

Synthetische Moschus-Duftstoffe in schwebstoffbürtigen Sedimenten und Fischen der Elbe und relevanten Nebenflüssen

Simone Wiegel¹⁾ und Burkhard Stachel²⁾

1) Hauptstraße 13, 21376 Gödenstorf

2) Wassergütestelle Elbe der ARGE ELBE, Nessdeich 120-121, 21129 Hamburg

Einführung

Unter dem Begriff „synthetische Moschus-Duftstoffe“ werden im Folgenden zwei chemisch unterschiedliche Stoffgruppen zusammengefasst, die Nitromoschus-Duftstoffe und die polycyclischen Moschus-Duftstoffe. Aus der Gruppe der Nitromoschus-Duftstoffe wurden vor allem Moschus-Xylol (MX) und Moschus-Keton (MK) bis Anfang der 90er Jahre in großen Mengen verbraucht. Seit einigen Jahren sind die polycyclischen Moschus-Duftstoffe Galaxolid® (HHCB) und Tonalid® (AHTN) europaweit die wirtschaftlich bedeutendsten Produkte. Sie bestreiten derzeit einen Marktanteil von mehr als 95%. Im Jahr 1998 wurden in Europa 1482 t HHCB und 385 t AHTN verbraucht, wobei die Tendenz steigend ist. Beide Stoffe werden in der EU im Maßstab von mehr als 1000 t produziert und zählen damit zu den „high volume chemicals“. Da synthetische Moschus-Duftstoffe vielen Verbrauchsprodukten, wie Körperpflege- und Waschmittel, zur Verbesserung der Geruchseigenschaften zugesetzt werden, werden sie fast ausschließlich aus kommunalen Klärwerken in die Gewässer emittiert.

Ergebnisse schwebstoffbürtige Sedimente

In den Abb. A-G sind die Ergebnisse zum Vorkommen von HHCB und AHTN in schwebstoffbürtigen Sedimenten der Elbe-Messstellen Schmilka, Schnackenburg, Seemannshöft, Grauerort sowie der Nebenflussmündungen Schwarze Elster, Mulde und Saale für den Zeitraum von 1998 bis 2002 als Medianwerte dargestellt. Mit Ausnahme der Proben aus dem Jahr 2001 – in diesem Jahr wurden Monatsmischproben analysiert – handelt es sich ausnahmslos um die Untersuchung von Zweimonatsmischproben.

Auf Grund des vergleichsweise höheren Abwasseranteils waren die HHCB- und AHTN-Gehalte in den Feststoffen aus den Nebenflüssen meistens höher als in der Elbe. Im Einzelnen ergibt sich für beide Stoffe folgendes Bild:

- *Schmilka*, HHCB: min. = 50 µg/kg TM (2001), max. = 115 µg/kg TM (1998); AHTN: min. = 20 µg/kg TM (2001), max. = 58 µg/kg TM (1998). Für diese Messstelle wurde für beide Stoffe ein alternierendes Muster erhalten, ein Trend bzgl. einer Konzentrationsabnahme oder -zunahme ist nicht erkennbar.
- *Schnackenburg*, HHCB: min. = 39 µg/kg TM (2002), max. = 91 µg/kg TM (1998); AHTN: min. = 17 µg/kg TM (2002), max. = 48 µg/kg TM (1998). Die höchsten Gehalte wurden in Proben aus den Jahren 1998 und 2000 analysiert, während sie in den Jahren 1999 und 2002 in etwa unverändert geblieben sind.
- *Seemannshöft*, HHCB: min. = 22 µg/kg TM (2002), max. = 45 µg/kg TM (1998); AHTN: min. = 11 µg/kg TM (2002), max. = 26 µg/kg TM (1998). Mit Ausnahme des Jahres 1998 blieb in dem Zeitraum von 1999 bis 2002 das Konzentrationsniveau für beide Stoffe in etwa unverändert.

- *Grauerort*, HHCB: min. = 10 µg/kg TM (1999), max. = 27 (1998); AHTN: min. = 6 µg/kg TM (2001), max. = 20 µg/kg TM (1998). Für HHCB war von 1999-2001 ein Anstieg der Gehalte feststellbar, für AHTN waren sie in diesem Zeitraum in etwa gleich geblieben.
- *Schwarze Elster*, HHCB: min. = 49 µg/kg TM (2002), max. = 110 µg/kg TM (2000); AHTN: min. = 42 µg/kg TM (2002), max. = 66 µg/kg TM (1998). Zwischen 1998 und 2000 war für HHCB das Konzentrationsniveau in etwa unverändert geblieben, eine Halbierung des HHCB-Gehalts trat im Jahr 2002 auf. Für AHTN blieben die Gehalte im gesamten Untersuchungszeitraum in etwa gleich.
- *Mulde*, HHCB: min. = 79 µg/kg TM (2000), max. = 175 µg/kg TM (1998); AHTN: min. = 30 µg/kg TM (2001), max. = 112 µg/kg TM (1998). Die höchsten HHCB-Gehalte wurden in den Jahren 1998 und 1999 festgestellt, gefolgt von einer Abnahme in den beiden Folgejahren 2000 und 2001, während in 2002 eine deutliche Zunahme zu verzeichnen war (HHCB von 88 µg/kg TM auf 128 µg/kg TM; AHTN von 30 µg/kg TM auf 65 µg/kg TM).
- *Saale*, HHCB: min. = 93 µg/kg TM (2001), max. = 165 µg/kg TM (1998); AHTN: min. = 34 µg/kg TM (2001), max. = 67 µg/kg TM (1998). Mit Ausnahme des Jahres 1998 waren im gesamten Untersuchungszeitraum die Gehalte etwa auf dem selben Niveau geblieben, ein geringer Konzentrationsanstieg ist für beide Stoffe im Jahr 2001 gegenüber 2002 zu verzeichnen.

Auf Basis dieser Datenreihen bleibt festzuhalten, dass mit Ausnahme der Messstelle Schnackenburg (und mit Einschränkung für HHCB in der Mündung der Schwarzen Elster) die HHCB- und AHTN-Gehalte in dem betrachteten Zeitraum etwa *gleichgeblieben* oder *angestiegen* sind. Da synthetische Moschus-Duftstoffe fast ausschließlich aus kommunalen Klärwerken emittiert werden, belegt dieses Ergebnis, dass diese Stoffe seit Jahren in etwa gleichbleibender Menge in Verbrauchsprodukten verwendet werden. Sie sind lipophil und biologisch schwer abbaubar, von einem Verbleib dieser Stoffe in der Umwelt und insbesondere von einer Anreicherung in Fischen ist daher auszugehen (s. u.). Teilergebnisse sind in dem ARGE-ELBE-Bericht „Synthetische Moschus-Duftstoffe in der Elbe“ [1] dargestellt. Erst nach Erscheinen des Berichts stellte sich heraus, dass der für die Analyse von schwebstoffbürtigen Sedimenten aus den Jahren 1998 und 1999 vom Labor eingesetzte und vom Chemikalienhandel vertriebene HHCB-Standard fehlerhafte Angaben enthielt. Daraus resultiert, dass die angegebenen HHCB-Gehalte aus beiden Jahren zu hoch sind.

Ergebnisse von Fischen (Muskel, Poolproben)

Ausgewertet und diskutiert werden Analysenergebnisse von Poolproben der Fischarten Aal, Brasse und Flunder (Muskel). Die verschiedenen Fischarten wurden in der Elbe und in ausgewählten Nebenflüssen gefangen, die Fänge stammen aus dem Zeitraum von 1994 bis 2001. Die Ergebnisse sind in den Abb. 1 bis 4 dargestellt. Aus den Legenden der Abb. sind nähere Informationen wie der analysierte Stoff, die Fischart, der Fangort und das Fangjahr zu entnehmen.

Aal, Gorleben (1994-1999)

Abb. 1 zeigt die Abnahme der Medianwerte für MX und MK in Aalen, die in Gorleben gefangen wurden. Dargestellt werden die Ergebnisse aus den Jahren 1994, 1995, 1997, 1998 und 1999. Während im Fangjahr 1994 die MX- und die MK-Gehalte noch 28 µg/kg FS (MX) bzw. 18 µg/kg FS (MK) betragen, lagen in den Proben aus den Fangjahren 1998 und 1999 beide Einzelstoffe unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) von 2 µg/kg FS. Bezogen auf den Fangort Gorleben und auf diese Fischart (Muskel) ist einhergehend mit dem Rückgang der Verbrauchsmenge ein abnehmender Trend für MK und MX feststellbar.

Aal, Schmilka und Stör (2001)

Abb. 2A enthält Analysenergebnisse aus dem Fangjahr 2001 von den Fangorten Schmilka und dem Unterlauf der Stör. In Aalen (Muskel) vom Fangort *Schmilka* wurden nach wie vor hohe MX- und MK-Gehalte festgestellt, die Medianwerte betragen für MX=24 µg/kg FS und für MK=7 µg/kg FS. Die Maximalwerte liegen für beide Stoffe bei 55 µg/kg FS (MX) bzw. 14 µg/kg FS (MK). Diese neuen Ergebnisse zeigen, dass MX und MK wahrscheinlich weiterhin aus tschechischen Klärwerken in die Elbe emittiert werden.

Für den Unterlauf der *Stör* waren die Medianwerte für MX und MK deutlich niedriger als in der Elbe bei Schmilka, obwohl die Stör im Unterlauf einen deutlich höheren Abwasseranteil mit sich führt als die Elbe an der grenznah gelegenen Messstelle Schmilka. Die Gehalte lagen für beide Stoffe im Bereich der BG von 1 µg/kg FS. In Aalen vom Fangort *Schmilka* betragen die Gehalte (Medianwerte) für HHCB=22 µg/kg FS, für AHTN=13 µg/kg FS. Die max. Gehalte lagen für HHCB bei 32 µg/kg FS und für AHTN bei 24 µg/kg FS.

In Aalen vom Unterlauf der *Stör* waren die Gehalte der polycyclischen Moschus-Duftstoffe deutlich höher als die der beiden Nitromoschus-Verbindungen. Die Medianwerte betragen für HHCB=6 µg/kg FS (max. 67 µg/kg FS) und für AHTN=3 µg/kg FS (max. 20 µg/kg FS). In Aalen aus der *Stör* bestritt HHCB einen Anteil von 62 %, AHTN wies einen Anteil von 28 % auf, für MX und MK betragen die entsprechenden Werte lediglich 4 % bzw. 6 % (Abb. 2B). Wg. der hohen MX- und MK-Gehalte in Aalen vom Fangort Schmilka ist im Vergleich zu den Fischen aus der *Stör* eine deutliche Musterverschiebung zu Gunsten dieser beiden Stoffe erkennbar (Abb. 2A). In beiden Fällen gibt das Verhältnis beider polycyclischer Moschus-Duftstoffe zueinander relativ gut das Produktionsverhältnis wider (vgl. Einleitung).

Die Ergebnisse von Aalen der *Stör* zeigen, dass die Nitromoschus-Duftstoffe MX und MK nach einer Verzichtserklärung der deutschen Industrie hierzulande nur noch von geringer Bedeutung sind, während die polycyclischen Moschus-Duftstoffe im Vergleich dazu erheblich an Bedeutung gewonnen haben.

Flunder, Elbeästuar (2001)

In Abb. 3 ist das Vorkommen von HHCB und AHTN in Flundern (Muskel) aus den Fanggebieten bei Brunsbüttel und Scharhörn dargestellt, analysiert wurden jeweils einzelne Exemplare aus dem Fangjahr 2001. In 4 von 16 Fischen aus dem Fanggebiet bei *Scharhörn* wurden für beide Stoffe Positivbefunde erhalten, die max. Gehalte betragen für HHCB=8 µg/kg FS und für AHTN=4 µg/kg FS. Aus dem Fanggebiet bei *Brunsbüttel* enthielten 13 von 14 Fischen Positivbefunde, die Medianwerte lagen für HHCB bei 3 µg/kg FS und für AHTN im Bereich der BG von 1 µg/kg FS. Die Maximalwerte betragen

7 µg/kg FS (HHCB) und 4 µg/kg FS (AHTN). Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass die Elbe ein nicht unbedeutender Eintragspfad für polycyclische Moschus-Duftstoffe in die Nordsee ist. Dieser Sachverhalt steht auch im Einklang mit Ergebnissen aus der Fachliteratur [2-4].

Brasse, Nebenflüsse Oste, Stör, Sude, Aland und Havel (2000/2001)

In Abb. 4 sind die Gehalte der synthetischen Moschus-Duftstoffe MX, MK, HHCB und AHTN als Medianwerte in Brassern (Muskel) von Fangorten an der Oste, Stör, Sude, Aland und Havel dargestellt. Mit Ausnahme der Stör wurden sämtliche Brassern im Jahr 2000 gefangen, in der Stör im Jahr 2001; die Lage der Fangorte ist in der Karte in Abb. 4 eingezeichnet.

Aus Abb. 4 geht hervor, dass die polycyclischen synthetischen Moschus-Duftstoffe in Brassern etwa im selben Verhältnis angereichert waren, wie oben für die Aale beschrieben. HHCB war die vom Gehalt her dominierende Substanz in den Fischen, gefolgt von AHTN, wobei MX und MK nur eine untergeordnete Rolle spielten. Die max. HHCB-Gehalte betragen (in µg/kg FS) 236 (Stör), 70 (Sude), 68 (Aland), 16 (Oste) und 13 (Havel). Die AHTN-Gehalte waren niedriger, die beiden max. Gehalte lagen bei 44 (Stör) und 19 (Aland). Bezogen auf die Medianwerte ergibt sich für beide Stoffe die Reihung

Stör>Sude>Aland>Oste>Havel

Die Medianwerte der in der Stör gefangenen Brassern sind im Vergleich zu denen der Aale deutlich höher. Beide Fischarten wurden im Jahr 2001 an den selben Fangorten gefangen. Als Erklärungen für diese Unterschiede kommen das unterschiedliche Akkumulationsvermögen der verschiedenen Fischarten in Frage sowie ihre unterschiedlichen „Aufenthaltsradien“ (die Brasse gilt als relativ standorttreu, während der Aal ein Wanderfisch ist).

Diskussion und Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse von schwebstoffbürtigen Sedimenten zeigen, dass mit Ausnahme von Schnackenburg in den Elbe-Messstellen Schmilka, Schnackenburg, Seemannshöft und Grauerort sowie den Nebenflussmündungen der Schwarzen Elster, Mulde und Saale die HHCB- und AHTN-Gehalte in den letzten vier bis fünf Jahren in etwa unverändert geblieben oder angestiegen sind. In vielen Fällen sind die Stoffgehalte in den Nebenflüssen höher als in der Elbe.

Bei den Aalen zeigen neue Untersuchungsergebnisse aus dem Jahr 2001, dass nach wie vor MX und MK in dieser Matrix angereichert werden. Während die Gehalte für beide Stoffe am Fangort Schmilka am höchsten sind, sind sie in Fischen anderer Fangorte deutlich niedriger oder die Gehalte liegen unterhalb der BG. Wahrscheinlich werden MX und MK durch Abwasseremissionen in der Tschechischen Republik nach wie vor in die Elbe eingetragen, so dass sie trotz deutlicher Eintragsverringerung auf deutscher Seite auch weiterhin für die Elbe relevant sind. Der abnehmende Trend in Aalen vom Fangort Gorleben seit 1994 zeigt die Auswirkungen der Anwendungsbeschränkung von MX und MK.

Deutlich höher sind im allg. die Gehalte der polycyclischen Moschus-Duftstoffe HHCB und AHTN im Vergleich zu den beiden Nitro-Moschus-Duftstoffen in Fischen. Hohe Gehalte werden in Fischen festgestellt, die in von Klärwerken beeinflussten Flüssen leben. Auf der Basis neuer Ergebnisse bleibt festzuhalten, dass beide Stoffe in der Elbe und in den untersuchten Nebenflüssen nach wie vor in erhöhten Gehalten vorkommen. Des Weiteren belegen die Analyseergebnisse von Flundern, dass die Elbe ein wesentlicher Eintragungspfad für synthetische Moschus-Duftstoffe in die Nordsee ist.

Beide polycyclische Moschus-Duftstoffe sind persistent, lipophil ($\log K_{OW} = 5,7-6,4$) und besitzen ein ausgeprägtes Bioakkumulationspotenzial [5]. Ihr Vorkommen wurde nicht nur in Fischen festgestellt, auch die Analyse von Humanproben ergaben deutliche Positivbefunde [6]. Während sich die Bundesländer für Fische auf einen Richtwert für MX von $10 \mu\text{g}/\text{kg FS}$ einigten [7], gibt es für die polycyclischen Moschus-Duftstoffe keinen entsprechenden Wert. Über ökotoxikologische Wirkungen von HHCB und AHTN sowie bereits identifizierter Metaboliten auf aquatische Organismen sind in der Literatur bisher keine Arbeiten erschienen.

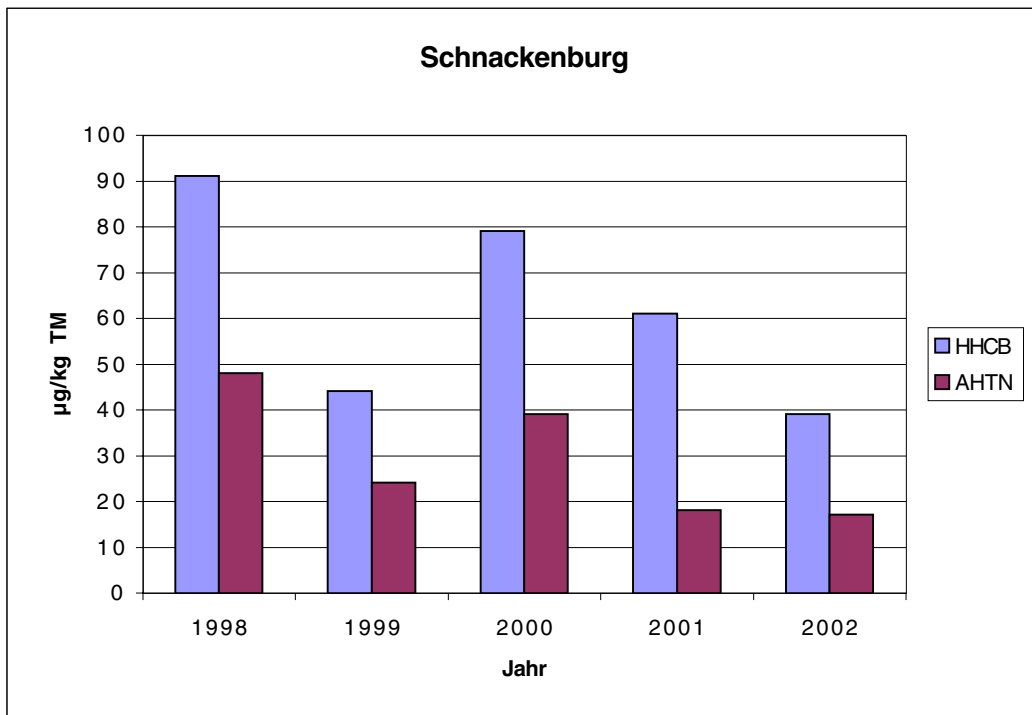
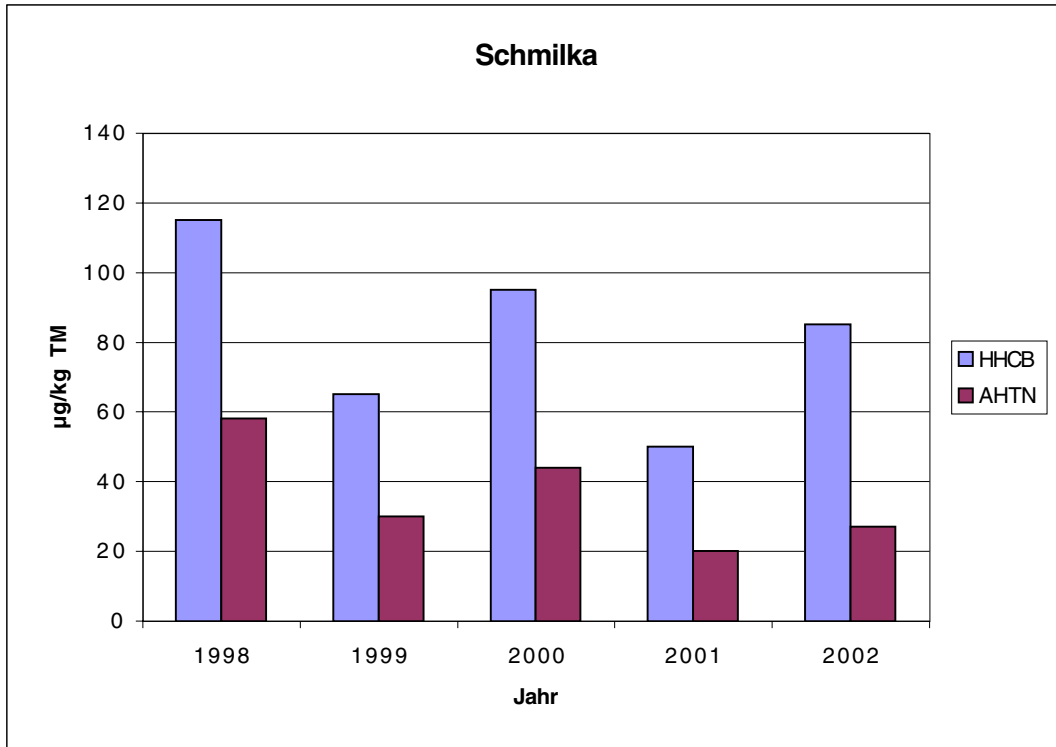
In der Agenda Item 5 der OSPAR Convention wird die Aufnahme der polycyclischen Moschus-Duftstoffe in die Liste der Chemikalien „for Priority Action“ gefordert (Juni 2002). Auch wenn für HHCB und AHTN derzeit keine Orientierungs- oder Richtwerte für Oberflächengewässer existieren, sollten im Interesse eines Monitorings und einer möglichen später durchzuführenden Bewertung diese Untersuchungen fortgeführt werden.

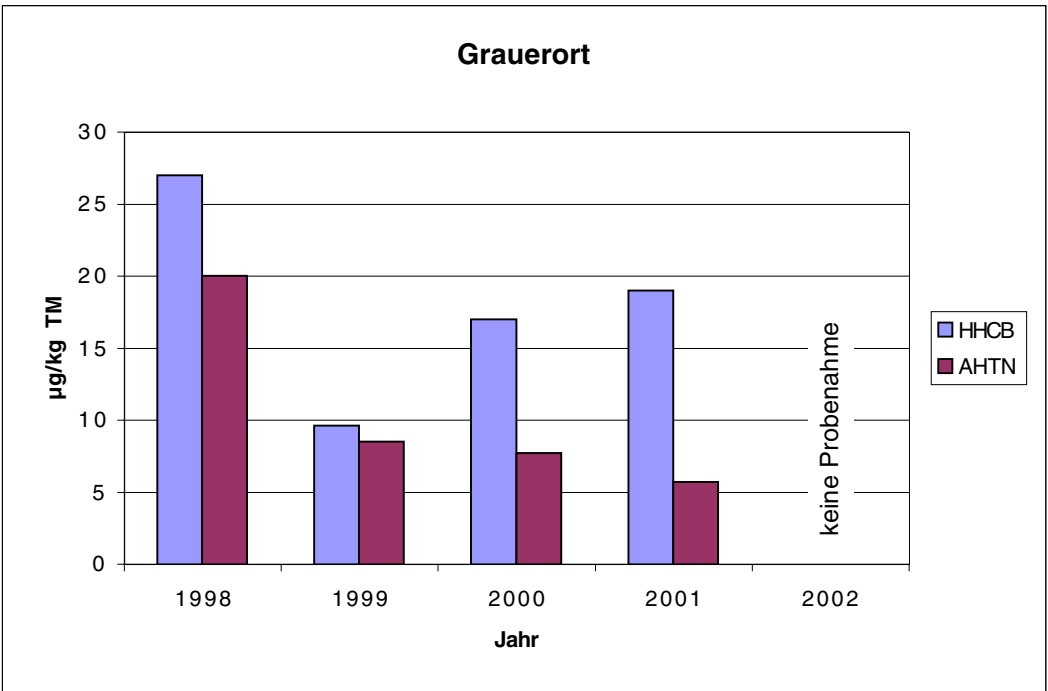
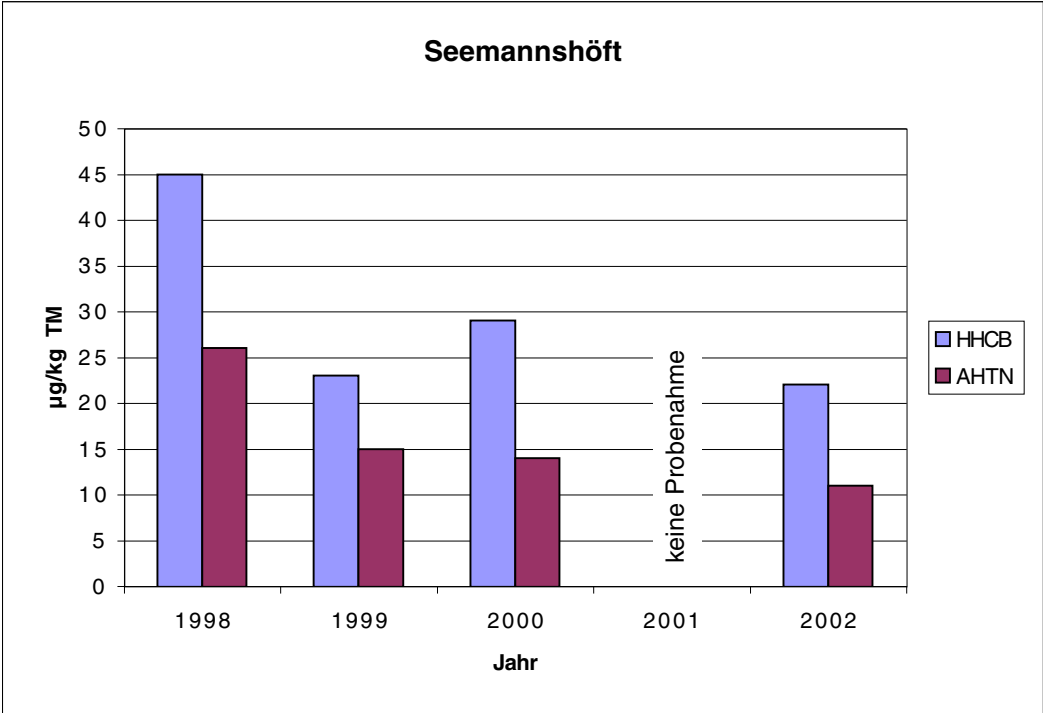
Literatur

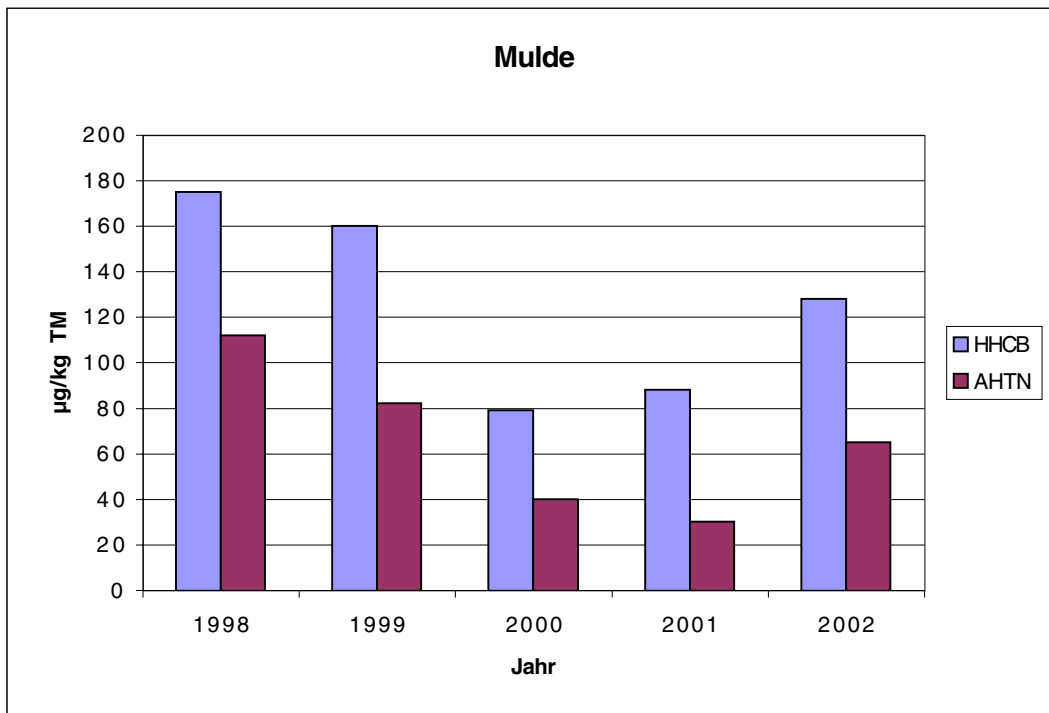
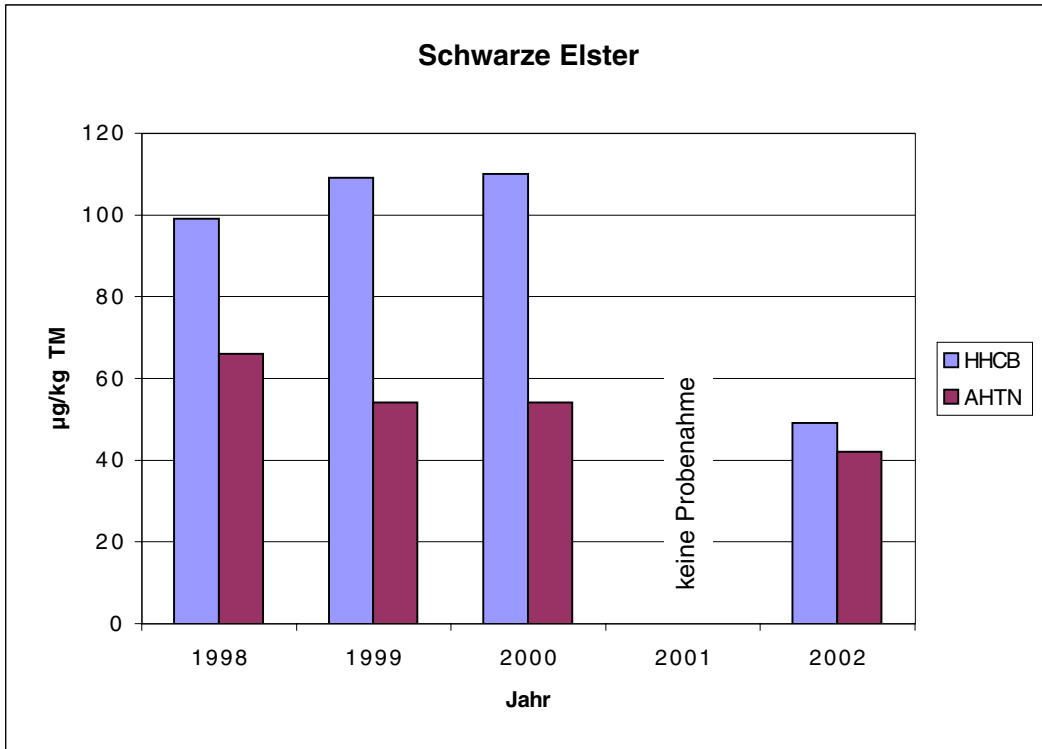
- [1] Wiegel S., Harms H., Reincke H. und Stachel B.: Synthetische Moschus-Duftstoffe in der Elbe. ARGE-ELBE-Bericht (Oktober 2000)
- [2] Bester K., Hühnerfuss H., Lange W., Rimkus G.G. and Theobald, N.: Results of non-target-screening of lipophilic organic pollutants in the German Bight II: Water Research 32 (6), pp. 1857-1863 (1998)
- [3] Rimkus G.G.: Polycyclic musk fragrances in the aquatic environment. Toxicology Letters 111, pp. 37-56 (1999)
- [4] Biselli, S.: Entwicklung einer analytischen Methode zum Nachweis von ökotoxikologisch relevanten organischen Problemstoffen in Sedimenten und Biota unter besonderer Berücksichtigung von Igarol, synthetischen Moschus-Duftstoffen und deren Transformationsprodukten. Dissertation am Fachbereich Chemie der Universität Hamburg (2001)
- [5] Gatermann R., Biselli S., Hühnerfuss H., Rimkus G.G., Hecker M. and Karbe L.: Synthetic musks in the environment. Part 1: Species-dependent bioaccumulation of polycyclic and nitro musk fragrances in freshwater fish and mussels. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 42, pp. 437-446 (2002)
- [6] Rimkus G.G. und Brunn H.: Synthetische Moschus-Duftstoffe – Anwendung, Anreicherung in der Umwelt und Toxikologie. Teil I: Herstellung, Anwendung, Vorkommen in Lebensmitteln, Aufnahme durch den Menschen. Ernährungs-Umschau 43 (12), pp. 442-449 (1996)

- [7] Brunn H. und Rimkus G.G.: Synthetische Moschus-Duftstoffe – Anwendung, Anreicherung in der Umwelt und Toxikologie. Teil II: Toxikologie der synthetischen Moschus-Duftstoffe und Schlussfolgerungen. Ernährungs-Umschau 44 (1), pp. 4-9 (1996)

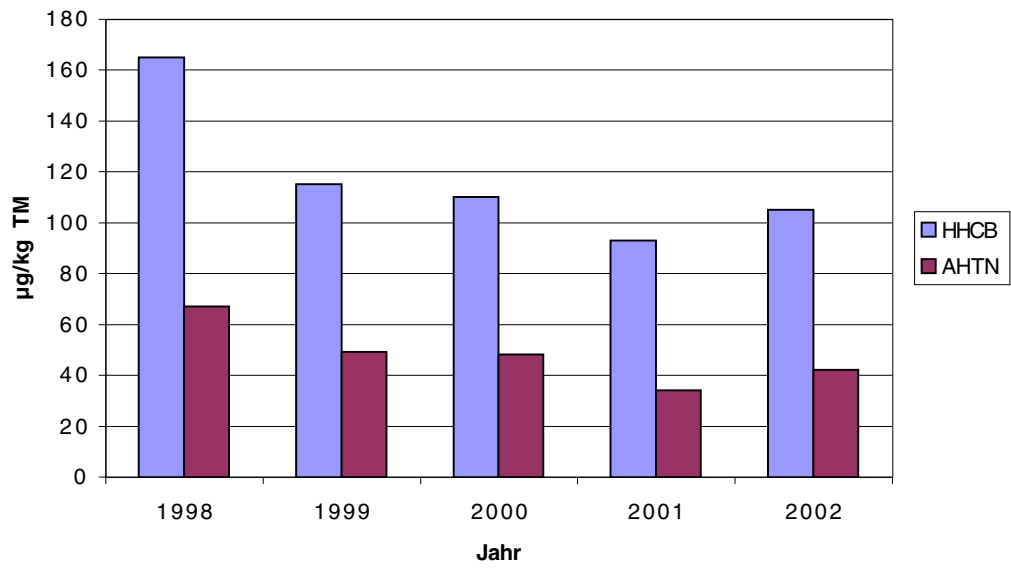
Abb. A-G: Polycyclische Moschusduftstoffe in schwebstoffbürtigen Sedimenten, Medianwerte. 1998,1999, 2000 und 2002=Zweimonatsmischproben, 2001=Monatsmischproben







Saale



Nitromoschus-Duftstoffe

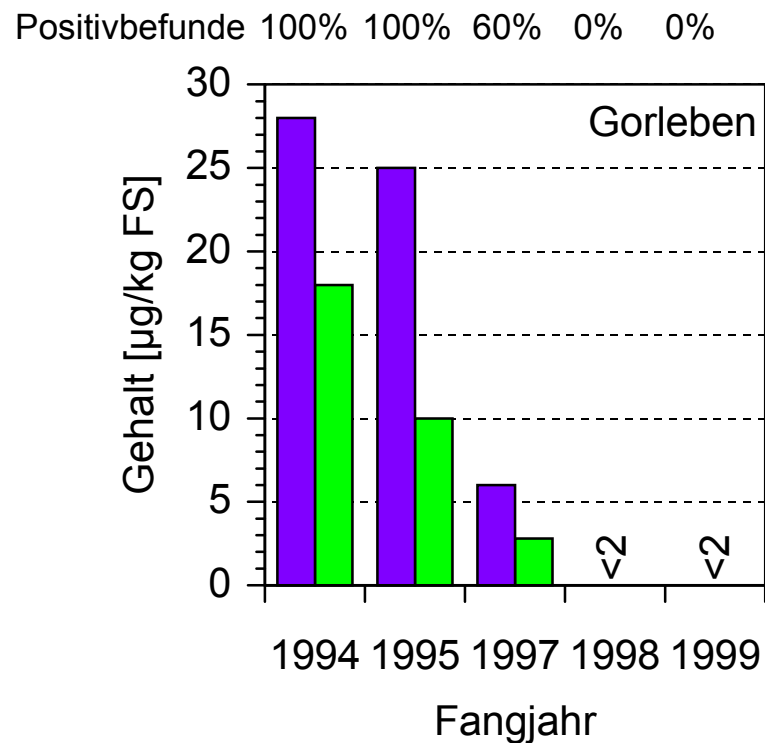


Abb. 1: Medianwerte von Moschus-Xylol und Moschus-Keton, sowie Anteil der Positivbefunde in Aalen des Fangortes Gorleben, Fangjahre 1994-1999.

Polycyclische Moschus-Duftstoffe

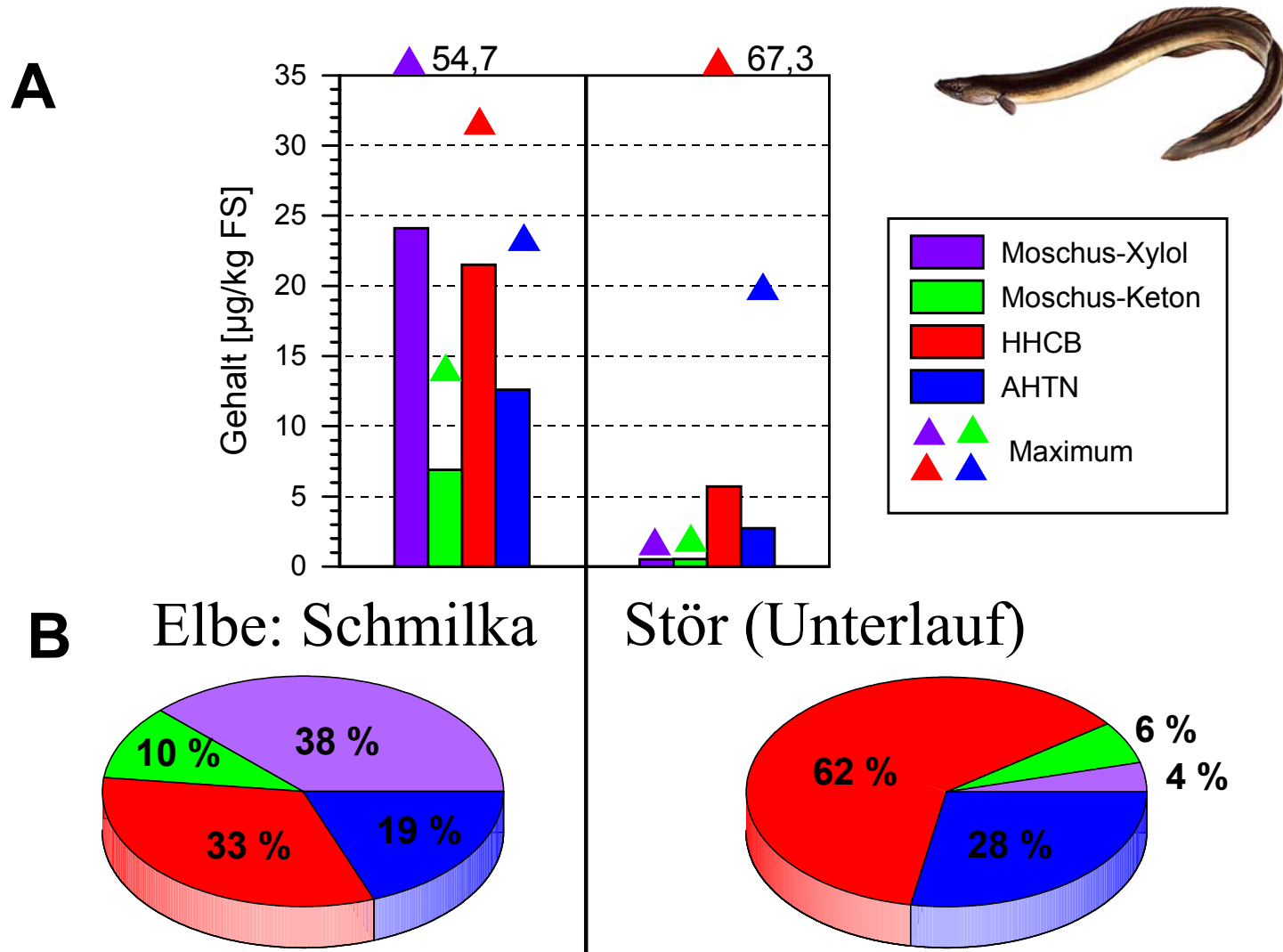


Abb. 2: Medianwerte (Balken) und Maxima (Dreiecke) von Moschus-Duftstoffen in Aalen aus Elbe und Stör (A) und Anteil einzelner Duftstoffe am Gesamtduftstoffgehalt der Aale, Fangjahr 2001.

Polycyclische Moschus-Duftstoffe

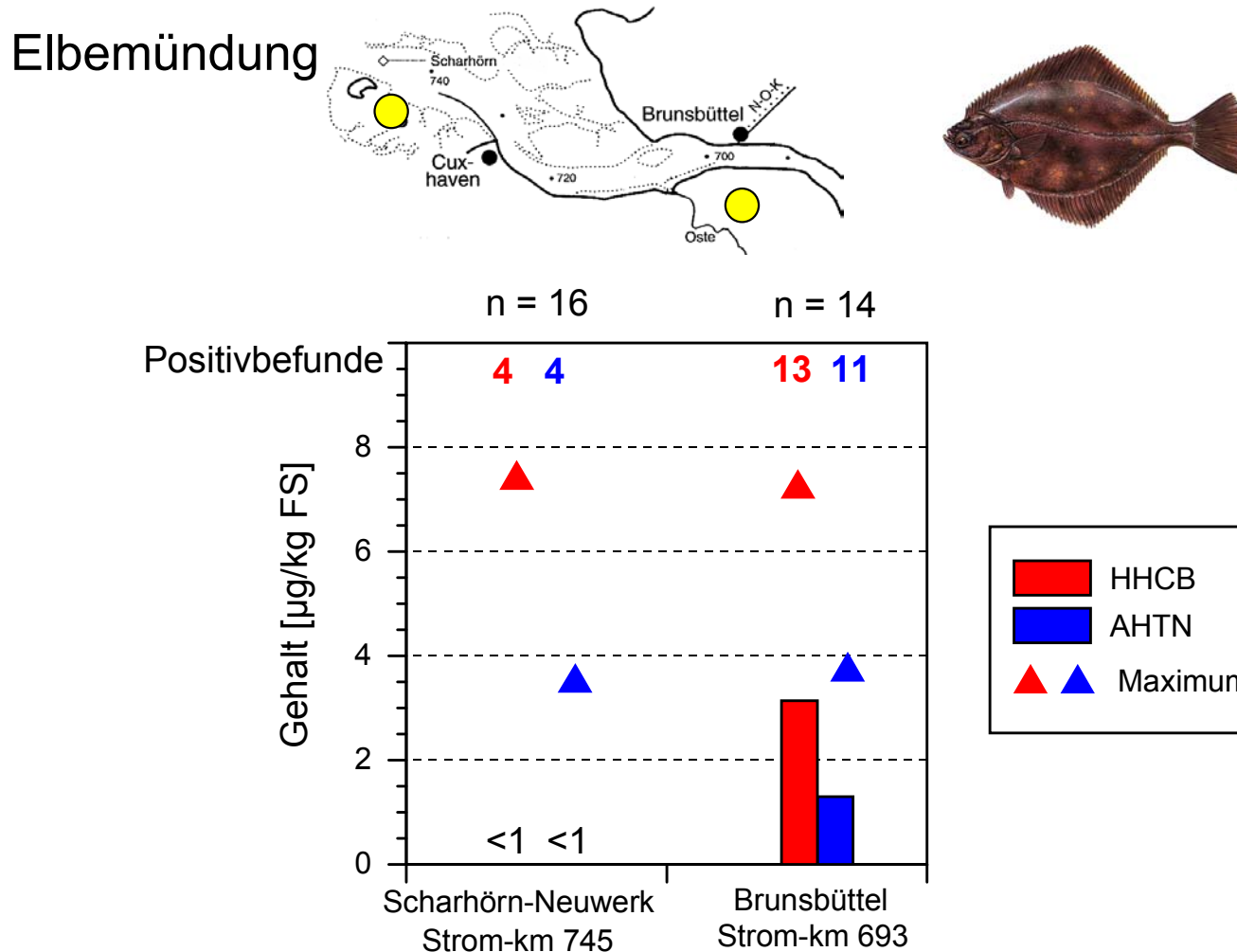


Abb. 3: Medianwerte (Balken) und Maxima (Dreiecke) sowie Zahl der Positivbefunde von HHCB und AHTN in Flundern aus der Elbemündung, Fangjahr 2001, n = Zahl analysierter Fische.

Moschus-Duftstoffe in Elbe-Nebenflüssen

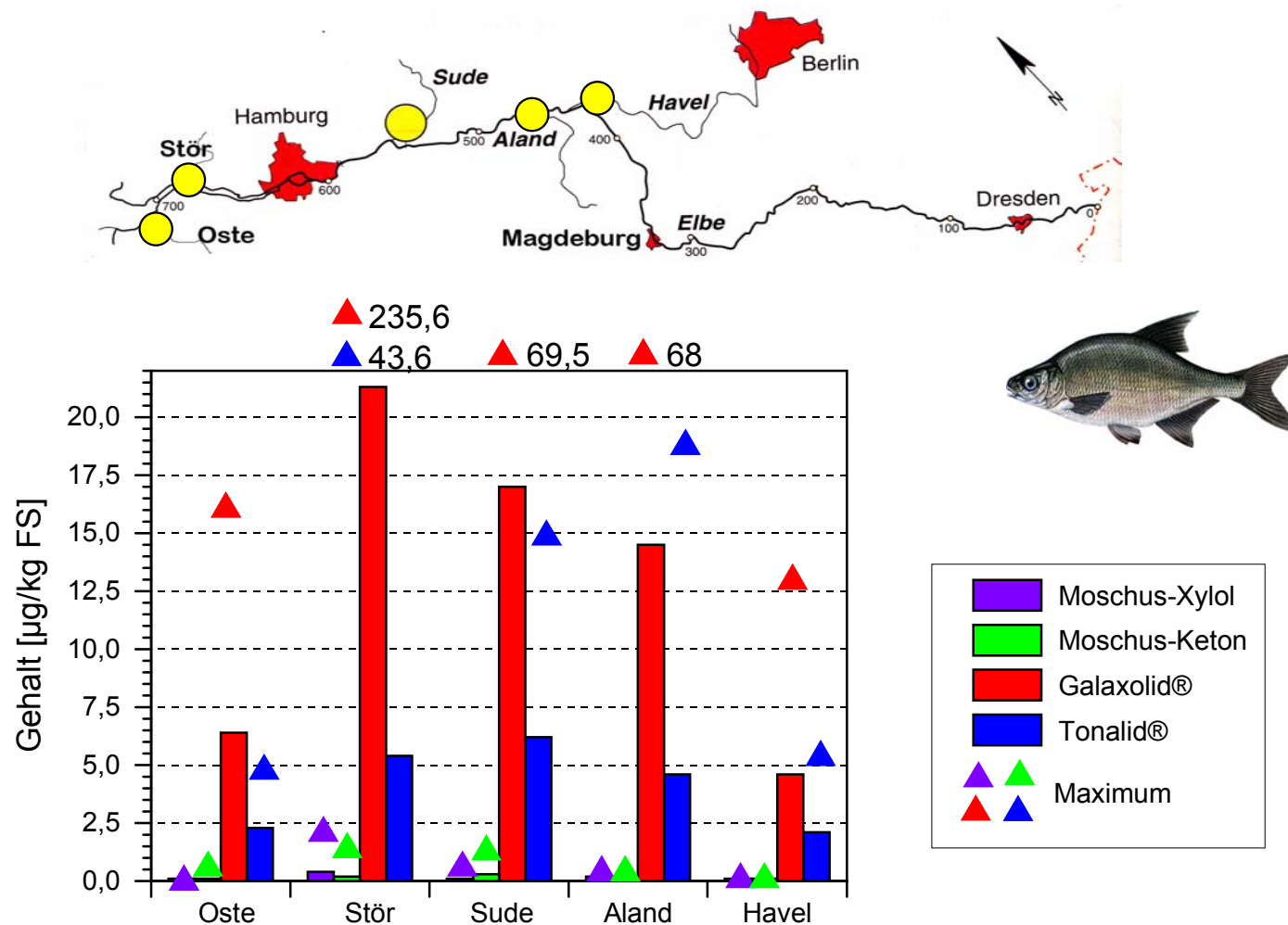


Abb. 4: Medianwerte (Balken) und Maxima (Dreiecke) von Moschus-Duftstoffen in Brassen aus dem Unterlauf von Elbenebenflüssen 2000 und 2001 (Stör).