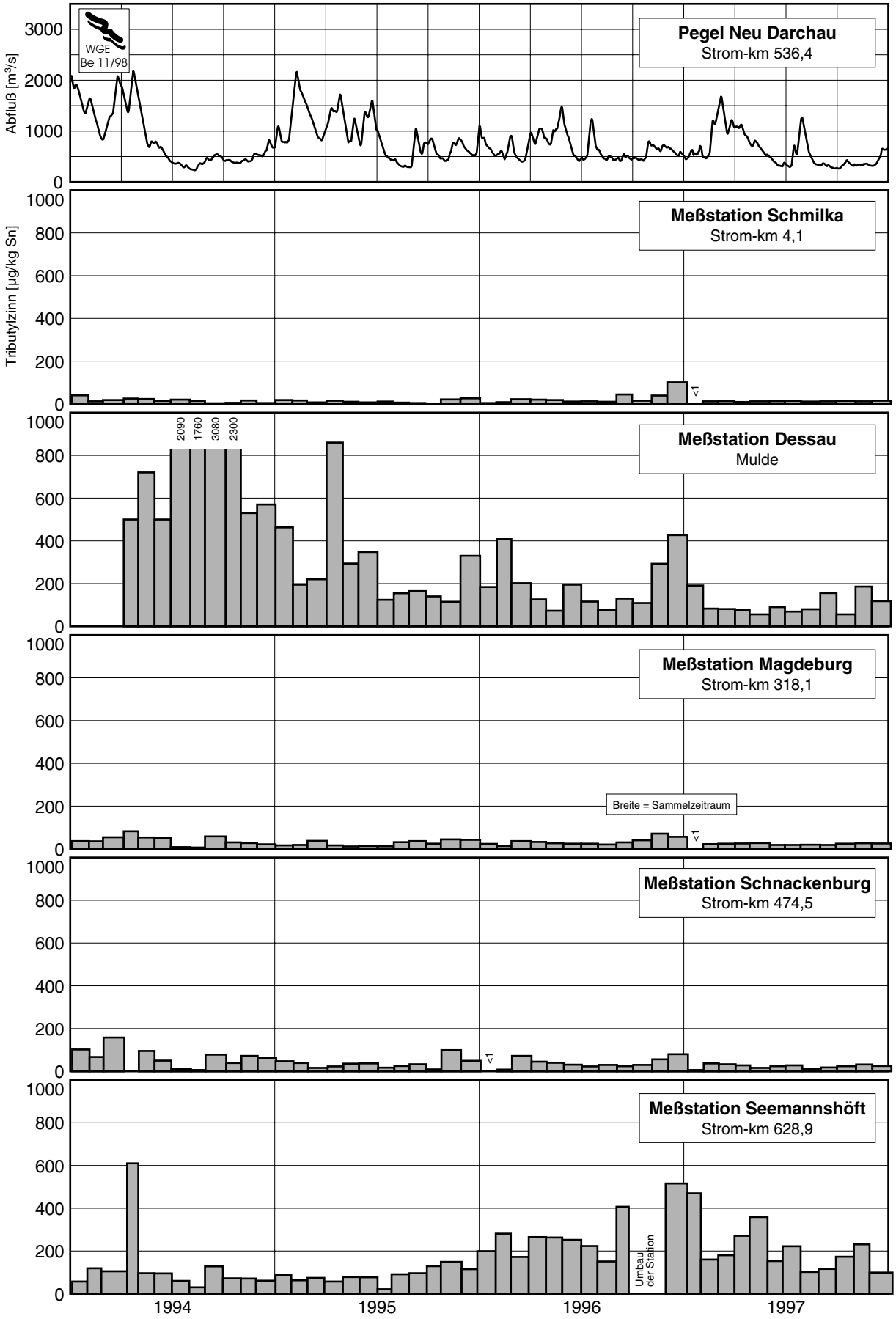


Abb. A 4: Tributylzinngehalte in frischem, schwebstoffbürtigen Sediment der Elbe (Zeitreihe 1994-1997)

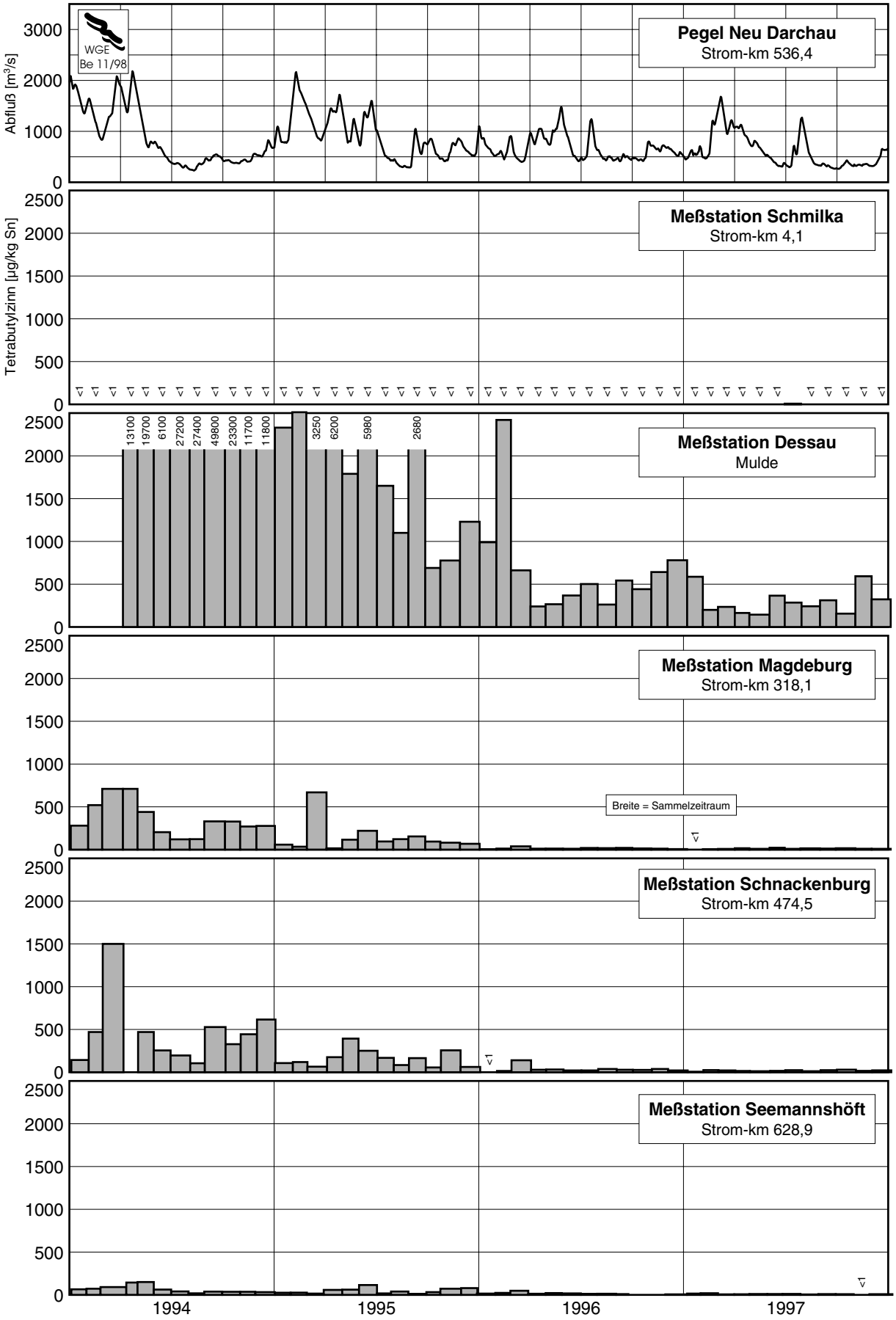


Abb. A 5: Tetrabutylzinngehalte in frischem, schwebstoffbürtigen Sediment der Elbe (Zeitreihe 1994-1997)

Korrelationsanalysen

Tab. A 3: Korrelationsmatrix: OZV-Gehalte, Abflußmengen (ABFL) und Gehalte an abfiltrierbaren Stoffen (AS) an der Meßstation Schmilka (n=50, markierte Korrelationen signifikant für p < 0,05)

Variable	MBT	DBT	TBT	TeBT	MOT	DOT	ABFL	AS
MBT	1,0000 p= ---	0,2693 p=,059	***0,3862*** p=,006	0,0565 p=,697	0,0292 p=,840	0,0426 p=,769	-0,1923 p=,181	-0,0683 p=,638
DBT		1,0000 p= ---	***0,6374*** p=,000	***0,4280*** p=,002	***0,6994*** p=,000	***0,6781*** p=,000	0,0129 p=,929	-0,0691 p=,633
TBT			1,0000 p= ---	0,1708 p=,236	***0,3308*** p=,019	***0,2935*** p=,039	0,0053 p=,971	-0,0845 p=,560
TeBT				1,0000 p= ---	***0,6057*** p=,000	***0,6299*** p=,000	0,0214 p=,883	***0,4223*** p=,002
MOT					1,0000 p= ---	***0,9698*** p=0,00	-0,1014 p=,484	-0,1297 p=,369
DOT						1,0000 p= ---	-0,1793 p=,213	-0,1413 p=,328
ABFL							1,0000 p= ---	***0,5418*** p=,000
AS								1,0000 p= ---

Tab. A 4: Korrelationsmatrix: OZV-Gehalte, Abflußmengen (ABFL) und Gehalte an abfiltrierbaren Stoffen (AS) an der Meßstation Dessau (Mulde) (n=36, markierte Korrelationen signifikant für p < 0,05)

Variable	MBT	DBT	TBT	TeBT	MOT	DOT	ABFL	AS
MBT	1,0000 p= ---	0,1921 p=,262	-0,0144 p=,933	-0,3054 p=,070	***0,4497*** p=,006	***0,3468*** p=,038	***-0,4085*** p=,013	0,0277 p=,873
DBT		1,0000 p= ---	***0,8524*** p=,000	***0,7746*** p=,000	-0,2902 p=,086	-0,1290 p=,453	***0,4617*** p=,005	0,0148 p=,932
TBT			1,0000 p= ---	***0,7516*** p=,000	-0,3249 p=,053	-0,2363 p=,165	***0,4841*** p=,003	-0,0195 p=,910
TeBT				1,0000 p= ---	***-0,4253*** p=,010	-0,2940 p=,082	***0,6606*** p=,000	-0,0787 p=,648
MOT					1,0000 p= ---	***0,8271*** p=,000	***-0,5358*** p=,001	0,0002 p=,999
DOT						1,0000 p= ---	***-0,4262*** p=,010	0,0318 p=,854
ABFL							1,0000 p= ---	-0,1738 p=,311
AS								1,0000 p= ---

Tab. A 5: Korrelationsmatrix: OZV-Gehalte, Abflußmengen (ABFL) und Gehalte an abfiltrierbaren Stoffen (AS) an der Meßstation Rosenburg (Saale) (n=17, markierte Korrelationen signifikant für p < 0,05)

Variable	MBT	DBT	TBT	TeBT	MOT	DOT	ABFL	AS
MBT	1,0000 p= ---	***0,7488*** p=,001	***0,7609*** p=,000	-0,1857 p=,476	***0,8432*** p=,000	***0,6741*** p=,003	-0,3528 p=,165	-0,2983 p=,245
DBT		1,0000 p= ---	***0,8082*** p=,000	0,2514 p=,330	***0,5059*** p=,038	***0,5429*** p=,024	-0,2675 p=,299	-0,4656 p=,060
TBT			1,0000 p= ---	0,0323 p=,902	***0,5546*** p=,021	0,3781 p=,135	-0,3568 p=,160	***-0,5551*** p=,021
TeBT				1,0000 p= ---	-0,3696 p=,144	-0,2894 p=,260	-0,0734 p=,780	-0,3848 p=,127
MOT					1,0000 p= ---	***0,8225*** p=,000	-0,2183 p=,400	-0,1050 p=,688
DOT						1,0000 p= ---	-0,2268 p=,381	-0,0901 p=,731
ABFL							1,0000 p= ---	***0,5348*** p=,027
AS								1,0000 p= ---

Tab. A 6: Korrelationsmatrix: OZV-Gehalte, Abflußmengen (ABFL) und Gehalte an abfiltrierbaren Stoffen (AS) an der Meßstation Magdeburg (n=48, markierte Korrelationen signifikant für p < 0,05)

Variable	MBT	DBT	TBT	TeBT	MOT	DOT	ABFL	AS
MBT	1,0000 p= ---	***0,8000*** p=,000	0,2257 p=,123	0,2552 p=,080	***0,3009*** p=,038	***0,3339*** p=,020	0,1504 p=,308	-0,1508 p=,306
DBT		1,0000 p= ---	***0,5422*** p=,000	***0,6292*** p=,000	0,1098 p=,458	0,0782 p=,597	***0,3670*** p=,010	-0,1177 p=,426
TBT			1,0000 p= ---	***0,5045*** p=,000	0,1258 p=,394	0,0024 p=,987	0,2061 p=,160	-0,1465 p=,321
TeBT				1,0000 p= ---	***-0,3585*** p=,012	***-0,3988*** p=,005	***0,3209*** p=,026	0,0347 p=,815
MOT					1,0000 p= ---	***0,8022*** p=,000	0,0074 p=,960	-0,0558 p=,706
DOT						1,0000 p= ---	-0,1095 p=,459	-0,1990 p=,175
ABFL							1,0000 p= ---	-0,2815 p=,053
AS								1,0000 p= ---

Tab. A 7: Korrelationsmatrix: OZV-Gehalte, Abflußmengen (ABFL) und Gehalte an abfiltrierbaren Stoffen (AS) an der Meßstation Schnackenburg (n=49, markierte Korrelationen signifikant für p < 0,05)

Variable	MBT	DBT	TBT	TeBT	MOT	DOT	ABFL	AS
MBT	1,0000 p= ---	***0,5129*** p=,000	***0,4790*** p=,000	***0,5486*** p=,000	0,2329 p=,107	0,0174 p=,905	***0,4632*** p=,001	-0,2781 p=,053
DBT		1,0000 p= ---	***0,8581*** p=,000	***0,3604*** p=,011	-0,0131 p=,929	-0,0763 p=,602	0,1790 p=,218	-0,1339 p=,359
TBT			1,0000 p= ---	***0,2974*** p=,038	-0,0064 p=,965	-0,0944 p=,519	0,1421 p=,330	-0,2223 p=,125
TeBT				1,0000 p= ---	-0,1717 p=,238	***-0,3167*** p=,027	***0,2996*** p=,037	-0,0961 p=,511
MOT					1,0000 p= ---	***0,7802*** p=,000	0,0668 p=,648	-0,0238 p=,871
DOT						1,0000 p= ---	-0,1749 p=,229	-0,0033 p=,982
ABFL							1,0000 p= ---	-0,2710 p=,060
AS								1,0000 p= ---

Tab. A 8: Korrelationsmatrix: OZV-Gehalte an der Meßstation Seemannshöft (n=48, markierte Korrelationen signifikant für p < 0,05)

Variable	MBT	DBT	TBT	TeBT	MOT	DOT
MBT	1,0000 p= ---	***0,4567*** p=,001	***0,2947*** p=,042	0,2506 p=,086	***0,3230*** p=,025	-0,0184 p=,901
DBT		1,0000 p= ---	***0,5182*** p=,000	***0,5294*** p=,000	0,0121 p=,935	-0,0059 p=,968
TBT			1,0000 p= ---	-0,0514 p=,728	0,2017 p=,169	0,0552 p=,709
TeBT				1,0000 p= ---	-0,0816 p=,582	-0,1582 p=,283
MOT					1,0000 p= ---	***0,4737*** p=,001
DOT						1,0000 p= ---

Tab. A 9: Korrelationsmatrix: OZV-Gehalte an der Meßstation Grauerort (n=31, markierte Korrelationen signifikant für p < 0,05)

Variable	MBT	DBT	TBT	TeBT	MOT	DOT
MBT	1,0000 p= ---	***0,3615*** p=,070	***0,7380*** p=,000	-0,2546 p=,209	-0,1058 p=,607	-0,0290 p=,888
DBT		1,0000 p= ---	0,3003 p=,136	-0,2095 p=,304	0,1184 p=,565	0,1129 p=,583
TBT			1,0000 p= ---	***-0,4490*** p=,021	-0,2513 p=,216	-0,1863 p=,362
TeBT				1,0000 p= ---	0,0547 p=,791	0,0636 p=,758
MOT					1,0000 p= ---	***0,9781*** p=,000
DOT						1,0000 p= ---

Tab. A 10: Korrelationsmatrix: OZV-Gehalte, Abflußmengen (ABFL) und Gehalte an abfiltrierbaren Stoffen (AS) an allen Meßstationen (n=200, markierte Korrelationen signifikant für p < 0,05)

Variable	MBT	DBT	TBT	TeBT	MOT	DOT	ABFL	AS
MBT	1,0000 p= ---	***0,7093*** p=0,00	***0,5691*** p=,000	***0,3503*** p=,000	***0,1410*** p=,046	0,0304 p=,669	***-0,2821*** p=,000	***-0,3786*** p=,000
DBT		1,0000 p= ---	***0,9009*** p=0,00	***0,7614*** p=0,00	-0,0087 p=,903	-0,0445 p=,532	***-0,2166*** p=,002	***-0,3272*** p=,000
TBT			1,0000 p= ---	***0,7855*** p=0,00	-0,0334 p=,639	-0,0757 p=,287	***-0,2190*** p=,002	***-0,3152*** p=,000
TeBT				1,0000 p= ---	-0,1314 p=,064	-0,1383 p=,051	***-0,1604*** p=,023	***-0,2389*** p=,001
MOT					1,0000 p= ---	***0,8319*** p=0,00	-0,0467 p=,511	0,0366 p=,607
DOT						1,0000 p= ---	-0,0657 p=,356	0,0334 p=,639
ABFL							1,0000 p= ---	***0,2519*** p=,000
AS								1,0000 p= ---

Tab. A 11: Korrelationsmatrix: OZV-Gehalte in schwebstoffbürtigen Sedimenten und Wasser (n=14, markierte Korrelationen signifikant für p < 0,05)

Variable	**MBT_{Sed}**	**DBT_{Sed}**	**TBT_{Sed}**	**$TeBT_{Sed}$**	**MBT_{Was}**	**DBT_{Was}**	**TBT_{Was}**	**$TeBT_{Was}$**
MBT_{Sed}	1,0000 p= ---	***0,9107*** p=,000	***0,7247*** p=,003	***0,8007*** p=,001	0,2711 p=,348	-0,1817 p=,534	-0,1496 p=,610	***0,5919*** p=,026
DBT_{Sed}		1,0000 p= ---	***0,7975*** p=,001	***0,7170*** p=,004	0,3210 p=,263	-0,1542 p=,599	-0,2408 p=,407	0,3952 p=,162
TBT_{Sed}			1,0000 p= ---	***0,6622*** p=,010	0,5312 p=,051	-0,3069 p=,286	-0,2625 p=,364	0,1993 p=,495
$TeBT_{Sed}$				1,0000 p= ---	-0,1018 p=,729	-0,2414 p=,406	0,0774 p=,793	0,4522 p=,104
MBT_{Was}					1,0000 p= ---	-0,1444 p=,622	-0,2846 p=,324	-0,0153 p=,959
DBT_{Was}						1,0000 p= ---	0,3855 p=,173	0,3373 p=,238
TBT_{Was}							1,0000 p= ---	0,4501 p=,106
$TeBT_{Was}$								1,0000 p= ---

Clusteranalyse

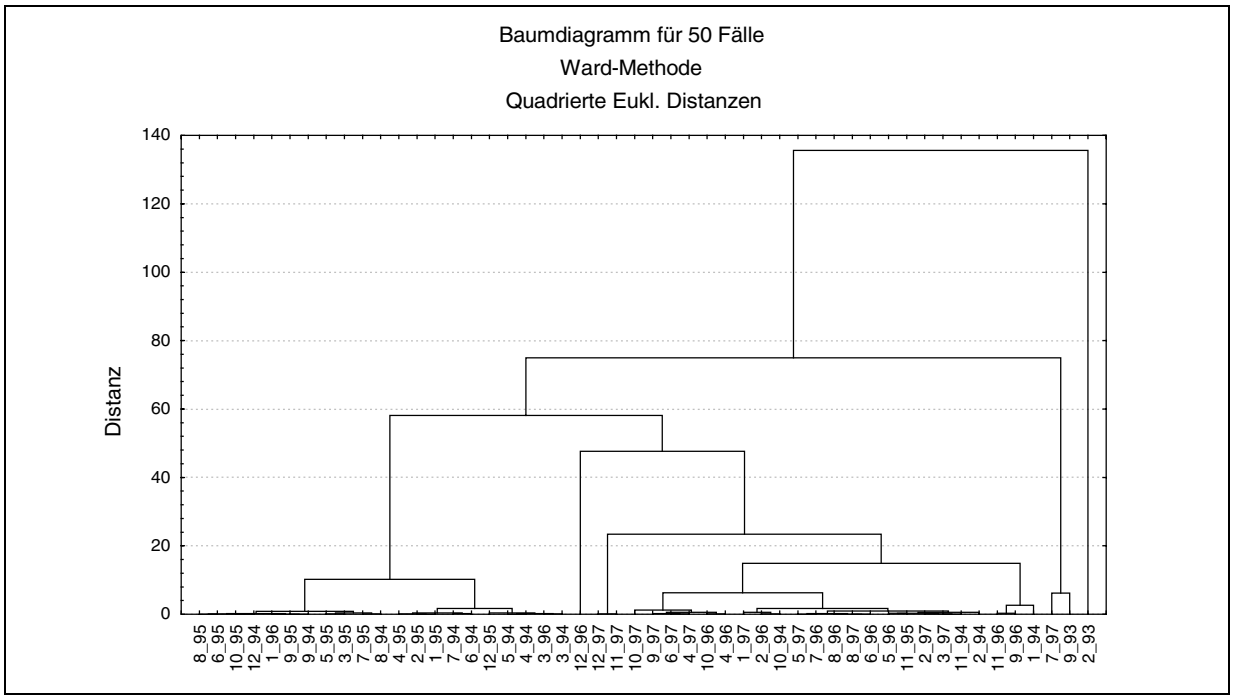


Abb. A 6: Ergebnisse der Clusteranalyse für die Meßstation Schmilka (Daten standardisiert)

Tab. A 12: Einteilung in Clustergruppen, Meßstation Schmilka (Daten standardisiert)

Clustergruppe											
1	2		3			4	5			
2_93	9_93	7_97	3_94	1_95	1_96	12_96	1_94	11_95	2_96	1_97
			4_94	2_95	3_96		2_94		4_96	2_97
			5_94	3_95			10_94		5_96	3_97
			6_94	4_95			11_94		6_96	4_97
			7_94	5_95					7_96	5_97
			8_94	6_95					8_96	6_97
			9_94	7_95					9_96	8_97
			12_94	8_95					10_96	9_97
				9_95					11_96	10_97
				10_95						11_97
				12_95						12_97

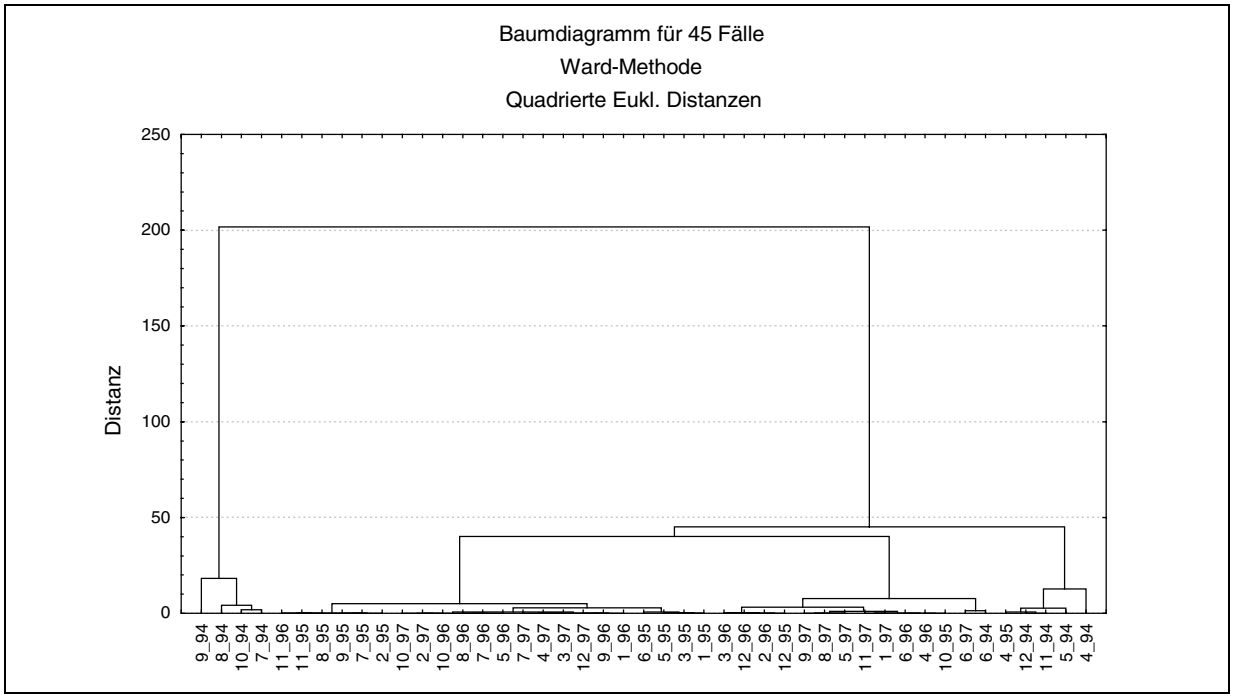


Abb. A 7: Ergebnisse der Clusteranalyse für die Meßstation Dessau (Mulde) (Daten standardisiert)

Tab. A 13: Einteilung in Clustergruppen, Meßstation Dessau (Mulde) (Daten standardisiert)

Clustergruppe								
1	2		3			4		
7_94	4_94	4_95	1_95	1_96	2_97	10_95	2_96	1_97
8_94	5_94		2_95	5_96	3_97	12_95	3_96	5_97
9_94	11_94		3_95	7_96	4_97		4_96	6_97
10_94	12_94		5_95	8_96	7_97		6_96	8_97
			6_95	9_96	10_97		12_96	9_97
			7_95	10_96	12_97			11_97
			8_95	11_96				
			9_95					
			11_95					

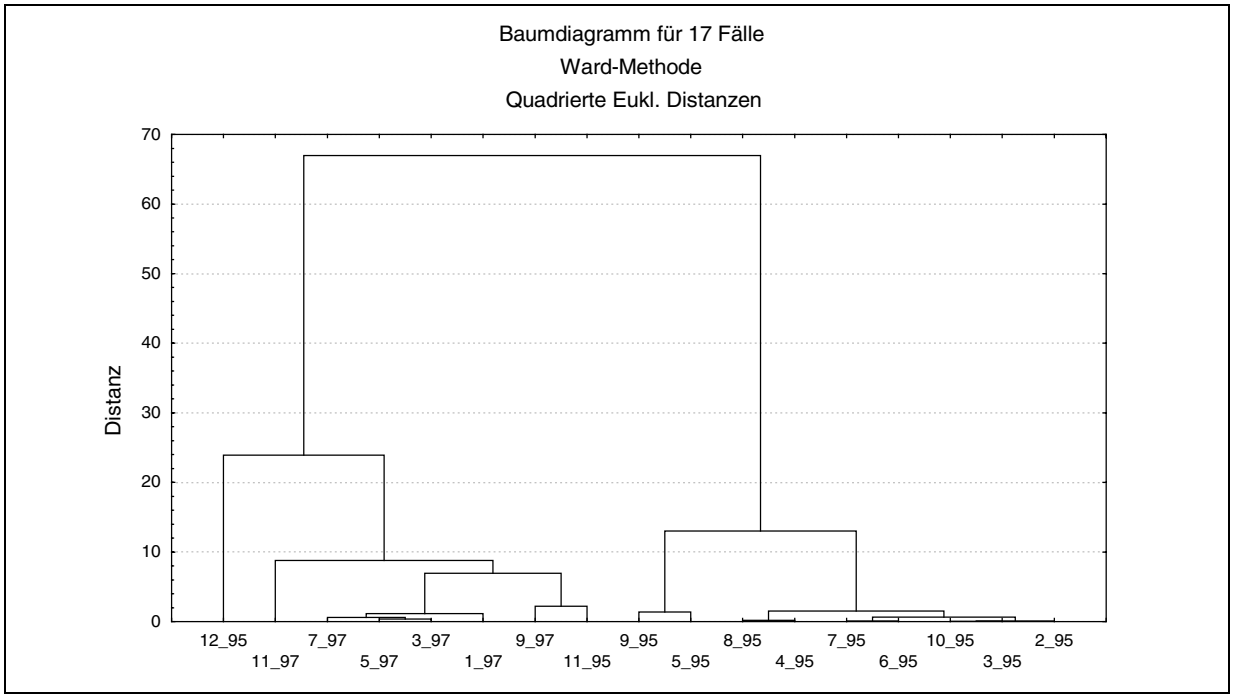


Abb. A 8: Ergebnisse der Clusteranalyse für die Meßstation Rosenburg (Saale) (Daten standardisiert)

Tab. A 14: Einteilung in Clustergruppen, Meßstation Rosenburg (Saale) (Daten standardisiert)

Clustergruppe		
1	**2**	**3**
2_95	12_95	11_95 1_97
3_95		3_97
4_95		5_97
5_95		7_97
6_95		9_97
7_95		11_97
8_95		
9_95		
10_95		

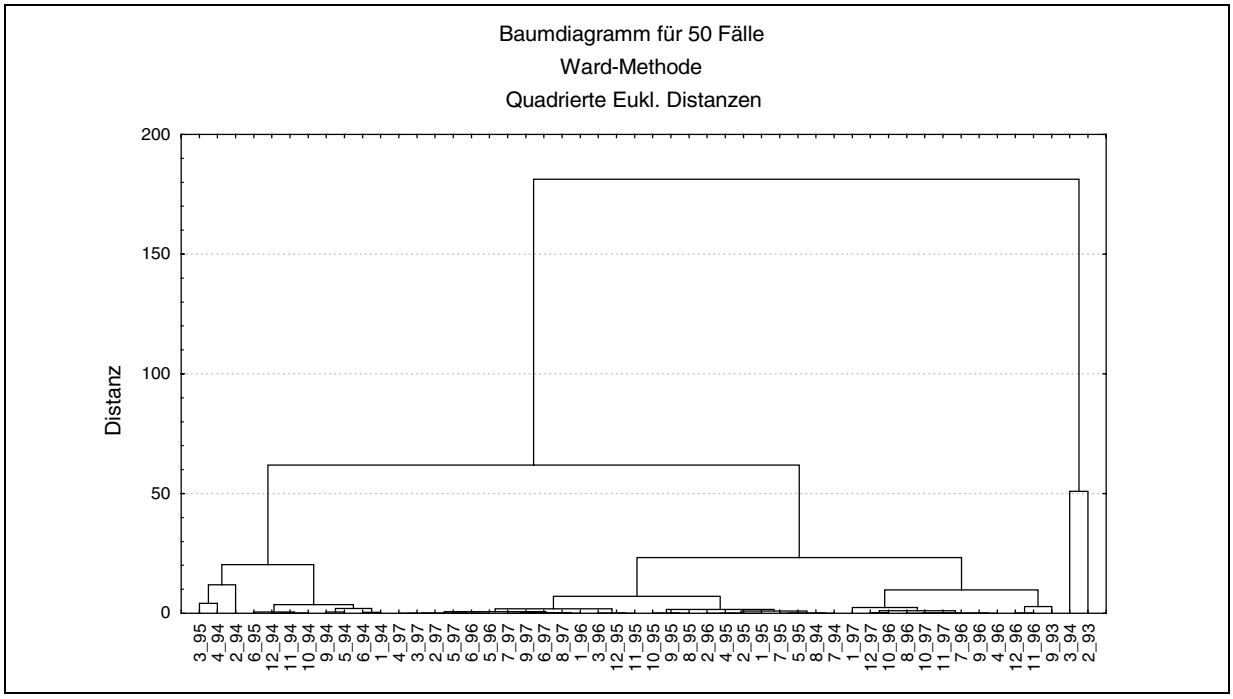


Abb. A 9: Ergebnisse der Clusteranalyse für die Meßstation Magdeburg (Daten standardisiert)

Tab. A 15: Einteilung in Clustergruppen, Meßstation Magdeburg (Daten standardisiert)

Clustergruppe											
1	2	3		4							
				a			b				
2_93	3_94	1_94	3_95	9_93	4_96	1_97	7_94	1_95	1_96	2_97
		2_94	6_95		7_96	10_97	8_94	2_95	2_96	3_97
		4_94			8_96	11_97		4_95	3_96	4_97
		5_94			9_96	12_97		5_95	5_96	5_97
		6_94			10_96			7_95	6_96	6_97
		9_94			11_96			8_95		7_97
		10_94			12_96			9_95		8_97
		11_94						10_95		9_97
		12_94						11_95		
								12_95		

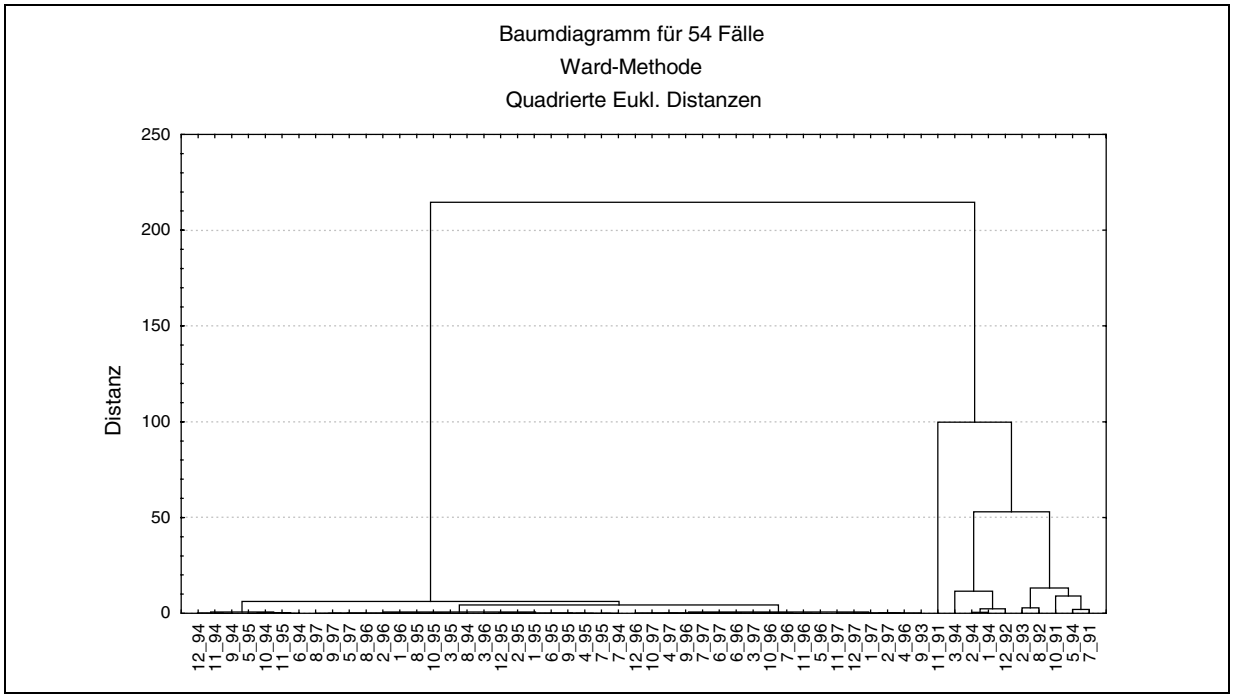


Abb. A 10: Ergebnisse der Clusteranalyse für die Meßstation Schnackenburg (Daten standardisiert)

Tab. A 16: Einteilung in Clustergruppen, Meßstation Schnackenburg (Daten standardisiert)

Clustergruppe						
1				2	3	4
9_93	1_95	1_96	1_97	11_91	7_91	12_92
6_94	2_95	2_96	2_97		10_91	1_94
7_94	3_95	3_96	3_97		8_92	2_94
8_94	4_95	4_96	4_97		2_93	3_94
9_94	5_95	5_96	5_97		5_94	
10_94	6_95	6_96	6_97			
11_94	7_95	7_96	7_97			
12_94	8_95	8_96	8_97			
	9_95	9_96	9_97			
	10_95	10_96	10_97			
	12_95	11_96	11_97			
		12_96	12_97			

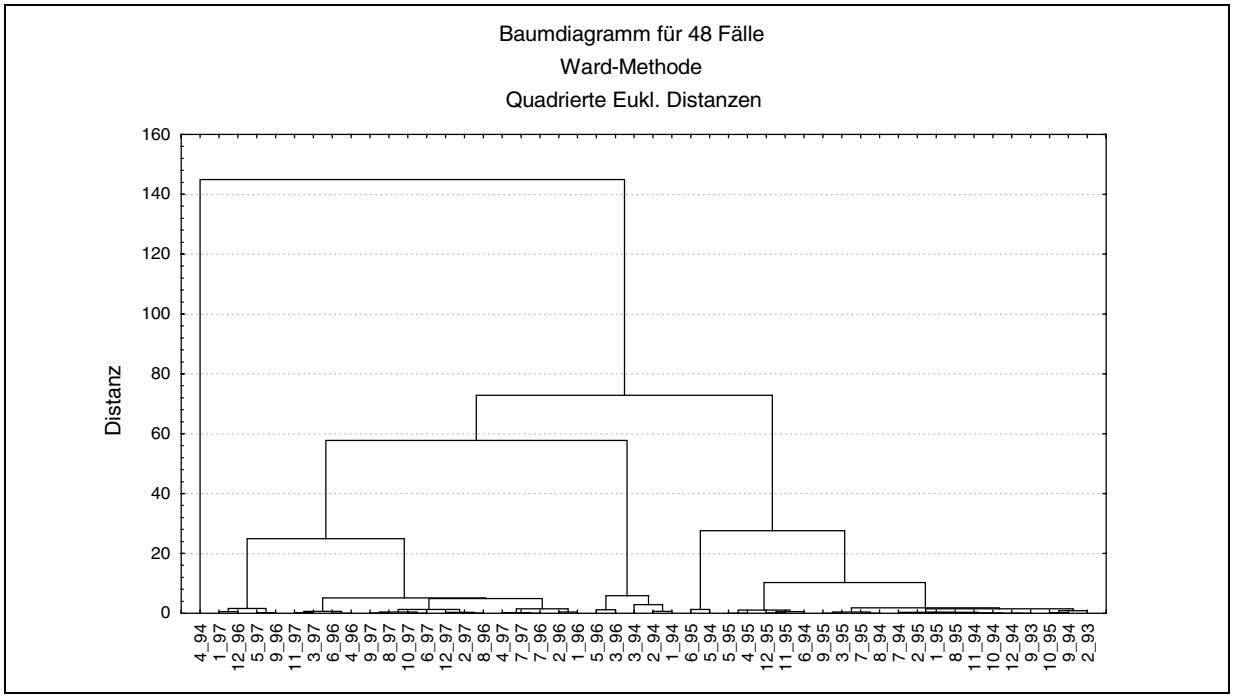


Abb. A 11: Ergebnisse der Clusteranalyse für die Meßstation Seemannshöft (Daten standardisiert)

Tab. A 17: Einteilung in Clustergruppen, Meßstation Seemannshöft (Daten standardisiert)

Clustergruppe			
1	**2**	**3**	**4**
4_94	2_93 1_95	1_94 3_96	1_96 1_97
	9_93 2_95	2_94 5_96	2_96 2_97
	5_94 3_95	3_94	4_96 3_97
	6_94 4_95		6_96 4_97
	7_94 5_95		7_96 5_97
	8_94 6_95		8_96 6_97
	9_94 7_95		9_96 7_97
	10_94 8_95		12_96 8_97
	11_94 9_95		9_97
	12_94 10_95		10_97
	11_95		11_97
	12_95		12_97

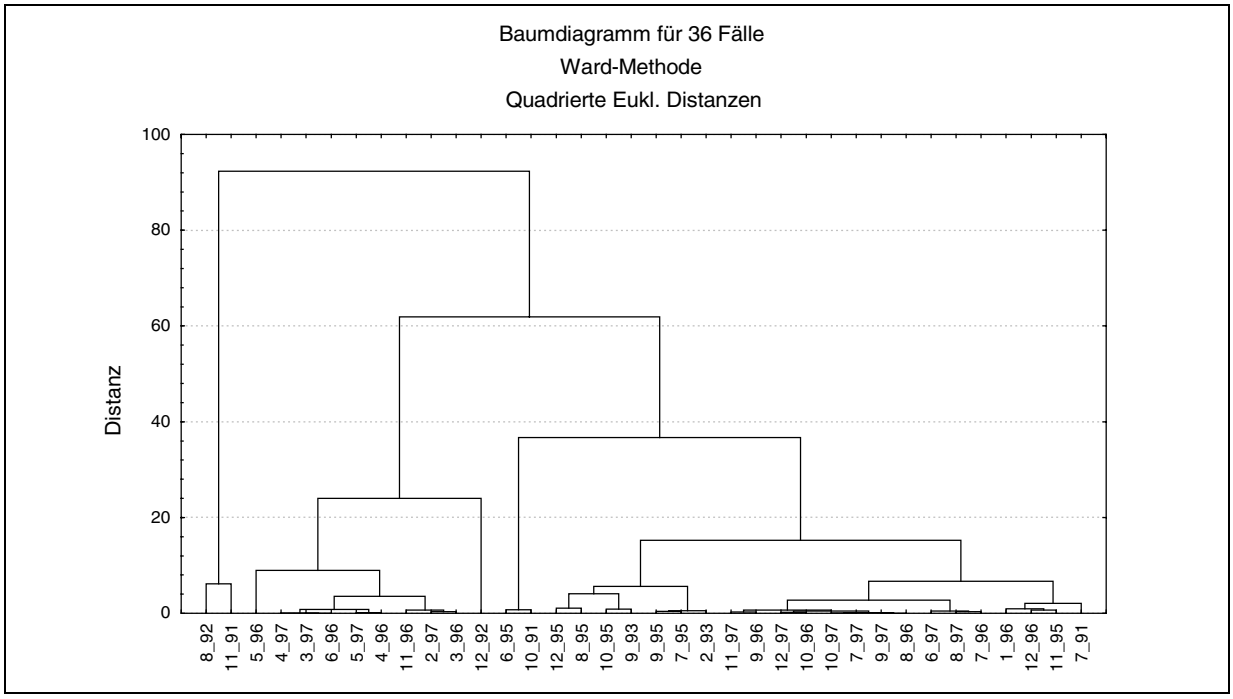


Abb. A 12: Ergebnisse der Clusteranalyse für die Meßstation Grauerort (Daten standardisiert)

Tab. A 18: Einteilung in Clustergruppen, Meßstation Grauerort (Daten standardisiert)

Clustergruppe													
1	2			3		4							
	a	b				a		b					
11_91	12_92	3_96	2_97	10_91	6_95	2_93	7_95	7_91	11_95	1_96	6_97
8_92		4_96	3_97			9_93	8_95			7_96	7_97
		5_96	4_97				9_95			8_96	8_97
		6_96	5_97				10_95			9_96	9_97
		11_96					12_95			10_96	10_97
										12_96	11_97
											12_97

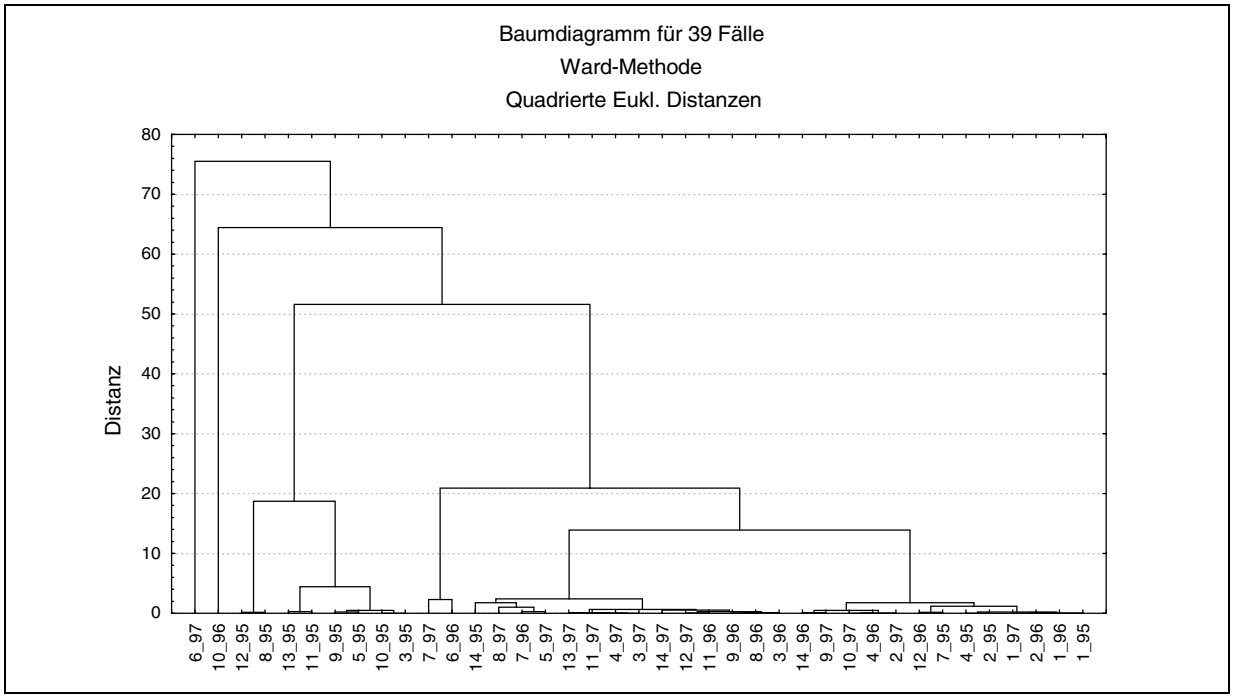


Abb. A 13: Ergebnisse der Clusteranalyse für den Hamburger Hafen (Daten standardisiert)

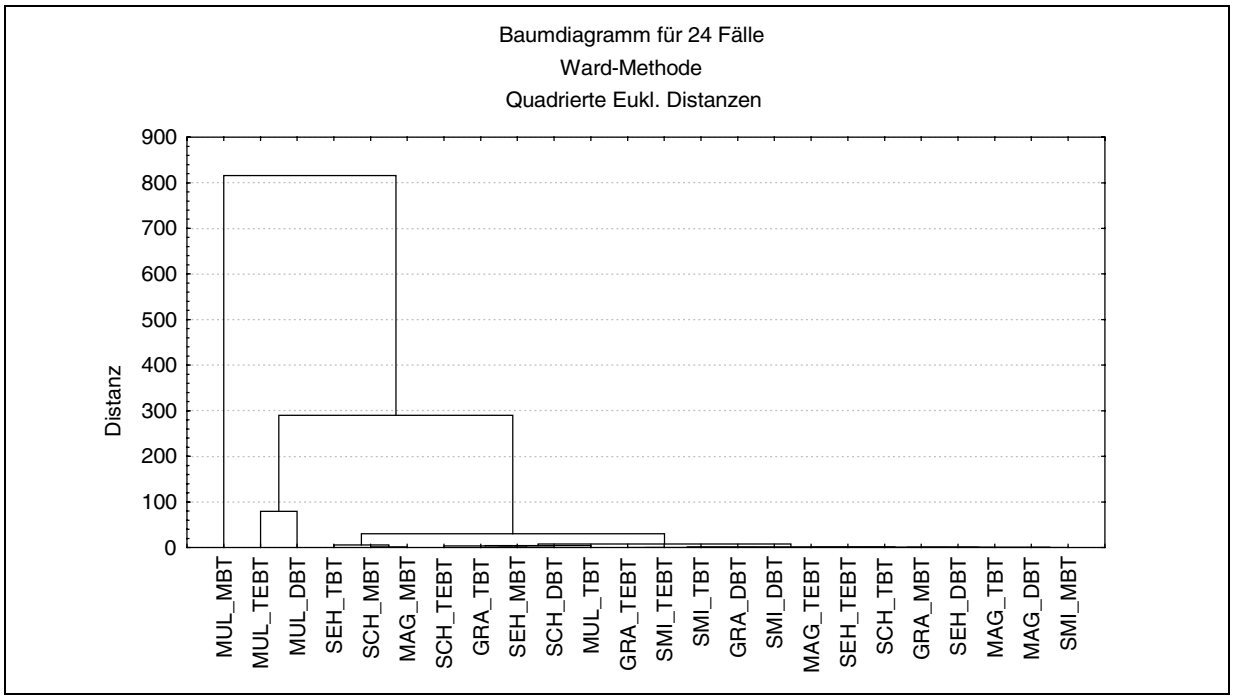


Abb. A 14: Ergebnisse der Zeitreihen-Clusteranalyse (Daten standardisiert, inklusive Meßstation Grauerort)

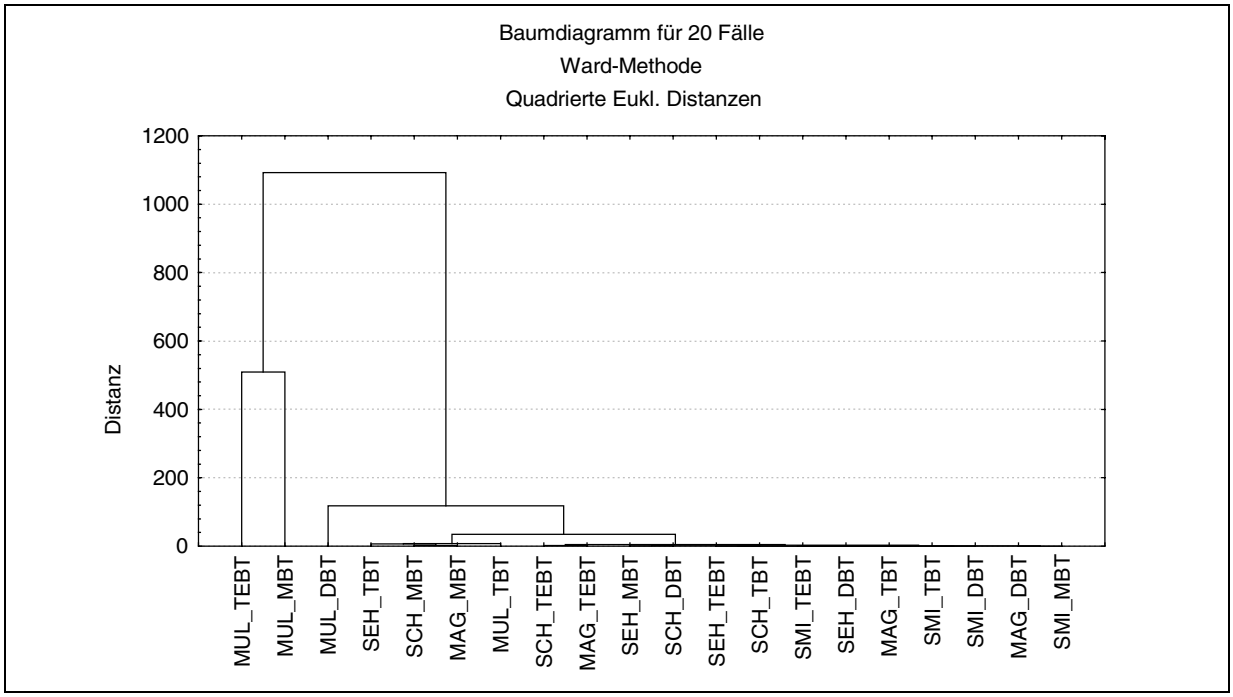


Abb. A 15: Ergebnisse der Zeitreihen-Clusteranalyse (Daten standardisiert, exklusive Meßstation Grauerort)

MUL:	Meßstation	Dessau (Mulde)
SEH:	Meßstation	Seemannshöft
SCH:	Meßstation	Schnackenburg
MAG:	Meßstation	Magdeburg
SMI:	Meßstation	Schmilka
GRA:	Meßstation	Grauerort

Rohdaten

Tab. A 19: OZV-Gehalte in schwebstoffbürtigen Sedimenten (1991 und 1992; Angaben in µg Sn/kg TS)

1991												
	Jan	Feb	März	Apr	Mai	Juni	Juli	Aug	Sep	Okt	Nov	Dez
Schnackenburg												
MBT	-	-	-	-	-	-	90	-	-	260	420	-
DBT	-	-	-	-	-	-	1200	-	-	500	1700	-
TBT	-	-	-	-	-	-	350	-	-	580	1200	-
TeBT	-	-	-	-	-	-	310	-	-	940	3200	-
Bunthaus												
MBT	-	-	-	-	-	-	<10	-	-	70	130	-
DBT	-	-	-	-	-	-	180	-	-	130	500	-
TBT	-	-	-	-	-	-	300	-	-	210	380	-
TeBT	-	-	-	-	-	-	160	-	-	150	290	-
Blankenese												
MBT	-	-	-	-	-	-	<10	-	-	<10	20	-
DBT	-	-	-	-	-	-	30	-	-	10	40	-
TBT	-	-	-	-	-	-	140	-	-	60	140	-
TeBT	-	-	-	-	-	-	<10	-	-	40	30	-
Grauerort												
MBT	-	-	-	-	-	-	<10	-	-	10	10	-
DBT	-	-	-	-	-	-	<10	-	-	10	50	-
TBT	-	-	-	-	-	-	60	-	-	50	100	-
TeBT	-	-	-	-	-	-	<10	-	-	40	40	-
Cuxhaven												
MBT	-	-	-	-	-	-	<10	-	-	<10	10	-
DBT	-	-	-	-	-	-	<10	-	-	<10	10	-
TBT	-	-	-	-	-	-	10	-	-	10	20	-
TeBT	-	-	-	-	-	-	<10	-	-	<10	<10	-
1992												
	Jan	Feb	März	Apr	Mai	Juni	Juli	Aug	Sep	Okt	Nov	Dez
Schnackenburg												
MBT	-	-	-	-	-	-	-	650	-	-	-	1100
DBT	-	-	-	-	-	-	-	1200	-	-	-	690
TBT	-	-	-	-	-	-	-	790	-	-	-	220
TeBT	-	-	-	-	-	-	-	370	-	-	-	260
Bunthaus												
MBT	-	-	-	-	-	-	-	110	-	-	-	1100
DBT	-	-	-	-	-	-	-	330	-	-	-	480
TBT	-	-	-	-	-	-	-	520	-	-	-	170
TeBT	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	160
Blankenese												
MBT	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	320
DBT	-	-	-	-	-	-	-	80	-	-	-	60
TBT	-	-	-	-	-	-	-	440	-	-	-	190
TeBT	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	10
Grauerort												
MBT	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	110
DBT	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	30
TBT	-	-	-	-	-	-	-	140	-	-	-	50
TeBT	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	<10
Cuxhaven												
MBT	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	<10
DBT	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	<10
TBT	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	10
TeBT	-	-	-	-	-	-	-	<10	-	-	-	<10

Tab. A 20: OZV-Gehalte in schwebstoffbürtigen Sedimenten (1993; Angaben in µg Sn/kg TS)

1993												
	Jan	Feb	März	Apr	Mai	Juni	Juli	Aug	Sep	Okt	Nov	Dez
Schmilka												
MBT	-	50	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-
DBT	-	210	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-
TBT	-	80	-	-	-	-	-	-	<10	-	-	-
TeBT	-	<10	-	-	-	-	-	-	<10	-	-	-
MOT	-	<10	-	-	-	-	-	-	<10	-	-	-
DOT	-	<10	-	-	-	-	-	-	<10	-	-	-
Magdeburg												
MBT	-	330	-	-	-	-	-	-	260	-	-	-
DBT	-	690	-	-	-	-	-	-	110	-	-	-
TBT	-	230	-	-	-	-	-	-	90	-	-	-
TeBT	-	40	-	-	-	-	-	-	110	-	-	-
MOT	-	20	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-
DOT	-	<10	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-
Schnackenburg												
MBT	-	660	-	-	-	-	-	-	280	-	-	-
DBT	-	1300	-	-	-	-	-	-	60	-	-	-
TBT	-	460	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-
TeBT	-	100	-	-	-	-	-	-	130	-	-	-
MOT	-	<10	-	-	-	-	-	-	<10	-	-	-
DOT	-	<10	-	-	-	-	-	-	<10	-	-	-
Bunthaus												
MBT	-	180	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DBT	-	380	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TBT	-	230	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TeBT	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MOT	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DOT	-	<10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Blankenese												
MBT	-	<10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DBT	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TBT	-	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TeBT	-	<10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MOT	-	<10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DOT	-	<10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Seemannshöft												
MBT	-	10	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-
DBT	-	50	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-
TBT	-	120	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-
TeBT	-	10	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-
MOT	-	<10	-	-	-	-	-	-	<10	-	-	-
DOT	-	<10	-	-	-	-	-	-	<10	-	-	-
Grauerort												
MBT	-	10	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-
DBT	-	20	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-
TBT	-	50	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-
TeBT	-	<10	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-
MOT	-	<10	-	-	-	-	-	-	<10	-	-	-
DOT	-	<10	-	-	-	-	-	-	<10	-	-	-
Cuxhaven												
MBT	-	<10	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-
DBT	-	<10	-	-	-	-	-	-	<10	-	-	-
TBT	-	<10	-	-	-	-	-	-	<10	-	-	-
TeBT	-	<10	-	-	-	-	-	-	<10	-	-	-
MOT	-	<10	-	-	-	-	-	-	<10	-	-	-
DOT	-	<10	-	-	-	-	-	-	<10	-	-	-

Tab. A 21: OZV-Gehalte in schwebstoffbürtigen Sedimenten (1994; Angaben in µg Sn/kg TS)

1994												
	Jan	Feb	März	Apr	Mai	Juni	Juli	Aug	Sep	Okt	Nov	Dez
Schmilka												
MBT	22	32	15	14	15	14	18	<1	<1	20	26	8
DBT	48	32	27	30	29	6	10	8	<1	5	17	7
TBT	40	12	18	25	23	14	20	14	3	5	16	4
TeBT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MOT	2	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DOT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Dessau (Mulde)												
MBT	-	-	-	870	880	3200	2690	1790	3730	2100	740	710
DBT	-	-	-	5300	2740	1180	3620	2520	3470	4800	1580	1780
TBT	-	-	-	500	720	500	2090	1760	3080	2300	530	570
TeBT	-	-	-	13100	19700	6100	27200	27400	49800	23300	11700	11800
MOT	-	-	-	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DOT	-	-	-	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Magdeburg												
MBT	102	360	670	43	37	88	36	10	34	40	31	27
DBT	93	153	510	232	123	59	48	48	74	49	46	62
TBT	36	35	54	82	53	50	8	6	58	30	27	21
TeBT	280	520	710	710	440	204	120	122	330	328	270	277
MOT	8	13	12	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DOT	7	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Schnackenburg												
MBT	1080	1150	1460	-	200	164	<1	54	45	58	87	94
DBT	310	220	590	-	970	80	36	81	75	56	89	134
TBT	102	67	158	-	95	50	10	6	78	39	72	61
TeBT	143	470	1500	-	470	255	196	105	528	328	444	616
MOT	18	18	14	-	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DOT	<1	<1	<1	-	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Seemannshöft												
MBT	124	154	200	160	34	51	40	10	1	17	20	25
DBT	66	63	75	520	56	27	20	10	34	17	20	19
TBT	57	119	105	610	96	95	60	30	128	72	71	61
TeBT	65	72	91	144	150	62	40	18	38	36	36	32
MOT	4	5	4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DOT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

Tab. A 22: OZV-Gehalte in schwebstoffbürtigen Sedimenten (1995; Angaben in µg Sn/kg TS)

1995												
	Jan	Feb	März	Apr	Mai	Juni	Juli	Aug	Sep	Okt	Nov	Dez
Schmilka												
MBT	9	8	10	12	8	5	4	3	1	5	23	10
DBT	17	14	13	16	9	4	5	4	3	4	22	18
TBT	18	16	7	15	10	7	11	6	4	2	21	26
TeBT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MOT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DOT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Dessau (Mulde)												
MBT	684	316	670	810	1060	856	317	410	309	1520	442	2190
DBT	754	609	608	1670	884	1380	312	310	402	500	277	1110
TBT	463	195	220	860	294	348	124	155	165	140	115	330
TeBT	2330	2510	3250	6200	1790	5980	1650	1100	2680	690	777	1230
MOT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DOT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Rosenburg (Saale)												
MBT	-	6	8	7	15	6	3	10	13	4	21	61
DBT	-	18	19	18	42	11	8	21	48	15	70	119
TBT	-	11	11	11	24	4	4	5	5	12	46	53
TeBT	-	<1	6	15	44	10	5	20	36	4	<1	57
MOT	-	16	13	14	47	<1	3	2	<1	<1	20	5
DOT	-	5	3	2	26	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Magdeburg												
MBT	13	16	36	12	11	18	11	25	20	11	86	81
DBT	24	28	57	22	20	26	28	20	22	20	65	61
TBT	16	18	37	16	11	13	12	31	36	24	44	42
TeBT	58	34	669	15	116	220	95	122	154	94	81	68
MOT	6	<1	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DOT	3	<1	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Schnackenburg												
MBT	45	66	37	43	40	61	20	17	42	19	105	62
DBT	49	58	21	31	54	54	89	48	42	42	98	69
TBT	47	39	16	23	36	37	17	25	33	9	99	49
TeBT	107	119	65	176	393	251	168	84	165	56	256	62
MOT	6	6	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DOT	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Seemannshöft												
MBT	23	33	18	20	21	26	10	24	12	20	30	36
DBT	14	14	11	16	13	18	16	27	12	17	24	31
TBT	88	63	74	57	78	77	21	91	96	129	149	115
TeBT	25	26	15	58	61	115	17	39	12	32	72	79
MOT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DOT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Grauerort												
MBT	-	-	-	-	-	17	11	19	14	12	28	19
DBT	-	-	-	-	-	8	19	12	21	9	12	14
TBT	-	-	-	-	-	30	33	32	38	34	82	52
TeBT	-	-	-	-	-	40	5	25	11	10	6	18
MOT	-	-	-	-	-	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DOT	-	-	-	-	-	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

Tab. A 23: OZV-Gehalte in schwebstoffbürtigen Sedimenten (1996; Angaben in µg Sn/kg TS)

1996												
	Jan	Feb	März	Apr	Mai	Juni	Juli	Aug	Sep	Okt	Nov	Dez
Schmilka												
MBT	3	25	17	45	33	33	35	30	40	41	47	63
DBT	<1	12	24	23	20	14	19	12	18	23	25	31
TBT	4	8	22	20	18	11	12	10	44	15	39	101
TeBT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MOT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DOT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Dessau (Mulde)												
MBT	1030	2070	2280	1560	909	1366	805	850	1080	941	421	2026
DBT	565	1280	670	288	261	351	216	204	409	396	441	820
TBT	184	408	202	126	73	195	116	76	130	109	293	427
TeBT	990	2420	662	240	266	368	502	262	543	442	642	780
MOT	<1	<1	<1	15	12	21	17	29	13	5	9	9
DOT	<1	<1	<1	8	<1	5	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Magdeburg												
MBT	41	24	102	155	109	96	153	140	175	203	137	130
DBT	27	23	52	65	41	34	60	43	64	122	104	115
TBT	23	13	36	32	26	24	24	20	30	40	71	56
TeBT	3	12	38	11	12	10	19	17	20	14	11	6
MOT	<1	<1	<1	29	15	16	26	11	31	89	62	44
DOT	<1	<1	<1	12	11	5	19	3	14	49	34	25
Schnackenburg												
MBT	23	60	26	271	201	154	195	92	139	184	178	152
DBT	<1	13	62	83	88	87	70	48	43	60	72	109
TBT	<1	8	72	45	40	31	23	30	24	30	56	80
TeBT	<1	15	140	29	32	21	21	38	29	27	38	21
MOT	<1	<1	<1	16	4	8	<1	<1	13	19	13	44
DOT	<1	<1	<1	8	<1	5	5	<1	7	4	10	16
Seemannshöft												
MBT	19	22	152	91	161	85	52	85	32	-	-	32
DBT	17	24	41	25	53	34	31	28	32	-	-	17
TBT	199	281	172	265	263	252	223	151	407	-	-	516
TeBT	15	23	48	13	21	17	12	13	9	-	-	6
MOT	<1	<1	<1	12	5	<1	<1	<1	2	-	-	<1
DOT	<1	<1	<1	<1	3	2	<1	<1	<1	-	-	<1
Grauerort												
MBT	15	-	43	46	76	50	44	25	30	26	31	20
DBT	15	-	12	14	22	16	17	12	9	11	13	8
TBT	66	-	88	66	115	78	60	51	45	57	101	75
TeBT	5	-	5	4	10	5	6	6	4	3	<1	<1
MOT	<1	-	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DOT	<1	-	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

Tab. A 24: OZV-Gehalte in schwebstoffbürtigen Sedimenten (1997; Angaben in µg Sn/kg TS)

1997												
	Jan	Feb	März	Apr	Mai	Juni	Juli	Aug	Sep	Okt	Nov	Dez
Schmilka												
MBT	27	28	24	42	34	40	31	33	48	60	85	85
DBT	24	19	15	15	17	12	16	10	14	14	13	18
TBT	<1	12	13	9	12	13	14	11	12	14	12	15
TeBT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	8	<1	<1	<1	<1	<1
MOT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DOT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Dessau (Mulde)												
MBT	1600	932	1194	1215	1800	2800	1195	1992	2020	840	1690	1120
DBT	671	394	454	426	476	486	323	382	376	442	687	470
TBT	191	83	81	76	56	90	69	80	156	56	186	118
TeBT	587	200	235	164	144	366	285	242	312	156	593	323
MOT	18	5	<1	<1	36	36	24	34	56	18	57	31
DOT	4	<1	<1	<1	14	8	5	16	16	11	30	27
Rosenburg (Saale)												
MBT	71	-	67	-	79	-	94	-	36	-	120	-
DBT	95	-	66	-	76	-	59	-	29	-	78	-
TBT	29	-	26	-	33	-	29	-	33	-	61	-
TeBT	<1	-	<1	-	3	-	<1	-	<1	-	<1	-
MOT	63	-	70	-	106	-	86	-	47	-	84	-
DOT	79	-	29	-	61	-	27	-	19	-	32	-
Magdeburg												
MBT	266	93	109	107	89	79	96	61	81	158	163	207
DBT	88	64	64	64	49	31	36	30	27	40	53	82
TBT	<1	22	24	25	27	18	18	19	18	24	26	25
TeBT	<1	5	8	16	9	22	9	15	12	16	10	9
MOT	<1	54	73	72	45	21	25	12	10	24	24	78
DOT	50	24	25	23	20	11	6	5	7	12	10	44
Schnackenburg												
MBT	236	249	192	145	93	152	128	112	108	168	240	228
DBT	58	107	51	44	43	72	92	58	32	32	182	76
TBT	6	37	33	28	16	24	28	12	18	24	32	25
TeBT	6	25	21	15	12	16	24	12	24	30	16	22
MOT	<1	58	33	36	6	16	16	8	<1	16	25	66
DOT	30	31	14	12	10	10	4	8	6	12	10	42
Seemannshöft												
MBT	59	69	101	54	43	45	61	45	61	49	91	79
DBT	31	21	31	24	36	23	27	18	22	25	17	17
TBT	470	160	180	271	359	153	222	102	116	173	231	99
TeBT	15	19	6	7	10	10	11	5	9	8	<1	8
MOT	6	<1	<1	8	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DOT	2	<1	<1	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Grauerort												
MBT	-	37	50	48	44	37	29	39	26	29	22	35
DBT	-	16	16	18	14	16	14	14	13	12	9	11
TBT	-	94	76	78	69	51	47	49	51	48	43	57
TeBT	-	4	6	5	<1	11	4	5	5	5	8	3
MOT	-	<1	<1	<1	<1	12	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DOT	-	<1	<1	<1	<1	21	<1	<1	<1	<1	<1	<1

Tab. A 25: OZV-Gehalte in oberflächennahen Sedimenten des Bützflether Hafens (µg Sn/kg TS)

	Nordhafen A	Südhafen B	Elbe C	Südhafen D
Monobutylzinn				
1990	n. n.	n. n.	-	-
1991	-	n. n.	-	-
1992	-	< 10	-	-
1993	-	15	-	-
1994	-	23	23	29
1997	8	74	< 1	80
Dibutylzinn				
1990	n. n.	n. n.	-	-
1991	-	11	-	-
1992	-	10	-	-
1993	-	8	-	-
1994	-	12	9	13
1997	2	21	< 1	14
Tributylzinn				
1990	2,3	4,6	-	-
1991	-	26	-	-
1992	-	29	-	-
1993	-	20	-	-
1994	-	32	20	43
1997	14	70	< 1	60
Tetrabutylzinn				
1990	1	1,8	-	-
1991	-	32	-	-
1992	-	10	-	-
1993	-	6	-	-
1994	-	10	11	29
1997	<1	10	<1	8

-: nicht untersucht

Tab. A 26: OZV-Gehalte in oberflächennahen Sedimenten des Cuxhavener Hafens (µg Sn/kg TS)

	Schleusenpriel	Alter Hafen	Vorhafen	alter Fischereihafen	neuer Fischereihafen (a)	neuer Fischereihafen (b)	Amerikahafen (a)	Amerikahafen (b)	Yachthafen
Monobutylzinn									
1992	-	< 10	28	-	-	712	< 10	-	-
1993	3	1	1	-	-	4	1	-	1
1994	2	11	7	-	33	20	14	-	8
1997	104	27	-	38	136	163	20	< 1	20
Dibutylzinn									
1992	-	11	7	-	-	154	7	-	-
1993	17	5	4	-	-	44	4	-	4
1994	40	7	< 1	-	45	108	17	-	1
1997	43	8	-	9	77	112	4	< 1	6
Tributylzinn									
1992	-	74	20	-	-	412	19	-	-
1993	79	18	10	-	-	210	6	-	5
1994	38	40	10	-	30	81	89	-	4
1997	137	33	-	47	197	255	58	6	18
Tetrabutylzinn									
1992	-	<1	1	-	-	<1	3	-	-
1993	6	5	2	-	-	6	1	-	<1
1994	2	5	<1	-	2	1	2	-	1
1997	-	-	-	-	4	4	-	-	-

-: nicht untersucht

Tab. A 27: OZV-Gehalte in Dreikantmuscheln (µg Sn/kg FG)

	Gartower See	Schmilka	Dessau (Mulde)	Magdeburg	Schnacken-burg	Blankenese
Anfang Januar/Ende Februar						
MBT	<1	<1	-	2	<1	<1
DBT	<1	<1	-	4	2	3
TBT	<1	9	-	37	21	87
TeBT	<1	<1	-	2	2	11
MOT	<1	<1	-	<1	<1	<1
DOT	<1	<1	-	<1	<1	<1
Ende August/Ende Oktober						
MBT	<1	<1	11	<1	<1	5
DBT	<1	<1	23	6	1	27
TBT	<1	8	187	73	26	426
TeBT	<1	<1	18	4	3	<1
MOT	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DOT	<1	<1	<1	<1	<1	<1

Tab. A 28: OZV-Gehalte in Brassen (µg Sn/kg FG)

	Prossen	Zehren	Barby	Cumlosen	Mühlenberger Loch	Fährmanns-sand	Haseldorfer Nebenelbe
Alter	11	11	8	8	k. A.	6	11
Muskulatur							
MBT	1	2	1	4	6	1	1
DBT	4	2	3	8	26	17	13
TBT	29	18	58	79	326	233	132
TeBT	<1	<1	1	8	<1	<1	<1
MOT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MPT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DPT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
TPT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Leber							
MBT	148	172	81	131	292	86	144
DBT	196	204	338	445	1320	639	515
TBT	124	103	251	224	680	414	431
TeBT	<1	<1	82	32	<1	<1	<1
MOT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MPT	<1	<1	<1	<1	<1	2	4
DPT	<1	<1	<1	<1	<1	5	<1
TPT	<1	<1	<1	<1	<1	31	26

Tab. A 29: OZV-Gehalte in Aalen (µg Sn/kg FG)

Probe Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Muskulatur																														
MBT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2	<1	<1	<1	2	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	1	<1	1	<1	1
DBT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
TBT	<1	3	3	<1	<1	2	1	<1	1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	2	<1	<1	<1	6	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
TeBT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MOT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DOT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
TPT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	41	3	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1
TcHT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Leber																														
MBT	<1	<1	2	<1	<1	<1	<1	21	10	<1	8	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	6	4	<1	1	<1	3	<1	4	<1	<1
DBT	<1	3	1	<1	<1	<1	<1	<1	9	<1	6	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2	2	<1	5	13	<1	4	<1	3	<1	<1	<1	<1
TBT	<1	2	<1	<1	<1	<1	4	<1	5	<1	8	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	2	11	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
TeBT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MOT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DOT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
TPT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	5	<1	<1	3	<1	70	<1	<1	<1	<1
TcHT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

Tab. A 30: OZV-Gehalte in Flundern (µg Sn/kg FG)

Muskulatur					
Probe Nr.	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
MBT	<1	<1	<1	<1	<1
DBT	<1	<1	6	<1	2
TBT	5	<1	12	<1	8
TeBT	<1	<1	<1	<1	<1
MOT	<1	<1	<1	<1	<1
DOT	<1	<1	<1	<1	<1
TPT	<1	<1	<1	<1	15
TcHT	<1	<1	<1	<1	<1
Leber					
Probe Nr.	**6**	**7**	**8**	**9**	
MBT	29	16	6	18	
DBT	114	77	125	47	
TBT	37	11	22	8	
TeBT	<1	<1	<1	<1	
MOT	<1	<1	<1	<1	
DOT	<1	<1	<1	<1	
TPT	<1	<1	<1	<1	
TcHT	<1	<1	<1	<1	

Tab. A 31: Butylzinnmuster in den untersuchten Biota

Untersuchte Biota	**Butylzinnmuster**
Muscheln	TBT >> DBT > TeBT > MBT
Brassen-Muskulatur	TBT >> DBT > MBT ≥ TeBT
Brassen-Leber	
- oberhalb Muldemündung -	DBT > MBT > TBT >> TeBT
- unterhalb Muldemündung -	DBT > TBT > MBT > TeBT
Flunder-Leber	DBT >> TBT > MBT oder DBT >> MBT > TBT
Aal	keine Aussage möglich, zuviele Werte <BG