

Organozinnverbindungen in Hafensedimenten und biologisches Effektmonitoring mit der Strandschnecke (*Littorina littorea* L.)

► Thorkild Petenati

Die Besiedlung von Unterwasserflächen durch Algen und tierische Organismen wird als **Fouling** bezeichnet. Dieses Fouling führt an Schiffsrümpfen zur Korrosion und verursacht aufgrund des erhöhten Reibungswiderstandes einen erheblichen Mehrverbrauch an Treibstoff. Zur Verhinderung der Besiedlung wurden Anfang der sechziger Jahre Antifoulingfarben entwickelt, deren Wirkung auf einer kontinuierlichen Abgabe von giftigen **Tributylzinnverbindungen (TBT)** beruht. Innerhalb der Klasse der Organozinnverbindungen zeichnet sich TBT durch eine besonders hohe Toxizität aus und wird zu den giftigsten Stoffen gezählt, die jemals hergestellt und in die Umwelt entlassen wurden.

Aufgrund des Wirkungsprinzips der TBT-haltigen Antifoulingfarben, das auf einer

Effekte von TBT auf wasserlebende Organismen bekannt, die eigentlich nicht beeinträchtigt werden sollten (sogenannte "non target-Organismen"). In der marinen Umwelt verursachte TBT bereits frühzeitig gravierende Umweltschäden, die jedoch erst spät kausal zugeordnet werden konnten. Die pazifische Auster war eine der ersten betroffenen Arten. In Frankreich, England und Irland kam es aufgrund des ausbleibenden Larvenfalls zu einem Zusammenbruch der kommerziellen Zuchten. Ferner traten bei erwachsenen Exemplaren als "balling" bezeichnete Schalenmissbildungen auf, die diese Tiere unverkäuflich machten. Ein Zusammenhang zwischen diesen Effekten und der TBT-Kontamination im Lebensraum der Auster wurde bereits 1980 durch französische Wissenschaftler nachgewiesen.

Abbildung 1:
Sporthafen Kiel-
Wik



kontinuierlichen Abgabe des Biozids an das Umgebungswasser beruht, ergibt sich zwangsläufig eine Kontamination des aquatischen Milieus. Seit Beginn der 70er Jahre wurden primär in Küstengewässern

Unter allen bekannten chronischen Schädwirkungen ist das **Imposex-Phänomen** der Vorderkiemerschnecken der sensitivste TBT-Effekt, der bei den marinen Vertretern dieser Mollusken (Weichtiere) mit einer

Konzentration ab 0,5 Nanogramm TBT-Sn/l¹ noch weit unterhalb der bei Austern wirksamen Konzentration von 20 Nanogramm TBT-Sn/l ausgelöst wird. Imposex oder Pseudohermaphroditismus bezeichnet eine bei Weibchen getrenntgeschlechtlicher Prosobranchier (Vorderkiemerschnecken) auftretende krankhafte anatomische Veränderung, die durch die zusätzliche Ausbildung männlicher Geschlechtsorgane (Penis und/oder Samenleiter) zum vollständig vorhandenen weiblichen Fortpflanzungssystem gekennzeichnet ist.

Seit 1993 ist für die **Strandschnecke** (*Littorina littorea* L.) ein zweites, als **Intersex** bezeichnetes Vermännlichungsphänomen bekannt, bei dem es zu Missbildungen der ableitenden Geschlechtswege und letztlich zu einer Ersetzung weiblicher Sexualdrüsen durch männliche Organe kommt (BAUER ET AL. 1995, 1997). Imposex und Intersex sind grundsätzlich abgestufte morphologische Reaktionen auf eine TBT-Exposition. Im Endstadium der Entwicklung können die Weibchen steril werden, was zu einer akuten Bestandsgefährdung der betroffenen Arten bis hin zu ihrem lokalen Aussterben geführt hat.

Für die ökotoxikologische Bewertung der **TBT-Gehalte** in den Sedimenten wurde auf das Klassifikationssystem der Arbeitsgemeinschaft Elbe zurückgegriffen (entwickelt zur Klassifizierung von Wattenmeer- und Elbesedimenten). Wie von der Wasserrahmenrichtlinie der Europäischen Union vorgegeben, werden fünf ökologische Zustandsklassen unterschieden.

Auch das Klassifikationssystem für die durch TBT hervorgerufenen **biologischen Effekte** auf Basis des ermittelten **Intersex-Index** bei der Strandschnecke *Littorina littorea* umfasst fünf Zustandsklassen. Dabei ist zu beachten, dass es sich bei der Strandschnecke um eine im Vergleich zu den meisten das Imposex-Phänomen zeigenden Vorderkiemerschnecken unempfindlichere Spezies handelt, deren Populationen auch noch bei höheren Belastungen durch Organozinnverbindungen in ihrem Lebensraum fortpflanzungsfähig bleiben können.

Die folgende Tabelle 1 zeigt die beiden Klassifikationssysteme zur Bewertung der TBT-Konzentrationen in Sedimenten (in Mikrogramm pro Kilogramm Trockenmas-

Tabelle 1:

Klasse	Zustand	TBT-Sn (µg/kg TM)	Intersex-Index (ISI)
1	sehr gut	nicht nachweisbar	<0,1
2	gut	<5	>0,1 - 0,3
3	mäßig	>5 - 40	>0,3 - 0,7
4	unbefriedigend	>40 - 75	>0,7 - 1,2
5	schlecht	>75	>1,2

Ökotoxikologisches Bewertungssystem für TBT-Gehalte in Sedimenten und für Bioeffekte bei Strandschnecken (*Littorina littorea*)

Toxikologisch besonders problematisch innerhalb der Organozinnverbindungen sind in erster Linie die Tributylzinn- (TBT) und Triphenylzinnverbindungen (TPT), so dass eine ökotoxikologische Bewertung der ermittelten Sedimentgehalte sich in erster Linie hieran orientieren sollte. Da die TPT-Gehalte der Sedimente in der Regel erheblich niedriger als die TBT-Gehalte sind, beide Verbindungen aber ein vergleichbares toxikologisches Profil aufweisen, ergibt sich daraus, dass die TBT-Gehalte de facto Maßstab der ökotoxikologischen Bewertung sind.

se) und des Intersex-Index (ISI) bei Strandschnecken.

Beide Bewertungsskalen sind zwar international noch nicht anerkannt, sie eignen sich aber dennoch für die Einschätzung der Belastungssituation bei Sedimenten und für Bioeffekte durch TBT.

In Schleswig-Holstein wurden zwischen Juni 2000 und April 2001 detaillierte Untersuchungen zur Belastung von Sedimenten aus Hafengebieten und an Werftstandorten mit Organozinnverbindungen durchgeführt. Einbezogen war auch eine Untersuchung von TBT-induzierten biologischen Effekten an der Strandschnecke (*Littorina littorea* L.). Untersuchungsgebiete waren **Jacht- beziehungsweise Industriehäfen und Werftstandorte** in der Kieler Förde und entlang der Nord- und Ostseeküste sowie an einigen Elbe-Nebengewässern.

Die Ergebnisse dieser umfangreichen Untersuchungen sind in einem eigenen Bericht des Landesamtes für Natur und Umwelt des Landes Schleswig-Holstein (LANU 2001) veröffentlicht. In diesem Beitrag werden einige der Ergebnisse vorgestellt.

weise erheblich, vor allem in Bezug auf die ermittelten Konzentrationen der für die ökotoxikologische Bewertung wichtigen Organozinnverbindungen TBT und TPT. In der Tabelle 2 sind die mittleren Organozinnkonzentrationen der Sedimente aus Häfen beziehungsweise Jachthäfen für die

*Tabelle 2:
Mittlere Organozinnkonzentrationen ($\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockenmasse) in Sedimenten aus Häfen beziehungsweise Jachthäfen an der Ostsee, Nordsee und Elbe-Nebengewässern. TBT = Tributylzinn, DBT = Dibutylzinn, MBT = Monobutylzinn, TPT = Triphenylzinn*

Häfen im Bereich der	Anzahl Proben	TBT-Sn	DBT-Sn	MBT-Sn	TPT-Sn
Ostsee (ohne Kieler Förde)	43	217	142	81	230
Nordsee	11	26	20	<7	<10
Elbe-Nebengewässer	5	23	<7	<7	<10

Die Belastung der Hafensedimente mit Organozinnverbindungen

Im Frühjahr 2001 wurden im Bereich der Ostseeküste, der Nordseeküste und an einigen schleswig-holsteinischen Elbe-Nebengewässern insgesamt 59 Sedimentproben aus Häfen beziehungsweise Jachthäfen entnommen. Weiter wurden 13 Werftstandorte beprobt und hier insgesamt 37 Einzelproben untersucht. Um eine repräsentative und möglichst flächenintegrierende Aussage zur lokalen Belastungssituation zu erhalten, wurden in den Häfen beziehungsweise Jachthäfen Einzelproben an mehreren Stellen entnommen und zu einer Mischprobe vereinigt. Dadurch sollen zufallsbedingte Ergebnisse möglichst ausgeschlossen werden. Diese Mischprobe wurde dann ohne weitere Unterteilung aufbereitet und als repräsentative Probe untersucht und bewertet. An den Werftstandorten erfolgten die Sedimententnahmen mittels Stechrohr, um hier auch Erkenntnisse über die Vertikalverteilung und somit über die zeitliche Entwicklung des Organozinneintrags zu erhalten. Dazu wurden aus den erhaltenen Kernen Einzelproben aus drei Horizonten untersucht.

Die Belastung der Sedimente aus Häfen an der Nord- und Ostseeküste sowie einigen Elbe-Nebengewässern mit Organozinnverbindungen unterscheidet sich teil-

drei untersuchten Bereiche Ostsee, Nordsee und Elbe-Nebengewässer angegeben.

Die Ergebnisse zeigen, dass in den Sedimenten der Ostseehäfen deutlich höhere Organozinnkonzentrationen im Vergleich zu den Häfen an der Nordseeküste oder an den Elbe-Nebengewässern gemessen werden. Die mittlere TBT-Belastung ist in den Ostseehäfen etwa zehnmal höher. Als Ursache können die küstennahen Strömungsunterschiede in der Nordsee, vor allem aber der erheblich größere Tidenhub in den Nordseehäfen vermutet werden, der hier im Vergleich zu den Ostseehäfen zu einem stärkeren Wasseraustausch beiträgt.

Bei Anwendung des oben genannten fünfstufigen Klassifikationsschemas zur Bewertung der TBT-Konzentrationen in den Sedimenten zeigt sich daher auch, dass die Mehrzahl der untersuchten Sedimente aus den Ostseehäfen in die ökologische Zustandsklasse 5 (schlechter Zustand) entfallen, bei der mit sehr starken ökosystemaren Beeinträchtigungen zu rechnen ist. An einigen Hafen- und Werftstandorten, wie beispielsweise im Bereich des Industriehafens Flensburg, der Werft in Heiligenhafen, den Jachthäfen Orth und Burgstaaken auf Fehmarn sowie der Ancora-Werft in Neustadt, wird der Schwellenwert für diese schlechteste Zustandsklasse sogar um Faktoren zwischen 10 und 80 in den Oberflächensedimenten überschritten.

Abbildung 2:
Bewertung der
TBT-Belastung von
Sedimenten aus
Häfen beziehungs-
weise Jachthäfen
in Schleswig-Hol-
stein nach ökologi-
schen Zustands-
klassen

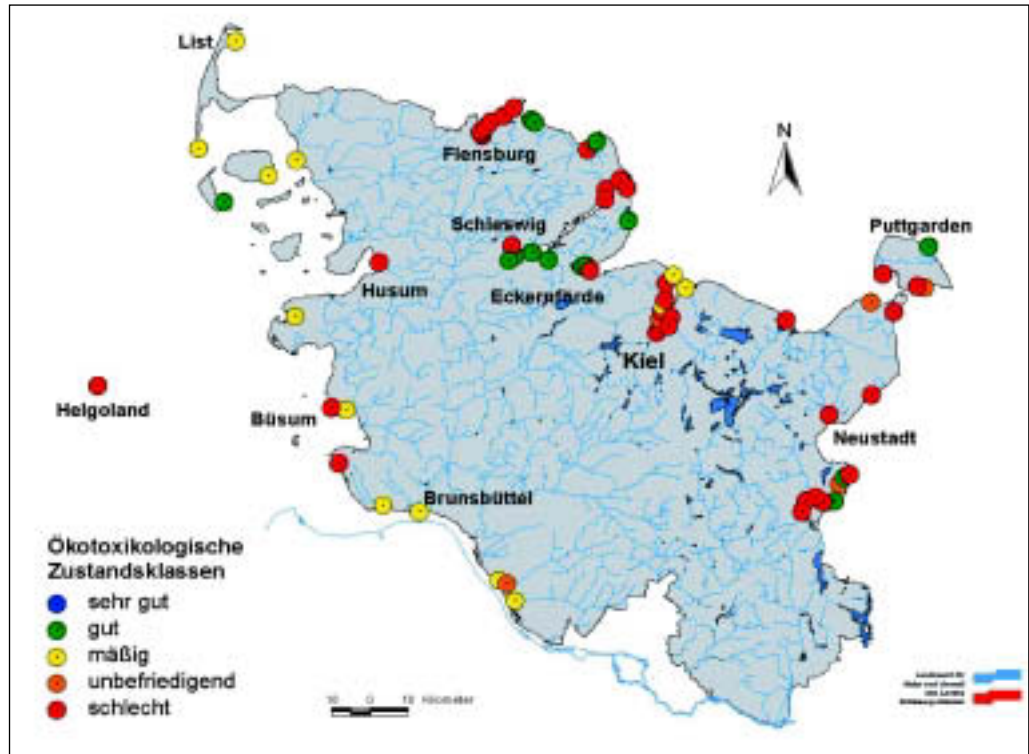


Abbildung 2 zeigt eine Übersichtskarte zur TBT-Belastung der Sedimente aus Häfen beziehungsweise Jachthäfen an der Nord- und Ostseeküste und an Elbe-Nebengewässern. In Abbildung 3 ist die TBT-Belastungssituation im Bereich von Werftstandorten dargestellt. Eine Häufigkeitsverteilung der ermittelten ökologischen Zustandsklassen hinsichtlich der TBT-Belastung der Hafensedimente

zeigt Abbildung 4. Darin sind auch die Ergebnisse der Sedimentuntersuchungen in der Kieler Förde aus dem Jahr 2000 einbezogen. Danach fallen 64 % der insgesamt untersuchten 96 Hafensedimente (davon 37 Sedimente aus Häfen beziehungsweise Jachthäfen in der Kieler Förde) in die ökologische Zustandsklasse 5 (schlechter Zustand).

Abbildung 3:
Bewertung der
TBT-Belastung der
Oberflächensedimente an Werft-
standorten in
Schleswig-Holstein
nach ökologischen
Zustandsklassen

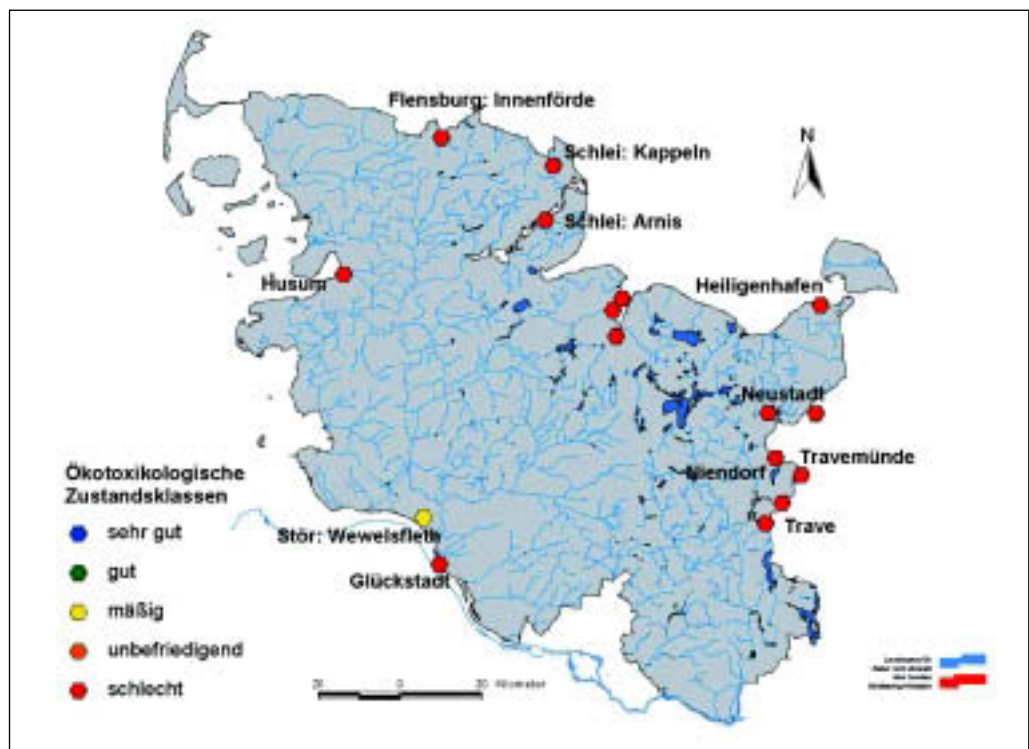
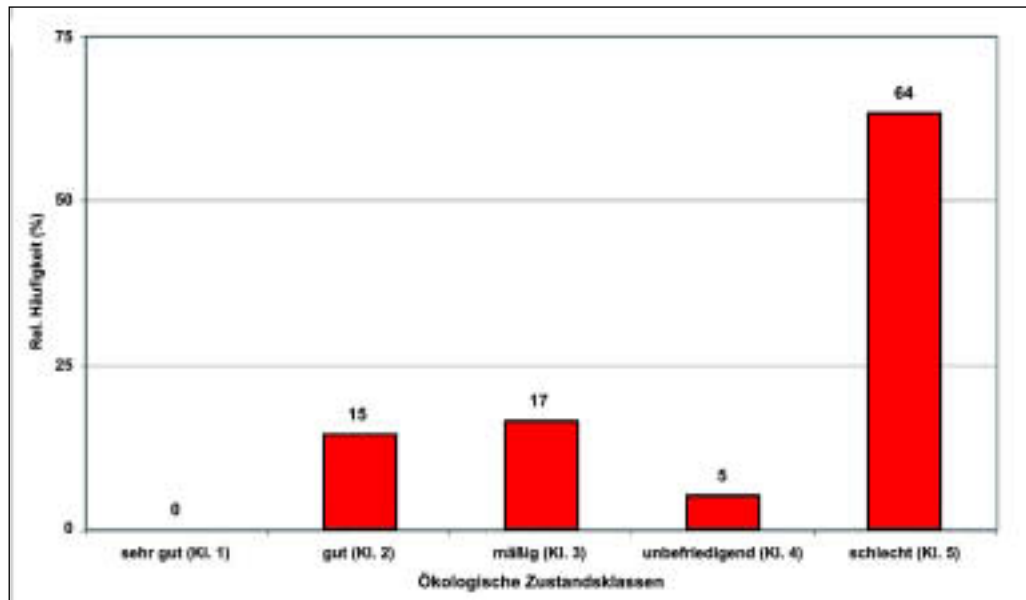


Abbildung 4:
Bewertung der
TBT-Belastung von
96 Sedimenten aus
Häfen beziehungs-
weise Jachthäfen
an der Nord- und
Ostseeküste (ein-
schließlich Kieler
Förde) und an El-
be-Nebengewäs-
sern



Neben den analytisch-chemischen Sedi-
mentuntersuchungen auf Organozinnver-
bindungen wurden auch **TBT-induzierte
Bioeffekte** wie Intersex sowie Schnecken-
gewebeuntersuchungen an Populationen
der Strandschnecke (*Littorina littorea* L.)
durchgeführt. Die Schnecken wurden
überwiegend in belasteten Gebieten, wie
Jachthäfen und Werftstandorte, sowie in
naturnahen Bereichen an der Nord- und
Ostseeküste gesammelt, um auch eine
mögliche Hintergrundbelastung ermitteln
zu können.

Die Ergebnisse der Schneckenuntersu-
chungen entsprechen denen der Sedi-
mentuntersuchungen, das heißt es wur-
den starke Schädigungen der weiblichen
Schnecken festgestellt. Außerhalb von Hä-
fenbereichen, das heißt in natürlicher Um-
gebung, wurden dagegen keine Verände-
rungen an den Sexualorganen der weib-
lichen Schnecken festgestellt. Hier kann
von einem weitgehend guten Zustand be-
züglich der ökologischen Klassifizierung
des „Intersex-Index“ ausgegangen wer-
den.

Mögliche künftige Ent- wicklungen

Am 5. Oktober 2001 fasste die Minister-
konferenz der Internationalen Weltschiff-
fahrtsorganisation (IMO) in London fol-
genden Beschluss: Ab 1. Januar 2003 gilt
ein **weltweites TBT-Anwendungsverbot**,
das heißt, es dürfen keine neuen Anstriche
mit TBT-haltigen Farben erfolgen. Ab 1.
Januar 2008 soll ein **weltweites Einsatz-
verbot** gelten, das bedeutet, dann sind

TBT-haltige Schiffsanstriche gänzlich ver-
boten. Das wird in der Zukunft zu einer
deutlichen Verminderung der TBT-Belas-
tung des Wassers führen.

Unabhängig von diesen internationalen
Entwicklungen müssen auf nationaler Ebe-
ne alle Möglichkeiten ausgeschöpft wer-
den, um neue TBT-Belastungen und nega-
tive ökologische Auswirkungen zu verhin-
dern. Oberste Priorität hat die Vermeidung
neuer Einträge. Reeder sollten bereits jetzt
bei allen Neubauten und Anstricherneue-
rungen ausschließlich TBT-freie Antifou-
lingfarben verwenden. **Weitere geeignete
Maßnahmen:**

- Es sind praxisreife Verfahren für eine
gezielte Entnahme von besonders be-
lastetem Baggergut zu entwickeln.
- Besonders hoch belastetes Baggergut
ist zu entwässern und anschließend an
Land zu verwerten oder zu beseitigen.
- Bei anstehenden Baggergutentnahmen
soll die TBT-Belastung vorab untersucht
werden, um sachgerecht über den wei-
teren Umgang mit diesem Baggergut
entscheiden zu können.
- Es sind in den Küstenbereichen der
Meere besonders empfindliche Gebiete
festzulegen. Hier sind höhere Anforde-
rungen an Baggergut, das verklappt
werden soll, zu stellen.
- Werften müssen moderne und weiter zu
entwickelnde TBT-Rückhalteverfahren
bei der Entfernung TBT-haltiger Antifou-
linganstriche einsetzen. Nur so werden
negative Auswirkungen bei den in den
nächsten Jahren anfallenden Arbeiten
zur Entfernung alter TBT-haltiger Anti-
foulinganstriche verhindert.

Einige der genannten Maßnahmen können im nationalen Verwaltungsvollzug umgesetzt werden. Der Erfahrungsaustausch zwischen den Küstenländern ist zu intensivieren. Nur so kann die Entwicklung vorangetrieben und ein einheitlicher Vollzug durchgesetzt werden.

Fußnoten

¹ SN = Zinn (lat. Stannum), die Konzentrationen der Organozinnverbindung werden üblicherweise auf den Zinngehalt bezogen – hier in Nanogramm pro Liter – angegeben.

Summary

Organotin compounds are widely used for different purposes. Especially highly toxic tributyltin (TBT) has been used as an anti-fouling agent on ships since many years. During the years 2000 and 2001 the State Agency for Nature and Environment of Schleswig-Holstein has carried out detailed investigations about the concentration of tributyltin and other organotin compounds in sediments of leisureboat and industrial harbors at the coasts of the North Sea and the Baltic Sea. In total 59 sediment samples were analyzed.

As TBT is well known to cause severe effect on the sexual system of mollusc species like *Littorina littorea* L. investigations have been carried out to determine these effects by measuring an Intersex-Index on the female species of *Littorina littorea*. An assessment system for TBT in sediments and for the Intersex-Index with five concentration classes is presented. The results of the chemical analyses of sediments show that the harbors at the Baltic Sea have a much higher load of TBT compared to the North Sea due to different currents of water and specially the tide. TBT-induced effects assessed by an Intersex-Indices are clearly shown in areas where the sediments are contaminated with TBT.

A detailed report on the results has been published by The State Agency for Nature and Environment of Schleswig-Holstein (LANU) in December 2001.

Literatur

ALZIEU, C., SANJUAN, J., MICHEL, P., BOREL, M. & DRENO, J.P. (1989): Monitoring and assessment of butyltins in Atlantic coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.* 20: 22-26.

BAUER, B., FIORONI, P., IDE, I., LIEBE, S., OEHLMANN, J., STROBEN, E. & WATERMANN, B. (1995): TBT effects on the female genital system of *Littorina littorea*: a possible indicator of tributyltin pollution. *Hydrobiologia* 309: 15-27.

BAUER, B., FIORONI, P., SCHULTE-OEHLMANN, U., OEHLMANN, J. & KALBFUS, W. (1997): The use of *Littorina littorea* for tributyltin (TBT) effect monitoring - results from the German TBT survey 1994/1995 and laboratory experiments. *Environ. Pollut.* 96: 299-309.

LANDESAMT FÜR NATUR UND UMWELT SCHLESWIG-HOLSTEIN (2001): Untersuchungen in Sedimenten und an der Strandschnecke (*Littorina littorea* L.) in schleswig-holsteinischen Küstengewässern: Organozinnverbindungen in Hafensedimenten und biologische Effekte.

OEHLMANN, J., IDE, I., BAUER, B., WATERMANN, B., SCHULTE-OEHLMANN, U., LIEBE, S. & FIORONI, P. (1998): Erfassung morpho- und histopathologischer Effekte von Organozinnverbindungen auf marine Mollusken und Prüfung ihrer Verwendbarkeit für ein zukünftiges biologisches Effektmonitoring. UBA, Berlin (= Texte Umweltbundesamt 46/98. Forschungsbericht 102 40 303/01, UBA-FB 97-067).

► Thorkild Petenati

Dezernat 46 – Küstengewässer

Tel.: 0 43 47 / 704 – 423

tpetenat@lanu.landsh.de