

**Triphenylzinn in Gewässern Niedersachsens –
Betrachtung der Kompartimente Wasser, Schwebstoff,
Sediment und aquatische Organismen -
sowie ein Vergleich zu Butylzinnverbindungen**

von

Dipl.-Ing. Dieter Steffen
aus Schwicheldt/Peine

Dissertation der Universität Lüneburg

Fachbereich IV – Umweltwissenschaften

Institut für Ökologie und Umweltchemie

Bereich Chemie/Umweltchemie

Referent: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Ruck

Korreferent: PD Dr. Andreas Prange

Lüneburg, im September 2001

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	1
Abkürzungsverzeichnis.....	3
Abbildungsverzeichnis.....	4
Tabellenverzeichnis.....	8
1 Einleitung und Problemstellung.....	10
2 Stand des Wissens: Zinnorganische Verbindungen in der Umwelt.....	15
2.1 Produktion, Anwendungsbereiche und Vorkommen.....	15
2.1.1 Überblick der zinnorganische Verbindungen.....	15
2.1.2 Triphenylzinn.....	17
2.1.3 Butylzinnverbindungen.....	18
2.2 Chemische Eigenschaften und Verhalten in der aquatischen Umwelt.....	19
2.2.1 Zinnorganische Verbindungen allgemein.....	19
2.2.2 Triphenylzinn.....	21
2.2.3 Butylzinnverbindungen.....	24
2.2.4 Wechselwirkungen innerhalb des aquatischen Systems.....	25
2.2.5 Transportprozesse von Schadstoffen bei Fischen.....	26
2.3 Toxizität.....	28
2.3.1 Allgemeine Betrachtung über zinnorganische Verbindungen.....	28
2.3.2 Triphenylzinn.....	29
2.3.3 Butylzinnverbindungen.....	31
2.4 Qualitätsziele zur Klassifizierung.....	33
2.4.1 Triphenylzinn.....	33
2.4.2 Butylzinnverbindungen.....	34
2.5 Bekannte Konzentrationen von Organozinnverbindungen in der aquatischen Umwelt.....	35
2.5.1 Wasser.....	35
2.5.1.1 Triphenylzinn.....	36
2.5.1.2 Butylzinnverbindungen.....	36

2.5.2	Schwebstoffe.....	37
2.5.2.1	Triphenylzinn.....	37
2.5.2.2	Butylzinnverbindungen.....	38
2.5.3	Sedimente.....	38
2.5.3.1	Triphenylzinn.....	39
2.5.3.2	Butylzinnverbindungen.....	39
2.5.4	Makrozoobenthos.....	40
2.5.4.1	Triphenylzinn.....	40
2.5.4.2	Butylzinnverbindungen.....	41
2.5.5	Fische.....	42
2.5.5.1	Triphenylzinn.....	42
2.5.5.2	Butylzinnverbindungen.....	43
3	Angewandte Methoden.....	46
3.1	Probenahme.....	46
3.1.1	Wasser.....	46
3.1.2	Schwebstoffe.....	47
3.1.2.1	Ultradurchlaufzentrifuge.....	47
3.1.2.2	Absetzbecken.....	47
3.1.3	Sedimente.....	48
3.1.4	Aquatische Organismen.....	49
3.1.4.1	Makrozoobenthos.....	49
3.1.4.2	Fische.....	50
3.2	Analytik.....	50
3.2.1	Wasser.....	51
3.2.2	Schwebstoffe/Sedimente.....	52
3.2.3	Aquatische Organismen.....	52
3.2.4	Messungen mit der GC-AED.....	52
3.2.5	Analytische Qualitätssicherung.....	53
3.2.6	Weitere Begleitparameter.....	57
3.3	Untersuchungsgebiete und -umfang.....	58
3.3.1	Wasser.....	58
3.3.2	Schwebstoffe.....	58
3.3.3	Sedimente.....	60
3.3.4	Aquatische Organismen.....	62
4	Ergebnisse der Untersuchungen.....	65
4.1	Wasser.....	65
4.1.1	Triphenylzinn.....	65
4.1.2	Butylzinnverbindungen.....	66
4.1.3	Jahresfrachten der Weser und Ems.....	68

4.2 Schwebstoffe.....	69
4.2.1 Triphenylzinn.....	69
4.2.2 Butylzinnverbindungen.....	70
4.2.3 Frachten partikulär gebundener Zinnorganika in Weser und Aller.....	75
4.3 Sedimente.....	76
4.3.1 Sedimentuntersuchungen im Binnenbereich.....	76
4.3.1.1 Triphenylzinn.....	76
4.3.1.2 Butylzinnverbindungen.....	77
4.3.2 Sedimentuntersuchungen im Küstenbereich.....	79
4.3.2.1 Triphenylzinn.....	79
4.3.2.2 Butylzinnverbindungen.....	80
4.4 Makrozoobenthos.....	83
4.4.1 Triphenylzinn.....	83
4.4.2 Butylzinnverbindungen.....	84
4.5 Fische.....	87
4.5.1 Triphenylzinn.....	88
4.5.1.1 TPT-Befunde des Untersuchungsjahres 1998.....	88
4.5.1.2 TPT-Befunde des Zwischenahner Meeres und der Weser bei Drakenburg von 1998 bis 2000.....	91
4.5.1.3 TPT-Befunde der Referenzmessstellen Wollingster See und Granetatsperre.....	93
4.5.1.4 Verteilung von TPT auf Leber und Muskulatur der Fische.....	94
4.5.1.5 TPT und Metabolite in Abhängigkeit von Fischart und Länge.....	96
4.5.2 Butylzinnverbindungen.....	99
4.5.2.1 TBT-Befunde des Untersuchungsjahres 1998.....	99
4.5.2.2 TBT-Befunde des Zwischenahner Meeres und der Weser bei Drakenburg von 1998 bis 2000.....	101
4.5.2.3 TBT-Befunde der Referenzmessstellen Wollingster See und Granetatsperre.....	102
4.5.2.4 Verteilung von TBT auf Leber und Muskulatur der Fische.....	103
4.5.2.5 TBT und Metabolite in Abhängigkeit von Fischart und Länge.....	105
4.5.3 Abhängigkeit von Länge zu Alter der untersuchten Fische.....	108
4.6 Klärschlamm.....	111

5	Diskussion der Ergebnisse.....	113
5.1	Bewertung der Meßdaten.....	113
5.1.1	Wasser.....	113
5.1.1.1	Bewertung der Konzentrationen.....	113
5.1.1.2	Betrachtung der Frachten.....	113
5.1.2	Schwebstoffe.....	114
5.1.2.1	Bewertung der Gehalte.....	114
5.1.2.2	Betrachtung der Frachten.....	115
5.1.2.3	Abhängigkeit des TBT von Chlorophyll a und TOC.....	115
5.1.3	Sedimente.....	116
5.1.3.1	Binnenbereich.....	116
5.1.3.2	Küstenbereich.....	117
5.1.4	Aquatische Organismen.....	118
5.1.4.1	Makrozoobenthos.....	118
5.1.4.2	Fische.....	120
5.1.4.2.1	Vergleichende Bewertung der Gehalte.....	120
5.1.4.2.2	Bewertung in Abhängigkeit von der Fischlänge und Aussagen zum Metabolismus.....	125
5.1.4.2.3	Eignung der Fische zum menschlichen Verzehr.....	126
5.2	Synoptische Darstellung der Ergebnisse.....	129
5.3	Eintragspfade von TPT in das aquatische System.....	132
5.4	Schlussbemerkungen.....	134
6	Literatur.....	135
7	Anhang.....	148
7.1	Untersuchungsbefunde.....	148
7.1.1	Butylzinn-Gehalte in Sedimenten des Binnenbereiches der Jahre 1996 und 2000.....	148
7.1.2	Statistisch zusammengefasste Analysendaten der Fisch- untersuchungen auf TPT und Metabolite DPT und MPT.....	151
7.1.3	Statistisch zusammengefasste Analysendaten der Fisch- untersuchungen auf TBT, DBT und MBT.....	157
7.1.4	Untersuchungsbefunde der Schwebstoff-Zentrifugenproben zur Errechnung von Frachten.....	163
7.2	Umrechnungsfaktoren der Organozinnverbindungen.....	164

Zusammenfassung

Die Problematik zinnorganischer Verbindungen in der Umwelt ist in den letzten Jahren in das Interesse der Öffentlichkeit und der Fachleute gerückt, wobei das Verhalten von Triphenylzinnverbindungen (TPT) bisher wenig Beachtung gefunden hat. Der bekannteste Vertreter der Zinnorganika ist zweifellos das Tributylzinn (TBT). Diese als hoch toxisch und endokrin wirksam einzustufende Substanz ist hauptsächlich Bestandteil von Antifouling-Farbanstrichen für Schiffe. Als Aufgabe des „vorsorglichen Umweltschutzes“ sind ab 1992 die ersten eigenen Untersuchungen auf zinnorganische Verbindungen durchgeführt worden. Da sich TBT als äußerst relevant herausgestellt hatte, wurden in den Folgejahren die Messungen in Sedimenten niedersächsischer Gewässer intensiviert. Um der Frage nachzugehen, in welchem Maße eine Bioakkumulation von TBT in aquatischen Organismen stattgefunden haben könnte, sind in den Jahren 1998 bis 2000 an ausgewählten niedersächsischen Binnengewässern sowohl Fische als auch Makrozoobenthosorganismen auf zinnorganische Verbindungen untersucht worden.

Bei diesen Untersuchungen zeigte sich überraschender Weise, dass die Fische am höchsten mit TPT und nicht mit TBT belastet waren. Eine Literaturrecherche erbrachte weiterhin, dass über TPT wesentlich weniger Informationen und Untersuchungsergebnisse als über TBT vorliegen. Andere Untersuchungen aus dem Jahr 2000 haben allerdings ergeben, dass TPT, ähnlich wie TBT, ein endokrin wirksames Potential aufweist.

Das Verhalten beider Substanzen in der Umwelt, die eine in etwa ähnliche chemische Struktur aufweisen, wird verglichen.

TPT wurde bis Mitte der 90er Jahre zusätzlich zu TBT in Antifouling-Farbanstrichen verwendet. Das Hauptanwendungsgebiet von TPT liegt heute als Fungizid im landwirtschaftlichen Bereich. Während es zunächst zur Bekämpfung der Blattfleckenkrankheit bei Kartoffeln, Zuckerrüben und Hopfen eingesetzt wurde, beschränkt sich der Einsatz ab 1997 lediglich auf die Behandlung der pilzlichen Kraut- und Knollenfäule (*Phytophthora infestans*) bei Kartoffeln.

Um der Frage nachgehen zu können, wie sich TPT und dessen Diphenyl- und Monophenylzinnmetabolite DPT und MPT innerhalb des aquatischen Systems und seiner Nahrungskette verhalten, sind in niedersächsischen Binnengewässern Untersuchungen sowohl in den Kompartimenten Wasser, Schwebstoff und Sediment als auch in aquatischen Organismen, wie Makrozoobenthos und Fischen, durchgeführt worden. Zum Vergleich sind hierbei durchweg auch TBT und dessen Dibutyl- und Monobutylzinnmetabolite DBT und MBT in die Untersuchungen einbezogen worden. Im niedersächsischen Küstenbereich erfolgten Sedimentuntersuchungen auf die genannten Substanzen.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass TPT, bis auf wenige Ausnahmen, in den untersuchten Wasser-, Schwebstoff- und Sedimentproben nicht nachgewiesen werden konnte ($< 2 \text{ ng Sn/L}$ bzw. $< 1 \text{ } \mu\text{g Sn/kg}$ Trockensubstanz (TS)). Würde man die Kriterien der klassischen Gewässerüberwachung zu Grunde legen, bei der Untersuchungen in Schwebstoffen und Sedimenten unter Berücksichtigung ihrer akkumulierenden Funktion als ein wichtiger Indikator für die Beschaffenheit eines Gewässers mit Schadstoffen darstellen, so wäre beim TPT „kein Handlungsbedarf“ zu konstatieren. Im Gegensatz dazu zeigt TBT die bei hoch lipophilen organischen Stoffen üblichen Verteilungsmuster: Relativ geringe Konzentrationen in der Wasserphase und eine deutliche Akkumulation in den Schwebstoffen und Sedimenten.

Die in den Makrozoobenthosorganismen wie Muscheln, Schnecken, Krebsen, Egel und Köcherfliegenlarven der Mittelweser ermittelten TPT-Gehalte von 0,4 bis 2,6 $\mu\text{g Sn/kg}$ Frischgewicht (FG) lagen dagegen in der gleichen Größenordnung wie die des TBT. Die in

den Schnecken ermittelten TBT-Gehalte entsprachen in etwa dem Belastungsniveau, bei dem die ersten Anzeichen von Imposex bei der Nordischen Purpurschnecke (*Nucella lapillus*) zu beobachten waren.

Die Lebern aller untersuchten Fischarten, wie Rotaugen (*Rutilus rutilus*), Barsche (*Perca fluviatilis*), Aale (*Anguilla anguilla*), Hechte (*Esox lucius*) und Brassen (*Abramis brama*) wiesen durchweg deutlich höhere TPT- als TBT-Gehalte auf. Die Auswertung der eigenen Untersuchungsbefunde hat gezeigt, dass die in den Lebern der Fische vorhandenen Detoxifikationssysteme bei TPT anders als bei TBT reagieren. Die stärkste Akkumulation von TPT war in den Lebern der Rotaugen mit Gehalten von bis zu 1.050 µg Sn/kg FG zu beobachten. Mit zunehmendem Alter der Rotaugen war zudem eine signifikante Erhöhung der TPT-Belastung in den Lebern zu verzeichnen. In den Muskulaturen der Fische sind regional bedingt TPT-Gehalte von bis zu 149 µg Sn/kg FG gemessen worden, so dass teilweise eine deutliche Überschreitung des in der Rückstands-Höchstmengenverordnung für Fleisch festgeschriebenen Grenzwertes (einen Grenzwert für Fisch gibt es nicht) von 17 µg Sn/kg FG zu verzeichnen war.

Ein Vergleich der Eintragspfade stellt sich wie folgt dar:

- TBT gelangt hauptsächlich durch die Auslaugung TBT-haltiger Antifoulings über die Wasserphase in das aquatische System und reichert sich dort an Feststoffpartikeln an. Insbesondere bei Baggermaßnahmen, die dem Zweck dienen, Wasserstraßen für Schiffe passierbar zu halten, hat sich TBT als ein problematischer Parameter herausgestellt, weil häufiger eine Überschreitung der TBT-Richtwerte im Baggergut zu verzeichnen ist. Zudem weist das TBT ein sehr hohes Bioakkumulationsvermögen auf. Die negativen Auswirkungen von TBT innerhalb des aquatischen Systems sind bekannt, so dass in der EU nach einem bereits 1991 ausgesprochenen Verbot von TBT-haltigen Antifoulings bei Schiffen von einer Länge von weniger als 25 m, spätestens im Jahr 2003 ein totales Anwendungsverbot von TBT in Kraft treten wird.

- Hinsichtlich der Ermittlung der Eintragspfade von TPT in das aquatische System besteht noch Forschungsbedarf. Als potentielle Kontaminationsquellen kommen einerseits hoch mit TBT belastete Häfen, in deren Sedimenten noch TPT-Altlasten enthalten sein können, andererseits TPT-haltige Fungizide, die in der Landwirtschaft verwendet werden, in Frage. Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass Böden und insbesondere Kartoffelpflanzen der mit TPT-haltigen Fungiziden behandelten Ackerflächen eine TPT-Belastung von 370 µg Sn/kg TS und 3.400 µg Sn/kg FG aufweisen. Somit ist zu erwarten, dass Einträge in das aquatische System über Abschwemmungen bei Regenereignissen und künstlichen Beregnungen sowie Erosionen geschehen.

Auch Rotaugen, die aus den Referenzgewässern Wollingster See und der Granetalsperre gefangen worden sind - in denen weder Schifffahrt betrieben wird noch Oberflächenwasserzuflüsse vorhanden sind – wiesen eine deutliche TPT-Belastung auf. Dies weist auf einen möglichen Eintrag über den Luftpfad hin.

Trotz einer relativ geringen Jahresmenge ist die Verwendung von TPT für die Umwelt bedenklich, da diese Substanz über ein sehr hohes Bioakkumulationsverhalten verfügt, offensichtlich weit verbreitet ist und über ein endokrin wirksames Potential verfügt.

Als weiteres wichtiges Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist festzuhalten, dass der klassische Ansatz der Gewässerüberwachung, in der lediglich Wasser-, Schwebstoff- und Sedimentuntersuchungen durchgeführt werden, zu gravierenden Fehlinterpretationen hinsichtlich der Belastung eines Gewässers mit Schadstoffen führen kann. Wie das Beispiel TPT zeigt, sind die etablierten Gewässerüberwachungsprogramme unbedingt um die Stufe eines Biomonitorings, in dem aquatische Organismen als Endglieder der Nahrungskette auf Schadstoffe untersucht werden, zu erweitern.

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometer
AED	Atomemissionsspektrometer
AQS	Analytische Qualitätssicherung
DBT	Dibutylzinn (IV)
DDT	Dichlor-diphenyl-trichlorethan
DET	Diethylzinn (IV)
DMT	Dimethylzinn (IV)
DOC	Dissolved Organic Carbon
DOT	Dioktylzinn (IV)
DPT	Diphenylzinn (IV)
EC10	Effect Concentration, bei 10 % der Organismen
EC50	Effect Concentration, bei 50 % der Organismen
FG	Frischgewicht
GC	Gaschromatograph
IC50	Inhibitori Concentration, Hemmung bei 50 % der Organismen
LC50	Lethal Concentration, bei 50 % der Organismen
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration
MBT	Monobutylzinn (IV)
MMT	Monomethylzinn (IV)
MOT	Monooktylzinn (IV)
MPT	Monophenylzinn (IV)
NOEC	No Observed Effect Concentration
OZK	Organozinnkation
Parathion	Diethyl-p-nitrophenyl-monothiophosphat
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PVC	Polyvinylchlorid
TBT	Tributylzinn (IV)
TDI	Tolerable Daily Intake
TeBT	Tetrabutylzinn (IV)
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid
TOC	Total Organic Carbon
TOT	Trioktylzinn (IV)
TPT	Triphenylzinn (IV)
TS	Trockensubstanz
w/w	Wasser/Wasser

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.2.4.1	Wechselwirkungen innerhalb des aquatischen Systems.....	25
Abb. 2.2.5.1	Transportprozesse von Schadstoffen bei Fischen.....	27
Abb. 3.1.1.1	Skizze des zur Probenahme verwendeten Wasserschöpfers.....	46
Abb. 3.1.2.1.1	Skizze der Durchlaufzentrifuge, Typ Padberg Z61.....	48
Abb. 3.2.5.1	Komponenten eines Qualitätssicherungssystems.....	54
Abb. 3.2.5.2	Wiederfindungsrate von TPT in Muskulatur- und Lebergewebe.....	55
Abb. 3.2.5.3	Wiederfindungsrate von TBT in Muskulatur- und Lebergewebe.....	55
Abb. 3.2.5.4	Mittelwert-Kontrollkarte für TPT mit den entsprechenden oberen und unteren Warn- und Kontrollgrenzen.....	56
Abb. 3.2.5.5	Mittelwert-Kontrollkarte für TBT mit den entsprechenden oberen und unteren Warn- und Kontrollgrenzen.....	57
Abb. 3.3.1	Lage der Wasseruntersuchungsmessstellen.....	59
Abb. 3.3.2	Übersichtskarte der Schwebstoffmessstellen.....	59
Abb. 3.3.3.1	Übersichtskarte der im Binnenbereich gelegenen Sedimentmessstellen.....	61
Abb. 3.3.3.2	Lageplan der Sediment-Untersuchungsprofile des niedersächsischen Küstenbereiches.....	62
Abb. 3.3.4	Übersichtskarte der Fischuntersuchungsgebiete.....	64
Abb. 4.1.1.1	TPT-Konzentrationen in Wasser: Farge/Weser von 1993 bis 2000.....	65
Abb. 4.1.1.2	TPT-Konzentrationen in Wasser: Herbrum/Ems von 1993 bis 2000.....	66
Abb. 4.1.2.1	TBT-Konzentrationen in Wasser: Farge/Weser von 1993 bis 2000.....	66
Abb. 4.1.2.2	TBT-Konzentrationen in Wasser: Herbrum/Ems von 1993 bis 2000.....	67
Abb. 4.1.3.1	TBT-Jahresfrachten der Weser und Ems im Zeitraum von 1993 bis 2000 (Wasser).....	68
Abb. 4.2.1.1	TPT-Gehalte in Schwebstoffen 2000: Drakenburg/Weser.....	70
Abb. 4.2.1.2	TPT-Gehalte in Schwebstoffen 2000: Hemeln/Weser, Farge/Weser, Verden/Aller und Herbrum/Ems.....	70
Abb. 4.2.2.1	TBT-Gehalte in Schwebstoffen 2000: Drakenburg/Weser.....	71
Abb. 4.2.2.2	TBT-Gehalte in Schwebstoffen 2000: Hemeln/Weser, Farge/Weser, Verden/Aller und Herbrum/Ems.....	71
Abb. 4.2.2.3	Zusammenhang zwischen Chlorophyll a-Konzentration im Wasser und TBT-Gehalt der Schwebstoffe, Weser/Drakenburg 2000.....	72
Abb. 4.2.2.4	TBT-Gehalte in Schwebstoffen der Weser/Drakenburg in Abhängigkeit von den dazugehörigen Chloprophyll a- Konzentrationen.....	72
Abb. 4.2.2.5	Zusammenhang zwischen TOC-Gehalt und TBT-Gehalt der Schwebstoffe, Weser/Drakenburg 2000.....	73
Abb. 4.2.2.6	TBT-Gehalte in Schwebstoffen in Abhängigkeit von den dazugehörigen TOC-Gehalten der Weser/Drakenburg.....	73

Abb. 4.2.2.7	Zusammenhang zwischen TOC-Gehalt der Schwebstoffe und Chlorophyll a-Konzentration im Wasser, Weser/Drakenburg 2000.....	74
Abb. 4.2.2.8	Verteilung der Butylzinnspezies am Beispiel der Schwebstoffproben der Weser bei Drakenburg.....	74
Abb. 4.2.3.1	TBT-Frachten mit den dazugehörigen Abflüssen der Untersuchungsperioden 2000: Weser/Drakenburg	76
Abb. 4.3.1.2	Verteilung der Butylzinnspezies MBT, DBT und TBT (normiert) in Sedimenten des Binnenbereiches.....	79
Abb. 4.3.2.1.1	TPT-Gehalte in Sedimenten der Untersuchungsprofile – 1997 und 2000 in Gebiet 1	79
Abb. 4.3.2.1.2	TPT-Gehalte in Sedimenten der Untersuchungsprofile – 1997 und 2000 in Gebiet 2	80
Abb. 4.3.2.2.1	Die 1997 im niedersächsischen Küstenbereich je Untersuchungsprofil ermittelten maximalen TBT-Gehalte.....	81
Abb. 4.3.2.2.2	TBT-Gehalte in Sedimenten der Untersuchungsprofile – 1997 und 2000 in Gebiet 1	81
Abb. 4.3.2.2.3	TBT-Gehalte in Sedimenten der Untersuchungsprofile – 1997 und 2000 in Gebiet 2	82
Abb. 4.4.1.1	TPT-Gehalte in Makrozoobenthosorganismen der Mittelweser des Jahres 2000.....	83
Abb. 4.4.2.1	TBT-Gehalte in Makrozoobenthosorganismen der Mittelweser.....	85
Abb. 4.4.2.2	Verteilung der Butylzinnspezies (normiert) im Makrozoobenthos der Mittelweser.....	86
Abb. 4.5.1.1.1	TPT-Gehalte (arithmetische Mittelwerte) in Fischen 1998: Verden/Aller.....	88
Abb. 4.5.1.1.2	TPT-Gehalte (arithmetische Mittelwerte) in Fischen 1998: Zwischenahner Meer.....	89
Abb. 4.5.1.1.3	TPT-Gehalte (arithmetische Mittelwerte) in Fischen 1998: Drakenburg/Weser.....	89
Abb. 4.5.1.1.4	TPT-Gehalte (arithmetische Mittelwerte) in Fischen 1998: Hajen/Weser.....	89
Abb. 4.5.1.2.1	TPT-Gehalte in Rotaugen 1998 bis 2000: Zwischenahner Meer.....	91
Abb. 4.5.1.2.2	TPT-Gehalte in Barschen 1998 bis 2000: Zwischenahner Meer.....	91
Abb. 4.5.1.2.3	TPT-Gehalte in Rotaugen 1998 bis 2000: Weser/Drakenburg.....	92
Abb. 4.5.1.2.4	TPT-Gehalte in Barschen 1998 bis 2000: Weser/Drakenburg.....	92
Abb. 4.5.1.3	TPT-Gehalte in Rotaugen und Barschen (arithmetische Mittelwerte) 1999: Wollingster See und Granetalsperre	93
Abb. 4.5.1.4.1	Zusammenhang von TPT-Gehalten (arithmetische Mittelwerte) in Leber und Muskulatur bei Rotaugen	94
Abb. 4.5.1.4.2	Zusammenhang von TPT-Gehalten (arithmetische Mittelwerte) in Leber und Muskulatur bei Aalen.....	94
Abb. 4.5.1.4.3	Zusammenhang von TPT-Gehalten (arithmetische Mittelwerte) in Leber und Muskulatur bei Barschen.....	95
Abb. 4.5.1.4.4	Zusammenhang von TPT-Gehalten (arithmetische Mittelwerte) in Leber und Muskulatur bei Brassen.....	95

Abb. 4.5.1.4.5	Zusammenhang von TPT-Gehalten (arithmetische Mittelwerte) in Leber und Muskulatur bei Hechten.....	95
Abb. 4.5.1.5.1	Abhängigkeit der Gehalte von TPT, DPT und MPT in der Leber zur Länge der Aale: Drakenburg/Weser.....	97
Abb. 4.5.1.5.2	Abhängigkeit der Gehalte (normiert) von TPT, DPT und MPT in der Leber zur Länge der Aale: Drakenburg/Weser.....	97
Abb. 4.5.1.5.3	Abhängigkeit der Gehalte von TPT, DPT und MPT in der Leber zur Länge der Rotaugen: Zwischenahner Meer.....	98
Abb. 4.5.1.5.4	Abhängigkeit der Gehalte (normiert) von TPT, DPT und MPT in der Leber zur Länge der Rotaugen: Zwischenahner Meer.....	98
Abb. 4.5.2.1.1	TBT-Gehalte in Muskulatur und Leber der untersuchten Fischarten 1998: Verden/Aller.....	99
Abb. 4.5.2.1.2	TBT-Gehalte in Muskulatur und Leber der untersuchten Fischarten 1998: Zwischenahner Meer.....	99
Abb. 4.5.2.1.3	TBT-Gehalte in Muskulatur und Leber der untersuchten Fischarten 1998: Drakenburg/Weser.....	100
Abb. 4.5.2.1.4	TBT-Gehalte in Muskulatur und Leber der untersuchten Fischarten 1998: Hagen/Weser.....	100
Abb. 4.5.2.2.1	TBT-Gehalte von 1998 bis 2000: Rotaugen im Zwischenahner Meer.....	101
Abb. 4.5.2.2.2	TBT-Gehalte von 1998 bis 2000: Barsche im Zwischenahner Meer.....	101
Abb. 4.5.2.2.3	TBT-Gehalte von 1998 bis 2000: Rotaugen in der Weser/Drakenburg.....	102
Abb. 4.5.2.2.4	TBT-Gehalte von 1998 bis 2000: Barsche in der Weser/Drakenburg.....	102
Abb. 4.5.2.3	TBT-Gehalte in Rotaugen und Barschen (arithmetische Mittelwerte) 1999: Wollingster See und Granetalsperre	103
Abb. 4.5.2.4.1	Zusammenhang von TBT-Gehalten (arithmetische Mittelwerte) in Leber und Muskulatur bei Rotaugen	103
Abb. 4.5.2.4.2	Zusammenhang von TBT-Gehalten (arithmetische Mittelwerte) in Leber und Muskulatur bei Aalen.....	104
Abb. 4.5.2.4.3	Zusammenhang von TBT-Gehalten (arithmetische Mittelwerte) in Leber und Muskulatur bei Barschen.....	104
Abb. 4.5.2.4.4	Zusammenhang von TBT-Gehalten (arithmetische Mittelwerte) in Leber und Muskulatur bei Brassen.....	104
Abb. 4.5.2.4.5	Zusammenhang von TBT-Gehalten (arithmetische Mittelwerte) in Leber und Muskulatur bei Hechten.....	105
Abb. 4.5.2.5.1	Abhängigkeit der Gehalte von TBT, DBT und MBT in der Leber zur Länge der Aale, Drakenburg/Weser.....	106
Abb. 4.5.2.5.2	Abhängigkeit der Gehalte (normiert) von TBT, DBT und MBT in der Leber zur Länge der Aale, Drakenburg/Weser.....	106
Abb. 4.5.2.5.3	Abhängigkeit Gehalte von TBT, DBT und MBT in der Leber zur Länge der Rotaugen, Zwischenahner Meer.....	107

Abb. 4.5.2.5.4	Abhängigkeit der Gehalte (normiert) von TBT, DBT und MBT in der Leber zur Länge der Rotaugen, Zwischenahner Meer.....	107
Abb. 4.5.3.1	Abhängigkeit von Länge zu Alter der Rotaugen, Zwischenahner Meer 2000.....	108
Abb. 4.5.3.2	Abhängigkeit von Länge zu Alter der Barsche, Zwischenahner Meer 2000	108
Abb. 4.5.3.3	Abhängigkeit von Länge zu Alter der Rotaugen, Drakenburg/Weser 2000.....	109
Abb. 4.5.3.4	Abhängigkeit von Länge zu Alter der Barsche, Drakenburg/Weser 2000.....	109
Abb. 4.5.3.5	Abhängigkeit von Länge zu Alter der Rotaugen, Granetalsperre 2000.....	109
Abb. 4.5.3.6	Abhängigkeit von Länge zu Alter der Barsche, Granetalsperre 2000.....	110
Abb. 4.6.1	Gehalte von TPT und TBT im Klärschlamm ausgewählter niedersächsischer Kläranlagen des Jahres 2000.....	111
Abb. 4.6.2	Gehalte von TBT, DBT und MBT im Klärschlamm ausgewählter niedersächsischer Kläranlagen des Jahres 2000.....	112
Abb. 5.1.4.2.1.1	Die im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen gemessenen Maximalgehalte von TPT und TBT in Fischen.....	123

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1.1.1	Hauptanwendungsbereiche der zinnorganischen Verbindungen.....	16
Tab. 2.1.1.2	Prozentuale Verteilungen der zinnorganischen Verbindungen hinsichtlich ihres Verwendungszweckes.....	16
Tab. 2.2.2.1	Chemische und physikalische Eigenschaften von Fentin-Hydroxid	22
Tab. 2.2.2.2	Chemische und physikalische Eigenschaften von Fentin-Acetat.....	22
Tab. 2.2.2.3	Halbwertszeiten von TPT	23
Tab. 2.2.3.1	Halbwertszeiten von Butylzinnverbindungen.....	24
Tab. 2.3.2.1	Biochemische Wirkschwellen von TPT.....	30
Tab. 2.3.2.2	Aquatische Toxizitätsschwellenwerte von TPT.....	30
Tab. 2.3.2.3	Biochemische Wirkschwellen von Butylzinnverbindungen.....	31
Tab. 2.3.2.4	Aquatische Toxizitätsschwellenwerte von Butylzinnverbindungen.....	31
Tab. 2.4.1.1	Qualitätsziele für TPT im aquatischen Milieu.....	33
Tab. 2.4.2.1	Qualitätsziele für Butylzinnverbindungen.....	34
Tab. 2.5.1.1	TPT-Konzentrationen in Wasserproben (Literatur).....	36
Tab. 2.5.1.2	ButylzinneKonzentrationen in Wasserproben (Literatur).....	37
Tab. 2.5.2.1	Gehalte von TPT in Schwebstoffen (Literatur).....	37
Tab. 2.5.2.2	Gehalte von Butylzinnverbindungen in Schwebstoffen (Literatur).....	38
Tab. 2.5.3.1	Gehalte von TPT in Sedimenten (Literatur).....	39
Tab. 2.5.3.2	Gehalte von Butylzinnverbindungen in Sedimenten (Literatur).....	40
Tab. 2.5.4.1	TPT-Gehalte im Makrozoobenthos (Literatur).....	41
Tab. 2.5.4.1	Butylzinnegehalte im Makrozoobenthos (Literatur).....	42
Tab. 2.5.5.1	TPT-Gehalte in Fischen (Literatur).....	43
Tab. 2.5.5.2	Butylzinnegehalte in Fischen (Literatur).....	44
Tab. 3.2.4	Bestimmungsgrenzen von TPT und TBT.....	53
Tab. 3.2.5	Kenndaten des Referenzmaterials T38 Oyster Tissue (Austerngewebe).....	56
Tab. 3.3.2	Probenahmeintervalle der einzelnen Untersuchungs-Perioden (Schwebstoffe).....	60
Tab. 3.3.3	Sediment-Untersuchungsprofile des niedersächsischen Küstenbereiches.....	62
Tab. 3.3.4	Auf zinnorganische Verbindungen untersuchte Makrozoobenthos-Organismen.....	63
Tab. 4.1.2.1	Statistische Kenngrößen für TBT in Wasser.....	67
Tab. 4.1.3.1	TBT-Jahresfrachten mit den dazugehörigen mittleren Jahresabflüsse der Weser und Ems im Zeitraum von 1993 bis 2000 (Wasser).....	69
Tab. 4.2.3.1	Geschätzte partikulär gebundene TPT-Frachten des Jahres 2000 von Weser und Aller.....	75
Tab. 4.3.2.2	Partikulär gebundene TBT-Frachten des Jahres 2000 von Weser und Aller.....	76
Tab. 4.3.1.1	Messstellen, an denen in den Sedimenten TPT nachgewiesen wurde (Binnenbereich).....	77

Tab. 4.3.1.2	TBT-Gehalte in Sedimenten, geordnet nach der im Jahr 2000 gemessenen Höhe der Belastung (Binnenbereich).....	78
Tab. 4.3.2.2	In den Jahren 1997 und 2000 je Untersuchungsprofil im arithmetischen Mittel und maximal in Sedimenten gemessenen TBT-Gehalte (Küstenbereich).....	82
Tab. 4.4.1.1	TPT-Gehalte in Makrozoobenthosorganismen der Mittelweser des Jahres 2000.....	83
Tab. 4.4.2.1	TBT-Gehalte und dessen Metabolite DBT und MBT in Makrozoobenthosorganismen der Mittelweser.....	85
Tab. 4.5.1.1	Statistisch zusammengefasste TPT-Befunde der im Jahr 1998 durchgeführten Fischuntersuchungen.....	90
Tab. 4.5.1.2	Statistisch zusammengefasste TPT-Befunde der in den Jahren 1998 bis 2000 durchgeführten Fischuntersuchungen.....	93
Tab. 4.5.1.4	Lineare Regression von TPT-Gehalten der Leber zu denen der Muskulatur.....	96
Tab. 4.5.2.4	Lineare Regression von TBT-Gehalten der Leber zu denen der Muskulatur.....	105
Tab. 4.5.3	Lineare Regression von Länge zu Alter der untersuchten Fische.....	110
Tab. 5.1.4.1	TPT-Gehalte in Makrozoobenthos-Organismen, Gegenüberstellung von Literatordaten zu denen dieser Arbeit (Mittelweser 2000).....	119
Tab. 5.1.4.2.1	Vergleich von Literaturdaten mit eigenen TPT- und TBT-Befunden in Fischen (Min. – Max.).....	122
Tab. 5.1.4.2.2	In durch TBT- und TPT-Exposition verendeten Fischen ermittelte Gehalte.....	124
Tab. 5.1.4.2.3.1	TDI-Werte für TBT und TPT: Die Menge an TBT und TPT, die ein 70 kg schwerer Mensch unbedenklich täglich aufnehmen kann.....	126
Tab. 5.1.4.2.3.2	In der Muskulatur an TBT und TPT ermittelte Gehalte (jeweils arithmetische Mittelwerte) sowie die errechnete Menge an Fisch die ein 70 kg schwerer Mensch unter Einhaltung der TDI-Werte verzehren kann.....	127
Tab. 5.1.4.2.3.3	Grenzwerte der Rückstands-Höchstmengenverordnung für TPT.....	128
Tab. 5.3.1	TPT-Gehalte (und Metabolite DPT und MPT) in Proben, die am 03.08.2001 von einem Kartoffel- und einem Zuckerrübenfeld entnommen wurden.....	133
Tab. 7.1.1	Butylzinn-Gehalte in Sedimenten des Binnenbereiches der Jahre 1996 und 2000.....	148
Tab. 7.1.2	Statistisch zusammengefasste Analysendaten der Fischuntersuchungen auf TPT und Metabolite DPT und MPT.....	151
Tab. 7.1.3	Statistisch zusammengefasste Analysendaten der Fischuntersuchungen auf TBT, DBT und MBT.....	157
Tab. 7.1.4	Untersuchungsbefunde der Schwebstoff-Zentrifugenproben zur Errechnung von Frachten.....	163
Tab. 7.2	Umrechnungsfaktoren der Organozinnverbindungen.....	164

1 Einleitung und Problemstellung

Eine bedeutende Rolle bei der Wahrnehmung des Gewässerschutzes spielt die Überwachung der Gewässer. Diese Hoheitsaufgabe wird in der Form von verschiedenen Messkonzepten verwirklicht, in Niedersachsen durch das „Gewässerüberwachungssystem Niedersachsen“ (GÜN 1998). Die Untersuchungsstrategien der Gewässerüberwachungssysteme müssen möglichst flexibel auf neu gewonnene Erkenntnisse und Herausforderungen reagieren, so dass deren schwerpunktmäßige Untersuchungen in den vergangenen Jahren einem intensiven Wandel unterzogen worden sind. Während in den vergangenen Jahrzehnten bis weit in die 80er Jahre hinein in unseren Gewässern regelmäßig Fischsterben registriert wurden, die überwiegend auf eine erhöhte Belastung der Gewässer mit biologisch abbaubarer organischer Substanz und dem damit verbundenen Sauerstoffdefizit zurückzuführen waren, konnte durch den intensiven Bau bzw. Ausbau von Kläranlagen mit einer biologischen Reinigungsstufe der Sauerstoffhaushalt der Gewässer deutlich verbessert werden.

Im Juni 1981 wurde an der niedersächsischen Küste ein Phänomen beobachtet, welches damals ein großes öffentliches Interesse fand: An den Stränden der niedersächsischen Küste hatte sich ein meterhoher Schaumteppich gebildet, wofür zunächst das Vorhandensein von in Waschmitteln enthaltenen Tensiden verantwortlich gemacht wurde. Die wahre Ursache: Aufgrund eines Überangebotes an Nährstoffen (P und N) und unter entsprechenden Witterungsbedingungen kam es zur Massenentwicklung der Alge *Phaeocystis pouchetii*. Nach dem Zusammenbruch dieser Algenpopulation erfolgte im Meerwasser ein mikrobieller Abbau der organischen Substanz zu Proteinen, die Bestandteil dieses Schaumteppiches waren (BÄTJE & MICHAELIS 1986). Da dieses Phänomen an der gesamten Nordseeküste zu beobachten war, beschlossen die Minister der Internationalen Nordseeschutzkonferenz Maßnahmen zur Reduzierung der Nährstoffeinträge in der Größenordnung von 50 % im Zeitraum von 1985 bis 1995. Dieses Ziel sollte u.a. durch erreicht werden, indem die Kläranlagen um die sogen. 3. Reinigungsstufe erweitert wurden. Die Bilanz: Die Emissionen in die Oberflächengewässer im deutschen Nordsee-Einzugsgebiet sind 1995 gegenüber dem Vergleichsjahr 1985 beim Stickstoff um 26,5 % (von 873.000 t/a auf 642.000 t/a) und beim Phosphor um 61,5 % (von 78.800 t/a auf 30.300 t/a) zurückgegangen (OSPAR-KOMMISSION zit. in UBA 2001a). Das angestrebte Reduktionsziel konnte somit zwar beim Phosphor, jedoch nicht beim Stickstoff erreicht werden. Immerhin bleibt festzuhalten, dass in den Folgejahren an der niedersächsischen Küste keine Schaumberge in dem Ausmaß von 1981 mehr beobachtet werden konnten.

Die Zeit der spektakulären und für jedermann sichtbaren Fischsterben und anderer Ereignisse scheint somit seitdem vorbei zu sein, und es stellt sich die Frage, inwieweit eine Gewässerüberwachung überhaupt noch notwendig ist. Hat sich die Qualität unserer Gewässer wirklich dermaßen verbessert, dass kein Grund zur Sorge mehr bestehen muss?

Eine Entwarnung kann jedoch keineswegs gegeben werden, denn seit geraumer Zeit, nachdem auch bei den Schwermetallen insgesamt betrachtet ein Rückgang der Belastung zu verzeichnen war (STEFFEN & RISCHBIETER 1998), stehen anthropogene organische Schadstoffe im Interesse der Öffentlichkeit und der Fachleute. Als ein bekanntes Beispiel hierfür sei die chlorhaltige organische Substanz DDT angeführt. Dieser Stoff wurde in Deutschland mehr als 2 Jahrzehnte bis 1972 als hochwirksames Insektizid (und in einigen Ländern immer noch zur Bekämpfung von Malaria) eingesetzt. Erst relativ spät erkannte man die damit verbundenen negativen Folgen: Dieser Wirkstoff wird nur sehr schwer zu den Metaboliten DDD und DDE abgebaut und reichert sich innerhalb der Nahrungskette sehr stark an. Selbst in Seevögeln und deren Gelegen (BECKER et al. 1985; HEIDMANN et al.

1987) und in Muttermilch (HAPKE 1985) sind diese Substanzen in teilweise hohen Konzentrationen nachgewiesen worden. Besonders hervorzuheben ist jedoch, das nahezu 30 Jahre nach dem Anwendungsverbot von DDT diese Substanz bzw. deren Metabolite auch heute noch sowohl in Gewässersedimenten (STEFFEN 2001a) als auch in aquatischen Organismen wie Muscheln (BUSCH 1996) und Fischen (NLÖ-FSK 1999) enthalten sind.

Aber nicht nur von chlorhaltigen organischen Stoffen, wie z.B. den Dioxinen/Furanen, können negative Auswirkungen auf die Umwelt ausgehen. Seit einiger Zeit bereiten bestimmte metallorganische Substanzen, nämlich die zinnorganischen Verbindungen innerhalb des aquatischen Systems große Probleme. Diese Substanzen haben sich als wesentlich toxischer als die anorganischen Verbindungen erwiesen (BOYER 1989; BLUNDEN & CHAPMAN 1986; ARAKAWA & WADA 1993). Hierbei ist zunächst, als deren inzwischen bekanntestem Vertreter, das Tributylzinn (TBT) zu nennen. TBT gehört zu den toxischsten Substanzen, die der Mensch je bewusst in die Umwelt eingebracht hat (Goldberg 1986). Die negativen Auswirkungen von TBT auf das aquatische System konnte in den siebziger Jahren an der französischen Atlantikküste bei Arcachon festgestellt werden: In dieser Region kam es zu Mißbildungen und Minderwuchs sowie zu einer mangelnden Fortpflanzungsfähigkeit bei Austern. Diese Effekte wurden von ALZIEU et al. (1981) in Zusammenhang mit der Anwendung von TBT als Biozid in Unterwasseranstrichen (Antifouling) von Schiffen gebracht, und als die französische Regierung 1982 ein temporäres Anwendungsverbot in Zonen mit intensiver Austernzucht erließ, machte sich dies sofort in einer Besserung des Zustandes der Austern bemerkbar (LEPPER et al. 1999). Durch Auslaugung (leaching) der Schiffsanstriche gelangt das TBT über die Wasserphase in das aquatische System, reichert sich dort überwiegend an Feststoffpartikeln an, die von Filtrierern (Muscheln) aufgenommen werden, und zeigt die oben beschriebenen Effekte. Zudem ist TBT in Sedimenten relativ schlecht (zu den Metaboliten Di- und Monobutylzinn) abbaubar, die Halbwertszeit kann in Sedimenten bis zu einigen Jahren betragen (KUBALLA 1997). Während in der Vergangenheit mehr die von einer Substanz ausgehenden toxischen Effekte akuter und chronischer Art beachtet wurden, steht seit geraumer Zeit immer mehr der Aspekt der endokrinen Wirkung bestimmter Substanzen zur Diskussion (COLBURN & CLEMENT 1992; COLBURN et al. 1996). Es wurde nachgewiesen, dass auch von TBT bereits in geringsten Konzentrationen von wenigen ng/L chronische bzw. hormonähnliche Effekte ausgehen. Hierbei ist besonders das Impossexphänomen zu nennen, bei dem es bei den Weibchen bestimmter Schneckenarten zur Ausbildung männlicher bzw. Reduzierung weiblicher Geschlechtsorgane kommt. Zudem besitzt TBT ein sehr hohes Bioakkumulationsvermögen und reichert sich somit stark im Organismus an. Organozinnverbindungen sind inzwischen nahezu ubiquitär in der aquatischen Umwelt (JANTZEN et al. 1993; YAMADA und TAKAYANAGI 1992), da sie in den verschiedensten Bereichen Anwendung finden. Die Gewässerüberwachungsstrategien müssen sich somit den neuen Herausforderungen stellen: Untersuchungen nicht nur auf konventionelle Parameter und im ppm-Bereich, sondern die Einbeziehung von sehr speziellen Substanzen, wie in diesem Fall der Zinnspezies. Zudem müssen die analytisch angewandten Verfahren dermaßen empfindlich sein, dass die Konzentrationen von Wirkschwellen, die sich im Ultraspurenbereich von nur wenigen ng/L bewegen können, erfaßt werden können.

Um sich diesen beschriebenen Herausforderungen im Hinblick auf eine Aktualisierung der Gewässerüberwachung zu stellen, wurden 1992 als Teil der Aufgabe des „vorsorglichen Umweltschutzes“ des Niedersächsischen Landesamt für Ökologie in Niedersachsen die ersten orientierenden Untersuchungen in Gewässersedimenten auf zinnorganischen Verbindungen durchgeführt. Dabei stand anfangs zweifellos das TBT im Brennpunkt des Interesses. Nachdem sich die Relevanz dieser Substanz herausgestellt hatte (STEFFEN 1994,

KUBALLA et al. 1995), erfolgten 1996 und 2000 weitere flächendeckende Sedimentuntersuchungen auf Organozinnverbindungen, 1997 und 2000 kam der niedersächsische Küstenbereich hinzu. Zudem wurden ab 1993 regelmäßig Wasserproben aus Weser und Ems auf zinnorganische Verbindungen untersucht, im Jahr 2000 sind außerdem intensiv Schwebstoffuntersuchungen in die Betrachtungen einbezogen worden. Innerhalb dieser beschriebenen Untersuchungen wurde auch das Triphenylzinn (TPT) mit analysiert. Diese Substanz erwies sich jedoch im Kompartiment Wasser und Sediment/Schwebstoff als vollkommen unauffällig, die Bestimmungsgrenzen sind fast durchweg unterschritten worden und die wenigen positiven Sedimentbefunde lagen weit unterhalb dem von der LAWA empfohlenen Qualitätsziel von 34 µg Sn/kg TS (entsprechend 100 µg TPT/kg TS) (LAWA 2000).

Um der Frage nachzugehen, in welchem Maße eine Bioakkumulation von zinnorganischen Verbindungen in aquatischen Organismen stattgefunden haben könnte, sind in den Jahren 1998 bis 2000 an ausgewählten niedersächsischen Binnengewässern Untersuchungen sowohl an Fischen als auch Makrozoobenthos durchgeführt worden (STEFFEN et al. 2001). Erwartungsgemäß waren die Fische, die in einem Gewässer mit einem erhöhten TBT-Sedimentgehalt gefangen wurden, auch relativ gesehen erhöht mit TBT belastet. Doch überraschender Weise waren die Fische noch weit höher mit dem bis dahin wenig beachteten Triphenylzinn belastet. Zudem zeigten sich innerhalb der untersuchten Fischarten sehr unterschiedliche Belastungsniveaus.

Es muss konstatiert werden, dass in Deutschland nur wenige Befunde von Fischuntersuchungen auf zinnorganische Verbindungen vorliegen, insbesondere beim TPT besteht ein besonders großes Defizit. Zwar sind in dem niedersächsischen Bereich der Elbe einige Untersuchungen auf TPT durch die Wassergütestelle Elbe durchgeführt worden, jedoch wird von dieser Institution die Datenlage zu diesem Thema als „sehr dürftig angesehen“ (ARGE-Elbe 1999).

Diese oben beschriebenen Fakten zeigen ein Phänomen, welches die bisherige Philosophie der „klassischen“ Gewässerüberwachung in Frage stellt. Üblicherweise werden in der Wasserphase vergleichsweise geringe Konzentrationen an organischen Schadstoffen gemessen (z.B. PCB-Konzentrationen von im Zehntel ng/L-Bereich), in den Sedimenten/Schwebstoffen findet eine Akkumulation statt, die dazu führt, dass sich die in diesem Kompartiment ermittelten Befunde im µg/kg-Bereich bewegen (STEFFEN 2001a). In Fischen, die bioakkumulieren, werden PCB-Gehalte bis in den mg/kg-Bereich gemessen. In dieses Schema lässt sich das TPT aber absolut nicht einordnen, es verhält sich gegenüber den bisher angewandten Mechanismen atypisch, die klassische Vorgehensweise kann bei dieser Substanz nicht angewandt werden. Allein aufgrund von Wasser- und Sediment/Schwebstoffuntersuchungen können offensichtlich keine verlässlichen Aussagen über die Belastung eines Gewässers mit dieser Substanz gemacht werden.

Für eine Beurteilung der Umweltgefährdung von TPT stellt sich einerseits die Frage nach der Produktion, den Anwendungsbereichen und dem Vorkommen, andererseits nach den chemischen Eigenschaften und dem Verhalten dieses Stoffes in der aquatischen Umwelt. Insbesondere stellt sich die Frage, was TPT und TBT gemeinsam haben und in welcher Hinsicht sie sich voneinander unterscheiden.

Kann es sein, dass sich diese beiden Substanzen, die eine ähnliche chemische Struktur aufweisen und sich lediglich durch ihre Butyl- und Phenylreste unterscheiden, im aquatischen System trotzdem sehr unterschiedlich verhalten?

Gemeinsam ist diesen beiden Substanzen, dass von ihnen eine endokrine Wirkung ausgeht. Dies haben neueste Untersuchungen auch für TPT ergeben (SCHULTE-OEHLMANN et al.

2000). TPT wurde bis Mitte der 90er Jahre ebenso wie TBT in Antifouling-Schiffanstrichen eingesetzt.

Sehr unterschiedlich sind diese beiden Substanzen hinsichtlich ihres Anwendungsbereiches. Während TPT in der Landwirtschaft als Fungizid - insbesondere im Kartoffelanbau - eingesetzt wird, ist TBT stark phytotoxisch und deshalb für diesen Zweck nicht geeignet (LEPPER et al. 1999). TBT wird dagegen hauptsächlich als Antifouling-Schiffanstrich verwendet. Aufgrund der seit längerer Zeit bekannten negativen Effekte von TBT besteht seit 1990 bei Schiffen unter einer Länge von 25 m ein Verbot von TBT-haltigen Antifouling-Anstrichen, spätestens im Jahr 2003 ist innerhalb der EU mit einem generellen Verbot von TBT zu rechnen. Als Resultat ist bei einer fachöffentlichen Anhörung, die vom Umweltbundesamt und dem Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin durchgeführt wurde, folgende Schlussfolgerung gezogen worden: „Im Rahmen der Wirkstoffverordnung der EU nach Richtlinie 91/414/EWG wird die Aufnahme von TPT in Anhang I („Positivliste“) dieser Richtlinie zur Zeit in den zuständigen EU-Gremien diskutiert. Aufgrund unvollständiger Prüfnachweise ist nach Ansicht des Umweltbundesamtes eine umfassende Bewertung des Risikos von TPT für das aquatische und terrestrische Organismen im Rahmen des EU-Wirkstoffprogrammes nicht möglich“ (UBA 2000). Das Umweltbundesamt votierte gegen eine Aufnahme von TPT in den Anhang I, ggf. sollen zur Klärung möglicher Struktur-Wirkungs-Analogien von TPT und TBT längerfristige Untersuchungen zu endokrinen Wirkungen auf Schnecken gefördert werden. Weiterhin ist festzuhalten, dass TBT - im Gegensatz zum TPT - zu den 33 Substanzen der prioritären Liste der EU-Wasserrahmenrichtlinie zählt. Es scheint somit der Eindruck zu entstehen, dass bisher die Wirkung von TPT auf das aquatische System zumindest von Seiten der europäischen Gesetzgebung geringer als bei TBT eingeschätzt wird.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die Verteilung und das Verhalten von TPT in den Umweltkompartimenten Wasser, Sediment/Schwebstoff und aquatische Organismen niedersächsischer Gewässer zu untersuchen, um auf Grund dieser Untersuchungen Aussagen über Transportprozesse in der Umwelt und die Bioverfügbarkeit von TPT ableiten zu können. Diese Betrachtungen werden im Vergleich zu den Butylzinnverbindungen, insbesondere TBT, angestellt. Da über TBT weitaus mehr Informationen als über TPT vorliegen, können durch die vergleichende Betrachtungsweise beider Substanzen einige Zusammenhänge plausibler abgeleitet werden.

Von besonderem Interesse ist die Frage, über welche Eintragspfade TPT in die Gewässer gelangt. Hierbei sind insbesondere die beiden Referenzgewässer, die keine oder eine nur geringe unmittelbare anthropogene Belastung aufweisen, nämlich den Wollingster See und die Granetalsperre, zu nennen. Da in der Vergangenheit in Sedimentproben TPT praktisch nicht nachgewiesen werden konnte, wurden zusätzlich intensive Schwebstoffuntersuchungen an der Weser durchgeführt. Dabei wird der Frage nachgegangen, ob TPT im Schwebstoff nachgewiesen werden kann und wenn ja, zu welchem Zeitpunkt und unter welchen Randbedingungen (Abflussverhalten, erhöhte Algendichte durch intensivere Primärproduktion).

Ein weiterer wichtiger Punkt besteht in der Betrachtung von Trends, d.h. ist eine sinnvolle Abschätzung der Belastung mit zinnorganischen Verbindungen über den Zeitraum von 1992 bis 2000 möglich? Sind die Ergebnisse von Sedimentuntersuchungen hierfür geeigneter oder die der Wasseruntersuchungen? Zudem wird ein Vergleich zwischen der auf der Basis von Wasser- und Schwebstoffuntersuchungen in der Weser ermittelten Jahresfrachten des Jahres 2000 angestellt.

Zusätzlich wurden Klärschlämme einiger ausgesuchter niedersächsischer Kläranlagen auf TPT untersucht, wobei bei der Auswahl sowohl kommunale als auch industrielle Objekte

berücksichtigt wurden. Ziel dieser Untersuchungen ist, mögliche punktuelle Quellen zu erfassen.

Im Brennpunkt dieser Arbeit stehen jedoch zweifellos die an aquatischen Organismen durchgeführten Untersuchungen auf zinnorganische Verbindungen.

Letztlich wird der wichtigen Frage nachgegangen, ob die untersuchten Fische aufgrund ihres Gehaltes an TPT und TBT zum menschlichen Verzehr geeignet gewesen wären. Dieses muss insbesondere unter dem Aspekt gesehen werden, dass auch aus Yachthäfen, in deren Sedimenten eine erhöhte TBT-Belastung festgestellt wurde, Fische entnommen und untersucht worden sind.

2 Stand des Wissens: Zinnorganische Verbindungen in der Umwelt

2.1 Produktion, Anwendungsbereiche und Vorkommen

2.1.1 Übersicht der zinnorganischen Verbindungen

Eine Recherche des Umweltbundesamtes in der IUCLID (International Uniform Chemical Information Database)-Datenbank der EU-Kommission hat ergeben, dass unter den ca. 100.000 Stoffen des EINECS (Altstoff-Liste) ca. 600 Stoffe aufgeführt sind, die zinnorganische Verbindungen enthalten (UBA 2000). Informationen liegen bisher zu 101 Stoffen vor, davon sind 8 High Production Volume Chemicals (Produktion bzw. Vermarktung von mehr als 1.000 t/a) und die restlichen Stoffe sind in die Kategorie Low Production Volume Chemicals (mehr als 10 t/a) zuzuordnen. Da die verschiedenen Hersteller jedoch zu mehreren identischen Substanzen Datenangaben geliefert haben, reduziert sich die Zahl der unterschiedlichen Stoff-Identitäten auf 61.

Industriell werden ausschließlich die organischen Verbindungen des vierwertigen Zinns eingesetzt. Stabile Organozinn(II)-Verbindungen, wie z.B. Dicyclopentadienzinn, sind dagegen ohne technische Bedeutung (ULLMANN).

Die Angaben hinsichtlich der weltweiten Produktion von Organozinnverbindungen werden teilweise konträr diskutiert. Nach GERIGK (1998) beträgt die jährliche Produktion etwa 30.000 – 40.000 t, BLUNDEN und CHAPMAN (1986) gehen von etwa 63.000 t, Erhebungsjahr 1986, und mit steigender Tendenz, aus, während die UMWELTBEHÖRDE HAMBURG (2000) die Jahresproduktion nach neueren Schätzungen mit 50.000 t beziffert. Nach Angaben des UBA (2000) werden weltweit allein etwa 75.000 t/a an Organozinnstabilisatoren eingesetzt (siehe folgend), so dass insgesamt betrachtet von einer noch größeren Produktionszahl an Organozinnverbindungen ausgegangen werden muss.

Die Hauptanwendungsbereiche von zinnorganischen Verbindungen sind in Tabelle 2.1.1.1 zusammengefaßt.

Obwohl zinnorganische Verbindungen schon seit Mitte des 19. Jahrhunderts bekannt sind, begann ihre industrielle Anwendung und Produktion erst fast ein Jahrhundert später (BENNETT 1996). Parallel mit dem Wachstum der PVC-Herstellung verlief auch der Produktionsanstieg in den letzten Jahrzehnten.

In Tabelle 2.1.1.2 sind die prozentualen Verteilungen der zinnorganischen Verbindungen hinsichtlich ihrer Verwendung aufgeführt, sie basieren auf einer von der Europäischen Union (März 2000) durchgeführten Recherche (zit. in UBA 2000).

Die größte Menge der Organozinnverbindungen wird in Form von Mono- und Dibutylzinnverbindungen als Thermo- und UV-Stabilisatoren bei fast allen PVC-Verarbeitungstechniken eingesetzt.

Triorganozinnverbindungen besitzen die höchste Toxizität und werden daher als Biozide eingesetzt (LEPPER et al. 1999).

Tab. 2.1.1.1: Hauptanwendungsbereiche der zinnorganischen Verbindungen
 Quellen: ARGE-Elbe (1999); KUBALLA (1997); THOMPSON et al. (1985); KAISER & FROST (1998)

<p><u>Tetraorganozinnverbindungen</u></p> <p>Ausgangsprodukte für die Herstellung von Tri-, Di- und Monoorganozinnverbindungen</p>	
<p><u>Triorganozinnverbindungen</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Wirkstoff in Antifouling-Farben • Holzschutzmittel • Materialschutz (Textilien, Leder, Kunststoffe, Klebstoffe, Dispersionsfarben, Dichtungsmasse, Dachbahnen) • Schleimbekämpfungsmittel (Papierindustrie) • Desinfektionsmittel • Kühl- und Prozesswasserzusatz • Biozide in der Landwirtschaft • Topfkonservierung wasserbasierter Farben und Kleber 	<p>TBT, früher TPT TBT</p> <p>TBT, TOT</p> <p>DET TBT TBT TPT TBT</p>
<p><u>Di- und Monoorganozinnverbindungen</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Hitze- und Lichtstabilisatoren für PVC (Verpackungsfolien, Rohre und Rohrleitungen, Planen, Bodenbeläge) • Katalysatoren für Polyurethane- und Polyesterherstellung • Vergütung von Glasoberflächen • Wurmbekämpfungsmittel 	<p>DMT, DBT, DOT MMT, MBT, MOT</p> <p>DBT, DOT MBT, DBT, MMT DBT</p>

Tab. 2.1.1.2: Prozentuale Verteilungen der zinnorganischen Verbindungen hinsichtlich ihres Verwendungszweckes (in der EU) (dass die Summe der Prozentangaben 101 beträgt, dürfte auf Rundungen zurückzuführen sein)

Verwendung	Anteil in %
Stabilisatoren/Katalysatoren	57
Zwischenprodukte	26
Pflanzenschutzmittel	8
Topfkonservierer	6
Antifouling-Farben	2
Holzschutzmittel	2

2.1.2 Triphenylzinn

In Deutschland beträgt die jährlich eingesetzte Menge an Triphenylzinn etwa 45 – 60 t [UBA 2000], in den Niederlanden vergleichsweise etwa 300 t/a (STÄB et al. 1996). Die Gesamtproduktion des Herstellers in Deutschland liegt bei etwa 800 t/a TPT.

Heute wird in der Bundesrepublik als einzige, offiziell bekannte Verwendung von TPT (bezeichnet als Fentinhydroxid: TPTOH, formuliert in *Brestan flüssig*[®]) der Einsatz als Fungizid im Kartoffelanbau praktiziert, nämlich zur Bekämpfung der pilzlichen Kraut- und Knollenfäule (*Phytophthora infestans*). Dieses Mittel besitzt eine sporenbekämpfende Wirkung, so dass ein Transfer von Sporen der befallenen Blättern in den Boden verhindert wird. Somit wird einer Infektion der Knollen (Auslösung der Lagerfäule) vorgebeugt (UBA 2000).

Nachdem in der Bundesrepublik noch vor zehn Jahren bei Kartoffeln bis zu 6 Anwendungen, in Zuckerrüben bis zu 3 und in Hopfen bis zu 2 Applikationen pro Vegetationsperiode zur Bekämpfung der Blattfleckenkrankheit (*Cercospora beticola*) zugelassen waren, wurde der Einsatz 1996 auf nur noch je eine Applikation pro Vegetationsperiode begrenzt. Ab November 1997 ist die landwirtschaftliche Anwendung von TPT auf lediglich eine Anwendung pro Vegetationsperiode bei Kartoffeln beschränkt. In der Regel wird dieser Wirkstoff vor der Ernte eingesetzt (ANASTASSIADES et al. 2000). Die nationale Zulassung von *Brestan flüssig*[®] war in Deutschland noch bis ins Jahr 2003 hinein vorgesehen. Diese Zulassung wurde von der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, u.a. auf Grund der im Rahmen dieser Dissertationsarbeit erhobenen Untersuchungsbefunde, bereits mit Wirkung vom 9. August 2001 widerrufen (BBA 2001b).

Bis Mitte der 90er Jahre wurde in den Niederlanden TPT zusätzlich mit einem Anteil von etwa 8 % in Antifouling-Farben eingesetzt (EVERS et al. 1995), wobei für die Bundesrepublik von ähnlichen Zahlen ausgegangen werden muss. Zumindest zwei Firmen vermarkteten bis zum Jahr 1995 Antifouling-Farben, die TPT enthielten.

Es existieren Vermutungen, dass TPT aufgrund seiner fungiziden und algiziden Wirkung auch in Schwertextilien, Anstrichen in Gewächshäusern und Kühlsystemen etc. angewandt wird.

In den Philippinen wird TPT (*Brestan*[®]) sogar zur Schneckenbekämpfung (*Cerithidea cingulata*) im Brackwasser eingesetzt (BAGARINAO & LANTIN-OLAGUER 2000).

Aufgrund der oben beschriebenen Anwendungsbereiche von TPT ist zu erwarten, dass diese Substanz überwiegend diffus in die Gewässer gelangt. TPT kann während eines Regenereignisses durch Erosion, während der Bewässerung der Pflanzen oder durch Verdriftung (Aerosole) während der Applikation in das aquatische System gelangen (SCHULTE-OEHLMANN et al. 2000). Zudem kann nicht ausgeschlossen werden, dass es beim Ernten, Reinigen bzw. bei der Verarbeitung von Kartoffeln nach Waschvorgängen zu Einträgen in das aquatische System kommen kann. Unter diesem Aspekt sollten Klärschlammuntersuchungen weitere Aufschlüsse geben.

Da TPT bis Mitte der 90er Jahre auch in Antifouling-Farben verwendet wurde, muss auch dieser Bereich, insbesondere in Häfen, in denen eine erhöhte TBT-Belastung festgestellt wurde, als potentielle Kontaminationsquelle angesehen werden.

2.1.3 Butylzinnverbindungen

Von den Triorganozinnverbindungen ist das Tributylzinn (TBT) am bekanntesten. Die Weltproduktion von Tributylzinnverbindungen wird auf mehrere Tausend Tonnen pro Jahr geschätzt (BENNETT 1996, zit. in LEPPER et al. 1999). In der EU beträgt die jährliche Produktion von TBT 3.000 t, der jährliche Verbrauch liegt bei 1.330 t (UBA 2000). TBT findet hauptsächlich Verwendung in Antifoulinganstrichen der kommerziellen Schifffahrt. Von den in Deutschland verkauften Antifouling-Schiffsfarben (500 t/a) entfallen 375 t auf TBT-haltige Produkte. Seit 1990 ist in Deutschland - und ab 1991 in der ganzen EU - die Anwendung von TBT-haltigen Antifoulingfarben bei Booten mit einer Länge von kleiner 25 m verboten. Zudem werden die Tributylzinnverbindungen auch als Materialschutzmittel in Textilien (MEYER & RUHKAMP 2000), Leder, Kunststoffen, Klebstoffen etc. und als Kühl- und Prozeßwasserzusatz eingesetzt (siehe Tab. 2.1.1.1/2.1.1.2).

Weniger bekannt war bisher, dass TBT auch zur Topfkonservierung verwendet wird: Wasserbasierte Farben und Lacke benötigen zum Schutz vor Befall durch Mikroorganismen eine Konservierung, hierfür wurde – und wird z.T. noch heute – TBT eingesetzt. Nach Aussage des deutschen Verbandes der Lackindustrie (VdL) enthalten die Rezepturen ihrer Produkte keine triorganischen Zinnverbindungen mehr (UBA 2000).

Aufgrund ihrer hohen Phytotoxizität finden Tributylzinnverbindungen in der Landwirtschaft keine Anwendungen (LUIJTEN 1972; BLUNDEN & CHAPMAN 1986).

Der Eintrag von TBT in die Gewässer erfolgt überwiegend durch Schiffsrümpfe, die mit TBT-haltigen Antifouling-Farben versehen sind (Leachingeffekt). Die Freisetzungsraten können, je nach Art der eingesetzten Antifouling-Farbe, bei den inzwischen üblicherweise verwendeten selbstschleifenden Farben (sogenannte SPCs) zwischen 2,4 bis 12 µg TBT pro cm² und Tag Tributylzinn liegen (OMAE 1989 zit. in KUBALLA 1997). Eine Freisetzungsraten von maximal 4 µg TBT pro cm² und Tag Tributylzinn wird, wie bereits beispielsweise in den USA gesetzlich festgelegt (ARGE-ELBE 1999; ABEL 1996), angestrebt. Da TBT darüber hinaus, wie bereits oben genannt, in den unterschiedlichsten Bereichen Anwendung findet, ist zudem mit Einträgen aus sowohl kommunalen als auch industriellen Einleitungen (Kühlwasser) und diffusen Quellen zu rechnen. Da sich TBT auch im Klärschlamm anreichert, muss zudem dessen landwirtschaftliche Verwertung als ein weiterer potentieller Eintragspfad angesehen werden.

Da von den Organozinnverbindungen die Mono- und Dibutylzinnverbindungen mengenmäßig dominieren (Anteil von 57 %), sind sie im aquatischen System auch entsprechend präsent. Da sie als Stabilisatoren insbesondere in PVC enthalten sind, können sie aus dieser Matrix (z.B. PVC-Rohre) herausgelöst und über das Abwasser oder diffus über Oberflächenwasserabflüsse in das Gewässer gelangen. Auch ist bekannt, dass sie teilweise im Sickerwasser von Deponien enthalten sind (UBA 2000).

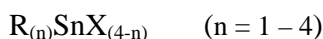
2.2 Chemische Eigenschaften und Verhalten in der aquatischen Umwelt

2.2.1 Zinnorganische Verbindungen allgemein

Organozinnverbindungen kommen mit Ausnahme von methylierten Spezies in der Natur nicht vor, so dass ihr Auftreten in der Umwelt rein anthropogenen Ursprungs ist (LEPPER et al. 1999).

Die Stoffeigenschaften der Organozinnverbindungen werden im wesentlichen durch das Zinnatom und durch die daran gebundenen organischen Alkyl- bzw. Arylreste bestimmt. Da lediglich die Organozinnverbindungen des vierwertigen Zinns industriell eingesetzt und somit relevant sind, beziehen sich die folgenden Angaben prinzipiell auf Verbindungen des Zinn (IV).

Der Aufbau der Organozinn(IV)-Verbindungen entspricht der Formel



mit R: Alkyl- oder Arylgruppe

X: Halogen, Hydroxid, Acetat, Sauerstoff.

Grundsätzlich lässt sich ableiten: Je höher der Alkylierungsgrad einer Organozinnverbindung ist, desto hydrophober verhält sie sich, desto geringer ist somit ihre Löslichkeit in Wasser, es steigt die zu erwartende Affinität zu Schweb- und Sedimentpartikeln des Gewässers und das Bioakkumulationsverhalten.

Der Abbau von Organozinnverbindungen kann über biotische und abiotische Abbauewege erfolgen. Der Transformationsweg ist jedoch in beiden Fällen der gleiche: Durch eine sequentielle Dealkylierung bzw. Dearylisierung erfolgt ein Abbau von Tetra- zu einer Tri-, dann Di- und Monozinnverbindung und schließlich bis zum anorganischen Zinn (MAGUIRE et al. 1986).

Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und Feststoff

Organische Schadstoffe verteilen sich in einem Gewässer nach chemodynamischen Gesetzmäßigkeiten zwischen den verschiedenen Phasen. Die Verteilung im Gewässer findet zwischen der flüssigen Phase einerseits und den Feststoffphasen Schwebstoff und Sediment andererseits statt. An der Grenzfläche Wasser/Atmosphäre verteilen sich die organischen Schadstoffe zwischen der flüssigen und der Gasphase. Vernachlässigt man diese letzte genannte Verteilung in einer vereinfachten Darstellung bei mittel- bis schwerflüchtigen organischen Verbindungen und berücksichtigt nur neutrale organische Verbindungen, so kann die Verteilung eines organischen Schadstoffes zwischen der Feststoffphase (Schwebstoff, Sediment) und der Wasserphase wie folgt beschrieben werden (SCHWARZENBACH et al. 1993 zitiert in LAWA 1999):

$$K_d = \frac{C_{\text{Fest}}}{C_{\text{Wgel}}} \quad (\text{Gl. 2.2.1.1})$$

mit K_d : Verteilungskoeffizient [L/kg]

C_{Fest} : Konzentration des organischen Stoffes in der Feststoffphase [mg/kg]

C_{Wgel} : Konzentration des gelösten organischen Stoffes in der Wasserphase [mg/L] .

Die Gesamtkonzentration eines organischen Stoffes im Wasserkörper setzt sich zusammen aus der Konzentration des gelösten Anteils und der Konzentration des partikulär gebundenen organischen Stoffes:

$$C_{W_{ges}} = C_{W_{gel}} + C_{W_{part}} \quad (\text{Gl. 2.2.1.2})$$

mit $C_{W_{ges}}$: Gesamtkonzentration des organischen Stoffes im Wasserkörper [mg/L]
 $C_{W_{part}}$: Konzentration des partikulär gebundenen organischen Stoffes [mg/L]

Die folgende Gleichung (2.2.1.3) gibt den Anteil des gelösten organischen Stoffes im Verhältnis zur Gesamtkonzentration (gelöst + schwebstoff-/sedimentgebundener Anteil) im Wasserkörper an.

$$f_W = \frac{C_{W_{gel}}}{C_{W_{gel}} + C_{W_{part}}} \quad (\text{Gl. 2.2.1.3})$$

mit f_W : Anteil des gelösten organischen Stoffes

Für $C_{W_{part}}$ kann geschrieben werden:

$$C_{W_{part}} = C_{Fest} \cdot C_{Schweb} \cdot 10^{-6} \quad (\text{Gl. 2.2.1.4})$$

mit C_{Schweb} : Schwebstoffkonzentration im Wasserkörper [mg/L TS]
 (der Faktor 10^{-6} berücksichtigt, dass die Konzentrationen C_{Fest} in mg/kg TS, die der Schwebstoffe in mg/L TS angegeben wurde)

Aus diesen genannten Gleichungen ergibt sich:

$$f_W = \frac{1}{1 + K_d \cdot C_{Schweb} \cdot 10^{-6}} \quad (\text{Gl. 2.2.1.5})$$

Es ist üblich, den Verteilungskoeffizienten K_d auf den organischen Kohlenstoffgehalt in der Feststoffphase zu normieren [LAWA 1999], mit

$$K_{OC} = \frac{K_d}{f_{OC}} \quad (\text{Gl. 2.2.1.6})$$

K_{OC} (L/kg OC): Verteilungskoeffizient, normiert auf den organischen Kohlenstoff in der Feststoffphase

f_{OC} : Anteil des organischen Kohlenstoffes in der Feststoffphase

ergibt sich:

$$f_w = \frac{1}{1 + K_{OC} \cdot f_{OC} \cdot C_{Schweb} \cdot 10^{-6}} \quad (\text{Gl. 2.2.1.7})$$

Aus dieser Gleichung 2.2.1.7 geht hervor, dass der Anteil des gelösten Schadstoffes in der Wasserphase sowohl vom Verteilungskoeffizienten als auch vom Anteil des organischen Kohlenstoffs in der Feststoffphase sowie vom Schwebstoffgehalt in der Probe selbst abhängt. Je größer der Verteilungskoeffizient K_{OC} , je größer der organische Kohlenstoffgehalt f_{OC} und je höher der Schwebstoffgehalt C_{Schweb} ist, um so kleiner ist der wassergelöste Anteil des organischen Schadstoffes (GÖTZ 1998). Außerdem ergibt sich aus dieser Gleichung, dass bei einem grossen K_{OC} –Wert (d.h. bei einem organischen Schadstoff mit hoher Lipophilie bzw. grosser Affinität zur Feststoffphase) und hohen Schwebstoffkonzentrationen die organische Verbindung im Wasserkörper zu einem geringen Anteil gelöst und zu einem grossen Anteil an die Schwebstoffe/Sedimente gebunden ist. Man kann daraus ableiten: Je höher die Schwebstoffkonzentrationen, desto höher ist der Anteil des partikulär gebundenen organischen Schadstoffes.

Sehr niedrige Schwebstoffkonzentrationen führen allerdings auch bei einem grossen K_d –Wert zu einem hohen Anteil des gelösten organischen Schadstoffes im Wasserkörper. Um 45 % eines Schadstoffes an Schwebstoff zu binden ($f_w = 0,55$) bedarf es bei einem Schwebstoffgehalt von 50 mg/L eines Verteilungskoeffizienten von 10.000, während bei einem Schwebstoffgehalt von lediglich 5 mg/L ein Verteilungskoeffizient von nunmehr 100.000 erforderlich ist.

Daraus folgt, dass berücksichtigt werden muss, dass die chemische Zusammensetzung der Schwebstoffe jahreszeitlichen Schwankungen unterliegt. In planktondominierten Gewässern folgt der Gehalt an organischem Kohlenstoff dem Jahresgang der Algenblüten (LAWA 1999).

Biokonzentrationsfaktor

Die Anreicherung von Schadstoffen in Organismen wird in der Literatur häufig mit Hilfe von Biokonzentrationsfaktoren beschrieben. Als Biokonzentrationsfaktor (BCF) bezeichnet man das Verhältnis zwischen der Konzentration eines Schadstoffes im Organismus und der in der unmittelbaren Umgebung (z.B. Wasser, Sediment oder Schwebstoff) und ist somit dimensionslos (Gl. 2.2.1.8) (KUBALLA 1997).

$$BCF = C_{Org} / C_{W/Sed./Schw.} \quad (\text{Gl. 2.2.1.8})$$

C_{Org} : Konzentration im Organismus [$\mu\text{g}/\text{kg}$]

$C_{W/Sed./Schw.}$: Konzentration im Wasser oder Sediment oder Schwebstoff [$\mu\text{g}/\text{kg}$]

2.2.2 Triphenylzinn

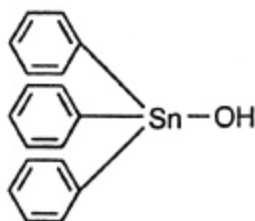
Während für das Tributylzinn eine Fülle von Literaturangaben bezüglich seines Verhaltens in der Umwelt existieren (Stabilität, Metabolisierung, Akkumulationsverhalten), liegen für das Triphenylzinn wesentlich weniger Informationen vor.

Da TPT überwiegend als Hydroxid (Fentin-Hydroxid, *Brestan flüssig*[®]) bzw. Acetat (Fentin-Acetat, *Brestan*[®]) in der Landwirtschaft eingesetzt wird, beziehen sich die folgenden Angaben auf diese beiden Substanzen (siehe Tabelle 2.2.2.1 und Tabelle 2.2.2.2).

Tab. 2.2.2.1: Chemische und physikalische Eigenschaften von Fentin-Hydroxid (PERKOW)

Chemische Summenformel	$C_{18}H_{16}Osn$
Molare Masse	367
Aussehen	Farblose Kristalle
Physikalische Beschaffenheit:	
Schmelzpunkt	118 – 120 °C
Dampfdruck	0,047 mPa bei 50 °C
Dichte	1,54 bei 20 °C
Stabilität	Stabil in der Dunkelheit und bei Raumtemperatur, bei > 45 °C Dehydratisierung zu Bis(triphenylzinn)oxid
Löslichkeit im Wasser	1 mg/l bei 20 °C
Gebräuchliche Anwendungsform	Spritzpulver, Suspensionskonzentrat

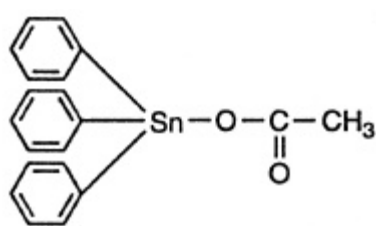
Folgend ist die Strukturformel von Fentin-Hydroxid aufgeführt:



Tab. 2.2.2.2: Chemische und physikalische Eigenschaften von Fentin-Acetat (PERKOW)

Chemische Summenformel	$C_{20}H_{18}O_2Sn$
Molare Masse	409
Aussehen	Farblose Kristalle
Physikalische Beschaffenheit:	
Schmelzpunkt	121 – 123 °C, technisches Produkt 118 – 125 °C
Dampfdruck	< 1 mPa bei 20 °C und 1,9 mPa bei 60 °C
Dichte	1,550 bei 20 °C
Stabilität	Im trockenen Zustand stabil. Unter Feuchtigkeit Umwandlung zu Fentin Hydroxid.
Löslichkeit im Wasser	9 mg/l bei 20 °C
Gebräuchliche Anwendungsform	Spritzpulver

Die Strukturformel für Fentin-Acetat lautet:



Die Bindung des zentralen Zinnatoms zum Hydroxid und Acetat hat einen überwiegend ionischen Charakter, da eine gute Stabilität der positiven Ladung am Zinn durch die drei Phenylreste gegeben ist. In wässrigen Lösungen erfolgt daher eine Dissoziation der Fentinsalze zu dem Fention-Kation und dem jeweiligen Gegenion (JANSSEN & LUITJEN 1962).

Im Gewässer ist TPT bestrebt, sich an den Schwebstoff-/Sedimentpartikeln und den dort lebenden Organismen anzulagern (STURGEON & SIU 1995; CROMPTON 1998). TPT ist, so berichten die Autoren weiter, weniger stabil und kann unter bestimmten Bedingungen (z.B. intensiver UV-Einstrahlung) relativ schnell zu den Metaboliten Di- und Monophenylzinn abgebaut werden. Hinsichtlich der Halbwertszeit von TPT in Wasser wird von FEDEROFF et al. (1999) eine Zeitspanne von 93 bis 111 Tagen, in abgedunkelten Wasserproben eine Zeit von 155 Tagen angegeben.

Über die Stabilität von TPT im Sediment sind die folgenden Informationen verfügbar: FENT et al. 1991 geben die Halbwertszeit für TPT (und TBT) in einer Größenordnung von bis zu 10 Jahren an, während sie von der BBA (2001) mit 210 bis 313 Tage beziffert wird. Über TPT in Böden liegen dagegen mehr Informationen vor. Während FEDEROFF (et al. 1999) eine Zeitspanne für TPT in Böden (aerob und anaerob) von 21 und 36 Tagen angeben, wird die Halbwertszeit von KANMAN & LEE (1996) mit 47 bis 140 Tagen beziffert. In einem Boden mit 1 % Kohlenstoff liegt die Halbwertszeit von Triphenylzinnacetat zwischen 47 und 70 Tagen, mit 2 % Kohlenstoff zwischen 115 und 140 Tagen (PERKOW 1986). Für Triphenylzinnfluorid erfolgt dieser Abbau im aeroben Milieu schneller als unter anaeroben Bedingungen (HSDB 1997).

Hinsichtlich der Halbwertszeit von TPT in Organismen liegen verschiedene Untersuchungen vor, sie sind in Tab. 2.2.2.3, zusammen mit den bereits oben erwähnten Angaben, zusammengestellt. Bei Muscheln schwankt die Halbwertszeit zwischen 105 ± 49 und 202 ± 89 Tagen STÄB et al. (1995), und für die Fischart Guppy beträgt sie nach Untersuchungen von TAS et al. (1990) 49 Tage.

Tab. 2.2.2.3: Halbwertszeiten von TPT

Kompartiment/ Organismus	Halbwertszeiten	Quelle
Wasser	hell: 93 – 111 Tage abgedunkelt: 155 Tage	FEDEROFF et al. (1999)
Sediment	Bis zu 10 Jahre	FENT et al. (1991)
	210 – 313 Tage	BBA (2001)
Boden	Aerob: 21 Tage Anaerob: 36 Tage	FEDEROFF et al. (1999)
	47 – 140 Tage	KANMAN & LEE (1996)
	Triphenylzinnacetat: Bei 1 % org-C: 47 – 70 Tage Bei 2 % org-C: 115 – 140 Tage	PERKOW (1986)
Zebrauschel (<i>Dreissena polymorpha</i>)	105 ± 49 Tage und 202 ± 89 Tage, Feldstudien	STÄB et al. (1995)
Miesmuschel (<i>mytilus edulis</i>)	133 Tage, Feldstudie	SHIRAIISHI & SOMA (1992)
Guppy (<i>Poecilia reticulata</i>)	49 Tage, Laborstudie	TAS et al. (1990)

2.2.3 Butylzinnverbindungen

Hinsichtlich der Butylzinnverbindungen muss dem TBT aufgrund seiner Toxizität besondere Beachtung geschenkt werden. Da TBT hauptsächlich in Antifouling-Farben bei Schiffsanstrichen verwendet wird, gelangt es über Leachingeffekte in das aquatische System und reichert sich dort bevorzugt in Schwebstoffen/Sedimenten an. In Sorptionsexperimenten konnte gezeigt werden, dass etwa 70 bis zu 100 % des TBT an z.B. Huminsäuren, Eisenhydroxid oder suspendierten Feststoffen adsorbieren (KUBALLA 1997; LEPPER et al. 1999). Der Adsorptionsgrad steigt mit fallendem pH-Wert oder sinkendem Salzgehalt an. Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und Sediment liegen im Bereich von $K_p = 10^2 - 10^5$. Die Adsorption ist jedoch relativ schwach und reversibel. Dies ist für die Mobilität und Verteilung dieser Verbindung, z.B. hinsichtlich des Sediments und dessen Interstitialwasser, von großer Wichtigkeit. Die Adsorption kann somit nicht als Senke gesehen werden, da TBT insbesondere für Filtrierer (Muscheln) und benthische Organismen bioverfügbar bleibt (DE MORA 1996, zitiert in LEPPER et al. 1999).

Im Hinblick auf die Stabilität der Butylzinnverbindungen ergeben sich die in Tab. 2.2.3.1 aufgeführten Angaben.

Tab. 2.2.3.1: Halbwertszeiten von Butylzinnverbindungen

Quellen: ARGE-ELBE (1999); THOMPSON (1985); MAGUIRE (1996); FENT (1996); SELIGMAN et al. (1996); *) BECKER-VAN SLOTEN & TARADELLAS (1994)

	Meer-/Salzwasser:
TBT	Von 2,5 bis > 15 Tage ; bei rel. hohen TBT-Gehalten > 144 Tage
DBT	Von 1 bis > 15 Tagen bzw. 90 Tagen
MBT	Von 2 bis 14 Tagen
	Süßwasser:
TBT	Von 6 Tagen bis 4 Monate
DBT	10 Tage
	Marines/Ästuarbereich-Sediment
TBT	Von 2 Tagen (feinkörnig) bis 15 Jahren
DBT	6 Jahre
	Süßwassersediment:
TBT	Von 8 Tagen bis > 11 Monaten
	Süßwasser-/Ästuarsediment:
TBT	Von 0,9 bis 5,2 Jahren
DBT	Von 1,5 bis 3 Jahren
MBT	Von 1,8 bis 3,7 Jahren
	Photosynthetische Organismen:
	Meer-/Salzwasser
TBT	1 – 2 Tage (Diatomeen) bis 9,6 Tage (Aalgras <i>Zostera maritima</i>)
	Süßwasser
TBT	25 Tage (Grünalge <i>Ankistrodesmus falcatus</i>)
	Organismen
TBT	26 Tage (Zebramuschel <i>Dreissena polymorpha</i> *)

Diese Zusammenstellung der Halbwertszeiten zeigt, dass teilweise extrem unterschiedliche Zeitspannen genannt werden. Die Ermittlung von Halbwertszeiten ist dermaßen komplex und von den unterschiedlichsten Randbedingungen (z.B. hell/dunkel, aerob/anaerob) abhängig, so dass sie lediglich eine Größenordnung widerspiegeln.

Festzuhalten ist jedoch, dass TBT insbesondere im Sediment relativ persistent (bis zu einigen Jahren) sein kann und sich die Halbwertszeiten sowohl beim DBT als auch MBT (soweit Angaben vorhanden sind) in einer ähnlichen Größenordnung wie beim TBT bewegen.

2.2.4 Wechselwirkungen innerhalb des aquatischen Systems

Die Aufnahme von Organozinnverbindungen in aquatische Organismen kann je nach Lebensraum und Lebensweise über das Wasser, Sediment/Schwebstoff und/oder die Nahrung erfolgen. Eine schematische Darstellung kann Abb. 2.2.4.1 entnommen werden.

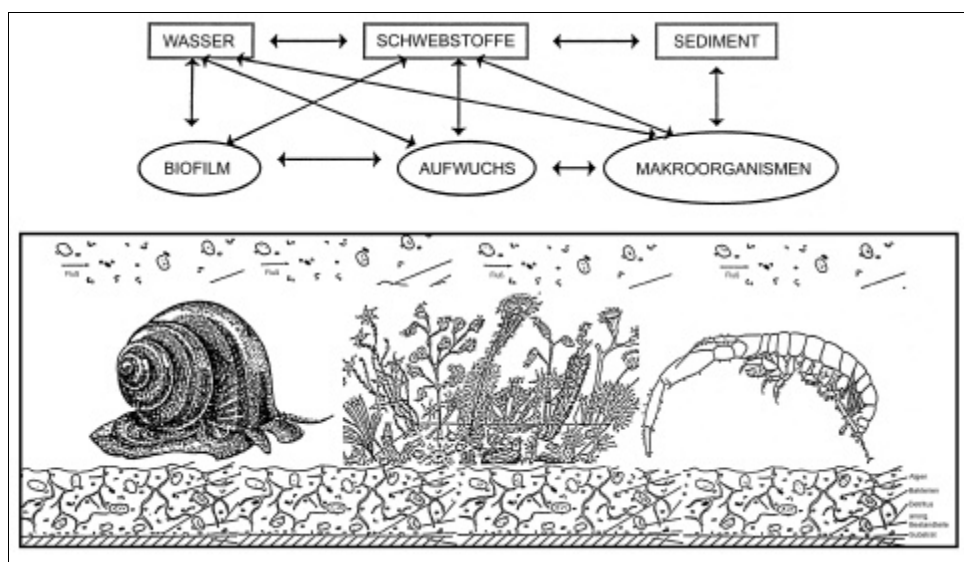


Abb. 2.2.4.1: Wechselwirkungen innerhalb des aquatischen Systems (Quelle: HERBST 2000)

Hinsichtlich der Bioverfügbarkeit spielen die stofflichen Eigenschaften der Organozinnverbindungen eine Rolle. Wie bereits oben beschrieben, führt die Präsenz von organischen Substituenten am Zinnatom in Abhängigkeit von deren Anzahl zu einer Erhöhung der lipophilen Eigenschaften der Organozinnverbindungen. Daher müsste der Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{OW}), der hierfür ein Maß darstellt, theoretisch geeignet sein, Biokonzentrationsfaktoren (BCF) abzuschätzen. In der Praxis zeigte sich jedoch, dass der K_{OW} allein keine derartigen Rückschlüsse zulässt, weil zahlreiche andere Faktoren mit der Bioverfügbarkeit interferieren (LEPPER et al. 1999; ALZIEU 1996). Als bedeutende Einflußgrößen sind der pH-Wert des Wassers, dessen Gehalt an gelöster organischer Substanz (DOC) und dessen Salzgehalt zu nennen (ARGE-ELBE 1999; HEEMKEN et al. 1998).

Bei einem pH-Wert über den pK_S -Werten der Organozinnverbindungen liegen diese nicht überwiegend dissoziiert als Kation, sondern vorwiegend als undissoziierte neutrale Moleküle vor und sind daher für Organismen mit steigendem pH-Wert immer leichter bioverfügbar. Für

TPT liegt der pK_s -Wert zwischen 6,0 und 6,5 und für TBT bei 6,51 (ARGE-ELBE 1999). In den meisten limnischen Gewässern liegen die pH-Werte üblicherweise im leicht alkalischen Bereich von etwas über 7. Aufgrund einer erhöhten Primärproduktion (Bildung von Algenblüten) können pH-Werte jedoch bis zu 9, in stehenden Gewässern im Extremfall bis pH 11 erreicht werden (POLTZ 1989). Im Seewasser liegen die pH-Werte üblicherweise bei über 8 (NLÖ-FSK 1999).

Nach FENT (1996) bildet TBT mit Huminsäuren leicht Komplexe, die entweder so groß oder so polar sind, dass sie die Zellmembranen von Organismen nur schlecht passieren können. Daher schränken höhere in der Wasserphase vorkommende DOC-Gehalte von ≥ 4 mg/l insbesondere bei den hydrophoberen Organozinnspesies wie TPT und TBT die Bioverfügbarkeit ein.

Ein geringerer Salzgehalt fördert offensichtlich die Aufnahme von Organozinnverbindungen, so dass die Biokonzentrationsfaktoren für Süßwasserfische höher liegen als für Meeresfische (ARGE-ELBE 1999).

Innerhalb der aquatischen Umwelt bilden sich zudem auf den verschiedensten Oberflächen Biofilme, die einen großen Einfluß auf die Sorption und Transformation von Schadstoffen haben (FLEMMING et al. 1996). KUBALLA (1997) hat aufgrund von Untersuchungen festgestellt, dass zinnorganische Verbindungen sehr hoch an Biofilmen angereichert sind, wobei die Bindungsstellen sowohl an der Oberfläche als auch im Inneren des Biofilms liegen.

Neben der Bioverfügbarkeit des Stoffes und der Lebensweise der Organismen hängt die Anreicherungsrate auch von seinem Metabolisierungs- und Ausscheidungsvermögen ab. Das Metabolisierungsverhalten beeinflusst wiederum das Eintreten bzw. das Ausmaß toxischer Wirkungen auf den Organismus. Die aktuelle Belastung des Organismus resultiert aus den gegenläufigen Prozessen der Akkumulation und Metabolisierung/Exkretion, wobei die Akkumulation meistens proportional zur Stoffkonzentration in der Umwelt ist. Metabolisierungs- und Eliminationsraten steigen meist mit der Belastung des Organismus an, weil dieser zur Aufrechterhaltung der Stoffwechsellhomöostase Entgiftungsmechanismen aktiviert. Übersteigt die Aufnahmerate eines toxisch wirkenden Stoffes die Kapazität eines Organismus zur Detoxifikation, können akut toxische Konzentrationen erreicht werden, die zum Zusammenbruch der Fähigkeit zur Regulierung des Stoffwechsels und zur Detoxifikation und schließlich zum Tod des Organismus führen (LEPPER et al. 1999).

2.2.5 Transportprozesse von Schadstoffen bei Fischen

Die folgenden Ausführungen sind dem Bericht der Wassergütestelle Elbe „Schadstoffe in Elbefischen 1994/95“ (ARGE-ELBE 1994/95) bzw. dem von HOFER und LACKNER (1995) entnommen. In Abb. 2.2.5.1 sind die Transportprozesse von Schadstoffen bei Fischen dargestellt.

Die unter dem Begriff der Bioakkumulation zusammengefaßten Aufnahmeprozesse von Schadstoffen in Organismen lassen sich in Biokonzentration und Biomagnifikation unterteilen. Die Biokonzentration beschreibt die direkte Anreicherung einer Substanz aus dem umgebenden Medium, bei Fischen z.B. über die Haut oder die Kiemen. Unter Biomagnifikation versteht man dagegen die Aufnahme einer Substanz über die Nahrung, ein Prozess, der insbesondere bei der Betrachtung von Nahrungsketten von Bedeutung ist. Bei Fischen findet die Aufnahme von Schadstoffen im wesentlichen über die Kiemen und die Nahrung statt.

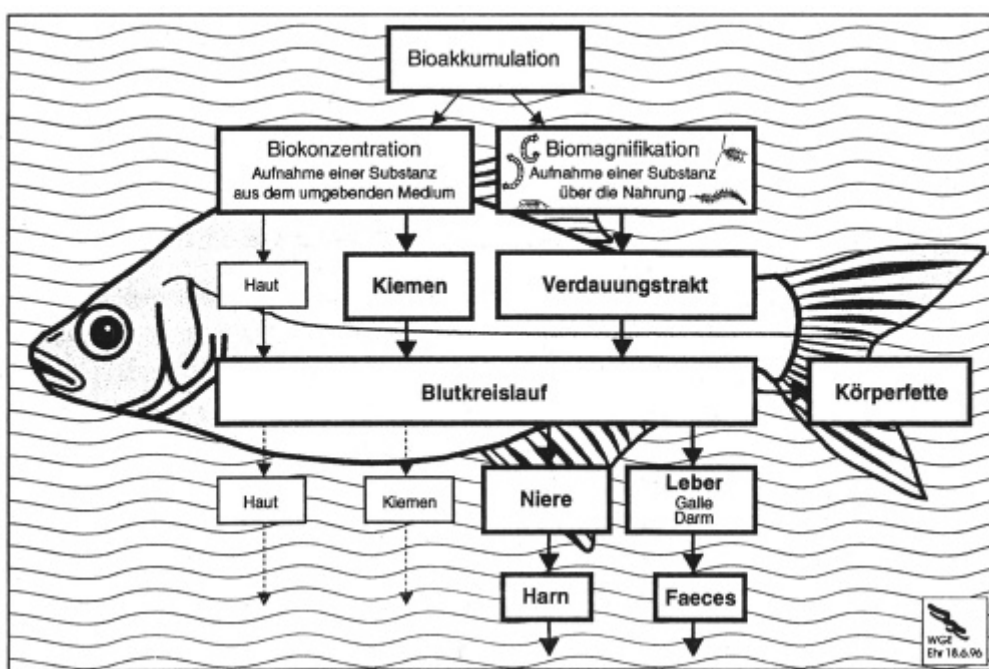


Abb. 2.2.5.1: Transportprozesse von Schadstoffen bei Fischen (Quelle: ARGE-ELBE 1994/95)

Die Kiemen stellen ein Austauschorgan dar, das aufgrund seiner Struktur eine starke Oberflächenvergrößerung aufweist. Die Schadstoffaufnahme über die Kiemen wird durch ihre große Oberfläche, durch die Ventilationsfrequenz von Fischen und die dünne Barriere zwischen Umgebungswasser und Blut erleichtert. Hinzu kommt ein ständig auftretender Wassereinstrom, der aufgrund des im Blut von Süßwasserfischen herrschenden höheren osmotischen Druckes auftritt.

Die Aufnahme von Schadstoffen über die Kiemen in das Blut kann durch eine passive Diffusion erfolgen. Passive Diffusionsprozesse verlaufen mit einem Konzentrationsgefälle, wobei niedermolekulare Substanzen schneller als hochmolekulare diffundieren. Bei Diffusionsprozessen wird zwischen transzellulärer, durch die Zellen, und parazellulärer, über den Interzellularraum, erfolgender Diffusion unterschieden. Beide Diffusionsvorgänge erfordern keine Energie und können auch in umgekehrter Richtung erfolgen: Aufgenommene Schadstoffe können somit, bedingt durch den herrschenden Konzentrationsgradienten, auch durch einen passiven Transport vom Blut in das Umgebungswasser abgegeben werden. Ein weiterer Transportvorgang ist die erleichterte Diffusion. Zellmembranen weisen zahlreiche Ionenkanäle auf, durch die der Transport von (positiv oder negativ geladenen) Ionen erleichtert bzw. beschleunigt wird. Die Diffusion erfolgt dabei schneller als es sich mit dem Konzentrationsgradienten allein erklären ließe. Die erleichterte Diffusion führt zur Einstellung derselben Gleichgewichte wie bei der Diffusion, nur wird hier der Gleichgewichtszustand schneller erreicht.

Außer über einen passiven Transport können Schadstoffe auch über spezielle Transportproteine, sogenannte Carrier, die in den Zellmembranen lokalisiert sind, aktiv transportiert werden. Der aktive Transport ist energieaufwendig und erfolgt entgegen eines Konzentrationsgefälles in nur eine Richtung.

Die für die Kiemen beschriebenen Transportprozesse gelten ebenfalls für eine Aufnahme von Schadstoffen über den Verdauungstrakt. Die dominierende Aufnahme findet dabei im Darm statt, der durch die Bildung von Zotten und Mikrovilli eine stark vergrößerte Oberfläche aufweist.

Hydrophile (wasserlösliche) Substanzen, wie z.B. Schwermetalle, gelangen zum Teil über Carrierproteine in die Zelle. So kann beispielsweise Cadmium als freies Ion von den Calcium-Carriern transportiert werden, da sich die Radien (Größe) der beiden Ionen ähneln. Viele andere Metallionen gelangen über Ionenkanäle in die Zelle, wobei die meisten von ihnen als freies Metallion in den Organismus gelangen. Zwar gelangen Schwermetalle in der Regel als gelöstes Kation in die Umwelt, im Wasser können sie aber relativ schnell zu Poly-Ionen reagieren, mit anderen im Wasser gelösten Substanzen eine komplexe Verbindung eingehen und an Feststoffpartikeln akkumulieren. Dadurch können sie dann u.U. nicht mehr direkt bioverfügbar sein.

Lipophile (fettlösliche) Substanzen, zu denen auch die zinnorganischen Verbindungen zählen, werden von Fischen besonders leicht aufgenommen, da sie direkt die lipophilen Zellmembranen passieren können. Dabei gilt in etwa die Faustformel: Je lipophiler der Schadstoff, desto leichter kann er durch Membranen diffundieren. Viele der lipophilen Schadstoffe werden vornehmlich direkt aus dem Wasser über die Kiemen aufgenommen.

Die über die Kiemen oder den Verdauungstrakt aufgenommenen Schadstoffe werden im Fisch mit dem Blutkreislauf verteilt. Dabei werden beispielsweise einige Metalle an spezielle Transportproteine gebunden, Methylquecksilber bindet sich spezifisch an das Hämoglobin und wird so mit den Erythrozyten im Blut transportiert. Lipophile Substanzen werden zumeist mit Albumin (Eiweiß) im Körper des Fisches verteilt. Da die meisten Schadstoffe im Organismus nach der Aufnahme an Proteine gebunden werden, bleibt das Konzentrationsgefälle zwischen Wasser und Blut aufrechterhalten, was eine gleichbleibende Aufnahmerate von Schadstoffen zur Folge haben kann.

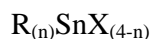
Eine Anreicherung von Schadstoffen im Fisch findet besonders in stoffwechselaktiven Geweben, wie Leber und Niere, statt. Dabei reichern sich lipophile Schadstoffe gleichmäßig in den Körperlipiden des gesamten Organismus an, sie verteilen sich in Geweben entsprechend des Gewebefettgehaltes.

Neben einer Speicherung von Schadstoffen kann auch eine Biotransformation erfolgen. Organische Substanzen können im Entgiftungsstoffwechsel, der vor allem in der Leber stattfindet, in hydrophilere und damit polarere Verbindungen transformiert werden. Hierdurch werden die Stoffe wasserlöslicher und können somit mit dem Harn über Galle bzw. Niere, zu einem geringen Teil auch über die Kiemen und Schleimproduktion ausgeschieden werden. Eine ganze Reihe von organischen Kontaminanten werden allerdings kaum oder nur sehr langsam metabolisiert, was zu einer hohen Anreicherung von Schadstoffen in Fischen führen kann.

2.3 Toxizität

2.3.1 Allgemeine Betrachtung über zinnorganische Verbindungen

Organozinn (IV)-Verbindungen haben die folgend aufgeführte Struktur:



mit R: Alkyl- oder Arylgruppe

X: Halogen, Hydroxid, Acetat, Sauerstoff

Der Typus der „R“-Substituenten sowie ihre Anzahl ist von entscheidender Bedeutung für die biologische Aktivität des Moleküls. Dabei spielen die „X“-Reste eine untergeordnete Rolle (LEPPER et al. 1999).

Hinsichtlich ihrer Toxizität läßt sich grob folgende Reihe aufstellen (ARGE-ELBE 1999):

Mono- < Di- << Tri- >> Tetraorganozinnverbindungen.

Die maximale Toxizität erreichen Triorganozinnverbindungen (R=3), unabhängig von der Art der Substituenten. So sind Trimethylverbindungen bzw. Triethylverbindungen die toxischsten Verbindungen für Insekten bzw. Säugetiere. Am effektivsten wirken Tri-n-propylverbindungen auf Gram-negative Bakterien, während Tri-n-butylverbindungen die größte Toxizität auf Gram-positive Bakterien, Hefen, Pilze und Fische ausüben. Eine weitere Verlängerung der n-Alkylkette führt zu einer deutlichen Abnahme der Toxizität der Trialkylorganozinnverbindungen. Triphenylzinnverbindungen wirken besonders toxisch auf Phytoplankton (aus LEPPER et al. 1999).

Die toxische Wirkung der Triorganozinnverbindungen beruht auf Störungen im Zellstoffwechsel, wie z.B. der oxidativen Phosphorylierung, Hemmung von Ionenpumpen, Schädigung von Membranen, Hemmung von Enzymsystemen sowie Beeinflussung der endokrinen Regulation (FENT 1996; MAGUIRE 1996). Zudem wurden immunsuppressive und neurotoxische Wirkungen in Säugetieren beobachtet (BUA 1989).

Dialkylzinnverbindungen zeigen das gleiche Toxizitätsmuster in bezug auf den Typus der Substituenten wie die trialkylierten Verbindungen. Im allgemeinen wird davon ausgegangen, so LEPPER et al. 1999, dass Di- und Monoorganozinnverbindungen erheblich weniger toxisch als die trisubstituierten Spezies sind. Die Toxizität der Tetrabutylzinnverbindungen kommt lediglich über den Abbau dieser Substanz zu Tributylzinn zustande.

Da Tributylzinnverbindungen aufgrund ihres Toxizitätsprofils am häufigsten als Biozide eingesetzt werden und die Folgeschäden ihres Einsatzes am ehesten entdeckt wurden, liegen für diese Verbindung auch die meisten Toxizitätsdaten vor. Für Di- und Monobutylzinnverbindungen sowie Triphenylzinn ist die Datenlage wesentlich schlechter (LEPPER et al. 1999).

2.3.2 Triphenylzinn

Für TPT vorliegende biochemische Wirkschwellen sind in Tabelle 2.3.2.1 aufgeführt. Aquatische Toxizitätsschwellenwerte hinsichtlich des TPT können der Tabelle 2.3.2.2 entnommen werden.

Der geringste in der Tab. 2.3.2.2 aufgeführte Schwellenwert beträgt 0,0123 µg Sn/L (bzw. 12,3 ng Sn/L), bei dem an der Schnecke *Marisa cornuarietis* bereits das Verhalten von Impossex festgestellt werden konnte.

Zu Konzentrationen von Triphenylzinn in Geweben von Organismen, bei denen toxische Effekte oder der Tod eintraten, liegen lediglich Untersuchungen von TAS (1993) vor. Für die Fischart der Guppies (*Poecilia reticulata*) ermittelte er letale TPT-Körperkonzentrationen von 2 – 3 µg Sn/g Gewebe (bzw. 2.000 – 3.000 µg Sn/kg Gewebe). Für TBT beträgt dieser Konzentrationsbereich (siehe auch unten) 1,5 – 3 µg Sn/g Gewebe, so dass die für TPT und TBT ermittelten Gehalte in der gleichen Größenordnung liegen.

Nach neuesten an der Universität Bonn durchgeführten Untersuchungen konnten im menschlichen Blut TPT-Gehalte von 58 bis 230 ng Sn/L (entsprechend 0,17 bis 0,67 µg TPT/L) gemessen werden (STECKELBROECK et al. 2001). Zudem weisen die Ergebnisse der Bonner Untersuchungen auf Effekte von TPT auf den Metabolismus menschlicher Sexualhormone hin (IC50 von 130 µg Sn/L hinsichtlich des Enzyms 5alpha-Reductase Typ 2).

Tab. 2.3.2.1: Biochemische Wirkschwellen von TPT

Quelle: zitiert in FENT (1996) bzw. ARGE-ELBE (1999)

Konzentration [$\mu\text{g Sn/L}$]	Effekt	Quelle
Ab 2,7	Hemmung von intrazellulären Enzymen	GEORGE u. BUCHANAN 1990
Ab 66	Hemmung der oxidativen Phosphoryllierung in den Mitochondrien und der ATP-Synthese	WULF u. BYINGTON 1995
Ab 92	Cytotoxizität	BRÜSCHWEILER et al. 1995
Ab 130	Störung der Calcium-Homöostase und Auslösen von Apoptosis in den Thymozyten	MILURA u. MATSI 1991
Ab 1.100	Hemmung des Cytochrom P450-Systems	SELWYN 1978

Tab. 2.3.2.2: Aquatische Toxizitätsschwellenwerte von TPT

Organismus	Konzentration [$\mu\text{g Sn/L}$]	Effekt	Quelle
Limnische Algengemeinschaften	0,68	IC50 / 4 h	FENT u. HUNN 1991
<i>Daphnia</i>	0,11 (TPT-Acetat)	EC50 / 48 h	PERKOW 1996
<i>Daphnia</i>	5,6 (TPT-Hydroxid)	EC50 / 48 h	PERKOW 1996
<i>Pimephales promelaes</i> (Larven)	2,4 (TPT-Hydroxid)	LC50 / 96 h (Letalität)	FENT u. HUNN 1991
<i>Pimephales promelaes</i> (Larven)	0,68 (TPT-Hydroxid)	LOEC / 30 d (vermind. Überlebensrate)	FENT u. HUNN 1991
<i>Pimephales promelaes</i> (Larven)	0,078 (TPT-Hydroxid)	LOEC / 30 d (Wachstumsminderung)	FENT u. HUNN 1991
Karpfen (<i>Cyprinus carpio</i>)	109 (TPT-Acetat)	LC50 / 48 h (Letalität)	PERKOW 1996
Karpfen (<i>Cyprinus carpio</i>)	17 (TPT-Hydroxid)	LC50 / 48 h (Letalität)	PERKOW 1996
Goldorfe	37 (TPT-Hydroxid)	LC50 / 48 h (Letalität)	PERKOW 1996
Guppy	18 (TPT-Hydroxid)	LC50 / 48 h (Letalität)	PERKOW 1996
Harlekinfisch	14 (TPT-Hydroxid)	LC50 / 48 h (Letalität)	PERKOW 1996
Schnecke (<i>Marisa cornuarietis</i>)	0,0123	EC10 / 4 Monate Imosexentwicklung	SCHULTE-OEHLMANN et al. 2000; OEHLMANN (1991)

2.3.3 Butylzinnverbindungen

Für Butylzinnverbindungen vorliegende biochemische Wirkschwellen sind in Tabelle 2.3.2.3 aufgeführt.

Tab. 2.3.2.3: Biochemische Wirkschwellen von Butylzinnverbindungen

Quelle: zitiert in FENT (1996) bzw. ARGE-ELBE (1999)

Butylzinn-Verbindung	Konzentration [µg Sn/L]	Effekt	Quelle
TBT	Ab 11	Hemmung der Ionenpumpen und Schädigung der Zellmembranen	PINKNEY et al. 1989
TBT	Ab 13	Cytotoxizität	BRÜSCHWEILER et al. 1995
TBT	Ab 27	Hemmung der Oxidativen Phosphorylierung in den Mitochondrien und der ATP-Synthese	WULF und BYINGTON 1975
TBT	Ab 130	Störung der Calcium-Homöostase und Auslösen von Apoptosis in den Thymozyten	AW et al. 1990
TBT	Ab 1.300	Hemmung des Cytochrom P450-Systems	SELWYN 1978
DBT	Ab 310	Hemmung der Oxidativen Phosphorylierung in den Mitochondrien und der ATP-Synthese	WULF und BYINGTON 1975

Aquatische Toxizitätsschwellenwerte hinsichtlich der Butylzinnverbindungen können der Tabelle 2.3.2.4 entnommen werden.

Tab. 2.3.2.4: Aquatische Toxizitätsschwellenwerte von Butylzinnverbindungen

Quelle: zitiert in MAGUIRE 1996; ALZIEU 1996; LEPPER et al. 1999

Organismus	Verbindung	Konzentration [µg Sn/L]	Effekt	Quelle
Bakterien –Süßwasser	TBTCl	< 10 - 10.000	IC50 / 30 Min. (Dehydrogenaseaktivität)	WUERTZ et al. 1991
Bakterien –Süßwasser (<i>Pseudomonas putida</i>)	DBTCl ₂	975	EC10 / 4 h (Wachstum)	STEINHAUSER et al. 1985
Bakterien-Meerwasser (<i>Photobacterium Phosphoreum</i>)	TBTCl	7	EC50 / 5 Min. (Leuchaktivität)	DOOLEY & DENNIS 1987
Bakterien-Meerwasser (<i>Photobacterium Phosphoreum</i>)	DBTCl ₂	250	EC50 / 5 Min. (Leuchtaktivität)	DOOLEY & DENNIS 1987

Tab. 2.3.2.4 (Fortsetzung)

Organismus	Verbindung	Konzentration [µg Sn/L)	Effekt	Quelle
Algen-Süßwasser (<i>Scenedesmus obliquus</i>)	TBTCl	1,3	EC50 / 96 h (Wachstum)	HUANG et al. 1993
Algen-Süßwasser (<i>Scenedesmus obliquus</i>)	DBTCl ₂	6,5	EC50 / 96 h (Wachstum)	HUANG et al. 1993
Algen-Süßwasser (<i>Ankistrodesmus falcatus</i>)	MBTCl ₃	10.500	IC50 / 4 h (Primärproduktion)	WONG et al. 19982
<i>Daphnia magna</i> – Süßwasser	TBT	0,04 – 0,08	NOEC / 21 d (Reproduktion)	BROOKE et al. 1986
<i>Daphnia magna</i> – Süßwasser	TBTO	1,8	EC50 / 48 h (Immobilisierung)	BROOKE et al. 1986
<i>Daphnia magna</i> – Süßwasser	DBT- Dilaurat	124	EC50 / 48 h (Immobilisierung)	STEINHAUSER et al. 1985
<i>Daphnia magna</i> – Süßwasser	MBTCl ₃	20.580	LC50 / 24 h (Letalität)	VIGHI u. CALAMARI 1985
<i>Acartia tonsa</i> – Meerwasser	TBTO	0,44	LC50 / 48 h (Letalität)	BUSHONG et al. 1987
<i>Acartia tonsa</i> – Meerwasser	TBTO	0,004	Laichrückgang um 18 %	JOHANSEN & MOHLENBERG 1987
Schnecken – Süßwasser <i>Biomphalaria galabrata</i>	TBTO	10 – 20	LC50 / 24 h (Letalität)	HOPF et al. 1967
Schnecken–Meerwasser <i>Nucella lapillus</i>	TBT	< 0,0005	Imposex	GIBBS & BRYAN 1996
Schnecken–Meerwasser <i>Hinia incrassata</i>	TBT	< 0,0015	Imposex	OEHLMANN et al. 1998a
Muscheln–Meerwasser <i>Mytilus edulis</i> (adult)	TBTO	0,39	LC50 / 66 d (Letalität)	VALKIRS et al. 1987
Muscheln–Meerwasser <i>Mytilus edulis</i> (Larve)	TBTO	0,04	LC50 / 15 d (Letalität)	BEAUMONT u. BUDD 1984
Muscheln–Meerwasser <i>Mytilus edulis</i> (Postlarve)	TBT	0,0054	Schalenwachstum	STENALT et al. 1998
Muscheln–Meerwasser <i>Crassostrea gigas</i> (Larve)	TBT-Acetat	0,6	LC50 / 48 h (Letalität)	THAIN 1983
Fische–Süßwasser <i>Oncorhynchus mykiss</i>	TBTCl	0,02	NOEC (Mortalität)	VRIES et al. 1991
Fische–Süßwasser <i>Oncorhynchus mykiss</i>	TBTO	1,4	LC50 / 96 h (Letalität)	MARTIN et al. 1989
Fische–Süßwasser <i>Oncorhynchus mykiss</i>	DBTCl ₂	95	LOEC (Mortalität)	VRIES et al. 1991
Fische–Süßwasser <i>Pimephales promelas</i>	TBT	0,03	NOEC / Early life-stage test, Längenwachstum	BROOKE et al. 1986

Tab. 2.3.2.4 (Fortsetzung)

Organismus	Verbindung	Konzentration [µg Sn/L)	Effekt	Quelle
Fische-Meerwasser <i>Brevoortia tyrannus</i> (Juvenile)	TBTCI	0,2	NOEC / 28 d (Überlebensrate)	HALL et al. 1984
Fische-Meerwasser <i>Solea solea</i> (Larven)	TBTO	0,8	LC50 / 96 h (Letalität)	THAIN 1983

In einem nordamerikanischen Lachs (*Oncorhynchus tshawytscha*), der durch TBT-Exposition (96 h LC50: 0,61 µg Sn/L) verendet war, fanden SHORT und THROWER (1987) Gewebekonzentrationen von 210 µg Sn/kg im Muskel, 3.000 µg Sn/kg in der Leber und 1.400 µg Sn/kg im Gehirn. Für Guppies (*Poecilia reticulata*) ermittelte TAS (1993) letale TBT-Körperkonzentrationen von 1,5 – 3 µg Sn/g Gewebe (entsprechend 1.500 – 3.000 µg Sn/kg Gewebe).

In einer mit der Nordischen Purpurschnecke (*Nucella lapillus*) in norwegischen Küstengewässern durchgeführten Studie wurde festgestellt, dass Populationen, bei denen keine Imposex-Merkmale gefunden werden konnten, TBT-Gehalte von unter 10 µg/kg aufwiesen (FOLSVIK et al. 1999). In Populationen, in denen Imposex festgestellt wurde, lagen die Weichkörperkonzentrationen zwischen 48 und 1.096 µg Sn/kg. In dieser Studie wurde eine positive Korrelation zwischen TBT-Gehalten und Imposex-Ausprägung festgestellt.

2.4 Qualitätsziele zur Klassifizierung

Um die eigenen Untersuchungsergebnisse einschätzen zu können, sind für die einzelnen Kompartimente formulierte Qualitätsziele bzw. Richtwerte, die nicht überschritten werden sollten, sehr hilfreich. In der Vergangenheit sind Richtwerte teilweise aufgrund von Erfahrungswerten erstellt worden, die lediglich die Relationen innerhalb der durchgeführten Untersuchungen widergegeben haben. Anzustreben sind jedoch Qualitätsziele, die aufgrund toxikologisch ermittelter Wirkschwellen empfindlicher Organismen abgeleitet sind.

2.4.1 Triphenylzinn

Für die Kompartimente Wasser, Schwebstoff/Sediment und Klärschlamm liegen hinsichtlich des Triphenylzinns folgende Qualitätsziele vor (Tab. 2.4.1.1).

Tab. 2.4.1.1: Qualitätsziele für TPT im aquatischen Milieu

Kompartiment	Wert (bezogen auf Sn)	Bereich	Quelle
Wasser	0,4 ng/L	Gewässer	BECKER u. BRINGEZU (1992)
	1,7 ng/L	Rhein	IKSR 2000
	0,17 ng/L	Gewässer	LAWA 2000
Schwebstoff/ Sediment	34 µg/kg TS	Gewässer	LAWA 2000
	3,4 µg Sn/kg TS		LAWA 2001 (siehe Kap. 5.4)

Tab. 2.4.1.1 (Fortsetzung)

Kompartiment	Wert (bezogen auf Sn)	Bereich	Quelle
Schwebstoff/ Sediment	n.n (< 1 µg/kg TS): < 10 µg/kg TS : < 25 µg/kg TS : < 75 µg/kg TS : < 150 µg/kg TS : ≤ 250 µg/kg TS : > 250 µg/kg TS :	Gewässer, entsprechend Klasse I Klasse I – II Klasse II Klasse II – III Klasse III Klasse III – IV Klasse IV	ARGE-ELBE (1999)
	0,34 µg/kg TS	Qualitätsziel Niederlande	EVALUATIEN WATER (1993)

2.4.2 Butylzinnverbindungen

Die für Butylzinnverbindungen recherchierten Qualitätsziele sind in Tab. 2.4.2.1 aufgeführt.

Tab. 2.4.2.1: Qualitätsziele für Butylzinnverbindungen

Kompartiment	Verbindung / Wert (bezogen auf Sn)	Bereich	Quelle
Wasser	TBT / 0,004 – 0,04 ng/L	Gewässer	OSPAR 1996 (KREBS u. NEHRING 1997)
	TBT / 0,4 ng/L	Gewässer, Rhein	IKSR 2000
	TBT / 0,04 ng/L	Gewässer	LAWA 2000a
	DBT / 5 ng/L	Gewässer	LAWA 2000
	TBT / 0,5 ng/L	Limn. Gewässer	OEHLMANN et al. (1998c)
	TTBT / 0,34 ng/L	Gewässer	LAWA 2000
Schwebstoff/ Sediment	TBT / 41 µg/kg TS	Baggergutumlagerung/ Niedersachsen	JANNING (2000)
	TTBT/TBT/DBT/MBT/ Jeweils n.n (< 1 µg/kg TS): < 10 µg/kg TS : < 25 µg/kg TS : < 75 µg/kg TS : < 150 µg/kg TS : ≤ 250 µg/kg TS : > 250 µg/kg TS :	Gewässer, entsprechend Klasse I Klasse I – II Klasse II Klasse II – III Klasse III Klasse III – IV Klasse IV	ARGE-ELBE (1999)
	TBT / 0,6 µg/kg TS	Qualitätsziel Niederlande	EVALUATIEN WATER (1993)

Tab. 2.4.2.1 (Fortsetzung)

Kompartiment	Verbindung / Wert (bezogen auf Sn)	Bereich	Quelle
Schwebstoff/ Sediment	TBT / ≤ 20 : > 20 – 80 : > 80 :	Gewässer, entsprechend Relativ gering belastet Deutlich erhöht Stark erhöht belastet	STEFFEN (1994)
	TTBT / 14 µg/kg TS		LAWA (2000)
	TBT / 0,8 µg/kg TS		LAWA (2000a)
	DBT / 51 µg/kg TS		LAWA (2000)
	TBT / 10 µg/kg TS		IKSR zit. in UBA (2001b)
	TBT / 4 µg/kg TS	Vorschlag Küste (<i>Littorina littorea</i>)	BAUER et al. (1997)
	TBT / 20 µg/kg TS	Vorschlag Küste (<i>Hydrobia ulvae</i>)	SCHULTE- OEHLMANN (1997)
	TBT / 123 µg/kg TS	Vorschlag Küste (<i>Scorbiculanina plana</i>)	RUITZ et al. (1994)
TBT / 204 – 327 µg/kg TS	Aquatische Ökosysteme	STRONKHORST et al. (1996)	
Boden	TBT / 40 µg/kg TS	Vorschlag Boden	SCHNAACK u. JOHN (1995)
Klärschlamm	TBT / 8.000 µg/kg TS	Vorschlag Klärschlamm	SCHNAACK u. JOHN (1995)

2.5 Bekannte Konzentrationen von Organozinnverbindungen in der aquatischen Umwelt

Um die eigenen erhobenen Daten besser einschätzen und vergleichen zu können, wurde eine Literaturrecherche durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass über TPT wesentlich weniger Daten vorhanden sind als über TBT und die weiteren Butylzinnspezies. Da die Befunde dieser Arbeit auf das Element Sn bezogen sind, wurden die Daten anderer Autoren auf Sn umgerechnet.

Während bei den Feststoffen Schwebstoff, Sediment und Klärschlamm die Gehalte üblicherweise pro Trockengewicht (TS) angegeben werden, beziehen sie sich bei den aquatischen Organismen auf das Frischgewicht (FG). Auch hier wurden die Organismengehalte, falls sie auf die Trockensubstanz bezogen waren und der jeweilige Trockensubstanzanteil mit angegeben war, auf das Frischgewicht umgerechnet. Somit sind die im Folgenden aufgeführten Untersuchungsergebnisse anderer Institutionen unmittelbar mit denen dieser Arbeit vergleichbar.

2.5.1 Wasser

Über in Wasserproben gemessene Konzentrationen an Zinnorganikaspezies liegen verhältnismässig wenig Informationen vor. Der Grund hierfür dürfte in erster Linie darauf zurück zu führen sein, dass diese Substanzgruppe aufgrund ihrer ausgeprägten Eigenschaft an

Feststoffpartikeln akkumulieren. Die Konzentrationen in der Wasserphase liegen daher oft unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze im Gegensatz zu denen in den Kompartimenten Schwebstoff/Sediment.

2.5.1.1 Triphenylzinn

Über in Wasserproben ermittelte Triphenylzinnkonzentrationen liegen besonders wenig Vergleichsdaten vor. Sie sind in Tab. 2.5.1.1 zusammengefaßt.

Tab. 2.5.1.1: TPT-Konzentrationen in Wasserproben

		TPT-Konzentration in ng Sn/L	Quelle
Seen	Höchster gemessener, publizierter Wert	108	BECKER-VAN SLOOTEN et al. 1995
	Niederlande	Durchweg < 5	STÄB et al. 1996
Flüsse	Höchster gemessener, publizierter Wert	3,73	FENT et al. 1995
	Elbe	Durchweg < 2	UMWELTBEHÖRDE HAMBURG 2000
Meerwasser	Höchster gemessener, publizierter Wert	353	ARNOLD et al. 1998

Die zitierten TPT-Konzentrationen weisen eine große Spannweite auf. Sie schwanken zwischen Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze, wie im Bereich der Elbe und von Seen der Niederlande, bis zu Gehalten von max. 353 ng Sn/L.

2.5.1.2 Butylzinnverbindungen

In Wasserproben recherchierte Butylzinnkonzentrationen sind in Tab. 2.5.1.2 aufgeführt.

Der in Flüssen und Seen gemessene höchste TBT-Gehalt stammt aus England. WAITE et al. (1989) geben eine Konzentration von 1.300 ng Sn/L an. In Deutschland beträgt der maximal ermittelte TBT-Gehalt 930 ng Sn/L, dieser Wert stammt aus einem am Bodensee liegenden Sportboothafen (KALBFUS et al. 1991).

Die höchsten DBT- bzw. MBT-Konzentrationen wurden in Kanada (mit 3.700 ng Sn/L) bzw. Deutschland, Bodensee, (mit 3.500 ng Sn/L) registriert (siehe Tab. 2.5.1.2).

Tab. 2.5.1.2: Butylzinnkonzentrationen in Wasserproben (BG=Bestimmungsgrenze)

*) zitiert in ARGE-ELBE 1999

		Verbindung / Konzentrationsspanne in ng Sn/L	Quelle
Seen und Flüsse	Rhein	TBT / < BG – 73 DBT / 0,5 – 16 MBT / 0,7 – 6	SCHEBEK et al. 1991 *)
	Elbe	TBT / < BG – 300	UMWELTBEHÖRDE HAMBURG 2000
	Schweiz	TBT / 0,4 – 6 DBT / 2 – 16 MBT / 5 – 21	MÜLLER (1984) *)
	England	TBT / < BG – 1.300 DBT / < BG – 113 MBT / < BG – 77	WAITE et al. (1989) *)
	Kanada	TBT / < BG – 1.200 DBT / < BG – 3.700 MBT / < BG – 115	MAGUIRE et al. (1985) *)
Sportboothäfen	Deutschland, Elbe	TBT / < BG – 520 DBT / < BG – 67 MBT / < BG – 90	KALBFUS et al. (1991) *)
	Deutschland, Bodensee	TBT / < BG – 930 DBT / < BG – 230 MBT / < BG – 3.500	
	USA	TBT / < BG – 740 DBT / 3 – 340 MBT / < BG – 510	HALL et al. (1988); STANG et al. (1989) *)

2.5.2 Schwebstoffe

2.5.2.1 Triphenylzinn

Auch hinsichtlich Schwebstoffuntersuchungen liegen für TPT kaum Befunde anderer Institutionen vor, sie sind in Tab. 2.5.2.1 zusammengefaßt.

Tab. 2.5.2.1: Gehalte von TPT [$\mu\text{g Sn/kg TS}$] in Schwebstoffen

		TPT-Gehalt in $\mu\text{g Sn/kg TS}$	Quelle
Seen	Niederlande	51 – 130	STÄB et al. 1996
Flüsse	Elbe	Durchweg < 1	ARGE-ELBE 1998
	Hessen	< 1 – 19	HESS. LANDESANSTALT 1997

Während in den Niederlanden TPT-Gehalte von bis zu 130 $\mu\text{g Sn/kg TS}$ ermittelt worden sind, ergaben sich in Hessen max. Gehalte von bis zu 19 $\mu\text{g Sn/kg TS}$, im Bereich der Elbe konnte TPT in Schwebstoffproben nicht nachgewiesen werden (< BG).

2.5.2.2 Butylzinnverbindungen

Die aus Schwebstoffuntersuchungen anderer Institutionen gewonnenen Analysendaten von Butylzinnverbindungen sind in Tab. 2.5.2.2 aufgeführt.

Tab. 2.5.2.2: Gehalte von Butylzinnverbindungen [$\mu\text{g Sn/kg TS}$] in Schwebstoffen

		Verbindung / Konzentration in $\mu\text{g Sn/kg TS}$	Quelle
Seen und Flüsse	Elbe	TBT / 8 – 638 DBT / 12 – 153 MBT / 27 – 393 TeBT / < 1 – 56	ARGE-ELBE 1998
	Elbe, Hamburger Bereich	TBT / etwa 50 – 1.400 DBT / etwa 5 – 250 MBT / < BG – 80 TeBT / etwa 20 – 800	UMWELTBEBÖRDE HAMBURG 2000
	Hessen	TBT / < 3 – 44 DBT / < 3 – 207 MBT / 9 – 82 TeBT/ durchweg < 2	HESS. LANDESANSTALT 1997
	Niederlande	TBT / 270 – 660 DBT / 76 – 140 MBT / 79 – 110	STÄB et al. 1996

Der höchste TBT- bzw. DBT-Gehalt von etwa 1.400 $\mu\text{g Sn/kg TS}$ bzw. 250 $\mu\text{g Sn/kg TS}$ wurde 1995 im Hamburger Bereich der Elbe (Seemannshöft) ermittelt. Bemerkenswert ist hierbei das Tetrabutylzinn (TeBT): Diese Substanz kann nur im Bereich der Elbe und in Gehalten von bis zu 800 $\mu\text{g Sn/kg TS}$ nachgewiesen werden. Dieser Sachverhalt begründet sich darin, dass im weiter oberhalb gelegenen Bereich der Elbe (an der in die Elbe mündende Mulde) ein organozinnproduzierender Betrieb ansässig ist (ARGE-ELBE 1999).

2.5.3 Sedimente

Die Datenlage hinsichtlich Sedimentuntersuchungen auf TPT ist dürftig. Beim TBT liegt dagegen ein sehr umfangreiches Datenmaterial vor. Dies hat verschiedene Gründe: Sicherlich ist TBT zwischenzeitlich die bekannteste Organozinnverbindung, denn von TBT war relativ früh bekannt, dass von ihm eine endokrine Wirkung ausgeht (COULBURN & CLEMENT 1992). Ein weiterer Grund ist, dass bei in Gewässern durchzuführenden Baggermaßnahmen das Baggergut seit einigen Jahren u.a. auch auf TBT untersucht werden muss (HABAB 1992; HABAK 1997; ARGE-ELBE 1996; JANNING 2000).

2.5.3.1 Triphenylzinn

In Tab. 2.5.3.1 sind die für Sedimente recherchierten TPT-Befunde aufgeführt.

Tab. 2.5.3.1: Gehalte von TPT [$\mu\text{g Sn/kg TS}$] in Sedimenten

		TPT-Gehalt in $\mu\text{g Sn/kg TS}$	Quelle
Seen und Flüsse	Niederlande	< 2 – 24	STÄB et al. 1996
	Elbe	< BG – 50	UMWELTBEHÖRDE HAMBURG 2000
	Höchster gemessener, publizierter Wert	309	BECKER et al. 1992
Mariner Bereich	Höchster gemessener, publizierter Wert	1.860	CEULEMANS et al. 1998

Für Seen und Flüsse des Binnenbereichs ist als höchster publizierter TPT-Gehalt ein Wert von $309 \mu\text{g Sn/kg TS}$, im marinen Bereich von $1.860 \mu\text{g Sn/kg TS}$, angegeben. In den Niederlanden wurden TPT-Gehalte von < 2 bis $24 \mu\text{g Sn/kg TS}$, im Hamburger Bereich der Elbe Konzentrationen von < BG bis maximal $50 \mu\text{g Sn/kg TS}$, ermittelt.

2.5.3.2 Butylzinnverbindungen

Bei den Butylzinnverbindungen muss eine differenzierte Betrachtung zwischen den aus Seen und Flüssen einerseits und den aus Häfen stammenden Sedimenten andererseits erfolgen. In Tab. 2.5.3.2 sind die von unterschiedlichen Bereichen bzw. Institutionen erhobenen Sedimentdaten aufgeführt; aufgrund der vorliegenden Datenfülle wurde eine möglichst repräsentative Auswahl getroffen.

Die in Flüssen und Seen ermittelten TBT-Gehalte schwanken zwischen < BG (Rhein) und $520 \mu\text{g Sn/kg TS}$ (in den Niederlanden). Hinsichtlich des DBT bzw. MBT ergibt sich ein Schwankungsbereich von < BG und $1.400 \mu\text{g Sn/kg TS}$ (Portugal) bzw. < BG und $100 \mu\text{g Sn/kg TS}$ (Niederlande). Interessant ist auch hier wieder das TeBT, welches lediglich in der Elbe mit Gehalten von 3 bis $50 \mu\text{g Sn/kg TS}$ nachgewiesen werden konnte (siehe Kap. 5.2.2).

Die mit Abstand höchsten TBT-Gehalte sind jedoch in aus Häfen stammenden Sedimentenproben festgestellt worden. Eine Spitzenstellung nimmt dabei der in Deutschland liegende Tegeler See, Berlin, ein: In dem Hafen dieses Sees sind TBT-, DBT- und MBT-Gehalte von bis zu 340.000 , 29.800 und $2.800 \mu\text{g Sn/kg TS}$ gemessen worden.

Tab. 2.5.3.2: Gehalte von Butylzinnverbindungen [$\mu\text{g Sn/kg TS}$] in Sedimenten

		Verbindung / Konzentration in $\mu\text{g Sn/kg TS}$	Quelle
Seen und Flüsse	Elbe	TBT / 20 – 200 DBT / 10 – 70 TeBT / 3 – 50	UMWELTBEHÖRDE HAMBURG 2000
	Rhein	TBT / < BG – 40 DBT / 10 – 50 MBT / < BG – 60	SCHEBEK et al. 1991
	Niederlande	TBT / 6 – 520 DBT / 6 – 96 MBT / 6 – 100	STÄB et al. 1996
	Schweiz	TBT / < BG – 104 DBT / < BG – 55 MBT / < BG – 23	MÜLLER 1984
	Kanada	TBT / < BG – 73 DBT / < BG – 38 MBT / < BG – 35	MAGUIRE et al. 1985
	Portugal	TBT / < BG – 213 MBT / < BG – 1.400	QUEAUVILLER et al. 1989
Häfen	Elbe/Hamburger Häfen	TBT / 60 – 900 DBT / 10 – 1000 TeBT / 10 – 30	UMWELTBEHÖRDE HAMBURG 2000
	Deutsche Industriehäfen	TBT / 100 – 280 DBT / < BG – 130 MBT / < BG – 200	JANTZEN et al. 1991
	Deutschland, Tegeler See	TBT / < BG – 340.000 DBT / 94 – 29.800 MBT / < BG – 2.800	KALBFUS et al. 1991
	Deutschland, Bodensee	TBT / 12 – 54.000 DBT / < BG – 4.700 MBT / 13 – 1.800	
	Kanada	TBT / < BG – 3.520 DBT / < BG – 530 MBT / < BG – 80	MAGUIRE et al. 1985; CHAU et al. 1989
	Schweiz	TBT / < BG – 838 DBT / < BG – 73 MBT / < BG – 105	FENT et al. 1995

2.5.4 Makrozoobenthos

2.5.4.1 Triphenylzinn

Die Datenlage hinsichtlich des TPT ist bei dieser Matrix deutlich besser als bei den bereits oben beschriebenen Matrices Wasser, Schwebstoff und Sediment. In Tab. 2.5.4.1 sind die für verschiedene Makrozoobenthosorganismen recherchierten Befunde aufgeführt.

Tab. 2.5.4.1: TPT-Gehalte [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] im Makrozoobenthos

Organismus	Bereich / Millieu	Gehalt in $\mu\text{g Sn/kg FG}$	Quelle
Gammariden (Flohkrebse)	Limnischer See Niederlande	4,5 – 10	STÄB et al. 1996
Chironomiden (Mückenlarven)	Limnischer See Niederlande	11 – 30	
Mysidaceae (Garnele)	Limnischer See Niederlande	6 – 16	
<i>Dreissena polymorpha</i> (Muschel)	Limnischer See Niederlande	6,7 – 40	
	Versch. limnische deutsche Gewässer	< 2 – 5	LEPPER et al. 1999
<i>Buccinum undatum</i> (Schnecke)	Mariner Bereich/ Niederlande	7,6 – 34	MENSINK et al. 1997
<i>Mytilus edulis</i> (Miesmuschel)	Mariner Bereich/ Nord-/Ostsee	< 2 - 33	LEPPER et al. 1999
<i>Mytilus edulis</i> (Miesmuschel)	Niederlande / Oosterschelde	2 – 6	MENSINK et al. 1997

Die TPT-Gehalte schwanken insgesamt zwischen < 2 und 40 $\mu\text{g Sn/kg FG}$. Die maximalen Gehalte je Organismus und Untersuchungsbereich liegen zwischen 5 (limnischer Bereich deutscher Gewässer) und 40 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ (limnischer See Niederlande), beide Male ermittelt in der Muschel *Dreissena polymorpha*.

2.5.4.2 Butylzinnverbindungen

Eine Übersicht über die von anderen Institutionen in Makrozoobenthosorganismen ermittelten Butylzinngehalte gibt die Tab. 2.5.4.1 wider.

Die höchste gemessene TBT-Belastung beschreiben LINDEN et al. (1987) in aus der Küste der USA stammenden Muscheln (*Mytilus edulis*): in ihnen wurde ein maximaler Gehalt von 550 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ analysiert. Die zweithöchste TBT-Konzentration, mit maximal 426 $\mu\text{g Sn/kg FG}$, wurde in aus der Elbe entnommenen Muschel (*Dreissena polymorpha*) festgestellt. Dieser von der ARGE-ELBE (1999) ermittelte TBT-Gehalt wurde durch vom Fraunhofer-Institut (LEPPER et al. 1999) durchgeführte Untersuchungen bestätigt: Sie bestimmten in *Dreissena polymorpha* einen maximalen TBT-Gehalt von 385 $\mu\text{g Sn/kg FG}$. Hinsichtlich des DBT bzw. MBT sind Konzentrationsbereiche von < 1 bis 370 (USA) $\mu\text{g Sn/kg FG}$ bzw. < 0,9 bis 370 μg (niedersächsische Küste) $\mu\text{g Sn/kg FG}$ recherchiert worden.

Tab. 2.5.4.1: Butylzinngehalte [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] im Makrozoobenthos

Organismus	Bereich / Millieu	Verbindung/Gehalt in $\mu\text{g Sn/kg FG}$	Quelle
Gammariden (Flohkrebse)	Limnischer See Niederlande	TBT / 9 – 17 DBT / 7 – 94 MBT / 6 – 45	STÄB et al. 1996
<i>Dreissena polymorpha</i> (Muschel)	Limnischer See Niederlande	TBT / 9 – 110 DBT / 2 – 8 MBT / 2 – 5	
	Elbe	TBT / < 1- 426 DBT / < 1 – 27 MBT / < 1 – 5 TeBT / < 1 – 11	ARGE-ELBE 1999
	Versch. limnische deutsche Gewässer	TBT / 2 – 385 DBT / < 2 – 4 MBT / < 1 - 8	LEPPER et al. 1999
<i>Mytilus edulis</i> (Muschel)	Deutsche Nordseeküste	TBT / 10 – 22 DBT / 9 – 23 MBT / 10 – 25	SHAWKY & EMONS 1998
	Mariner Bereich/ Nord-/Ostsee	TBT / 3 – 8 DBT / < 1,5 MBT / < 2 – 4	LEPPER et al. 1999
	Nieders. Küste	TBT / 8 – 29 DBT / < 5 – 310 MBT / < BG - 370	IDE et al. 1995
	Tokyo Bay Japan	TBT / 8 – 100 DBT / 20 – 270 MBT / 10 – 80	HIGASHIYAMA et al. 1991 *)
	Küste USA	TBT / 4 – 550 DBT / 4 – 370 MBT / < BG - 21	LINDEN et al. 1987 *)
<i>Buccinum undatum</i> (Schnecke)	Mariner Bereich/ Niederlande	TBT / < 0,4 – 3 DBT / 1,7 – 23 MBT / < 0,9 – 10	MENSINK et al. 1997

*) zitiert in ALZIEU 1996

2.5.5 Fische

2.5.5.1 Triphenylzinn

In Tab. 2.5.5.1 sind die für verschiedene Fischarten recherchierten TPT-Gehalte zusammengefaßt. Da STÄB et al. (1996) neben verschiedenen Fischarten auch einige Wasservögel untersucht hat, werden diese von ihm in ihnen ermittelten TPT-Gehalte am Ende der Tabelle ebenfalls aufgeführt.

Tab. 2.5.5.1: TPT-Gehalte [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] in Fischen

Organismus/ Gewebe	Bereich / Millieu	Gehalt in $\mu\text{g Sn/kg FG}$	Quelle
Brassen / Muskulatur	Elbe	Durchweg < 1	ARGE-ELBE 1999
Brassen / Leber	Elbe	< 1 – 36	ARGE-ELBE 1999
Brassen / Muskulatur	Rhein, Saar, Mulde und Elbe Elbe, Blankenese	< 2 – 18 < 2 - 86	LEPPER et al. 1999
Aal / Muskulatur	Elbe, Gorleben	< 1 – 41	ARGE-ELBE 1999
Aal / Muskulatur	See/Niederlande	42 – 250	STÄB et al. 1996
Aal / Leber	See/Niederlande	150 – 430	STÄB et al. 1996
Aal / Leber	Elbe	< 1 - 70	ARGE-ELBE 1999
Aal / Muskulatur	Nord-/Ostsee	2 – 20	LEPPER et al. 1999
Rotaugen / Muskulatur	See/Niederlande	7 – 140	STÄB et al. 1996
Speisefische / Muskulatur	Japan	0,02 – 2	UENO et al. 1999
Barsch / Muskulatur	See/Niederlande	47 – 110	STÄB et al. 1996
Hecht / Muskulatur	See/Niederlande	80 – 160	STÄB et al. 1996
Hecht / Leber	See/Niederlande	260 – 520	STÄB et al. 1996
Zander / Muskulatur	See/Niederlande	8 – 160	STÄB et al. 1996
Wasservogel:			
Ente/Muskulatur	See/Niederlande	1,5 – 2,5	STÄB et al. 1996
Ente/Leber	See/Niederlande	< 5 – 2,4	STÄB et al. 1996
Kormoran/Muskulatur	See/Niederlande	220	STÄB et al. 1996
Kormoran/Leber	See/Niederlande	240	STÄB et al. 1996

Die höchsten der in dieser Tabelle aufgeführten TPT-Gehalte sind in den Lebern bzw. Muskulaturen von in den Niederlanden gefangenen Hechten (bis 520 bzw. bis 160 $\mu\text{g Sn/kg FG}$) und Aalen (bis 430 bzw. 250 $\mu\text{g Sn/kg FG}$) ermittelt worden.

In aus der Elbe stammenden Brassen sind in der Leber bzw. Muskulatur TPT-Gehalte von < 1 bis 36 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ bzw. überwiegend < 1 (ARGE-ELBE 1999) oder < 2 bis 86 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ registriert worden.

Bemerkenswert ist zudem, dass in der Muskulatur von Rotaugen, die in einem niederländischen See gefangen worden sind, TPT-Gehalte von 7 bis 140 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ analysiert werden konnten. Untersuchungsbefunde über deren Gehalte in der Leber liegen allerdings nicht vor.

Letztlich ist anzufügen, dass ein von STÄB et al. untersuchter Kormoran, der sich überwiegend von Fisch ernährt, TPT-Gehalte von 240 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ in der Leber und 220 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ im Fleisch aufwies.

2.5.5.2 Butylzinnverbindungen

Über in Fischen ermittelte Butylzinngelalte ist die Datenlage als sehr umfangreich anzusehen. Ein möglichst repräsentativer Extrakt des vorliegenden Datenmaterial ist in Tab. 2.5.5.2 aufgeführt.

Tab. 2.5.5.2: Butylzinngehalte [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] in Fischen

Organismus	Bereich / Millieu	Verbindung/Gehalt in $\mu\text{g Sn/kg FG}$	Quelle
Brassen/ Muskulatur	Elbe	TBT / 18 – 326 DBT / 2 – 25 MBT / 1 – 6 TeBT / < 1 – 8	ARGE-ELBE 1999
Brassen/ Leber	Elbe	TBT / 103 – 680 DBT / 196 – 1.319 MBT / 81 – 292 TeBT / <1 – 82	
Brassen/ Muskulatur	Elbe	TBT / 202 DBT / 28 MBT / 60	SHAWKY & EMONS 1998
Brassen / Muskulatur	Rhein, Saar, Mulde und Elbe	TBT / 1 – 69 DBT / < 2 – 6 MBT / < 1 – 22	LEPPER et al. 1999
Brassen / Muskulatur	Elbe, Blankenese	TBT / 128 – 192 DBT / 5 – 14 MBT / < 1 – 9 TeBT / 6 - 9	LEPPER et al. 1999
Aal/Muskulatur	See/Niederlande	TBT / 10 – 160 DBT / 4 – 16 MBT / 3 – 85	STÄB et al. 1996
Aal/Muskulatur	Elbe	TBT / < 1 – 6 DBT / < 1 MBT / < 1 – 2	ARGE-ELBE 1999
Aal/Muskulatur	Nord-/Ostsee	TBT / 4 – 9 DBT / < 2 MBT / < 1	LEPPER et al. 1999
Aal/Leber	See/Niederlande	TBT / 31 – 260 DBT / 10 – 240 MBT / 7 – 120	STÄB et al. 1996
Aal/Leber	Elbe	TBT / < 1 – 11 DBT / < 1 – 13 MBT / < 1 – 21	ARGE-ELBE 1999
Rotaugen/ Muskulatur	See/Niederlande	TBT / 33 – 480 DBT / 4 – 46 MBT / 1 – 7	STÄB et al. 1996
Hecht/Muskulatur	See/Niederlande	TBT / 21 – 35 DBT / 5 – 9 MBT / 2 – 2,5	STÄB et al. 1996
Hecht/Leber	See/Niederlande	TBT / 60 – 95 DBT / 1.000 – 2.700 MBT / 160 – 290	STÄB et al. 1996
Barsch/ Muskulatur	See/Niederlande	TBT / 28 - 34	STÄB et al. 1996

Tab. 2.5.5.2 (Fortsetzung)

Organismus	Bereich / Millieu	Verbindung/Gehalt in $\mu\text{g Sn/kg FG}$	Quelle
Zander/ Muskulatur	See/Niederlande	TBT / 25 – 95 DBT / 1 – 5 MBT / 0,6 – 1	STÄB et al. 1996
Speisefische / Muskulatur	Japan	TBT / 1 – 7 DBT / 0,1 – 0,9 MBT / 0,1 – 0,6	UENO et al. 1999
Wal/Leber	Japan	TBT / 9 – 4.500	TANABE et al. 1998
Delphin/Leber	Nordwest Pazifik Indien	TBT / 7 – 11 TBT / 14 – 22	TANABE et al. 1998
Robbe/Leber	Japan	TBT / 2,5 – 38	TANABE et al. 1998
Seeotter/Leber	Kalifornien, USA	TBT / 150 - 250	KANNAN et al. 1998

Das vorliegende Datenmaterial spiegelt eine weite Spannweite wider.

Aus der Elbe stammende Brassen wiesen in der Leber bzw. Muskulatur TBT-Gehalte von 103 bis 680 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ bzw. von 18 bis 326 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ auf. Die DBT-/MBT-Gehalte schwankten zwischen 196 bis 1.319 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ / 81 bis 292 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ in der Leber und 2 bis 28 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ / 1 bis 60 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ in der Muskulatur.

Betrachtet man die TBT-Gehalte der weiteren in der Tabelle aufgeführten Fischarten, so ergibt sich eine Spannweite (Leber/Muskulatur) von 31 bis 260 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ / 4 bis 160 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ beim Aal, 60 bis 95 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ / 21 bis 35 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ beim Hecht. In der Literatur werden TBT-Gehalte in der Muskulatur von Rotaugen bzw. Zander von 33 bis 480 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ bzw. 25 bis 95 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ beschrieben.

Als besonders beachtenswert sind die in Japan in den Lebern von Walen ermittelten TBT-Gehalte anzusehen: Der maximal gemessene Gehalt wird mit 4.500 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ angegeben.

3 Angewandte Methoden

3.1 Probenahme

3.1.1 Wasser

Die Entnahme der Wasserproben erfolgte im Rahmen der Untersuchungen für die OSPARCOM-Konvention, in der jährlich Eintragsdaten ausgewählter Schadstoffe in die Nordsee zu ermitteln sind. Um eine möglichst repräsentative Aussage zu erhalten, wurden Wasserproben aus unterschiedlichen Wassertiefen entnommen. Hierzu wurde zur Probenahme ein spezieller, von der Wassergütestelle Elbe entwickelter Wasserschöpfer eingesetzt (ARGE-ELBE 1988), der für diesen Zweck besonders geeignet ist (siehe Abb. 3.1.1.1).

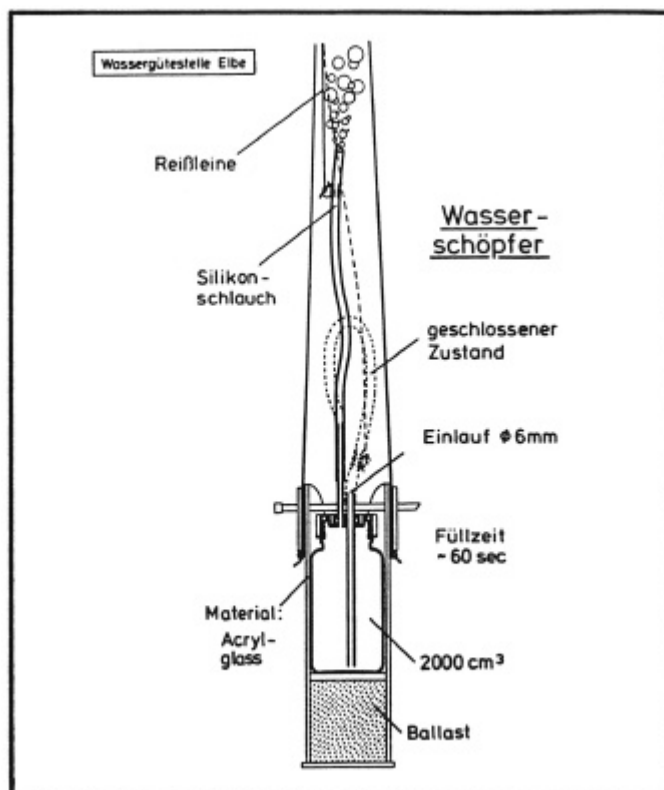


Abb. 3.1.1.1: Skizze des zur Probenahme verwendeten Wasserschöpfers (Quelle: ARGE-ELBE 1988)

Der Wasserschöpfer, der aufgrund eines Ballastgewichtes (teflummantelt) auch bei starken Strömungen senkrecht in das Gewässer eingebracht werden kann, wird zunächst geschlossen vom Schiff aus in die gewünschte Wassertiefe herabgelassen. Über eine Reißleine wird dann ein Silikon-schlauch geöffnet, so dass das Wasser in das Probenahmegefäß, eine 2000 mL-Glasflasche, einfließen kann. Innerhalb von etwa 60 Sekunden ist die Glasflasche gefüllt. Die von den einzelnen o.a. Positionen gewonnenen Wasserproben sind anschließend mengenproportional zu einer Mischprobe vereinigt und bis zur Untersuchung gekühlt (etwa 4 °C) aufbewahrt worden.

3.1.2 Schwebstoffe

Die Schwebstoffproben wurden auf zwei unterschiedliche Arten gewonnen. Während an den Messstationen Drakenburg/Weser und Verden/Aller stationäre Ultradurchlaufzentrifugen eingesetzt wurden, erfolgte die Probenahme an den Messstationen Hemeln/Weser, Farge/Weser und Herbrum/Ems mit Hilfe stationärer Absetzbecken.

3.1.2.1 Ultradurchlaufzentrifuge

Der Vorteil beim Einsatz einer Durchlaufzentrifuge besteht darin, dass bei der Probenahme eine quantitative Auftrennung des Wasser/Schwebstoffgemisches gewährleistet ist und somit auch sehr feinkörnige Partikel erfasst werden. Über die Messung von Durchflussvolumen (der Zentrifuge) und Auswaage der gewonnenen Schwebstoffprobe kann zudem der Schwebstoffgehalt errechnet werden, der wiederum die Ermittlung von Frachten erlaubt (LAWA 1999) (siehe Tab. 7.1.4).

Ein Teilstrom des mittels einer Tauchpumpe aus dem Gewässer geförderten Wassers wird dem Zulauf (unten) der Durchlaufzentrifuge zugeführt, durchströmt den Separator (Klärzylinder) und verläßt die Zentrifuge (oben) durch den Ablauf (siehe Abb. 3.1.2.1.1). Um Kontaminationen der Schwebstoffproben zu vermeiden, ist der Klärzylinder mit einer Teflonfolie ausgekleidet [BREITUNG 1997]. Die eingesetzten Durchlaufzentrifugen der Fa. Padberg vom Typ Z 61 haben bei etwa 17.000 Umdrehungen/min. einen Durchsatz von etwa 1.000 L/h. Bei kontinuierlicher Laufzeit der Zentrifugen von i.d.R. 48 Stunden konnte unter verschiedensten Abflussbedingungen immer genügend für eine Untersuchung erforderliche Probenmenge gewonnen werden (mindestens 500 g Frischgewicht; STEFFEN 1997). Ein Teil der gewonnenen Schwebstoffproben wurden in ein 50 mL fassendes blindwertfreies Sarstedt-Röhrchen (Kunststoff) abgefüllt und tiefgekühlt. Um Schwebstofffrachten errechnen zu können, wurde zudem das jeweilige Durchflussvolumen gemessen und die gewonnene Schwebstoffmenge direkt vor Ort ausgewogen. Im Labor wurde später der Trockensubstanzanteil der Probe bestimmt, um die Schwebstoffkonzentrationen auf das Trockengewicht [mg/L TS] umrechnen zu können.

3.1.2.2 Absetzbecken

Bei der Verwendung von Absetzbecken ist eine verlässliche Frachten-Ermittlung nicht möglich, da die Auftrennung des Wasser/Feststoffpartikel-Gemisches nicht quantitativ erfolgt. Im Hinblick auf Gewässergüte- und Trendaussagen hat sich diese Probenahmemethode jedoch bestens bewährt.

Bei der Probenahme mit Hilfe stationärer Absetzbecken wurde ein Teilstrom des mittels einer Tauchpumpe in die Messstationen geförderten Wassers über Sedimentationsbecken (Material besteht aus Kunststoff) geleitet. Die Absetzbecken sind so konzipiert, dass in ihnen die Strömungsgeschwindigkeit reduziert wird, so dass sich ein Teil der Schwebstoffe im Sammelraum absetzen kann [LAWA 1999]. Um eine ausreichende Probenmenge zu erhalten, werden bei diesem System i.d.R. Monatsmischproben erstellt. Die abgesetzten Schwebstoffe werden, nachdem eine Homogenisierung mittels eines Edelstahlöffels stattgefunden hat, in ein 50 mL fassendes blindwertfreies Sarstedt-Röhrchen abgefüllt und zur Konservierung tiefgekühlt.

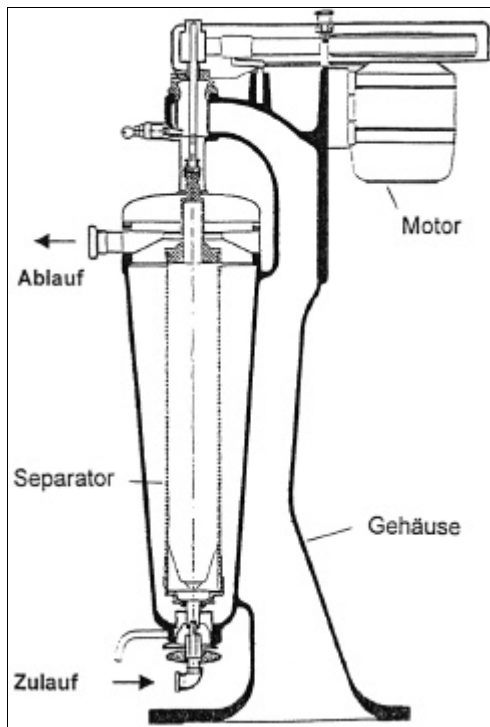


Abb. 3.1.2.1.1: Skizze der Durchlaufzentrifuge, Typ Padberg Z61 (Quelle: BREITUNG 1997)

3.1.3 Sedimente

Die Sedimentproben wurden mit Hilfe eines Bodengreifers (van Veen) oder eines Edstahlöffels aus den oberen Sedimentschichten (bis ca. 5 cm Tiefe) des Gewässers entnommen, um möglichst rezente Proben zu erhalten. Im tidebeeinflussten Bereich erfolgte die Probenahme bei Tideniedrigwasser, so dass die Messstellen in den Wattgebieten zu Fuß aus erreicht werden konnten. Bei der Probenahme wurde darauf geachtet, möglichst feinkörniges Sedimentmaterial zu entnehmen. Mehrere innerhalb eines bestimmten Gewässerabschnittes entnommenen Einzelproben wurden in einer Edelstahlschale gesammelt, mit einem Edstahlöffel gut durchmischt und in ein 50 mL fassendes blindwertfreies Sarstedt-Röhrchen abgefüllt und zur Konservierung tiefgekühlt (bei etwa -20°C) [STEFFEN 1994].

Es stellt sich die Frage nach der zu untersuchenden Kornfraktion. Bei Schwermetallen hat sich gezeigt, dass sie überwiegend an feinkörnigen Partikeln akkumulieren und durch die größeren, praktisch inerten Kornanteile einer Sedimentprobe lediglich eine Verdünnung stattfindet. Dadurch können bei der Untersuchung von Gesamtproben (Gesamtfraktion) große Konzentrationsunterschiede selbst bei Sedimentproben auftreten, die nur wenige Meter voneinander entfernt entnommen worden sind (sogen. Korngrößeneffekt). Um eine repräsentativere Aussage zu erhalten, wird der Korngrößeneffekt weitestgehend eliminiert, indem die Sedimentproben einer Siebung unterzogen und die Feinkornfraktionen untersucht werden. Hierbei hat sich bei den Schwermetallen die Untersuchung in der $< 20\ \mu\text{m}$ -Feinkornfraktion von Sedimentproben sehr bewährt (ACKERMANN et al. 1983; JÄPELT & STEFFEN 1984). Sie ist seit Jahren ein wichtiger methodischer Bestandteil von Gewässerüberwachungsprogrammen und Baggergutverordnungen (GÜN 1998; HABAB 1992; ARGE-ELBE 1996).

Bei den Organozinnverbindungen ergibt sich jedoch ein anderes Bild. Untersuchungen haben gezeigt, dass auch in größeren als der $< 20 \mu\text{m}$ -Feinkornfraktion noch erhebliche Anteile, insbesondere beim TBT, enthalten sein können (STEFFEN et al. 1995). Eine Normierung der Sedimentproben über eine Korngrößenkorrektur (Untersuchung in der $< 20 \mu\text{m}$ -Feinkornfraktion) muss somit bei den Zinnorganika kritisch gesehen werden. Es wurden daher die Gesamtproben analysiert, wie in den Gewässerüberwachungsprogrammen der Bundesrepublik üblich (BLMP 1999).

Zur Zeit werden von der Bundesanstalt für Gewässerkunde in Koblenz Untersuchungen durchgeführt, ob im Hinblick auf die organischen Parameter eine Analyse in der $< 63 \mu\text{m}$ -Fraktion vorteilhaft ist (BFG 2000).

3.1.4 Aquatische Organismen

3.1.4.1 Makrozoobenthos

Das Makrozoobenthos wurde nach der von TITTIZER u. SCHLEUTER (1986) beschriebenen Methode entnommen. In Ergänzung dazu kam eine vom Ufer aus praktizierte, quantitative Entnahmetechnik zum Einsatz, die von qualitativen Untersuchungen unterstützt wurde (BÄTHE 1992).

Bei der vom Ufer aus durchgeführten Probenentnahme wurden aus 30-50 cm Tiefe repräsentative Substratoberflächen von $0,25 \text{ m}^2$ entnommen. Zur Entnahme feinkörnigen Substrates diente eine Handschaufel; bzw. ein Handnetz nach DIN EN 27828 (v. TÜMPLING u. FRIEDRICH 1999). Hartsubstrate, wie zum Beispiel Steine, wurden mit der Hand geborgen. Das Substrat wurde in eine weiße Schale überführt, in welcher die Korngrößenzusammensetzung ermittelt wurde. Zugleich wurden auffällige Organismen entnommen und soweit möglich determiniert. Zur Untersuchung der Stromsohlenbereiche kamen mit Polypgreifern ausgerüstete Baggerschiffe zum Einsatz, die aus Tiefen von 1,00 m bis etwa 12,00 m Substrate verschiedenster Ausprägung in nahezu ungestörtem Zustand bergen konnten. An Deck eines Schiffspontons erfolgte die weitere Bearbeitung der Proben. Aus dem Greifer wurden $0,25 \text{ m}^2$ repräsentative Sedimentoberfläche ca. 10 cm tief ausgehoben und in eine flache weiße Schale überführt.

Sowohl die im Uferbereich, als auch die mit dem Polypgreifer gewonnenen Proben wurden in gleicher Weise aufgearbeitet. Um die Organismen vom Substrat zu trennen, wurde dies in ein wassergefülltes Gefäß überführt und mit einer weichen Bürste abgebürstet. Fest anhaftende Organismen wurden mit einer Pinzette oder einem Messer abgelöst. Die so erhaltene Suspension aus feinkörnigem Material und Benthosorganismen wurde in einen Siebsatz mit den Maschenweiten 2,0 mm, 0,6 mm und 0,2 mm gegeben und unter fließendem Wasser durchgesiebt. Das Naß-Siebverfahren unterstützt die Trennung der Organismen vom Feinsubstrat und minimiert die Anzahl verletzter Individuen. Nach Beendigung des Siebvorganges und der Durchmusterung der Siebinhalte wurden die Makrozoobenthos-Organismen in blindwertfreie 50 mL-Sarstedtröhrchen abgefüllt und zur Konservierung tiefgekühlt.

3.1.4.2 Fische

Das Fangen der Fische erfolgte vom Schiff aus mittels Elektrofischung und ergänzend mit Hilfe von Stellnetzen durch das Dezernat Binnenfischerei des NLO. Im Zwischenahner Meer wurden in den Untersuchungsjahren 1999 und 2000 Reusen eingesetzt.

Beim Elektrofischfang wird der Effekt ausgenutzt, dass Fische in einem ausreichend starken Gleichstromfeld zielgerichtet auf den positiven Pol zuschwimmen, der als Kescher ausgebildet ist, kurz betäubt werden und auf diese Art schonend dem Gewässer entnommen werden können (RÜMMLER & PFEIFER 1997).

Die gefangenen Fische wurden zunächst in einer Wanne gehältert, nach Beendigung der Probenahme erfolgte eine Selektion nach Fischart und Länge. Die für die Untersuchung bestimmten Individuen wurden anschließend getötet, die übrigen in das Gewässer zurückgesetzt. Noch an Ort und Stelle erfolgte, nachdem jeweils die Länge der für die Untersuchung vorgesehenen Fische bestimmt wurde, die Sezierung der Individuen. Jedem Fisch wurde die Leber und ein Stück der Muskulatur (Filet, ohne Haut) entnommen und getrennt in blindwertfreie 50 mL-Sarstedtröhrchen abgefüllt. War die gewonnene Menge an Leber zu klein für eine separate Untersuchung, wurden Mischproben von mehreren Individuen, z.B. bei Rotaugen, erstellt.

Die Proben wurden anschließend gekühlt zum Labor transportiert und dort innerhalb weniger Tage analysiert.

3.2 Analytik

Als Ende der 70er Jahre die Umweltaspekte industriell hergestellter Organozinnverbindungen bekannt wurden, erlaubten die bis dahin bekannten analytischen Techniken keine Identifizierung der einzelnen Zinnspezies (JANTZEN 1992; KUBALLA 1997). In der darauf folgenden Zeit wurden erste Methoden entwickelt, die auf der Extraktion der Zinnspezies in ein organisches Lösungsmittel mit Hilfe eines Komplexbildners und anschließender Derivatisierung basierten (CHAU et al. 1982; MEINEMA et al. 1978). Die Trennung und Detektion erfolgte mit Kopplungstechniken auf chromatographischer Basis.

Die Fachgruppe Wasserchemie der Gesellschaft deutscher Chemiker (GdCH) betraute 1988 einen DIN-Ausschuss mit der Aufgabe, ein standardisiertes Verfahren zur Bestimmung von Organozinnverbindungen in Wasser zu entwickeln. Das vom DIN-Ausschuss erarbeitete Verfahren basierte auf einer flüssig/flüssig-Extraktion mit Tropolon als Komplexbildner. Die Entwicklung dieses Verfahrens ist allerdings auch nach mehrjähriger Entwicklungsarbeit nicht abgeschlossen worden. KUBALLA hatte dieses Analysenverfahren schon in seiner 1997 veröffentlichten Dissertationsarbeit eher kritisch gesehen. Ein wesentlicher Nachteil des Verfahrens sei, so KUBALLA, dass die Stabilität der Organozinnkomplexe stark pH-abhängig ist. So könnten z.B. die Butyl- und Phenylzinnspezies bei pH 1 mit Tropolon gut extrahiert werden, jedoch nicht die Methylzinnspezies. Für Monoalkylzinnverbindungen lagen die Extraktionsausbeuten lediglich bei 25 – 35 % (KUBALLA 1997).

Als weiteres Verfahren zur Bestimmung von Organozinnverbindungen ist die Grignardreagenzmethode zu nennen, die sich allerdings als zu umständlich und mit zu großen analytischen Problemen behaftet herausgestellt hatte (JANTZEN 1992).

JANZTEN & WILKEN (1991) beschrieben für die Bestimmung von Organozinnverbindungen in Sedimentproben eine Derivatisierungsmethode mit Natriumteraethylborat (NaBEt₄). Natriumteraethylborat ethyliert in wässriger, schwach sauer gepufferter Lösung die ionischen Organozinnverbindungen vollständig, wobei die per-ethylierten Zinnspezies anschließend in Hexan extrahiert werden können. KUBALLA (1997) hat dieses Verfahren optimiert („erweiterte in-situ Natriumtetraethylborat-Methode“), eine vorherige Extraktion mit Komplexbildnern entfällt.

Diese Analysenmethode ist später in das DIN-Verfahren 38407-F13 zur Bestimmung von Organozinnverbindungen in Wasser eingeflossen, welches im März 2001 verbindlich eingeführt wurde.

Für die Bestimmung von Organozinnverbindungen in der Matrix Sediment/Schwebstoff (in Bearbeitung) und zur Untersuchung in biologischem Material existieren noch keine DIN-Verfahren.

Im Folgenden sind die Arbeitsabläufe für die Bestimmung der zinnorganischen Verbindungen in den jeweiligen Matrices Wasser, Sediment/Schwebstoff und aquatische Organismen aufgeführt. Sämtliche Untersuchungen sind, bis auf die u.a. Ausnahme, vom Geesthachter Labor (GALAB) nach der Natriumtetraethylborat-Methode durchgeführt worden (KUBALLA 1997; WUNSCH 2000). Bereits bei den ersten 1992 durchgeführten Sedimentuntersuchungen wurde dieses Verfahren angewandt (durch das Labor GALAB), so dass ein unmittelbarer Vergleich der Daten über den gesamten betrachteten Zeitraum von 1992 bis 2000 gegeben ist. Ab 1997 erfolgte die Untersuchung der Wasserproben auf zinnorganische Verbindungen nicht mehr durch das Labor GALAB, sondern durch das Dezernat 3.7 (Organische Schadstoffanalytik) des Niedersächsischen Landesamtes für Ökologie.

3.2.1 Wasser

Arbeitsablauf:

- 500 mL des zu untersuchenden Wassers wurde in eine 500 mL-Duranflasche eingewogen
- dann erfolgte eine Zugabe von 2 mL Natriumacetat-Puffer (2 M, pH 4),
- anschließend von 10 mL Hexan und es wurde 10 Minuten geschüttelt
- es erfolgte dann die Zugabe von 1 mL Natriumethylborat-Lösung (2 % w/w), danach wurde wiederum 10 Minuten geschüttelt ; dieser Vorgang wurde insgesamt 4 mal nacheinander durchgeführt
- anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und auf 1 mL im Stickstoffstrom eingengt
- und ein clean-up über Kieselgel (3 % desaktiviert) durchgeführt
- Messung und Quantifizierung mittels GC-AED .

Wasseruntersuchungen auf zinnorganische Verbindungen sind, wie oben erwähnt, seit 1993 durchgeführt worden. Im März 2001 wurde ein DIN-Verfahren (DIN 38407-F13) eingeführt, welches ebenfalls die Natriumtetraethylborat-Methode beinhaltet.

3.2.2 Schwebstoffe/Sedimente

Arbeitsablauf:

- 5 g der zu untersuchenden feuchten Feststoffprobe (Gesamtfraktion) wurde in eine 50 mL-Duranflasche eingewogen
- auf 25 mL mit Wasser (Millipore) aufgefüllt
- dann wurden 2 mL Natriumacetat-Puffer (2 M, pH 4) zugegeben
- anschließend 10 mL Hexan und 10 Minuten geschüttelt
- es erfolgte dann die Zugabe von 1 mL Natriumethylborat-Lösung (2 % w/w), danach wurde 10 Minuten geschüttelt ; dieser Vorgang wurde insgesamt 4 mal nacheinander durchgeführt
- anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und auf 1 mL im Stickstoffstrom eingengt
- und ein clean-up über Kieselgel (3 % desaktiviert) durchgeführt
- Messung und Quantifizierung mittels GC-AED .

3.2.3 Aquatische Organismen

Arbeitsablauf:

- 2 g des zu untersuchenden feuchten Gewebes wurde in eine 50 mL-Duranflasche eingewogen
- Zugabe von 5 mL TMAH (20 % w/w)
- und nach vollständiger Auslösung des Gewebes mit HCl (2 M) neutralisiert
- dann wurden 2 mL Natriumacetat-Puffer (2 M, pH 4) zugegeben
- anschließend 10 mL Hexan und 10 Minuten geschüttelt
- es erfolgte dann die Zugabe von 1 mL Natriumethylborat-Lösung (2 % w/w), danach wurde 10 Minuten geschüttelt ; dieser Vorgang wurde insgesamt 4 mal nacheinander durchgeführt
- anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und auf 1 mL im Stickstoffstrom eingengt
- und ein clean-up über Kieselgel (3 % desaktiviert) durchgeführt
- Messung und Quantifizierung mittels GC-AED .

3.2.4 Messungen mit der GC-AED

Die Messung der nach den oben beschriebenen Verfahren vorbereiteten Proben erfolgte mittels GC-AED. Dabei kamen die folgend aufgeführte Geräte zum Einsatz.

- Hewlett Packard 6890 GC (split-splitless Injektor)
- Hewlett Packard G 2350 A Atomemissionsdetektor
- Hewlett Packard Chemstation Software
- Quarzkapillarsäule (DB 5; 30 m Länge; 0,25 µm Filmdicke und 250 µm Durchmesser)
- Trägergas: Helium 5.0
- Reaktantgase: Wasserstoff
Sauerstoff

- Temperaturprogramm des GC: 80 °C; 30 °C/Minute; 250 °C; 2,4 Minuten isotherm
- Transferline-Temperatur: 250 °C .

Die Untersuchungen erfolgten auf die Organozinnverbindungen:

Monobutylzinn
 Dibutylzinn
 Tributylzinn
 Tetrabutylzinn
 Monophenylzinn
 Diphenylzinn
 Triphenylzinn.

Die Bestimmungsgrenzen von TPT und TBT sind in Tab. 3.2.4 für die untersuchten Matrices aufgeführt.

Tab. 3.2.4: Bestimmungsgrenzen von TPT und TBT

	Wasser [ng Sn/L]	Schwebstoff [µg Sn/kg TS]	Sediment [µg Sn/kg TS]	Aquatische Organismen [µg Sn/kg FG]
TPT	Bis 1996: 1,0 Ab 1997: 3,0 Ab 2000: 2,0	1,0 Drakenburg/Weser: 0,1	1,0 Küste 1997: 0,5	1998: 1,0 1999: 0,5 2000: 0,1
TBT	Bis 1996: 1,0 Ab 1997 : 4,0 Ab 2000: 2,0	1,0 Drakenburg/Weser: 0,1	1,0 Küste 1997: 0,5	1998: 1,0 1999: 0,5 2000: 0,1

Die Untersuchung der Wasserproben wurde 1997 vom Labor GALAB auf das Labor des Niedersächsischen Landesamtes für Ökologie übertragen, was eine Änderung der Bestimmungsgrenzen zur Folge hatte (vgl. Kap. 3.2).

Sämtliche im Folgenden aufgeführten Organozinnbefunde beziehen sich auf Zinn (Sn). Im Anhang (Tab. 7.2) sind die entsprechenden stöchiometrischen Faktoren aufgeführt, mit denen die Konzentrationen von Sn auf Kation umgerechnet werden können.

3.2.5 Analytische Qualitätssicherung

Die Qualitätssicherung nimmt in den analytischen Laboratorien einen hohen Stellenwert ein. Das Ziel der analytischen Qualitätssicherung besteht darin, ein möglichst hohes, der Aufgabenstellung angepaßtes, Maß an Genauigkeit und Vergleichbarkeit der gewonnenen Daten zu erhalten (SCHÖNEBORN 1999). Für die Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie ist die EN ISO/ICE 17025 „Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien“ von besonderer Bedeutung. Diese Norm definiert Anforderungen an:

- die rechtliche Identifizierung
- die Unparteilichkeit, Unabhängigkeit und Integrität
- die Verwaltung und Organisation
- das Personal
- die Räumlichkeiten und Einrichtungen

- die Arbeitsweise (Prüfverfahren, Qualitätssicherung, Prüfberichte, etc.)
- die Zusammenarbeit mit Auftraggebern und Akkreditierungsstellen.

Letztlich wird die Forderung nach einem umfassenden Qualitätssicherungssystem erhoben. In Abb. 3.2.5.1 sind die Komponenten eines Qualitätssicherungssystems aufgeführt, die für ein umweltanalytisches Labor von allgemeiner und besonderer Bedeutung sind.

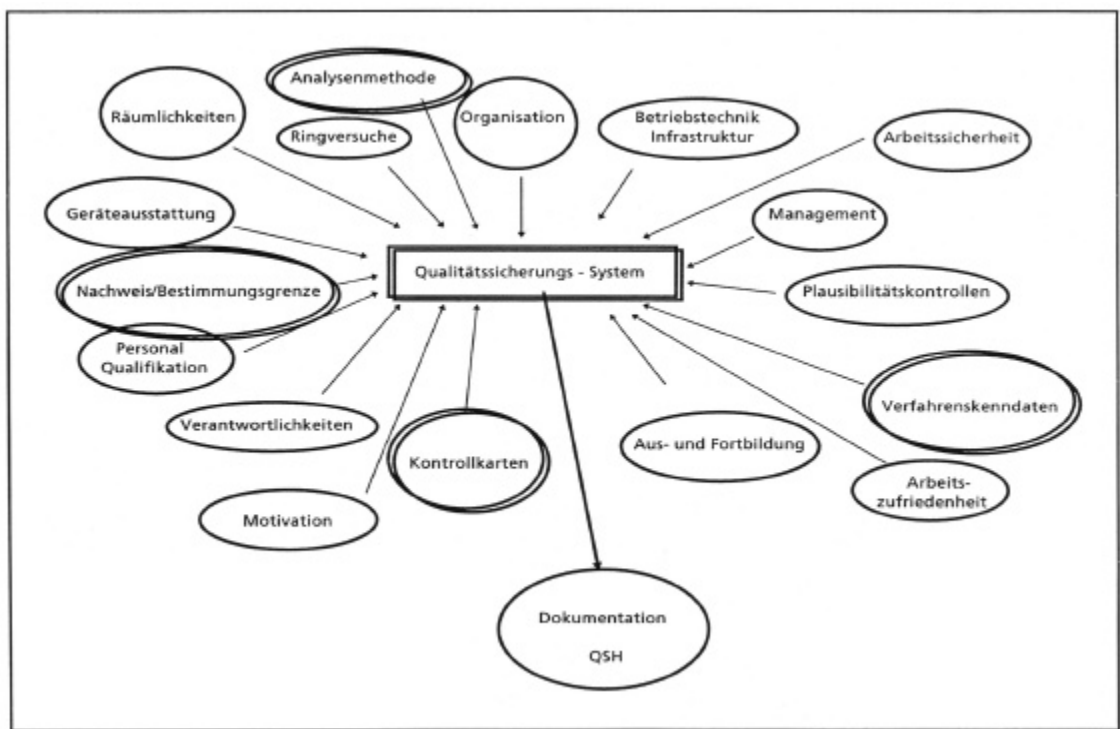


Abb. 3.2.5.1: Komponenten eines Qualitätssicherungssystems (Quelle: SCHÖNEBORN 1999)

Eine elementare Forderung ist die Genauigkeit einer Analysemethoden, die sich aus der Richtigkeit und der Präzision der erzielten Ergebnisse zusammensetzt. Die Richtigkeit ist ein Maß für die Abweichung eines Meßwertes vom wahren Wert aufgrund eines systematischen Fehlers, und die Präzision gibt an, wie stark die Analysenwerte aufgrund zufälliger Fehler streuen. Dabei wird die Präzision statistisch durch die Standardabweichung bzw. den Vertrauensbereichen beschrieben. Eine zufriedenstellende Genauigkeit eines Analysenergebnisses ist erst dann gegeben, wenn die Kriterien sowohl der Richtigkeit als auch der Präzision des Befundes erfüllt sind.

Ein wesentlicher Bestandteil eines jeden Untersuchungsverfahrens ist die interne Qualitätssicherung. Sie leistet einen elementaren Beitrag zur Absicherung und zur Vergleichbarkeit von Analysenergebnissen, wobei sich in der Praxis das Führen von folgend aufgeführten Kontrollkarten bewährt hat (SCHNEIDERWIND 1999):

- Mittelwertkontrollkarte
- Blindwertkontrollkarte
- Spannweitenkontrollkarte
- Wiederfindungsratenkontrollkarte.

Hinsichtlich der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Matrices Wasser, Schwebstoff/Sediment und aquatische Organismen sind im Folgenden die wichtigsten AQS-Angaben exemplarisch für TPT und TBT in der Matrix Organismen aufgeführt.

Für TPT und TBT sind in Abb. 3.2.5.2 und 3.2.5.3 die Wiederfindungsraten von Muskulatur- und Lebergewebe grafisch dargestellt, die nach dem Standardadditions-Verfahren ermittelt worden sind (WUNSCH 2001).

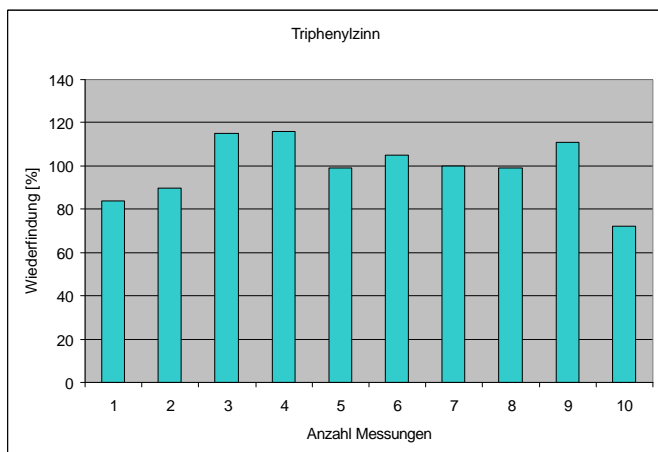


Abb. 3.2.5.2: Wiederfindungsrate [%] von TPT in Muskulatur- und Lebergewebe

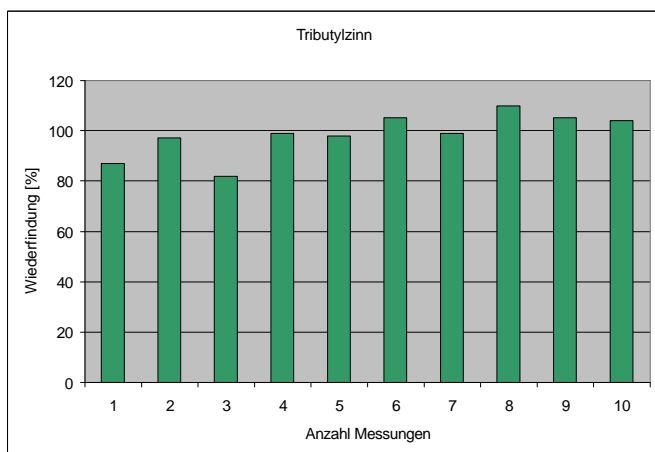


Abb. 3.2.5.3: Wiederfindungsrate [%] von TBT in Muskulatur- und Lebergewebe

Für jeden Parameter wurden je 10 Messungen durchgeführt, wobei die mittlere Auffindungsrate bei TPT $99,1 \pm 9,7$ % und TBT $98,6 \pm 8,5$ % betrug.

Zur Ermittlung der Richtigkeit der Analysenbefunde wurde im Rahmen der AQS zertifiziertes Material (T38 Oyster Tissue) untersucht (WUNSCH 2001). Der Tab. 3.2.5 können die Kenndaten des Referenzmaterials sowohl für TPT als auch TBT entnommen werden.

Tab. 3.2.5: Kenndaten des Referenzmaterials T38 Oyster Tissue (Austerngewebe)

	TPT [$\mu\text{g TPT/kg TS}$]	TBT [$\mu\text{g TBT/kg TS}$]
Mittelwert	875	2.605
Obere Warngrenze	1.002	2.986
Obere Kontrollgrenze	1.066	3.177
Untere Warngrenze	747	2.223
Untere Kontrollgrenze	683	2.032

Die entsprechenden Untersuchungsbefunde von TPT und TBT können den Mittelwert-Kontrollkarten der Abb. 3.2.5.4 und Abb. 3.2.5.5 entnommen werden.

Aus diesen Abbildungen geht hervor, dass nicht nur die zwingend geforderten Kontrollgrenze, sondern bereits die strengeren Warngrenzwerte durchweg eingehalten worden sind. Der Mittelwert für TPT betrug bei N= 23 Messungen $874 \pm 63 \mu\text{g TPT/kg TS}$ und für TBT $2.622 \pm 192 \mu\text{g TBT/kg TS}$.

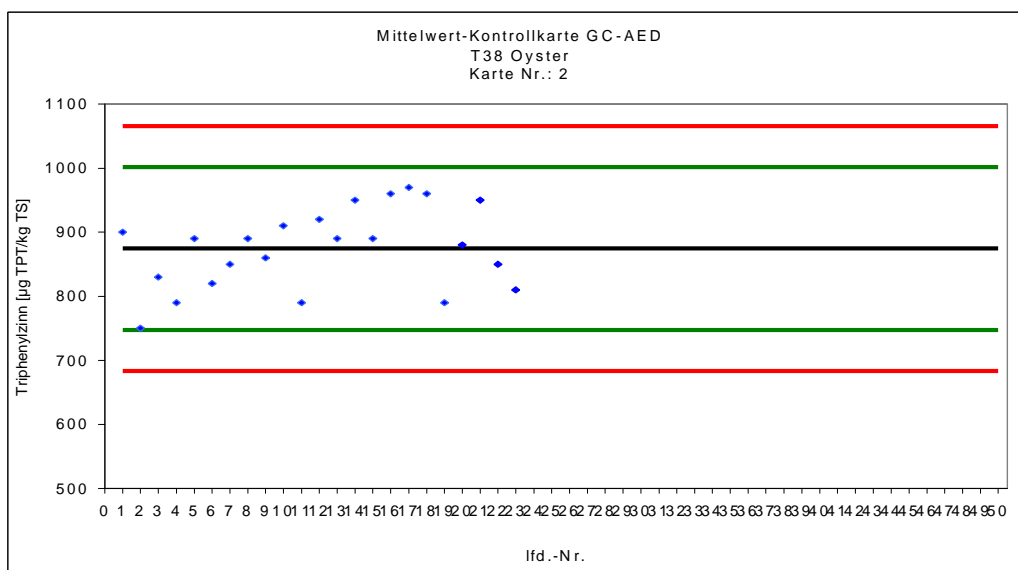


Abb. 3.2.5.4: Mittelwert-Kontrollkarte für TPT mit den entsprechenden oberen und unteren Warn- und Kontrollgrenzen (Gehalte in $\mu\text{g TPT/kg TS}$)

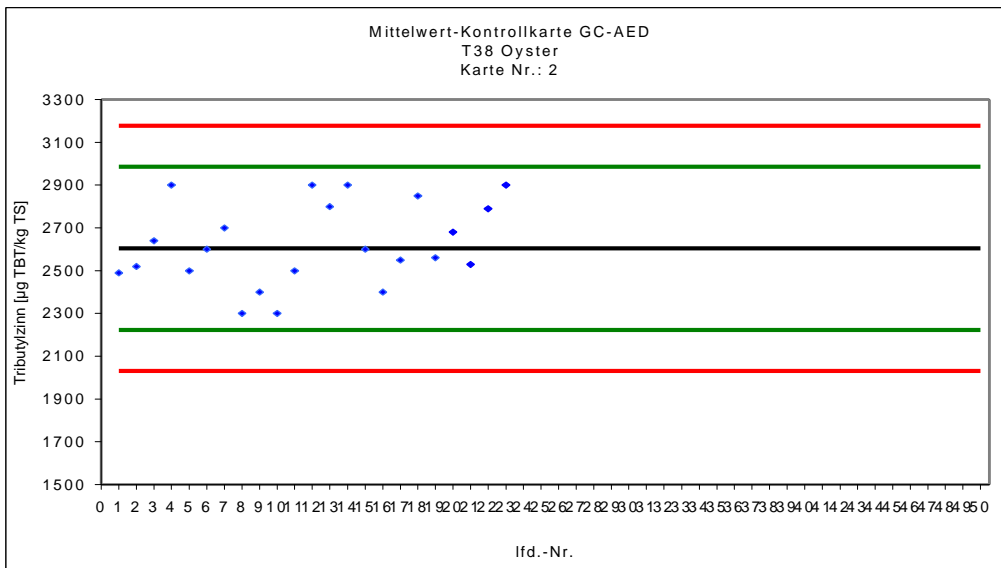


Abb. 3.2.5.5: Mittelwert-Kontrollkarte für TBT mit den entsprechenden oberen und unteren Warn- und Kontrollgrenzen (Gehalte in µg TBT/kg TS)

3.2.6 Weitere Begleitparameter

TOC

Die Schwebstoffprobe wurde zunächst gefriergetrocknet und in einer Kugelmühle pulverfein vermahlen. Anschließend wurde der anorganische Kohlenstoff ausgetrieben, indem ca. 0,5 g der Probe, zuvor in eine Abdampfschale überführt, mit 1 – 2 mL konz. Salpetersäure versetzt wurde. Nachdem die Probe auf einem Ceran-Kochfeld eingedampft und der Rückstand für 12 Stunden bei 105 °C nachgetrocknet wurde, erfolgte im Achatmörser eine Homogenisierung der Probe.

Zur Ermittlung des TOC sind etwa 150 bis 400 mg Probe in ein Porzellanschiffchen eingewogen und anschließend bei 1300 °C im Sauerstoffstrom des Feststoff-Analysators CS-MAT 500 der Fa. Ströhlein verbrannt worden. Das dabei gebildete CO₂ wurde infrarotspektroskopisch erfasst (LACH & STEFFEN 1997).

Chlorophyll a

Die Untersuchung der Wasserproben auf Chlorophyll a erfolgte nach DIN 38412 L16.

Altersbestimmung der Fische

Zur Altersbestimmung wurden den Fischen direkt vor Ort Schuppenproben entnommen, die später im Labor durch Auszählung der Zuwachsringe ausgewertet wurden (MÜLLER 1953).

3.3 Untersuchungsgebiete und -umfang

3.3.1 Wasser

An den Messstellen Weser bei Farge und Ems bei Herbrum wurden seit 1993 monatlich Wasserproben entnommen und auf zinnorganische Verbindungen untersucht. Die Lage dieser beiden Messstellen ist aus Abb. 3.3.1 ersichtlich.

Diese Untersuchungen sind im Rahmen des ORPARCOM-Programmes durchgeführt worden, bei dem es primär um die Ermittlung von Eintragsdaten (Input) in die Nordsee geht (OSPAR). Um eine möglichst repräsentative Aussage erzielen zu können, sind innerhalb der beiden Gewässer vom Schiff aus entsprechende Querprofile aufgenommen worden. Dies ist deshalb erforderlich, weil die Schwebstoffverteilung innerhalb eines Gewässers, je nach Abflussverhalten, relativ inhomogen sein kann. Da sich insbesondere die Triorganozinnverbindungen überwiegend an Schwebstoffen anreichern, hat der in einer Wasserprobe enthaltene Schwebstoffgehalt einen starken Einfluss auf die zu ermittelnde Konzentration an zinnorganischen Verbindungen.

Zur Aufnahme der Querprofile wurde ein spezieller Wasserschöpfer verwendet (siehe 3.1.1.1), der eine Probenahme aus verschiedenen Wassertiefen ermöglicht.

Das in der Weser aufgenommene Querprofil besteht aus 6 Segmenten: Links, Mitte und rechts in jeweils 2 unterschiedlichen Tiefen. Da sich die Messstelle Farge unterhalb des Tidewehres Hemelingen befindet, erfolgte die Probenahme in etwa bei Tideniedrigwasser.

Die Ems-Messstelle Herbrum liegt kurz oberhalb des Tidewehres, so dass hier, im Gegensatz zu Farge, eine Tideabhängigkeit nicht vorhanden ist. Das Querprofil besteht aus 4 Segmenten, rechts und links in jeweils 2 unterschiedliche Wassertiefen.

3.3.2 Schwebstoffe

Im Untersuchungs-jahr 2000 sind an insgesamt 5 Messstellen größtenteils jeweils 2 Schwebstoffuntersuchungen durchgeführt worden. Während in der Ems/Herbrum und in der Weser bei Hemeln und Farge jeweils 4-Wochenmischproben mittels stationärer Absetzbecken gewonnen worden sind, erfolgte die Probenahme in der Aller bei Verden und Weser bei Drakenburg mit Hilfe stationärer Durchlaufzentrifugen (über eine Laufzeit von jeweils 48 Stunden).

Die intensivsten Schwebstoffuntersuchungen sind jedoch in der Weser bei Drakenburg durchgeführt worden: Hier wurden im Jahr 2000 insgesamt 26 Probenahmen im Abstand von etwa 2 Wochen durchgeführt, um den jahreszeitlichen Verlauf erfassen zu können. Der Abb. 3.3.2 kann die Lage der Messstellen entnommen werden.

Bei den folgend aufgeführten Abbildungen sind lediglich die entsprechenden Nummern der Untersuchungsperioden aufgeführt. Damit eine zeitliche Zuordnung erfolgen kann, ist in Tab. 3.3.2 für jede der Messstellen und Untersuchungsperiode der Probenahmezeitraum angegeben.

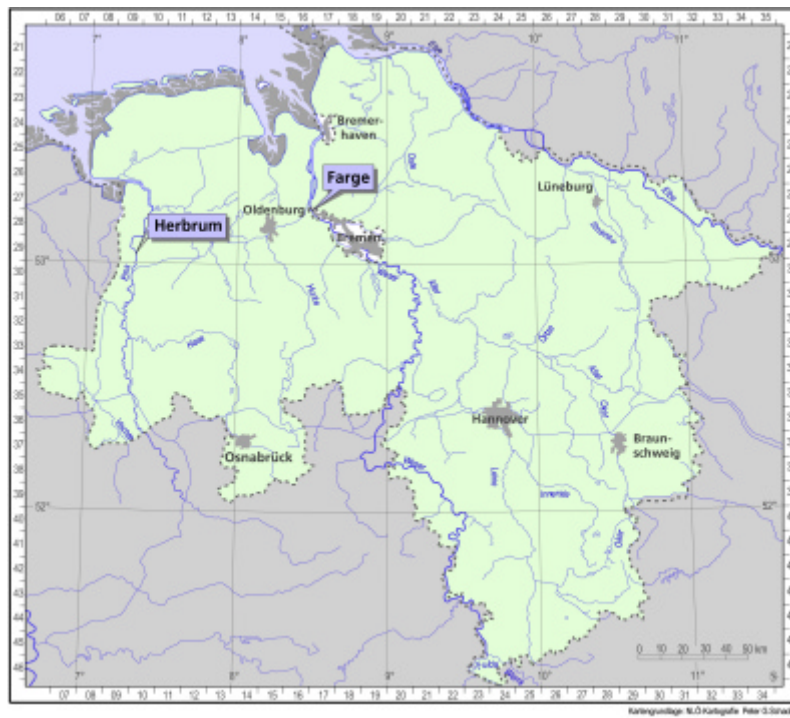


Abb. 3.3.1: Lage der Wasseruntersuchungsmessstellen

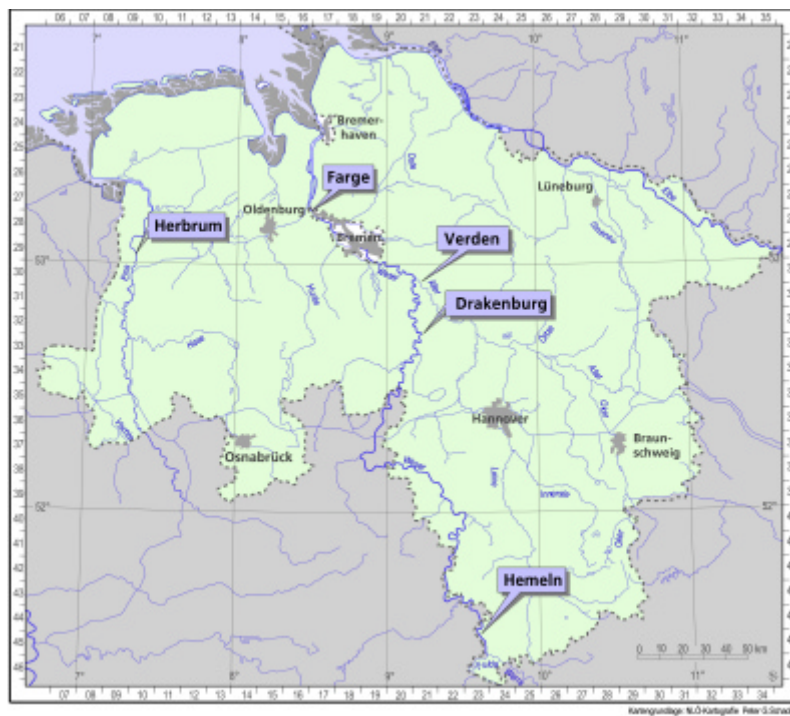


Abb. 3.3.2: Übersichtskarte der Schwebstoffmessstellen

Tab. 3.3.2: Probenahmeintervalle der einzelnen Untersuchungsperioden

Drakenburg / Weser					
Periode	Datum von	Datum bis	Periode	Datum von	Datum bis
1	04.01.00	06.01.00	14	26.06.00	28.06.00
2	10.01.00	12.01.00	15	10.07.00	12.07.00
3	24.01.00	26.01.00	16	17.07.00	19.07.00
4	07.02.00	09.02.00	17	07.08.00	09.08.00
5	21.02.00	23.02.00	18	21.08.00	23.08.00
6	07.03.00	09.03.00	19	04.09.00	06.09.00
7	20.03.00	22.03.00	20	18.09.00	20.09.00
8	03.04.00	05.04.00	21	02.10.00	04.10.00
9	17.04.00	19.04.00	22	16.10.00	18.10.00
10	02.05.00	04.05.00	23	21.11.00	23.11.00
11	15.05.00	17.05.00	24	28.11.00	30.11.00
12	29.05.00	31.05.00	25	04.12.00	06.12.00
13	13.06.00	15.06.00	26	27.12.00	29.12.00
Verden / Aller					
Periode	Datum von	Datum bis			
1	22.08.00	24.08.00			
2	29.11.00	01.12.00			
Hemeln / Weser					
Periode	Datum von	Datum bis			
1	01.08.00	29.08.00			
2	26.09.00	24.10.00			
Farge / Weser					
Periode	Datum von	Datum bis			
1	02.08.00	30.08.00			
2	27.09.00	20.10.00			
Herbrum / Ens					
Periode	Datum von	Datum bis			
1	31.07.00	28.08.00			
2	23.10.00	20.11.00			

3.3.3 Sedimente

Binnenbereich

1992 sind erste orientierende Untersuchungen auf zinnorganische Verbindungen an zunächst 38 GÜN-Messstellen durchgeführt worden. Bei der Festlegung dieser Messstellen wurde insbesondere dem Kriterium, dass TBT als Antifouling-Farbe bei Schiffsanstrichen eingesetzt wird, Rechnung getragen, indem überwiegend in Schifffahrtswegen gelegene GÜN-Messstellen untersucht worden sind (KUBALLA et al. 1995) (STEFFEN 1994). Auf Grund dieser Erfahrungen erfolgte 1996 dann ein flächendeckendes Screening an nunmehr insgesamt 126 Messstellen. Erfaßt wurden insbesondere die niedersächsischen Gewässereinzugsgebiete der Elbe, Weser, Ems bis hin zu den tidebeeinflussten Bereichen Cuxhaven, Nordenham und Gandersum. Darüber hinaus sind die stehenden Gewässer Steinhuder Meer, Zwischenahner Meer, Otterstedter See und Wollingster See in die Untersuchungen einbezogen worden. Im Jahr 2000 sind erneut Sedimentuntersuchungen an den 1996 untersuchten Messstellen durchgeführt worden, um ggf. Trendergebnisse treffen zu können. Die wichtigsten Messstellen können der Übersichtskarte (Abb. 3.3.3.1) entnommen werden.

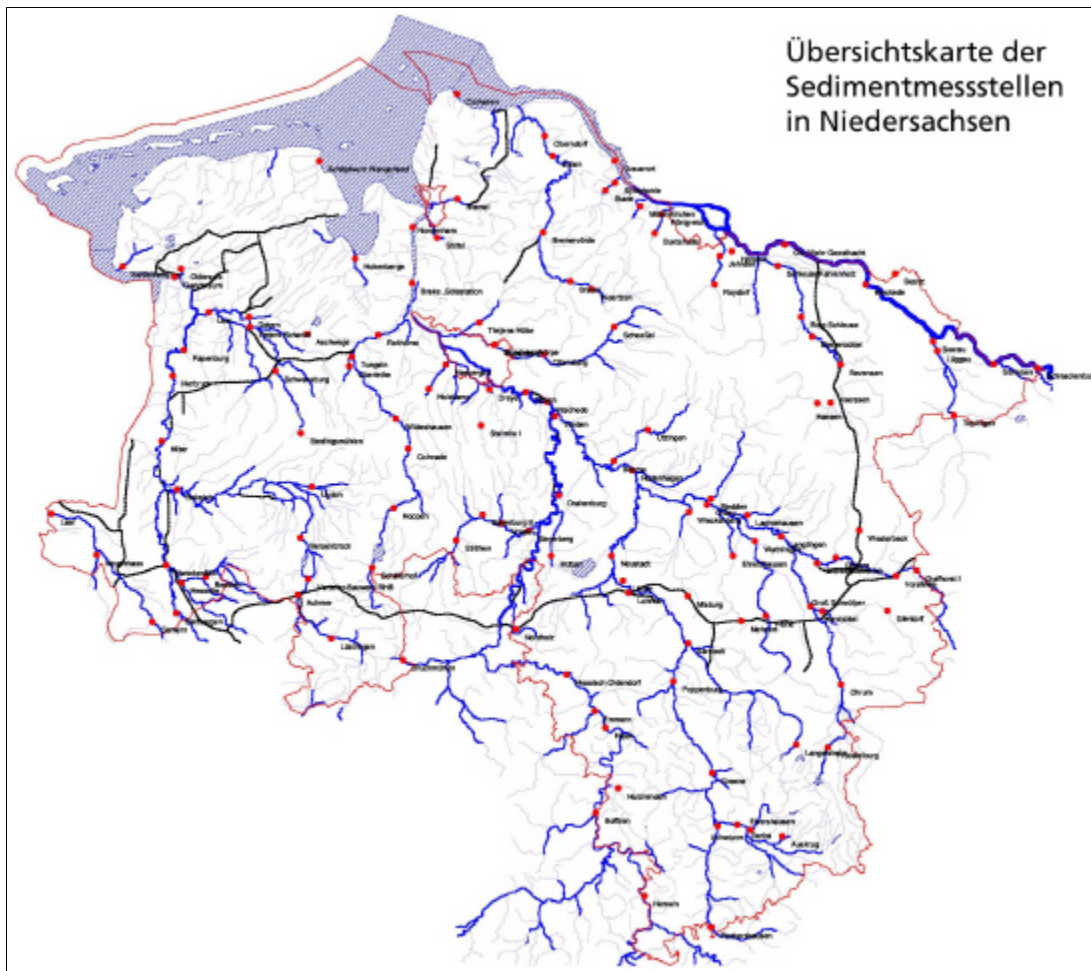


Abb. 3.3.3.1: Übersichtskarte der im Binnenbereich gelegenen Sedimentmessstellen

Küstenbereich

Im niedersächsischen Küstenbereich wurden 1997 die ersten Sedimentuntersuchungen auf Zinnorganika im Rahmen des Bund-Länder-Messprogrammes für die Meeresumwelt von Nord- und Ostsee (BLMP) bzw. Niedersächsischen Überwachungsprogrammes (NLÖ-FSK 1999) durchgeführt. Dazu sind an insgesamt 10 Meßprofilen jeweils 3 bis 4 Proben aus den Bereichen Schlickwatt, Sandwatt, Verlandungszone und Vorland entnommen worden. Diese Untersuchungen wurden nach 3 Jahren, im Jahr 2000, wiederholt.

Die Lage der einzelnen Untersuchungsprofile kann der Abb. 3.3.3.2 die zu einem Profil gehörigen Messstellen und Sedimenttypen der Tab. 3.3.3 entnommen werden.

Tab. 3.3.3: Untersuchungsprofile/Messstellen des niedersächsischen Küstenbereiches

Untersuchungsprofil mit den dazugehörigen Messstellen	
Dollart	- A: Schlickwatt, B: Verlandungszone, C: Vorland
Borkum	- A: Schlickwatt, B: Sandwatt, C: Vorland
Leybucht	- A: Sandwatt, B: Verlandungszone, C: Vorland
Norderney	- A: Schlickwatt, B: Sandwatt, D: Verlandungszone, E: Vorland
Spiekeroog	- A: Schlickwatt, C: Verlandungszone, D: Vorland
Elisabeth-Groden	- A: Sandwatt, B: Schlickwatt, C: Verlandungszone, D: Vorland
Jadebusen	- B: Schlickwatt, C: Schlickwatt, D: Verlandungszone, E: Vorland
Hoher Weg	- B: Schlickwatt, C: Schlickwatt, D: Vorland
Tettens/Weser	- A: Schlickwatt, B: Schlickwatt, C: Vorland
Cappel	- B: Schlickwatt, C: Verlandungszone, D: Vorland

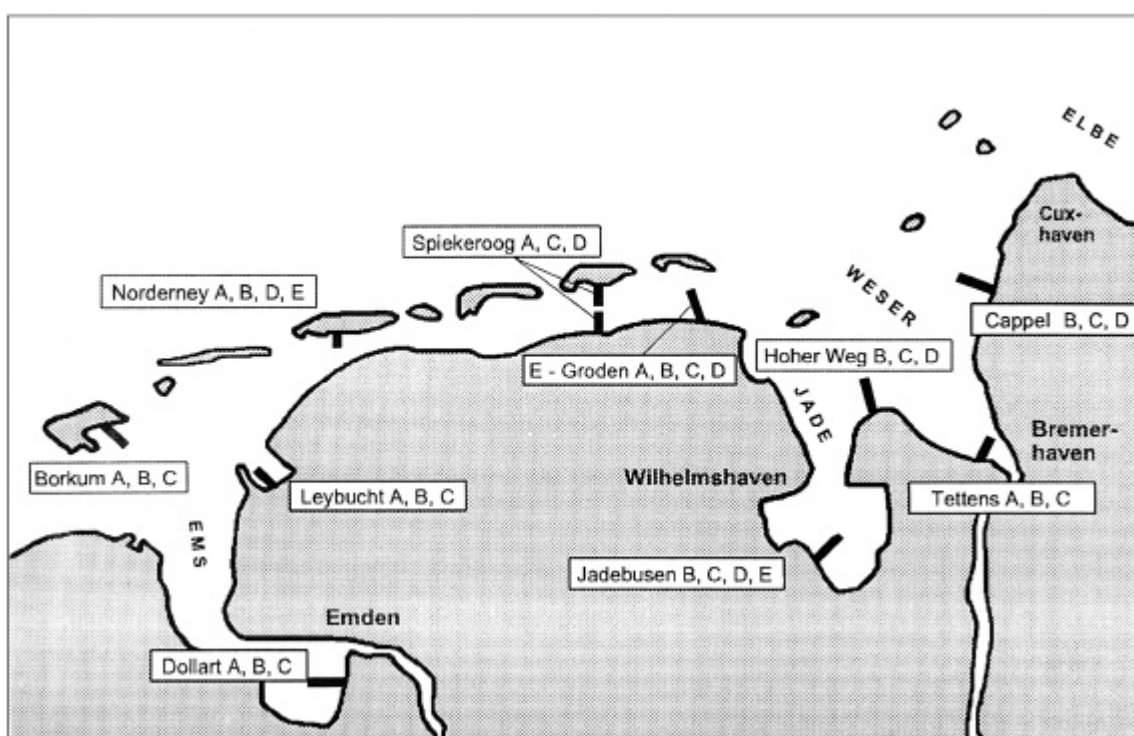


Abb. 3.3.3.2: Lageplan der Sediment-Untersuchungsprofile des niedersächsischen Küstenbereiches

3.3.4 Aquatische Organismen

Makrozoobenthos

Im Bereich der Mittelweser, von Petershagen bis zur Allermündung, wurden im Sommer des Jahres 2000 Makrozoobenthosproben entnommen und auf zinnorganische Verbindungen untersucht. Bei der Auswahl der Organismen wurde angestrebt, ein möglichst breites Spektrum der am Boden lebenden Tiere betrachten zu können. In Tab. 3.3.4 sind die untersuchten Organismen aufgeführt, wobei sie entsprechend ihrer Ernährungsweise

eingeorndet sind. Die farbliche Abstufung soll die Zuordnung zum Ernährungstypus erleichtern. Das Malrozoobenthos ist als ein wichtiges Bindeglied innerhalb des aquatischen Systems zu sehen, denn sie dienen größtenteils den Fischen als Nahrung.

Tab. 3.3.4: Auf zinnorganische Verbindungen untersuchte Makrozoobenthos-Organismen

Organismus	Ernährungstyp	Organismus/deutsch
<i>Erpobdella spp.</i>	Räuber	Rollel
<i>Dikergammarus villosus</i>	Räuber	Höckertragender Flussflohkrebs
<i>Gammarus tigrinus / Dikergammarus villosus</i>	Räuber	Flohkrebs
<i>Dreissena polymorpha</i>	Filtrierer/Strudler	Dreikantmuschel
<i>Corbicula fluminea</i>	Filtrierer/Strudler	Körbchenmuschel
Spongillidae	Filtrierer/Strudler	Süßwasserschwamm
<i>Unio pictorum</i>	Filtrierer/Strudler	Malermuschel
<i>Sphaerium corneum</i>	Filtrierer/Strudler	Kugelmuschel
<i>Bithynia tentaculata</i>	Weidegänger	Schnauzenschnecke
<i>Potamopyrgus antipodarum</i>	Weidegänger	Neuseeländ. Deckelschnecke
<i>Corophium curvispinum</i>	Filtrierer/Strudler	Schlickkrebs
<i>Corophium spp.</i>	Filtrierer/Strudler	Schlickkrebs
<i>Hydropsyche bulgaromanorum / contubernalis</i>	Filtrierer/Weidegänger	Köcherfliegenlarven

Fische

In den Jahren 1998 bis 2000 sind vom NLÖ in Zusammenarbeit mit dem Institut GALAB im Rahmen eines Biomonitoringprogrammes Untersuchungen von Fischen auf zinnorganische Verbindungen durchgeführt worden (STEFFEN et al. 2001). Zunächst wurden 1998 insgesamt 4 Untersuchungsgebiete ausgesucht, in denen jeweils unterschiedliche Fischarten entnommen und auf zinnorganische Verbindungen untersucht werden sollten. Bei der Festlegung der Untersuchungsgebiete erfolgte eine Orientierung an den zuvor in den Sedimenten ermittelten TBT-Gehalten. Als Gebiete mit einer vergleichsweise erhöhten Sedimentbelastung mit TBT wurden sowohl das Zwischenahner Meer (Bereich Südwest) als auch die Aller bei Verden (Yachthafen) ausgesucht, zudem sind die Weser bei Hajen und Drakenburg – als deutlich niedriger mit TBT belastet – in die Untersuchungen einbezogen worden. 1999 und 2000 erfolgten weitere Untersuchungen im Zwischenahner Meer und in Drakenburg/Weser, als Referenzmessstelle kam 1999 der Wollingster See und 2000 die Granetalsperre hinzu. Untersucht wurde neben der Muskulatur der Fische auch deren Leber. Die Lage der Untersuchungsgebiete kann der Abbildung 3.3.4 entnommen werden.

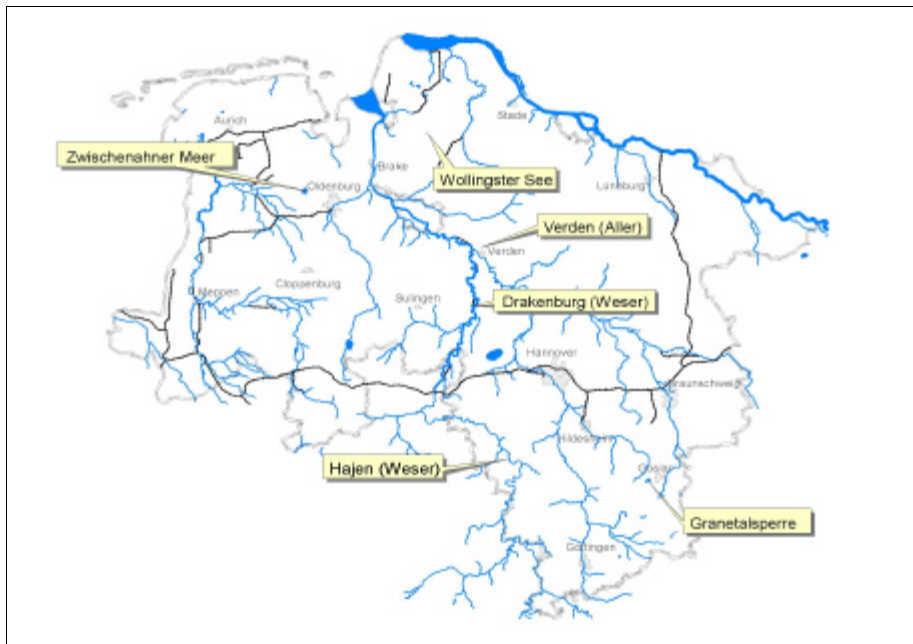


Abb. 3.3.4: Übersichtskarte der Fischuntersuchungsgebiete

4 Ergebnisse der Untersuchungen

In den folgend aufgeführten Abbildungen sind sämtliche Befunde, bei denen die jeweilige Bestimmungsgrenze unterschritten wurde, näherungsweise = 0 gesetzt, d.h. bei diesen Werten ist keine Säule oder Linie vorhanden.

Bei einigen Grafiken wurden die Organozinnkonzentrationen normiert und dargestellt. Die normierten Werte wurden errechnet, indem die Organozinngelhalte der betrachteten Spezies (siehe z.B. Abb. 4.4.2.2) einer Probe addiert und = 1 gesetzt wurden (z.B. Summe von TBT, DBT und MBT einer Probe). Die jeweiligen Gehalte der betrachteten Spezies wurden durch die Summe dividiert (z.B. Konzentration von TBT dividiert durch die Summe der Konzentrationen der betrachteten Spezies). Diese Normierungswerte sind dimensionslos und geben das Verhältnis der betrachteten Spezies innerhalb einer Probe wider. Durch die Betrachtung der Normierungswerte können auch Datensätze miteinander verglichen werden, die sonst nicht aufgrund von großen Konzentrationsunterschieden übersichtlich dargestellt werden könnten.

4.1 Wasser

4.1.1 Triphenylzinn

Die in den Jahren 1993 bis 2000 jeweils monatlich ermittelten TPT-Konzentrationen sind sowohl für Farge als auch Herbrum in Abb. 4.1.1.1 und Abb. 4.1.1.2 aufgeführt.

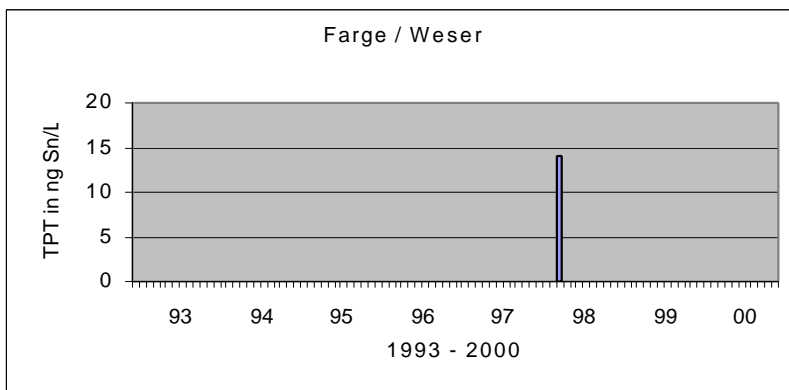


Abb. 4.1.1.1: TPT-Konzentrationen in Wasser (einschl. der Schwebstoffe) [ng Sn/L]: Farge/Weser von 1993 bis 2000

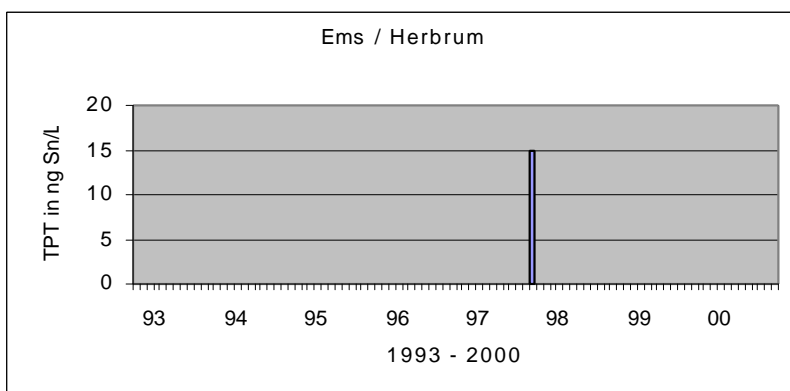


Abb. 4.1.1.2: TPT-Konzentrationen in Wasser (einschl. der Schwebstoffe) [ng Sn/L]: Herbrum/Ems von 1993 bis 2000

Wie diesen Abbildungen entnommen werden kann, ist in den sowohl in Farge als auch Herbrum monatlich untersuchten Wasserproben über den Zeitraum von 1993 bis 2000 (also jeweils 96 Wasserproben) TPT nicht nachgewiesen worden, die ermittelten Konzentrationen lagen durchweg unter der Bestimmungsgrenze von < 1 bzw. < 3 ng Sn/L. Lediglich bei 2 Untersuchungen konnte TPT nachgewiesen werden: In der am 14.04.1998 aus der Weser entnommenen Probe, mit 14 ng Sn/L, und in der aus der Ems stammenden Probe vom 09.12.1997 (15 ng Sn/L). Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden.

4.1.2 Butylzinnverbindungen

Hinsichtlich des TBT sind in den Jahren 1993 bis 2000 folgende, in den Abb. 4.1.2.1 für Farge und in Abb. 4.1.2.2 für Herbrum dargestellte, Konzentrationen registriert worden.

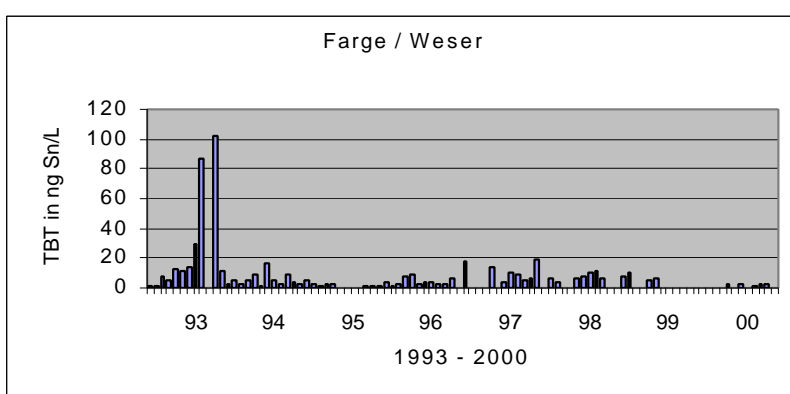


Abb. 4.1.2.1: TBT-Konzentrationen in Wasser (einschl. der Schwebstoffe) [ng Sn/L]: Farge/Weser von 1993 bis 2000

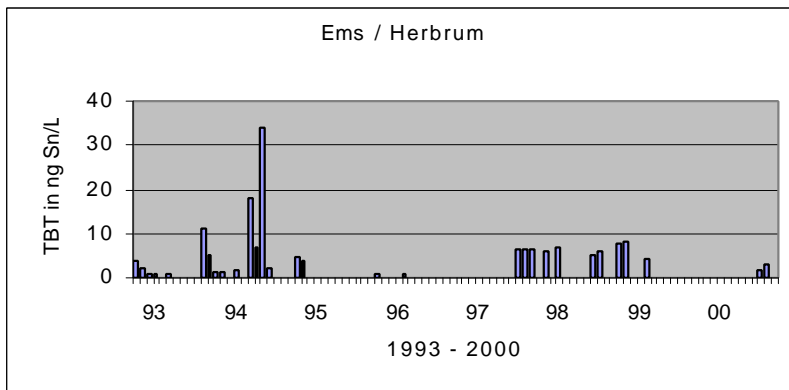


Abb. 4.1.2.2: TBT-Konzentrationen in Wasser (einschl. der Schwebstoffe) [ng Sn/L]: Herbrum/Ems von 1993 bis 2000

Im Vergleich zum TPT ergibt sich beim TBT ein anderes Bild. Die Bestimmungsgrenze von < 0,8 bzw. 4 ng Sn/L wurde beim TBT wesentlich häufiger überschritten als beim TPT. In Tabelle 4.1.2.1 sind die wichtigsten statistischen Kenngrößen hinsichtlich des TBT aufgeführt.

Tab. 4.1.2.1: Statistische Kenngrößen für TBT in Wasser

Messstelle	Jahr	Anzahl Messwerte	Anzahl der Messwerte < BG	Bestimm.-Grenze in ng Sn/L	Max. in ng Sn/L
Farge / Weser	1993	12	1	1,0	102
	1994	12	0	1,0	17
	1995	12	3	1,0	4,9
	1996	12	1	1,0	9,0
	1997	12	4	4,0	19
	1998	12	5	4,0	12
	1999	12	8	4,0	9,8
	2000	12	7	2,0	2,5
Herbrum / Ems	1993	12	5	1,0	11
	1994	12	5	1,0	34
	1995	12	10	1,0	4,9
	1996	12	10	1,0	1,0
	1997	12	9	4,0	6,5
	1998	12	8	4,0	6,9
	1999	12	9	4,0	8,2
	2000	12	10	2,0	2,9

4.1.3 Jahresfrachten der Weser und Ems

Die Errechnung von Triphenylzinnfrachten ist nicht sinnvoll, da in etwa 99 % der untersuchten Proben die Bestimmungsgrenze unterschritten wurde.

Die Datenlage beim TBT erlaubt schon eher die Errechnung von Frachten. Da jedoch lediglich 12 Messungen pro Jahr durchgeführt wurden und teilweise, bei einer Unterschreitung der Bestimmungsgrenze, näherungsweise mit der halben Konzentration der Bestimmungsgrenze gerechnet wurde (wie innerhalb der LAWA üblich), sind die folgenden Jahresfrachten als Abschätzungen zu verstehen.

$$F = \frac{\sum_{i=1}^n (c_i \cdot Q_i)}{n} \quad (\text{Gl. 4.1.3})$$

F: Fracht

c_i : Stoffkonzentration c in der Probe i

Q_i : mittlerer Tagesabfluss am Tag der Probenahme i

n : Anzahl der Messwerte pro Jahr

Für die Untersuchungsjahre 1993 bis 2000 ergeben sich folgende TBT-Jahresfrachten, die in Abb. 4.1.3.1 und Tabelle 4.1.3.1 sowohl für die Weser als auch Ems aufgeführt sind.

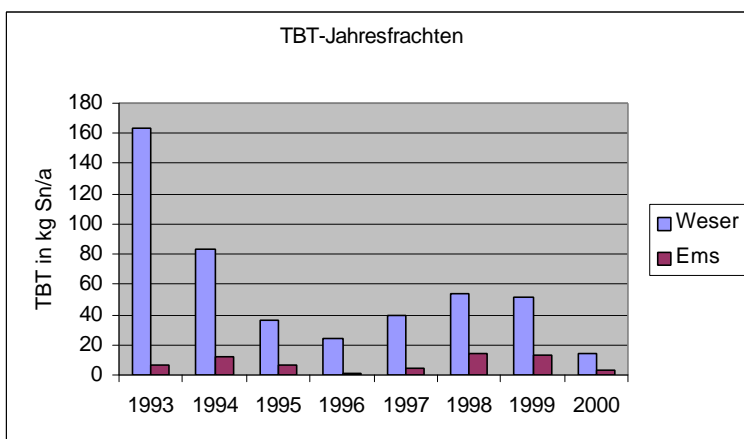


Abb. 4.1.3.1: TBT-Jahresfrachten [kg Sn/a] der Weser und Ems im Zeitraum von 1993 bis 2000 (ggf. näherungsweise mit der halben Bestimmungsgrenze)

Tab. 4.1.3.1: TBT-Jahresfrachten [kg Sn/a] mit den dazugehörigen mittleren Jahresabflüsse [m³/s] der Weser und Ems im Zeitraum von 1993 bis 2000

Jahr	Weser/Farge		Ems/Herbrum	
	TBT [kg Sn/a]	Abfluss [m ³ /s]	TBT [kg Sn/a]	Abfluss [m ³ /s]
1993	163	368	6,6	112
1994	83,6	561	12,3	144
1995	36,7	458	7,1	111
1996	24,3	198	0,84	49,8
1997	39,1	291	4,7	63,3
1998	53,8	440	14,0	131
1999	51,7	378	12,9	95,7
2000	14,5	338	3,4	92,2

Diesen Darstellungen kann entnommen werden, dass bei der Weser ein signifikanter Rückgang der TBT-Frachten von 1993 bis 1995 zu verzeichnen war, in den Folgejahren bewegte sich das Frachtniveau in annähernd gleichbleibender Größenordnung. Im Jahr 2000 konnte allerdings die geringste Jahresfracht von 14,5 t/a registriert werden.

Ein anderes Bild ergibt sich hinsichtlich der Ems: Ein Trend läßt sich hier nicht abschätzen. Die Abflussverhältnisse dieser beiden Gewässer betragen etwa 3 bis 4 (Weser) zu 1 (Ems). Es ist festzuhalten, dass die Ems in den Jahren 1993 bis 1997 deutlich geringer als die Weser mit TBT belastet war. Ab 1998 liegen die Frachtenverhältnisse in der gleichen Größenordnung wie die Verhältnisse der Abflüsse beider Gewässer.

4.2 Schwebstoffe

4.2.1 Triphenylzinn

Die TPT-Untersuchungsbefunde des Jahres 2000 sind in Abb. 4.2.1.1 für Drakenburg/Weser (26 Untersuchungen) und in Abb. 4.2.1.2 für Hemeln/Weser, Farge/Weser, Verden/Aller und Herbrum/Ems mit jeweils 2 Untersuchungsperioden dargestellt.

Bei nur 2 von insgesamt 26 in Drakenburg durchgeführten Untersuchungen wurde TPT in Gehalten von lediglich 1,1 µg Sn/kg TS nachgewiesen, und das in Schwebstoffproben, die Mitte Oktober und Ende November 2000 entnommen worden sind.

In Hemeln konnte TPT in keiner der beiden Proben nachgewiesen werden, während in Herbrum, Farge und Verden in den Proben der 2. Untersuchungsperiode TPT, wenn auch in relativ geringen Konzentrationen von 1,5 bis 3,2 µg Sn/kg TS, ermittelt werden konnte. Auch hier wurden die positiven Befunde, ähnlich wie in Drakenburg, im 4. Quartal 2000 registriert.

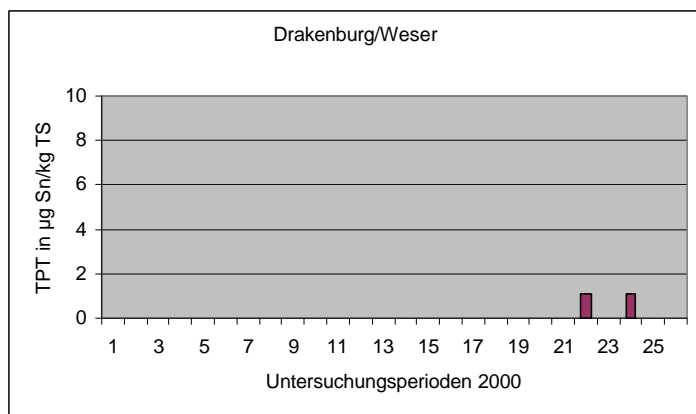


Abb. 4.2.1.1: TPT-Gehalte [$\mu\text{g Sn/kg TS}$] in Schwebstoffen 2000: Drakenburg/Weser

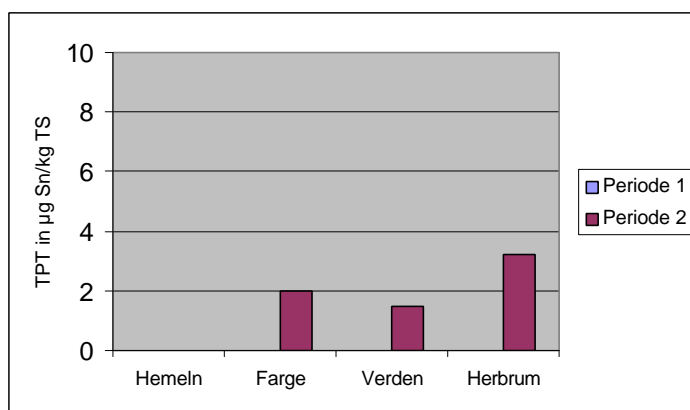


Abb. 4.2.1.2: TPT-Gehalte [$\mu\text{g Sn/kg TS}$] in Schwebstoffen 2000: Hemeln/Weser, Farge/Weser, Verden/Aller und Herbrum/Ems

4.2.2 Butylzinnverbindungen

Tributylzinn

Die TBT-Untersuchungsbefunde des Jahres 2000 sind in Abb. 4.2.2.1 dargestellt.

Der Abb. 4.2.2.1 ist zu entnehmen, dass TBT – im Gegensatz zum TPT - in sämtlichen der 26 in Drakenburg untersuchten Schwebstoffproben nachgewiesen werden konnte. Die TBT-Gehalte schwankten zwischen 0,5 und 9 $\mu\text{g Sn/kg TS}$. Bemerkenswert ist, dass die höchsten TBT-Gehalte in der 2. Jahreshälfte ermittelt wurden. Im Folgenden wird geprüft, ob es einen Zusammenhang gibt zwischen der Chlorophyll a- bzw. der TOC-Konzentration und den TBT-Gehalten in den Schwebstoffproben.

Die höchsten TBT-Gehalte wurden mit 47 und 79 $\mu\text{g Sn/kg TS}$ in der Weser bei Farge gemessen. In den übrigen in Hemeln, Verden und Herbrum untersuchten Schwebstoffproben

schwankten die TBT-Gehalte zwischen < 1 (Hemeln, Periode 1) und $6,3 \mu\text{g Sn/kg TS}$ (Verden, Periode 2).

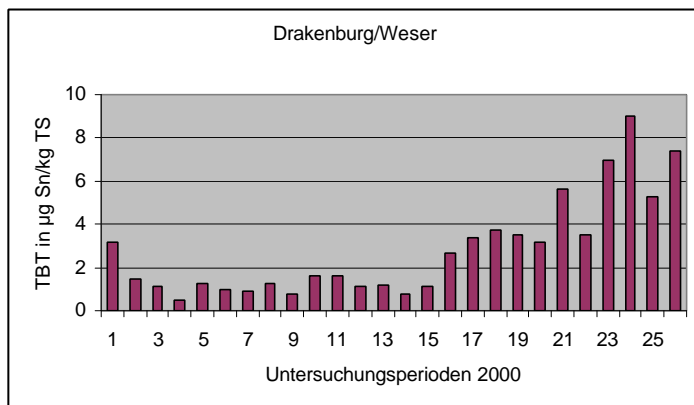


Abb. 4.2.2.1: TBT-Gehalte [$\mu\text{g Sn/kg TS}$] in Schwebstoffen 2000: Drakenburg/Weser

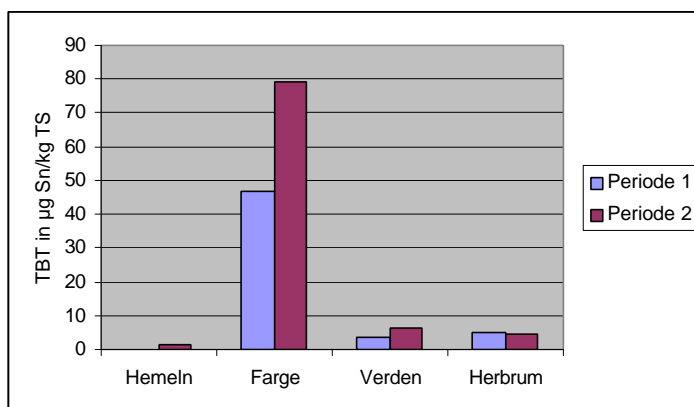


Abb. 4.2.2.2: TBT-Gehalte [$\mu\text{g Sn/kg TS}$] in Schwebstoffen 2000: Hemeln/Weser, Farge/Weser, Verden/Aller und Herbrum/Ems

Zusammenhang von TBT und Chlorophyll a

Begleitend zu den Schwebstoffprobenahmen in der Weser bei Drakenburg wurden in den Untersuchungsperioden 8 bis 20 (Anfang April bis Ende September) Wasserproben auf Chlorophyll a untersucht. Während die Schwebstoffprobenahme über 48 Stunden erfolgte, wurde innerhalb dieses Zeitraumes (etwa 24 Stunden nach Beginn der Schwebstoffprobenahme) eine Stichprobe zur Chlorophyll a-Untersuchung entnommen. In diesem Zeitraum ist in den Gewässern mit einer erhöhten Primärproduktion zu rechnen, was mit einem Anstieg der Algenpopulation (Chlorophyll a) und damit der organischen Substanz (TOC) verbunden ist (siehe unten). In den Abb. 4.2.2.3 und 4.2.2.4 sind die in diesen Untersuchungsperioden gemessenen TBT-Gehalte den Chlorophyll a-Konzentrationen gegenübergestellt.

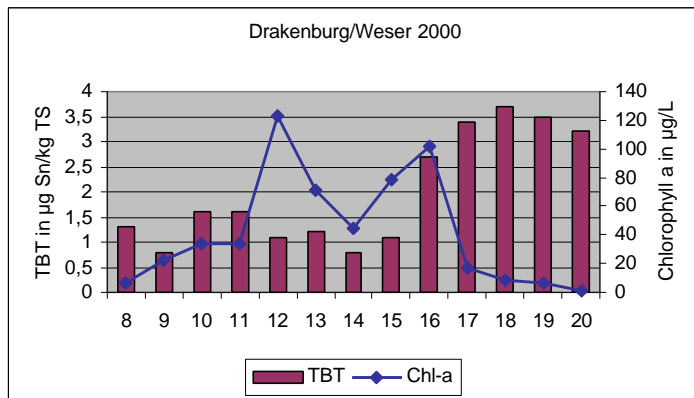


Abb. 4.2.2.3: Zusammenhang zwischen Chlorophyll a-Konzentration [$\mu\text{g/L}$] im Wasser und TBT-Gehalt [$\mu\text{g Sn/kg TS}$] der Schwebstoffe, Weser/Drazenburg 2000

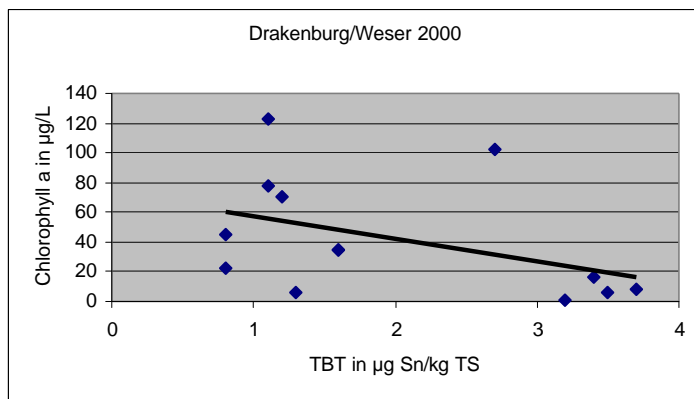


Abb. 4.2.2.4: TBT-Gehalte [$\mu\text{g Sn/kg TS}$] in Schwebstoffen der Weser/Drazenburg in Abhängigkeit von den dazugehörigen Chlorophyll a-Konzentrationen [$\mu\text{g/L}$]

Die Abbildung 4.2.2.3 verdeutlicht, dass im Zeitraum von Ende Mai bis Ende Juli (Perioden 12 bis 16) in der Weser/Drazenburg erhöhte Chlorophyll a-Gehalte zu verzeichnen waren. Aus beiden Abbildungen, insbesondere 4.2.2.4, geht hervor, dass keine signifikante Abhängigkeit der 2000 im Schwebstoff gemessenen TBT-Gehalte zum Chlorophyll a vorhanden ist (Bestimmtheitsmaß von lediglich 0,190).

Zusammenhang von TBT und TOC

In den in Drazenburg/Weser im Jahr 2000 entnommenen 26 Schwebstoffproben wurde darüber hinaus der TOC bestimmt. In den Abb. 4.2.2.5 und 4.2.2.6 sind die TBT-Gehalte und die dazugehörigen TOC-Gehalte dargestellt.

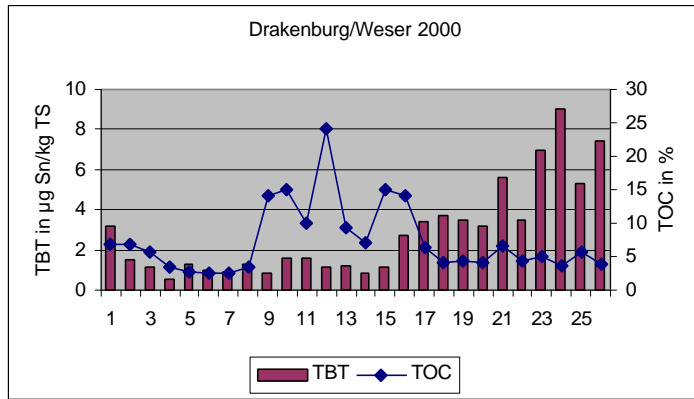


Abb. 4.2.2.5: Zusammenhang zwischen TOC-Gehalt [%] und TBT-Gehalt [$\mu\text{g Sn/kg TS}$] der Schwebstoffe, Weser/Drakenburg 2000

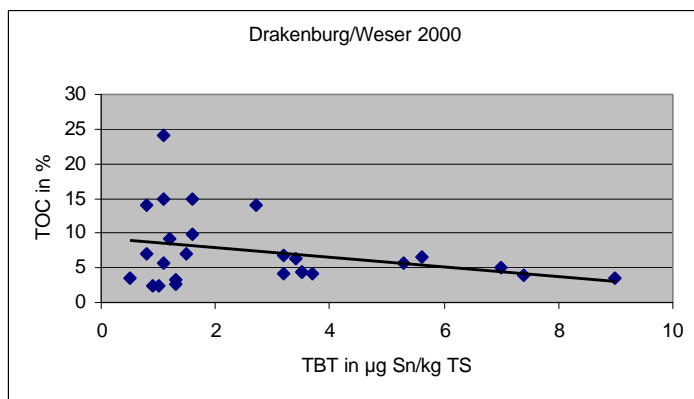


Abb. 4.2.2.6: TBT-Gehalte [$\mu\text{g Sn/kg TS}$] in Schwebstoffen in Abhängigkeit von den dazugehörigen TOC-Gehalten [%] der Weser/Drakenburg 2000

Aus der Abb. 4.2.2.5 geht hervor, dass während der Perioden 9 (Mitte April) bis 16 (Mitte Juli) erhöhte TOC-Gehalte von bis zu 25 % in der Weser registriert wurden. Mit den erhöhten TOC-Gehalte ist jedoch kein Anstieg der TBT-Gehalte verbunden. Schaut man sich die gegenübergestellten Gehalte an (Abb. 4.2.2.6), so wird deutlich, dass eine signifikante Abhängigkeit des TBT zum TOC nicht vorhanden ist. Dies wird durch das Bestimmtheitsmaß von lediglich 0,092 statistisch belegt.

Zusammenhang von TOC und Chlorophyll a

Zur Beantwortung der Frage, ob sich die in der Wasserprobe ermittelten erhöhten Chlorophyll a-Konzentrationen auch auf den in den Schwebstoffen gemessenen TOC auswirkt, sind in Abb. 4.2.2.7 die jeweiligen Befunde in Form eines xy-Diagrammes gegenübergestellt.

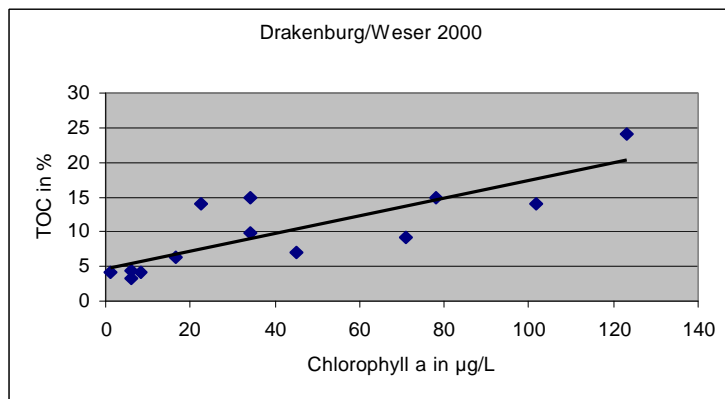


Abb. 4.2.2.7: Zusammenhang zwischen TOC-Gehalt [%] der Schwebstoffe und Chlorophyll a-Konzentration [µg/L] im Wasser, Weser/Drakenburg 2000

Diese Befunde lassen einen linearen Zusammenhang von Chlorophyll a und TOC, mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,68, erkennen. Eine erhöhte Chlorophyll a-Konzentration hat auch einen erhöhten TOC im untersuchten Schwebstoff zur Folge.

Verteilung der Butylzinnspezies

Die Verteilung der Butylzinnspezies Tri-, Di- und Monobutylzinn kann exemplarisch am Beispiel der in Drakenburg erhobenen Befunde betrachtet werden (Abb. 4.2.2.8).

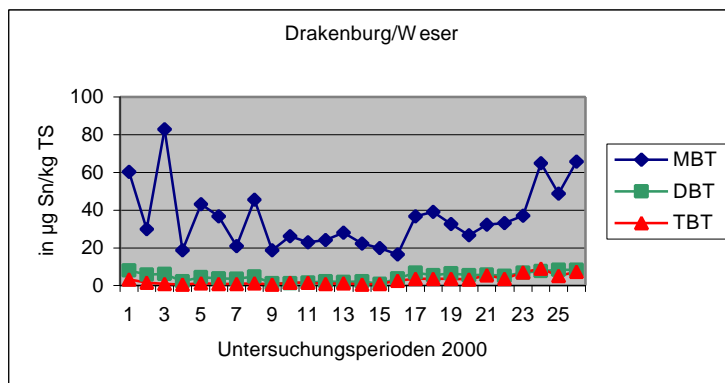


Abb. 4.2.2.8: Verteilung der Butylzinnspezies [in µg Sn/kg TS] am Beispiel der Schwebstoffproben der Weser bei Drakenburg

Aus dieser Grafik geht hervor, dass die höchsten Gehalte durchweg beim MBT zu verzeichnen waren., während DBT und TBT eine eher untergeordnete Rolle spielen.

4.2.3 Frachten partikulär gebundener Zinnorganika in Weser und Aller

Die Errechnung partikulär gebundener Frachten ist nur über Schwebstoffproben möglich, die mittels einer Durchlaufzentrifuge entnommen worden sind. In Tab. 7.1.4 sind die detaillierten Untersuchungsbefunde dieser Schwebstoffproben aufgeführt, mit denen die Errechnung von Frachten möglich ist.

TPT

TPT wurde in Drakenburg/Weser (Abb. 4.2.1.1) in lediglich 2 der insgesamt 26 durchgeführten Schwebstoffuntersuchungen des Jahres 2000 in relativ geringen Gehalten von jeweils 1,1 µg Sn/kg TS nachgewiesen. Eine Angabe von verlässlichen Jahresfrachten ist daher nicht möglich. Trotzdem wird im Folgenden versucht, zumindest eine Schätzung der Größenordnung der TPT-Fracht vorzunehmen. Da sich die Probenahme über jeweils 48 Stunden erstreckte, kann über die zudem mitbestimmten Schwebstoffgehalte und die dazugehörigen Abflüsse die Fracht an TPT ausgerechnet werden, die in diesem Zeitraum die Weser passierte.

Für Drakenburg ergibt sich eine TPT-Fracht von 0,33 g Sn in 2 mal 48 Stunden. In Verden wurden im Jahr 2000 lediglich 2 Schwebstoffproben mittels einer Durchlaufzentrifuge entnommen, wobei in einer ein TPT-Gehalt von 1,5 µg Sn/kg TS analysiert wurde (siehe Abb. 4.2.1.2). Die aus dieser Probe errechnete Fracht beträgt 0,08 g Sn in 48 Stunden.

Da in den übrigen untersuchten Proben von Drakenburg und Verden TPT nicht nachgewiesen werden konnte, können diese lediglich mit einem Zahlenwert von 0 hinzugezählt werden. Es ergibt sich somit als Summe von Weser und Aller eine jährliche Fracht für 2000 von 0,41 g Sn pro Jahr (Tab. 4.2.3.1). Dies ist die grob geschätzte partikulär gebundene Mindestmenge an TPT, die 2000 in Richtung Unterweser/Bremen transportiert wurde.

Tab. 4.2.3.1: Geschätzte partikulär gebundene TPT-Frachten [g Sn/a] des Jahres 2000 von Weser und Aller

Messstelle	Partikulär gebundene TPT-Fracht [g Sn/a]
Drakenburg/Weser	0,33
Verden/Aller	0,08
Summe von Weser und Aller	0,41

TBT

In Abb. 4.2.3.1 sind die für die einzelnen Untersuchungsperioden errechneten TBT-Frachten mit den dazugehörigen Abflüssen dargestellt.

Für das Jahr 2000 ergeben sich für die Weser/Drakenburg und die Aller/Verden die in Tab. 4.3.2.2 aufgeführten Frachten (Berechnung nach Gleichung 4.1.3), die in der Summe die partikulär gebundenen TBT-Frachten darstellen, die in Richtung Unterweser/Bremen transportiert wurden.

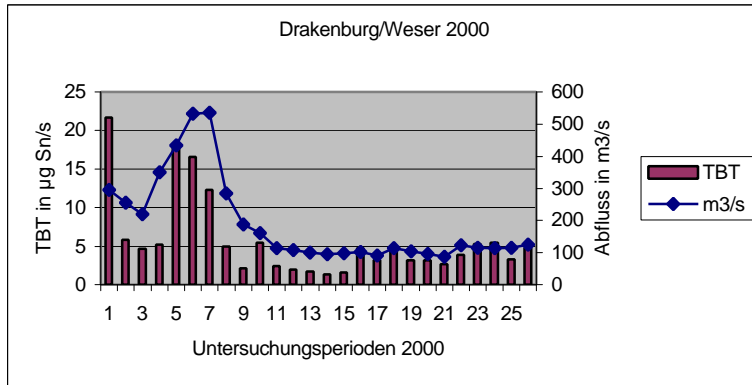


Abb. 4.2.3.1: TBT-Frachten [$\mu\text{g Sn/s}$] mit den dazugehörigen Abflüssen [m^3/s] der Untersuchungsperioden 2000: Weser/Drakenburg

Tab. 4.3.2.2: Partikulär gebundene TBT-Frachten [g Sn/a] des Jahres 2000 von Weser und Aller

Messstelle	Partikulär gebundene TBT-Fracht [g Sn/a]
Drakenburg/Weser	182
Verden/Aller	54
Summe von Weser und Aller	236

4.3 Sedimente

Während Schwebstoffe aktuelle Informationen über die Belastung eines Gewässers mit Schadstoffe beinhalten, haben Sedimente eine integrierende Funktion. Sie werden deshalb auch als „Langzeitgedächtnis“ eines Gewässers bezeichnet (STEFFEN 1995). Sedimentuntersuchungen werden deshalb i.d.R. nur ein bis zwei mal pro Jahr durchgeführt.

4.3.1 Sedimentuntersuchungen im Binnenbereich

4.3.1.1 Triphenylzinn

Von den insgesamt 188 in den Jahren 1992, 1996 und 2000 untersuchten Sedimenten konnte in lediglich 8 Proben (dies entspricht einem Anteil von etwa 4 %) Triphenylzinn nachgewiesen werden (siehe Tab. 4.3.1.1).

Die in den übrigen 181 Sedimentproben ermittelten TPT-Gehalte lagen unter der Bestimmungsgrenze von $< 1 \mu\text{g Sn/kg TS}$.

Tab. 4.3.1.1: Messstellen, an denen in den Sedimenten TPT nachgewiesen wurde

Messstelle	Gewässer	Datum	TPT-Gehalt [µg Sn/kg TS]
Hafen Süd-west II	Zwischenahner Meer	19.09.2000	29
Hafen Süd-west III	Zwischenahner Meer	19.09.2000	5,8
Hafen Süd-west I	Zwischenahner Meer	19.09.2000	3,1
Brake	Weser	26.09.2000	3,0
Schleuse Fahrenholz	Ilmenau	28.09.2000	2,3
Tietjens Hütte	Hamme	21.09.2000	1,7
Seemitte	Wollingster See	30.11.2000	1,3
Weißes Moor/ Westerb.	Elbe-Seiten-Kanal	16.12.2000	1,1

4.3.1.2 Butylzinnverbindungen

Die Belastungssituation hinsichtlich des TBT unterscheidet sich gravierend im Vergleich zum TPT. Tributylzinn konnte in den Sedimentproben wesentlich häufiger nachgewiesen werden: 1996 in 76 von 126 und 2000 in 74 von 124 Proben (entsprechend jeweils 60 %). Sämtliche Butylzinnbefunde aus den Jahren 1996 und 2000 sind im Anhang 8.1.1 tabellarisch aufgeführt.

In Tab. 4.3.1.2 sind die 25 Messstellen aufgeführt, in denen in 2000 die höchsten TBT-Gehalte ermittelt worden sind. Vergleichend hierzu sind in der Tabelle die im Jahr 1996 erhobenen Gehalte enthalten.

Die höchsten TBT-Gehalte von 650 bis 4.300 µg Sn/kg TS wurden in den süd-westlich gelegenen Bereichen des Zwischenahner Meeres ermittelt (Nr. 1-3). Was ist die Ursache für diese sehr hohen TBT-Belastungen?

Bei der Entnahme von Sedimentproben ist es erforderlich, dem Gewässer möglichst feinkörniges Material zu entnehmen, da die Gesamtproben auf zinnorganische Verbindungen untersucht wurden. In bestimmten Regionen ist es jedoch praktisch unmöglich eine geeignete Sedimentprobe zu bekommen, z.B. weil an der Probenahmestelle nur Sand vorhanden ist oder die Uferbefestigung aus groben Wasserbausteinen besteht. In diesen (wenigen) Fällen wird auf in der Nähe der Messstellen gelegene Sedimentationsräume ausgewichen, wie z.B. Häfen, in denen sich feinkörniges Sediment bevorzugt absetzt. Während die Messstelle Zwischenahner Meer/Bereich Nord lediglich dem Einfluß des Schiffverkehrs ausgesetzt ist (Sportboote, Fähren), stammen die Sedimentproben der 3 Messstellen I bis III aus verschiedenen im Süd-westen gelegenen Sportboothäfen.

Als ein weiteres Beispiel sei die Aller bei Verden genannt (Nr. 16), auch hier wurden die Sedimentproben aus einem Hafenbecken entnommen. Während 1996 in der aus dem Hafenbereich stammenden Sedimentprobe ein TBT-Gehalt von 270 µg Sn/kg TS ermittelt wurde, konnte in einer Schwebstoffprobe, die 1997 in der etwa 1 km weiter oberhalb gelegenen Gütemessstation mittels einer Durchlaufzentrifuge direkt aus der Aller entnommen wurde (STEFFEN 1997), ein TBT-Gehalt von lediglich 4,2 µg Sn/kg TS festgestellt werden. Zudem erfolgte im Oktober 1998 eine Sedimentprobenahme aus der Aller oberhalb des Hafens. In dieser Probe wurde ein TBT-Gehalt von ebenfalls lediglich 4,3 µg Sn/kg TS ermittelt.

Tab. 4.3.1.2: TBT-Gehalte in Sedimenten [$\mu\text{g Sn/kg TS}$], geordnet nach der im Jahr 2000 gemessenen Höhe der Belastung

Nr.	Messstelle	Gewässer	Jahr: 1996	Jahr: 2000
1	Bereich Süd-West II	Zwischenahner Meer	--	4.300
2	Bereich Süd-West I	Zwischenahner Meer	650	1.400
3	Bereich Süd-West III	Zwischenahner Meer	--	820
4	Steinhude	Steinhuder Meer	52	180
5	Schnackenburg	Elbe	42	130
6	Farge	Weser	--	110
7	Bevensen	Elbe-Seitenkanal	100	74
8	Mittelnkirchen	Lühe	98	59
9	Königreich	Este	260	52
10	Brake	Weser	68	51
11	Nordenham	Weser	51	49
12	Bereich Nord	Zwischenahner Meer	150	48
13	Grauerort	Elbe	110	45
14	Nähe Winzl.Grenzgr.	Steinhuder Meer	99	42
15	Hajen	Weser	150	40
16	Verden	Aller	270	37
17	Reithörne	Hunte	170	33
18	Büntelsweg	Knockster Tief	8,0	30
19	Groß Schwülper	Oker	<1	30
20	Geesthacht	Elbe	24	27
21	Cuxhaven	Elbe	18	25
22	Probsteiburg	Oker	10	19
23	Oldersum	Fehntjer Tief	<1	18
24	Weißes Moor/Westerb.	Elbe-Seitenkanal	19	16
25	Leer	Leda	6,0	14

Zudem ist Tab. 4.3.1.2 zu entnehmen, dass zwischen den 1996 und 2000 untersuchten Messstellen teilweise sehr große Konzentrationsunterschiede auftreten. In einigen Fällen konnte eine deutliche Abnahme der TBT-Gehalte innerhalb dieses Zeitraumes beobachtet werden. Als Beispiel sei die Aller bei Verden genannt. Die aus einem Hafen entnommenen Sedimentproben waren 1996 noch mit 270 $\mu\text{g Sn/kg TS}$, im Jahr 2000 mit lediglich mit 37 $\mu\text{g Sn/kg TS}$ belastet. Teilweise konnte auch eine deutliche Zunahme der TBT-Gehalte registriert werden. Hier ist das Steinhuder Meer zu nennen. An der Messstelle Steinhude (Nr. 4) stieg die TBT-Belastung im Sediment von 52 auf 180 $\mu\text{g Sn/kg TS}$.

Es läßt sich zusammenfassen, dass auf der Basis von Sedimentuntersuchungen im Binnenbereich eine verlässliche Trenderaussage nur sehr schwer möglich ist (STEFFEN 2001b).

Das Verhältnis der Butylzinnverbindungen MBT, DBT und TBT zueinander ist in Abb. 4.3.1.2 grafisch dargestellt. Exemplarisch sind die normierten Anteile der aus den Häfen des

Zwischenahner Meeres resultierenden Ergebnisse dem arithmetischen Mittel der übrigen untersuchten Messstellen gegenübergestellt.

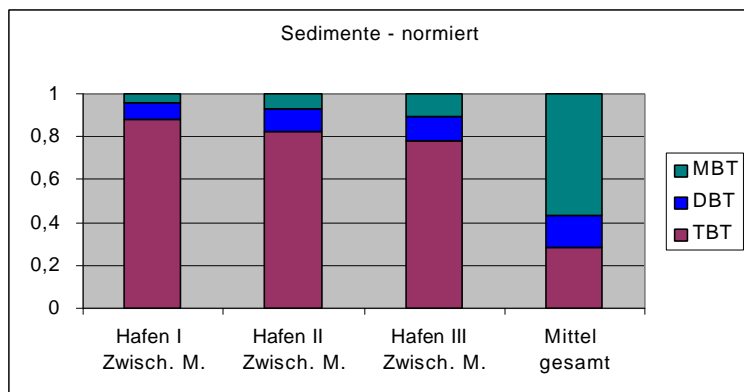


Abb. 4.3.1.2: Verteilung der Butylzinnspezies MBT, DBT und TBT (normiert) in Sedimenten des Zwischenahner Meeres (Häfen) und im Vergleich zu den gesamten übrigen Messstellen (arithmetisches Mittel) des Jahres 2000

Während in den Sedimenten der Häfen des Zwischenahner Meeres TBT absolut dominierend war (Normierungsfaktor um 0,8), ergibt sich bei den übrigen untersuchten Messstellen im Mittel ein anderes Bild: Die Dominanz geht hierbei von MBT (Normierungsfaktor von etwa 0,6) aus, gefolgt von TBT und DBT.

4.3.2 Sedimentuntersuchungen im Küstenbereich

4.3.2.1 Triphenylzinn

In den Abb. 4.3.2.1.1 und 4.3.2.1.2 sind die in den Jahren 1997 und 2000 analysierten TPT-Gehalte grafisch dargestellt.

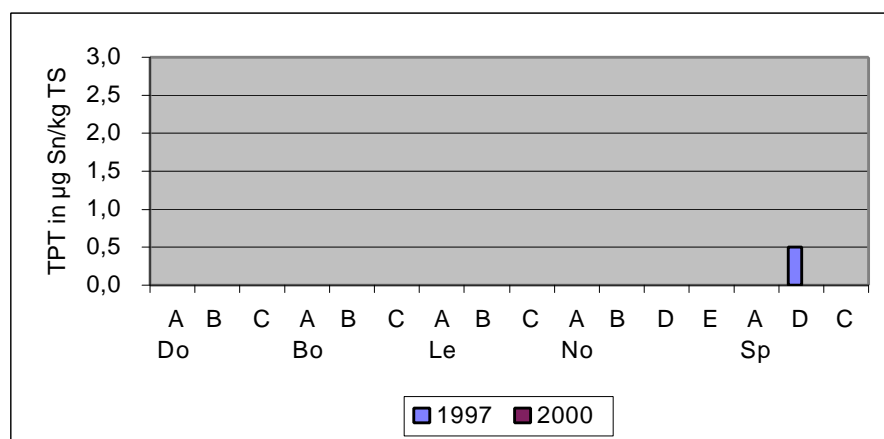


Abb. 4.3.2.1.1: TPT-Gehalte [$\mu\text{g Sn/kg TS}$] in Sedimenten der Untersuchungsprofile Gebiet 1: Dollart (Do), Borkum (Bo), Leybucht (Le), Norderney (No) und Spiekeroog (Sp) der Jahre 1997 und 2000

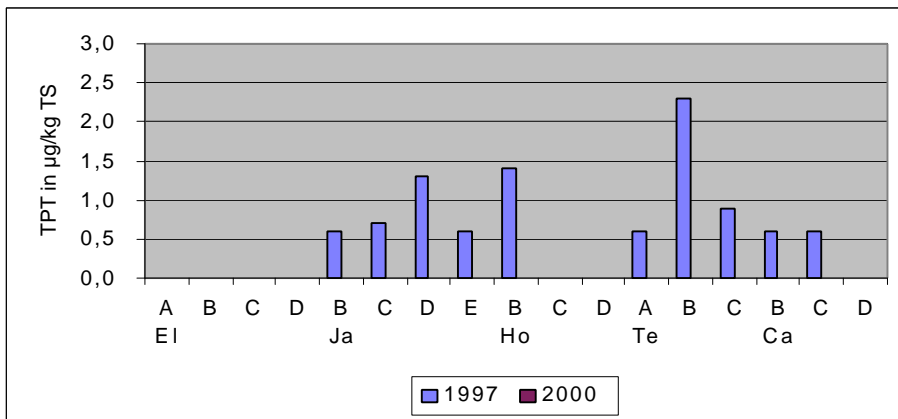


Abb. 4.3.2.1.2: TPT-Gehalte [$\mu\text{g Sn/kg TS}$] in Sedimenten der Untersuchungsprofile Gebiet 2: Elisabeth-Groden (El), Jadebusen (Ja), Hoher Weg (Ho), Tettens/Weser (Te) und Cappel (Ca) der Jahre 1997 und 2000

Auffallend bei diesen Befunden ist, dass im Untersuchungsjahr 1997 TPT in den weiter östlich gelegenen Gebieten des niedersächsischen Wattenmeeres, nämlich im Jadebusen (max. $1,3 \mu\text{g Sn/kg TS}$), Hohen Weg (max. $1,4 \mu\text{g Sn/kg TS}$), Tettens/Weser (max. $2,3 \mu\text{g Sn/kg TS}$) und Cappel ($0,6 \mu\text{g Sn/kg TS}$), ermittelt werden konnte. Dagegen war TPT in keiner der im Jahr 2000 entnommenen Sedimentproben mehr nachweisbar.

4.3.2.2 Butylzinnverbindungen

Die im Untersuchungsjahr 1997 erhobenen Sedimentdaten sind für das TBT in Abb. 4.3.2.2.1 grafisch dargestellt. Dabei ist für jedes Untersuchungsprofil der maximal ermittelte TBT-Gehalt aufgeführt. Zusätzlich sind die 1996 im Rahmen des GÜN-Messprogrammes erhobenen TBT-Gehalte von Cuxhaven/Elbe, Nordenham/Weser und Gandersum/Ems in die Betrachtung eingeflossen.

Dieser Abbildung ist zu entnehmen, dass die höchsten TBT-Gehalte immer in Bereichen festgestellt worden sind, in denen intensiv Schifffahrt betrieben wird, nämlich in der Weser, Elbe, Ems und im Jadebusen. Dagegen wiesen die zwischen den ostfriesischen Inseln und dem Festland gelegenen Bereiche von Borkum bis Elisabeth-Groden geringere TBT-Gehalte im Sediment auf.

In den Abb. 4.3.2.2.2 und 4.3.2.2.3 sind die in den Jahren 1997 und 2000 ermittelten TBT-Gehalte für die einzelnen Untersuchungsprofile grafisch dargestellt. Die in den einzelnen Jahren je Untersuchungsprofil maximal gemessenen TBT-Gehalte können der Tab. 4.3.2.2 entnommen werden.

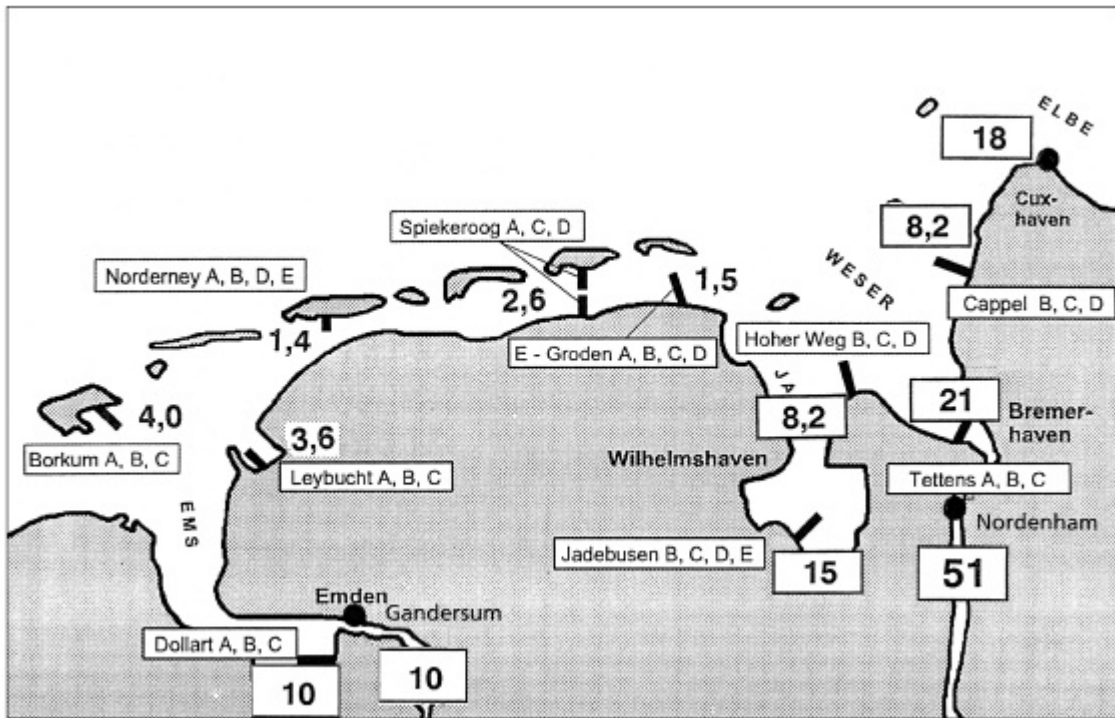


Abb. 4.3.2.2.1: Die 1997 im niedersächsischen Küstenbereich je Untersuchungsprofil ermittelten maximalen TBT-Gehalte [$\mu\text{g Sn/kg TS}$]

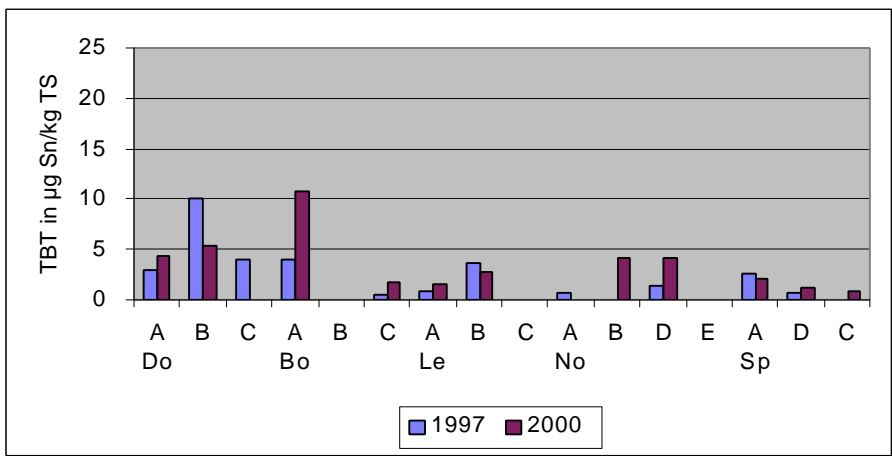


Abb. 4.3.2.2.2: TBT-Gehalte [$\mu\text{g Sn/kg TS}$] in Sedimenten der Untersuchungsprofile Gebiet 1: Dollart (Do), Borkum (Bo), Leybucht (Le), Norderney (No) und Spiekeroog (Sp) der Jahre 1997 und 2000

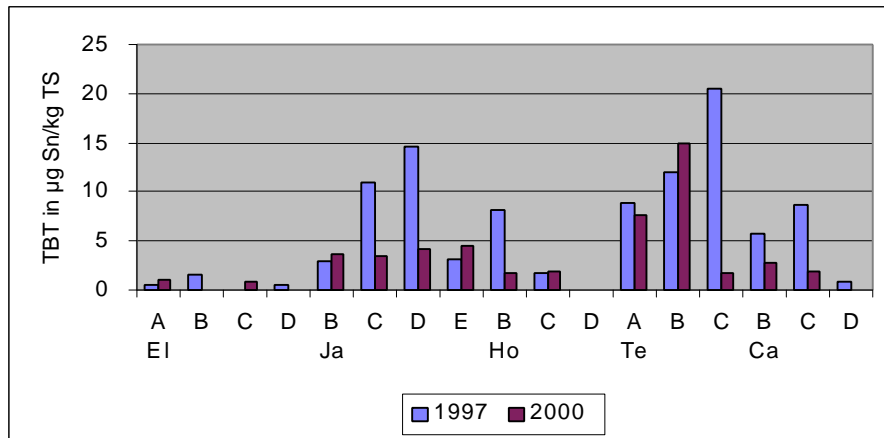


Abb. 4.3.2.2.3: TBT-Gehalte [$\mu\text{g Sn/kg TS}$] in Sedimenten der Untersuchungsprofile Gebiet 2: Elisabeth-Groden (El), Jadebusen (Ja), Hoher Weg (Ho), Tettens/Weser (Te) und Cappel (Ca) der Jahre 1997 und 2000

Tab. 4.3.2.2: Die in den Jahren 1997 und 2000 je Untersuchungsprofil im arithmetischen Mittel und maximal in Sedimenten gemessenen TBT-Gehalte [$\mu\text{g Sn/kg TS}$]

Jahr / Untersuchungsprofil	1997 Mittel	2000 Mittel	Differenz Mittel	1997 Max.	2000 Max.	Differenz Max.
Dollart	5,7	3,4	- 2,3	10	5,4	- 4,6
Borkum	1,6	7,9	+ 6,3	4,0	10,7	+ 6,7
Leybucht	1,6	2,2	+ 0,6	3,6	2,8	- 0,8
Norderney	0,7	2,4	+ 1,7	1,4	4,2	+ 2,8
Spiekeroog	1,2	1,4	+ 0,2	2,6	2,1	- 0,5
Elisabeth-Groden	0,7	0,8	+ 0,1	1,5	1,1	- 0,4
Jadebusen	7,9	4,2	- 3,7	15	4,6	- 10,4
Hoher Weg	3,4	1,4	- 2,0	8,2	1,9	- 6,3
Tettens/Weser	14	8,1	- 5,9	21	15	- 6,0
Cappel	5,1	1,7	- 3,4	8,2	2,7	- 5,5

Aus diesen Darstellungen geht hervor, dass einerseits im Bereich von Norderney und insbesondere Borkum ein gewisser Anstieg, andererseits in den Gebieten von Hoher Weg, Tettens/Weser, Cappel und insbesondere im Jadebusen ein Rückgang der Belastung der Sedimente mit TBT zu verzeichnen war. Bei der Interpretation dieser Befunde muss jedoch berücksichtigt werden, dass sich die ermittelten Gehalte auf einem relativ geringen Konzentrationsniveau bewegen.

4.4 Makrozoobenthos

4.4.1 Triphenylzinn

In Abb. 4.4.1.1 sind die in den verschiedenen Organismen ermittelten Triphenylgehalte grafisch dargestellt, die Analysenbefunde können der Tab. 4.4.1.1 entnommen werden. Diese Befunde sind entsprechend dem unterschiedlichen Ernährungstypus der Makrozoobenthosorganismen geordnet worden.

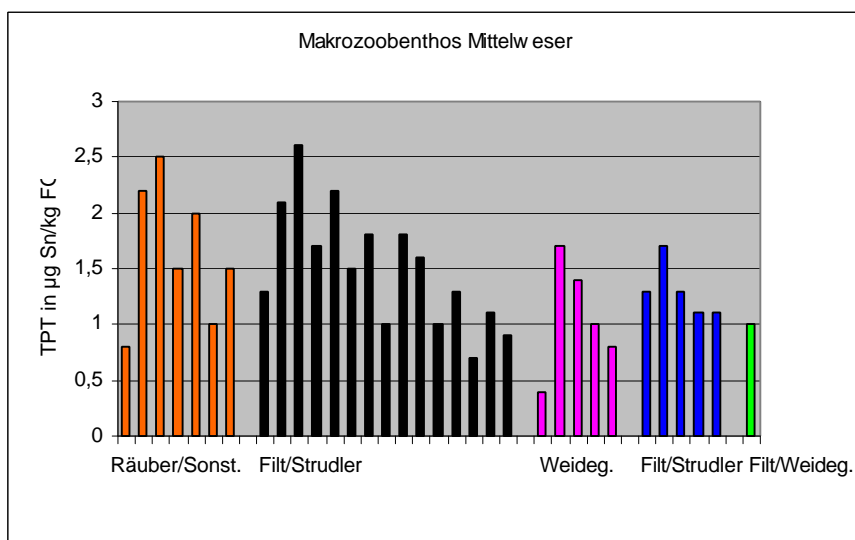


Abb. 4.4.1.1: TPT-Gehalte [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] in Makrozoobenthosorganismen der Mittelweser des Jahres 2000

Tab. 4.4.1.1: TPT-Gehalte [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] in Makrozoobenthosorganismen der Mittelweser des Jahres 2000 (nach ihrem Ernährungstypus geordnet)

Organismus	Ernährungstyp	Ordnung/ Klasse	TPT
<i>Dikerogammarus villosus</i>	Räuber/Sonstiges	Crustacea	0,8
<i>Dikerogammarus villosus</i>	Räuber/Sonstiges	Crustacea	2,2
<i>Erpobdella spp.</i>	Räuber/Sonstiges	Hirudinea	2,5
<i>Dikerogammarus villosus</i>	Räuber/Sonstiges	Crustacea	1,5
<i>Gammarus tigrinus</i> / <i>Dikerogammarus villosus</i>	Räuber/Sonstiges	Crustacea	2,0
<i>Dikerogammarus villosus</i>	Räuber/Sonstiges	Crustacea	1,0
<i>Dikerogammarus villosus</i>	Räuber/Sonstiges	Crustacea	1,5
<i>Dreissena polymorpha</i>	Filtrierer/Strudler	Mollusca	1,3
<i>Corbicula fluminea</i>	Filtrierer/Strudler	Mollusca	2,1
<i>Corbicula fluminea</i>	Filtrierer/Strudler	Mollusca	2,6
<i>Dreissena polymorpha</i>	Filtrierer/Strudler	Mollusca	1,7
<i>Corbicula fluminea</i>	Filtrierer/Strudler	Mollusca	2,2
<i>Corbicula fluminea</i>	Filtrierer/Strudler	Mollusca	1,5
<i>Dreissena polymorpha</i>	Filtrierer/Strudler	Mollusca	1,8

Tab. 4.4.1.1 (Fortsetzung)

Organismus	Ernährungstyp	Ordnung/ Klasse	TPT
Spongillidae	Filtrierer/Strudler	Spongillidae	1,0
<i>Dreissena polymorpha</i>	Filtrierer/Strudler	Mollusca	1,8
<i>Dreissena polymorpha</i>	Filtrierer/Strudler	Mollusca	1,6
<i>Corbicula fluminea</i>	Filtrierer/Strudler	Mollusca	1,0
<i>Dreissena polymorpha</i>	Filtrierer/Strudler	Mollusca	1,3
<i>Unio pictorum</i>	Filtrierer/Strudler	Mollusca	0,7
<i>Sphaerium corneum</i>	Filtrierer/Strudler	Mollusca	1,1
<i>Corbicula fluminea</i>	Filtrierer/Strudler	Mollusca	0,9
<i>Bithynia tentaculata</i>	Weidegänger	Mollusca	0,4
<i>Potamopyrgus antipodarum</i>	Weidegänger	Mollusca	1,7
<i>Potamopyrgus antipodarum</i>	Weidegänger	Mollusca	1,4
<i>Bithynia tentaculata</i>	Weidegänger	Mollusca	1,0
<i>Bithynia tentaculata</i>	Weidegänger	Mollusca	0,8
<i>Corophium curvispinum</i>	Filtrierer/Strudler	Crustacea	1,3
<i>Corophium spp.</i>	Filtrierer/Strudler	Crustacea	1,7
<i>Corophium curvispinum</i>	Filtrierer/Strudler	Crustacea	1,3
<i>Corophium curvispinum</i>	Filtrierer/Strudler	Crustacea	1,1
<i>Corophium curvispinum</i>	Filtrierer/Strudler	Crustacea	1,1
<i>Hydropsyche bulgaromanorum/contubernalis</i>	Filtrierer/Weidegänger	Trichoptera	1,0

Zunächst muss festgehalten werden, dass in sämtlichen untersuchten Makrozoobenthos-Organismen TPT nachgewiesen wurde. Die TPT-Gehalte schwankten zwischen 0,4 und 2,6 µg Sn/kg FG, so dass sie auf den ersten Blick betrachtet als relativ gering anzusehen sind. Berücksichtigt man jedoch, dass sich die angegebenen Gehalte auf das Frischgewicht (FG) beziehen, so ergibt sich im Vergleich zu den Schwebstoffen und Sedimenten, deren Gehalte auf die Trockensubstanz bezogen sind, ein etwas anderes Bild. Geht man bei den Makrozoobenthos-Organismen von einem mittleren Trockensubstanzanteil von 5 bzw 10 % aus (STÄB et al. 1996), so ergeben sich für die oben angegebenen Konzentrationsbereiche TPT-Gehalte, auf die Trockensubstanz umgerechnet, von 8 und 52 µg Sn/kg TS bzw. 4 und 26 µg Sn/kg TS.

Zudem wurden sämtliche Organismen zusätzlich auf ihren Gehalt an Di- und Monophenylzinn untersucht. In keiner der Proben konnte weder Di- noch Monophenylzinn nachgewiesen werden (< Bestimmungsgrenze von 0,1 bzw. 0,2 µg Sn/kg FG).

4.4.2 Butylzinnverbindungen

Die in den einzelnen Organismen ermittelten TBT-Gehalte können der Abb. 4.4.2.1 entnommen werden. In Tab. 4.4.2.1 sind die Analysenbefunde von TBT und dessen Metabolite DBT und MBT aufgeführt.

Die in den Makrozoobenthosorganismen analysierten TBT-Gehalte schwanken zwischen 0,1 und 2,5 µg Sn/kg FG. Im Gegensatz zum TPT konnten in sämtlichen Proben die Metabolite von TBT, nämlich DBT und MBT, in Konzentrationen von jeweils 0,2 bis 1,1 µg Sn/kg FG ermittelt werden.

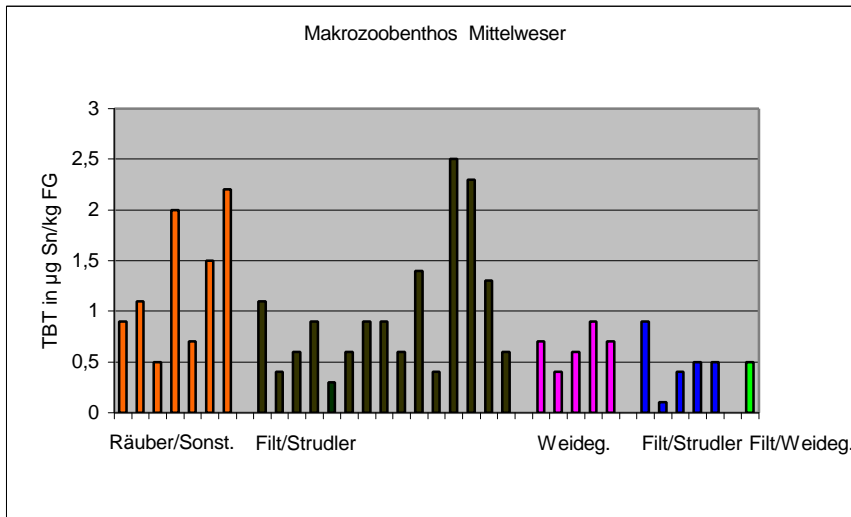


Abb. 4.4.2.1: TBT-Gehalte [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] in Makrozoobenthosorganismen der Mittelweser des Jahres 2000

Tab. 4.4.2.1: TBT-Gehalte und dessen Metabolite DBT und MBT [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] in Makrozoobenthosorganismen der Mittelweser (nach ihrem Ernährungstypus geordnet)

Organismus	Ernährungstyp	Ordnung/ Klasse	TBT	DBT	MBT
Dikerogammarus villosus	Räuber/Sonstiges	Crustacea	0,9	0,6	0,5
Dikerogammarus villosus	Räuber/Sonstiges	Crustacea	1,1	0,3	0,4
Erpobdella spp.	Räuber/Sonstiges	Hirudinea	0,5	0,5	0,3
Dikerogammarus villosus	Räuber/Sonstiges	Crustacea	2,0	0,3	0,3
Gammarus tigrinus / Dikerogammarus villosus	Räuber/Sonstiges	Crustacea	0,7	0,4	0,3
Dikerogammarus villosus	Räuber/Sonstiges	Crustacea	2,2	0,5	0,3
Dikerogammarus villosus	Räuber/Sonstiges	Crustacea	1,5	0,5	0,5
Dreissena polymorpha	Filtrierer/Strudler	Mollusca	1,1	0,5	1,1
Corbicula fluminea	Filtrierer/Strudler	Mollusca	0,4	0,8	0,8
Corbicula fluminea	Filtrierer/Strudler	Mollusca	0,6	0,9	0,6
Dreissena polymorpha	Filtrierer/Strudler	Mollusca	0,9	0,6	0,5
Corbicula fluminea	Filtrierer/Strudler	Mollusca	0,3	1,1	0,5
Corbicula fluminea	Filtrierer/Strudler	Mollusca	0,6	0,6	0,3
Dreissena polymorpha	Filtrierer/Strudler	Mollusca	0,9	0,4	0,3
Spongillidae	Filtrierer/Strudler	Spongillidae	0,9	0,6	0,8
Dreissena polymorpha	Filtrierer/Strudler	Mollusca	0,6	0,3	0,4
Dreissena polymorpha	Filtrierer/Strudler	Mollusca	1,4	0,4	0,6
Corbicula fluminea	Filtrierer/Strudler	Mollusca	0,4	0,8	0,4
Dreissena polymorpha	Filtrierer/Strudler	Mollusca	2,5	0,4	0,7
Unio pictorum	Filtrierer/Strudler	Mollusca	2,3	0,8	0,3
Sphaerium corneum	Filtrierer/Strudler	Mollusca	1,3	0,4	0,3
Corbicula fluminea	Filtrierer/Strudler	Mollusca	0,6	0,7	0,6
Bithynia tentaculata	Weidegänger	Mollusca	0,7	0,5	0,4
Potamopyrgus antipodarum	Weidegänger	Mollusca	0,4	0,5	0,5
Potamopyrgus antipodarum	Weidegänger	Mollusca	0,6	0,6	0,5
Bithynia tentaculata	Weidegänger	Mollusca	0,9	0,5	0,5

Tab. 4.4.2.1 (Fortsetzung)

Organismus	Ernährungstyp	Ordnung/ Klasse	TBT	DBT	MBT
<i>Bithynia tentaculata</i>	Weidegänger	Mollusca	0,7	0,5	0,4
<i>Corophium curvispinum</i>	Filtrierer/Strudler	Crustacea	0,9	0,6	0,5
<i>Corophium</i> spp.	Filtrierer/Strudler	Crustacea	0,1	0,2	0,2
<i>Corophium curvispinum</i>	Filtrierer/Strudler	Crustacea	0,4	0,4	0,3
<i>Corophium curvispinum</i>	Filtrierer/Strudler	Crustacea	0,5	0,5	0,5
<i>Corophium curvispinum</i>	Filtrierer/Strudler	Crustacea	0,5	0,5	0,4
<i>Hydropsyche bulgaromanorum/</i> <i>Contubernalis</i>	Filtrierer/Weidegänger	Trichoptera	0,5	0,4	0,8

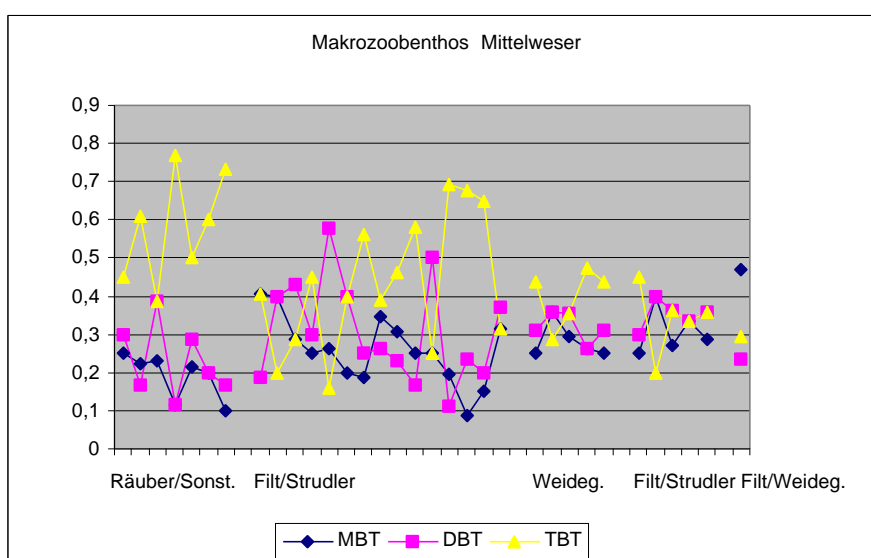


Abb. 4.4.2.2: Verteilung der Butylzinnspesies (normiert) im Makrozoobenthos der Mittelweser des Jahres 2000

Die Verteilung der einzelnen Butylzinnspesies MBT, DMT und TBT in den untersuchten Organismen kann der Abb. 4.4.2.2 entnommen werden. Um diese Grafik übersichtlicher zu gestalten, sind die einzelnen zu einem Organismen gehörenden Gehalte zuvor normiert worden (vgl. Kap. 4).

Diese Grafik 4.4.2.2 spiegelt ein differenziertes und inhomogenes Bild wider. TBT ist überwiegend dominierend, dass gilt insbesondere für die Gruppe der Räuber/Sonstiges (Krebse), während hinsichtlich des DBT und MBT sehr große Schwankungen zu konstatieren sind. Bei der Köcherfliegenlarve (*Hydropsyche bulgaromanorum*) beispielsweise machte MBT den höchsten Anteil der Butylzinnspesies mit 0,47 aus, gefolgt von TBT (0,24) und schließlich DBT mit einem Anteil von 0,24. Die in den Makrozoobenthosorganismen registrierten Butylzinnverteilungsmuster unterscheiden sich somit von denen der Matrix Wasser, Schwebstoff und Sediment, bei denen durchweg MBT dominant war.

4.5 Fische

Im Folgenden werden die untersuchten Fischarten beschrieben. Die Ausführungen sind ein Auszug der Publikation „Süßwasserfische in Niedersachsen“ (GAUMERT & KÄMMEREIT 1993) bzw. (VOGT 1971).

Rotauge (oder Plötze) (*Rutilus rutilus*)

Das Rotauge gehört zu den am weitesten verbreiteten Cypriniden. Es lebt gesellig sowohl in fließenden wie auch in stehenden Gewässern und hält sich dort meist in der Uferregion auf. Als Nahrung werden Plankton, Kleintiere und Pflanzen aufgenommen. Das Rotauge laicht in der Zeit von April bis Mai an Pflanzen im Bereich der seichten Uferzone ab. Hinsichtlich der Ansprüche an die Wasserqualität ist diese Art relativ anspruchslos.

Größe: bis über 30 cm Länge und 250 g Gewicht.

Barsch (*Perca fluviatilis*)

Der Barsch lebt in den meisten stehenden und fließenden Gewässern; er geht auch in das Brackwasser. Bevorzugt werden Bereiche geringer Strömung sowie festes Substrat. In der Jugend bildet er Schwärme und lebt von Kleintieren, mit zunehmendem Alter wird er zum räuberischen Einzelgänger. In stehenden Gewässern kann infolge eines nicht ausgewogenen Fischbestandes Langsamwüchsigkeit auftreten. Der Barsch laicht im Frühjahr im flachen Uferbereich an Wasserpflanzen ab.

Größe: bis 40 cm Länge und 1,5 kg Gewicht ; durchschnittlich aber bis 25 cm Länge und 250 g Gewicht.

Aal (*Anguilla anguilla*)

Der Aal lebt als katadromer (als zum Laichen ins Meer ziehender) Wanderfisch in allen stehenden und fließenden Gewässern, so weit der Aufstieg der Jungaale von der Küste her nicht durch unpassierbare Wehre o.ä. unterbunden wird. Nach etwa 7 bis 9 Jahren im Süßwasser, wo er sich von Wirbellosen oder auch räuberisch ernährt und verborgen lebt, beginnt die Umwandlung zum Blankaal, der dann wieder ins Meer abwandert und zum Laichen in die Sargasso-See zieht. Während der Winterzeit vergräbt sich der Aal im Schlamm der Gewässer und hält Winterruhe. An die Wasserqualität werden nicht allzu große Ansprüche gestellt. Er dringt teilweise auch bis in kleine Forellenbäche vor, in denen er als Laich- und Bruträuber tätig sein kann. Schon früher ein bedeutendes Fangobjekt der Fischerei, ist der Aal heute zum „Brotfisch“ der Fluß- und Seenfischerei geworden, der auch bei den Sportfischern zu den wichtigsten Arten zählt.

Größe: bis 150 cm Länge und 6 kg Gewicht.

Brassen (*Abramis brama*)

Der Brassen lebt vorzugsweise in größeren stehenden und fließenden („Brassenregion“) Gewässern. Er ernährt sich in der Jugend von Zooplankton und geht danach zu Bodennahrung über. Mangelt es daran, bildet auch weiterhin Plankton die Hauptnahrung mit der Folge eines geringeren Wachstums. Im Mai bis Juni laicht der Brassen an flachen, krautbewachsenen Uferstellen ab.

Größe: bis 75 cm Länge und 6 kg Gewicht; durchschnittlich jedoch bis 40 cm Länge und 3 kg Gewicht.

Hecht (*Esox lucius*)

Der Hecht lebt als Standfisch in stehenden Gewässern sowie Fließgewässern der Barben-, Brassen- und Kaulbarsch-Flunderregion insbesondere in pflanzenreichen Uferzonen. Schon nach dem ersten Jugendstadium wird er zum Raubfisch und ernährt sich dann vor allem von

Weißfischen, in der Forellenregion aber auch von Forellenbrut und –setzlingen. Zum Abbläichen im zeitigen Frühjahr geht er in seichte, verkrautete Uferbereiche oder zieht in Gräben und auf überschwemmte Wiesen, wo die klebrigen Eier an Wasserpflanzen und an Grashalmen abgelegt werden.

Größe: bis 150 cm Länge und 35 kg Gewicht.

4.5.1 Triphenylzinn

Die jährweise statistisch zusammengefassten Untersuchungsergebnisse für TPT und deren Metabolite sind für die einzelnen Untersuchungsgebiete in Anhang 7.1.2 aufgeführt.

4.5.1.1 TPT-Befunde des Untersuchungsjahres 1998

Die arithmetischen Mittelwerte der in den unterschiedlichen Fischarten gemessenen TPT-Gehalte sind sowohl für die Muskulatur als auch Leber für die Untersuchungsgebiete Aller/Verden, Zwischenahner Meer und die Weser bei Drakenburg und Hajen in den Abb. 4.5.1.1.1 bis 4.5.1.1.4 grafisch dargestellt. Der Tab. 4.5.1.1 können die statistisch zusammengefassten TPT-Analysendaten (arithmetische Mittelwerte mit Standardabweichung), sowie die Länge der untersuchten Fische, mit ihren Standardabweichungen entnommen werden.

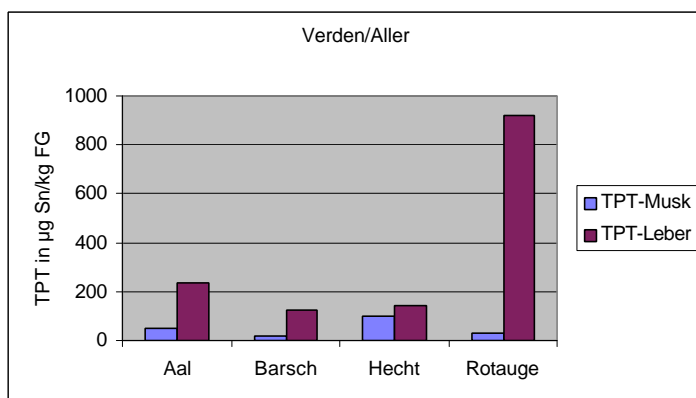


Abb. 4.5.1.1.1: TPT-Gehalte (arithmetische Mittelwerte) in Fischen 1998: Verden/Aller [$\mu\text{g Sn/kg FG}$]

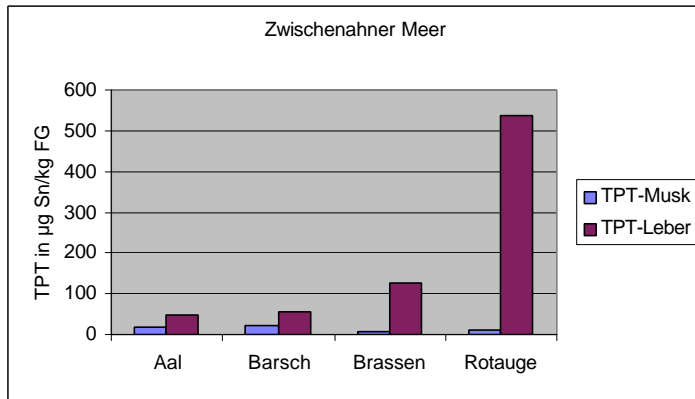


Abb. 4.5.1.1.2: TPT-Gehalte (arithmetische Mittelwerte) in Fischen 1998: Zwischenahner Meer [$\mu\text{g Sn/kg FG}$]

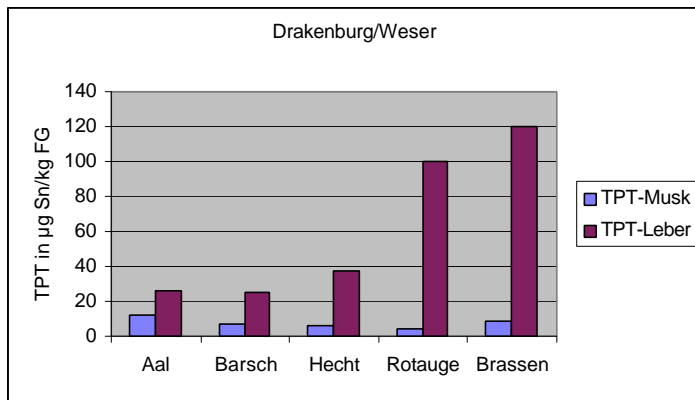


Abb. 4.5.1.1.3: TPT-Gehalte (arithmetische Mittelwerte) in Fischen 1998: Drakenburg/Weser [$\mu\text{g Sn/kg FG}$]

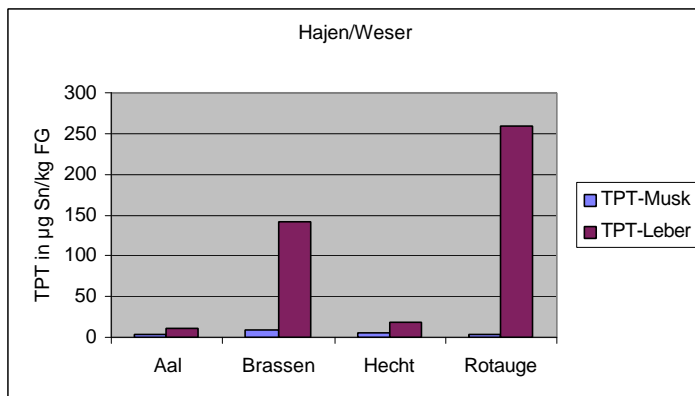


Abb. 4.5.1.1.4: TPT-Gehalte (arithmetische Mittelwerte) in Fischen 1998: Hagen/Weser [$\mu\text{g Sn/kg FG}$]

Tab. 4.5.1.1: Statistisch zusammengefasste TPT-Befunde [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] der im Jahr 1998 durchgeführten Fischuntersuchungen (teilweise Mischprobe, da zu wenig Substanz für Einzeluntersuchung)

Fanggebiet	Fischart	Anzahl Proben	Länge d. Fische [cm]	TPT-Gehalt [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] Muskulatur Mittel / Max.	TPT-Gehalt [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] Leber Mittel / Max.
Verden/Aller	Rotauge	10	20 \pm 3,5	30 \pm 45 / 149	920 / 920
	Barsch	8	33 \pm 6,7	17 \pm 7,1 / 33	120 \pm 100 / 380
	Hecht	3	37 \pm 5,9	98 \pm 32 / 140	140 / 140
	Aal	4	52 \pm 4,6	48 \pm 36 / 90	240 \pm 190 / 500
Zwischenahner Meer	Rotauge	5	21,5 \pm 1,7	11 \pm 5,1 / 20	540 \pm 280 / 1.050
	Barsch	4	30 \pm 1,8	24 \pm 2,7 / 27	56 \pm 3,1 / 61
	Aal	6	47,5 \pm 8,3	20 \pm 8,5 / 37	47 \pm 13 / 67
	Brassen	10	34,5 \pm 2,3	8,3 \pm 1,2 / 10	130 \pm 35 / 170
Drakenburg/Weser	Rotauge	10	23 \pm 1,3	4,0 \pm 1,2 / 5,7	100 / 100
	Barsch	10	17 \pm 1,1	7,1 \pm 1,8 / 10,2	25 / 25
	Hecht	3	36,5 \pm 0,4	5,7 \pm 1,3 / 6,8	37 \pm 9,5 / 50
	Aal	11	50 \pm 6,8	12 \pm 14 / 54	26 \pm 9,4 / 40
Hajen/Weser	Brassen	5	30,5 \pm 1,0	8,6 \pm 1,0 / 9,5	120 \pm 37 / 180
	Rotauge	10	28,5 \pm 2,7	4,5 \pm 2,0 / 7,6	260 \pm 180 / 720
	Hecht	2	36,5 \pm 1,5	5,3 \pm 1,3 / 6,7	19 \pm 2,0 / 21
	Aal	10	50 \pm 4,5	3,3 \pm 1,4 / 7,0	11 \pm 7,3 / 30
	Brassen	2	36,5 \pm 1,5	8,7 \pm 1,5 / 10,2	140 \pm 42 / 180

Aus diesen Grafiken und den Zahlen der Tabelle geht hervor, dass die Lebern der untersuchten Fische durchweg höher mit TPT als die der Muskulaturen belastet waren (siehe Kap. 4.5.1.4). Die höchste TPT-Belastung wurde in jedem der betrachteten Gebiete ausnahmslos in den Lebern der Rotaugen gemessen: In Verden/Aller der mit Abstand höchste mittlere TPT-Gehalt mit 920 $\mu\text{g Sn/kg FG}$, gefolgt vom Zwischenahner Meer mit 540 $\mu\text{g Sn/kg FG}$, der Weser in Hajen mit 260 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ und letztlich der Weser in Drakenburg mit 100 $\mu\text{g Sn/kg FG}$. Lediglich in Drakenburg waren die Lebern der Brassen im Mittel etwas höher mit TPT belastet (120 $\mu\text{g Sn/kg FG}$) als die der Rotaugen mit 100 $\mu\text{g Sn/kg FG}$. Der höchst gemessene Einzelwert, mit einem TPT-Gehalt von 1.050 $\mu\text{g Sn/kg FG}$, wurde in der Leber der Fischart Rotauge gemessen, gefangen aus dem Zwischenahner Meere.

Betrachtet man dagegen die TPT-Gehalte in der Muskulatur, so ergibt sich ein anderes Bild. Die höchsten TPT-Belastungen sind im Mittel nicht in den Rotaugen, sondern in den Hechten (mit 98 $\mu\text{g Sn/kg FG}$) und Aalen (mit 48 $\mu\text{g Sn/kg FG}$) der Aller /Verden analysiert worden. Bemerkenswert sind zudem die teilweise sehr großen Standardabweichungen. Obwohl das jeweils pro Fischart entnommene Probenkollektiv hinsichtlich ihrer Länge ein eher einheitliches Bild vermitteln, die Standardabweichungen relativ gering sind, treten bei den gemessenen TPT-Befunde deutlich größere Gehaltsschwankungen auf.

4.5.1.2 TPT-Befunde des Zwischenahner Meeres und der Weser bei Drakenburg von 1998 bis 2000

Von den Fanggebieten des Zwischenahner Meeres und der Weser/Drakenburg liegen jährliche Befunde aus den Jahren 1998 bis 2000 vor. Während 1998 zunächst eine möglichst umfassende Fischartenpalette erfaßt wurde, konzentrierten sich die Untersuchungen in den beiden Folgejahren auf die beiden Arten Rotauge und Barsch. Rotaugen hatten sich insgesamt betrachtet als relativ hoch belastet herausgestellt und Barsche konnten aufgrund ihrer weiten Verbreitung in allen untersuchten Gebieten gefangen werden. Darüber hinaus ist die Anzahl je untersuchter Fischart von ursprünglich 5 – 10 Stück auf etwa 30 (etwa 10 je unterschiedlicher Altersklasse) erhöht worden.

Die in den Jahren von 1998 bis 2000 in den Rotaugen und Barschen ermittelten TPT-Gehalte sind für das Zwischenahner Meer in den Abb. 4.5.1.2.1 und Abb. 4.5.1.2.2 und für die Weser/Drakenburg in den Abb. 4.5.1.2.3 und Abb. 4.5.1.2.4 grafisch dargestellt. Die statistisch zusammengefaßten Befunde können der Tab. 4.5.1.2 entnommen werden.

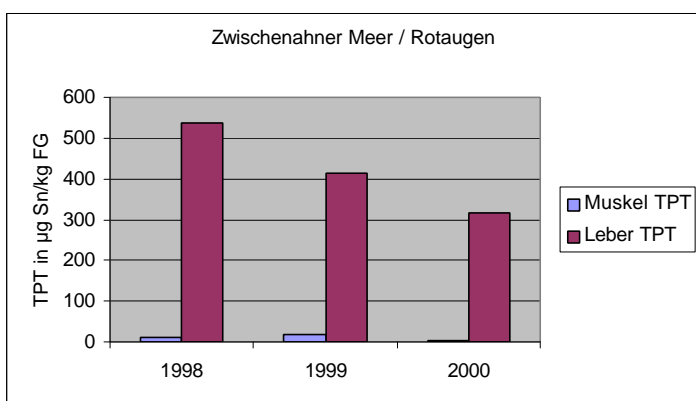


Abb. 4.5.1.2.1: TPT-Gehalte [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] (arithmetische Mittelwerte) in Rotaugen 1998 bis 2000: Zwischenahner Meer

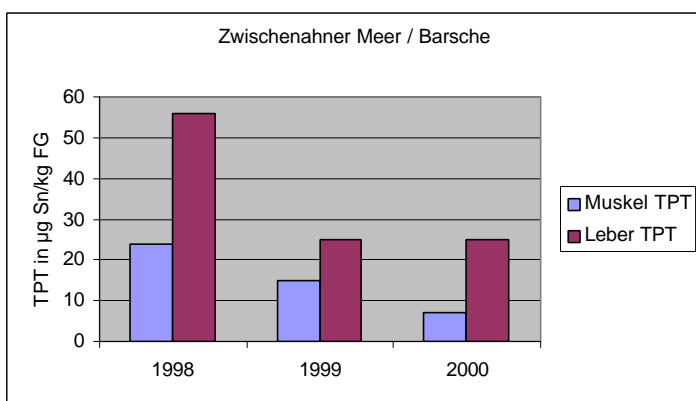


Abb. 4.5.1.2.2: TPT-Gehalte [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] (arithmetische Mittelwerte) in Barschen 1998 bis 2000: Zwischenahner Meer

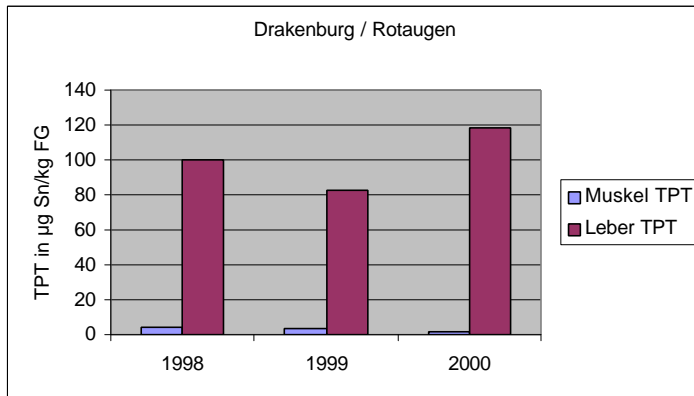


Abb. 4.5.1.2.3: TPT-Gehalte [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] (arithmetische Mittelwerte) in Rotaugen 1998 bis 2000: Weser/Drakenburg

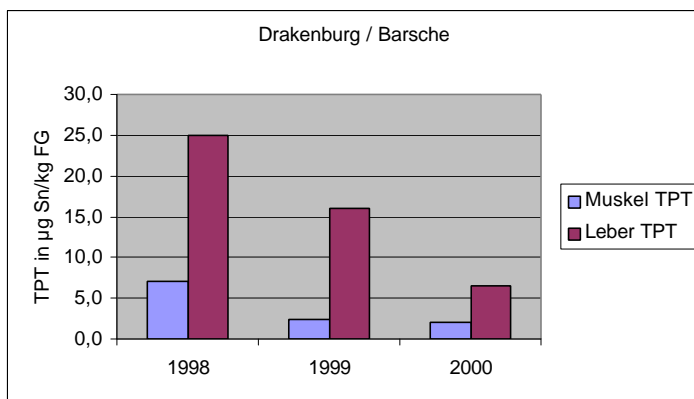


Abb. 4.5.1.2.4: TPT-Gehalte [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] (arithmetische Mittelwerte) in Barschen 1998 bis 2000: Weser/Drakenburg

Aus diesen Befunden geht hervor, dass beim Barsch über die Jahre 1998 zu 2000 eine Tendenz zu geringer werdenden TPT-Gehalten sowohl im Zwischenahner Meer als auch in der Weser vorhanden zu sein scheint. Eine ähnlicher Konzentrationsverlauf ist auch im Zwischenahner Meer hinsichtlich der Rotaugen zu beobachten. Lediglich in Drakenburg war bei den Rotaugen das TPT-Konzentrationsniveau relativ konstant geblieben.

Tab. 4.5.1.2: Statistisch zusammengefasste TPT-Befunde [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] der in den Jahren 1998 bis 2000 durchgeführten Fischuntersuchungen (teilweise Mischprobe, da zu wenig Substanz für Einzeluntersuchung)

Fanggebiet	Fischart	Jahr	Anzahl Proben	Länge d. Fische [cm]	TPT-Gehalt [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] Muskulatur	TPT-Gehalt [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] Leber
Zwischenahner Meer	Rotaugen	1998	5	$21,5 \pm 1,7$	$11 \pm 5,1$	540 ± 280
		1999	21	$19 \pm 2,1$	$19 \pm 7,3$	430 ± 160
		2000	34	$18 \pm 3,6$	$5,2 \pm 3,0$	320 ± 120
	Barsch	1998	4	$30 \pm 1,8$	$24 \pm 2,7$	$56 \pm 3,1$
		1999	22	$16,5 \pm 1,4$	$15 \pm 3,8$	$25 \pm 9,1$
		2000	14	$16 \pm 3,4$	$7,1 \pm 3,7$	25 ± 12
Drakenburg/Weser	Rotaugen	1998	10	$23 \pm 1,3$	$4,0 \pm 1,2$	100
		1999	22	$21 \pm 1,4$	$3,4 \pm 1,2$	82 ± 22
		2000	40	$20,5 \pm 6,4$	$2,1 \pm 1,5$	120 ± 64
	Barsch	1998	10	$17 \pm 1,1$	$7,1 \pm 1,8$	25
		1999	20	$16,5 \pm 3,2$	$2,5 \pm 1,3$	16 ± 13
		2000	19	$16 \pm 2,7$	$2,0 \pm 0,7$	$6,6 \pm 4,4$

4.5.1.3 TPT-Befunde der Referenzmessstellen Wollingster See und Granetalsperre

Um der Frage nachgehen zu können, wie die Belastungssituation der Fische und insbesondere der Rotaugen mit Organozinnverbindungen in besonders geschützten und somit im Allgemeinen betrachtet gering belasteten Gewässern ist, sind 1999 am Wollingster See (Naturschutzgebiet Nähe Bremervörde) und 2000 in der Granetalsperre (Trinkwasserreservoir des Harzes) weitere Untersuchungen durchgeführt worden. Beiden Gewässern ist gemein, dass auf ihnen keinerlei Schifffahrt betrieben werden darf und keine Abwassereinleitungen vorhanden sind. Hinzu kommt, dass der Wollingster See grundwassergespeist ist und über keinen Oberflächenwasserzufluss verfügt. Die in Rotaugen und Barsche der Referenzmessstellen Wollingster Sees und Granetalsperre ermittelten TPT-Gehalte (arithmetische Mittelwerte) sind in Abb. 4.5.1.3 aufgeführt.

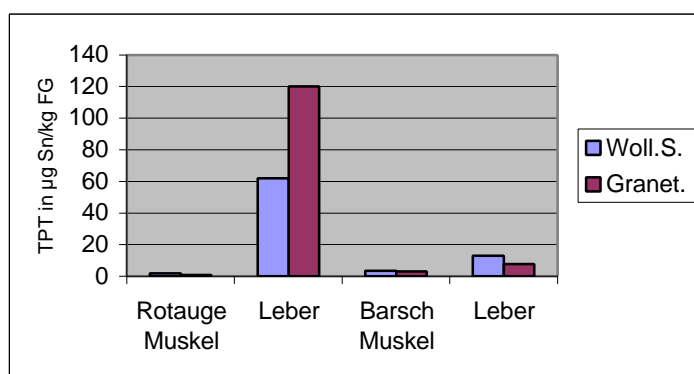


Abb. 4.5.1.3: TPT-Gehalte [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] in Rotaugen und Barschen (arithmetische Mittelwerte) 1999: Wollingster See und Granetalsperre

Überraschender Weise sind auch in diesen Gebieten deutlich erhöhte TPT-Gehalte in den Lebern der Rotaugen nachgewiesen worden: In der Granetalsperre bzw. im Wollingster See mit einem mittleren TPT-Gehalt von 120 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ (max. 250 $\mu\text{g Sn/kg FG}$) bzw. 62 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ (max. 92 $\mu\text{g Sn/kg FG}$). Die Muskulaturen der gefangenen Rotaugen waren dagegen im Mittel deutlich geringer (0,90 bzw. 1,8 $\mu\text{g Sn/kg FG}$) mit TPT belastet.

4.5.1.4 Verteilung von TPT auf Leber und Muskulatur der Fische

Die je Untersuchungsgebiet und Jahr errechneten arithmetischen Mittelwerte der TPT-Gehalte von Leber und Muskulatur sind für die einzelnen Fischarten in den Abb. 4.5.1.4.1 bis 4.5.1.4.5 als xy-Diagramm dargestellt.

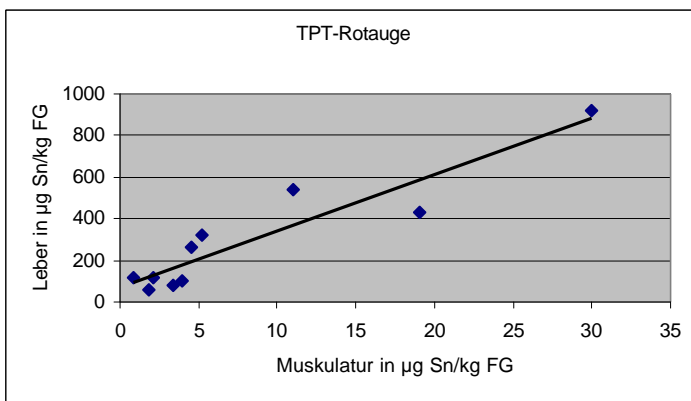


Abb. 4.5.1.4.1: Zusammenhang von TPT-Gehalten [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] (arithmetische Mittelwerte) in Leber und Muskulatur bei Rotaugen

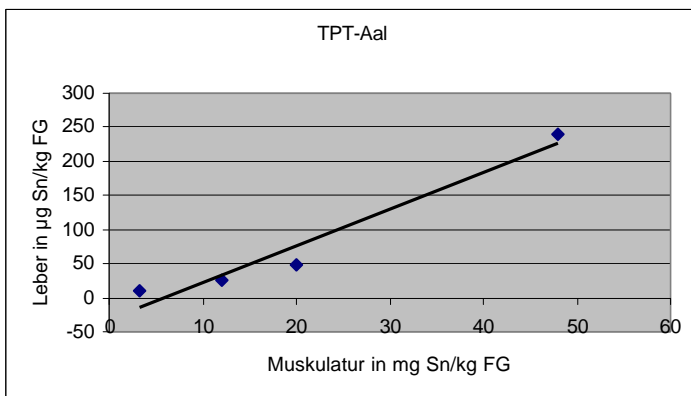


Abb. 4.5.1.4.2: Zusammenhang von TPT-Gehalten [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] (arithmetische Mittelwerte) in Leber und Muskulatur bei Aalen

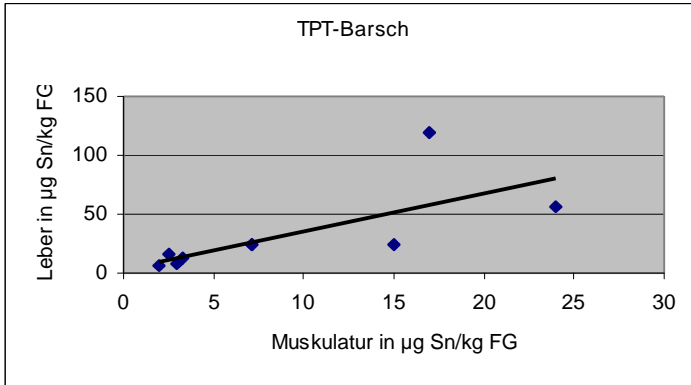


Abb. 4.5.1.4.3: Zusammenhang von TPT-Gehalten [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] (arithmetische Mittelwerte) in Leber und Muskulatur bei Barschen

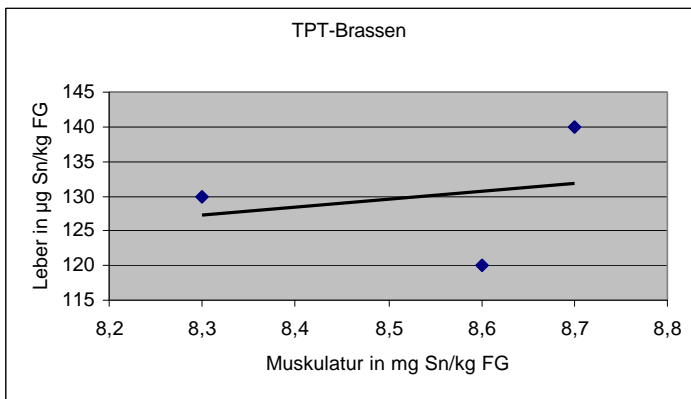


Abb. 4.5.1.4.4: : Zusammenhang von TPT-Gehalten [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] (arithmetische Mittelwerte) in Leber und Muskulatur bei Brassen

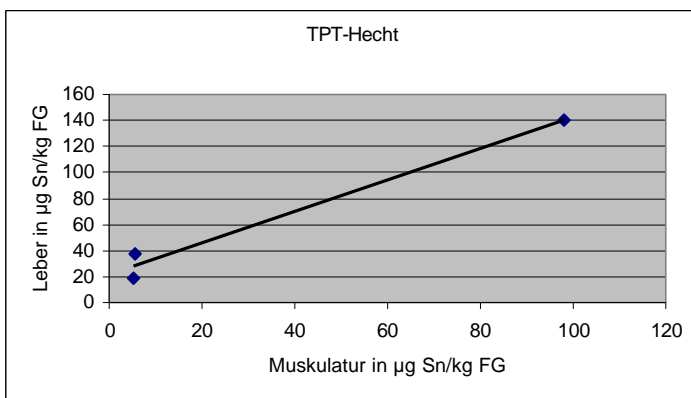


Abb. 4.5.1.4.5: : Zusammenhang von TPT-Gehalten [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] (arithmetische Mittelwerte) in Leber und Muskulatur bei Hechten

In Tab. 4.5.1.4 sind für jede betrachtete Fischart die statistischen Kenngrößen der durchgeführten linearen Regression, Bestimmtheitsmaß, Steigung und Achsenabschnitt, zusammengefaßt aufgeführt.

Tab. 4.5.1.4: Lineare Regression von TPT-Gehalten der Leber [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] zu denen der Muskulatur [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] (Leber = $a + b \cdot$ Muskulatur)

Fischart	Anzahl Wertepaare	Bestimmtheitsmaß	Achsenabschnitt (a)	Steigung (b)
Rotauge	10	0,869	73,8	27,1
Aal	4	0,951	- 31,3	5,39
Barsch	9	0,495	3,71	3,22
Brassen	3	0,058	31,5	11,5
Hecht	3	0,982	21,3	1,21

Aus diesen Darstellungen geht hervor, dass bei den Fischarten Hecht, Aal und Rotauge eine lineare Korrelation zwischen den TPT-Gehalten der Leber und Muskulatur besteht: Erhöhte Gehalte in der Leber haben auch erhöhte Gehalte in der Muskulatur zur Folge. Eine lineare Abhängigkeit ergab sich nicht beim Barsch (Bestimmtheitsmaß von lediglich 0,495), und bei der Brassen lagen die ermittelten Befunde dermaßen dicht beieinander (siehe Abb. 4.5.1.4.4), mit TPT-Gehalten in der Leber bzw. Muskulatur zwischen 120 – 140 bzw. 8,3 – 8,7 $\mu\text{g Sn/kg FG}$, dass eine Aussage hier nicht sinnvoll ist. Zudem ist zu berücksichtigen, dass für die Betrachtungen teilweise nur 3 bis 4 Wertepaare zur Verfügung standen, so dass diese Ergebnisse der linearen Regression eher als Tendaussagen zu verstehen sind. Beeindruckend bei der folgenden Betrachtung ist das Rotauge: Während beim Aal und Hecht die Steigung 5,39 und 1,21 beträgt, konnte bei der Rotauge eine von 27,1 errechnet werden. Diese Zahlen belegen, dass bei der Rotauge die Leber im Vergleich zur Muskulatur wesentlich stärker angereichert ist als bei den anderen Fischen. Bei einem TPT-Gehalt in der Muskulatur von beispielsweise 30 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ würde dies bedeuten, dass die Lebern der Aale mit etwa 130 $\mu\text{g Sn/kg FG}$, die des Hechtes mit 58 $\mu\text{g Sn/kg FG}$, die der Rotaugen jedoch mit einem Spitzengehalt von etwa 890 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ belastet wären. Die Leber des Hechtes wäre somit etwa 2 mal, die des Aales 4 mal und die des Rotauges etwa 30 mal so hoch belastet wie deren Muskulaturen.

4.5.1.5 TPT und Metabolite in Abhängigkeit von Fischart und Länge

Es stellt sich aufgrund der obigen Befunde die Frage, ob ältere Fische stärker mit TPT belastet sind als jüngere. Bei sämtlichen untersuchten Fische ist deren Länge mitbestimmt worden. Von der Länge der Fische kann aber nicht immer auf das Alter geschlossen werden, denn das Wachstum der Fische ist von verschiedenen Faktoren, u.a. vom Nahrungsangebot, abhängig. Im Folgenden werden Betrachtungen über die Abhängigkeit der in Lebern ermittelten TPT-Gehalte, nebst den Metaboliten DPT und MPT, zu der Länge der Fische angestellt. Im Jahr 2000 wurden zudem Altersuntersuchungen an allen untersuchten Fischen vorgenommen, so dass deren Abhängigkeit zur Fischlänge betrachtet werden kann (siehe Kap. 4.3).

Die Abhängigkeit der in den Lebern analysierten TPT-, DBT- und MPT-Gehalte zur dazugehörigen Fischlänge wird exemplarisch für den Aal (Drakenburg) und das Rotauge (Zwischenahner Meer) in den Abb. 4.5.1.5.1 und 4.5.1.5.4 dargestellt. Zudem wurde jeweils

eine Normierung der Phenylzinngelalte vorgenommen, die das Verhältnis dieser Substanzen untereinander widerspiegeln.

Drakenburg-Aal-Leber 1998

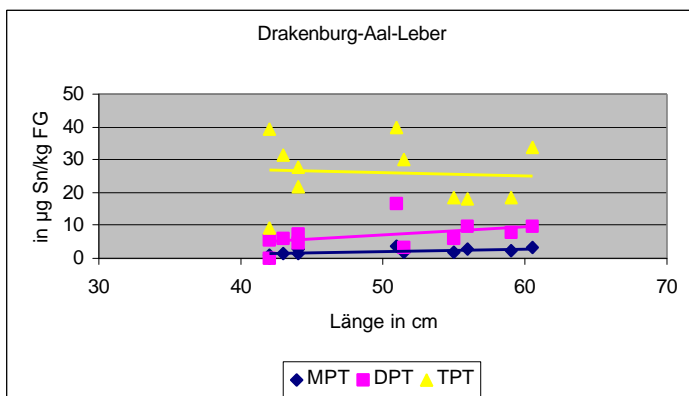


Abb. 4.5.1.5.1: Abhängigkeit der Lebergehalte von TPT, DPT und MPT [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] zur Länge der Aale, Drakenburg/Weser

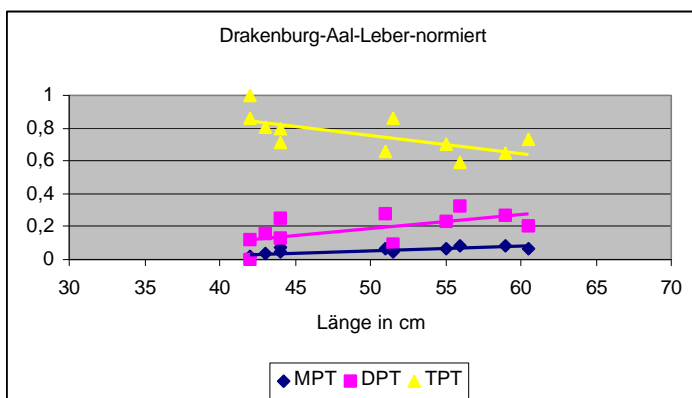


Abb. 4.5.1.5.2: Abhängigkeit der Gehalte (normiert) von TPT, DPT und MPT in der Leber zur Länge der Aale, Drakenburg/Weser

Zwischenahner Meer-Rotauge-Leber-2000

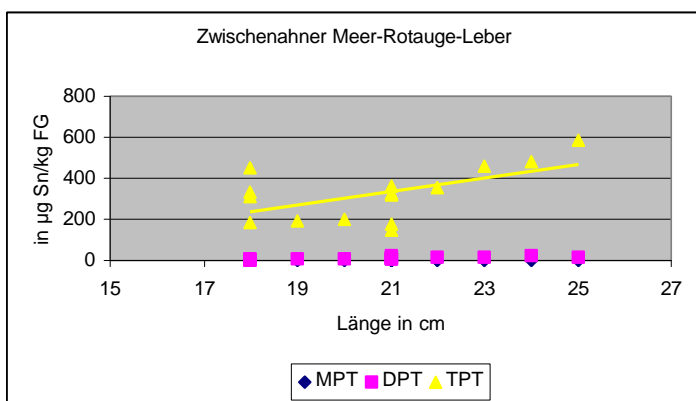


Abb. 4.5.1.5.3: Abhängigkeit der Gehalte von TPT, DPT und MPT [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] in der Leber zur Länge der Rotaugen, Zwischenahner Meer

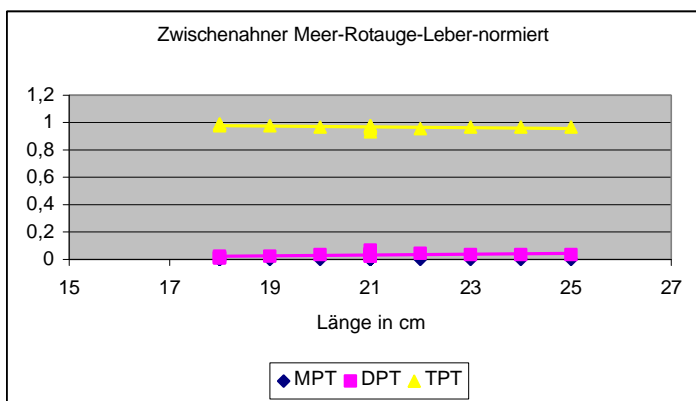


Abb. 4.5.1.5.4: Abhängigkeit der Gehalte (normiert) von TPT, DPT und MPT in der Leber zur Länge der Rotaugen, Zwischenahner Meer

Aus diesen Grafiken geht hervor, dass zwischen diesen beiden Fischarten beträchtliche Unterschiede bestehen.

Es zeigt sich, dass beim Aal die TPT-Gehalte in der Leber relativ konstant zur Körperlänge waren (Abb. 4.5.1.5.1). In der Leber des Aales konnten die Metaboliten DPT und MPT nachgewiesen werden, wenn auch in deutlich geringeren Gehalten als TPT. Aber auch die Gehalte dieser beiden Metaboliten sind von der Länge des Aales unbeeinflusst. Schaut man sich dagegen die normierten Gehalte an (Abb. 4.5.1.5.2), so wird deutlich, dass mit größer werdenden Länge der Aale sich das Verhältnis der Phenylzinnverbindungen verschiebt: Die TPT-Belastung nimmt relativ gesehen zu Gunsten der Metabolite DBT und MPT ab.

Dagegen zeichnet sich bei der Betrachtung der Rotaugen-Lebern ab, dass die TPT-Gehalte mit größer werdender Fischlänge ansteigen (Abb. 4.5.1.5.3). Besonders bemerkenswert ist zudem, dass in den Lebern der Rotaugen weder DPT noch MPT nachgewiesen werden konnte. Die Darstellung der normierten Phenylzinngehalte (Abb. 4.5.1.5.4) zeigt diese Zusammenhänge noch deutlicher auf: Im Hinblick auf die Belastung der Rotaugen-Lebern ist

TPT absolut dominierend, die Metabolite spielen auch unabhängig von der Länge der Fische keine Rolle.

4.5.2 Butylzinnverbindungen

Die jährweise statistisch zusammengefassten Untersuchungsergebnisse für TBT und dessen Metabolite sind für die einzelnen Untersuchungsgebiete in Anhang 7.1.3 aufgeführt.

4.5.2.1 TBT-Befunde des Untersuchungsjahres 1998

Die arithmetischen Mittelwerte der in den unterschiedlichen Fischarten gemessenen TBT-Gehalte sind sowohl für die Muskulatur als auch Leber für die Untersuchungsgebiete Aller/Verden, Zwischenahner Meer und die Weser bei Drakenburg und Hajen in den Abb. 4.5.2.1.1 bis 4.5.2.1.4 grafisch dargestellt.

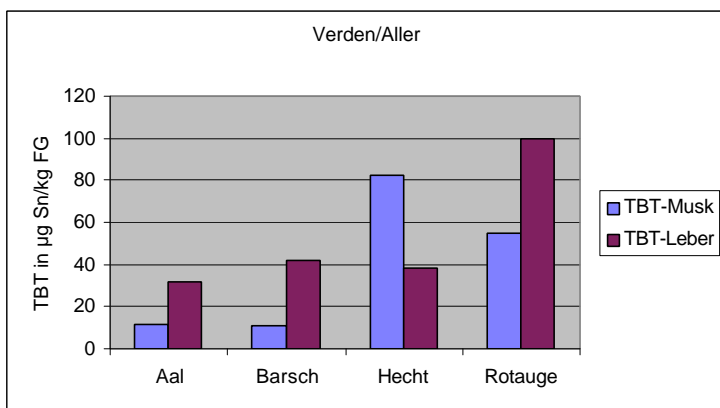


Abb. 4.5.2.1.1: TBT-Gehalte (arithmetische Mittelwerte) [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] in Muskulatur und Leber der untersuchten Fischarten 1998: Verden/Aller

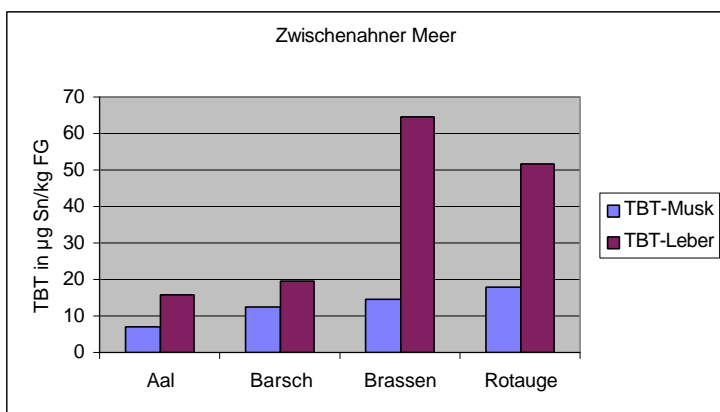


Abb. 4.5.2.1.2: TBT-Gehalte (arithmetische Mittelwerte) [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] in Muskulatur und Leber der untersuchten Fischarten 1998: Zwischenahner Meer

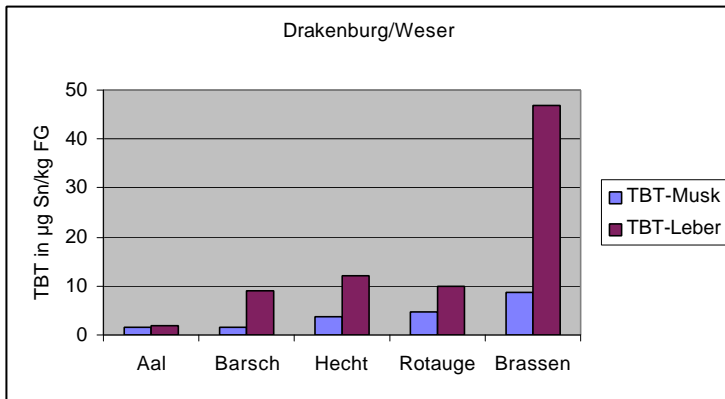


Abb. 4.5.2.1.3: TBT-Gehalte (arithmetische Mittelwerte) [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] in Muskulatur und Leber der untersuchten Fischarten 1998: Drakenburg/Weser

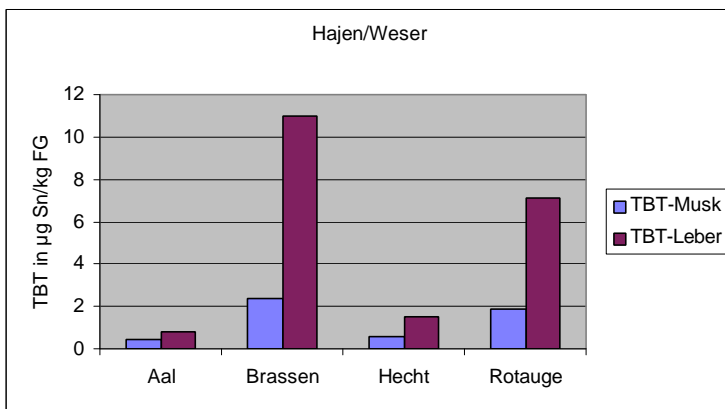


Abb. 4.5.2.1.4: TBT-Gehalte (arithmetische Mittelwerte) [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] in Muskulatur und Leber der untersuchten Fischarten 1998: Hajen/Weser

Aus diesen Daten geht hervor, dass die Lebern der untersuchten Fische durchweg höher als die Muskulatur mit TBT belastet waren. Die Ausnahme bilden die in Verden/Aller gefangenen Hechte. Während die Lebern der Hechte einen TBT-Gehalt von im Mittel $38 \mu\text{g Sn/kg FG}$ aufwiesen, waren die Muskulaturen mit $83 \mu\text{g Sn/kg FG}$ belastet.

Der höchste TBT-Gehalt konnte in den Lebern der aus der Aller/Verden stammenden Rotaugen, mit einer Konzentration von $100 \mu\text{g Sn/kg FG}$, gemessen werden. Die nächst höhere Belastung wurde in den Lebern von Brassen des Zwischenahner Meeres registriert (im Mittel $65 \mu\text{g Sn/kg FG}$). Besonders anzumerken ist, dass der Aal, der einen besonders hohen Fettgehalt aufweist, die relativ gesehen geringsten TBT-Gehalte aufwies. Die höchsten TBT-Gehalte in der Muskulatur wurden in aus der Aller/Verden stammenden Hechten ($83 \mu\text{g Sn/kg FG}$) und Rotaugen ($55 \mu\text{g Sn/kg FG}$) gemessen.

4.5.2.2 TBT-Befunde des Zwischenahner Meeres und der Weser bei Drakenburg von 1998 bis 2000

Die in den Jahren von 1998 bis 2000 in den Rotaugen und Barschen ermittelten TBT-Gehalte sind für das Zwischenahner Meer in den Abb. 4.5.2.2.1 und Abb. 4.5.2.2.2 und für die Weser/Drakenburg in den Abb. 4.5.2.2.3 und Abb. 4.5.2.2.4 grafisch dargestellt.

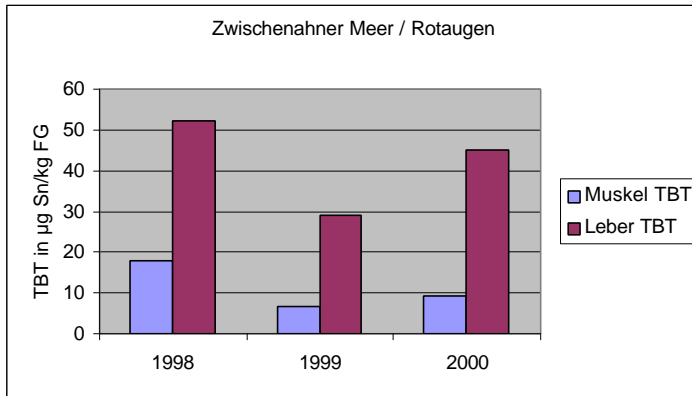


Abb. 4.5.2.2.1: TBT-Gehalte (arithmetische Mittelwerte) von 1998 bis 2000: Rotaugen im Zwischenahner Meer [$\mu\text{g Sn/kg FG}$]

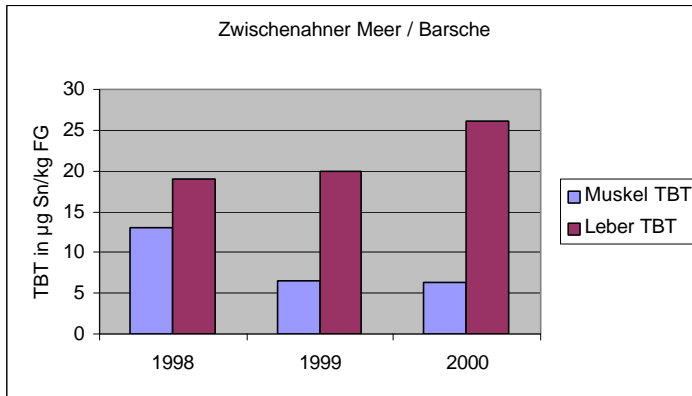


Abb. 4.5.2.2.2: TBT-Gehalte (arithmetische Mittelwerte) von 1998 bis 2000: Barsche im Zwischenahner Meer [$\mu\text{g Sn/kg FG}$]

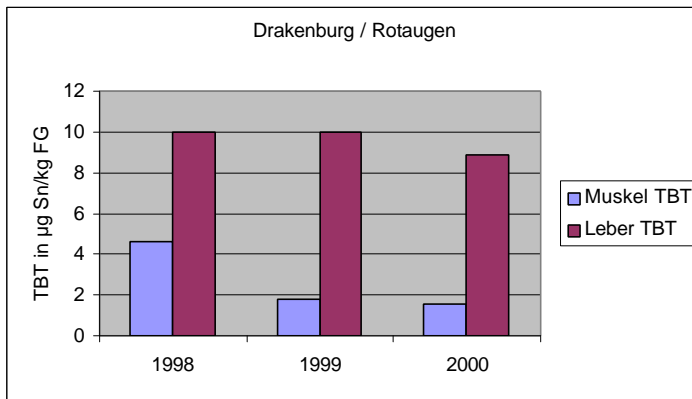


Abb. 4.5.2.2.3: TBT-Gehalte (arithmetische Mittelwerte) von 1998 bis 2000: Rotaugen in der Weser/Drakenburg [$\mu\text{g Sn/kg FG}$]

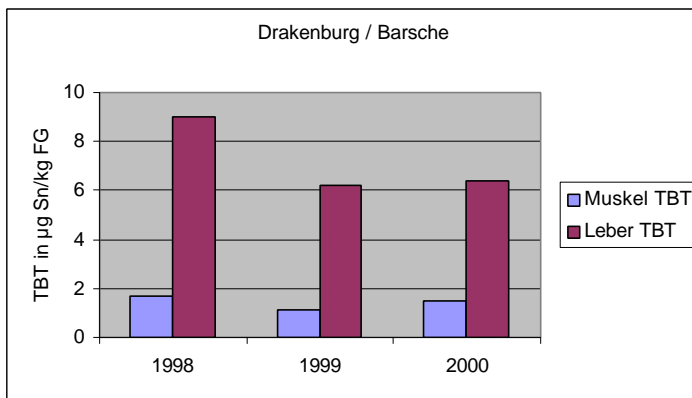


Abb. 4.5.2.2.4: TBT-Gehalte (arithmetische Mittelwerte) von 1998 bis 2000: Barsche in der Weser/Drakenburg [$\mu\text{g Sn/kg FG}$]

Aus diesen Grafiken lässt sich ableiten, dass insgesamt betrachtet eine signifikante Änderung der Belastungssituation in dem beobachteten Zeitraum nicht zu erkennen ist. Die Differenz zwischen den in den einzelnen Jahren ermittelten mittleren TBT-Gehalte ist sowohl hinsichtlich der Lebern als auch der Muskulaturen innerhalb der einzelnen Fanggebiete als eher gering anzusehen.

4.5.2.3 TBT-Befunde der Referenzmessstellen Wollingster See und Granetalsperre

Die TBT-Gehalte (arithmetisches Mittel) der im Wollingster Sees und der Weser/Drakenburg gefangenen Rotaugen und Barsche sind in Abb. 4.5.2.3 aufgeführt.

Es muss als bemerkenswert angesehen werden, dass auch in diesen beiden Referenzgewässern, in denen kein Schiffsverkehr vorhanden ist, TBT in den untersuchten Fischen nachgewiesen werden konnte. Die ermittelten Gehalte sind zwar als vergleichsweise gering einzustufen, doch weisen die aus dem Wollingster See stammenden Barsche TBT-Gehalte von immerhin $1,6 \pm 0,3 \mu\text{g Sn/kg FG}$ in der Leber auf. Lediglich in der Muskulatur der Rotaugen und der Barschmuskulatur des Wollingster Sees lagen die mittleren Gehalte unter der Bestimmungsgrenze von $0,3$ bzw. $0,1 \mu\text{g Sn/kg FG}$.

Atypisch im Vergleich zu den o.a. Untersuchungen ist zudem, dass nicht die Lebern der Rotaugen, sondern die der Barsche die maximalen Gehalte aufweisen.

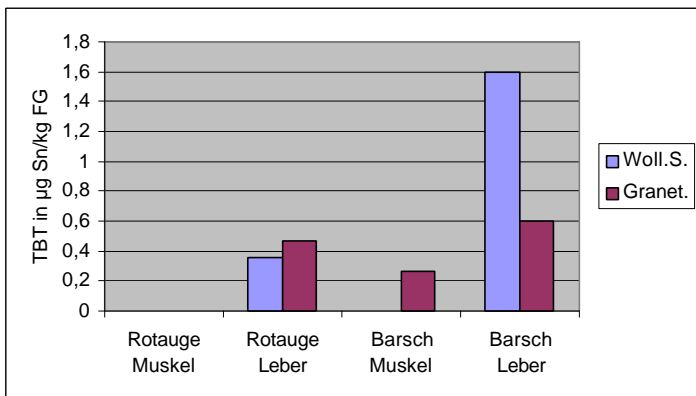


Abb. 4.5.2.3: TBT-Gehalte [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] in Rotaugen und Barschen (arithmetische Mittelwerte) 1999: Wollingster See und Granetalsperre

4.5.2.4 Verteilung von TBT auf Leber und Muskulatur der Fische

Die je Untersuchungsgebiet und Jahr errechneten arithmetischen Mittelwerte der TBT-Gehalte von Leber und Muskulatur sind für die einzelnen Fischarten in den Abb. 4.5.2.4.1 bis 4.5.2.4.5 als xy-Diagramm dargestellt.

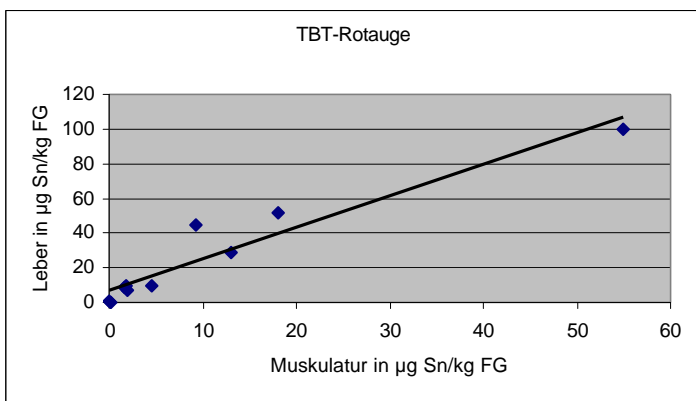


Abb. 4.5.2.4.1: Zusammenhang von TBT-Gehalten [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] (arithmetische Mittelwerte) in Leber und Muskulatur bei Rotaugen

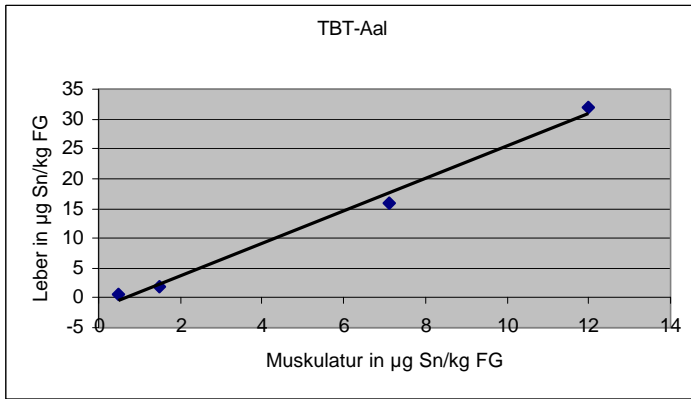


Abb. 4.5.2.4.2: Zusammenhang von TBT-Gehalten [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] (arithmetische Mittelwerte) in Leber und Muskulatur bei Aalen

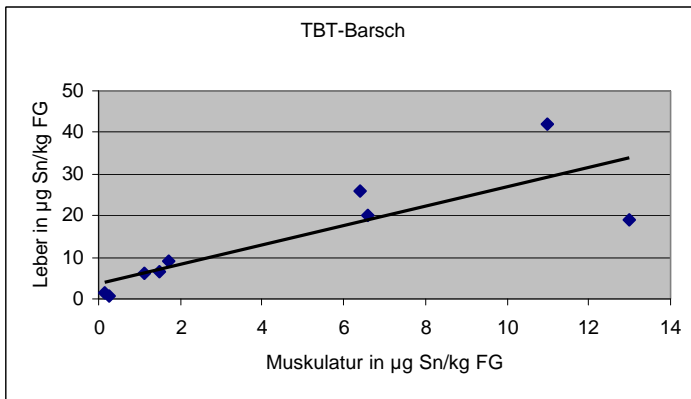


Abb. 4.5.2.4.3: Zusammenhang von TBT-Gehalten [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] (arithmetische Mittelwerte) in Leber und Muskulatur bei Barschen

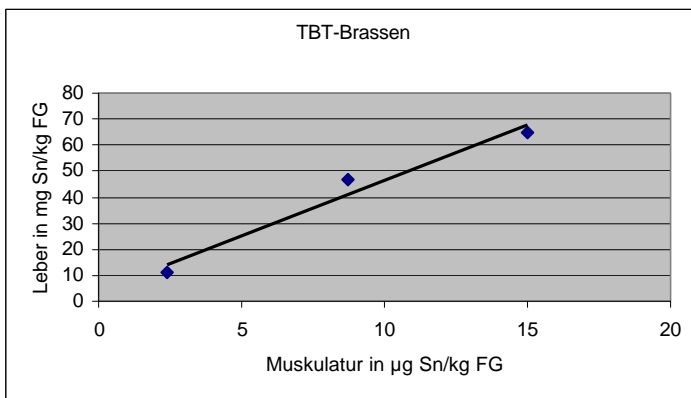


Abb. 4.5.2.4.4: Zusammenhang von TBT-Gehalten [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] (arithmetische Mittelwerte) in Leber und Muskulatur bei Brassen

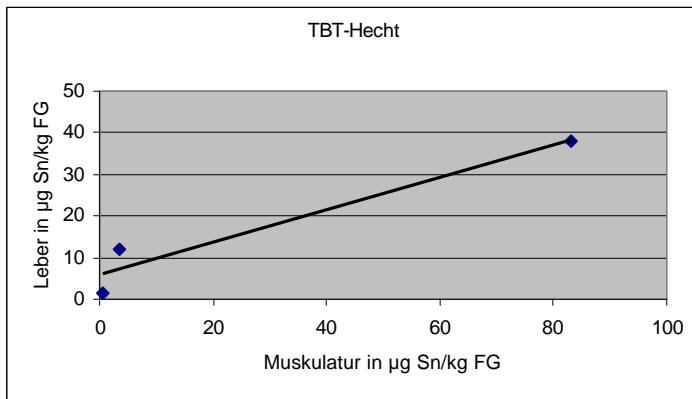


Abb. 4.5.2.4.5: Zusammenhang von TBT-Gehalten [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] (arithmetische Mittelwerte) in Leber und Muskulatur bei Hechten

In Tab. 4.5.2.4 sind für jede betrachtete Fiachart die statistischen Kenngrößen der durchgeführten linearen Regression, Bestimmtheitsmaß, Steigung und Achsenabschnitt, zusammengefaßt aufgeführt.

Tab. 4.5.2.4: Lineare Regression von TBT-Gehalten der Leber [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] zu denen der Muskulatur [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] ($\text{Leber} = a + b \cdot \text{Muskulatur}$)

Fischart	Anzahl Wertepaare	Bestimmtheitsmaß	Achsenabschnitt (a)	Steigung (b)
Rotaugen	10	0,913	7,30	1,80
Aal	4	0,993	- 1,87	2,74
Barsch	9	0,684	3,83	2,31
Brassen	3	0,964	3,71	4,29
Hecht	3	0,939	5,86	0,389

Bei der Betrachtung dieser Zusammenhänge ergibt sich beim TBT ein wesentlich einheitlicheres Bild als beim TPT (siehe Kap. 4.5.1.4). Zwischen den TBT-Gehalten der Lebern und Muskulaturen der einzelnen Fischarten ergibt sich überwiegend eine lineare Abhängigkeit. Da für die Betrachtungen teilweise nur 3 bis 4 Wertepaare zur Verfügung standen, sind in solchen Fällen die Ergebnisse der linearen Regression eher als Trendaussagen zu verstehen

Die Steigungen schwanken zwischen 1,80 bei der Rotaugen und 4,29 beim Brassen. Während sich beim TPT das Rotaugen atypisch verhielt, ist es beim TBT der Hecht: Die Muskulatur des Hechtes war im Mittel höher mit TBT belastet als die Leber (Steigung von 0,389).

4.5.2.5 TBT und Metabolite in Abhängigkeit von Fischart und Länge

In Anlehnung an die unter Kap. 4.5.1.5 für TPT angestellten Betrachtungen, werden im Folgenden an den selben exemplarischen Beispielen, den Lebern von Aalen und Rotaugen, die Abhängigkeiten von TBT, DBT und MBT zur Länge der Fische untersucht (siehe Abb.

4.5.2.5.1 bis Abb. 4.5.2.5.4). Auch hier wurde zudem eine Normierung vorgenommen, um die Verhältnisse der Butylzinnspesies untereinander aufzuzeigen.

Drakenburg-Aal-Leber

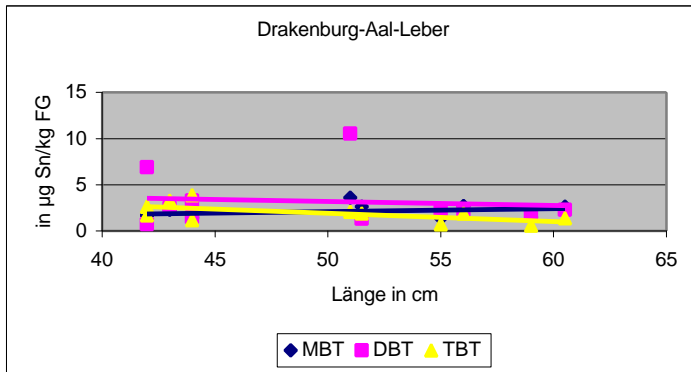


Abb. 4.5.2.5.1: Abhängigkeit der Gehalte [µg Sn/kg FG] von TBT, DBT und MBT in der Leber zur Länge der Aale [cm], Drakenburg/Weser

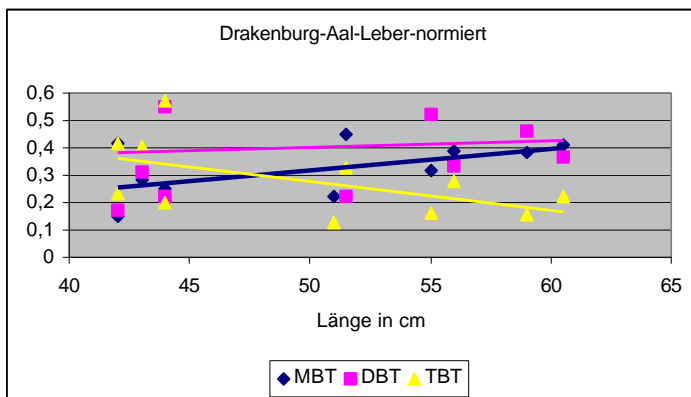


Abb. 4.5.2.5.2: Abhängigkeit der Gehalte (normiert) von TBT, DBT und MBT in der Leber zur Länge der Aale [cm], Drakenburg/Weser

Zwischenahner Meer-Rotauge-Leber-2000

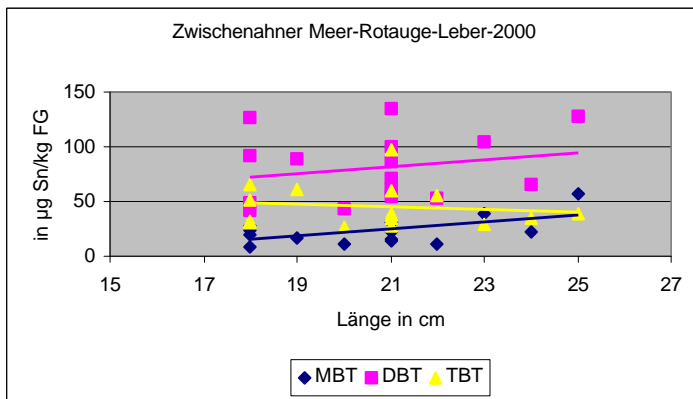


Abb. 4.5.2.5.3: Abhängigkeit Gehalte [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] von TBT, DBT und MBT in der Leber zur Länge [cm] der Rotaugen, Zwischenahner Meer

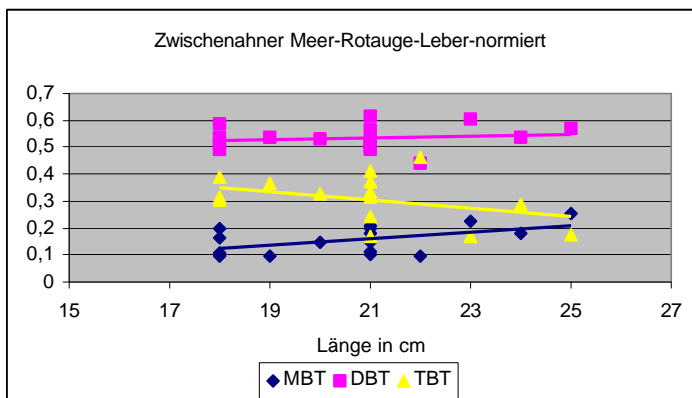


Abb. 4.5.2.5.4: Abhängigkeit der Gehalte (normiert) von TBT, DBT und MBT in der Leber zur Länge [cm] der Rotaugen, Zwischenahner Meer

Bei den Aalen zeigt sich ein relativ einheitliches Bild, die Gehalte der drei Butylzinnspesies liegen unabhängig von der Länge der Fische in der gleichen Größenordnung (Abb. 4.5.2.5.1). Betrachtet man dagegen die normierten Daten, so zeigt sich, dass der Anteil an TBT mit zunehmender Aallänge geringer wird und im Gegenzug MBT dominierender wird. Lediglich DBT zeigt sich von der Länge der Aale relativ unbeeindruckt (Abb. 4.5.2.5.2).

Die Abb. 4.5.2.5.3 gibt die Dominanz des DBT in den Lebern der Rotaugen mit leicht steigender Tendenz bei zunehmender Fischlänge wieder. Die MBT-Gehalte sind am niedrigsten, erreichen jedoch mit zunehmender Länge der Aale das mittlere Niveau des TBT. Auch bei der normierten Darstellung (Abb. 4.5.2.5.4) der Befunde zeigt sich die anhaltende Dominanz von DBT, die Ganglinien verlaufen ähnlich wie bei der Darstellung der nicht normierten Butylzinngehalte in Abb. 4.5.2.5.3.

4.5.3 Abhängigkeit von Länge zu Alter der untersuchten Fische

Es stellt sich die Frage, ob ältere Fische höher mit zinnorganischen Verbindungen belastet sind als jüngere. Die Länge eines Fisches, die bei sämtlichen untersuchten Fischen mit bestimmt wurde, lässt nicht immer einen Rückschluss auf das Alter zu. Das Wachstum der Fische ist in erster Linie sehr stark vom jeweils in einem Gewässer vorhandenen Nahrungsangebot abhängig. Aus diesem Grund sind an den im Jahr 2000 untersuchten Fischen Alterbestimmungen vorgenommen worden. Für jedes Untersuchungsgebiet ist die Längen- und Altersabhängigkeit für jeweils Rotaugen und Barsch grafisch dargestellt worden (siehe Abb. 4.5.3.1 bis 4.5.3.6).

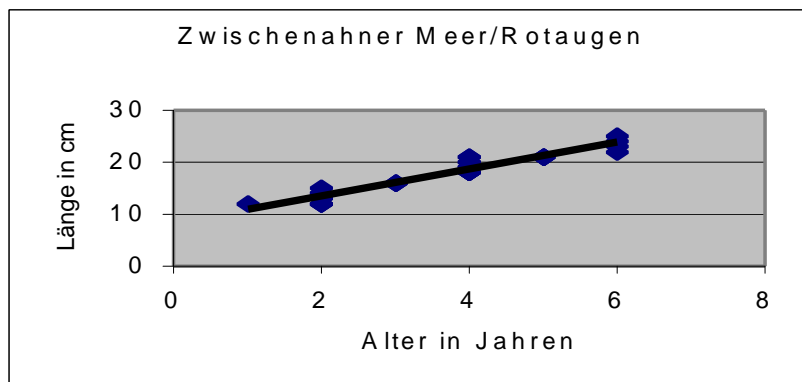


Abb. 4.5.3.1: Abhängigkeit von Länge [cm] zu Alter [Jahre] der Rotaugen, Zwischenahner Meer 2000

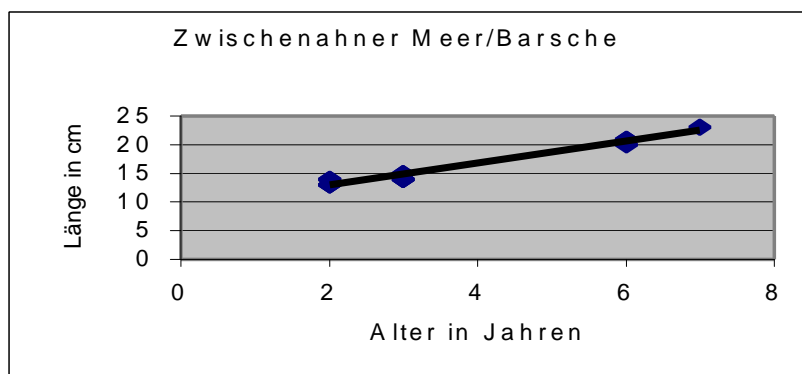


Abb. 4.5.3.2: Abhängigkeit von Länge [cm] zu Alter [Jahre] der Barsche, Zwischenahner Meer 2000

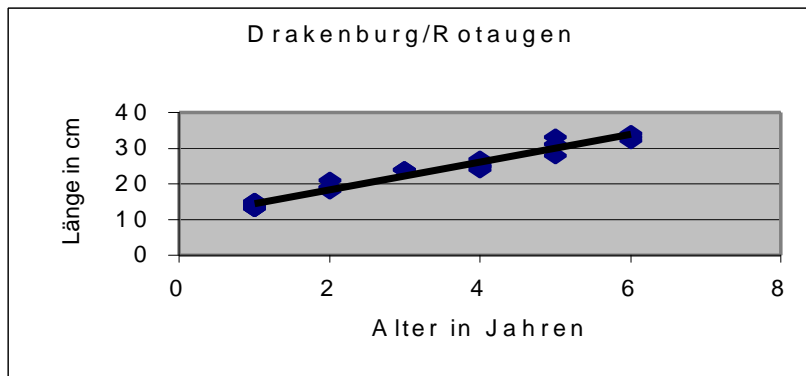


Abb. 4.5.3.3: Abhängigkeit von Länge [cm] zu Alter [Jahre] der Rotaugen, Drakenburg/Weser 2000

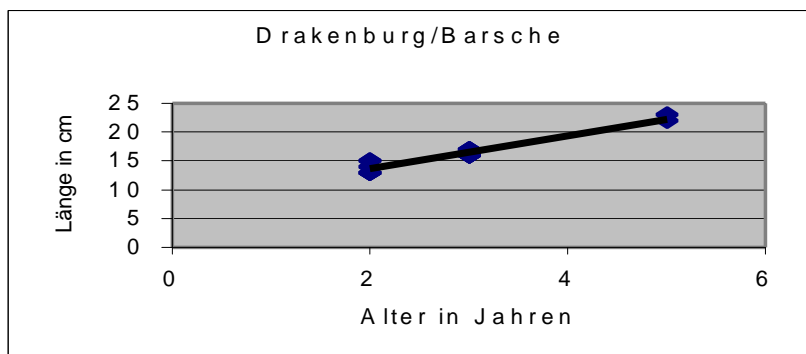


Abb. 4.5.3.4: Abhängigkeit von Länge [cm] zu Alter [Jahre] der Barsche, Drakenburg/Weser 2000

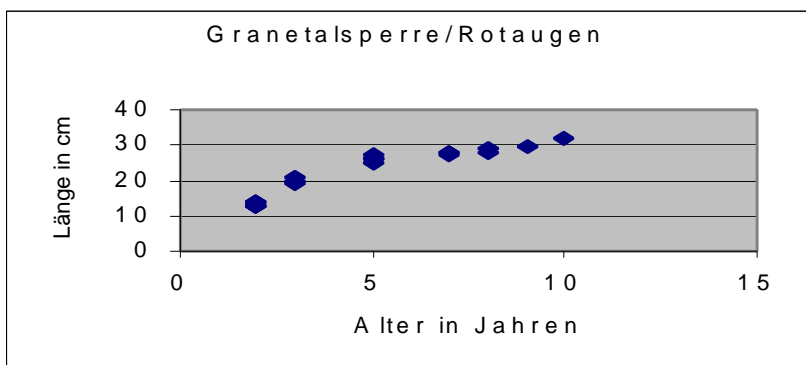


Abb. 4.5.3.5: Abhängigkeit von Länge [cm] zu Alter [Jahre] der Rotaugen, Granetalsperre 2000

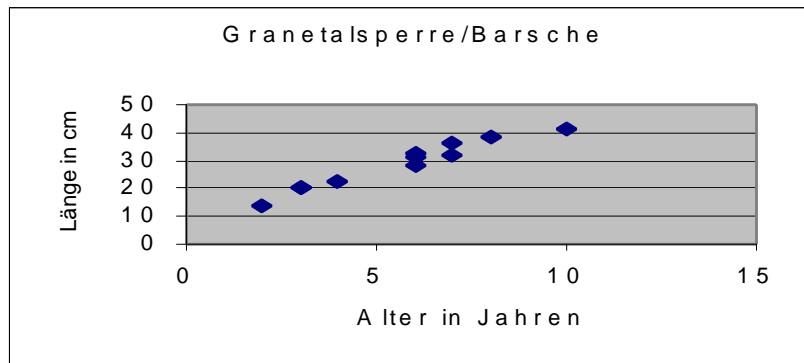


Abb. 4.5.3.6: Abhängigkeit von Länge [cm] zu Alter [Jahre] der Barsche, Granetalsperre 2000

Diesen Grafiken ist der kausale Zusammenhang zu entnehmen, dass mit zunehmendem Alter der Fische auch deren Körperlänge zunimmt. Während die aus dem Zwischenahner Meer und der Weser in Drakenburg gefangenen Rotaugen und Barsche ein Altersspektrum von bis zu 7 Jahren aufwiesen, waren die aus der Granetalsperre stammenden Rotaugen und Barsche bis zu 10 Jahre alt.

Da die Grafiken eine in etwa lineare Abhängigkeit zwischen dem Alter und der Körperlänge der Fische erkennen lassen, wurde eine lineare Regression durchgeführt und das jeweilige Bestimmtheitsmaß, die Steigung und der Achsenabschnitt errechnet (siehe Tab. 4.5.3).

Tab. 4.5.3: Lineare Regression von Länge [cm] zu Alter [Jahre] der untersuchten Fische (Länge = $a + b \cdot \text{Alter}$)

Untersuchungsgebiet	Fischart	Anzahl Wertepaare	Bestimmtheitsmaß	Achsenabschnitt (a)	Steigung (b)
Zwischenahner Meer	Rotauge	32	0,923	8,4	2,57
	Barsch	14	0,967	9,2	1,91
Drakenburg/Weser	Rotauge	27	0,965	10	3,88
	Barsch	19	0,936	7,9	2,88
Granetalsperre	Rotauge	24	0,890	9,9	2,48
	Barsch	11	0,952	9,4	3,44

Aus diesen Befunden geht hervor, dass zwischen dem Alter und der Länge der betrachteten Fische ein linearer Zusammenhang vorhanden ist. Das Bestimmtheitsmaß zeigt Werte zwischen 0,967 und 0,890. Die ermittelten Steigungen schwanken zwischen 1,91 und 3,88, die Achsenabschnitte liegen alle in der gleichen Größenordnung von etwa 8 bis 10. Die Abb. 4.5.3.5 und 4.5.3.6 (Rotaugen und Barsche der Granetalsperre) verdeutlichen, dass sich das Längenwachstum der Fische mit zunehmendem Alter verlangsamt.

4.6 Klärschlamm

Im Oktober und November des Jahres 2000 wurden im Rahmen eines NLÖ-Projektes Klärschlämme ausgewählter niedersächsischer Kläranlagen entnommen und auf zinnorganische Verbindungen untersucht (NLÖ 2000). Dabei sind hauptsächlich kommunale Kläranlagen ausgewählt worden, jedoch auch industriell geprägte, wie die der Papierindustrie und Chemikalienproduktion.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind für TPT und TBT in Abb. 4.6.1 grafisch dargestellt.

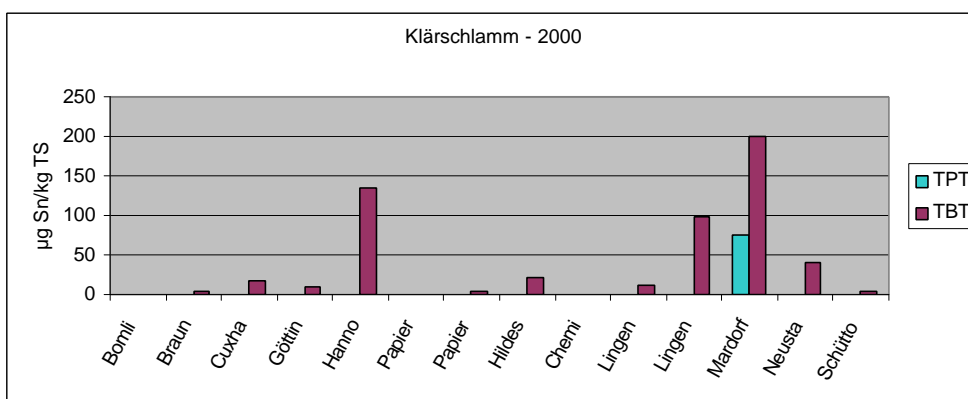


Abb. 4.6.1: Gehalte von TPT und TBT [$\mu\text{g Sn/kg TS}$] im Klärschlamm ausgewählter niedersächsischer Kläranlagen des Jahres 2000

Aus dieser Abbildung geht hervor, dass TPT lediglich in Mardorf mit einem Gehalt von $75 \mu\text{g Sn/kg TS}$ nachgewiesen werden konnte. Die in den übrigen Klärschlammproben ermittelten TPT-Gehalte lagen unter der Bestimmungsgrenze von $0,3 \mu\text{g Sn/kg TS}$.

Ein anderes Bild zeigt sich beim TBT. Hier konnte lediglich in 2 der insgesamt 14 untersuchten Klärschlämme TBT nicht nachgewiesen werden. Die TBT-Gehalte der positiven Befunde schwanken zwischen $0,4$ und $200 \mu\text{g Sn/kg TS}$.

Von Interesse sind zudem die in den Klärschlämme neben dem TBT enthaltenen Butylzinngehalte von DBT und MBT. In Abb. 4.6.2 sind die Befunde aufgeführt.

Hinsichtlich der Butylzinnspezies ergibt sich ein differenziertes Bild. Innerhalb der einzelnen Klärschlammproben geht nicht von TBT die höchste Belastung aus, sondern überwiegend von DBT und vereinzelt MBT. Extrem waren die Verhältnisse in Hannover: Während der TBT-Gehalt bzw. MBT-Gehalt bei 135 bzw. $52 \mu\text{g Sn/kg TS}$ lag, war DBT mit einem Gehalt von $638 \mu\text{g Sn/kg}$ absolut dominierend. Dies entspricht einem prozentualen Verhältnis bei TBT, DBT und MBT von 16 , 78 und 6% .

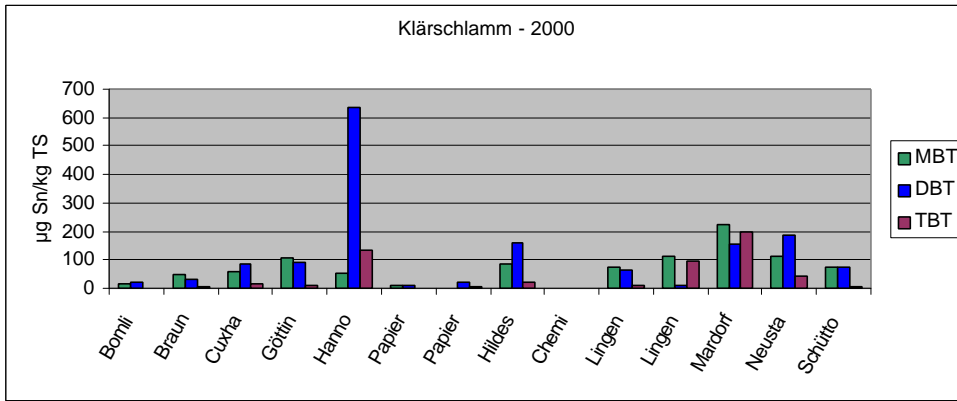


Abb. 4.6.2: Gehalte von TBT, DBT und MBT [$\mu\text{g Sn/kg TS}$] im Klärschlamm ausgewählter niedersächsischer Kläranlagen des Jahres 2000

5 Diskussion der Ergebnisse

5.1 Bewertung der Meßdaten

5.1.1 Wasser

5.1.1.1 Bewertung der Konzentrationen

Die in den Jahren 1993 bis 2000 durchgeführten Wasseruntersuchungen ergeben hinsichtlich des TPT ein eindeutiges Bild (vergl. Kap. 4.1.1). Aus der Weser/Farge und Ems/Herbrum wurden in diesem Zeitraum jeweils 96 Wasserproben entnommen, wobei die Bestimmungsgrenze von < 1 bzw. < 3 ng Sn/L durchweg unterschritten wurde. Lediglich in zwei Proben konnte TPT in Konzentrationen von 14 ng Sn/L (Weser, 14.04.1998) und 15 ng Sn/L (Ems, 09.12.1997) ermittelt werden. Von daher sind die in der Wasserphase ermittelten TPT-Konzentrationen insgesamt betrachtet zunächst als unauffällig anzusehen. Betrachtet man jedoch das von der LAWA (2000) vorgesehene Qualitätsziel von 0,17 ng Sn/L, so muss konstatiert werden, dass eine Überprüfung dieses Richtwertes aufgrund der zur Zeit angewandten Analyseverfahren nicht möglich ist. Bemerkenswert sind jedoch die beiden Positivbefunde: Die ermittelten TPT-Konzentrationen bewegten sich in einer Größenordnung, bei der bei der Schnecke *Marisa cornuarietis* bereits ein Imposexverhalten zu beobachten ist (EC10 von 12,3 ng Sn/L).

Dafür, dass die beiden TPT-Positivbefunde von Mitte April (Weser) und Mitte Dezember (Ems) aufgetreten waren, gibt es keine Erklärung. Das Abflussgeschehen war zu diesen beiden Zeitpunkten nicht außergewöhnlich, so dass als Ursache eine intensive Hochwasserwelle, die Schwebstoffe und Sedimente älteren Ursprungs hätte transportieren können, nicht in Betracht kommt.

Bei den Butylzinnverbindungen ergibt sich dagegen ein anderes Bild als beim TPT. TBT konnte wesentlich häufiger nachgewiesen werden. Die maximal pro Jahr in der Weser bzw. Ems ermittelten Konzentrationen schwankten zwischen 102 und 2,5 ng Sn/L bzw. 0,8 und 18 ng Sn/L (siehe Kap. 4.1.2). Das beispielsweise von der IKS für TBT vorgesehene Qualitätsziel von 0,4 ng Sn/L konnte somit weder in der Weser noch Ems durchgängig das Jahr über eingehalten werden.

5.1.1.2 Betrachtung der Frachten

Da die in den Jahren 1993 bis 2000 gemessenen TPT-Konzentrationen, bis auf jeweils eine Ausnahme, unter den Bestimmungsgrenzen lagen, ist die Formulierung von Frachten nicht sinnvoll.

Die aus den Befunden der Wasseruntersuchungen errechneten TBT-Jahresfrachten lassen für die Weser einen Trend zu einem Rückgang der TBT-Frachten im Zeitraum von 1993 (163 kg Sn/a) zu 1995 (36,7 kg Sn/a) erkennen. In den Folgejahren bewegt sich das Frachtniveau in der annähernd gleichen Größenordnung, das Minimum konnte allerdings für das Jahr 2000 mit einer Jahresfracht von 14,5 kg Sn/a errechnet werden. Für die Ems konnte ein Trend nicht abgeschätzt werden, die TBT-Jahresfrachten schwankten zwischen 0,84 kg Sn/a (1996) und 14 kg Sn/a (1998). Das Frachten-/Abflussverhältnis von Weser und Ems läßt den Schluß zu, dass die Ems in den Jahren 1993 bis 1997 vergleichsweise deutlich geringer als die Weser mit TBT belastet war, sich die Verhältnisse dieser beiden Gewässer jedoch ab 1998 in etwa

angeglichen haben. Dies wird auch durch die maximal pro Jahr gemessenen TBT-Gehalte (siehe Tab. 4.1.2.1) dokumentiert.

Erwähnenswert ist zudem, dass größtenteils nicht TBT innerhalb einer Wasserprobe dominant war, sondern DBT und MBT. Diese beiden Substanzen werden hauptsächlich als Katalysatoren/Stabilisatoren in Kunststoffen verwendet und gelangen über diffuse Quellen in die Gewässer. Es kann somit keine Aussage darüber gemacht werden, ob und in welchem Maße die in den Wasserproben ermittelten DBT- und MBT-Konzentrationen als Abbauprodukte des TBT zu sehen sind.

5.1.2 Schwebstoffe

5.1.2.1 Bewertung der Gehalte

Die Ergebnisse der im Jahr 2000 an den Messstellen der Weser in Hemeln, Drakenburg und Farge, und der Aller in Verden und Ems in Herbrum durchgeführten Schwebstoffuntersuchungen auf TPT sind in Kap. 4.2.1 und 4.2.3 aufgeführt. Dabei konnte TPT weit überwiegend nicht nachgewiesen werden ($< 0,1$ bzw. $< 1 \mu\text{g Sn/kg TS}$). Die maximal gemessenen TPT-Gehalte betragen in Weser/Drakenburg 1,1, Ems/Herbrum 3,2, Weser/Farge 2,0 und Aller/Verden 1,5 $\mu\text{g Sn/kg TS}$, während in der Weser bei Hemeln beide Befunde unter der Bestimmungsgrenze von $< 1 \mu\text{g Sn/kg TS}$ lagen. Das von den Niederlanden vorgesehene sehr strenge Qualitätsziel von 0,34 $\mu\text{g Sn/kg TS}$ kann lediglich bei den Befunden der Messstelle Drakenburg angewandt werden, da nur an dieser bevorzugten Messstelle (mit 26 Messungen) durch einen erhöhten analytischen Aufwand eine extrem niedrige Bestimmungsgrenze von $< 0,1 \mu\text{g Sn/kg TS}$ erreicht werden konnte. In 24 der 26 in Drakenburg entnommenen Schwebstoffproben konnte das Qualitätsziel der Niederlande eingehalten werden, eine sehr positive Bilanz. Klassifiziert man die vorliegenden TPT-Gehalte nach dem System der ARGE-ELBE (1999), so ergibt sich überwiegend die Klasse I (n.n. $< 1 \mu\text{g Sn/kg TS}$), schlechtestens die Klasse I – II ($< 10 \mu\text{g Sn/kg TS}$). Legt man das Qualitätsziel der LAWA mit 34 $\mu\text{g Sn/kg TS}$ zugrunde, so ergeben sich erst recht keine Beanstandungen. Zusammenfassend muss konstatiert werden, dass die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten TPT-Befunde als unauffällig anzusehen sind.

Dagegen konnte TBT in sämtlichen Schwebstoffproben nachgewiesen werden. Lediglich in einer in Hemeln/Weser entnommenen Probe wurde die Bestimmungsgrenze von $< 1 \mu\text{g Sn/kg TS}$ unterschritten. Die mit Abstand höchsten TBT-Gehalte sind mit 47 und 79 $\mu\text{g Sn/kg TS}$ in der Weser bei Farge ermittelt worden, die TBT-Gehalte der übrigen Schwebstoffproben schwankte zwischen 0,5 bis 9 $\mu\text{g Sn/kg TS}$. Das strenge Qualitätsziele der Niederlande bzw. LAWA von 0,6 bzw. 0,8 $\mu\text{g Sn/kg TS}$ konnte in lediglich 2 bzw. 4 der insgesamt 34 untersuchten Proben eingehalten werden. Betrachtet man dagegen das andere extreme Klassifizierungssystem von STRONKHORST et al. (1996), welches für aquatische Ökosysteme TBT-Gehalte von 204 bis 327 $\mu\text{g Sn/kg TS}$ vorsieht, so ergeben sich keinerlei Beanstandungen.

Bemerkenswert ist zudem, dass bei den untersuchten Schwebstoffen nicht TBT dominierend war, sondern MBT die höchsten Konzentrationen aufwies (Abb. 4.2.2.3). Die TBT- und DBT-Gehalte wiesen ein vergleichbares Konzentrationsniveau auf. Diese Ergebnisse decken sich mit denen der Wasseruntersuchungen (siehe Kap. 5.1.1.2).

5.1.2.2 Betrachtung der Frachten

Bei lediglich 3 der 28 Zentrifugenproben wurde TPT nachgewiesen. Addiert man die Frachten dieser 3 Proben (jeweils 48 Stundenmischproben) von Weser und Aller, so erhält man annähernd die TPT-Jahresfracht, da die Summanden der übrigen Frachten lediglich als Zahlenwert 0 einfließen (siehe Kap. 4.2.3). Somit konnte abgeschätzt werden, dass die im Jahr 2000 in Richtung Unterweser/Bremen transportierte partikulär gebundene TPT-Fracht, die messtechnisch erfaßt werden konnte, mindestens 0,4 g Sn/a beträgt.

Diese errechnete TPT-Fracht muss im Vergleich zu TBT als äußerst gering eingeschätzt werden. Denn bei der Berechnung der TBT-Fracht ergab sich für 2000 ein Zahlenwert von 236 g Sn/a, die ermittelte TBT-Jahresfracht ist damit etwa 600 mal höher als die des TPT. Die Messstelle Farge, an der ebenfalls Jahresfrachten allerdings auf der Basis von Wasseruntersuchungen ermittelt werden (siehe oben), liegt etwa 100 km weiter unterhalb der Mündung der Aller in die Weser. Für 2000 wurde in Farge auf der Basis von Wasseruntersuchungen, die sowohl den partikulär gebundenen als auch gelöst vorliegenden Anteil beinhalten, eine TBT-Jahresfracht von 14,5 kg (\cong 14.500 g) Sn/a errechnet. Selbst wenn bei der partikulär gebundenen Jahresfracht ein gelöst vorliegender Anteil von 30 % hinzu addiert wird, zusätzlich entsprechend dem Einzugsgebietsverhältnis noch einmal 10 % hinzugeschlagen werden, was einer Gesamt-TBT-Fracht von etwa 330 g Sn/a entspricht, ist die Differenz zwischen diesen beiden Zahlenwerten erheblich. Die auf der Basis von Wasseruntersuchungen ermittelte Jahresfracht für 2000 ist somit etwa 40 mal höher als die der Schwebstoffuntersuchungen.

Bei der Errechnung der TBT-Frachten über die Wasserphase ist näherungsweise, falls die gemessene TBT-Konzentration unter der Bestimmungsgrenze von < 2 ng Sn/L lag, näherungsweise mit der halben Bestimmungsgrenze gerechnet worden. Im Jahr 2000 ist in Farge bei 7 von insgesamt 12 durchgeführten Untersuchungen die Bestimmungsgrenze unterschritten worden (siehe Tab. 4.1.2.1). Setzt man diese TBT-Konzentrationen von < 2 ng Sn/L näherungsweise gleich 0, so ergibt sich für 2000 eine Jahresfracht von nunmehr 5.700 g Sn/a anstatt der ursprünglich errechneten Fracht von 14.500 g Sn/a. Dieser Zahlenwert kommt den der Schwebstoffe von 330 g Sn/a schon etwas näher, trotzdem ist die auf der Basis von Wasseruntersuchungen errechnete TBT-Fracht immer noch um den Faktor 17 größer.

Stellt man diesen Ergebnissen den der Schwebstoffuntersuchungen gegenüber (vgl. Kap. 4.2.2), so wird deutlich, dass die in Farge im Jahr 2000 gemessenen TBT-Gehalte von 47 und 79 μ g Sn/kg TS wesentlich höher als die der in Drakenburg (max. 4 μ g Sn/kg TS) und Verden (max. 6,3 μ g Sn/kg TS) ermittelten waren. Da die Schwebstoffproben in Farge mittels eines stationären Absetzbeckens entommen worden sind, können hier keine Frachten errechnet werden (vgl. 3.1.2). Dennoch spiegeln diese Zahlen wider, dass insgesamt betrachtet die TBT-Belastung in Farge wesentlich höher war als im weiter oberhalb gelegenen Bereich von Weser/Aller. Unter Berücksichtigung dieses Aspektes erscheinen die o.a. TBT-Jahresfrachten wesentlich plausibler.

5.1.2.3 Abhängigkeit des TBT von Chlorophyll a und TOC

Es wurde u.a. der Frage nachgegangen, ob durch die im Frühjahr/Sommer auftretenden erhöhten Phytoplanktonkonzentrationen (Algenblüte) ein Einfluss auf die betrachteten Zinnorganikagehalte festzustellen ist. Dies ist unter dem Aspekt zu sehen, dass bestimmte lipophile Substanzen bevorzugt an organischer Substanz akkumulieren: Erhöhte TOC-Gehalte

im Schwebstoff/Sediment sollen, nach allgemeiner Kenntnis, auch erhöhte Gehalte an organischen Schadstoffen zur Folge haben.

Eine diesbezügliche Betrachtung wurde in der Weser bei Drakenburg im Zeitraum von Anfang April bis Ende September 2000 angestellt (Kap. 4.2.2). Aufgrund zu weniger Positivbefunde beim TPT konnte lediglich die Abhängigkeit des Chlorophyll a zu TBT betrachtet werden (siehe Abb. 4.2.2.4). Bei einer durchgeführten linearen Regressionsanalyse ergab sich jedoch ein Bestimmtheitsmaß von lediglich 0,190, d.h., es konnte keinerlei Abhängigkeit des TBT im Schwebstoff zum Chlorophyll a festgestellt werden. Auch bei der Betrachtung des TOC zum TBT (Abb. 4.2.2.6) ergab sich keine signifikante Abhängigkeit (Bestimmtheitsmaß von lediglich 0,092). Wahrscheinlich ist in den Schwebstoffpartikel immer genügend TOC vorhanden, denn der minimal gemessene TOC-Gehalt lag immerhin noch bei 2,4 % TOC, entsprechend 24 g TOC/kg TS, so dass die Zinnorganikamoleküle immer genügend Platz haben müssten, um sich an den Schwebstoffpartikeln anzulagern. Eine Normierung von organischen Schadstoffen auf den TOC (vergl. Gl. 2.2.1.6) muss von daher kritisch betrachtet werden.

Die Frage, ob zwischen den gemessenen Chlorophyll a-Konzentrationen und den dazugehörigen TOC-Gehalten im Schwebstoff eine Abhängigkeit aufgezeigt werden konnte, muss positiv beantwortet werden. Hier konnte ein Bestimmtheitsmaß von 0,68 registriert werden, d.h. mit erhöhten Chlorophyll a-Konzentrationen im Gewässer stieg auch signifikant der TOC-Gehalt im Schwebstoff an.

5.1.3 Sedimente

5.1.3.1 Binnenbereich

Von den in den Jahren 1992, 1996 und 2000 insgesamt 188 im niedersächsischen Binnenbereich untersuchten Sedimentproben konnte lediglich in 8 Proben TPT in Gehalten zwischen 1,1 und 29 µg Sn/kg TS nachgewiesen werden. Somit lagen die TPT-Gehalte in etwa 96 % der untersuchten Sedimentproben unter der Bestimmungsgrenze von < 1 µg Sn/kg TS. Sedimentproben aus Häfen (I bis III) des Zwischenahner Meers wiesen die höchsten TPT-Gehalte auf (Kap. 4.3.1.1). Insbesondere das Sediment des Hafens II, das den höchsten TPT-Gehalt von 29 µg Sn/kg TS aufwies, war auch am höchsten mit TBT belastet (4.300 µg Sn/kg TS). Dies deutet auf die Antifoulingproblematik hin (siehe unten), da bis Mitte der 90er Jahre auch TPT zusätzlich in Antifoulingfarben eingesetzt wurde. Dieser Zusammenhang wird auch von der UMWELTBEBÖRDE HAMBURG (2000) gesehen, die im Hamburger Bereich der Elbe TPT-Gehalte von bis zu 50 µg Sn/kg TS (Kuhwerder Hafen, mit einem TBT-Gehalt von 900 µg Sn/kg TS) gemessen hatte. Fraglich ist jedoch, welchen Eintragungspfad die in den Sedimentproben der übrigen Messstellen ermittelten TPT-Gehalten zuzuordnen sind, auch wenn deren Gehalte relativ gering sind. Dieser Aspekt wird in Kap. 6.2 behandelt. Eine Bewertung der TPT-Positivbefunde nach dem Qualitätsziel der Niederlande, nämlich 0,34 µg Sn/kg TS, kann nicht vorgenommen werden, da die Bestimmungsgrenze bei < 1 µg Sn/kg TS lag. Bei einer Klassifizierung nach dem System der ARGE-ELBE (1999) ergibt sich das folgende Bild: 187 der Befunde sind der Klasse I bzw. I – II zuzuordnen, lediglich ein Befund (die zitierten 29 µg Sn/kg TS) entspricht der Klasse II – III. Legt man letztlich das Qualitätsziel der LAWA von 34 bzw. 3,4 µg Sn/kg TS zugrunde, so ergeben sich keine bzw. 2 Beanstandungen (siehe Kap. 5.4).

TBT konnte dagegen wesentlich häufiger, nämlich in 60 % der untersuchten Sedimentproben, nachgewiesen werden als TPT. Die in Kap. 4.3.1.2 aufgeführten Analysenbefunde der in Niedersachsen durchgeführten Sedimentuntersuchungen kommen zu dem Ergebnis, dass immer dort, wo Schifffahrt betrieben wird, auch eine erhöhte TBT-Belastung festgestellt wurde. In Häfen entnommene Sedimentproben wiesen die höchsten TBT-Gehalte auf, wie beispielsweise in denen des Zwischenahner Meeres mit Gehalten zwischen 4.300 bis 820 $\mu\text{g Sn/kg TS}$. Die Tatsache, dass ausgerechnet in Sportboothäfen am Zwischenahner Meer und in Verden die höchsten TBT-Gehalte im Sediment gefunden wurden, legt den begründeten Verdacht nahe, dass TBT-haltige Schiffsanstriche trotz des Verbots auch bei Sportbooten mit einer Länge von < 25 m noch angewendet werden. Angesichts des Gefährdungspotentials, das von zinnorganischen Substanzen ausgeht, erscheint es daher notwendig, dass das Verbot auch direkt überwacht wird (z.B. durch Probenahme von Anstrichen einzelner Boote). Dieses Ergebnis wird durch Untersuchungen anderer bestätigt (siehe Tab. 2.5.3.2). In einer aus einem Hafen des Tegeler Sees (Berlin) stammenden Sedimentprobe wurde ein sehr eindrucksvoller TBT-Spitzenwert von 340.000 $\mu\text{g Sn/kg TS}$ ermittelt (KALBFUS et al. 1991). In der Literatur ist eine Bandbreite von Qualitätszielen, nämlich zwischen 0,6 $\mu\text{g Sn/kg TS}$ (Niederlande) bis 204 – 327 $\mu\text{g Sn/kg TS}$ (STRONKHORST et al. 1996), aufgeführt.

Bemerkenswert ist zudem, dass in den untersuchten Häfen, insbesondere des Zwischenahner Meeres, innerhalb der Butylzinnspeziesverteilung TBT absolut dominierend ist. Betrachtet man dagegen die Verteilung innerhalb der übrigen untersuchten Messstellen, so ist MBT dominierend, der Anteil des TBT fällt in etwa auf das niedrigere Niveau des DBT zurück (siehe Abb. 4.3.1.2). Es ergibt sich somit in dieser Hinsicht bei den außerhalb von Häfen untersuchten Sedimenten das gleiche Bild wie bei den Schwebstoffen und Wasseruntersuchungen.

5.1.3.2 Küstenbereich

Bei den in den Jahren 1997 und 2000 durchgeführten Sedimentuntersuchungen im niedersächsischen Küstenbereich ist auffallend, dass im Jahr 1997 in den weiter östlich gelegenen Gebieten (Jadebusen, Hoher Weg, Tettens und Cappel) TPT in Gehalten von bis zu 2,3 $\mu\text{g Sn/kg TS}$ nachgewiesen werden konnte. Während in den drei Jahre später an den selben Untersuchungsprofilen durchgeführten Untersuchungen in keiner der Sedimentproben TPT mehr nachgewiesen werden konnte (durchweg $< 1 \mu\text{g Sn/kg TS}$). Zwar kann hieraus keine verlässliche Trendaussage abgeleitet werden, zumal die 1997 ermittelten TPT-Gehalte als relativ gering anzusehen sind und der maximal gemessenen TPT-Gehalt lediglich um Faktor 4 über dem Niveau der Bestimmungsgrenze von $< 0,5 \mu\text{g Sn/kg TS}$ lag. Dennoch kann eine gewisse Tendenz zu einer geringer gewordenen TPT-Belastung innerhalb des betrachteten Zeitraumes nicht verneint werden. Denn es ist zu bedenken, dass die einzelnen aus den Wattgebieten des Küstenbereiches entnommenen Proben über die Zeit betrachtet eine homogenere Korngrößenzusammensetzung aufweisen als die des Binnenbereiches und somit hinsichtlich des Korngrößeneffekts wesentlich geringeren Schwankungen unterworfen sind. Zudem sind je Profil 3 bis 4 Sedimentproben untersucht worden, was wiederum eine repräsentativere bzw. abgesichertere Aussage zulässt.

Eine Bewertung der ermittelten TPT-Gehalte nach dem System der Niederländer, mit einem Qualitätsziel von 0,34 $\mu\text{g Sn/kg TS}$ ist nur beschränkt möglich, da die Bestimmungsgrenzen 1997 $< 0,5$ und 2000 $< 1,0 \mu\text{g Sn/kg TS}$ betragen. Zumindest bei allen positiven Befunden ist das Qualitätsziel nicht erreicht worden, d.h. bei immerhin mindestens 11 von insgesamt 66 durchgeführten Untersuchungen. CEULEMANS et al. 1998 gibt als höchsten publizierten

Wert des marinen Bereich einen TPT-Gehalt von 1.860 µg Sn/kg TS an. So gesehen sind die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten TPT-Gehalte als vergleichsweise gering anzusehen.

Hinsichtlich des TBT sind die im Jahre 1997 innerhalb eines Untersuchungsprofils maximal ermittelten Gehalte in Abb. 4.3.2.2.1 grafisch dargestellt. Wurde das strenge Qualitätsziel von BAUER et al. 1997, nämlich 4 µg Sn/kg TS überschritten, was bei der Strandschnecke *Littorina littorea* zu ersten Schädigungen führen kann, so ist in dieser Grafik der Zahlenwert mit einem Kästchen versehen. Hierbei wird ersichtlich, dass die Schifffahrtswege der Weser, Elbe und Ems die höchsten TBT-Gehalte aufwiesen und das Qualitätsziel von 4 µg Sn/kg TS in diesen Bereichen deutlich überschritten wurde.

Vergleicht man die 1997 und 2000 gemessenen TBT-Gehalte miteinander (Tab. 4.3.2.2), so ergibt sich ein differenziertes Bild: In den Bereichen von Jadebusen, Hoher Weg, Tettens/Weser, Cappel und Dollart konnte ein gewisser Rückgang der TBT-Belastung in den Sedimenten beobachtet werden. Während der maximal gemessenen TBT-Gehalt beispielsweise im Jadebusen/Hoher Weg 1997 noch 15/8,2 µg Sn/kg TS betrug, konnte im Jahr 2000 ein maximaler Gehalt von lediglich 4,6/1,9 µg Sn/kg TS registriert werden. In den Bereichen von Spiekeroog, Elisabeth-Groden und Leybucht war eine signifikante Änderung der TBT-Gehalte im Sediment nicht zu beobachten. Dagegen zeichnete sich im Bereich von Borkum eine deutliche und Norderney eine moderatere Zunahme der Belastung von 4,0 (max. 1997) auf 10,7 µg Sn/kg TS (max. 2000) und 1,4 (max. 1997) auf 4,2 µg Sn/kg TS (max. 2000) ab. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden.

5.1.4 Aquatische Organismen

5.1.4.1 Makrozoobenthos

Die TPT-Gehalte der verschiedenen aus der Mittelweser entnommenen Makrozoobenthosorganismen sind in Tab. 4.4.1.1 aufgeführt und in Abb. 4.4.1.1 grafisch dargestellt. Zunächst einmal ist auffällig, dass in sämtlichen untersuchten Organismen TPT nachgewiesen werden konnte, wenn auch in relativ geringen Gehalten von 0,4 bis 2,6 µg Sn/kg FG. Innerhalb der einzelnen nach ihrem Ernährungstyp eingeordneten Organismen sind teilweise nicht unerhebliche Schwankungen der TPT-Gehalte zu verzeichnen. Betrachtet man die Mittelwerte, so ergibt sich für die Gruppe der Räuber/Strudler (Krebse) ein Gehalt von 1,6 µg Sn/kg FG, für die Filtrierer/Strudler (Muscheln) von 1,5 µg Sn/kg FG, Weidegänger (Schnecken) 1,1 µg Sn/kg FG, Filtrierer/Strudler (Schlickkrebse) 1,3 µg Sn/kg FG und für den Filtrierer/Weidegänger (Köcherfliegenlarve) ein Gehalt von 1,0 µg Sn/kg FG. Somit liegen die mittleren TPT-Gehalte sehr dicht beieinander. Anscheinend hat die Ernährungsweise der Organismen keinen signifikanten Einfluss auf deren Belastung mit TPT.

Die Errechnung von Biokonzentrationsfaktoren (BCF) für TPT in Makrozoobenthosorganismen läßt lediglich eine relativ grobe Abschätzung zu, da die Konzentrationen in den untersuchten Wasser- und Schwebstoffproben fast ausschließlich unter den Bestimmungsgrenzen lagen. Für Wasser ergibt sich ein BCF-Bereich von etwa 200 bis mindestens 1.300, und für Schwebstoffe von 1,2 bis mindestens 87 (Bestimmungsgrenze von < 0,1 µg Sn/kg TS, bei einem Trockensubstanzanteil von im Mittel 30 % ergibt sich eine Bestimmungsgrenze von näherungsweise < 0,03 µg Sn/kg FG). Diese Zahlen sagen somit wenig aus.

Qualitätsziele zur Beurteilung der ermittelten TPT-Konzentrationen in Makrozoobenthosorganismen liegen nicht vor. Immerhin konnten der Literatur einige

Vergleichsdaten entnommen werden (siehe Tab. 2.5.4.1), die denen dieser Arbeit in Tab. 5.1.4.1 gegenübergestellt sind.

Tab. 5.1.4.1: TPT-Gehalte [$\mu\text{g Sn/kg FG}$] in Makrozoobenthosorganismen, Gegenüberstellung von Literaturdaten zu denen dieser Arbeit (Mittelweser 2000) (Quellen: *) STÄB et al. 1996; **) LEPPER et al. 1999)

Organismus	Bereich / Millieu	Literaturbefunde Gehalt in $\mu\text{g Sn/kg FG}$	Eigene Befunde (Mittelweser) $\mu\text{g Sn/kg FG}$
Gammariden (Flohkrebse)	See Niederlande *)	4,5 – 10	0,8 – 2,5
Chironomiden (Mückenlarven)	See Niederlande *)	11 – 30	1,0
Dreissena polymorpha (Muschel)	See Niederlande *)	6,7 – 40	1,3 – 1,8
	Versch. limnische deutsche Gewässer **)	< 2 – 5	

Diesen Befunden zufolge sind die in der Mittelweser registrierten TPT-Gehalte als vergleichsweise niedrig zu betrachten. Bemerkenswert ist zudem, dass in keiner der untersuchten Probe DPT und MPT nachgewiesen werden konnte.

Interessanter Weise liegt die Belastung der Makrozoobenthosorganismen mit TBT bei Gehalten von 0,1 bis 2,5 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ in der gleichen Größenordnung wie beim TPT. Auch beim TBT liegen die in den einzelnen Ernährungstypen ermittelten Gehalte, ähnlich wie beim TPT, in etwa der gleichen Größenordnung. Während in der Mittelweser TBT-Gehalte bei den Gammariden bzw. der Muschelart *Dreissena polymorpha* von 0,5 bis 2,2 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ bzw. 0,6 bis 2,5 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ gemessen wurden, konnte STÄB et al. (1996) in den Niederlanden TBT-Gehalte von 9 bis 17 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ bzw. 9 bis 110 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ registrieren. Die ARGE-ELBE (1999) konnte im Bereich der Elbe in den *Dreissena polymorpha* TBT-Gehalte von < 1 bis 426 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ feststellen. Das Fraunhofer Institut (LEPPER et al. 1999) konnte in aus verschiedenen deutschen Gewässern, wie Elbe, Rhein und Saar, stammende *Dreissena polymorpha* TBT-Gehalte von 2 bis 385 $\mu\text{g Sn/kg FG}$ analysieren, wobei in der Elbe bei Blankenese das Maximum festgestellt wurde. Damit müssen die im Rahmen dieser Arbeit festgestellten TBT-Befunde als vergleichsweise niedrig eingestuft werden.

Bemerkenswert bei den untersuchten Organismen ist zudem, dass sich das Verteilungsmuster der Butylzinnspesies gegenüber dem der Matrix Wasser, Schwebstoff und Sediment sehr unterschiedlich darstellt. Während üblicherweise MBT dominant war, machte TBT den höchsten Anteil in den Makrozoobenthosorganismen aus. Dies wird auch durch Untersuchungen anderer Institutionen hinsichtlich der Muschel *Dreissena polymorpha* bestätigt (siehe Tab. 2.5.4.1). Eine Erklärung für dieses Phänomen könnte sein, dass das TBT in den Organismen relativ langsam metabolisiert wird.

Für die Zebrauschel *Dreissena polymorpha* wird für TBT eine Halbwertszeit von 26 Tagen angegeben, während Studien für TPT Halbwertszeiten von etwa 105 bis 202 Tage ergeben haben. Demzufolge ist TPT wesentlich langsamer als TBT abbaubar.

Eine in norwegischen Gewässern durchgeführte Studie ergab, dass bei der Nordischen Purpurschnecke (*Nucella lapillus*) bei TBT-Gehalten von $< 10 \mu\text{g TBT/kg TS}$ keine Impossexmerkmale zu beobachten waren (FOLSIK et al. 1999). Geht man bei dieser Schnecke von einem Trockensubstanzanteil von schätzungsweise 10 % aus, so ergibt sich ein Orientierungswert von umgerechnet etwa $0,4 \mu\text{g Sn/kg FG}$. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schnecken wiesen TBT-Gehalte von $0,4$ bis $0,9 \mu\text{g Sn/kg FG}$ auf (siehe Tab. 4.4.2.1), so dass das in den Schnecken festgestellte Konzentrationsniveau als nicht unkritisch betrachtet werden muss.

5.1.4.2 Fische

5.1.4.2.1 Vergleichende Bewertung der Gehalte

Allgemeine Qualitätsziele, wie sie beispielsweise beim Wasser und Schwebstoff/Sediment existieren, liegen zur Bewertung der Fischuntersuchungsbefunde nicht vor. Lediglich im Hinblick auf den menschlichen Verzehr der Fische sind Grenz- bzw. Orientierungswerte vorhanden, die im Kap. 5.1.4.2.3 diskutiert werden.

Um die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten TPT- und TBT-Befunde einschätzen zu können, sind sie in Tab. 5.1.4.2.1 denen anderer Institutionen gegenübergestellt. Hierbei sind insbesondere die von STÄB et al. (1996) in den Niederlanden durchgeführten Untersuchungen zu nennen, die ein ähnlich breites Fischartenspektrum wie in der vorliegenden Arbeit erfasst hatte. Da über TBT ein umfangreiches Datenmaterial anderer Institutionen vorliegt, ist in Tab. 5.1.4.2.1 der Übersichtlichkeit halber eine möglichst repräsentative Auswahl getroffen worden. Die kompletten für TPT und TBT zusammengestellten Literaturdaten können den Tab. 2.5.5.1 und 2.5.5.2 entnommen werden. Für die einzelnen Fischarten ergeben sich die im Folgenden aufgeführten Relationen.

Rotaugen

Das Rotaugen ist die Fischart, in deren Lebern die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen die höchsten TPT-Gehalte von im Mittel bis zu $920 \mu\text{g Sn/kg FG}$ (Max. $1.050 \mu\text{g Sn/kg FG}$) analysiert werden konnten. Literaturdaten liegen lediglich für die Muskulatur vor. So hat STÄB et al. (1996) in aus niederländischen Seen stammenden Rotaugen TPT-Gehalte von 7 bis $140 \mu\text{g Sn/kg FG}$ ermittelt. Genau diese Größenordnung haben auch die eigenen Befunde, mit Gehalten von $0,5$ bis $149 \mu\text{g Sn/kg FG}$, ergeben.

Die aus niedersächsischen Gewässern stammenden Rotaugen waren hinsichtlich ihrer Muskulatur allerdings deutlich geringer mit TBT belastet als die der niederländischen (< 1 bis $149 \mu\text{g Sn/kg FG}$ zu 33 bis $480 \mu\text{g Sn/kg FG}$). Während in den Niederlanden die Muskulatur der Rotaugen insgesamt betrachtet höher mit TBT als mit TPT belastet waren, war das Belastungsniveau bei den in Niedersachsen gefangenen Fischen in der gleichen Größenordnung.

Aal

Die Muskulatur der aus den niedersächsischen Gewässern stammenden Aale wiesen TPT-Gehalte von $2,0$ bis $90 \mu\text{g Sn/kg FG}$ auf waren vergleichsweise geringer belastet als die aus

niederländischen Gewässern stammenden (42 bis 250 µg Sn/kg FG). Elbaale wiesen jedoch die geringsten TPT-Gehalte mit < 1 bis 41 µg Sn/kg FG in ihrer Muskulatur auf (ARGE-ELBE 1999). Bei der Betrachtung der Aallebern ergibt sich, allerdings auf einem höheren Konzentrationsniveau, fast das gleiche Bild wie bei den Muskulaturen. Lediglich die maximal gemessenen TPT-Gehalte von 430 µg Sn/kg FG in den Niederlanden und 500 µg Sn/kg FG der eigenen Untersuchungen liegen nunmehr in der gleichen Größenordnung.

Beim TBT sieht die Rangfolge ähnlich wie beim TPT aus. Die eigenen Untersuchungen haben TBT-Gehalte von < 1 bis 23 µg Sn/kg FG in der Muskulatur und < 1 bis 64 µg Sn/kg FG in der Leber ergeben, während die Niederländer deutlich höhere Gehalte von 10 bis 160 µg Sn/kg FG (Muskulatur) und 31 bis 260 µg Sn/kg FG (Leber) gemessen hatten. Eines zeigen jedoch sämtliche o.a. Untersuchungen: Die Belastung der Aale mit TPT war durchweg deutlich höher als mit TBT.

Barsch

Die Muskulatur von Barschen wurde auch in den Niederlanden von STÄB et al. (1996) untersucht. Während er TPT-Gehalte von 47 bis 110 µg Sn/kg FG analysiert hatte, haben die eigenen Untersuchungen niedrigere Gehalte von 0,5 bis 33 µg Sn/kg FG ergeben. Dagegen liegen die TBT-Gehalte im gleichen Konzentrationsbereich von 28 bis 34 µg Sn/kg FG (Niederlande) zu < 1 bis 24 µg Sn/kg FG (Niedersachsen).

Hecht

Beim Hecht muss ebenfalls auf die Untersuchungen der Niederländer zurück gegriffen werden. Hinsichtlich des TPT ergibt sich lediglich hinsichtlich der Muskulatur eine gute Übereinstimmung: Die ermittelten TPT-Gehalte lagen zwischen 80 bis 160 µg Sn/kg FG (Niederlande) und 3,8 bis 140 µg Sn/kg FG (eigene Daten). Ansonsten weisen die niederländischen Befunde deutlich höhere TPT-Lebergehalte von 260 bis 520 µg Sn/kg FG als die der eigenen Untersuchungen mit 17 bis 140 µg Sn/kg FG auf.

Beim TBT dagegen ergibt sich ein eher anderes Bild. Während in den Niederlanden TBT-Gehalte von 21 bis 35 µg Sn/kg FG in der Muskulatur und 60 bis 95 µg Sn/kg FG in der Leber registriert wurden, lagen die niedersächsischen Befunde in den Bereichen von < 1 bis 125 (Muskulatur) und 1,2 bis 38 (Leber). Eine Erklärung dafür, dass die Muskulatur der Hechte in Verden/Aller (und nur dort) im Mittel höher belastet war als die Leber, kann nicht gegeben werden.

Brassen

Hinsichtlich der Muskulatur der Brassen liegen mehr Vergleichsbefunde als bei den bisher diskutierten Fischarten vor. Der höchste TPT-Muskulatur-Gehalt konnte in aus der Elbe bei Blankenese stammenden Brassen mit 86 µg Sn/kg FG ermittelt werden (LEPPER et al. 1999). In anderen untersuchten Gewässern, wie Rhein, Saar, Mulde und dem übrigen Teil der Elbe, schwankten die TPT-Gehalte zwischen überwiegend < 1 bis 18 µg Sn/kg FG. Die eigenen Untersuchungsbefunde entsprechen mit TPT-Gehalten von 6,1 bis 10,2 µg Sn/kg FG in etwa diesem Niveau. Dagegen ist in den Lebern der Brassen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden sind, eine deutlich höhere TPT-Belastung (58 bis 180 µg Sn/kg FG) als in denen der Elbe (< 1 bis 36 µg Sn/kg FG) gemessen worden (ARGE-ELBE 1999).

Beim TBT ergibt sich dagegen ein vollkommen anderes Bild: Die eigenen Befunde sind als vergleichsweise niedrig, mit TBT-Gehalten von 2,0 bis 17 µg Sn/kg FG in der Muskulatur und 9,1 bis 89 µg Sn/kg FG in der Leber, einzustufen. Die höchsten TBT-Gehalte sind in aus der Elbe stammenden Brassen registriert worden: Die maximal gemessenen TBT-Gehalte

betrugen dort 326 µg Sn/kg FG in der Muskulatur und 680 µg Sn/kg FG in der Leber (ARGE-ELBE 1999). Während also die Lebern der eigenen untersuchten Brassens höher mit TPT (bis 180 µg Sn/kg FG) statt mit TBT (bis 89 µg Sn/kg FG) belastet waren, war es bei den Untersuchungsbefunden der anderen zitierten Institutionen umgekehrt.

Zu den in der Elbe bei Blankenese aufgeführten TPT-Gehalten sei angemerkt, dass die von LEPPER et al. (1999) durchgeführten Untersuchungen eine Zeitreihe von 1993 bis 1998 beinhalten. Der zitierte höchste TPT-Gehalt in der Muskulatur der Brassens von 86 µg Sn/kg FG stammt aus dem Jahre 1993, während in den Folgejahren 1995 bis 1998 ein Rückgang der TPT-Gehalte von 43 µg Sn/kg FG, über < 2 µg Sn/kg FG auf 26 µg Sn/kg FG zu beobachten war.

Tab. 5.1.4.2.1: Vergleich von Literaturdaten mit eigenen TPT- und TBT-Befunden in Fischen (Min. – Max.) (Quellen: siehe Tab. 2.5.5.1 und 2.5.5.2)

Organismus/ Gewebe	Bereich / Gewässer	Literatur TPT-Gehalt in µg Sn/kg FG	Eigene Untersuchung TPT-Gehalte in µg Sn/kg FG	Literatur TBT-Gehalte in µg Sn/kg FG	Eigene Untersuchung TBT-Gehalte in µg Sn/kg FG
Rotaugen/ Muskulatur	Niederlande	7 – 140	0,5 – 149	33 – 480	< 1 – 149
Aal/ Muskulatur	Niederlande Elbe	42 – 250 < 1 - 41	2,0 – 90	10 – 160 < 1 – 6	< 1 – 23
Aal/Leber	Niederlande Elbe	150 – 430 < 1 - 70	5,0 – 500	31 - 260 < 1 - 11	< 1 – 64
Barsch/ Muskulatur	Niederlande	47 – 110	0,5 – 33	28 – 34	< 1 – 25
Hecht/ Muskulatur	Niederlande	80 – 160	3,8 – 140	21 – 35	< 1 – 125
Hecht/Leber	Niederlande	260 – 520	17 – 140	60 – 95	1,2 – 38
Brassen/ Muskulatur	Elbe Rhein, Saar, Mulde und Elbe : Elbe, Blankenese	< 1 < 2 – 18 < 2 – 86	6,1 – 10,2	18 – 326 1 – 69 128 – 192	2,0 – 17
Brassen/ Leber	Elbe	< 1 – 36	58 - 180	103 – 680	9,1 – 89

Betrachtet man bei der Berechnung der Biokonzentrationsfaktoren lediglich die maximal in der Muskulatur (149 µg Sn/kg FG) und Leber (1.050 µg Sn/kg FG) der untersuchten Fische ermittelten TPT-Gehalte in Bezug zu denen der Sedimente (< 1 µg Sn/kg TS, bei einem Trockensubstanzanteil von schätzungsweise 10 % beträgt die Bestimmungsgrenze umgerechnet < 0,1 µg Sn/kg FG), so ergibt sich eine BCF-Größenordnungen von bis zu mindestens 1.490 in der Muskulatur und mindestens 10.500 in der Leber.

Bei der Belastung der Fische aus den verschiedenen Gewässern waren Unterschiede zu verzeichnen. In Lebern aus der Aller bei Verden stammenden Rotaugen wurde der mit Abstand höchste mittlere TPT-Gehalt mit 920 µg Sn/kg FG gemessen, gefolgt vom Zwischenahner Meer mit 540 µg Sn/kg FG, der Weser in Hajen mit 260 µg Sn/kg FG und letztlich der Weser in Drakenburg mit 100 µg Sn/kg FG. Diese Reihenfolge ergab sich auch bei der Belastung der Fische mit TBT. Diese Ergebnisse spiegeln in etwa die Befunde der Sedimentuntersuchungen wider, nach denen sowohl im Zwischenahner Meer als auch in der Aller bei Verden (Yachthafen) höhere TBT-Gehalte als in der Weser ermittelt wurden. Erstaunlicherweise waren selbst in Fischen aus den Referenzgewässern des Wollingster Sees und der Granetalsperre messbare TPT-Belastungen festzustellen, in den Lebern der Rotaugen wurden mittlere TPT-Gehalte von 62 und 120 µg Sn/kg FG analysiert. Dies zeigt, dass TPT in unserer Umwelt erheblich weiter verbreitet ist, als nach bisherigem Kenntnisstand angenommen werden konnte. Das wirft die bisher ungelöste Frage nach möglichen Verbreitungs- und Eintragungspfaden auf, woraus sich ein dringender Untersuchungsbedarf ergibt.

Zusammenfassende Betrachtung der eigenen Befunde

Um die Relevanz der eigenen untersuchten Fischarten im Hinblick auf die Belastung mit TPT und TBT besser überschauen zu können, sind in Abb. 5.1.4.2.1.1 die im gesamten Untersuchungszeitraum von 1998 bis 2000 die in jeder Fischart maximal gemessenen Muskulatur- und Lebergehalte grafisch dargestellt.

Aus dieser Grafik geht die Dominanz von TPT hervor: In den Lebern jeder untersuchten Fischart war TPT im Vergleich zu den anderen zinnorganischen Verbindungen dominierend. Lediglich beim Hecht befinden sich die maximal gemessenen Gehalte sowohl beim TPT, Muskulatur und Leber, als auch beim TBT (Muskulatur) auf etwa dem gleichen Belastungsniveau.

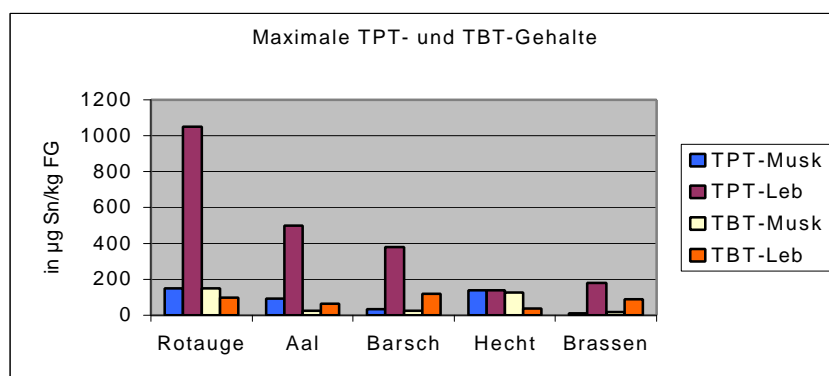


Abb. 5.1.4.2.1.1: Die im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen gemessenen Maximalgehalte [µg Sn/kg FG] von TPT und TBT in Fischen

Vergleich der eigenen Befunde mit Fischen, bei denen der Tod durch TPT-/TBT-Exposition eingetreten war

Wie bereits in Kap. 2.3.2 und 2.3.3 erwähnt, liegen nur wenige Befunde von Fischen vor, die durch TPT- bzw. TBT-Exposition verendet waren.

In Tab. 5.1.4.2.2 sind die für nordamerikanische Lachse (*Oncorhynchus tshawytscha*) von SHORT und THROWER (1987) sowie von TAS (1993) für Guppys (*Poecilia reticulata*) ermittelten Gewebegehalte aufgeführt. Die TBT-Konzentrationen waren in den während des Bioassays gestorbenen Lachsen nahezu konstant, so dass die Autoren daraus schlossen, dass TBT bis zu einem Schwellenwert in kritischen Geweben akkumuliert und dann den Tod verursacht (zit. in LEPPER et al. 1999). Für die Guppys wurden die Gehalte von TAS (1993) auf den Gesamtorganismus bezogen, so dass leider kein unmittelbarer Vergleich der Gehalte von Muskulatur und Leber möglich ist.

Zudem können die eigenen Befunde nicht unmittelbar auf die letalen Körperkonzentrationen dieser beiden Fischarten übertragen werden. Dennoch spiegelt ein Vergleich die verschiedenen Größenordnungen wider.

Tab. 5.1.4.2.2: In durch TBT- und TPT-Exposition verendeten Fischen ermittelte Gehalte

Fischart/Gewebe	Zinnspezies	Verendete Fische: Gehalt in µg Sn/kg FG
Nordamerikanischer Lachs:		
Muskel	TBT	210
Leber	TBT	3.000
Gehirn	TBT	1.400
Guppy:		
Gesamtorganismus	TPT	2.000 – 3.000
Gesamtorganismus	TBT	1.500 – 3.000

Der höchste im Rahmen dieser Arbeit gemessene TPT-Gehalt beträgt hinsichtlich der Muskulatur 149 µg Sn/kg FG und Leber 1.050 µg Sn/kg FG (Rotaugen), für TBT 150 µg Sn/kg FG in der Muskulatur (Rotaugen) und 120 µg Sn/kg FG (Barsch) in der Leber.

Unter der vereinfachten Annahme, dass die Leber eines Fisches näherungsweise etwa 5 % seines Gesamtgewichtes ausmacht und der Rest des Fisches als Muskulatur zu sehen ist, ergeben sich für die o.a. maximalen Gehalte folgende Größenordnungen: Für TPT ein Gesamtorganismus-Gehalt von maximal etwa 200 µg Sn/kg FG und für TBT einer von etwa 150 µg Sn/kg FG. Somit würden diese Gehalte etwa eine Zehnerpotenz unter dem für Guppys kritischen Konzentrationsbereich liegen. Bei dieser Betrachtung muss jedoch berücksichtigt werden, dass Guppys im Allgemeinen als eher robust einzustufen sind.

Für den noramerikanischen Lachs, für den lediglich TBT-Gehalte angegeben wurden, ergibt sich hinsichtlich der Muskulatur ein anderes Bild: Der maximal in dieser Arbeit ermittelte TBT-Gehalt von 150 µg Sn/kg FG würde dem für den Lachs kritischen Wert von 210 µg Sn/kg FG schon nahe kommen.

Wirkungen auf Verhalten und Reproduktion der Fische dürften bei chronischer Exposition zumeist schon bei wesentlich niedrigeren Gehalten zutage treten als die oben für die letale Wirkung angegebenen (LEPPER et al. 1999). Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Konzentrationsbereiche zumindest für empfindliche Fischarten ein Risiko darstellen.

5.1.4.2.2 Bewertung in Abhängigkeit von der Fischlänge und Aussagen zum Metabolismus

Es ist bereits ausführlich beschrieben worden, dass insbesondere die Lebern der Rotaugen sehr hoch und die der Aale vergleichsweise niedrig mit TPT angereichert sind. Es stellen sich die Fragen, warum dies so ist und ob ältere Fische höher mit TPT belastet sind als jüngere. Natürlich ist auch von Interesse, wie sich im Vergleich zum TPT die Situation beim TBT darstellt.

Es hat sich gezeigt, dass bei den Rotaugen und Barschen eine signifikante Abhängigkeit zwischen der Länge und dem Alter der Fische innerhalb der einzelnen Untersuchungsgebiete vorhanden ist (siehe Kap. 4.5.3). Je länger der Fisch, desto älter war er auch. Es ist von daher möglich, die einzelnen Organozinngehalte dem Alter der Fische über die dazugehörige Fischlänge zuzuordnen. Diese Abhängigkeiten sind in Kap. 4.5.1.5 für TPT und Metabolite DPT und MPT, und in Kap. 4.5.2.5 für TBT und DBT und MBT, exemplarisch für die Lebern der Rotaugen (Zwischenahner Meer) und Aale (Drakenburg) grafisch dargestellt worden. Es wurden diese beiden Fanggebiete gewählt, weil hier ein besonders umfangreiches Datenmaterial vorliegt. Denn die Lebern der Rotaugen weisen ein so geringes Gewicht auf, dass überwiegend Mischproben erstellt werden mußten, um eine ausreichende Substanzmenge für eine Analyse zu erhalten.

Bei der Darstellung der xy-Diagramme zeigte sich, dass beim Aal die TPT-Gehalte in der Leber relativ konstant zur Körperlänge waren. Ein ähnliches Bild ergab sich auch für DPT und MPT, auch wenn sie in vergleichsweise geringeren Gehalten als beim TPT nachgewiesen werden konnten. Die Darstellung der normierten Gehalte über die Aallänge macht jedoch deutlich, dass mit zunehmender Fischlänge sogar ein Rückgang der TPT-Gehalte in der Leber zugunsten von DPT und MPT zu beobachten war. Dies deutet darauf hin, dass die Lebern der Aale in der Lage sind TPT abzubauen, und das um so besser je älter sie sind.

Beim TBT konnte der gleiche Mechanismus wie beim TPT beobachtet werden: Die Lebern der Aale metabolisieren das TBT zu DBT und MBT, wobei sich bei älteren Fischen immer mehr das Verhältnis von TBT zugunsten von DBT und MBT verschob. Bei dieser Aussage muss jedoch berücksichtigt werden, dass sowohl in der Wasser- als auch Schwebstoff-/Sedimentphase eines Gewässers (außerhalb von Häfen) DBT und MBT dominierend sind. Sie sind nicht nur als Abbauprodukte des TBT zu sehen, denn DBT und MBT werden in großen Mengen industriell als Stabilisatoren/Katalysatoren in Kunststoffen verwendet (siehe Kap. 2.1). Durch diffuse Quellen (z.B. Auslaugung) gelangen sie in die Gewässer und üben dort sicherlich einen gewissen Einfluß auf die aquatischen Organismen aus, auch wenn sie weniger lipophil als TBT sind.

Bei den Rotaugen konnte hinsichtlich des TBT ein ähnliches Verhalten wie bei den Aalen beobachtet werden: Die TBT-Gehalte in den Lebern sind relativ konstant zur Körperlänge der Rotaugen. Auch hier verdeutlicht die Darstellung der normierten Butylzinngehalte, dass mit zunehmender Länge der Rotaugen der Anteil von TBT zugunsten von DBT und MBT geringer wird. Ein Unterschied zum Aal besteht jedoch. Während in den Aallebern überwiegend TBT dominierend war, machte bei den Rotaugen durchweg DBT die höchsten Anteile innerhalb der Butylzinnspezies aus.

Ein anderes Bild ergibt sich dagegen in den Lebern der Rotaugen hinsichtlich des TPT. Hier zeigt sich sehr eindrucksvoll, dass die TPT-Gehalte mit zunehmender Fischlänge ebenfalls ansteigen und dass die Gehalte der Metabolite DPT und MPT durchweg unter den Bestimmungsgrenzen lagen. Besonders deutlich zeigen sich die Verhältnisse bei der Darstellung der normierten Phenylzinnspezies: Vollkommen unabhängig von der Länge der

Rotaugen ist TPT absolut dominierend (Faktor 1,0), sowohl DPT als auch MPT spielen keine Rolle. Damit zeigt sich, dass die Lebern der Rotaugen zwar in der Lage sind TBT, jedoch in viel geringerem Maße TPT abzubauen. TPT kann sich somit sehr stark in den Lebern der Rotaugen anreichern. Anscheinend ist in den Lebern der Rotaugen die Funktion der Mischfunktionelle Oxidasen und anderer Cytochrom P450 abhängige Detoxifikationssysteme, die die Fähigkeit zur Detoxifikation bei Fischen aufweisen (ALZIEU 1996), stark eingeschränkt oder blockiert.

In Kap. 4.5.1.4 und 4.5.2.4 sind die TPT- und TBT-Gehalte der Lebern mit den dazugehörigen Gehalten der Muskulaturen für die einzelnen Fischarten grafisch dargestellt worden. Dabei hat sich gezeigt, dass bei allen Fischarten sowohl bei TPT als auch bei TBT eine signifikante lineare Abhängigkeit vorhanden ist. Steigende Gehalte in den Lebern haben auch höhere Gehalte in den Muskulaturen zur Folge. Während die Steigungen der linearen Ausgleichsgraden von Lebern zu Muskulaturen bei den meisten Fischarten sowohl bei TPT als auch TBT bei 2 bis 5 liegen, d.h. die Lebern waren etwa 2 bis 5 mal so hoch wie die Muskulaturen belastet, konnte hinsichtlich des TPT bei den Rotaugen eine Steigung von 27 errechnet werden. Auch hier verhält sich TPT in Rotaugen atypisch: Während die Lebern hoch mit TPT belastet sind, konnten in den Muskulaturen nur vergleichsweise geringe TPT-Gehalte registriert werden. Interessant ist zudem, dass weder DPT noch MPT in den Muskulaturen der Rotaugen nachgewiesen werden konnte.

5.1.4.2.3 Eignung der Fische zum menschlichen Verzehr

Vor dem Hintergrund der geschilderten Belastungssituation stellt sich die Frage, wie die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Befunde im Hinblick auf die menschliche Gesundheit zu sehen sind. Für die folgenden Betrachtungen sind lediglich die in der Muskulatur gemessenen Befunde von Bedeutung, denn nur sie wird vom Menschen normalerweise konsumiert.

Bewertung nach TDI-Werten

Von der WHO (World Health Organization) bzw. FAO (Food and Agriculture Organization) sind sowohl für das Tributylzinn (WHO 1993) als auch Triphenylzinn (WHO/FAO 19971) TDI-Werte (Tolerable Daily Intake) vorgeschlagen worden. Die TDI-Werte geben die Mengen an TBT oder TPT an, die vom Menschen während der gesamten Lebenszeit ohne Bedenken pro Tag aufgenommen werden können. In der Tab. 5.1.4.2.3.1 sind diese TDI-Werte aufgeführt.

Tab. 5.1.4.2.3.1: TDI-Werte für TBT und TPT: Die Menge an TBT und TPT, die ein 70 kg schwerer Mensch unbedenklich täglich aufnehmen kann

TDI [$\mu\text{g OZK/kg}\cdot\text{d}$]	TDI [$\mu\text{g Sn/kg}\cdot\text{d}$] (umgerechnet auf Sn)	Unbedenkliche tägliche Menge für einen 70 kg schweren Menschen
TBT: 0,25 $\mu\text{g TBTO/kg}\cdot\text{d}$	TBT: 0,1 $\mu\text{g Sn/kg}\cdot\text{d}$	TBT: 7 $\mu\text{g Sn/d}$
TPT: 0,5 $\mu\text{g TPT/kg}\cdot\text{d}$	TPT: 0,17 $\mu\text{g Sn/kg}\cdot\text{d}$	TPT: 12 $\mu\text{g Sn/d}$

Ein 70 kg schwerer Mensch darf diesen Angaben zufolge täglich hinsichtlich des Tributylzinns 7 µg Sn bzw. Triphenylzinns 12 µg Sn zu sich nehmen. Warum die TDI-Werte von TBT und TPT so unterschiedlich sind, kann allerdings nicht nachvollzogen werden, zumal TPT als nicht weniger giftig als TBT anzusehen ist.

Tab. 5.1.4.2.3.2: In der Muskulatur an TBT und TPT ermittelte Gehalte (jeweils arithmetische Mittelwerte) sowie die errechnete Menge an Fisch [kg] die ein 70 kg schwerer Mensch unter Einhaltung der TDI-Werte verzehren kann

Fanggebiet	Jahr	Fischart	TBT – Mittelwert Muskulatur [µg Sn/kg FG]	TBT – Menge an Verzehr [kg Fisch]	TPT - Mittelwert Muskulatur [µg Sn/kg FG]	TPT - Menge an Verzehr [kg Fisch]
Zwischenahner Meer	1998	Rotauge	18	0,39	11	1,1
	1999	Rotauge	13	0,54	19	0,63
	2000	Rotauge	9,2	0,76	5,2	2,3
	1998	Barsch	13	0,54	24	0,50
	1999	Barsch	6,6	1,1	15	0,80
	2000	Barsch	6,4	1,1	7,1	1,7
Verden/ Aller	1998	Brassen	15	0,47	8,3	1,4
	1998	Aal	7,1	0,99	20	0,60
	1998	Rotauge	55	0,13	30	0,40
	1998	Barsch	11	0,64	17	0,71
Drakenburg/ Weser	1998	Hecht	83	0,084	98	0,12
	1998	Aal	12	0,58	48	0,25
	1998	Rotauge	4,6	1,5	4,0	3,0
	1999	Rotauge	1,8	3,9	3,4	3,5
	2000	Rotauge	1,6	4,4	2,1	5,7
	1998	Barsch	1,7	4,1	7,1	1,7
	1999	Barsch	1,1	6,4	2,5	4,8
	2000	Barsch	1,5	4,7	2,0	6,0
	1998	Hecht	3,6	1,9	5,7	2,1
	1998	Aal	1,5	4,7	12	1,0
Hajen/ Weser	1998	Brassen	8,7	0,80	8,6	1,4
	1998	Rotauge	1,9	3,7	4,5	2,7
	1998	Hecht	<1	> 7,0	5,3	2,3
	1998	Brassen	2,4	2,9	8,7	1,4
Wollingster See	1998	Aal	<1	> 7,0	3,3	3,6
	1999	Rotauge	<0,3	> 23	1,8	6,7
	1999	Barsch	<0,3	> 23	3,3	3,6
Granetalsperre	2000	Rotauge	<0,1	> 70	0,90	13
	2000	Barsch	0,26	27	3,0	4,0

Wie sieht nun die Situation hinsichtlich der im Rahmen dieser Untersuchungen ermittelten Befunde aus, welche Menge an Fisch darf von einem 70 kg schweren Menschen unter Einhaltung des TDI-Wertes täglich verzehrt werden? Für jede Fischart, jedes Fanggebiet und Jahr wurde der jeweilige arithmetische Mittelwert der Muskulatur für TBT und TPT errechnet und in Relation zum TDI-Wert gesetzt (siehe Tab. 5.1.4.2.3.2).

Der Tab. 5.1.4.2.3.2 kann Folgendes entnommen werden: Die Menge an Fisch, die nach TDI-Bewertung täglich unbedenklich verzehrt werden könnte, schwankt beim TBT zwischen 84 g (Hecht in Verden/Aller) und > 70 kg (Rotaugen in der Granetalsperre), beim TPT zwischen 120 g (ebenfalls Hecht in Verden/Aller) und 13 kg (Rotaugen in der Granetalsperre). Diese Zahlen lassen keine ernsthaften Probleme hinsichtlich der menschlichen Gesundheit durch den Verzehr erwarten. Diese Aussage gilt auch für Verden, wenn von den üblichen Verzehrsgewohnheiten ausgegangen wird.

Bewertung nach Rückstands-Höchstmengenverordnung

Im Gegensatz zu den oben aufgeführten TDI-Werten sieht die Rückstands-Höchstmengenverordnung (RHmV) in der Fassung vom 21. Oktober 1999, mit Änderung vom 20. November 2000 (BGBL 2000) lediglich für das Triphenylzinn (berechnet als Fentin) Höchstmengen vor (siehe Tab. 5.1.4.2.3.3).

Tab. 5.1.4.2.3.3: Grenzwerte der Rückstands-Höchstmengenverordnung für TPT

Lebensmittel	Höchstmenge in [mg TPT /kg FG]	Höchstmenge - Umgerechnet in [µg Sn/kg FG]
Hopfen	0,5	170
Kartoffeln, Tee	0,1	33
Andere pflanzliche Lebensmittel	0,05	17
Eier, Fleisch, Fleischerzeugnisse, Milch, Erzeugnisse auf Milchbasis	0,05	17

Für das Lebensmittel „Fisch“ ist vom Gesetzgeber keine Höchstmenge für Triphenylzinn vorgesehen.

Würde man sich an dem Lebensmittel Fleisch bzw. Fleischerzeugnisse orientieren, so wäre beim Triphenylzinn eine Höchstmenge von 17 µg Sn/kg FG maßgebend.

Vergleicht man diesen Höchstmengewert mit den in Tabelle 5.1.4.2.3.2 aufgeführten mittleren TPT-Gehalten, so ergibt sich ein anderes Bild als bei der Bewertung nach TDI: Im Bereich des Zwischenahner Meeres und in Verden/Aller konnte dieser Höchstmengewert von 17 µg Sn/kg FG im Jahr 1998 im Mittel nicht eingehalten werden. Hierbei sind besonders die 1998 in der Aller bei Verden gefangenen Hechte (Mittel 98 µg Sn/kg FG) und Aale (Mittel 48 µg Sn/kg FG) zu nennen, die deutlich über dem Wert der Höchstmenge von 17 µg Sn/kg FG liegen.

Betrachtet man die maximal in den Muskulaturen der einzelnen Fischarten gemessenen TPT-Gehalte, bei den Rotaugen mit 149 µg Sn/kg FG, Hechten 140 µg Sn/kg FG, Aalen 90 µg

Sn/kg FG, Barschen 33 µg Sn/kg FG und bei den Brassen mit 10,2 µg Sn/kg FG, so wurde außer bei Brassen bei allen anderen Fischarten die nach RHmV zulässige Höchstmenge überschritten.

5.2 Synoptische Darstellung der Ergebnisse

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen auf zinnorganische Verbindungen beziehen sich hauptsächlich auf den Binnenbereich Niedersachsens, während im Küstenbereich lediglich Sedimentuntersuchungen durchgeführt worden sind.

Aus den vorliegenden Untersuchungsergebnisse geht hervor, dass sich TPT im Kompartiment Wasser der Weser und Aller über einen Zeitraum von 1993 bis 2000 als unauffällig erwiesen hat. Die TPT-Konzentrationen in den Wasserproben lagen, bis auf 2 von insgesamt 96 durchgeführten Untersuchungen, durchweg unter den Bestimmungsgrenzen. Auch in Schwebstoffen konnte TPT in nur wenigen Fällen nachgewiesen werden, obwohl beispielsweise in der Weser bei Drakenburg über das Jahr 2000 verteilt insgesamt 26 Schwebstoffproben mittels einer Durchlaufzentrifuge in Form von jeweils 2-Tagesmischproben entnommen worden sind. Trotz dieser intensiven Untersuchungen in Drakenburg wurde in lediglich 2 der Schwebstoffproben TPT mit Gehalten von 1,1 µg Sn/kg TS, die nur knapp über der Bestimmungsgrenze von < 1 µg Sn/kg TS lagen, nachgewiesen. Bemerkenswert ist lediglich die höchste gemessene TPT-Konzentration von 3,2 µg Sn/kg TS in der aus der Ems bei Herbrum im Zeitraum vom 23.10. – 20.11.2000 entnommenen Schwebstoffprobe. Es ist bekannt, dass im Emsland intensiv Industriekartoffeln für die Kartoffelstärkeproduktion angebaut werden. Allerdings war in einer im Zeitraum von 31.07. – 28.08.2000 in Herbrum entnommenen Schwebstoffprobe TPT nicht nachweisbar (< 1 µg Sn/kg TS).

Bei den Sedimentuntersuchungen ergibt sich ein differenziertes Bild. Im Binnenbereich sind 1992 die ersten orientierenden, 1996 und 2000 umfangreichere, praktisch flächendeckende, Untersuchungen an insgesamt 188 Sedimentproben durchgeführt worden. Dabei konnte TPT in nur wenigen Fällen registriert werden. Der höchste TPT-Gehalt von 29 µg Sn/kg TS wurde in einer aus einem Hafen des Zwischenahner Meers stammenden Sedimentprobe analysiert. Da in dieser Probe auch der höchste TBT-Gehalt von 4.300 µg Sn/kg TS ermittelt wurde, liegt die Vermutung nahe, dass die Ursache für diese erhöhte TPT-Belastung das Vorhandensein von Antifouling-Farbanstrichen für Schiffe ist, in denen bis Mitte der 90er Jahre neben TBT auch TPT verwendet wurde. An den übrigen, außerhalb von Häfen liegenden, Messstellen konnte TPT in lediglich 5 Sedimentproben mit Gehalten von 1,2 bis 3,0 µg Sn/kg TS festgestellt werden.

Im niedersächsischen Küstenbereich sind in den Jahren 1997 und 2000 insgesamt 66 Sedimentproben entnommen worden. Während im Jahr 1997 noch in 11 der 33 untersuchten Sedimentproben TPT mit Gehalten von 0,5 bis 2,3 µg Sn/kg TS in den weiter östlich gelegenen Gebieten des Wattenmeeres nachgewiesen werden konnte, war im Jahr 2000 nicht ein positiver Befund zu verzeichnen. Hieraus einen Trend zu einer geringer werdenden TPT-Belastung im marinen Bereich ableiten zu wollen, wäre sicherlich sehr vage und durch weitere Untersuchungen zu belegen. Von LEPPER et al. (1999) wurden in den Jahren 1985 bis 1996 Miesmuscheln aus dem Jadebusen (Eckwarderhörne) mit dem Ergebnis untersucht, dass in diesem Gebiet ein signifikanter Trend zu einer abnehmenden TPT-Belastung vorhanden ist (TPT-Gehalte von 33 (1985) auf 3 µg Sn/kg FG (1996) fallend). Somit ist nicht verwunderlich, dass TPT kaum weiter beachtet wurde. Denn in den etablierten Gewässerüberwachungsprogrammen des Binnenbereiches sind Untersuchungen in den

Kompartimenten Wasser, Schwebstoff und Sediment üblich und haben sich bei einer Vielzahl von Untersuchungsparametern auch hervorragend bewährt. Dagegen steht im Hinblick auf die zinnorganischen Verbindungen bisher zweifellos das TBT im Brennpunkt des Interesses. Um Gewässerstraßen für den Schiffsverkehr passierbar zu halten, sind Baggermaßnahmen unumgänglich. Bei den begleitenden Untersuchungen hat sich TBT als sehr problematisch herausgestellt. Sehr häufig wurden hohe TBT-Gehalte im Sediment/Baggergut von Schifffahrtsstraßen und Häfen ermittelt, die auf die Verwendung TBT-haltiger Antifouling-Farben für Schiffsanstriche zurückzuführen sind. Dies wird durch eigene ab 1992 durchgeführte Untersuchungen bestätigt. KALBFUS et al. (1991) konnte in einer aus einem Hafen des Tegeler Sees entnommenen Sedimentprobe einen äußerst hohen TBT-Gehalt von bis zu 340.000 µg Sn/kg TS analysieren. Ansonsten konnte TBT sowohl in Wasser- (bis 102 ng Sn/L) als auch Schwebstoffproben (bis 78 µg Sn/kg TS) nachgewiesen werden. Das entspricht dem üblichen Verhaltensmuster für lipophile organische Substanzen: Geringe Gehalte in der Wasserphase, deutliche Akkumulation in Feststoffpartikeln, so dass Schwebstoffe und Sedimente einen guten Indikator für die Beschaffenheit eines Gewässers mit diesen organischen Stoffen darstellen.

Da Fische einen ausgezeichneten Bioindikator innerhalb des aquatischen Systems darstellen, wurden in den Jahren 1998 bis 2000 Untersuchungen an ausgewählten niedersächsischen Gewässern durchgeführt. Die ersten Untersuchungen konzentrierten sich auf das TBT, so dass zunächst Untersuchungsgebiete ausgesucht wurden, in denen eine erhöhte TBT-Belastung im Sediment (Zwischenahner Meer und Aller/Verden) festgestellt wurde. Dabei zeigte sich ein überraschendes Phänomen: Die höchste in den Fischen gemessene Belastung ging nicht von TBT aus, sondern von dem im abiotischen Bereich eher unauffälligen TPT. In den Lebern sämtlicher untersuchter Fischarten, wie Rotaugen, Aal, Barsch, Hecht und Brassen wurden wesentlich höhere TPT- als TBT-Gehalte ermittelt worden. Die höchsten TPT-Gehalte konnten in den Lebern von Rotaugen, mit einem Spitzengehalt von bis zu 1.050 µg Sn/kg FG, registriert werden. Bei der Untersuchung von Makrozoobenthosorganismen aus der Mittelweser (Muscheln, Schnecken, Krebsen, Egel und Insektenlarven) gab es die nächste Überraschung: Die in ihnen ermittelten TPT-Gehalte lagen in gleicher Größenordnung wie die des TBT, mit Werten von bis zu 2,6 µg Sn/kg FG. In sämtlichen Organismusproben konnte TPT nachgewiesen werden. Die insbesondere in den sehr empfindlich reagierenden Schnecken gemessenen TBT-Gehalte von bis zu 0,9 µg Sn/kg FG sind kritisch zu sehen, denn sie entsprechen in etwa dem Belastungsniveau, bei dem die ersten Anzeichen von Imposen bei der Nordischen Purpurschnecke (*Nucella lapillus*) zu beobachten waren. In Schnecken der Mittelweser wurden TPT-Gehalte von bis zu 1,7 µg Sn/kg FG registriert. Wie können diese Phänomene erklärt werden?

TPT (als Wirkstoff in *Brestan flüssig*®) wird hauptsächlich in der Landwirtschaft als Fungizid zur Bekämpfung der Kraut- und Knollenfäule eingesetzt. Nachdem es noch vor zehn Jahren beim Anbau von Kartoffeln, Zuckerrüben und Hopfen auch zur Bekämpfung der Blattfleckenkrankheit zugelassen war, wurde der Einsatz ab November 1997 auf lediglich eine Applikation pro Vegetationsperiode und auf den Kartoffelanbau beschränkt. In der Regel wird dieser Wirkstoff kurz vor der Ernte eingesetzt. Also wird *Brestan flüssig*® überwiegend in den Monaten Juni bis August gespritzt. Somit wird dieser Wirkstoff innerhalb eines relativ kurzen Zeitraumes in die Umwelt gebracht. Die jährlich in Deutschland verwendete Menge von 45 – 60 t läßt also darauf schließen, dass eine nicht unerhebliche Menge in einem relativ kurzen Zeitraum in die Umwelt gebracht wird und teilweise in die Gewässer gelangt. Als Vergleich sei angeführt, dass die Niederlande, mit einer Fläche von 40.844 km², pro Jahr etwa 300 t dieses Wirkstoffes verwenden, somit etwa 5 mal so viel wie in Deutschland mit einer Fläche von 356.974 km² (BERTELSMANN 2000). Bei diesem Vergleich muss berücksichtigt werden, dass Niedersachsen innerhalb Deutschlands führend in der Produktion von Kartoffeln

ist (siehe unten). Die im Wasser und in den Schwebstoffen eines Gewässers auftretenden Konzentrationen sind überwiegend dermaßen gering, dass sie vom Analytiker nicht erfasst werden können (Bestimmungsgrenzen von $< 2 \text{ ng Sn/L}$ bzw. $< 0,1$ bis $< 1 \text{ } \mu\text{g Sn/kg TS}$). Auf mögliche Eintragspfade von TPT in die Gewässer wird in Kap. 5.3 eingegangen. Die Halbwertszeit von TPT in Wasser beträgt etwa 93 bis 111 Tage, im Dunkeln 155 Tage, während für TBT eine Halbwertszeit von 6 Tagen bis 4 Monate angegeben wird (FEDEROFF et al. 1999). Somit weist TPT eine zumindest gleiche Stabilität wie TBT auf. TPT hat wie TBT das Bestreben, sich an Feststoffpartikeln eines Gewässers anzulagern. TPT und TBT wird von den in den Gewässern lebenden Organismen aufgenommen. Hinsichtlich des Makrozoobenthos ergab sich, unabhängig vom Ernährungstypus, eine relativ gleichmäßige Belastung der Organismen, sowohl mit TPT als auch TBT, von bis zu $2,6 \text{ } \mu\text{g Sn/kg FG}$. Da diese Organismen den Fischen als Nahrung dienen, stellt sich die Frage, ob eine nennenswerte Biomagnifikation, also Anreicherung über die Nahrungskette, stattfindet. Nach Auffassung von LEPPER et al. (1999) und Untersuchungen von STÄB et al. (1996) wird „eher nicht von einer starken Biomagnifikation innerhalb des aquatischen Systems ausgegangen“. In untersuchten Wasservögeln, die am Ende der aquatischen Nahrungskette stehen, ist von STÄB et al. (1996) weniger an TPT und TBT als in im trophischen Beziehungsgefüge tieferstehender Spezies wie Fischen und Muscheln gefunden worden. Diese Auffassung von LEPPER et al. (1999) wird durch die eigenen Untersuchungen bestätigt. So war der Hecht, der als Raubfisch innerhalb des aquatischen Systems am Ende der Nahrungskette steht, nicht höher als die anderen Fischarten mit TPT belastet (vgl. Tab. 4.5.1.1). Bemerkenswert ist jedoch, dass die Lebern der von STÄB et al. (1996) untersuchten Kormorane, die sich ausschließlich von Fisch ernähren, TPT-Gehalte von $240 \text{ } \mu\text{g Sn/kg FG}$ aufwiesen, während in Lebern von Enten, die keinen Fisch verzehren, TPT-Gehalte von bis lediglich $2,4 \text{ } \mu\text{g Sn/kg FG}$ ermittelt wurden. Es ist bekannt, dass lipophile Substanzen vornehmlich direkt aus dem Wasser über die Kiemen in die Fische gelangen (vgl. Kap. 2.25), wo sie im Blutkreislauf verteilt werden. Da die meisten Schadstoffe im Organismus nach der Aufnahme an Proteine gebunden werden, bleibt das Konzentrationsgefälle zwischen Wasser und Blut aufrechterhalten, was eine gleichbleibende Aufnahme von TPT und TBT zur Folge hat (ARGE-ELBE 1994/1995). Vor allem in der Leber werden die organischen Schadstoffe über bestimmte enzymatische Reaktionen metabolisiert, z.B. durch mischfunktionelle Oxidasen und andere Cytochrom P450 abhängige Detoxifikationssysteme. Die aktuelle Belastung des Organismus resultiert aus den gegenläufigen Prozessen der Akkumulation und Metabolisierung, wobei die Akkumulation i.d.R. proportional zur Stoffkonzentration in der Umwelt ist (LEPPER et al. 1999). Übersteigt die Aufnahme eines toxischen Stoffes die Kapazität eines Organismus zur Detoxifikation, können akut toxische Konzentrationen erreicht werden, die zum Zusammenbruch der Fähigkeit zur Regulierung des Stoffwechsels und der Detoxifikation und schließlich zum Tod des Organismus führen können (ABEL & AXIAK 1991 zit. in LEPPER et al. 1999). TPT verhält sich anders als TBT. Während TBT in den Lebern aller untersuchten Fischarten metabolisiert wird, konnte dies zwar auch beim TPT für die meisten Fischarten nachgewiesen werden, für das Rotauge trifft dies allerdings nicht zu: Mit zunehmendem Alter reichert sich in den Lebern der Rotaugen deutlich TPT an, die Metaboliten DPT und MPT sind nicht nachweisbar. Die untersuchten Rotaugen wiesen eine Altersspanne von etwa 1 bis 6 Jahren auf (die der Granetalsperre bis zu 10 Jahren). Da die Fischart Rotauge jedoch mehr als 12 Jahre alt werden kann, ist davon auszugehen, dass in Abhängigkeit von den verschiedenen Regionen Fische mit einer noch höheren TPT-Belastung in der Leber anzutreffen sein werden, als im Rahmen dieser Arbeit ermittelt. Die Fähigkeit zur Detoxifikation scheint bei den Lebern der Rotaugen gegenüber TPT stark reduziert, wenn nicht gar ganz blockiert. Während die Lebern der untersuchten Fischarten etwa 2 bis 5 mal höher als deren Muskulatur

mit TPT belastet waren, so beträgt diese Relation bei das Rotaug 27. Dafür, dass das Rotaug dermassen sensibel auf TPT und nicht auf TBT reagiert, kann zur Zeit keine Erklärung gegeben werden. Hier besteht sicherlich Forschungsbedarf.

Die Bedenklichkeit von TPT als Umweltchemikalie wird auch dadurch verdeutlicht, dass nach neuesten Untersuchungen des Universitätsklinikums Bonn im menschlichen Blut erstaunlich hohe TPT-Konzentrationen von 58 bis 230 ng Sn/L nachgewiesen werden konnten (STECKELBROECK et al. 2001). Zudem weisen die Ergebnisse der Bonner Untersuchungen auf endokrine Effekte von TPT auch beim Menschen hin.

5.3 Eintragungspfade von TPT in das aquatische System

Über die Eintragungspfade von TPT in das aquatische System ist bisher wenig bekannt. Mögliche Eintragungspfade lassen sich jedoch abschätzen, wenn man von ihrer Verwendung ausgeht. TPT wird in der Landwirtschaft als Fungizid (*Brestan flüssig*®) gegen die Kartoffelfäule eingesetzt. Bis Mitte der 90er Jahre wurde TPT neben TBT außerdem in Antifouling-Schiffsanstrichen verwendet. Zudem liegen Hinweise vor, dass TPT aufgrund seiner fungiziden und algiziden Wirkung auch zur Schwertextilienkonservierung und in Anstrichen für Gewächshäuser und Kühlsysteme benutzt wird (UBA 2000). Außerdem wird von Kennern der Landwirtschaft vermutet, dass TPT-haltige Behandlungsmittel gegen Blattfäulen jeglicher Art illegal auch bei anderen Nutzpflanzen verwendet werden.

Als eine potentielle Kontaminationsquelle muss somit zunächst die Schifffahrt angesehen werden. Die Sedimente von Schifffahrtsstraßen und Häfen können teilweise erheblich mit TBT und als Altlast, allerdings in geringeren Konzentrationen als beim TBT, auch mit TPT belastet sein. Dies haben in Hamburger Häfen durchgeführte Untersuchungen gezeigt (UMWELTBEBÖRDE HAMBURG 2000). Aber auch in kleineren Yachthäfen kann das Sediment mit TPT belastet sein, wie die eigenen Untersuchungen ergeben haben (vgl. Kap. 4.3.1.1).

Wie kann man aber erklären, dass aus der Granetalsperre und dem Wollingster See stammende Rotaugen eine deutliche Belastung mit TPT aufweisen, obwohl in diesen Gewässern keinerlei Schifffahrt betrieben wird? Es müssen somit auch noch weitere Quellen in Betracht gezogen werden.

Da TPT in der Landwirtschaft verwendet wird, sind prinzipiell folgende weitere Einträge in das aquatische System denkbar:

- A) durch Abschwemmungen bei Regenereignissen
- B) während einer intensiven künstlichen Beregnung
- C) durch die Verfrachtung von trockenen Böden (Erosion) bei ungünstigen Windverhältnissen
- D) beim Ernten bzw. Roden der Kartoffeln
- E) Transport über den Luftpfad, trockene und feuchte Deposition
- F) bei der weiteren Verarbeitung der Kartoffeln
- G) das Säubern der Geräte, wie Spritzeinrichtungen und Vorratsbehälter, und durch eine Resteentsorgung

Zunächst stellt sich die Frage, wie hoch die Pflanzen und Böden belastet sind, die mit TPT-haltigen Pflanzenschutzmitteln gespritzt worden sind. Ist diese Belastung dermaßen hoch, dass die entsprechenden o.a. Eintragungspfade relevant sein könnten?

Um diese Frage beantworten zu können, sind weitere orientierende Untersuchungen durchgeführt worden. Innerhalb Deutschlands ist Niedersachsen führend in der Produktion

von Kartoffeln. Von den 1999 in Deutschland insgesamt geernteten 11,6 Millionen t Kartoffeln stammten allein 5,55 Millionen t aus Niedersachsen (SBA 2001). Für den Anbau der Kartoffeln wurde in Niedersachsen eine Fläche von 132.465 ha in Anspruch genommen, was einem Ertrag von etwa 42 t pro ha entspricht (NLS 2001). Da die Lüneburger Heide das „klassische Kartoffelanbaugebiet“ ist, wurde am 3. August 2001 von einem im Landkreis Celle gelegenen Kartoffelfeld eine Pflanzen- und Bodenprobe entnommen und auf TPT und dessen Metabolite untersucht. Als Vergleich ist darüber hinaus ein benachbartes Zuckerrübenfeld in die Untersuchungen einbezogen worden. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.3.1 aufgeführt.

Tab. 5.3.1: TPT-Gehalte (und Metabolite DPT und MPT) in Proben, die am 03.08.2001 von einem Kartoffel- und einem Zuckerrübenfeld des Landkreises Celle entnommen wurden

Probe	TPT in µg Sn/kg	DPT in µg Sn/kg	MPT in µg Sn/kg
Kartoffelblatt (bezogen auf FG)	3.400	93	92
Boden des Kartoffelfeldes (bezogen auf TS)	370	46	10
Zuckerrübenblatt (bezogen auf FG)	< 1	< 1	< 1
Boden des Zuckerrübenfeldes (bezogen auf TS)	1,9	8,0	15

Aus diesen orientierenden Befunden geht hervor, dass das ausgewählte Kartoffelfeld tatsächlich mit TPT-haltigen Behandlungsmitteln gespritzt worden ist. Die in dem Blatt der Kartoffelpflanze ermittelte TPT-Konzentration von 3.400 µg Sn/kg FG stellt den mit Abstand höchsten Gehalt innerhalb dieser Arbeit dar. Im Boden des Kartoffelfeldes wurde ein TPT-Gehalt von 370 µg Sn/kg TS ermittelt. Dagegen wurde in den Zuckerrübenblättern weder TPT noch dessen Metabolite nachgewiesen. Lediglich im Boden des Zuckerrübenfeldes konnte ein relativ geringer Gehalt von 1,9 µg Sn/kg TS ermittelt werden. Die leicht erhöhten DPT- und insbesondere MPT-Konzentrationen weisen allerdings darauf hin, dass in der Vergangenheit dieser Acker mit TPT-haltigen Behandlungsmitteln bearbeitet wurde und zwischenzeitlich ein weitgehender Abbau des TPT stattgefunden hat. Diese Befunde zeigen, dass die entsprechenden zitierten Einträge durchaus relevant sein können. In diesem Zusammenhang stellt sich außerdem die Frage, inwieweit eine Auswirkung von TPT auf das Grundwasser zu befürchten ist.

Der Dampfdruck von Triphenylzinnhydroxid ist mit 0,047 mPa (50 °C) so gering, dass eine unmittelbare Verfrachtung dieser Substanz in die Gasphase keine besondere Rolle spielen dürfte. Als Vergleich sei angeführt, dass beispielsweise das Insektizid Parathion (bekannt als *E 605*) einen Dampfdruck von 5 mPa (20°C) aufweist, und somit wesentlich flüchtiger als TPT ist, während DDT mit einem Dampfdruck von 0,017 mPa (20°C) (PERKOW 1996) in etwa dem des TPT entspricht. Denkbar ist jedoch eine atmosphärische Verfrachtung des TPT über die Bildung von Aerosolen. Im Hinblick auf diese möglichen Eintragspfade von TPT liegen bisher keine Untersuchungen vor, so dass hier ein dringender Bedarf an Informationen besteht. Insbesondere die Untersuchung von Vegetationsoberflächen, wie beispielsweise Fichtennadeln, in denen Pflanzenschutzmittel nachgewiesen werden können, scheint ein vielversprechender Ansatz zu sein (PALM & RUCK 2000; RIEDERER 1990).

Außerdem wäre ein Eintrag bei der Weiterverarbeitung der Kartoffeln (z.B. Waschen) über den Abwasserpfad denkbar. Der im Klärschlamm der Kläranlage Mardorf (Probenahme im Oktober 2000) ermittelte TPT-Gehalt von 75 µg Sn/kg TS könnte hierauf zurückzuführen sein (vgl. Kap. 4.6).

Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass insbesondere beim Reinigen der Spritzgeräte und Vorratsbehälter teilweise erhebliche Mengen an Pflanzenschutzmittel entweder direkt über die Hofentwässerung in das Gewässer gelangen, oder über die Schmutzwasserkanäle den Kläranlagen zugeführt werden können (SEEL et al. 1994; UBA 1997; SCHLICHTIG et al. 2001). Auch eine Resteentsorgung ist denkbar. Die vom NLÖ im Jahr 2000 durchgeführten Klärschlammuntersuchungen haben gezeigt, dass TPT in lediglich einer von insgesamt 14 untersuchten Proben nachgewiesen werden konnte (vgl. Kap. 4.6). Der Klärschlamm der Kläranlage Mardorf (Steinhuder Meer) wies jedoch einen TPT-Gehalt von immerhin 75 µg Sn/kg TS auf, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die erwähnten Eintragspfade auch im Hinblick auf TPT (das Vorhandensein von TPT-haltigen Abwässern) durchaus relevant sein können.

Toxizität und Gefährdung von Organismen und damit der Ökosysteme durch zinnorganische Verbindungen im marinen Bereich sind seit längerem bekannt und belegt. Entsprechende Untersuchungen in Binnengewässern sind zumeist erst jüngerer Datums. Eine breit angelegte Untersuchung in Niedersachsen unter Einbeziehung der Kompartimente Wasser, Schwebstoff, Sediment und aquatische Organismen belegen eine nahezu ubiquitäre Verbreitung dieser Substanzen in den Binnengewässern. Insofern ist diese Arbeit in erster Linie als Bestandsaufnahme zu verstehen.

Bei der Diskussion der Befunde im Hinblick auf Eintragspfade in die Gewässer, Verbleib, Akkumulation, Biomagnifikation, Metabolisierung und Wirkungsweise zeigt sich, dass noch viele Fragen offen sind, die dringend einer Klärung bedürfen. Es ist zu vermuten, dass die zinnorganischen Verbindungen auch in Landökosystemen ähnlich weit verbreitet sind, zumal Organozinnverbindungen auch als Wirkstoff in Bioziden enthalten sind.

5.4 Schlussbemerkungen

Am 10.08.2001 gab die Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, die innerhalb Deutschlands für die Zulassung von Pflanzenschutzmittel zuständig ist, die Pressemitteilung heraus, dass die Zulassung des Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Triphenylzinn am 9. August 2001 widerrufen wurde (BBA 2001b). „Es besteht“, so die Mitteilung, „der begründete Verdacht, das *Brestan flüssig*[®] unvertretbare Auswirkungen auf im Wasser lebende Organismen hat. Damit ist der Verkauf und die Anwendung dieses Mittels ab sofort nicht mehr erlaubt“.

Die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) hat in ihrem neuesten Entwurf vom 19.09.2001 das Qualitätsziel für TPT im Kompartiment Schwebstoff/Sediment von ursprünglich 34 µg Sn/kg TS auf 3,4 µg Sn/kg TS gesenkt (vgl. Kap. 2.4.1) (LAWA 2001).

6 Literatur

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

ACKERMANN, F.; BERGMANN, H.; SCHLEICHERT, U. (1983): Monitoring of heavy metals in coastal and estuarine sediments – a question of grain size: $<20\mu\text{m}$ versus $<60\mu\text{m}$.- Environmental Technology Letters Vol. 4, 317-328.

ALZIEU, C.; HERAL, M.; THIBAUD, Y.; DARDIGNAC, M.J.; FEUILLET, M. (1981): Influence des peintures antisalissures à base d'organostanniques sur la calcification de l'huitre *Craaostrea gigas*. Revue des Travaux des Pêches maritimes 45, 100-16.

ALZIEU, C. (1996): Biological effects of tributyltin. In: De Mora, S. J. (Ed.), Tributyltin: case study of an environmental contaminant. Cambridge University Press, Cambridge. UK, 167-211.

ANASTASSIADES, M.; SCHERBAUM, E.; SCHWACK, W. (2000): Multimethode zur Bestimmung von Pflanzenschutz- und Oberflächenbehandlungsmittel-Rückständen in Zitrusfrüchten- Teil 4: Bestimmung von Organozinn-Pestiziden.- Deutsche Lebensmittel-Rundschau 96, Heft 12, 466-477.

ARAKAWA, Y.; WADA, O. (1993): Biological properties of alkyltin compounds. In: Metal ions in biological systems. - Sigel, H., Sigel, A. (Eds.), Marcel Dekker Inc., New York, 101-136.

ARGE-ELBE (1988): Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, Schwermetalldaten der Elbe 1984 – 1988.- Wassergütestelle Elbe.

ARGE-ELBE (1994/95): Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, Schadstoffe in Elbefischen – Belastung und Vermarktungsfähigkeit – von der Grenze bis zur See, Wassergütestelle Elbe.

ARGE-ELBE (1996): Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, Umgang mit belastetem Baggergut an der Elbe, Zustand und Empfehlungen.- Wassergütestelle Elbe.

ARGE-ELBE (1998): Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, Wassergütedaten der Elbe von Schmilka bis zur See – Zahlentafel 1998.- Wassergütestelle Elbe.

ARGE-ELBE (1999): Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, Herkunft und Verteilung von Organozinnverbindungen in der Elbe und in Elbenebenflüssen, Wassergütestelle Elbe.

ARNOLD, C. G.; BERG, M.; MÜLLER, S. R.; DOMMANN, U.; SCHWARZENBACH, R. P. (1998): Dermination of organotin compounds in water, sediments, and sewage sludge using perdeuterated internal standards, accelerated solvent extraction, and large-volume-injection GC/MS.- Anal. Chem. 70, 3094-3101.

- BÄTJE, J. (1992): Die Makroinvertebratenfauna der Weser. Ökologische Analyse eines hochbelasteten, anthropogenen Ökosystems. - Ekopan-Verlag, Witzenhausen, 266 S.
- BÄTJE, M.; MICHAELIS, H. (1986): *Phaeocystis pouchetii* blooms in the Frisian coastal waters (German Bight, North Sea).- *Marine Biology* 93, 21-27.
- BAGARINAO, T.; LANTIN-OLAGUER, I. (2000): From triphenyltin to integrated management of the 'pest' snail *Cerithidea cingulata* in mangrove-derived milkfish ponds in the Philippines.- *Hydrobiologia* 437 (1-3), 1-16.
- 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, 299-309.
- BBA (2001a): Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, persönliche Mitteilung, Braunschweig.
- BBA (2001b): Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Pressemitteilung vom 10.08.2001: BBA nimmt zinnorganisches Pflanzenschutzmittel vom Markt, Braunschweig, www.bba.de/mitteil/presse/01081001.htm.
- BECKER, P. H.; BÜTJE, A.; HEIDMANN, W. (1985): Schadstoffe in Gelegen von Brutvögeln der deutschen Nordseeküste.- *Journal für Ornithologie* 126, Heft 1, 29-51.
- BECKER, E. C.; BRINGEZU, S. (1992): Belastung von Binnengewässern durch biozide Organozinnverbindungen – Immissionen, Wirkungen, Qualitätsziele, Anwendungsverbote.- *Z. Wasser- Abwasser-Forsch.* Bd. 25, 40-46.
- BECKER, K.; MERLINI, L.; DE BERTRAND, N.; DE ALENCASTRO, L. F.; TARRADELLAS, J. (1992): Elevated levels of organotin in Lake Geneva: Bivalves as sentinel organism. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 48, 37-44.
- 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.- *Arch. Environ. Toxicol.* 29, 384-392.
- BENNETT, R. F. (1996): Industrial manufacture and applications of tributyltin compounds.- In: SJ de Mora (Ed.), *Tributyltin: case study of an environmental*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 21-61.
- BERTELSMANN (2000): Das grosse Bertelsmann Lexikon 2000, Bertelsmann Electronic Publishing, Koch Media, CD-ROM.
- BFG (2000): Analysenverfahren und Qualitätssicherung im marinen Sediment-Monitoring, Erfahrungsaustausch 4.7. – 5.7.2000, Tagungsband, Koblenz.
- BGBl 2000: Verordnung über Höchstmengen an Rückständen von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln, Düngemitteln und sonstigen Mittel in oder auf Lebensmittel und Tabakerzeugnissen (Rückstands-Höchstmengenverordnung – RHmV) v. 21.10.1999 (BGBl. IS, 2082) geänd. d. VO v. 20.11.2000 (BGBl. IS. 1574), Anlage 1, S. 9 und Anlage 2, S. 30.

BLMP (1999): Bund/Länder-Messprogramm für die Meeresumwelt von Nord- und Ostsee.- Messprogramm Meeresumwelt, Heft 1, Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH), Sekretariat, Hamburg.

BLUNDEN, S. J.; CHAPMAN, A. (1986): Organotin compounds in the environment.- In: Organometallic compounds in the environment. Craig, P. J. (Ed.), Longman, 111-159.

BOYER, U. (1989): Toxicity of dibutyltin and tributyltin and other organotin compounds to humans to experimental animals.- *Toxicology* 55, 253-298.

BREITUNG, V. (1997): Probenahme mit einer Durchlaufzentrifuge zur Gewinnung von Schwebstoffen für die Schadstoffanalyse aus fließenden Gewässer; DGM 41, 113-117.

BUA (1989): Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft deutscher Chemiker, Tributylzinnoxid.- BUA-Stoffbericht 36, VCH, Weinheim.

BUSCH, D. (1996): Die Belastung der Biozöosen durch Schadstoffe.- In: Warnsignale aus Flüssen und Ästuaren, Hrsg.: Jose L. Lozan und Hartmut Kausch, Parey Buchverlag Berlin, 259-265.

CEULEMANS, M.; SLAETS, S.; ADAMS, F. (1998): Speciation of organotin in environmental sediment samples.- *Talanta* 46, 395-405.

CHAU, Y. K.; WONG, P. T. S.; BENGERT, G. A. (1982): Determination of methyltin (IV) and in (IV) species in water by gas chromatography/atomic absorption spectrometry.- *Anal. Chem.* 54, 246-249.

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, 151-156.

COLBURN, T.; CLEMENT, C. (1992): Chemically-induced alterations in sexual functional development: The wildlife/human connection Princeton Scientific Publ. Co., New Jersey.

COLBURN, T.; DUMANOSKI, D.; MYERS, J. P. (1996): Die bedrohte Zukunft.- Droemer Knauer, München.

CROMPTON, T. R. (1998): Occurrence and analysis of organometallic compounds in the environment.- Chichester, New York: John Wiley & Sons.

DE MORA, S. J. (1996): The tributyltin debate: ocean transportation versus seafood harvesting. In: S. J. de Mora (Ed.), Tributyltin: case study of an environmental contaminant. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1-20.

DIN 38407-F13 (2001): Verfahren zur Bestimmung ausgewählter Organozinnverbindungen mittels Gaschromatographie (F 13), März 2001, Normenausschuss Wasserwesen, Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin.

EN ISO/IEC 17025 (2000): Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien, März 2000, (Ersatz für DIN EN 45001 : 1990-05), Zentralsekretariat: rue de Stassart 36, B-1050 Brüssel.

EVALUATIENOTA WATER (1993): Anvullende beleidsmaatregelen en financiering 1994-1998.- Bijlage 1 Getalswaarden water(bodem)kwaliteit, Nederlande.

EVERS, E. H. G. et al (1995): Aquatic outlook to tributyl compounds.- National Institute for Inland Water Management and Waste Water Treatment (RIZA), Lelystad.

FEDEROFF, N. E.; YOUNG, D.; COWLES, J.; SPATZ, D.; SHAMIN, M. (1999): TPTH. Environmental Fate and Ecological Risk Assessment.- Washington DC: United States Environmental Protection Agency.

FENT, K.; HUNN, J.; STURM, M. (1991): Organotins in lake sediment.- Naturwissenschaften 78, 219-221.

FENT, K. (1996): Ecotoxicology of Organotin Compounds.- Critical Reviews in Toxicology Vol. 26 (1), 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, 151-159.

FENT, K.; HUNN, J. (1995): Organotins in freshwater harbors and rivers: Temporal distribution, annual and fate.- Environ. Toxicol. Chem. 14, 1123-1132.

FOLSVIK, N.; BERGE, J.A.; BREVIK, E.M.; WALDAY, M. (1999): Quantification of Organotin Compounds and Determination of Imposéx in Populations of Dogwhelks (*Nutcella lapillus*) from Norway.- Chemosphere 38, 681-691.

GAUMERT, D.; KÄMMEREIT, M.(1993): Süßwasserfische in Niedersachsen.- Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Dezernat Binnenfischerei, 161 Seiten.

GERIGK, U. (1998): Industrielle Anwendungen von Organozinnverbindungen.- Vortrag beim 8. Chemischen Kolloquium: Vorkommen und Gefährdungspotential von zinnorganischen Verbindungen am 16.06.1998, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz.

GÖTZ, R.; STEINER, B.; SIEVERS, S.; FRIESEL, P.; ROCH, K.; SCHWÖRER, R.; HAAG, F. (1998): Dioxin, Dioxine-Like PCBs and Organotin Compounds in the River Elbe and the Hamburg Harbour: Identification of Sources. Water Science and Technology 37, 207-215.

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

GÜN (1998): Gewässerüberwachungssystem Niedersachsen (GÜN) – Gütemeßnetz Fließgewässer, Meßnetzkonzeption, Niedersächsisches Umweltministerium und Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, 24 S.

HABAB (1992): Handlungsanweisung für den Umgang mit Baggergut im Binnenland.- Bundesanstalt für Gewässerkunde, Schriftenreihe Nr. 1070, Koblenz.

- HABAK (1997): Handlungsanweisung über die Anwendung der Baggergutrichtlinien der OSLO- und der HELSINKI-Kommission in der Wasser- und Schifffahrtsverwaltung des Bundes.- Bundesanstalt für Gewässerkunde, Schriftenreihe Nr. 700, Koblenz.
- 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. Asses. Vol. 10, 229-244.
- HAPKE, H.-J. (1985): Die Bedeutung von Fremdstoffen in der Muttermilch.- In: Umweltschäden! Gesundheitsschäden? Was ist wirklich dran?: Wissenschaftler ziehen Bilanz und nehmen Stellung, Adolf Sponholtz Verlag, Hameln, 68-74.
- HEIDMANN, A.; BEYERBACH, M.; BÖCKELMANN, W.; BÜTHE, A.; KNÜWER, H.; PETERAT, B.; RÜSSEL-SINN, H. (1987): Chlorierte Kohlenwasserstoffe und Schwermetalle in tot an der deutschen Nordseeküste aufgefundenen Seevögeln.- Die Vogelwarte 34, 126-133.
- 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.
- HERBST, V. (2000): Belastung von Binnengewässern und Sedimenten durch hormonähnlich wirksame Substanzen.- Vortrag zur Veranstaltung „Endokrin wirksame Schadstoffe – aktueller Stand der Forschung und Anforderungen an die Politik“ am 30. Juni 2000 in Oldenburg.
- HESS.LANDESANSTALT (1997): Hessische Landesanstalt für Umwelt, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe, Heft 233.
- HOFER, R.; LACKNER, R. (1995): Fischtoxikologie – Theorie und Praxis.- Gustav Fischer Verlag, Jena und Stuttgart.
- HSDB (1997): Hazardous Substances Data Bank, US National Library of Medicine, Chem-Bank, CD-ROM, May 1997, Silver Platter International N. V.
- HORIGUCHI, T.; SHIRAIISHI, 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 95(1), 85-91.
- IDE, I.; WATERMANN, B.; KALBFUS, W.; ZELLNER, A.; FREY, S. (1995): Zur Organozinn-Belastung und Histopathologie von Miesmuscheln (*Mytilus edulis*) der niedersächsischen Küste.- Dienstbericht der Forschungsstelle Küste des Niedersächsischen Landesamtes für Ökologie, Nr. 19/1995, 43 S.
- IKSR (2000). Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Zielvorgaben, Stand: Juli 2000, Koblenz.
- JANNING, J. (2000): Schädigende Wirkungen von Organozinnverbindungen – insbesondere TBT – im Wattenmeer und Problemlösungen in Niedersachsen.- In: Endokrin wirksame Schadstoffe – aktueller Stand der Forschung und Anforderungen an die Politik, Dokumentation der SPD-Fraktion im Niedersächsischen Landtag, Heft 01/2000, 29-43.

JÄPPELT, W.; STEFFEN, D. (1984): Sedimentuntersuchungen auf Schwermetalle an der niedersächsischen Küste.- Mitteilungen aus dem Niedersächsischen Wasseruntersuchungsamt, Heft 10, 41-60.

JANSSEN, M. J.; LUITJEN, J. G. A. (1962): Investigations on organotin compounds, partXVIII. The basicity of triorganotin hydroxides.- Rec. Trav. Chim. Pays Bas 82, 1008.

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

JANTZEN, E. (1992): Analytische Untersuchungen zur Beurteilung der Bindungsformen (Speciation) des Zinns in Elbesedimenten unter Zuhilfenahme von GC-AAS, GC-MS, TRFA und GFAAS.- GKSS 92/E/50.

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

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

KANNAN, K.; GURUGE, K. S.; THOMAS, N. J.; TANABE, S.; GIESY, J. P. (1998): Butyltin in Southern Sea Otters (*Enhydra lutrius nereis*) Found Dead Along California Coastal Waters.- Environmental Science and Technology 32, 1169 – 1175.

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).

KUBALLA, J. (1997): Speziesanalytik von zinnorganischen Verbindungen zur Aufklärung ihrer Biopfade in der aquatischen Umwelt.-GKSS-Forschungsbericht 97/E/31, 139 Seiten.

KUBALLA, J.; HEMPEL, M.; JANTZEN, E.; HINTELMANN, H.; STEFFEN, D. (1995): Methylquecksilber- und Organozinn-Spezies in Sedimenten nieders. Flüsse.- VOM WASSER, 85, 35-45.

KUBALLA, J.; Wilken, R.-D.; Jantzen, E.; Kwan, K.K.; Chau, Y.K. (1995): Speciation and Genotoxicity of Butyltin Compounds GKSS 95/E/39.

LACH, G.; STEFFEN, D. (1997): Sedimentbelastung niedersächsischer Fließgewässer mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen.- Wasser & Boden 49, Heft 12, 22-26.

LAWA 1999: Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Fließgewässer der Bundesrepublik Deutschland, Schwebstoffuntersuchungen, Bestandsaufnahme und Empfehlungen, Kulturbuch-Verlag Berlin.

LAWA 2000: Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Handlungsempfehlung zur Aufstellung von Programmen zur Verringerung der Gewässerverschmutzung durch bestimmte gefährliche Stoffe, EU-Richtlinie 76/464/EWG, Stand: 2000, www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/ow_s4_6.htm.

LAWA 2000a: Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Erprobung der Zielvorgaben für Wirkstoffe in Herbiziden und Insektiziden in Oberflächengewässern für das Schutzgut „Aquatische Lebensgemeinschaften“, persönliche Mitteilung des Umweltbundesamtes vom 17.10.2000.

LAWA 2001: Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf der Qualitätskriterien für die Stoffe der Listen I und II der EU-Richtlinie 76/464/EWG vom 19.09.2001, Umweltbundesamt.

LEHMANN, J.; STÜRENBERG, F.-J.; PARIS, F.; BLÜM, V. (2000): Der Fisch als Bio- und Akkumulationsindikator.- LÖBF-Mitteilungen, 2/00, 35-41.

LEPPER, P.; SOHN, H.; STEINHANSES, J. (1999): Verfolgung von Umweltbelastungen durch Alkylphenole, Bisphenol A und organische Zinnverbindungen in repräsentativen Umweltproben.- Abschlußbericht Band I: Organische Zinnverbindungen, F&E-Vorhaben 297 63 155 des Fraunhofer Institutes, Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie in Schmallenberg, im Auftrag des Umweltbundesamtes.

LUA-NRW (1997): Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Rheingütebericht 1995.

LUIJTEN, J. G. A. (1972): Application and biological effects of organotin compounds.- In: Sayer, A. K. (Ed.), Organotin Compounds, Marcel Dekker Inc., New York, 931-974.

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, 320-327.

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 15, 253-274.

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, Cambridge: University Press (Cambridge Environmental Chemistry Series, Vol. 8), 94-138.

MEINEMA, H. A.; BURGER-WIERSMA, T.; VERSLUIS-DE HAHN, G.; CHEVERS, E. C. (1978): Determination of the trace amounts of butyltin compounds in aqueous systems by chromatography/mass spectrometry.- Environ. Sci. Technol. 12, 288-293.

MENSINK, B. P.; BOON, J. P.; TEN HALLERS-TJABBES, C. C.; VAN HATTUM, B.; KOEMAN, J. H. (1997): Bioaccumulation of Organotin Compounds and Imposéx Occurrence in a Marine Food Chain (Eastern Scheldt, Netherlands).- Environmental Technology 18, 1235-1244.

MEYER, M.; RUHKAMP, J. (2000): Tri-Organozinn-Verbindungen in Textilien.- GIT 5/2000, 580-594.

MÜLLER, K. (1953): Die Anwendung des Phasenkontrastverfahrens bei der Altersbestimmung von Fischen nach der Schuppe.- Veröffentlichungen der Limnologischen Fluss-Station Stuttgart 49, 87-90.

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. Vol. 317, 32-36.

NLÖ (2000): Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Datenerhebung im Rahmen der Projektgruppe „Analytik von endokrin wirksamen Substanzen“, bisher unveröffentlicht.

NLÖ-FSK (1999): Niedersächsisches Landesamt für Ökologie – Forschungsstelle Küste, Überwachung der niedersächsischen Küstengewässer, Routineuntersuchungen, Jahresbericht 1999, Norderney.

NLS 2001: Niedersächsisches Landesamt für Statistik, Hannover,
www.nls.niedersachsen.de/Tabellen/Landwirtschaft/Unter/Tabelle3.html

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

OEHLMANN, J.; STROBEN, E.; SCHULTE-OEHLMANN, U.; BAUER, B. (1998a): Imposex development in response to TBT pollution in *Hinia incrassata* (Ström 1768) (Prosobranchia, Stenoglossa).- Aquatic Toxicology 43, 239-260.

OEHLMANN, J.; BAUER, B.; WATERMANN, B.; SCHULTE-OEHLMANN, U.; LIEBE, S.; FIORONI, P. (1998b): Erfassung morpho- und histopathologischer Effekte von Organozinnverbindungen auf marine Mollusken und Prüfung ihrer Verwendbarkeit für ein zukünftiges biologisches Effektmonitoring, Umweltbundesamt, Texte 46/98, Berlin.

OEHLMANN, J.; SCHULTE-OEHLMANN, U.; BAUER, B. (1996c): Ökotoxikologische Bewertung von TBT-Belastungen im Wasser und Sediment.- Interne Übersicht für den WWF Deutschland.

OEHLMANN, J. (2001): Effects of environmental hormones in prosobranch molluscs.- Abstracts des „Second Statusseminar endocrine disrupters“, Bundesministerium für Bildung und Forschung, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Umweltbundesamt, Berlin 2.- 4. April 2001.

OSPAR: OSLO AND PARIS KOMMISSION, CONVENTION FOR THE PREVENTION OF MARINE POLLUTION FROM LAND-BASED SOURCES FIFTH MEETING OF THE AD HOC WORKING GROUP ON INPUT DATA, LONDON, 11 – 13 MAY 1993.

PALM, W.-U. ; RUCK, W. (2000): Untersuchung des Eintragspfades hinsichtlich der zinnorganischen Verbindungen am Wollingster See, Projekt der Universität Lüneburg, Institut für Ökologie und Umwelchemie.

PERKOW, W. (1996): Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel.- 3. Auflage, Loseblattsammlung, Parey Buchverlag, Berlin.

POLTZ, J. (1989): Kontrolle extremer pH-Werte.- Mitteilungen aus dem Niedersächsischen Landesamt für Wasserwirtschaft, Heft 8, 113-124.

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

RÜMMLER, F.; PFEIFER, M. (1997): Einführung in die Elektrofischerei – Lehrgangsmaterialien für die Ausbildung von Elektrofischern.- Institut für Binnenfischerei e.V. Potsdam-Sacrow; Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft, Referat Fischerei, Königswartha.

RIEDERER, M. (1990): Estimating partitioning and transport of organic chemicals in the foliage/atmosphere systems: discussion of a fugacity-based model.- Environ. Sci. Technol. 24, 829-837.

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, 119-130.

SBA 2001: Statistisches Bundesamt Deutschland, Jahrbuch 2000, Wiesbaden, www.statistikbund.de/jahrbuch/jahrta21.htm.

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), 871-878.

SCHLICHTIG, B.; SCHÜLE, E.; ROTT, U. (2001): Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in die Seefelder Aach.- WASSER UND ABFALL 3, 20-28.

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).

SCHNEIDERWIND, A. (1999): Qualitätssicherung in der Umweltanalytik – Kontrollkartenführung – problem- und aufgabenangepaßt - Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Tagungsband des Workshops „Qualitätssicherung in der Umweltanalytik“ vom 27.-28. Oktober 1998, Hildesheim, 30-37.

SCHÖNEBORN, C. (1999): Qualitätssicherung in der Umweltanalytik - Einführung in die Thematik und Normierung von Analysemethoden – Hilfe und Hürde.- Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Tagungsband des Workshops „Qualitätssicherung in der Umweltanalytik“ vom 27.-28. Oktober 1998, Hildesheim, 6-13.

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

SCHULTE-OEHLMANN, U.; TILLMANN, M.; MARKERT, B.; OEHLMANN, J.; WATERMANN, B.; SCHERF, S. (2000): Effects of Endocrine Disruptors on Prosobranch Snails (Mollusca: Gastropoda) in the Laboratory. Part II: Triphenyltin as a Xeno-Androgen.- Ecotoxicologie, 9 (6), 399-412.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHEND, P. M.; IMBODEN, D. M. (1993): Environmental Organic Chemistry, Kapitel 7.- John Wiley & Sons.

SEEL, P.; KNEPPER, T. P.; GABRIEL, S.; WEBER, A.; HABERER, K. (1994): Einträge von Pflanzenschutzmitteln in ein Fließgewässer – Versuch einer Bilanzierung.- Vom Wasser, 83, 357-372.

SELIGMAN, P. F.; ADEMA, C. M.; GROVHOU, 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. (Ed.): Organotin – Environmental Fate and Effects, London: Chapman & Hall, 406-427.

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. (Ed.): Organotin - Environmental Fate and Effects, London: Chapman & Hall, 430-457.

SHAWKY, S.; EMONS, H. (1998): Distribution Pattern of Organotin Compounds at Different Trophic Levels of Aquatic Ecosystems.- Chemosphere 36, 523-535.

SHIARISHI, H.; SOMA, M. (1992): Triphenyltin compounds in mussels in Tokyo Bay after restriction of use in Japan.- Chemosphere 24, 1103-1109.

SHORT, J. W.; THROWER, F. P. (1987): Toxicity of Tri-n-Butyl-Tin to Chinook Salmon, *Oncorhynchus tshawytscha*, adapted to Seawater.- Aquaculture 61, 193-200.

STÄB, J. A.; FRENAY, M.; FRERIKS, I. L.; BRINKMAN, 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 and chemistry, Vol. 14, No. 12, 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 31, 319-328.

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

STECKELBROECK, S.; HEIDRICH, D.; HEIMBRECHT, J.; KLINGMÜLLER, D. (2001): Effects of triphenyltin (TPT) on the key enzymes of the human sex steroid hormone metabolism.- Abstracts des „Second Statusseminar endocrine disrupters“, Bundesministerium für Bildung und Forschung, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Umweltbundesamt, Berlin 2.- 4. April 2001.

STEFFEN, D. (1994): Die Belastung niedersächsischer Fließgewässer mit Schwermetallen und organischen Problemstoffen – Sedimentuntersuchungen im Zeitraum von 1986 bis 1992.- Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Gewässerschutz, Hildesheim, 107 S.

STEFFEN, D. (1995): Schwermetalle und halogenierte Kohlenwasserstoffe in der Weser.- Limnologie aktuell, Band/Vol. 6, Hrsg. Gerken/Schirmer: Die Weser, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, Jena, New York, 78-92.

STEFFEN, D.; KUBALLA, J.; JANTZEN, E.; HEMPEL, M. (1995): Zinnorganische Verbindungen in den Kornfraktionen von Gewässersedimenten der Elbe, Weser, Ems und Aller.- Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 39, Heft 6, 200-206.

STEFFEN, D. (1996): Pflanzenschutzmittel und Nitromoschusverbindungen in ausgewählten niedersächsischen Fließgewässern.- Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Oberirdische Gewässer, Bericht 1/96, 2. Auflage, 13 S.

STEFFEN, D. (1997): Schadstoffuntersuchungen im Seston von Weser und Aller - Probengewinnung mittels einer stationären Durchlaufzentrifuge.- Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Oberirdische Gewässer, Bericht 2/97, Hildesheim, 78 S.

STEFFEN, D. (1998): Zinnorganische Verbindungen in Sedimenten niedersächsischer Oberflächengewässer.- Vortrag beim 8. Chemischen Kolloquium: Vorkommen und Gefährdungspotential von zinnorganischen Verbindungen am 16.06.1998, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz.

STEFFEN, D.; RISCHBIETER, D. (1998): Trendbetrachtung über die Belastung von Gewässersedimenten mit Schwermetallen – Zeitraum 1986 bis 1996.- Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Oberirdische Gewässer, Bericht 7/98, Hildesheim, 88 S.

STEFFEN, D.; WUNSCH, H.; KÄMMEREIT, M.; KUBALLA, J. (2001): Zinnorganische Verbindungen im Bioindikator Fisch.- Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Oberirdische Gewässer, Bericht 14/2001, Hildesheim, erschienen im Mai 2001, 19 S.

STEFFEN, D. (2001a): Organische Problemstoffe in Sedimenten niedersächsischer Gewässer, Untersuchungsjahr 2000, bisher unveröffentlicht.

STEFFEN, D. (2001b): Zinnorganische Verbindungen in Gewässern.- Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Tagungsunterlagen der Fortbildungsveranstaltung „Problemstoffe in aquatischen Systemen“ am 20.Juni 2001, Hildesheim, 18 S.

STRONKHORST, J. (1996): TBT Contamination and Toxicity of Sediments: a persistent Problem.- In: Directorate general for shipping and maritime affairs 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).

STURGEON, R. E.; SIU, K. W. M. (1995): Tin and organotin. In: J. W. Kiceniuk and S. Ray (Ed.), Analysis of contaminants in Edible Aquatic Resources. Series: Food Science and Technology, New York, VCH, 225-255.

TANABE, S.; PRUDENTE, M.; MIZUNO, T.; HASEGAWA, J.; IWATA, H.; MIYAZAKI, N. (1998): Butyltin Contamination in Marine Mammals from North Pacific and Asian Coastal Waters.- Environmental Science and Technology 32, 193-198.

TAS, J. W.; OPPERHUIZEN, A.; SEINEN, W. (1990): Uptake and elimination kinetics of triphenyltin hydroxide by two fish species.- *Toxicol. Environ. Chem.* 28, 129-141.

TAS, J. W. (1993): Fate and effects of organotins in the aqueous environment, Bioconcentration kinetics, lethal body burdens, sorption and physico-chemicals properties. Ph. D. Thesis, University of Utrecht, Utrecht, The Netherlands.

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.

TITTIZER, T. U. SCHLEUTER, A. (1986): Eine neue Technik zur Entnahme quantitativer Makrozoobenthos-Proben aus Sedimenten größerer Flüsse und Ströme. - *Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen*, 30, H. 5/6, 147-149.

TÜMPLING, W.v. U. FRIEDRICH, G. (1999): Methoden der biologischen Wasseruntersuchung. - G. Fischer Verlag, Jena, Stuttgart, Band 2, 545 S.

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.

UBA (1997): Pestizideinträge in Oberflächengewässer aus landwirtschaftlichen Hofabläufen.- Umweltbundesamt, UBA-Texte 87/97.

UBA (2000): Produktion und Verwendung zinnorganischer Verbindungen in Deutschland.- Fachöffentliche Anhörung vom 14. März 2000, Bericht des Umweltbundesamtes und des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin.

UBA (2001a): Daten zur Umwelt - Der Zustand der Umwelt in Deutschland 2000.- Umweltbundesamt, Erich Schmidt Verlag,

UBA (2001b): Übersicht über Qualitätsanforderungen der EG, der internationalen Flußgemeinschaften und der LAWA für organische Umweltchemikalien, Schwermetalle und Pestizide.- Umweltbundesamt, www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/ow_s2_2.htm.

UENO, S.; SUSA, N.; FURUKAWA, Y.; KOMATSU, Y.; KOYAMA, S.; SUZUKI, T. (1999): Butyltin and Phenyltin Compounds in Some Marine Fishery Products on the Japanese Market.- *Archives of Environmental Health* 54, 20-25.

ULLMANN: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie.- 4., neubearbeitete und erweiterte Auflage, Band 24, 672-679.

UMWELTBEHÖRDE HAMBURG (2000): Gewässergütebericht Hamburg 1999, Beschaffenheit der Oberflächengewässer in Hamburg.- *Hamburger Umweltberichte* 59/2000, 131-144.

VOGT, D. (1971): Knauers Anglerbuch, Das Haus- und Handbuch für Sportfischer.- Droemersch Verlagsgesellschaft/ Th. Knaur Nachf., München/Zürich.

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

WUNSCH, H. (2000): Bioaccumulation of Organotin Compounds Assessment of a Fish Monitoring in Lower Saxony, Germany, 1998, International Conference: Instrumental Methods of Analysis, IMA, Greece 2000.

WUNSCH, H. (2001): Umweltanalytiklaboratorium GALAB, Geesthacht, persönliche Mitteilung.

YAMADA, H.; TAKAYANAGI, K. (1992): Bioconcentration and elimination of bis(tributyltin)oxide (TBTO) and triphenyltin chloride (TPTC) in several marine fish species.- Wat Res 26, 1589-1595.

7 Anhang

7.1 Untersuchungsbefunde

Tab. 7.1.1: Butylzinn-Gehalte in Sedimenten [$\mu\text{g Sn/kg TS}$] des Binnenbereiches der Jahre 1996 und 2000

Messstelle	Gewässer	1996				2000			
		MBT	DBT	TBT	TeBT	MBT	DBT	TBT	TeBT
Fliessgewässer									
Schnackenburg	Aland	101	16	12	11	--	--	--	--
Grafhorst	Aller	6	1	<1	<1	4,2	1,3	0,9	<1
Brenneckenbrück	Aller	7	3	<1	<1	4,1	2,3	<1	<1
Langlingen	Aller	8	3	2	<1	3,5	2,3	0,9	<1
Oldau	Aller	34	4	1	<1	5,5	4,3	1,6	<1
Hodenhagen	Aller	10	6	3	<1	2,4	<1	<1	<1
Verden	Aller	70	89	270	<1	6,6	14,5	36,5	<1
Detern	Aper Tief	7	2	3	<1	1,7	1,1	2,3	<1
Aschwege	Aue	15	10	10	<1	--	--	--	--
Detern-Scharrel	Barssele Tief	4	1	1	<1	3,0	1,8	5,8	<1
Böhme	Böhme	6	<1	<1	<1	4,7	2,7	<1	<1
Borsumer Paß	Bruchgraben	<1	<1	<1	<1	--	--	--	--
Aligse	Burgdorfer Aue	23	18	2	<1	--	--	--	--
Hasbergen	Delme	3	2	<1	<1	--	--	--	--
Georgsmarienhütte	Düte	26	17	2	<1	--	--	--	--
Bergen	Dumme	<1	<1	<1	<1	--	--	--	--
Schnackenburg	Elbe	311	55	42	67	1290	138	132	118
Gorleben	Elbe	191	38	18	29	--	--	--	--
Bleckede	Elbe	471	76	59	160	--	--	--	--
Geesthacht	Elbe	333	60	24	100	126	18,4	27,2	12,3
Grauerort	Elbe	98	35	111	25	41	14,5	44,5	4,9
Cuxhaven	Elbe	24	3	18	3	20,0	8,0	24,8	2,9
Salzbergen	Ems	<1	<1	<1	<1	2,8	1,2	<1	<1
Hanekenfähr	Ems	10	6	1	<1	2,8	1,8	0,9	<1
Hilter	Ems	<1	<1	<1	<1	2,6	1,2	<1	<1
Herbrum	Ems	5	2	<1	<1	2	<1	<1	<1
Gandersum	Ems	9	1	10	<1	<1	<1	<1	<1
Eltze	Erse	2	2	1	<1	--	--	--	--
Königreich	Este	105	59	262	29	47,5	17,8	52,3	5,1
Oldersum	Fehntjer Tief	<1	<1	<1	<1	3,4	3,5	17,5	<1
Peine	Fuhse	28	10	4	<1	6,3	2,9	1,4	<1
Wathlingen	Fuhse	5	2	1	<1	2,0	<1	<1	<1
Münden	Fulda	14	10	7	<1	--	--	--	--
Bramel	Geeste	3	<1	<1	<1	1,8	1,8	5,1	<1
Eimke	Gerdau	14	<1	1	<1	--	--	--	--

Tab. 7.1.1 (Fortsetzung)

Messstelle	Gewässer	1996				2000			
		MBT	DBT	TBT	TeBT	MBT	DBT	TBT	TeBT
Ströhen	Gr. Aue	1	1	<1	<1	4,2	2,1	<1	<1
Steyerberg	Gr. Aue	11	<1	<1	<1	8,6	3,7	1,0	<1
Werwe	Gr. Hase	7	13	<1	<1	--	--	--	--
Tietjens Hütte	Hamme	11	25	86	<1	5,3	3,4	12,9	<1
Riester Becken	Hase	21	12	2	<1	17,9	7,3	1,6	<1
Bersenbrück	Hase	12	1	<1	<1	3,2	1,1	<1	<1
Bokeloh	Hase	7	<1	<1	<1	2,2	<1	<1	<1
Schöpfwerk Wangerland	Hohens Tief	<1	<1	<1	<1	1,3	1,2	4,5	<1
Schäferhof	Hunte	6	3	1	<1	5,1	2,1	0,9	<1
Colnrade	Hunte	10	2	1	<1	1,4	1,2	0,9	<1
Tungeln	Hunte	15	6	3	<1	2,0	1,1	1,4	<1
Reithörne	Hunte	23	28	170	<1	2,9	3,2	33	<1
Einbeck	Ilme	11	14	<1	<1	--	--	--	--
Veerssen	Ilmenau	6	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Rote Schleuse	Ilmenau	10	6	<1	<1	--	--	--	--
Fahrenholz	Ilmenau	12	6	3	<1	11,3	4,2	1,6	<1
Börssum II	Ilse	13	15	14	<1	--	--	--	--
Langelsheim	Innerste	<1	<1	<1	<1	5,5	10,6	1,3	<1
Sarstedt	Innerste	<1	6	<1	<1	8,7	4,0	1,6	<1
Gifhorn	Ise	27	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Hohenberge	Jade	19	29	90	<1	<1	1,2	3,7	<1
Teplingen	Jeetzel	4	2	3	<1	4,4	3,1	12,9	<1
Lüggau	Jeetzel	3	2	<1	<1	--	--	--	--
Büntelsweg	Knockster Tief	26	21	8	<1	4,5	4,5	30,1	<1
Besitz	Krainke	22	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Kaarßen	Krainke	<1	<1	<1	<1	--	--	--	--
Lachtehausen	Lachte	3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Uptloh	Lager Hase	8	5	1	<1	1,6	1,1	<1	<1
Leer	Leda	2	3	6	<1	4,5	2,6	13,8	<1
Greene	Leine	<1	<1	<1	<1	--	--	--	--
Reckershausen	Leine	11	6	3	<1	7,6	2,6	0,9	<1
Leineturm	Leine	37	9	1	<1	11,7	3,9	1,3	<1
Poppenburg	Leine	7	3	2	<1	3,7	<1	<1	<1
Neustadt	Leine	18	12	1	<1	10	4,7	1,3	<1
Mittelnkirchen	Lühe	154	36	98	22	61,2	21,0	59,2	6,8
Roydorf	Luhe	2	<1	<1	<1	2,3	<1	<1	<1
Stotel	Lune	3	2	1	<1	<1	<1	<1	<1
Wilhelmshaven	Maade	17	10	6	<1	--	--	--	--
Otterndorf	Medem	2	1	<1	<1	--	--	--	--
Süttorf	Neetze	<1	<1	<1	<1	--	--	--	--
Derneburg	Nette	<1	<1	<1	<1	--	--	--	--

Tab. 7.1.1 (Fortsetzung)

Messstelle	Gewässer	1996				2000			
		MBT	DBT	TBT	TeBT	MBT	DBT	TBT	TeBT
Ehlershausen	Neue Aue	2	4	<1	<1	14,4	11,5	2,1	<1
Lindau	Oder	4	<1	<1	<1	--	--	--	--
Stedden	Örtze	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Brome	Ohre	6	1	<1	<1	--	--	--	--
Probsteiburg	Oker	16	41	10	<1	2,9	4,0	19,2	<1
Ohrum	Oker	6	5	5	<1	3,2	1,3	1,1	<1
Groß Schwülper	Oker	<1	<1	<1	<1	13,9	12,1	29,7	<1
Weertzen	Oste	<1	<1	<1	<1	--	--	--	--
Bremervörde	Oste	6	5	1	<1	3	1,6	<1	<1
Osten	Oste	21	3	17	1	--	--	--	--
Elvershausen	Rhume	6	<1	<1	<1	6,8	2,4	<1	<1
Rosien	Rögnitz	3	5	<1	<1	--	--	--	--
Harxbüttel	Schunter	92	25	<1	<1	8,0	3,6	<1	<1
Stade	Schwinge	139	45	132	29	<1	<1	<1	<1
Jehrdien	Seeve	7	<1	<1	<1	--	--	--	--
Hattorf	Sieber	15	6	<1	<1	--	--	--	--
Stedingsmühlen	Söste	12	5	<1	<1	--	--	--	--
Hesselte	Speller Aa	4	5	1	<1	3,3	2,4	0,8	<1
Sückkau	Sude	<1	<1	<1	<1	--	--	--	--
Samern	Vechte	12	6	<1	<1	8,3	4,2	0,9	<1
Laar	Vechte	29	10	<1	<1	3,5	1,0	<1	<1
Mdg. Veerse	Veerse	4	<1	<1	<1	--	--	--	--
Hemeln	Weser	14	10	17	<1	4,1	2,1	2,3	<1
Boffzen	Weser	14	4	2	<1	11,9	1,4	0,9	<1
Hajen	Weser	62	49	151	<1	46,7	20,5	40,0	<1
Hess. Oldendorf	Weser	69	4	5	<1	31,1	4,7	3,9	<1
Drakenburg	Weser	28	7	3	<1	14,7	2,2	1,8	<1
Farge	Weser	--	--	--	--	15,6	21,1	113	<1
Intschede	Weser	10	2	2	<1	--	--	--	--
Uesen	Weser	12	5	6	<1	11,1	6,7	1,1	<1
Brake	Weser	38	22	68	<1	19,1	13	50,7	<1
Nordenham	Weser	23	20	51	<1	17,6	13,6	49	<1
Liethe	Westaue	9	<1	<1	<1	8,0	2,2	1,0	<1
Hainhaus	Wietze	41	17	1	<1	--	--	--	--
Wieckenberg	Wietze	19	10	1	<1	3,5	2,1	<1	<1
Ottersberg	Wümme-Nordarm	<1	<1	<1	<1	1,5	<1	<1	<1
Truperdeich	Wümme	16	28	45	<1	2,8	1,9	2,9	<1
Schiffahrtskanäle									
Weißes Moor/ Westerbeck	Elbe-Seitenkanal	13	20	19	<1	11,2	8,9	16,2	<1
Bevensen	Elbe-Seitenkanal	20	40	104	<1	19,4	24,8	73,5	2,4

Tab. 7.1.1 (Fortsetzung)

Messstelle	Gewässer	1996				2000			
		MBT	DBT	TBT	TeBT	MBT	DBT	TBT	TeBT
Achmer	Mittellandkanal.	19	10	10	<1	--	--	--	--
Nordholz	Mittellandkanal	292	46	73	<1	140	5,2	8,6	<1
Lohnde	Mittellandkanal	16	12	14	<1	--	--	--	--
Misburg	Mittellandkanal	7	19	27	<1	6,9	6,4	7,4	<1
Mehrum	Mittellandkanal	12	7	5	<1	--	--	--	--
Vorsfelde	Mittellandkanal	15	15	37	<1	4,2	3,2	12,6	<1
Seen									
Steinhude	Steinhuder M.	5	6	52	<1	46,4	34,3	181	<1
Nähe Winzl. Grenzgr.	Steinhuder M.	32	36	99	<1	10,2	5,6	42,1	<1
Bereich Nord	Zwischenahner Meer	36	46	148	<1	15,1	15,4	47,8	<1
Bereich Süd-West I	Zwischenahner Meer	90	141	648	6	63,5	128	1430	1,7
Bereich Süd-West II	Zwischenahner Meer	--	--	--	--	372	561	4290	8,5
Bereich Süd-West III	Zwischenahner Meer	--	--	--	--	115	119	817	1,2
Seemitte	Wollingster S.	6	1	1	<1	8,7	1,3	7,6	<1
Seemitte	Otterstedter See	24	6	18	<1	--	--	--	--

Tab. 7.1.2: Statistisch zusammengefasste Analysendaten der Fischuntersuchungen auf TPT und Metabolite DPT und MPT [in µg Sn/kg FG]; N=Anzahl der Messwerte; MP=Mischprobe

Fanggebiet	Datum	Fischart	Gewebe	Statistik	Länge [cm]	TPT	DPT	MPT
Verden	1998	Rotauge	Muskulatur	N	10	10	10	10
Verden	1998	Rotauge	Muskulatur	Min.	16	1,0	<1	<1
Verden	1998	Rotauge	Muskulatur	Max.	29,5	149	3,0	<1
Verden	1998	Rotauge	Muskulatur	Mittel	20	30	1,8	<1
Verden	1998	Rotauge	Muskulatur	Standardabw.	3,5	45	0,97	<1
Verden	1998	Rotauge	Leber	N	1 (MP)	1 (MP)	1 (MP)	1 (MP)
Verden	1998	Rotauge	Leber	Mittel	20	920	<1	<1
Verden	1998	Barsch	Muskulatur	N	8	8	8	8
Verden	1998	Barsch	Muskulatur	Min.	21,5	7,0	<1	<1
Verden	1998	Barsch	Muskulatur	Max.	42	33	<1	<1
Verden	1998	Barsch	Muskulatur	Mittel	33	17	<1	<1
Verden	1998	Barsch	Muskulatur	Standardabw.	6,7	7,1	<1	<1
Verden	1998	Barsch	Leber	N	8	8	8	8
Verden	1998	Barsch	Leber	Min.	21,5	47	<1	<1
Verden	1998	Barsch	Leber	Max.	42	380	<1	<1
Verden	1998	Barsch	Leber	Mittel	33	120	<1	<1
Verden	1998	Barsch	Leber	Standardabw.	6,7	100	<1	<1
Verden	1998	Hecht	Muskulatur	N	3	3	3	3

Tab. 7.1.2 (Fortsetzung)

Fanggebiet	Datum	Fischart	Gewebe	Statistik	Länge [cm]	TPT	DPT	MPT
Verden	1998	Hecht	Muskulatur	Min.	29	59	<1	<1
Verden	1998	Hecht	Muskulatur	Max.	43	140	<1	<1
Verden	1998	Hecht	Muskulatur	Mittel	37	98	<1	<1
Verden	1998	Hecht	Muskulatur	Standardabw.	5,9	32	<1	<1
Verden	1998	Hecht	Leber	N	1 (MP)	1 (MP)	1 (MP)	1 (MP)
Verden	1998	Hecht	Leber	Mittel	37	140	<1	<1
Verden	1998	Aal	Muskulatur	N	4	4	4	4
Verden	1998	Aal	Muskulatur	Min.	47	5,2	<1	<1
Verden	1998	Aal	Muskulatur	Max.	57	90	15	<1
Verden	1998	Aal	Muskulatur	Mittel	52	48	4,1	<1
Verden	1998	Aal	Muskulatur	Standardabw.	4,6	36	6,2	<1
Verden	1998	Aal	Leber	N	4	4	4	4
Verden	1998	Aal	Leber	Min.	47	22	7,8	<1
Verden	1998	Aal	Leber	Max.	57	500	150	47
Verden	1998	Aal	Leber	Mittel	52	240	82	14
Verden	1998	Aal	Leber	Standardabw.	4,6	190	64	19
Drakenburg	1998	Rotaug	Muskulatur	N	10	10	10	10
Drakenburg	1998	Rotaug	Muskulatur	Min.	21,5	2,0	<1	<1
Drakenburg	1998	Rotaug	Muskulatur	Max.	25,5	5,7	<1	<1
Drakenburg	1998	Rotaug	Muskulatur	Mittel	23	4,0	<1	<1
Drakenburg	1998	Rotaug	Muskulatur	Standardabw.	1,3	1,2	<1	<1
Drakenburg	1998	Rotaug	Leber	N	1 (MP)	1 (MP)	1 (MP)	1 (MP)
Drakenburg	1998	Rotaug	Leber	Mittel	23	100	6,0	<1
Drakenburg	1998	Barsch	Muskulatur	N	10	10	10	10
Drakenburg	1998	Barsch	Muskulatur	Min.	15,5	4,5	<1	<1
Drakenburg	1998	Barsch	Muskulatur	Max.	19	10,2	<1	<1
Drakenburg	1998	Barsch	Muskulatur	Mittel	17	7,1	<1	<1
Drakenburg	1998	Barsch	Muskulatur	Standardabw.	1,1	1,8	<1	<1
Drakenburg	1998	Barsch	Leber	N	1 (MP)	1 (MP)	1 (MP)	1 (MP)
Drakenburg	1998	Barsch	Leber	Mittel	17	25	14	3,0
Drakenburg	1998	Hecht	Muskulatur	N	3	3	3	3
Drakenburg	1998	Hecht	Muskulatur	Min.	36	3,8	<1	<1
Drakenburg	1998	Hecht	Muskulatur	Max.	37	6,8	<1	<1
Drakenburg	1998	Hecht	Muskulatur	Mittel	36,5	5,7	<1	<1
Drakenburg	1998	Hecht	Muskulatur	Standardabw.	0,41	1,3	<1	<1
Drakenburg	1998	Hecht	Leber	N	3	3	3	3
Drakenburg	1998	Hecht	Leber	Min.	36	27	3,0	<1
Drakenburg	1998	Hecht	Leber	Max.	37	50	11	3,0
Drakenburg	1998	Hecht	Leber	Mittel	36,5	37	6,7	1,8
Drakenburg	1998	Hecht	Leber	Standardabw.	0,41	9,5	3,3	1,0
Drakenburg	1998	Aal	Muskulatur	N	11	11	11	11
Drakenburg	1998	Aal	Muskulatur	Min.	42	3,2	<1	<1
Drakenburg	1998	Aal	Muskulatur	Max.	60,5	54	20	1,1
Drakenburg	1998	Aal	Muskulatur	Mittel	50	12	2,3	<1
Drakenburg	1998	Aal	Muskulatur	Standardabw.	6,8	14	5,6	0,17
Drakenburg	1998	Aal	Leber	N	11	11	11	11
Drakenburg	1998	Aal	Leber	Min.	42	9,1	<1	<1
Drakenburg	1998	Aal	Leber	Max.	60,5	40	17	3,8

Tab. 7.1.2 (Fortsetzung)

Fanggebiet	Datum	Fischart	Gewebe	Statistik	Länge [cm]	TPT	DPT	MPT
Drakenburg	1998	Aal	Leber	Mittel	50	26	7,1	2,0
Drakenburg	1998	Aal	Leber	Standardabw.	6,8	9,4	4,0	0,94
Drakenburg	1998	Brassen	Muskulatur	N	5	5	5	5
Drakenburg	1998	Brassen	Muskulatur	Min.	21,5	7,2	<1	<1
Drakenburg	1998	Brassen	Muskulatur	Max.	47	9,5	<1	<1
Drakenburg	1998	Brassen	Muskulatur	Mittel	30,5	8,6	<1	<1
Drakenburg	1998	Brassen	Muskulatur	Standardabw.	10,3	1,0	<1	<1
Drakenburg	1998	Brassen	Leber	N	5	5	5	5
Drakenburg	1998	Brassen	Leber	Min.	21,5	79	4,7	2,2
Drakenburg	1998	Brassen	Leber	Max.	47	180	9,0	6,0
Drakenburg	1998	Brassen	Leber	Mittel	30,5	120	6,3	3,4
Drakenburg	1998	Brassen	Leber	Standardabw.	10,3	37	1,5	1,4
Zwischenahner Meer	1998	Rotaugen	Muskulatur	N	5	5	5	5
Zwischenahner Meer	1998	Rotaugen	Muskulatur	Min.	19	4,7	<1	<1
Zwischenahner Meer	1998	Rotaugen	Muskulatur	Max.	24	20	<1	<1
Zwischenahner Meer	1998	Rotaugen	Muskulatur	Mittel	21,5	11	<1	<1
Zwischenahner Meer	1998	Rotaugen	Muskulatur	Standardabw.	1,7	5,1	<1	<1
Zwischenahner Meer	1998	Rotaugen	Leber	N	5	5	5	5
Zwischenahner Meer	1998	Rotaugen	Leber	Min.	19	220	1,6	<1
Zwischenahner Meer	1998	Rotaugen	Leber	Max.	24	1050	9,5	2,4
Zwischenahner Meer	1998	Rotaugen	Leber	Mittel	21,5	540	5,3	1,4
Zwischenahner Meer	1998	Rotaugen	Leber	Standardabw.	1,7	280	2,9	0,79
Zwischenahner Meer	1998	Barsch	Muskulatur	N	4	4	4	4
Zwischenahner Meer	1998	Barsch	Muskulatur	Min.	28	21	<1	<1
Zwischenahner Meer	1998	Barsch	Muskulatur	Max.	33	27	<1	<1
Zwischenahner Meer	1998	Barsch	Muskulatur	Mittel	30	24	<1	<1
Zwischenahner Meer	1998	Barsch	Muskulatur	Standardabw.	1,8	2,7	<1	<1
Zwischenahner Meer	1998	Barsch	Leber	N	4	4	4	4
Zwischenahner Meer	1998	Barsch	Leber	Min.	28	53	<1	<1
Zwischenahner Meer	1998	Barsch	Leber	Max.	33	61	<1	<1
Zwischenahner Meer	1998	Barsch	Leber	Mittel	30	56	<1	<1
Zwischenahner Meer	1998	Barsch	Leber	Standardabw.	1,8	3,1	<1	<1
Zwischenahner Meer	1998	Aal	Muskulatur	N	6	6	6	6
Zwischenahner Meer	1998	Aal	Muskulatur	Min.	37	13	<1	<1
Zwischenahner Meer	1998	Aal	Muskulatur	Max.	59	37	<1	<1
Zwischenahner Meer	1998	Aal	Muskulatur	Mittel	47,5	20	<1	<1
Zwischenahner Meer	1998	Aal	Muskulatur	Standardabw.	8,3	8,5	<1	<1
Zwischenahner Meer	1998	Aal	Leber	N	6	6	6	6
Zwischenahner Meer	1998	Aal	Leber	Min.	37	28	<1	<1
Zwischenahner Meer	1998	Aal	Leber	Max.	59	67	7,6	4,3
Zwischenahner Meer	1998	Aal	Leber	Mittel	47,5	47	3,5	1,4
Zwischenahner Meer	1998	Aal	Leber	Standardabw.	8,3	13	2,2	1,3
Zwischenahner Meer	1998	Brassen	Muskulatur	N	10	10	10	10
Zwischenahner Meer	1998	Brassen	Muskulatur	Min.	31	6,1	<1	<1
Zwischenahner Meer	1998	Brassen	Muskulatur	Max.	39	10,0	<1	<1
Zwischenahner Meer	1998	Brassen	Muskulatur	Mittel	34,5	8,3	<1	<1
Zwischenahner Meer	1998	Brassen	Muskulatur	Standardabw.	2,3	1,2	<1	<1
Zwischenahner Meer	1998	Brassen	Leber	N	10	10	10	10
Zwischenahner Meer	1998	Brassen	Leber	Min.	31	58	<1	<1

Tab. 7.1.2 (Fortsetzung)

Fanggebiet	Datum	Fischart	Gewebe	Statistik	Länge [cm]	TPT	DPT	MPT
Zwischenahner Meer	1998	Brassen	Leber	Max.	39	170	<1	<1
Zwischenahner Meer	1998	Brassen	Leber	Mittel	34,5	130	<1	<1
Zwischenahner Meer	1998	Brassen	Leber	Standardabw.	2,3	35	<1	<1
Hajen	1998	Rotaugen	Muskulatur	N	10	10	10	10
Hajen	1998	Rotaugen	Muskulatur	Min.	24,5	2,2	<1	<1
Hajen	1998	Rotaugen	Muskulatur	Max.	34	7,6	<1	<1
Hajen	1998	Rotaugen	Muskulatur	Mittel	28,5	4,5	<1	<1
Hajen	1998	Rotaugen	Muskulatur	Standardabw.	2,7	2,0	<1	<1
Hajen	1998	Rotaugen	Leber	N	10	10	10	10
Hajen	1998	Rotaugen	Leber	Min.	24,5	130	<1	<1
Hajen	1998	Rotaugen	Leber	Max.	34	720	<1	<1
Hajen	1998	Rotaugen	Leber	Mittel	28,5	260	<1	<1
Hajen	1998	Rotaugen	Leber	Standardabw.	2,7	180	<1	<1
Hajen	1998	Hecht	Muskulatur	N	2	2	2	2
Hajen	1998	Hecht	Muskulatur	Min.	35	4,0	<1	<1
Hajen	1998	Hecht	Muskulatur	Max.	38	6,7	<1	<1
Hajen	1998	Hecht	Muskulatur	Mittel	36,5	5,3	<1	<1
Hajen	1998	Hecht	Muskulatur	Standardabw.	1,5	1,3	<1	<1
Hajen	1998	Hecht	Leber	N	2	2	2	2
Hajen	1998	Hecht	Leber	Min.	35	17	<1	<1
Hajen	1998	Hecht	Leber	Max.	38	21	<1	<1
Hajen	1998	Hecht	Leber	Mittel	36,5	19	<1	<1
Hajen	1998	Hecht	Leber	Standardabw.	1,5	2,0	<1	<1
Hajen	1998	Aal	Muskulatur	N	10	10	10	10
Hajen	1998	Aal	Muskulatur	Min.	46	2,0	<1	<1
Hajen	1998	Aal	Muskulatur	Max.	62	7,0	<1	<1
Hajen	1998	Aal	Muskulatur	Mittel	50	3,3	<1	<1
Hajen	1998	Aal	Muskulatur	Standardabw.	4,5	1,4	<1	<1
Hajen	1998	Aal	Leber	N	10	10	10	10
Hajen	1998	Aal	Leber	Min.	46	5,0	<1	<1
Hajen	1998	Aal	Leber	Max.	62	30	<1	<1
Hajen	1998	Aal	Leber	Mittel	50	11	<1	<1
Hajen	1998	Aal	Leber	Standardabw.	4,5	7,3	<1	<1
Hajen	1998	Brassen	Muskulatur	N	2	2	2	2
Hajen	1998	Brassen	Muskulatur	Min.	35	7,2	<1	<1
Hajen	1998	Brassen	Muskulatur	Max.	38	10,2	<1	<1
Hajen	1998	Brassen	Muskulatur	Mittel	36,5	8,7	<1	<1
Hajen	1998	Brassen	Muskulatur	Standardabw.	1,5	1,5	<1	<1
Hajen	1998	Brassen	Leber	N	2	2	2	2
Hajen	1998	Brassen	Leber	Min.	35	98	<1	<1
Hajen	1998	Brassen	Leber	Max.	38	180	<1	<1
Hajen	1998	Brassen	Leber	Mittel	36,5	140	<1	<1
Hajen	1998	Brassen	Leber	Standardabw.	1,5	42	<1	<1
Zwischenahner Meer	1999	Rotaugen	Muskulatur	N	21	21	21	21
Zwischenahner Meer	1999	Rotaugen	Muskulatur	Min.	16	10,8	<0,3	<0,3
Zwischenahner Meer	1999	Rotaugen	Muskulatur	Max.	24	37	<0,3	<0,3
Zwischenahner Meer	1999	Rotaugen	Muskulatur	Mittel	19	19	<0,3	<0,3
Zwischenahner Meer	1999	Rotaugen	Muskulatur	Standardabw.	2,1	7,3	<0,3	<0,3
Zwischenahner Meer	1999	Rotaugen	Leber	N	17	17	17	17

Tab. 7.1.2 (Fortsetzung)

Fanggebiet	Datum	Fischart	Gewebe	Statistik	Länge [cm]	TPT	DPT	MPT
Zwischenahner Meer	1999	Rotauge	Leber	Min.	16	190	0,70	<0,3
Zwischenahner Meer	1999	Rotauge	Leber	Max.	24	820	9,1	2,9
Zwischenahner Meer	1999	Rotauge	Leber	Mittel	19	430	2,7	1,1
Zwischenahner Meer	1999	Rotauge	Leber	Standardabw.	2,1	160	1,9	0,81
Zwischenahner Meer	1999	Barsch	Muskulatur	N	22	22	22	22
Zwischenahner Meer	1999	Barsch	Muskulatur	Min.	14	7,6	<0,3	<0,3
Zwischenahner Meer	1999	Barsch	Muskulatur	Max.	20	23	<0,3	<0,3
Zwischenahner Meer	1999	Barsch	Muskulatur	Mittel	16,5	15	<0,3	<0,3
Zwischenahner Meer	1999	Barsch	Muskulatur	Standardabw.	1,4	3,8	<0,3	<0,3
Zwischenahner Meer	1999	Barsch	Leber	N	20	20	20	20
Zwischenahner Meer	1999	Barsch	Leber	Min.	14	8,3	<0,3	<0,3
Zwischenahner Meer	1999	Barsch	Leber	Max.	20	39	<0,3	<0,3
Zwischenahner Meer	1999	Barsch	Leber	Mittel	16,5	25	<0,3	<0,3
Zwischenahner Meer	1999	Barsch	Leber	Standardabw.	1,4	9,1	<0,3	<0,3
Drakenburg	1999	Rotauge	Muskulatur	N	22	22	22	22
Drakenburg	1999	Rotauge	Muskulatur	Min.	17,5	1,9	<0,3	<0,3
Drakenburg	1999	Rotauge	Muskulatur	Max.	23,5	5,9	<0,3	<0,3
Drakenburg	1999	Rotauge	Muskulatur	Mittel	21	3,4	<0,3	<0,3
Drakenburg	1999	Rotauge	Muskulatur	Standardabw.	1,4	1,2	<0,3	<0,3
Drakenburg	1999	Rotauge	Leber	N	21	21	21	21
Drakenburg	1999	Rotauge	Leber	Min.	17,5	46	<0,3	<0,3
Drakenburg	1999	Rotauge	Leber	Max.	23,5	120	<0,3	<0,3
Drakenburg	1999	Rotauge	Leber	Mittel	21	82	<0,3	<0,3
Drakenburg	1999	Rotauge	Leber	Standardabw.	1,4	22	<0,3	<0,3
Drakenburg	1999	Barsch	Muskulatur	N	20	20	20	20
Drakenburg	1999	Barsch	Muskulatur	Min.	12,5	1,1	<0,3	<0,3
Drakenburg	1999	Barsch	Muskulatur	Max.	22	7,4	<0,3	<0,3
Drakenburg	1999	Barsch	Muskulatur	Mittel	16,5	2,5	<0,3	<0,3
Drakenburg	1999	Barsch	Muskulatur	Standardabw.	3,2	1,3	<0,3	<0,3
Drakenburg	1999	Barsch	Leber	N	2 (MP)	2 (MP)	2 (MP)	2 (MP)
Drakenburg	1999	Barsch	Leber	Min.	12,5	3,2	<0,3	<0,3
Drakenburg	1999	Barsch	Leber	Max.	22	30	<0,3	<0,3
Drakenburg	1999	Barsch	Leber	Mittel	16,5	16	<0,3	<0,3
Drakenburg	1999	Barsch	Leber	Standardabw.	3,2	13	<0,3	<0,3
Wollingster See	1999	Rotauge	Muskulatur	N	13	13	13	13
Wollingster See	1999	Rotauge	Muskulatur	Min.	18	0,70	<0,3	<0,3
Wollingster See	1999	Rotauge	Muskulatur	Max.	22	5,2	<0,3	<0,3
Wollingster See	1999	Rotauge	Muskulatur	Mittel	19,5	1,8	<0,3	<0,3
Wollingster See	1999	Rotauge	Muskulatur	Standardabw.	1,1	1,3	<0,3	<0,3
Wollingster See	1999	Rotauge	Leber	N	5	5	5	5
Wollingster See	1999	Rotauge	Leber	Min.	18	32	<0,3	<0,3
Wollingster See	1999	Rotauge	Leber	Max.	22	92	<0,3	<0,3
Wollingster See	1999	Rotauge	Leber	Mittel	19,5	62	<0,3	<0,3
Wollingster See	1999	Rotauge	Leber	Standardabw.	1,1	21	<0,3	<0,3
Wollingster See	1999	Barsch	Muskulatur	N	16	16	16	16
Wollingster See	1999	Barsch	Muskulatur	Min.	10	1,1	<0,3	<0,3
Wollingster See	1999	Barsch	Muskulatur	Max.	15	8,5	<0,3	<0,3
Wollingster See	1999	Barsch	Muskulatur	Mittel	12,5	3,3	<0,3	<0,3
Wollingster See	1999	Barsch	Muskulatur	Standardabw.	1,3	2,0	<0,3	<0,3

Tab. 7.1.2 (Fortsetzung)

Fanggebiet	Datum	Fischart	Gewebe	Statistik	Länge [cm]	TPT	DPT	MPT
Wollingster See	1999	Barsch	Leber	N	2 (MP)	2 (MP)	2 (MP)	2 (MP)
Wollingster See	1999	Barsch	Leber	Min.	10	13	<0,3	<0,3
Wollingster See	1999	Barsch	Leber	Max.	15	13	<0,3	<0,3
Wollingster See	1999	Barsch	Leber	Mittel	12,5	13	<0,3	<0,3
Wollingster See	1999	Barsch	Leber	Standardabw.	1,3	0,20	<0,3	<0,3
Zwischenahner Meer	2000	Rotauge	Muskulatur	N	34	34	34	34
Zwischenahner Meer	2000	Rotauge	Muskulatur	Min.	12	0,5	<0,1	<0,2
Zwischenahner Meer	2000	Rotauge	Muskulatur	Max.	25	14	<0,1	<0,2
Zwischenahner Meer	2000	Rotauge	Muskulatur	Mittel	18	5,2	<0,1	<0,2
Zwischenahner Meer	2000	Rotauge	Muskulatur	Standardabw.	3,6	3,0	<0,1	<0,2
Zwischenahner Meer	2000	Rotauge	Leber	N	17	17	17	17
Zwischenahner Meer	2000	Rotauge	Leber	Min.	12	150	3,0	<0,2
Zwischenahner Meer	2000	Rotauge	Leber	Max.	25	590	25	<0,2
Zwischenahner Meer	2000	Rotauge	Leber	Mittel	18	320	10,0	<0,2
Zwischenahner Meer	2000	Rotauge	Leber	Standardabw.	3,6	120	5,9	<0,2
Zwischenahner Meer	2000	Barsch	Muskulatur	N	14	14	14	14
Zwischenahner Meer	2000	Barsch	Muskulatur	Min.	13	2,5	<0,1	<0,2
Zwischenahner Meer	2000	Barsch	Muskulatur	Max.	23	14	0,50	<0,2
Zwischenahner Meer	2000	Barsch	Muskulatur	Mittel	16	7,1	<0,1	<0,2
Zwischenahner Meer	2000	Barsch	Muskulatur	Standardabw.	3,4	3,7	<0,1	<0,2
Zwischenahner Meer	2000	Barsch	Leber	N	11	11	11	11
Zwischenahner Meer	2000	Barsch	Leber	Min.	13	11	<0,1	<0,2
Zwischenahner Meer	2000	Barsch	Leber	Max.	23	52	1,8	<0,2
Zwischenahner Meer	2000	Barsch	Leber	Mittel	16	25	0,82	<0,2
Zwischenahner Meer	2000	Barsch	Leber	Standardabw.	3,4	12	0,73	<0,2
Drakenburg	2000	Rotauge	Muskulatur	N	40	40	40	40
Drakenburg	2000	Rotauge	Muskulatur	Min.	13	0,3	<0,1	<0,2
Drakenburg	2000	Rotauge	Muskulatur	Max.	34	6,9	0,4	<0,2
Drakenburg	2000	Rotauge	Muskulatur	Mittel	20,5	2,1	<0,1	<0,2
Drakenburg	2000	Rotauge	Muskulatur	Standardabw.	6,4	1,5	<0,1	<0,2
Drakenburg	2000	Rotauge	Leber	N	19	19	19	19
Drakenburg	2000	Rotauge	Leber	Min.	13	13	0,1	<0,2
Drakenburg	2000	Rotauge	Leber	Max.	34	300	16	<0,2
Drakenburg	2000	Rotauge	Leber	Mittel	20,5	120	5,1	<0,2
Drakenburg	2000	Rotauge	Leber	Standardabw.	6,4	64	4,2	<0,2
Drakenburg	2000	Barsch	Muskulatur	N	19	19	19	19
Drakenburg	2000	Barsch	Muskulatur	Min.	13	0,9	<0,1	<0,2
Drakenburg	2000	Barsch	Muskulatur	Max.	23	3,7	<0,1	<0,2
Drakenburg	2000	Barsch	Muskulatur	Mittel	16	2,0	<0,1	<0,2
Drakenburg	2000	Barsch	Muskulatur	Standardabw.	2,7	0,71	<0,1	<0,2
Drakenburg	2000	Barsch	Leber	N	23	23	23	23
Drakenburg	2000	Barsch	Leber	Min.	13	1,4	<0,1	<0,2
Drakenburg	2000	Barsch	Leber	Max.	23	17	1,6	<0,2
Drakenburg	2000	Barsch	Leber	Mittel	16	6,6	0,15	<0,2
Drakenburg	2000	Barsch	Leber	Standardabw.	2,7	4,4	0,33	<0,2
Granetalsperre	2000	Rotauge	Muskulatur	N	24	24	24	24
Granetalsperre	2000	Rotauge	Muskulatur	Min.	13	<0,1	<0,1	<0,2
Granetalsperre	2000	Rotauge	Muskulatur	Max.	32	3,4	<0,1	<0,2
Granetalsperre	2000	Rotauge	Muskulatur	Mittel	21	0,90	<0,1	<0,2

Tab. 7.1.2 (Fortsetzung)

Fanggebiet	Datum	Fischart	Gewebe	Statistik	Länge [cm]	TPT	DPT	MPT
Granetalsperre	2000	Rotaugen	Muskulatur	Standardabw.	6,9	0,99	<0,1	<0,2
Granetalsperre	2000	Rotaugen	Leber	N	14	14	14	14
Granetalsperre	2000	Rotaugen	Leber	Min.	13	9,7	<0,1	<0,2
Granetalsperre	2000	Rotaugen	Leber	Max.	32	250	5,5	<0,2
Granetalsperre	2000	Rotaugen	Leber	Mittel	21	120	2,2	<0,2
Granetalsperre	2000	Rotaugen	Leber	Standardabw.	6,9	85	1,8	<0,2
Granetalsperre	2000	Barsch	Muskulatur	N	11	11	11	11
Granetalsperre	2000	Barsch	Muskulatur	Min.	14	0,5	<0,1	<0,2
Granetalsperre	2000	Barsch	Muskulatur	Max.	41	8,1	<0,1	<0,2
Granetalsperre	2000	Barsch	Muskulatur	Mittel	28,5	3,0	<0,1	<0,2
Granetalsperre	2000	Barsch	Muskulatur	Standardabw.	8,1	2,1	<0,1	<0,2
Granetalsperre	2000	Barsch	Leber	N	10	10	10	10
Granetalsperre	2000	Barsch	Leber	Min.	14	0,50	<0,1	<0,1
Granetalsperre	2000	Barsch	Leber	Max.	41	19	<0,1	110
Granetalsperre	2000	Barsch	Leber	Mittel	28,5	7,7	<0,1	23
Granetalsperre	2000	Barsch	Leber	Standardabw.	8,1	6,2	<0,1	37

Tab. 7.1.3: Statistisch zusammengefasste Analysendaten der Fischuntersuchungen auf TBT, DBT und MBT [in µg Sn/kg FG]; N=Anzahl der Messwerte; MP=Mischprobe

Fanggebiet	Datum	Fischart	Gewebe	Statistik	Länge [cm]	TBT	DBT	MBT
Verden	1998	Rotaugen	Muskulatur	N	10	10	10	10
Verden	1998	Rotaugen	Muskulatur	Min.	16	3,0	1,4	<1
Verden	1998	Rotaugen	Muskulatur	Max.	29,5	150	14	9,0
Verden	1998	Rotaugen	Muskulatur	Mittel	20	55	5,4	3,3
Verden	1998	Rotaugen	Muskulatur	Standardabw.	3,5	57	4,4	3,4
Verden	1998	Rotaugen	Leber	N	1 (MP)	1 (MP)	1 (MP)	1 (MP)
Verden	1998	Rotaugen	Leber	Mittel	20	100	260	34
Verden	1998	Barsch	Muskulatur	N	8	8	8	8
Verden	1998	Barsch	Muskulatur	Min.	21,5	2,8	1,6	<1
Verden	1998	Barsch	Muskulatur	Max.	42	25	2,9	4,3
Verden	1998	Barsch	Muskulatur	Mittel	33	11	2,0	2,0
Verden	1998	Barsch	Muskulatur	Standardabw.	6,7	6,7	0,42	1,0
Verden	1998	Barsch	Leber	N	8	8	8	8
Verden	1998	Barsch	Leber	Min.	21,5	11	6,8	1,0
Verden	1998	Barsch	Leber	Max.	42	120	16	3,7
Verden	1998	Barsch	Leber	Mittel	33	42	9,6	2,5
Verden	1998	Barsch	Leber	Standardabw.	6,7	32	3,2	0,74
Verden	1998	Hecht	Muskulatur	N	3	3	3	3
Verden	1998	Hecht	Muskulatur	Min.	29	60	8,8	5,7
Verden	1998	Hecht	Muskulatur	Max.	43	125	22	7,0
Verden	1998	Hecht	Muskulatur	Mittel	37	83	15	6,1
Verden	1998	Hecht	Muskulatur	Standardabw.	5,9	30	5,6	0,63
Verden	1998	Hecht	Leber	N	1 (MP)	1 (MP)	1 (MP)	1 (MP)
Verden	1998	Hecht	Leber	Mittel	37	38	540	86

Tab. 7.1.3 (Fortsetzung)

Fanggebiet	Datum	Fischart	Gewebe	Statistik	Länge [cm]	TBT	DBT	MBT
Verden	1998	Aal	Muskulatur	N	4	4	4	4
Verden	1998	Aal	Muskulatur	Min.	47	1,3	<1	<1
Verden	1998	Aal	Muskulatur	Max.	57	23	4,0	3,1
Verden	1998	Aal	Muskulatur	Mittel	52	12	1,8	2,0
Verden	1998	Aal	Muskulatur	Standardabw.	4,6	7,7	1,3	1,1
Verden	1998	Aal	Leber	N	4	4	4	4
Verden	1998	Aal	Leber	Min.	47	4,8	1,6	2,1
Verden	1998	Aal	Leber	Max.	57	64	36	160
Verden	1998	Aal	Leber	Mittel	52	32	18	49
Verden	1998	Aal	Leber	Standardabw.	4,6	22	12	66
Drakenburg	1998	Rotaug	Muskulatur	N	10	10	10	10
Drakenburg	1998	Rotaug	Muskulatur	Min.	21,5	2,5	1,3	10
Drakenburg	1998	Rotaug	Muskulatur	Max.	25,5	13	2,7	13
Drakenburg	1998	Rotaug	Muskulatur	Mittel	23	4,6	1,8	12
Drakenburg	1998	Rotaug	Muskulatur	Standardabw.	1,3	2,8	0,48	0,82
Drakenburg	1998	Rotaug	Leber	N	1 (MP)	1 (MP)	1 (MP)	1 (MP)
Drakenburg	1998	Rotaug	Leber	Mittel	23	10,0	36	8,0
Drakenburg	1998	Barsch	Muskulatur	N	10	10	10	10
Drakenburg	1998	Barsch	Muskulatur	Min.	15,5	<1	<1	8,8
Drakenburg	1998	Barsch	Muskulatur	Max.	19	3,2	1,6	10,6
Drakenburg	1998	Barsch	Muskulatur	Mittel	17	1,7	1,1	10,0
Drakenburg	1998	Barsch	Muskulatur	Standardabw.	1,1	0,67	0,28	0,52
Drakenburg	1998	Barsch	Leber	N	1 (MP)	1 (MP)	1 (MP)	1 (MP)
Drakenburg	1998	Barsch	Leber	Mittel	17	9,0	3,0	2,0
Drakenburg	1998	Hecht	Muskulatur	N	3	3	3	3
Drakenburg	1998	Hecht	Muskulatur	Min.	36	2,2	<1	1,8
Drakenburg	1998	Hecht	Muskulatur	Max.	37	4,8	2,0	12
Drakenburg	1998	Hecht	Muskulatur	Mittel	36,5	3,6	1,5	8,6
Drakenburg	1998	Hecht	Muskulatur	Standardabw.	0,41	1,1	0,69	4,8
Drakenburg	1998	Hecht	Leber	N	3	3	3	3
Drakenburg	1998	Hecht	Leber	Min.	36	6,0	120	26
Drakenburg	1998	Hecht	Leber	Max.	37	15	290	57
Drakenburg	1998	Hecht	Leber	Mittel	36,5	12	180	41
Drakenburg	1998	Hecht	Leber	Standardabw.	0,41	4,2	81	13
Drakenburg	1998	Aal	Muskulatur	N	11	11	11	11
Drakenburg	1998	Aal	Muskulatur	Min.	42	<1	<1	1,1
Drakenburg	1998	Aal	Muskulatur	Max.	60,5	3,1	4,5	13
Drakenburg	1998	Aal	Muskulatur	Mittel	50	1,5	1,2	4,8
Drakenburg	1998	Aal	Muskulatur	Standardabw.	6,8	0,84	1,1	4,1
Drakenburg	1998	Aal	Leber	N	11	11	11	11
Drakenburg	1998	Aal	Leber	Min.	42	<1	<1	1,4
Drakenburg	1998	Aal	Leber	Max.	60,5	3,9	11	3,6
Drakenburg	1998	Aal	Leber	Mittel	50	1,9	3,2	2,1
Drakenburg	1998	Aal	Leber	Standardabw.	6,8	0,97	2,8	0,69
Drakenburg	1998	Brassen	Muskulatur	N	5	5	5	5
Drakenburg	1998	Brassen	Muskulatur	Min.	21,5	5,7	1,2	10,6
Drakenburg	1998	Brassen	Muskulatur	Max.	47	12	3,1	13
Drakenburg	1998	Brassen	Muskulatur	Mittel	30,5	8,7	1,9	12
Drakenburg	1998	Brassen	Muskulatur	Standardabw.	10,3	2,2	0,75	0,63

Tab. 7.1.3 (Fortsetzung)

Fanggebiet	Datum	Fischart	Gewebe	Statistik	Länge [cm]	TBT	DBT	MBT
Drakenburg	1998	Brassen	Leber	N	5	5	5	5
Drakenburg	1998	Brassen	Leber	Min.	21,5	27	28	7,0
Drakenburg	1998	Brassen	Leber	Max.	47	71	110	11
Drakenburg	1998	Brassen	Leber	Mittel	30,5	47	53	8,5
Drakenburg	1998	Brassen	Leber	Standardabw.	10,3	14	28	1,5
Zwischenahner Meer	1998	Rotaugen	Muskulatur	N	5	5	5	5
Zwischenahner Meer	1998	Rotaugen	Muskulatur	Min.	19	14	2,2	<1
Zwischenahner Meer	1998	Rotaugen	Muskulatur	Max.	24	25	3,0	<1
Zwischenahner Meer	1998	Rotaugen	Muskulatur	Mittel	21,5	18	2,5	<1
Zwischenahner Meer	1998	Rotaugen	Muskulatur	Standardabw.	1,7	4,1	0,28	<1
Zwischenahner Meer	1998	Rotaugen	Leber	N	5	5	5	5
Zwischenahner Meer	1998	Rotaugen	Leber	Min.	19	33	78	14
Zwischenahner Meer	1998	Rotaugen	Leber	Max.	24	74	220	42
Zwischenahner Meer	1998	Rotaugen	Leber	Mittel	21,5	52	120	24
Zwischenahner Meer	1998	Rotaugen	Leber	Standardabw.	1,7	16	52	9,5
Zwischenahner Meer	1998	Barsch	Muskulatur	N	4	4	4	4
Zwischenahner Meer	1998	Barsch	Muskulatur	Min.	28	12	2,6	<1
Zwischenahner Meer	1998	Barsch	Muskulatur	Max.	33	13	3,3	<1
Zwischenahner Meer	1998	Barsch	Muskulatur	Mittel	30	13	2,8	<1
Zwischenahner Meer	1998	Barsch	Muskulatur	Standardabw.	1,8	0,47	0,28	<1
Zwischenahner Meer	1998	Barsch	Leber	N	4	4	4	4
Zwischenahner Meer	1998	Barsch	Leber	Min.	28	14	3	10,4
Zwischenahner Meer	1998	Barsch	Leber	Max.	33	26	7,5	13
Zwischenahner Meer	1998	Barsch	Leber	Mittel	30	19	5,2	11
Zwischenahner Meer	1998	Barsch	Leber	Standardabw.	1,8	5,0	2,0	1,1
Zwischenahner Meer	1998	Aal	Muskulatur	N	6	6	6	6
Zwischenahner Meer	1998	Aal	Muskulatur	Min.	37	3,9	<1	<1
Zwischenahner Meer	1998	Aal	Muskulatur	Max.	59	13	1,9	1,8
Zwischenahner Meer	1998	Aal	Muskulatur	Mittel	47,5	7,1	1,1	1,2
Zwischenahner Meer	1998	Aal	Muskulatur	Standardabw.	8,3	3,4	0,40	0,55
Zwischenahner Meer	1998	Aal	Leber	N	6	6	6	6
Zwischenahner Meer	1998	Aal	Leber	Min.	37	10	3,4	2,2
Zwischenahner Meer	1998	Aal	Leber	Max.	59	25	9,6	29
Zwischenahner Meer	1998	Aal	Leber	Mittel	47,5	16	6,1	7,6
Zwischenahner Meer	1998	Aal	Leber	Standardabw.	8,3	5,8	2,4	9,5
Zwischenahner Meer	1998	Brassen	Muskulatur	N	10	10	10	10
Zwischenahner Meer	1998	Brassen	Muskulatur	Min.	31	12	2,1	<1
Zwischenahner Meer	1998	Brassen	Muskulatur	Max.	39	17	3,4	<1
Zwischenahner Meer	1998	Brassen	Muskulatur	Mittel	34,5	15	2,7	<1
Zwischenahner Meer	1998	Brassen	Muskulatur	Standardabw.	2,3	1,7	0,43	<1
Zwischenahner Meer	1998	Brassen	Leber	N	10	10	10	10
Zwischenahner Meer	1998	Brassen	Leber	Min.	31	38	23	7,3
Zwischenahner Meer	1998	Brassen	Leber	Max.	39	89	39	14
Zwischenahner Meer	1998	Brassen	Leber	Mittel	34,5	65	31	10,6
Zwischenahner Meer	1998	Brassen	Leber	Standardabw.	2,3	16	4,9	2,0
Hajen	1998	Rotaugen	Muskulatur	N	10	10	10	10
Hajen	1998	Rotaugen	Muskulatur	Min.	24,5	1,4	<1	1,3
Hajen	1998	Rotaugen	Muskulatur	Max.	34	2,8	1,3	2,2
Hajen	1998	Rotaugen	Muskulatur	Mittel	28,5	1,9	1,0	1,7

Tab. 7.1.3 (Fortsetzung)

Fanggebiet	Datum	Fischart	Gewebe	Statistik	Länge [cm]	TBT	DBT	MBT
Hajen	1998	Rotauge	Muskulatur	Standardabw.	2,7	0,42	0,20	0,27
Hajen	1998	Rotauge	Leber	N	10	10	10	10
Hajen	1998	Rotauge	Leber	Min.	24,5	3,6	17	5,8
Hajen	1998	Rotauge	Leber	Max.	34	12	29	11
Hajen	1998	Rotauge	Leber	Mittel	28,5	7,1	22	8,1
Hajen	1998	Rotauge	Leber	Standardabw.	2,7	2,4	3,5	1,8
Hajen	1998	Hecht	Muskulatur	N	2	2	2	2
Hajen	1998	Hecht	Muskulatur	Min.	35	<1	<1	1,1
Hajen	1998	Hecht	Muskulatur	Max.	38	<1	<1	1,2
Hajen	1998	Hecht	Muskulatur	Mittel	36,5	<1	<1	1,1
Hajen	1998	Hecht	Muskulatur	Standardabw.	1,5	<1	<1	0,025
Hajen	1998	Hecht	Leber	N	2	2	2	2
Hajen	1998	Hecht	Leber	Min.	35	1,2	16	4,9
Hajen	1998	Hecht	Leber	Max.	38	1,8	20	5,8
Hajen	1998	Hecht	Leber	Mittel	36,5	1,5	18	5,4
Hajen	1998	Hecht	Leber	Standardabw.	1,5	0,3	1,8	0,45
Hajen	1998	Aal	Muskulatur	N	10	10	10	10
Hajen	1998	Aal	Muskulatur	Min.	46	<1	<1	<1
Hajen	1998	Aal	Muskulatur	Max.	62	<1	<1	<1
Hajen	1998	Aal	Muskulatur	Mittel	50	<1	<1	<1
Hajen	1998	Aal	Muskulatur	Standardabw.	4,5	<1	<1	<1
Hajen	1998	Aal	Leber	N	10	10	10	10
Hajen	1998	Aal	Leber	Min.	46	<1	<1	<1
Hajen	1998	Aal	Leber	Max.	62	1,5	1,6	11
Hajen	1998	Aal	Leber	Mittel	50	<1	<1	2,2
Hajen	1998	Aal	Leber	Standardabw.	4,5	0,30	0,45	3,1
Hajen	1998	Brassen	Muskulatur	N	2	2	2	2
Hajen	1998	Brassen	Muskulatur	Min.	35	2,0	<1	1,3
Hajen	1998	Brassen	Muskulatur	Max.	38	2,7	1,0	1,6
Hajen	1998	Brassen	Muskulatur	Mittel	36,5	2,4	<1	1,5
Hajen	1998	Brassen	Muskulatur	Standardabw.	1,5	0,35	0,045	0,15
Hajen	1998	Brassen	Leber	N	2	2	2	2
Hajen	1998	Brassen	Leber	Min.	35	9,1	14	5,3
Hajen	1998	Brassen	Leber	Max.	38	13	15	5,8
Hajen	1998	Brassen	Leber	Mittel	36,5	11	14	5,5
Hajen	1998	Brassen	Leber	Standardabw.	1,5	1,9	0,091	0,25
Zwischenahner Meer	1999	Rotauge	Muskulatur	N	21	21	21	21
Zwischenahner Meer	1999	Rotauge	Muskulatur	Min.	16	5,8	1,4	0,6
Zwischenahner Meer	1999	Rotauge	Muskulatur	Max.	24	22	3,5	1,6
Zwischenahner Meer	1999	Rotauge	Muskulatur	Mittel	19	13	2,1	0,91
Zwischenahner Meer	1999	Rotauge	Muskulatur	Standardabw.	2,1	4,2	0,59	0,25
Zwischenahner Meer	1999	Rotauge	Leber	N	17	17	17	17
Zwischenahner Meer	1999	Rotauge	Leber	Min.	16	6,5	12	8,5
Zwischenahner Meer	1999	Rotauge	Leber	Max.	24	49	110	78
Zwischenahner Meer	1999	Rotauge	Leber	Mittel	19	29	53	30
Zwischenahner Meer	1999	Rotauge	Leber	Standardabw.	2,1	12	26	16
Zwischenahner Meer	1999	Barsch	Muskulatur	N	22	22	22	22
Zwischenahner Meer	1999	Barsch	Muskulatur	Min.	14	2,3	0,4	0,3
Zwischenahner Meer	1999	Barsch	Muskulatur	Max.	20	10,4	1,9	1,1

Tab. 7.1.3 (Fortsetzung)

Fanggebiet	Datum	Fischart	Gewebe	Statistik	Länge [cm]	TBT	DBT	MBT
Zwischenahner Meer	1999	Barsch	Muskulatur	Mittel	16,5	6,6	1,1	0,74
Zwischenahner Meer	1999	Barsch	Muskulatur	Standardabw.	1,4	2,3	0,33	0,21
Zwischenahner Meer	1999	Barsch	Leber	N	20	20	20	20
Zwischenahner Meer	1999	Barsch	Leber	Min.	14	2,6	0,8	0,90
Zwischenahner Meer	1999	Barsch	Leber	Max.	20	35	14	3,9
Zwischenahner Meer	1999	Barsch	Leber	Mittel	16,5	20	7,7	2,2
Zwischenahner Meer	1999	Barsch	Leber	Standardabw.	1,4	8,7	3,4	0,76
Drakenburg	1999	Rotaug	Muskulatur	N	22	22	22	22
Drakenburg	1999	Rotaug	Muskulatur	Min.	17,5	1,1	0,80	0,60
Drakenburg	1999	Rotaug	Muskulatur	Max.	23,5	2,7	2,2	1,9
Drakenburg	1999	Rotaug	Muskulatur	Mittel	21	1,8	1,5	1,0
Drakenburg	1999	Rotaug	Muskulatur	Standardabw.	1,4	0,46	0,37	0,31
Drakenburg	1999	Rotaug	Leber	N	21	21	21	21
Drakenburg	1999	Rotaug	Leber	Min.	17,5	5,9	12	3,3
Drakenburg	1999	Rotaug	Leber	Max.	23,5	18	44	21
Drakenburg	1999	Rotaug	Leber	Mittel	21	10,0	21	9,6
Drakenburg	1999	Rotaug	Leber	Standardabw.	1,4	3,0	7,2	4,1
Drakenburg	1999	Barsch	Muskulatur	N	20	20	20	20
Drakenburg	1999	Barsch	Muskulatur	Min.	12,5	0,40	<0,3	<0,3
Drakenburg	1999	Barsch	Muskulatur	Max.	22	6,1	2,4	4,5
Drakenburg	1999	Barsch	Muskulatur	Mittel	16,5	1,1	0,47	0,69
Drakenburg	1999	Barsch	Muskulatur	Standardabw.	3,2	1,2	0,47	0,91
Drakenburg	1999	Barsch	Leber	N	2 (MP)	2 (MP)	2 (MP)	2 (MP)
Drakenburg	1999	Barsch	Leber	Min.	12,5	1,9	0,50	0,60
Drakenburg	1999	Barsch	Leber	Max.	22	10,4	5,1	3,2
Drakenburg	1999	Barsch	Leber	Mittel	16,5	6,2	2,8	1,9
Drakenburg	1999	Barsch	Leber	Standardabw.	3,2	4,3	2,3	1,3
Wollingster See	1999	Rotaug	Muskulatur	N	13	13	13	13
Wollingster See	1999	Rotaug	Muskulatur	Min.	18	<0,3	<0,3	<0,3
Wollingster See	1999	Rotaug	Muskulatur	Max.	22	0,90	0,50	0,50
Wollingster See	1999	Rotaug	Muskulatur	Mittel	19,5	<0,3	<0,3	0,31
Wollingster See	1999	Rotaug	Muskulatur	Standardabw.	1,1	0,21	0,097	0,15
Wollingster See	1999	Rotaug	Leber	N	5	5	5	5
Wollingster See	1999	Rotaug	Leber	Min.	18	<0,3	1,7	1,4
Wollingster See	1999	Rotaug	Leber	Max.	22	0,60	5,4	3,1
Wollingster See	1999	Rotaug	Leber	Mittel	19,5	0,36	4,1	2,4
Wollingster See	1999	Rotaug	Leber	Standardabw.	1,1	0,18	1,5	0,60
Wollingster See	1999	Barsch	Muskulatur	N	16	16	16	16
Wollingster See	1999	Barsch	Muskulatur	Min.	10	<0,3	<0,3	<0,3
Wollingster See	1999	Barsch	Muskulatur	Max.	15	0,40	<0,3	0,60
Wollingster See	1999	Barsch	Muskulatur	Mittel	12,5	<0,3	<0,3	0,30
Wollingster See	1999	Barsch	Muskulatur	Standardabw.	1,3	0,074	<0,3	0,18
Wollingster See	1999	Barsch	Leber	N	2 (MP)	2 (MP)	2 (MP)	2 (MP)
Wollingster See	1999	Barsch	Leber	Min.	10	1,3	0,40	0,70
Wollingster See	1999	Barsch	Leber	Max.	15	1,9	0,60	0,90
Wollingster See	1999	Barsch	Leber	Mittel	12,5	1,6	0,50	0,80
Wollingster See	1999	Barsch	Leber	Standardabw.	1,3	0,30	0,10	0,10
Zwischenahner Meer	2000	Rotaug	Muskulatur	N	34	34	34	34
Zwischenahner Meer	2000	Rotaug	Muskulatur	Min.	12	<0,1	0,90	<0,2

Tab. 7.1.3 (Fortsetzung)

Fanggebiet	Datum	Fischart	Gewebe	Statistik	Länge [cm]	TBT	DBT	MBT
Zwischenahner Meer	2000	Rotauge	Muskulatur	Max.	25	15	3,6	0,60
Zwischenahner Meer	2000	Rotauge	Muskulatur	Mittel	18	9,2	1,9	0,35
Zwischenahner Meer	2000	Rotauge	Muskulatur	Standardabw.	3,6	2,5	0,57	0,11
Zwischenahner Meer	2000	Rotauge	Leber	N	17	17	17	17
Zwischenahner Meer	2000	Rotauge	Leber	Min.	12	26	42	7,7
Zwischenahner Meer	2000	Rotauge	Leber	Max.	25	97	130	57
Zwischenahner Meer	2000	Rotauge	Leber	Mittel	18	45	80	23
Zwischenahner Meer	2000	Rotauge	Leber	Standardabw.	3,6	18	29	12
Zwischenahner Meer	2000	Barsch	Muskulatur	N	14	14	14	14
Zwischenahner Meer	2000	Barsch	Muskulatur	Min.	13	2,1	0,60	<0,2
Zwischenahner Meer	2000	Barsch	Muskulatur	Max.	23	12	2,3	0,3
Zwischenahner Meer	2000	Barsch	Muskulatur	Mittel	16	6,4	1,4	<0,2
Zwischenahner Meer	2000	Barsch	Muskulatur	Standardabw.	3,4	3,1	0,50	<0,2
Zwischenahner Meer	2000	Barsch	Leber	N	11	11	11	11
Zwischenahner Meer	2000	Barsch	Leber	Min.	13	9,3	3,3	<0,2
Zwischenahner Meer	2000	Barsch	Leber	Max.	23	51	22	1,1
Zwischenahner Meer	2000	Barsch	Leber	Mittel	16	26	7,9	0,29
Zwischenahner Meer	2000	Barsch	Leber	Standardabw.	3,4	13	5,0	0,31
Drakenburg	2000	Rotauge	Muskulatur	N	40	40	40	40
Drakenburg	2000	Rotauge	Muskulatur	Min.	13	0,6	0,3	<0,2
Drakenburg	2000	Rotauge	Muskulatur	Max.	34	2,6	1,3	0,60
Drakenburg	2000	Rotauge	Muskulatur	Mittel	20,5	1,6	0,66	0,24
Drakenburg	2000	Rotauge	Muskulatur	Standardabw.	6,4	0,45	0,26	0,16
Drakenburg	2000	Rotauge	Leber	N	19	19	19	19
Drakenburg	2000	Rotauge	Leber	Min.	13	0,5	6,6	0,6
Drakenburg	2000	Rotauge	Leber	Max.	34	17	38	10,9
Drakenburg	2000	Rotauge	Leber	Mittel	20,5	8,9	24	4,3
Drakenburg	2000	Rotauge	Leber	Standardabw.	6,4	3,5	8,6	2,7
Drakenburg	2000	Barsch	Muskulatur	N	19	19	19	19
Drakenburg	2000	Barsch	Muskulatur	Min.	13	0,7	<0,2	<0,2
Drakenburg	2000	Barsch	Muskulatur	Max.	23	2,2	0,60	0,3
Drakenburg	2000	Barsch	Muskulatur	Mittel	16	1,5	0,38	<0,2
Drakenburg	2000	Barsch	Muskulatur	Standardabw.	2,7	0,37	0,15	<0,2
Drakenburg	2000	Barsch	Leber	N	23	23	23	23
Drakenburg	2000	Barsch	Leber	Min.	13	1,3	0,3	<0,2
Drakenburg	2000	Barsch	Leber	Max.	23	16	20	2,6
Drakenburg	2000	Barsch	Leber	Mittel	16	6,4	2,4	1,1
Drakenburg	2000	Barsch	Leber	Standardabw.	2,7	4,1	3,8	0,96
Granetalsperre	2000	Rotauge	Muskulatur	N	24	24	24	24
Granetalsperre	2000	Rotauge	Muskulatur	Min.	13	<0,1	<0,2	<0,2
Granetalsperre	2000	Rotauge	Muskulatur	Max.	32	<0,1	0,3	1,1
Granetalsperre	2000	Rotauge	Muskulatur	Mittel	21	<0,1	<0,2	<0,2
Granetalsperre	2000	Rotauge	Muskulatur	Standardabw.	6,9	<0,1	<0,2	<0,2
Granetalsperre	2000	Rotauge	Leber	N	14	14	14	14
Granetalsperre	2000	Rotauge	Leber	Min.	13	<0,1	0,6	<0,2
Granetalsperre	2000	Rotauge	Leber	Max.	32	1,1	6,3	2,2
Granetalsperre	2000	Rotauge	Leber	Mittel	21	0,47	3,4	1,3
Granetalsperre	2000	Rotauge	Leber	Standardabw.	6,9	0,27	1,9	0,70
Granetalsperre	2000	Barsch	Muskulatur	N	11	11	11	11

Tab. 7.1.3 (Fortsetzung)

Fanggebiet	Datum	Fischart	Gewebe	Statistik	Länge [cm]	TBT	DBT	MBT
Granetalsperre	2000	Barsch	Muskulatur	Min.	14	<0,1	<0,2	0,3
Granetalsperre	2000	Barsch	Muskulatur	Max.	41	0,9	0,80	3,9
Granetalsperre	2000	Barsch	Muskulatur	Mittel	28,5	0,26	0,33	1,1
Granetalsperre	2000	Barsch	Muskulatur	Standardabw.	8,1	0,21	0,20	0,97
Granetalsperre	2000	Barsch	Leber	N	10	10	10	10
Granetalsperre	2000	Barsch	Leber	Min.	14	<0,1	<0,2	<0,2
Granetalsperre	2000	Barsch	Leber	Max.	41	1,8	0,90	0,80
Granetalsperre	2000	Barsch	Leber	Mittel	28,5	0,60	0,35	0,30
Granetalsperre	2000	Barsch	Leber	Standardabw.	8,1	0,45	0,28	0,19

Tab. 7.1.4: Untersuchungsbefunde der Schwebstoff-Zentrifugenproben zur Errechnung von Frachten

Erläuterungen

Durchflussvolumen: über jeweils 48 Stunden zentrifugierte Wassermenge [m³]

Auswaage: gewonnene Probenmenge [kg FG]

Aus dem Durchflussvolumen und der Auswaage wurde die Schwebstoffkonzentration – mg/L bezogen auf FG – errechnet, die über den Trockensubstanzanteil [%] auf TS umgerechnet wurde. Durch Multiplikation der Schwebstoffkonzentration [mg/L TS] mit dem Abfluss [m³/s] und 10⁻³ ergibt sich die Schwebstofffracht in [kg/s TS].

Drakenburg/Weser 2000

Periode	Durchfluss- volumen [m ³]	Auswaage [kg FG]	Schwebstoff- Konzentration [mg/L FG]	Trocken- Substanz [%]	Schwebstoff- Konzentration [mg/L TS]	Abfluss [m ³ /s]	Schwebstoff- Fracht [kg/s TS]
1	37	1,88	50,8	45,1	23,0	295	6,79
2	36	1,26	35,0	43,2	15,1	256	3,87
3	33	1,45	43,8	43,5	19,1	220	4,20
4	35	2,15	61,5	48,4	29,8	351	10,4
5	29	1,96	67,5	47,9	32,3	434	14,0
6	31	2,11	68,0	45,9	31,2	532	16,6
7	28	1,91	50,3	50,8	25,6	535	13,7
8	35	1,12	32,1	42,5	13,6	283	3,85
9	36	1,94	53,9	26,0	14,0	188	2,63
10	33	2,49	75,3	27,9	21,0	161	3,38
11	34	1,77	52,0	25,9	13,5	113	1,53
12	37	2,32	62,7	26,9	16,9	108	1,83
13	40	1,87	46,8	30,3	14,2	101	1,43
14	34	2,07	60,8	29,7	18,1	94,4	1,71
15	41	2,00	49,4	28,7	14,2	98,9	1,40
16	32	1,91	59,7	28,7	17,1	102	1,74
17	30	1,00	33,3	31,0	10,3	91,5	0,942
18	31	0,901	29,1	37,9	11,0	114	1,25
19	43	0,954	22,2	39,1	8,68	104	0,903

Tab. 7.1.4 (Fortsetzung)

Drakenburg/Weser 2000

Periode	Durchflussvolumen [m ³]	Auswaage [kg FG]	Schwebstoff-Konzentration [mg/L FG]	Trocken-Substanz [%]	Schwebstoff-Konzentration [mg/L TS]	Abfluss [m ³ /s]	Schwebstoff-Fracht [kg/s TS]
20	34	0,787	23,1	44,0	10,2	96,6	0,985
21	33	0,501	15,2	35,8	5,44	87,4	0,475
22	44	1,08	24,5	36,6	8,97	123	1,10
23	42	0,750	17,9	36,7	6,57	115	0,756
24	45	0,659	14,6	36,8	5,37	113	0,607
25	40	0,605	15,1	36,3	5,48	115	0,630
26	44	0,642	14,6	35,5	5,18	124	0,642

Verden/Aller 2000

Periode	Durchflussvolumen [m ³]	Auswaage [kg FG]	Schwebstoff-Konzentration [mg/L FG]	Trocken-Substanz [%]	Schwebstoff-Konzentration [mg/L TS]	Abfluss [m ³ /s]	Schwebstoff-Fracht [kg/s TS]
1	43,8	0,920	21,0	30,0	6,30	63,8	0,402
2	44,9	0,845	18,8	30,8	5,79	54,5	0,316

7.2 Umrechnungsfaktoren der Organozinnverbindungen

Sämtliche in dieser Arbeit aufgeführten Organozinngehalte beziehen sich auf das Element Sn. Folgend sind die stöchiometrischen Umrechnungsfaktoren aufgeführt, mit denen die entsprechenden Kationen-Konzentrationen errechnet werden können.

$$\text{Konzentration Sn} \cdot \text{Faktor} = \text{Konzentration Kation} \quad (\text{Gl. 7.2})$$

Organozinnverbindung	Faktor
TPT	2,946
DPT	2,213
MPT	1,649
TeBT	2,927
TBT	2,448
DBT	1,960
MBT	1,483

Danksagung

Meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr.-Ing. W. Ruck, danke ich besonders herzlich dafür, dass er es mir ermöglichte, an seinem Institut den Doktorgrad zu erlangen. Für die lehrreichen Diskussionen und seine menschliche Unterstützung möchte ich ihm ebenfalls meinen Dank aussprechen.

Besonders möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. H. Wunsch vom Umweltanalytiklaboratorium GALAB bedanken, der mich in meinem Vorhaben durch eine ausgezeichnete Zusammenarbeit und durch viele Diskussionen und Anregungen unterstützt hat. Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Dr. J. Kuballa, Herrn Dr. E. Jantzen sowie Herrn Dr. M. Hempel vom Umweltanalytiklaboratorium GALAB.

Mein größter Dank gilt Herrn Dr. V. Herbst vom Niedersächsischen Landesamt für Ökologie, der durch seine zahllosen Diskussionen, kritischen Anmerkungen und insbesondere der Betrachtung biologischer Aspekte sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Für die kritische und sorgfältige Durchsicht dieser Arbeit und den damit verbundenen interessanten Anregungen danke ich besonders Herrn Dr. J. Poltz vom Niedersächsischen Landesamt für Ökologie.

Herrn Dr. W.-U. Palm vom Institut Umweltchemie der Universität Lüneburg danke ich für die interessanten Anregungen.

Herrn Dr. A. Prange bin ich sehr dankbar für die Übernahme des Korreferats.

Für die Unterstützung bei der Bearbeitung von Makrozoobenthos und Fischen möchte ich mich bei Frau K. Bäche; Herrn Dr. J. Bäche und Herrn Dipl.-Biologen M. Kämmerer, Dezernat Binnenfischerei des Niedersächsischen Landesamtes für Ökologie, herzlich bedanken.

Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Dipl.-Physiker M. Striegnitz, dem Präsidenten des Niedersächsischen Landesamtes für Ökologie, für seine stets wohlwollende Unterstützung.

Bei Herrn Dipl.-Ing. H. Berger vom Niedersächsischen Landesamt für Ökologie bedanke ich mich für sein Interesse an dieser Arbeit.

Letztlich möchte ich mich noch bei allen Kolleginnen und Kollegen des Niedersächsischen Landesamtes für Ökologie bedanken, die direkt oder indirekt zur Verwirklichung dieser Arbeit beigetragen haben.