

**Belastungen von Fischen mit
verschiedenen Umweltchemikalien
in
Hessischen Fließgewässern**

Vergleichende Studie
1999-2000

von Thomas Ternes
Heike Weil
Peter Seel



Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie

Inhaltsverzeichnis

ZUSAMMENFASSUNG.....	1
1 EINLEITUNG.....	6
2 UNTERSUCHTE SUBSTANZEN.....	11
2.1 PESTIZIDE.....	11
2.2 POLYCHLORIERTE BIPHENYLE (PCBs)	13
2.3 MOSCHUSDUFTSTOFFE	14
2.4 FLAMMSCHUTZMITTEL.....	17
2.5 UV-FILTERSUBSTANZEN.....	18
2.6 ÖSTROGENE	20
2.7 FLAVONOIDE	21
2.8 NEUTRALE ARZNEIMITTELWIRKSTOFFE	24
2.9 SCHWERMETALLVERBINDUNGEN.....	26
2.10 ORGANOZINNVERBINDUNGEN	26
3 PROBENAHRME.....	27
4 ANALYTISCHE METHODEN.....	31
4.1 ÖSTROGENE UND PHYTOÖSTROGENE IN FISCHGALLE.....	31
4.2 NEUTRALE PHARMAKA IN FISCHGALLE	36
4.3 LIPOPHILE SUBSTANZEN IN FISCHEN.....	38
4.4 SCHWERMETALLVERBINDUNGEN IN FISCHEN	43
4.5 BESTIMMUNG LIPOPHILER ORGANISCHER STOFFE IN GEWÄSSERN MITTELS SEMIPERMEABLE MEMBRANE DEVICES (SPMDS).....	45
5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	48
5.1 BELASTUNG VON AALFILET.....	48
5.1.1 DDT und verwandte Verbindungen	50
5.1.2 Hexachlorcyclohexan (HCH).....	52
5.1.3 Bromocyclen	53
5.1.4 Chlorierte Benzole (Hexachlorbenzol, Quintocen)	55
5.1.5 Cyclodien-Insektizide.....	56
5.1.6 Octachlorstyrol und Endosulfan.....	57
5.1.7 Polychlorierte Biphenyle (PCBs).....	58
5.1.8 Verhältnis des Quotienten aus Σ DDT und Σ PCB	60
5.1.9 Nitro-Moschusduftstoffe	60
5.1.10 Polycyclische Moschusduftstoffe.....	62

Inhaltsverzeichnis

5.1.11 Polybromierte Biphenyle (PBB) und Polybromierte Diphenylether (PBDE).....	64
5.1.12 UV-Filtersubstanzen.....	65
5.1.13 Quecksilber, organische Quecksilberverbindungen und Cadmium	66
5.1.14 Zinnorganische Verbindungen	67
5.2 BELASTUNG VON AALGALLE	70
5.2.1 Östrogene	70
5.2.2 Pharmaka.....	71
5.3 ANREICHERUNG ORGANISCHER SUBSTANZEN MITTELS SPMDs	72
5.3.1 DDT und verwandte Verbindungen	72
5.3.2 Bromocyclen	75
5.3.3 Chlorierte Benzole (Hexachlorbenzol, Quintocen)	76
5.3.4 Cyclodien-Insektizide, Octachlorstyrol, Endosulfan	77
5.3.5 Polychlorierte Biphenyle (PCBs)	78
5.3.6 Nitro-Moschusduftstoffe	79
5.3.7 Polycyclische Moschusduftstoffe.....	80
5.3.8 Polybromierte Biphenyle (PBBs) und Polybromierte Diphenylether (PBDE)	81
5.3.9 UV-Filtersubstanzen.....	82
6 LITERATUR	84
7 ANHANG: INDIVIDUELLE MESSDATEN	89
7.1 ANHANG A: BELASTUNG VON AALFILET	89
7.2 ANHANG B: BELASTUNG VON AALGALLE.....	128
7.3 ANHANG C: SPMD-ANREICHERUNG IN HESSISCHEN UND RHEINLANDPFÄLZISCHEN FLIEBGWÄSSERN	131

Die hier vorliegende Studie wurde vom Hessischen Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG) in Auftrag gegeben bzw. verantwortet. Die Probenahme der Fische erfolgte durch das HLUG und das Forschungsinstitut Senckenberg / Frankfurt. Die Auslegung der SPMDs wurde vom ESWE-Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie GmbH und dem HLUG vorgenommen.

Die Probenaufbereitung und Analyse der Zinnorganischen Verbindungen wurden durch die Gesellschaft für Arbeitsplatz- und Umweltanalytik mbH / Münster, die Aufbereitung und Analyse aller übrigen Schadstoffe durch das ESWE-Institut vorgenommen.

Zusammenfassung

Ziel der Untersuchungen

Das Ziel der Studie war die gleichzeitige Erfassung einer großen Anzahl möglicher Umweltkontaminanten in Fischen aus hessischen Gewässern. In dem für den Verzehr wichtigen Fischfilet wurden neben den bereits regulierten Organochlorverbindungen (z.B.: PCBs, DDT, Lindan, HCB, Cyclodien-Insektizide) auch Substanzen analysiert, die noch nicht in entsprechenden Höchstmengenverordnung enthalten sind. Hierunter fallen kosmetische Inhaltsstoffe wie Moschusduftstoffe und UV-Filtersubstanzen sowie Flammschutzmittel wie polybromierte Diphenylether (PBDE).

Zusätzlich sollte untersucht werden, inwieweit mittelpolare bis polare Verbindungen ($\log P_{ow} < 4$) in den Fischen nachweisbar sind. Da für diese Verbindungen eine signifikante Akkumulation in dem Fischfilet nicht zu erwarten war, wurde die Gallenflüssigkeit nach einer vorgeschalteten Konjugatspaltung auf Östrogene, Phytoöstrogene (z.B.: Flavonoide, resorcyclische Laktone, Lignane) und ausgewählte Pharmaka (z.B. Carbamazepin, Phenazon) analysiert.

Hauptziel der Studie war ein Monitoring ausgewählter Gewässer, um lokale Belastungen in Bezug auf die zuvor genannten lipophilen Fremdstoffe nachzuweisen. Die Fische dienten hierfür als „Expositionsmonitor“. Daneben können auch Aussagen im Hinblick auf die direkte Belastung des für den Verzehr wichtigen Fischfilets getroffen werden. Zusätzlich zu den Fischanalysen wurden „Semipermeable Membrane Devices“ (SPMDs) in den ausgewählten Gewässern für 28 Tage zur Anreicherung der lipophilen Fremdstoffe exponiert. Hierbei handelt es sich um Schlauchfolien, die mit gereinigtem Fischöl befüllt sind und bevorzugt lipophile Substanzen anreichern. Das in den Gewässern exponierte Fischöl wurde schließlich auf lipophile Substanzen analysiert.

Ergebnisse

Untersuchung des Aalfilets

Viele der analysierten lipophilen Umweltchemikalien waren in den Aalen aller untersuchter Fließgewässer nachweisbar. Hierzu zählten PCBs, DDT-Verbindungen oder HCB, aber auch

Substanzen wie Moschusduftstoffe, die erst in den letzten 5-10 Jahren in der Umwelt verstärkt nachgewiesen wurden.

Bis auf wenige Ausnahmen war in den Aalen der ausgewählten Gewässer eine vergleichbare Belastung mit den zuvor genannten Organochlorverbindungen festzustellen. Aufgrund der ubiquitären Verbreitung und der mittlerweile äußerst eingeschränkten Anwendung war dies nicht überraschend. Allerdings konnten in Ausnahmefällen auch punktuell erhöhte Gehalte beobachtet werden, wie die HCB-Konzentrationen in den *Rheinaalen* oder die DDT-Konzentrationen in den Aalen aus der *Werra* belegen.

Polycyclische Moschusduftstoffe wurden in den Aalen in ähnlich hohen Konzentrationen detektiert wie die Organochlorverbindungen. Nitro-Moschusduftstoffe, die bereits seit einigen Jahren zunehmend in den kosmetischen Produkten durch polycyclische Moschusduftstoffe ersetzt werden, waren dagegen in den Aalfilets in deutlich geringeren Konzentrationen enthalten. Die Aale aus *Lahn* oder *Main* waren ähnlich hoch belastet wie die Aale aus kleineren Gewässern mit hohem Anteil an gereinigtem Abwasser (z. B. *Nidda*), was ein Hinweis für andere anthropogene Einflüsse sein kann (z.B.: Einträge von ungereinigtem Abwasser oder/und Einträge aus der Produktion).

Das von der Herstellerfirma vom Markt genommene Ektoparasit Bromocyclen, das ausschließlich bei Haustieren und Hobbytieren eingesetzt wurde, war in den Aalen aus nahezu allen Gewässern detektierbar, wenn auch in geringen Konzentrationen. Von den polybromierten Biphenylethern konnte 2,2',4,4'-TBDE in Aalen aus nahezu allen Gewässern nachgewiesen werden. Da diese Verbindungen bevorzugt in elektrischen Geräten wie beispielsweise Computern verwendet werden, ist in Zukunft noch von einer Steigerung der Gewässerexposition auszugehen. UV-Filtersubstanzen waren nur sehr sporadisch und die bromierten Biphenyle (PBBs) aufgrund zu hoher Bestimmungsgrenzen überhaupt nicht detektierbar.

Die für den Verzehr festgelegten Grenzwerte von Aalfilet wurden am häufigsten durch erhöhte PCB-Belastungen überschritten. Im Jahr 1999 war dies für einzelne PCB-Kongeneren an 12 von 18 untersuchten Standorten und im Jahr 2000 an 5 von 19 Standorten der Fall. Ansonsten konnten Grenzwertüberschreitungen für HCB in den Rheinfischen und geringe

Überschreitungen von Bromocyclen in den Aalen aus *Lahn*, *Nidda*, *Fulda* und *Gersprenz* beobachtet werden. Für die Moschusduftstoffe liegen keine Grenzwerte vor.

Quecksilber war in den Aalen aller Fließgewässer nachweisbar, wobei der für den Verzehr zugelassene Höchstwert von 1000 µg/kg Filet in keinen Aal erreicht wurde. Methyl-Hg war die dominierende Hg-Spezies. Allerdings konnte auch das hochtoxische Dimethyl-Hg in geringen Konzentrationen (Faktor 1000 niedriger) nachgewiesen werden.

Untersuchung des Gesamtfisches

In allen untersuchten Barschen und Rotaugen waren Dibutylzinn (DBT) und Tributylzinn (TBT) sowie Triphenylzinn (TPT) nachweisbar. Hierbei war auffallend, dass im *Rhein*-Yachthafen bei Erfelden die höchsten TributylzinneKonzentrationen gemessen wurden. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Verwendung von TBT als Antifoulingmittel bei Bootsanstrichen zurückzuführen.

Untersuchungen der Gallenflüssigkeit der Aale

In der Gallenflüssigkeit der Aale konnten von den ausgewählten endokrin wirksamen Verbindungen nach der Konjugatspaltung vorwiegend das natürliche Östrogen 17β-Estradiol und das Phytoöstrogen Genistein nachgewiesen werden. Inwieweit das Isoflavanoid Genistein die beobachtete Verweiblichung von Fischen aus Gewässern mit hohem Abwasseranteil beeinflusst oder unterstützt, wurde bisher nicht ausreichend untersucht. Des Weiteren waren in der Gallenflüssigkeit in geringen Konzentrationen vereinzelt noch Lignane detektierbar. Die ausgewählten Arzneimittelrückstände wurden in der Galle nicht nachgewiesen, obwohl wegen des teilweise hohen Anteils an gereinigtem Abwasser hohe Konzentrationen im Wasser vorlagen.

SPMD-Untersuchungen

Die SPMD-Untersuchungen belegten, dass kommunale Kläranlagen für die meisten ausgewählten Substanzen zu einem signifikanten Eintrag in die Gewässer führen. Dies war insbesondere für Lindan, Bromocyclen, UV-Filtersubstanzen, polycyclische und Nitro-Moschusduftstoffe nachweisbar. Für Verbindungen wie DDT oder PCBs, deren Anwendung entweder verboten oder zumindest deutlich eingeschränkt ist, war dies aufgrund ihres

ubiquitären Umweltvorkommens nur deutlich abgeschwächt zu beobachten. Von den untersuchten Gewässern erwies sich der *Schwarzbach* wegen seines extrem hohen Abwasseranteils für die meisten Fremdstoffe als am höchsten belastet. Dies zeigte sich besonders deutlich für Lindan, Bromocyclen, Moschusduftstoffe und UV-Filtersubstanzen. Des Weiteren war noch für die rheinland-pfälzische *Selz* eine erhöhte Belastungen zu beobachten. Hierbei fielen vor allem die hohen Konzentrationen an DDT-Verbindungen auf, die im gereinigten Fischöl sogar noch über denen des Kläranlagenauslaufes lagen. Aus diesen Ergebnissen ist zu schließen, dass in der *Selz* eine hohe lokale Kontamination mit DDT-Verbindungen vorliegt.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass SPMD-Anreicherungen die Fischuntersuchungen nicht generell ersetzen können, insbesondere wenn es um die absolute Belastung des essbaren Fischanteils geht. Mit Hilfe von SPMDs kann die relative Belastung von unterschiedlichen Gewässern in Bezug auf lipophile, unpolare Schadstoffe verglichen werden. Die Anreicherung der Schadstoffe in den SPMDs kann jedoch von der Anreicherung der Fische völlig verschieden sein. SPMDs eignen sich hervorragend für den Nachweis von kosmetischen Inhaltsstoffen wie Moschusduftstoffe und UV-Filtersubstanzen und in etwas geringerem Maße für Organochlorverbindungen. Allerdings waren für die Organochlorverbindungen wie PCBs, DDT-Verbindungen oder HCB die Konzentrationen im SPMD-Fischöl bis um den Faktor 10 niedriger als in den Aalen. Signifikant erhöhte lokale Belastungen in Gewässern können jedoch mit SPMDs für alle Verbindungen nachgewiesen werden. Dies beruht auf den beiden großen Vorteilen der SPMDs, a) der fehlenden Metabolisierung und b) dem definierten Standort der Anreicherung. Des Weiteren entfällt eine Verzerrung der Ergebnisse durch eine unterschiedliche Biomagnifikation (Schadstoffaufnahme über die Nahrung).

1 Einleitung

Bis vor wenigen Jahren wurden vornehmlich solche Substanzen auf ihr Umweltverhalten untersucht, die entweder bewusst in der Umwelt appliziert werden (z. B. Pestizide) oder sich aufgrund ihrer hohen Lipophilie und Persistenz in Organismen oder Sedimenten langfristig akkumulieren (z. B. PCBs, Dioxine). Diese Substanzen sind auch schwerpunktmäßig in den Monitoringprogrammen enthalten, da deren Belastung vielfach in direktem Zusammenhang mit der Umweltbelastung steht.

Das Spektrum der Targetstoffe richtet sich maßgeblich nach den bestehenden analytischen Methoden, die für empfindliche Messungen im sub- $\mu\text{g/l}$ (kg)-Bereich weitgehend auf gaschromatographische Verfahren mit unterschiedlich empfindlichen Detektoren beschränkt waren. Unter den organischen Substanzen, die in größeren Mengen produziert und angewendet werden, stellen die bisher intensiver untersuchten sogenannten „Persistent Organic Pollutants“ allerdings nur einen kleinen Teil eines viel größeren Puzzles von umweltrelevanten Substanzen dar (Daughton und Ternes, 1999). Bild 1.1 gibt hierbei einen groben Überblick über potenzielle Umweltchemikalien, worunter man Substanzen versteht, die in der Umwelt ohne menschliches Zutun nicht oder zumindest nicht in so hoher Konzentration auftreten würden.

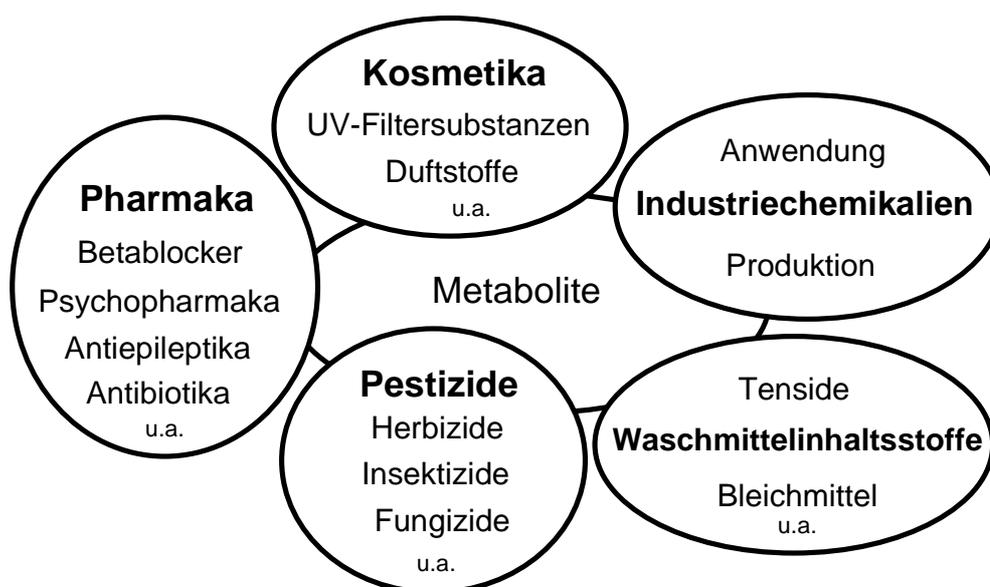


Bild 1.1: Potenzielle Umweltchemikalien

Obwohl sich in der Vergangenheit zahlreiche Untersuchungen auf Pestizide, Waschmittelinhaltsstoffe, spezielle Industriechemikalien und hoch lipophile, d. h. stark akkumulierende Verbindungen, wie PCBs oder Toxaphene fokussierten, bestehen immer noch große Informationslücken über das Abbauverhalten und auch die Toxizität der Metabolite. Vielfach ist sogar unbekannt, ob und welche Metabolite unter Umweltbedingungen gebildet werden.

Zwei mengenmäßig äußerst bedeutende Gruppen blieben bislang in Bezug auf ihre Umweltverträglichkeit weitgehend unbeachtet. Hierbei handelt es sich um Rückstände von *Arzneimitteln* und *kosmetischen Inhaltsstoffen* (Bild 1.1) (Daughton und Ternes, 1999). Zu beiden Gruppen gehören eine Vielzahl an unterschiedlichen chemischen Verbindungen, die häufig im Tonnenbereich produziert und auch angewendet werden. Die Produktionsmenge kosmetischer Inhaltsstoffe (berücksichtigt wurden 7 Kategorien) wird beispielsweise für 2002 allein in Deutschland auf 743.100 t geschätzt (Tab. 1.1).

Tabelle 1.1: Produktionsmengen von Körperpflegemitteln in Deutschland, 2002 (Statistisches Bundesamt, Wiesbaden, 2003)

	Produktionsmenge in t
Badezusätze	166.800
Haarwaschmittel, Dauerwellmittel, Haarlacke, zubereitete Haarbehandlungsmittel	296.900
Mittel für den Mundbereich	64.900
Sonnenschutzmittel	11.800
Zubereitete Rasiermittel	18.000
Antitranspirations- u. Desodorierungsmittel	32.100
Sonstige Hautpflege- und Schminkmittel	152.600
Summe Körperpflegemittel	743.100 t
Duftstoffe und -wässer	3,74 Mill. Liter

Hausmülldeponien und kommunale Abwässer sind potenzielle Eintragswege für kosmetische Inhaltsstoffe und Arzneimittelrückstände. Kläranlagen haben zwar zu einer wesentlichen Verbesserung der Wasserqualität beigetragen, sind aber nicht in der Lage diese Stoffe vollständig zu eliminieren (Daughton und Ternes, 1999; Golet et al., 2002; Ternes, 1998; Rimkus, 1999; Rimkus et al., 1999; Balk und Ford, 1999).

Polare Substanzen sind bevorzugt in der Wasserphase nachzuweisen, während die lipophilen Substanzen in Biota und im Sediment akkumulieren. Zu den lipophilen Chemikalien zählen

die POPs (Persistent Organic Pollutants) wie das Insektizid Lindan (γ -HCH), PCBs und auch DDT, deren Einsatz entweder verboten oder zumindest weitgehend eingeschränkt wurde. Durch die zunehmende Zahl elektronischer Produkte stieg in den letzten Jahren auch die jährliche Verwendungsmenge der vielfach darin enthaltenen lipophilen bromierten Flammschutzmittel deutlich an. Kosmetische Inhaltsstoffe wie Duftstoffe und UV-Filtersubstanzen, die in der Regel lipophil sind, wurden unter Umweltgesichtspunkten bisher kaum berücksichtigt.

Endokrin wirksame Verbindungen

Einige Pharmaka - wie die Kontrazeptiva oder die Antidiabetika - werden zu den endokrin (hormonell) wirksamen Verbindungen gezählt. In Bild 1.2 sind ausgewählte Pharmaka und einige potenziell endokrin wirksame Verbindungen dargestellt. Arzneistoffe wie die Kontrazeptiva oder Antidiabetika werden in der Medizin aufgrund ihrer hormonellen Wirksamkeit gezielt eingesetzt. Für die meisten Arzneistoffe sind im Rahmen ihrer medizinischen Anwendung keine endokrinen Wirkungen bekannt; sie wurden allerdings auch nicht schwerpunktmäßig endokrinen Testsystemen unterzogen. Daher kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich die Schnittmenge zwischen Arzneistoffen und endokrin wirksamen Substanzen (Bild 1.2) noch vergrößert.

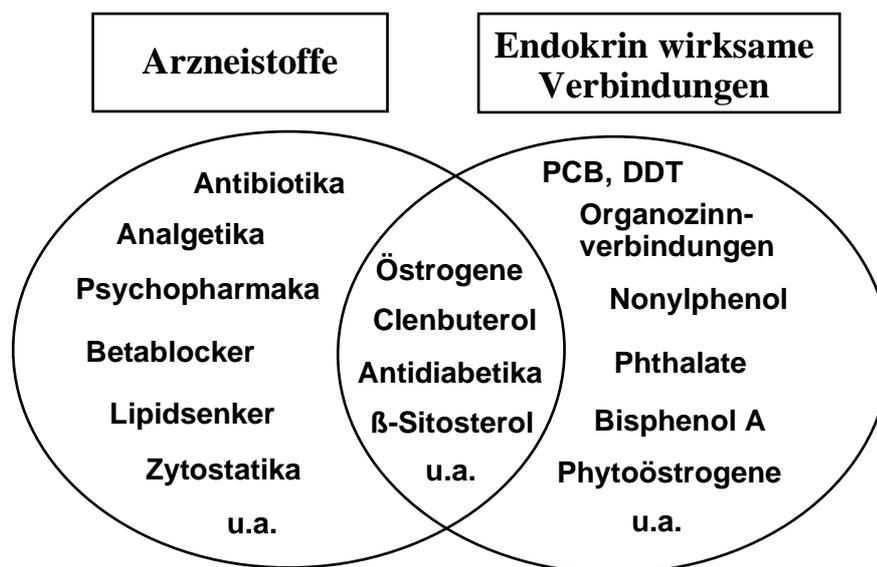


Bild 1.2: Pharmaka und endokrin wirksame Verbindungen

In jüngerer Zeit wird intensiv diskutiert, inwieweit hormonell wirksame Chemikalien, die durch den Menschen in die Umwelt eingetragen werden, das Reproduktionsverhalten von

Lebewesen in der Umwelt und die menschliche Gesundheit beeinträchtigen können (Colborn et al., 1993; Safe, 1995). Anlass zu dieser Diskussion gaben Berichte über den Rückgang von Spermienzahlen beim Menschen in den letzten Jahrzehnten (Auger et al., 1995; Sharpe, 1993) und die Zunahme von hormonell bedingten Erkrankungen wie Hodentumoren (Forman und Moller, 1994) und Brustkrebs (Davis und Bradlow, 1995). Es wurde sogar die Hypothese aufgestellt, dass diese Effekte auf die Aufnahme von östrogen wirkenden Verbindungen über die Nahrung und das Trinkwasser zurückzuführen sind (Sharpe und Skakkebaek, 1993). Obwohl die ersten Ergebnisse über Östrogenkonzentrationen bereits 1970 publiziert wurden (Tabak und Bunch, 1970), bestehen noch erhebliche Defizite für endokrin wirksame Verbindungen in Bezug auf Expositionsdaten, sowohl von aquatischen Umweltkompartimenten als auch von festen Nahrungsmitteln und Trinkwasser. Einige Wissenschaftler betonen zudem, dass die Abnahme der männlichen Spermienzahl noch nicht ausreichend belegt wurde (Bromwich et al., 1994; Olsen et al., 1995).

Für das Auftreten von endokrinen Effekten in der Umwelt gibt es dagegen bereits mehrere Belege. Nach einem Industrieunfall, bei dem große Mengen des Akarizids Dicofol in ein Gewässer in Florida gelangten, wurden in der Folge bei den Alligatormännchen kleinere Penisse beobachtet und die abgelegten Eier der Weibchen blieben unbefruchtet (Colborn et al., 1993; Guilette et al., 1994). Des Weiteren wurde die Feminisierung von männlichen Fischen in den Abläufen von kommunalen Kläranlagen (Sumpter und Jobling, 1995; Purdom et al., 1994) beobachtet. Viele in der Umwelt beobachteten Effekte, welche die Reproduktion betreffen, werden auf die Anwesenheit von endokrin wirksamen Substanzen, sog. „endocrine disruptors“, zurückgeführt. Inzwischen werden von Wissenschaftlern neben den Hormonen (z. B. Estron, 17 β -Estradiol) einige Chemikalien (z. B. Pestizide, Industriechemikalien, Phytoöstrogene) als endokrin wirksam eingestuft; eine weitaus größere Anzahl steht unter dem Verdacht, hormonell wirksam zu sein (Greim, 1998). Die individuellen Verursacher-substanzen der Feminisierung konnten jedoch noch nicht eindeutig zugeordnet werden.

Zur Bewertung eines Gewässers hinsichtlich seiner Belastung mit lipophilen Verbindungen ist die Analyse eines Expositionsmonitors notwendig. Hierbei kann es sich um einen Organismus oder auch ein artifizielles Gebilde handeln, das in der Lage ist, die lipophilen Substanzen anzureichern. Fische können aufgrund ihres hohen Lipidgehaltes als ein Expositionsmonitor dienen, da sie lipophile Substanzen bevorzugt anreichern. Insbesondere Aale erscheinen wegen ihres hohen Fettanteils von 20-40% als Expositionsmonitor geeignet zu sein, da sie

nicht durch kurz zuvor durchgeführte Besatzmaßnahmen in die Gewässer gelangt sind. Aale gelten auch als bedingt standorttreu, nachdem sie ihre Wanderung aus dem Saragossameer zu den Binnengewässern abgeschlossen haben.

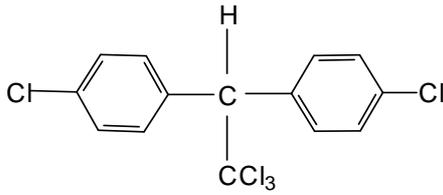
Ziel der vorliegenden Arbeit war es, verschiedene hessische Fließgewässer auf ihre Belastung mit Moschusduftstoffen, Flammschutzmitteln, UV-Filtersubstanzen, Pestiziden, PCBs, Hg-Verbindungen und Sn-Organika zu untersuchen. Zu diesem Zweck sollte eine bereits bestehende Methode zur Analyse von lipophilen Fremdstoffen derart modifiziert werden, dass auch die Belastung von Aalen mit Flammschutzmitteln und Moschusduftstoffen analysiert werden kann.

2 Untersuchte Substanzen

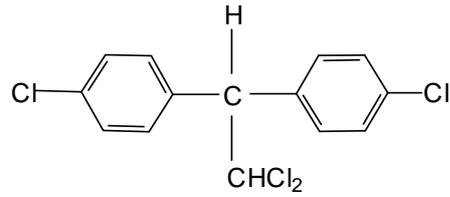
2.1 Pestizide

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden 19 halogenierte Pflanzenschutzmittel analysiert, darunter auch DDT, welches jahrzehntelang weltweit eines der wichtigsten Insektizide darstellte. Es handelt sich hierbei um persistente, hoch lipophile ($\log k_{ow} > 5$) Verbindungen, die ein extrem hohes Bioakkumulationspotential aufweisen. Diese Verbindungen werden auch als „Persistent Organic Pollutants“ (POPs) bezeichnet (Geyer et al., 2000; Simonich und Hites, 1995; MacDonald et al., 2000). Die Strukturformeln der in der vorliegenden Arbeit analysierten Pestizide sind in Bild 2.1 und Bild 2.2 auf den nachfolgenden Seiten abgebildet.

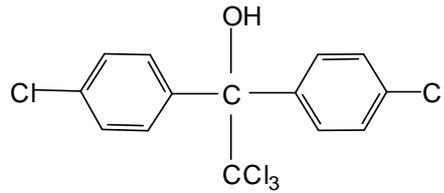
Pestizide:



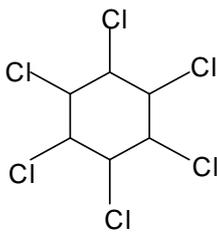
1,1,1 - Trichlor - 2,2 - bis(4 - chlorphenyl)ethan
(DDT), Insektizid



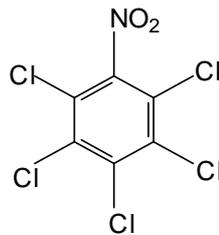
1,1 - Dichlor - 2,2 - bis(4 - chlorphenyl)ethan
(DDD), DDT-Metabolit



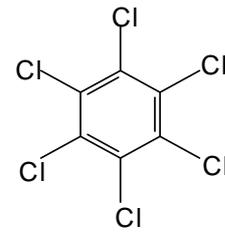
2,2,2 - Trichlor - 1,1 - bis(4 - chlorphenyl)ethanol
(Dicofol), Akarizid



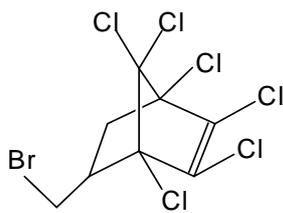
Hexachlorcyclohexan (HCH)
sechs verschiedene Isomere
Insektizid



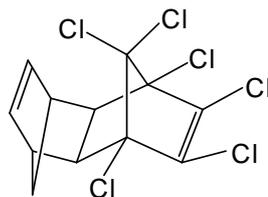
Quintozen
Fungizid



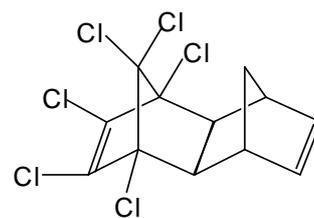
Hexachlorbenzol (HCB)
Insektizid



Bromocyclen (Akarizid)



Aldrin (Insektizid)



Isodrin (Insektizid)

Bild 2.1: Strukturformeln von analysierten polychlorierten Insektiziden, Fungiziden und Akariziden

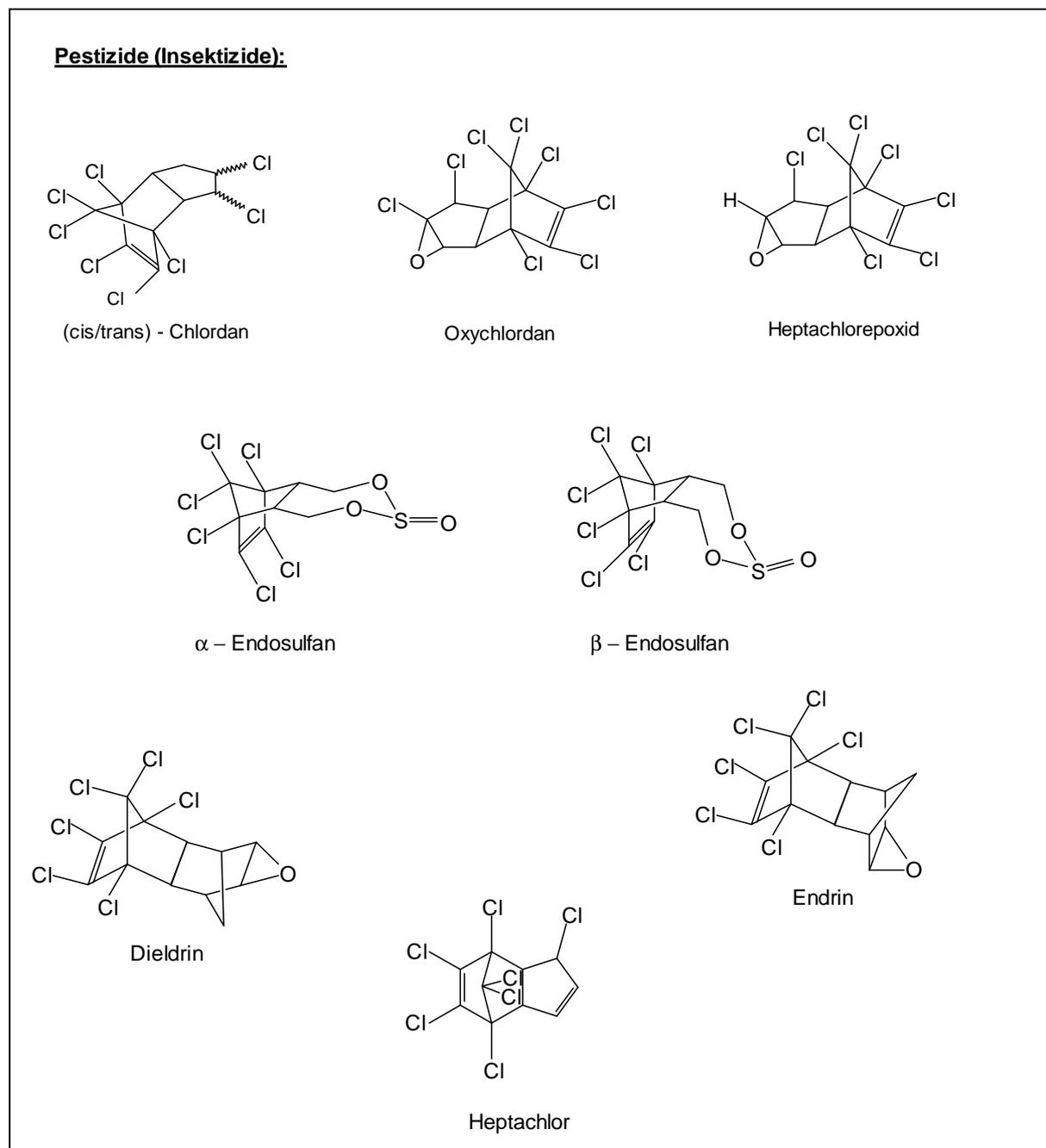


Bild 2.2.: Strukturformeln von polychlorierten Insektiziden

2.2 Polychlorierte Biphenyle (PCBs)

PCBs (Bild 2.3) werden als technische Gemische durch Einwirkung von Chlor auf Biphenyl gewonnen. Je nach Reaktionsbedingungen können 1 bis 10 Chloratome an Biphenyl gebunden sein. Die Nomenklatur erfolgt nach Ballschmitter und Zell (Ballschmitter und Zell, 1980), die 1980 den Kongeneren nach steigender Anzahl der Chloratome die Nummern 1 bis 209 zuwiesen.

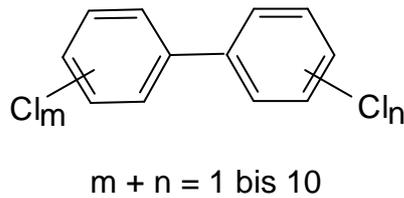
Polychlorierte Biphenyle (PCB):

Bild 2.3: Allgemeine Strukturformel polychlorierter Biphenyle

PCBs haben ähnliche physiko-chemische Eigenschaften wie die polybromierten Biphenyle (PBBs); sie sind schwer entflammbar, thermisch stabil und besitzen einen hohen Siedepunkt. PCBs sind klare bis hellgelbe, ölige Flüssigkeiten oder Feststoffe, geruchs- und geschmacklos und sie kommen nicht natürlicherweise in der Umwelt vor. Hauptsächlich werden sie als Wärmeüberträgeröle, Schmier- und Hydraulikflüssigkeiten, Imprägniermittel für Holz und Papier, als Dielektrika in Transformatoren, als Weichmacher für Kunststoffe und als Isoliermaterial eingesetzt. Sie eignen sich als Additive in Pestiziden, Kopierpapieren oder Dichtmassen. Sie sind persistent, lipophil und neigen daher zur Bioakkumulation.

PCB-Rückstände lassen sich weltweit nachweisen (Erickson, 1986; Simonich und Hites, 1995, MacDonald, 2000). Produktion und Verbrauch sind in vielen Ländern bereits Beschränkungen unterworfen. In Deutschland dürfen PCBs nur noch in geschlossenen Systemen verwendet werden.

2.3 Moschusduftstoffe

Als Moschus bezeichnet man den Duftstoff der exokrinen Duftdrüsen des hirschartigen Moschustieres *Moschus Moschiferus*. Ihr extrem stark riechendes Sekret dient der Markierung ihres Territoriums und ermöglicht die Anziehung der weiblichen Artgenossen (Pheromon) über weite Entfernungen.

Seit dem Altertum kennt man die verschiedensten Anwendungsformen für solche tierischen Naturstoffe. Sie wurden sowohl für religiöse und kultische Zwecke wie auch als Arzneimittel verwendet. Heute wird Moschus vorwiegend in der Parfümherstellung eingesetzt. Zum Schutz des durch die Jagd vor der Ausrottung stehenden Moschustieres werden Moschusduftstoffe heute vorwiegend synthetisch hergestellt (Falbe und Reitz, 1991) (Bild 2.4).

Bis ca. 1993 wurden die aromatischen Nitro-Moschusverbindungen Moschus Xylol, Moschus Keton, Moschus Mosken, Moschus Tibeten und Moschus Ambrette als Ersatz für die natürlichen, synthetisch schwer zugänglichen, polycyclischen Moschusverbindung Muscon eingesetzt. Wegen toxikologischer Bedenken wird allerdings mittlerweile auf deren Einsatz weitgehend verzichtet.

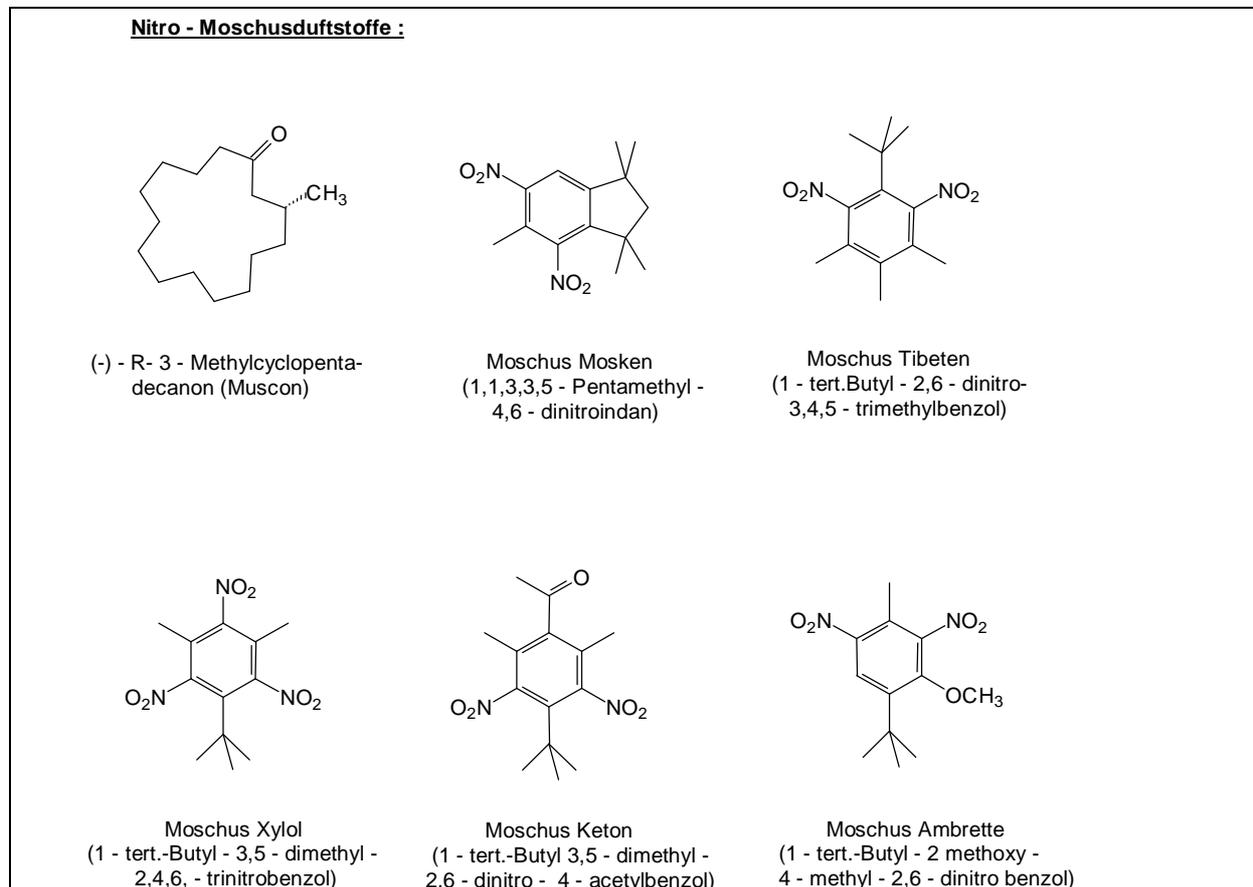


Bild 2.4: Strukturformeln der Hauptkomponenten des Originalduftstoffes Muscon und der Nitro-Moschusduftstoffe.

Moschus Ambrette kann photoallergische Kontaktekzeme auslösen (Diepgen et al., 1986). Bei Mäusen wurden Effekte nachgewiesen, die nach oraler Applikation Hinweise auf Tumorbildung lieferten. Als Ersatzstoffe wurden zunehmend die polycyclischen Moschusduftstoffe (Bild 2.5) wie Tonalid und Galaxolid auf dem Kosmetikmarkt eingeführt. Deren toxikologische und ökotoxikologische Eigenschaften sind jedoch noch nicht ausreichend bekannt (Rebmann et al., 1998; Ford, 1998). Moschusduftstoffe sind extrem lipophil; die Wasser-Oktanol-Verteilungskoeffizienten ($\log P_{ow}$) bewegen sich zwischen 4,20 für Moschus Keton (Schramm et al., 1996; Geyer et al., 2000) und 5,90-6,35 für Tonalid (van de Plassche & Balk, 1997; Geyer et al., 2000). Spitzenwerte von 12,5 μg Galaxolid/l (Median:

0,80 µg/l) und 6,8 µg Tonalid/l (Median: 0,39 µg/l) wurden in 12 Berliner Gewässern im Jahre 1996 gemessen (Heberer et al., 1999). Selbst in der Nordsee konnten die Verbindungen in Spurenkonzentrationen von bis zu 4,8 ng Galaxolid/l und 2,6 ng Tonalid/l nachgewiesen werden (Bester et al., 1998). Aufgrund der hohen Lipophilie sollten die Moschusduftstoffe jedoch bevorzugt schwebstoffgebunden in den Gewässern vorliegen. Diese Vermutung wird durch die hohen Schwebstoffbelastungen von bis zu 13000 µg/kg TS in hessischen Gewässern untermauert (Fooken et al., 1997). Die bisher höchsten Gehalte an Galaxolid in Sedimenten wurden in 13 verschiedenen hessischen Gewässern bezogen auf die Trockenmasse mit bis zu 2653 µg/kg TM (*Schwarzbach*) bzw. 3211 µg/kg TM (*Rodau*) ermittelt (von Fooken et al., 1999). Ursache für die hohen Sediment- und Schwebstoffbelastungen mit polycyclischen Moschusduftstoffen dürfte der hohe Anteil speziell in den Sommermonaten von gereinigtem Abwasser (deutlich über 50%) in kleineren Gewässern des Rhein-Main-Gebietes sein.

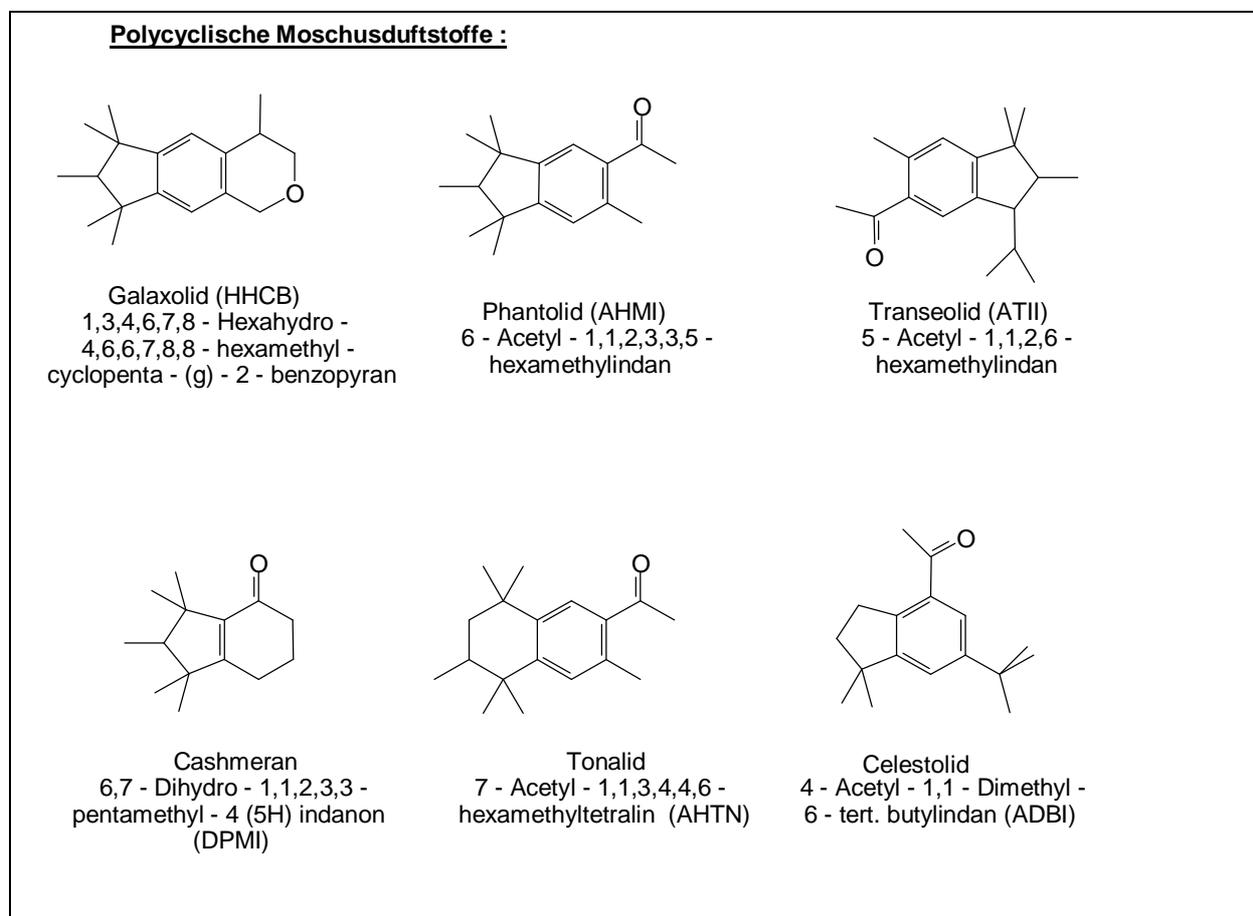


Bild 2.5: Strukturformeln der polycyclischen Moschusduftstoffe

2.4 Flammenschutzmittel

Polybromierte Biphenyle (PBB) und polybromierte Diphenylether (PBDE) werden als Flammenschutzmittel (FSM) eingesetzt (Bild 2.6). In den 70'er Jahren führte eine Verwechslung dieser pulverförmigen Substanzen mit Viehfutter in Michigan, USA zu schweren Gesundheitsschäden bei Vieh und Mensch sowie Schäden in der Landwirtschaft (Forth et al., 1992).

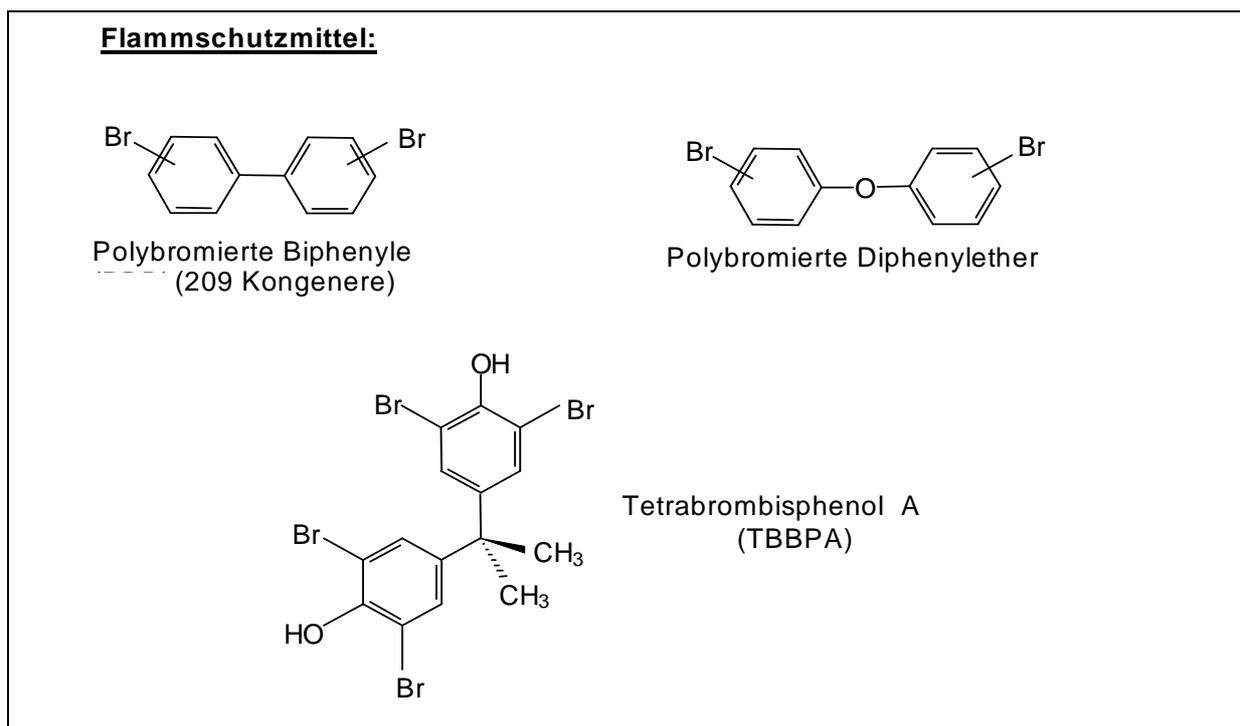


Bild 2.6: Strukturen organischer Flammenschutzmittel

FSM setzen die Entzündbarkeit brennbarer Stoffe herab. Sie werden daher zur Brandvorsorge in großen Mengen eingesetzt (Sellström et al., 1994; Boer und Dao, 1993). Die Schwerpunkte der Anwendung liegen in den Bereichen Holz, Holzwerkstoffe, Kunststoffe und Textilien. Insbesondere bei der Kunststoffherstellung werden häufig chlor- oder bromhaltige Substanzen verwendet. Entweder werden sie schon bei der Polymerisation zugegeben (reaktive FSM) oder in Form von Additiven und Überzügen eingesetzt. Halogenhaltige Kunststoffe sind schwer entflammbar, da die bei der Pyrolyse gebildeten Halogenradikale die Reaktion brennender Gase mit Sauerstoff hemmen.

PBB, PBDE und Tetrabrombisphenol A (TBBPA) finden sich hauptsächlich in Kunststoffbauteilen der Elektronikbranche (Platinen, Gehäuse, Kabelisolierung), aber auch in

Baumaterialien, Bodenbelägen und Textilien. Die Vorteile dieser Komponenten für die Industrie sind ihre hohe Beständigkeit gegenüber Säuren, Basen, Hitze, Licht sowie gegen reduzierende und oxidierende Bestandteile. Diese in technischen Bereichen erwünschte Stabilität ist in der Umwelt für die hohe Persistenz verantwortlich.

Durch Brände können bei Anwesenheit halogener Flammenschutzmittel hohe Konzentrationen an Dioxinen und Furanen entstehen. Ein Großteil davon bleibt als Brandrückstand, Rauchablagerung und Kondensat an der unverbrannten Einrichtung zurück (Fachinformation Umwelt und Gesundheit, 1998).

Für 1992 wurde der Weltverbrauch an FSM mit 610.000 t angegeben (OECD, 1994). Hierbei entfielen 340.000 t (56 %) auf anorganische FSM wie Aluminiumhydroxid, Antimonverbindungen und phosphorhaltige Verbindungen. Die restlichen 270.000 t waren organische FSM. Diese wiederum verteilten sich auf bromhaltige Verbindungen (150.000 t oder 25 %), chlorhaltige Verbindungen (60.000 t/10 %), halogenierte Phosphorverbindungen (30.000 t/5 %) und stickstoffhaltige Verbindungen (30.000 t/5 %). Zu den am häufigsten verwendeten organischen FSM zählen hierbei die PBB, PBDE, TBBPA und die Chlorparaffine.

In der Bundesrepublik Deutschland wurden 1991 rund 89.000 t Flammenschutzmittel eingesetzt. Für 1995 schätzt man den Verbrauch auf ca. 96.000 t (Umweltforschungsplan UBA, 1998).

Im Rahmen dieser Arbeit konnten lediglich zwei PBB und zwei PBDE untersucht werden. Hierbei handelt es sich um PBB 101 und PBB 153 sowie um 2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether und 2,2',4,4',5-Pentabromodiphenylether.

2.5 UV-Filtersubstanzen

Als UV-Filtersubstanzen werden organische Verbindungen bezeichnet, die UV-Strahlung bestimmter Wellenlänge gut absorbieren, indem sie in angeregte Elektronenzustände übergehen (Schauder, 1990; 1991). Die aufgenommene Energie wird in Form von Wärme oder Fluoreszenzlicht wieder abgegeben. Neben diesem sogenannten chemischen Lichtschutz gibt es auch den physikalischen Lichtschutz, bei dem kleine Partikel von anorganischen Komponenten wie Metalloxide (z.B. TiO_2) oder Tonminerale (z.B. Kaolinit) die Wirkung der UV-Strahlung durch Reflexion oder Streuung abschwächen.

UV-Filtersubstanzen werden vorwiegend in Lichtschutzmitteln (Sonnenöle, Sonnenmilch) verwendet, die in Abhängigkeit vom jeweiligen Lichtschutzfaktor unterschiedliche Mengen enthalten. Zum Produktschutz, beispielsweise in Kosmetika oder Lackfolien, werden diese Substanzen häufig zur Verlängerung der Haltbarkeit in geringen Konzentrationen zugegeben. Der Einsatz von UV-Filtersubstanzen ist durch die EU-Kosmetikverordnung geregelt. Im Jahr 1993 waren insgesamt 23 Substanzen unter Beachtung gewisser Kriterien zugelassen. Die Produktionsmenge der Sonnenschutzmittel betrug 2002 in Deutschland etwa 11.800 t (Statist. Bundesamt, 2003), wobei in Abhängigkeit von der Wirksubstanz bis zu 10 % an Filtersubstanz enthalten sind.

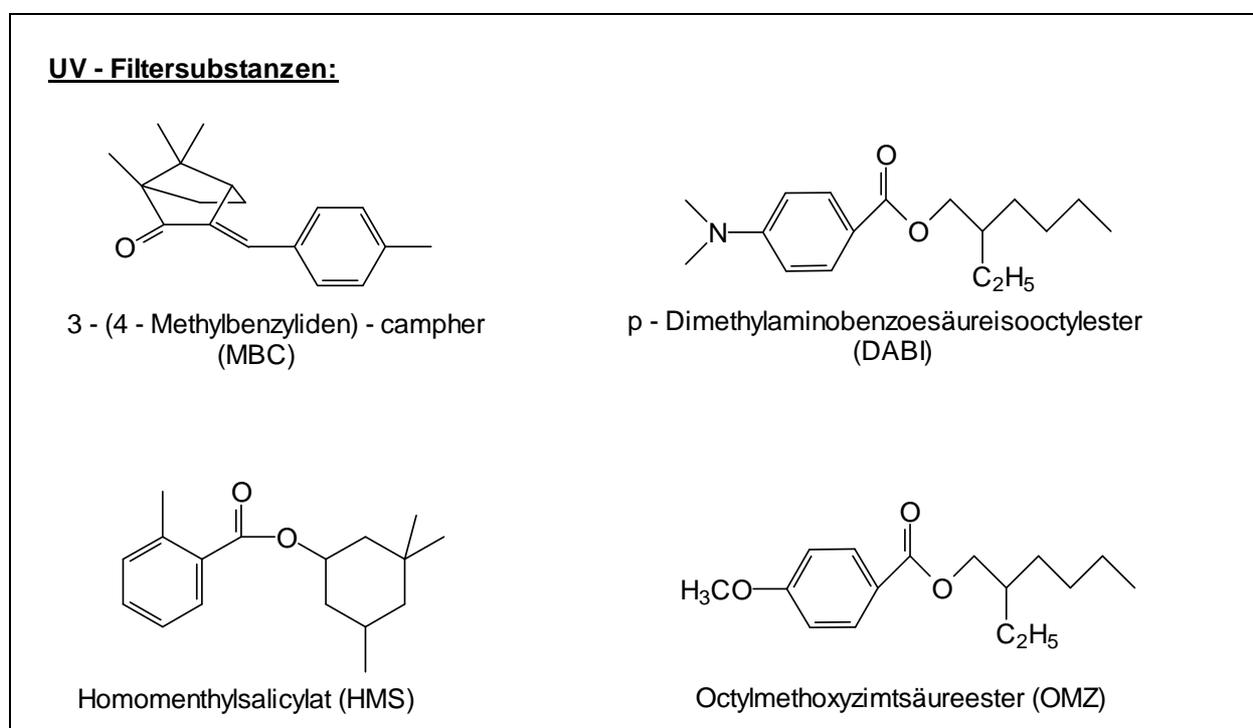


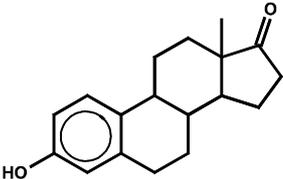
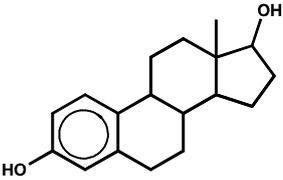
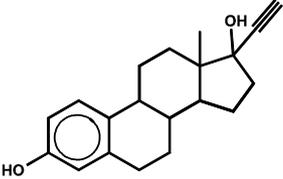
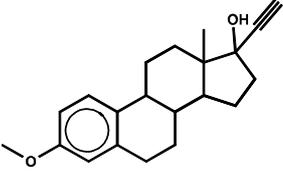
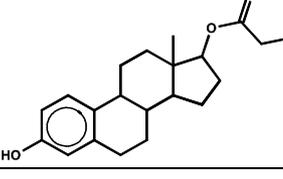
Bild 2.7: Strukturen einiger UV-Filtersubstanzen

Obwohl aufgrund ihrer meist hohen Lipophilie ein hohes Bioakkumulationspotential bei Fischen zu erwarten ist, liegen bisher nur wenige Erkenntnisse zur Anreicherung und zum Verbleib in der Umwelt vor. Erstmals wurde von Ternes (1993) der Nachweis einer solchen UV-Filtersubstanz [(E)-3-(4-Methylbenzyliden)Campher] in Fischen beschrieben. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf die vier in Bild 2.7 dargestellten UV-Filtersubstanzen.

2.6 Östrogene

Östrogene spielen im hormonellen Stoffwechsel von Mensch und Tier eine zentrale Rolle. Sie werden natürlicherweise gebildet und sind auch in Urin und Faeces enthalten. Zudem werden sie in der Medizin zu therapeutischen Zwecken verabreicht. Neben diesen natürlicherweise gebildeten Östrogenen werden jedoch auch synthetische Östrogene in der modernen Medizin eingesetzt, da deren biochemische Halbwertszeit (clearance) durch chemische Modifikationen deutlich erhöht wurde. Insbesondere im Bereich der Geburtenkontrolle finden hierbei Kontrazeptiva eine sehr weite Verbreitung. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden zwei natürliche und drei synthetische Östrogene ausgewählt (Tab. 2.1).

Tabelle 2.1: Ausgewählte natürliche Östrogene und Kontrazeptiva

Substanz	CAS-Nummer	Chemische Struktur	Vorkommen
Estron	53-16-7		Sexualhormon Natürliches Östrogen
17 β -Estradiol	50-28-2		Sexualhormon Natürliches Östrogen
17 α -Ethinylestradiol	57-63-6		Kontrazeptivum Synthetisches Östrogen
Mestranol	72-33-3		Kontrazeptivum Synthetisches Östrogen
17 β -Estradiol-17-valerat	979-32-8		Synthetisches Östrogen

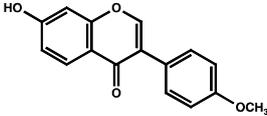
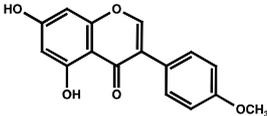
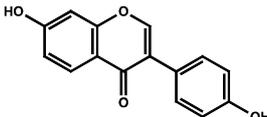
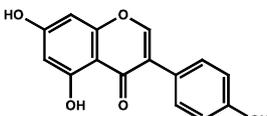
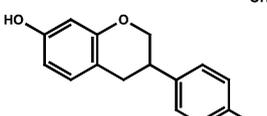
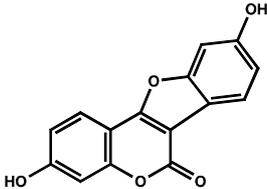
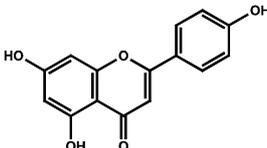
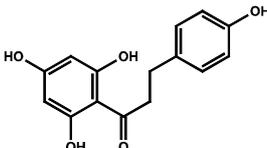
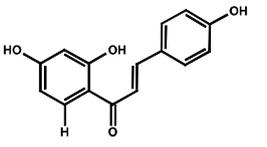
2.7 Flavonoide

Eine Vielzahl an bekannten in Pflanzen und Pilzen vorkommenden Verbindungen weisen chemische Strukturen mit phenolischen und aliphatischen Hydroxygruppen auf, die vergleichbar zu Östrogenen und Androgenen sind. Von den etwa 4000 bis 5000 beschriebenen Flavonoiden besitzen allerdings nur einige der Chalkone, Flavone, Flavanone und Isoflavonoide östrogene Wirksamkeit. Flavonoide kommen vorwiegend glycosidisch gebunden in den Pflanzen vor; östrogen wirkt aber nur das Aglycon. Allerdings werden nach der Nahrungsaufnahme Zucker und Aglycon sehr schnell enzymatisch gespalten und so zur aktiven Form metabolisiert. Flavone kommen als gelbe Farbpigmente in vielen Früchten, Gemüse und Getreide vor. In Blattgemüse sind sie bis zu sieben Prozent des Trockengewichtes enthalten. Flavanone beschränken sich auf die Zitrusfamilie und Isoflavonoide vorwiegend auf Leguminosen (Janssen et al., 1996). Auch für diese Verbindungen sind östrogene Wirkungen zu vermuten und teilweise sogar schon beschrieben.

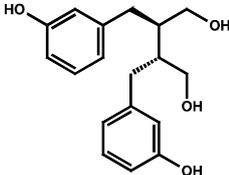
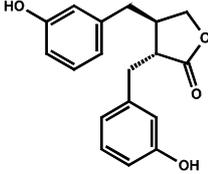
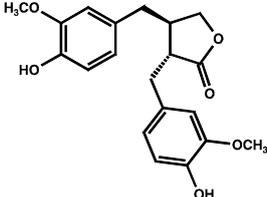
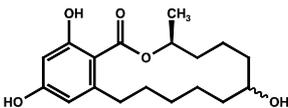
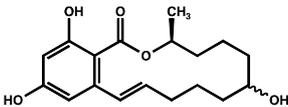
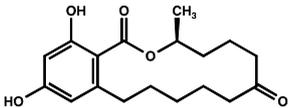
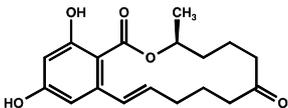
Lignane entstehen durch oxidative Dimerisierung aus Coniferyl- und Sinapylalkohol (Nuhn, 1997). Auch sie enthalten phenolische Hydroxygruppen, eine häufige Grundvoraussetzung östrogenen Aktivität. Lignane kommen in Bäumen, Getreide und Saaten, eventuell auch in Nüssen vor. Beim Getreide sind sie vorwiegend in der ballaststoffreichen Aleuronschicht zu finden. Daher enthalten Vollkornprodukte viele Lignane (Janssen et al., 1996).

Die chemischen Strukturen der ausgewählten Flavonoide, Lignane und resorcyclischen Laktone sind in Tabelle 2.2 dargestellt.

Tabelle 2.2: Ausgewählte Flavonoide

Substanz	CAS-Nummer	Chemische Struktur	Chem. Untergruppe Vorkommen
Formononetin			Isoflavonoid, Bestandteil von rotem Klee
Biochanin A	491-80-5		Isoflavonoid, Bestandteil von verschiedener Kleearten, Kichererbsen
Daidzein	486-66-8		Isoflavonoid, Bestandteil von Bohnen, Bier, Bourbon
Genistein	446-72-0		Isoflavonoid, Bestandteil von Sojabohnen, schwarzen Bohnen
Equol			Isoflavonoid, Bestandteil von Klee, Metabolit anderer Isoflavonoide (z. B. Daidzein)
Coumestrol	479-13-0		Isoflavonoid strukturverwandt, Bestandteil von Sojabohnen, Alfalfa
Naringenin	93602-28-9		Flavanon, Bestandteil von Grapefruitsaft, Pfirsichblüte
Phloretin	60-82-2		Chalkon, Bestandteil von Leguminosen, Klee
Isoliquiritigenin	961-29-5		Chalkon, Bestandteil von Leguminosen, Klee

Fortsetzung Tabelle 2.2: Ausgewählte Lignane und resorcyclische Laktone

Substanz	CAS-Nummer	Chemische Struktur	Chem. Untergruppe Vorkommen
Enterodiol			Lignan, Bestandteil von Getreide, Vollkornprodukten
Enterolacton			Lignan, Bestandteil von Getreide, Vollkornprodukten
Matairesinol			Lignan, Bestandteil von Weizen und Reis
α -Zearalanol	26538-44-3		Resorcyclisches Lakton, Pilz <i>Fusarium</i>
α -Zearalenol	36455-72-8		Resorcyclisches Lakton, Pilz <i>Fusarium</i>
Zearalanon	5975-78-0		Resorcyclisches Lakton, Pilz <i>Fusarium</i>
Zearalenon	17924-92-4		Resorcyclisches Lakton, Pilz <i>Fusarium</i>

2.8 Neutrale Arzneimittelwirkstoffe

Zytostatika

Zytostatische Chemotherapeutika werden zur Tumorthherapie eingesetzt. Im Untersuchungsprogramm waren ausschließlich Alkylantien, d. h. DNA alkylierende Substanzen enthalten (Mutschler, 1996; Forth et al., 1996) (Tab. 2.3). Da diese Substanzen bevorzugt in Krankenhäusern verabreicht werden, sollten sie auch bevorzugt in Krankenhausabwässern nachweisbar sein. Eine ubiquitäre Verbreitung ist jedoch nicht zu erwarten, zumal die Ausscheidungen der behandelten Patienten vielfach gesammelt und anschließend gesondert entsorgt werden.

Anwendung: in der Human- und Veterinärmedizin.

Antiepileptika

Antiepileptika werden zur Behandlung von Epilepsien eingesetzt. Vielfach werden sie täglich über Jahre verabreicht, um symptomatische Krämpfe zu unterdrücken (Mutschler, 1996; Forth et al., 1996). Carbamazepin, das mengenmäßig bedeutendste Antiepileptikum, wird allerdings auch bei anderen Indikationen wie diabetischer Neuropathie oder beim Alkoholentzug (Mutschler, 1996) verabreicht. Bei Tagesdosen für Carbamazepin zwischen 0,6 und 1,2 g/d ergeben sich für Deutschland jährliche Verordnungsmengen von ca. 80 t/a. Carbamazepin wird weitgehend metabolisiert (ca. 97 %) ausgeschieden (Hardman et al., 1996; Frey und Janz, 1985). Außerhalb der Medizin sind in der Literatur keine Anwendungsgebiete beschrieben. Die ausgewählten Antiepileptika sind in Tabelle 2.3 abgebildet.

Anwendung: bevorzugt in der Humanmedizin.

Psychopharmaka

Tranquillantien (z. B. Diazepam) stellen eine Untergruppe der Psychopharmaka dar und werden bevorzugt bei Angstzuständen (z. B. Panikattacken) und Schlafstörungen verabreicht. Es handelt sich hierbei um Benzodiazepinderivate (Tab. 2.3). Die Metabolisierung spielt die Hauptrolle bei deren Eliminierung, wobei die Metabolite weitgehend als Glucuronidkonjugate ausgeschieden werden (Forth et al., 1996).

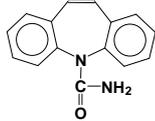
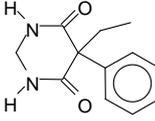
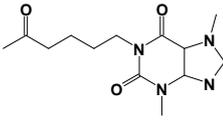
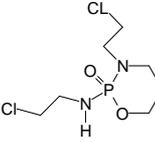
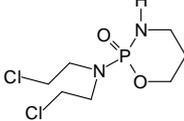
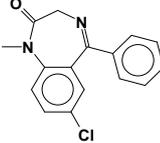
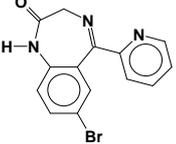
Anwendung: bevorzugt in der Humanmedizin.

Hämorrheologika

Hämorrheologika wie Pentoxifyllin (Tab. 2.3), ein substituiertes Xanthinderivat, werden zur Behandlung peripherer Durchblutungsstörungen verwendet. Die therapeutische Wirksamkeit dieser Medikamente ist nicht unumstritten (Forth et al., 1996).

Anwendung: bevorzugt in der Humanmedizin.

Tabelle 2.3: Ausgewählte Antiepileptika, Zytostatika, Psychopharmaka und Hämorrheologika

Substanz	CAS-Nummer	Chemische Struktur	Anwendung
Carbamazepin	298-46-4		Antiepileptikum
Primidon	144-11-6		Antiepileptikum
Pentoxifyllin (Oxpentifyllin)	6493-05-6		Hämorrheologikum
Ifosfamid	3778-73-2		Zytostatikum
Cyclophosphamid	6055-19-2		Zytostatikum
Diazepam	439-14-5		Psychopharmakon
Bromazepam	1812-30-2		Psychopharmakon

2.9 Schwermetallverbindungen

Geogene Quellen, Erosion und vulkanische Tätigkeiten führen zu einer ubiquitären Verteilung des Quecksilbers in der Atmosphäre. Anthropogene Quecksilberemissionen bergen dagegen die Gefahr einer lokalen Akkumulation. So verursachten quecksilberhaltige Abfälle der Acetaldehydproduktion im japanischen Minamata den Tod vieler Menschen, ebenso führte die Saatgutbeizung mit Methylquecksilber im Irak zu Todesfällen. Heute werden große Mengen Quecksilber in der Chlor-Alkali-Elektrolyse und der Acetaldehydproduktion eingesetzt, aber auch bei der Produktion von Batterien. Organische Quecksilberverbindungen kommen vornehmlich in der Landwirtschaft und der Farbenindustrie zum Einsatz. Quecksilber hat die Neigung sich in der Nahrungskette anzureichern. Es wird hauptsächlich als Methylquecksilber akkumuliert (Nitschke, 2001).

2.10 Organozinnverbindungen

Organozinnverbindungen gehören zu den endokrin wirksamen Industriechemikalien. Speziell Tributylzinn (TBT) wird bzw. wurde bei Seeschiffen und früher vor dem Verbot auch bei Sportbooten in aufwuchsvermindernden Schiffsfarben (Antifoulings) eingesetzt. TBT ist eine nicht-steroidale Verbindung mit androgener Wirkung, d.h. die Effekte sind vergleichbar mit denen der männlichen Sexualhormone (Öhlmann et al., 1996a, b; Schulte-Öhlmann et al., 1995). Gewässerbelastungen mit TBT bewirken nachweislich Entwicklungsstörungen bei verschiedenen marinen und limnischen Arten. Weitere Eintragspfade in die Kläranlagen erfolgen durch industrielle Abwässer aus der Holz- und Bauindustrie, Schwertextil- und Lederindustrie sowie durch Abläufe aus Landwirtschaft und Gartenbau. Aufgrund der hohen Sorptionsneigung wird ein großer Anteil am Klärschlamm gebunden und wird daher im Zuge der Klärschlammverwertung auf landwirtschaftliche Flächen aufgebracht. Des Weiteren weist TBT ein hohes Bioakkumulationspotential auf. Auch Triphenylzinn (TPT) besitzt eine hohe Toxizität. Diese Substanz wird hauptsächlich als Wirkstoff in Fungiziden eingesetzt.

Mono- und Diorganozinnverbindungen werden als Licht- und Hitzestabilisatoren vornehmlich für PVC-Kunststoffe verwendet, treten aber auch als natürliche Abbauprodukte von Triorganozinnverbindungen auf. Tetraorganozinnverbindungen dienen als Ausgangsprodukte für die synthetische Herstellung von Mono-, Di- und Tri-Verbindungen (Steffen et al., 2001).

3 Probenahme

In der vorliegenden Studie wurden Fische aus verschiedenen hessischen Fließgewässern in der Zeit von 23.08.1999 bis 12.04.2000 gefangen. In der Regel wurden Aale untersucht (siehe Tabelle 3.1), lediglich die Zinnorganika (siehe Tabelle 3.2) wurden in Rotaugen und Barschen analysiert. Die Fische wurden mit einem Elektroaggregat gefangen und sofort bei - 26 °C in Kunststoffbeuteln tiefgefroren.

Die Probenahme wurde vom Hessischen Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG) und dem Forschungsinstitut Senckenberg durchgeführt. Das Gewicht der gefangenen Aale variierte abhängig von der Größe zwischen 61 und 811 g. Nach dem Auftauen erfolgte zunächst die Geschlechtsbestimmung. Danach wurden die Fische in drei Fraktionen (Filet, Innereien und Rest) zerteilt, die Aalkompartimente eines Fangortes vermischt und anschließend homogenisiert. In der nachfolgenden Übersichtskarte (Bild 3.1) sind die Probenahmestellen dargestellt.

Probenahmestellen

Soweit möglich wurde oberhalb von Wehren gefischt, sodass die Mobilität der Fische eingeschränkt war. Außerdem wurde in ausreichender Entfernung von Einmündungen zu anderen Flüssen gefischt, um weitgehend standorttreue Aale zu fangen.

Probenahmestellen der SPMDs

Die präparierten Schlauchfolien wurden in einem eigens hierfür angefertigten Metallzylinder für jeweils 4 Wochen an verschiedenen Probenahmestellen ausgelegt. Die Auslegungsorte sind in der Tabelle 3.3 aufgeführt, wobei gezielt größere und kleinere Fließgewässer (letztere mit teilweise extrem hohen Abwasseranteilen) ausgewählt wurden. Die Exposition fand in der Zeit vom 17.10.2000 bis zum 14.03.2001 statt. In Absprache mit dem Landesamt für Wasserwirtschaft Rheinland-Pfalz wurde dabei auch eine rheinland-pfälzische Probe (*Selz*) einbezogen.

Tabelle 3.1: Probenahmestellen, Fangdatum sowie Stückzahl und Gesamtgewicht des Filets der gefangenen Aale.

Probenahmestellen	Bezeichnung im Anhang	Fangdatum	Stückzahl	Gewicht Filet in g	Bezeichnung Karte
Rhein bei Lampertheim v.d. Hegwasser	Rhein Lampertheim	24.08.99	5	776	F01
		29.03.00	3	1277	F01-2
Main, Mündung (Kostheim)	Main Kostheim	06.09.99	5	1073	F02
Lahn oberhalb Wetzlar	Lahn Wetzlar	02.11.99	6	1062	F03
		27.03.00	4	468	F03-2
Ohm, Mündung	Ohm	02.11.99	7	657	F04
Dill, Mündung	Dill	01.11.99	6	466	F05
		12.04.00	2	198	F05-2
Haune, Mündung	Haune	10.11.99	7	638	F06
		11.04.00	3	677	F06-2
Weschnitz, Mündung	Weschnitz	16.11.99	3	273	F07
		21.03.00	1	448	F07-2
Eder oberhalb Schwalm - Mündung	Eder	08.11.99	6	618	F08
		10.04.00	4	663	F08-2
Kinzig, Mündung	Kinzig	15.11.99	5	396	F09
		22.03.00	2	298	F09-2
Lahn bei Limburg	Lahn Limburg	01.11.99	9	670	F10
		27.03.00	3	574	F10-2
Schwalm, Mündung	Schwalm, Münd.	02.11.99	5	500	F11
		10.04.00	2	347	F11-2
Lahn oberhalb Ohm-Mündung	Lahn ob. Ohm	08.11.99	5	556	F12
		28.03.00	4	492	F12-2
Nidda, Mündung	Nidda	03.11.99	4	417	F13
		22.03.00	1	387	F13-2
Fulda/Bad Hersfeld	Fulda Bad Hersf.	10.11.99	2	210	F14
		11.04.00	2	457	F14-2
Fulda/Hann. Münden	Fulda Hann. Münd.	09.11.99	5	211	F15
		10.04.00	1	279	F15-2
Main/Hess. Landesgrenze	Main Landesgrenze	Nov.99	1	68	F16
		22.03.00	3	757	F16-2
Rhein Erfelden/Knoblauchsae	Rhein/Erfd-Knobl.aue	23.08.99	2	494	F17
Rhein Erfelden/Yachthafen	Rhein/Erfd-Yachthf.	23.08.99	1	79	F18
Rhein Landesgrenze Nord	Rhein LG Nord	24.03.00	4	954	F19-2
Werra	Werra	11.04.00	2	453	F20-2
Rhein Erfelden Mistweg	Rhein/Erfd-Mistweg	20.03.00	2	820	F21-2
Gersprenz	Gersprenz	28.03.00	4	1850	F22-2
Rodau	Rodau	21.03.00	3	574	F23-2

Tabelle 3.2: Probenahmestellen, Fangdatum sowie Stückzahl der gefangenen Barsche und Rotaugen (lediglich zinnorganische Verbindungen wurden analysiert).

Probenahmestellen	Bezeichnung im Anhang	Fangdatum	Stückzahl	Art	Bezeichnung Karte
Rhein bei Lampertheim v.d. Hegwasser	Rhein Lampertheim	24.08.99	2	Barsch	F01
		29.03.00	1	Rotauge Barsch	F01-2
Main, Mündung (Kostheim)	Main Kostheim	06.09.99	1	Rotauge	F02
Weschnitz, Mündung	Weschnitz	21.03.00	1	Barsch	F07-2
Nidda, Mündung	Nidda	22.03.00	1	Barsch	F13-2
Rhein Erfelden/Knoblauchsau	Rhein/Erfd-Knobl.aue	23.08.99	1	Barsch	F17
		24.08.99	1	Rotauge	
Rhein Erfelden/Yachthafen	Rhein/Erfd-Yachthf.	23.08.99	1	Barsch	F18
		20.03.00	1	Barsch	F18-2
Rhein, Ginsheim Hafen	Rhein Ginsheim	23.08.99	1	Barsch	F 24
Main, Hainburg Oberhalb Schleuse	Main Hainburg	22.03.00	1	Barsch	F25-2
Rhein/Kühkopf	Rhein/Kühkopf	20.03.00	1	Barsch	F26-2
Schwarzbach	Schwarzbach	20.03.00	1	Barsch	F27-2

Tabelle 3.3: Probenahmestellen und Auslegedatum der SPMDs

Probenahmestellen	Bezeichnung im Anhang	Auslegedatum
Kläranlagenablauf Wiesbaden	KA-Ablauf Wiesbaden	17.10.00-14.11.00
		14.11.00-18.12.00
		14.02.01-14.03.01
Rhein Schierstein	Rhein Schierstein	09.10.00-06.11.00
		19.10.00-16.11.00
Main, Bischofsheim Messstation	Main, Bischofsheim Messstation	21.11.00-19.12.00
Main, bei Höchst	Main Höchst, Fluss	21.11.00-04.01.01
Schwarzbach bei Trebur	Schwarzbach Trebur	21.11.00-19.12.00
Nidda, bei Höchst	Nidda Höchst, Fluss	21.11.00-04.01.01
Nidda, Höchst Messstation	Nidda, Höchst, Messstation	21.11.00-19.12.00
Kinzig bei Hanau, Messstation	Kinzig, Hanau, Messstation	21.11.00-19.12.00
Kinzig bei Hanau	Kinzig Hanau, Fluss	21.11.00-19.01.01
Werra Landesgrenze Ost	Werra LGO	23.11.00-21.12.00
Werra Mündung	Werra Mündung	23.11.00-21.12.00
Fulda Mündung	Fulda Mündung	23.11.00-21.12.00
Selz in Stackeden-Elsheim	Selz	24.10.00-24.11.00

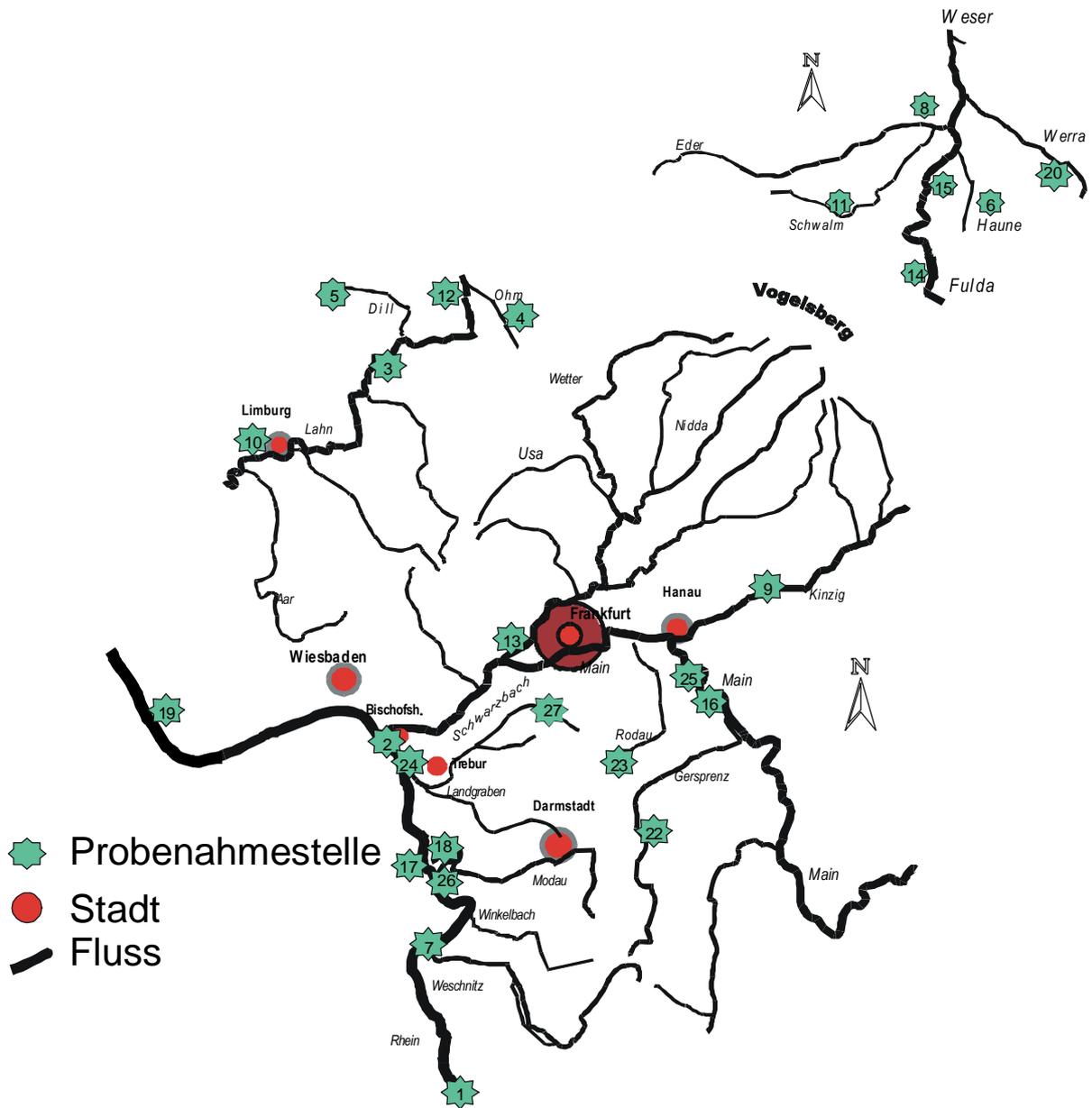


Bild 3.1: Übersichtskarte der Probenahmestellen der Fische

4 Analytische Methoden

4.1 Östrogene und Phytoöstrogene in Fischgalle

Enzymspaltung

100 µl Galle wurde mit 1 ml Acetatpuffer pH 5,5 (85 ml Natriumacetat/0,1 mol/l + 15 ml Essigsäure/0,1 mol/l) versetzt und mit 20 µl des Surrogat-Standards Estradiolacetat (5 ng/l) dotiert. Nach Zugabe von 50 µl β -Glucuronidase-Lösung wurde die Mischung intensiv geschüttelt und für 12 h im Brutschrank bei 37°C temperiert.

Extraktion

Die Extraktion der Flavonoide und Östrogene erfolgte durch dreimaliges Ausschütteln der wässrigen Phase mit jeweils 1 ml Methyl-tert-butylether (MTBE) für 1 min (1 h absitzen lassen). Die organischen Phasen wurden mit einer Pasteurpipette abgezogen und anschließend vereinigt. Zur Bestimmung der Östrogene wurde der Extrakt mittels N_2 auf 200 µl eingengt und zur Erfassung der Phytoöstrogene (Flavonoide) wurden die vereinigten organischen Phasen vorsichtig zur Trockene abgeblasen und in 0,5 ml Acetonitril/Essigsäure (0,1 %) aufgenommen. Bei einem Restvolumen von 500 µl wurde in beiden Fällen mit 0,5 ml Aceton nachgespült. Die wässrige Phase wurde verworfen.

Kieselgel-Reinigung für Östrogene

Zur Vorbehandlung des Kieselgels wurde Kieselgel 60 über Nacht bei 150°C ausgeheizt und mit 1,5 % Wasser deaktiviert. Vor der Aufgabe des Extraktes wurde die Säule mit 5 ml des Laufmittels 65 % n-Hexan und 35 % Aceton (v/v) konditioniert. Der Extrakt wurde auf die Kieselgelsäule gegeben und mit 6 ml des Hexan/Aceton-Gemisches eluiert. Der Extrakt wurde anschließend im N_2 -Strom zur Trockene eingengt und bei einem Restvolumen von 0,5 ml wurde mit 0,5 ml Aceton nachgespült.

Derivatisierung

Der gereinigte Extrakt wurde im N_2 -Strom vorsichtig zur Trockene eingengt und die Analyten mit 50 µl Silylierungsreagenz 0,5 h bei 60°C zu den Trimethylsilylethern

derivatisiert. Als Reagenz diente eine Mischung aus N-Methyl-N-trimethylsilyl-trifluoracetamid (MSTFA)/Trimethylsilylimidazol (TMSI)/Dithioerythrol (DTE) im Mischungsverhältnis 1000:2:2 (v/v/m), das stets vor Gebrauch frisch angesetzt wurde. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das überschüssige Derivatisierungsreagenz im N₂-Strom zur Trockene abgeblasen und der Rückstand in 200 µl n-Hexan aufgenommen.

Kalibrierung für Östrogene

Zu den derivatisierten Extrakten wurden vor der gaschromatographischen Messung 10 µl eines internen Standards (Mirex, c = 10 ng/µl in n-Hexan) zugegeben. Die Quantifizierung der Analyten in den Extrakten erfolgte mittels einer 10-Punkt-Kalibrierung, die aus dotiertem Grundwasser über das Gesamtverfahren präpariert wurde. Die Auswertung erfolgte über den Surrogat-Standard 17β-Estradiol-17-acetat.

GC-Bedingungen und MS/MS-Parameter für Östrogene

Die angereicherten Proben wurden mittels GC/Ion trap-MS/MS gemessen. Im Folgenden sind die Geräteparameter und die chromatographischen Bedingungen zusammengestellt (Tab. 4.1, 4.2). Die Lösungsmittelausblendung nach der Probeninjektion bewirkt auch eine Abtrennung von leicht flüchtigen Rückständen des Silylierungsgemisches, sodass sich hierdurch die Lebensdauer der Kapillarsäule verlängert. Verluste der relativ schwer flüchtigen Analyten wurden bei der verwendeten Injektorsteuerung nicht beobachtet.

Die Analytik der Östrogene in den Extrakten erfolgte mittels „Ion trap“-MS/MS. Lediglich der Gerätestandard (Mirex) wurde mit einfacher „Single-MS“ erfasst. Mirex diente primär zur Kontrolle der Geräte- und Injektionsstabilität. Die Schwankungsbreite der Peakfläche des internen Standards sollte in einer Messserie maximal 30 % betragen.

Tabelle 4.1: Geräteparameter für GC/Ion trap-MS/MS

GC/MS/MS-System	Varian GC 3400 gekoppelt mit Varian Saturn 4 D Ion Trap-Massenspektrometer
Säule	Restek XTI-5 Kapillarsäule 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm
Vordruck	97 kPa (14 psi)
Injektor	5 µl splitless
Injektor-Temperaturprogramm	50°C isotherm für 0,2 min bei Split 30:1 (Lösungsmittelausblendung); 100°C/min-300°C; Split geschlossen; 300°C isotherm 45 min
GC-Temperaturprogramm	50°C isotherm für 3,5 min; 20°C/min-240°C; 2°C/min- 290°C; 290°C isotherm für 10 min

Tabelle 4.2: Retentionszeiten sowie GC/MS- und GC/MS/MS-Parameter der Östrogene

Substanz	Retentionszeit	Basispeak im	Targetion für	Anregungs-	MS/MS
	in min	EI-Spektrum	MS/MS	amplitude	Produkt-
		in m/z	in m/z	(resonant)	Ionen
				in V	in m/z
Mirex (Gerätestandard)	21,4	272	-	-	-
Estron	22,4	342	342	0,39	257/244
17β-Estradiol	23,0	416	416	0,35	326/285
Mestranol	24,2	367	367	0,39	349/193
17β-Estradiol- 17-acetat (Surrogat-Std.)	25,4	386	386	0,31	326/297
17α-Ethinyl- estradiol	25,6	425	425	0,37	231/193

Kalibrierung für Flavonoide

Die Quantifizierungen der Analyten in den Extrakten erfolgte mittels einer 6- bis 7-Punkt-Kalibrierung von 10-50 ng/ml, die aus dotiertem Grundwasser über das Gesamtverfahren präpariert wurde. Die Auswertung erfolgte extern über die ermittelte Regressionsgerade.

HPLC-Bedingungen für Flavonoide

Die verwendete Säule war eine 4,6 x 100 mm Inertsil ODS-3 (3 µm) von GL Sciences Inc. mit einer 10 x 4 mm Inertsil ODS-3 5 µm Vorsäule der Firma MZ-Analysentechnik, Mainz. Als Eluent wurde eine 0,1 % Essigsäure/Acetonitril-Mischung verwendet. Der HPLC-Fluss

betrug 0,4 ml/min und wurde 1:2 gesplittet. Die exakten Elutionsbedingungen sind in Tabelle 4.3 und die MS/MS-Parameter in Tabelle 4.4 dargestellt.

Tabelle 4.3: HPLC-Bedingungen

Zeit in min	Dauer in min	Gradient	0,1 % Essigsäure in %	Acetonitril in %
0	-	0	55	45
0	5	2	40	60
5	1	1	20	80
6	2	0	20	80
8	1	1	55	45
9	7	0	55	45
16	4	0	55	45

Tabelle 4.4: Vorläufer- und Produkt-Ionen

Substanz	Retentionszeit in min	Vorläufer-Ion in m/z	Produkt-Ion in m/z
Enterodiol	4,7	267	107
Daidzein	5,3	255	199
Phloretin	7,6	275	107
Matairesinol	8,1	359	137
Naringenin	8,6	273	153
Genistein	8,7	271	153
Coumestrol	8,8	269	213
Equol	8,9	243	122
Enterolacton	9,2	299	133
Isoliquiritigenin	10,8	256	136
Formononetin	11,4	269	197
α -Zearalanol	11,7	323	305
α -Zearalenol	12,2	303	285
Biochanin A	13,8	285	213
Zearalanon	14,1	321	303
Zearalenon	14,2	319	301

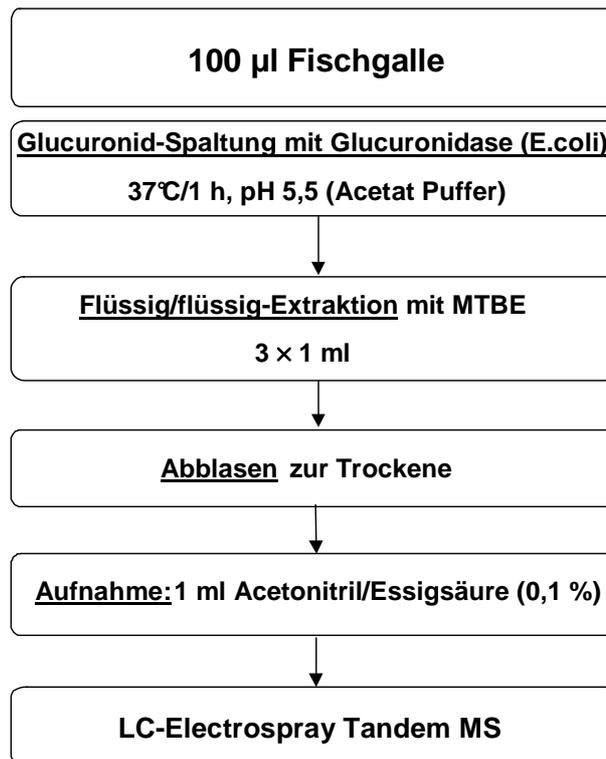


Bild 4.1: Flussdiagramm zur Bestimmung von Flavonoiden, Lignanen und resorcylicen Laktonen in Fischgalle

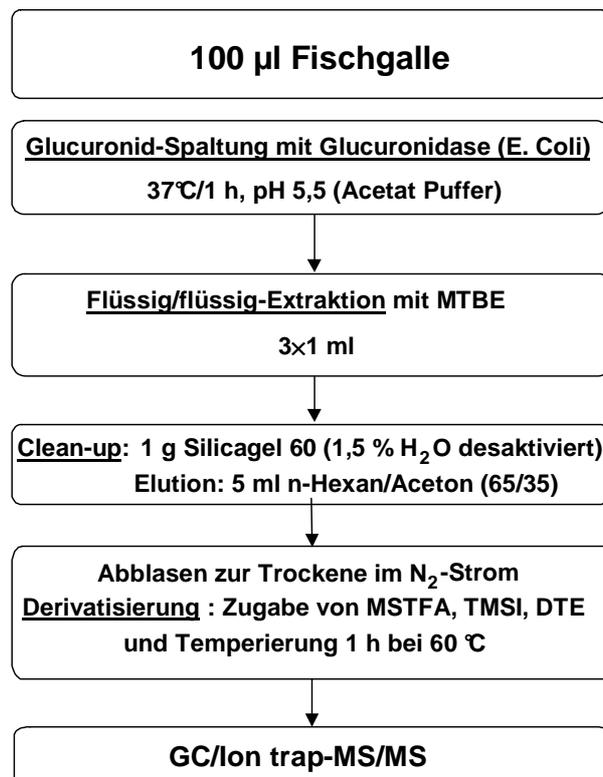


Bild 4.2: Flussdiagramm zur Bestimmung von Östrogenen in Fischgalle

4.2 Neutrale Pharmaka in Fischgalle

Enzymspaltung und Extraktion

Enzymspaltung und Extraktion wurden durchgeführt wie in Kap. 4.1 beschrieben. Anschließend wurde der Rückstand in 1 ml LC-Laufmittel aufgenommen.

LC-MS/MS-Detektion

HPLC-Bedingungen waren wie folgt: 125 x 3 mm Merck LiChrospher® RP-C₁₈ Säule (5 µm) mit einem isokratischen Fluss bei Raumtemperatur von 0,4 ml/min eines Wasser/Acetonitril-Gemisches (68,5:31,5; v/v), welches 10 mmol/l Ammoniumacetat (pH 5,7) enthält. Die Analyse wurde im positiven Ionenmodus durchgeführt. Als „curtain gas“ wurde Stickstoff mit einem Fluss von 1 l/min verwendet. Die Spannungen am Orifice wurden im Allgemeinen zwischen 40 und 50 V variiert, bis die intensivsten Massensignale der Ionisationsprodukte erhalten wurden. Die MS/MS-Parameter wurden wie folgt optimiert: nach Bestimmung der optimalen Bedingungen für die Isolierung des Target-Ions (ausschließlich Ammoniumaddukte des jeweiligen Analyten) wurden die Parameter für Quadrupol und Linsenspannungen (für die Argon induzierte Fragmentierung) optimiert. Die Target- und Produkt-Ionen der einzelnen Substanzen sind in Tabelle 4.5 dargestellt. Mit der in Bild 4.3 dargestellten Methode wurden neutrale Pharmaka in der Fischgalle analysiert.

Tabelle 4.5: Vorläufer- und Produkt-Ionen für die LC-MS/MS-Detektion

Substanz	Retentionszeit	Vorläufer-Ion	Produkt-Ion 1	Produkt-Ion 2
	in min	in m/z [M+H] ⁺	in m/z	in m/z
Pentoxifyllin	4,0	280,2	99,1	182,2
Phenazon	4,5	189,2	56,1	77,1
Ifosfamid	6,0	260,6	92,1	154,1
Cyclophosphamid	6,5	260,6	106,0	140,1
Carbamazepin	11,1	237,2	179,2	193,2

Bestimmung der Wiederfindungsraten und Bestimmungsgrenzen

Zur Bestimmung der Wiederfindungsraten und der Standardabweichung des Verfahrens wurde Fischgalle, die nachweislich keine Gehalte an neutrale Pharmaka aufwies, mit 100 ng/l

der untersuchten Verbindungen dotiert und nach dem beschriebenen Verfahren aufgearbeitet (Bild 4.1). Die Bestimmung der Wiederfindungsraten erfolgte gegen eine Kalibrierung, die ohne Anreicherungsverfahren d.h. direkt durch Dotierung des Eluenten (Acetonitril/Wasser) präpariert wurde. Mit der schematisch in Bild 4.3 skizzierten Methode wurden die neutrale Pharmaka analysiert. Die Bestimmungsgrenzen wurden als der zweitniedrigste Messwert der Kalibriergeraden definiert, die über das Gesamtverfahren präpariert wurden.

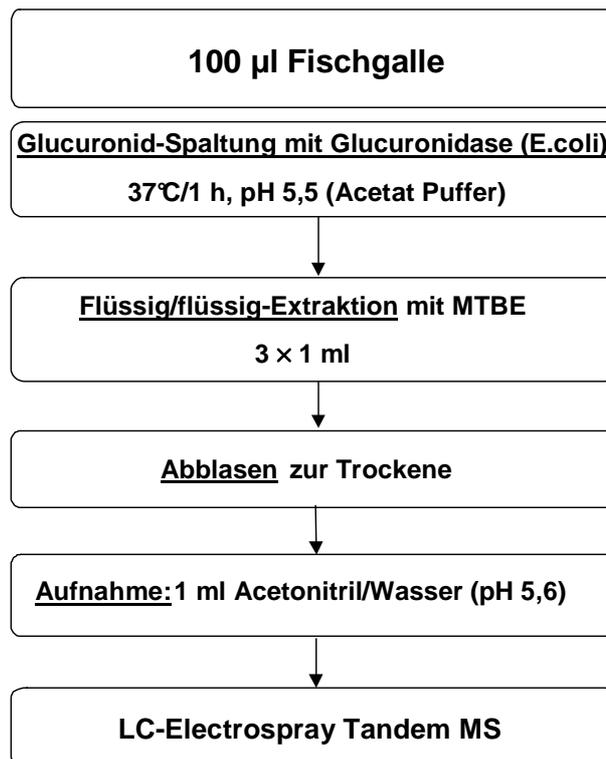


Bild 4.3: Flussdiagramm zur Bestimmung von neutralen Pharmaka in Fischgalle

4.3 Lipophile Substanzen in Fischen

Zerlegen der Fische

Mit einem Skalpell wurde die Körperhöhle geöffnet und die Innereien entfernt. Der Kopf wurde abgetrennt und das Filet von Haut und Gräten gelöst. Hierbei fallen drei Fraktionen an: Filet, Innereien und Rest. Das Filet der Fische wurde mit einem Mixer zerkleinert. Für jede Probenahmestelle wurde das Filet der gefangenen Aale vermischt und intensiv homogenisiert.

Soxhlet-Extraktion

Jeweils 10 g des Aalfilets wurden in einem Mixer mit 40 g Natriumsulfat (wasserfrei) zu einem homogenen Pulver vermischt. Das trockene Pulver wurde in eine Soxhlet-Hülse (Glasfaser) gefüllt und 8 h im Soxhlet extrahiert. Als Extraktionsmittel wurden 200 ml Petrolether/Essigsäureethylester (2:1) verwendet. Vor der Extraktion wurde die Probe mit den Surrogatstandards (je 500 ng ϵ -HCH, Xylol D₁₅, Tonalid D₃, ¹³C₁₂-PCB 101, und ¹³C₁₂-PCB 153) versetzt. Der resultierende Extrakt wurde mit ca. 10 g Natriumsulfat getrocknet und über Faltenfilter (Glasfaser, 8 h Soxhlet-extrahiert) in einen tarierten 250 ml Spitzkolben filtriert.

Bestimmung des Fettgehaltes

Der filtrierte Extrakt wurde am Rotationsverdampfer (max. 40 °C, 300-200 mbar) auf ca. 2 ml eingengt und im Trockenschrank bei max. 40°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

GPC-Reinigung

Von dem erhaltenen Fischöl wurden 0,5 g in 5 ml Cyclohexan/Aceton (3:1, v/v) aufgenommen und über einen 25 mm x 0.45 µm PTFE Filter (Supelco, Bellefonte, PA, USA) filtriert. Anschließend wurde der Extrakt in die GPC injiziert. Als GPC-System wurde ein "abc Autoprep 1000" mit einem "abc GPC Autosampler" (abc Instruments, Columbia, MO, USA) verwendet, das mit einer speziellen GPC Teflonsäule (GPC Prep Column Serial 000117-601-OP) von O•I•Analytical (College Stadium, TX, USA) gefüllt mit Bio-Beads SX-3 ausgestattet war. Eine Mischung aus Aceton/Cyclohexan (1:3, v/v) wurde als Eluent mit einer Flussrate von 4.0 ml/min verwendet. Die erste Fraktion von 0-14 min (56 ml) wurde verworfen und die zweite Fraktion, welche die Analyten enthielt, wurde zwischen 14 und

40 min (56 und 160 ml) gesammelt. Die resultierende Fraktion wurde am Rotationsverdampfer (40 °C, 300 bis 200 kPa) auf ca. 1 ml eingengt und mit einem Stickstoffstrom zur Trockene abgeblasen. Anschließend wurde die Probe vor der Kieselgelreinigung mit 200 µl Hexan/Aceton (65:35, v/v) aufgenommen.

Nachreinigung (Clean up)

Eine Nachreinigung mit einer 5 g Kieselgelsäule wurde durchgeführt, um polare Verunreinigungen abzutrennen und um den Restfettgehalt der Probe weiter zu verringern. Das Silicagel wurde hierzu über Nacht bei 150 °C ausgeheizt und mit 1,5 Gew. % Milli-Q-Wasser desaktiviert. 5 g Silicagel wurden mit 10 ml des Gemisches Hexan/Essigsäureethylester 91:9 aufgeschlämmt und blasenfrei in eine Chromatographiesäule gefüllt. Die Säule wurde mit 60 ml Hexan/Essigsäureethylester 91:9 konditioniert und nach der Probenaufgabe mit der gleichen Elutionsmenge eluiert. Die 60 ml Probenextrakt wurden in 100 ml Spitzkolben gesammelt, am Rotationsverdampfer (40 °C, 300 mbar) auf ca. 2 ml eingengt und im Stickstoffstrom auf 50 µl abgeblasen. Der erhaltene Extrakt wurde vor der GC/MS-Messung mit dem Internen Standard (500 ng Mirex) versetzt und auf ein Endvolumen von 0,1 ml aufgefüllt. Bild 4.4 zeigt ein Flussdiagramm zur Durchführung der Methode.

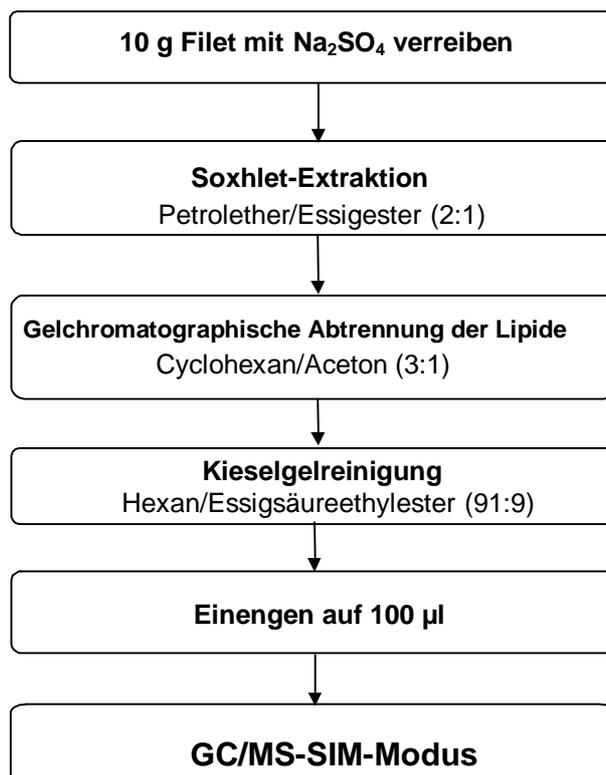


Bild 4.4: Flussdiagramm zur Bestimmung von lipophilen Substanzen (Pestizide, PCBs, Flammschutzmittel, Moschusduftstoffe, UV-Filtersubstanzen) in Fischen

Geräteparameter und GC-Bedingungen

Die Messung der Analyten erfolgte mittels GC/MS-SIM, wobei für jede Substanz zumindest zwei charakteristische Fragmente detektiert wurden (Tabelle 4.8). Zur Quantifizierung wurden eine Kalibrierreihe je Analyt mit den Konzentrationen 5, 10, 20, 50, 100, 250, 500, 1000, 2500 und 5000 ng/ml verwendet. Die Analysenbedingungen sind in den Tabellen 4.6 und 4.7 aufgeführt.

Tabelle 4.6: GC-Bedingungen für Pestizide, Organohalogenverbindungen und UV-Filtersubstanzen

GC/MS-System	Hewlett Packard 5971 Mass Selective Detector
Säule	Restek XTI-5 Kapillarsäule 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm
Vordruck	60 kPa Helium
Injektor	2 µl splitless, 250 °C isotherm
GC-Temperaturprogramm	50 °C, isotherm 1,5 min; 30 °C/min-180 °C, 1 °C/min-220 °C; 30 °C/min-290 °C, 290 °C isotherm

Tabelle 4.7: GC-Bedingungen für Moschusduftstoffe

GC/MS-System	Hewlett Packard 5971 Mass Selective Detector
Säule	Restek XTI-5 Kapillarsäule 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm
Vordruck	60 kPa Helium
Injektor	2 µl splitless, 250 °C isotherm
GC-Temperaturprogramm	10 °C/min-170 °C, 1 °C/min-190 °C, 25 °C/min-290 °C, 290 °C isotherm

Tabelle 4.8: GC-MS Parameter der untersuchten Substanzen

Substanz	Masse 1 (m/z)	Masse 2 (m/z)	RT (min)	BG 2000 (mg/kg Fett)	BG 1999 (mg/kg Fett)
Moschus Xylol	282	297	24,9	0,02	0,04
Moschus Ambrette	253	268	23,5	0,02	0,04
Moschus Keton	279	297	30,2	0,02	0,04
Moschus Mosken	263	278	25,8	0,02	0,04
Moschus Tibeten	251	266	28,1	0,02	0,04
2,2',4,4'-Tetra-PBDE	486	326	39,6	0,02	0,04
2,2',4,4',5-Penta-PBDE	403	405	42,2	0,02	0,04
PBB 101	469	471	43,1	0,02	0,04
PBB 153	468	470	47,6	0,02	0,04
Tonalid	187	243	24,8	0,02	0,04
Phantolid	244	229	21,1	0,02	0,04
Celestolid	244	229	19,8	0,02	0,04
Transeolid	173	215	24,2	0,02	0,04
Galaxolid	243	213	24,3	0,02	0,04
Cashmeran	135	191	15,1	0,02	0,04
Bromocyclen	357	359	23,9	0,02	0,04
α -HCH	181	219	11,7	0,02	0,04
HCB	284	286	12,1	0,01	0,04
β -HCH	181	219	13,0	0,02	0,04
γ -HCH	181	219	13,1	0,02	0,04
Quintocen	237	295	13,2	0,01	0,04
δ -HCH	181	219	14,4	0,04	0,1
PCB 28	256	258	15,8	0,01	0,02
HMS	120	138	15,1	0,04	0,1
Heptachlor	272	274	16,4	0,01	0,04
PCB 52	290	292	17,9	0,01	0,02
Aldrin	263	265	18,8	0,01	0,04
Dicofol	139	250	19,7	0,04	0,1
Isodrin	193	195	21,0	0,04	0,1
Octachlorstyren	378	380	21,6	0,01	0,04
Oxychlordan	115	185	23,5	0,02	0,04
MBC	128	254	21,1	0,02	0,1
Heptachlorepoxyd	183	237	23,5	0,04	0,1
cis-Chlordan	373	375	24,1	0,01	0,04
o,p'-DDE	246	318	24,7	0,01	0,04
PCB 101	324	326	24,9	0,01	0,02
α -Endosulfan	237	195	25,2	0,04	0,1
t-Chlordan	373	375	25,5	0,01	0,04
Dieldrin	263	265	27,7	0,01	0,04
p,p'-DDE	246	318	27,8	0,01	0,04
o,p'-DDD	235	165	27,9	0,01	0,04
Endrin	263	265	28,5	0,01	0,04
β -Endosulfan	195	241	29,6	0,04	0,1
p,p'-DDD	235	237	32,9	0,01	0,04
o,p'-DDT	235	237	33,0	0,01	0,04
DABI	165	277	30,8	0,02	0,04
PCB 153	360	362	34,4	0,01	0,02
OMZ	161	178	33,6	0,02	0,04
p,p'-DDT	235	237	37,3	0,01	0,04
PCB 138	360	362	37,8	0,01	0,02
Methoxychlor	227	274	45,8	0,01	0,04
PCB 180	394	396	46,7	0,01	0,02
Mirex	272	274	39,4		
Tonalid D3	246	190	24,0		
Xylol D15	293	310			
PCB 153 ¹³ C ₁₂	372	374	34,3		
PCB 101 ¹³ C ₁₂	338	336	25,1		
ϵ -HCH	219	217	14,9		

BG: Bestimmungsgrenze, RT: Retentionszeit

4.4 Schwermetallverbindungen in Fischen

Bestimmung von Gesamt-Hg

Zur Bestimmung des Gesamt-Quecksilbergehaltes wurde homogenisiertes Filet direkt in den Quecksilberanalysator AMA der Firma Leco eingewogen. Die nicht aufgeschlossene Probe wurde bei 800°C zersetzt und das frei werdende Quecksilber auf einer Goldfalle angereichert. Schließlich wurde die Goldfalle ausgeheizt und das Quecksilber im UV-Detektor bestimmt.

Bestimmung von organischen Quecksilberverbindungen

Das vorbereitete Fischfilet wurde mit Tetramethylammoniumhydroxid aufgeschlossen. Zur Bestimmung des Methylquecksilbers erfolgte anschließend ein Derivatisierungsschritt mit Natriumtetraethylborat (pH 4,9). Diese Derivatisierung war notwendig, um die Quecksilberspezies gaschromatographisch analysieren zu können. Die schwer flüchtige Spezies Methylquecksilber wurde in das leichter flüchtige Diethyl- bzw. Ethylmethylquecksilber überführt. Die flüchtigen Quecksilberspezies wurden anschließend mit dem Argonstrom ausgetrieben und auf dem Adsorbentmaterial Tenax TA aufgefangen. Mit dieser „purge and trap“-Methode erfolgte eine gleichzeitige Anreicherung und Abtrennung der Hg-Verbindungen von der Matrix. Elementares Quecksilber und Dimethylquecksilber sind derart flüchtig, dass sie nicht derivatisiert werden mussten.

Nachdem die Hg-Spezies durch Thermodesorption von den Probefallen freigesetzt wurden, erfolgte eine gaschromatographische Trennung. Die isotopenspezifische Detektion wurde mit einer ICP/MS vorgenommen (Nitschke, 2001). Der Ablauf der Bestimmung ist in Form eines Flussdiagramms (Bild 4.5) festgehalten.

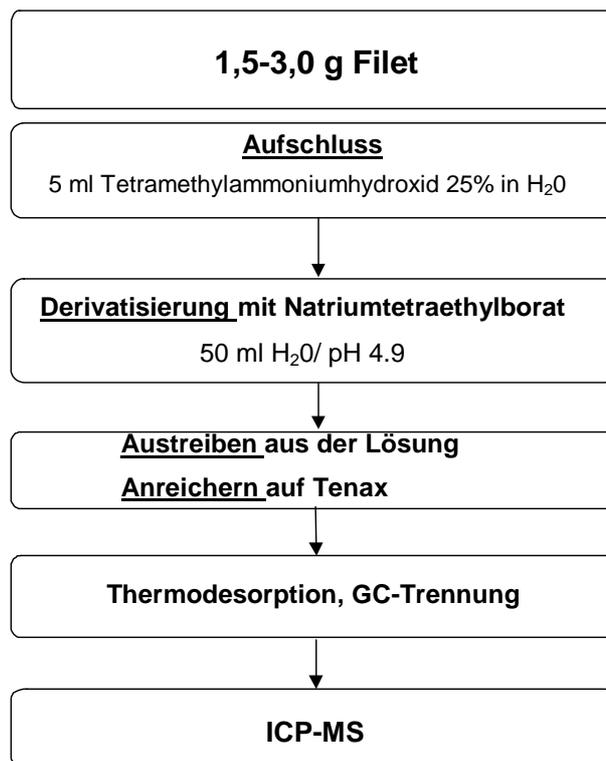


Bild 4.5: Flussdiagramm der analytischen Methode zur Bestimmung von Methylquecksilber in Fischen

Bestimmung von Cadmium

Zur Bestimmung des Cadmiums wurde tariertes homogenisiertes Fischfilet mit konzentrierter Salpetersäure (5 ml, 24 h) aufgeschlossen. Nach Auffüllen mit dest. Wasser wurde die Probe mittels Ultraschallzerstäuber an der ICP-MS analysiert.

Bestimmung von Zinnorganischen Verbindungen

Fische gleicher Art (Barsche und Rotaugen) und gleicher Probenahmestelle wurden zusammengefasst. Danach erfolgte eine Trennung und jeweilige Homogenisierung mittels Ultra Turax in Gesamtfisch, in verzehrfähige Anteile (entschupptes Muskelfleisch ohne Innereien) und Innereien. Die Proben wurden mit Tetramethylammoniumhydroxid/Methanol-Lösung unter Zugabe eines internen Standards aufgeschlossen, mit n-Hexan extrahiert und gleichzeitig mit Natriumtetraethylborat bei pH 4,5 derivatisiert. Nach Reinigung des Extraktes erfolgte die Analyse mittels GC/MS.

4.5 Bestimmung lipophiler organischer Stoffe in Gewässern mittels Semipermeable Membrane Devices (SPMDs)

„Semipermeable Membrane Devices“

Mit Hilfe von semipermeablen Membranschläuchen, die mit einer lipophilen Substanz (z.B. Fischöl, synthetischen Fetten) gefüllt sind, können im Gewässer vorhandene lipophile Substanzen angereichert werden. Hierbei werden mit Lipiden oder lipidähnlichen Substanzen gefüllte Schlauchfolien für eine definierte Zeit (hier 4 Wochen) in Oberflächengewässern exponiert (Bild 4.6). Anschließend werden die in den Lipiden angereicherte Schadstoffe (z.B. Chlorierte Pestizide, PCBs) nach entsprechender Aufbereitung mittels GC/MS oder GC/ECD quantifiziert. Der Vorteil gegenüber der Untersuchung von lebenden Organismen wie Fischen besteht in einem weitgehend standardisierten Versuchsaufbau und dem nicht-vorhandenen biologischen Abbau. Limitierende Faktoren bestehen in der Porendurchlässigkeit der verwendeten Membran und der damit verbundenen begrenzten Aufnahme der Substanzen in die lipophile Phase.

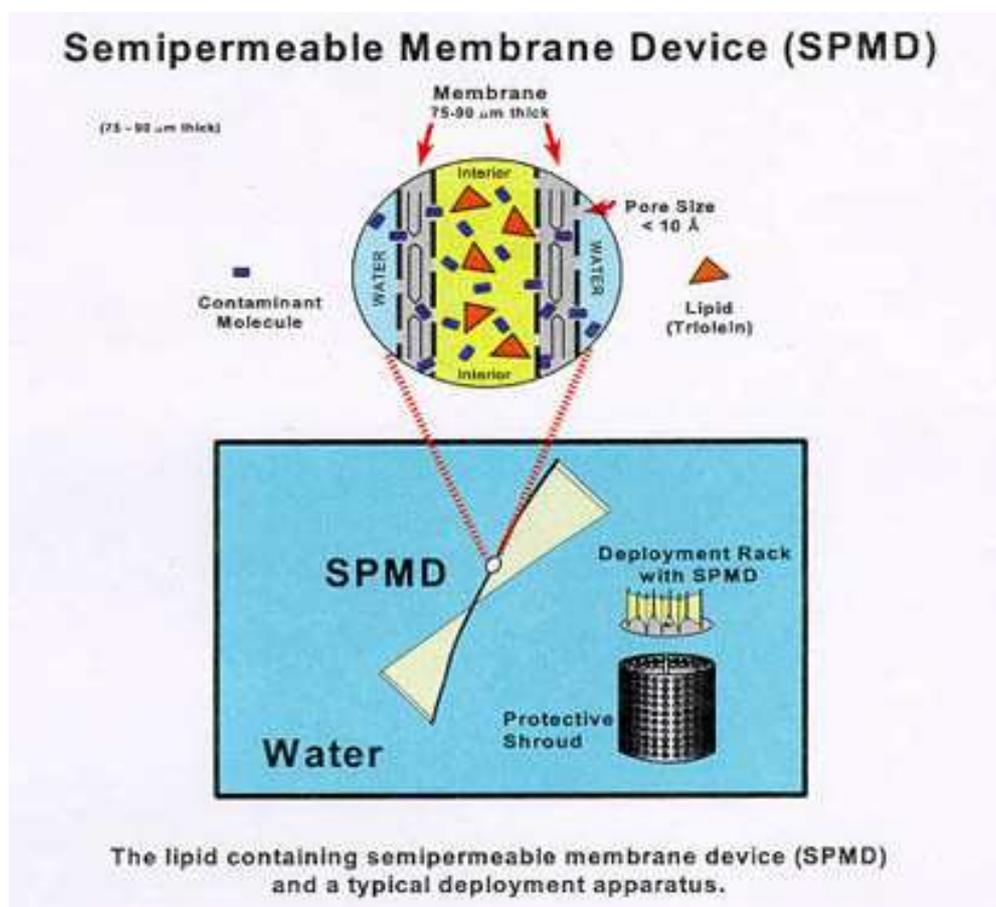


Bild 4.6: Schematische Darstellung der SPMDs

Herstellung und Auslegen der SPMDs

Die Schlauchfolie wurde auf eine Länge von 60 cm zugeschnitten und 24 h mit n-Hexan gereinigt. Anschließend wurden die mit Helium trockengeblasenen Schlauchstücke an einer Seite verschweißt. Mit einer Eppendorfpipette wurde das gereinigte Fischöl zugegeben. Das mittels Soxhlet-Extraktion gewonnene Fett eines Nordseeheilbuttes wurde hierfür mittels GPC gereinigt, dabei wurde die niedermolekulare Fraktion der Analyten abgetrennt und die hochmolekulare Fettfraktion gesammelt. Nach der Bestückung mit Fischöl wurden die Folien an dem offenen Ende verschweißt. Die eingeschlossene Schlauchstrecke betrug 50 cm. Die gefüllten Folien wurden maximal 1 Tag vor dem Einsatz hergestellt und in Braunglasflaschen im Gefrierschrank aufbewahrt. Kurz vor dem Auslegen der Schläuche wurden die Folien aus den Gläsern entnommen und jeweils 4 Folien mittels Kabelbindern in den Schutzröhren derart befestigt, dass sie weder an der Schutzwand anliegen, noch sich untereinander berühren. Die SPMDs wurden 28 Tage ausgelegt. Nach dem Einholen wurden die Folien bereits an der Probenahmestelle in gekühlten Braunglasflaschen aufbewahrt.

Dialyse und Probenvorbereitung

Die SPMD-Schläuche wurden vorsichtig von dem organischen Aufwuchs befreit und getrocknet. Anschließend wurden die Schläuche an den Enden aufgeschnitten und in 250 ml Braunglasflaschen mit 200 ml n-Hexan 24h im Dunkeln dialysiert. Die Surrogat-Standards wurden direkt in das Hexan dotiert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Hexan am Rotationsverdampfer (max. 210 mbar, 40°C) und im Stickstoffstrom weitgehend entfernt. Anschließend wurde im Trockenschrank bei max. 40°C bis zur Gewichtskonstanz temperiert. Von dem Öl wurden ca. 0,8 g in 5 ml Cyclohexan/Aceton (3:1) aufgenommen und über einen 45 µm-Filter filtriert. Anschließend wurde der Extrakt mittels GPC und Kieselgel gereinigt (siehe Kap. 4.2). Bild 4.7 zeigt den Arbeitsablauf bei Verwendung der SPMD-Schläuche.

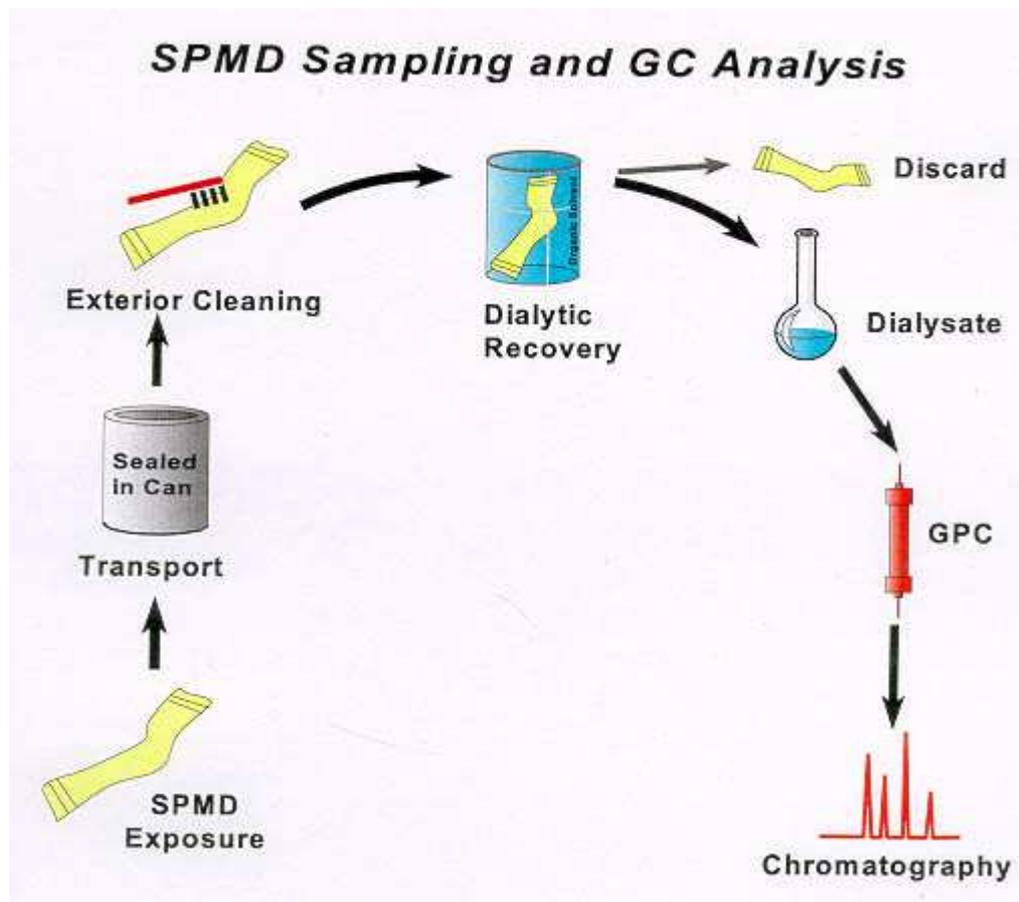


Bild 4.7: Arbeitsschritte bei Verwendung der SPMDs

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Belastung von Aalfilet

Ein Vergleich der Aalbelastungen unterschiedlicher Gewässer mit organischen Schadstoffen wird in dieser Arbeit immer in Bezug auf den Fettanteil vorgenommen, da in der Regel für höhere Fettgehalte auch höhere Belastungen zu erwarten sind. In allen nachfolgenden Abbildungen werden daher die Ergebnisse in Bezug auf den Fettgehalt dargestellt. In der Höchstmengenverordnung werden die für den Verzehr geltenden Höchstwerte jedoch auch häufig auf das Filetgewicht bezogen, sodass in den entsprechenden Diskussionen auch Schadstoffgehalte bezogen auf das Filetgewicht erwähnt werden. Da die Ergebnisse vieler Monitoringprogramme auf das Filetgewicht bezogen dargestellt werden, erleichtert dies auch den Vergleich mit anderen Studien.

Als Schadstoffe bzw. Kontaminanten sind solche Stoffe definiert, die Lebensmitteln nicht absichtlich hinzugefügt wurden. Diese Schadstoffe können über verschiedene Stufen der Erzeugung, Verpackung, Beförderung oder Lagerung, aber auch durch Verunreinigungen der Umwelt in die Lebensmittel gelangen. Die Schadstoffhöchstmengenverordnung vom 23.03.1988 (zuletzt geändert in der 3. Verordnung zur Änderung der SHmV vom 17.02.03) regelt die Höchstwerte von PCBs, die Verordnung EG Nr.221/2002 regelt dagegen Höchstwerte an Schwermetallen. Diese Höchstwerte beziehen sich auf das Frischgewicht der essbaren Teile der Tiere. Dagegen werden als Rückstände die Stoffe definiert, die in der Regel als Reste einer bewussten Anwendung auf oder in Lebensmitteln zurückbleiben. Hierzu zählen beispielsweise Pflanzenschutzmittel, Tierarzneimittel und Futtermittelzusatzstoffe. Für diese Rückstände sind unvermeidbare und gesundheitlich unbedenkliche Höchstmengen in der Rückstands-Höchstmengenverordnung vom 21.10.99 (zuletzt geändert in der 7. Verordnung zur Änderung der RHmV vom 13.01.03) festgesetzt, die nicht überschritten werden dürfen. Die für diesen Bericht relevanten Höchstmengen sind in der Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Tabelle 5.1: Höchstmengen aus Schadstoffhöchstmengenverordnung, Rückstandshöchstmengenverordnung und EG-Richtlinie

Schadstoff	SHmV	RHmV	EG	mg/kg Frisch- gewicht	mg/kg Fett	Lebensmittel
Cadmium			X	0,1		Muskelfleisch von Aal
Quecksilber und Quecksilberverbindungen insgesamt, berechnet als Quecksilber			X	1,0		Muskelfleisch von Aal
PCB 28 PCB 52 PCB 101 PCB 180	X			0,2		Süßwasserfische und daraus hergestellte Erzeugnisse
PCB 138 PCB 153	X			0,3		Süßwasserfische und daraus hergestellte Erzeugnisse
Bromocyclen		X		0,01		alle Lebensmittel tierischer Herkunft
(α u. β) Endosulfan		X		0,01		andere Lebensmittel tierischer Herkunft
γ -HCH		X			0,5	Fische
Aldrin, Dieldrin		X			0,2	Fische
Oxychlordan, Chlordan		X		0,05		Fische
DDE, DDD, DDT		X			5	Fische
Endrin		X		0,01		andere Lebensmittel tierischer Herkunft
α -HCH		X			0,2	Fische
β -HCH		X			0,1	Fische
Heptachlorepoxyd, Heptachlor		X		0,01		andere Lebensmittel tierischer Herkunft
Heptachlorbenzol (HCB)		X			0,5	Fische

5.1.1 DDT und verwandte Verbindungen

DDT und seine Metabolite (DDE und DDD) waren in dem Filet von Aalen aus allen hessischen Fließgewässern nachweisbar (Tab. 5.2-5.3, A 1.1-1.4/Anhang). Allerdings war in keinem Aal (1999 und 2000) der für den Verzehr geltende Höchstwert von 5 mg/kg Fett für die Summe von DDT und seiner Metabolite (Σ DDT) überschritten (RHmV, 1999).

Übereinstimmend mit vorangegangenen Studien (Heinisch et al., 2000) waren vorwiegend p,p'-DDE und in geringeren Konzentrationen p,p'-DDD und p,p'-DDT nachweisbar. Die Summe an DDT und seiner Metabolite bewegte sich in der Regel zwischen 0,22 mg/kg Fett (Eder, 2000) und 1,3 mg/kg Fett (Weschnitz, 1999). Der Medianwert lag 1999 bei 0,66 mg/kg Fett (Tab. 5.2) und 2000 bei 0,48 mg/kg Fett (Tab. 5.3). Diese relativ geringe Schwankungsbreite wird durch die ubiquitäre Verbreitung der DDT-Verbindungen und deren extrem hohe Persistenz bedingt, da es wegen des flächendeckenden Verbotes in weiten Teilen Europas keine oder nur sehr wenige aktuelle Eintragspfade (z.B. Anwendung durch Hobbygärtner) gibt. Ein signifikanter Unterschied in der Σ DDT-Belastung der Aale war für die meisten Fließgewässer zwischen 1999 und 2000 nicht zu erkennen (Bild 5.1). Auffallend sind lediglich: a) die deutlich geringe Belastung in 2000 bei den Aalen aus der *Weschnitz* und der *Kinzig*, für die es außer einer hohen Mobilität der gefangenen Aale keine plausible Erklärung gibt, und b) die p,p'-DDT Belastung (0,43 mg/kg Fett) der Aale aus der *Werra*, welche in dieser Höhe für einen lokalen Eintrag von DDT in der nahen Vergangenheit spricht. Diese Vermutung wird verstärkt durch das relative hohe Verhältnis von Σ DDT/ Σ PCB mit 0,70, welches im Vergleich zu den Aalen aus den anderen Fließgewässern deutlich herausfällt (siehe Tabelle 5.12). Dicofol und Methoxychlor waren in keiner Aalprobe nachweisbar (Tabelle A3.1-3.4/Anhang). Auf das Frischgewicht des essbaren Filetanteils bezogen bewegte sich die Aalbelastung (Tabelle A 1.2, A 1.4/Anhang) mit Σ DDT zwischen 37 μ g/kg Filet (Eder, 1999) und 325 μ g/kg Filet (Weschnitz, 1999).

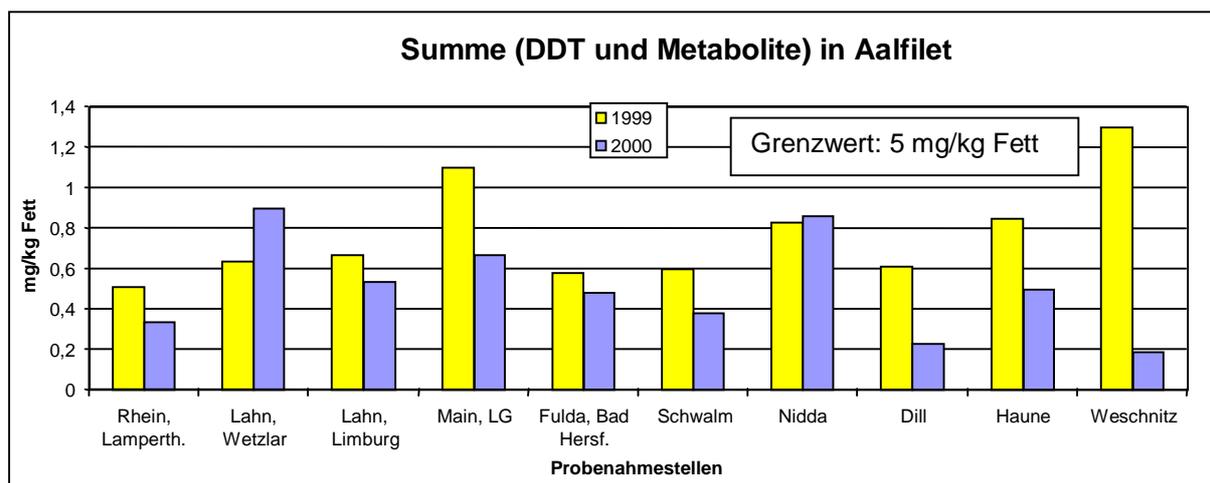


Bild 5.1: Summe DDT (Summe: p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDT, o,p'-DDE, o,p'-DDD) in Aalen von ausgewählten hessischen Fließgewässern

Tabelle 5.2: Konzentrationen von DDT und verwandten Verbindungen im Filet von Aalen aus hessischen Fließgewässern, Fangdatum 1999, Angaben in mg/kg Fett

Substanz	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximalwert
o,p'-DDE	0,040	18	0	< BG	< BG	< BG
p,p'-DDE	0,040	18	18	0,43	0,84	1,0
o,p'-DDD	0,040	18	1	< BG	< BG	0,089
p,p'-DDD	0,040	18	18	0,14	0,29	0,33
o,p'-DDT	0,040	18	0	< BG	< BG	< BG
p,p'-DDT	0,040	18	9	0,021	0,14	0,16
Σ-DDT		18		0,66	1,1	1,3

BG: Bestimmungsgrenze

Tabelle 5.3: Konzentrationen von DDT und verwandten Verbindungen im Filet von Aalen aus hessischen Fließgewässern, Fangdatum 2000, Angaben in mg/kg Fett

Substanz	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximalwert
o,p'-DDE	0,010	19	1	< BG	< BG	0,014
p,p'-DDE	0,010	19	19	0,32	0,51	0,65
o,p'-DDD	0,010	19	4	< BG	0,025	0,069
p,p'-DDD	0,010	19	19	0,089	0,22	0,27
o,p'-DDT	0,010	19	0	< BG	< BG	< BG
p,p'-DDT	0,010	19	13	0,023	0,081	0,43
Σ-DDT		19		0,48	0,86	1,0

BG: Bestimmungsgrenze

5.1.2 Hexachlorcyclohexan (HCH)

Von den Isomeren des Hexachlorcyclohexans (HCH) konnte in dem Filet von Aalen der meisten Fließgewässer lediglich γ -HCH nachgewiesen werden (Tab. 5.4-5.5, A2.1-2.4/Anhang). Ansonsten wurde noch vereinzelt α -HCH über der Bestimmungsgrenze detektiert. Allerdings war festzustellen, dass zu der Retentionszeit der HCHs eine Vielzahl weiterer Substanzen im GC/MS-Chromatogramm auftraten, wodurch die Auswertung für Konzentrationen in der Nähe der Bestimmungsgrenze deutlich erschwert wurde. Um dieses Problem zu umgehen, wäre ein hochauflösendes GC/MS notwendig gewesen, das leider nicht zur Verfügung stand. Die HCH-Belastungen der Aale bewegten sich zwischen 0,027 mg/kg Fett (*Haune*, 2000) und 0,42 mg/kg Fett (*Weschnitz*, 1999), wobei der Medianwert 1999 bei 0,085 mg/kg Fett (Tab. 5.4) und 2000 bei 0,069 mg/kg Fett lag (Tab. 5.5). Zumeist war zwischen 1999 und 2000 kein signifikanter Unterschied in der Belastung der Aale zu beobachten (Bild 5.2). Die im Jahr 2000 gefangenen Aale der *Haune*, *Dill* und *Weschnitz* zeigten eine deutlich geringere Belastung, was im Falle der *Weschnitz* auch für andere Parameter (z.B. DDT, PCB, Moschusduftstoffe) zu beobachten war.

Für keinen der untersuchten Aale war eine Überschreitung der für den Verzehr erlaubten Höchstmenge von 500 $\mu\text{g/kg}$ Fett für γ -HCH und 200 $\mu\text{g/kg}$ Fett für α -HCH (RHmV, 1999) zu beobachten. Auf das Frischgewicht des essbaren Filetanteils bezogen bewegte sich die Aalbelastung (Tab. A2.2, A2.4/Anhang) zwischen 10 $\mu\text{g/kg}$ Filet (*Rhein*, Yachthafen, 1999) und 105 $\mu\text{g/kg}$ Filet (*Weschnitz*, 1999).

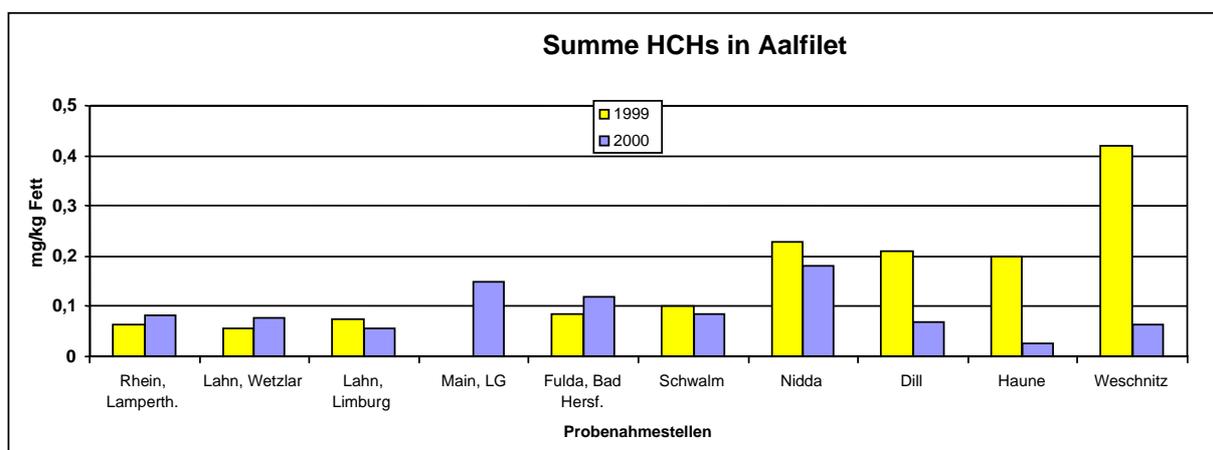


Bild 5.2: Summe HCHs (Summe: α -HCH und γ -HCH) in Aalen von ausgewählten hessischen Fließgewässern

Tabelle 5.4: Konzentrationen von HCH-Isomeren im Filet von Aalen aus hessischen Fließgewässern, Fangdatum 1999, Angaben in mg/kg Fett

Substanz	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximalwert
α -HCH	0,040	18	1	< BG	< BG	0,057
β -HCH	0,040	18	0	< BG	< BG	< BG
γ -HCH	0,040	17	16	0,085	0,23	0,36
δ -HCH	0,10	18	0	< BG	< BG	< BG
Σ -HCH		18		0,085	0,23	0,42

BG: Bestimmungsgrenze

Tabelle 5.5: Konzentrationen von HCH-Isomeren im Filet von Aalen aus hessischen Fließgewässern, Fangdatum 2000, Angaben in mg/kg Fett

Substanz	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximalwert
α -HCH	0,020	19	2	< BG	< BG	0,039
β -HCH	0,020	19	0	< BG	< BG	< BG
γ -HCH	0,020	19	18	0,069	0,16	0,24
δ -HCH	0,040	19	0	< BG	< BG	< BG
Σ -HCH		19		0,069	0,16	0,24

BG: Bestimmungsgrenze

5.1.3 Bromocyclen

Bromocyclen war in dem Filet von Aalen (2000 gefangen) der meisten untersuchten hessischen Fließgewässer über der Bestimmungsgrenze von 0,020 mg/kg Fett nachweisbar (Tab. 5.6, A3.1-3.4/Anhang). Die nachgewiesene Belastung bewegte sich von 0,020 mg/kg Fett (*Schwalm*) bis zu 0,13 mg/kg Fett (*Lahn* bei Limburg, 1999). Der Medianwert lag 1999 bei < BG (BG < 0,040 mg/kg Fett) und 2000 bei 0,026 mg/kg Fett (Tab. 5.6, Bild 5.3). Generell ist ein direkter Vergleich zwischen beiden Jahren wegen den geringeren Konzentrationen, die in der Nähe der Bestimmungsgrenze lagen, nicht sinnvoll. Bemerkenswert war jedoch, dass in allen *Lahnproben* sowohl aus 1999 als auch aus 2000 Bromocyclen deutlich detektierbar war (Bild 5.3).

Im Frischgewicht des essbaren Filetanteils war 1999 in allen drei *Lahnproben* mit bis zu 32 μ g/kg Filet (Tab. A3.2/Anhang) eine Überschreitung des für den Verzehr zulässigen

Höchstwertes von 10 µg/kg Filet zu beobachten (RHmV, 1999). In den Aalen, die 2000 gefangen wurden, war Bromocyclen zwar noch in den drei Probenahmestellen der *Lahn* nachweisbar, eine geringe Überschreitung des Höchstwertes war jedoch nur noch mit 11 µg/kg Filet in der *Lahn* oberhalb der Ohm zu verzeichnen (Tab. A3.4/Anhang). Des Weiteren war 2000 eine geringe Überschreitung des Höchstwertes noch bei Aalen aus der *Fulda* (Bad Hersfeld) mit 21 µg/kg Filet sowie der *Nidda* und der *Gersprenz* mit jeweils 12 µg/kg Filet zu beobachten.

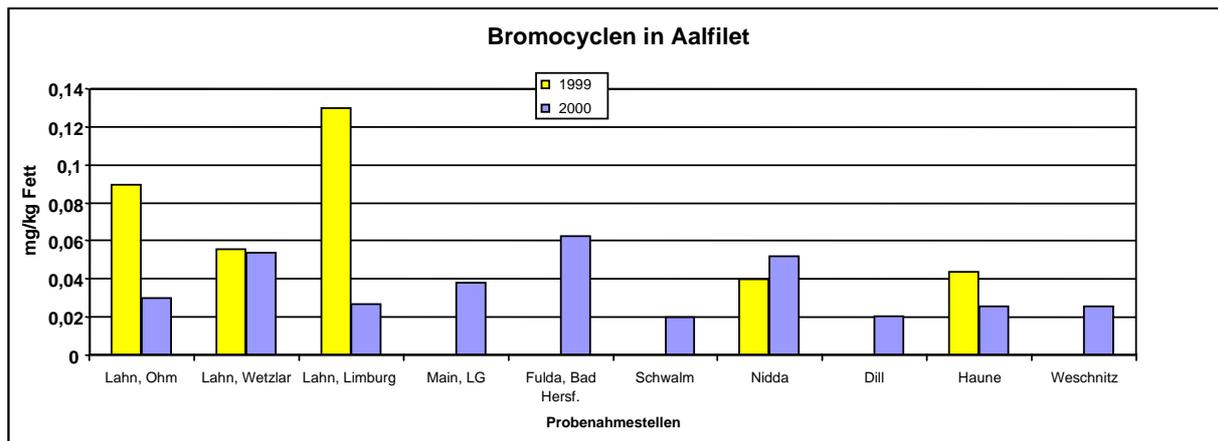


Bild 5.3: Bromocyclen in Aalen von ausgewählten hessischen Fließgewässern

Tabelle 5.6: Konzentrationen von Bromocyclen im Filet von Aalen aus hessischen Fließgewässern, Fangdatum 1999 und 2000, Angaben in mg/kg Fett

	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximalwert
1999	0,040	18	6	< BG	0,076	0,13
2000	0,020	19	16	0,026	0,052	0,063

BG: Bestimmungsgrenze

5.1.4 Chlorierte Benzole (Hexachlorbenzol, Quintocen)

Hexachlorbenzol (HCB) war in dem Filet von Aalen aller untersuchten Fließgewässer nachweisbar (Tab. 5.7, A3.1-3.4/Anhang). Eine erhöhte Belastung war im *Rhein* zu detektieren, mit einem Spitzenwert von 3,1 mg/kg Fett. Dementsprechend war auch nur für die Aale aus dem Rhein eine Überschreitung des für den Verzehr zulässigen Höchstwertes von 0,5 mg/kg Fett zu verzeichnen (RHmV, 1999). Ein signifikanter Unterschied von 1999 und 2000 war nicht zu beobachten, auch wenn in der Tendenz die Belastung der in 2000 gefangenen Aale geringer ausfiel (Bild 5.4). Der Medianwert für 1999 lag bei 0,25 mg/kg Fett und für 2000 bei 0,16 mg/kg Fett (Tab. 5.7). Wiederum waren die Aale in der *Haune* und der *Weschnitz* im Jahr 2000 geringer belastet als 1999, was mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht auf einen Rückgang der HCB-Belastung in den Flüssen selbst sondern, wie bereits zuvor für andere Schadstoffe ausgeführt, auf die Mobilität der gefangenen Aale zurückzuführen ist. Quintocen war in keiner Aalprobe nachweisbar. Die Belastung bezogen auf das Frischgewicht des Aalfilets (Tab. A3.2, A3.4/Anhang) variierte von 11 µg/kg Filet (*Kinzig*, 2000) bis 355 µg/kg Filet (*Rhein*, 1999).

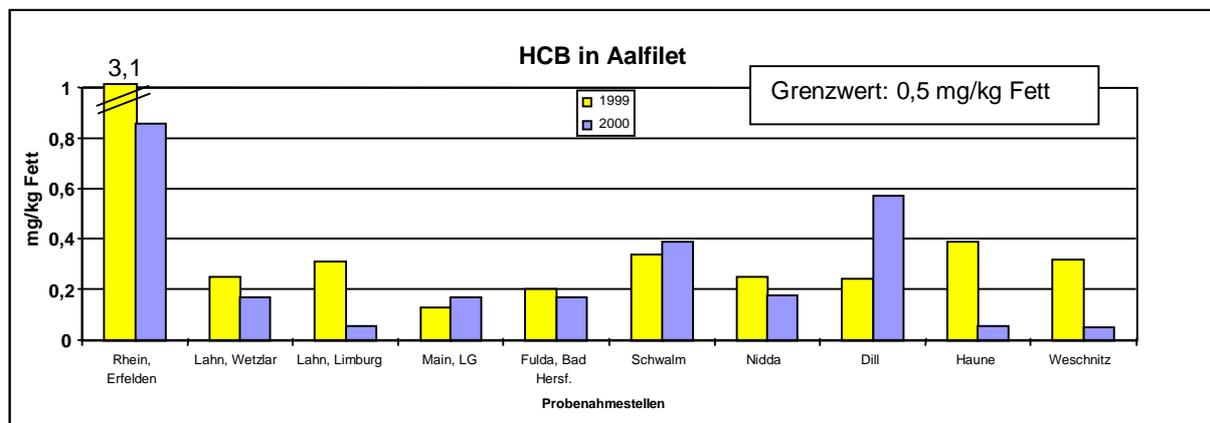


Bild 5.4: Hexachlorbenzol in Aalen von ausgewählten hessischen Fließgewässern

Tabelle 5.7: Konzentrationen von HCB im Filet von Aalen aus hessischen Fließgewässern, Fangdatum 1999 und 2000, Angaben in mg/kg Fett

	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximalwert
1999	0,040	17	17	0,25	0,62	3,1
2000	0,010	19	19	0,16	0,46	0,86

BG: Bestimmungsgrenze

5.1.5 Cyclodien-Insektizide

Cyclodien-Insektizide waren nur in wenigen Ausnahmen in dem Filet der untersuchten Aalen nachweisbar (Tab. 5.8-5.9, A3.1-3.4/Anhang). In den Aalen aus der *Eder* (2000) und der *Weschnitz* (2000) konnte Dieldrin mit 0,060 mg/kg Fett bzw. 0,018 mg/kg Fett nachgewiesen werden. Zusätzlich war in dem Filet der Aale aus der *Weschnitz* Isodrin mit 0,051 mg/kg Fett enthalten. Aldrin und Endrin waren überhaupt nicht nachweisbar. In geringen Konzentrationen konnten noch vereinzelt cis- und trans-Chlordan (*Rhein* und *Lahn*) mit maximal 0,028 mg/kg Fett detektiert werden. Der Medianwert lag in allen Fällen sowohl 1999 (Tab. 5.7) als auch 2000 (Tab. 5.8) unter der Bestimmungsgrenze. Oxychlordan, Heptachlor und Heptachlorepoxyd waren in keiner Aalprobe nachweisbar.

Eine Überschreitung der für den Verzehr zulässigen Höchstwerte (z.B. Σ Aldrin, Dieldrin: 0,20 mg/kg Fett im Filet, Endrin: 10 μ g/kg Filet) war daher für keines der untersuchten Cyclodien-Insektizide zu beobachten (RHmV, 1999). Bezogen auf das Frischgewicht des Filets bewegte sich die Belastung (Tab. A3.2, A3.4/Anhang) zwischen 8 μ g/kg Filet (Dieldrin, *Weschnitz*, 2000) und 16 μ g/kg Filet (Isodrin, *Eder*, *Weschnitz*, 2000).

Tabelle 5.8: Konzentrationen von Cyclodien-Insektiziden, Octachlorstyrol und Endosulfan im Filet von Aalen aus hessischen Fließgewässern, Angaben in mg/kg Fett, Fangdatum 1999

Substanz	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximalwert
Quintocen	0,040	18	0	< BG	< BG	< BG
Heptachlor	0,040	18	0	< BG	< BG	< BG
Heptachlorepoxyd	0,10	18	0	< BG	< BG	< BG
Dicofol	0,10	18	0	< BG	< BG	< BG
Aldrin	0,040	18	0	< BG	< BG	< BG
Isodrin	0,10	18	0	< BG	< BG	< BG
Dieldrin	0,040	18	0	< BG	< BG	< BG
Endrin	0,040	18	0	< BG	< BG	< BG
Octachlorstyrol	0,040	18	3	< BG	0,070	0,17
Oxychlordan	0,10	18	0	< BG	< BG	< BG
cis-Chlordan	0,040	18	0	< BG	< BG	< BG
trans-Chlordan	0,040	18	0	< BG	< BG	< BG
alpha-Endosulfan	0,10	18	0	< BG	< BG	< BG
beta-Endosulfan	0,10	18	0	< BG	< BG	< BG
Methoxychlor	0,040	18	0	< BG	< BG	< BG

BG: Bestimmungsgrenze

Tabelle 5.9: Konzentrationen von Cyclodien-Insektiziden, Octachlorstyrol und Endosulfan im Filet von Aalen aus hessischen Fließgewässern, Angaben in mg/kg Fett, Fangdatum 2000

Substanz	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximalwert
Quintocen	0,010	19	0	< BG	< BG	< BG
Heptachlor	0,010	19	0	< BG	< BG	< BG
Heptachlorepoxyd	0,040	19	0	< BG	< BG	< BG
Dicofol	0,040	19	0	< BG	< BG	< BG
Aldrin	0,010	19	0	< BG	< BG	< BG
Isodrin	0,040	19	1	< BG	< BG	0,051
Dieldrin	0,020	19	2	< BG	< BG	0,060
Endrin	0,020	19	0	< BG	< BG	< BG
Octachlorstyrol	0,010	19	3	< BG	0,023	0,13
Oxychlordan	0,020	19	1	< BG	< BG	0,020
cis-Chlordan	0,010	19	7	< BG	0,022	0,023
trans-Chlordan	0,010	19	8	< BG	0,025	0,028
alpha-Endosulfan	0,040	19	0	< BG	< BG	< BG
beta-Endosulfan	0,040	19	0	< BG	< BG	< BG
Methoxychlor	0,010	19	0	< BG	< BG	< BG

BG: Bestimmungsgrenze

5.1.6 Octachlorstyrol und Endosulfan

Octachlorstyrol war – wie auch von anderen Untersuchungen bekannt ist (Heinisch et al., 2000) – in den Aalen aus dem *Rhein* nachweisbar, und zwar bis zu 0,17 mg/kg Fett (Tab. 5.8, 5.9, A3.1-3.4/Anhang). Die 1999 und 2000 ermittelten Belastungen lagen in der gleichen Größenordnung. Auf das Frischgewicht des essbaren Filetanteils bezogen bewegte sich die Aalbelastung zwischen 3 und 34 µg/kg Filet.

Das Insektizid Endosulfan war in keiner Aalprobe nachweisbar (Tab. 5.8, 5.9, A3.1-3.4/Anhang).

5.1.7 Polychlorierte Biphenyle (PCBs)

PCBs waren in dem Filet der Aale aus allen Fließgewässern in nennenswerten Mengen nachweisbar (Tab. 5.10-5.11, A4.1-4.4/Anhang). Die Summe der 6 Ballschmitter-Kongenere (PCB 28, 52, 101, 138, 158, 180) bewegte sich von 0,88 mg/kg Fett (*Schwalm*, 2000) bis zu 5,6 mg/kg Fett (*Lahn/Limburg*, 1999). Aufgrund der analytischen Fehler von ca. 25 % und der daraus folgenden Fehleraddition für die einzelnen 6 Kongenere sind die Unterschiede als nicht sehr hoch zu bewerten. Allerdings ist zu bemerken, dass die Höchstwerte in 1999 und 2000 jeweils bei den Aalen aus der *Lahn* zu beobachten waren. Aufgrund des ubiquitären Auftretens von PCBs und des Verbotes von offenen Anwendungen, findet sich bezogen auf den Fettgehalt eine eher gleichförmige PCB-Belastung der Aale in den untersuchten hessischen Fließgewässern. Der Medianwert lag 1999 bei 3,8 mg/kg Fett (Tab. 5.10) und 2000 bei 2,3 mg/kg Fett (Tab. 5.11). Die Konzentrationsverteilungen der PCB-Kongenere war in allen Fischen sehr ähnlich, die hexachlorierten Kongenere (PCB 153, PCB 138) dominierten, gefolgt von den hepta- und pentachlorierten Kongeneren (PCB 180, PCB 101). Die geringsten Konzentrationen wiesen die tri- und tetrachlorierten Kongenere PCB 28 und PCB 52 auf. Die gemessene PCB-Belastung der in 2000 gefangenen Aale lag im Durchschnitt etwa 30 % tiefer als für die Aale, die 1999 gefangen wurden (Bild 5.5). Aufgrund der zuvor schon betonten analytischen Fehlerbetrachtung ist es jedoch nicht zulässig, dies als eine signifikanten Abnahme zu bewerten. Hierfür müssten die Daten von mehreren aufeinander folgenden Jahren vorliegen. Allerdings kann betont werden, dass offensichtlich *keine* weitere Zunahme der PCB Belastungen zu beobachten ist, sondern in der Tendenz eher von einer Abnahme ausgegangen werden kann.

Bezogen auf das Frischgewicht war für Σ PCB eine Belastung von 184 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet (*Rhein/Landesgrenze Nord*, 2000) bis zu 1924 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet (*Lahn oberhalb Ohm*, 1999) zu verzeichnen (Tab. A4.2, 4.4/Anhang). Die für den Verzehr zulässigen Höchstwerte (SHmV, 1988) von 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet für PCB 180 und 300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet für PCB 138, 153 waren jeweils vor allem in den 1999 gefangenen Aalen des öfteren (insgesamt bei 12 von 18 Probenahmestellen und 26 Werten) überschritten. Maximalwerte waren bei den Aalen aus der *Lahn* (oberhalb Ohm) zu beobachten, und zwar mit 675 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet für PCB 138, 643 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet für PCB 153 und mit 401 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet für PCB 180. Die Überschreitungen reduzierten sich für die im Jahre 2000 gefangenen Aale auf insgesamt 5 von 19 Standorte mit 10 Werten über dem für den Verzehr zulässigen Gehalt. Für die Kongenere PCB 28, 52, 101 war in

keinem Aal, weder 1999 noch 2000, eine Überschreitung zu beobachten. Die beobachteten Belastungen von *Rheinaalen* mit PCBs lagen in ähnlichen Konzentrationsbereichen wie sie in vorangegangenen Untersuchungen gefunden wurden (Heinisch et al., 2000).

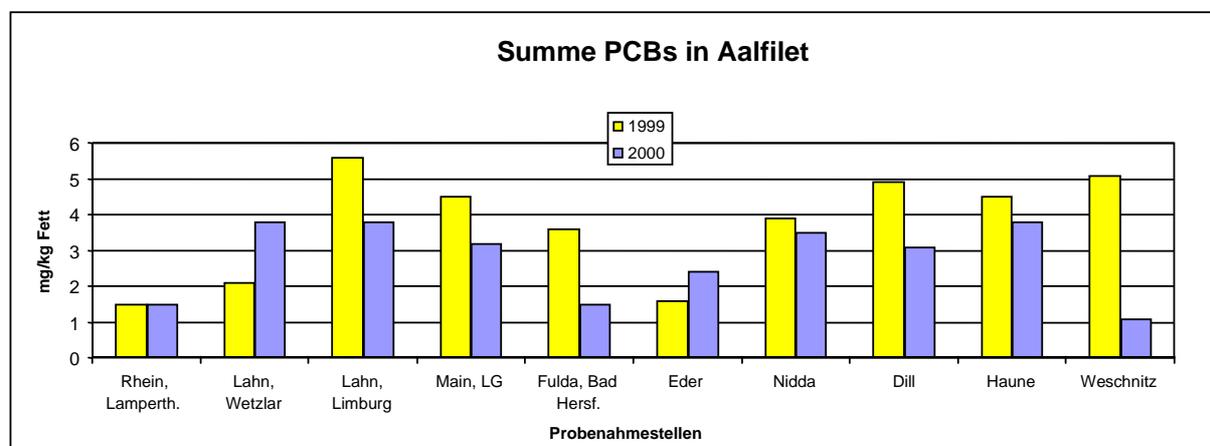


Bild 5.5: Summe PCBs (Summe: PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180) in Aalen von ausgewählten hessischen Fließgewässern

Tabelle 5.10: Konzentrationen von Polychlorierten Biphenylen (PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180) im Filet von Aalen aus hessischen Fließgewässern, Angaben in mg/kg Fett, Fangdatum 1999

Substanz	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximalwert
PCB 28	0,020	17	14	0,039	0,11	0,11
PCB 52	0,020	18	18	0,16	0,27	0,33
PCB 101	0,020	18	18	0,24	0,51	0,72
PCB 138	0,020	18	18	1,5	2,0	2,2
PCB 153	0,020	18	18	1,3	1,8	2,3
PCB 180	0,040	18	18	0,50	0,98	1,1
Σ PCB		18		3,8	5,2	5,6

BG: Bestimmungsgrenze

Tabelle 5.11: Konzentrationen von Polychlorierten Biphenylen (PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180) im Filet von Aalen aus hessischen Fließgewässern, Angaben in mg/kg Fett, Fangdatum 2000

Substanz	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximalwert
PCB 28	0,010	19	18	0,027	0,054	0,069
PCB 52	0,010	19	19	0,088	0,17	0,19
PCB 101	0,010	19	19	0,16	0,25	0,37
PCB 138	0,010	19	19	0,85	1,4	1,5
PCB 153	0,010	19	19	0,83	1,2	1,3
PCB 180	0,010	18	18	0,31	0,66	1,0
Σ PCB		19		2,3	3,8	3,8

BG: Bestimmungsgrenze

5.1.8 Verhältnis des Quotienten aus Σ DDT und Σ PCB

Das Verhältnis des Quotienten aus der Summe DDT zur Summe PCB (Σ DDT/ Σ PCB), jeweils auf den Fettgehalt bezogen, war weitgehend konstant und variierte in der Regel zwischen 0,1 und 0,45 (Tab. 5.12). Dies spricht für eine ubiquitäre Verbreitung dieser persistenten Organochlorverbindungen und das Fehlen lokaler Eintragsquellen. Auch frühere Untersuchungen belegen ein relativ stabiles Verhältnis von Σ DDT/ Σ PCB (Ternes, 1993). Eine Ausnahme bildeten lediglich die Aale aus der *Kinzig* (1999) und die Aale aus der *Werra* (2000). Bei letzteren kann aufgrund der gleichzeitig erhöhten Belastung mit p,p'-DDT ein lokaler Eintrag an DDT vermutet werden, der noch nicht sehr lange zurückliegt. Auch eine Remobilisierung von Altlasten durch Baggermaßnahmen kann nicht ausgeschlossen werden.

Tabelle 5.12: Verhältnis Σ DDT/ Σ PCB in den Aalen (Filet) unterschiedlicher hessischer Fließgewässer (Σ PCB: Summe: PCB 28, 52, 101, 153, 138, 180 in mg/kg Fett; Σ DDT: Summe: p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDT, o,p'-DDE, o,p'-DDD in mg/kg Fett)

	Rhein, Lamperth	Lahn, Ohm	Lahn, Wetzlar	Lahn, Limburg	Main, LG	Fulda, Bad Hersf.	Fulda, Hann.M	Eder
1999	0,34	0,15	0,30	0,12	0,24	0,16	0,10	0,14
2000	0,23	0,20	0,24	0,14	0,21	0,32	0,13	0,19

	Kinzig	Schwalm	Nidda	Dill	Haune	Weschnitz	Werra	Rodau
1999	0,57	0,24	0,21	0,12	0,19	0,25	--	--
2000	0,19	0,43	0,25	0,07	0,13	0,17	0,71	0,18

5.1.9 Nitro-Moschusduftstoffe

Nitro-Moschusduftstoffe waren in den Aalen der meisten hessischen Fließgewässer nachweisbar (Tab. 5.13, 5.14, A5.1-5.4/Anhang). Die Summe (Σ Nitro M) bewegte sich zwischen < BG und 0,66 mg/kg Fett (*Weschnitz*, 1999). Der Medianwert lag 1999 bei 0,060 mg/kg Fett (Tab. 5.13) und 2000 bei 0,071 mg/kg Fett (Tab. 5.14). Ein signifikanter Unterschied zwischen der Aalbelastung von 1999 zu 2000 war nicht nachweisbar (Bild 5.6). Hierbei sollte jedoch berücksichtigt werden, dass für die Analysen in 2000 die Bestimmungsgrenzen um den Faktor 2 tiefer lagen als 1999. Für die meisten Aale waren Moschus Xylol, Moschus Keton und Moschus Ambrette über der Bestimmungsgrenze detektierbar. Moschus Mosken und Moschus Tiben konnten in keiner Probe nachgewiesen

werden. Bezogen auf das Frischgewicht war eine Filetbelastung bis zu 166 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet (Weschnitz, 1999) detektierbar (Tab. A5.2, 5.4/Anhang). Ein für den Verzehr zulässiger Höchstwert liegt nicht vor. Die Belastungen der Rheinaale mit Nitro-Moschusduftstoffen lagen in vergleichbarer Größenordnung wie die der Aale aus der Elbe (Rimkus, 1999). Für kleinere Fließgewässer waren jedoch teilweise deutlich höhere Belastungen zu beobachten. Derart hohe Konzentrationen sind in der Literatur nur noch für Abwasserschönungsteiche beschrieben (Gattermann et al., 1999).

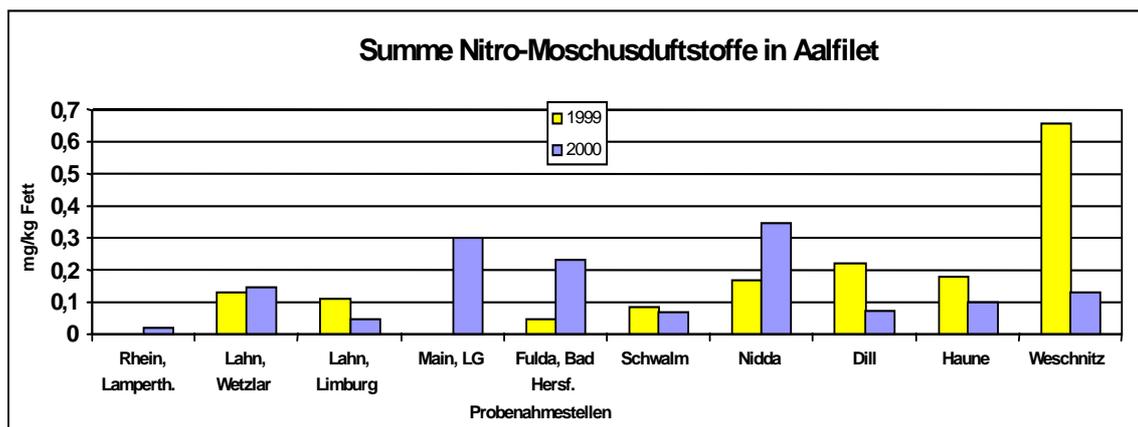


Bild 5.6: Summe Nitro-Moschusduftstoffe (Moschus Xylol, Moschus Keton und Moschus Ambrette) in Aalen von ausgewählten hessischen Fließgewässern

Tabelle 5.13: Konzentrationen von Nitro-Moschusduftstoffen (Summe: Moschus Xylol, Moschus Keton und Moschus Ambrette, Moschus Mosken und Moschus Tibeteten) im Filet von Aalen aus hessischen Fließgewässern, Angaben in mg/kg Fett, Fangdatum 1999

Substanz	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximalwert
Moschus Xylol	0,040	18	5	< BG	0,095	0,12
Moschus Ambrette	0,040	18	0	< BG	< BG	< BG
Moschus Keton	0,040	17	10	0,064	0,15	0,54
Moschus Mosken	0,040	18	0	< BG	< BG	< BG
Moschus Tibeteten	0,040	18	0	< BG	< BG	< BG
Σ Nitro M		18		0,060	0,19	0,66

BG: Bestimmungsgrenze

Tabelle 5.14: Konzentrationen von Nitro-Moschusduftstoffen (Summe: Moschus Xylol, Moschus Keton und Moschus Ambrette, Moschus Mosken und Moschus Tibeten) im Filet von Aalen aus hessischen Fließgewässern, Angaben in mg/kg Fett, Fangdatum 2000

Substanz	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximalwert
Moschus Xylol	0,020	19	15	0,037	0,11	0,13
Moschus Ambrette	0,020	19	5	< BG	0,028	0,034
Moschus Keton	0,020	19	13	0,027	0,19	0,40
Moschus Mosken	0,020	19	1	< BG	< BG	0,027
Moschus Tibeten	0,020	19	0	< BG	< BG	< BG
Σ Nitro M		19		0,071	0,31	0,52

BG: Bestimmungsgrenze

5.1.10 Polycyclische Moschusduftstoffe

Polycyclische Moschusduftstoffe waren in den Aalen aller untersuchter Fließgewässer nachweisbar (Tab. 5.15, 5.16, A6.1-6.4/Anhang). Die Belastung der Summe der polycyclischen Moschusduftstoffe (Σ Poly M) bewegte sich zwischen 0,13 mg/kg Filet (*Kinzig*, 2000) und 5,3 mg/kg Filet (*Weschnitz*, 1999). Ein signifikanter Unterschied für 1999 und 2000 der meisten Fließgewässer in der Belastung der Aale war nicht verifizierbar (Bild 5.7). Lediglich für die Aale aus der *Weschnitz* und der *Kinzig* war im Jahr 2000 eine deutliche Abnahme zu verzeichnen. Da eine derart verminderte Konzentration jedoch auch für andere Schadstoffe (z.B. DDT, PCBs, Pestizide) zu beobachten war, ist dies mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht auf eine geringere Schadstofffracht der *Weschnitz*, sondern auf die Mobilität der Aale zurückzuführen. Der Medianwert der Σ Poly M lag 1999 bei 0,61 mg/kg Fett (Tab. 5.15) und 2000 bei 0,59 mg/kg Fett (Tab. 5.16). Von den untersuchten Verbindungen waren vor allem Tonalid (bis zu 1,7 mg/kg Fett, *Weschnitz*, 1999) und Galaxolid (bis zu 3,1 mg/kg Fett, *Weschnitz*, 1999) sowie in Einzelfällen Transeolid (bis zu 0,5 mg/kg Fett, *Weschnitz*, 1999) und Phantolid (bis zu 0,11 mg/kg Fett, *Rodau*, 2000) nachweisbar. In Übereinstimmung mit der Literatur lagen bis auf wenige Ausnahmen Tonalid und Galaxolid in vergleichbaren Konzentrationen vor, wobei Galaxolid in bis um den Faktor 2 höheren Konzentrationen auftreten kann.

Bezogen auf das Frischgewicht (Tab. A6.2, 6.4/Anhang) lag die Belastung für Σ Poly M zwischen 16 μ g/kg Filet (*Rhein/Erfelden*, 2000) und 1329 μ g/kg Filet (*Weschnitz*, 1999). Ein

für den Verzehr zulässiger Höchstwert liegt nicht vor. Die nachgewiesenen Aalbelastungen der hessischen Gewässer mit Polycyclischen Moschusduftstoffen liegen zwar noch in dem oberen Konzentrationsbereich anderer Untersuchungen (Eschke et al., 1995; Balk und Ford, 1999; Rimkus, 1999); offensichtlich führt der hohe Abwasseranteil insbesondere der kleinen Gewässer zu Höchstwerten im Filet von über 3000 µg/kg Fett, welche ansonsten lediglich von Abwasserschönungsteichen erreicht werden (Gattermann et al., 1999).

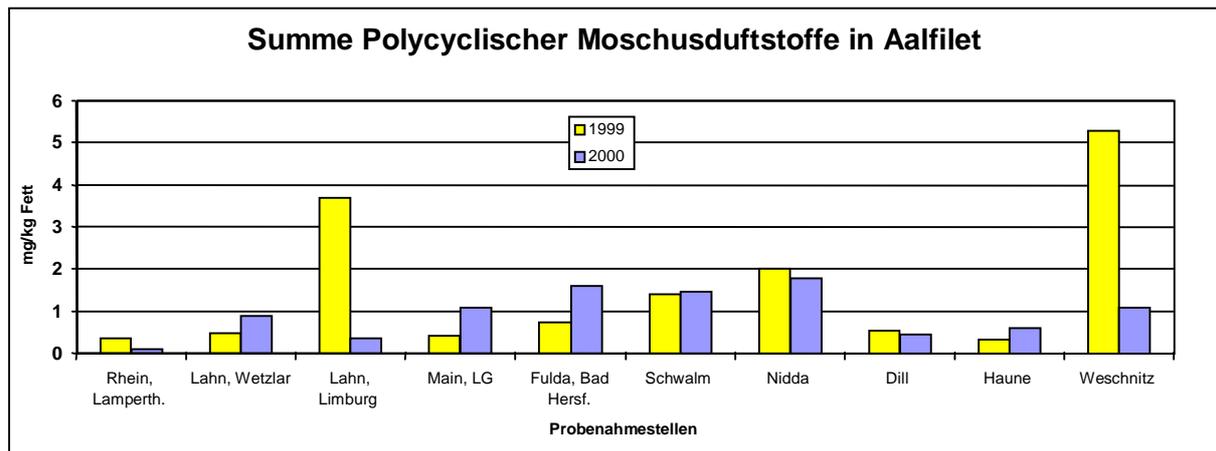


Bild 5.7: Summe von polycyclischen Moschusduftstoffen (Tonalid, Galaxolid, Transeolid, Phantolid) in Aalen von ausgewählten hessischen Fließgewässern

Tabelle 5.15: Konzentrationen von polycyclischen Moschusduftstoffen (Summe: Tonalid, Galaxolid, Transeolid, Phantolid) im Filet von Aalen aus hessischen Fließgewässern, Angaben in mg/kg Fett, Fangdatum 1999

Substanz	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximalwert
Tonalid (AHTN)	0,040	18	18	0,25	1,2	1,7
Phantolid (AHMI)	0,040	18	1	< BG	< BG	0,060
Celestolid (ADBI)	0,040	18	0	< BG	< BG	< BG
Transeolid (ATII)	0,040	18	1	< BG	< BG	0,50
Galaxolid (HHCB)	0,040	17	17	0,32	2,2	3,2
Cashmeran (DPMI)	0,040	18	0	< BG	< BG	< BG
∑ Poly M		18		0,61	3,2	5,3

BG: Bestimmungsgrenze

Tabelle 5.16: Konzentrationen von polycyclischen Moschusduftstoffen (Summe: Tonalid, Galaxolid, Transeolid, Phantolid) im Filet von Aalen aus hessischen Fließgewässern, Angaben in mg/kg Fett, Fangdatum 2000

Substanz	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximalwert
Tonalid (AHTN)	0,020	19	19	0,22	0,87	1,3
Phantolid (AHMI)	0,020	19	7	< BG	0,052	0,11
Celestolid (ADBI)	0,020	19	0	< BG	< BG	< BG
Transeolid (ATII)	0,020	19	7	< BG	0,057	0,061
Galaxolid (HHCB)	0,020	19	19	0,33	0,68	1,2
Cashmeran (DPMI)	0,020	19	0	< BG	< BG	< BG
∑ Poly M		19		0,59	1,6	2,6

BG: Bestimmungsgrenze

5.1.11 Polybromierte Biphenyle (PBB) und Polybromierte Diphenylether (PBDE)

Von den untersuchten Flammschutzmitteln war in der Regel nur 2,2',4,4'-TBDE nachweisbar (Tab. 5.17, A7.1-7.4/Anhang). Allerdings konnte 2,2',4,4'-TBDE in 2000 in nahezu allen Aalen identifiziert wurden. Die Konzentrationen variierten von kleiner Bestimmungsgrenze bis zu 0,14 mg/kg Fett (*Main/Landesgrenze Nord, 2000*). Der Medianwert lag bei 0,067 mg/kg Fett (Tab. 5.16). In zwei weiteren Fließgewässern konnte noch 2,2',4,4', 5-PBDE mit 0,059 mg/kg Fett (*Dill, 2000*) bzw. 0,044 mg/kg Fett (*Haune, 2000*) im Aalfilet detektiert werden. PBB 101 und PBB 153 waren in keiner Aalprobe nachweisbar. Insgesamt waren die Konzentrationen im Vergleich zu den anderen detektierten Schadstoffen wie polycyclische Moschusduftstoffe, PCBs, DDT-Verbindungen relativ gering. Hierbei sollte jedoch nicht außer Acht gelassen werden, dass wegen der zunehmenden Produktion von elektrischen Geräten die Verwendungsmengen von Flammschutzmitteln in Zukunft noch ansteigen werden. Bezogen auf das Frischgewicht konnten bis zu 32 µg/kg Filet in den Aalen detektiert werden (Tab. A7.2, 7.4/Anhang). Höchstwerte für den Verzehr von Aalfilet existieren nicht.

Tabelle 5.17: Konzentrationen von Flammschutzmitteln im Filet von Aalen aus hessischen Fließgewässern, Angaben in mg/kg Fett, Fangdatum 2000

Substanz		Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90- Perzentil	Maximalwert
2,2',4,4'-Tetra-PBDE	0,020	19	18	0,067	0,094	0,14
2,2',4,4',5-Penta-PBDE	0,020	19	2	< BG	< BG	0,059
PBB 101	0,020	19	0	< BG	< BG	< BG
PBB 153	0,020	19	0	< BG	< BG	< BG

BG: Bestimmungsgrenze

5.1.12 UV-Filtersubstanzen

Die untersuchten UV-Filtersubstanzen waren nur äußerst vereinzelt nachweisbar (Tab. 5.18, 5.19, A8.1-8.4/Anhang). Lediglich MBC und OMZ konnten im Aalfilet identifiziert werden. In der Regel lagen die gefundenen Konzentrationen nur unwesentlich über den Bestimmungsgrenzen. Lediglich die Aale aus der *Fulda/Hann. Münden* wiesen etwas höhere Konzentration an OMZ mit 0,27 mg/kg Fett bzw. 73 µg/kg Filet auf (Tab. A8.3, 8.4/Anhang). Offensichtlich spielen UV-Filtersubstanzen im Vergleich zu anderen lipophilen Fremdstoffen für die Belastung der Aale aus den hessischen Fließgewässern nur eine untergeordnete Rolle. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Haupteinträge für UV-Filtersubstanzen als Inhaltsstoffe von Sonnenschutzmitteln in den Sommermonaten zu erwarten sind; die Probenahme der Aale erfolgte jedoch im Winter und im Frühjahr. Die gefundenen Belastungen lagen deutlich unter denen, die in den Fischen aus Badegewässern nachgewiesen wurden (Nagtegaal et al., 1997). Hierbei ist jedoch auch zu berücksichtigen, dass die Fische der Badeseen in den Sommermonaten gefangen wurden.

Tabelle 5.18: Konzentrationen von UV-Filtersubstanzen im Filet von Aalen aus hessischen Fließgewässern, Angaben in mg/kg Fett, Fangdatum 1999

Substanz	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximalwert
HMS	0,10	18	0	< BG	< BG	< BG
MBC	0,10	18	0	< BG	< BG	< BG
DABI	0,040	18	0	< BG	< BG	< BG
OMZ	0,040	18	1	< BG	< BG	0,072

BG: Bestimmungsgrenze

Tabelle 5.19: Konzentrationen von UV-Filtersubstanzen im Filet von Aalen aus hessischen Fließgewässern, Angaben in mg/kg Fett, Fangdatum 2000

Substanz	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximalwert
HMS	0,040	19	0	< BG	< BG	< BG
MBC	0,020	19	4	< BG	0,030	0,041
DABI	0,020	19	0	< BG	< BG	< BG
OMZ	0,020	19	2	< BG	< BG	0,27

BG: Bestimmungsgrenze

5.1.13 Quecksilber, organische Quecksilberverbindungen und Cadmium

Quecksilber war in den Aalen aller Fließgewässer nachweisbar (Tab. 5.20, A9/Anhang). Die Belastung für Gesamt-Hg variierten zwischen 158 µg/kg Filet (*Ohm*, 1999) und 447 µg/kg Filet (*Rhein/Erfelden*, 1999). Methyl-Hg war zwischen 105 µg/kg Filet (*Ohm*, 1999) und 414 µg/kg Filet (*Rhein/Erfelden*, 1999) detektierbar. Der Medianwert lag bei 221 µg/kg Filet (Tab. 5.20). Hieraus wird deutlich, das Methyl-Hg die dominierende Hg-Spezies darstellt. Dimethyl-Hg konnte in Konzentrationen nachgewiesen werden, die um den Faktor 1000 niedriger lagen. Allerdings ist auch die Toxizität von Dimethyl-Hg um ein Vielfaches höher als die der übrigen Hg-Spezies. Bereits die Aufnahme von 5 mg Dimethyl-Hg je kg Körpergewicht stellen beim Menschen eine letale Dosis dar. Die Europäische Union hat für Quecksilber in Aalen einen Höchstwert von 1,0 mg/kg und für Cadmium von 0,01 mg/kg Frischgewicht festgelegt (EG 221/2002). Diese wurden in keiner Aalprobe überschritten. Die Cadmiumbelastung schwankte zwischen 0,83 µg/kg Filet (*Main*, LG 1999) und 15 µg/kg Filet (*Schwalm*, 1999) mit einem Medianwert von 5,6 µg/kg Filet (Tab. 5.20).

Tabelle 5.20: Konzentrationen von Quecksilber und Quecksilberverbindungen im Filet von Aalen aus hessischen Fließgewässern, Angaben in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet, Fangdatum 1999

Substanz	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximalwert
Gesamt-Hg	0,20	18	18	263	351	447
Methyl-Hg	0,014	18	18	221	306	414
Dimethyl-Hg	0,0080	18	15	0,13	0,29	0,44
Cadmium	0,40	18	18	5,6	8,5	15

BG: Bestimmungsgrenze

5.1.14 Zinnorganische Verbindungen

In allen 1999 und 2000 gefangenen Barschen und Rotaugen waren Dibutylzinn (DBT) und Tributylzinn (TBT) sowie Triphenylzinn (TPT) nachweisbar, wobei der gesamte Fisch zerkleinert und analysiert wurde (Tab. 5.21, 5.22, Tab. A10.1, A10.2/Anhang). Die Konzentrationen an DBT variierten zwischen 2,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Gesamtfisch (*Rhein*, Erfelden, Knoblochsaue, 1999; *Main*, Kostheim 1999) und 23 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Gesamtfisch (*Rhein*, Yachthafen, Erfelden, 2000) und für TBT zwischen 5,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Gesamtfisch (*Main*, Hainburg, 2000) und 132 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Gesamtfisch (*Rhein*, Yachthafen, Erfelden, 2000). Hierbei war auffallend, dass im *Rhein*-Yachthafen bei Erfelden die höchsten Tributylzinnkonzentrationen gemessen wurden. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf dessen Verwendung als Antifoulingmittel bei Bootsanstrichen zurückzuführen. TPT war in einem relativ engen Konzentrationsbereich von 2,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Gesamtfisch (*Rhein*, Erfelden, Knoblochsaue, 1999) bis zu 15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Gesamtfisch (*Rhein*, Lampertheim, 1999) detektierbar. In den Fischen aus dem Yachthafen konnte zusätzlich Monobutylzinn mit 1,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Gesamtfisch detektiert werden.

Die Medianwerte lagen für TBT bei 17 (1999) bzw. 28 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Gesamtfisch (2000), für DBT bei 12 (1999) bzw. 6,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Gesamtfisch (2000) und für TPT bei 7,0 (1999) bzw. 6,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Gesamtfisch (2000) (Tab. 5.21, 5.22). Eine signifikante Änderung von 1999 zu 2000 war nicht zu beobachten (Bild 5.8).

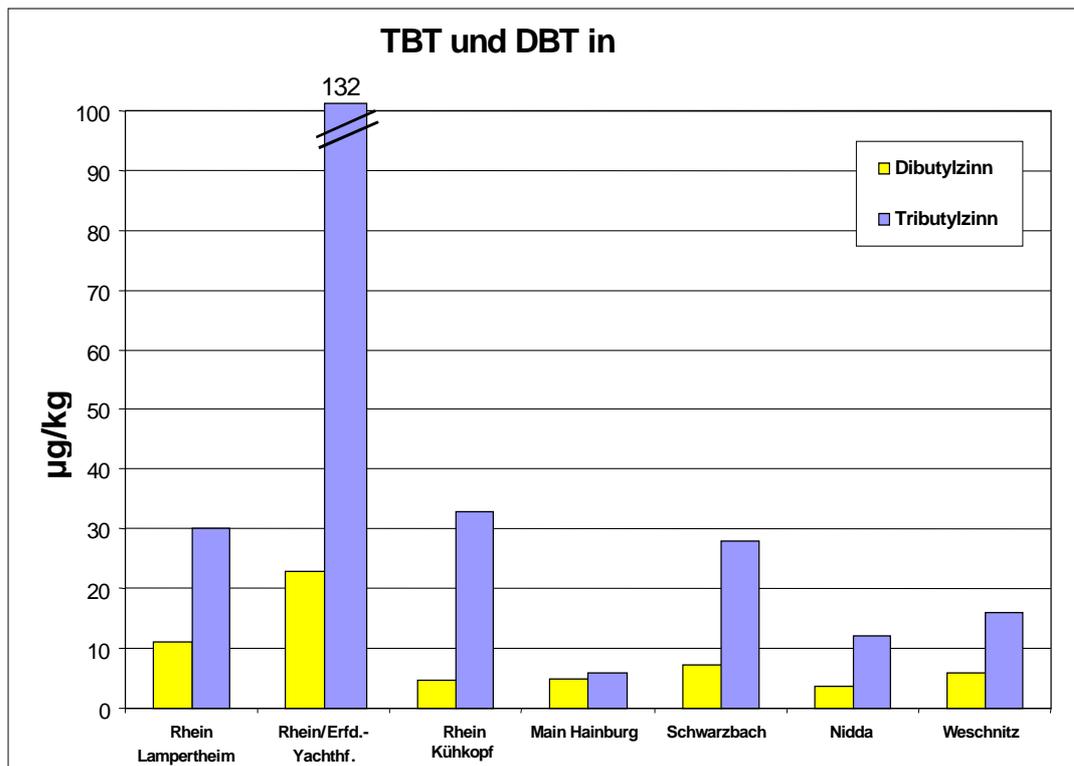


Bild 5.8: TBT und DBT in Barschen von ausgewählten hessischen Fließgewässern, 2000

Tabelle 5.21: Konzentrationen von Organozinnverbindungen in Barschen und Rotaugen aus hessischen Fließgewässern, Angaben in µg/kg Gesamtfisch, Fangdatum 1999

Substanz	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximalwert
Monobutylzinn	0,90	8	0	< BG	< BG	< BG
Dibutylzinn	0,90	8	8	12	18	20
Tributylzinn	0,90	8	8	17	63	99
Tetrabutylzinn	0,90	8	0	< BG	< BG	< BG
Monooctylzinn	0,90	8	0	< BG	< BG	< BG
Dioctylzinn	0,90	8	0	< BG	< BG	< BG
Tricyclohexylzinn	0,90	8	0	< BG	< BG	< BG
Triphenylzinn	0,90	8	8	7,0	12	15

BG: Bestimmungsgrenze

Tabelle 5.22: Konzentrationen von Organozinnverbindungen in Barschen und Rotaugen aus hessischen Fließgewässern, Angaben in µg/kg Gesamtfisch, Fangdatum 2000

Substanz	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90- Perzentil	Maximalwert
Monobutylzinn	1,0	7	1	< BG	< BG	1,7
Dibutylzinn	1,0	7	7	6,0	16	23
Tributylzinn	1,0	7	7	28	73	132
Tetrabutylzinn	1,0	7	0	< BG	< BG	< BG
Monooctylzinn	1,0	7	0	< BG	< BG	< BG
Diocetylzinn	1,0	7	0	< BG	< BG	< BG
Tricyclohexylzinn	1,0	7	0	< BG	< BG	< BG
Triphenylzinn	1,0	7	7	6,9	7,9	8,2

BG: Bestimmungsgrenze

5.2 Belastung von Aalgalle

5.2.1 Östrogene

In der untersuchten Fischgalle war von den natürlichen Östrogenen lediglich 17 β -Estradiol nachweisbar (Tab. 5.23, Tab. B1/Anhang). Als Median von 10 positiven Proben wurde für 17 β -Estradiol 0,040 $\mu\text{g/ml}$ ermittelt; der Maximalwert lag bei 0,49 $\mu\text{g/ml}$. Die Kontrazeptiva 17 α -Ethinylestradiol und Mestranol waren dagegen nicht detektierbar, ebenso wie das natürliche Östrogen Estron. Da Östrogene wie 17 β -Estradiol in Fischen natürlicherweise gebildet werden, ist eine ökotoxikologische Relevanz dieser Befunde eher unwahrscheinlich.

Tabelle 5.23: Konzentrationen von Östrogenen in der Galle von Aalen aus hessischen Fließgewässern, Angaben in $\mu\text{g/ml}$ Galle, Fangdatum 1999

Substanz	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximal
Estron	0,0010	17	0	< BG	<BG	<BG
17 β -Estradiol	0,0010	17	10	0,040	0,016	0,49
Mestranol	0,0010	17	0	< BG	<BG	<BG
17 α -Ethinyl- estradiol	0,0010	17	0	< BG	<BG	<BG
Estradiol- valerat	0,0010	17	0	< BG	<BG	<BG

BG: Bestimmungsgrenze

Phytoöstrogene

Von den Flavonoiden war in der untersuchten Fischgalle Genistein in 9 Proben nachweisbar, und zwar mit einem Median von 0,076 $\mu\text{g/l}$ und einem Maximalwert von 0,15 $\mu\text{g/l}$ (Tab. 5.24, Tab. B2/Anhang). Des Weiteren konnte in einer Probe Isoliquiritigenin mit 0,073 $\mu\text{g/l}$ detektiert werden. Die übrigen Flavonoiden waren nicht nachweisbar. Die Belastung der Fische ist wegen den sehr geringen Konzentrationen in den gereinigten Abwässern vermutlich weitgehend auf das natürliche Vorkommen dieser Substanz in den untersuchten Fließgewässern zurückzuführen. In der Diskussion über endokrine Wirkungen bei Fischen sollte Genistein als potenzielle Verursachersubstanz mit hoher Priorität berücksichtigt werden. Für Genistein sind „in vitro“ Wirkungen mit unterschiedlichen Assays wie beispielsweise dem „Yeast-Assay“ und dem „E Screen Assay“ (MCF 7 Brustkrebszellen) beschrieben (Collins et al., 1997; Mayr et al., 1992), sodass eine Relevanz dieser Befunde

nicht auszuschließen ist. Allerdings sind im Vergleich zu 17β -Estradiol 100-1000fach höhere Konzentrationen notwendig, um in diesen Assay's positive Effekte für Genistein zu erzielen.

Das Lignan Enterodiol und das resorcyclische Lakton α -Zearalenol konnten in 4 Proben nachgewiesen werden. Auch für diese Substanzen gilt die gleiche Betrachtungsweise wie für Genistein; das endokrine Potenzial solcher natürlicherweise vorkommender „Endocrine disrupters“ sollte bei der Ursachenfindung auf jeden Fall den Belastungen anthropogen eingetragener Substanzen gegenübergestellt werden.

Tabelle 5.24: Konzentrationen von Flavonoiden in der Galle von Aalen aus hessischen Fließgewässern, Angaben in $\mu\text{g/ml}$ Galle, Fangdatum 1999

Substanz		Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90- Perzentil	Maximal- wert
Enterodiol	0,050	11	4	< BG	0,069	0,073
Daidzein	0,050	11	0	< BG	<BG	<BG
Coumestrol	0,050	11	0	< BG	<BG	<BG
Naringenin	0,050	11	0	< BG	<BG	<BG
Matairesinol	0,050	11	0	< BG	<BG	<BG
Phloretin	0,050	11	0	< BG	<BG	<BG
Genistein	0,050	11	9	0,076	0,090	0,15
Enterolacton	0,050	11	0	< BG	<BG	<BG
Isoliquiritigenin	0,050	11	1	< BG	< BG	0,073
Formononetin	0,050	11	0	< BG	<BG	<BG
α -Zearalanol	0,050	11	0	< BG	<BG	<BG
α -Zearalenol	0,050	11	4	< BG	0,090	0,11
Biochanin A	0,050	11	0	< BG	<BG	<BG
Zearalanon	0,050	11	0	< BG	<BG	<BG
Zearalenon	0,050	11	0	< BG	<BG	<BG
Equol	0,050	11	0	< BG	<BG	<BG

BG: Bestimmungsgrenze

5.2.2 Pharmaka

In der Fischgalle konnten bei keinem der Standorte die untersuchten Pharmaka nachgewiesen werden (Tab. B3/Anhang), obwohl in den kleineren hessischen Fließgewässern in der Wasserphase bis zu wenigen $\mu\text{g/l}$ nachweisbar waren (Ternes, 1998; 2000). Offensichtlich werden die relativ polaren Pharmaka nicht nennenswert durch Aale akkumuliert. Die Ausscheidung sollte – zumindest teilweise – über die Galle erfolgen. Da die Pharmaka selbst nach Konjugatspaltung nicht nachweisbar waren, kann eine signifikante Akkumulation weitgehend ausgeschlossen werden.

5.3 Anreicherung organischer Substanzen mittels SPMDs

Als SPMDs werden Schlauchfolien bezeichnet, die entweder ein schadstofffreies Fischfett oder ein Fettsurrogat enthalten. Sie werden für eine definierte Zeit (typischerweise 28 Tage) in den Fließgewässern exponiert (Huckins et al., 1993; Metcalfe et al., 2000), wobei lipophile Schadstoffe aus der Wasserphase in die Fettphase nach Diffusion durch die Schlauchfolie akkumuliert werden. Ein Gleichgewicht (steady state) sollte bei relativ konstanter Wasserbelastung nach etwa 21 Tagen erreicht sein. Bei der Bewertung der SPMD-Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass die Anreicherung in den SPMDs in der Regel nicht zu Konzentrationen führt, die mit denen der Fische direkt vergleichbar sind. Daher können sie die Fischuntersuchungen, insbesondere wenn es um die Überprüfung der Rückstands- bzw. Schadstoffhöchstmengenverordnung geht, nicht ersetzen.

Die SPMD-Anreicherung ist jedoch geeignet die Belastung unterschiedlicher Gewässer mit lipophilen Substanzen direkt zu vergleichen. Bei SPMDs entfällt sowohl die Ungewissheit über die Standorttreue, die bei der Verwendung von Fischen als Expositionsmonitor immer fraglich ist, als auch eine mögliche Metabolisierung der akkumulierten Stoffe. Allerdings hängt die Effizienz der SPMD-Anreicherung entscheidend von der Diffusion des Schadstoffes durch die verwendete Kunststoffolie ab. Dies führt dazu, dass die Schadstoffkonzentrationen in den SPMDs teilweise erheblich von denen der Fische abweichen. Allerdings sollten die SPMD-Ergebnisse für verschiedene Gewässer besser vergleichbar sein als dies beim Fischmonitoring der Fall ist.

Ein Ziel dieser Studie bestand daher in der Überprüfung, inwieweit die SPMD-Anreicherungen eine vergleichende Belastung mit lipophilen Substanzen für unterschiedliche Gewässer ermöglicht und wie diese in Zusammenhang mit der Belastung der Fische steht.

5.3.1 DDT und verwandte Verbindungen

Die Anreicherung der DDT-Verbindungen mittels SPMDs ergab in den Fließgewässern Konzentrationen für Σ DDT von < BG bis zu 0,25 mg/kg Fett (Selz, 2000) und im Ablauf der Wiesbadener Kläranlage von 0,082-0,14 mg/kg Fett (Bild 5.9, Tab. 5.25, Tab. C1/Anhang). Im Vergleich zu den Fischen fiel die Anreicherung in dem Fischöl der SPMDs etwa um den Faktor 10 geringer aus. Mit Ausnahme des *Schwarzbaches* (0,086 mg/kg Fett) war unter

Berücksichtigung der analytischen Messungenauigkeit von ca. 30 % zwischen den untersuchten hessischen Fließgewässern kein signifikanter Unterschied zu verifizieren (< BG bis 0,047 mg/kg Fett). Dies liegt vermutlich an der ubiquitären DDT-Belastung. In der rheinland-pfälzischen *Selz* war jedoch mit 0,25 mg/kg Fett eine erhöhte Anreicherung zu beobachten, die sogar noch über der des Ablaufes der Kläranlage Wiesbaden lag. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um eine lokale Kontamination der *Selz* handelt. Die erhöhte DDT-Belastung konnte auch durch Schwebstoffuntersuchungen bestätigt werden (Persönliche Mitteilung Dr. Engel/Landesamt für Wasserwirtschaft Mainz). Vergleichbar zu den Fischen war in allen SPMDs bevorzugt p,p'-DDE und p,p'-DDD nachweisbar.

Dicofol und Methoxychlor konnten dagegen in den hessischen Fließgewässern und in dem Ablauf der Wiesbadener Kläranlage nicht detektiert werden. In den SPMDs, die in der *Selz* ausgelegt wurden, war dagegen Dicofol mit 0,15 mg/kg Fett detektierbar (Tabelle C3/Anhang). Dies spricht wiederum für eine lokale Belastung.

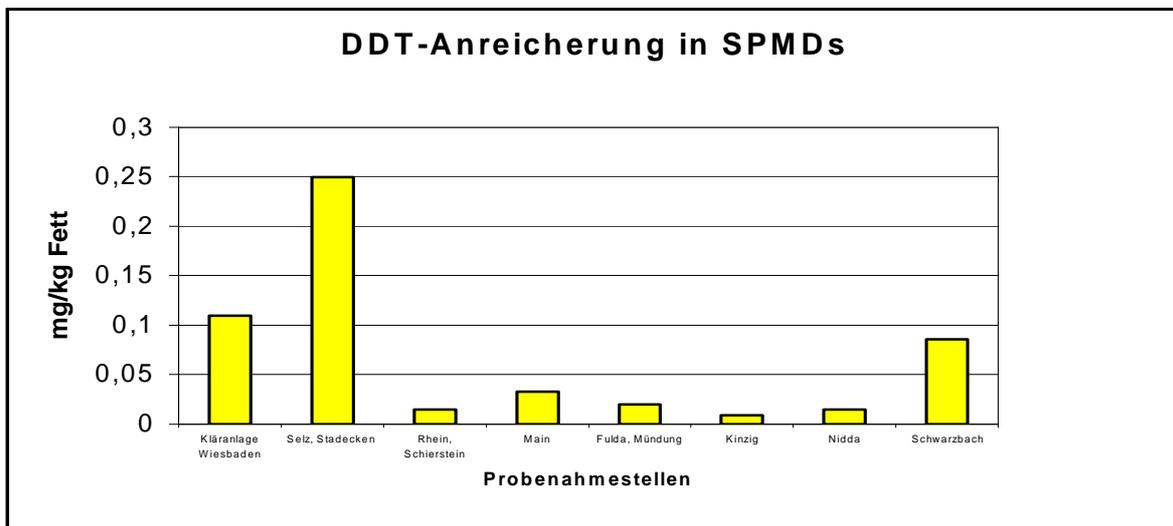


Bild 5.9: Summe DDT (p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDT, o,p'-DDE, o,p'-DDD) nach SPMD-Anreicherung in ausgewählten hessischen und rheinland-pfälzischen Fließgewässern

Tab. 5.25: Konzentrationen von DDT und verwandten Verbindungen in SPMDs, ausgelegt in hessischen und rheinland-pfälzischen Fließgewässern, 1999-2000, Angaben in mg/kg Fett

Substanz	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximalwert
o,p'-DDE	0,0050	13	0	< BG	< BG	< BG
p,p'-DDE	0,0050	13	12	0,013	0,037	0,13
o,p'-DDD	0,0050	13	0	< BG	< BG	< BG
p,p'-DDD	0,0050	13	11	0,0076	0,042	0,12
o,p'-DDT	0,0050	13	0	< BG	< BG	< BG
p,p'-DDT	0,0050	13	0	< BG	< BG	< BG
Σ-DDT		13		0,020	0,078	0,25

BG: Bestimmungsgrenze

Hexachlorcyclohexan (HCH)

Von den HCH-Isomeren konnte lediglich γ -HCH (Lindan) mittels SPMDs angereichert werden (Bild 5.10, Tab. 5.26, Tab. C2/Anhang). Die Anreicherung bewegte sich von < BG (0,01-0,02 mg/kg Fett) bis zu 0,094 mg/kg Fett (*Schwarzbach*, 2000). Der Medianwert lag bei 0,017 mg/kg Fett. Wie bei den Aalen war auch bei den SPMD-Anreicherungen kein signifikanter Unterschied zwischen den untersuchten Fließgewässern in Bezug auf die Belastung mit γ -HCH zu beobachten. Lediglich der *Schwarzbach*, für den keine Fischanalysen vorlagen, zeigte eine erhöhte Belastung im Vergleich zu den anderen Fließgewässern. Im Allgemeinen führte die SPMD-Anreicherung zumindest in der Größenordnung zu vergleichbaren γ -HCH-Konzentrationen wie sie bei den Fischen nachgewiesen wurden. Die im Ablauf der Kläranlage erhöhten γ -HCH-Konzentrationen des SPMD-Fischöl belegen, dass Kläranlagen als wichtige Eintragsquellen für γ -HCH in die Fließgewässer fungieren.

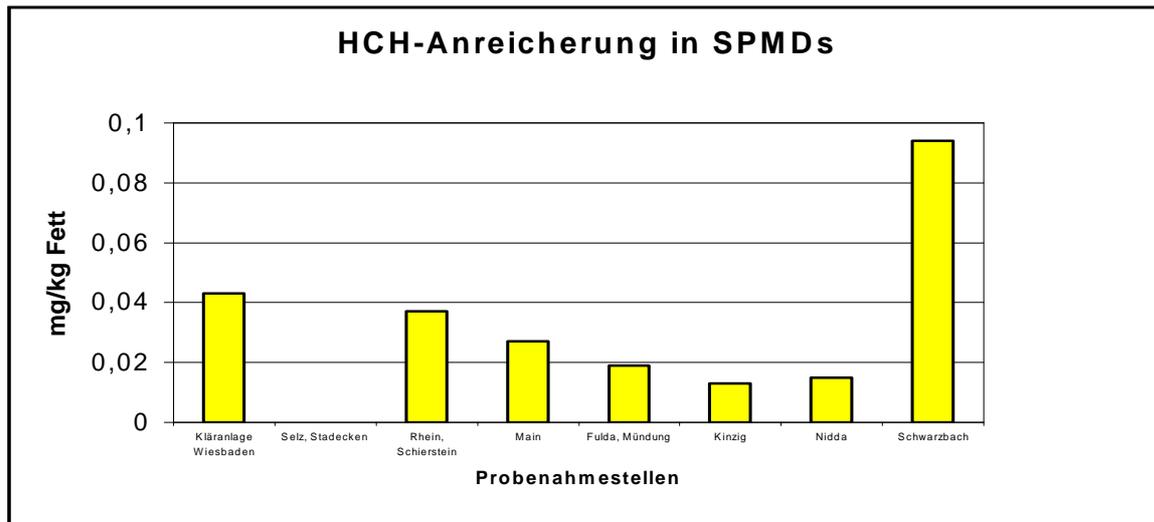


Bild 5.10: HCHs nach SPMD-Anreicherung in ausgewählten hessischen und rheinland-pfälzischen Fließgewässern

Tab. 5.26: Konzentrationen von HCHs in SPMDs ausgelegt in hessischen und rheinland-pfälzischen Fließgewässern, 1999-2000, Angaben in mg/kg Fett

Substanz	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximalwert
α -HCH	0,020	13	0	< BG	< BG	< BG
β -HCH	0,020	13	0	< BG	< BG	< BG
γ -HCH	0,010	13	11	0,017	0,040	0,094
δ -HCH	0,020	13	0	< BG	< BG	< BG
Σ -HCH		13		0,017	0,040	0,094

BG: Bestimmungsgrenze

5.3.2 Bromocyclen

Bromocyclen konnte in den SPMDs aus dem *Schwarzbach*, *Main*/Bischofsheim, der *Nidda* und der rheinland-pfälzischen *Selz* mit bis zu 0,042 mg/kg Fett nachgewiesen werden (Bild 5.11, Tab. 5.27, Tab. C3/Anhang). Auch in den Aalen aus *Main* und *Nidda* war Bromocyclen im Jahr 2000 nachweisbar. Allerdings war Bromocyclen auch in den Aalen aus der *Fulda* zu finden, obwohl dort mittels SPMDs kein Bromocyclen detektiert wurde. Der Ablauf der Kläranlage Wiesbaden wies bei der SPMD-Anreicherung an zwei Beprobungsterminen Konzentrationen von 0,031 bzw. 0,17 mg/kg Fett auf. Dieser große Unterschied ist vermutlich auf eine kurzfristige hohe Spitzenbelastungen (beispielsweise durch die Entsorgung von Restbeständen an Bromocyclen) zurückzuführen. Die SPMD-Konzentrationen stellen Mittelwerte

über die 4-wöchige Expositionszeit dar. Offensichtlich wird Bromocyclen – wie viele anderen Schadstoffe - bevorzugt über den Ablauf von Kläranlagen in die Fließgewässer eingetragen.

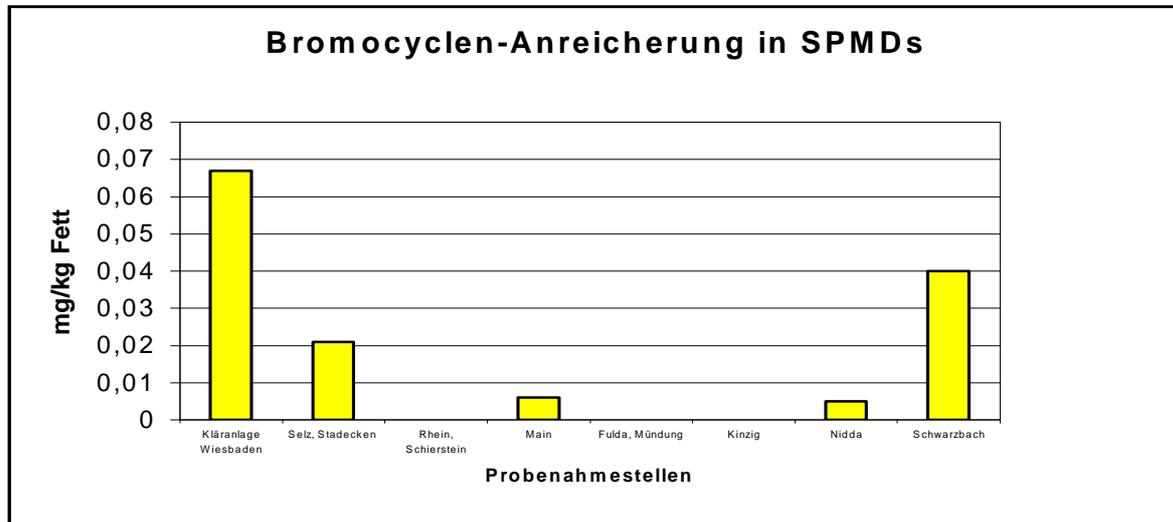


Bild 5.11: Bromocyclen nach SPMD-Anreicherung in ausgewählten hessischen und rheinland-pfälzischen Fließgewässern

Tab. 5.27: Konzentrationen von Bromocyclen und HCB in SPMDs ausgelegt in hessischen und rheinland-pfälzischen Fließgewässern, 1999-2000, Angaben in mg/kg Fett

Substanz	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximalwert
Bromocyclen	0,010	13	4	< BG	0,020	0,042
HCB	0,010	13	8	0,015	0,035	0,039

BG: Bestimmungsgrenze

5.3.3 Chlorierte Benzole (Hexachlorbenzol, Quintocen)

HCB wurde in Fließgewässern nach SPMD-Anreicherung nachgewiesen (Bild 5.12, Tab. 5.27, Tab. C3/Anhang), wobei die Konzentrationen in dem gereinigten Fischöl zumeist äußerst gering ausfielen (0,012-0,039 mg/kg Fett). Im *Rhein* bei Schierstein wurden keine erhöhten HCB-Werte gefunden, obwohl in den Rheinaalen eine signifikant höhere HCB-Konzentration nachweisbar war. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse erscheint die Anreicherung von HCB mittels SPMDs eher ungeeignet zu sein, um die Belastung verschiedener Fließgewässer zu vergleichen. Für die Kläranlage Wiesbaden ergaben die drei Anreicherungszeiten mittels SPMDs sehr unterschiedliche Werte mit einer maximalen

Konzentration von 0,59 mg/kg Fett. Quintocen war - vergleichbar zu den Fischergebnissen - in keinem der untersuchten Fließgewässer nachweisbar.

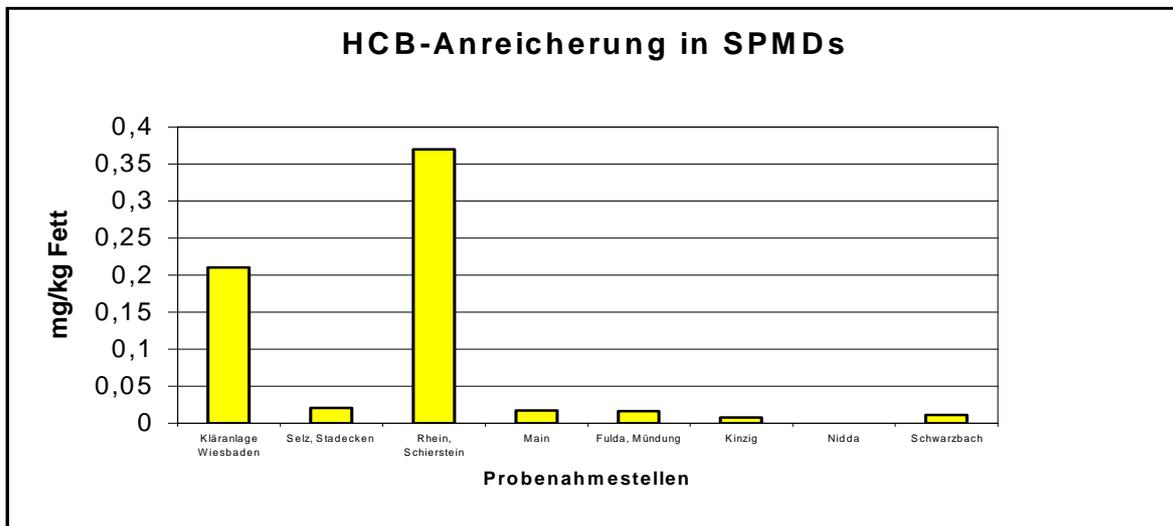


Bild 5.12: HCB nach SPMD-Anreicherung in ausgewählten hessischen und rheinland-pfälzischen Fließgewässern

5.3.4 Cyclodien-Insektizide, Octachlorstyrol, Endosulfan

Cyclodien-Insektizide, Octachlorstyrol und Endosulfan konnten weder in den Fließgewässern noch im Ablauf der Wiesbadener Kläranlage mittels SPMDs nachgewiesen werden (Tab. C3/Anhang). In den Aalen aus dem *Rhein* waren dagegen Octachlorstyrol und in Spuren auch Chlordan detektierbar, sodass die Anreicherung über SPMDs für die vorliegenden geringen Konzentrationen offensichtlich nicht sehr effizient ist.

5.3.5 Polychlorierte Biphenyle (PCBs)

PCBs waren in allen untersuchten Fließgewässern und in dem Ablauf der Kläranlage Wiesbaden nachweisbar (Bild 5.13, Tab. 5.28, Tab. C4/Anhang). Allerdings fielen die Konzentrationen im Vergleich zu den Fischen mehr als um den Faktor 10 geringer aus. Der Medianwert lag bei 0,031 mg/kg Fett und die maximale Konzentration bei 0,19 mg/kg Fett (*Schwarzbach, 2000*). Eine Korrelation zu den Aalbelastungen konnte nicht gezogen werden. Die prozentuale Verteilung der PCB-Kongenere verschob sich signifikant zu Gunsten der geringer chlorierten Kongenere (PCB 101, 52). Die Anreicherung der PCBs, insbesondere der höher chlorierten, über die verwendeten SPMD-Folien erscheint daher ein limitierender Faktor zu sein.

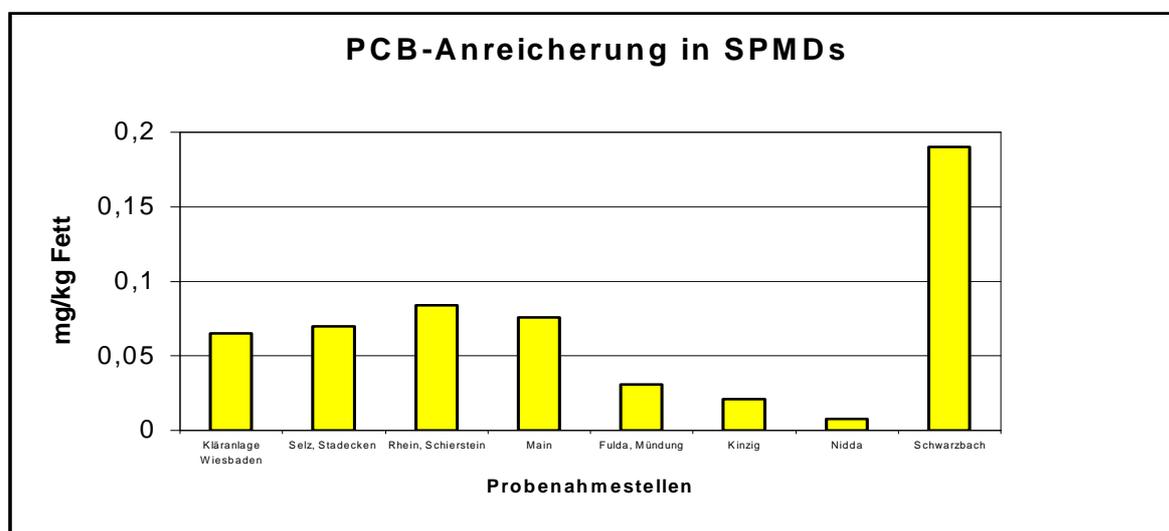


Bild 5.13: Summe PCBs (PCB 28, 52, 101, 153, 138, 180) nach SPMD-Anreicherung in ausgewählten hessischen und rheinland-pfälzischen Fließgewässern

Tab. 5.28: Konzentrationen von PCBs in SPMDs ausgelegt in hessischen und rheinland-pfälzischen Fließgewässern, 1999-2000, Angaben in mg/kg Fett

Substanz	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximalwert
PCB 28	0,0050	13	4	< BG	0,014	0,021
PCB 52	0,0050	13	8	0,0057	0,011	0,021
PCB 101	0,0050	13	12	0,0099	0,024	0,038
PCB 138	0,0050	13	10	0,0096	0,026	0,046
PCB 153	0,0050	13	10	0,011	0,029	0,047
PCB 180	0,0050	13	5	< BG	0,0083	0,014
Σ-PCB		13		0,031	0,10	0,19

BG: Bestimmungsgrenze

5.3.6 Nitro-Moschusduftstoffe

Von den untersuchten Nitro-Moschusduftstoffen war mit einer Ausnahme lediglich Moschus Keton detektierbar, allerdings konnte Moschus Keton in allen Proben nachgewiesen werden (Bild 5.14, Tab. 5.29, Tab. C5/Anhang). Der Medianwert lag bei 0,082 mg/kg Fett und die maximale Konzentration bei 0,70 mg/kg Fett im *Schwarzbach* und bei 0,74 mg/kg Fett im Ablauf der Wiesbadener Kläranlage. Als geringer belastet erwiesen sich *Werra*, *Fulda*, *Kinzig* und *Rhein*, während *Schwarzbach*, *Selz*, *Nidda* und *Main* als höher belastet einzustufen sind. Diese Ergebnisse finden sich zumindest annähernd auch bei den Aalbelastungen der entsprechenden Fließgewässer wieder. Hierbei war zu beobachten, dass vor allem die Größenordnung der Belastungen zwischen Aalen und SPMDs weitgehend identisch ausfielen. Allerdings waren Moschus Xylol und Moschus Ambrette nach SPMD-Anreicherung zumeist nicht nachweisbar, während sie in den Aalen deutlich häufiger identifiziert wurden. Die Kläranlagen scheinen immer noch eine wichtige Eintragsquelle für diese Duftstoffe in die Fließgewässer darzustellen.

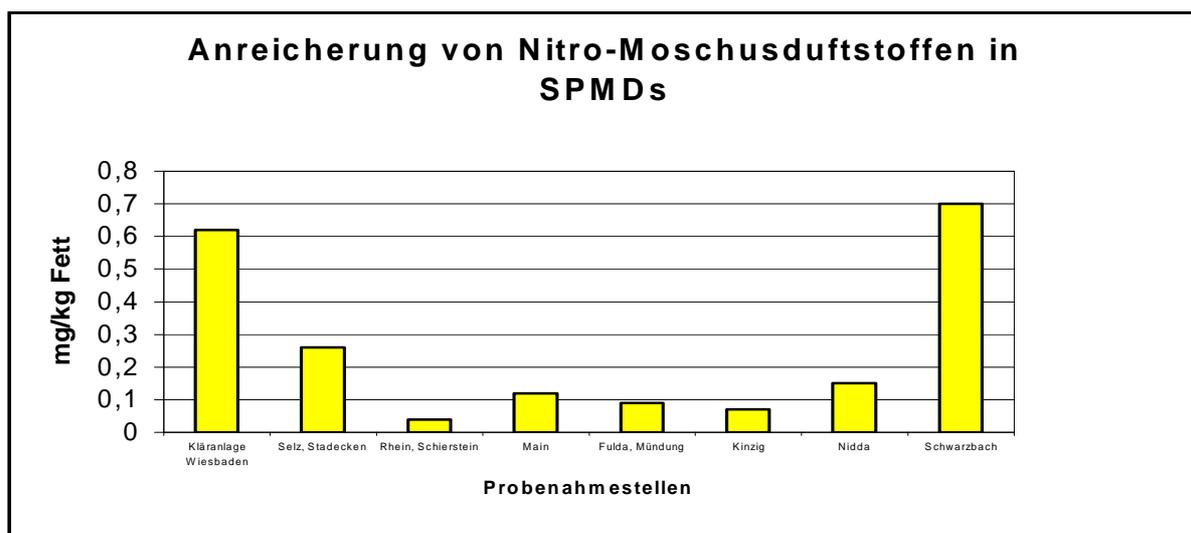


Bild 5.14: Summe Nitro-Moschusduftstoffe (Moschus Xylol, Moschus Keton und Moschus Ambrette) nach SPMD-Anreicherung in ausgewählten hessischen und rheinland-pfälzischen Fließgewässern

Tab. 5.29: Konzentrationen von Nitro-Moschusduftstoffen in SPMDs ausgelegt in hessischen und rheinland-pfälzischen Fließgewässern, 1999-2000, Angaben in mg/kg Fett

Substanz	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximalwert
Moschus Xylol	0,040	13	1	< BG	< BG	< BG
Moschus Ambrette	0,020	13	0	< BG	< BG	< BG
Moschus Keton	0,040	13	11	0,082	0,24	0,70
Moschus Mosken	0,020	13	0	< BG	< BG	< BG
Moschus Tibeten	0,020	13	0	< BG	< BG	< BG
Σ Nitro M.	0,020	13		0,082	0,24	0,70

BG: Bestimmungsgrenze

5.3.7 Polycyclische Moschusduftstoffe

Die polycyclischen Moschusduftstoffe konnten mittels SPMDs sehr effizient angereichert werden, wobei 5 von 6 der untersuchten Verbindungen in allen SPMD-Proben nachweisbar waren (Bild 5.15, Tab. 5.30, Tab. C6/Anhang). Wie in den Fischen dominierten Tonalid und Galaxolid mit Medianwerten von 2,4 bzw. 5,9 mg/kg Fett. Hervorzuheben ist jedoch, dass - im Gegensatz zu den Aalen - neben diesen beiden Verbindungen auch Transeolid, Celestolid und Phantolid ubiquitär nachweisbar waren. Des Weiteren war der Ablauf der Wiesbadener Kläranlage mit bis zu 312 mg/kg Fett mit Abstand am höchsten belastet. Der Eintrag dieser Substanzen erfolgt somit primär über die Kläranlagen. Von den Fließgewässern sind der *Schwarzbach*, die *Selz* und die *Mainmessenstation* am höchsten belastet. Die übrigen Fließgewässer liegen mehr oder weniger in vergleichbarer Größenordnung. Der Medianwert der Summe der polycyclischen Moschusduftstoffen in den Fließgewässern lag bei 9,0 mg/kg Fett.

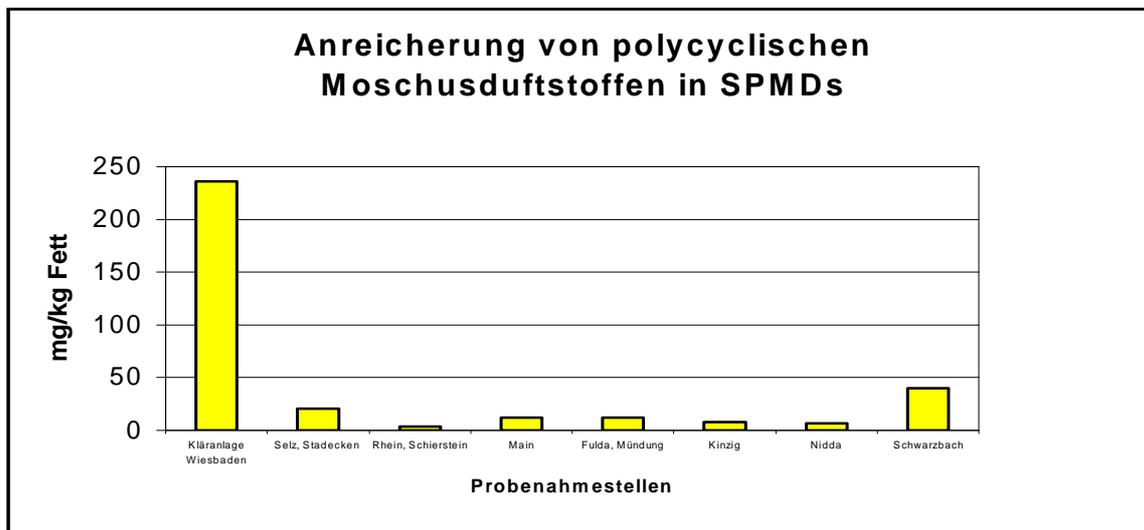


Bild 5.15: Summe polycyclische Moschusduftstoffe (Tonalid, Galaxolid, Transeolid, Phantolid) nach SPMD-Anreicherung in ausgewählten hessischen und rheinland-pfälzischen Fließgewässern

Tab. 5.30: Konzentrationen von polycyclischen Moschusduftstoffen in SPMDs ausgelegt in hessischen und rheinland-pfälzischen Fließgewässern, 1999-2000, Angaben in mg/kg Fett

Substanz	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximalwert
Tonalid	0,040	13	13	2,4	5,4	15
Phantolid	0,040	13	13	0,18	0,47	1,2
Celestolid	0,040	13	13	0,064	0,36	0,48
Transeolid	0,040	13	13	0,25	0,58	1,3
Galaxolid	0,040	13	13	5,9	15	22
Cashmeran	0,040	13	0	< BG	< BG	< BG
Σ Poly M.		13		9,0	21	40

BG: Bestimmungsgrenze

5.3.8 Polybromierte Biphenyle (PBBs) und Polybromierte Diphenylether (PBDE)

PBBs und PBDE waren in den SPMDs weder in den Fließgewässern noch in dem Ablauf der Wiesbadener Kläranlage nachweisbar (Tab. C7/Anhang). In den untersuchten Aalen war dagegen 2,2',4,4'-TBDE detektierbar, allerdings in relativ geringen Konzentrationen. Offensichtliche sind die SPMDs nicht geeignet, um die vorliegenden relativ geringen Konzentrationen an PBBs und PBDE derart anzureichern, dass sie detektierbar werden.

5.3.9 UV-Filtersubstanzen

Von den UV-Filtersubstanzen wurde nach SPMD-Anreicherung vor allem MBC nachgewiesen (Bild 5.16, Tab. 5.31, Tab. C8/Anhang). Der Medianwert lag bei 0,27 mg/kg Fett und die maximale Konzentration wurde im *Schwarzbach* mit 1,8 mg/kg Fett gemessen. Auch die *Selz* zeigte mit 1,0 mg/kg Fett eine überdurchschnittlich hohe MBC-Anreicherung. Ansonsten waren noch in jeweils einer Probe HMS und OMZ detektierbar. Im Ablauf der Wiesbadener Kläranlage wurden für MBC und HMS einmal sogar 12 mg/kg Fett bzw. 2,7 mg/kg Fett ermittelt. Im Gegensatz zu den Aaluntersuchungen waren die UV-Filtersubstanzen nach SPMD-Anreicherung häufiger und in deutlich mehr Fließgewässern nachweisbar. Da die Probenahmeterminale im Frühjahr und im Winter lagen, sind für die Sommermonate noch erheblich höhere Belastungen zu erwarten. Auch für die UV-Filtersubstanzen ist anzunehmen, dass die Abläufe der kommunalen Kläranlagen die Haupteintragswege in die Fließgewässer darstellen.

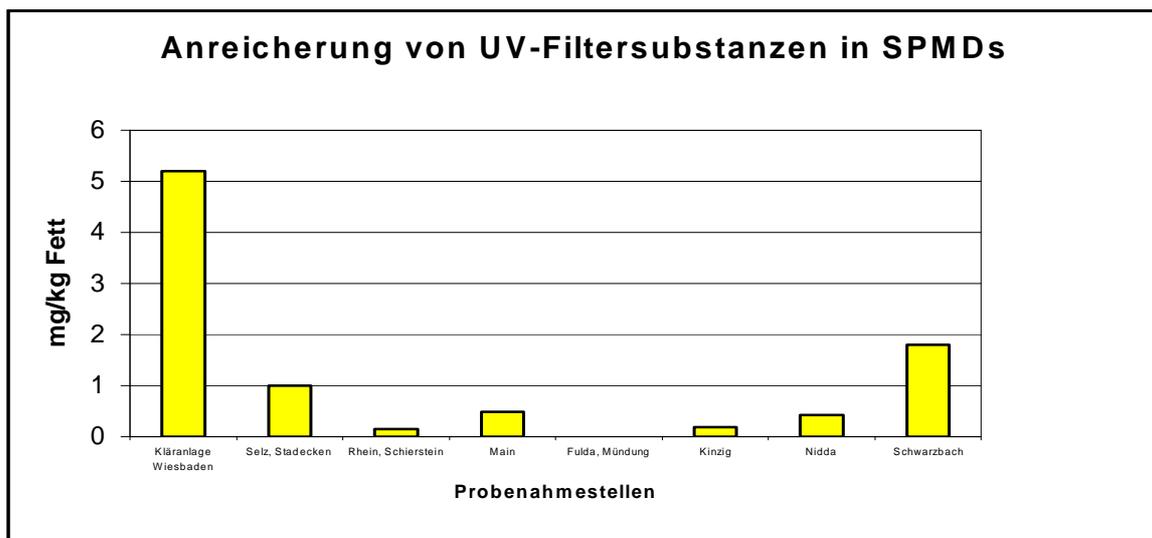


Bild 5.16: Summe UV-Filtersubstanzen (MBC, OMZ, HMS) nach SPMD-Anreicherung in ausgewählten hessischen und rheinland-pfälzischen Fließgewässern

Tab. 5.31: Konzentrationen von UV-Filtersubstanzen in SPMDs ausgelegt in hessischen und rheinland-pfälzischen Fließgewässern, 1999-2000, Angaben in mg/kg Fett

Substanz	BG	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl > BG	Median	90-Perzentil	Maximalwert
HMS	0,010	13	1	< BG	< BG	0,22
MBC	0,010	13	10	0,27	0,82	1,6
DABI	0,010	13	0	< BG	< BG	< BG
OMZ	0,010	13	1	< BG	< BG	0,12
Σ UV-Filters.	0,010	13		0,27	0,82	1,94

BG: Bestimmungsgrenze

6 Literatur

- Auger J., Kunstmann J.M., Czyglik F., Jouannet P. (1995) Decline in sperm quality among fertile men in Paris during the past 20 years. *New England J. of Medicine* 332(5), 281-285.
- Balk F., Ford R.A. (1999a) Environmental risk assessment for the polycyclic musks AHTN and HHCB in the EU - I. Fate and exposure assessment. *Toxicol Lett* 111, 57-79.
- Balk F., Ford R.A. (1999b): Environmental risk assessment for the polycyclic musks, AHTN and HHCB - II. Effect assessment and risk characterisation. *Toxicol Lett* 111, 81-94.
- Ballschmiter K., Zell M. (1980): Examination of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) by glass capillary gas chromatography composition of technical Araclor- and Clophen-PCB mixtures. *Fres. Z. Anal. Chem.* 302, 20-31.
- Bester K., Hühnerfuss H., Lange W., Rimkus G.G., Theobald N. (1998) Results of non-target screening of lipophilic organic pollutants in the German Bight II: Polycyclic musk fragrances. *Water Res* 32, 1857-1863.
- de Boer J., Dao Q.J. (1993) Overview of bromodiphenylether data in aquatic biota and sediments, RIVO Report CO20/93. DLO-Rijksinstituut voor Visserijonderzoek, Netherlands Institute for Fisheries Research, IJmuiden, Netherlands.
- Bromwich P., Cohen J., Stewart I., Walker A. (1994) Decline in sperm counts: an artifact of changed reference range of „normal“? *Br. Med. J.* 309, 19.
- Colborn T., vom Saal F.S., Soto A. (1993) Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environ. Health Persp.* 101, 378-384.
- Collins B.M., McLachlan J.A., Arnold S.F. (1997) The estrogenic and antiestrogenic activities of phytoestrogens with the human receptor expressed in yeast. *Steroids* 62, 365-372.
- Daughton C.G., Ternes T.A. (1999) Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? *Environmental Health Perspectives* 107, 907-938.
- Davies C.L. (1990) Chromatography of β -adrenergic blocking agents. *J. Chromatogr.* 531, 131-180.
- Diepgen T.L., Fartasch M., Schell H. (1989) Photoallergisches Kontaktekzem durch Moschus Ambrette, *Aktuelle Dermatologie* 15 (6), 174-176.
- EG: Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, L 77/10 DE, Verordnung (EG) Nr. 221/2002 der Kommission.
- Erickson M.D.: *Analytical Chemistry of PCB's*, Butterworth Publishers Boston, 1986.
- Eschke H.-D., Dibowski H.-J., Traud J. (1995) Untersuchungen zum Vorkommen polycyclischer Moschusduft-Duftstoffe in verschiedenen Umweltkompartimenten UWSF-Z. *Umweltchem. Ökotox.* 7, 131-135.
- Falbe J. und Regitz M.: *Römpp Chemielexikon*, 9. Auflage Band 4, Thieme Verlag 1991.
- Fooker C., Gühr R., Seel P. (1999) Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe – Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen, 1991-1998. Ergänzender Bericht zu 1997-1998. Wiesbaden, Hessisches Landesamt für Umwelt, S. 40-43.

- Ford R.A (1998) The Human safety of the polycyclic musk AHTN and HHCb in fragrances - a review, *Deutsche Lebensmittelrundschau*, 94 (8).
- Forman D., Moller H. (1994) *Cancer Surv.* 19/20, 323.
- Forth W., Henschler D., Rummel W., Starke K.: *Pharmakologie und Toxikologie*, 6. Auflage, Wissenschaftsverlag Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich, 1992.
- Forth W., Henschler D., Rummel W., Starke K.: *Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie*, Wissenschaftsverlag Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich, 1996.
- Frey H.-H., Janz D.: *Antiepileptic Drugs. Handbook of Experimental Pharmacology*, Vol. 74. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokio, 1985.
- Gattermann R., Hellou J., Hühnerfuss H., Rimkus G., Zitko V. (1999) Polycyclic and Nitro musk fragrances in the environment: A comparison between Canadian and European aquatic biota. *Chemosphere* 38, 3431-3441.
- Geyer H.J., Rimkus G., Scheunert I., Kaune A., Schramm K.-W., Kettrup A., Zeeman M., Muir D.C.G., Hansen L.G., Mackay D. Bioaccumulation and occurrence of endocrine disrupting chemicals (EDCs), persistent organic pollutants (POPs), and other organic compounds in fish and other organisms including humans. In: Book B (Hrsg.): *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 2, Part J: Bioaccumulation. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, 2000.
- Geyer H.J., Rimkus G., Wolf M., Attar A., Steinberg C., Kettrup A. (1994) Synthetische Nitromoschus-Duftstoffe und Bromocyclen - Neue Umweltchemikalien in Fischen und Muscheln bzw. Muttermilch und Humanfett. *UWSF- Z Umweltchem Ökotox* 6, 9-17.
- Golet, E.M., Alfredo, A.C., Giger, W. (2002) Environmental exposure and risk assessment of fluorochinolone antibacterial wastewater and river water of the Glatt valley watershed, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3645-3651.
- Greim H. (1998) Hormonähnlich wirkende Stoffe in der Umwelt. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 46 (1), 63-66.
- Guillette L.J.Jr, Gross T.S., Masson G.R., Matter J.M., Percival H.F. (1994) Development abnormalities of the gonad and abnormal sex hormone concentrations in juvenile alligators from contaminated or control lakes in Florida. *Environ. Health Perspect.* 102, 680-688.
- GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit und Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, Fachinformation „Umwelt und Gesundheit“, Verfasserin Barbara Kohmanns, 1998.
- Hardman J.G., Limbird L.E., Molinoff P.F., Ruddon R.W., Gillman A.G.: *Goodman and Gilman's The Pharmacological Basis of Therapeutics*. MacGraw-Hill Health Professions Divisions, New York, 1996.
- Heberer T., Gramer S., Stan H.J. (1999) Occurrence and distribution of organic contaminants in the aquatic system in Berlin. Part III: Determination of synthetic musks in Berlin surface water applying solid-phase microextraction (SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). *Acta Hydrochim Hydrobiol* 27, 150-156.
- Heinisch E., Wetzel S., Janßen E. (2000) Auswertung der Schadstoffbelastung im hessischen Rhein und Main ermittelt durch Fischbiomonitoring, Schriftenreihe Heft 7 der Hessischen Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Kassel, Hessischen Landesanstalt für Umwelt und Geologie Wiesbaden, ISBN: 3-9806860-1-9.

- Huckins G.E., Manueera G.K., Petty J.D., Mackay D., Lebo J.A. (1993) Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2489-2496.
- Janssen I., Reichart I., Bunke D. (1996) Phytoöstrogene und hormonell wirksame Umweltchemikalien: Vergleichende Bewertung. Öko-Institut.
- Mayr U., Butsch A., Schneider S. (1992) Validation of two in vitro test systems for estrogenic activities with zearalenone, phytoestrogens, and cereal extrats. *Toxicology* 74, 135-149.
- MacDonald, R.W., L.A. Barrie, T.F. Bidleman, M.L. Diamond, D.J. Gregor, R.G. Semkin, W.M.J. Strachan, Y.F. Li, F. Wania, M. Alae, L.B. Alexeeva, S.M. Backus, R. Bailey, J.M. Bewers, C. Gobeil, C.J. Halsall, T. Harner, J.T. Hoff, L.M.M. Jantunen, W.L. Lockhart, D. Mackay, D.C.G. Muir, J. Pudykiewicz, K.J. Reimer, J.N. Smith, G.A. Stern, W.H. Schroeder, R. Wagemann, M.B. Yunker (2000) Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways *Science of the Total Environment*, 254, 93-234.
- Metcalfe T.L., Metcalfe C.D., Bennett E.R., Haffner, G.D. (2000) Distribution of toxic organic contaminants in water and sediments in the Detroit river. *Internat. Assoc. Great Lakes Res.* 26, 55-64.
- Mutschler E.: Arzneimittelwirkungen, Lehrbuch der Pharmakologie und Toxikologie, Textbook of pharmacology and toxicology, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1996.
- Nagtegaal, M., Ternes, T.A., Baumann, W, Nagel, R. (1997) Nachweis von UV-Filtersubstanzen in Wasser und Fischen aus dem Meerfelder Maar in der Eifel. *Z. Umweltchem. Ökotox.* 2, 79-86.
- Nitschke F.R. (2001) Konzeptionelle Entwicklung von Mikrokosmos-Experimenten zur Untersuchung der speziesspezifischen Transformationsprozesse des Quecksilbers mittels Isotopenverhältnisbestimmungen. Dissertation, Universität Mainz.
- OECD (1994) Selected Brominated Flame Retardants. Risk reduction monograph 3, Organisation for Economic Cooperation and Development, Environment Directorate, Paris.
- Oehlmann J., Fioroni P., Stroben E., Markert B. (1996a) Tributyltin (TBT) effects on *Ocinebrina aciculata* (Gastropoda: Muricidae): imposex development, sterilization, sex change and pulation decline. *Sci. Total Environ.* 188, 205-223.
- Oehlmann J., Stroben, E., Schulte-Oehlmann U., Bauer B., Fioroni P., Markert B.(1996b) Tributyltin biomonitoring using prosobranchs as senitel organisms. *Fresenius J. Anal. Chem.* 354, 540-545.
- Olsen G.W., Bodner K.M., Ramlow J.M., Ros C.E., Lipshultz L.I. (1995) Have sperm counts been reduced 50 % in 50 years? A statistical model revisited. *Fertil. Steril.* 63, 887.
- Purdom C.E., Hardiman P.A., Bye V.J., Eno N.C., Tyler C.R., Sumpter J.P. (1994) Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. *Chem. Ecol.* 8, 275-285.
- Rebmann A. et al. (1998) Polycyclische Moschusverbindungen in Fischen und Humanmilch, *Lebensmittelchemie* 52, 51.
- Rimkus G. (1999) Polycyclic musk fragrances in the aquatic environment. *Toxicol Lett* 111, 37-56.

- Rimkus G., Gatermann R., Hühnerfuss H. (1999) Musk xylene and musk ketone amino metabolites in the aquatic environment. *Toxicol Lett* 111, 5-15.
- RHmV 1999: Bekanntmachung der Neufassung der Rückstands-Höchstmengenverordnung vom 21. Oktober 1999, Bundesgesetzblatt I, Seite 2083 ff, zuletzt geändert durch 7. Verordnung zur Änderung der Rückstands-Höchstmengenverordnung vom 13. Januar 2003 (BGBl I 2003, 11).
- Safe S.H. (1995) Environmental and Dietary Estrogens and Human Health. Is There a Problem? *Environ. Health Persp.* 103(4), 346-351.
- Schulte-Oehlmann U., Bettin C., Fioroni P., Oehlmann J., Stroben E. (1995) *Marisa cornuarietis* (Gastropoda, Prosobranchia): A potential TBT bioindicator for freshwater environments. *Ecotoxicology* 4, 372-384.
- Sharpe R.M. (1993) Declining sperm counts in men - is there an endocrine cause? *J. Endocrinology* 136, 357-360.
- Sharpe R.M., Skakkebaek N.E. (1993) Are oestrogens involved in falling sperm counts and disorders of the male reproductive tract? *The Lancet* 341, 1392-1395.
- Schauder S.: Göttinger Liste: Lichtfilterhaltige Hautpflegepräparate in der BRD. Grosse Verlag, Berlin 1990.
- Schauder S. (1991) Lichtfilterhaltige Hautpflegemittel in Deutschland 1991. *Parfümerie und Kosmetik* 72, 720-727.
- Schramm K.W. (2000) Author's reply on the comment from D. Salvito. *Water Res* 34, 2626.
- Schramm K.W., Kaune A., Beck B., Thumm W., Behechti A., Kettrup A., Nickolova P. (1996) Acute toxicities of five nitromusk compounds in *Daphnia*, algae and photoluminescent bacteria. *Water Res* 30, 2247-2250.
- Sellström U., Kierkegaard A., de Witt C., Jansson B. (1998) *Environ Toxicol Chem* 17(6), 1065.
- Simonich S.L., Hites R.A. (1995) *Science* 269, 1851.
- SHmV 1988: Verordnung über Höchstmenge an Schadstoffen in Lebensmitteln (Schadstoff-Höchstmengenverordnung – SHmV) vom 23. März 1988, Bundesgesetzblatt I, Seite 422 ff zuletzt geändert durch 3. Verordnung zur Änderung der Schadstoff-Höchstmengenverordnung vom 17. Februar 2003 (BGBl I 2003, 241).
- Statistisches Bundesamt (1993) Monatlicher Produktionseilbericht - Produktion ausgewählter Körperpflegemittel in Deutschland. Wiesbaden.
- Steffen D., Wunsch H., Kämmereit M., Kuballa J. (2001) Zinnorganische Verbindungen im Bioindikator Fisch. Niedersächs. Landesamt für Ökologie, Schriftenreihe: Oberirdische Gewässer 14/2001.
- Sumpter J.P., Jobling S. (1995) Vitellogenesis as a biomarker for estrogenic contamination of the aquatic environment. *Environ. Health Perspect.* 103, 173-178.
- Tabak H., Bunch R.L. (1970) Steroid hormones as water pollutants. I. Metabolism of natural and synthetic ovulation-inhibiting hormones by microorganisms of activated sludge and primary settled sewage. *Dev. Ind. Microbiol.* 11, 367-376.
- Ternes T.A. (1993) Qualifizierung und Quantifizierung von Fremdstoffen in Wasser und Fischen aus unterschiedlich belasteten Gewässern mittels GC/MS. Dissertation, Universität Mainz.

- Ternes T.A., Stumpf M., Schuppert B., Haberer K. (1998) Determination of acidic drugs and antiseptics in sewage and river water. *Vom Wasser* 90, 295-309.
- Ternes T.A. (1998) Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research* 32, 3245 – 3260.
- Ternes, T.A. (2000) Habilitationsschrift an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz mit dem Titel „Rückstände an Arzneimitteln, Diagnostika und Antiseptika in Abwasser, Flüssen und Grundwasser – eine neue Herausforderung für die Wasserwirtschaft“.
- TGD (1996) Technical Guidance Document in support of the Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and the Commission Regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substances. Part II: Environmental Risk Assessment. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Forschungsbericht 10408509 UBA FB 96-098.
- van de Plassche E.J., Balk F. (1997) Environmental risk assessment of the polycyclic musks AHTN and HHCB according to the EU-TGD. Den Haag, RIVM (= Report No. 601503008).

7 Anhang: Individuelle Messdaten

7.1 Anhang A: Belastung von Aalfilet

Tabelle A1.1: Belastung von Aalen (gefangen 1999) aus hessischen Fließgewässern mit DDT und seiner Metaboliten [Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	Rhein/Erfd- Knobl.aue	Rhein/Erfd- -Yachthf.	Rhein Lampertheim	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Ohm	Dill	Fulda Bad Hersf.
o,p'-DDE	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDE	0,040	0,55	0,37	0,39	0,60	0,41	0,45	0,39	0,49	0,36
o,p'-DDD	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDD	0,040	0,16	0,12	0,12	0,20	0,17	0,084	0,079	0,12	0,13
o,p'-DDT	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDT	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,058	0,14	0,042	n.n.	0,085
Σ-DDT	-	0,71	0,49	0,51	0,80	0,64	0,67	0,51	0,61	0,58

n.n.= nicht nachweisbar

mg/kg Fett	BG	Fulda Hann.Münd.	Haune	Eder	Schwalm	Main Landesgrenze	Main Kostheim	Kinzig	Nidda	Weschnitz
o,p'-DDE	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDE	0,040	0,33	0,54	0,14	0,35	0,81	0,48	0,93	0,39	1,0
o,p'-DDD	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	0,089	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDD	0,040	0,11	0,16	n.n.	0,090	0,29	0,21	0,33	0,28	0,30
o,p'-DDT	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDT	0,040	0,046	0,15	0,083	0,072	n.n.	n.n.	n.n.	0,16	n.n.
Σ-DDT	-	0,49	0,85	0,22	0,60	1,1	0,69	1,3	0,83	1,3

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A1.2: Belastung von Aalen (gefangen 1999) aus hessischen Fließgewässern mit DDT und seiner Metaboliten [Angaben: $\mu\text{g/kg Filet}$]

$\mu\text{g/kg Filet}$	Rhein/Erfd- Knobl.aue	Rhein/Erfd- Yachthf.	Rhein Lampertheim	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Ohm	Dill	Fulda Bad Hersf.
o,p'-DDE	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDE	219	42	52	209	125	108	120	121	68
o,p'-DDD	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDD	62	13	17	69	50	20	24	29	24
o,p'-DDT	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDT	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	18	34	13	n.n.	16
Σ -DDT	281	55	69	278	193	162	157	150	108

n.n.= nicht nachweisbar

$\mu\text{g/kg Filet}$	Fulda Hann.Münd.	Haune	Eder	Schwalm	Main Landesgrenze	Main Kostheim	Kinzig	Nidda	Weschnitz
o,p'-DDE	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDE	63	196	37	116	167	124	243	103	249
o,p'-DDD	n.n.	n.n.	n.n.	29	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDD	21	60	n.n.	30	60	54	86	74	76
o,p'-DDT	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDT	9	54	n.n.	24	n.n.	n.n.	n.n.	42	n.n.
Σ -DDT	93	310	37	199	227	178	329	219	325

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A1.3: Belastung von Aalen (gefangen 2000) aus hessischen Fließgewässern mit DDT und seiner Metaboliten [Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	Rhein/Erfd- Mistweg	Rhein Lampertheim	Rhein LG Nord	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Dill	Fulda Bad Hersf.	Fulda Hann.Münd.
o,p'-DDE	0,010	0,014	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDE	0,010	0,35	0,27	0,32	0,40	0,65	0,37	0,18	0,36	0,20
o,p'-DDD	0,010	0,044	n.n.	n.n.	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDD	0,010	0,15	0,069	0,058	0,068	0,25	0,13	0,049	0,11	0,049
o,p'-DDT	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDT	0,010	0,059	n.n.	0,025	0,071	n.n.	0,039	n.n.	0,015	n.n.
Σ-DDT	-	0,62	0,34	0,42	0,56	0,90	0,54	0,23	0,48	0,25

n.n.= nicht nachweisbar

mg/kg Fett	BG	Haune	Eder	Schwalm	Werra	Main Landesgrenze	Kinzig	Nidda	Weschnitz	Rodau	Gersprenz
o,p'-DDE	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDE	0,010	0,30	0,37	0,27	0,30	0,48	0,18	0,60	0,13	0,27	0,49
o,p'-DDD	0,010	n.n.	n.n.	0,069	n.n.	0,017	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDD	0,010	0,077	0,92	0,044	0,27	0,11	0,035	0,21	0,044	0,089	0,12
o,p'-DDT	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDT	0,010	0,12	n.n.	n.n.	0,43	0,063	0,013	0,050	0,013	0,023	0,067
Σ-DDT	-	0,50	0,46	0,38	1,0	0,67	0,23	0,86	0,19	0,38	0,67

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A1.4: Belastung von Aalen (gefangen 2000) aus hessischen Fließgewässern mit DDT und seiner Metaboliten [Angaben: $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet]

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	Rhein/Erfd- Mistweg	Rhein Lampertheim	Rhein LG Nord	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Dill	Fulda Bad Hersf.	Fulda Hann.Münd.
o,p'-DDE	4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDE	88	44	62	150	112	89	66	119	53
o,p'-DDD	11	n.n.	n.n.	7	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDD	38	11	11	25	44	32	18	36	13
o,p'-DDT	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDT	15	n.n.	5	27	n.n.	9	n.n.	5	n.n.
Σ -DDT	157	56	77	209	156	130	84	160	66

n.n.= nicht nachweisbar

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	Haune	Eder	Schwalm	Werra	Main Landesgrenze	Kinzig	Nidda	Weschnitz	Rodau	Gersprenz
o,p'-DDE	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDE	109	102	64	83	113	50	136	39	55	124
o,p'-DDD	n.n.	n.n.	16	n.n.	4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDD	28	25	10	73	25	10	47	14	18	30
o,p'-DDT	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDT	43	n.n.	n.n.	118	15	4	11	4	5	17
Σ -DDT	246	127	90	274	156	64	195	57	78	171

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A2.1: Belastung von Aalen (gefangen 1999) aus hessischen Fließgewässern mit HCH [Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	Rhein/Erfd- Knobl.aue	Rhein/Erfd- Yachthf.	Rhein Lampertheim	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Ohm	Dill	Fulda Bad Hersf.
α -HCH	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
β -HCH	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
γ -HCH	0,040	0,063	0,085	0,065	n.b.	0,055	0,074	0,19	0,21	0,084
δ -HCH	0,10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ -HCH	-	0,063	0,085	0,065	-	0,055	0,074	0,19	0,21	0,084

n.n.= nicht nachweisbar; n.b.= nicht bestimmbar

mg/kg Fett	BG	Fulda Hann.Münd.	Haune	Eder	Schwalm	Main Landesgrenze	Main Kostheim	Kinzig	Nidda	Weschnitz
α -HCH	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,057
β -HCH	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
γ -HCH	0,040	0,060	0,20	0,087	0,10	n.n.	0,068	0,22	0,23	0,36
δ -HCH	0,10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ -HCH	-	0,060	0,20	0,087	0,10	-	0,068	0,22	0,23	0,42

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A2.2: Belastung von Aalen (gefangen 1999) aus hessischen Fließgewässern mit HCH [Angaben: $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet]

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	Rhein/Erfd- Knobl.aue	Rhein/Erfd- Yachthf.	Rhein Lampertheim	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Ohm	Dill	Fulda Bad Hersf.
α -HCH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
β -HCH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
γ -HCH	25	10	9	n.b.	17	18	58	51	16
δ -HCH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ -HCH	25	10	9	-	17	18	58	51	16

n.n.= nicht nachweisbar; n.b.= nicht bestimmbar

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	Fulda Hann.Münd.	Haune	Eder	Schwalm	Main Landesgrenze	Main Kostheim	Kinzig	Nidda	Weschnitz
α -HCH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	14
β -HCH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
γ -HCH	11	74	23	33	n.n.	18	58	62	91
δ -HCH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ -HCH	11	74	23	33	-	18	58	62	105

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A2.3: Belastung von Aalen (gefangen 2000) aus hessischen Fließgewässern mit HCH [Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	Rhein/Erfd- Mistweg	Rhein Lampertheim	Rhein LG Nord	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Dill	Fulda Bad Hersf.	Fulda Hann.Münd.
α -HCH	0,020	0,039	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
β -HCH	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
γ -HCH	0,020	0,087	0,082	0,061	0,060	0,076	0,056	0,069	0,12	0,030
δ -HCH	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ -HCH	-	0,13	0,082	0,061	0,060	0,076	0,056	0,069	0,12	0,030

n.n.= nicht nachweisbar

mg/kg Fett	BG	Haune	Eder	Schwalm	Werra	Main Landesgrenze	Kinzig	Nidda	Weschnitz	Rodau	Gersprenz
α -HCH	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,026	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
β -HCH	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
γ -HCH	0,020	0,027	0,053	0,085	0,030	0,12	n.n.	0,18	0,064	0,24	0,15
δ -HCH	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ -HCH	-	0,027	0,053	0,085	0,030	0,15	-	0,18	0,064	0,24	0,15

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A2.4: Belastung von Aalen (gefangen 2000) aus hessischen Fließgewässern mit HCH [Angaben: $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet]

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	Rhein/Erfd- Mistweg	Rhein Lampertheim	Rhein LG Nord	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Dill	Fulda Bad Hersf.	Fulda Hann.Münd.
α -HCH	10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
β -HCH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
γ -HCH	22	13	12	22	13	13	25	40	8
δ -HCH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ -HCH	32	13	12	22	13	13	25	40	8

n.n.= nicht nachweisbar

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	Haune	Eder	Schwalm	Werra	Main Landesgrenze	Kinzig	Nidda	Weschnitz	Rodau	Gersprenz
α -HCH	n.n.	2	n.n.	n.n.	26	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
β -HCH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
γ -HCH	10	15	20	30	123	n.n.	178	64	239	151
δ -HCH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ -HCH	10	17	20	30	149	-	178	64	239	151

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A3.1: Belastung von Aalen (gefangen 1999) aus hessischen Fließgewässern mit weiteren Insektiziden, Fungiziden und Akariziden
[Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	Rhein/Erfd -Knobl.aue	Rhein/Erfd -Yachthf.	Rhein Lampertheim	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Ohm	Dill	Fulda Bad Hersf.
Bromocyclen	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	0,090	0,056	0,13	n.n.	n.n.	n.n.
HCB	0,040	0,79*	3,1*	0,14	0,13	0,25	0,31	0,50	0,24	0,20
Quintocen	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Heptachlor	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Heptachlorepoxyd	0,10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dicofol	0,10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Aldrin	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Isodrin	0,10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dieldrin	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Endrin	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Octachlorstyrol	0,040	0,060	0,094	0,17	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Oxychlordan	0,10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
cis-Chlordan	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
trans-Chlordan	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
α -Endosulfan	0,10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
β -Endosulfan	0,10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Methoxychlor	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.= nicht nachweisbar; * über Grenzwert von 0,5 mg/kg Fett

Tabelle A3.1: Fortsetzung [Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	Fulda Hann.Münd.	Haune	Eder	Schwalm	Main Landesgrenze	Main Kostheim	Kinzig	Nidda	Weschnitz
Bromocyclen	0,040	n.n.	0,044	n.n.	n.n.	n.n.	0,070	n.n.	0,040	n.n.
HCB	0,040	0,27	0,39	n.b.	0,34	0,13	0,19	0,20	0,25	0,32
Quintocen	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Heptachlor	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Heptachlorepoxyd	0,10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dicofol	0,10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Aldrin	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Isodrin	0,10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dieldrin	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Endrin	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Octachlorstyrol	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Oxychlordan	0,10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
cis-Chlordan	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
trans-Chlordan	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
α -Endosulfan	0,10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
β -Endosulfan	0,10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Methoxychlor	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.= nicht nachweisbar; n.b.= nicht bestimmbar

Tabelle A3.2: Belastung von Aalen (gefangen 1999) aus hessischen Fließgewässern mit weiteren Insektiziden, Fungiziden und Akariziden
[Angaben: $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet]

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	Rhein/Erfd- Knobl.aue	Rhein/Erfd- Yachthf.	Rhein Lampertheim	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Ohm	Dill	Fulda Bad Hersf.
Bromocyclen	n.n.	n.n.	n.n.	32*	17*	32*	n.n.	n.n.	n.n.
HCB	318	355	20	44	76	75	154	58	38
Quintocen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Heptachlor	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Heptachlorepoxyd	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dicofol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Aldrin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Isodrin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dieldrin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Endrin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Octachlorstyrol	24	11	23	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Oxychlordan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
cis-Chlordan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
trans-Chlordan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
α -Endosulfan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
β -Endosulfan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Methoxychlor	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.= nicht nachweisbar; * über Grenzwert von 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet

Tabelle A3.2: Fortsetzung [Angaben: $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet]

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	Fulda Hann.Münd.	Haune	Eder	Schwalm	Main Landesgrenze	Main Kostheim	Kinzig	Nidda	Weschnitz
Bromocyclen	n.n.	16*	n.n.	n.n.	n.n.	18*	n.n.	11*	n.n.
HCB	51	143	n.b.	112	27	48	52	66	81
Quintocen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Heptachlor	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Heptachlorepoxyd	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dicofol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Aldrin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Isodrin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Diieldrin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Endrin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Octachlorstyrol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Oxychlordan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
cis-Chlordan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
trans-Chlordan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
α -Endosulfan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
β -Endosulfan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Methoxychlor	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.= nicht nachweisbar; n.b.= nicht bestimmbar; * über Grenzwert von 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet

Tabelle A3.3: Belastung von Aalen (gefangen 2000) aus hessischen Fließgewässern mit Insektiziden, Fungiziden und Akariziden
[Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	Rhein/Erfd -Mistweg	Rhein Lampertheim	Rhein LG Nord	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Dill	Fulda Bad Hersf.	Fulda Hann.Münd.
Bromocyclen	0,020	0,021	n.n.	n.n.	0,030	0,054	0,027	0,021	0,063	0,022
HCB	0,010	0,86*	0,36	0,72*	0,16	0,17	0,053	0,057	0,17	0,10
Quintocen	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Heptachlor	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Heptachlorepoxyd	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dicofol	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Aldrin	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Isodrin	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dieldrin	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Endrin	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Octachlorstyrol	0,010	0,13	0,015	0,054	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Oxychlordan	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
cis-Chlordan	0,010	0,012	n.n.	0,010	0,021	0,023	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
trans-Chlordan	0,010	0,014	n.n.	0,011	0,025	0,028	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
α -Endosulfan	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
β -Endosulfan	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Methoxychlor	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.= nicht nachweisbar; * über Grenzwert von 0,5 mg/kg Fett

Tabelle A3.3: Fortsetzung [Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	Haune	Eder	Schwalm	Werra	Main Landesgrenze	Kinzig	Nidda	Weschnitz	Rodau	Gersprenz
Bromocyclen	0,020	0,026	0,023	0,020	0,024	0,038	n.n.	0,052	0,026	0,036	0,048
HCB	0,010	0,056	0,056	0,39	0,068	0,17	0,037	0,18	0,050	0,17	0,12
Quintocen	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Heptachlor	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Heptachlorepoxyd	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dicofol	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Aldrin	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Isodrin	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,051	n.n.	n.n.
Diieldrin	0,010	n.n.	0,060	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,018	n.n.	n.n.
Endrin	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Octachlorstyrol	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Oxychlordan	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,020	n.n.	n.n.
cis-Chlordan	0,010	n.n.	n.n.	0,023	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,015	0,013
trans-Chlordan	0,010	n.n.	0,010	0,027	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,016	0,013
α -Endosulfan	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
β -Endosulfan	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Methoxychlor	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A3.4: Belastung von Aalen (gefangen 2000) aus hessischen Fließgewässern mit Insektiziden, Fungiziden und Akariziden
[Angaben: $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet]

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	Rhein/Erfd -Mistweg	Rhein Lampertheim	Rhein LG Nord	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Dill	Fulda Bad Hersf.	Fulda Hann.Münd.
Bromocyclen	5	n.n.	n.n.	11*	9	7	7	21*	6
HCB	219	59	138	60	30	13	20	58	28
Quintocen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Heptachlor	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Heptachlorepoxyd	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dicofol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Aldrin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Isodrin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dieldrin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Endrin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Octachlorstyrol	34	3	10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Oxychlordan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
cis-Chlordan	3	n.n.	2	8	4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
trans-Chlordan	4	n.n.	2	9	5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
α -Endosulfan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
β -Endosulfan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Methoxychlor	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.= nicht nachweisbar; * über Grenzwert von 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet

Tabelle A3.4: Fortsetzung [Angaben: $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet]

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	Haune	Eder	Schwalm	Werra	Main Landesgrenze	Kinzig	Nidda	Weschnitz	Rodau	Gersprenz
Bromocyclen	9	6	5	7	9	n.n.	12*	8	7	12*
HCB	20	15	93	19	41	11	42	15	36	30
Quintocen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Heptachlor	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Heptachlorepoxyd	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dicofol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Aldrin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Isodrin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	16	n.n.	n.n.
Diendrin	n.n.	16	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	8	n.n.	n.n.
Endrin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Octachlorstyrol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Oxychlordan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	6	n.n.	n.n.
cis-Chlordan	n.n.	n.n.	5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	3	3
trans-Chlordan	n.n.	n.n.	6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	3	3
α -Endosulfan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
β -Endosulfan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Methoxychlor	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.= nicht nachweisbar; * über Grenzwert von 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet

Tabelle A4.1: Belastung von Aalen (gefangen 1999) aus hessischen Fließgewässern mit PCB [Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	Rhein/Erfd- Knobl.aue	Rhein/Erfd- Yachthf.	Rhein Lampertheim	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Ohm	Dill	Fulda Bad Hersf.
PCB 28	0,020	0,051	0,11	0,039	0,035	0,036	0,055	0,10	0,081	0,033
PCB 52	0,020	0,083	0,15	0,066	0,17	0,10	0,19	0,29	0,33	0,11
PCB 101	0,020	0,37	0,15	0,17	0,38	0,18	0,25	0,35	0,72	0,11
PCB 138	0,020	1,1	0,53	0,54	1,9	0,76	2,0	1,1	1,8	1,4
PCB 153	0,020	1,2	0,55	0,52	1,8	0,70	2,3	1,2	1,5	1,3
PCB 180	0,020	0,62	0,28	0,15	1,1	0,31	0,83	0,46	0,51	0,65
Σ-PCB	-	3,4	1,8	1,5	5,5	2,1	5,6	3,5	4,9	3,6

n.n.= nicht nachweisbar

mg/kg Fett	BG	Fulda Hann.Münd.	Haune	Eder	Schwalm	Main Landesgrenze	Main Kostheim	Kinzig	Nidda	Weschnitz
PCB 28	0,020	0,039	n.n.	0,061	n.n.	n.n.	0,11	n.b.	n.n.	0,070
PCB 52	0,020	0,21	0,15	0,086	0,075	0,11	0,19	0,22	0,17	0,26
PCB 101	0,020	0,24	0,17	0,058	0,12	0,39	0,47	0,33	0,18	0,61
PCB 138	0,020	1,8	1,7	0,54	0,96	1,6	1,9	0,72	1,7	2,2
PCB 153	0,020	1,8	1,6	0,60	0,94	1,4	1,5	0,62	1,4	1,8
PCB 180	0,020	0,76	1,0	0,24	0,40	1,0	0,48	0,39	0,51	0,10
Σ-PCB	-	4,9	4,5	1,6	2,5	4,5	4,7	2,3	3,9	5,1

n.n.= nicht nachweisbar; n.b.= nicht bestimmbar

Tabelle A4.2: Belastung von Aalen (gefangen 1999) aus hessischen Fließgewässern mit PCB [Angaben: $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet]

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	Rhein/Erfd- Knobl.aue	Rhein/Erfd- Yachthf.	Rhein Lampertheim	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Ohm	Dill	Fulda Bad Hersf.
PCB 28	21	12	5	12	11	13	31	20	6
PCB 52	33	18	9	60	31	44	88	82	20
PCB 101	147	17	23	132	54	59	106	177	22
PCB 138	437*	61	73	675*	230	485*	326*	432*	273
PCB 153	471*	63	70	643*	212	538*	370*	368*	247
PCB 180	246*	32	21	401*	95	198	141	126	124
Σ -PCB	1356	203	202	1924	633	1338	1063	1205	691

n.n.= nicht nachweisbar; * Grenzwertüberschreitungen: PCB 138,153 : 300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet; PCB 180 : 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	Fulda Hann.Münd.	Haune	Eder	Schwalm	Main Landesgrenze	Main Kostheim	Kinzig	Nidda	Weschnitz
PCB 28	7	n.n.	17	n.n.	n.n.	29	n.b.	7	17
PCB 52	40	54	23	25	23	49	58	46	66
PCB 101	45	63	16	38	80	122	87	47	152
PCB 138	350*	599*	145	317*	329*	481*	189	444*	547*
PCB 153	346*	585*	161	311*	283	400*	162	366*	457*
PCB 180	145	349*	66	131	213*	125	104	135	26
Σ -PCB	934	1650	428	822	929	1207	600	1045	1266

n.n.= nicht nachweisbar; n.b.= nicht bestimmbar; * Grenzwertüberschreitungen: PCB 138,153 : 300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet; PCB 180 : 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet

Tabelle A4.3: Belastung von Aalen (gefangen 2000) aus hessischen Fließgewässern mit PCB [Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	Rhein/Erfd- Mistweg	Rhein Lampertheim	Rhein LG Nord	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Dill	Fulda Bad Hersf.	Fulda Hann.Münd.
PCB 28	0,010	0,069	0,027	0,062	0,048	0,039	0,021	0,026	0,026	0,019
PCB 52	0,010	0,19	0,048	0,15	0,14	0,15	0,068	0,17	0,088	0,076
PCB 101	0,010	0,27	0,14	0,18	0,23	0,24	0,22	0,20	0,16	0,15
PCB 138	0,010	0,84	0,61	0,23	1,0	1,5	1,5	1,2	0,56	0,75
PCB 153	0,010	1,2	0,50	0,31	1,1	1,3	1,2	1,0	0,54	0,66
PCB 180	0,010	0,34	0,19	0,039	0,28	0,56	0,75	0,49	0,16	0,32
Σ-PCB	-	2,9	1,5	0,97	2,8	3,8	3,8	3,1	1,5	2,0

n.n.= nicht nachweisbar

mg/kg Fett	BG	Haune	Eder	Schwalm	Werra	Main Landesgrenze	Kinzig	Nidda	Weschnitz	Rodau	Gersprenz
PCB 28	0,010	0,01	0,047	0,023	0,020	0,041	n.n.	0,052	0,021	0,040	0,031
PCB 52	0,010	0,029	0,096	0,075	0,054	0,13	0,018	0,17	0,048	0,11	0,086
PCB 101	0,010	0,087	0,21	0,11	0,076	0,13	0,063	0,37	0,14	0,16	0,17
PCB 138	0,010	1,4	0,87	0,31	0,57	1,2	0,45	1,3	0,49	0,85	0,85
PCB 153	0,010	1,2	0,91	0,33	0,45	1,1	0,45	1,2	0,42	0,74	0,83
PCB 180	0,010	1,0	0,29	0,035	0,25	0,63	0,21	0,39	n.b.	0,24	0,35
Σ-PCB	-	3,8	2,4	0,88	1,4	3,2	1,2	3,5	1,1	2,1	2,3

n.n.= nicht nachweisbar, n.b.= nicht bestimmbar

Tabelle A4.4: Belastung von Aalen (gefangen 2000) aus hessischen Fließgewässern mit PCB [Angaben: $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet]

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	Rhein/Erfd- Mistweg	Rhein Lampertheim	Rhein LG Nord	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Dill	Fulda Bad Hersf.	Fulda Hann.Münd.
PCB 28	18	4	12	18	7	5	9	9	5
PCB 52	47	8	29	52	26	17	59	30	20
PCB 101	69	22	34	86	41	54	72	54	39
PCB 138	214	100	43	387*	257	355*	441*	189	201
PCB 153	302*	82	59	412*	230	302*	359*	183	176
PCB 180	87	31	7	104	97	182	173	54	85
Σ -PCB	738	247	184	1059	658	916	1114	519	521

n.n.= nicht nachweisbar; * Grenzwertüberschreitungen: PCB 138,153 : 300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet; PCB 180 : 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	Haune	Eder	Schwalm	Werra	Main Landesgrenze	Kinzig	Nidda	Weschnitz	Rodau	Gersprenz
PCB 28	3	13	6	6	10	n.n.	12	6	8	8
PCB 52	11	26	18	15	31	5	40	15	22	22
PCB 101	31	57	26	21	31	18	84	41	33	44
PCB 138	500*	239	73	158	281	129	300	149	175	217
PCB 153	441*	249	79	123	260	128	281	127	152	211
PCB 180	371*	81	8	70	148	61	90	n.b.	49	88
Σ -PCB	1354	666	210	391	760	335	806	339	439	591

n.n.= nicht nachweisbar, n.b.= nicht bestimmbar; * Grenzwertüberschreitungen: PCB 138,153 : 300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet; PCB 180 : 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet

Tabelle A5.1: Belastung von Aalen (gefangen 1999) aus hessischen Fließgewässern mit Nitro-Moschusduftstoffen [Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	Rhein/Erfd- Knobl.aue	Rhein/Erfd- Yachthf.	Rhein Lampertheim	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Ohm	Dill	Fulda Bad Hersf.
M. Xylol	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,058	n.n.	n.n.	0,094	0,048
M. Keton	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,072	0,11	0,056	0,13	n.n.
M. Ambrette	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
M. Mosken	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
M. Tibeten	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ-NitroM	-	-	-	-	-	0,13	0,11	0,056	0,22	0,048

n.n.= nicht nachweisbar

mg/kg Fett	BG	Fulda Hann.Münd.	Haune	Eder	Schwalm	Main Landesgrenze	Main Kostheim	Kinzig	Nidda	Weschnitz
M. Xylol	0,040	n.n.	0,096	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,12
M. Keton	0,040	n.b.	0,080	n.n.	0,086	n.n.	0,064	0,14	0,17	0,54
M. Ambrette	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
M. Mosken	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
M. Tibeten	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ-NitroM	-	-	0,18	-	0,086	-	0,064	0,14	0,17	0,66

n.n.= nicht nachweisbar; n.b.= nicht bestimmbar

Tabelle A5.2: Belastung von Aalen (gefangen 1999) aus hessischen Fließgewässern mit Nitro-Moschusduftstoffen [Angaben: $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet]

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	Rhein/Erfd- Knobl.aue	Rhein/Erfd- Yachthf.	Rhein Lampertheim	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Ohm	Dill	Fulda Bad Hersf.
M. Xylol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	18	n.n.	n.n.	23	9
M. Keton	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	22	26	17	31	n.n.
M. Ambrette	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
M. Mosken	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
M. Tibeten	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ -NitroM	-	-	-	-	40	26	17	54	9

n.n.= nicht nachweisbar

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	Fulda Hann.Münd.	Haune	Eder	Schwalm	Main Landesgrenze	Main Kostheim	Kinzig	Nidda	Weschnitz
M. Xylol	n.n.	35	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	31
M. Keton	n.b.	29	n.n.	28	n.n.	n.n.	37	46	135
M. Ambrette	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
M. Mosken	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
M. Tibeten	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ -NitroM	-	64	-	28	-	-	37	46	166

n.n.= nicht nachweisbar; n.b.= nicht bestimmbar

Tabelle A5.3: Belastung von Aalen (gefangen 2000) aus hessischen Fließgewässern mit Nitro-Moschusduftstoffen [Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	Rhein/Erfd- Mistweg	Rhein Lampertheim	Rhein LG Nord	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Dill	Fulda Bad Hersf.	Fulda Hann.Münd.
M. Xylol	0,020	0,030	n.n.	0,033	0,029	0,073	0,025	0,037	0,11	n.n.
M. Keton	0,020	n.n.	n.n.	0,022	0,027	0,047	0,020	0,035	0,097	n.n.
M. Ambrette	0,020	n.n.	0,022	0,025	n.n.	0,034	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
M. Mosken	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,027	n.n.
M. Tибeten	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ-NitroM	-	0,030	0,022	0,080	0,056	0,15	0,045	0,072	0,23	-

n.n.= nicht nachweisbar

mg/kg Fett	BG	Haune	Eder	Schwalm	Werra	Main Landesgrenze	Kinzig	Nidda	Weschnitz	Rodau	Gersprenz
M. Xylol	0,020	0,060	n.n.	0,051	0,024	0,10	n.n.	0,10	0,042	0,13	0,11
M. Keton	0,020	0,038	n.n.	0,020	n.n.	0,17	n.n.	0,25	0,084	0,40	0,13
M. Ambrette	0,020	n.n.	0,027	n.n.	n.n.	0,032	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
M. Mosken	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
M. Tибeten	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ-NitroM	-	0,098	0,027	0,071	0,024	0,30	-	0,35	0,13	0,53	0,24

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A5.4: Belastung von Aalen (gefangen 2000) aus hessischen Fließgewässern mit Nitro-Moschusduftstoffen [Angaben: $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet]

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	Rhein/Erfd- Mistweg	Rhein Lampertheim	Rhein LG Nord	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Dill	Fulda Bad Hersf.	Fulda Hann.Münd.
M. Xylol	8	n.n.	6	11	13	6	13	36	n.n.
M. Keton	n.n.	n.n.	4	10	8	5	12	33	n.n.
M. Ambrette	n.n.	4	5	n.n.	6	4	n.n.	n.n.	n.n.
M. Mosken	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	9	n.n.
M. Tibeten	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ -NitroM	8	4	15	21	27	15	25	78	n.n.

n.n.= nicht nachweisbar

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	Haune	Eder	Schwalm	Werra	Main Landesgrenze	Kinzig	Nidda	Weschnitz	Rodau	Gersprenz
M. Xylol	22	n.n.	12	7	24	n.n.	24	13	26	27
M. Keton	14	n.n.	5	n.n.	40	n.n.	57	26	81	34
M. Ambrette	n.n.	7	n.n.	n.n.	7	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
M. Mosken	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
M. Tibeten	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ -NitroM	36	7	17	7	71	n.n.	81	39	107	61

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A6.1: Belastung von Aalen (gefangen 1999) aus hessischen Fließgewässern mit polycyclischen Moschusduftstoffen [Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	Rhein/Erfd- Knobl.aue	Rhein/Erfd- Yachthf.	Rhein Lampertheim	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Ohm	Dill	Fulda Bad Hersf.
Tonalid	0,040	0,12	0,064	0,14	0,55	0,23	1,1	0,19	0,22	0,22
Galaxolid	0,040	0,12	0,09	0,22	1,4	0,25	2,6	0,27	0,32	0,50
Cashmeran	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Transeolid	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Celestolid	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phantolid	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ-PolyM	-	0,24	0,15	0,36	2,0	0,48	3,7	0,46	0,54	0,72

n.n.= nicht nachweisbar

mg/kg Fett	BG	Fulda Hann.Münd.	Haune	Eder	Schwalm	Main Landesgrenze	Main Kostheim	Kinzig	Nidda	Weschnitz
Tonalid	0,040	0,26	0,31	0,12	1,2	0,18	0,60	0,97	0,65	1,7
Galaxolid	0,040	0,42	n.b.	0,24	0,21	0,24	0,80	2,0	1,3	3,1
Cashmeran	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Transeolid	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,50
Celestolid	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phantolid	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,060	n.n.
Σ-PolyM	-	0,68	0,31	0,36	1,4	0,42	1,4	3,0	2,0	5,3

n.n.= nicht nachweisbar; n.b.= nicht bestimmbar

Tabelle A6.2: Belastung von Aalen (gefangen 1999) aus hessischen Fließgewässern mit polycyclischen Moschusduftstoffen [Angaben: $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet]

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	Rhein/Erfd- Knobl.aue	Rhein/Erfd- Yachthf.	Rhein Lampertheim	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Ohm	Dill	Fulda Bad Hersf.
Tonalid	47	7	20	194	71	273	59	53	42
Galaxolid	48	10	29	477	77	614	84	79	95
Cashmeran	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Transeolid	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Celestolid	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phantolid	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ -PolyM	95	17	49	671	148	887	143	132	137

n.n.= nicht nachweisbar

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	Fulda Hann.Münd.	Haune	Eder	Schwalm	Main Landesgrenze	Main Kostheim	Kinzig	Nidda	Weschnitz
Tonalid	49	112	32	403	36	155	256	173	417
Galaxolid	80	n.b.	66	70	50	207	526	354	787
Cashmeran	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Transeolid	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	125
Celestolid	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phantolid	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	16	n.n.
Σ -PolyM	139	112	98	473	86	362	782	543	1329

n.n.= nicht nachweisbar; n.b.= nicht bestimmbar

Tabelle A6.3: Belastung von Aalen aus hessischen Fließgewässern (gefangen 2000) mit polycyclischen Moschusduftstoffen [Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	Rhein/Erfd- Mistweg	Rhein Lampertheim	Rhein LG Nord	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Dill	Fulda Bad Hersf.	Fulda Hann.Münd.
Tonalid	0,020	0,17	0,040	0,28	0,29	0,46	0,18	0,22	0,83	0,11
Galaxolid	0,020	0,14	0,052	0,16	0,33	0,44	0,18	0,24	0,67	0,099
Cashmeran	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Transeolid	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,035	n.n.
Celestolid	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phantolid	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	0,022	n.n.	n.n.	n.n.	0,032	n.n.
Σ-PolyM	-	0,31	0,092	0,44	0,64	0,90	0,36	0,46	1,6	0,21

n.n.= nicht nachweisbar

mg/kg Fett	BG	Haune	Eder	Schwalm	Werra	Main Landesgrenze	Kinzig	Nidda	Weschnitz	Rodau	Gersprenz
Tonalid	0,020	0,21	0,17	0,22	0,19	0,50	0,060	1,0	0,49	1,3	0,65
Galaxolid	0,020	0,44	0,22	0,33	0,19	0,55	0,066	0,72	0,50	1,2	0,68
Cashmeran	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Transeolide	0,020	n.n.	n.n.	0,035	n.n.	0,056	n.n.	0,056	0,058	0,061	0,037
Celestolid	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phantolid	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,022	n.n.	0,052	0,053	0,11	0,046
Σ-PolyM	-	0,61	0,39	0,59	0,38	1,1	0,13	1,8	1,1	2,7	1,4

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A6.4: Belastung von Aalen aus hessischen Fließgewässern (gefangen 2000) mit polycyclischen Moschusduftstoffen [Angaben: $\mu\text{g/kg Filet}$]

$\mu\text{g/kg Filet}$	Rhein/Erfd- Mistweg	Rhein Lampertheim	Rhein LG Nord	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Dill	Fulda Bad Hersf.	Fulda Hann.Münd.
Tonalid	43	7	54	109	80	43	80	280	29
Galaxolid	35	9	30	124	75	43	84	226	26
Cashmeran	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Transeolid	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	12	n.n.
Celestolid	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phantolid	n.n.	n.n.	n.n.	8	n.n.	n.n.	n.n.	11	n.n.
Σ -PolyM	78	16	84	241	155	86	164	529	55

n.n.= nicht nachweisbar

$\mu\text{g/kg Filet}$	Haune	Eder	Schwalm	Werra	Main Landesgrenze	Kinzig	Nidda	Weschnitz	Rodau	Gersprenz
Tonalid	76	47	53	52	119	17	233	150	259	167
Galaxolid	159	61	78	52	129	19	164	153	244	172
Cashmeran	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Transeolid	n.n.	n.n.	8	n.n.	13	n.n.	13	18	12	9
Celestolid	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phantolid	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	n.n.	12	16	23	12
Σ -PolyM	235	108	139	104	266	36	422	337	538	360

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A7.1: Belastung von Aalen (gefangen 1999) aus hessischen Fließgewässern mit Flammschutzmittel [Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	Rhein/Erfd- Knobl.aue	Rhein/Erfd- Yachthf.	Rhein Lampertheim	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Ohm	Dill	Fulda Bad Hersf.
PBB 101	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PBB 153	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,2',4,4'-TBDE	0,040	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
2,2',4,4',5-PBDE	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.= nicht nachweisbar; n.b.= nicht bestimmbar

mg/kg Fett	BG	Fulda Hann.Münd.	Haune	Eder	Schwalm	Main Landesgrenze	Main Kostheim	Kinzig	Nidda	Weschnitz
PBB 101	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PBB 153	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,2',4,4'-TBDE	0,040	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
2,2',4,4',5-PBDE	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.= nicht nachweisbar; n.b.= nicht bestimmbar

Tabelle A7.2: Belastung von Aalen (gefangen 1999) aus hessischen Fließgewässern mit Flammschutzmittel [Angaben: $\mu\text{g/kg Filet}$]

$\mu\text{g/kg Filet}$	Rhein/Erfd- -Knobl.aue	Rhein/Erfd- Yachthf.	Rhein Lampertheim	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Ohm	Dill	Fulda Bad Hersf.
PBB 101	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PBB 153	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,2',4,4'-TBDE	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
2,2',4,4',5-PBDE	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.= nicht nachweisbar; n.b.= nicht bestimmbar

$\mu\text{g/kg Filet}$	Fulda Hann.Münd.	Haune	Eder	Schwalm	Main Landesgrenze	Main Kostheim	Kinzig	Nidda	Weschnitz
PBB 101	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PBB 153	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,2',4,4'-TBDE	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
2,2',4,4',5-PBDE	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.= nicht nachweisbar; n.b.= nicht bestimmbar

Tabelle A7.3: Belastung von Aalen (gefangen 2000) aus hessischen Fließgewässern mit Flammschutzmitteln [*Angaben: mg/kg Fett*]

mg/kg Fett	BG	Rhein/Erfd -Mistweg	Rhein Lampertheim	Rhein LG Nord	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Dill	Fulda Bad Hersf.	Fulda Hann.Münd.
PBB 101	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PBB 153	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,2',4,4'-TBDE	0,020	0,045	0,027	n.n.	0,027	0,057	0,075	0,083	0,024	0,067
2,2',4,4',5-PBDE	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,059	n.n.	n.n.

n.n.= nicht nachweisbar

mg/kg Fett	BG	Haune	Eder	Schwalm	Werra	Main Landesgrenze	Kinzig	Nidda	Weschnitz	Rodau	Gersprenz
PBB 101	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PBB 153	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,2',4,4'-TBDE	0,020	0,078	0,047	0,022	0,074	0,14	0,069	0,047	0,092	0,071	0,10
2,2',4,4',5-PBDE	0,020	0,044	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A7.4: Belastung von Aalen (gefangen 2000) aus hessischen Fließgewässern mit Flammschutzmitteln [*Angaben: µg/kg Filet*]

µg/kg Filet	Rhein/Erfd -Mistweg	Rhein Lampertheim	Rhein LG Nord	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Dill	Fulda Bad Hersf.	Fulda Hann.Münd.
PBB 101	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PBB 153	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,2',4,4'-TBDE	12	4	n.n.	10	10	18	30	8	18
2,2',4,4',5-PBDE	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	21	n.n.	n.n.

n.n.= nicht nachweisbar

µg/kg Filet	Haune	Eder	Schwalm	Werra	Main Landesgrenze	Kinzig	Nidda	Weschnitz	Rodau	Gersprenz
PBB 101	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PBB 153	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,2',4,4'-TBDE	28	13	5	20	32	20	11	28	15	26
2,2',4,4',5-PBDE	16	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A8.1: Belastung von Aalen (gefangen 1999) aus hessischen Fließgewässern mit UV-Filtersubstanzen [Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	Rhein/Erfd- Knobl.aue	Rhein/Erfd- Yachthf.	Rhein Lampertheim	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Ohm	Dill	Fulda Bad Hersf.
HMS	0,10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
MBC	0,10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
DABI	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OMZ	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,072	n.n.	n.n.	n.n.
Σ-UV-Filter	-	-	-	-	-	-	0,072	-	-	-

n.n.= nicht nachweisbar

mg/kg Fett	BG	Fulda Hann.Münd.	Haune	Eder	Schwalm	Main Landesgrenze	Main Kostheim	Kinzig	Nidda	Weschnitz
HMS	0,10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
MBC	0,10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
DABI	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OMZ	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ-UV-Filter	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A8.2: Belastung von Aalen (gefangen 1999) aus hessischen Fließgewässern mit UV-Filtersubstanzen [Angaben: $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet]

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	Rhein/Erfd- Knobl.aue	Rhein/Erfd- Yachthf.	Rhein Lampertheim	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Ohm	Dill	Fulda Bad Hersf.
HMS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
MBC	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n..	n.n.	n.n.	n.n.
DABI	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OMZ	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	17	n.n.	n.n.	n.n.
Σ -UV-Filter	-	-	-	-	-	17	-	-	-

n.n.= nicht nachweisbar

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	Fulda Hann.Münd.	Haune	Eder	Schwalm	Main Landesgrenze	Main Kostheim	Kinzig	Nidda	Weschnitz
HMS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
MBC	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
DABI	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OMZ	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ -UV-Filter	-	-	-	-	-	-	-	-	-

n.n.= nicht nachweisbar

TabelleA8.3: Belastung von Aalen (gefangen 2000) aus hessischen Fließgewässern mit UV-Filtersubstanzen [Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	Rhein/Erfd- Mistweg	Rhein Lampertheim	Rhein LG Nord	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Dill	Fulda Bad Hersf.	Fulda Hann.Münd.
HMS	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
MBC	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,030	0,031	n.n.	n.n.	n.n.
DABI	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OMZ	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,27
Σ-UV-Filter	-	-	-	-	-	0,030	0,031	-	-	0,27

n.n.= nicht nachweisbar

mg/kg Fett	BG	Haune	Eder	Schwalm	Werra	Main Landesgrenze	Kinzig	Nidda	Weschnitz	Rodau	Gersprenz
HMS	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
MBC	0,020	n.n.	0,030	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,041	n.n.	n.n.
DABI	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OMZ	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	0,028	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ-UV-Filter	-	-	0,030	-	0,028	-	-	-	0,041	-	-

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A8.4: Belastung von Aalen (gefangen 2000) aus hessischen Fließgewässern mit UV-Filtersubstanzen [Angaben: $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet]

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	Rhein/Erfd- Mistweg	Rhein Lampertheim	Rhein LG Nord	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Dill	Fulda Bad Hersf.	Fulda Hann.Münd.
HMS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
MBC	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	7	n.n.	n.n.	n.n.
DABI	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OMZ	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	73
Σ -UV-Filter	-	-	-	-	5	7	-	-	73

n.n.= nicht nachweisbar

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	Haune	Eder	Schwalm	Werra	Main Landesgrenze	Kinzig	Nidda	Weschnitz	Rodau	Gersprenz
HMS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
MBC	n.n.	8	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	12	n.n.	n.n.
DABI	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OMZ	n.n.	n.n.	n.n.	8	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ -UV-Filter	-	8	-	8	-	-	-	12	-	-

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A9: Belastung von Aalen (gefangen 1999) aus hessischen Fließgewässern mit Quecksilber-Verbindungen und Cadmium
 [Angaben: $\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet]

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	BG	Rhein/Erfd- Knoblaue	Rhein/Erfd- Yachthf.	Rhein Lampertheim	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Ohm	Dill	Fulda Bad Hersf.
Gesamt-Hg	0,20	447	259	228	313	320	299	158	266	366
Methyl-Hg	0,014	414	221	243	228	306	166	105	226	307
Dimethyl-Hg	0,0080	0,14	0,11	n.n.	0,24	0,044	0,12	0,28	0,19	n.n.
Cadmium	0,40	6,2	6,0	9,4	5,3	6,9	4,6	5,9	8,1	3,8

n.n.= nicht nachweisbar

$\mu\text{g}/\text{kg}$ Filet	BG	Fulda Hann.Münd.	Haune	Eder	Schwalm	Main Landesgrenze	Main Kostheim	Kinzig	Nidda	Weschnitz
Gesamt-Hg	0,20	271	345	223	160	247	218	240	314	253
Methyl-Hg	0,014	219	269	183	121	222	209	169	220	202
Dimethyl-Hg	0,0080	n.n.	0,24	0,30	0,17	0,057	0,044	0,44	0,11	0,16
Cadmium	0,40	4,7	5,8	5,8	15	0,83	4,8	5,4	2,1	4,0

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A10.1: Belastung von Rotaugen und Barsch (gefangen 1999) aus hessischen Fließgewässern mit zinnorganischen Verbindungen im Gesamtfisch [Angaben: $\mu\text{g/kg}$ Fisch und $\mu\text{g Sn/kg}$ Fisch]

$\mu\text{g/kg}$ Fisch	BG	Rhein Lampertheim Barsch	Rhein Lampertheim Rotaugen	Rhein Lampertheim Barsch	Rhein/Erfd- Knobl.aue Barsch	Rhein/Erfd- Knobl.aue Rotaugen	Rhein Erfelden Barsch	Main Kostheim Rotaugen	Main Ginsheim Barsch
Monobutylzinn	0,90	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dibutylzinn	0,90	11	12	17	2,5	20	13	2,5	2,8
Tributylzinn	0,90	19	44	48	9,0	15	99	9,6	5,0
Tetrabutylzinn	0,90	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Monocylzinn	0,90	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Diocetylzinn	0,90	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Tricyclohexylzinn	0,90	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Triphenylzinn	0,90	6,5	15	11	2,2	7,5	4,4	4,5	10
$\mu\text{g Sn/kg}$ Fisch									
Monobutylzinn		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dibutylzinn		5,7	6,1	8,6	1,3	10	6,6	1,4	1,3
Tributylzinn		7,9	18	20	3,7	6,2	40	3,9	2,0
Tetrabutylzinn		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Monocylzinn		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Diocetylzinn		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Tricyclohexylzinn		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Triphenylzinn		2,2	5,2	3,6	0,8	2,5	1,5	1,5	3,4

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle A10.2: Belastung von Rotauge und Barsch (gefangen 2000) aus hessischen Fließgewässern mit zinnorganischen Verbindungen im Gesamtfisch [Angaben: $\mu\text{g/kg}$ Fisch und μg und $\mu\text{g Sn/kg}$ Fisch]

$\mu\text{g/kg}$ Fisch	BG	Rhein Lampertheim Barsch	Rhein/Erfd.- Yachthf. Barsch	Rhein Kühkopf Barsch	Main Hainburg Barsch	Schwarzbach Barsch	Nidda Barsch	Weschnitz Barsch
Monobutylzinn	1,0	n.n.	1,7	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dibutylzinn	1,0	11	23	4,5	4,8	7,3	3,5	6,0
Tributylzinn	1,0	30	132	33	5,8	28	12	16
Tetrabutylzinn	1,0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Monocylzinn	1,0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Diocylzinn	1,0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Tricyclohexylzinn	1,0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Triphenylzinn	1,0	8,2	7,7	5,3	4,0	7,5	3,8	6,9
$\mu\text{g Sn/kg}$ Fisch								
Monobutylzinn		n.n.	1,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dibutylzinn		5,4	12	2,3	1,0	3,7	1,8	3,1
Tributylzinn		12	54	13	1,0	12	4,8	6,6
Tetrabutylzinn		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Monocylzinn		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Diocylzinn		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Tricyclohexylzinn		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Triphenylzinn		2,8	2,6	1,8	1,3	2,3	1,3	2,3

n.n.= nicht nachweisbar

7.2 Anhang B: Belastung von Aalgalle

Tabelle B1: Belastung der Galle von Aalen (gefangen 1999) aus hessischen Fließgewässern mit Östrogenen [Angaben: $\mu\text{g/ml}$ Galle]

$\mu\text{g/ml}$ Galle	BG	Rhein/Erfd- Knobl.aue	Rhein/Erfd- Yachthf.	Rhein Lampertheim	Lahn ob. Ohm	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Ohm	Dill	Fulda Bad Hersf.
Estron	0,0010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,0010	n.n.	n.n.	0,010	n.n.	0,0040	n.n.	n.n.	n.n.	0,025
Mestranol	0,0010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	0,0010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Estradiolvalerat	0,0010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.= nicht nachweisbar

$\mu\text{g/ml}$ Galle	BG	Fulda Hann.Münd.	Haune	Eder	Schwalm	Main Landesgrenze	Main Kostheim	Kinzig	Nidda	Weschnitz
Estron	0,0010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,0010	0,0060	0,010	0,0070	0,0040	0,49	-	0,0060	0,0090	n.n.
Mestranol	0,0010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	0,0010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.	n.n.
Estradiolvalerat	0,0010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle B2: Belastung der Galle von Aalen (gefangen 1999) aus hessischen Fließgewässern mit Phyto- und Mykoöstrogenen
 [Angaben: $\mu\text{g/ml}$ Galle]

$\mu\text{g/ml}$ Galle	BG	Rhein/Erfd- Knobl.aue	Rhein Lampertheim	Lahn ob. Ohm	Lahn Limburg	Ohm	Fulda Bad Hersf.	Haune	Eder	Main Kostheim	Kinzig	Weschnitz
Enterodiol	0,050	n.n.	n.n.	n.n.	0,060	0,069	0,073	0,060	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Daidzein	0,050	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Coumestrol	0,050	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Natingenin	0,050	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Matairesinol	0,050	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phloretin	0,050	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Genistein	0,050	n.n.	0,070	0,090	0,080	0,084	0,065	0,15	0,080	n.n.	0,076	0,060
Enterolacton	0,050	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Isoliquiritigenin	0,050	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,073	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Formononetin	0,050	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
a-Zearalanol	0,050	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
a-Zearalenol	0,050	0,070	0,060	n.n.	0,090	n.n.	n.n.	0,11	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Biochanin A	0,050	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Zearalanon	0,050	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Zearalenon	0,050	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Equol	0,050	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle B3: Belastung der Galle von Aalen (gefangen 1999) aus hessischen Fließgewässern mit Pharmaka [*Angaben: µg/ml Galle*]

µg/ml Galle	BG	Rhein Lamphertheim	Lahn Wetzlar	Lahn Limburg	Dill	Fulda Hann.Münd.	Haune	Eder	Schwalm	Main Kostheim	Kinzig	Nidda
Diazepam	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Etofibrat	0,050	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Carbamazepin	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cyclophosphamid	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ifosfamid	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phenazon	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Pentoxifyllin	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.= nicht nachweisbar

7.3 Anhang C: SPMD-Anreicherung in hessischen und rheinlandpfälzischen Fließgewässern

Tabelle C1: SPMD-Anreicherung für DDT und seinen Metaboliten [Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	KA-Ablauf Wiesbaden 17.10.-14.11.00	KA-Ablauf Wiesbaden 14.11.-18.12.00	KA-Ablauf Wiesbaden 14.02.-14.03.01	Selz Stadecken 24.10.-24.11.00	Rhein Schierstein 09.10.-06.11.00	Rhein Schierstein 19.10.-16.11.00	Main, Bischofsheim Messstation 21.11.-19.12.00	Main Höchst, Fluss 21.11.00-04.01.01
o,p'-DDE	0,0050	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDE	0,0050	n.n.	0,097	0,035	0,13	0,0087	0,0074	0,029	0,014
o,p'-DDD	0,0050	0,019	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDD	0,0050	0,063	0,042	0,078	0,12	0,0063	0,0064	0,018	0,0067
o,p'-DDT	0,0050	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDT	0,0050	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ-DDT	-	0,082	0,14	0,11	0,25	0,015	0,014	0,047	0,020

n.n.= nicht nachweisbar

mg/kg Fett	BG	Schwarzbach Trebur 21.11.-19.12.00	Nidda Höchst, Fluss 21.11.00-04.01.01	Nidda, Höchst, Messstation 21.11.-19.12.00	Kinzig, Hanau, Messstation 21.11.-19.12.00	Kinzig Hanau, Fluss 21.11.00-19.01.01	Werra LGO 23.11.-21.12.00	Werra Mündung 23.11.-21.12.00	Fulda Mündung 23.11.-21.12.00
o,p'-DDE	0,0050	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDE	0,0050	0,039	0,014	0,0057	n.n.	0,0094	0,021	0,013	0,012
o,p'-DDD	0,0050	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDD	0,0050	0,047	0,011	n.n.	n.n.	0,0073	0,023	0,015	0,0076
o,p'-DDT	0,0050	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p,p'-DDT	0,0050	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ-DDT	-	0,086	0,025	0,0057	-	0,017	0,044	0,028	0,019

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle C2: SPMD-Anreicherung für HCH [Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	KA-Ablauf Wiesbaden 17.10.-14.11.00	KA-Ablauf Wiesbaden 14.11.-18.12.00	KA-Ablauf Wiesbaden 14.02.-14.03.01	Selz Stadecken 24.10.-24.11.00	Rhein Schierstein 09.10.-06.11.00	Rhein Schierstein 19.10.-16.11.00	Main, Bischofsheim Messstation 21.11.-19.12.00	Main Höchst, Fluss 21.11.00-04.01.01
α-HCH	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
β-HCH	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
γ-HCH	0,010	n.n.	n.n.	0,13	n.n.	0,033	0,040	0,040	0,014
δ-HCH	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ-HCH	-	-	-	0,13	-	0,033	0,040	0,040	0,014

n.n.= nicht nachweisbar

mg/kg Fett	BG	Schwarzbach Trebur 21.11.-19.12.00	Nidda Höchst, Fluss 21.11.00-04.01.01	Nidda, Höchst, Messstation 21.11.-19.12.00	Kinzig, Hanau, Messstation 21.11.-19.12.00	Kinzig Hanau, Fluss 21.11.00-19.01.01	Werra LGO 23.11.-21.12.00	Werra Mündung 23.11.-21.12.00	Fulda Mündung 23.11.-21.12.00
α-HCH	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
β-HCH	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
γ-HCH	0,010	0,094	0,013	0,017	0,015	0,011	n.n.	0,024	0,019
δ-HCH	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ-HCH	-	0,094	0,013	0,017	0,015	0,011	-	0,024	0,019

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle C3: SPMD-Anreicherung für weitere Insektizide, Fungizide und Akarizide [Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	KA-Ablauf Wiesbaden 17.10.-14.11.00	KA-Ablauf Wiesbaden 14.11.-18.12.00	KA-Ablauf Wiesbaden 14.02.-14.03.01	Selz Stadecken 24.10.-24.11.00	Rhein Schierstein 09.10.-06.11.00	Rhein Schierstein 19.10.-16.11.00	Main, Bischofsheim Messstation 21.11.-19.12.00	Main Höchst, Fluss 21.11.00-04.01.01
Bromocyclen	0,010	n.n.	0,17	0,031	0,023	n.n.	n.n.	0,011	n.n.
HCB	0,010	0,039	n.n.	0,59	0,021	0,039	0,035	0,034	n.n.
Quintocen	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Heptachlor	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Heptachlorepoxyd	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dicofol	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	0,15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Aldrin	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Isodrin	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dieldrin	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Endrin	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Octachlorstyrol	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Oxychlordan	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
cis-Chlordan	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
trans-Chlordan	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
α -Endosulfan	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
β -Endosulfan	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Methoxychlor	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle C3: Fortsetzung [Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	Schwarzbach Trebur 21.11.-19.12.00	Nidda Höchst, Fluss 21.11.00-04.01.01	Nidda, Höchst, Messstation 21.11.-19.12.00	Kinzig, Hanau, Messstation 21.11.-19.12.00	Kinzig Hanau, Fluss 21.11.00-19.01.01	Werra LGO 23.11.-21.12.00	Werra Mündung 23.11.-21.12.00	Fulda Mündung 23.11.-21.12.00
Bromocyclen	0,010	0,042	0,011	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
HCB	0,010	0,012	0,022	n.n.	n.n.	0,015	n.n.	n.n.	0,016
Quintocen	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Heptachlor	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Heptachlorepoxyd	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dicofol	0,010	0,019	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Aldrin	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Isodrin	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dieldrin	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Endrin	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Octachlorstyrol	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Oxychloridan	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
cis-Chlordan	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
trans-Chlordan	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
α -Endosulfan	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
β -Endosulfan	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Methoxychlor	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle C4: SPMD-Anreicherung für PCBs [Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	KA-Ablauf Wiesbaden 17.10.-14.11.00	KA-Ablauf Wiesbaden 14.11.-18.12.00	KA-Ablauf Wiesbaden 14.02.-14.03.01	Selz Stadecken 24.10.-24.11.00	Rhein Schierstein 09.10.-06.11.00	Rhein Schierstein 19.10.-16.11.00	Main, Bischofsheim Messstation 21.11.-19.12.00	Main Höchst, Fluss 21.11.00-04.01.01
PCB 28	0,0050	n.n.	n.n.	n.n.	0,0099	n.n.	n.n.	0,015	n.n.
PCB 52	0,0050	n.n.	n.n.	n.n.	0,0085	0,010	0,0057	0,012	0,010
PCB 101	0,0050	0,035	n.n.	0,032	0,013	0,023	0,017	0,024	0,013
PCB 138	0,0050	0,022	n.n.	0,023	0,016	0,018	0,028	0,021	0,014
PCB 153	0,0050	0,024	0,015	0,041	0,016	0,022	0,031	0,023	0,014
PCB 180	0,0050	0,0068	n.n.	n.n.	0,0071	0,0060	0,0084	0,0076	n.n.
Σ-PCB	-	0,086	0,015	0,095	0,070	0,078	0,089	0,10	0,051

n.n.= nicht nachweisbar

mg/kg Fett	BG	Schwarzbach Trebur 21.11.-19.12.00	Nidda Höchst, Fluss 21.11.00-04.01.01	Nidda, Höchst, Messstation 21.11.-19.12.00	Kinzig, Hanau, Messstation 21.11.-19.12.00	Kinzig Hanau, Fluss 21.11.00-19.01.01	Werra LGO 23.11.-21.12.00	Werra Mündung 23.11.-21.12.00	Fulda Mündung 23.11.-21.12.00
PCB 28	0,0050	0,021	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB 52	0,0050	0,021	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,0053	n.n.	0,0060
PCB 101	0,0050	0,038	0,0099	0,0051	n.n.	0,0067	0,0083	0,0091	0,0087
PCB 138	0,0050	0,046	n.n.	n.n.	n.n.	0,0067	0,0080	0,0096	0,0076
PCB 153	0,0050	0,047	n.n.	n.n.	n.n.	0,0073	0,0073	0,011	0,0087
PCB 180	0,0050	0,014	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ-PCB	-	0,19	0,0099	0,0051	-	0,021	0,029	0,029	0,031

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle C5: SPMD-Anreicherung für Nitromoschusduftstoffe [Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	KA-Ablauf Wiesbaden 17.10.-14.11.00	KA-Ablauf Wiesbaden 14.11.-18.12.00	KA-Ablauf Wiesbaden 14.02.-14.03.01	Selz Stadecken 24.10.-24.11.00	Rhein Schierstein 09.10.-06.11.00	Rhein Schierstein 19.10.-16.11.00	Main, Bischofsheim Messstation 21.11.-19.12.00	Main Höchst, Fluss 21.11.00-04.01.01
M. Xylol	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
M. Keton	0,040	0,65	0,74	0,47	0,26	0,041	0,040	0,15	0,089
M. Ambrette	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
M. Mosken	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
M. Tibeten	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ-NitroM	-	0,65	0,74	0,47	0,26	0,041	0,040	0,15	0,089

n.n.= nicht nachweisbar

mg/kg Fett	BG	Schwarzbach Trebur 21.11.-19.12.00	Nidda Höchst, Fluss 21.11.00-04.01.01	Nidda, Höchst, Messstation 21.11.-19.12.00	Kinzig, Hanau, Messstation 21.11.-19.12.00	Kinzig Hanau, Fluss 21.11.00-19.01.01	Werra LGO 23.11.-21.12.00	Werra Mündung 23.11.-21.12.00	Fulda Mündung 23.11.-21.12.00
M. Xylol	0,040	n.n.	0,043	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
M. Keton	0,040	0,70	0,16	0,091	0,059	0,082	n.n.	n.n.	0,082
M. Ambrette	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
M. Mosken	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
M. Tibeten	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ-NitroM	-	0,70	0,20	0,091	0,059	0,082	n.n.	n.n.	0,082

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle C6: SPMD-Anreicherung für polycyclische Moschusduftstoffe [Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	KA-Ablauf Wiesbaden 17.10.-14.11.00	KA-Ablauf Wiesbaden 14.11.-18.12.00	KA-Ablauf Wiesbaden 14.02.-14.03.01	Selz Stadecken 24.10.-24.11.00	Rhein Schierstein 09.10.-06.11.00	Rhein Schierstein 19.10.-16.11.00	Main, Bischofsheim Messstation 21.11.-19.12.00	Main Höchst, Fluss 21.11.00-04.01.01
Tonalid	0,040	72	101	66	5,5	0,74	0,70	5,4	2,1
Galaxolid	0,040	103	180	119	16	2,6	2,3	11	5,0
Cashmeran	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Transeolid	0,040	11	14	8,1	0,61	0,13	0,13	0,45	0,16
Celestolid	0,040	2,3	5,4	2,1	0,23	0,048	0,053	0,40	0,059
Phantolid	0,040	6,7	12	4,9	0,52	0,083	0,080	0,22	0,12
Σ-PolyM	-	195	312	201	22	3,6	3,2	17	7,4

n.n.= nicht nachweisbar

mg/kg Fett	BG	Schwarzbach Trebur 21.11.-19.12.00	Nidda Höchst, Fluss 21.11.00-04.01.01	Nidda, Höchst, Messstation 21.11.-19.12.00	Kinzig, Hanau, Messstation 21.11.-19.12.00	Kinzig Hanau, Fluss 21.11.00-19.01.01	Werra LGO 23.11.-21.12.00	Werra Mündung 23.11.-21.12.00	Fulda Mündung 23.11.-21.12.00
Tonalid	0,040	15	3,1	1,2	1,2	2,8	2,4	2,2	2,5
Galaxolid	0,040	22	5,1	2,9	4,5	6,6	5,9	7,6	8,5
Cashmeran	0,040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Transeolid	0,040	1,3	0,46	0,16	0,11	0,22	0,28	0,20	0,38
Celestolid	0,040	0,48	0,11	0,059	0,047	0,064	0,059	0,064	0,085
Phantolid	0,040	1,2	0,23	0,12	0,11	0,18	0,18	0,19	0,19
Σ-PolyM	-	40	9,0	4,4	6,0	9,9	8,8	10	12

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle C7: SPMD-Anreicherung für Flammschutzmittel [Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	KA-Ablauf Wiesbaden 17.10.-14.11.00	KA-Ablauf Wiesbaden 14.11.-18.12.00	KA-Ablauf Wiesbaden 14.02.-14.03.01	Selz Stadecken 24.10.-24.11.00	Rhein Schierstein 09.10.-06.11.00	Rhein Schierstein 19.10.-16.11.00	Main, Bischofsheim Messstation 21.11.-19.12.00	Main Höchst, Fluss 21.11.00-04.01.01
PBB 101	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PBB 153	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,2',4,4'-TBDE	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,2',4,4',5-PBDE	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.= nicht nachweisbar

mg/kg Fett	BG	Schwarzbach Trebur 21.11.-19.12.00	Nidda Höchst, Fluss 21.11.00-04.01.01	Nidda, Höchst, Messstation 21.11.-19.12.00	Kinzig, Hanau, Messstation 21.11.-19.12.00	Kinzig Hanau, Fluss 21.11.00-19.01.01	Werra LGO 23.11.-21.12.00	Werra Mündung 23.11.-21.12.00	Fulda Mündung 23.11.-21.12.00
PBB 101	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PBB 153	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,2',4,4'-TBDE	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,2',4,4',5-PBDE	0,020	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.= nicht nachweisbar

Tabelle C8: SPMD-Anreicherung für UV-Filtersubstanzen [Angaben: mg/kg Fett]

mg/kg Fett	BG	KA-Ablauf Wiesbaden 17.10.-14.11.00	KA-Ablauf Wiesbaden 14.11.-18.12.00	KA-Ablauf Wiesbaden 14.02.-14.03.01	Selz Stadecken 24.10.-24.11.00	Rhein Schierstein 09.10.-06.11.00	Rhein Schierstein 19.10.-16.11.00	Main, Bischofsheim Messstation 21.11.-19.12.00	Main Höchst, Fluss 21.11.00-04.01.01
HMS	0,10	n.n.	n.n.	2,7	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
MBC	0,10	n.n.	0,62	12	0,87	0,29	n.n.	0,63	0,35
DABI	0,10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OMZ	0,10	n.n.	n.n.	n.n.	0,12	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ-UV-Filter	-	-	0,62	15	1,0	0,29	-	0,63	0,35

n.n.= nicht nachweisbar

mg/kg Fett	BG	Schwarzbach Trebur 21.11.-19.12.00	Nidda Höchst, Fluss 21.11.00-04.01.01	Nidda, Höchst, Messstation 21.11.-19.12.00	Kinzig, Hanau, Messstation 21.11.-19.12.00	Kinzig Hanau, Fluss 21.11.00-19.01.01	Werra LGO 23.11.-21.12.00	Werra Mündung 23.11.-21.12.00	Fulda Mündung 23.11.-21.12.00
HMS	0,10	0,22	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
MBC	0,10	1,6	0,56	0,27	0,13	0,25	0,25	n.n.	n.n.
DABI	0,10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OMZ	0,10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ-UV-Filter	-	1,8	0,56	0,27	0,13	0,25	0,25	-	-

n.n.= nicht nachweisbar