

## 6.08 Zinnorganika

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1991-1996), S. 97-102; HLfU 1999 (für 1997-1998), S. 44-48; HLUG 2003a (für 1999-2001), S. 84-101  
 Tabellen: HLUG 2003b, Tab. 52, 53a und b, 54-57

### I. Allgemeine Angaben

In den Orientierenden Messungen wurden insgesamt acht zinnorganische Verbindungen vornehmlich im Schwebstoff und im Klärschlamm bestimmt, nämlich

|                       |                      |                      |                            |
|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|
| • Monobutylzinn (MBT) | • Dibutylzinn (DBT)  | • Tributylzinn (TBT) | • Tetrabutylzinn (TTBT)    |
| • Triphenylzinn (TPT) | • Monoctylzinn (MOT) | • Dioctylzinn (DOT)  | • Tricyclohexylzinn (TcHT) |

Monoctylzinn (MOT) und Tricyclohexylzinn (TcHT) wurden 1999 neu in die Untersuchung aufgenommen. Für die übrigen sechs zinnorganischen Verbindungen liegen durchgängig seit 1995, für vier (DBT, TBT, TTBT und TPT) bereits seit 1994 Messdaten vor.

Bei den Zinnorganika findet man sowohl Angaben in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TS, die auf die Organozinnverbindung (OZV bzw. Organozinn-Kation) bezogen sind, als auch Angaben in  $\mu\text{g}$  Sn/kg TS, die sich nur auf den Zinn-Gehalt beziehen. Zur Umrechnung von  $\mu\text{g}$  OZV/kg TS auf  $\mu\text{g}$  Sn/kg TS können nachstehende Umrechnungsfaktoren angewandt werden:

|                       |                      |                      |                           |
|-----------------------|----------------------|----------------------|---------------------------|
| Monobutylzinn<br>0,68 | Dibutylzinn<br>0,51  | Tributylzinn<br>0,41 | Tetrabutylzinn<br>0,34    |
| Triphenylzinn<br>0,34 | Monoctylzinn<br>0,51 | Dioctylzinn<br>0,34  | Tricyclohexylzinn<br>0,32 |

Die Messergebnisse werden im folgenden im wesentlichen in  $\mu\text{g}$  OZV/kg TS angegeben. Soweit Vergleichsdaten und Zielvorgaben als  $\mu\text{g}$  Sn/kg TS-Werte vorliegen, wurden sie entsprechend umgerechnet.

Bei den organischen Zinnverbindungen handelt es sich um Umsetzungsprodukte von Zinn(IV)Halogeniden, bei denen die Halogenionen durch organische Reste ersetzt worden sind. Dies können z.B. Butyl-, Phenyl-, Octyl- oder Cyclohexyl-Reste sein. Die Eigenschaften der Zinnorganyle sind stark abhängig vom jeweiligen organischen Rest. Anwendungsbereiche von OZV betreffen die Stabilisierung von Polymeren und ihren Einsatz als Katalysatoren (MBT, DBT und DOT) sowie ihre Verwendung als Biozide und Wirkstoffe in Antifoulingfarben (TPT, TBT). Die *triorganischen* Zinnverbindungen sind besonders toxisch und umweltgefährlich; ihre Verwendung wurde bis 2003 schrittweise fast vollständig verboten. TBT ist prioritär gefährliche Substanz der WRRL. Die weniger giftigen mono- und diorganischen Verbindungen werden nach wie vor besonders als Kunststoff-(PVC-)Stabilisatoren eingesetzt.

**II. Verfügbare Messdaten**

| <b>Übersicht 6.08.1: Organozinnverbindungen – Messdaten 1994-2003</b> |  |              |  |
|---|--|--------------|--|
| <b>Probenahmeort:<br/>Ortstyp/Matrix</b>                              | <b>Stoffgruppe /Parameter</b>                                | <b>Jahre</b> | <b>Anmerkungen</b>                             |
| <b>1. Oberflächen-<br/>Gewässer:<br/>Schwebstoff</b>                  | DBT, TBT, TTBT, TPT  | 1994-2003    | wechselnde Zahl von Gewässern (6-16)           |
|   | MBT, DOT   | 1995-2003    | wechselnde Zahl von Gewässern (6-16)           |
|   | MOT, TcHT  | 1999-2003    | wechselnde Zahl von Gewässern (6-16)           |
|   | 6 Zinnorganika<br>(DBT, TBT, TTBT, TPT, MBT, DOT)            | 1995         | Fulda, Hann.Mü.; Werra, Witzhausen (Qu.)       |
|   | 8 Zinnorganika<br>(DBT, TBT, TTBT, TPT, MBT, MOT, DOT, TcHT) | 2001         | Fulda, Hann.Mü.; Main, Bismarckshausen (Qu.)   |
|   | 6 Zinnorganika   | 1995-1998    | Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau           |
|   | 8 Zinnorganika   | 1999-2000    | Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau           |
| Sediment  | 6 Zinnorganika   | 1998/2000    | Schwebstoff und Sediment hessischer Yachthäfen |
| <b>2. Kommunale<br/>Kläranlagen:<br/>Ablauf<br/>(Schwebstoff)</b>     | 8 Zinnorganika   | 2002/2003    | 9 bzw. 8 KKA                                   |
| Klärschlamm   | 6 Zinnorganika   | 1995-1998    | 9 (1995: 8) KKA                                |
|   | 8 Zinnorganika   | 1999-2003    | 9 KKA  |
| <b>3. Industrielle<br/>Kläranlagen:<br/>Ablauf<br/>(Wasser)</b>       | DBT, TBT, TTBT   | 2003         | 6 IKA  |
| Ablauf<br>(Schwebstoff)   | 8 Zinnorganika   | 2002/2003    | 5 bzw. 6 IKA                                   |
| Klärschlamm   | 6 Zinnorganika   | 1995-1998    | 6 (1995: 4) IKA                                |
|   | 8 Zinnorganika 1999-2001                                     | 1999-2001    | 2 IKA  |
|   | 8 Zinnorganika   | 2002/2003    | 6 bzw. 5 IKA                                   |

Qu.: Quartalsbeprobung

**III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität**

Zu den Organozinnverbindungen (OZV) liegen Übersichtsdarstellungen vor, auf die im folgenden Bezug genommen wird (Fent 1996, 1998; Kaiser et al. 1998; Kollotzek et al. 1998; Krinitz 1999; UBA/BgVV 2000; RPA 2002<sup>1</sup>; BUA 2003). Für die Toxizität der Organozinnverbindungen sind hauptsächlich Art und Anzahl der organischen Reste ausschlaggebend. Die Triorganika sind generell toxischer als die mono- und diorganischen Verbindungen sowie Tetrabutylzinn. Butyl- und Phenylverbindungen sind toxischer als Octyl- und Hexyl-Verbindungen.

<sup>1</sup> Das EU-Risk-Assessment zu Organozinnverbindungen (ohne Biozid-Verwendungen in Antifouling-Farben) war bei Abfassung dieses Berichts noch nicht abgeschlossen und in verschiedener Hinsicht umstritten. Vgl. RPA 2002 sowie CSTE 2003 und 2004. Der RPA-Bericht enthält u.a. keine Verweise auf schwebstoffgebundene OZV. Er wurde deswegen nur partiell herangezogen.

### 1. Umwelteinträge und Vorkommen

Die nachfolgenden Angaben zu Produktion und Verwendung zinnorganischer Verbindungen stützen sich in erster Linie auf die genannten Übersichtsdarstellungen.

Umweltrelevante Anwendungen von *Mono- und Di-Organozinnverbindungen* betrafen in der Bundesrepublik in den 90er Jahren hauptsächlich den Einsatz von Octyl- und Butylzinn-Verbindungen als Thermo- und UV-Stabilisatoren in PVC (Verpackungen, Rohre/Wasserleitungen einschl. Trinkwasserleitungen, Bodenbeläge u.ä.; 1999 ca. 5.000 t/a, davon ca. 50 Prozent Butyl- und 35 Prozent Octyl-Verbindungen) sowie als Katalysatoren und Stabilisatoren bei der Herstellung von verschiedenen Polymeren (Autolackierung, Kleb- und Dichtstoffe u.a.; ca. 300 t/a 1999, zu mehr als 90 Prozent Butylzinn-Verbindungen). Octylzinnverbindungen dienen fast ausschließlich als PVC-Stabilisatoren (ORTEPA o.J.) und werden auch bei Verpackungsmaterialien, Kunststoffflaschen und Trinkwasserrohren als Stabilisatoren eingesetzt. Insgesamt ist für Ende der 90er Jahre von einem Einsatz von >2.000 t/a Butylzinn-Verbindungen (MBT, DBT) und ca. 2.500 t Octylzinnverbindungen (MOT, DOT) in Kunststoffen auszugehen. Rd. 180 t Butylzinnverbindungen wurden zur Glasvergütung (Beschichtung) verwendet.

Der Einsatz von OZV als Stabilisatoren betrifft neben Hart-PVC auch Weich-PVC, wie es z.B. für Fußbodenbeläge in Küchen eingesetzt wird. Hierauf entfielen etwa 5 Prozent der Anwendungen (Jahresverbrauch von >200 t). Bei Weich-PVC muss von einer deutlich größeren Freisetzungsrate von OZV als bei Hart-PVC ausgegangen werden. Bei PVC ist Leaching von MBT und DBT nachgewiesen worden (Quevauviller et al. 1991). Nach Hersteller-Auskunft werden OZV-Stabilisatoren für Fußbodenbeläge in Deutschland seit etwa drei Jahren nicht mehr eingesetzt (Crompton 2004), jedoch dürfte, da es sich um langlebige Bodenbeläge handelt, hier eine auch zukünftig relevante Emissionsquelle vorliegen. In einer jüngeren Untersuchung aus Hamburg wurden in Hausstaub hauptsächlich die Kunststoffadditive MBT, DBT und MOT nachgewiesen (Hamburg 2002). Insgesamt ist der Verbrauch an OZV-Stabilisatoren in der EU seit 1995 (ca. 12.000 t) auf etwa 16.000 t (1999/2001) gestiegen, wobei das Verhältnis von Octyl- zu Butyl-OZV-Stabilisatoren bei etwa 2:1 liegt (RAP 2002).

Mono- und Dibutylzinnverbindungen fanden sich auch bei PVC-bedruckten Textilien (z.B. Bundesliga-Trikots; Greenpeace 2000) sowie in kleinen Mengen zwecks „Topfkonservierung“ (biozide Wirkung) in Farben und Lacken (Reifferscheid/Heimbrecht 2000).

*Triorganische Zinnverbindungen:* Die toxischeren *Tributylzinnverbindungen* werden in Deutschland seit 1990 im Holzschutz – früher ein wichtiger, heute vermutlich noch alllasten- bzw. entsorgungsrelevanter Anwendungsbereich – sowie bei Leder und Papier nicht mehr eingesetzt. Bis 1999 dienten sie zur bioziden Ausrüstung von Schwergeweben (LKW-Planen, Zelte, Markisen usw.; Einsatzmengen unbekannt) und von Silikondichtungsmassen u.a. im Sanitärbereich (<10 t/a), sowie bis 1994 zur bioziden Ausrüstung von Dachbahnen (ca. 150 t/a). Auch hier handelt es sich meistens um langlebige Anwendungen, aus denen auch zukünftig noch kontinuierliche Elutionsverluste und Umwelteinträge zu erwarten sind (UBA 2000). Für die bioziden Anwendungen sind im Vergleich zur Kunststoffstabilisierung deutlich höhere Emissionsraten anzunehmen.

Hauptanwendungsgebiet von TBT waren bis 2002 Antifouling-Farben zum Schiffsanstrich (150 t/a). 1999 wurden in Deutschland rd. 3.000 t Tributylzinn-Verbindungen für

Antifouling-Farben hergestellt, wovon 95 Prozent in den Export gingen. Bei Binnenschiffen wird jedoch nach übereinstimmender Auskunft von Reederei-, Werft- und Behördenvertretern in über neunzig Prozent der Fälle auf Antifouling-Anstriche verzichtet, da der in Binnengewässern auftretende Aufwuchs an der Außenhaut (hauptsächlich Algen) anders als bei brack- und seewassergängigen Schiffen schwächer ist und relativ einfach entfernt (abgewaschen oder mit Wasser abgestrahlt) werden kann. Dies gilt auch für sog. Verschlussorgane für den Schiffsbetrieb (Schleusentore, Wehre usw.). Allerdings sind TBT-Anwendungen in diesen Bereichen aus der Vergangenheit durchaus bekannt (u.a. auch bei Behördenfahrzeugen), so dass für Binnengewässern nicht ausschließlich die TBT-Anstriche von Sportbooten von Bedeutung sind (BAW 2004, Dettmer 2004, Hitzler 2004).

In der EU sind zinnorganische Verbindungen in anwuchsverhindernden Anstrichen für Schiffe unter 25 m Länge bereits seit 1989 verboten. Dieses Verbot wurde nach verschiedenen Anläufen in der EU mit der Richtlinie 2002/62/EG vom 9.7.2002 zugunsten eines vollständigen Verbots für das Inverkehrbringen und die Verwendung von zinnorganischen Verbindungen als Schiffsanstrich ab dem 1.1.2003 ersetzt. Das Verbot gilt u.a. auch für ihre Verwendung als Biozide in Farben, deren Komponenten nicht chemisch gebunden sind, und bei der Aufbereitung von Brauchwasser (mit der 5. VO zur Änderung chemikalienrechtlicher Verordnungen v. 15.10.2002 in deutsches Recht umgesetzt).

Wie erwähnt ist Tributylzinn herstellungsbedingt in Mono- und Dibutylzinn-Gemischen als Verunreinigung enthalten. Bezogen auf die o.a. Stabilisator/Katalysator-Anwendungen von MBT und DBT besonders in Hart-PVC u.a. für Wasser- und Abwasserrohre rechnet das UBA mit einem Anteil von 1 Prozent oder ca. 50 t/a Verbrauch. Bei Stabilisator-Gemischen in PVC-Fußböden wurden jedoch z.T. bedeutend höhere TBT-Anteile gefunden (1-10 Prozent, Maximum 78 Prozent, Brian 2000). Bei so hohen Anteilen kann es sich freilich nicht um „herstellungsbedingte Verunreinigungen“ handeln.

TBT wurde auch in Trikotagen und Textilien, Bettwäsche und Windeln sowie Intimhygieneartikeln nachgewiesen, in letzteren auch DOT (BgVV 2000; BUA 2003). Eine Quelle von TBT im aquatischen Milieu kann schließlich auch TTBT sein, das zu TBT abgebaut wird.

*Triphenylzinn* wurde in der Vergangenheit als zusätzlicher Antifouling-Wirkstoff in TBT-Schiffsfarben – jetzt nach 2002/62/EG verboten – sowie als fungizider Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln verwendet, die in Deutschland bei Zuckerrüben und Hopfen bis 1997 sowie bei Kartoffeln gegen Kartoffelfäule bis zum Entzug der Zulassung im Jahr 2001 eingesetzt wurden. Schwerpunkt der Kartoffelanwendung war Kollotzek et.al. (1998) zufolge Schleswig-Holstein. *TcHT* ist Basis des in der Bundesrepublik zugelassenen PSM-Wirkstoffs Azocyclotin gegen Milben (Akarizid; vgl. IVA 2000).

Zwischen 1991 und 1999 reduzierte sich der Einsatz der als Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff verwendeten triorganischen Zinnverbindungen bereits von ca. 260 auf ca. 60 t/a. Davon entfielen 97 Prozent auf Fungizide, d.h. TPT (Kaiser et al. 1998; UBA/BgVV 2000). Diese TPT-Verbindungen (Fentinacetat und -hydroxyd) werden derzeit nach 91/414/EWG (EG-Pestizid-Richtlinie) auf ihre zukünftige Zulassung überprüft; das Umweltbundesamt votiert wegen der hohen Ökotoxizität besonders

gegenüber Fischen gegen eine entsprechende Aufnahme in den Anhang I (Positivliste) der Pestizidrichtlinie 91/414/EWG.

Die jährlichen Einsatzmengen von triorganischen Zinn-Verbindungen bilanzieren sich für Mitte/Ende der 90er Jahre also wie folgt: Ca. 150 t/a für Dachbahnen, ca. 150 t/a für Schiffsanstriche, ca. 50 t/a Verunreinigung in Stabilisatoren und ca. 60 t/a als Pestizide (Kartoffelanbau). Zu sonstigen bioziden Anwendungen in der Vergangenheit (Holzschutzmittel, technische Textilien etc.) liegen keine näheren Angaben vor.

*Industrielle Zwischenprodukte:* Tetrabutylzinn ist ein Vorprodukt für die Herstellung von Mono- und Dibutylzinnverbindungen ohne eigenständige Verwendung. Gleiches gilt für Tetraoctylzinn und Trioctylzinn, die wie TTBT quantitativ bedeutende industrielle Zwischenprodukte sind, in diesem Fall für die Herstellung von MOT und DOT, selbst aber keine Anwendungsbedeutung haben (Crompton 2004).

Aus den angegebenen Verwendungen ergeben sich potentielle Eintragspfade von OZV in Oberflächengewässer. Neben unmittelbar gewässerrelevanten Schiffsanstrichen und Produktionsstandorten sowie Deponien waren in den Berichtsjahren die in nachweisbarem Maße aus Kunststoffen wie Hart-PVC für Wasser- und -Abwasserrohre, in stärkerem Maße aus Weich-PVC-Fußbodenbelägen (Abrieb, Wischwasser) und Verpackungsmaterialien, aus sanitären Dichtungsmassen, aus Dachbahnen, Schwertextilien, früher aufgebrauchten Holzschutzmitteln usw. auftretenden Elutionen, ferner TBT-Auswaschungen aus Textilien und Bettwäsche im Spurenbereich (Appel et al. 2000; BUA 2003) für kommunale Abwässer relevant, außerdem Einträge aus der erwähnten Anwendung als Fungizid und Akarizid.

Bei der Beurteilung der Funde ist zu berücksichtigen, dass MBT und DBT auch Abbauprodukte von TBT bzw. TTBT darstellen. Bei MOT und DOT gibt es kein TBT vergleichbares Vorprodukt mit eigenständiger Anwendung, sondern nur Tetra- und Trioctylzinn als industrielle Zwischenprodukte.

*Zusammenfassend* kann konstatiert werden, dass die *bestimmungsgemäß* umweltoffenen Anwendungen von *triorganischen* Zinnverbindungen unter dem Eindruck ihrer ökotoxischen Wirkungen (insbesondere bei marinen Organismen) schrittweise bis zu ihrem fast vollständigen Verbot ab 2003 reduziert wurden (Biozidausrüstungen, Schiffsfarben, Pestizide u.a.). Dies gilt für die als Kunststoffadditive eingesetzten *Mono- und Diorganozinnverbindungen* nicht, deren Verbrauch stabil geblieben ist (RAP 2002; Crompton 2004). Mengenmäßig standen in der Vergangenheit beim Jahresverbrauch etwa 5.000 t/a Kunststoffstabilisatoren primär für Hart-PVC (MBT, DBT, MOT, DOT) rd. 400 t/a triorganische Zinnverbindungen gegenüber, die größtenteils bestimmungsgemäß umweltoffen eingesetzt wurden, wobei nur ein Teil der Antifouling-Anwendungen für Binnengewässer relevant sind. Stoffstrom-Angaben zur Umweltfreisetzung liegen nicht vor, doch ist davon auszugehen, dass in der Vergangenheit bei den wasserrelevanten Emissionen die umweltoffenen TBT/TPT-Anwendungen gegenüber den vergleichsweise schwach emittierenden Stabilisatoranwendungen deutlich dominierten.

## 2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Da sich mono-, di-, tri- und tetraorganische Verbindungen hinsichtlich ihrer Toxizität in merklicher Weise unterscheiden, werden die Gruppen nachfolgend getrennt betrachtet. Vorweg einige *allgemeine Angaben*:

Grundsätzlich zeigen die Zinnorganika auf Grund geringer Wasserlöslichkeit, niedrigen Dampfdrucks und hoher Adsorptionstendenz eine starke Schwebstoffaffinität. Die Wasserlöslichkeit des jeweiligen Chlorids (in mg/L) wird wie folgt angegeben: TBT 0,1, MOT 0,2, DOT 1, MBT 8,1 und DBT 36 (RPA 2002). Trotz des längeren Alkylrestes ist DBT demnach wasserlöslicher als MBT. Die Phasenverteilung der Zinnorganika (Wasser-Schwebstoff-Sediment) in Süßwasser ist von zahlreichen äußeren Faktoren abhängig (u.a. pH, Schwebstoffgehalt, Korngrößenverteilung usw.) und streut daher stark. Für die Elbe gewonnene Wasser-Schwebstoff-Verteilungskoeffizienten belegen, dass MBT und DBT eine geringere Affinität zu Feststoffpartikeln haben als TBT und zu einem etwas größeren Anteil im Wasser gelöst vorliegen. In Kläranlagen bindet sich TBT offenbar stärker an den Klärschlamm als Mono- und Dibutylzinn (vgl. Krinitz et al. 1999).

Die OZV sind wesentlich toxischer als die anorganischen Zinnverbindungen. Sie stellen, wie weiter unten im einzelnen belegt, schon im ng/L-Bereich eine Bedrohung für aquatische Organismen dar. Alle vier Butylzinn-Verbindungen haben z.B. genotoxische Eigenschaften (Kuballa et al. 1995). TBT gehört zu den giftigsten bewusst in Gewässer eingetragenen Substanzen.

Der Abbau von Butylzinnverbindungen erfolgt auf abiotischem oder biotischem Weg, wobei der Biota-Besatz nach Menge und Art von wesentlicher Bedeutung ist. Der biologische Abbau scheint in Wasser und Sediment der entscheidende Abbauweg für TBT zu sein. Im Licht ist die Abbaugeschwindigkeit größer. Für Sediment werden für die verschiedenen Organozinnverbindungen sehr unterschiedliche und z.T. sehr lange Halbwertszeiten berichtet, die im Fall von marinen Sedimenten bei TBT im Bereich von Monaten bis zu mehreren Jahren liegen, im Süßwasser jedoch kürzer sind. Die Halbwertszeiten von DBT und MBT scheinen in ähnlichen Größenordnungen zu liegen wie beim TBT, doch verläuft der Abbau zum DBT und MBT rascher als der MBT-Abbau, so dass bei TBT-Abbau eine (zeitweilige) MBT-Anreicherung zu beobachten ist (vgl. Kollotzek et al. 1998, Kaiser et al. 1998; Krinitz et al. 1999; Brandsch et al. 2002; Crompton 2004).

Die Abstufung in der Toxizität der verschiedenen OZV kann der nachstehenden Übersicht 6.08.2 zu LC<sub>50</sub>- und EC<sub>50</sub>-Werten (jeweils 50 Prozent der Versuchspopulation betreffende Letal- bzw. Effekt-Konzentrationen) entnommen werden. Sie lässt die unterschiedliche Wirkung der einzelnen OZV auf verschiedene Organismen erkennen. TBT zeigt die niedrigsten Wirkkonzentrationen.

**Übersicht 6.08.2: Zinnorganika – Toxizität: LC<sub>50</sub>- und EC<sub>50</sub>-Werte (µg/L; EC<sub>50</sub>-Werte in eckigen Klammern)**

| Parameter            | Daphnia magna                | Fische  | Bakterien | Algen                              |
|----------------------|------------------------------|---|-----------|------------------------------------|
| Tetrabutylzin (TTBT) | 1.500                        | 10.000  | 50        | 32-500                             |
| Tributylzinn (TBT)   | 2-36<br>[6-30] <sup>1</sup>  | 6-50; 3,5-10 <sup>2</sup><br>[3,6] <sup>2</sup> | [1-16]    | [0,06-3]<br>[0,02-31] <sup>2</sup> |
| Monobutylzinn (MBT)  | [25.000-49.000] <sup>2</sup> |   |           |                                    |
| Dibutylzinn (DBT)    | [660-900]                    | 600-4.000                                       | [220]     | [40-7.000]                         |
| Triphenylzinn (TPT)  | 10-200                       | 19-160  | [16-800]  | [1-2]                              |
| Diocetylzinn (DOT)   | [5-8.000]                    |   |           | [1,5]                              |

Nach Kollotzek et al. 1998; <sup>1</sup> ergänzt nach RPA 2002; <sup>2</sup> ergänzt nach BUA 2003.

*Triorganische Zinnverbindungen* haben hohe Toxizität. TBT, TPT und TcHT werden als Biozide eingesetzt. Die toxischste und am besten untersuchte Verbindung ist

TBT. Triorganozinn wirken auf Gewässerorganismen, insbesondere Fische, schon in sehr geringen Konzentrationen toxisch. Für TBT wird als niedrigster Wert für Fisch eine 91-Tage NOEC (no observed effect concentration) von 5 ng/L angegeben (BUA 2003). Bei TPT können Konzentrationen zwischen 0,15 und 3,9 µg/L bereits bewertungsrelevante Effekte auslösen.

Die Toxizität des ebenfalls als PSM-Wirkstoff eingesetzte TcHT liegt in einer mit TPT vergleichbaren Größenordnung (vgl. IVA 2000; BgVV 2000).

*Verteilungs-, Anreicherungs- und Abbauverhalten:* Die OZV haben eine starke Tendenz zur Adsorption an Feststoffpartikel. Für TBT werden Schwebstoff-Wasser-Koeffizienten von 1.000-100.000 genannt (Kuballa/Griebe1995). In drei Elbe-Proben betragen die schwebstoffgebundenen Anteile bei MBT 65 Prozent, bei DBT 50 Prozent, bei TBT 75 Prozent und bei TTBT bis zu 99 Prozent (Kuballa et al. 1995).

Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient für TBT ( $\log K_{OW}$ ) wird mit 3,2-3,8 angegeben; es werden Biokonzentrationsfaktoren von 1.000-10.000 genannt (BUA 1989, 2003). In der Leber von Fischen wurden BCF-Werte von 4.500 bis 9.000 gemessen; die drei anderen Butylzinn-Verbindungen zeigen in Fisch niedrigere Anreicherungen (Kuballa et al. 1995).

Der nachgewiesene photolytische Abbau von TBT in Gewässern wird durch Schwebstoff(bindung) und dadurch verminderte Einstrahltiefe in den Wasserkörper abgeschwächt. Hydrolyse spielt keine Rolle. (BUA 2003)

TBT kann von Wirbeltieren und Wirbellosen über DBT und MBT zu anorganischem Zinn abgebaut werden. Das Abbauvermögen der einzelnen Organismen-Arten ist dabei sehr unterschiedlich entwickelt (vgl. Fent 1996, 1998; Krinitz 1999). Die höher entwickelten Organismen verfügen i.d.R. über bessere Metabolisierungs- und Ausscheidungssysteme. Bei Mollusken ist dieser Abbaumechanismus jedoch nur schwach ausgebildet, was zur Anreicherung von TBT und besonderen Schadeffekten führt (Fent 1996).

Der mit 4,1 angegebene  $\log K_{OW}$  für TPT lässt Akkumulation in Organismen und Sediment erwarten (Duft et al. 2002, 2003). In Fisch wurden BCF-Werte von 100 - >930 bestimmt (Becker/Bringezu 1992). Fische bauen TPT offenbar schlechter ab als TBT. TPT, das im Gegensatz zu TBT kaum phytotoxisch ist, wird wegen seiner bioziden Wirkung als PSM-Wirkstoff eingesetzt. Entsprechende Pflanzenschutzmittel beinhalten aufgrund der hohen Ökotoxizität von TPT auch bei bestimmungsgemäßem Gebrauch ein unverträglich hohes Risiko für aquatische Ökosysteme (UBA/BgVV 2000).

*Endokrine Wirkung:* Die indirekt endokrine (androgene) Wirkung von TBT durch Hemmung des Androgen-Abbaus und dadurch bedingte Steigerung der Testosteron-Spiegel bei weiblichen Schnecken äußert sich im sog. Imposex-Phänomen mit Ausbildung zusätzlicher männlicher Geschlechtsorgane, was im fortgeschrittenen Stadium zur Sterilität führt. Der Effekt wird bei limnischen Schnecken bei einer Konzentration von 0,08 µg/L TBT beobachtet (UBA 2001). Süßwasserschnecken können für TBT-Effektmonitoring herangezogen werden (Schulte-Oehlmann 1999). Daneben wird bei der marinen Strandschnecke *Littorina littorea* „Intersex“ beobachtet, die Reduktion weiblicher Geschlechtsorgane unter Einfluß von TBT-Konzentrationen im

ng/L-Bereich. Vergleichbare „vermännlichende“ Effekte zeigen sich auch bei Fischen: In hessischen Oberflächengewässern wurden an Standorten mit einer erhöhten TBT-Belastung des Sediments (besonders Schiersteiner Hafenbecken und Lampertheimer Altrhein) vermehrt frühreife Flussbarschmännchen („Supermännchen“) gefunden. Laborexperimente mit Stichlingen legen nahe, dass dieser Effekt auf TBT ursächlich zurückzuführen ist (Allner et al. 1999, 2000; s.u.).

Auch TPT hat endokrine (androgene) Wirkung. Bei der im Süßwasser-Sediment lebenden und sich parthenogenetisch fortpflanzenden Zwergdeckelschnecke bewirkt TPT einen drastischen, konzentrationsabhängigen Rückgang der Embryonenproduktion. Als LOEL wurden 10 µg TPT-Sn/kg Sediment bestimmt; der berechnete EC<sub>50</sub>-Wert liegt mit 0,72 µg TPT-Sn/kg noch niedriger. (Duft 2003)

Neben den genannten ökotoxischen Effekten ist die Immuntoxizität der triorganischen TBT-, TPT- und TcHT-Verbindungen hervorzuheben; TBT zeigt hier im Ratten-Experiment bei 0,25 mg/kg Körpergewicht/Tag immunschädigende Wirkung, während diese Effektschwelle für TPT etwa um den Faktor 10 höher liegt (vgl. Fent 1998; Appel 2000; UBA/BgVV 2000).

TBT erfüllt weitgehend die Kriterien für POPs (persistent, bioakkumulierend, toxisch, durch Ferntransport verbreitet; vgl. Luthardt et al. 2001).

Zu *Mono- und di-organische Zinnverbindungen* liegen offenbar wenig Informationen vor. Diese OZV haben im Vergleich zu den triorganischen Verbindungen im allgemeinen eine geringere Toxizität. Die Immuntoxizität von Dialkylverbindungen (DBT und DOT) scheint ähnlich ausgeprägt zu sein wie die der triorganischen Verbindungen, während die Monoalkylverbindungen (MOT, MBT) schwächer wirken (vgl. Appel 2000). UBA/BgVV (2000) verweisen auf die Verunreinigung von mono- und dialkylierten Zinn-Verbindungen mit korrespondierenden toxischeren Trialkyl-Verbindungen (normalerweise 1 Prozent, jedoch wurden deutlich höhere Anteile gefunden, s.o.).

*Einstufungen:* Nach Einstufung entsprechend 91/155/EG (Einstufungsrichtlinie) sind Mono- und Dibutylzinnverbindungen (Handelsprodukte) nicht leicht biologisch abbaubar, wassergefährdend (WGK 2; Monobutylzinnchlorid: WG 1) sowie schädlich für Wasserorganismen (R52) und in Gewässer längerfristig potentiell schädlich (R53). Mono- und Dioctylzinnverbindungen (ebenfalls Handelsprodukte) sind gleichermaßen nicht leicht biologisch abbaubar, ebenfalls wassergefährdend (WGK 2) sowie in Gewässern längerfristig potentiell schädlich (R53). (Crompton 2003) TBT-, TTBT- und TPT-Verbindungen gehören der WGK 3 an.

Tributylzinnverbindungen stehen auf der Liste der Prioritär gefährlichen Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG), Organozinnverbindungen als Gruppe auf der Prioritätenliste der OSPAR-Kommission (OSPAR 2002). Auf das Risk-Assessment zu OZV (Anwendung in PVC, Konsumprodukten, Holzschutzmitteln u.ä., nicht bei Schiffsanstrichen und bei Verwendungen mit Lebensmittelkontakt) war verwiesen worden (RPA 2002; CSTE 2003, 2004).

### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Die hohe Toxizität der OZV spiegelt sich in der großen Zahl sehr niedriger Zielwerte für vier der acht untersuchten OZV – Tetra-, Tri- und Dibutylzinn sowie Triphenylzinn – in Oberflächengewässern wider, die sich entsprechend dem Verteilungsverhalten



der OZV auf die Wasser- und auf die Schwebstoff-Phase beziehen (vgl. Übers. 6.08.3). Nur seitens der ARGE Elbe liegt eine Zielvorgabe vor, die alle OZV im Schwebstoff betrifft.

| <b>Übersicht 6.08.3: Zinnorganika – Bewertungsgrundlagen</b> |                          |                                |                                     |
|--|--------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| <b>Matrix</b>  | <b>Parameter</b>         | <b>Zielwerte:<br/>QZ/QN/ZV</b> | <b>Quelle</b>                       |
| Wasser   | Dibutylzinn-Kation       | 0,01 µg/L                      | 76/464/EWG; VO-WRRL                 |
|  | Dibutylzinn-Verbindungen | 0,8 µg/L (A)                   | IKSR                                |
|  | Tributylzinn             | 0,0002 µg/L                    | UQN Prioritäre Stoffe<br>WRRL 2008  |
|  |                          | 0,0001 µg/L (A)                | LAWA                                |
|  |                          | 0,001 µg/L (A)                 | IKSR                                |
|  |                          | 0,1 µg/L (T)                   | LAWA                                |
|  | Tetrabutylzinn           | 0,001 µg/L                     | 76/464/EWG; VO-WRRL                 |
|  |                          | 0,001 µg/L (A)                 | IKSR                                |
|  |                          | 0,1 µg/L (T)                   | LAWA                                |
|  | Triphenylzinn-Kation     | 0,0005 µg/L                    | VO-WRRL                             |
|  | Triphenylzinn            | 0,5 ng/L (A)                   | LAWA                                |
|  |                          | 0,1 µg/L (T)                   | LAWA                                |
| 0,005 µg/L (A)   |                          | IKSR                           |                                     |
| Schwebstoff  | Organozinnverbindungen   | je 25 µg Sn/kg TS              | ARGE Elbe                           |
|  | Dibutylzinn-Kation       | 100 µg/kg TS                   | 76/464/EWG; VO-WRRL                 |
|  | Tributylzinn-Kation      | 25 µg/kg TS                    | Qualitätskriterium UBA <sup>1</sup> |
|  | Tributylzinn             | 2 µg/kg TS (A)                 | LAWA                                |
|  |                          | 25 µg/kg TS (A + SuS)          | IKSE                                |
|  | Tetrabutylzinn           | 40 µg/kg TS                    | 76/464/EWG; VO-WRRL                 |
|  | Triphenylzinn-Kation     | 20 µg/kg TS                    | VO-WRRL                             |
|  | Triphenylzinn            | 10 µg/kg TS (A)                | LAWA                                |
| Sediment   | Tributylzinn             | 25 µg/kg TS                    | IKSE                                |
| Klärschlamm  | Trubutylzinnoxid         | 10 mg/kg TS                    | Schnaak 1995                        |

(A): Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften; (SuS): Schutzgut Schwebstoff und Sediment; (T): Schutzgut Trinkwasserversorgung; <sup>1</sup> Qualitätskriterium nach UBA 2003, Tab. B.1.5.

#### **IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends**

##### **1. Zinnorganika im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1994-2003**

###### **1.1 Die Ergebnisse 2002/2003**

OZV im Schwebstoff wurden 2002 bei sechs (Main, Nidda, Rodau, Schwarzbach, Lahn und Fulda), 2003 bei acht Gewässern untersucht (zusätzlich die Weschnitz und die Eder am Ablauf des für Wassersport beliebten Edersees). Wie in den Vorjahren konnten von den acht OZV zwei nicht (Tricyclohexylzinn; allerdings relativ hohe BG) oder fast nicht (Tetrabutylzinn) nachgewiesen werden (vgl. Tab.6.08.1). Es dominiert wie 1999-2001 (vgl. HLUG 2003a) die Belastung mit Mono- und Dibutylzinn.

Die Mittelwerte für die einzelnen Gewässer betragen 2002/2003 für MBT 10-139, für DBT 7-140 µg/kg TS und für Dioctylzinn (DOT) 6-54 µg/kg TS. Monoctylzinn, Tributylzinn und Triphenylzinn weisen geringere Werte auf (MOT: 3-26 µg/kg TS; TBT: 2-20 µg/kg TS; TPT: 1-12 µg/kg TS). Die Tabelle weist kleinere, abwasserreiche Gewässer (Schwarzbach, Rodau, Weschnitz) als stärker belastet aus.

**Tab. 6.08.1: Zinnorganika im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 2002/2003 ( $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ )<sup>1</sup>**

| Parameter         | BG <sup>2</sup> | Werte          | Mittelwerte | Oberflächengewässer mit erhöhter Belastung    |
|-------------------|-----------------|----------------|-------------|---|
| Monobutylzinn     | 0,7-11,3        | 5,6-152,0      | 9,7-139,0   | Rodau (139), Schwarzbach (90), Weschnitz (58) |
| Dibutylzinn       | 0,7-11,3        | 6,1-169,0      | 7,1-140,0   | Rodau (140), Schwarzbach (81), Weschnitz (44) |
| Tributylzinn      | 0,7-11,3        | <BG (4,7)-21,9 | 2,1-20,4    | Schwarzbach (20)                              |
| Tetrabutylzinn    | 0,7-2,0         | <BG-3,0        | -           |   |
| Triphenylzinn     | 0,7-11,3        | <BG-13,2       | 1,4-12,2    | Schwarzbach (12), Nidda (6)                   |
| Monooctylzinn     | 0,7-11,3        | <BG-30,5       | 2,6-25,6    | Weschnitz (26), Rodau (22), Schwarzbach (14), |
| Diocetylzinn      | 0,7-11,3        | <BG-61,5       | 5,5-54,1    | Weschnitz (54), Rodau (26), Schwarzbach (22)  |
| Tricyclohexylzinn | 1,7-28,4        | <BG            | -           |   |

<sup>1</sup> 2002 sechs, 2003 acht Gewässer. <sup>2</sup> Die BG lag 2002 für 6 der 8 OZV bei 1,04-2,04  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ , für TTBT bei 1,1-2,0 und für TcHT bei 3,1-15,6  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ; 2003: für alle OZV bis auf TcHT bei 0,7-2,4  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ , in der Eder (Ablauf Edersee) 1,4-11,3  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ . BG für TcHT 2003: 1,7-28,4  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ .

In der Eder (Ablauf Edersee) traten im September und Dezember 2003 mit 21,4 bzw. 18,2  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$  TBT zwei erhöhte Einzelwerte auf, die auf Sportbootbetrieb hindeuten.

### 1.2 Zielwertüberschreitungen

Der Zielwert für das *DBT-Kation* (100  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ , QZ nach 76/464/EWG bzw. QN nach VO-WRRL) wurde in der Rodau 2002 mit 140  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$  überschritten; darüber hinaus wurde der halbe Zielwert 2002 im Schwarzbach (81  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ) und 2003 in Rodau (65  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ) und Schwarzbach (58  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ) verletzt, in der Weschnitz mit 44  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$  dagegen gerade noch unterschritten. Beim *TBT-Kation* (Qualitätskriterium nach UBA 2003 von 25  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ) lagen die Werte im Schwarzbach 2002 und 2003 über dem halben Wert. Für das *TPT-Kation* wird in der VO-WRRL eine QN von 20  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$  vorgegeben. Im Schwarzbach wurde die halbe QN 2002 überschritten.

Die Zielvorgaben der LAWA für TBT im Schwebstoff (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften, 2  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ) wurden 2002 und 2003 an allen Messstellen überschritten. Über der LAWA-ZV für TPT (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften, ZV 10  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ) lag 2002 der Schwarzbach, über der halben ZV 2002 die Nidda und 2003 der Schwarzbach.

Bei Umrechnung auf  $\mu\text{g Sn}/\text{kg TS}$  ergibt sich 2002/2003 eine Überschreitung der Zielvorgabe der ARGE Elbe (25  $\mu\text{g Sn}/\text{kg TS}$  für alle OZV) in den beiden abwasserreichen Gewässern mit der höchsten OZV-Gesamtbelastung (Rodau und Schwarzbach) für MBT und DBT; außerdem wird der Wert für MBT 2002 in Nidda und Fulda sowie 2003 in der Weschnitz überschritten.

### 1.3 Vergleich mit den Befunden seit 1994/1995

Für die sechs durchgehend beprobten Oberflächengewässer sind in Tab. 6.08.2 die OZV-Befunde seit 1995 als Summenwerte der einzelnen Parameter zusammengestellt.

Anhand der Mittelwerte 1995-2003 und des Belastungsvergleichs 2002-03/1996-97 lässt sich erkennen, dass die OZV-Belastung in unterschiedlichem Maße zurückgegangen ist.

Bei den beiden Hauptkontaminanten MBT und DBT sowie bei TBT liegen alle Werte ab 1998 unter dem langjährigen Mittelwert (Ausnahme MBT 2002). Die Messwerte 2002 sind allerdings bei fast allen Parametern gegenüber den vorhergehenden Jahren (zurück bis 1997) erhöht (Ausnahme: TPT). Auch bei TPT zeichnet sich eine Verminderung der Belastung des Schwebstoffs seit Ende der 90er Jahre ab. Am ausgeprägtesten ist die Minderung bei DBT, TPT und TBT, am schwächsten bei MBT und DOT. Die regulierten triorganischen Zinnverbindungen nehmen also stark ab. Der Rückgang von DBT und MBT dürfte (primär?) auf die Abnahme des TBT-Eintrags zurückzuführen sein, da beide auch Abbauprodukte von TBT darstellen. Der deutlich langsamere Rückgang von MBT im Vergleich zu DBT dürfte mit der größeren Stabilität von MBT zusammenhängen (Crompton 2004), evtl. auch der etwas größeren Wasserlöslichkeit von DBT. Die MOT-Gehalte sind 1999-2003 unverändert. Ob die DOT-Konzentrationen wirklich rückläufig sind, kann anhand der vorliegenden Daten noch nicht entschieden werden.

**Tab. 6.08.2: Zinnorganika im Schwebstoff von sechs hessischen Oberflächengewässern 1995-2003 ( $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ) Summenwerte**

| Parameter         | 1995 | 1996 | 1997 | 1998 | 1999 | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 | MW 1995-2003 | 2002-03/1995-97 in % |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|--------------|----------------------|
| Monobutylzinn     | -    | 97   | 57   | 40   | 42   | 52   | 39   | 69   | 34   | 54           | 66,9                 |
| Dibutylzinn       | 106  | 158  | 163  | 65   | 42   | 48   | 47   | 53   | 29   | 79           | 25,5                 |
| Tributylzinn      | 37   | 33   | 26   | 16   | 9    | 10   | 10   | 11   | 7    | 18           | 30,5                 |
| Tetrabutylzinn    | <BG  | <BG  | <BG  | <BG  | <BG  | <BG  | <BG  | <BG  | <BG  | -            | -                    |
| Triphenylzinn     | 22   | 18   | 12   | 12   | 10   | 11   | 7    | 5    | 3    | 11           | 26,7                 |
| Monooctylzinn     | -    | -    | -    | -    | 9    | 9    | 7    | 12   | 8    | 9            | -                    |
| Diocetylzinn      | 16   | 16   | 18   | 12   | 19   | 12   | 14   | 14   | 12   | 15           | 82,4                 |
| Tricyclohexylzinn | -    | -    | -    | -    | <BG  | <BG  | <BG  | <BG  | <BG  | -            | -                    |

Werte > MW grau unterlegt.

**Zielwertvergleich:** Die Tabelle zeigt, dass bei den MW der sechs hessischen Oberflächengewässer die Zielwerte für DBT (100  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ , nach 76/464/EWG und VO-WRRL) und TBT (25  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ , UBA-Qualitätskriterium) 1995-1997 überschritten wurden; der halbe Zielwert wurde bei DBT 1998 und 2002 überschritten, bei TBT 1998. Bei TPT lagen die Werte 1995 über der QN nach VO-WRRL (20  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ), 1996-2000 bei oder über der halben QN. Die LAWA-Zielvorgabe (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften) für TBT von 2  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$  wurde regelmäßig überschritten, die LAWA-Zielvorgabe (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften) für TPT von 10  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$  bis 2000. Die Vorgabe der ARGE Elbe (25  $\mu\text{g Sn}/\text{kg TS je OZV}$ ) wurde bei MBT bis 2002, bei DBT bis 1998 und 2002 verletzt.

In den einzelnen Gewässern traten in der Vergangenheit bei den sechs aufgeführten Fließgewässern folgende Zielwert-Überschreitungen auf:

- **DBT** (100  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ): Schwarzbach 1996-1998; Nidda 1996/97; Rodau 1995-1998, 2000-2002; Weschnitz 1996/97.
- **TBT** (25  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ): Schwarzbach 1996/97; Nidda 1995/96; Rodau 1995-1997; Lahn 1996; Fulda 1995-1996; Weschnitz 1997.
- **TPT** (20  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ): Schwarzbach 1996, 2000; Nidda 1995-1997, 1999; Rodau 1995, 1998.

Die aktuelle OZV-Belastung der Gewässer wird von den mono- und dialkylierten OZV bestimmt (MBT, DBT, MOT, DOT), auf die 2002/2003 zusammen rd. 90 Prozent der OZV-Belastung (gemessen an den fünf regelmäßig nachgewiesenen OZV) entfiel. Leider kann für das Verhältnis von mono- und diorganischen zu triorganischen OZV kein langfristiger Vergleich angestellt werden, da MOT erst ab 1999 analysiert wurde. Immerhin, 1999 und 2000 betrug der Anteil der nachweisbaren Triorganika an den fünf OZV knapp 15 Prozent, hat sich also bis 2002/2003 (ca. 10 Prozent) bemerkbar vermindert.

Die Verminderung der Belastung mit OZV zeigt sich auch bei den einzelnen Gewässern. Als Indikator wurde der MW der Belastungssumme von fünf 1996-2003 regelmäßig analysierten und nachweisbaren OZV gewählt (Tab.6.08.3). Der Summenwert für die einzelnen Jahre kann mit dem MW über die Beprobungszeit verglichen werden. Seit Ende der 90er Jahre ist eine Belastungsminderung eingetreten. Die Summenwerte für 2002 sind gegenüber den Vorjahren in allen Gewässern erhöht, liegen aber unter den Befunden für Ende der 90er Jahre. Die Gesamtbelastung mit den fünf OZV liegt im Durchschnitt der Jahre 2001-2003 zwischen 36 (Nidda) und 76 Prozent (Fulda) der Werte für 1996-1998.

**Tab. 6.08.3: Summe von fünf Zinnorganika (MBT, DBT, TBT, TPT, DOT) im Schwebstoff von sechs hessischen Oberflächengewässern 1996-2003 ( $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ )**

| Gewässer    | 1996 | 1997 | 1998 | 1999 | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 | MW 1996-2003 | 2001-03/1996-98 in % |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|--------------|----------------------|
| Main        | 54   | 87   | 56   | 76   | 62   | 31   | 55   | 34   | 57           | 72,6                 |
| Nidda       | 312  | 319  | 147  | 122  | 123  | 97   | 120  | 59   | 162          | 35,5                 |
| Rodau       | 828  | 760  | 284  | 162  | 308  | 276  | 318  | 167  | 388          | 40,7                 |
| Schwarzbach | 383  | 339  | 268  | 183  | 221  | 195  | 225  | 157  | 246          | 58,3                 |
| Lahn        | 212  | 64   | 49   | 116  | 43   | 54   | 74   | 39   | 81           | 51,4                 |
| Fulda       | 140  | 86   | 64   | 70   | 48   | 58   | 113  | 50   | 79           | 76,2                 |

Werte > MW grau unterlegt.

Wie anhand der Ergebnisse für 2002/2003 bereits erwähnt und aus Tab. 6.08.3 ersichtlich, unterscheidet sich die Belastung der einzelnen Gewässer mit OZV in ihrer Höhe deutlich. Die Gesamtbelastung der Flüsse (MW der Summenwerte für fünf OZV für die Jahre 1996-2003 und 2001-2003) dient auch hier als Indikator (Tab.6.08.4).

**Tab. 6.08.4: Gesamtbelastung hessischer Oberflächengewässer 1996-2003 mit fünf Zinnorganika (MBT, DBT, TBT, TPT, DOT) im Schwebstoff (MW,  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ )**

| Gewässer                          | MW 1996-2003 | MW 2001-2003 |
|-----------------------------------|--------------|--------------|
| Rodau                             | 388          | 254          |
| Schwarzbach                       | 246          | 192          |
| Weschnitz <sup>1</sup>            | 231          | 204          |
| Nidda                             | 158          | 92           |
| Lahn                              | 81           | 56           |
| Fulda                             | 79           | 74           |
| Main                              | 57           | 40           |
| Eder, Ablauf Edersee <sup>1</sup> | -            | 50           |

<sup>1</sup> ohne 2002

Rodau, Schwarzbach und Weschnitz liegen mit Mittelwerten von 388, 246 und 231  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$  für die Summe der fünf OZV 1996-2003 an der Spitze; die Nidda zeigt eine mittlere Belastung (158  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$  als MW), Lahn, Fulda und Main sind geringer be-

lastet (MW: 81, 79 resp. 57 µg/kg TS). Fast die gleiche Abstufung zeigt sich, wenn man nur die letzten Jahre betrachtet. Dies unterstreicht, dass die allmähliche Belastungsminderung alle Gewässer betrifft. Jedoch zeigt Tab.6.08.3, dass sie in Nidda, Rodau, Lahn und Schwarzbach ausgeprägter war als bei Fulda und Main. Die Eder gehört zu den gering belasteten Gewässern; saisonal zeigt sich jedoch TBT-Belastung durch Sportboote.

Betrachtet man die Anteile der einzelnen OZV an der Gesamtbelastung der Gewässer mit Zinnorganika (acht Verbindungen), so fallen einige Regelmäßigkeiten auf (Tab.6.08.5): Bei allen Gewässern machen MBT und DBT die Hälfte bis drei Viertel der OZV-Gesamtbelastung aus. TTBT und TcHT sind ohne Belang, TPT hat einen Anteil von maximal 6 Prozent. Ein deutlich erhöhter TBT-Anteil wurde in Eder, Fulda und Main (14-36 Prozent) festgestellt. Eine Ursache könnte der geringere Abwasseranteil dieser Flüsse und Antifouling-Beschichtung von Sport-Booten sein. Der Gehalt von MOT und DOT im Schwebstoff variiert zwischen 18 und 30 Prozent, im Maximum 43 Prozent in der Weschnitz. Nach Quellen gerechnet bedeutet dies, dass die Kunststoffadditive und z.T. TBT-Abbauprodukte (MBT, DBT, MOT, DOT) zwischen 80 und 90 Prozent, in abwasserreichen Gewässern bis zu über 95 Prozent der Gewässerbelastung mit den hier erfassten OZV ausmachen (vgl. auch Tab.6.08.2). Die triorganischen, als Biozide eingesetzten Verbindungen spielen in schiffbaren Gewässern eine stärkere Rolle (bis zu 15 Prozent der Gesamtbelastung), wobei zu berücksichtigen ist, dass triorganische Verbindungen (TBT) auch in kommunalen abwasserrelevanten Verwendungen (Hygieneartikel; PVC-Additivbeimischung mit Wischwasser-Austrag, Elutionen aus Biozidanwendungen wie Dachbahnen) von Belang sind.

**Tab. 6.08.5: Anteile der einzelnen OZV an der Gesamtbelastung mit Zinnorganika 2003 in acht hessischen Oberflächengewässern und Trend der TPT/TBT-Belastung 1996-2003 (in Prozent)**

|                         | MBT | DBT | TBT | TTBT | TPT | MOT | DOT | TcHT | TBT/TPT in %<br>der fünf OZV <sup>1</sup> |      |
|-------------------------|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|------|---|------|
|                         |     |     |     |      |     |     |     |      | 1996                                      | 2003 |
| Rodau                   | 41  | 36  | 3   | -    | 1   | 8   | 11  | 41   | 6,8                                       | 4,8  |
| Schwarzbach             | 34  | 34  | 10  | 2    | 3   | 7   | 12  | 34   | 21,7                                      | 14,0 |
| Weschnitz               | 31  | 23  | 3   | 1    | -   | 14  | 29  | 31   | 5,9                                       | 3,5  |
| Nidda                   | 36  | 25  | 5   | 2    | 4   | 11  | 16  | 36   | 18,6                                      | 8,5  |
| Lahn                    | 35  | 27  | 5   | -    | 3   | 12  | 18  | 35   | 17,5                                      | 7,7  |
| Fulda                   | 39  | 22  | 15  | -    | 6   | 7   | 11  | 39   | 35,7                                      | 22,0 |
| Main                    | 26  | 25  | 14  | -    | 6   | 7   | 22  | 26   | 33,4                                      | 20,6 |
| Eder, Ablauf<br>Edersee | 37  | 21  | 36  | -    | 6   | -   | -   | 37   | -   | 35,7 |

<sup>1</sup> MBT, DBT, TBT, TPT und DOT; - Werte lagen unter der BG; Differenzen zu 100 Prozent durch Rundungen.

Der Anteil von TBT und TPT an den fünf längerfristig analysierten und nachgewiesenen OZV (MBT, DBT, TBT, TPT und DOT) ist 2003 in Fulda, Main und Eder überdurchschnittlich hoch; er ist in allen Gewässern zurückgegangen, wie der Vergleich 2003 zu 1996 zeigt. Dies belegt, dass die Regulierung der triorganischen OZV sich in den Oberflächengewässern allmählich auswirkt.

Die in den *Sonderuntersuchungen Schwarzbach-Rodau* gewonnenen Werte waren generell recht hoch (HLfU 1997, 1999; HLUg 2003a) und lagen mit Ausnahme von TBT um ein Mehrfaches über den entsprechenden Werten der anderen hessischen

Fließgewässer (wie auch aus den Tab.6.08.3 und 6.08.4 ersichtlich). Aber auch in dem am stärksten belasteten Gewässer, dem Gerätsbach, gingen die Schwebstoff-Konzentrationen von TBT, DBT und MBT zwischen 1996/97 und 1999/2000 zurück, was von DOT nicht gesagt werden kann (Tab.6.08.6).

| Parameter         | 1996           | 1997 | 1998 | 1999 | 2000  | 1999-2000/<br>1996-1997<br>(%) |
|-------------------|----------------|------|------|------|-------|--------------------------------|
| Monobutylzinn     | 373            | 247  | 141  | 188  | 144   | 53,5                           |
| Dibutylzinn       | 836            | 223  | 258  | 313  | 77    | 36,8                           |
| Tributylzinn      | 64             | 44   | 38   | 24   | 15    | 36,1                           |
| Tetrabutylzinn    | <4             | <11  | <2   | <1   | <1,8  | -                              |
| Triphenylzinn     | 2 <sup>1</sup> | <3   | 3    | 10   | 2     | -                              |
| Monooctylzinn     | nb             | nb   | nb   | 18   | 18    | -                              |
| Diocetylzinn      | 42             | 31   | 44   | 58   | 21    | 108                            |
| Tricyclohexylzinn | nb             | nb   | nb   | <34  | <22,4 | -                              |

<sup>1</sup> Möglicherweise Minderbefund; nb: nicht bestimmt

*Zielwertüberschreitungen bis 2000:* Der Zielwert für DBT (100 µg/kg TS nach 76/464/EWG bzw. VO-WRRL) wurde im Gerätsbach bis 1999 regelmäßig überschritten, 2000 der halbe Zielwert. Die TBT-Werte lagen 1996-1998 über der Vorgabe von 25 µg/kg TS (Qualitätskriterium nach UBA 2003), bis 2000 über der halben Vorgabe. Bei TPT (QN 20 µg/kg nach VO-WRRL) wurde 1999 die halbe QN erreicht.

#### 1.4 Vergleichswerte und Trend

Für OZV im Schwebstoff liegen Zusammenstellungen von Vergleichsdaten aus anderen Flussgebieten bzw. Bundesländern für Mitte der 90er Jahre (HLfU 1997) und 1999-2001 (HLUG 2003a) vor (Angaben z.T. auf Basis µg Sn/kg TS). Für 1994/95 ergeben sie weitgehende Ähnlichkeit der hessischen OZV-Funde mit jenen im Rhein (wo allerdings MBT nicht gefunden wurde), während zu den Belastungen in Elbe und Mulde große Unterschiede im Muster wie in der Belastungshöhe bestanden. Insgesamt waren die Vergleichswerte aus Elbe (Magdeburg; HH-Seemannshöft) und Mulde (Dessau) deutlich höher als die hessischen Werte.

DOT und TPT wurden 1994 anders als in Hessen (Median <2-3 µg Sn/kg TS) in Elbe und Mulde nicht nachgewiesen. In der Mulde traten produktionsbedingt sehr hohe TTBT-Mittelwerte auf (21 mg Sn/kg TS; Hessen: Median <2 µg Sn/kg TS) sowie hohe MBT, DBT und TBT-Mittelwerte von 1,9, 3 und 1,3 mg Sn/kg TS. Die hessischen Medianwerte für MBT, DBT und TBT lagen 1995 dagegen bei 12-39 µg Sn/kg TS. Die gegenüber den hessischen Mittelwerten bei MBT um das zwei- bis dreifache, bei DBT um das fünf- bis zehnfache sowie bei TBT um das drei- bis zehnfache höheren Befunde in der Elbe sind teils produktionsbedingt (Abwässer von Herstellerbetrieben bei Greitz-Döllau und Bitterfeld; vgl. Kollotzek 1998), teils schiffahrtsbedingt.

Die Schwebstoff-Vergleichswerte für 1999-2001 aus Rheinland-Pfalz und Nordrhein-Westfalen (Rhein, Lippe, Ruhr), Thüringen (Werra) und der Elbe waren bei MBT und DBT teils höher, teils niedriger als die hessischen Werte, die eine Art Mittelstellung einnehmen: Sie liegen meist in ähnlicher Größenordnung, überschreiten aber im Fall der Gewässer mit erhöhter Belastung z.T. die Vergleichswerte aus diesen Bundesländern. Das Bild ist jedoch auf Grund der sehr unterschiedlichen Eintragswege und

Gewässerbelastungen uneinheitlich (eine Reihe von Flüssen in NRW sind z.B. deutlich stärker belastet). Beim *TBT* liegen die hessischen Werte eher am unteren Rand der Vergleichswerte. Bei *MOT* und *DOT* liegen die hessischen Werte ebenfalls in etwa der gleichen Größenordnung wie in NRW, aber über den aus thüringischen Gewässern berichteten Konzentrationen. Gleiches gilt für *TPT*. *TcHT* ist nirgendwo auffällig. Schwebstoffgebundenes *TTBT* ist in Hessen im Unterschied zu NRW (Lippe, Ruhr, auch Rhein/Bad Honnef) 1999-2001 nicht nachweisbar. Die ausgeprägte Belastung der Lippe ist produktionsbedingt (Herstellerbetrieb an einem Zulauf der Lippe). Tab.6.08.7 gibt einige der Vergleichswerte aus meist stärker belasteten Gewässern wieder (ausführlicher: HLOG 2003a).

| Parameter | Rhein, Bad Honnef | Lippe, Wesel | Ruhr, Duisburg | Werra, Gerstungen | Elbe <sup>1</sup> | Hessen <sup>2</sup> |
|-----------|-------------------|--------------|----------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| MBT       | 7,9-30,4          | 92,9-741     | 23,2-784       | 23,5              | 52,9-251,5        | 24-38               |
| DBT       | <5-29,4           | 22,1-102     | 18,6-79,8      | 23,7-92,7         | 27,5-139,2        | 21-33               |
| TBT       | <2-20,5           | 45,7-168     | 9,4-65,8       | 7,6-34,1          | 26,8-514,6        | 6-7                 |
| TTBT      | <2-17,3           | <2-262       | <2-21,4        |                   | 2,9-55,9          | <BG                 |
| TPT       | <2-8,8            | <2-<5        | <2-13,8        |                   |                   | <BG-9               |
| MOT       | <2-17,4           | 11,5-72,2    | <2-26,6        |                   | <BG-72,5          | 4-8                 |
| DOT       | <2                | 6,3-36,4     | <2-22,8        |                   | <BG-58,8          | 7-17                |
| TcHT      | <5                | <2-<5        | <2-<5          |                   |                   |                     |

<sup>1</sup> Schwebstoffbürtiges Sediment von Schmilka, Magdeburg, Schnackenburg, Seemannshöft (= stromab Hamburger Häfen), Grauerort, Jahresmittelwerte. <sup>2</sup> Mittelwerte hess. Oberflächengewässer 1999-2001. Zus. aus HLOG 2003a

## **2. Zinnorganika im Schwebstoff und Sediment hessischer Yachthäfen 1998/2000**

Aufschlussreich ist die Sonderuntersuchung von OZV im Schwebstoff und Sediment von sechs hessischen Yachthäfen und Altrheinarmen (1998) sowie eine Nachuntersuchung im Sediment des Lampertheimer Altrheins aus dem Jahr 2000, wo die Untersuchung 1998 stark erhöhte Sedimentwerte ergeben hatte (im einzelnen: HLFU 1999; HLOG 2003a).

| Parameter      | Yachthäfen 1998 (n = 6) |                    |               | Sediment Lampertheimer Altrhein 2000 (n = 10) |                    |
|----------------|-------------------------|--------------------|---------------|---|--------------------|
|                | Schwebstoff             | Sediment ohne L.A. | Sediment L.A. | 9 Messstellen                                 | Messstelle km 2,83 |
| Monobutylzinn  | 20-83                   | 7-118              | 947           | 1,5-18,4                                      | 81                 |
| Dibutylzinn    | 20-154                  | 12-348             | 947           | 3,2-141                                       | 359                |
| Tributylzinn   | 8-712                   | 16-1.176           | 1.318         | 4,9-278                                       | 949                |
| Tetrabutylzinn | <BG (1-3)               | <BG (1)            | 6             | <BG (1)-8,7                                   | 22,7               |
| Triphenylzinn  | <BG(1)-45               | 6-24               | 58            | <BG (1)-9,1                                   | 54                 |
| Diocetylzinn   | <BG (3-7)-136           | 5-154              | 2.802         | 9,7-217,8                                     | 1.293              |

L.A. = Lampertheimer Altrhein

Für 1998 können Schwebstoff- und Sediment-Werte verglichen werden. Die Belastungen in den Yachthäfen waren durchweg höher als in den größeren Fließgewässern.

*Schwebstoff-Werte:* Die höchste Konzentration im Schwebstoff wies in allen untersuchten Yachthäfen und im Lampertheimer Altrheinarm Tributylzinn mit Werten zwischen 137 und 712 µg/kg TS auf; nur im insgesamt schwachbelasteten Ginsheimer Altrheinarm lag die TBT-Konzentration (8 µg/kg TS) mit einem Anteil von rd. 12 Prozent an den sechs analysierten OZV im „Normalbereich“ des OZV-Musters in hessischen Fließgewässern. So hohe TBT-Anteile wie in den anderen Yachthäfen – zwischen 38,5 und 82,7 Prozent – wurden sonst in keinem der hessischen Fließgewässer, auch nicht im Ablauf des Edersees, gemessen (sh. Tab.6.08.5). Hier sind Schiffsanstriche als entscheidende Ursache anzusehen.

*Zielwertüberschreitungen im Schwebstoff:* Die TBT-Werte lagen 1998 – abgesehen vom Ginsheimer Altrheinarm – immer weit über der Zielvorgabe von 25 µg/kg TS (Qualitätskriterium nach UBA 2003). Der DBT-Zielwert (100 µg/kg TS nach 76/464/EWG bzw. VO-WRRL) wurde in einem Fall überschritten, in drei weiteren Fällen zur Hälfte überschritten. Bei TPT lagen zwei Yachthäfen mit ihren Schwebstoffwerten deutlich über der QN von 20 µg/kg TS nach VO-WRRL, zwei weitere über der halben Qualitätsnorm.

Die Zielvorgabe der ARGE Elbe (25 µg Sn/kg TS) wurde für MBT in zwei, für DBT in vier und für TBT in fünf der sechs Yachthäfen überschritten.

*Sediment-Werte:* Beim TBT war die Relation Sediment/Schwebstoff in den *Yachthäfen* je nach Standort sehr unterschiedlich (von einem Achtel bis zum Neunfachen). Höhere TBT- und generell OZV-Werte im Sediment als im Schwebstoff fanden sich an drei der sechs Probenahmeorte (im Schiersteiner Hafenbecken sowie im Lampertheimer und im Ginsheimer Altrheinarm). Diese Verteilung deutet auf die Dominanz von Altlasten hin, wobei der Ginsheimer Altrheinarm schwach, der Lampertheimer Altrheinarm dagegen extrem hoch belastet war.

2000 wurden an zehn verschiedenen Stellen des *Lampertheimer Altrheinarms* Sedimentproben gezogen und auf sechs Zinnorganika untersucht (BG 1-7 µg/kg TS). Die Werte sind in Tab.6.08.8 für 9 der 10 Messstellen zusammengefasst. Die Daten für die Messstelle km 2,83 werden gesondert aufgeführt, da hier stets die mit Abstand höchsten Werte gemessen wurden. In unmittelbarer Nähe liegt ein Produktionsstandort für OZV-Stabilisatoren (Messstelle I41).

Im Sediment dominieren TBT, DBT und DOT (Maxima zwischen 141 und 278 µg/kg TS). Deutlich geringer sind die Werte für die drei anderen Spezies (Maxima zwischen 9 und 18 µg/kg TS; jeweils ohne Berücksichtigung der Messstelle km 2,83). Die im Vergleich zu MBT hohen DBT- und besonders hohen TBT-Gehalte im Sediment deuten auf einen gebremsten Abbau in der Butylzinn-Kette hin. Im Schwebstoff wird demgegenüber normalerweise eine Anreicherung bei MBT beobachtet. Das Verhältnis TBT/MBT ist im Sediment des Lampertheimer Altrheins noch stärker zu TBT verschoben als im Schwebstoff und Sediment der Yachthäfen.

Bei der Messstelle km 2,83 fällt u.a. die mit annähernd 1.300 µg/kg TS besonders hohe DOT-Belastung auf. Diese Belastungen resultieren wahrscheinlich aus früheren und aus aktuellen Einträgen des Produktionsstandortes über Regenwasserkanäle. In der Zwischenzeit wurden Maßnahmen ergriffen, um die aktuellen Einträge zu reduzieren.



*Zielwertvergleich:* Zur Bewertung der Sedimentwerte können hilfsweise die Zielvorgaben für Schwebstoffe (sowie für TBT der IKSE-Wert von 25 µg/kg TS) herangezogen werden. Bei den sechs *Yachthäfen* wurde 1998 der DBT-Wert von 100 µg/kg TS in vier Fällen, der TBT-Wert von 25 µg/kg TS in fünf Fällen und der TPT-Wert von 20 µg/kg TS in zwei Fällen überschritten. Über 25 µg Sn/kg TS (der Vorgabe der ARGE Elbe für Schwebstoff) lagen bei MBT, DBT und TBT fünf der sechs Häfen (Ausnahme Floßhafen Mainz-Kostheim). Hier war, anders als beim Schwebstoff, auch der Ginsheimer Altrheinarm betroffen (vgl. HLFU 1999).

Im Lampertheimer Altrheinarm (2000) ergibt der Vergleich der Sediment-Werte mit den Zielvorgaben für Schwebstoff folgendes: Der DBT-Wert (100 µg/kg TS) wird an zwei der 10 Messstellen, der TBT-Wert (25 µg/kg TS) an acht und der TPT-Wert (20 µg/kg TS) an einer (km 2,83) überschritten. Über dem Wert von 25 µg Sn/kg TS liegen bei TBT sieben, bei DBT 5 und bei MBT eine der Messstellen (km 2,83). Für DOT wird der Wert an der Hälfte der Messstellen im Sediment überschritten.

Eine Untersuchung der Fischfauna des Rheins ergab für 1997 und 1998 an einigen der Yachthafen-Standorte ein gehäuftes Auftreten von sog. Flussbarsch-Super Männchen, die schon im ersten statt im zweiten bzw. dritten Lebensjahr geschlechtsreif werden. Hohe Anteile dieser Super Männchen an den Flussbarsch-Populationen fanden sich im Schiersteiner Hafenbecken (50 Prozent beide Jahre) und im Lampertheimer Altrheinarm (64 bzw. 40 Prozent). An den anderen Standorten lag der Anteil bei max. 29 Prozent. Hier ist ein enger Zusammenhang zwischen TBT-Belastung und Auftreten der Flussbarsch-Super Männchen zu sehen (vgl. Allner 1999, 2000; Allner et al. 2002).

*Zum Vergleich:* Sediment-Messdaten anderer Bundesländer von Yacht-Häfen aus den Jahren 1995-1998 (Aller bei Verden, Bodensee, Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen, 26 Werte von 17 Standorten, zusammengestellt in HLFU 1999) ergaben für Tributylzinn Mittelwerte von 87, 400, 556 und 645 µg/kg TS. Im Sediment von Kleinhäfen der Elbe bei Hamburg wurden TBT-Werte zwischen 170 und 507 µg/kg TS gefunden (Details in HLUG 2003a). Der Mittelwert aus sechs hessischen Yachthäfen lag 1998 mit 490 µg/kg TS in der gleichen Größenordnung (Spanne: 16-1.318 µg/kg TS; vgl. Tab.6.08.8).

Die Sedimentwerte des Lampertheimer Altrheins außerhalb km 2,83 entsprechen in ihrer Größenordnung bei TBT, DBT und DOT Vergleichswerten aus Hamburger Klein- und Yachthäfen, bei MBT sind sie etwas erhöht gegenüber Kleinhäfen im Oberlauf der Elbe. An der Messstelle km 2,83 erreicht die Sediment-Belastung deutlich höhere TBT- und DOT-Werte als in Elbe, Mulde und Saale gemessen wurden und rd. 40-50 Prozent der Spitzenbelastung aus Hamburger Häfen mit starkem Schiffs- und Werftbetrieb. Der DBT-Wert liegt über dem aus Hamburger Kleinhäfen und der DOT-Wert überschreitet die in den Hamburger Sedimenten gemessenen Werte um etwa das Dreifache (vgl. HLUG 2003a).

### **3. Zinnorganika im Ablauf und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1995-2003**

#### **3.1 Zinnorganika im Kläranlagenablauf (Wasser) industrieller Kläranlagen 2003**

Das Wasser des Kläranlagenablaufs von sechs industriellen Kläranlagen wurde 2003 auf TTBT, TBT und DBT analysiert. Die BG lag bei 0,02 µg/L, bei I41 bei 0,2 µg/L und bei I11 bei 0,05 µg/L. Nachweisbar oberhalb der BG war DBT bei I41 (1,4 µg/L) und bei I11 (0,08 µg/L).

**Zielwertüberschreitungen:** Die in Übers. 6.08.3 angeführten Zielwerte für die Wasserphase sind nur für Oberflächengewässer verbindlich. Sie können hier aber als Anhaltspunkte für die Bewertung herangezogen werden. Die Zielvorgaben nach 76/464/EWG bzw. VO-WRRL für DBT (0,01 µg/L) wurde bei I41 und I11 verletzt. Da die BG generell über dem Zielwert lag, ist für die anderen IKA keine Aussage möglich. Dies gilt auch für TTBT (0,001 µg/L nach 76/464/EWG und VO-WRRL). Die TBT-Zielvorgaben für Aquatische Lebensgemeinschaften von LAWA (0,0001 µg/L) bzw. IKSR (0,001 µg/L) liegen ebenfalls über der BG, ihre Einhaltung ist daher nicht überprüfbar. Dies gilt gleichermaßen für die UQN nach WRRL in Höhe von 0,0002 µg/L.

### 3.2 Zinnorganika im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003

Der Schwebstoff im Kläranlagenablauf der *kommunalen Kläranlagen* (2002: n = 9, 2003: n = 8) ist hauptsächlich belastet mit MBT und DBT in einer Größenordnung zwischen über 50 und annähernd 500 µg/kg TS. Die Spitzenbelastung beträgt 879 µg/kg TS für DBT (vgl. Tab. 6.08.9). Die Mittelwerte für DBT und MBT bewegen sich zwischen 137 und 315 µg/kg TS. TTBT und TcHT sind oberhalb der BG nicht nachweisbar. Die Werte für TBT, MOT und DOT liegen in gleicher Größenordnung mit Mittelwerten unter 50 µg/kg TS (zwischen 18 und 49 µg/kg TS in beiden Jahren). TPT kommt auf Gehalte im Mittel deutlich unter 10 µg/kg TS. Drei kommunale Kläranlagen erweisen sich bei allen OZV als meist überdurchschnittlich belastet (in beiden Jahren über dem MW des jeweiligen Parameters; Darmstadt, Gießen, Limburg). Bei allen OZV traten 2003 im Vergleich zum Vorjahr niedrigere Werte auf.

Dies zeigt sich auch bei der OZV-Gesamtbelastung des Schwebstoffs der untersuchten KKA (Summe aller oberhalb der BG nachweisbaren OZV). Sie lag 2002 zwischen 192 (KKA Ffm-Sindlingen) und 1.417 (KKA Limburg) µg/kg TS. Für 2003 betragen die Werte 130 (KKA Wiesbaden) bzw. 719 (KKA Darmstadt) µg/kg TS. Als Mittelwerte ergeben sich für 2002 781 µg/kg TS, für 2003 375 µg/kg TS. Die Spanne zwischen gering- und höherbelasteten KKA beträgt 1:6 bzw. 1:7.

**Tab. 6.08.9: Zinnorganika im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) hessischer kommunaler Kläranlagen 2002/2003 (in µg/kg TS)**

| Parameter                                       | Werte 2002/2003<br>(Spanne) | MW 2002<br>(n = 9) | MW 2003<br>(n = 8) | KA mit erhöhter Belastung<br>(>MW 2002 und 2003) |
|---|-----------------------------|--------------------|--------------------|--|
| Monobutylzinn                                   | 55-456                      | 286                | 167                | Darmstadt, Gießen                                |
| Dibutylzinn                                     | 51,7-380; 879               | 315                | 137                | Darmstadt, Gießen, Limburg                       |
| Tributylzinn                                    | 8,4-78,7                    | 46,6               | 27,4               | Limburg, Ffm-Sindlingen                          |
| Tetrabutylzinn                                  | <BG <sup>1</sup>            | - <sup>3</sup>     | - <sup>3</sup>     |  |
| Triphenylzinn                                   | <BG-15,3                    | 6,4                | 3,2                |  |
| Monooctylzinn                                   | 5,9-73,2                    | 44,6               | 24,5               | Darmstadt, Gießen, Limburg                       |
| Diocetylzinn                                    | <BG-113                     | 48,6               | 18                 | Darmstadt, Gießen, Limburg                       |
| Tricyclohexylzinn                               | <BG <sup>2</sup>            | - <sup>3</sup>     | - <sup>3</sup>     |  |
| Gesamtbelastung<br>der KKA mit OZV <sup>4</sup> | 130-1.417                   | 781                | 375                | Limburg (2002); Darmstadt<br>(2003)              |

<sup>1</sup> BG für TTBT: 1,6-11,0 µg/kg TS; <sup>2</sup> BG für TcHT: 7,7-41,7 µg/kg TS; <sup>3</sup> Mittelwertbildung nicht möglich, da alle Werte <BG; <sup>4</sup> Summe der oberhalb der BG nachweisbaren OZV.

Der Anteil der triorganischen Verbindungen (TBT und TPT) an den fünf OZV (MBT, DBT, TBT, TPT und DOT), die auch in den Fließgewässern zum Vergleich herangezogen worden waren, liegt bei 7,5 bzw. 8,2 Prozent. Dies entspricht etwa der Größenord-

nung, die 2003 in stark abwasserbelasteten Fließgewässern gefunden wurde, die nicht von Sportbooten befahren werden (Rodau, Schwarzbach). Hier lag der Anteil der triorganischen Verbindungen an den fünf OZV im Mittel beider Flüsse bei 9,3 Prozent.

**Zielwertvergleich:** Fast alle Schwebstoffwerte der KKA lagen über dem Zielwert für DBT in Oberflächengewässern von 100 µg/kg TS (QZ nach 76/464/EWG bzw. QN nach VO-WRRRL). Die Überschreitung beträgt, gemessen am Mittelwert aller KKA, etwa das Anderthalb- bis Dreifache. Nur die KKA Frankfurt/M.-Niederrad und Frankfurt/M.-Sindlingen sowie Kassel (2003) und Wiesbaden (2003) lagen unter diesem Zielwert. Bei den beiden Frankfurter KKA wurde allerdings 2002 sowie in Kassel und Wiesbaden 2003 der halbe Wert überschritten. Bei TBT ist das Bild fast identisch: 2002 liegen alle KKA im Schnitt nicht ganz um das Doppelte über dem Qualitätskriterium von 25 µg/kg TS (nach UBA 2003), 2003 liegen drei KKA darunter (Kassel, Frankfurt/M.-Niederrad und Wiesbaden), überschreiten aber (Ausnahme Wiesbaden) das halbe QZ. Bei TPT wird die Hälfte der QN nach VO-WRRRL (20 µg/kg TS) 2002 von den KKA Gießen, Limburg und Wiesbaden überschritten.

2002 wurden fünf, 2003 sechs *industrielle Kläranlagen* beprobt. Die Interpretation der Daten kann wegen der unterschiedlichen Verhältnisse bei den einzelnen IKA nicht ganz so summarisch erfolgen wie bei den kommunalen Kläranlagen. In der nachstehenden Tab.6.08.10 werden die geringbelasteten IKA (I13; I12 und I21), die IKA mit erhöhter Belastung (I11 und I31) sowie der Herstellerbetrieb I41, getrennt aufgeführt. I31 wurde nur 2003 beprobt.

**Tab. 6.08.10: Zinnorganika im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) hessischer industrieller Kläranlagen 2002/2003 (in µg/kg TS; n = 5 [2002] bzw. 6 [2003])**

| Parameter                                    | IKA mit niedriger Belastung <sup>1</sup> |               | IKA mit erhöhter Belastung <sup>2</sup> |               | OZV-Hersteller I41 |           |
|--|--|---------------|---|---------------|--------------------|-----------|
|  | 2002                                     | 2003          | 2002                                    | 2003          | 2002               | 2003      |
| Monobutylzinn                                | 15-57; 233                               | 17-98         | 2.400                                   | 68-1.650      | 8.285              | 7.650     |
| Dibutylzinn                                  | 30-65                                    | 5-38          | 5.900                                   | 342-2.540     | 3.335              | 2.455     |
| Tributylzinn                                 | 5-12                                     | <3,5-6        | 6                                       | <BG (1,6)-48  | 220                | 371       |
| Tetrabutylzinn                               | <BG (1,5-1,9)                            | <BG (1,7-3,5) | 6                                       | <BG (1,6-5,5) | 2,6                | 3,0       |
| Triphenylzinn                                | <BG (1,5-2,2)                            | <BG (2,5)-138 | <BG (1,5-2,2)                           | <BG (5,5)-5,1 | <BG (1,8)          | <BG (2,6) |
| Monooctylzinn                                | <BG (1,5)-15                             | <BG (2,5)-6   | 7.990                                   | 35-36         | 1.215              | 1.950     |
| Diocetylzinn                                 | <BG (1,5)-14                             | <BG (2,5)-19  | 341                                     | 13-58         | 262                | 361       |
| Tricyclohexylzinn                            | <BG (3,9-9,3)                            | <BG (4-24,7)  | <BG (3,9-9,3)                           | <BG (4-24,7)  | <BG (9,3)          | <BG (6,4) |
| Gesamtbelastung der IKA mit OZV <sup>3</sup> | 50-298                                   | 60-119        | 16.643 <sup>4</sup>                     | 463-4.332     | 13.320             | 12.790    |

<sup>1</sup> I13, I12, I21; <sup>2</sup> I11, I31 (nur 2003 beprobt); <sup>3</sup> Summe der oberhalb der BG nachweisbaren OZV; <sup>4</sup> nur I11.

Die Gesamtbelastung des Schwebstoffs mit OZV (Summe der oberhalb der BG nachweisbaren OZV) beträgt für die geringbelasteten IKA 0,05-0,3 mg/kg TS, für die IKA mit erhöhter Belastung ca. 0,4-17 mg/kg TS und für den Herstellerbetrieb rd. 13 mg/kg TS. Anzumerken ist, dass die Belastung bei I11 von 17 mg/kg TS in 2002 auf 0,5 mg/kg TS im Folgejahr zurückging.

*Detail-Anmerkungen zum OZV-Muster im Schwebstoff der industriellen Kläranlagen:*

Bei den erhöht bis stark belasteten IKA – I11, I31 und I41 – betragen die Werte für MBT, DBT und TBT etwa das 50- bis 100-fache der schwach belasteten IKA, für MOT bis zum 500-fachen, für DOT bis zum 20-fachen.

I11 zeigt 2002 eine sehr hohe, 2003 dagegen nur noch eine schwache Belastung (Summe der mono- und diorganischen OZV bei I11 2002: 16.631, 2003: 458 µg/kg TS). Allerdings wurde nicht überprüft, ob an den Probenahmetagen in 2002 und 2003 die gleichen Produktionen betrieben wurden; da in I11 sehr viele Chemikalien diskontinuierlich hergestellt werden, treten auch sehr unterschiedliche Abwasserbelastungen auf. Bemerkenswert ist, dass die Schwebstoffbelastung von I11 2002 bei MBT, DBT und MOT in der gleichen Größenordnung (>1 mg/kg TS) wie beim Herstellerbetrieb I41 liegt und für DBT und MOT sogar größer ist. Auch I31 rangiert 2003 bei MBT und DBT, nicht aber bei MOT und DOT, in der gleichen Größenordnung wie I41. Dies ist beim Klärschlamm nicht der Fall (s.u.).

Die *absoluten TBT-Gehalte* im Schwebstoff sind bei allen IKA mit Ausnahme von I41 weitgehend identisch. Die Werte für TBT liegen zwischen <1,6 und 48 µg/kg TS, bei I41 betragen sie dagegen 220 bzw. 371 µg/kg TS. Gleiches gilt für TPT: Alle Werte liegen zwischen <BG und 6 µg/kg TS (Ausnahme I12 mit 138 µg/kg TS in 2003). Mit Ausnahme von I41 und I12 (2003) liegt der Gehalt an triorganischen Zinnverbindungen im Schwebstoff der IKA also in der gleichen Größenordnung wie bei den kommunalen Kläranlagen; er ist sogar eher geringer. Ob es sich bei den triorganischen OZV im Kläranlagenabfluss der IKA um eine „übliche“ Hintergrundbelastung aus ähnlichen Eintragsquellen wie bei kommunalen KA handelt (z.B. Regenabflüsse/Dachbahnen) oder um Verunreinigung von mono- bzw. diorganischen OZV ist schwer zu entscheiden.

Die *TBT/TPT-Anteile* an den fünf als Referenz herangezogenen OZV (MBT, DBT, TBT, TPT und DOT) betragen bei den schwach belasteten IKA um die 10 Prozent (I13), 9-16 Prozent (I21) bzw. 2-55 Prozent (I12, wo 2003 eine ungewöhnlich hohe TPT-Belastung festgestellt wurde). Diese Werte sind mit Ausnahme von I12 2003 mit jenen der kommunalen Kläranlagen (Anteil der Triorganika um 8 Prozent) vergleichbar. Bei den erhöht bis stark belasteten IKA ist der Anteil mit 2-3 Prozent (I41), 0,1-1,4 Prozent (I11) und ca. 1 Prozent (I31) um eine Größenordnung geringer. Dies hängt mit den extrem hohen Werten für die mono- und diorganischen OZV bei diesen IKA zusammen, bei denen es sich vermutlich nicht um TBT-Abbauprodukte, sondern um Stabilisator-Einträge handelt.

Quellen für hohe mono- und diorganische OZV-Belastungen im Schwebstoff können Produktionsabwässer (Stabilisator-Herstellung), evtl. Abwässer aus der Kunststoff-Verarbeitung (PVC-Stabilisierung; Katalysatoren) oder Altlasten sein. Dies wäre für die drei stärker belasteten IKA im einzelnen zu klären.

TTBT wurde oberhalb der BG nur bei I41 2002 und 2003 (um 3 µg/kg TS) sowie bei I11 2002 (6,3 µg/kg TS) nachgewiesen, also nur dann, wenn insgesamt sehr hohe OZV-Belastungen auftraten.

Die hauptsächlich gefundenen OZV sind wie üblich MBT, DBT, MOT und DOT. TTBT und TcHT sind oberhalb der BG nicht (TcHT) bzw. nur in Einzelfällen (TTBT) nachweisbar. TBT und TPT treten in geringeren Konzentrationen auf. (Details sh. Kasten.)

**Zielwertvergleich:** Der Zielwert nach 76/464/EWG bzw. VO-WRRL für DBT im Schwebstoff von Oberflächengewässern (100 µg/kg TS) wird bei I41 und I31 um das 25-30-fache, bei I11 bis zum 59-fachen überschritten. Bei TBT liegt I41 etwa um das Zehnfache über dem Qualitätskriterium von 25 µg/kg TS (nach UBA 2003), das auch bei I31 mit knapp 48 µg/kg TS überschritten wird. Für TPT lautet die Schwebstoff-Qualitätsnorm für Gewässer 20 µg/kg TS (VO-WRRL). Bei I12 war die Schwebstoffkonzentration von TPT 2003 deutlich höher (138 µg/kg TS).

**Vergleich der Schwebstoffbelastung kommunaler/industrieller Kläranlagen:**

Anhand des Vergleichs mit den QZ für Schwebstoff in Oberflächengewässern für DBT, TBT und TPT zeigte sich, dass die kommunalen Kläranlagen die DBT- und TBT-QZ-Werte fast stets überschreiten (im Durchschnitt bei DBT bis zum Dreifachen). Dies ist bei den schwachbelasteten IKA nicht der Fall, dafür bei den höher und stark belasteten um so drastischer (im Fall DBT um das 25-fache und mehr). Industrielle Kläranlagen können mithin, sofern sie mit aktuellen oder ehemaligen OZV-Produktionsaktivitäten verbunden sind, „hot spots“ der Belastung mit mono- und diorganischen OZV, ggfs. auch mit Triorganika und TTBT (sh. I41) darstellen. Wo diese Produktionsaktivitäten fehlen, unterscheiden sich beide Typen von KA hinsichtlich der Einträge schwebstoffgebundener OZV in Gewässer nicht grundsätzlich.

### 3.3 Zinnorganika im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen

#### 3.3.1 Die Ergebnisse 2002/2003

Bei den jeweils neun 2002/2003 beprobten kommunalen Kläranlagen zeigt sich für die Belastung des Klärschlammes mit OZV ein ähnliches Bild wie beim Schwebstoff im Kläranlagenablauf (vgl. Tab. 6.08.11).

| Parameter                                    | Werte 2002/2003 (Spanne) | MW 2002                 | MW 2003            | KKA mit erhöhter Belastung (>MW 2002 und 2003) |
|--|--------------------------|-------------------------|--------------------|--|
| Monobutylzinn                                | 72-334                   | 135                     | 161                | Frankfurt/M.-Niederrad                         |
| Dibutylzinn                                  | 111-505; 909             | 231 (146 <sup>4</sup> ) | 228                | Kassel, Limburg                                |
| Tributylzinn                                 | 12,6-42,3                | 27,8                    | 20,1               | Limburg  |
| Tetrabutylzinn <sup>1</sup>                  | <BG                      | - <sup>5</sup>          | - <sup>5</sup>     |  |
| Triphenylzinn <sup>2</sup>                   | <BG-4,7                  | (2,2) <sup>5</sup>      | (1,8) <sup>5</sup> | Gießen   |
| Monooctylzinn                                | 20,7-63,1                | 38,9                    | 40,8               | Kassel, Frankfurt/M.-Niederrad                 |
| Diocetylzinn                                 | 10,8-109                 | 45,6                    | 55,5               | Frankfurt/M.-Niederrad                         |
| Tricyclohexylzinn <sup>3</sup>               | <BG                      | - <sup>5</sup>          | - <sup>5</sup>     |  |
| Gesamtbelastung der KKA mit OZV <sup>6</sup> | 266-1.166                | 478                     | 504                | Limburg (2002); Fulda (2003)                   |

<sup>1</sup> BG für TTBT: 1,7-5,8 µg/kg TS; <sup>2</sup> BG für TPT: 1,7-5,0 µg/kg TS; <sup>3</sup> BG für TcHT: 5,0-48,8 µg/kg TS; <sup>4</sup> MW ohne KKA Limburg (909 µg/kg TS); <sup>5</sup> Mittelwertbildung nicht möglich, da in mehr als 50% der Fälle die Werte unter der BG liegen. Wert in Klammern unter Berücksichtigung der ½ BG; <sup>6</sup> Summe der oberhalb der BG nachweisbaren OZV.

Es dominieren MBT und DBT mit Mittelwerten um 150 bzw. 230 µg/kg TS, wobei die Höchstwerte bei 334 (MBT) bzw. 909 µg/kg TS (DBT) liegen. TBT, MOT und DOT

treten mit Mittelwerten zwischen 20 und 56 µg/kg TS auf, liegen also etwa eine Zehnerpotenz unter den MBT/DBT-Werten. DOT ist stärker vertreten als TBT und MOT; der Spitzenwert beträgt 109 µg/kg TS. TTBT, TPT und TcHT sind oberhalb der BG kaum (TPT nur bei der KA Gießen in beiden Jahren und 2002 in Frankfurt/M.-Sindlingen mit Werten unter 5 µg/kg TS) oder nicht nachweisbar. Bei TcHT ist die hohe BG zu bedenken.

Die Gesamtbelastung der kommunalen Klärschlämme mit Zinnorganika (Summe der oberhalb der BG nachweisbaren OZV) beträgt 2002 zwischen 283 (KKA Gießen) und 1.166 µg/kg TS (KKA Limburg), wobei nur eine der neun KKA über 1 mg/kg TS liegt. 2003 lauten die Werte 266 (KKA Darmstadt) bzw. 775 (KKA Fulda) µg/kg TS. Der Mittelwert aller KKA beträgt 2002 478 µg/kg TS, 2003 504 µg/kg TS. Schlamm und Schwebstoff weisen bei den KKA mit MW um 0,5 mg/kg TS also etwa die gleiche OZV-Belastung auf.

Die Klärschlammbelastungen der einzelnen KKA variiert nicht sehr stark (Ausnahmen: hohe DBT-Belastung bei der KA Limburg 2002 mit 0,9 mg/kg TS und bei der KA Fulda 2003 mit 0,5 mg/kg TS). Die Spanne zwischen den niedrigsten und höchsten OZV-Gesamtwerten beträgt 1:3 bzw. 1:4, ist also kleiner als beim Schwebstoff (1:6-1:7, s.o.). Auffällig im Sinne erhöhter Belastungen (in beiden Jahren über dem MW des jeweiligen Parameter) sind die KA Frankfurt/M. Niederrad, Kassel und Limburg sowie die KKA Fulda (Gesamtbelastung 2003). Beim Schwebstoff waren dies die KA Darmstadt, Gießen und Limburg gewesen.

Der Anteil der triorganischen OZV (TBT, TPT) an den fünf auch beim Schwebstoff als Referenzwerte herangezogenen OZV (MBT, DBT, TBT, TPT und DOT) beträgt 6,8 bzw. 4,7 Prozent, ist also im Klärschlamm etwas niedriger als im Schwebstoff der KKA (7,5 bzw. 8,2 Prozent) oder stark abwasserbelasteter Fließgewässer.

**Tab. 6.08.12: Zinnorganika im Klärschlamm hessischer industrieller Kläranlagen 2002/2003 (in µg/kg TS; n = 6 [2002] bzw. 5 [2003])**

| Parameter                                    | IKA mit geringer Belastung <sup>1</sup> |                | schwach belastete IKA <sup>2</sup> |                    | OZV-Hersteller I41 |                |
|--|---|----------------|------------------------------------|--------------------|--------------------|----------------|
|  | 2002                                    | 2003           | 2002                               | 2003               | 2002               | 2003           |
| Monobutylzinn                                | 11,3-15,5                               | 10,1-30,5      | 45,1-970                           | 1.320              | 26.300             | 37.200         |
| Dibutylzinn                                  | 5,5-33,4                                | <BG (5,5)-36,5 | 174-839                            | 949                | 6.820              | 8.450          |
| Tributylzinn                                 | <BG (4,1-11,3)                          | <BG (3)-2,6    | <BG(5,7-19,5)                      | 12,5               | 265                | 327            |
| Tetrabutylzinn                               | <BG (1,5-4,5)                           | <BG (1,2-5,5)  | <BG (1,7-4,1)                      | <BG (6,3)          | 45,2               | 17,6           |
| Triphenylzinn                                | <BG (1,5-233)                           | <BG (1,2-5,5)  | <BG (1,7-4,1)                      | <BG (6,3)          | <BG (4,2)          | <BG (3,2)      |
| Monooctylzinn                                | <BG (1,8-4,5)                           | <BG (5,5)-5,1  | 9,8-14,1                           | 10,1               | 11.800             | 22.600         |
| Diocetylzinn                                 | <BG(5,2)-21,5                           | <BG (3)-7,8    | <BG (6,4)-16,9                     | 6,7                | 6.815              | 9.650          |
| Tricyclohexylzinn                            | <BG (6,0-26,9)                          | <BG (3,4-15,6) | <BG (6,0-26,9)                     | <BG (3,4-15,6)     | <BG (6,0-26,9)     | <BG (3,4-15,6) |
| Gesamtbelastung der IKA mit OZV <sup>3</sup> | 19-48                                   | 26-61          | 277-1.823                          | 2.299 <sup>4</sup> | 52.045             | 78.245         |

<sup>1</sup> I13, I12, I21; <sup>2</sup> I11 (nur 2002 beprobt), I31; <sup>3</sup> Summe der oberhalb der BG nachweisbaren OZV; <sup>4</sup> nur I31.

Bei den *industriellen Kläranlagen* (2002 sechs, 2003 fünf, ohne I11) werden in der Tab.6.08.12 wie beim Schwebstoff geringfügig- (I13, I12, I21), schwach- (I11 und I31) sowie hochbelastete Betriebe (Hersteller I41) unterschieden.

Die Gesamtbelastung des Klärschlammes der geringfügig belasteten Betriebe beträgt 19-61 µg/kg TS; bei den schwach belasteten Betrieben (I11 und I31) sind es 300-2.300 µg/kg TS, beim Herstellerbetrieb I41 52 bzw. 78 mg/kg TS.

MBT, DBT, MOT und DOT dominieren quantitativ in allen Klärschlämmen. TTBT, TPT und TcHT sind oberhalb der BG nicht nachweisbar, mit Ausnahme von TTBT mit Werten von 18 bzw. 45 µg/kg TS bei I41. TBT kommt in geringerer Konzentration (<BG-327 µg/kg TS) vor. (Details sh. Kasten.)

Die hohen Gesamtwerte bei I41 ergeben sich standortbedingt (Produktionsbetrieb für Stabilisatoren) aus MBT- und DBT-Gehalten zwischen 7 und 37 mg/kg TS sowie MOT- und DOT-Gehalten zwischen 7 und 22 mg/kg TS.

*Details zum OZV-Muster in den industriellen Klärschlämmen:*

Absolut gesehen weisen I31 und I11 bei TTBT, TBT, TPT, MOT, DOT und TcHT etwa die gleichen Klärschlammgehalte wie die geringbelasteten Betriebe auf. Abweichungen zeigen sich bei MBT und DBT: Die MBT- und DBT-Werte im I31-Klärschlamm (Größenordnung von einem mg/kg TS) sind um den Faktor 10-100 größer als bei den geringbelasteten Klärschlämmen; bei I11 (nur 2002 beprobt) ist der DBT-Wert mit 174 µg/kg TS etwas höher als in den Schlämmen der geringbelasteten Betriebe. Gegenüber I41 sind die MBT- und DBT-Klärschlammgehalte bei I31 und I11 jedoch bedeutend niedriger.

Anders im Schwebstoff: Der MBT/DBT-Gehalt pro kg TS ist hier bei I31 und I11 etwa so groß wie bei I41, der MOT- und DOT-Gehalt bei I11 2002 gleich bzw. viermal so groß. Bei I41 wird also ein relativ größerer Anteil der mono- und diorganischen OZV im Klärschlamm gebunden.

Der Anteil der triorganischen Verbindungen liegt bei I41, I11 sowie I31 (2003) unter oder um ein Prozent, bei den geringbelasteten Klärschlämmen dagegen zwischen 8,8 und 11,6 Prozent (I13) bzw. bei 5,6 Prozent (I21 2003; in den anderen Fällen können keine sinnvollen Relationen gebildet werden). Die OZV-Muster im Klärschlamm entsprechen hier also in etwa jenen im Schwebstoff.

*3.3.2 Vergleich der Klärschlammbelastung kommunaler/industrieller Kläranlagen für die Jahre 2002/2003*

Die geringbelasteten industriellen Klärschlämme weisen bei allen Parametern Werte auf, die unter den Mittelwerten für die KKA liegen. Ihnen gegenüber sind die kommunalen Klärschlämme also stärker belastet.

Bei MBT haben I31 und besonders I41 sehr viel höhere Werte im Klärschlamm als die am stärksten belasteten KKA (I31: das Drei- bis Vierfache; I41: das Hundertfache). Bei DBT zeigt I31 eine ähnliche Belastung wie der höchstbelastete kommunale Klärschlamm, I41 dagegen das Zehnfache. Bei MOT und DOT sind die I31-

Schlämme geringer belastet, die Klärschlämme von I41 mit 12-23 mg/kg TS (MOT) bzw. 7-10 mg/kg TS (DOT) dagegen um das Hundertfache stärker als die höchstbelasteten Kommunalschlämme.

Der absolute TBT-Gehalt der industriellen Klärschlämme liegt – mit Ausnahme von I41 – unter dem TBT-Mittelwert der kommunalen Schlämme. Bei I41 ist er mit 265-327 µg/kg TS etwa zehnmal so hoch, wobei die Relation zu MBT/DBT auf eine entsprechende herstellungsbedingte Produktverunreinigung als Quelle hindeutet.

Damit zeigt sich das gleiche Bild wie beim Schwebstoff im KA-Ablauf: Nicht durch (aktuelle oder ehemalige) OZV-Produktionsaktivität belastete industrielle Kläranlagen sind geringer belastet als die kommunalen Klärschlämme, herstellende und verarbeitende Betriebe stellen dagegen „hot spots“ für mono- und diorganische OZV, ggfs. auch TBT, dar.

Der Normvorschlag von Schnaak (1995) für Tributylzinnoxid in Klärschlämmen (10 mg/kg TS) wird bei allen kommunalen Klärschlämmen bei Maximalwerten unter 50 µg/kg TS mit großem Abstand eingehalten; dies gilt auch für die industriellen Kläranlagen (Maximalwerte bei den gering- und schwachbelasteten IKA bis 12,5 µg/kg TS) einschließlich I41 (max. 327 µg/kg TS).

### 3.3.3 Klärschlammbelastung kommunaler Kläranlagen mit OZV: Vergleich mit den Befunden von 1995-2001

Im langfristigen Vergleich der Klärschlammbelastung der *kommunalen Kläranlagen* mit OZV zeigt sich bei MBT, DBT und TBT eine Belastungsabnahme seit Ende der 90er Jahre. In Tab.6.08.13 werden die jährlichen MW mit dem langjährigen Mittel 1995-2003 verglichen. Bei MBT liegen, wenn man das Jahr 1997 mit einer ungewöhnlich hohen Belastung (die das langjährige Mittel anhebt) ausklammert, alle Jahre bis 1998 über dem MW. Die Klärschlammgehalte aller drei Verbindungen stabilisieren sich auf einem neuen, niedrigeren Level ab 1999/2000.

**Tab. 6.08.13: Zinnorganika im Klärschlamm hessischer kommunaler Kläranlagen 1995-2003 (MW, in µg/kg TS; n = 9)**

| Parameter                      | 1995 <sup>1</sup> | 1996  | 1997  | 1998  | 1999  | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 | MW 95-03 |
|--------------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|----------|
| Monobutylzinn                  | 328               | 331   | 1.320 | 359   | 181   | 164  | 167  | 135  | 161  | 350      |
| Dibutylzinn                    | 485               | 523   | 633   | 639   | 664   | 142  | 233  | 231  | 228  | 420      |
| Tributylzinn                   | 301               | 231   | 126   | 44    | 28    | 24   | 36   | 28   | 20   | 93       |
| Tetrabutylzinn                 | <BG               | <BG   | <BG   | <BG   | <BG   | 9    | <BG  | <BG  | <BG  |          |
| Triphenylzinn                  |                   | 15    |       | 8     | 34    | 10   |      |      |      |          |
| Monooctylzinn <sup>2</sup>     |                   |       |       |       | 27    | 21   | 36   | 39   | 41   | 33       |
| Diocetylzinn                   | 138               | 35    |       | 41    | 88    | 25   | 43   | 46   | 56   | 59       |
| Tricyclohexylzinn <sup>2</sup> |                   |       |       |       | <BG   | <BG  | <BG  | <BG  | <BG  |          |
| Summe der 5 OZV <sup>3</sup>   | 1.252             | 1.135 | 2.079 | 1.091 | 995   | 365  | 479  | 440  | 465  | 922      |
| Summe der nachweisbaren OZV    | 1.252             | 1.135 | 2.079 | 1.091 | 1.022 | 395  | 515  | 479  | 506  | 942      |
| TBT/TPT in % der 5 OZV         |                   | 21,7  | 6,1   | 4,8   | 6,2   | 9,3  | 7,5  | 6,4  | 4,3  |          |

<sup>1</sup> n=8; <sup>2</sup> ab 1999 bestimmt; <sup>3</sup> MBT, DBT, TBT, TPT, DOT; Werte > MW grau unterlegt.

TTBT ist oberhalb der BG durchgängig nicht nachweisbar, ebenso wenig TcHT. TBT war in 11 Prozent der Proben oberhalb der BG nicht nachweisbar. Auch bei TPT



können nur für einige Jahre MW gebildet werden. Bei DOT liegen die Werte ab 2000 ebenfalls unterhalb des langjährigen Mittels; bleibt der hohe Wert von 1995 unberücksichtigt, zeigt sich jedoch keine Abnahme. Der MOT-Gehalt im kommunalen Klärschlamm wurde erst seit 1999 gemessen. Er ist stabil mit eher zunehmender Tendenz.

Der Anteil der triorganischen Verbindungen an den fünf OZV im kommunalen Klärschlamm beträgt 1996 fast 22 Prozent, 1997 bis 2003 ca. 4-9 Prozent.

*Fazit:* Die Gesamtbelastung des kommunalen Klärschlammes mit OZV ist, gemessen an den Mittelwerten in Tab.6.08.13, deutlich rückläufig und macht seit 2000 weniger als die Hälfte der Werte vor 2000 aus. Die Summe der nachweisbaren OZV (MW aller neun KKA aus Tab.6.08.13) lag 1995-1999 zwischen 1 und 2 mg/kg TS, seitdem bei 0,4 bis 0,5 mg/kg TS. Der Gehalt an Butylzinnverbindungen ist rückläufig, bei den Octylzinnverbindungen kann dies nicht gesagt werden.

Für die Interpretation der allmählich rückläufigen OZV-Gehalte im Klärschlamm ist noch folgende Beobachtung zu berücksichtigen:

Aus Sichelhautuntersuchungen an zwei Kläranlagen (zahlreiche Probenahmestellen im zuleitenden Abwasserkanalnetz) leiten Hartmann et al. (2004) für alle untersuchten OZV (TTBT, TBT, DBT, MBT, DOT und MOT) eine aus häuslichen Abwässern stammende Grundbelastung ab. Die DOT- und MOT-Gehalte lagen bei häuslich und gewerblich beeinflussten Abwässern in der gleichen Größenordnung. Die TBT- und insbesondere DBT-Gehalte waren dagegen bei in Gewerbegebieten liegenden Probenahmestellen signifikant höher. Da in Hessen die Einleitung industriell-gewerblicher Abwässer in die öffentliche Kanalisation seit Anfang der 90er Jahre kontinuierlich reduziert wurde (Rückgang des Anteils entsprechender unbehandelter und behandelter Abwässer am Schmutzwasser der öffentlichen Abwasserbeseitigung von 8,7 Prozent 1991 auf 6,5 Prozent 1995 und 5,0 Prozent 2001 bei Halbierung der zugeleiteten gewerblichen Abwassermenge insgesamt; Hess. Stat. LA 2004), dürfte sich auch der aus dieser Quelle stammende TBT- und DBT-Eintrag in kommunale Kläranlagen vermindert haben.

*Vergleichsdaten für kommunale Klärschlämme:* In Nordrhein-Westfalen lag die Summe der OZV im Klärschlamm aus 136 kommunalen Kläranlagen i.d.R. unter 1 mg/kg TS. 10 Prozent der Messergebnisse bewegten sich im Bereich von 1-9 mg/kg TS, der Maximalwert betrug 9 mg/kg TS (vgl. Stock et al. 2002). In diesem Fall waren die Werte für MOT und DOT, ferner für MBT und DBT, besonders hoch (Mitbehandlung von nur teilweise gereinigten Produktionsabwässern in einer kommunalen KA). Normalerweise dominierten MBT und DBT bei deutlich geringeren MOT- und DOT-Konzentrationen. Die höheren OZV – TBT, TcHT und TTBT – waren kaum bis gar nicht nachweisbar. TBT fand sich in 90 Prozent der Klärschlämme; die Konzentrationen lagen in vier von fünf Fällen unter 50 µg/kg TS, der Rest unter 100 µg/kg TS (nur drei Schlämme darüber, Maximum bei 300 µg/kg TS).

Hartmann et al. (2004), die Klärschlämme von 50 Kläranlagen aus der ganzen Bundesrepublik (Probenahme 1999/2000) auf die auch hier behandelten OZV ohne TPT untersuchten, fanden einen Mittelwert für die Summe der sieben OZV von 1,3 mg/kg TS (Median: 0,82 mg/kg TS). Hauptkontaminante war DBT mit einem Anteil von 0,76 mg/kg TS, gefolgt von MBT (0,33 mg/kg TS). Die Verf. konstatieren gegenüber 1998

einen leichten Rückgang bei TBT, MBT und DBT. Die Maximalbelastung (Summe der 7 OZV) lag bei 9,5 mg/kg TS.

### 3.3.4 Klärschlammbelastung industrieller Kläranlagen mit OZV: Vergleich mit den Befunden von 1995-2001

Bei den *industriellen Kläranlagen* werden die Daten seit 1995 bzw. 1996 für die Kläranlage mit den höchstbelasteten Schlämmen (I41) und für die durchgehend beprobte IKA I11 widergegeben, die für die geringbelasteten IKA steht.

**Tab. 6.08.14: Zinnorganika im Klärschlamm der IKA I41 1996-2003 (MW, in µg/kg TS)**

| Parameter                                 | 1996    | 1997   | 1998   | 1999    | 2000    | 2001      | 2002   | 2003   |
|---|---------|--------|--------|---------|---------|-----------|--------|--------|
| Monobutylzinn                             | 110.419 | 26.743 | 15.069 | 19.346  | 93.505  | 854.654   | 26.300 | 37.200 |
| Dibutylzinn                               | 69.210  | 5.891  | 36.575 | 82.310  | 41.007  | 3.311.131 | 6.820  | 8.450  |
| Tributylzinn                              | 3.559   | 483    | 4.174  | 836     | 1.819   | 79.453    | 265    | 327    |
| Tetrabutylzinn                            | 454     | 318    | 2.509  | 111     | 792     | 32.432    | 45     | 18     |
| Triphenylzinn                             | 58      | <7     | <2     | <2      | <8      | <33       | <4     | <3     |
| Monooctylzinn <sup>1</sup>                |         |        |        | 11.105  | 38.007  | 235.736   | 11.800 | 22.600 |
| Diocetylzinn                              | 45.590  | 38.224 | 26.590 | 35.956  | <56     | 1.017.357 | 6.815  | 9.650  |
| Tricyclohexylzinn <sup>1</sup>            |         |        |        | <8      | <79     | <104      | <7     | <8     |
| Summe der nachgewiesenen OZV <sup>3</sup> | 229.290 | 71.659 | 84.917 | 149.664 | 175.130 | 5.530.763 | 52.045 | 78.245 |

<sup>1</sup> Ab 1999 bestimmt; <sup>2</sup> bis 1998 ohne, ab 1999 mit MOT und TcHT.

Bei I41 schwankt die *Gesamtbelastung* mit den acht analysierten OZV zwischen 52 (2002) und 230 mg/kg TS (1996); 2001 wird ein Extremwert von 5,5 g/kg TS erreicht. Die Werte 2002 und 2003 sind vergleichsweise niedrig. Ein Trend ist anhand der vorliegenden Daten nicht auszumachen. MBT, DBT und DOT sind die Hauptkontaminanten mit Werten im mg bis g/kg TS-Bereich. Für TBT liegen die Werte um eine Dimension niedriger (Maximum 79 mg/kg TS, sonst zwischen 0,3 und 4,2 mg/kg TS). Der MOT-Gehalt erreicht 11-236 mg/kg TS. Tetrabutylzinn, das nur als Zwischenprodukt Bedeutung hat, ist bei diesem Herstellerbetrieb im Klärschlamm nachweisbar (Maximum 32 mg/kg TS). TPT und TcHT sind i.d.R. oberhalb der BG nicht zu quantifizieren. Die Kennziffer TBT/TPT in Prozent der fünf Referenz-OZV (MBT, DBT, TBT, TPT und DOT) beträgt i.d.R. 0,6-1,6 Prozent (1998: 5,1 Prozent). Diese Größenordnung deutet auf eine herstellungsbedingte Verunreinigung von MBT/DBT als Quelle hin.

**Tab. 6.08.15: Zinnorganika im Klärschlamm der IKA I11 1996-2002 (MW, in µg/kg TS)**

| Parameter                                 | 1995 | 1996 | 1997 | 1998 | 1999 | 2000 | 2001 | 2002 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Monobutylzinn                             | 126  | <47  | 349  | 8    | 4    | 17   | 105  | 45   |
| Dibutylzinn                               | <195 | <77  | 402  | 17   | 211  | <3   | 300  | 174  |
| Tributylzinn                              | <105 | <37  | <56  | <3   | <6   | <5   | 7    | <6   |
| Tetrabutylzinn                            | <81  | <27  | <14  | 5    | <0,4 | <4   | <7   | <2   |
| Triphenylzinn                             | 15   | 38   | <4   | 3    | 34   | <10  | <7   | <2   |
| Monooctylzinn <sup>1</sup>                |      |      |      |      | 8    | 3    | 200  | 10   |
| Diocetylzinn                              | <81  | <21  | <20  | 63   | 112  | <27  | 290  | 17   |
| Tricyclohexylzinn <sup>1</sup>            |      |      |      |      | <8   | <56  | <24  | <13  |
| Summe der nachgewiesenen OZV <sup>2</sup> | 141  | 38   | 751  | 96   | 369  | 20   | 902  | 246  |

<sup>1</sup> Ab 1999 bestimmt; <sup>2</sup> bis 1998 ohne, ab 1999 mit MOT und TcHT.

Die Summe aller oberhalb der BG nachweisbaren OZV im Klärschlamm liegt bei I11 in allen Jahren (1995-2002) unter 1 mg/kg TS. Die Jahreswerte schwanken sehr stark, die Spitzenbelastung trat 2001 auf. Hauptkontaminanten auf niedrigem Niveau sind die mono- und diorganischen OZV; TBT ist nur einmal oberhalb der BG nachweisbar, TPT wurde seit 2000 nicht mehr oberhalb der BG gefunden, war in den Vorjahren dagegen meist mit niedrigen Werten (3-38 µg/kg TS) nachweisbar. TTBT und TcHT konnten wie üblich positiv (fast) nicht bestimmt werden. Ein Trend der OZV-Belastung ist nicht erkennbar.

*Fazit:* Die Langfristdaten bestätigen die ausgeprägten Unterschiede der Klärschlammbelastung mit OZV zwischen dem Herstellerbetrieb und den anderen IKA. Während die OZV-Gesamtbelastung (8 Spezies) bei I11 im Maximum 1 mg/kg TS erreicht, sind dies bei I41 5,5 g/kg TS. Auch in den beiden letzten Jahren beträgt die Belastung bei I41 das 60- bis 300-fache der „Normalbelastung“ des industriellen Klärschlammes. Ein Trend ist bei der OZV-Klärschlammbelastung der beiden IKA-Typen anders als bei den kommunalen Klärschlämmen nicht zu erkennen.

Die Stoffrückhaltung im Klärschlamm ist beim Herstellerbetrieb I41 offenbar deutlich besser als beim Anwenderbetrieb I11, wenn das Verhältnis von Klärschlammbelastung zu Schwebstoffbelastung im Kläranlagenablauf betrachtet wird. Bei I11 lag dieses Verhältnis 2002 bei 1:68, für I41 beträgt die Relation 2002 1:0,3.

### *3.4 Schlussbemerkung zum OZV-Muster in den Schwebstoff- und Klärschlammproben der kommunalen und industriellen Kläranlagen*

Bei Durchsicht der OZV-Gehalte in den Schwebstoff- und Klärschlammproben der kommunalen Kläranlagen und der verschiedenen Typen industrieller Kläranlagen ergibt sich folgendes: Deutliche Unterschiede im Muster zeigen sich bei den mono- und diorganischen OZV. Bei MBT und DBT ist im Schwebstoff wie im Klärschlamm der KKA und der geringbelasteten IKA größenordnungsmäßig etwa ein Verhältnis von 1:1 festzustellen. Beim Herstellerbetrieb überwiegt dagegen MBT im Schwebstoff und Klärschlamm deutlich. MOT und DOT treten bei den KKA und den geringbelasteten IKA in Schwebstoff und Klärschlamm ebenfalls im Verhältnis 1:1 auf, beim Herstellerbetrieb überwiegt MOT in beiden Matrices. Beim stark belasteten Herstellerbetrieb ist das Muster also zu den niedrigeren (Abbau-)Produkten (MBT, MOT) verschoben. Zudem wird bei ihm von den mono- und diorganischen OZV überdurchschnittlich viel im Klärschlamm gebunden. Beides dürfte mit einer größeren Adaption der Kläranlage an OZV-Einträge (Abbauintensität) und ev. angepasstem Kläranlagenregime (längere Verweildauer?) zusammenhängen.

Bei den schwachbelasteten IKA sind keine eindeutigen Relationen zu beobachten.

Dieser Vergleich zeigt, dass das Muster der OZV, das in den verschiedenen Matrices gefunden wird, nicht nur eintragsbedingt ist, sondern auch vom Kläranlagenbetrieb beeinflusst wird.

## **V. Bewertung**

### *1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen*

Die zur Bewertung heranzuziehenden Zielwerte sind in Übersicht 6.08.3 zusammengestellt. Die Zielwert-Überschreitungen wurden in den einzelnen Abschnitten im Detail dargestellt; hier werden nur die wichtigsten Aspekte genannt.

Bei DBT (100 µg/kg TS nach 76/464/EWG und VO-WRRL) und TBT (25 µg/kg TS Qualitätskriterium nach UBA 2003) sowie TPT (20 µg/kg TS nach VO-WRRL) trat im *Schwebstoff der untersuchten Oberflächengewässer 2002/2003* nur noch in einem Fall eine Zielwertüberschreitung auf (DBT: Rodau 2002). Überschreitungen des halben DBT-QZ kamen 2002 im Schwarzbach, 2003 in Rodau und Schwarzbach vor, bei TBT 2002 und 2003 im Schwarzbach, ebenso für TPT 2003 im Schwarzbach. Betroffen waren insofern abwasserreiche kleinere Gewässer.

Die sehr viel niedrigere Zielvorgabe der LAWA für TBT im Schwebstoff (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften, 2 µg/kg TS) wurden 2002 und 2003 an allen Messstellen überschritten. Über der LAWA-ZV für TPT (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften, ZV 10 µg/kg TS) lag 2002 der Schwarzbach, über der halben ZV 2002 die Nidda und 2003 der Schwarzbach.

Umgerechnet auf Organozinn überstiegen die Werte für MBT und DBT 2002/2003 in den beiden abwasserreichen Gewässern mit der höchsten OZV-Gesamtbelastung (Rodau und Schwarzbach) die Zielvorgabe der ARGE Elbe (25 µg Sn/kg TS für alle OZV), ebenso die Werte für MBT 2002 in Nidda und Fulda sowie 2003 in der Weschnitz.

In den *vorhergehenden Jahren* waren Zielwert-Überschreitungen häufig (vgl. auch HLOG 2003a). In den sechs kontinuierlich beprobten Gewässern traten entsprechende Überschreitungen im Schwebstoff bei DBT (100 µg/kg TS), TBT (25 µg/kg TS) und TPT (20 µg/kg TS) regelmäßig bis häufig in Schwarzbach, Rodau, Weschnitz und Nidda bis 1997/98 auf, ferner bei TBT in Lahn und Fulda (1995 bzw. 1996). Danach wurden Zielwert-Überschreitungen noch 2000-2002 für DBT in der Rodau und 2000 für TPT im Schwarzbach registriert.

Bezogen auf den MW der sechs hessischen Oberflächengewässer wurden die Zielwerte für DBT (100 µg/kg TS) und TBT (25 µg/kg TS) im Schwebstoff 1995-1997 überschritten, das halbe QZ bei DBT 1998 und 2002, bei TBT 1998. Bei TPT lagen die Werte 1995 über der QN, 1996-2000 bei oder über der halben QN. Die niedrigere LAWA-TBT-Vorgabe (2 µg/kg TS) wurde dagegen regelmäßig 1995-2003 überschritten, die LAWA-Vorgabe für TPT von 10 µg/kg TS bis 2000. Überschreitungen der Zielvorgabe der ARGE Elbe (25 µg Sn/kg TS) waren, wie im Detail dargestellt (vgl. auch HLOG 2003a), ebenfalls häufig.

Als speziell TBT-betroffen erwiesen sich die 1998 beprobten Yachthäfen, in denen (mit einer Ausnahme, Ginsheimer Altrheinarm) die TBT-Werte im Schwebstoff immer weit über dem Qualitätskriterium (25 µg/kg TS nach UBA 2003) lagen. Der QZ- bzw. QN-Wert für DBT (100 µg/kg TS) wurde in einem Fall überschritten, die TPT-QN (20 µg/kg TS) in zwei Fällen. Die Zielvorgabe der ARGE Elbe von 25 µg Sn/kg TS wurde hier im Schwebstoff bei MBT in zwei, bei DBT in vier und bei TBT in fünf von sechs Fällen überschritten.

Zieht man für die Bewertung der *Sediment-Belastung* hilfsweise die Zielwerte für Schwebstoff (sowie für TBT den IKSE-Wert von 25 µg/kg TS) heran, so zeigen sich Überschreitungen in den sechs Yachthäfen bei DBT in vier, bei TBT in fünf und bei TPT in zwei Fällen (1998). Im Lampertheimer Altrhein wurde der TBT-Wert (25 µg/kg TS) 2000 an acht von zehn Probenahmeorten, der DBT-Wert (100 µg/kg TS) an zwei

und der TPT-Wert (20 µg/kg TS) einmal überschritten. Über dem Wert von 25 µg Sn/kg TS liegen bei TBT sieben, bei DBT 5 und bei MBT eine, bei DOT fünf der zehn Messstellen. In diesen Werten reflektieren sich die anhaltenden Sedimentbelastungen durch Bootsanstriche und produktionsbedingte Gewässereinleitungen. Bei der produktionsnahen Messstelle km 2,83 werden die Zielvorgaben für MBT, DBT, TBT, TPT und DOT der ARGE Elbe und LAWA z.T. weit überschritten (DBT: siebenfach, DOT: siebzehnfach). Der TBT-Wert beträgt hier das 475-fache der LAWA-Zielvorgabe.

Zu TBT und TPT ist folgendes anzumerken: Schulte-Oehlmann et al. (1999, 2001) schlagen einen niedrigeren TBT-Grenzwert mit 0,5 µg/kg TS für Sediment vor (orientiert am LOEC für Intersex bei *Littorina littorea* und Sicherheitsfaktor 100). Beim TPT liegt die LAWA-Zielvorgabe mit 10 µg/kg TS oder umgerechnet 3,4 µg TPT-Sn/kg Sediment nur wenig über dem von Duft et al. (2002; 2003) berichteten LOEC-Wert für den durch TPT ausgelösten endokrinen Effekt bei der Zwergdeckelschnecke: Der LOEC-Wert beträgt hierfür 10 µg Sn/kg Sediment. Nimmt man einen Sicherheitsfaktor von 10, so müsste die Zielvorgabe auf 1 µg/kg TS abgesenkt werden. Dies entspricht im übrigen dem niederländischen TPT-Qualitätsziel für Sediment von 1 µg TPT-Kation/kg (sh. Umweltbehörde Hamburg 2000).

Der für TBT im Sediment vorgeschlagene 0,5 µg/kg TS-Wert wird an allen Messstellen überschritten, z.T. um mehr als das  $10^3$ - $10^4$ -fache. Berücksichtigt man bei TPT die endokrinen Effekte bei *Potamopyrgus* und legt entsprechend eine reduzierte Zielvorgabe von 1 µg/kg TS zugrunde, so überschreiten die gemessenen TPT-Konzentrationen diese Zielvorgabe an 14 von 16 Messstellen.

Bei den *Kläranlagen* können Wasser- und Schwebstoffwerte mit den für die Oberflächengewässer gültigen Zielwerten zumindest verglichen werden. Hier zeigten sich bei zwei industriellen Kläranlagen 2003 DBT-Konzentrationen im Ablaufwasser oberhalb der Vorgabe nach 76/464/EWG bzw. VO-WRRL von 0,01 µg/L; meist war die BG für einen entsprechenden Vergleich jedoch zu hoch. Beim *Schwebstoff* ist zu konstatieren, dass 2002/2003 fast alle DBT-Werte der *kommunalen* Kläranlagen über dem QZ lagen, im Mittel aller KKA um etwa das Anderthalb- bis Dreifache. Ähnlich bei TBT 2002 (alle KKA, Überschreitung um ca. das Doppelte) sowie bei den meisten KKA auch 2003. Bei den *industriellen* Kläranlagen ist das Bild 2002/2003 gespalten: Drei liegen mit ihren Schwebstoffwerten unter den Zielwert-Vorgaben, aber drei bei DBT um das 25- bis fast 60-fache darüber. Zwei IKA überschreiten das TBT-Qualitätskriterium (25 µg/kg TS nach UBA 2003), in einem Fall um etwa das Zehnfache. Die TPT-Qualitätsnorm für Gewässer (20 µg/kg TS, VO-WRRL) wird 2003 von einer IKA um annähernd das Siebenfache überboten.

## 2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

*Belastungstrend:* Die OZV-Belastung des *Schwebstoffs* der seit 1995 durchgängig beprobten Gewässer ist insgesamt rückläufig, wobei sich bei den einzelnen Zinnorganikalen eine unterschiedliche Entwicklung zeigt. Die nachweisbaren Butylverbindungen (MBT, DBT und TBT) liegen seit 1998 unter dem langjährigen MW. Auch bei TPT zeichnet sich eine Verminderung der Belastung des Schwebstoffs seit Ende der 90er Jahre ab. Am ausgeprägtesten ist die Minderung bei DBT, TPT und TBT, am schwächsten bei MBT. Dies kann als Folge des TBT-Verbots und des generell stark rückläufigen Einsatzes von TBT/TPT interpretiert werden. Der Rückgang bei DBT und – schwächer – bei MBT trotz des weiterhin hohen Einsatzvolumens beider Butyl-

verbindungen als Stabilisatoren ist plausibel, wenn berücksichtigt wird, dass TBT als Vorläufersubstanz rückläufig ist und dass wegen der sich stark unterscheidenden Emissions- und Leaching-Raten anders als bei den Einsatzmengen bei den gewässerrelevanten Emissionen in der Vergangenheit die umweltoffenen TBT-Anwendungen von großem Gewicht waren. Der schwächere Rückgang von MBT gegenüber DBT im Schwebstoff steht vermutlich mit einer etwas größeren Stabilität von MBT in Zusammenhang.

Bei den Octylverbindungen MOT und DOT ist ein Rückgang nicht bzw. kaum (DOT) festzustellen. Ein Trend kann hier – anders als bei den Butyl-Verbindungen – nicht konstatiert werden.

Gemessen an der Summe der OZV sind kleinere, abwasserreiche Gewässer deutlich stärker mit Zinnorganik belastet als größere Flüsse. Dieser Umstand deutet auf die besondere Bedeutung von Einträgen aus Kläranlagen hin, durch die sowohl Stabilisator- wie Biozid-OZV in die Gewässer gelangen können. Die in der Vergangenheit stark diskutierte TBT-Belastung aus Schiffs- bzw. Bootsanstrichen dürfte nur für Gewässer mit geringem Abwasser- und hohem Bootsaufkommen im Vordergrund stehen (Eder, Yachthäfen).

Eine Belastungsabnahme bei MBT, DBT und TBT zeigt sich seit Ende der 90er Jahre auch im *Klärschlamm* der kommunalen Kläranlagen. Dies gilt für MOT nicht. Die für DOT zu beobachtende leichte Abnahme im langfristigen Trend ist wegen einer relativ hohen, den langfristigen Mittelwert beeinflussenden Belastung in 1995 schwer zu bewerten. Insgesamt ist die Belastung mit nachweisbaren OZV im Klärschlamm deutlich rückläufig von 1-2 mg/kg TS 1995-1999 auf 0,4 bis 0,5 mg/kg TS 2000-2003.

Für *Sedimente* liegen keine Langfristdaten vor. Die an „hot spots“ (Yachthäfen, Lampertheimer Altrhein) 1998 und 2000 gemessenen z.T. sehr hohen Befunde weisen jedoch auf eine dauerhafte Belastungsquelle hin, zumal der Abbau der Butylzinn-Verbindungen im Sediment gebremst ist.

*Vergleichsdaten:* Die angeführten Vergleichswerte von 1994/95 und 1999-2001 lassen erkennen, dass die Schwebstoff-Belastung mit OZV in hessischen Fließgewässern in der gleichen Größenordnung wie in anderen Bundesländern liegt, wobei Fließgewässer mit Abwässern aus OZV-Produktionsbetrieben und mit seewassernahem Schifffahrtsbetrieb deutlich erhöhte Butylzinn-Belastungen aufweisen. Dies gilt auch für Binnengewässer mit erhöhtem Sportbootaufkommen.

Die Vergleichsdaten für Yachthäfen aus anderen Bundesländern entsprechen den hessischen Beprobungsergebnissen von 1998. Das Sediment des Lampertheimer Altrheins außerhalb km 2,83 ist bei TBT, DBT und DOT ähnlich stark belastet wie Hamburger Klein- und Yachthäfen, bei MBT etwas geringer. An der Messstelle km 2,83 erreicht die Sediment-Belastung deutlich höhere TBT- und DOT-Werte als in Elbe, Mulde und Saale und rd. 40-50 Prozent der Spitzenbelastung aus Hamburger Häfen mit starkem Schiffs- und Werftbetrieb. Der DBT-Wert liegt über dem aus Hamburger Kleinhäfen und der DOT-Wert überschreitet die in den Hamburger Sedimenten gemessenen Werte um etwa das Dreifache (vgl. HLUg 2003a).

Beim Klärschlamm aus kommunalen Kläranlagen liegen die hessischen Befunde in der gleichen Größenordnung wie Vergleichsdaten aus NRW und der UBA-Studie von

Hartmann et. al. (2004), wobei die Spitzenwerte bei den hessischen KKA deutlich niedriger waren.

### 3. Zusammenfassende Bewertung

Die Belastung mit OZV im Schwebstoff und Klärschlamm geht seit Ende der 90er Jahre zurück. Dies betrifft die Butylzinnverbindungen und ist auf Verbot und (weitgehende) Einstellung von Neuanwendung von Tributylzinn, ferner von TPT zurückzuführen, den als Bioziden eingesetzten triorganischen OZV. Da TBT in Gewässern eine Vorläufersubstanz von DBT und MBT darstellt, ist es auch zur Reduzierung bei diesen beiden Verbindungen gekommen. Die Reduktion ist bei DBT ausgeprägter als bei MBT, was mit einer größeren Stabilität von MBT erklärt werden kann. Die in den 90er Jahren noch häufigen Zielwert-Überschreitungen bei DBT, TBT und TPT werden kaum noch registriert. Bei den sonstigen OZV-Anwendungen, insbesondere MBT und DBT sowie MOT und DOT als Stabilisatoren, ist beim Einsatz per saldo keine Minderung erfolgt. Die Gewässerbelastung mit MOT und DOT ist offenbar gleichbleibend. Sie wird durch diese Anwendungen geprägt. Daher ist die Einstellung eines neuen, gegenüber den 90er Jahren erniedrigten Belastungsniveaus in den Fließgewässern zu erwarten. Diffuse, nur allmählich zurückgehende TBT-Einträge aus bestehenden Altanwendungen (Dachbahnen, Antifouling-Anstriche u.ä.) und aus Stabilisator-Verunreinigung sowie Sediment-Remobilisierung sind auch zukünftig zu erwarten. Der Abstand zu den Zielwerten nach 76/464/EWG bzw. VO-WRRL ist nach wie vor nicht sehr groß. Schärfere Zielvorgaben (LAWA für TBT; ARGE Elbe) werden verletzt. Die z.T. sehr hohen Sedimentbelastungen (Yachthäfen, produktionsnahe Gewässer) sind auch angesichts der erst in jüngster Zeit nachgewiesenen endokrinen Effekte bei sehr niedrigen Wirkkonzentrationen von TBT und TPT problematisch.

Eine für die durchschnittliche Belastung der Fließgewässer entscheidende Eintragsquelle in die Gewässer sind die kommunalen Kläranlagen (Schwebstoffwerte 2002/2003 fast immer über den Zielvorgaben). Erhöhte Gewässerbelastungen treten nach wie vor bei Produktions- und Verarbeitungsstandorten auf (aktuelle Produktion und/oder Altlasten). Dies zeigen die Schwebstoff- und Sediment-Werte im Lampertheimer Altrhein sowie die Schwebstoffwerte einiger industrieller Kläranlagen mit, gemessen an den Zielwerten für DBT und TBT, in einem Fall auch für TPT, hohen bis sehr hohen Belastungen 2002/2003.

## VI. Lit.

- B. Allner, Flußbarsch-„Supermännchen“ im Rhein – natürlich oder anthropogen?, in: HLFU [Hessische Landesanstalt für Umwelt], Jahresbericht 1998, Wiesbaden 1999, S. 30-33
- B. Allner et al., Endokrin-toxische Effekte von TBT bei Fischen, in: Ztschr. f. Umweltmedizin 8, 2000, S. 147
- B. Allner et al., Monitoring of Endocrine Modulating Effects in the River Rheine, in: Second Status Seminar endocrine disrupters, Berlin, 2<sup>nd</sup>-4<sup>th</sup> April 2001, GFS München, 2002, S. 45-46
- K. E. Appel et al., Organozinnverbindungen in verbrauchernahen Produkten und Lebensmitteln, in: Umweltmedizin in Forschung und Praxis 5, 2000, S. 67-77
- BAW (Bundesanstalt für Wasserbau), Außenstelle Hamburg, pers. Mitt. 2004

- E. C. Becker, S. Bringezu, Belastung von Binnengewässern durch biozide Organozinnverbindungen – Immissionen, Wirkungen, Qualitätsziele, Anwendungsverbote, in: Z. Wasser-Abwasser-Forschung 25, 1992, S. 40-46
- BgVV (Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin), Tributylzinn und andere zinnorganische Verbindungen in Lebensmitteln und verbrauchernahen Produkten, Berlin, 6. März 2000
- R. Brandsch et al., Untersuchungen zur Nachhaltigkeit der Sanierung von Tributylzinnkontaminiertem Hafensediment durch Landablagerung, in: UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 14, 2002, S. 138-144
- M. Brian, PVC-Fußböden: Sondermüll im Haus, in: Öko-Test H. 5/2000, S. 74-79
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Tributylzinnoxid, BUA-Stoffbericht 36, Weinheim [VCH] 1989
- BUA (Beratergremium für Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Tributylzinnoxid, BUA-Stoffbericht 238 (Ergänzungsberichte IX) (= BUA-Stoffbericht 36, Ergänzungsbericht), Stuttgart [Hirzel] 2003
- Crompton Vinyl Additives GmbH, Lampertheim, Sicherheitsdatenblätter Mark T 196, Mark T 218, Mark 17 MOK-S, Mark 17 MOK-A, Lampertheim 2003
- Crompton Holdings GmbH, Bergkamen, Dr. U. Stewen/Dr. O. Schumacher/Dr. R. Stange, pers. Mitt., 2004
- CSTEE 2003: Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE), Opinion on the non-food aspects of "Assessment of risks to health ...of organostannic compounds ...", Adopted by the CSTEE during the 38<sup>th</sup> plenary meeting of 12 June 2003
- CSTEE 2004: Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE), Opinion on the non-food aspects of "Assessment of risks to health ...of organostannic compounds ...", Adopted by the CSTEE during the 43<sup>rd</sup> plenary meeting of 28 May 2004
- Dettmer-Reederei, Bremen, pers. Auskunft 2004
- M. Duft et al., Entwicklung eines Sedimentbiotests mit der Zwergdeckelschnecke Potamopyrgus antipodarum (Gastropoda: Prosobranchia), in: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox 14, 2002, S. 12-17
- M. Duft et al., Toxicity of triphenyltin and tributyltin to the freshwater mudsnail Potamopyrgus Antipodarum in a new sediment biotest, in: Environmental Toxicology and Chemistry 22, 2003, S. 145-152
- K. Fent, Ecotoxicology of Organotin Compounds, in: Critical Reviews in Toxicology, 26, 1996, 1-117
- K. Fent, Effects of organotin compounds in fish: from the molecular to the population level, in: T. Braunbeck et al. (ed.), Fish Ecotoxicology, Basel [Birkhäuser] 1998, S. 259-302
- Greenpeace, Organozinnverbindungen in Textilien, Hamburg 2000
- Hamburg 2000: Freie und Hansestadt Hamburg, Behörde für Umwelt und Gesundheit (Hrg.), Schwerflüchtige organische Umweltchemikalien in Hamburger Hausstäuben, Hamburg, September 2002
- E. Hartmann et al., Untersuchung von Klärschlamm auf ausgewählte Schadstoffe und ihr Verhalten bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung, UBA-Texte 20/04, Berlin 2004
- Hess. Stat. LA (Hessisches Statistisches Landesamt), schriftl. Mitt. 2004
- Hitzler-Werft, Lauenburg/Elbe, pers. Mitt. 2004
- HLfU [Hessische Landesanstalt für Umwelt] 1997: C. Fooker, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewäs-



- ern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HLFU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLfU [Hessische Landesanstalt für Umwelt] 1999: C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1998. Ergänzender Bericht zu 1997-1998. HLFU, Wiesbaden o.J. [1999]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG (Wiesbaden 2003)
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analyseergebnisse, HLUG (Wiesbaden 2003)
- IKSR (Internationale Kommission zum Schutz des Rheins), Zielvorgaben. Stand Juli 2000
- IVA (Industrieverband Agrar e.V.), Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln. Physikalisch-chemische Daten, München [BLV] 2000
- T. Kaiser et al., Einträge von Stoffen in Böden – eine Abschätzung des Gefährdungspotentials, Berlin [Logos] 1998
- D. Kollotzek et al., Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffe, Bd. 1, Umweltbundesamt, Texte 35/98, Berlin 1998
- J. Krinitz et al., Herkunft und Verteilung von Organozinnverbindungen in der Elbe und in den Elbenebenflüssen, ARGE Elbe (Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe), Hamburg 1999
- J. Kuballa et al., Speciation and Genotoxicity of Butyltin Compounds, in: *Analyst* 120, 1995, S. 667-673
- J. Kuballa, T. Griebel, Sorption kinetics of tributyltin on Elbe river biofilms, in: *Fres. J. Anal. Chem.* 353, 1995, S. 105-106
- P. Luthardt et al., Tributylzinn auf dem Weg zu den „Top of the POPs“? In: *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 13, 2001, S. 347-352
- ORTEPA o.J.: Organotin Environmental Programme Association, [www.ortepa.org](http://www.ortepa.org)
- OSPAR-List of Chemicals for Priority Action, 2002
- Ph. Quevauviller et al., Leaching of organotin compounds from poly(vinylchloride) (PVC) material, in: *Applied Organometallic Chemistry* 5, 1991, S. 125-129
- P. Reifferscheid/J. Heimbrecht, Organozinn in Farben und Lacken, Juni 2000, <http://www.wdr.de>
- RPA (Risk&Policy Analysts) 2002: Assessment of the Risks to health and the environment posed by the use of organostannic compounds (excluding use as a biocide in antifouling paints) and a description of the economic profile of the industry. Final report for the European Commission (DG Enterprise), Contract No.: ETD/FIF.20010617, 8 May 2002
- U. Schulte-Oehlmann et al., TBT-Effektmonitoring in Süßwasser: Beeinträchtigung der Fertilität limnischer Vorderkiemerschnecken, in: J. Oehlmann/B. Markert, *Ökotoxikologie. Ökosystemare Methoden und Ansätze*, Landsberg [ecomed] 1999, S. 350-363

- U. Schulte-Oehlmann et al., Biologisches Effektmonitoring an Sedimenten der Elbe mit *Potamopyrgus antipodarum* und *Hinia (Nassarius) reticulata* (Gastropoda: Prosobranchia), ARGE Elbe (Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe), Hamburg 2001
- H. D. Stock et al., Umweltrelevante Schadstoffe in Klärschlamm, Dünger und Kompost in Nordrhein-Westfalen. Vorkommen, Eigenschaften und Verhalten, in: Abfall – Recycling – Altlasten Bd. 27. 35. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, T. II, Aachen 2002, S. 67/1-26
- UBA (Umweltbundesamt), Nachhaltigkeit und Vorsorge bei der Risikobewertung und beim Risikomanagement von Chemikalien, Teil II: A. Gies et al., Umweltchemikalien, die auf das Hormonsystem wirken, UBA Texte 30/01, Berlin 2001
- UBA (Umweltbundesamt), Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft für den Zeitraum 1999-2001, [Berlin], 10. Februar 2003
- UBA/BgVV, Fachöffentliche Anhörung vom 14. März 2000 zu Produktion und Verwendung zinnorganischer Verbindungen in Deutschland. Bericht des Umweltbundesamtes und des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, Berlin 2000
- Umweltbehörde Hamburg, Gewässergütebericht Hamburg 1999. Beschaffenheit der Oberflächengewässer in Hamburg. Hamburger Umweltberichte Bd. 59/2000, Hamburg 2000
- UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008: Standpunkt des Europäischen Parlaments festgelegt in zweiter Lesung am 17. Juni 2008 im Hinblick auf den Erlass der Richtlinie 2008/.../EG des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinien 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG, 86/280/EWG und 2000/60/EG [vom 17.6.2008] (P6\_TC2-COD(2006)0129)
- VO-WRRL 2005: Verordnung zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (VO-WRRL). Vom 17. Mai 2005, GVBl. I, 382 ff. [Hessen]  
[http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85\\_Wasserwirtschaft\\_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm](http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85_Wasserwirtschaft_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm)