

## 6.14 Moschusverbindungen

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1991-1996), S. 89-96; HLfU 1999 (für 1997-1998), S. 40-43; HLUG 2003a (für 1999-2000), S. 70-83  
 Tabellen: HLUG 2003b, Tab. 48a, 48b, 49, 50a, 50b, 50c, 51a und 51b

### ***I. Allgemeine Angaben***

Ab 1994 bis 2000 wurden im Rahmen der Orientierenden Messungen entweder durchgehend oder zeitweilig fünf Nitromoschus-Verbindungen und sechs polyzyklische Moschusverbindungen untersucht. Es handelte sich dabei um:

Nitromoschus-Verbindungen: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Moschus Ambrette</li> <li>• Moschus Xylol</li> <li>• Moschus Keton</li> <li>• Moschus Tibeten</li> <li>• Moschus Mosken</li> </ul>	Polyzyklische Moschusverbindungen: <ul style="list-style-type: none"> <li>• HHCB (Galaxolide®)</li> <li>• AHTN (Tonalide®, Fixolide®)</li> <li>• DPMI (Cashmeran®)</li> <li>• ADBI (Celestolide®, Crysolide®)</li> <li>• AHMI (identisch mit AHDI, Phantolide®)</li> <li>• ATII (Traseolide®)</li> </ul>
--	--

Untersucht wurden Wasser- und Schwebstoffproben von Oberflächengewässern, Kläranlagenabläufe (Wasser) sowie Klärschlämme.

Bei den polyzyklischen und den Nitromoschus-Verbindungen handelt es sich um synthetische Substanzen, die als Duftstoffe u.a. in Waschmitteln und Kosmetika eingesetzt werden. Sie haben keine chemische Verwandtschaft mit natürlichem Moschus oder natürlichen Verbindungen mit moschusartigem Geruch. Quantitativ dominieren die polyzyklischen Moschusverbindungen und unter ihnen HHCB und AHTN.

Strukturell handelt es sich bei den Nitromoschus-Verbindungen um alkylierte Nitrobenzole mit zwei bzw. (Moschus Xylol) drei Nitrogruppen. Moschus Mosken stellt eine bicyclische Verbindung vom Dinitro-Indan-Typ dar. Die polyzyklischen Moschusverbindungen sind i.d.R. alkylierte, im wesentlichen methylysubstituierte Tetralin- bzw. Indan-Systeme ohne Nitro-Gruppen. Eine gewisse Ausnahme macht DPMI<sup>1</sup>, das keinen aromatischen Ring enthält.

Die synthetischen Moschusverbindungen sind schwer wasserlöslich, lipophil und nicht leicht biologisch abbaubar. Sie befinden sich im aquatischen Milieu jedoch zum größten Teil (zu ca. 90-95 Prozent) in der wässrigen Phase. Ihre aquatische Toxizität ist ausgeprägt; Moschus Xylol ist als krebverdächtig eingestuft. Die synthetischen Moschusverbindungen haben auf Grund ihres Einsatzes in Konsumprodukten heute ubiquitäre Verbreitung. In Kläranlagen reichern sie sich besonders im Klärschlamm an. Für vier Nitro- und polyzyklische Moschusverbindungen werden EU-Risk Assessments nach Altstoff-Verordnung durchgeführt. Zielwerte liegen nicht vor.

<sup>1</sup> DPMI: 6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)indanon, CAS 33704-61-9.

**II. Verfügbare Messdaten**

<b>Übersicht 6.14.1: Moschusverbindungen – Messdaten 1994-2000</b>			
<b>Probenahmeort: Ortstyp/Matrix</b>	<b>Stoffgruppe/ Parameter</b>	<b>Jahre</b>	<b>Anmerkungen</b>
<b>1. Oberflächengewässer</b> Wasser	Nitro- und polyzyklische Moschusverbindungen	1999	18 Oberflächengewässer, 19 Messwerte; 19 Oberflächengewässer, 20 Messwerte
		2000	
Schwebstoff	Moschus Xylol, Ambrette, Keton	1994-2000	8-17 Oberflächengewässer, 10-19 Messwerte; Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau 1995-2000
	HHCB, AHTN	1996-2000	
	Moschus Mosken, Tibe-ten; DPMI, ADBI, AHMI, ATII	2000	
<b>2. Kommunale Kläranlagen</b> Ablauf (Wasser)	Nitro- und polyzyklische Moschusverbindungen	1999-2000	9 KKA
Klärschlamm	Moschus Xylol, Ambrette, Keton	1994-2000	8-11 KKA
	HHCB, AHTN	1996-2000	
	Moschus Mosken, Tibe-ten; DPMI, ADBI, AHMI, ATII	1999-2000	
Klärschlamm	Moschus Xylol, Ambrette, Keton; HHCB, AHTN	1996	6 KKA
<b>3. Industrielle Kläranlagen</b> Ablauf (Wasser)	Nitro- und polyzyklische Moschusverbindungen	2000	1 IKA
Klärschlamm	Moschus Xylol, Ambrette, Keton	1994-1998	4-6 IKA
	HHCB, AHTN	1996-1998	

**III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität****1. Allgemeine Angaben**

Nitromoschusverbindungen und polyzyklische Moschus-Duftstoffe werden in großem Maßstab als Duftstoffe für Waschmittel und Kosmetika eingesetzt. Die Industrie der Wasch- und Körperpflegemittel verwendet heute hauptsächlich polyzyklische Moschusverbindungen, deren Anteil am Gesamtverbrauch von Moschusverbindungen gegenwärtig bei 90 bis 95 Prozent liegen dürfte. Hier dominieren wiederum AHTN und HHCB. Einsatzbereiche sind Parfüms und Kosmetika, Seifen, Shampoos, Deodorants, Haarkonditionierer, Waschmittel, Haushaltsreinigungsmittel, Raumdeodorants u. ä. Konsumprodukte, aber auch Tabak, Pestizide und Fischnahrungsmittel (vgl. Rippen 2000). Mengenmäßig dominiert die Anwendung im Waschmittelbereich. In der Feinparfümerie werden Moschus-Duftstoffe zwar in höheren Konzentrationen, insgesamt aber in viel kleinerer Tonnage verarbeitet. Warenproben der Zeitschrift

Öko-Test deuten darauf hin, dass der Einsatz synthetischer Moschus-Duftstoffe in den letzten Jahren zurückgegangen ist. Angaben über den Gesamtverbrauch lagen jedoch nicht vor. Die Moschusverbindungen gelangen über die häuslichen Abwässer und Kläranlagenabläufe in die Oberflächengewässer.

Drei Nitromoschus-Verbindungen dürfen heute in der Bundesrepublik nicht mehr verwendet werden: *Moschus Ambrette* wurde durch eine EG-Richtlinie vom 1995 verboten und darf in Deutschland seit dem 1.7.1997 nicht mehr in Verkehr gebracht werden. *Moschus Mosken* und *Moschus Tibet* wurden durch die EU-Kommission 1998 verboten; in der Bundesrepublik ist ihr Verkauf seit dem 1.7.2000 untersagt.

Die drei verbotenen Nitromoschus-Verbindungen Moschus Ambrette, Moschus Tibet und Moschus Mosken wurden weder in Schwebstoffen noch in Oberflächenwasser, Kläranlagenabläufen und Klärschlamm oberhalb BG nachgewiesen. Dies gilt auch für die polyzyklische Moschus-Verbindung DPMI.<sup>2</sup> Auf diese vier Verbindungen wird im folgenden daher nicht näher eingegangen.

Die vier wichtigsten Moschus-Duftstoffe werden gegenwärtig nach 793/93/EWG einem EU-Risk Assessment unterzogen (Altstoffbewertung). Für Moschus Xylol und Moschus Keton (3. Prioritätenliste von 1997) liegen RA-Entwürfe vor (RA 2003a und 2003b). HHCB und AHTN gehören zur 4. Prioritätenliste von 2000. Moschus Xylol steht seit 1998 auf der Prioritätenliste der OSPAR Kommission.

Aktuellere Stoffübersichten zu Moschusverbindungen stammen u.a. von Wiegel et al. (2000), Mogensen et al. (2004), OSPAR (2004) und Rimkus et al. (2004).

## 2. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Zielwerte für Moschusverbindungen liegen nicht vor. Zur Bewertung können  $PNEC_{\text{aqua}}$ -Werte herangezogen werden (vgl. van de Plassche/Balk 1997), was einem in der LA-WA diskutierten QN-Vorschlag entspricht.

### 1. Moschus Xylol

#### 1. Umwelteinträge und Vorkommen

Für das hauptsächlich in Waschmitteln und Weichspülern eingesetzte Moschus Xylol<sup>3</sup> hat der Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel (IKW) 1993 eine Verzichtserklärung abgegeben. Es fand in der Bundesrepublik jedoch auch bis und nach 2000 „in kleinen Mengen“ Verwendung (IKW 2002). Das RA beziffert den europäischen Verbrauch für 2000 auf rd. 67 Tonnen. Es ist unbekannt, wie sich dieser Verbrauch in Produkten nach Waschmitteln und Kosmetika aufteilt (RA 2003b).

---

<sup>2</sup> Zu berücksichtigen sind die Bestimmungsgrenzen für diese vier Moschusverbindungen. Sie betragen in Oberflächengewässern und kommunalen Kläranlagen-Abläufen (Wasser) 0,02 µg/L sowie bei industriellen Kläranlagenabläufen (Wasser) 0,2 µg/L. BG für Feststoffe in µg/kg TS: Moschus Ambrette im Schwebstoff 1-100, im Klärschlamm kommunal 9-65, im Klärschlamm industriell 2-61; Moschus Tibet im Schwebstoff 2-8, im KS komm. 5-29; Moschus Mosken im Schwebstoff 5-39, im KS komm. 12-153; DPMI im Schwebstoff 1-12, im KS komm. 3-24. Moschus Ambrette wurde im Jahr 2000 in wenigen Fällen in Aalfilet aus hessischen Oberflächengewässern in einer Konzentration von bis zu 0,034 mg/kg Fett nachgewiesen, Moschus Mosken in einem Fall mit 0,027 mg/kg Fett (ESWE 2003).

<sup>3</sup> Moschus Xylol: 5-*tert.*-Butyl-2,4,6-trinitro-*m*-xylol, CAS 81—15-2.

## 2. Stoffeigenschaften

Moschus Xylol ist mit 0,15 mg/L nur schwer wasserlöslich. Neuere Bestimmungen des Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ergaben log  $K_{OW}$ -Werte zwischen 3,4 und 4,9. Der lipophile Stoff wird in Fisch stark angereichert (BCF-Werte bis zu 6.000) und in Humanproben (Frauenmilch, menschliches Fettgewebe, Blut) nachgewiesen. Es ist anzunehmen, dass die Hauptaufnahme dermal erfolgt.

Moschus Xylol findet sich hauptsächlich in der wässrigen Phase; der schwebstoffgebundene Anteil wurde mit 1-6 Prozent bestimmt (vgl. HLFU 1997). Moschus Xylol galt bis vor kurzem als nicht oder nur sehr schwer bioabbaubar (vgl. Tas et al. 1997). In den letzten Jahren wurde 2- und 4-Amino-Moschus-Xylol als Abbauprodukt im Abfluss von kommunalen Kläranlagen in hohen Konzentrationen nachgewiesen, was darauf hinweist, dass neben der Adsorption an Schlamm auch der Abbau der Substanz für ihre Elimination in der Kläranlage eine Rolle spielt. Insgesamt wird Moschus Xylol als nicht leicht biologisch abbaubar klassifiziert (RA 2003b).

Amino-Moschus-Xylol wurde ebenfalls in Wasserproben (Elbe) sowie in Sedimentproben gefunden, und zwar in deutlich höherer Konzentration als die Ausgangsverbindung. Auch in Fisch fanden sich im Vergleich zur Muttersubstanz meist höhere Konzentrationen an Amino-Moschus-Xylol. Hier dürfte die größere Wasserlöslichkeit und damit Bioverfügbarkeit der Abbauprodukte den etwas niedrigeren log  $K_{OW}$  (geringere Lipophilie) kompensieren. (Gatermann et al. 1998; Rimkus et al. 1999)

Aquatische Toxizität von Moschus Xylol: Für *Daphnia magna* wird ein 48h- $EC_{50}$ -Wert von >5,6 mg/L berichtet sowie ein 21d- $LC_{50}$ -Wert von 0,68 mg/L. Untere  $LC_{50}$ -Werte für Fisch liegen bei 1,2 mg/L (96h) bzw. 0,4 mg/L (14d) (Tas et al. 1997). Diese akuten Wirkwerte liegen oberhalb der Wasserlöslichkeit. Moschus Xylol ist seit 2002 nach 67/548/EWG (CMR-Arbeitsgruppe) als krebserzeugend, Kategorie 3 (R40: Verdacht auf krebserzeugende Wirkung), eingestuft. Insgesamt erfüllt Moschus Xylol die PBT-Kriterien (persistent, bioakkumulativ, toxisch; sh. RA 2003b).

Das RA leitet für Moschus Xylol einen  $PNEC_{aqua}$ -Wert von 1,1  $\mu\text{g/L}$ , für Sediment einen  $PNEC_{sed}$  von 18,3 mg/kg TS und für Kläranlagen einen relativ hohen  $PNEC_{STP}$  von 10,7 mg/L ab.

Ökotoxizität und Toxizität der Mono-Amino-Abbauprodukte von Moschus Xylol sind noch wenig erforscht, nach den bisher vorliegenden Daten jedoch deutlich höher als die von Moschus Xylol (Rimkus et al. 1999; Wiegel et al. 2000; RA 2003b). Für das toxischste der Abbauprodukte (4-Amino-Xylol [1-*tert.*-Butyl-3,5-dimethyl-4-amino-2,6-dinitrobenzol]) nimmt das RA einen  $PNEC_{aqua}$  von 0,4  $\mu\text{g/L}$  an. Für zwei Abbauprodukte (2-Amino-Moschus Xylol und 4-Amino-Xylol) wurde eine Bindung an den Östrogen-Rezeptor bei Fisch nachgewiesen, die bei der Ausgangsverbindung nicht auftritt (RA 2003b). Bei anaerober Schlammstabilisierung treten Nitro-Amino-Abbauprodukte im Klärschlamm auf (MUNLV 2004).

Der „Wissenschaftliche Ausschuss für kosmetische Mittel und für den Verbraucher bestimmte Non-Food-Erzeugnisse“ der EU-Kommission (SCCNFP) hat die zulässige Höchstkonzentration von Moschus Xylol in kosmetischen Fertigerzeugnissen auf 1,0

Prozent in Parfüm, 0,4 Prozent in Eau de Toilette und 0,03 Prozent in sonstigen Erzeugnissen bis zum Vorliegen des Risk Assessments beschränkt.<sup>4</sup>

## 2. Moschus Keton

### 1. Umwelteinträge und Vorkommen

Moschus Keton<sup>5</sup> wird hauptsächlich in kosmetischen Produkten eingesetzt (Übersichten: Wiegel et al. 2000; RA 2003a). Das Importvolumen in die EU lag lt. RA zwischen 124 t/a (1992) und 35 t/a (2000) mit abnehmender Tendenz, also in gleicher Größenordnung wie bei Moschus Xylol. In der Bundesrepublik konnte Moschus Keton Anfang der 90er Jahre in 33 von 60 untersuchten Kosmetika im Konzentrationsbereich von 4-2.200 mg/kg nachgewiesen werden. Dazu gehörten Parfüms, Rasierwasser, Badepräparate, Shampoos und Lotionen (Sommer 1993).

### 2. Stoffeigenschaften

Moschus Keton ist mit 0,46 mg/L ebenfalls nur schwer wasserlöslich. Neuere Bestimmungen des Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ergaben log K<sub>OW</sub>-Werte zwischen 3,2 und 4,3, was auf deutliche Lipophilie hinweist. Moschus Keton wird, wenn auch nicht so stark wie Moschus Xylol, in Fisch und beim Menschen (Frauenmilch, menschliches Fettgewebe, Blut) angereichert. Auch hier ist anzunehmen, dass die Hauptaufnahme dermal erfolgt. Für Fisch wurde ein Biokonzentrationsfaktor von 1.380 festgestellt (RA 2003a). In Ruhrfischen lag die Konzentration Mitte der 90er Jahre unter 10 µg/kg Frischgewicht, aber in Forellen eines Bachs mit 50 Prozent Abwasseranteil über 200 µg/kg Frischgewicht (Ruhrverband 1995).

Die Tendenz zur Feststoffadsorption ist bei Moschus Keton (wie bei Moschus Xylol) schwach; der in Wasser gelöste Anteil wurde mit 95-97 Prozent ermittelt (Rimkus 1999; Brauch et al. 2001).

Moschus Keton wird im RA (2003a) als weder leicht biologisch noch inhärent abbaubar charakterisiert. Jedoch konnte anaerober Abbau von Moschus Keton beim Ausfaulen von Klärschlamm nachgewiesen werden (HLfU 1997, 1999; vgl. Tab. 6.14.5). Anaeroben Abbau in Kläranlagen zeigten auch Gatermann et al. (1998), die Zu- und Abläufe von Kläranlagen verglichen und eine Reduktion der Duftstoff-Konzentration um zwei Größenordnungen feststellten. Als Folge der Reduktion der Nitrogruppe tritt bei Moschus Keton wie auch bei Moschus Xylol ein Amino-Abbauprodukt (2-Amino-Moschus-Keton) im Abfluss von kommunalen Kläranlagen und in Wasserproben (Elbe) auf, auch hier (im Wasser) in deutlich höherer Konzentration als die Ausgangsverbindung. Die Konzentration des Amino-Abbauprodukts von Moschus Keton (2-Amino-Moschus-Keton) in Fisch ist jedoch, anders als im Fall von 2- und 4-Amino-Moschus-Xylol, wesentlich niedriger als die der Muttersubstanz (Rimkus et al. 1999). Die Moschus-Keton Konzentrationen in Fisch überstiegen i.d.R. die Konzentrationen an Moschus Xylol deutlich, trotz eines um den Faktor 3-4 niedrigeren Biokonzentrationsfaktors für Moschus Keton im Vergleich zu Moschus Xylol. Dies wird mit der freiwilligen Reduzierung des Einsatzes von Moschus Xylol seitens des IKW (1993) in Verbindung gebracht.

Aquatische Toxizität: Das RA gründet den vorgeschlagenen PNEC<sub>aqua</sub>-Wert von 6,3 µg/L (ebenso TAS et al. 1997) auf einen 72h-Wachstumstest mit Algen (niedrigste Kon-

<sup>4</sup> Abl L 102, S. 19 ff. v. 18.4.2002.

<sup>5</sup> Moschus Keton: 4-*tert.*-Butyl-2,6-dimethyl-3,5-dinitroacetophenon, CAS 81-14-1.

zentration: NOEC 0,088 mg/L), einen 21d-Reproduktionstest mit *Daphnia magna* (NOEC 0,17 mg/L) und einen 21d-Test (Fisch). Der untere LC<sub>50</sub>-Wert für Fisch liegt bei >0,5 mg/L, die NOEC bei 0,063 mg/L. Die Werte für akute wie chronische Toxizität zeigen, dass Moschus Keton wie Moschus Xylol als toxisch zu werten ist. Für Sediment schlägt das RA einen PNEC<sub>SED</sub> von 0,5 mg/kg TS vor, für Kläranlagen von >3,9 mg/L.

Daten zur Kanzerogenität von Moschus Keton fehlen (trotz der Strukturähnlichkeit zu Moschus Xylol und des verbreiteten Einsatzes der Substanz in kosmetischen u.ä. Produkten). Es wird im RA nicht als PBT-Substanz bewertet, da zwar die Persistenz gegeben ist, der BCF aber unter 2.000 liegt und das Bioakkumulationskriterium damit nicht erfüllt wird. Das Toxizitäts-Kriterium bleibt offen; die von der CMR-Arbeitsgruppe wegen der Strukturähnlichkeit zu Moschus Xylol erwogene Einstufung nach 67/548/EWG als krebserzeugend, Kategorie 3 (R40: Verdacht auf krebserzeugende Wirkung) war bis zum Abschluss des RA noch nicht erfolgt, da noch weitergehende Prüfungen durchgeführt werden sollten.

Soweit ersichtlich liegen (fast) keine Angaben zu Ökotoxizität und Toxizität des Abbauprodukts 2-Amino-Moschus-Keton vor. Das RA (2003a) referiert eine Studie, der zufolge das Abbauprodukt im Gegensatz zu Moschus Keton bei Fisch und Amphibien an den Östrogen-Rezeptor bindet.

Der „Wissenschaftliche Ausschuss für kosmetische Mittel und für den Verbraucher bestimmte Non-Food-Erzeugnisse“ der EU-Kommission (SCCNFP) hat die zulässige Höchstkonzentration von Moschus Keton in kosmetischen Fertigerzeugnissen auf 1,4 Prozent in Parfum, auf 0,56 Prozent in Eau de Toilette und auf 0,042 Prozent in sonstigen Erzeugnissen bis zum Vorliegen des Risk Assessments beschränkt.<sup>6</sup>

### **3. HHCB/AHTN**

#### *1. Umwelteinträge und Vorkommen*

Bei den polyzyklischen Moschusverbindungen, die die Nitromoschus-Duftstoffe weitestgehend ersetzt haben, stellen AHTN<sup>7</sup> und HHCB<sup>8</sup> die kommerziell entscheidenden Verbindungen dar. Ihr Verbrauchsanteil an der Gruppe wurde für 1995 auf annähernd 95 Prozent geschätzt, wovon drei Viertel auf HHCB entfallen (van de Plassche/Balk 1997). Für 2000 wird die Produktion von HHCB in Europa auf rd. 1.400 t und von AHTN auf knapp 350 t beziffert (nach Daten der International Fragrance Association in Kupper et al. 2004). Dies macht mehr als 98 Prozent der hier behandelten polyzyklischen Moschusverbindungen aus, mit einem HHCB-Anteil von 80 Prozent. Beide Moschus-Duftstoffe sind Bestandteile sehr vieler Waschmittel und Kosmetika, denen sie in relativ großen Mengen zugesetzt werden. Mitte der 90er Jahre wurden Gehalte in Vollwaschmitteln, Duschgelen und Weichspülern im Bereich von ca. 1-500 mg/kg gemessen, wobei die HHCB/AHTN-Relation ca 1:2 betrug (Eschke et al. 1995).

AHTN und HHCB sind heute ubiquitär verbreitet. Sie wurden u.a. in marinen Wasserproben aus der Deutschen Bucht in geringer Konzentration (ng/L-Bereich) nachgewiesen, ebenso in Regenwasser von Island (OSPAR 2004; Mogensen et al. 2004). Ihre Konzentration in Umweltproben liegt i.d.R. weit über der der Nitromoschus-

<sup>6</sup> AbI L 102, S. 19 ff. v. 18.4.2002.

<sup>7</sup> AHTN: 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetrahydro-naphthalen, CAS 1506-02-1.

<sup>8</sup> HHCB: 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta[g]-2-benzopyran, CAS 1222-05-5.

Verbindungen und ist abhängig von der Entfernung zum Eintrag kommunaler Abwässer aus Kläranlagen (Übersicht: Rimkus 1999).

## 2. Stoffeigenschaften

Die Wasserlöslichkeit von AHTN wird mit 1,2 bis 10 mg/L angegeben, ist also mäßig (Mogensen et al. 2004; IUCLID 2000); für HHCB werden 1,65 mg/L genannt (Mogensen et al. 2004). AHTN und HHCB haben einen im Vergleich zu den Nitromoschus-Verbindungen deutlich höheren  $\log K_{OW}$  (5,8 bzw. 5,9; berechnete Werte liegen noch höher; vgl. Übersicht Wiegel et al. 2000), zeigen hohe Lipophilie und Persistenz. HHCB und AHTN sind inzwischen auch in Frauenmilch und Humanfett nachgewiesen worden (Eschke et al. 1995). Die HHCB- und AHTN-Werte in Fisch sind hoch: Heberer/These (2001) fanden mittlere Konzentrationen für HHCB von 0,51 mg/kg Frischgewicht und für AHTN von 0,20 mg/kg Frischgewicht; im Fett lagen die Werte um das 20- bzw. 10-fache höher. In einem Gewässer mit 50 Prozent Abwasseranteil in NRW wurde in Forellen ein Gehalt von 3 mg/kg TS HHCB und 2,5 mg/kg TS AHTN gemessen (Ruhrverband 1995). Die Konzentrationen in Biota sind jedoch geringer als angesichts des  $\log K_{OW}$  zu erwarten wäre; gemessene BCF-Werte liegen je nach Fisch-Spezies zwischen 620 und 56.000 für HHCB bzw. 600 und 40.000 L/kg für AHTN (Übersicht bei Wiegel et al. 2000). Es wird daher ein artspezifischer Metabolismus von HHCB und AHTN vermutet (Übersicht: Rimkus 1999).

Die Tendenz zur Feststoffadsorption ist bei AHTN und HHCB etwas größer als bei den Nitromoschus-Verbindungen. Der in Wasser gelöste Anteil wurde mit 83 Prozent resp. 92 Prozent (AHTN) bzw. 92 Prozent und 93 Prozent (HHCB) angegeben (Rimkus 1999; Brauch et al. 2001).

AHTN und HHCB sind in Standardtests nicht leicht biologisch abbaubar, jedoch potentiell (inhärent) abbaubar nach Adaptation (EPFL o.J.; OSPAR 2004). Eindeutige Hinweise auf anaeroben Abbau (Faulschlamm), wie bei Moschus Keton, liegen nicht vor (HLfU 1997 und Tab. 6.14.5).

Aquatische Toxizität: Beide Stoffe haben eine vergleichbar hohe aquatische Toxizität. Für Algen werden 72h- $EC_{50}$ -Werte (Biomasse) von 0,475-0,84 mg/L (AHTN) bzw. 0,723 mg/L (HHCB) berichtet. Für die Daphnien-Toxizität liegen die niedrigsten  $EC_{50}$ -Werte (21d, Reproduktion) bei 0,196 (AHTN) bzw. 0,282 mg/L (HHCB). Für Fisch liegen die niedrigsten  $LC_{50}$ -Werte (32 d) zwischen 0,1 mg/L (AHTN) und >0,140 mg/L (HHCB). Als  $PNEC_{aqua}$ -Werte werden auf Basis dieser Daten 3,5  $\mu$ g/L (AHTN) bzw. 6,8  $\mu$ g/L (HHCB) vorgeschlagen (van de Plassche/Balk 1997). Diese Werte entsprechen Schwebstoffkonzentrationen von 19 mg/kg TS AHTN und 26 mg/kg TS HHCB.

Deutlich niedrigere Wirkkonzentrationen fand eine skandinavische Arbeitsgruppe bei Larven der marinen planktischen Copepoden *Acartia tonsa* und *Nitocra spinipes* (Wollenberger et al. 2003; Breitholz et al. 2003). Während bei *A. tonsa* die 48h- $LC_{50}$ -Werte für die adulten Tiere mit 2,5 mg/L (AHTN) bzw. 0,47 mg/L (HHCB) bestimmt wurden, ergaben sich als 5d- $EC_{50}$ -Werte (Larvalentwicklung) 26  $\mu$ g/L (AHTN) bzw. 59  $\mu$ g/L (HHCB). Die Larven waren also um das Zehn- bis Hundertfache sensibler als die adulten Tiere. Bei *N. spinipes* zeigte AHTN keine vergleichbare Wirkung. HHCB beeinträchtigte dagegen ab 20  $\mu$ g/L die Larvalentwicklung; der 96h- $LC_{50}$ -Wert für die adulten Tiere war mit 1,9 mg/L etwa hundertfach größer. Bei *N. spinipes* vermuten die Autoren einen pharmakologischen, keinen über Steroid-Rezeptoren vermittelten endokrinen Effekt.

Diese bei marinen Organismen beobachteten Effekte sind grundsätzlich auch für den Süßwasserbereich von Belang, weil sie auf eine deutlich höhere Sensibilität von Larvenstadien verweisen. Die marinen Konzentrationen an Moschusverbindungen liegen weit unter den genannten Wirkkonzentrationen. Aus Oberflächengewässern werden aber HHCB- und AHTN-Konzentrationen berichtet, die bis in die Größenordnung der niedrigsten für Copepoden-Larven relevanten Wirkwerte reichen (Heberer et al. 1999 geben für Berliner Gewässer maximale HHCB-Konzentrationen von 12,5 und AHTN-Konzentrationen von 6,8 µg/L an).

Der „Wissenschaftliche Ausschuss für kosmetische Mittel und für den Verbraucher bestimmte Non-Food-Erzeugnisse“ der EU-Kommission (SCCNFP) hat die zulässige Höchstkonzentration von AHTN in kosmetischen Fertigerzeugnissen auf 12 Prozent der Duft-Verbindung bis zum Vorliegen des Risk Assessments beschränkt. Für HHCB wurde keinerlei Begrenzung empfohlen (SCCNFP 2002).

#### **4. ADBI/AHMI/ATII**

##### *1. Umwelteinträge und Vorkommen*

Die drei Polyzyklen ADBI<sup>9</sup>, AHMI<sup>10</sup> (andere Abkürzung: AHDI) und ATII<sup>11</sup> spielen mengenmäßig im Vergleich zu HHCB und AHTN eine marginale Rolle. Für 2000 wurde die europäische Produktion mit weniger als 20 t angegeben, was weniger als 2 Prozent der Polyzyklen insgesamt ausmacht (nach Daten der International Fragrance Association in Kupper et al. 2004).

##### *2. Stoffeigenschaften*

Die Wasserlöslichkeit von ADBI (0,22 mg/L), AHMI (0,25 mg/L) und ATII (0,09 mg/L) ist noch niedriger als die der anderen Moschusverbindungen (Mogensen et al. 2004). Die Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten betragen für ADBI 5,4 bzw. 5,9, für AHMI 5,8 und für ATII 6,3 (Eschke, nach Rimkus 1999; Eschke 2002; Mogensen et al. 2004) und haben damit etwa die gleiche Größenordnung wie die Werte für HHCB/AHTN. Bioakkumulation: Heberer/These (2001) berichten für Fisch von mit kommunalen Abwässern kontaminierten Standorten Berlins mittlere Konzentrationswerte für ADBI, AHMI und ATII zwischen 0,003 und 0,019 mg/kg Frischgewicht (Konzentration im Fett um Faktor 10 höher). Die Gehalte liegen mithin um das zehnfache bis hundertfache unter jenen, die in der gleichen Untersuchung für AHTN bzw. HHCB gefunden wurden.

ADBI ist nicht inhärent biologisch abbaubar; AHMI erwies sich ebenfalls als nicht mineralisierbar im Standardtest (BODIS-Test nach ISO 10708). Zum Abbau von ATII lagen keine Angaben vor. (EPFL o.J.; OSPAR 2004)

Letzteres gilt auch für Toxizität und Öko-Toxizität der drei Verbindungen. Wollenberger et al. (2003) bestimmten für ADBI den 48h-LC<sub>50</sub>-Wert für den marinen Copepoden *Acartia tonsa* mit 0,71 mg/L und einen 5d-EC<sub>50</sub>-Wert (Larvalentwicklung) von 0,160 mg/L. Für *Nitocra spinipes* nennen Breitholz et al. (2003) einen 96h-LC<sub>50</sub>-Wert von  $\geq 2$  mg/L ADBI. Die Larvalentwicklung wurde ab einer Konzentration von 0,1 mg/L ADBI signifikant gestört. Die für Copepoden-Larven schädlichen Wirkschwellen lie-

<sup>9</sup> ADBI: 4-Acetyl-1,1-dimethyl-6-tert.-butyldihydroinden, CAS 13171-00-1.

<sup>10</sup> AHMI: 6-Acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethyl-dihydroinden, CAS 15323-35-0.

<sup>11</sup> ATII: 5-Acetyl-1,1,2,5-tetramethyl-3-isopropyl-dihydroinden, CAS 68140-48-7.

gen bei ADBI im Vergleich zu AHTN und HHCB also nur wenig höher. ADBI ist demnach ebenfalls ausgesprochen ökotoxisch.

Auch die geringvolumigen polyzyklischen Moschusverbindungen sind ubiquitär verbreitet. ADBI wird z.B. in Fuchsleber von Spitzbergen oder in Muschelproben von Island nachgewiesen (Mogensen et al. 2004). OSPAR (2004) geht davon aus, dass ADBI, AHMI und ATII wie AHTN und HHCB die PBT-Kriterien nicht erfüllen.

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

##### ***1. Moschusverbindungen im Wasser hessischer Oberflächengewässer 1999-2000***

###### *1.1 Nitromoschus-Verbindungen*

Moschus Xylol, Moschus Ambrette, Moschus Tibeten und Moschus Mosken waren 1999/2000 oberhalb der BG von 0,02 µg/L in den hessischen Oberflächengewässern nicht nachweisbar. Moschus Keton konnte 1999 nicht nachgewiesen werden. 2000 enthielten vier von 20 Wasserproben (Modau, Schwarzbach, Rodau, Dill) Gehalte von 0,03-0,04 µg/L.

###### *1.2 Polyzyklische Moschusverbindungen*

Oberhalb 0,02 µg/L nicht nachweisbar waren ADBI, DPMI und ATII. AHMI wurde nur einmal mit 0,03 µg/L im Schwarzbach gefunden. Stets nachgewiesen wurden dagegen AHTN und HHCB:

- AHTN mit Werten von 0,02-0,22 µg/L; drei Proben lagen 2000 unter der BG von 0,02 µg/L. Die Medianwerte betragen 0,06 und 0,07 µg/L.
- HHCB: Gehalte von 0,03-0,55 µg/L; Medianwerte: 0,22 und 0,16 µg/L.

###### *1.3 Vergleichswerte*

In acht thüringischen Flüssen lagen 2000 die Werte für Moschus Xylol stets, für Moschus Keton fast immer unter 0,01 µg/L, für HHCB zwischen <0,01-0,86 µg/L und für AHTN zwischen <0,01 und 0,36 µg/L. ADBI war oberhalb 0,01 µg/L nicht nachweisbar; ATII und AHMI wurden gelegentlich mit bis zu 0,11 µg/L gefunden (Thüringer LA für Umwelt 2002).

In Mosel und Saar wurde Moschus Xylol 1999-2001 mit <0,01-0,21 µg/L nachgewiesen. Die Konzentrationen an Moschus Keton betragen im gleichen Zeitraum in Mosel, Nahe, Saar und Lahn zwischen 0,01 und 0,037 µg/L (LA für Wasserwirtschaft Rheinland-Pfalz 2002).

Für z.T. abwasserreiche Berliner Oberflächengewässer (1996) werden Gehalte an Moschus Keton von 0,01-0,23 µg/L, an HHCB von 0,2-12,5 µg/L und an AHTN von 0,3-6,8 µg/L genannt (Heberer et al. 1999). In Elbe, Saale und Mulde traten 1996/97 HHCB-Konzentrationen von 0,029-0,61 µg/L und AHTN-Gehalte von 0,024-0,33 µg/L auf (Wiegel et al. 2000).

Die hessischen Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie die meisten Vergleichswerte aus anderen Bundesländern und unter den aus großstädtisch geprägten (abwasserreichen) Gewässern Berlins berichteten Konzentrationen.

## 2. Moschusverbindungen im Schwebstoff aus hessischen Oberflächengewässern 1994-2000

Die Ergebnisse der Schwebstoffuntersuchungen 1994-2000 auf Moschusverbindungen sind in Tab. 6.14.1 und 6.14.1 zusammengefasst.

### 2.1 Nitromoschus-Verbindungen

Nicht nachweisbar oberhalb der jeweiligen, z.T. recht unterschiedlichen BG waren Moschus Ambrette, Moschus Mosken und Moschus Tibeten.

Moschus Xylol wurde in 20 Prozent der Messproben mit Werten von 2-14 µg/kg TS gefunden, sonst unterhalb der BG (1-11 µg/kg TS).

In rd. zwei Drittel der Proben war Moschus Keton nachweisbar; allerdings sind die Werte der Jahre 1994-1996 ev. bis zum Zweifachen überhöht. Die Maximalwerte erreichten 1994-1996 101-454 µg/kg TS, 1997-2000 dagegen 56-120 µg/kg TS. Medianwerte 1995/1996: 7-23 µg/kg TS, 1997-2000: 7-10,4 µg/kg TS. Bei Moschus Keton traten erhöhte Werte (>50 µg/kg TS) regelmäßig im Schwarzbach und in der Rodau auf, sonst jeweils einmal als Ausreißer in Nidda und Werra. In Weschnitz, Kinzig, Lahn, Dill und Diemel wurden Werte zwischen <BG und ca. 20 µg/kg TS gemessen. In Rhein und Main waren die Befunde meist <BG.

Der Unterschied in den Konzentrationen von Moschus Xylol und Moschus Keton im Schwebstoff ist auffällig. Er kann mit der „Verzichterklärung“ von 1993 und dem dadurch bedingten geringeren Einsatz von Moschus Xylol erklärt werden. Ein Trend ist bei den 1994 einsetzenden Moschus Xylol-Messungen in den Oberflächengewässern nicht zu erkennen, ebenso wenig bei Moschus Keton, wobei auch die erwähnte Unsicherheit in der Analytik zu berücksichtigen ist.

**Tab. 6.14.1: Moschusverbindungen im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1994-2000, µg/kg TS**

Parameter	Jahre	BG <sup>1</sup>	n	n >BG	Werte	Median
Moschus Xylol	1994-2000	1-11	103	21	<BG-14	-
Moschus Keton <sup>2</sup>	1994-2000	1-14	103	66	<BG-454	7-23
Moschus Ambrette	1994-2000	1-25; 1999: 3-100	103	-	<BG	-
Moschus Mosken	2000	5-39	17	-	<BG	-
Moschus Tibeten	2000	2-5	17	-	<BG	-
DPMI	2000	1-3	17	-	<BG	-
ADBI	2000	1	17	16	<BG-21	7,6
AHMI	2000	1	17	16	<BG-66	13,5
ATII	2000	1	17	17	3-67	18,3
HHCB	1996-2000	1-10	80	80	22-4.405	221-492
AHTN	1996-2000	1-10	80	80	19-3.674	176-493

<sup>1</sup> Die BG schwankte i.d.R.; hier werden nur kleinster und größter Wert aus allen Messjahren genannt.

<sup>2</sup> Werte 1994-1996 ev. um Faktor 2 zu hoch.

In der Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau (Beprobung z.T. nur für 1995/1996; 1995-2000 durchgehend nur Geräthsbach) ergaben sich etwas höhere Belastungswerte: für Moschus Xylol <2-53 µg/kg TS, für Moschus Keton 7-482 µg/kg TS. Bei Geräthsbach sowie Bieber/Rodau (1995-1998) zeigt sich eine Abnahme der Moschus Keton-Gehalte; die Daten für Moschus-Xylol sind nicht ganz eindeutig, gehen aber in die gleiche Richtung. Die Sediment-Gehalte an Moschus Keton im Ge-

räthsbach waren 1997-1999 relativ niedrig (zwischen 7 und 16 µg/kg TS), was eine Folge anaeroben Abbaus sein könnte.

### 2.2 Polyzyklische Moschusverbindungen

Von den Polyzyklen wurde nur DPMI nicht nachgewiesen; alle anderen Moschusverbindungen kamen faktisch in jeder Probe vor.

ADBI, AHMI und ATII – die kleinvolumigen, mengenmäßig nachgeordneten polyzyklischen Moschusverbindungen – treten 2000 mit Medianwerten von 8-18 µg/kg TS auf. Die Medianwerte für die beiden großvolumigen Verbindungen HHCB und AHTN im gleichen Jahr betragen 244 bzw. 195 µg/kg TS – also mindestens das Zehnfache. Die Medianwerte für HHCB liegen im Durchschnitt der fünf Beprobungsjahre bei 312, die für AHTN bei 274 µg/kg TS.

Nimmt man die o.a. europäischen Produktions- bzw. Verwendungsziffern für 2000 von 20 t (ADBI, AHMI, ATII) zu 350 t AHTN und 1.400 t HHCB als Bezugspunkt, so entsprechen die Relationen der Schwebstoffkonzentrationen jenen der Einsatzmengen nicht ganz: Die vorgefundenen ADBI-, AHMI- und ATII-Konzentrationen sind vergleichsweise hoch; der Gehalt an AHTN ist fast so hoch wie der von HHCB. Dies könnte einmal mit unterschiedlichem Adaptation-/Abbauverhalten in Kläranlagen in Zusammenhang gebracht werden – überdurchschnittlicher Abbau der mengenmäßig dominierenden Verbindungen HHCB und AHTN. Für den vergleichsweise hohen AHTN-Gehalt dürfte die größere Feststoff-Affinität von AHTN ausschlaggebend sein (vgl. Rimkus 1999).

Hohe Konzentrationen von mehr als 1 mg/kg TS wurden für HHCB und AHTN regelmäßig in Schwarzbach und Rodau gemessen, 1999/2000 jedoch meist unter 1 mg/kg TS. Weschnitz, Modau und Nidda weisen Werte bis zu 850 µg/kg TS auf, im Fall von AHTN auch die Lahn; bei den anderen Gewässern reichen die Werte bis etwa 400 µg/kg TS. Rhein, Main und Diemel liegen am unteren Ende. Insgesamt zeigt sich eine deutliche Korrelation mit dem Abwassergehalt der Gewässer.

**Tab. 6.14.2: HHCB und AHTN im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer: Vergleich 1996-1998 und 1999/2000 (µg/kg TS und Prozent)**

Gewässer	HHCB			AHTN		
	MW 1996-1998 (µg/kg TS)	MW 1999/2000 (µg/kg TS)	1999/2000: 1996-1998 %	MW 1996-1998 (µg/kg TS)	MW 1999/2000 (µg/kg TS)	1999/2000: 1996-1998 %
Schwarzbach	1.972	676	34	2.206	674	31
Rodau	1.919	747	39	2.504	706	28
Weschnitz	631	303	48	706	251	36
Modau	564	199	35	618	198	32
Nidda	476	183	38	555	156	28
Lahn	511	171	33	390	155	40
Dill	347	236	68	303	225	74
Kinzig	310	248	80	309	176	57
Werra	218	65	30	197	51	26
Main/Bischofsheim	144	70	49	191	95	50
Fulda	161	105	65	166	80	48

Aussagen zum Belastungstrend sind bei den Nitromoschus-Verbindungen nicht möglich, da z.T. nicht genug positive Werte vorliegen und z.T. die analytischen Unsicherheiten bei den Werten der Jahre 1995-1997 Aussagen unsicher machen. Dagegen

liegen für die beiden mengenmäßig relevanten polyzyklischen Moschusverbindungen AHTN und HHCB genügend Daten für eine Trendüberprüfung vor (Tab. 6.14.2).

Die mittleren HHCB- bzw. AHTN-Konzentrationen der Jahre 1996-1998 können mit den mittleren Konzentrationen für 1999/2000 bei 11 Gewässern verglichen werden, die durchgehend beprobt wurden. Die Gewässer sind nach absteigender Belastung angeordnet. Dabei zeigt sich:

- Die mittleren Werte für 1999/2000 sind stets niedriger als die Mittelwerte für 1996-1998; sie machen zwischen 28 und 80 Prozent der Ausgangswerte aus (durchschnittliche Minderung bei HHCB auf 41, bei AHTN auf 34 Prozent). Bei 8 der 11 Gewässer waren die Durchschnittskonzentrationen 1999/2000 maximal halb so hoch wie 1996-1998.
- Hohe AHTN- und HHCB-Konzentrationen zeigen auch sonst stärker belastete, abwasserreichere Gewässer.
- Die Verminderung ist bei den Gewässern mit hohen Ausgangsbelastungen i.d.R. ausgeprägter als bei den schon 1996-1998 weniger stark belasteten Gewässern.

Die Daten zeigen einen Rückgang der HHCB- und AHTN-Konzentrationen zwischen 1996 und 2000.

Die Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau bestätigt den Zusammenhang mit dem Abwassergehalt der Gewässer. Es wurden hohe HHCB-Konzentrationen zwischen 0,9 und 13,7 mg/kg TS gemessen sowie ähnlich hohe AHTN-Konzentrationen zwischen 0,5 und 12,7 mg/kg TS.

Im abwasserreichen Geräthsbach – dem einzigen bei der Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau 1996-2000 durchgehend beprobten Gewässer – gingen die AHTN- und HHCB-Konzentrationen kontinuierlich zurück: AHTN von 9,9 (1996) auf 1,7 mg/kg TS (2000), HHCB von 9,6 auf 1,6 mg/kg TS. Auch im Sediment des Geräthsbachs nahmen beide Verbindungen zwischen 1997 und 1999 ab (HHCB von 4,9 auf 0,6 mg/kg TS, AHTN von 4,8 auf 0,7 mg/kg TS). Hier ist also ebenfalls ein rückläufiger Trend zu erkennen.

Mit 35 µg/kg TS (ADBI), 120-160 µg/kg TS (AHMI) und 114-157 µg/kg TS (ATII) wurden im Geräthsbach 1999/2000 um das Fünf- bis Zehnfache höhere Schwebstoff-Gehalte gemessen als in den anderen hessischen Oberflächengewässern. Die Sedimentkonzentrationen lagen zwischen 10 (ADBI) und 30-33 µg/kg TS (AHMI, ATII).

### 2.3 Vergleichswerte

*Nitromoschus-Verbindungen:* In Donau, Rhein und Neckar lagen die Mittelwerte der Konzentrationen von Moschus Xylol im Schwebstoff 1994/1995 bei <2-5 µg/kg TS, die 90-Perzentile bei <2-11,6 µg/kg TS. 1997-1999 war Moschus Xylol bei einer BG von 10 µg/kg TS in den gleichen Flüssen nicht nachweisbar. Moschus Keton wurde 1994 in Schwebstoff der Ruhr/Essen (Filterrückspülschlämme) mit 18 µg/kg TS bestimmt, in der Elbe bei Magdeburg 1996 mit 2-22 µg/kg TS (Median: 6 µg/kg TS). Die Messungen in Donau, Rhein und Neckar ergaben 1997-1999 bei 10 von 117 Proben Werte oberhalb der BG von 10 µg/kg TS (Maximum: 46 µg/kg TS). Diese Werte entsprechen den hessischen Befunden, wenn man die kleinen abwasserreichen Gewässern (Schwarzbach, Geräthsbach, Rodau), in denen deutlich höhere Maxima gemessen wurden, außer Betracht lässt.

Für die *Polyzyklen* können folgende Vergleichsdaten angeführt werden: Im Schwebstoff der Elbe bei Magdeburg wurde 1996 durchschnittlich 500 µg/kg TS HHCB und 400 µg/kg TS AHTN gemessen. Die Median-Werte lagen in Hessen 1996 mit jeweils etwa 490 µg/kg TS in der gleichen Dimension, ohne die kleinen, stark belasteten Gewässer jedoch deutlich niedriger. In Schwebstoffproben aus Rhein, Neckar und Donau von 1997-1999 wurden HHCB und AHTN fast immer nachgewiesen; die Höchstkonzentrationen lagen bei 313 (HHCB) bzw. 199 µg/kg TS (AHTN). Auch dies passt mit den hessischen Werten zusammen, wenn die kleinen abwasserreichen Gewässer ausgeschlossen werden.

ADBI und AHMI wurden in Rhein, Neckar und Donau 1997-1999 nicht nachgewiesen (BG 5 µg/kg TS), ATII in etwa der Hälfte der Messproben mit Werten von 5-38 µg/kg TS (Hessen 2000: 3-67 µg/kg TS). (Angaben nach HLFU 1997 und HLU 2003a)

### 3. Moschusverbindungen im Ablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 1999-2000

Moschusverbindungen wurde bei *industriellen Kläranlagen* im Ablauf-Wasser nur 2000 in der IKA I11 analysiert. Bei einer BG von 0,2 µg/L wurde keine Moschusverbindung gefunden.

Anders bei den 1999 und 2000 untersuchten *kommunalen Kläranlagen* (vgl. Tab. 6.14.3).

#### 3.1 Nitromoschus-Verbindungen

In den kommunalen Kläranlagen war bei einer BG von 0,02 µg/L nur Moschus Keton nachweisbar. Es trat in allen 9 KKA auf, die Spanne reichte von 0,02-0,13 µg/L, die Mittelwerte betragen 0,06 bzw. 0,07 µg/L. Im Wasser der Oberflächengewässer war ebenfalls nur Moschus Keton – und dies nur in wenigen Fällen – nachweisbar.

#### 3.2 Polyzyklische Moschusverbindungen

In den Abläufen der KKA wurden DPMI und ATII nicht nachgewiesen (BG ebenfalls 0,02 µg/L).

**Tab. 6.14.3: Moschusverbindungen im Ablauf (Wasser) hessischer kommunaler Kläranlagen 1999-2000, µg/L (n = 9; BG: 0,02 µg/L)**

Parameter	n >BG	Werte	Mittelwerte
Moschus Xylol	-	<0,02	-
Moschus Ambrette	-	<0,02	-
Moschus Mosken	-	<0,02	-
Moschus Tabeten	-	<0,02	-
Moschus Keton	9	0,02-0,13	0,06/0,07
DPMI	-	<0,02	-
ADBI	7/6	<0,02-0,06	0,02/0,035
AHMI	9	0,02-0,09	0,07/0,05
ATII	-	<0,02	-
HHCB	9	0,47-1,9	1,36/0,85
AHTN	9	0,23-1,5	0,48/0,52

ADBI und AHMI traten meistens (ADBI) bzw. stets auf. Die Mittelwerte lagen bei 0,02-0,035 µg/L bzw. 0,07 und 0,05 µg/L (AHMI). Die HHCB- und AHTN-Werte lagen

mit Maxima bis knapp 2 µg/L um eine Größenordnung über denen der anderen Moschusverbindungen: Die Mittelwerte erreichten um 0,5 µg/L (AHTN) bzw. 0,9-1,4 µg/L (HHCB).

Im Wasser der Oberflächengewässer waren faktisch nur AHTN und HHCB nachweisbar (Konzentrationen um den Faktor 10 bzw. 6 geringer).

### 3.3 Vergleichswerte

Bei 25 kommunalen Kläranlagen im Ruhr-Einzugsgebiet wurden in der ersten Hälfte der 90er Jahre mit durchschnittlich 0,12 µg/L (Moschus-Xylol) bzw. 0,63 µg/L (Moschus Keton) vergleichsweise höhere Gehalte im Ablauf gemessen. Bei 7 KKA im Rheineinzugsgebiet lagen zu diesem Zeitpunkt die durchschnittlichen HHCB-Konzentrationen bei 1,1 µg/L, die AHTN-Konzentrationen bei 1,4 µg/L (vgl. HLfU 1997), was etwa den jüngeren hessischen Befunden entspricht. Bei zwei KKA in NRW wurden 2002/2003 folgende Medianwerte bestimmt: HHCB mit 1,0-1,3 µg/L, AHTN mit 0,24 µg/L und Moschus Keton mit 0,035 µg/L (MUNLV 2004). Aus Ostdeutschland werden für 1999 HHCB-Konzentrationen im Ablauf kommunaler Kläranlagen von 2,5-5,7 µg/L und AHTN-Konzentrationen von 0,53-0,61 µg/L (KKA Raum Leipzig) bzw. 3,1-8,1 µg/L für HHCB und 1,2-2,6 µg/L für AHTN (4 KKA aus Sachsen-Anhalt) berichtet (Wiegel et al. 2000), also Werte, die größer als die hessischen sind. Dies gilt auch für die von Heberer/These (2001) gemessenen Konzentrationen bei Berliner Kläranlagen (mittlere Konzentrationen von 7,6 µg/L HHCB und 2,6 µg/L AHTN). Abläufe industrieller Kläranlagen enthielten HHCB und AHTN nur in sehr geringer Konzentration von 0,06-0,22 µg/L (Wiegel et al. 2000).

## 4. Moschusverbindungen im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen 1994-2000

Bei den Klärschlammwerten ist die schwankende und z.T. recht hohe BG zu beachten.

### 4.1 Kommunale Klärschlämme

Wie aus Tab. 6.14.4. ersichtlich, wurden in den kommunalen Klärschlämmen eine Reihe von Moschusverbindungen nicht oder nur geringfügig (in Einzelfällen) nachgewiesen.

Parameter und Probenahmejahre	BG	Zahl der Messwerte	Messwerte >BG	Spanne	Mittelwerte
Moschus Xylol 1994-2000	2-30	64	2	<BG-114	-
Moschus Keton 1994-2000 <sup>1</sup>	2-39	64	24	<BG-232; <sup>2</sup> 100-1.009 <sup>3</sup>	1999:101 <sup>4</sup> 2000: 179 <sup>4</sup>
Moschus Ambrette 1994-2000	8-65	64	-	-	-
Moschus Mosken 1999-2000	12-153	18	-	-	-
Moschus Tibeten 1999-2000	5-29	18	-	-	-
DPMI 1999-2000	3-24	18	-	-	-
ADBI 1999-2000	3	18	18	101-251	191/157
AHMI 1999-2000	3	18	18	202-624	493/322
ATII 1999-2000	10	18	18	382-980	714/488
HHCB 1996-2000	10	45	45	4.254-22.288	6.822-16.930
AHTN 1996-2000	10	45	45	2.844-20.107	4.392-15.450

<sup>1</sup> Werte 1994-1996 ev. um Faktor 2 zu hoch; <sup>2</sup> KKA Ffm-Niederrad und Ffm-Sindlingen: nicht ausgefäulte Schlämme; <sup>3</sup> ausgefäulte Schlämme; <sup>4</sup> nicht ausgefäulte Schlämme

Dies sind Moschus Xylol, Moschus Ambrette, Moschus Mosken und Moschus Tiben sowie DPMI. Moschus Keton wurde in über einem Drittel der Proben, die anderen (polyzyklischen) Moschusverbindungen in allen Proben gefunden. Die Moschus Keton-Gehalte der Klärschlämme reichen i.d.R. von <BG bis rd. 230 µg/kg TS. Eine Ausnahme machen die nicht ausgefaulten Rohschlämme der KKA Frankfurt/M.-Niederrad und -Sindlingen mit 100 und 1.000 µg/kg TS.

ADBI, AHMI und ATII können in den kommunalen Klärschlämmen mit dreistelligen µg/kg TS-Gehalten nachgewiesen werden, die HHCB- und AHTN-Gehalte liegen um eine bzw. zwei Potenzen höher (Tab. 6.14.4). Bei HHCB und AHTN nehmen die jährlichen Mittelwerte von 1996 bis 2000 kontinuierlich ab. Sie betragen bei HHCB 1996 rd. 17, 2000 rd. 7 mg/kg TS, bei AHTN 15,5 bzw. 4,4 mg/kg TS. Vergleicht man wie bei den Schwebstoffen der Oberflächengewässer die Jahre 1999/2000 mit den Mittelwerten für 1996-1998, so ergibt sich für AHTN eine durchschnittliche Reduktion auf 44 Prozent, für HHCB auf 50 Prozent. Die Reduktion ist hier etwas schwächer als bei den Schwebstoffen.

Eine Trendangabe für Moschus Keton im nicht ausgefaulten Schlamm (hier liegen durchgehend positive Befunde von 1994 bis 2000 vor) ist wegen der Unsicherheit der Analytik bei den älteren Werten nicht möglich.

In Tab. 6.14.5 werden die Moschusgehalte ausgefaulten und nichtausgefaulten Klärschlämme aus sechs hessischen KKA von 1996 gegenübergestellt. Im ausgefaulten Schlamm sind die Nitromoschuswerte i.d.R. gleich hoch wie im nicht ausgefaulten Rohschlamm; bei Moschus Keton finden sich im Faulschlamm dagegen regelmäßig deutlich niedrigere Werte, was auf anaeroben Abbau des adsorbierten Moschus Keton beim Ausfaulen verweist. Für HHCB und AHTN sind die Ergebnisse widersprüchlich: Bei drei KKA weisen die Faulschlämme geringere, bei drei anderen höhere Gehalte auf als die Rohschlämme.

Parameter	Rohschlamm (nicht ausgefault)	Faulschlamm	Faulschlamm/Rohschlamm
Moschus Xylol	<5-27 (n=5); 27	<5-23	ca. 1
Moschus Ambrette	<9-34	<9-34	ca. 1
Moschus Keton	<8; 84-467 (n=5)	<3-39	<1
HHCB	a) 18.197-20.404 (n=3)	14.112-17.581	<1
	b) 11.603-16.029 (n=3)	18.991-21.626	>1
AHTN	a) 15.325-20.817 (n=3)	14.347-16.178	<1
	b) 3.567-13.387 (n=3)	14.282-20.107	>1

a) KKA Kassel, Fulda, Wiesbaden ; b) KKA Limburg, Hanau, Darmstadt

#### 4.2 Industrielle Klärschlämme

Bei den *industriellen Kläranlagen* wurde Nitromoschusverbindungen nicht bzw. nur in wenigen Fällen nachgewiesen (Moschus Keton); HHCB und AHTN traten regelmäßig mit maximal 180 µg/kg TS auf, d.h. Konzentrationen, die weit geringer sind als jene der KKA (vgl. Tab. 6.14.6).

**Tab. 6.14.6: Moschusverbindungen im Klärschlamm hessischer industrieller Kläranlagen 1994-1998, µg/kg TS (n = 4-6)**

Parameter und Probenahmejahre	BG	Zahl der Messwerte	Messwerte >BG	Spanne
Moschus Xylol 1994-1998	2-22	28	-	-
Moschus Ambrette 1994-1998	2-61	28	-	-
Moschus Keton 1994-1998	2-47	28	3	<BG; 14-91
HHCB 1996-1998	10-14	18	16	<BG; 16-180
AHTN 1996-1998	10	18	16	<BG; 12-188

#### 4.3 Vergleichswerte

In Klärschlammproben aus dem Jahr 2000 von drei Berliner Kläranlagen stellten Heberer/These (2001) Durchschnittsbelastungen von 8,26 (HHCB), 3,56 (AHTN), 0,5 (AHMI), 0,13 (ATII) und 0,26 (ADBI) mg/kg TS fest.

Böhmer et al. (2002) fanden in Belebtschlamm kommunaler Kläranlagen aus den Jahren 2000/2001 HHCB und AHTN in Konzentrationen von 2,7-14,4 (HHCB) bzw. 0,8-4,7 (AHTN) mg/kg TS (Werte im Winter etwas höher als im Sommer). Beide Substanzen machten 95 Prozent am Gesamtgehalt an polyzyklischen Moschus-Verbindungen aus; auf ADBI, ATII und AHMI entfielen rd. 5 Prozent. Deren Konzentrationen erreichten 0,03-0,18 (ADBI), 0,03-0,46 (ATII) bzw. 0,08-0,31 (AHMI) mg/kg TS. Auch hier waren die Winterwerte etwas höher als die Sommerwerte. Ein Vergleich von Belebtschlamm und entwässertem ausgefaultem Schlamm ergab, dass während der Schlammfäulung polyzyklische Moschus-Verbindungen nicht abgebaut werden. In kommunalem Klärschlamm aus Köln lag der HHCB-Gehalt bei 14 mg/kg TS, der AHTN-Gehalt bei 2,3 mg/kg TS. Moschus Xylol wurde nicht gefunden (<6 µg/kgTS), obwohl die Zulaufkonzentration bei einer angenommenen Eliminationsrate von 92 Prozent 90 µg/kg TS hätte erwarten lassen. Die Autoren vermuten Abbau zu (toxischeren) Nitroamino-Verbindungen (MUNLV 2004).

Die angeführten Vergleichswerte aus den Jahren 2000/2001 entsprechen den in Tab. 6.14.4 zusammengestellten hessischen Befunden, wobei zu beachten ist, dass die in den hessischen Klärschlämmen gefundenen, höheren Spitzenbelastungen aus den älteren Proben der Jahre 1996-1998 stammen.

#### 5. Moschusverbindungen in Fisch aus hessischen Oberflächengewässern 1999/2000

In Fisch (Aalfilet) aus hessischen Oberflächengewässern wurden Moschus Xylol, Moschus Keton sowie HHCB und AHTN 1999 und 2000 häufig bis regelmäßig nachgewiesen (ESWE 2003; n=37, vgl. Tab. 6.14.7).

**Tab. 6.14.7: Moschusverbindungen in Fisch (Aalfilet) aus hessischen Oberflächengewässern 1999/2000 (mg/kg Fett; n=37)**

Parameter	Moschusgehalt im Filet in mg/kg Fett	Anteil der Proben >BG in %
Moschus Xylol	<0,02/0,04 - 0,13	54
Moschus Keton	<0,02/0,04 - 0,54	65
HHCB	0,04 - 1,7	97
AHTN	<0,04 - 3,1	97
ATII, AHMI	<0,02/0,04 - 0,5	22
ADBI	nn	-

Die Konzentrationen reichten bei den Nitromoschus-Verbindungen bis 0,13 (Moschus Xylol) bzw. 0,54 mg/kg Fett (Moschus Keton). HHCB und AHTN fanden sich in höheren Konzentrationen bis 1,7 (AHTN) bzw. 3,1 mg/kg Fett (HHCB).

ATII und AHMI wurden seltener und in geringerer Konzentration gefunden, ADBI dagegen nicht.

*Vergleichswerte:* Im Muskelfleisch von Fischen (Aal) aus der Elbe wurden 1997-1999 Konzentrationen zwischen 5 und 350 µg/kg Fett für Moschus Xylol und <5-102 µg/kg Fett für Moschus Keton bestimmt (Wiegel et al. 2000). Rimkus (1999) nennt für Aal aus der Elbe (n=5) einen Gehalt an Moschus Xylol von 10-70 µg/kg Fett und einen Gehalt an Moschus Keton von 10-30 µg/kg Fett. Vergleichbare Werte von 1997 für Moschus Xylol aus der Mulde lagen bei 10-47, aus der Saale bei 5-48 und aus der Schwarzen Elster bei <10 µg/kg Fett; für Moschus Keton betragen sie in Fisch aus der Mulde <10-19, aus der Saale <5-43 und aus der Schwarzen Elster <10 µg/kg Fett (Wiegel et al. 2000).

Bei den Polzyklen fand Rimkus (1999) in Elb-Aal (n=5) AHTN mit 40-120 µg/kg Fett, HHCB mit 30-90 µg/kg Fett. Im Fett von Fischen, die in 1996-1998 in abwasserbelasteten Gewässern Berlins gefangen wurden, bestimmten Heberer/These (2001) Durchschnittskonzentrationen für HHCB mit 11,2 und für AHTN mit 2,69 mg/kg Fett sowie für ADBI mit 0,096, für ATII mit 0,171 und für AHMI mit 0,114 mg/kg Fett.

Insgesamt gesehen liegen die hessischen Werte weitgehend in der gleichen Größenordnung wie die angeführten Vergleichswerte.

## **V. Bewertung**

### *1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen*

Für Moschusverbindungen liegen keine Zielwerte vor. Für AHTN und HHCB können die im RIVM-Report (van de Plassche/Balk 1997) aus den o. a.  $PNEC_{\text{aqua}}$ -Werten abgeleiteten Qualitätskriterien von 3,5 µg/l (AHTN) und 6,8 µg/L (HHCB) herangezogen werden, die Schwebstoffkonzentrationen von 19 mg/kg TS (AHTN) und 26 mg/kg TS (HHCB) entsprechen. Zum Schutz benthischer Lebensgemeinschaften sollte ein zusätzlicher Sicherheitsfaktor 10 berücksichtigt werden; die QN-Vorschläge betragen dann 0,35 bzw. 0,7 µg/L (so auch im Rahmen einer UBA/LAWA-Studie vorgeschlagen).

### *2. Belastungstrend und Vergleichsdaten*

Trendaussagen sind bei den *Wasserproben* aus hessischen Oberflächengewässern nicht möglich, da nur Daten für zwei Jahre vorliegen. Die hessischen Werte haben die gleiche Größenordnung wie die meisten Vergleichswerte aus anderen Bundesländern, liegen aber unter den Moschus-Gehalten in den großstädtisch geprägten, abwasserreicheren Berliner Gewässern.

Bei den *Schwebstoffuntersuchungen* können Trendaussagen für die Nitromoschus-Verbindungen nicht gemacht werden, wohl aber für die beiden mengenmäßig relevanten polyzyklischen Moschusduftstoffe HHCB und AHTN. Hier zeigt der Vergleich bei elf 1996-2000 kontinuierlich beprobten Gewässern einen deutlichen Konzentrationsrückgang; die Mittelwerte für 1999/2000 liegen im Schnitt deutlich unter 50 Prozent der Mittelwerte für 1996-1998 (AHTN: 34 Prozent; HHCB: 41 Prozent). Die Re-

duktion ist bei stärker belasteten, abwasserreichen Gewässern ausgeprägter als bei den weniger belasteten Gewässern. Dieser Trend zeigt sich ebenfalls bei dem abwasserreichen Geräthsbach (Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau) für AHTN wie HHCB, aber auch für Moschus Keton. Die hessischen Schwebstoffwerte sind gegenüber Vergleichswerten aus anderen Bundesländern nicht auffällig, wenn nach Größe und Abwasserbelastung ähnliche Gewässer betrachtet werden.

Bei den *kommunalen Kläranlagenabläufen (Wasser)* war von den Nitromoschus-Verbindungen nur Moschus Keton nachweisbar, von den Polyzyklen ADBI, AHMI; HHCB und AHTN. Da nur Daten für zwei Jahre verfügbar sind, kann über einen Trend nichts gesagt werden. Die Konzentrationen waren gegenüber (z.T. allerdings etwas älteren) Vergleichsdaten aus anderen Bundesländern eher niedrig.

*Kommunale Klärschlämme:* Der für die Schwebstoffwerte der Oberflächengewässer konstatierte abnehmende Trend bei HHCB und AHTN kann auch beim Klärschlamm beobachtet werden und ist hier nur wenig schwächer ausgeprägt: Abnahme bei HHCB auf etwa 50 Prozent, bei AHTN auf 44 Prozent (jeweils Durchschnitt 1999/2000 zu 1996-1998). Für die anderen Moschusduftstoffe im Klärschlamm sind Trendaussagen nicht möglich (z.T. nicht nachgewiesen, z.T. zu wenige Werte, z.T. – Moschus Keton – unsichere Analytik bei den älteren Werten). Die Vergleichswerte aus anderen Bundesländern entsprechen den hessischen kommunalen Klärschlammbelastungen mit Moschusverbindungen ziemlich genau.

### 3. Zusammenfassende Bewertung

Kommunale Kläranlagen stellen einen Eintragspfad für synthetische Moschusverbindungen in Oberflächengewässer dar; ihre Ablaufkonzentrationen sind wesentlich höher als die der untersuchten industriellen KA (Konsumprodukte).

Für Moschusverbindungen gibt es keine verbindlichen Zielwerte für das aquatische Milieu. Die Bewertung ist daher auf den Vergleich mit ökotoxikologischen Daten bzw. PNEC-Werten und die daraus abgeleiteten, o.a. QN-Vorschläge für AHTN und HHCB angewiesen. Zugleich ist zu berücksichtigen, dass auf Grund des o.a. Schwebstoff-Wasser-Verteilungsgleichgewichts die im Schwebstoff enthaltene Menge an Moschusverbindungen nur einen untergeordneten Anteil der in der Gesamtwasserprobe enthaltenen Moschusverbindungen ausmacht. Die Schwebstoffwerte sind, soweit entsprechende Daten verfügbar sind, für die Trendbeurteilung wichtig; sie zeigen für die quantitativ entscheidenden polyzyklischen Verbindungen AHTN und HHCB in Oberflächengewässern und im Klärschlamm einen vergleichbaren Trend zu niedrigeren Konzentrationen. Diese Aussage steht natürlich unter dem Vorbehalt des niedrigen Anteils der schwebstoffgebundenen Moschusverbindungen am Gesamtgehalt der Oberflächenwässer.

Die Konzentrationsbewertung erfolgt anhand der Moschus-Konzentrationen in der wässrigen Phase (Tab. 6.14.8).

Die Konzentrationen im Oberflächenwasser liegen generell unter den PNEC-Werten: Der Abstand beträgt bei den Nitromoschus-Verbindungen zwei Größenordnungen. Bei AHTN und HHCB beträgt er für die Spitzenwerte nur eine Größenordnung. Die Spitzenwerte bewegen sich damit in der Größenordnung der QN-Vorschläge von 0,4 (AHTN) bzw. 0,7 (HHCB) µg/L.

**Tab. 6.14.8: Vergleich von PNEC<sub>aqua</sub>-Werten für Moschusverbindungen und Moschus-Konzentrationen im Wasser von Oberflächengewässern und Kläranlagenabläufen (µg/L)**

Parameter	PNEC <sub>aqua</sub> (µg/L)	Konzentration (µg/L) in	
		Oberflächengewässern	Ablaufwasser von kommunalen Kläranlagen
Moschus Xylol	1,1	<0,02	<0,02
Moschus Keton	6,3	<0,02-0,04	0,02-0,13
AHTN	3,5	<0,02-0,22	0,23-1,5
HHCB	6,8	0,03-0,55	0,47-1,9
ADBI,	-	<0,02	<0,02-0,06
DPMI, ATII	-	<0,02	<0,02
AHMI	-	<0,02-0,03	0,02-0,09

Im Ablaufwasser der kommunalen Kläranlagen wurden maximale Konzentrationen an Moschusverbindungen erreicht, die im Fall von AHTN und HHCB in der Größenordnung der PNEC-Werte und damit oberhalb der angeführten QN-Vorschläge für Oberflächengewässer liegen. Insgesamt sind die in den Oberflächengewässern vorgefundenen AHTN- und HHCB-Konzentrationen daher nicht als unproblematisch anzusehen.

Für die geringvolumigen polyzyklischen Moschusverbindungen liegen keine PNEC-Werte vor. Die (relativ wenigen) verfügbaren ökotoxikologischen Daten verweisen auf eine ähnliches Toxizitätspotential wie bei AHTN und HHCB, so dass anzunehmen ist, dass zwischen Wirkwerten und den niedrigeren Gewässerkonzentrationen ein Abstand von wenigstens zwei Größenordnungen gegeben ist. Bei ADBI beträgt der Abstand zwischen den niedrigsten Wirkwerten für Copepoden-Larven (100-160 µg/L) und der höchsten Ablaufkonzentration bei kommunalen Kläranlagen (0,06 µg/L) mehr als drei Größenordnungen.

Die vorliegenden Fisch-Daten zeigen die Bioverfügbarkeit sowohl von Nitromoschus-Verbindungen wie von polyzyklischen Moschusverbindungen in den Oberflächengewässern. Dies gilt auch für die vom Mengeneinsatz her untergeordneten Verbindungen ATII und AHMI. Auch dies ist ein Hinweis darauf, dass diese sich durch Persistenz, hohe Lipophilie, Akkumulationsfähigkeit und toxisches Potential – incl. Abbauprodukte mit höherer Toxizität und niedrigerem PNEC, vgl. 4-Amino-Xylol – auszeichnenden synthetischen Verbindungen durch weniger problematische Duftstoffe ersetzt werden sollten.

## VI. Lit.

- W. Böhmer et al., Untersuchung des Stoffverhaltens von polyzyklischen Moschusverbindungen im Klärschlamm und Boden. Bd. I: Screening-Untersuchungen Klärschlamm (Vorhabenteil A), Fraunhofer-Institut für Molekulare Biologie und Angewandte Oekologie (UBA F&E-Vorhaben 29971237), Schmallenberg 2002
- H.-J. Brauch et al., Untersuchungen zum Vorkommen von Xenobiotika in Schwebstoffen und Sedimenten Baden-Württembergs. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrg.), Oberirdische Gewässer, Gewässerökologie Bd. 67, Karlsruhe 2001
- M. Breitholz et al., Effects of four synthetic musks on the life cycle of the harpacticoid copepod *Nitocra spinipes*, in: Aquatic Toxicology 63, 2003, S. 103-118

- EPFL (Swiss Federal Institute of Technology Lausanne), Projekt SEA (Beobachtung des Stoffwechsels der Anthroposphäre im Einzugsgebiet ausgewählter Abwasserreinigungsanlagen), Stoffdatenblätter HHCB, AHTN, ADBI, AHMI, AITI, o.J.
- H. D. Eschke et al., Organische Xenobiotika und Schwermetalle in Fischen aus dem Einzugsgebiet der Ruhr, in: Ruhrwassergüte 1994, Ruhrverband (Hrg.), Essen, S. 62-68
- H. D. Eschke et al., Nachweis und Quantifizierung von polycyclischen Moschus-Duftstoffen mittels Ion-Trap GC/MS/MS in Humanfett und Muttermilch, in: Deutsche Lebensmittel-Rundschau 91, 1995, S. 375-379
- H. D. Eschke, Ruhr-Verband/Essen, pers. Mitt. 2002
- ESWE (ESWE-Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie, Wiesbaden), Schadstoffe in Fischen hessischer Fließgewässer, unveröff. Daten des HLUG, Wiesbaden 2003
- R. Gatermann et al., Occurrence of Musk Xylene and Musk Ketone Metabolites in the Aquatic Environment, in: Chemosphere 36, 1998, S. 2535-2547
- Th. Heberer et al., Occurrence and distribution of organic contaminants in the aquatic system in Berlin, Part III: Determination of synthetic musks in Berlin surface water applying solid-phase microextraction (SPME), in: Acta Hydrochim. Hydrobiol. 27, 1999, S. 150-156
- Th. Heberer/A. These, Distribution and Fate of Polycyclic Musk Compounds in the Aquatic Environment in Berlin, Germany, MS, 2001 (Vortrag Wasserchem. Ges., Bad Wildungen 2001)
- 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 Fließgewässern, 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]
- IKW (Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V.), Frankfurt/M., Dr. Strömer, pers. Mitt. 2002
- IUCLID 2000: IUCLID Dataset 1-(5,6,7,8-tetrahydro-3,5,6,8,8,-hexamethyl-2-naphthyl)ethan-1-one, CAS-No. 1506-02-1, 18-2-2000, Europeans Chemical Bureau
- T. Kupper et al., Concentrations and specific loads of polycyclic musks in sewage sludge originating from a monitoring network in Switzerland, in: Chemosphere 54, 2004, S. 1111-1120

- Landesamt für Wasserwirtschaft Rheinland-Pfalz, Mainz, Messdaten, schriftl. Mitt. an das HLUG, 2002
- B. B. Mogensen et al., Musk Compounds in the Nordic environment, TemaNord 2004 :503, Kopenhagen 2004
- MUNLV (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen), Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Düsseldorf 2004
- OSPAR Commission, Musk xylene and other musks, Hazardous Substances Series, 2004
- E. J. van de Plassche/F. Balk, Environmental risk assessment of the polycyclic musks AHTN and HHVB according to the EU-TGD. National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), Bilthoven/NL, 1997, report no. 601503008
- RA 2003a: European Union Risk Assessment Report Musk Ketone, CAS-No.: 81-14-1, Final Draft June 2003
- RA 2003b: European Union Risk Assessment Report Musk Xylene, CAS-No.: 81-15-2, Final Draft June 2003
- G. G. Rimkus, Polycyclic musk fragrances in the aquatic environment, in: Toxicology Letters 111, 1999, S. 37-56
- G. G. Rimkus, R. Gatermann, H. Hühnerfuss, Musk xylene and musk ketone amino metabolites in the aquatic environment, in: Toxicology Letters 111, 1999, S. 5-15
- G. G. Rimkus et al., Synthetic Musk Fragrances in the Environment. The Handbook of the Environmental Chemistry Vol. 3-X, Berlin u.a. [Springer] 2004
- G. Rippen, Handbuch der Umweltchemikalien, 52. Erg. Lieferung, 2000
- Ruhrverband (Hrg.), Ruhrwassergüte 1994, Essen [Eigenverlag Ruhrverband] 1995
- SCCNFP, Opinion of The Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products intended for Consumers concerning 6-Acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetraline (AHTN), v. 17. September 2002; Opinion of The Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products intended for Consumers concerning Hexahydro-hexamethyl-cyclopenta-2-benzopyran (HHCB), v. 17. September 2002 (siehe [http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sccp/out176\\_en.pdf](http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sccp/out176_en.pdf) bzw. [.../out179\\_en.pdf](http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sccp/out179_en.pdf))
- C. Sommer, Gaschromatographische Bestimmung von Nitromoschusverbindungen in Kosmetika und Waschmitteln, in: Deutsche Lebensmittel-Rundschau 89, 1993, S. 108-111
- J. W. Task et al., Environmental Risk Assessment of Musk Ketone and Musk Xylene in the Netherlands in Accordance with the EU-TGD, in: Chemosphere 35, 1997, S. 2973-3002
- Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie, Jena, Messdaten, schriftl. Mitt. an das HLUG, 2002
- S. Wiegel et al., Synthetische Moschus-Duftstoffe in der Elbe, ARGE Elbe (Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe), Hamburg 2000
- M. Winkler et al., Fate of artificial Musk fragrance associated with suspended particulate matter (SPM) from the river Elbe (Germany) in comparison to other organic contaminants, in: Chemosphere 37, 1998, S. 1139-1156
- L. Wollenberger et al., Inhibition of larval development of the marine copepod *Acartia tonsa* by four synthetic musk substances, in: Sci. Total Environ. 305, 2003, S. 53-64