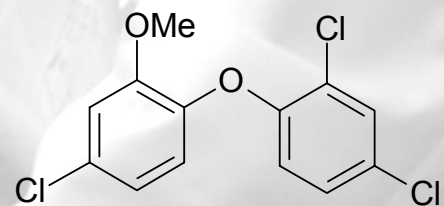


Retrospektives Monitoring von Triclosan und Methyl-Triclosan in Brassenmuskulaturproben der Umweltprobenbank

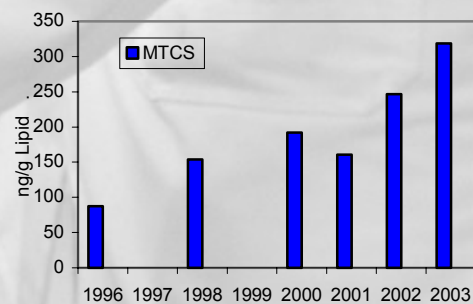
Teil II

Bewertung der Analysen von Triclosan und
Methyl-Triclosan in Brassenmuskulaturproben
der Umweltprobenbank



Fraunhofer IME
im Auftrag des
Umweltbundesamtes

Oktober 2004



Fraunhofer
Institut
Molekularbiologie und
Angewandte Oekologie

Umwelt
Bundes
Amt 
Für Mensch und Umwelt



Fraunhofer Institut
Molekularbiologie und
Angewandte Oekologie

Abschlussbericht

Retrospektives Monitoring von Triclosan und Methyl-Triclosan in Brassenmuskulaturproben der Umweltprobenbank

Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und
Angewandte Oekologie
57392 Schmallenberg

Institutsleitung

Prof. Dr. Rainer Fischer

Stellvertretung und Bereichsleitung

Angewandte Oekologie

Prof. Dr. Andreas Schäffer

Projektleitung

Dr. Heinz Rüdell

Walter Böhmer

Auftraggeber

Umweltbundesamt

Fachgebiet IV 2.2

14. Oktober 2004

Retrospektives Monitoring von Triclosan und Methyl-Triclosan in Brassenmuskulaturproben der Umweltprobenbank

Der Bericht besteht aus 2 Teilen:

**Teil I: Analytische Bestimmung von Triclosan und Methyl-Triclosan
in Brassenmuskulaturproben der Umweltprobenbank**

Prüfauftrag-Code: K-UBA-007/7-61 (gilt nur für Teil I)

Walter Böhmer, Thorsten Bernhardt

**Teil II: Bewertung der Analysen von Triclosan und Methyl-Triclosan
in Brassenmuskulaturproben der Umweltprobenbank**

Dr. Heinz Rüdell, Dr. Martin Müller, Dr. Andrea Wenzel



Abschlussbericht

Retrospektives Monitoring von Triclosan und Methyl-Triclosan in Brassenmuskulaturproben der Umweltprobenbank

**Teil II: Bewertung der Analysen von Triclosan und Methyl-Triclosan in
Brassenmuskulaturproben der Umweltprobenbank**

Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und
Angewandte Oekologie
57392 Schmallenberg

Institutsleitung

Prof. Dr. Rainer Fischer

Stellvertretung und Bereichsleitung

Angewandte Oekologie

Prof. Dr. Andreas Schäffer

Projektbearbeitung

Dr. Heinz Rüdell

Dr. Martin Müller

Dr. Andrea Wenzel

Auftraggeber

Umweltbundesamt

Fachgebiet IV 2.2

Seecktstraße 6 – 10

13581 Berlin-Spandau

14. Oktober 2004

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	4
2. Abstract	5
3. Einleitung	5
4. Stoffidentifizierung und physikalisch-chemische Stoffeigenschaften	6
4.1 Triclosan	6
4.2 Methyl-Triclosan	7
4.3 Chlorophene	8
5. Verwendung	8
6. Daten zum Abbau und zum Verbleib	10
6.1 Hydrolyse, Photolyse	10
6.2 Biologischer Abbau	10
6.3 Abbau und Verbleib in Kläranlagen	11
7. Bioakkumulation	12
8. Einträge in die aquatische Umwelt	13
9. Vorkommen in Gewässern	15
9.1 Limnische Gewässer	15
9.2 Marine Gewässer	17
10. Vorkommen in aquatischen Biota	17
11. Wirkung auf aquatische Organismen	19
12. Durchführung des retrospektiven Monitorings	24
13. Abschätzung der erwarteten Gewebekonzentrationen von Fischen	25
14. Ergebnisse des retrospektiven Monitorings	25
14.1 Belauer See	26
14.2 Elbe und Elbe-Nebenflüsse (Saale und Mulde)	26
14.3 Rhein	31
14.4 Saar	33
14.5 Donau	34
15. Diskussion der Monitoring-Ergebnisse	35
16. Literatur	37
17. Anhang: Analysendaten (Frischgewicht- und Lipidbezogen)	41

Abkürzungen

BCF	Biokonzentrationsfaktor (bioconcentration factor)
BG	Bestimmungsgrenze
CP	Chlorophene
d	Tag(e)
DT ₅₀	Zeitspanne für die Abnahme der Konzentration eines Stoffes durch Transformation, Bildung gebundener Rückstände, Mineralisierung usw. auf 50 % der Ausgangskonzentration (disappearance time)
EC ₅₀	Konzentration, bei der 50 % der Versuchsorganismen einen bestimmten Effekt zeigen; Angabe als Konzentration (z.B. in mg/L)
FG	Frischgewicht
h	Stunde(n)
IS UPB	Informationssystem Umweltprobenbank
Konz.	Konzentration
LC ₅₀	letale Konzentration für 50 % der Versuchsorganismen; Angabe als Konzentration (z.B. in mg/L)
log P _{ow}	10er-Logarithmus des Verteilungskoeffizienten Octanol/Wasser
NOEC	experimentell bestimmte Konzentration, bei der keine Wirkung einer Substanz beobachtet wurde (no observed effect concentration)
MTCS	Methyl-Triclosan
pKa	Negativer 10er-Logarithmus der Säurekonstante (Ka)
PNEC	abgeschätzte Konzentration, bei der bei Organismen keine Wirkung einer Substanz mehr zu erwarten ist (predicted no effect concentration)
PNF	Probenahmefäche
PNG	Probenahmegebiet
QSAR	Quantitative Struktur-Wirkungs-Beziehungen (quantitative structure activity-relations)
TG	Trockengewicht
TCS	Triclosan
TS	Trockensubstanz
UPB	Umweltprobenbank

1. Zusammenfassung

Triclosan ist ein weit verbreitetes Biozid, das vor allem in Haushaltsprodukten wie Körperpflegemitteln und in Textilien eingesetzt wird. In Kläranlagen erfolgt zwar eine ca. 95 %ige Eliminierung der über das Abwasser eingetragenen Triclosan-Fracht, doch gelangt ein geringer Anteil des Triclosans in Oberflächengewässer. Sowohl auf dem Weg zur Kläranlage, als auch in der Kläranlage selbst erfolgt die Umwandlung eines Teils des Triclosans in Methyl-Triclosan, das ebenfalls in Abläufen von Kläranlagen nachgewiesen werden kann (ca. 1 % im Verhältnis zu den Triclosan-Konzentrationen). In Oberflächengewässern ist die Umwelthalbwertszeit von Triclosan gering, da der Stoff leicht photolytisch abgebaut wird. Methyl-Triclosan ist dagegen relativ persistent. Während für Triclosan Wirkungsdaten vorliegen (abgeschätzte Konzentration, bei der bei Organismen keine Wirkung einer Substanz mehr zu erwarten ist, PNEC: 0,05 µg/L), ist für Methyl-Triclosan bislang nur die Abschätzung mittels Quantitativer Struktur-Wirkungs-Beziehungen (QSAR) möglich. Diese ergibt eine geringere Ökotoxizität des Methyl-Triclosans im Vergleich zu Triclosan. In einem retrospektiven Monitoring mit Proben aus der Umweltprobenbank des Bundes wurden Triclosan und Methyl-Triclosan in Brassenmuskulatur bestimmt. Außerdem wurde Chlorophene, ein weiteres chlorhaltiges Biozid, bestimmt, das parallel mit Triclosan erfasst werden kann. Untersucht wurden Proben aus Rhein, Saar, Elbe, Mulde, Saale, Donau und dem Belauer See. Letzterer liegt in einem relativ wenig belasteten Gebiet und dient als Referenzstandort. In Brassen aus dem Belauer See konnten weder Triclosan, Chlorophene noch Methyl-Triclosan nachgewiesen werden. In Brassenmuskulatur der folgenden PNF wurden Triclosan und Chlorophene relativ häufig bzw. im Untersuchungszeitraum durchgängig nachgewiesen: Saar/Güdingen, Saar/Rehlingen, Rhein/Weil, Saale (bis zu 3,4 ng/g Frischgewicht bzw. 69 ng/g Lipid für Triclosan und bis zu 2,6 ng/g Frischgewicht bzw. 135 ng/g Lipid für Chlorophene). In allen Brassenproben aus den Flüssen waren die Methyl-Triclosan-Gehalte signifikant höher als die Gehalte von Triclosan und Chlorophene, die in den meisten Fällen sogar unter der Bestimmungsgrenze (BG) von 0,2 ng Triclosan pro g Frischgewicht bzw. 0,25 ng Chlorophene pro g Frischgewicht lagen. Die Spanne der Methyl-Triclosan-Gehalte in den Flussfischen liegt bei 3,1 – 63 ng/g Frischgewicht (BG = 0,25 ng/g Frischgewicht) bzw. bei 64 – 650 ng/g Lipid (BG je nach Fettgehalt der Fische 3,1 – 63 ng/g Lipid), wobei die höchsten Belastungen fast immer 2002 oder 2003 gefunden wurden. In den Gewässern steigt die Belastung der Brassenmuskulatur mit Methyl-Triclosan in der Reihenfolge Belauer See <<< Elbe, Mulde, Donau < Rhein < Saar < Saale. Für Rhein und Donau ist ein Anstieg der Gehalte flussabwärts festzustellen, während für die Elbe die niedrigsten Belastungen bei den Brassen im Unterlauf gefunden wurden. Für die folgenden Probenahmeflächen ist über den Gesamtzeitraum ein signifikant ansteigender Trend der Methyl-Triclosan-Gehalte in Brassenmuskulatur zu erkennen: Saale, Mulde, Rhein (Koblenz, Bimmen), Saar (Güdingen, Rehlingen). Eine verlässliche Bewertung der Methyl-Triclosan-Gehalte ist zur Zeit nicht möglich, da es keine experimentellen Daten zu ökotoxikologischen Wirkungen gibt. Eine Bewertung auf Basis der QSAR-abgeschätzten Ökotoxizität ergibt, dass die aus den Gewebekonzentrationen extrapolierten Methyl-Triclosan-Gehalte in Gewässern unterhalb der PNEC liegen. Da es sich bei Methyl-Triclosan jedoch um eine relativ persistente Substanz handelt, die auf dem anthropogenen Eintrag von Triclosan beruht, sollten Maßnahmen zur Begrenzung des Eintrags von Triclosan getroffen werden.

2. Abstract

Triclosan is a widely used biocide, which is applied particularly in household products such as personal care products and textiles. In waste water treatment plants (WWTP) approx. 95 per cent of the triclosan load introduced with the waste water is eliminated, but a small portion of the triclosan is emitted into surface waters. Both, on the way to the WWTP and during waste water treatment, a part of the triclosan is transformed into methyl-triclosan, which also can be detected in the outflow of WWTPs (approx. 1 % in relation to the triclosan concentrations). In surface waters the environmental half-life of triclosan is short, since it is readily photolytically degraded. In contrast, methyl-triclosan is relatively persistent. While for triclosan effects data are available (PNEC: 0.05 µg/L), so far only an estimation by means of quantitative structure activity relations (QSAR) is possible for methyl-triclosan. This results in a lower ecotoxicity of methyl-triclosan compared with triclosan. In a retrospective monitoring with samples from the German environmental specimen bank (ESB) triclosan and methyl-triclosan in bream muscles were analysed. In addition chlorophene, a further chlorinated biocide which can be detected parallel with triclosan was quantified. Samples from Rhine, Saar, Elbe, Mulde, Saale, Danube and the Lake Belau were analysed. The samples from Lake Belau serve as reference since the lake is located in an area with only slight anthropogenic influences. In breams from Lake Belau neither triclosan nor chlorophene nor methyl-triclosan could be detected. In bream muscles from the following sampling sites triclosan and chlorophene were detected frequently or constantly in the investigation period: Saar/Güdingen, Saar/Rehlingen, Rhine/Weil, Saale (up to 3.4 ng/g wet weight or 69 ng/g lipid for triclosan and up to 2.6 ng/g wet weight or 135 ng/g lipid for chlorophene). In all bream samples from rivers the methyl-triclosan contents were significantly higher than those of triclosan and chlorophene, which were in most cases even under the limit of quantification (LOQ) of 0.2 ng triclosan per g wet weight and 0.25 ng chlorophene per g wet weight, respectively. The methyl-triclosan contents in the river fish were between 3.1 and 63 ng/g wet weight (LOQ = 0.25 ng/g) resp. 64 - 650 ng/g lipid (LOQ depending upon fat content of the fish between 3.1 and 63 ng/g lipid), whereby the highest concentrations were nearly always found in the years 2002 or 2003. The methyl-triclosan levels in bream muscles increased in the order Lake Belau <<< Elbe, Mulde, Danube < Rhine < Saar < Saale. For the following sampling areas statistically significant increasing trends of the methyl-triclosan contents in bream muscles could be recognized over the total time series: Saale, Mulde, Rhine (Koblenz, Bimmen), Saar (Güdingen, Rehlingen). A reliable evaluation of the methyl-triclosan contents is not possible at present, since there are no experimental data on ecotoxicological effects. A preliminary evaluation based on a comparison of the QSAR-estimated ecotoxicity and the water concentrations which were extrapolated from the tissue concentrations revealed methyl-triclosan levels below the PNEC. However, since methyl-triclosan is a relatively persistent substance which originates from anthropogenic inputs of triclosan, measures should be taken for the reduction of emissions of this biocide into waste water.

3. Einleitung

Triclosan (5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)phenol) wird seit den sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts zunehmend als Desinfektions- und Konservierungsmittel in vielen Körperpflegemitteln, Reinigungsmitteln und antibakteriell ausgerüsteten Textilien eingesetzt. Die chlororganische, phenolische Verbindung nur mäßig persistent und nur gering bioakkumulierend, aber aufgrund der Toxizität gegenüber aquatischen Organismen in der EU als „umweltgefährlich“ eingestuft (Norwegische Schadstoffkontrollbehörde, SFT 2002b; CIBA SAFETY DATA SHEET 1999; Symbol N, R-Sätze R50 und R53: sehr giftig gegenüber Wasserorganismen und kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben). Zusätzlich besteht bei verbreiteter Anwendung die Gefahr der verstärkten Induktion von Resistenzen und Kreuzresistenzen bei Mikroorganismen. Triclosan wurde in den letzten Jahren in Klärschlämmen, Kläranlagenabläufen, Fließgewässern, Sedimenten, aquatischen Biota (z.B. KUCH et al. 2003 und BALMER et al. 2004), Humanblut (HOVANDER et al. 2002) und Muttermilch (ADOLFSSON-ERICI et al. 2002) nachgewiesen.

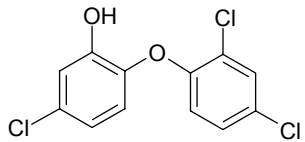
In letzter Zeit gibt es zunehmend Hinweise auf das Auftreten von Methyl-Triclosan (5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)anisol) in der Umwelt, dass ebenfalls in aquatischen Biota angereichert wird (MIYAZAKI et al. 1984, HIEBL 2000, BALMER et al. 2004). Zwar wird bei der Produktion von Triclosan Methyl-Triclosan als Ausgangsprodukt verwendet, doch scheinen die in der Umwelt zu findenden Methyl-Triclosan-Gehalte aus der biologischen Methylierung von Triclosan zu stammen (LINDSTRÖM et al. 2002). So werden im Auslauf von Kläranlagen höhere Gehalte gefunden als im Einlauf. Außerdem gibt es auch für andere phenolische Verbindungen Hinweise auf biologische Methylierungen (LINDSTRÖM et al. 2002, HIEBL 2000).

In dem vorliegenden Projekt wurde anhand der retrospektiven Analyse von Triclosan und Methyl-Triclosan in eingelagerten Biotaprobe der Umweltprobenbank (UPB) die Entwicklung der Exposition aquatischer Organismen in Deutschland während der letzten 10 Jahre untersucht. Die nachgewiesenen Gehalte werden hinsichtlich ihrer möglichen ökotoxischen Relevanz diskutiert. Zusätzlich zu Triclosan und Methyl-Triclosan konnte in den Proben mit nur geringem Mehraufwand Chlorophene (o-Benzyl-p-Chlorphenol) bestimmt werden, das ebenfalls als Bakterizid eingesetzt wird. Die Literaturrecherche und die Diskussion beschränken sich allerdings weitgehend auf Triclosan und Methyl-Triclosan.

Soweit möglich, wurde die Originalliteratur zitiert. In einigen Publikationen wurde aber auf Sekundärliteratur verwiesen, die nicht verfügbar war (interne Studien von Firmen oder Behörden, Diplomarbeiten, teilweise auch Publikationen in schwedisch oder dänisch). In diesen Fällen wurden die Autoren der Originalquelle genannt, gefolgt von der Literaturstelle, in der das genaue Zitat zu finden ist.

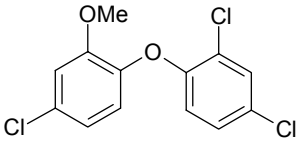
4. Stoffidentifizierung und physikalisch-chemische Stoffeigenschaften

4.1. Triclosan

CAS No.	3380-34-5	
Summenformel	$C_{12}H_7Cl_3O_2$	
Chemischer Name	5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)phenol; 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether	

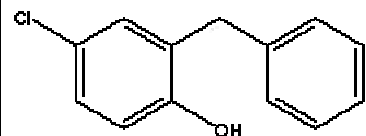
EINECS-No.	222-182-2	
Molmasse	289,6 g/mol	
Wasserlöslichkeit	17 mg/L	MITI 1992 (zitiert in SFT 2002a)
	12 mg/L	CIBA 1990 (zitiert in REISS et al. 2002)
	10 mg/L (20°C)	YALKOWSKY & DANNENFELSER 1992 (zitiert in SRC PhysProp Database: http://esc.syrres.com/interkow/webprop.exe?CAS=3380-34-5)
Dampfdruck (20°C)	0,01 g/L	CIBA SAFETY DATA SHEET 1999
	0,0005 Pa	CIBA SAFETY DATA SHEET 1999
	0,0007 Pa	CIBA 1990 (zitiert in REISS et al. 2002)
Henry-Koeffizient	5,07 * 10 ⁻² Pa m ³ /mol	CIBA 1998 (zitiert in WIND et al. 2004)
Log P _{OW}	4,76	MITI 1992 (zitiert in SFT 2002a)
	4,8	CIBA 1990 (zitiert in REISS et al. 2002)
	4,66	KowWin-Berechnung (Vers. 1,67; U.S. EPA)
pKa	7,9	SCC 2002, SCHMIDT 1990 (zitiert in SCHETTGEN 2000)
	8,1	TIXIER et al. 2002
	8,14 (20°C)	CIBA 1990 (zitiert in REISS et al. 2002)
K _{OC} (für Belebtschlamm, pH 7)	47.500	CIBA 2001a (zitiert in MORRALL et al. 2004) CIBA 1997 (zitiert in REISS et al. 2002)

4.2. Methyl-Triclosan

CAS No.	4640-01-1	
Summenformel	C ₁₃ H ₉ Cl ₃ O ₂	

Chemischer Name	2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxymethyl-diphenylether; 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)anisol	
Molmasse	303,6	
Wasserlöslichkeit	0,16 mg/L	WaterNT-Berechnung (Vers.1.01; U.S. EPA)
	0,70 mg/L	ECOSAR Class Program-Berechnung (Vers. 0.99g; U.S. EPA)
Log P _{OW}	5,0	VALO & SALKINOJA-SALONEN 1986 (Dünnschichtchromatographische Methode)
	5,22	KowWin-Berechnung (Vers. 1,67; U.S. EPA)

4.3. Chlorophene

CAS No.	120-32-1	
Summenformel	C ₁₃ H ₁₁ ClO	
Chemischer Name	4-Chlor-2-(phenylmethyl)phenol; o-Benzyl-p-Chlorphenol	
EINECS-No.	207-293-6	
Molmasse	218,7	
Wasserlöslichkeit	149 mg/L (25°C) Werner et al. 1983 (zitiert in SRC PhysProp database http://esc.syrres.com/interkow/webprop.exe?CAS=120-32-1)	
Log P _{ow}	4,18	KowWin-Berechnung (Vers. 1,67; U.S. EPA)
pKa Wert	keine Angaben gefunden	

5. Verwendung

Triclosan wird beispielsweise als desodorierender Zusatz in Körperpflegemitteln wie Seifen und Deodorants, als Konservierungsmittel in Kosmetika und als antimikrobiell aktiver Zusatz in Zahnpasta und pharmazeutischen Präparaten verwendet (TERNES et al. 2003). In jüngster Zeit wird Triclosan auch vermehrt in antibakteriell ausgerüsteten Textilien, Haushaltsreinigern, Haushaltstüchern und als antiseptisches Additiv in Polymeren genutzt. In einer dänischen Untersuchung wurden in Textilien bis zu 0,0195% Triclosan nachgewiesen (RASTOGI et al. 2003). Auch bei Untersuchungen von Bekleidungsartikeln (z.B. Unterwäsche und Kinderkleidung) sowie Deorollern in Deutschland im Auftrag der Zeitschrift Ökotest wurde Triclosan nachgewiesen. Für die Anwendung als Konservierungsmittel in Kosmetika sind in Deutschland Gehalte bis zu 0,3 % zugelassen (KOSMETIKV 2002). CIBA Specialty Chemicals (Basel) ist in Europa der Hauptproduzent für Triclosan, das unter den registrierten Handelsnamen IRGASAN® DP 300, IRGACARE® MP und IRGACIDE® LP10 vertrieben wird.

In der Vergangenheit wurde auch berichtet, dass Triclosan produktionsbedingt mit Dioxinen verunreinigt ist (ERICKSON 2002, ÖKOTEST 1999). Dieser Aspekt wird hier nicht weiter berücksichtigt.

Genaue Angaben über den Verbrauch in Deutschland und anderen Staaten liegen nicht vor, da unbekannte Mengen in Produkten importiert werden. WIND (2004) und WIND et al. (2004) geben für Deutschland für das Jahr 2000 einen Verbrauch von 40 Jahrestonnen an (basierend auf einer Angabe von CIBA zum Pro-Kopf-Verbrauch von 0,5 g pro Tag). Für Europa wird in SINGER et al. (2002) ein Verbrauch von ca. 350 t angegeben (basierend auf einer Publikation von CIBA von 1998: Facts Sheet: PEC Calculation of Triclosan). Unter Annahme eines Anteils am Verbrauch in Europa von ca. 20 % (basierend auf dem Bevölkerungsanteil Deutschlands in der EU) kommt man zu einem Jahresverbrauch von ca. 70 t in Deutschland.

Detaillierte Angaben über den Verkauf in verschiedene europäische Staaten wurden vom Hauptproduzenten dem Scientific Steering Committee der Europäischen Kommission (SSC) vertraulich zur Verfügung gestellt. Es wird vom SSC betont, dass die Verkaufszahlen nicht notwendigerweise den Gebrauch Triclosan-haltiger Produkte in den entsprechenden Ländern reflektieren, da viele Hersteller ihre Produkte in Länder innerhalb und außerhalb der EU exportieren. Die Import- und Export-Statistik zeigt eher, dass der Export Triclosan-haltiger Produkte in Länder außerhalb der EU den Import in die EU übertrifft (SSC 2002).

Auf Bitten des SSC führte COLIPA (Europäischer Industrieverband für Kosmetik, Körperpflege und Parfum) eine Umfrage über die Verbreitung triclosanhaltiger Kosmetikprodukte durch. Die kurzfristig erstellte Umfrage beschränkte sich auf die Unternehmen, die 60 % des Triclosans im Mundpflege-Segment verbrauchen. Die Ergebnisse der Umfrage sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bezogen auf die Einwohnerzahlen gleichen sich die Verbrauchszahlen der Staaten teilweise an. Auffallend sind der hohe Verbrauch in Großbritannien und die geringen Werte für Finnland und Spanien. Da der Triclosan-Markt stark fragmentiert ist, kann man aber davon ausgehen, dass der Verbrauch bei den Hautpflegeprodukten homogener ist (SSC 2002).

Aus Schweden liegen Informationen vor, dass 1998 25 % der verkauften Zahnpasta Triclosan enthielt, was einer Wirkstoffmenge von 2 t entspricht (ADOLFSSON-ERICI et al. 2002). Rechnet man von diesem Wert, der gemäß Tabelle 1 2,46 % des europäischen Gebrauchs entspricht, auf den Verbrauch in Deutschland um (19,74 %), so kommt man zu einem Triclosan-Verbrauch allein in Mundpflegeprodukten von 16 t. Im Jahr 2001 wurden von der Zeitschrift Ökotest Analysen von Zahnpasten durchgeführt (ÖKOTEST 2001). Dabei wurde allerdings nur in 2 von 67 Produkten Triclosan nachgewiesen. Gegenüber Untersuchungen in früheren Jahren hatte der Anteil der triclosanhaltigen Zahnpasten abgenommen.

Tabelle 1: *Verwendung von Triclosan in Mundpflegeprodukten in verschiedenen europäischen Staaten im Jahr 2001.*

EU Staat	%	Einwohner (Millionen)	% pro Million Einwohner
Belgien	1,23	10,1	0.12
Dänemark	1,46	5,2	0.28
Deutschland	19,74	81,2	0.24
Finnland	0,27	5,1	0.05
Frankreich	16,54	57,3	0.29
Griechenland	3,02	10,4	0.29
Großbritannien	27,12	58,2	0.47
Italien	17,03	58,1	0.29
Niederlande	1,87	15,3	0.12
Österreich	2,64	8,0	0.33
Norwegen	0,82	4,6	0.18
Portugal	1,42	9,9	0.14
Schweden	2,46	8,7	0.28
Schweiz	1,66	7,2	0.23
Spanien	2,72	39,1	0.07
Gesamt	100 %	378,4	

LINDSTRÖM et al. (2002) schätzten anhand der Triclosankonzentrationen im Zulauf verschiedener Kläranlagen und der entsprechenden Einwohnerwerte den Triclosan Eintrag auf 3,1 - 7,6 g pro 10.000 Einwohner und Tag. Dies entspricht einem ungefähren Verbrauch von 2 kg Triclosan pro 10.000 Einwohnern pro Jahr (entsprechend 0,2 g pro Person und Jahr). Dabei handelt es sich um eine konservative Schätzung, da eine mögliche Metabolisierung im Menschen und Eliminationsprozesse im Abwassersystem sowie bei der primären Sedimentation in der Kläranlage unberücksichtigt blieben. Dennoch entspricht der Wert Verbrauchszahlen aus Schweden, die mit 2,2 kg pro 10.000 Personen pro Jahr berechnet wurden (LINDSTRÖM et al. 2002).

Chlorophene wird ebenfalls als Desinfektionsmittel in Krankenhäusern, in der Tierhaltung und in Privathaushalten eingesetzt (TERNES et al. 2003). Bei der Untersuchung von 49 deutschen Kläranlagen fanden TERNES et al. (1998) Maximalwerte von bis zu 0,71 µg/L in den Rohwasserzuflüssen,

aber auch im gereinigten Abwasser. Die Chlorophenekonzentrationen in Oberflächengewässern lagen in dieser Untersuchung ebenfalls in diesem Konzentrationsbereich.

6. Daten zum Abbau und zum Verbleib

6.1. Hydrolyse, Photolyse

Triclosan ist hydrolytisch stabil im pH-Bereich von 4 bis 9 (CIBA 1990, zitiert in REISS et al. 2002). Es konnte von SINGER et al. (2002) und TIXIER et al. (2002) gezeigt werden, dass anionisches Triclosan durch Phototransformation zu bis zu 80 % in natürlichen Gewässern eliminiert werden kann. Die Untersuchungen erfolgten von August bis Oktober 1999 im Greifensee in der Schweiz. Generell gilt, dass die Phototransformation von Triclosan davon abhängt, ob es als Neutalmolekül oder als Anion vorliegt. Die Dissoziation des Protons der phenolischen OH-Gruppe ist somit pH-abhängig. Im pH-Bereich natürlicher Gewässer (pH 7 – 9) liegt ein mehr (höhere pH-Werte) oder weniger (niedrigere pH-Werte) großer Teil der Substanz als Phototransformations-empfindliches Anion vor (pKa ca. 8). Das nichtionisierte Triclosan und der Metabolit Methyl-Triclosan sind dagegen relativ stabil gegenüber einem Photoabbau (LINDSTRÖM et al. 2002).

Als Abbauprodukt des photolytischen Abbaus wurde hauptsächlich 2,4-Dichlorphenol gefunden (CIBA 1993, zitiert in REISS et al. 2002). In einer Untersuchung von LATCH et al. (2003) wird berichtet, dass durch direkte Photolyse aus Triclosan auch 2,8-Dichlordibenzo-p-dioxin (2,8-DCDD) gebildet werden kann. In Laborversuchen mit gepufferten Lösungen und mit natürlichem Wasser aus dem Mississippi lag die Ausbeute bei 1 – 12 %. Allerdings wird vermutet, dass die in der Umwelt tatsächlich auftretenden Dioxin-Konzentrationen gering sind (ERICKSON 2002). Zudem wird die Toxizität von 2,8-DCDD als nicht sehr hoch eingeschätzt (SFT 2002b). Es wird zudem weiter photolytisch abgebaut (LATCH et al. 2003).

Chlorophene ist ähnlich wie Triclosan photolytisch abbaubar, wenn es in anionischer Form vorliegt (ARNOLD et al. 2001). Die Halbwertszeit des Photoabbaus in der protonierten Form ist vergleichbar mit der von Triclosan. Die deprotonierte Form hat allerdings eine ca. 4fach längere Halbwertszeit. Die Halbwertszeit von Triclosan in natürlichen Gewässern wird für die protonierte Form mit 2,55 h (Chlorophene: 2,35 h) im Sommer und 5,5 Tage (5,07 Tage) im Winter angegeben (Berechnung für den 40. Breitengrad). Deprotoniert liegt die Halbwertszeit bei 6,15 min (Chlorophene: 22,75 min) im Sommer und 5,35 h (19,77 h) im Winter.

6.2. Biologischer Abbau

Aufgrund der antibakteriellen Eigenschaften von Triclosan können Untersuchungsergebnisse zur „leichten Abbaubarkeit“ nach der OECD Richtlinie 301 nicht zur Bewertung herangezogen werden. In diesem Test war Triclosan bei einer Konzentration von 100 mg/L nicht abbaubar (MITI 1992, zitiert in SFT 2002b). Nach OFFHAUS et al. (1978) wirken schon 2 mg Triclosan/L hemmend auf den Abbau von Peptone durch Belebtschlamm.

Dagegen wurde von CIBA (zitiert in SFT 2002b) in Labortests auf „inhärente Abbaubarkeit“ ein biologischer Abbau festgestellt, aber die Abnahme der Ausgangssubstanz kann auch durch Adsorption an den Schlamm erfolgt sein. Da die Datenlage zur biologischen Abbaubarkeit von Triclosan für eine sichere Bewertung zur Zeit nicht ausreicht, wird die Substanz in der EU als „nicht leicht abbaubar“ eingestuft (SFT 2002b).

Für den aeroben Bioabbau im Boden werden in Laborversuchen Halbwertszeiten von 17,4 – 35,2 Tagen angegeben (drei unterschiedliche amerikanische Böden; CIBA 1990, zitiert in REISS et al.

2002). ZHANG & HUANG (2003) stellten fest, dass Triclosan (und auch Chlorophene) schnell durch verschiedene Manganoxide zerstört wird. Beim Abbau entstehen auch Spuren von 2,4-Dichlorphenol, so dass beim Abbau anscheinend die Etherbindung des Triclosan-Moleküls zerstört wird.

6.3. Abbau und Verbleib in Kläranlagen

Triclosan gelangt vorwiegend als Bestandteil von Haushaltsabwässern in die Abwasserreinigung. Der größte Teil kommt dabei unverändert in die Kläranlagen. Allerdings kann es bei der Anwendung von Triclosan auch zu Transformationen kommen. So wird schon im Einlauf von Kläranlagen Methyl-Triclosan gefunden (siehe unten). In Versuchen mit Ratten wurde festgestellt, dass Triclosan über die Haut aufgenommen werden kann (MOSS et al. 2000). Das aufgenommene Triclosan wurde zum Teil unverändert, teilweise aber auch als Glucuronid- oder Sulfat-Derivat im Urin und Kot ausgeschieden. Ähnliches ist auch bei Aufnahme in den menschlichen Körper zu erwarten. In Proben menschlichen Blutplasmas wurde Triclosan bereits nachgewiesen (HOVANDER et al. 2002).

In adaptierten Kläranlagen kann von einer relativ hohen Mineralisierungsrate von Triclosan ausgegangen werden (FEDERLE et al. 2002). In entsprechenden Laborsystemen (bench-top continuous activated-sludge system) mit geringen Triclosan-Konzentrationen zwischen 7,5 und 50 µg/L wurden bis zu 89 % des eingesetzten ¹⁴C-markierten Triclosans mineralisiert. In diesem Konzentrationsbereich war die Mineralisierungsrate unabhängig von der eingesetzten Konzentration. Zusammen mit der Adsorption an Partikel ergab sich insgesamt eine Eliminierung der Ausgangssubstanz von ca. 99 %.

Vergleichbare Eliminierungsraten bezogen auf die Ausgangssubstanz wurden auch von McAVOY et al. (2002) bei der Untersuchung einer Kläranlage mit Belebtschlammverfahren gefunden (ca. 96 %). Anlagen mit Tropfkörper wiesen mit 58 - 86 % geringere Eliminierungsraten auf. Bei Untersuchungen von Kläranlagen in den USA wurde ein Absinken der Triclosan-Konzentrationen von 3,8 - 16,6 µg/L im Einlauf der Kläranlage auf 0,2 - 2,7 µg/L im Auslauf festgestellt. Die Autoren zogen aus ihren Untersuchungen den Schluss, dass Triclosan unter aeroben Bedingungen leicht abbaubar ist, nicht aber unter anaeroben.

SINGER et al. (2002) führten Untersuchungen zum Verbleib von Triclosan in einer schweizer Kläranlage durch. Sie fanden, dass 79 % des eingetragenen Triclosans biologisch abgebaut und 15 % an Schlamm adsorbiert wurde. 6 % des Triclosans waren im Ablauf der Kläranlage nachzuweisen. Die Ablaufkonzentrationen lagen im Bereich von 0,042 ng/L - 0,213 µg/L Triclosan.

SABALIUNAS et al. (2003) führten eine Studie zum Verbleib von Triclosan in zwei Kläranlagen in England durch. Sie bestimmten eine Reduktion der Triclosan-Gehalte um 95,5 % bzw. 95 % (dabei Reduktion durch Abbau 21 % bzw. 39 %). Im Kläranlagenabfluss lagen die Triclosan-Gehalte bei 0,34 µg/L bzw. 1,1 µg/L. Die untersuchte Kläranlage in Meltham wird als moderne zweistufige Tropfkörperanlage beschrieben, die fast ausschließlich häusliche Abwässer von ca. 7.900 Einwohnern behandelt und, gemessen an LAS, eine gute Abbauleistung aufweist (SABALIUNAS et al. 2003). Die Autoren zitieren weiterhin unveröffentlichte Daten der Fa. PROCTER & GAMBLE, die für zwei Kläranlagen in Manchester und Crewe Triclosan-Abnahmen von 79 % und 83 % fand. Auch von KANDA et al. (2003) wird eine hohe Reduktion der Triclosan-Fracht in britischen Kläranlagen berichtet. So wurde bei den Untersuchungen eine 95,6 %ige Abnahme der Triclosan-Menge festgestellt.

In einer Kläranlage in der Nähe von Dortmund dokumentierte BESTER (2003) ein Absinken der Triclosan-Konzentrationen von ca. 1 µg/L im Einlauf auf 0,05 µg/L im Ablauf (95 % Eliminierung der Ausgangsverbindung). Im Klärschlamm wurden Triclosan-Gehalte von 1,2 µg/g gefunden. Eine Massenbilanz dieser Anlage über 5 Tage ergab, dass 30 % der Triclosan-Fracht an Partikel adsorbierten, sich ca. 5 % im Ablauf befanden und 65 % „verschwunden“ waren, d.h. transformiert und/oder mineralisiert wurden. Ca. 5 % des an den Schlamm gebundenen Triclosans konnte durch Säurebehand-

lung wieder freigesetzt werden. Bei der Untersuchung des Klärschlammes weiterer Kläranlagen im Auftrag des Landesumweltamtes NRW fand BESTER Triclosan-Konzentrationen im Bereich von 0,4 – 8,8 µg/g, so dass vermutlich auch die Gehalte an Triclosan in den Abflüssen der entsprechenden Kläranlagen höher als die oben genannten 0,05 µg/L liegen. WIND et al. (2004) geben für eine Kläranlage bei Solingen-Ohligs eine Ablauf-Konzentration von 0,18 µg/L Triclosan an.

Eine statistische Auswertung einer Untersuchung der organischen Belastung von Klärschlämmen im Auftrag des Landesumweltamtes NRW (FRIEDRICH et al. 2004; Datenbasis: Untersuchung von BESTER 2003) ergab, dass die Klärschlammbehandlung nur einen geringen Einfluss auf die Triclosan-Gehalte hat. So gab es nur relativ geringe Unterschiede zwischen den Belastungen von aerob stabilisierten bzw. nicht stabilisierten Klärschlämmen (tendenziell etwas niedrigere Gehalte nach der aeroben Stabilisierung). Außerdem ergab die Untersuchung, dass Triclosan-Gehalte in Klärschlämmen stark mit den Gehalten an synthetischen Moschusduftstoffen korrelierten. Dies weist auf einen ähnlichen Hauptanwendungsbereich der Stoffe hin (z.B. im Bereich der Körperpflegemittel).

KUCH et al. (2003) stellten bei Untersuchungen sowohl im Einlauf als auch im Ablauf einer Kläranlage fest, dass Triclosan vorwiegend gebunden an Partikel vorliegt. Dies erklärt die relativ gute Elimination in Kläranlagen.

Von FEDERLE et al. (2002) wurden bei Untersuchungen in adaptierten Kläranlagen neben der Ausgangsverbindung überwiegend polare Metabolite in geringen Konzentrationen festgestellt. Diese wurden aber nicht weiter spezifiziert. Von McAVOY et al. (2002) wurde Methyl-Triclosan als ein potentiell Nebenprodukt der Biotransformation schon im Kläranlageneinlauf identifiziert. Die Konzentrationen lagen zwischen 0,02 und 0,12 µg/L, damit allerdings teilweise unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/L (aber oberhalb der Nachweisgrenze). Während des Klärprozesses trat keine Anreicherung des Metaboliten auf, so dass er im Ablauf ebenfalls nicht quantifizierbar war. Höherchlorierte Triclosan-Transformationsprodukte (tetra- bzw. pentachloriert) konnten von McAVOY et al. (2002) in Kläranlagenabläufen nur in einem Fall oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Auch BESTER (2003) fand im Kläranlagenablauf nur geringe Mengen an Methyl-Triclosan (< 0,1 - 1 % bezogen auf die Triclosan-Gehalte, d.h. < 0,5 ng/L).

Die oben aufgeführten Studien belegen zwar die relativ hohe Eliminierbarkeit von Triclosan in Kläranlagen (ca. 95 %), doch stellt die verbleibende Fracht der Ausgangssubstanz sowie der Abbauprodukte in den Kläranlagenabläufen eine Gewässerbelastung dar.

7. Bioakkumulation

Die Bioverfügbarkeit von Triclosan im Wasser hängt vom pH-Wert ab. Im alkalischen Milieu liegt Triclosan ionisiert vor, wodurch das Bioakkumulationspotenzial herabgesetzt wird, wie durch die Untersuchungen von SCHETTGEN (2000) mit Zebrafärbungen bestätigt wurde (Tabelle 2). Dagegen waren die Geschwindigkeitskonstanten der Elimination für alle pH-Werte ähnlich hoch. Nach jeweils ca. 4 Tagen war die Triclosan-Eliminierung vollständig. Allerdings wurden von SCHETTGEN keine Untersuchungen zur möglichen Transformation von Triclosan zu Methyl-Triclosan durchgeführt. Möglicherweise ist die Methylierung ein Eliminierungsmechanismus (dies würde auch die Unabhängigkeit der Elimination vom pH-Wert erklären). In Tabelle 2 sind alle recherchierten Bioakkumulationsdaten zusammengestellt.

Tabelle 2: Biokonzentrationsfaktoren (BCF) von Triclosan und Methyl-Triclosan in Fischen.

Organismus	Dauer	Testbedingungen bzw. Richtlinie	BCF (L/kg)	Quelle
Triclosan				
<i>Cyprinus carpio</i> (Karpfen) Lipidgehalt 4,5 %	56 d	30 µg/L	2,7 - 44	MITI 1992 (zitiert in SFT 2002b)
<i>Cyprinus carpio</i> (Karpfen) Lipidgehalt 4,5 %	56 d	3 µg/L	15 - 90	MITI 1992 (zitiert in SFT 2002b)
<i>Danio rerio</i> (Zebraabärbling) 5,32 % Lipid 6,18 % Lipid 3,86 % Lipid 7,55 % Lipid	9 d 11 d 20 d 26 d	OECD 305E pH 6, 36 µg/L pH 7, 42 µg/L pH 8, 49 µg/L pH 9, 47 µg/L	BCF FG ^a BCF Lipid ^b 7.900 163.500 6.660 131.700 6.820 164.700 3.740 49.300	SCHETTGEN 2000
<i>Danio rerio</i> (Zebraabärbling)	35 d	3 µg/L, OECD 305C 30 µg/L, OECD 305C 98 % Elimination in 2 Wochen	4.157 2.532	ORVOS et al. 2002; CIBA (zitiert in SFT 2002b)
<i>Danio rerio</i> (Zebraabärbling)	35 d	OECD 305C Innereien Muskel Kopf	Bei 3 bzw. 30 µg/L: ca. 8.000 / ca. 11.000 ca. 1.000 / ca. 2.000 ca. 2.000 / ca. 2.000	ORVOS et al. 2002
Methyl-Triclosan				
<i>Coregonus sp.</i> (Felchen) <i>Rutilus rutilus</i> (Rotaugen)		Wildfänge aus Greifensee und Zürichsee ^c und Konzentrationsmessungen im Wasser	BCF Lipid 100.000-260.000 BCF FG ^d 2.000-5.200	BALMER et al. 2004

a: BCF im Gleichgewicht bezogen auf das Frischgewicht.; b: BCF aus Kinetikdaten, bezogen auf den Lipidgehalt;
c: Es wurden Gleichgewichtsbedingungen angenommen, da von relativ zeitunabhängigen Methyl-Triclosan-Konzentrationen in den Seen ausgegangen wird. Die Fische wiesen alle ein vergleichbares Alter auf (≤ 2 Jahre).
d: Umgerechnet aus dem lipidbezogenem BCF unter Annahme eines Lipidgehalts von 2 %.

8. Einträge in die aquatische Umwelt

Die große Anwendungsbreite von Triclosan führt zu einem diffusen Eintrag in die Umwelt. Dass kommunale Kläranlagen der Haupteintragspfad sind, belegen verschiedene Untersuchungen (z.B. KUCH et al. 2003, LINDSTRÖM et al. 2002, MCAVOY et al. 2002, BESTER 2003, FEDERLE et al. 2002). Mit bis zu 37,8 µg/L im Kläranlageneinlauf und bis zu 22,1 µg/L im Kläranlagenauslauf wurden die höchsten Triclosan-Gehalte in Spanien gefunden (AGÜERA et al. 2003). Ebenfalls relativ hoch liegen die von KANDA et al. (2003) berichteten Maximalwerte im Ablauf der untersuchten britischen Kläranlagen von bis zu 3,1 µg/L Triclosan. Die meisten anderen Ablauf-Konzentrationen liegen eher unter 1 µg/L (z.B. für schweizer Kläranlagen 0,07 – 0,183 µg/L; LINDSTRÖM et al. 2002). Methyl-Triclosan-Konzentrationen im Ablauf wurden im Bereich von 0,5 bis 35 ng/L gefunden (Tabelle 3).

In Tabelle 3 sind die recherchierten Daten zu Einträgen von Triclosan und Methyl-Triclosan aus Kläranlagen in Gewässer zusammengestellt.

Tabelle 3: Triclosan- und Methyl-Triclosan-Eintrag aus Kläranlagen in Gewässer.

Kläranlage	dominierender Abwassertyp	Probe	Triclosan [µg/L]	Methyl-triclosan [µg/L]	Quelle
Deutschland					
Kläranlage nahe Dortmund (2002)	häusliche und Brauereiabwässer	Einlauf Endablauf	ca. 1 ca. 0,05	- ca. 0,0005	BESTER 2003
Kläranlage nahe Solingen-Ohligs	überwiegend häuslich	Endablauf	0,18	-	WIND et al. 2004
10 Kläranlagen mit unterschiedlicher technischer Ausstattung (8 BS, 2 TK)	gemischt	Endablauf	0,005 – 0,10 mittlere Konz. 0,04	-	KUCH et al. 2003
Großbritannien 2000					
Meltham (TK)	häuslich	Endablauf	0,34	-	SABALIUNAS et al. 2003
Crofton (BS)	häuslich	Endablauf	1,10	-	
Verschiedene Kläranlagen	häuslich	Endablauf	bis zu 3,1	-	KANDA et al. 2003
USA					
Loveland (BS)	überwiegend häuslich	Endablauf	0,41	< 0,1 ^a	McAVOY et a. 2002
Columbus (BS)		Endablauf	0,24	< 0,1 ^a	
Glendale (TK)		Endablauf	1,61	< 0,1 ^a	
West Union (TK)		Endablauf	2,70; 2,10	< 0,1 ^a	
Lousiana	-	Ablauf vor Chlorierung	0,021; 0,01	-	BOYD et al. 2003
Dänemark 2002					
Kopenhagen (BS) Renseanlæg Lynetten	groß, häuslich und Industrie	Endablauf	-	< 1	PEDERSEN & NIELSEN 2003 (zitiert in SAMSØE-PETERSEN et al. 2003)
Schweden 1995					
Ölmanäs (BS)	klein, häuslich	Endablauf	0,1	-	SAMSØE-PETERSEN et al. 2003
Donsö (BS)	klein, häuslich	Endablauf	0,1	-	
Lerum (BS)	mittel, gemischt	Endablauf	0,2	-	
Uddevalla (BS)	mittel, gemischt	Endablauf	< BG	-	
Göteborg (BR)	groß, häuslich + Industrie + Auto ^b	Endablauf	0,1	-	
Stockholm (BS)	groß, häuslich + Industrie + Auto ^b	Endablauf	< BG	-	
Spanien 2002					
Aguadulce und Almeria (April-Juli)	15.000-50.000 bzw. 200.000 Einwohner	Einlauf Endablauf	1,3 – 37,8 0,4 – 22,1	-	AGÜERA et al. 2003
Schweiz					
Maur 2001	4.500	Endablauf	0,65	< 0,002	LINDSTRÖM et al. 2002
Pfäffikon 2001	9.200	Endablauf	0,25	0,004	
Uster 2001	36.000	Endablauf	0,11	0,011	
Wetzikon 2001	19.000	Endablauf	0,183	< 0,002	
Gossau 2001	11.000	Endablauf	0,136	0,035	
Gossau 1997	10.500	Endablauf	0,100 ^c	- ^c	
Gossau 1997	10.500	Endablauf	0,070 ^c	- ^c	

a: Methyl-Triclosan war in allen Proben nachweisbar, aber Bestimmungsmethode war nicht validiert für Quantifizierung < 0.1 µg/L; b: Abwässer von Autowaschanlagen; c: Proben wurden methyliert, daher Unterscheidung zwischen Triclosan und Methyl-Triclosan nicht möglich; - keine Information; Abkürzungen: TK Tropfkörper; BR (sequency batch reactor); BS Belebtschlamm; BG Bestimmungsgrenze (nicht spezifiziert); Angaben < xx: Konzentrationen kleiner angegebener Bestimmungsgrenze.

Ein geringer Eintrag kann auch über atmosphärische Deposition erfolgen, die in schwedischen Städten mit bis zu 20 ng / (m² * Tag) angenommen wird. In ländlichen oder Küsten-Regionen wurde keine bzw. nur eine geringe Deposition festgestellt. In der Luft schwedischer Städte wurde Triclosan in Konzentrationen zwischen < 0,003 und 0,7 ng/m³ nachgewiesen (REMBERGER et al. 2002).

9. Vorkommen in Gewässern

9.1. Limnische Gewässer

Trotz der belegten relativ guten Abbaubarkeit in Kläranlagen (Kapitel 6.3) und der potentiellen Phototransformierbarkeit (Kapitel 6.1) ist Triclosan, aber auch das Transformationsprodukt Methyl-Triclosan, in Gewässern nachweisbar.

SINGER et al. (2002) fanden in Schweizer Oberflächenwasser Triclosan-Konzentrationen von 0,011 – 0,098 µg/L. Die Geschwindigkeit der Abnahme der Triclosan-Konzentration im Gewässer lag bei 0,03 d⁻¹ (entsprechend einer Halbwertszeit von 23 d). LINDSTRÖM et al. (2002) untersuchten ebenfalls Oberflächengewässer in der Schweiz. In einem Fluss und mehreren Seen wiesen sie Konzentrationen von bis zu 74 ng/L Triclosan sowie bis zu 2 ng/L Methyl-Triclosan nach. Durch eine Massenbilanz für einen See konnten sie feststellen, dass es neben der Abnahme der Konzentration durch den Austrag im Ablauf auch weitere Verbleibswegen für Triclosan gab. Laborexperimente konnten den schnellen Photoabbau von Triclosan, aber nicht von Methyl-Triclosan, nachweisen (siehe Kapitel 6.1). Dies führt zu relativ hohen Methyl-Triclosan-Gehalten in den Sommermonaten. Untersuchungen mit Trioiein-gefüllten semipermeablen Membransammlern (semipermeable membrane devices, SPMD) zeigten, dass Methyl-Triclosan angereichert wurde, nicht aber Triclosan (nur Gehalte unterhalb der Bestimmungsgrenze). SPMD verfügen über ähnliche Akkumulationseigenschaften wie aquatische Organismen.

Der Photoabbau ist die Hauptsenke für Triclosan. Im pH-Bereich natürlicher Gewässer liegt ein Teil der Substanz als Phototransformations-empfindliches Anion vor (siehe Kapitel 6.1). Wichtigster Parameter, der das Ausmaß des Abbaus bestimmt, ist die Lichtintensität, die durch Umweltfaktoren beeinflusst wird, insbesondere durch den geografischen Breitengrad, Jahreszeit, Wetter, Tageszeit und Absorption durch den Wasserkörper. Kalkulationen der Umwelthalbwertszeiten (DT₅₀) in Abhängigkeit unterschiedlicher Umweltbedingungen ergaben DT₅₀-Werte zwischen 2 und 2000 Tagen (TIXIER et al. 2002). LINDSTRÖM et al. 2002 konnten nachweisen, dass die Triclosan-Konzentration vertikal im Gewässer nach unten zunimmt und vom Winter zum Sommer hin im oberen Wasserkörper abnimmt. Triclosan-Gehalte in tieferen Schichten (untersuchte Tiefe: 20 m) blieben unbeeinflusst.

FEDERLE & SCHWAB (2003) untersuchten den Verbleib von Triclosan in Oberflächengewässern und konnten in vier verschiedenen Flusswässern Halbwertszeiten für den biologischen Abbau von Triclosan zwischen 2,5 und 3,6 Tagen feststellen. Die Zeiten für das Verschwinden der Ausgangssubstanz und den biologischen Abbau sind vergleichbar und dokumentieren die geringe Bildung von Metaboliten. In den Versuchsansätzen bildete sich bis zu 15 % Methyl-Triclosan bezogen auf die eingesetzte Radioaktivitätsmenge. Nach der Plateauphase erfolgte die Abnahme von Methyl-Triclosan langsamer als die von Triclosan.

In einer Studie von MORRALL et al. (2004) wurde in einem Bach über eine Strecke von 8 km eine Elimination von 76 % für Triclosan festgestellt (Abnahmegeschwindigkeit 0,06 h⁻¹; Abnahme durch Prozesse wie Adsorption, Sedimentation sowie Bioabbau und Photolyse). WIND et al. (2004) untersuchten den Verbleib von Triclosan in der Itter (bei Düsseldorf). Dabei wurden Konzentrationen im Bereich von 0,03 – 0,09 µg/L und eine Abnahmerate von 0,144 h⁻¹ (entsprechend einer Halbwertszeit von 4,8 h) gemessen.

SABALIUNAS et al. (2003) führten ein Studie zum Verbleib von Triclosan im Wassereinzugsgebiet des Flusses Aire in England durch. Dort bestimmten sie Abnahmegeschwindigkeiten für Triclosan zwischen $0,21 \text{ h}^{-1}$ und $0,33 \text{ h}^{-1}$ (entsprechend Halbwertszeiten von 2,1 – 3,3 h). In Oberflächengewässern wurden Triclosan-Konzentrationen von 0,019 – 0,080 $\mu\text{g/L}$ nachgewiesen (vor und in verschiedenen Entfernungen hinter einer Kläranlage).

In Tabelle 4 sind Daten zum Vorkommen von Triclosan und Methyl-Triclosan zusammengestellt. Die Konzentrationen schwanken für Europa zwischen $< 0,2 \text{ ng/L}$ und maximal 160 ng/L . Diese sehr hohe Konzentration wurde in Schweden in der Nähe einer Keramikfabrik in einer von vier Proben gemessen, wobei unklar bleibt, ob der Fabriktyp mit der erhöhten Triclosan-Konzentration kausal zusammenhängt. Weiterhin fehlen Details zur Analysenmethode, so dass die Daten als nicht sehr aussagekräftig anzusehen sind. Sedimente aus diesem Gebiet und aus dem Bereich einer Holzimprägnierungsanlage enthielten zwischen 2 und 25 $\mu\text{g/kg TS}$ Triclosan (REMBERGER et al. 2002).

Tabelle 4: Triclosan- und Methyl-Triclosan-Konzentrationen in Flüssen und Seen.

Gewässer	Beschreibung	Triclosan-Konzentration [ng/L]		Quelle	
Niederlande					
Maas	Eijsden	7,7		VAN WEZEL & JAHER 2002	
Schelde	Schaar van Ouden Doel	2,1			
Großbritannien					
Aire, 2000	oberhalb Meltham-Kläranlage 20 m unterhalb 750 m unterhalb 1500 m unterhalb 3500 m unterhalb (höherer Schwebstoffanteil als in den oberen Proben)	19 ± 1,4 80 ± 15 53 ± 3,2 43 ± 5,6 44 ± 4,2		SABALIUNAS et al. 2003	
Schweiz					
Greifensee	Feb. 1998	Tiefe 5 m	Triclosan 13 ^a	Methyl-TCS - ^a	LINDSTRÖM et al. 2002
	Feb. 1998	20 m	14 ^a	- ^a	
	Juli 1998	5 m	1,4 ^a	- ^a	
	Juli 1998	20 m	10 ^a	- ^a	
	Dez. 1998	5 m	12	0,5	
	Dez. 1998	20 m	10 ^a	- ^a	
	Aug. 1999	2 m	3,4 ^a	0,8	
	Zürichsee	Juni 2000	2 m	2,3	
	May 2001	1 m	3,1	< 0,4	
	Mai 2001	10 m	2,6	< 0,4	
Jörisee	Juli 1998		< 0,4	< 0,4	
Glatt, Quelle	April 2001		11	0,6	
Glatt, Flusslauf	April 2001		74	2	
Grundwasser „fossil“	keine Angabe		< 0,4	< 0,4	
Schweden					
Fluss	Nähe Keramikfabrik		n = 4 3 Werte < BG; 160	REMBERGER et al. 2002	
USA					
Mississippi, 2002	Uferzone, New Orleans		< 0,2	BOYD et al. 2003	
Lake Pontchartrain, 2002	Uferzone, New Orleans		< 0,2		
139 Flüsse, 1999-2000	Screening des United States Geological Services (USGS)		30 – 2.300; Median 140	KOLPIN et al. 2002	

a: keine Differenzierung in Triclosan/Methyl-Triclosan möglich, da die Analyse nach Methylierung als Methyl-Triclosan erfolgte; Methyl-TCS – Methyl-Triclosan.

Methyl-Triclosan in Oberflächenwasser wurde bislang nur in wenigen Studien untersucht. Diese Untersuchungen erfolgten vorwiegend in der Schweiz und ergaben überwiegend Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Methyl-Triclosan-Gehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze waren mit 0,5 bis 2 ng/L deutlich niedriger als die von Triclosan, das in Konzentrationen bis zu 74 ng/L nachgewiesen wurde (LINDSTRÖM et al. 2002).

Von SINGER et al. (2002) wurde auch eine Untersuchung zu Triclosan-Gehalten im Sedimenten eines schweizer Sees durchgeführt (Greifensee). Dabei konnten die in unterschiedlichen Tiefen genommenen Sedimente definierten Zeiträumen zugeordnet werden. So zeigten sich erste Einträge von Triclosan in das Sediment ab dem Zeitraum 1965 – 1966 (ca. 20 ng/g), während 1960 – 1961 die Gehalte noch unter der Bestimmungsgrenze von 5 ng/g lagen. 1970 – 1971 lagen die Gehalte bei ca. 45 ng/g, stiegen dann 1974 – 1975 auf ca. 75 ng/g an und tendieren seitdem im Bereich von ca. 35 – 60 ng/g. Der Rückgang seit Mitte der 1970er Jahre ist vermutlich auf zusätzliche biologische Reinigungsstufen der Kläranlagen im Bereich des Sees zurückzuführen.

In einer Untersuchung von Sedimentkernen aus der Lippe nahe Wesel fanden HEIM et al. (2004) Methyl-Triclosan, während Triclosan selbst nicht nachweisbar war. Die Sedimentkerne wurden auf den Zeitraum 1972 – 1984 und 1944 – 1952 datiert. Die Methyl-Triclosan-Konzentrationen nahmen von oben nach unten ab (1980 – 1984: ca. 100 – 130 ng/g Trockengewicht; davor ca. 10 – 30 ng/g).

9.2. Marine Gewässer

Angaben über Triclosan-Konzentrationen in Meerwasser wurden bei der Recherche nicht gefunden. Zumindest in Regionen, wo Kläranlagen im Küstenbereich liegen, ist aber auch im Meerwasser mit einer Triclosan-Belastung zu rechnen. Von AGÜERA et al. (2003) wurden marine Sedimente untersucht. Im Sediment in der Nähe einer städtischen Kläranlage in Spanien (Almeria) wurden zwischen 0,27 und 131,7 µg/kg Triclosan nachgewiesen. Die Kläranlagenabläufe wiesen mit 0,8 – 22,1 µg/L Triclosan relative hohe Gehalte auf.

10. Vorkommen in aquatischen Biota

In Schweden wurden verschiedene aquatische Spezies aus 10 unterschiedlichen Gebieten auf Triclosan untersucht. Die Analyseergebnisse variierten zwischen Konzentrationen von < 0,1 ng/g bis zu 13 ng/g FG (Daten teilweise auf Muskel bezogen, sonst Gesamtkörper; Einzelheiten siehe Tabelle 5; REMBERGER et al. 2002). In Wasserpflanzen aus dem Vorfluter einer Kläranlage in Deutschland, dessen Wasser eine Triclosan-Konzentration von 10 ng/L aufwies, wurden sehr unterschiedliche Triclosan-Gehalte zwischen 84 und 1.403 ng/g bezogen auf das Trockengewicht nachgewiesen (KUCH et al. 2003). Die Wasserpflanzen wurden nicht weiter spezifiziert.

Tabelle 5: Triclosan-Konzentrationen in Wasserpflanzen und Fischen.

Probenart	Probenahmeort, -jahr	Triclosan-Konzentration	Einheit	Quelle
Wasserpflanze 1 Wasserpflanze 2 Wasserpflanze 3	Deutschland, Vorfluter, 2002	84 1.403 311	ng/g TG	KUCH et al. 2003
Hecht	nahe Textilindustrie	13	ng/g FG	REMBERGER et al. 2002
Hecht	nahe Papierindustrie	2,0; 3,6		
Aal	nahe Textilindustrie	0,8		
Ostsee-Hering, Muskel	Hintergrundbelastung	2,7; 2,1; 5,8		
Atlantik-Hering, Muskel	Hintergrundbelastung	6,7; 8,4; 8,2		

In Gallenflüssigkeit von Fischen, die unterhalb von Kläranlagenabläufen gefangen wurden, wurden bis zu 4,4 µg/g FG Triclosan nachgewiesen (ADOLFSSON-ERICI et al. 2002; siehe Tabelle 6). Der hohe Triclosan-Gehalt von mehreren µg/g FG in der Gallenflüssigkeit weist auf Kläranlagenabläufe als relevante Eintragspfade für Triclosan in Gewässer hin.

Tabelle 6: Triclosan-Konzentrationen in Gallenflüssigkeit von Fischen im Bereich von Kläranlagen.

Einwohnerwerte	Abwasservolumen [m³/d]	Anteil Industrie [%]	Reinigungsstufen der Kläranalge	Organismen	Konzentration in Gallenflüssigkeit von Fischen ^a [µg/g FG]	Quelle
3.500	0,88	0	Chemische Fällung, aerobe Behandlung	Exponierte Regenbogenforellen, 3 Wochen alt Wildfänge Plötze	oberhalb: 0 km 0,71 1 km 47 2 km 25 Referenz: 17 2,5 km <0,01 4,4	ADOLFSSON-ERICI et al. 2002
584.500	365	11	Chemische Fällung, aerobe + anaerobe Behandlung	Regenbogenforelle, 4 Wochen alt Wildfänge Aalmutter	Kontrolle: <0,08 Ablauf: 34-53 Referenz: <0,01 1 km 0,63-0,9 2,5 km 0,24-0,37	
607.000	227	9	Chemische Fällung, aerobe + anaerobe Behandlung, Sandfiltration	Regenbogenforelle, 3 Wochen alt Wildfänge Flussbarsch	Kontrolle: <0,08 Ablauf: 83-120 Sandfiltrat: 59-94 Referenz: <0,01 2,5 km 0,44	

a: km-Angaben beziehen sich auf die Distanz der flussabwärts gelegenen Probenahmestelle von der Kläranlage.

Hinweise auf das Vorkommen von Methyl-Triclosan in Fischen gibt es seit Anfang der 1980er Jahre, als MIYAZAKI et al. (1984) in Fischen aus dem Fluss Tama, der in die Bucht von Tokio mündet, einen unbekanntes Stoff nachwies, den sie dann als Methyl-Triclosan identifizieren konnten. Bezogen auf den Gesamtkörper wurden in verschiedenen Fischen bis zu 38 ng/g Methyl-Triclosan nachgewiesen (Tabelle 7).

In Deutschland wurde von HIEBL (2000) Methyl-Triclosan in Karpfen aus der bayerischen Teichwirtschaft nachgewiesen. In dieser Untersuchung wurden Methyl-Triclosan-Gehalte von durchschnittlich 0,14 µg/g Frischgewicht bzw. 1,1 µg/g Lipid bestimmt.

Tabelle 7: Methyl-Triclosan-Konzentrationen in Fischen und Schalentieren.

Spezies	Probenahmeort, -jahr	Konzentration	Einheit	Quelle
<i>Pseudorasbora parv</i> n=10	Japan, Fluss Tama, 1981	1 – 38 (MW 11.6) entlang des Flusses kontinuierlich ansteigend	ng/g FG	MIYAZAKI et al. 1984
<i>Gobius flavimanus</i> n=4	Japan, Bucht von Tokyo, 1981	<1 - 2	ng/g FG	MIYAZAKI et al. 1984
Schalentiere: <i>Tapes philippinarum</i> <i>Macra veneriformis</i> <i>Rassostrea gigas</i> <i>Mytilus edulis</i>	Japan, Bucht von Tokyo, 1981	3 5 13 20	ng/g FG	MIYAZAKI et al. 1984
Karpfen (Bayern)	Fischzuchtteiche	140 1100	ng/g FG ng/g Lipid	HIEBL 2000
<i>Coregonus sp.</i> (Felchen) und <i>Rutilus rutilus</i> (Rotauge)	Schweiz, Zürichsee (2001/2002)	47 ± 9,0	ng/g Lipid	BALMER et al. 2004
	Greifensee (2002)	258 ± 77		
<i>Coregonus sp.</i> (Felchen).	Thunersee (2002)	5,4 ± 1,1		
<i>Coregonus sp.</i> (Felchen)	Pfäffikersee (2002)	50 ± 9,2		
<i>Rutilus rutilus</i> (Rotauge)	Hüttnersee (2002)	< 5; < 2		
<i>Salmo trutta</i> (Forelle)	Schweden, Häbberstjänen (2000, Hintergrundwert)	< 1		
<i>Coregonus sp.</i> (Felchen) und <i>Rutilus rutilus</i> (Rotauge)	Schweiz, Zürichsee (2001/2002)	1,65 ± 1,19	ng/g FG ^a	BALMER et al. 2004
	Greifensee (2002)	2,20 ± 1,49		
<i>Coregonus sp.</i> (Felchen)	Thunersee (2002)	0,28 ± 0,19		
<i>Coregonus sp.</i> (Felchen)	Pfäffikersee (2002)	1,95		
<i>Rutilus rutilus</i> (Rotauge)	Hüttnersee (2002)	< 0,01; < 0,004		
<i>Salmo trutta</i> (Forelle)	Schweden, Häbberstjänen (2000, Hintergrundwert)	< 0,014		

a: Umgerechnet auf Basis der angegebenen Lipidgehalte; MW – Mittelwert; FG - Frischgewicht.

11. Wirkung auf aquatische Organismen

Triclosan wurde ursprünglich als Herbizid patentiert (HEATH et al. 2001). Seine breite antibakterielle Wirkung wurde aber schnell entdeckt, so dass es heute nur noch als Bakterizid zum Einsatz kommt. Triclosan wirkt antibakteriell durch die Hemmung der Lipidbiosynthese, genauer durch Hemmung der NADH-abhängigen trans-2-enoyl-ACP-Reduktase, FabI (HEATH et al. 2001). Das Fettsäuresynthese-System der Prokaryonten unterscheidet sich grundlegend von dem der Eukaryonten, wodurch die selektive Hemmung dieses Biosyntheseweges bei Bakterien ermöglicht wird. Wie zu erwarten, reagieren von den aquatischen Organismen die Algen am empfindlichsten auf Exposition gegenüber Triclosan. Die Daten für verschiedene Spezies sind in Tabelle 8 - Tabelle 11 zusammengestellt.

HANIOKA et al. (1997) untersuchten den Effekt von Triclosan auf die Cytochrom P450-Enzyme der Rattenleber *in vitro*. Sie fanden, dass P450-Isoformen induziert wurden und diese Induktion mit der Toxizität von Triclosan oder seinen Abbauprodukten in enger Verbindung steht.

Von MCBAIN et al. (2003) wurde die Wirkung von Triclosan auf Biofilm-Bakterien in Abflüssen untersucht. Es wurden sowohl vor den Versuchen als auch nachher Triclosan-resistente Stämme nachgewiesen. Die Autoren zogen die Schlussfolgerung, dass niedrig-dosierte Triclosan-Expositionen die Empfindlichkeit von mikrobiellen Populationen gegenüber Triclosan nicht beeinflussen (keine Resistenzbildung) und Triclosan in den Biofilmen abbaubar ist. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen COLE et al. (2003). Diese Arbeitsgruppe fand in Haushalten (USA und UK) von Triclosan-Nutzern im Vergleich zu Nicht-Triclosan-Nutzern keine Hinweise auf verstärkte Resistenzbildung.

In einer Studie mit Kaulquappen des Leopardfrosches (*Rana pipiens*) fanden FRAKER & SMITH (2004) bei der höchsten geprüften Triclosan-Konzentration (230 µg/L) eine geringere Schreckreaktion sowie eine geringere Überlebensrate.

Untersuchungen von ORVOS et al. (2002) an Daphnien zeigen, dass die nicht-ionisierte Form für die Toxizität verantwortlich ist. Damit scheint der Wirktyp von Triclosan unspezifisch (narkotisch) zu sein. Die Toxizität nimmt mit steigendem pH-Wert (und Anstieg des Anteils der ionisierten Form) ab, vermutlich weil das Triclosan-Anion weniger gut die unpolaren Zellmembranen passieren kann (ORVOS et al. 2002). Dieser Effekt wurde auch schon bei anderen Chlorphenolen beobachtet.

ISHIBASHI et al. 2004 untersuchten die Effekte von Triclosan auf verschiedene Entwicklungsstufen des Reisfisches (Medaka, siehe Tabelle 8). Sie zogen die Schlussfolgerung, dass Triclosan eine hohe Toxizität für Eier und Larven aufweist, und dass ein nicht näher charakterisierter (evtl. hydroxylierter) Metabolit von Triclosan die Ursache für eine schwache östrogene Aktivität sein könnte (Induktion der Vitellogenin-Synthese in männlichen Medaka). Schädliche Effekte auf den Reproduktionserfolg und die F1-Generation konnten aber nicht nachgewiesen werden. Eine frühere Studie von FORAN et al. (2000), ebenfalls mit Medaka, kam dagegen zu der Schlussfolgerung, dass Triclosan keine hohe östrogene Wirksamkeit hat, aber es Hinweise gibt, dass Triclosan schwach androgen wirkt.

Die Wirkung auf Algen ist der empfindlichste biologische Endpunkt (siehe Tabelle 10). Auch bei Freilanduntersuchungen konnte festgestellt werden, dass Triclosan aus Kläranlagenabläufen potenziell die Struktur und die Funktion von Algen-Gemeinschaften in Fließgewässer-Ökosystemen beeinflussen kann (WILSON et al. 2003). Die Veränderungen können zu Verschiebungen der Nährstoffverarbeitungskapazität und der Struktur des Nahrungsnetzes führen.

Aufgrund der für *Scenedesmus subspicatus* bestimmten NOEC (Konzentration, bei der keine Wirkung einer Substanz beobachtet wurde, no observed effect concentration) von 0,5 µg/L wird die Konzentration, bei der bei aquatischen Organismen keine Wirkung einer Substanz mehr zu erwarten ist (PNEC, predicted no effect concentration) mit 0,05 µg/L Triclosan abgeschätzt (SAMSOE-PETERSEN et al. 2003). Es wird ein Sicherheitsfaktor von 10 verwendet, da Langzeitstudien von 3 trophischen Ebenen (Alge, Fisch, Daphnie) vorliegen (Technical Guidance Document, TGD; EUROPÄISCHE KOMMISSION, 2003).

Der Vergleich der PNEC von 0,05 µg/L mit den gemessenen Triclosan-Konzentrationen in limnischen Gewässern, die sich zwischen 0,002 und 0,160 µg/L bewegen (ohne Extremwerte), ergibt Risiko-Quotienten zwischen 0,04 und 3,2 und deutet auf eine mögliche Gefährdung aquatischer Organismen, besonders der Algenpopulationen, hin.

Tabelle 8: Wirkung von Triclosan auf Fische.

Organismus	Dauer	Parameter	Endpunkt	Konz. [$\mu\text{g/L}$]	a	Quelle
<i>Lepomis macrochirus</i> (Blauer Sonnenbarsch)	96 h	Mortalität	LC ₅₀	370	n	ORVOS et al. 2002
<i>Oncorhynchus mykiss</i> (Regenbogenforelle)	96 h	Mortalität	LC ₅₀	260	n	CIBA 2001 und ORVOS et al. 2002
<i>Oryzias latipes</i> (Medaka)	48 h	Mortalität	LC ₅₀	2040	-	MITI 1992 (zitiert in ORVOS et al. 2002)
<i>Oncorhynchus mykiss</i> (Regenbogenforelle)	ELS 61 d	Wachstum und Entwicklung	NOEC	34,1	m	CIBA 2001 und ORVOS et al. 2002
<i>Oncorhynchus mykiss</i> (Regenbogenforelle)	ELS 61 d	Wachstum und Entwicklung	LOEC	71,31	m	ORVOS et al. 2002
<i>Oryzias latipes</i> (Medaka)	ELS 96 h	Early life stage Embryos	LC ₅₀	399	m	ISHIBASHI et al. 2004
<i>Oryzias latipes</i> (Medaka)	ELS 96 h	Early life stage 24 h alte Larven	LC ₅₀	602	m	ISHIBASHI et al. 2004
<i>Oryzias latipes</i> (Medaka)	14 d	Ei-Entwicklung	LOEC	313	m	ISHIBASHI et al. 2004
<i>Oryzias latipes</i> (Medaka)	21 d	Reproduktion	NOEC	> 200	m	ISHIBASHI et al. 2004

a: m = gemessene Konzentration, n = nominale Konzentration, - = keine Angaben; ELS - early life stage.

Tabelle 9: Wirkung von Triclosan auf Kleinkrebse.

Organismus	Dauer	Parameter	Endpunkt	Konz. [$\mu\text{g/L}$]	a	Quelle
<i>Cerodaphnia dubia</i>	48 h	Immobilisierung	EC ₅₀	130	-	CIBA 2001
<i>Daphnia magna</i>	48 h	Immobilisierung	EC ₅₀	390	m	ORVOS et al. 2002
<i>Daphnia magna</i>	48 h	Immobilisierung	EC ₅₀	40	-	CLARIANT (zitiert in SFT 2002b)
<i>Cerodaphnia dubia</i>	7 d	Reproduktion	NOEC pH 7	6,0	-	CIBA 2001, ORVOS et al. 2002
<i>Cerodaphnia dubia</i>	7 d	Reproduktion	NOEC pH 8,5	182	m	ORVOS et al. 2002
<i>Daphnia magna</i>	21 d	Reproduktion	NOEC	40	m	ORVOS et al. 2002
<i>Daphnia magna</i>	21 d	Reproduktion	LOEC	200	m	ORVOS et al. 2002

a: m = gemessene Konzentration, n = nominale Konzentration, - = keine Angaben.

Tabelle 10: Wirkung von Triclosan auf Algen.

Organismus	Dauer	Parameter	Endpunkt ^a	Konz. [$\mu\text{g/L}$]	^b	Quelle
Süßwasseralgen						
Cyanophyceae						
<i>Anabaena flos-aquae</i>	96 h	Vermehrung	EC ₅₀	0,97	n	ORVOS et al. 2002
<i>Anabaena flos-aquae</i>	96 h	Vermehrung	EC ₂₅	0,67	n	ORVOS et al. 2002
Bacillariophyceae						
<i>Navicula pelliculosa</i>	96 h	Vermehrung	EC ₅₀	19,1	n	ORVOS et al. 2002
<i>Navicula pelliculosa</i>	96 h	Vermehrung	EC ₂₅	10,7	n	ORVOS et al. 2002
Chlorophyceae						
<i>Scenedesmus subspicatus</i>	72 h	Vermehrung	EC ₅₀	0,7	m	CIBA zitiert in SFT 2002b; ORVOS et al. 2002
<i>Scenedesmus subspicatus</i>	96 h	Vermehrung	EC ₅₀	1,4	m	CIBA zitiert in SFT 2002b; ORVOS et al. 2002
<i>Scenedesmus subspicatus</i>	72 h	Vermehrung	NOEC (r)	0,69	m	ORVOS et al. 2002
<i>Scenedesmus subspicatus</i>	72 h	Vermehrung	NOEC	0,5	m	CIBA zitiert in SFT 2002b; Orvos et al. 2002
<i>Scenedesmus subspicatus</i>	72 h	Vermehrung	EC ₅₀ (r)	2,8	m	ORVOS et al. 2002
<i>Scenedesmus subspicatus</i>	72 h	Vermehrung	EC ₅₀ (r)	2,8	m	ORVOS et al. 2002
<i>Selenastrum capricornutum</i>	96 h	Vermehrung	EC ₂₅	2,44	n	ORVOS et al. 2002
<i>Selenastrum capricornutum</i>	96 h	Vermehrung	EC ₅₀	4,46	n	ORVOS et al. 2002
Marine Algen						
Bacillariophyceae						
<i>Skeletonema costatum</i>	96 h	Vermehrung	EC ₅₀	> 66	n	ORVOS et al. 2002
<i>Skeletonema costatum</i>	96 h	Vermehrung	EC ₂₅	> 66	n	ORVOS et al. 2002

a: Biomassevermehrung, außer r = Vermehrungsrate;

b: m = gemessene Konzentration; n = nominale Konzentration.

Tabelle 11: Wirkung von Triclosan auf Gefäßpflanzen.

Organismus	Dauer	Parameter	Endpunkt	Konz. [$\mu\text{g/L}$]	^a	Quelle
<i>Lemna gibba</i>	7 d	Vermehrung	EC ₅₀	> 62,5	n	ORVOS et al. 2002

a: n = nominale Konzentration.

Daten zur Wirkung von Methyl-Triclosan wurden bei der Literaturrecherche nicht gefunden. Deshalb wurde eine erste Abschätzung der ökotoxikologischen Wirkung mittels quantitativer Struktur-Wirkungs-Beziehungen vorgenommen (QSAR). Hierzu wurden verschiedene QSAR-Modelle herangezogen, die alle auf dem Verteilungskoeffizienten $\log P_{\text{OW}}$ beruhen. Zum Vergleich werden auch die Ergebnisse für Triclosan und Chlorophene angegeben. Hierbei ist zu beachten, dass für Methyl-Triclosan einerseits sowie Triclosan und Chlorophene andererseits unterschiedliche Modelle verwendet werden. Für Methyl-Triclosan werden Modelle für unpolare, unspezifische Verbindungen eingesetzt, die für die polaren Verbindungen Triclosan und Chlorophene zu einer systematischen Unterschätzung der Toxizität führen würden. Die Algtoxizität wurde nur für Methyl-Triclosan

berücksichtigt, da Triclosan herbizid wirkt (HEATH et al. 2001) – das strukturell ähnliche Chlorophene eventuell ebenfalls – und damit für Algen eine spezifische Wirkung vorliegt.

Tabelle 12: Abschätzung der Toxizität mittels QSAR für Triclosan.

Organismus	Dauer	Parameter	Endpunkt	Konz. [$\mu\text{g/L}$]	Modell (siehe Tabelle 15)
<i>Poecilia reticulata</i>	7 d	Mortalität	LC ₅₀	864	3
<i>Pimephales promelas</i>	96 h	Mortalität	LC ₅₀	846	4
diverse Fische	30 d	Mortalität	NOEC	105	6
<i>Daphnia magna</i>	48 h	Immobilisierung	EC ₅₀	1220	8
<i>Daphnien</i>	k.A.	k.A.	NOEC	107	10

k.A. – keine Angabe.

Tabelle 13: Abschätzung der Toxizität mittels QSAR für Methyl-Triclosan.

Organismus	Dauer	Parameter	Endpunkt	Konz. [$\mu\text{g/L}$]	Modell (siehe Tabelle 15)
<i>Poecilia reticulata</i>	7 d	Mortalität	LC ₅₀	639	1
<i>Pimephales promelas</i>	96 h	Mortalität	LC ₅₀	511	2
diverse Fische	28 d	Mortalität	NOEC	38,4	5
<i>Daphnia magna</i>	48 h	Immobilisierung	EC ₅₀	178	7
<i>Daphnia magna</i>	16 d	Reproduktion	NOEC	14,7	9
<i>Selenastrum capricornutum</i>	3 h	Vermehrung	EC ₅₀	1.450	7
<i>Chlorella vulgaris</i>	3 h	Vermehrung	EC ₅₀	157	7

Tabelle 14: Abschätzung der Toxizität mittels QSAR für Chlorophene.

Organismus	Dauer	Parameter	Endpunkt	Konz. [$\mu\text{g/L}$]	Modell (siehe Tabelle 15)
<i>Poecilia reticulata</i>	7 d	Mortalität	LC ₅₀	1320	3
<i>Pimephales promelas</i>	96 h	Mortalität	LC ₅₀	1420	4
diverse Fische	30 d	Mortalität	NOEC	163	6
<i>Daphnia magna</i>	48 h	Immobilisierung	EC ₅₀	1700	8
<i>Daphnien</i>	k.A.	k.A.	NOEC	159	10

k.A. – keine Angabe.

Für Triclosan liefern die QSAR-Modelle im Vergleich zu den gemessenen Daten zu hohe Werte (Unterschätzung der Toxizität). Der empfindlichste experimentell bestimmte Endpunkt (NOEC Mortalität) für Fische liegt bei 34,1 $\mu\text{g/L}$ Triclosan (ORVOS et al. 2002; siehe Tabelle 8). Der niedrigste abgeschätzte NOEC für Fische liegt bei 105 $\mu\text{g/L}$ (Tabelle 12), ca. 3fach höher. Noch extremer sieht es bei den Daphnien aus: experimentelle NOEC 6,0 $\mu\text{g/L}$ (Tabelle 9), abgeschätzte NOEC 107 $\mu\text{g/L}$ (Faktor 18, allerdings unklarer Endpunkt beim QSAR-Modell).

Für die Algtoxizität von Methyltriclosan werden für zwei Spezies sehr unterschiedliche, aber relativ hohe Wirkkonzentrationen abgeschätzt (Faktor 10; Tabelle 13). Der QSAR-abgeschätzte niedrigste Wert für die Fischtoxizität liegt bei 38 $\mu\text{g/L}$. Die empfindlichste Wirkung wurde bei der Abschätzung für Methyl-Triclosan für Daphnien gefunden (NOEC Reproduktion 14,7 $\mu\text{g/L}$; Tabelle 13). Mit einem Sicherheitsfaktor von 1.000 auf diesen abgeschätzten Endpunkt ergäbe sich als erste Näherung eine PNEC von 15 ng/L für Methyl-Triclosan. Die analoge Abschätzung für Chlorophene führt zu einer PNEC von 160 ng/L (empfindlichster Endpunkt: NOEC Fisch bzw. Daphnie mit je ca. 160 $\mu\text{g/L}$, Tabelle 14; PNEC berechnet mit Sicherheitsfaktor 1.000).

Berechnet man auf Basis dieser abgeschätzten PNEC für Methyl-Triclosan Risiko-Quotienten, so erhält man maximale Werte von 0,13 (Bereich der Methyl-Triclosan-Gehalte in Gewässern: von unterhalb der Bestimmungsgrenze bis 2 ng/L, siehe Tabelle 4).

Tabelle 15: Beschreibung der QSAR-Modelle.

Nr.	Modelltyp	geeignet für	Spezies		Referenz
1	LC ₅₀ -Modell	unpolare, unspezifisch wirkende Stoffe	Fisch	<i>Poecilia reticulata</i> (Guppy)	KÖNEMANN 1981
2	LC ₅₀ -Modell	unpolare, unspezifisch wirkende Stoffe	Fisch	<i>Pimephales promelas</i> (Dickkopfritze)	NENDZA & RUSSOM 1991
3	LC ₅₀ -Modell	polare, unspezifisch wirkende Stoffe	Fisch	<i>Poecilia reticulata</i> (Guppy)	VERHAAR et al. 1995
4	LC ₅₀ -Modell	polare, unspezifisch wirkende Stoffe	Fisch	<i>Pimephales promelas</i> (Dickkopfritze)	VERHAAR et al. 1995
5	NOEC-Modell	unpolare, unspezifisch wirkende Stoffe	diverse Fische	k.A.	VAN LEEUWEN et al. 1990
6	NOEC-Modell	Phenole	diverse Fische	k.A.	CLEMENTS 1996
7	EC ₅₀ -Modell	unpolare, unspezifisch wirkende Stoffe	Daphnien	<i>Daphnia magna</i>	VERHAAR et al. 1995
8	EC ₅₀ -Modell	polare, unspezifisch wirkende Stoffe	Daphnien	<i>Daphnia magna</i>	VERHAAR et al. 1995
9	NOEC-Modell	unpolare, unspezifisch wirkende Stoffe	Daphnien	<i>Daphnia magna</i>	VERHAAR et al. 1995
10	NOEC-Modell	Phenole	Daphnien	k.A.	CLEMENTS 1996

k.A. – keine Angabe.

12. Durchführung des retrospektiven Monitorings

Um die Belastung von aquatischen Organismen mit Triclosan und Methyl-Triclosan in deutschen Flüssen zu charakterisieren, wurde eine Untersuchung im Rahmen der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) initiiert. Dazu wurde zunächst eine Methode entwickelt und optimiert, die das Fraunhofer IME dann bei der zuständigen Akkreditierungsstelle (DACH) akkreditiert hat. Mit diesem Verfahren wurden Brassenmuskulaturproben verschiedener Jahrgänge aus den limnischen Probenahmegebieten der UPB untersucht.

Die Probenahme der Brassen (*Abramis brama*) erfolgte gemäß den Standardarbeitsanweisungen der UPB. Die Probenahme erfolgt routinemäßig nach dem Laichen zwischen Mitte Juli und Ende September (Rhein, Saar vorwiegend Juli, Prossen, Zehren, Barby, Cumlosen, Saale, Mulde vorwiegend August, Blankenese vorwiegend September). Es werden Filets von ca. 20 – 40 Fischen genommen, die direkt bei Temperaturen unter -150°C eingefroren werden. Aus den Muskulaturproben wird durch Mahlen bei Tiefsttemperaturen ein Homogenat hergestellt, dass in Form von Teilproben eingelagert wird. Im Normalfall wurde eine Teilprobe des entsprechenden Jahreshomogenats analysiert (dies wird als ausreichend angesehen, da eine Plausibilitätskontrolle über den Vergleich mit benachbarten Werte in einer Zeitreihe erfolgen kann).

Alle Daten sind im Anhang bezogen auf das Frischgewicht sowie bezogen auf den Lipidanteil tabellarisch zusammenfassend dargestellt. Bei der Berechnung der lipidbezogenen Gehalte wurden die Fettgehalte der Proben im Informationssystem Umweltprobenbank (IS UPB) recherchiert. Die Bestimmungsgrenzen sind abhängig vom Lipidgehalt der Fischmuskulatur und liegen bei einem durchschnittlichen Fettgehalt der untersuchten Brassen von 3,5 % bei 7,1 ng/g Lipid für Methyl-Triclosan und Chlorophene und 5,7 ng/g Lipid für Triclosan. Auf Frischgewicht bezogen liegen die Bestimmungsgrenzen einheitlich bei 0,25 ng/g für Methyl-Triclosan und Chlorophene und 0,20 ng/g für Triclosan.

Für vier Proben wurden Drei- bzw. Vierfachbestimmungen durchgeführt. Die relativen Standardabweichungen der Wiederholungsmessungen lagen bei $\pm 4 - 21 \%$ für Triclosan, $\pm 3 - 9 \%$ für Methyl-Triclosan und $\pm 2 - 7 \%$ für Chlorophene (höhere Standardabweichungen insbesondere bei niedrigeren Konzentrationen). Die Standardabweichungen der Ergebnisse sind für die entsprechenden Proben in den Abbildungen eingetragen.

Die Methodenbeschreibung sowie die detaillierten Ergebnisse der Untersuchung sind in einem separaten Teil dieses Berichts dokumentiert (Teil I: Analytische Bestimmung von Triclosan und Methyl-Triclosan in Brassenmuskulaturproben der Umweltprobenbank, Fraunhofer IME 2004, Akkreditierungs-Prüfcode: K-UBA-007/7-61).

13. Abschätzung der erwarteten Gewebekonzentrationen von Fischen

Die folgende Überschlagsrechnung dient der Abschätzung der auf Basis der recherchierten Daten zu erwartenden Triclosan-Konzentrationen in Biota. Ausgehend von einem Biokonzentrationsfaktor (BCF) von 1.500 L/kg (Mittelwert, bestimmt für Muskelgewebe, bezogen auf Frischgewicht; ORVOS et al. 2002) und Gewässerkonzentrationen von 5 – 50 ng/L in Flüssen (vergleiche Tabelle 4) sind im Fischmuskel Triclosan-Gehalte in der Größenordnung von 7,5 – 75 ng/g Frischgewicht zu erwarten. Dabei wird ein mögliches unterschiedliches Akkumulationsverhalten im Brassen sowie unterschiedliche Fettgehalte im Vergleich zum Zebraäbrbling ebenso wenig berücksichtigt wie die Tatsache, dass Triclosan-Gehalte in den Flüssen, aus denen die Brassen stammen, nicht bekannt sind. Bezogen auf den Lipidanteil liegen die erwarteten Gehalte bei ca. 740 – 7.400 ng/g Lipid (BCF Lipid: 148.200, Mittelwert der bei pH 7 und pH 8 bestimmten BCF, SCHETTGEN 2000).

Eine Abschätzung für Methyl-Triclosan ergibt folgende Werte: mit dem Biokonzentrationsfaktor von 3.600 L/kg (Mittelwert, abgeschätzt für Gesamtfisch, BALMER et al. 2004) und Gewässerkonzentrationen von 0,05 – 0,5 ng/L Methyl-Triclosan (1 % der Triclosan-Gehalte) ergibt sich eine erwartete Methyl-Triclosan-Belastung der Fische von 0,2 – 1,8 ng/g Frischgewicht. Bezogen auf den Lipidanteil liegen die erwarteten Gehalte bei ca. 9 – 90 ng/g Lipid (BCF Lipid: 180.000, Mittelwert BALMER et al. 2004).

Auf Basis der OECD-RICHTLINIE 305 (1996) lässt sich das Akkumulationsverhalten von Stoffen anhand des $\log P_{ow}$ abschätzen. So ergibt sich für einen $\log P_{ow}$ von 4,8 für Triclosan, dass bei Fischen nach ca. 19 Tagen der Gleichgewichtszustand (steady state) der Belastung erreicht wird. Für Methyl-Triclosan liegt der entsprechende Zeitraum bei ca. 45 Tagen. Wird die Exposition ausgesetzt, so sinkt die Konzentration im Verlauf von 2 (Triclosan) bzw. 3 Tagen (Methyl-Triclosan) auf ca. 50 % des Maximalwerts ab. Da die recherchierten Daten eher auf eine kontinuierliche Belastung hindeuten (Abgabe aus Kläranlagen, z.B. BESTER 2003), dürften die in Fischen zu messenden Gehalte die Belastung in den Wochen vor der Probenahme abbilden.

14. Ergebnisse des retrospektiven Monitorings

Da es sich bei Methyl-Triclosan um einen relativ lipophilen Stoff handelt (berechneter $\log P_{ow}$ 5,22; siehe Kapitel 4.2), werden hier die auf den Fettgehalt der Brassenmuskulatur bezogenen Konzentrationswerte diskutiert. Die auf Frischgewicht bezogenen Gehalte werden vorwiegend zu Vergleichszwecken aufgeführt. Alle Analysendaten sind in Tabelle A1 im Anhang zusammengestellt.

Einen regionalen Vergleich der Methyl-Triclosan-Analysergebnisse der Brassenproben aus den untersuchten Gewässern für das Jahr 2003 zeigt Abb. 1. Die höchste Belastung weisen die Brassen aus der Saale auf (650 ng/g Lipid).

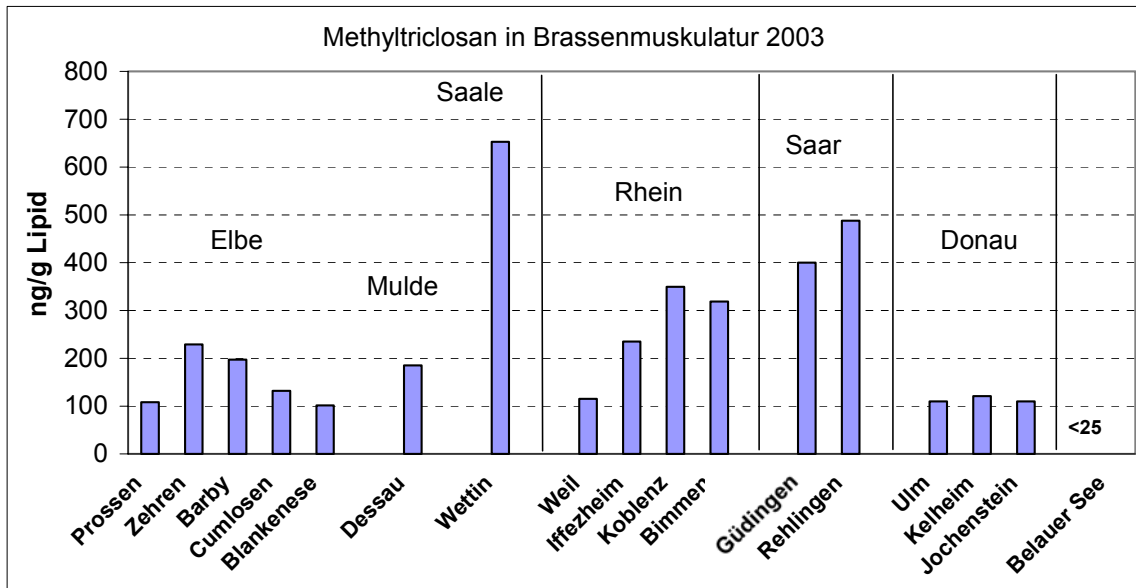


Abb. 1: Gehalte an Methyl-Triclosan in Brassen aus den untersuchten Gewässern im Jahr 2003 (auf den Fettgehalt bezogen). Bei den Brassen aus dem Belauer See lag die Methyl-Triclosan-Konzentration unter der Bestimmungsgrenze.

14.1. Belauer See

Der Belauer See im PNG Bornhöved kann als wenig belastet angesehen werden (Referenzgewässer). Die Triclosan-, Chlorophene- und Methyl-Triclosan-Gehalte in den Brassenmuskulatur-Proben aus dem Belauer See lagen alle unter den Bestimmungsgrenzen. Die Bestimmungsgrenzen sind abhängig vom Fettgehalt der Fischmuskulatur und liegen bei einem durchschnittlichen Fettgehalt der untersuchten Brassen aus dem Belauer See von 0,7 % mit 36 ng/g Lipid für Methyl-Triclosan und Chlorophene sowie 29 ng/g Lipid für Triclosan relativ hoch (auf Frischgewicht bezogene Bestimmungsgrenzen: 0,2 ng/g für Triclosan und 0,25 ng/g für Methyl-Triclosan und Chlorophene).

14.2. Elbe und Elbe-Nebenflüsse (Saale und Mulde)

Für die Elbe wurden Zeitreihen der Brassenmuskulatur-Proben der Probenahmeflächen Prossen (km 13), Zehren (km 93), Barby (km 296), Cumlosen (km 470) und Blankenese (km 632) untersucht. Außerdem wurden Brassen aus den Elbe-Seitenflüssen Mulde (bei Dessau, nahe der Mündung) sowie Saale (bei Wettin) untersucht.

In den Proben aus Prossen, kurz unterhalb der Grenze zur Tschechischen Republik, sind teilweise Chlorophene sowie in allen Proben Methyl-Triclosan oberhalb der Bestimmungsgrenze nachweisbar. Triclosan wurde nicht gefunden. Die Methyl-Triclosan-Gehalte stiegen von 1,1 ng/g FG im Jahr 1996 auf 4,2 ng/g FG im Jahr 2002. Die in 2003 gefangenen Brassen zeigen dagegen wieder einen niedrigeren Gehalt (2,9 ng/g).

Bezieht man die Methyl-Triclosan-Gehalte auf den Fettanteil des Muskelgewebes, so bleibt die ansteigende Tendenz erkennbar, ebenso wie der Rückgang im Jahr 2003 (Abb. 2). Allerdings beträgt der Faktor zwischen dem niedrigsten (91 ng/g Lipid) und dem höchsten Wert (180 ng/g Lipid) nur 2, während er für die Frischgewicht-bezogenen Gehalte bei 3,8 liegt.

Chlorophene ließ sich in den Proben aus Prossen nur bis einschließlich dem Jahr 2000 nachweisen. Die Gehalte lagen bei maximal ca. 1/3 der Belastung mit Methyl-Triclosan des entsprechenden Jahres (Maximalwerte in 1998: 0,9 ng/g FG bzw. 42 ng/g Lipid).

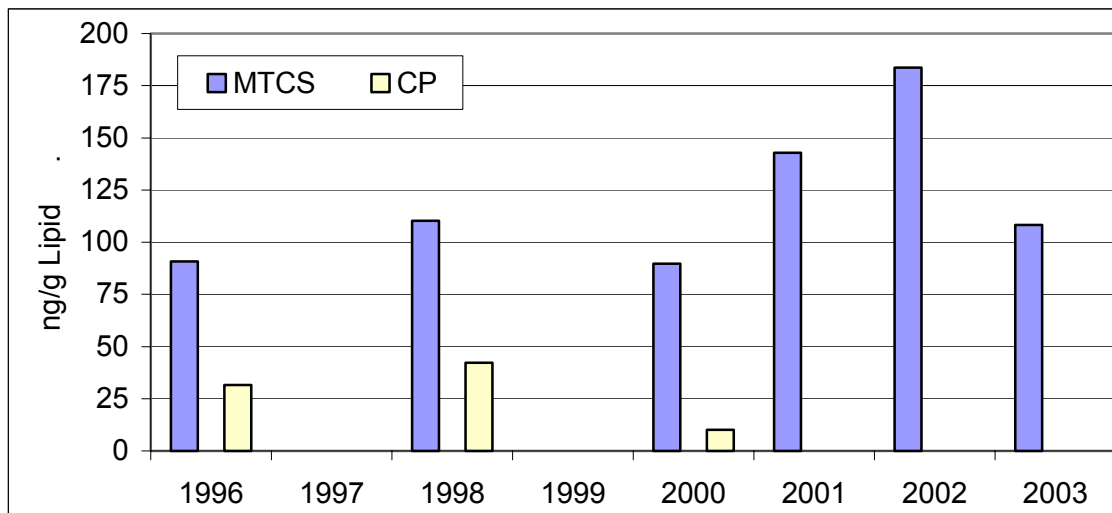


Abb. 2: Gehalte an Methyl-Triclosan und Chlorophene in Brassen aus der Elbe bei Prossen 1996 - 2003 (auf den Fettgehalt bezogen). Proben der Jahre 1997 und 1999 wurden nicht untersucht. Bei fehlenden Balken in untersuchten Jahren lag die Konzentration des Stoffes unter der Bestimmungsgrenze. Triclosan wurde nicht nachgewiesen. MTCS – Methyl-Triclosan, CP – Chlorophene.

Für die PNF Zehren wurden nur Brassenmuskulatur-Homogenate der Jahre 1996 sowie 2001 – 2003 untersucht (Abb. 3). Die aktuellen Methyl-Triclosan-Gehalte (170 – 240 ng/g Lipid) liegen um einen Faktor von ca. 2 höher als die der Probe aus 1996 (110 ng/g Lipid). Chlorophene war nur in Brassen des Jahres 1996 nachzuweisen (33 ng/g Lipid), Triclosan in keiner Probe.

Bei den bei Barby gefangenen Brassen lag die Belastung im gesamten untersuchten Zeitraum (1996 – 2003) im Bereich von 130 – 210 ng/g Lipid (Abb. 4). Ein klarer Trend ist nicht erkennbar. Die jeweils höchsten Belastungen sind aber im Zeitraum 2001 – 2003 zu finden. Chlorophene ist nur in Brassen der Jahre 1996 und 2002 oberhalb der Bestimmungsgrenze nachweisbar (mit 39 bzw. 22 ng/g Lipid).

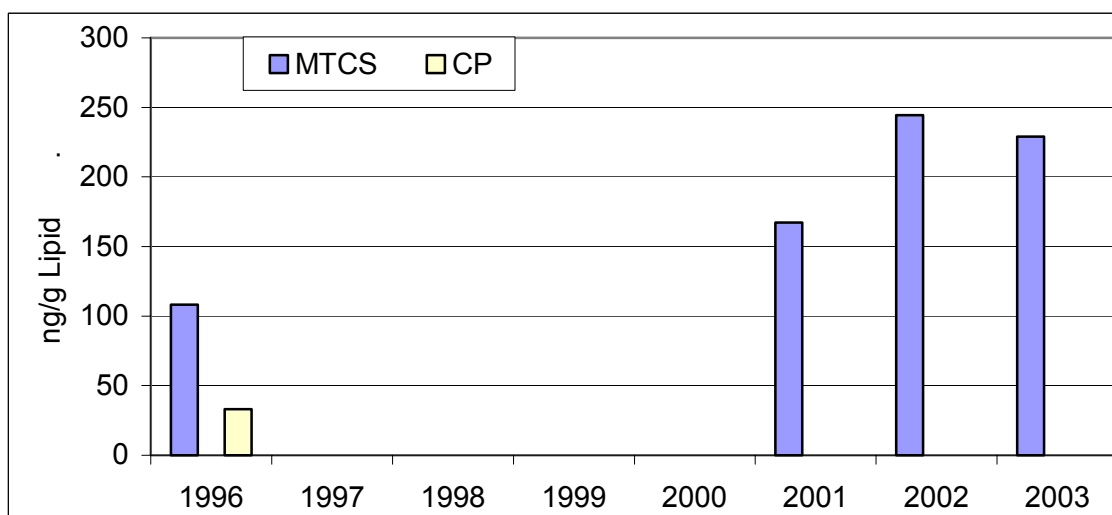


Abb. 3: Gehalte an Methyl-Triclosan und Chlorophene in Brassen aus der Elbe bei Zehren 1996 – 2003 (auf den Fettgehalt bezogen). Proben der Jahre 1997 - 2000 wurden nicht untersucht. Bei fehlenden Balken in untersuchten Jahren lag die Konzentration des Stoffes unter der Bestimmungsgrenze. Triclosan wurde nicht nachgewiesen. MTCS – Methyl-Triclosan, CP – Chlorophene.

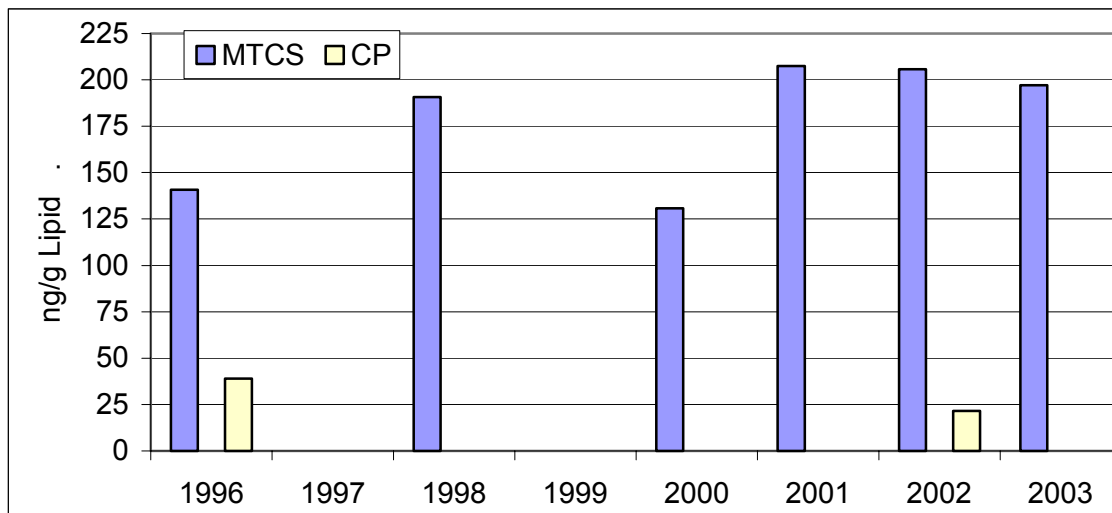


Abb. 4: Gehalte an Methyl-Triclosan und Chlorophene in Brassica aus der Elbe bei Barby 1996 - 2003 (auf den Fettgehalt bezogen). Proben der Jahre 1997 und 1999 wurden nicht untersucht. Bei fehlenden Balken in untersuchten Jahren lag die Konzentration des Stoffes unter der Bestimmungsgrenze. Triclosan wurde nicht nachgewiesen. MTCS – Methyl-Triclosan, CP – Chlorophene.

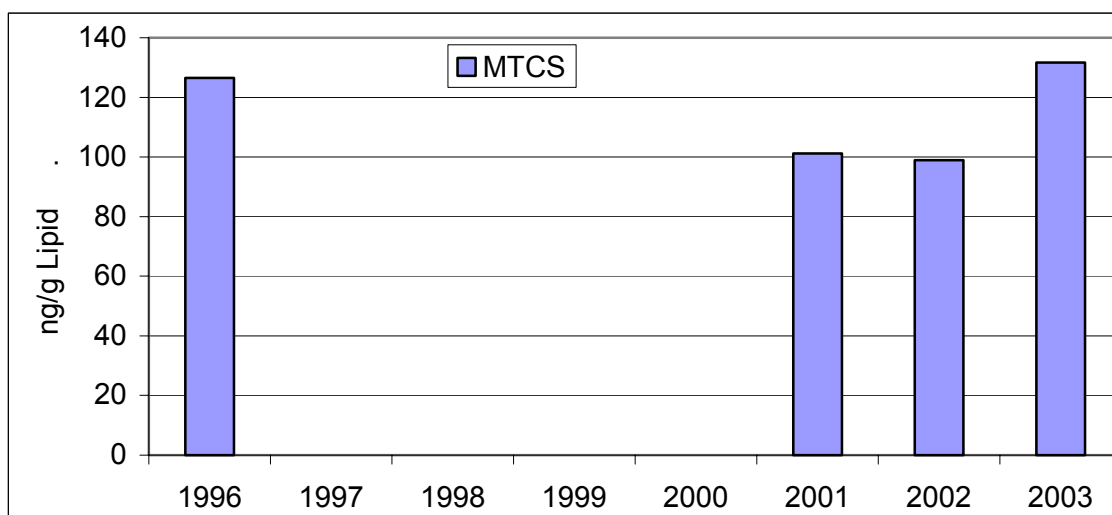


Abb. 5: Gehalte an Methyl-Triclosan in Brassica aus der Elbe bei Cumlosen 1996 - 2003 (auf den Fettgehalt bezogen). Proben der Jahre 1997 - 2000 wurden nicht untersucht. Triclosan und Chlorophene wurden nicht nachgewiesen. MTCS – Methyl-Triclosan.

Für die PNF Cumlosen wurden auch nur die Brassica-muskulatur-Homogenate der Jahre 1996 sowie 2001 – 2003 untersucht (Abb. 5). Chlorophene und Triclosan lagen in allen Jahreshomogenaten unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die Methyl-Triclosan-Gehalte waren in allen Jahren relativ ähnlich (99 – 130 ng/g Lipid).

Auch in den Brassica-muskulatur-Proben aus Blankenese (Abb. 6) wurden weder Triclosan noch Chlorophene oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden. Die Methyl-Triclosan-Gehalte zeigen einen leicht ansteigenden Trend von 67 ng/g Lipid in 1996 auf 102 ng/g Lipid in 2003 (signifikant im Mann-Kendall-Test, $p < 0,05$).

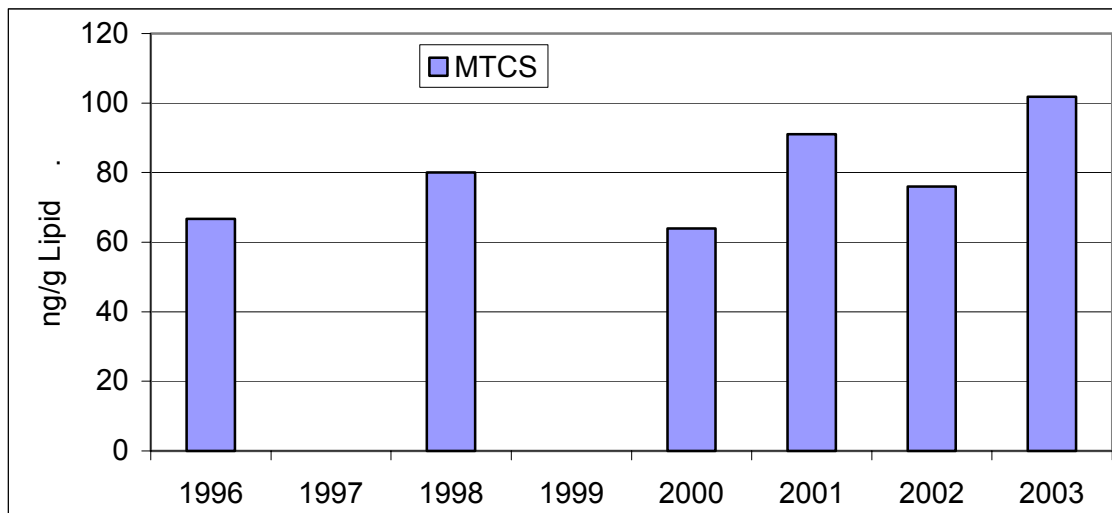


Abb. 6: *Gehalte an Methyl-Triclosan in Brassens aus der Elbe bei Blankenese 1996 - 2003 (auf den Fettgehalt bezogen). Proben der Jahre 1997 und 1999 wurden nicht untersucht. Triclosan und Chlorophene wurden nicht nachgewiesen. MTCS – Methyl-Triclosan.*

In den Brassens aus der Saale wurden neben Methyl-Triclosan in den meisten Jahren auch Triclosan und Chlorophene nachgewiesen, wenn auch in deutlich niedrigerer Konzentration als Methyl-Triclosan (Abb. 7). Die Triclosan-Gehalte liegen im Bereich von 4,6 – 35 ng/g Lipid. Ungewöhnlich, auch im Vergleich zu anderen PNF, ist der hohe Triclosan-Gehalt im Jahr 1995 und der Befund, dass der Gehalt im Jahr darauf unter die Bestimmungsgrenze (< 8,3 ng/g Lipid) sank. In den Jahren danach liegen die Triclosan-Gehalte in den Brassens im Bereich von 2,9 - 12 ng/g Lipid (die Nachweisgrenze lag durch höhere Fettgehalte der Proben teilweise niedriger als 3 ng/g Lipid). Für Chlorophene ist eine deutliche Abnahme der Gehalte in Brassens von 135 ng/g Lipid in 1996 auf Werte zwischen < 9,6 und 19 ng/g Lipid im Zeitraum 2000 – 2003 zu erkennen.

Während für Chlorophene und Triclosan die jüngeren Proben eher niedrigere Gehalte aufweisen, ist für Methyl-Triclosan ein deutlicher Anstieg zu erkennen (von 99 ng/g Lipid in 1996 auf 650 ng/g Lipid in 2003). Besonders stark ist der Anstieg von 1996 auf 1998 (Faktor 3,5). Dieser Anstieg ist z.Z. nicht erklärbar. Eine Ursache könnte die Umstellung der Produktion in einem Betrieb sein (z.B. sinken die Chlorophene-Gehalte im selben Zeitraum um 2/3) oder Veränderungen an einer Kläranlage. Um letzteres zu klären, läuft gerade eine Recherche des Instituts für Biogeographie der Universität Trier.

Insgesamt fällt die relativ hohe Belastung der Brassens aus der Saale auf. Für andere Parameter werden z.B. im Vergleich mit der Mulde eher niedrigere Gehalte gefunden (z.B. für Hexachlorbenzol). Allerdings wurden auch schon für polycyclische Moschusverbindungen (HHCB, AHTN) sowie für Alkylphenole und Alkylphenolethoxylate höhere Belastungen in der Saale im Vergleich zur Mulde gefunden (WENZEL et al. 2003, BÖHMER et al. 1999). Insgesamt deutet dieses Belastungsmuster auf Emissionen von Kläranlagen hin. Die Saale ist mit einer Fließstrecke von 427 km, einer Einzugsgebietsgröße von 24.079 km² und einem mittleren Mündungsabfluss von ca. 115 m³/s einer der drei größten Nebenflüsse der Elbe. 576 Kläranlagen mit etwa 4,3 Mio. angeschlossenen Einwohnern leiten in die Saale ein (SCHRÖDER & MATTHIES 2002).

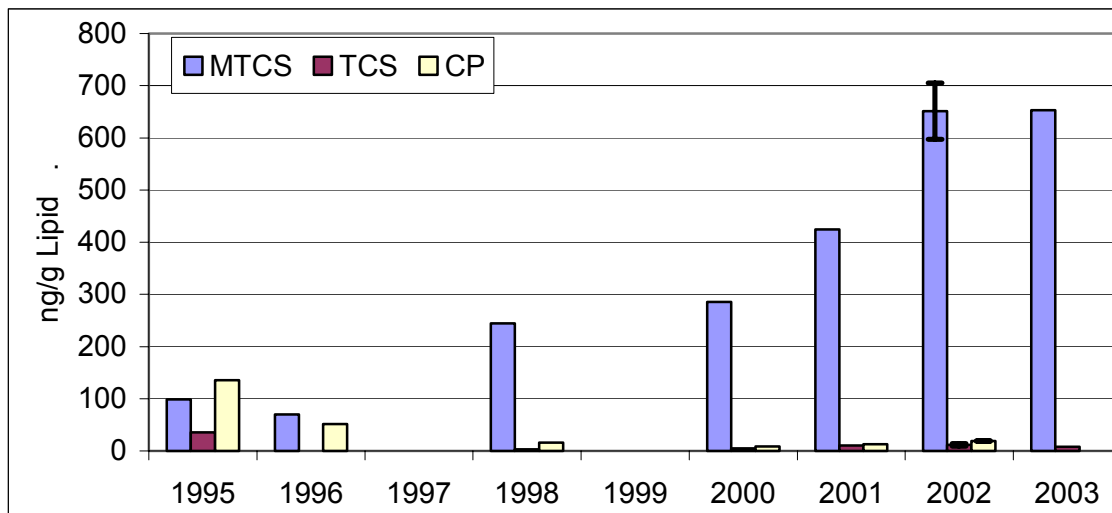


Abb. 7: Gehalte an Methyl-Triclosan, Triclosan und Chlorophene in Brassica aus der Saale bei Wettin 1995 - 2003 (auf den Fettgehalt bezogen). Proben der Jahre 1997 und 1999 wurden nicht untersucht. Bei fehlenden Balken in untersuchten Jahren lag die Konzentration des Stoffes unter der Bestimmungsgrenze. MTCS – Methyl-Triclosan, TCS – Triclosan, CP – Chlorophene. Die Probe aus dem Jahr 2002 wurde vierfach untersucht (Angabe ± Standardabweichung).

Für die Brassica aus der Mulde (Abb. 8) liegen die lipidbezogenen Methyl-Triclosan-Gehalte zwischen 120 und 200 ng/g. Im Untersuchungszeitraum ist ein Anstieg um ca. 50 % zu erkennen. Die nachgewiesenen Gehalte liegen deutlich niedriger als z.B. in der Saale. Triclosan ist nur 1996 (mit 21 ng/g Lipid) und Chlorophene nur 1996 und 1998 (58 bzw. 21 ng/g Lipid) oberhalb der Bestimmungsgrenze nachzuweisen.

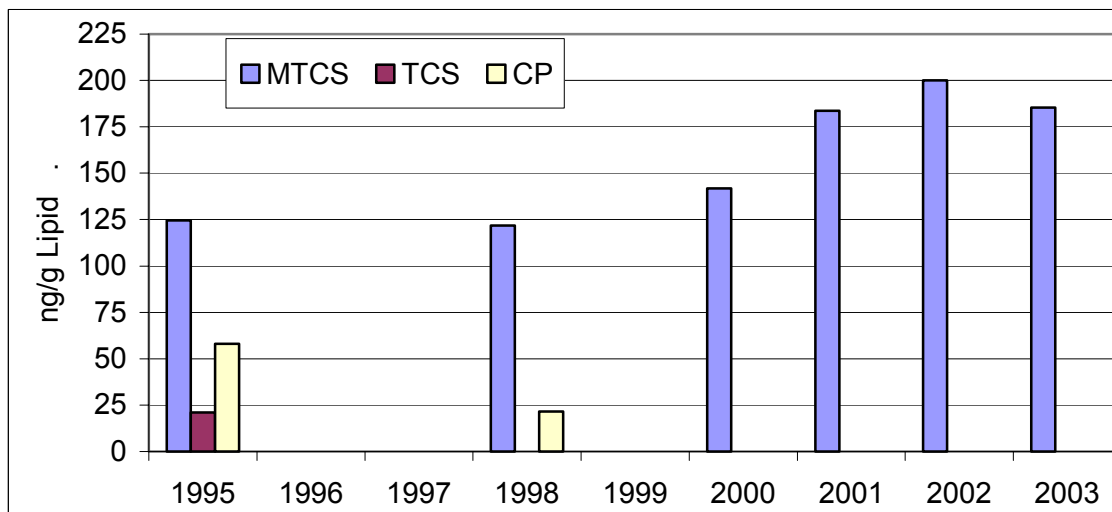


Abb. 8: Gehalte an Methyl-Triclosan, Triclosan und Chlorophene in Brassica aus der Mulde bei Dessau 1995 - 2003. Proben der Jahre 1996, 1997 und 1999 wurden nicht untersucht. Bei fehlenden Balken in untersuchten Jahren lag die Konzentration des Stoffes unter der Bestimmungsgrenze. MTCS – Methyl-Triclosan, TCS – Triclosan, CP – Chlorophene.

14.3. Rhein

Im Rhein gibt es vier Probenahme­flächen der UPB: Weil (km 174), Iffezheim (km 334), Koblenz (km 590) und Bimmen (km 865). Untersucht wurden jeweils die Brassenmuskulatur-Homogenate des Zeitraums 1996 – 2003, allerdings ohne die Jahresproben 1997 und 1999.

Triclosan war in Fischen aus Weil in allen untersuchten Jahren nachweisbar (zwischen 3,4 und 8,3 ng/g Lipid, keine Tendenz, niedrigste Gehalte in den Jahren 2000 und 2001). Chlorophene war in der Brassenmuskulatur nur in den Jahren 1996 und 1998 oberhalb der Bestimmungsgrenze nachweisbar (15 und 5,3 ng/g Lipid).

Die Methyl-Triclosan-Gehalte der Brassen-Proben aus Weil steigen – wenn das Jahr 1998 zunächst außer Acht gelassen wird – von 76 ng/g Lipid in 1996 auf 120 ng/g Lipid in 2003, also um ca. 50 %. Im Jahr 1998 ist allerdings mit 190 ng/g ein deutlich höherer Gehalt in den Brassen nachzuweisen (analog auch in Iffezheim, siehe unten). Dies könnte verschiedene Ursachen haben, z.B. ein Anstieg der Konzentrationen durch Niedrigwasser (geringere Verdünnung der Einträge aus Kläranlagen) oder ein höherer Eintrag aus einem Produktionsbetrieb. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt im Fischgewebe innerhalb von Wochen (siehe Abschätzung in Kapitel 13). Für den Oberlauf des Rheins lag der Abfluss im August 1998 (Probenahmemonat) deutlich unter dem langjährigen Mittelwert (Bregenz: mittlerer Abfluss von 204 m³/s gegenüber dem langjährigen Mittel 286 m³/s; LANDESWASSERBAUAMT BREGENZ 1998). Allerdings wird für andere unpolare Stoffe (Hexachlorbenzol, Lindan, PCBs; Daten für Brassen, IS UPB) kein Maximum in 1998 gefunden, so dass eine schlüssige Erklärung zur Zeit fehlt.

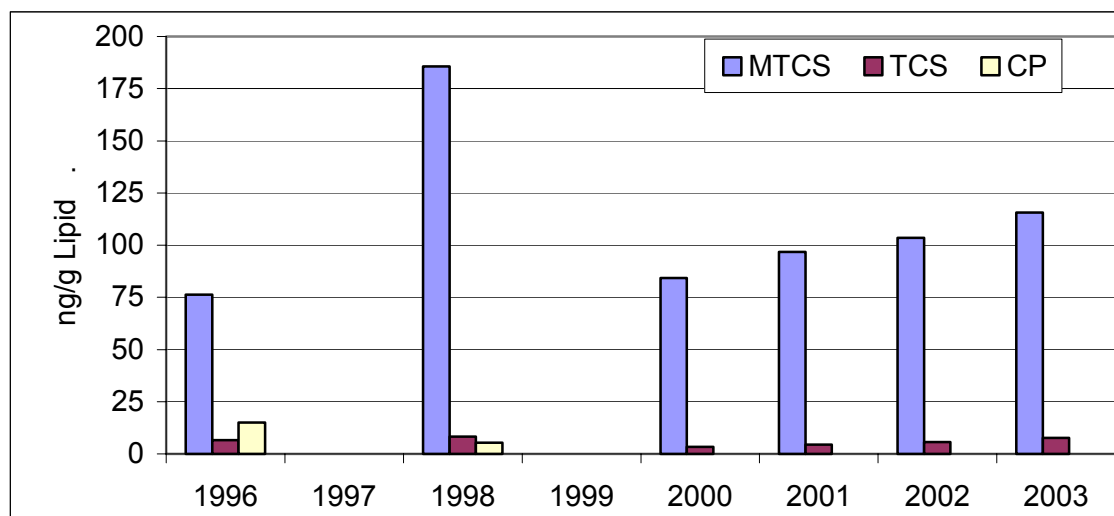


Abb. 9: Gehalte an Methyl-Triclosan, Triclosan und Chlorophene in Brassen aus dem Rhein bei Weil 1996 - 2003 (auf den Fettgehalt bezogen). Proben der Jahre 1997 und 1999 wurden nicht untersucht. Bei fehlenden Balken in untersuchten Jahren lag die Konzentration des Stoffes unter der Bestimmungsgrenze. MTCS – Methyl-Triclosan, TCS – Triclosan, CP – Chlorophene.

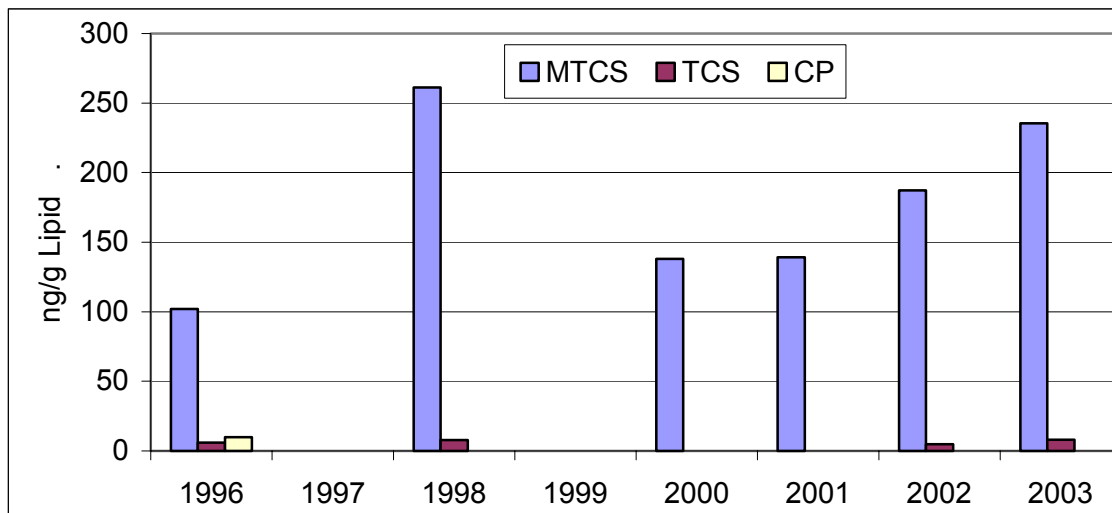


Abb. 10: Gehalte an Methyl-Triclosan, Triclosan und Chlorophene in Brassens aus dem Rhein bei Iffezheim 1996 - 2003 (auf den Fettgehalt bezogen). Proben der Jahre 1997 und 1999 wurden nicht untersucht. Bei fehlenden Balken in untersuchten Jahren lag die Konzentration des Stoffes unter der Bestimmungsgrenze. MTCS – Methyl-Triclosan, TCS – Triclosan, CP – Chlorophene.

Für die Brassens der PNF Iffezheim ist ein sehr ähnlicher Verlauf zu dem der Methyl-Triclosan-Gehalte in den Fischen aus Weil festzustellen. So steigen die Gehalte auch an, allerdings stärker, um ca. 140 % von 100 ng/g Lipid in 1996 auf 240 ng/g Lipid in 2003. Auffallend parallel ist aber insbesondere der wiederum sehr hohe Wert für das Jahr 1998 (260 ng/g Lipid).

Die Konzentrationen an Triclosan in den Brassensmuskulatur-Proben aus Iffezheim verlaufen ähnlich wie für die Proben aus Weil (zwischen < 3,9 und 8,0 ng/g Lipid, keine Tendenz, niedrigste Gehalte in den Jahren 2000 und 2001). Chlorophene wurde nur in der Brassensmuskulatur-Probe aus dem Jahr 1996 (9,9 ng/g Lipid) oberhalb der Bestimmungsgrenze von 5,8 ng/g Lipid gefunden.

In den Brassens, die von der PNF Koblenz stammen, wurde fast nur Methyl-Triclosan gefunden (Chlorophene war nur im Jahr 2003 mit einer Konzentration knapp oberhalb der Bestimmungsgrenze detektierbar). Die lipidbezogenen Gehalte stiegen von 135 ng/g in 1996 auf 350 ng/g in 2003 (Anstieg um Faktor 2,6). Im Gegensatz zu den Proben aus Weil und Iffezheim ist hier für das Jahr 1998 keine Besonderheit zu erkennen.

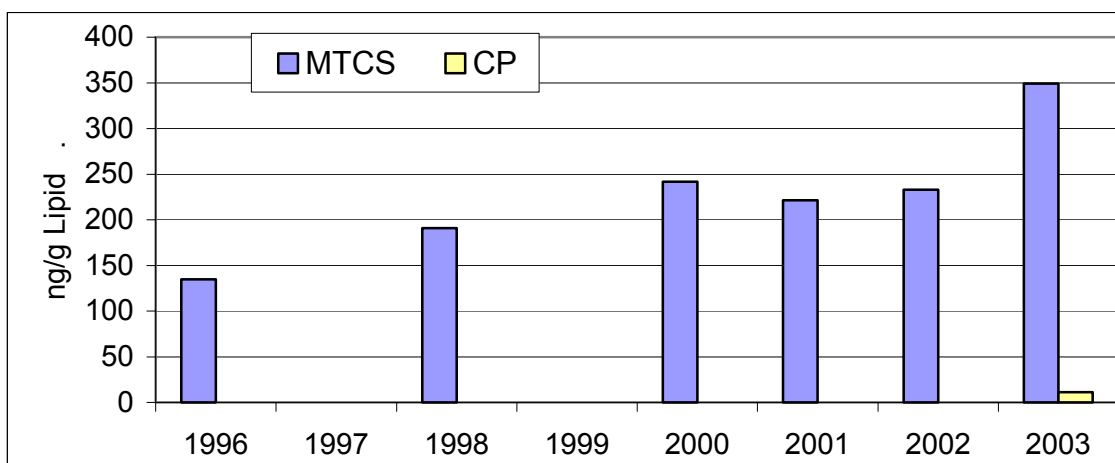


Abb. 11: Gehalte an Methyl-Triclosan in Brassens aus dem Rhein bei Koblenz 1996 - 2003 (auf den Fettgehalt bezogen). Proben der Jahre 1997 und 1999 wurden nicht untersucht. Triclosan und Chlorophene wurden nicht nachgewiesen. MTCS – Methyl-Triclosan.

Für die in Bimmen beprobten Brassens liegen die lipidbezogenen Methyl-Triclosan-Gehalte zwischen 87 ng/g im Jahr 1996 und 320 ng/g in 2003. Diese Gehalte sind etwas niedriger als die entsprechenden Werte für die Brassens aus Koblenz. Allerdings ist der Anstieg der Gehalte für die Brassens der höchste aller Rhein-PNF (Faktor 3,7). Chlorophene und Triclosan wurden in keiner Brassensprobe aus Bimmen gefunden.

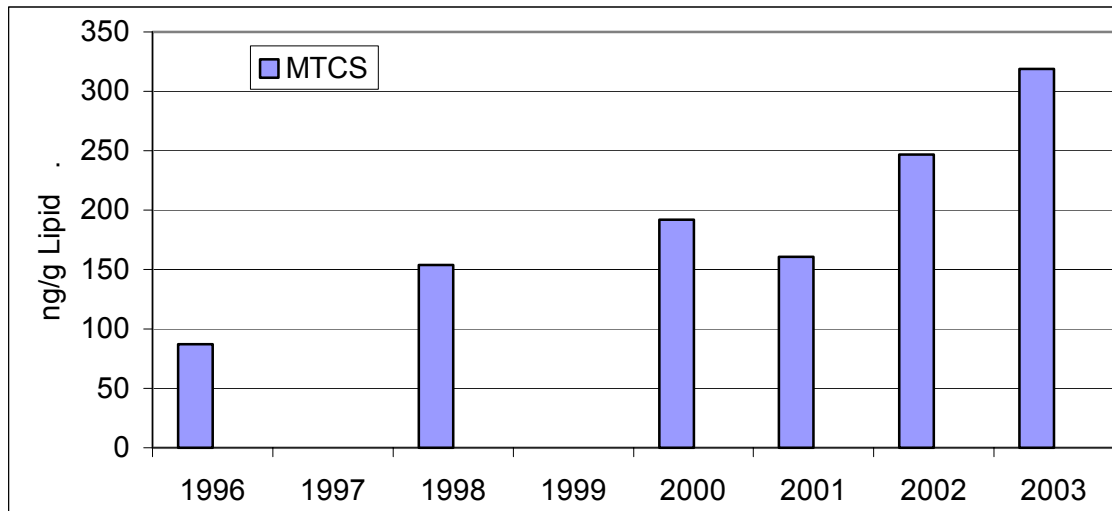


Abb. 12: Gehalte an Methyl-Triclosan in Brassens aus dem Rhein bei Bimmen 1996 - 2003 (auf den Fettgehalt bezogen). Proben der Jahre 1997 und 1999 wurden nicht untersucht. Triclosan und Chlorophene wurden nicht nachgewiesen. MTCS – Methyl-Triclosan.

14.4. Saar

In der Saar werden an zwei Stellen Brassens beprobt, in GÜdingen (km 54) und in Rehlingen (km 91). Untersucht wurden die UPB-Jahreshomogenate von 1994 bis 2003.

In fast allen Brassensmuskulatur-Proben aus GÜdingen wurden neben Methyl-Triclosan auch Triclosan und Chlorophene nachgewiesen. Die Triclosan-Gehalte zeigen keinen Trend und liegen im gesamten Zeitraum zwischen 8,7 und 21 ng/g Lipid (höchste Gehalte in den Jahren 1998 – 2001). Bei den Chlorophene-Gehalten der Brassens ist ein abnehmender Trend erkennbar von 59 ng/g in 1996 auf < 4,8 ng/g Lipid in 2003 (höchster Gehalt in 1996 mit 69 ng/g Lipid).

Die Methyl-Triclosan-Gehalte der Brassens aus GÜdingen steigen im Untersuchungszeitraum deutlich an. Der niedrigste Gehalt wurde für die Probe aus 1995 gefunden (160 ng/g Lipid), der höchste für die Brassens aus 2002 (490 ng/g Lipid). In 2003 wurde dann mit 400 ng/g ein etwas niedrigerer Methyl-Triclosan-Gehalt nachgewiesen.

Für die zweite Saar-PNF, Rehlingen, liegen die Konzentrationen der Zielsubstanzen in den Brassens teilweise höher als für GÜdingen. Die Triclosan-Gehalte liegen im Bereich < 9,1 ng/g Lipid und 69 ng/g Lipid (Höchstwert in 1998). Ein Trend liegt nicht vor. Die relativ hohe Bestimmungsgrenze in einzelnen Jahren ergibt sich aus dem niedrigen Fettgehalt der entsprechenden Brassens.

Die Chlorophene-Gehalte der Brassens aus Rehlingen liegen zwischen 8,9 ng/g Lipid (in 2003) und 110 ng/g Lipid (in 1995). Ein klarer Trend ist nicht zu identifizieren, doch liegen die niedrigeren Gehalte eher vor dem Jahr 2000.

Die Methyl-Triclosan-Gehalte der Brassens liegen zwischen 180 ng/g Lipid (1994) und 490 ng/g (2003). Der Anstieg in der Zeitreihe um über 160 % ist statistisch signifikant (Mann-Kendall-Test, $p < 0,05$).

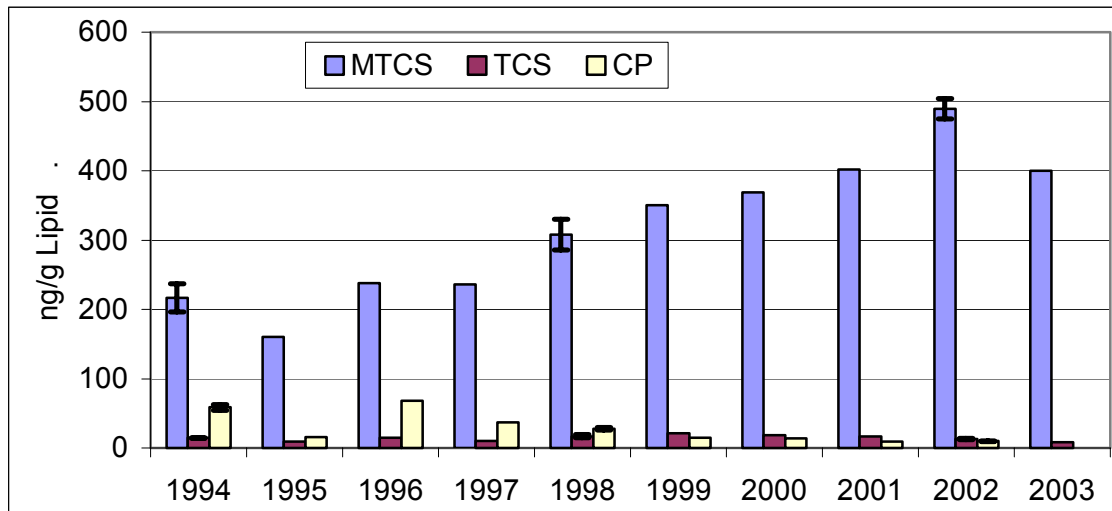


Abb. 13: Gehalte an Methyl-Triclosan, Triclosan und Chlorophene in Brassica aus der Saar bei Gündingen 1994 - 2003 (auf den Fettgehalt bezogen). Bei fehlenden Balken in untersuchten Jahren lag die Konzentration des Stoffes unter der Bestimmungsgrenze. MTCS – Methyl-Triclosan, TCS – Triclosan, CP – Chlorophene. Die Proben aus den Jahren 1994, 1998 und 2002 wurden drei- bzw. vierfach untersucht (Angabe ± Standardabweichung).

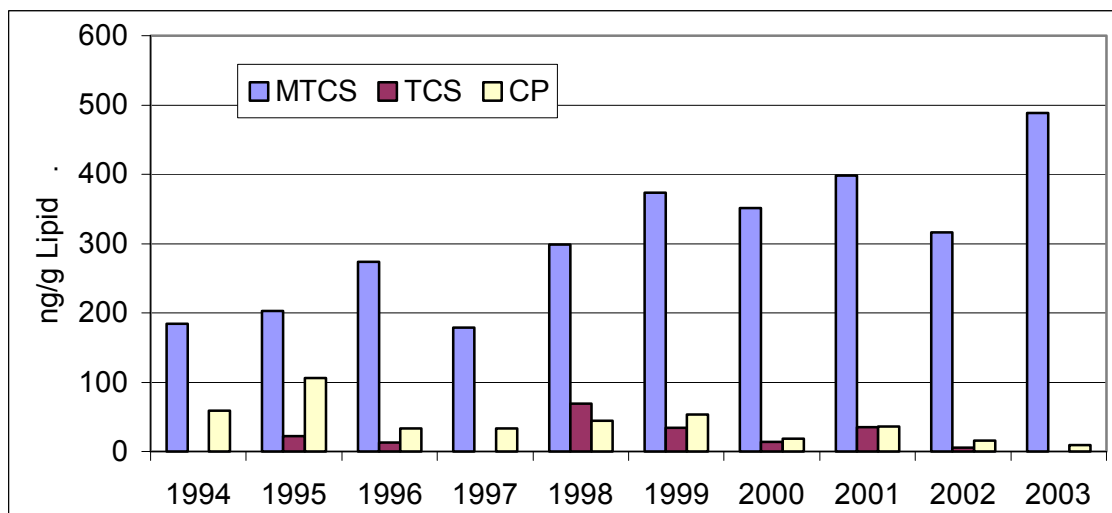


Abb. 14: Gehalte an Methyl-Triclosan, Triclosan und Chlorophene in Brassica aus der Saar bei Rehlingen 1994 - 2003 (auf den Fettgehalt bezogen). Bei fehlenden Balken in untersuchten Jahren lag die Konzentration des Stoffes unter der Bestimmungsgrenze. MTCS – Methyl-Triclosan, TCS – Triclosan, CP – Chlorophene.

14.5. Donau

In der Donau wurden in den Jahren 2002 und 2003 im Rahmen von Sonderversuchen Brassica gemäß der UPB-Konzeption beprobt. Die Probenahmen der Brassica-muskulatur erfolgte für drei Probenahmeflächen (Ulm, km 2.593; Kelheim, km 2.404 und Jochenstein, km 2.210). Nachgewiesen wurde Methyl-Triclosan, nicht aber Triclosan oder Chlorophene. Im Vergleich zu den anderen beprobten PNF liegen die Gehalte der Brassica aus der Donau eher im unteren Bereich (95 – 121 ng/g Lipid, vergleichbar z.B. mit der Elbe bei Blankenese).

15. Diskussion der Monitoring-Ergebnisse

Zunächst wurde untersucht, ob es eine Korrelation zwischen den auf Frischgewicht bezogenen Methyl-Triclosan-Konzentrationen und den Fettgehalten der entsprechenden Brassenproben gibt. Hierbei zeigte sich tatsächlich eine geringe Korrelation ($r^2 = 0,40$; Triclosan-Gehalt [ng/g] = $0,164 \cdot$ Fettgehalt [%] + 2,26). Eine starke Korrelation ist allerdings nur zu erwarten, wenn die Gewässerbelastung mit Methyl-Triclosan für alle Fischproben ähnlich ist (ähnliche Exposition).

Die Belastung der Brassenmuskulatur mit Methyl-Triclosan steigt in der Reihenfolge Belauer See <<< Elbe, Mulde, Donau < Rhein < Saar < Saale. Für Rhein und Donau ist ein Anstieg der Gehalte flussabwärts festzustellen, während bei der Elbe die niedrigsten Belastungen für die Brassen im Unterlauf gemessen wurden (höchste Gehalte für die Brassen von der PNF Zehren). Die Methyl-Triclosan-Gehalte in der Muskulatur der untersuchten Brassen lagen zwischen 64 und 650 ng/g Lipid (entsprechend 1 – 33 ng/g Frischgewicht) und damit in einem Bereich, der auch in anderen Untersuchungen gefunden wurde. In Studien anderer Arbeitsgruppen wurden folgende Konzentrationsbereiche gefunden: Japan, verschiedene Fische, 1 – 38 ng/g Frischgewicht (MIYAZAKI et al. 1984); Bayern, Karpfen aus Fischwirtschafts-Teichen, 1.100 ng/g Lipid (140 ng/g Frischgewicht; HIEBL 2000); Schweiz, verschiedene Fische < 1 – 258 ng/g Lipid (umgerechnet: < 0,01 – 2,2 ng/g Frischgewicht; BALMER et al. 2004).

Für die folgenden Probenahmeflächen ist für die Methyl-Triclosan-Gehalte in Brassenmuskulatur ein signifikant ansteigender Trend über den Gesamtzeitraum zu erkennen (Mann-Kendall-Test, $p < 0,05$): Saale, Mulde, Rhein (Koblenz, Bimmen), Saar (Güdingen, Rehlingen). Für die Saar sind auch die abnehmenden Chlorophene-Konzentrationen in den Brassen aus Güdingen und Rehlingen signifikant (Mann-Kendall-Test, $p < 0,05$). In allen Probenahmegebieten bis auf Weil und Iffezheim, wo zwar auch ansteigende Trends gefunden wurden, aber die höchste Belastung jeweils 1998 vorlag, wurden die höchsten lipidbezogenen Methyl-Triclosan-Gehalte in den Jahren 2002 und 2003 nachgewiesen.

Die Gehalte an Triclosan und Chlorophene lagen im Vergleich zu Methyl-Triclosan immer niedriger, in den meisten Fällen sogar unter der Bestimmungsgrenze von 0,2 ng Triclosan pro g Frischgewicht (umgerechnet je nach Fettgehalt der Fische 2,5 – 50 ng/g Lipid) bzw. 0,25 ng Chlorophene pro g Frischgewicht (umgerechnet je nach Fettgehalt der Fische 3,1 – 63 ng/g Lipid). Berechnet man die in der Brassenmuskulatur bestimmten Methyl-Triclosan/Triclosan-Verhältnisse, so erhält man Werte zwischen 3 und 84 (Basis: alle Proben, in denen beide Stoffe im Fischgewebe nachgewiesen wurden). Bei der Untersuchung von Wasser aus schweizer Seen lag das Konzentrationsverhältnis Methyl-Triclosan/Triclosan dagegen zwischen 0,03 und 0,2 (LINDSTRÖM et al. 2004). In den dort ebenfalls untersuchten Membransammlern (SPMD) wurde Triclosan nur in Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze gefunden, wobei das Methyl-Triclosan/Triclosan-Verhältnis bei > 8 bis > 33 lag.

In Brassenmuskulatur der folgenden PNF wurde Triclosan relativ häufig bzw. im Untersuchungszeitraum durchgängig nachgewiesen: Saar/Güdingen, Saar/Rehlingen, Rhein/Weil, Saale. Im Vergleich zu anderen Untersuchungen lagen die Triclosan-Gehalte in einem ähnlichen Bereich. Während hier auf Frischgewicht bezogen Triclosan-Gehalte zwischen 0,2 und 3,4 ng/g in den Brassen nachgewiesen wurden (ohne Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze), fanden REMBERGER et al. (2002) in Fischen aus schwedischen Binnengewässern Gehalte im Bereich von 0,8 – 13 ng/g (Tabelle 5).

Die niedrigen Gehalte an Triclosan bestätigen die Befunde, dass Triclosan in Gewässern nur eine kurze Halbwertszeit besitzt (siehe Kapitel 6 und 9.1 sowie die Abschätzung der erwarteten Gewebekonzentrationen in Kapitel 13). Zum Teil beruhen die im Vergleich zu Methyl-Triclosan niedrigeren Gewebekonzentrationen an Triclosan aber auch auf der geringeren Lipophilie, also der geringeren Tendenz zur Anreicherung in Organismen.

Von den in der Brassenmuskulatur nachgewiesenen Triclosan-Gehalten kann auf die durchschnittlichen Gehalte im Wasser, denen die Brassen ausgesetzt waren, extrapoliert werden (unter Anwen-

derung der Biokonzentrationsfaktoren, siehe Kapitel 7). Bei Verwendung der auf den Lipidgehalt bezogenen Biokonzentrationsfaktoren (BCF) vom Zebraquariabläßling (*Danio rerio*, Ganztier: 148.200 L/kg, Mittelwert der bei pH 7 und pH 8 bestimmten BCF; SCHETTGEN 2000) errechnen sich aus den Brassenmuskulaturgehalten Wasserkonzentrationen von maximal 0,2 – 0,5 ng/L (Basis: Koblenz und Saale 2003, Zehren und Güdingen 2002). Die so abgeschätzten maximalen Triclosan-Gehalte im Wasser liegen nur bei ca. 1/100 der Konzentrationen, die in ökotoxikologischen Untersuchungen zu Effekten geführt haben (abgeschätzte Konzentration, bei der bei Organismen keine Wirkung einer Substanz mehr zu erwarten: PNEC aquatische Organismen: 0,05 µg/L = 50 ng/L mit Algen als empfindlichster Spezies; siehe Kapitel 11). Alternativ kann die Abschätzung auch auf Basis der Frischgewicht-bezogenen BCF erfolgen. Legt man einen auf Frischgewicht bezogenen mittleren BCF-Wert von 1.500 L/kg, der von ORVOS et al. (2002) bestimmt wurde, zugrunde, so erhält man maximale Gehalte, die etwa bei 1/50 der PNEC liegen (1 – 2 ng/L Triclosan). Die so abgeschätzten Konzentrationen für die Flüsse, aus denen die untersuchten Brassen stammen, liegen insgesamt niedriger als die Messungen in anderen Gewässern erwarten ließen (Kapitel 9.1 und 13). Die Ursache hierfür könnten generell niedrigere Triclosan-Gehalte in den Flüssen sein, aber auch eine weitere Metabolisierung beziehungsweise Transformation von Triclosan im Organismus, unter Umständen auch zu Methyl-Triclosan.

Auch für Methyl-Triclosan ist eine Abschätzung der durchschnittlichen Wasserkonzentrationen möglich. Basis der Umrechnung ist der von BALMER et al. (2004) aus Freilandmessungen in schweizer Seen abgeschätzte BCF von 180.000 L/kg (Gesamtfisch). Die so abgeschätzten maximalen Gewässerkonzentrationen liegen bei 1 – 4 ng/L Methyl-Triclosan (maximale Gewebekonzentrationen: Koblenz 2003, Saale 2003, Zehren 2002, Güdingen 2002). In Untersuchungen von LINDSTRÖM et al. (2002) in schweizer Flüssen und Seen wurden mit Maximalgehalten von 0,5 – 2 ng/L Methyl-Triclosan Konzentrationen in einer ähnlichen Größenordnung gefunden. Die hier abgeschätzten Gehalte liegen deutlich unterhalb des Bereichs, in dem nach QSAR-Abschätzungen Wirkungen durch Methyl-Triclosan zu erwarten sind (siehe Kapitel 11; PNEC auf Basis der QSAR-Abschätzungen: 15 ng/L).

Bei allen hier diskutierten Abschätzungen der Wasserkonzentrationen mittels BCF-Werten besteht eine Unsicherheit darin, dass die Werte für andere Konzentrationsbereiche, für andere Spezies, unterschiedliche Fettgehalte und teilweise nicht für einzelne Gewebe, sondern für den Gesamtfisch, bestimmt wurden. Eine Anwendung auf die Brassenmuskulatur liefert daher nur erste Hinweise auf die möglichen Expositionskonzentrationen in den Flüssen, aus denen die untersuchten Fische stammen.

Da es sich bei Triclosan um anthropogene Emissionen handelt und das daraus entstehende Methyl-Triclosan als relativ persistent anzusehen ist, sollten Maßnahmen zur Begrenzung des Eintrags von Triclosan getroffen werden. Am einfachsten würde die Reduktion über eine Begrenzung des Eintrags von Triclosan in Kläranlagen gelingen (z.B. über Anwendungsbeschränkungen von Triclosan in Haushalts- und Körperpflegeprodukten). Alternativ könnte aber auch eine Optimierung der Reinigungsleistung der Kläranlagen zu einer Verringerung des Eintrags führen (wobei dies aber – soweit nicht der Abbau optimiert wird – zu einer Verlagerung der Belastung über die Klärschlämme in den Boden führen könnte).

Da Triclosan und Methyl-Triclosan über die Flüsse auch in Nord- und Ostsee eingetragen werden (sowie über Kläranlageneinleitungen auch direkt), ist zumindest für das relativ persistente Methyl-Triclosan zu prüfen, ob marine Biota-Proben damit belastet sind. Hierzu kann folgende Abschätzung vorgenommen werden: bei synthetischen Moschusduftstoffen (HCHB und AHTN, ebenfalls aus Haushalten über Kläranlagen eingetragene, mäßig persistente Stoffe) lagen die Gehalte in den marinen Proben im Vergleich zu den limnischen um Faktoren von 30 - 100 niedriger (Aalmuttermuskulatur, Jadebusen 2000 im Verhältnis zu Brassenmuskulatur, Blankenese 1999 bzw. Bimmen 1999; WENZEL et al. 2003). Ähnliche Faktoren findet man auch für andere Stoffe (Hexachlorbenzol, PCBs, β -HCH, DDT-Metaboliten; Datenbasis: IS UPB). Wendet man in erster Näherung Faktoren von 10 – 100 auch auf die Belastung mariner Proben mit Methyl-Triclosan im

Vergleich zu limnischen Biota an (in Blankenese max. 4,8 ng/g Frischgewicht in 2003, in Bimmen 21 ng/g in 2003), so kommt man zu Gehalten, die im Bereich der Bestimmungsgrenze von Methyl-Triclosan im Fischmuskel liegen (< 0,25 – 2 ng/g Frischgewicht; umgerechnet auf Lipid mit einem durchschnittlichen Fettgehalt der Aalmuttermuskulatur von 2 %: < 12 – 95 ng/g Lipid). Eine generelle Ausweitung des retrospektiven Monitorings auf Methyl-Triclosan in marinen Proben erscheint deshalb im Moment nicht sinnvoll. Allerdings sollten einige aktuelle Jahrgänge Aalmuttermuskulatur stichprobenartig untersucht werden, um diese Abschätzung zu überprüfen. Überprüft werden sollte auch, ob Muscheln im Vergleich zu Fischmuskulatur höhere Anreicherungen zeigen (Dreikant- bzw. Miesmuschel).

16. Literatur

- AGÜERA, A., A. R. FERNANDEZ-ALBA, L. PIEDRA, M. MEZCUA, M. J. GOMEZ (2003):
Evaluation of triclosan and biphenylol in marine sediments and urban wastewaters by pressurized liquid extraction and solid phase extraction followed by gas chromatography mass spectrometry and liquid chromatography mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 480(2), 193-205.
- ALAAE M., I. D'SA, E. BENNETT, LETCHER R. (2003).
Levels of Triclosan and Methyltriclosan in the Plasma of Fish from the Detroit River. *Organohalogen Comp.* 60-65, Dioxin 2003 Boston, MA (USA).
- ARNOLD, W.A., K. MCNEILL, J.L. PACKER, D.E. LATCH, A.L. BOREEN (2001):
Photochemical fate of pharmaceutical compounds discharged and detected in natural waters. *Water Resources Research Center, Annual Technical Report FY 2001, USGS-WRRI 104G National Grants Competition.* Abrufbar unter <http://wrc.coafes.umn.edu/pubs/tech147/Arnold02a.pdf>.
- ADOLFFSSON-ERICI, M., M. PETERSSON, J. PARKKONEN, J. STURVE (2002):
Triclosan, a commonly used bactericide found in human milk and in the aquatic environment in Sweden. *Chemosphere* 46(9-10), 1485-1489.
- BALMER, M. E., T. POIGER, C. DROZ, K. ROMANIN, P.-A. BERGQVIST, M. D. MÜLLER, H.-R. BUSER (2004):
Occurrence of Methyl Triclosan, a Transformation Product of the Bactericide Triclosan, in Fish from Various Lakes in Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 38(2), 390-395.
- BESTER, K. (2003):
Triclosan in a sewage treatment process - balances and monitoring data. *Water Res* 37(16), 3891-3896.
- BÖHMER, W., H.-J. BRUCKERT, H. RÜDEL, A. WENZEL (1999):
Verfolgung von Umweltbelastungen durch Alkylphenole, Bisphenol A und organischen Zinnverbindungen in repräsentativen Umweltproben, Abschlussbericht des Fraunhofer IUCT zum F+E-Vorhaben 297 63 155 des Umweltbundesamtes, Band II: Alkylphenole, Bisphenol A.
- BOYD, G. R., H. REEMTSMA, D. A. GRIMM, S. MITRA (2003):
Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *Sci. Total Environ.* 311(1-3), 135-149.
- CIBA SAFETY DATA SHEET (1999):
IRGASAN DP 300 (Triclosan), Product-Ident-No. 030249.0, Date: 29.07.1999.
- CLEMENTS, R.G. (1996):
Estimating Toxicity of Industrial Chemicals to Aquatic Organisms Using Structure-Activity Relationships. Report of Environmental Effects Branch, Health and Environmental Review Division, Office of Pollution Prevention and Toxics, U.S. Environmental Protection Agency. Washington, DC 1996. Abrufbar unter <http://www.epa.gov/oppt/newchems/sarman.pdf>.
- COLE, E. C., R. M. ADDISON, J. R. RUBINO, K. E. LEESE, P. D. DULANEY, M. S. NEWELL, J. WILKINS, D. J. GABER, T. WINEINGER, D. A. CRIGER (2003):
Investigation of antibiotic and antibacterial agent cross-resistance in target bacteria from homes of antibacterial product users and nonusers. *J. Appl. Microbiol.* 95(4), 664-676.
- Erickson, B. E. (2002):
Methyl triclosan found in Swiss lakes. *Environ. Sci. Technol.* 36(11), 228A-230A.
- EUROPÄISCHE KOMMISSION (2003):
Technical Guidance Document on Risk Assessment in Support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances and Directive 98/8/EC of the European Parliament and the Council

- Concerning the placing of biocidal products on the market. Part II. 2nd Edition, European Chemicals Bureau, Ispra 2003.
- FEDERLE, T. W., S. K. KAISER, B. A. NUCK (2002):
Fate and effects of triclosan in activated sludge. *Environ. Toxicol. Chem* 21(7), 1330-1337.
- FEDERLE, T. W., E. L. SCHWAB (2003):
Triclosan biodegradation in wastewater treatment plant effluent diluted in various river waters. Abstracts of the General Meeting of the American Society for Microbiology 103: Q-017.
- FORAN, C. M., E. R. BENNETT, W. H. BENSON (2000):
Developmental evaluation of a potential non-steroidal estrogen: triclosan. *Mar. Environ. Res.* 50, 153-156.
- FRAKER S. L., SMITH G. R. (2004):
Direct and interactive effects of ecologically relevant concentrations of organic wastewater contaminants on *Rana pipiens* tadpoles. *Environ. Toxicol.* 19(3), 250-256.
- FRIEDRICH, H., H.-J. FRAGEMANN, H.-D. STOCK, D. BARKOWSKI, F. RAECKE (2004):
Untersuchungsergebnisse zur Klärschlammbelastung mit organischen Schadstoffen. Unterlagen zum Vortrag von Th. Delschen (Landesumweltamt NRW) auf dem Seminar „Verwertung von Abfällen in und auf Böden“, BEW GmbH, Bildungszentrum Duisburg, 23.-24.06.2004.
- HANIOKA, N., H. JINNO, T. NISHIMURA, M. ANDO (1997):
Effect of 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenyl ether on cytochrome P450 enzymes in the rat liver. *Chemosphere* 34(4), 719-730.
- HEATH, R. J., S. W. WHITE, C. O. ROCK (2001):
Lipid biosynthesis as a target for antibacterial agents. *Prog. Lipid Res.* 40(6), 467-497.
- HEIM, S., J. SCHWARZBAUER, A. KRONIMUS, R. LITKE, A. HEMBROCK-HEGER (2004):
Organic pollutants in riparian wetlands of the Lippe river (Germany). *Environ. Chem. Lett.* 1(3), 169 – 173.
- HIEBL, J. (2000):
Rückstände von Triclosan-methyl in Binnenfischen. *Lebensmittelchemie* 54, 50.
- HOVANDER, L., T. MALMBERG, M. ATHANASIADOU, L. ATHANASSIADIS, S. RAHM, A. BERGMAN, E. K. WEHLER (2002):
Identification of hydroxylated PCB metabolites and other phenolic halogenated pollutants in human blood plasma. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 42(1), 105-117.
- ISHIBASHI, H., N. MATSUMURA, M. HIRANO, M. MATSUOKA, H. SHIRATSUCHI, Y. ISHIBASHI, Y. TAKAO, K. ARIZONO (2004):
Effects of triclosan on the early life stages and reproduction of medaka *Oryzias latipes* and induction of hepatic vitellogenin. *Aquat. Toxicol.* 67(2), 167-179.
- KANDA, R., P. GRIFFIN, H. A. JAMES, J. FOTHERGILL (2003):
Pharmaceutical and personal care products in sewage treatment works. *J. Environ. Monit.* 5(5), 823-830.
- KÖNEMAN, H. (1981):
Quantitative Structure-Activity Relationships in Fish Toxicity Studies. *Toxicol.* 19, 209-221.
- KOLPIN, D. W., E. T. FURLONG, M. T. MEYER, E. M. THURMAN, S. D. ZAUGG, L. B. BARBER, H. T. BUXTON (2002):
Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* 37(5), 1054 – 1054.
- KosmetikV (2002):
Verordnung über kosmetische Mittel - Kosmetik-Verordnung. In der Fassung der Bekanntmachung vom 7. Oktober 1997 (BGBl. I S. 2410) BGBl. III/FNA 2125-11, zuletzt geändert durch Artikel 11 §11 Lebensmittelsicherheit-Neuordnungs-Gesetz vom 6.8.2002. *Bundesgesetzblatt I*, 3082.
- KUCH, B., C. SCHNEIDER, J. W. METZGER (2003):
Monitoring der Desinfektionsmittel Triclosan, Triclorcarban und Hexachlorophen in Fließgewässern, Sedimenten, Klärschlämmen, Zu- und Abläufen von Kläranlagen. Zwischenbericht. BWPLUS Baden-Württemberg: Programm Lebensgrundlage Umwelt und Sicherung. Förderkennzeichen BWB 21009. abrufbar unter <http://bwplus.fzk.de/berichte/ZBer/2003/ZBerbwb21009.pdf>.
- LANDESWASSERBAUAMT BREGENZ (1998):
Hydrologische Charakteristik - August 1998. Abrufbar unter <http://www.vorarlberg.at/pdf/wetter-08-1998.pdf>.
- LATCH D.E., J. L. PACKER, W. A. ARNOLD, K. MCNEILL (2003):
Short communication: Photochemical conversion of triclosan to 2,8-dichlorodibenzo-p-dioxin in aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 158(1), 63-66.

- LINDSTRÖM, A., I. J. BUERGE, T. POIGER, P.-A. BERGQVIST, M. D. MÜLLER, H.-R. BUSER (2002):
Occurrence and environmental behavior of the bactericide triclosan and its methyl derivative in surface waters and in wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 36(11), 2322-2329.
- MCAVOY, D. C., B. SCHATOWITZ, M. JACOB, A. HAUK, W. S. ECKHOFF (2002):
Measurement of triclosan in wastewater treatment systems. *Environ Toxicol Chem* 21(7), 1323-1329.
- MCBAIN, A. J., R. G. BARTOLO, C. E. CATRENICH, D. CHARBONNEAU, R. G. LEDDER, B. B. PRICE, P. GILBERT (2003):
Exposure of sink drain microcosms to triclosan: Population dynamics and antimicrobial susceptibility. *Applied & Environ. Microbiol.* 69(9), 5433-5442.
- MIYAZAKI, T., T. YAMAGISHI; M. MATSUMOTO (1984):
Residues of 4-chloro-1-(2,4-dichlorophenoxy)-2-methoxybenzene (triclosan methyl) in aquatic biota. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 32(2), 227-232.
- MORRALL, D., D. MCAVOY, B. SCHATOWITZ, J. INAUEN, M. JACOB, A. HAUK, W. ECKHOFF (2004):
A field study of triclosan loss rates in river water (Cibolo Creek, TX). *Chemosphere* 54(5), 653-660.
- MOSS, T., D. HOWES, F. M. WILLIAMS (2000):
Percutaneous penetration and dermal metabolism of triclosan (2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenyl ether). *Food Chem. Toxicol.* 38(4), 361-370.
- NENDZA, M., C. RUSSOM (1991):
QSAR Modelling of the ERL-D Fathead Minnow Acute Toxicity Database. *Xenobiotica* 21, 147-170.
- OECD-RICHTLINIE 305 (1996):
Technical Guideline 305, Bioconcentration: Flow-Through Fish Test, 14 Juni 1996.
- ÖKOTEST (1999):
Sonderheft 27: Kosmetik Teil 2. Öko-Test Verlag GmbH, Frankfurt. Auszugsweise abrufbar unter <http://www.oekotest.de/cgi/ot/otgp.cgi?doc=9574>.
- ÖKOTEST (2001):
Abrufbar unter http://www.ziis.de/Oeko_Test/Oeko_Test_05_2001.htm.
- OFFHAUS K., H. KLINGL, K. SCHERB, B. WACHS (1978):
Untersuchungen zum Abbau eines Bakteriostatikums in Kläranlagen. *Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fisch- und Flussbiologie* 30, 29-71.
- ORVOS, D. R., D. J. VERSTEEG, J. INAUEN, M. CAPDEVIELLE, A. ROTHENSTEIN, V. CUNNINGHAM (2002):
Aquatic toxicity of triclosan. *Environ. Toxicol. Chem.* 21(7), 1338-1349.
- RASTOGI, S. C., T. KRONGAARD, G. HELLERUP JENSEN (2003):
Antibacterial compounds in clothing articles. Survey no. 24. Erstellt für die Dänische Umweltschutzbehörde vom Staatlichen Umweltforschungsinstitut Roskilde. Abrufbar unter <http://www.mst.dk/chemi/01081901.htm>.
- REISS, R., N. MACKAY, C. HABIG, J. GRIFFIN (2002):
An ecological risk assessment for triclosan in lotic systems following discharge from wastewater treatment plants in the United States. *Environ. Toxicol. Chem.* 21(11), 2483-2492.
- REMBERGER, M., J. STERNBECK, K. STRÖMBERG (2002):
Screening av triclosan och vissa bromerade fenoliske ämnen i Sverige (Screening of triclosan and some brominated phenolic substances in Sweden). IVL Svenska Miljöinstitutet AB.
- SABALIUNAS, D., S. F. WEBB, A. HAUK, M. JACOB, W. S. ECKHOFF (2003).
Environmental fate of Triclosan in the River Aire Basin, UK. *Water Res* 37(13), 3145-3154.
- SAMSOE-PETERSEN, L., M. WINTHER-NIELSEN, T. MADSEN (2003):
Fate and effects of triclosan. Environmental Project No. 861. Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen. Abrufbar unter <http://www.mst.dk/udgiv/publications/2003/87-7972-984-3/pdf/87-7972-985-1.pdf>.
- SCHETTGEN, C. (2000):
Bioakkumulation von Triclosan bei verschiedenen pH-Werten des Wassers und der Pyrethroide Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin und Permethrin. Dissertation, Universität Oldenburg 2000. Abrufbar unter <http://docserver.bis.uni-oldenburg.de/publikationen/dissertation/2000/schbio00/schbio00.html>.
- SCHNEIDER, C., B. KUCH, C. HOHLSTEIN, S. GAISER, J. W. METZGER (2004):
Fate of synthetic organic substances (SOS) in wastewater treatment process. Part II: Ibuprofen and Triclosan. Poster. SETAC Europe 14th Annual Meeting, Prag, 18.-22.04.2004.

- SCHRÖDER, A., M. MATTHIES (2002):
Ammonium in Fließgewässern des Saale-Einzugsgebietes - Vergleich von Messwerten und Modellrechnungen in GREAT-ER. UWSF – Z Umweltchem Ökotox 14(1), 37 – 44.
- SFT - STATENS FORUNSNINGSTILSYN (NORWEGISCHE SCHADSTOFFKONTROLLBEHÖRDE) (2002a):
Classification Proposal for Triclosan. Abrufbar unter http://www.sft.no/nyheter/dokumenter/Classification_proposal_triclosan.pdf
- SFT - STATENS FORUNSNINGSTILSYN (NORWEGISCHE SCHADSTOFFKONTROLLBEHÖRDE) (2002b):
Environmental effects of triclosan. Abrufbar unter http://ecb.jrc.it/classlab/1802-III_N_triclosan-ENV.doc.
- SINGER, H., S. MÜLLER, C. TIXIER, L. PILLONEL (2002):
Triclosan: Occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment: Field measurements in wastewater treatment plants, surface waters, and lake sediments. Environ. Sci. Technol. 36(23), 4998-5004.
- SSC - SCIENTIFIC STEERING COMMITTEE (2002):
Opinion on Triclosan resistance. European Commission, Health & Consumer Protection Directorate-General. Abrufbar unter http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/ssc/out269_en.pdf.
- TERNES, T., T. KNACKER, J. OEHLMANN (2003):
Körperpflegemittel in der aquatischen Umwelt. Eine bisher vernachlässigte Stoffgruppe. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 15(3), 169-180.
- TERNES, T., M. STUMPF, B. SCHUPPERT, K. HABERER (1998):
Simultane Bestimmung von Antiseptika und sauren Pharmaka in Abwasser und Fließgewässern. Vom Wasser 90, 295-309.
- TIXIER, C., H. P. SINGER, S. CANONICA, S. R. MÜLLER (2002):
Phototransformation of triclosan in surface waters: A relevant elimination process for this widely used biocide - Laboratory studies, field measurements, and modelling. Environ. Sci. Technol. 36, 3482-3489.
- VAN LEEUWEN, C.J., D.M.M. ADEMA, J. HERMENS (1990):
Quantitative Structure-Activity Relationship for Fish Early Life Stage Toxicity. Aquat. Toxicol. 13, 321-334.
- VAN WEZEL, A. P., T. JAHER (2002):
Comparison of two screening level risk assessment approaches for six disinfectants and pharmaceuticals. Chemosphere 47, 1113-1128.
- VERHAAR, H.J.M, W. MULDER, J.L.M. HERMENS (1995):
QSARs for ecotoxicity. In: Overview of Structure-Activity Relationships for Environmental Endpoints. HERMENS, J.L.M. (Ed). Report of the EU-DG-XII Project „QSAR for Predicting Fate and Effects of Chemicals in the Environment“, 1995. Contract no. EV5V-CT92-0211.
- WENZEL, A., J. MÜLLER, W. BÖHMER (2003):
Verfolgung von Umweltbelastungen durch Moschusverbindungen in repräsentativen Umweltproben, Abschlussbericht des Fraunhofer IME für das Umweltbundesamt, Februar 2003.
- WILSON, B. A., V. H. SMITH, F. DENOYELLES; C. K. LARIVE (2003):
Effects of three pharmaceutical and personal care products on natural freshwater algal assemblages. Environ. Sci. Technol. 37(9), 1713-1719.
- WIND, T. (2004):
Prognosis of environmental concentrations by geo-referenced and generic models: a comparison of GREAT-ER and EUSES exposure simulations for some consumer-product ingredients in the Itter. Chemosphere 54(8), 1135-1143.
- WIND T, U. WERNER, M. JACOB, A. HAUK (2004):
Environmental concentrations of boron, LAS, EDTA, NTA and Triclosan simulated with GREAT-ER in the river Itter. Chemosphere 54(8), 1135-44.
- ZHANG, H. C., C. H. HUANG (2003):
Oxidative transformation of triclosan and chlorophene by manganese oxides. Environ. Sci. Technol. 37(11), 2421-2430.

17. Anhang: Analysendaten (Frischgewicht- und Lipidbezogen)

Tabelle A: *Analyt-Gehalte von Methyl-Triclosan, Triclosan und Chlorophene bezogen auf das Frischgewicht (ng/g FG) sowie bezogen auf den Fettgehalt (ng/g Lipid). Außerdem ist der Fettgehalt angegeben (in %, aus IS UPB). # n =4 bzw. § n = 3 (jeweils ± Standardabweichung).*

Probenahme- Fläche	Jahr	Triclosan		Methyl-Triclosan		Chlorophene		Fettgehalt [%]
		[ng/g FG]	[ng/g Lipid]	[ng/g FG]	[ng/g Lipid]	[ng/g FG]	[ng/g Lipid]	
Saar, Güdingen	1994#	0,71 ± 0,03	14,4 ± 0,7	10,7 ± 1,0	217 ± 20	2,9 ± 0,2	58,7 ± 3,3	4,9
	1995	0,44	8,8	8,0	160	0,80	16,0	5,0
	1996	0,69	14,4	11,4	238	3,3	68,5	4,8
	1997	0,56	10,5	12,5	236	2,0	37,0	5,3
	1998§	0,83 ± 0,12	16,7 ± 2,4	15,4 ± 1,1	308 ± 22	1,4 ± 0,1	27,4 ± 1,8	5,0
	1999	0,87	21,1	14,4	350	0,61	14,7	4,1
	2000	0,89	18,0	18,2	368	0,67	13,6	5,0
	2001	0,58	16,6	14,0	402	0,31	8,8	3,5
	2002#	0,70 ± 0,04	13,1 ± 0,8	26,1 ± 0,8	489 ± 15	0,52 ± 0,01	9,7 ± 0,2	5,3
2003	0,36	8,7	16,6	400	< 0,25	< 6,0	4,2	
Saar, Rehlingen	1994	< 0,2	< 9,1	4,0	185	1,3	58,5	2,2
	1995	0,42	21,9	3,8	202	2,0	106	1,9
	1996	0,32	12,7	6,8	273	0,82	33,2	2,5
	1997	< 0,2	< 6,1	5,9	179	1,1	33,4	3,3
	1998	3,4	69,4	14,6	298	2,1	43,8	4,9
	1999	1,1	33,8	12,6	373	1,8	53,2	3,4
	2000	0,62	13,6	16,0	351	0,85	18,5	4,6
	2001	1,7	35,5	19,5	398	1,8	36,3	4,9
	2002	0,29	5,8	15,9	316	0,80	15,8	5,0
2003	< 0,2	< 4,3	22,7	489	0,41	8,9	4,7	
Rhein, Weil	1996	0,37	6,5	4,3	76,2	0,84	14,9	5,6
	1998	0,66	8,3	14,9	186	0,43	5,3	8,0
	2000	0,24	3,4	6,0	84,2	< 0,25	< 3,5	7,2
	2001	0,29	4,4	6,3	96,8	< 0,25	< 3,8	6,5
	2002	0,39	5,7	7,1	104	< 0,25	< 3,7	6,8
	2003	0,49	7,6	7,5	116	< 0,25	< 3,8	6,5
Rhein, Iffezheim	1996	0,21	5,9	3,6	102	0,35	9,9	3,5
	1998	0,34	7,9	11,2	261	< 0,25	< 5,8	4,3
	2000	< 0,2	< 3,9	7,0	138	< 0,25	< 4,9	5,1
	2001	< 0,2	< 3,7	7,6	139	< 0,25	< 4,6	5,4
	2002	0,27	4,8	10,6	187	< 0,25	< 4,4	5,7
	2003	0,42	8,0	12,2	235	< 0,25	< 4,8	5,2
Rhein, Koblenz	1996	< 0,2	< 7,4	3,6	135	< 0,25	< 9,3	2,7
	1998	< 0,2	< 13	3,1	191	< 0,25	< 16	1,6
	2000	< 0,2	< 12	4,1	242	< 0,25	< 15	1,7
	2001	< 0,2	< 6,1	7,4	222	< 0,25	< 7,6	3,3
	2002	< 0,2	< 5,4	8,5	233	< 0,25	< 6,8	3,7
	2003	< 0,2	< 8,7	8,0	349	0,26	11,3	2,3
Rhein, Bimmen	1996	< 0,2	< 17	1,0	87,3	< 0,25	< 21	1,2
	1998	< 0,2	< 9,1	3,4	154	< 0,25	< 11	2,2
	2000	< 0,2	< 7,1	5,4	192	< 0,25	< 8,9	2,8
	2001	< 0,2	< 7,1	4,5	161	< 0,25	< 8,9	2,8
	2002	< 0,2	< 6,5	7,6	247	< 0,25	< 8,1	3,1
	2003	< 0,2	< 3,0	21,1	319	< 0,25	< 3,8	6,6

Probenahme- Fläche	Jahr	Triclosan		Methyl-Triclosan		Chlorophene		Fettgehalt [%]
		[ng/g FG]	[ng/g Lipid]	[ng/g FG]	[ng/g Lipid]	[ng/g FG]	[ng/g Lipid]	
Elbe, Prossen	1996	< 0,2	< 17	1,1	90,8	0,38	31,5	1,2
	1998	< 0,2	< 9,5	2,3	110	0,89	42,3	2,1
	2000	< 0,2	< 8,0	2,2	89,8	0,25	10,1	2,5
	2001	< 0,2	< 8,0	3,5	143	< 0,25	< 10	2,5
	2002	< 0,2	< 8,7	4,2	184	< 0,25	< 11	2,3
	2003	< 0,2	< 7,4	2,9	108	< 0,25	< 9,3	2,7
Elbe, Zehren	1996	< 0,2	< 20	1,1	108	0,33	33,2	1,0
	2001	< 0,2	< 8,7	3,8	167	< 0,25	< 11	2,3
	2002	< 0,2	< 14	3,4	244	< 0,25	< 18	1,4
	2003	< 0,2	< 12	4,0	229	< 0,25	< 15	1,7
Elbe, Barby	1996	< 0,2	< 8,3	3,4	141	0,93	38,9	2,4
	1998	< 0,2	< 11	3,4	191	< 0,25	< 14	1,8
	2000	< 0,2	< 9,1	2,9	131	< 0,25	< 11	2,2
	2001	< 0,2	< 8,7	4,8	207	< 0,25	< 11	2,3
	2002	< 0,2	< 17	2,5	206	0,26	21,5	1,2
	2003	< 0,2	< 6,9	5,7	197	< 0,25	< 8,6	2,9
Elbe, Cumlosen	1996	< 0,2	< 9,5	2,7	127	< 0,25	< 12	2,1
	2001	< 0,2	< 4,3	4,7	101	< 0,25	< 5,4	4,6
	2002	< 0,2	< 5,4	3,6	98,9	< 0,25	< 6,8	3,7
	2003	< 0,2	< 11	2,3	132	< 0,25	< 14	1,8
Elbe, Blankenese	1996	< 0,2	< 7,4	1,8	66,7	< 0,25	< 9,3	2,7
	1998	< 0,2	< 4,9	3,3	80,0	< 0,25	< 6,1	4,1
	2000	< 0,2	< 6,1	2,1	63,9	< 0,25	< 7,6	3,3
	2001	< 0,2	< 4,8	3,8	91,1	< 0,25	< 6,0	4,2
	2002	< 0,2	< 3,9	3,9	76,0	< 0,25	< 4,9	5,1
	2003	< 0,2	< 4,3	4,8	102	< 0,25	< 5,3	4,7
Saale, Wettin	1995	0,67	35,4	1,9	98,7	2,6	135	1,9
	1996	< 0,2	< 8,3	1,7	69,9	1,2	51,6	2,4
	1998	0,20	2,9	17,1	245	1,1	16,2	7,0
	2000	0,22	4,6	13,6	286	0,40	8,4	4,8
	2001	0,62	10,2	25,8	424	0,80	13,1	6,1
	2002#	0,58 ± 0,15	11,5 ± 3,0	32,6 ± 3,3	651 ± 66	0,94 ± 0,03	18,7 ± 0,6	5,0
	2003	0,21	8,0	16,8	653	< 0,25	< 9,6	2,6
Mulde, Dessau	1995	0,38	21,1	2,2	125	1,0	58,1	1,8
	1998	< 0,2	< 15	1,6	122	0,28	21,5	1,3
	2000	< 0,2	< 14	1,9	142	< 0,25	< 18	1,4
	2001	< 0,2	< 11	3,3	184	< 0,25	< 14	1,8
	2002	< 0,2	< 14	2,9	200	< 0,25	< 18	1,4
	2003	< 0,2	< 8,3	4,5	185	< 0,25	< 10	2,4
Belauer See, Bornhöved	1997	< 0,2	< 50	< 0,25	< 63	< 0,25	< 63	0,4
	2001	< 0,2	< 25	< 0,25	< 31	< 0,25	< 31	0,8
	2003	< 0,2	< 20	< 0,25	< 25	< 0,25	< 25	1,0
Donau, Ulm	2002	< 0,2	< 9,5	2,5	118	< 0,25	< 12	2,1
	2003	< 0,2	< 4,9	4,5	110	< 0,25	< 6,1	4,1
Donau, Kelheim	2002	< 0,2	< 7,7	2,5	94,8	< 0,25	< 9,6	2,6
	2003	< 0,2	< 5,4	4,5	121	< 0,25	< 6,8	3,7
Donau, Jochenstein	2002	< 0,2	< 3,8	5,1	96,4	< 0,25	< 4,7	5,3
	2003	< 0,2	< 6,5	3,4	110	< 0,25	< 8,1	3,1