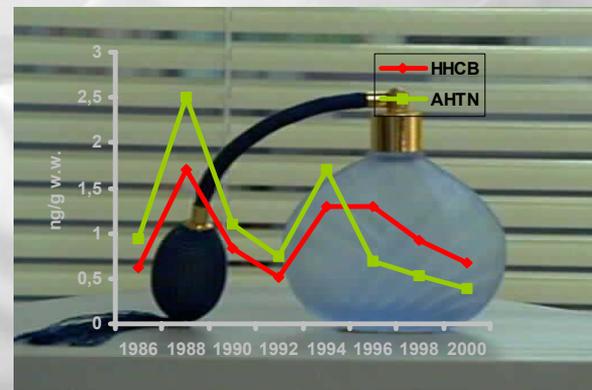


Verfolgung von Umweltbelastungen durch Moschusverbindungen in re- präsentativen Umweltproben - Teil II

Fraunhofer IME
im Auftrag des
Umweltbundesamtes

Februar 2005



Fraunhofer
Institut
Molekularbiologie und
Angewandte Oekologie

Umwelt
Bundes
Amt 
Für Mensch und Umwelt

Abschlussbericht

Verfolgung von Umweltbelastungen durch Moschusverbindungen in repräsentativen Umweltproben

Methodische Entwicklung und aktuelles sowie retrospektives Monitoring

Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und
Angewandte Oekologie
57392 Schmallenberg

Institutsleitung

Prof. Dr. Rainer Fischer

**Stellvertretung und Bereichsleitung An-
gewandte Oekologie**

Prof. Dr. Andreas Schäffer

Projektleitung

Dr. Andrea Wenzel
Walter Böhmer

Auftraggeber

Umweltbundesamt
Fachgebiet IV 2.2

15. Februar 2005

Verfolgung von Umweltbelastungen durch Moschusverbindungen in repräsentativen Umweltproben

Methodische Entwicklung und aktuelles sowie retrospektives Monitoring

Der Bericht besteht aus 2 Teilen:

Teil I: Analytische Bestimmung von Nitro- und polycyclischen Moschusverbindungen in Umweltproben

Prüfauftrag-Code: K-UBA-005/7-61 und K-UBA-013/7-61 (gilt nur für Teil I)

Walter Böhmer, Thorsten Bernhardt

Teil II: Bewertung der Analysen von Nitro- und polycyclischen Moschusverbindungen in Umweltproben

Dr. Andrea Wenzel, Dr. Peter Lepper

Abschlussbericht

Verfolgung von Umweltbelastungen durch Moschusverbindungen in repräsentativen Umweltproben

Methodische Entwicklung und aktuelles sowie retrospektives Monitoring

Teil II: Bewertung der Analysen von Nitro- und polycyclischen Moschusverbindungen in Umweltproben

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. Andrea Wenzel

Dr. Peter Lepper

Auftraggeber

Umweltbundesamt

Fachgebiet IV 2.2

15. Februar 2005

Verfolgung von Umweltbelastungen durch Moschusverbindungen in repräsentativen Umweltproben

Teil II: Bewertung der Analysen von Moschusverbindungen

Inhaltsverzeichnis

	Seite	
1	Abkürzungen	4
2	Zusammenfassung/Summary	5
3	Einleitung	9
4	Eintrag, Verbleib und Wirkung von Moschusverbindungen	10
4.1	Produktion, Anwendung und Verbrauch von Moschusverbindungen	10
4.1.1	Produktion	10
4.1.2	Anwendung und Verbrauch	11
4.1.2.1	Nitro-Moschusverbindungen	11
4.1.2.2	Polycyclische Moschusverbindungen	12
4.2	Verbleib und Wirkung von Moschusverbindungen in der Umwelt	12
4.2.1	Vorkommen in limnischen und marinen Gewässern und Sedimenten	13
4.2.1.1	Gewässer	13
4.2.1.2	Schwebstoffe und schwebstoffbürtige Sedimente	21
4.2.2	Abbau in limnischen und marinen Gewässern und Sedimenten	30
4.2.2.1	Abiotischer Abbau	30
4.2.2.2	Biotischer Abbau	30
4.2.3	Bioverfügbarkeit, Bioakkumulation und Gehalte in Organismen	32
4.2.3.1	Bioverfügbarkeit, Bioakkumulation	32
4.2.3.2	Gehalte in aquatischen Organismen	38
4.2.4	Toxische Wirkung auf aquatische Organismen	58
5	Ergebnisse und Diskussion	63
5.1	Marine Ökosysteme	63
5.1.1	Blasentang (<i>Fucus vesiculosus</i>)	63
5.1.2	Miesmuscheln (<i>Mytilus edulis</i>)	64
5.1.3	Aalmuttermuskulatur (<i>Zoarces viviparus</i>)	66
5.1.4	Silbermöwenei (<i>Larus argentatus</i>)	68
5.2	Limnische Ökosysteme	70
5.2.1	Dreikantmuscheln (<i>Dreissena polymorpha</i>)	70
5.2.2	Brassenmuskulatur (<i>Abramis brama</i>)	71
6	Synoptische Bewertung der Ergebnisse	86
6.1	Muster der Belastung und zeitliche Trends	88
6.2	Bedeutung der Ergebnisse für marine und limnische Ökosysteme	99
6.3	Empfehlungen bezüglich des zukünftigen Monitoring von Moschusverbindungen in biologischen Matrices	104
7	Literatur	105
8	Tabellenverzeichnis	111
9	Abbildungsverzeichnis	112
10	Anhang: Zusammenfassung der Analysenergebnisse	114

1 Abkürzungen

ARGE	Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe
BAF	Bioakkumulationsfaktor
BCF	Biokonzentrationsfaktor (bioconcentration factor)
BOD	Biologischer Sauerstoffverbrauch (biological oxygen demand)
BR	Biosphärenreservat
CAS	Chemical Abstract Service
d	Tag(e)
EC50	Konzentration, bei der 50 % der Versuchsorganismen einen bestimmten Effekt zeigen; Angabe z.B. in mg/l
ELS	Early-Life-Stage Test
FG	Feuchtgewicht/Frischmasse
GA	Gebietsausschnitt
GTP	γ -Glutamyltranspeptidase
h	Stunde(n)
i.p.	intra peritoneal
IC50	in Rezeptorbindungsstudien: Konzentration der Testsubstanz, bei der die Bindung der markierten Standardsubstanz an einen Rezeptor um 50 % gehemmt wird.
LC50	letale Konzentration für 50 % der Versuchsorganismen (z.B. in mg/l)
LD50	letale Dosis für 50 % der Versuchsorganismen (z.B. in mg/kg Körpergewicht)
LOEC	experimentell bestimmte niedrigste Konzentration, bei der eine von der Kontrolle signifikant verschiedene Wirkung einer Substanz beobachtet wurde (lowest observed effect concentration)
LOD	Limit of determination
logKow	Dekadischer Logarithmus des Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (= logPow)
logKoc	Dekadischer Logarithmus des auf organischen Kohlenstoff normierten Partikel-Wasser-Verteilungskoeffizienten
MW	arithmetischer Mittelwert
Med	Median
NOEC	experimentell bestimmte Konzentration, bei der keine Wirkung einer Substanz beobachtet wurde (no observed effect concentration)
NP	Nationalpark
NRW	Nordrhein-Westfalen
P	Perzentil
PA	Probenart
PNEC	abgeschätzte Konzentration, bei der bei Organismen keine Wirkung einer Substanz mehr zu erwarten ist (predicted no effect concentration)
PNF	Probenahmefläche
PNG	Probenahmegebiet
RIFM	Research Institute for Fragrance Materials
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven, NL (National Institute of Public Health and the Environment)
SH	Schleswig-Holstein
TM/TG	Trockenmasse/Trockengewicht
UPB	Umweltprobenbank
wwt	wet weight

2 Zusammenfassung der Ergebnisse der retrospektiven Untersuchung aquatischer Biota der UPB auf synthetische Moschusverbindungen

Polycyclische Moschusverbindungen und Nitro-Moschusverbindungen zählen zu den wichtigsten Duftstoffen und werden in einer Vielzahl von Kosmetika sowie Reinigungs- und Pflegeprodukten verwendet. Es handelt sich dabei um synthetische Substanzen, die mit dem aus dem Drüsensekret von Moschustieren gewonnenen Moschus und einer Reihe weiterer Naturprodukte mit moschusartigem Geruch keine strukturelle Verwandtschaft haben.

In marinen (Blasentang, Miesmuschel, Aalmuttermuskulatur, Silbermöwenei) und limnischen (Dreikantmuschel, Brassenmuskulatur) Biotaprobieren der UPB wurde eine geringe Kontamination mit Nitro-Moschusverbindungen festgestellt, die zudem einen rückläufigen Trend aufweist. Im Gegensatz dazu konnten z.T. extrem hohe Belastungen der Proben mit polycyclischen Moschusverbindungen nachgewiesen werden, wobei die Galaxolide (HHCB) und die Tonalide (AHTN) dominierten. Dieser Befund entspricht Erhebungen, wonach innerhalb der synthetischen Moschusverbindungen die polycyclischen Moschus-Duftstoffe am Weltmarkt mit derzeit ca. 85% den größten Anteil stellen. Der Anteil der Nitro-Moschus-Duftstoffe liegt mit ca. 12% deutlich niedriger. In Deutschland wird zudem Moschus-Xylol aufgrund einer Selbstverpflichtung des Industrieverbandes Körperpflege und Waschmittel (IKW) seit 1994 nicht mehr in neuen Produkten eingesetzt.

Bedingt durch den Eintrag in die aquatische Umwelt, der überwiegend aus Kläranlagenabläufen erfolgt, ist ein deutliches Gefälle in den Duftstoff-Gehalten der Organismen aus dem limnischen hin zum marinen Bereich festzustellen.

Miesmuscheln des niedersächsischen Wattenmeeres wiesen im Untersuchungszeitraum 1986 bis 2000 schwankende Werte von 0,5-1,7 µg/kg FG HHCB und 0,4-2,5µg/kg FG AHTN auf; die Belastung mit Nitro-Moschusverbindungen war durchweg niedrig und liegt seit 1996 immer unter der BG von 0,1µg/kg FG. Miesmuscheln der deutschen Ostseeküste sind nur geringfügig mit Duftstoffen kontaminiert, die gefundenen Werte lagen im Zeitraum 1992 bis 2000 knapp oberhalb oder unter der BG.

Anhand der Untersuchungen von Brassenmuskulatur des aktuellsten Probenahmejahres 2003 ergibt sich folgende Reihung der Probenahmegebiete in Bezug auf die der Belastung limnischer Systeme mit synthetischen Moschusverbindungen: Belauer See << Mulde < Donau < Elbe < Rhein < Saale << Saar.

Elbefische wiesen 2003 über den deutschen Flussabschnitt Gehalte an HHCB von 10-75 µg/kg FG und an AHTN von 0,8-8,7 µg/kg FG auf. In den Jahren davor war die Belastung der Brassen an allen Probenahmestellen mit Ausnahme Blankenese höher. An letztgenannter Probenahmestelle scheint die HHCB-Belastung nach einem deutlichen Rückgang 1998 auf niedrigerem Niveau zu stagnieren während im Oberlauf der Elbe an der PNF Prossen die HHCB-Gehalte steigende Tendenz aufweisen. An den anderen Elbe-Probenahmestellen sanken die HHCB-Belastungen im Beobachtungszeitraum ab. Die AHTN Gehalte zeigen dagegen ein einheitlicheres Bild, das an allen Probenahmestellen an der Elbe auf ein stetiges Sinken der AHTN-Belastung mit fortschreitender Zeit schließen lässt. Auch in den Elbe-Nebenflüssen Saale und Mulde sind die HHCB- und AHTN-Belastungen gesunken. Allerdings ist für HHCB seit 2000 eher ein Stagnieren der Konzentrationen als ein Absinken ersichtlich.

Die Gehalte an synthetischen Moschusverbindungen in Brassen aus dem Rhein sind an der Probenahmestelle Iffezheim am höchsten. Sowohl flussaufwärts als auch abwärts von diesem Probenahmeort sin-

ken die Gehalte in der Brassenmuskulatur. An den Probenahmeorten selbst ist der zeitliche Verlauf der Belastung uneinheitlich. Während die AHTN-Gehalte im Beobachtungszeitraum an allen PNF des Rheins beständig absinken stagnieren die HHCB-Werte an den PNF Weil, Koblenz und Bimmen seit ca. 1999 nach einem auf die Vorjahre bezogenen deutlichen Rückgang bzw. zeigen allenfalls eine ganz leichte Tendenz zum sinken. In Iffezheim steigen die HHCB-Konzentrationen seit 2000 sogar wieder an. Die HHCB-Konzentrationen in Brassenmuskulatur aus dem Rhein lagen in den Jahren 1995-2003 in einem Bereich von 29-419 µg/kg FG und die AHTN-Konzentrationen bei 3,2-65,3 µg/kg FG.

Für die Donau liegen nur Messungen aus den Jahren 2002 und 2003 vor. Diese zeigen hinsichtlich der HHCB- und AHTN-Belastung ein mit dem Rhein bei Koblenz bzw. Bimmen vergleichbares Bild. Die auf Frischgewicht bezogenen Messwerte liegen zwischen ca. 38 und 78 µg HHCB/kg und 3-5 µg AHTN/kg. Alle drei Probenahmeorte entlang der Donau weisen in etwa das gleiche Belastungsprofil auf.

In der Saar ist die Exposition von Fischen mit synthetischen Moschusverbindungen mit Abstand am höchsten; im Zeitraum 1994-2003 wurden HHCB-Konzentrationen von 366-2005 µg/kg FG und AHTN-Konzentrationen von 22-605 µg/kg FG nachgewiesen. Auch relativ wenig im Gebrauch befindliche Duftstoffe (ADBI, AHDI, ATII) konnten in den Saarbrassen in Konzentrationen bis zu 50 µg/kg FG nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis steht in klarem Gegensatz zu den Befunden von allen anderen PNF, wo nur Spuren dieser Substanzen analysiert werden konnten. In allen Fischproben stieg im Beobachtungszeitraum die Belastung mit HHCB relativ zu AHTN an.

Hinsichtlich der ökotoxikologischen Relevanz der im Fischkörper nachgewiesenen Duftstoff-Gehalte können keine definitiven Aussagen getroffen werden, da entsprechende Untersuchungen zu Langzeitwirkungen fehlen und zudem die Gewebekonzentrationen in ökotoxikologischen Tests in der Regel nicht bestimmt werden. Eine vorsichtige Abschätzung mittels publizierter BCFs deutet aber darauf hin, dass die Expositionskonzentration der Fische in „Hot Spots“ (hier ist vor allem die Saar zu nennen) oberhalb der PNEC für HHCB und AHTN liegen könnte.

Summary of the results of the retrospective analyses of synthetic musk fragrances in aquatic biota

Polycyclic musks and nitro musks belong to the most important synthetic fragrances and are used in a variety of perfumes, soaps, detergents and cosmetics. These synthetic compounds do not have structural similarities with the natural musks that are extracted from exocrine gland secretions of musk ox and musk deer.

Samples of marine (bladder wrack, blue mussel, eel pout, seagull egg) and limnic biota (zebra mussel, bream) showed only low levels of nitro musks with a downward trend. In contrast, polycyclic musks were detected in occasionally extreme high concentrations. Galaxolide® (HHCB) and Tonalide® (AHTN) were the dominant polycyclic musk compounds. These findings comply with the reported actual worldwide annual production which is dominated by polycyclic musks (85 %). Nitro musks' share in the worldwide annual production is only 12 %. In Germany, musk xylene has not been used in new products since 1994 due to a voluntary ban by the German Industrieverband Körperpflege und Waschmittel (IKW).

The synthetic musks enter the aquatic environment mainly via sewage effluents. As a result, there is a decrease in the fragrance levels within the organisms from the limnic to the marine environment.

Blue mussels from the Wadden Sea of Lower Saxony exhibited varying levels between 0.5 and 1.7 µg/kg wwt HHCB and 0.4-2.5 µg/kg wwt AHTN in the observation period 1998-2000. Overall, the concentrations of nitro musks were found to be lower than the levels of the polycyclic compounds in all samples and were generally under the limit of determination (LOD) of 0.1 µg/kg wwt since 1996. Blue mussels from the German eastern seaboard were only slightly contaminated with synthetic musk fragrances. The levels found were either slightly above or below the LOD during the period from 1992 to 2000.

Based on the investigation of bream fillets of the latest year of the observation period (2003), the following hierarchy in terms of exposure to synthetic musks of limnic biota at the different sampling sites could be established:

Belauer See << Mulde < Donau < Elbe < Rhein < Saale << Saar.

On German territory, fish from the Elbe river exhibited in 2003 levels of 10-75 µg/kg wwt of HHCB and 0.84-8.7 µg/kg fw of AHTN. During previous years, the exposure of breams had been higher at some sampling points with exception of the sampling location Blankenese. At this location the HHCB-burden appears to stay constant after a considerable drop from higher concentrations in previous years occurred in 1998 whereas in the upper reaches of the river at the sampling location Prossen the HHCB-concentration appears to rise with time. At the other sampling locations along the river the HHCB-burden is declining with time. The AHTN concentrations exhibit a more uniform pattern. They are steadily falling off at all sampling points along the Elbe. In the Elbe tributaries Saale and Mulde the HHCB- and AHTN burdens appear as well to decrease with time. However, since 2000 the HHCB level is rather staying constant than to decrease any further.

The levels of synthetic musks in breams from the river Rhine are highest at the sampling site Iffezheim. Upstream as well as downstream from this location the levels in bream fillet are decreasing. However, concentration levels and time-dependent changes are different at different sampling sites. Whereas the AHTN-levels are falling off steadily at all sites the HHCB-concentrations in samples of the sites Weil, Koblenz and Bimmen appear to stay constant since 1999 after occurrence of a considerable drop compared to concentrations prevailing in the years before 1999. At the site Iffezheim the HHCB-levels are

rising again since 2000. Concentrations of HHCB in bream fillet were found to lie within 29 and 419 µg/kg wwt and the concentrations of AHTN within 3,2 and 65,3 µg/kg wwt during the observation period 1995-2003.

With regard to the river Donau only results for 2002 and 2003 are available, With respect to the HHCB and AHTN burdens of bream fillet the situation in the Donau is comparable with the situation of the Rhine at the sampling sites Koblenz and Bimmen in the same years. Wet weight related values are in the range of 38 to 78 µg/kg HHCB and 3-5 µg/kg AHTN. The level of pollution with synthetic musks is not very different at the three sampling sites along the Donau.

The exposure of fish to synthetic musks is by far highest in the Saar. In the observation period from 1994 to 2003, concentrations of 366 to 2005 µg HHCB/kg wwt and 22 to 605 µg AHTN/kg wwt were found. Furthermore, less abundant fragrances (ADBI, AHDI and ATII) had as well accumulated in the breams of the Saar (concentrations up to 50 µg/kg wwt were found). This is in clear contrast to all the other sampling sites. There, only traces of these substances were detected. During the monitoring period the exposure to HHCB in relation to AHTN increased markedly in all analysed fish samples.

With respect to the ecotoxicological relevance of the determined concentrations of synthetic musks in fish, it appears impossible to reach clear-cut conclusions. Long-term exposure investigations need yet to be conducted. Furthermore, tissue concentrations are generally not recorded in the course of ecotoxicological tests. However, careful extrapolation by means of published BCFs indicates that the levels of exposure for fish in hot spot regions (foremost fish from the Saar) may exceed the predicted no effect concentrations (PNEC) for HHCB and AHTN.

3 Einleitung

Im 1. Teil dieses Berichtes wurden die Ergebnisse der Untersuchungen von Umweltproben auf ihren Gehalt an ausgewählten polycyclischen- und Nitro-Moschusduftstoffen sowie die dazu verwendeten Analysemethoden dargestellt.

Im vorliegenden 2. Teil des Berichtes erfolgt eine Bewertung der analytischen Befunde hinsichtlich ihrer ökotoxikologischen und ökologischen Relevanz. Dazu wird zuerst eine Übersicht zu Eintrag, Verbleib und Wirkung der Moschusverbindungen in der aquatischen Umwelt gegeben, die anschließend als Grundlage zur Diskussion der Ergebnisse und zur Ableitung von Empfehlungen für ein zukünftiges Monitoring von Moschusverbindungen in biologischen Matrices dient.

Unter dem Begriff Moschusverbindungen werden eine Anzahl synthetischer Stoffe zusammengefasst, deren Geruch dem des natürlichen Moschus, das aus dem Drüsensekret von männlichen Moschustieren gewonnenen wird, sehr ähnlich ist. Hierzu zählen als die wichtigsten Vertreter die polycyclischen Moschusverbindungen und die Nitro-Moschusverbindungen, die aber keine strukturelle Ähnlichkeit mit dem natürlichen Moschusduftstoff aufweisen. Polycyclische Moschusverbindungen sind bi- oder tricyclische nitrofreie meist aromatische Verbindungen. Der Grundkörper der Nitro-Moschusverbindungen besteht aus einem zwei- oder dreifach kernnitrierten Benzolring mit tertiärer Butylgruppe und verschiedenen Substituenten. Der natürliche Moschusduftstoff besitzt dagegen eine makrocyclische Struktur. Syntheseprodukte ähnlicher Struktur haben wegen der hohen Herstellungskosten keine wirtschaftliche Bedeutung und wurden deshalb bei den Untersuchungen nicht berücksichtigt.

Folgende Substanzen wurden in den Umweltproben analytisch bestimmt:

			<u>CAS-Nr.</u>
Nitro-Moschusverbindungen	Moschus-Xylol	MX	81-15-2
	Moschus-Keton	MK	81-14-1
Polycyclische Moschusverbindungen:	Galaxolide ®	HHCB	1222-05-5
	Tonalide ®	AHTN	1506-02-1
	Phantolide ®	AHDI	15323-35-0
	Celestolide ®	ADBI	13171-00-1
	Traseolide ®	ATII	68140-48-7
	Versalide ®	ATTN	88-29-9

Die Auswahl der Substanzen erfolgte auf Grund der wirtschaftlichen Bedeutung und damit auch der Relevanz des Auftretens der Verbindungen. Versalide (ATTN) hat zwar keine wirtschaftliche Bedeutung mehr, da es wegen seiner stark neurotoxischen Wirkungen seit 1980 nicht mehr produziert und gehandelt wird (Eschke et al., 1995a) Eine retrospektive Untersuchung wie diese bietet jedoch die Möglichkeit zur Überprüfung, ob und wie sich der Anwendungsstop von Versalide (ATTN) in Umweltproben ausgewirkt hat.

Probenmaterial und Probenahmeorte

Die Untersuchungen wurden an folgenden Proben aus dem Bestand der Umweltprobenbank durchgeführt:

Probenart	Probenahmegebiet	Gebietsausschnitt	Probenahme-fläche
Limnische Ökoysteme			
Brassenmuskulatur	Elbe		Prossen, Zehren, Barby, Cumlosen, Blankenese
	Mulde, Saale		Dessau, Wettin
	Rhein		Weil, Iffezheim, Koblenz, Bimmen
	Saar		Güdingen, Rehlingen
	Bornhöveder Seengebiet		Belauer See
Dreikantmuschel	Elbe	Unternelbe	Blankenese
	Bornhöveder Seengebiet		Belauer See
Marine Ökosysteme			
Blasentang	BR/NP Wattenmeere	Jadebusen	Eckwarderhörne
Miesmuschel	BR/NP Wattenmeere	Jadebusen	Eckwarderhörne
	NP Vorp. Boddenlandschaft	Halbinsel Darß	Darßer Ort
Aalmuttermuskulatur	NP Vorp. Boddenlandschaft	Halbinsel Darß	Darßer Ort
	BR/NP Wattenmeere	Jadebusen	Varel-Mellum
Silbermöwenei	BR/NP Wattenmeere	Jadebusen	Mellum
	BR/NP Wattenmeere	Meldorfer Bucht	Trischen
	NP Vorp. Boddenlandschaft	Kubitzer Bodden	Heuwiese

4 Eintrag, Verbleib und Wirkung von Moschusverbindungen

4.1 Produktion, Anwendung und Verbrauch von Moschusverbindungen

4.1.1 Produktion

Etwa 5 % der in Handelsprodukten verwendeten Duftstoffe zählen zu den synthetischen Moschusverbindungen. 1987 betrug die weltweite Produktion ca. 7000 t pro Jahr und stieg 1997 auf 8000 t pro Jahr an (Gebauer & Bouter, 1997). In ARGE (2000) sind die Produktionsmengen der verschiedenen Substanzklassen synthetischer Moschusverbindungen und ihr prozentualer Anteil an der weltweiten bzw. europäischen Gesamtproduktion zusammengefasst. Daraus lässt sich ablesen, dass sich der Anteil der verschiedenen Substanzklassen am Gesamtverbrauch der Industrie in den letzten Jahren deutlich verändert hat. Bis zu Beginn der achtziger Jahre des 20. Jahrhunderts stellten die Nitro-Moschusverbindungen mit ca. 55 % den größten Anteil, der Anteil polycyclischer Moschusverbindungen lag bei ca. 41 % der weltweiten Produktion (Barbetta et al., 1988). Während der achtziger und neunziger Jahre nahm die Nitro-Moschus Produktion weltweit kontinuierlich bis auf 25 % der Jahresproduktion an Moschusduftstoffen (2000 t) in 1997 ab. Parallel dazu stieg die Produktionsmenge an polycyclischen Moschusduftstoffen mit 5600 t auf ca. 70 %

in 1997 an. Die makrocyclischen Moschusduftstoffe stellten in 1997 mit 400 t nur einen Anteil von 5 % der weltweiten Jahresproduktion (Gebauer & Bouter, 1997).

Die polycyclischen Moschus-Duftstoffe besitzen innerhalb der synthetischen Moschusverbindungen seit dem Beginn der neunziger Jahre des letzten Jahrhunderts die größte kommerzielle Bedeutung in Europa. In Europa wurden 1998 fast ausschließlich (93%) polycyclische Moschusduftstoffe eingesetzt (OSPAR, 1998). In den USA und Kanada dagegen wurden in 1998 noch in höherem Maße Nitro-Moschusverbindungen verwendet (Gatermann et al., 1999). Allerdings ist die Verwendung der synthetischen Moschus-Duftstoffe rückläufig, denn die europäische Produktion sank von 3583 t in 1992 auf 2040 t in 1998 um 43 %, wobei während dieser Zeit der Anteil der polycyclischen Moschusverbindungen konstant bei ca. 93% lag (ARGE, 2000).

Die mengenmäßig wichtigsten Produkte aus der Klasse der polycyclischen Moschusduftstoffe sind: HHCB und AHTN und in geringerem Umfang ADBI und ATII (Gatermann et al., 1999). Nach einer Umfrage des RIFM (Research Institute for Fragrance Materials) unter 32 europäischen Herstellern, darunter die größten Hersteller, ergaben sich für 1995 Gebrauchsmengen (unverdünnt) von 1482 t HHCB und 585 t AHTN. Die Daten sind nicht um den Export korrigiert (Balk & Ford, 1999a).

Die weitere Entwicklung geht dahin, dass durch die Diskussion der toxikologischen Eigenschaften verstärkt nach Ersatzstoffen für polycyclische Moschusverbindungen gesucht wird. Als beste Alternative werden die makrocyclischen Moschusverbindungen angesehen. Die zur Zeit relativ hohen Kosten gegenüber den polycyclischen Moschusverbindungen werden bei höheren Produktionsmengen wahrscheinlich sinken. Musk T ist zur Zeit die kosteneffektivste Alternative zu den polycyclischen Moschusverbindungen (Traynor, 2001).

4.1.2 Anwendung und Verbrauch

Die synthetischen Moschusverbindungen werden in einer Vielzahl von Kosmetika sowie Reinigungs- und Pflegeprodukten verwendet. Sie dienen als Fixative für flüchtige Komponenten und als Duftkomponenten (Gebauer & Bouter, 1997).

4.1.2.1 Nitro-Moschusverbindungen

Zu den wichtigsten Verbindungen dieser Klasse zählen Moschus-Keton und Moschus-Xylol. Moschus-Keton wurde überwiegend in Kosmetika, Moschus-Xylol überwiegend in Waschmitteln eingesetzt. Die deutschen Hersteller von Toilettenartikeln und Detergenzien stoppten nach 1993 freiwillig die Verwendung von Moschus-Xylol, da es Hinweise auf potentielle kanzerogene Wirkung gab (Käfferlein et al. 1998).

Untersuchungen von 60 Kosmetika und 41 Waschmitteln aus dem deutschen Handel in den Jahren 1992 und 1993 wiesen in 33 Kosmetikprodukten (55%) Nitro-Moschusverbindungen, überwiegend Moschus-Keton, in Konzentrationen von 4-2200 mg/kg nach. In 41 % der Waschmittel wurde primär Moschus-Xylol in Konzentrationen von 2,5-250 mg/kg gefunden (Sommer, 1993).

Kosmetische Produkte auf dem Schweizer Markt enthielten durchschnittlich 300 mg Moschus-Xylol/kg Produkt (Schlatter & Hundady, 1993).

Zwischen 1993 und 1999 wurde im Auftrag der Zeitschrift ÖKO-TEST eine große Anzahl verschiedener Produkte aus dem deutschen Handel auf Moschus-Duftstoffe untersucht. Nitro-Moschusverbindungen

waren bis 1997 noch in vielen Produkten nachweisbar. Aufgrund der Diskussion um die Toxizität dieser Stoffgruppe ging die Anwendung deutlich zurück, so dass im Jahre 1999 Nitro-Moschusverbindungen nur noch vereinzelt in Produkten nachgewiesen werden konnten. Eine übersichtliche Zusammenstellung der Ergebnisse des Untersuchungsprogramms findet sich in ARGE (2000).

4.1.2.2 Polycyclische Moschusverbindungen

Die zwischen 1993 und 1999 von der Zeitschrift ÖKO-TEST in Auftrag gegebenen Untersuchungen zeigen (ÖKO-TEST 1999), dass die Nitro-Moschusverbindungen in Europa zunehmend durch polycyclische Moschusverbindungen ersetzt worden sind. Eschke et al. (1995a, b) wiesen 1995 erstmals polycyclische Moschusverbindungen in diversen Wasch- und Körperpflegemitteln und Parfüms nach. In allen untersuchten 10 Vollwaschmitteln wurde HHCB in Konzentrationen zwischen 0,4 und 120 mg/kg und 1-550 mg/kg AHTN nachgewiesen. Auch alle untersuchten 27 Duschgele enthielten HHCB (0,5-500 mg/kg) und AHTN (2-250 mg/kg). Auch in Weichspülern wurden zwischen 3-17 mg/kg HHCB und 6-290 mg/kg AHTN nachgewiesen. In einigen der Produkte lag auch ADBI in Konzentrationen bis zu 38 mg/kg vor. In alkoholhaltigen Pflegemitteln, wie Rasierwasser und Parfüm, wurde überwiegend ADBI mit bis zu 180 mg/kg nachgewiesen, HHCB und AHTN lagen in deutlich geringeren Konzentrationen vor. In Haarshampoos wurden 1994 noch in 47 % der untersuchten Shampoos Nitro-Moschusverbindungen nachgewiesen, 1996 und 1997 dagegen nur noch in 10 % bzw. in 9 % der Produkte. 1999 konnten in keinem Haarshampoo des deutschen Handels Nitro-Moschusverbindungen nachgewiesen werden. Als Ersatz-Duftstoffe dienen die polycyclischen Moschusverbindungen. Die Untersuchungen der Zeitschrift ÖKO-TEST ergaben aber auch, dass die Verwendung der synthetischen Moschusverbindungen insgesamt in Haarshampoos rückläufig war. Der Anteil der diese Stoffgruppe enthaltenden Produkte sank von 80 % in 1996 auf 42 % in 1999 (aus ARGE, 2000).

4.2 Verbleib und Wirkung von Moschusverbindungen in der Umwelt

Synthetische Moschusverbindungen sind neben Industrie- und Haushaltsreinigern überwiegend in Pflegemitteln für den persönlichen Bedarf enthalten und gelangen vor allem durch privaten Gebrauch über die Kläranlagen in die Umwelt. In ARGE (2000) wurde aufgrund der Produktionsmengen verschiedener Produkte des persönlichen Bedarfs in der Bundesrepublik Deutschland im Jahre 1993 und deren durchschnittlichen Duftstoffgehaltes ein Duftstoffverbrauch von 8600 t für die BRD berechnet. Davon entfallen ca. 5 % auf die synthetischen Moschusverbindungen, d.h. 430 t gelangten 1993 in der BRD in die Umwelt. Umgerechnet auf die Einwohnerzahl errechnet sich ein Verbrauch von 14,4 mg synthetischer Moschus-Duftstoff pro Einwohner und Tag. Nach einer Umfrage des RIFM (s.o.) wurde die Gebrauchsmenge in Europa auf 2067 t geschätzt, was einem Verbrauch von 15,5 mg pro Einwohner und Tag entspricht.

In den Kläranlagen erfolgt eine partielle Reduktion der Nitro-Moschusverbindungen zu ihren Amino-Metaboliten. Außerdem werden synthetische Moschusverbindungen durch Adsorption an Schlammpartikel aus dem Abwasser entfernt. Verschiedene Autoren berichteten nach Untersuchungen unterschiedlicher Kläranlagen von Abnahmen der Moschus-Xylol Konzentrationen durch Abwasserbehandlung von 95 % (Simonich et al., 2000) und 82 % Moschus-Xylol bzw. 50 % bei Moschus-Keton (Eschke et al., 1994b). Auch bei den polycyclischen Moschusverbindungen werden unterschiedliche Reduktionsraten berichtet

von 87,4 % bei HHCB und 86,2 % bei AHTN (Simonich et al., 2000), 34 % bei HHCB und 60 % bei AHTN (Eschke et al., 1994b), 45 % für HHCB und 40 % für AHTN (van de Plassche & Balk, 1997). Da die Entfernung im Klärprozess unvollständig ist, können die Duftstoffe mit den geklärten Abwässern in µg/l Konzentrationen in die Gewässer gelangen.

4.2.1 Vorkommen in limnischen und marinen Gewässern und Sedimenten

4.2.1.1 Gewässer

4.2.1.1.1 Nitro-Moschusverbindungen

Bedingt durch die rückläufige Verwendung der Nitro-Moschusverbindungen in den achtziger und neunziger Jahren und die zunehmende Bedeutung der polycyclischen Moschusverbindungen für die Gewässerbelastung konzentrierten sich die Untersuchungsprogramme auf die polycyclischen Moschusverbindungen. Deshalb liegen für Nitro-Moschusverbindungen, verglichen mit den polycyclischen Moschusverbindungen, weniger Daten vor. Hinzu kommt, dass erst 1993 durch drei Publikationen über das Vorkommen von Nitro-Moschusverbindungen in Fischen (Hahn, 1993; Rimkus & Wolf, 1993a, b) deutlich wurde, dass in Deutschland eine Umweltbelastung besteht, wie Jahre zuvor von Japan und USA berichtet (Ippen, 1994). Eine Klärung der Frage nach der Herkunft der Moschusverbindungen ergaben die Untersuchungen von Hahn (1993). Er wies im Oberlauf des Donau-Nebenflusses Lauchert Konzentrationen von 1 µg/l Moschus-Xylol nach, die unterhalb einer Kläranlage sprunghaft auf 39 µg/l anstiegen und bis zur Einmündung in die Donau wieder auf 1-2 µg/l sanken.

Nitro-Moschuskonzentrationen in Oberflächengewässern sind in Tabelle II-1 zusammengestellt. 1995 lagen die Moschus-Keton und Moschus-Xylol Konzentrationen in Proben aus der Elbe bei Lauenburg, Hamburg-Neumühlen und Brunsbüttel unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1 ng/l. Nur eine Beprobung unterhalb der Kläranlage Hamburg Neumühlen in 1996 ergab in 1 von 4 Proben 4 ng/l. Winkler et al. (1998) konnten in Proben der Elbe aus Magdeburg bis zu 11 ng/l Moschus-Keton nachweisen. Der Mittelwert aus dem Beprobungszeitraum 1996/97 lag bei 6 ng/l Moschus-Keton. Nach Zentrifugation der Gewässerproben wurden im Mittel noch 5 ng/l Moschus-Keton nachgewiesen. Obwohl die Moschusverbindungen ein hohes Adsorptionspotential besitzen, befand sich die Hauptmenge der Verbindungen in der schwebstofffreien Wasserphase.

Die Nitro-Moschusverbindungen werden unter Umweltbedingungen wie auch im tierischen Stoffwechsel zu Amino-Verbindungen transformiert. Die Amino-Metabolite, insbesondere Amino-Moschus-Xylol, liegen in der Umwelt teilweise in höheren Konzentrationen vor als ihre Ausgangsverbindungen, wie in Untersuchungen von Gatermann et al. (1998, 2002) an Kläranlagen, Schönungsteichen (Fischteiche mit geklärtem Abwasser) und Proben aus der Elbe gezeigt werden konnte. Auch wird ihnen eine höhere biologische Aktivität als den Ausgangsverbindungen nachgesagt (siehe Kapitel 0).

Wie nach den Herstellungs- und Verbrauchsdaten zu erwarten, liegen die Nitro-Moschusverbindungen gegenwärtig nur noch in sehr geringen Konzentrationen in Gewässern vor. Obwohl auf die Verwendung von Moschus-Xylol nach 1993 von den deutschen Kosmetik- und Detergenzien-Herstellern freiwillig verzichtet wurde, ist es vereinzelt noch in Spuren nachweisbar.

4.2.1.1.2 Polycyclische Moschusverbindungen

Die Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe (ARGE) untersuchte von März 1996 bis Januar 1997 in einem Sonderuntersuchungsprogramm die Verteilung der polycyclischen Moschusduftsstoffe HHCB und AHTN im Längsprofil der Elbe (ARGE 2000). Die Messwerte sind in Tabelle II-2 zusammen mit Untersuchungsergebnissen anderer Arbeitsgruppen zusammengestellt.

Die Konzentrationen der polycyclischen Moschusverbindungen mit den höchsten Verbrauchsmengen, HHCB und AHTN, liegen 1 bis 2 Größenordnungen über denen der Nitro-Moschusverbindungen, basierend auf den Daten von Winkler et al. (1998) und ARGE (2000).

Winkler et al. (1998) fanden in den Elbeproben aus dem Bereich Magdeburg, die bis zu 10 ng/l der Nitro-Moschusverbindung Moschus-Keton enthielten, im Mittel 114 ng/l HHCB und 66 ng/l AHTN. ADBI konnte nur in einigen Proben bis zu 8 ng/l nachgewiesen werden. Die mittlere HHCB Konzentration lag in diesen Proben um den Faktor 1,73 über der mittleren AHTN Konzentration.

Auch die Proben des Elbe Sonderuntersuchungsprogramms wiesen überwiegend höhere HHCB als AHTN Konzentrationen auf. Die höchsten Konzentrationen wurden in den Proben aus Magdeburg analysiert. In dem Beobachtungszeitraum zwischen Juni 1996 und Mai 1997 lagen die Konzentrationen für HHCB zwischen 100–410 ng/l und für AHTN zwischen 85-250 ng/l. Gegenüber der Probenahmestelle Schmilka ist hier der Einfluss der Nebenflüsse Saale und Mulde und des Stadtgebietes Magdeburg zu diskutieren. Diese Nebenflüsse wiesen mit 150-610 ng/l HHCB und 80-330 ng/l AHTN deutlich höhere Konzentrationen auf als die Proben aus der Elbe.

Die Konzentrationen der anderen Elbeproben variierten im Beobachtungszeitraum je nach Standort und Jahreszeit zwischen 29 und 330 ng/l HHCB und 24-190 ng/l AHTN. Maximalwerte wurden in den Proben von Schnackenburg gefunden, dem ersten Messpunkt einige Kilometer flussabwärts nach Einmündung der Havel.

Wie auch für die Nitro-Moschusverbindungen stellen die Kläranlagen die Haupteintragspfade für die polycyclischen Moschusverbindungen dar. In stark durch Kläranlagen beeinflussten Probenahmestellen der Ruhr und Berliner Gewässer wurden deutlich erhöhte HHCB und AHTN Konzentrationen nachgewiesen. So fanden Eschke et al. (1994b) 400 ng/l HHCB und 200 ng/l AHTN als Medianwerte der Belastung in der Ruhr und Heberer et al. (1999) 800 ng/l HHCB und 500 ng/l AHTN als Medianwerte in Berliner Gewässern.

Im marinen Bereich sinken die Konzentrationen der Moschusduftsstoffe deutlich ab (Tabelle II-3). Während 1995 im Estuarbereich der Elbe bei Stade von Bester et al. (1998) noch 95 ng/l HHCB und 67 ng/l AHTN analysiert wurden, so lagen die Konzentrationen in der Nordsee (mehrere Probenahmestellen in der Deutschen Bucht) zwischen 0,17 und 4,8 ng/l HHCB und 0,08 und 2,6 ng/l AHTN, wobei die Maximalwerte westlich Helgolands gemessen wurden. Im Jahre 1990 wurden HHCB und AHTN in vergleichbaren Konzentrationen wie in 1995 detektiert (0,09-0,88 ng/l HHCB und 0,09-0,94 ng/l AHTN) mit Ausnahme der Messstelle westlich von Helgoland, hier lagen die Werte 1995 höher als 1990.

Tabelle II-1: Gewässerkonzentrationen von Nitro-Moschusverbindungen (BG Bestimmungsgrenze; MW Mittelwert; Med Median; P Perzentil)

Gewässer	Ort	n	Jahr	BG ng/l	Werte > BG	Konzentration ng/l	MW/ Med	Min-Max ng/l	Quelle
Moschus-Keton									
Elbe	Magdeburg	31	06/96-05/97	2		6	MW	< 2 - 10	Winkler et al., 1998
						6 (9, 90er P)	Med		Winkler et al., 1998
	Wasserphase (zentrif.)					5	MW	< 2 - 11	Winkler et al., 1998
						5 (8, 90er P)	Med		Winkler et al., 1998
	Lauenburg	1	1995	1	0	< 1			Gatermann et al., 1998
	Hamburg, Neumühlen, unterhalb Kläranlage	2	1995	1	0	< 1			Gatermann et al., 1998
	Brunsbüttel	1	1995	1	0	< 1			Gatermann et al., 1998
	Hamburg, Neumühlen, unterhalb Kläranlage	3	1996	1	1			< 1 - 4	Gatermann et al., 1998
Schönungsteich, Kläranlage	Schleswig-Holstein	3	1997			13, 65, 94		13 - 94	Gatermann et al., 2002
2-NH2-Moschus-Keton									
Elbe	Hamburg, Neumühlen, unterhalb Kläranlage	1	04/1996	0,5	1	7			Gatermann et al., 1998
Schönungsteich, Kläranlage	Schleswig-Holstein	3	1997			15, 17, 20		15 - 20	Gatermann et al., 2002
Moschus-Xylol									
Elbe	Lauenburg	1	1995	1	0	< 1			Gatermann et al., 1998
	Hamburg, Neumühlen, unterhalb Kläranlage	3	1995	1	0			< 1 - 2	Gatermann et al., 1998
	Brunsbüttel	1	1995	1	0	< 1			Gatermann et al., 1998
Schönungsteich, Kläranlage	Schleswig-Holstein	3	1997			-, 2, 3		< BG - 3	Gatermann et al., 2002

Fortsetzung Tabelle II-1

2-NH₂-Moschus-Xylol									
Elbe	Lauenburg	1	1995	0,5	0	< 0,5			Gatermann et al., 1998
	Hamburg, Neumühlen, unterhalb Kläranlage	3	1995	0,5	1			< 0,5 - 1	Gatermann et al., 1998
	Brunsbüttel	1	1995	0,5	0	< 0,5			Gatermann et al., 1998
Schönungsteich, Kläranlage	Schleswig-Holstein	3	1997			7, 12, 15		7 - 15	Gatermann et al., 2002
4-NH₂-Moschus-Xylol									
Elbe	Lauenburg	1	1995	0,5	1	3			Gatermann et al., 1998
	Hamburg, Neumühlen, unterhalb Kläranlage	3	1995	0,5	3	1, 3, 9		1 - 9	Gatermann et al., 1998
	Brunsbüttel	1	1995	0,5	1	2			Gatermann et al., 1998

Tabelle II-2: Gewässerkonzentrationen polycyclischer Moschusverbindungen, limnische Gewässer (BG Bestimmungsgrenze; MW Mittelwert; Med Median; P Perzentil. *Berliner Seen A - geringer Einfluss von Kläranlagen, B - moderater Einfluss, C - hoher Einfluss von Kläranlagen)

Gewässer	Ort	n	Jahr	BG ng/l	% Werte > BG	Konzentration ng/l	MW/ Med	Min-Max ng/l	Quelle
HHCB									
Ruhr		30	1994			400 (500; 90er P)	Med		Eschke et al., 1994b
Elbe	Magdeburg	31	06/96-05/97	2		114	MW	36 - 152	Winkler et al., 1998
						118 (146, 90er P)	Med		Winkler et al., 1998
	Wasserphase (zentrif.)					89	MW	36 - 126	Winkler et al., 1998
						94 (117, 90er P)	Med		Winkler et al., 1998
Berliner Gewässer		30	1998	30		800 (8300; 90er P)	Med		Heberer et al., 1999
Spree/Dahme	Berliner Seen, A*	34	1996-1997	20	91	70 ± 60 50 (140, 90er P)	MW Med	<20 - 320	Fromme et al., 2001a
Havelgebiet	Berliner Seen, B*	40	1996-1997	20	100	230 ± 200 150 (490, 90er P)	MW Med	<20 - 810	Fromme et al., 2001a
Teltowkanal ua	Berliner Seen C*	28	1996-1997	20	100	1590 ± 720 1480 (2730;90erP)	MW Med	<20 - 3150	Fromme et al., 2001a
Elbe	Schmilka	6	03/96-01/97	1	100			40 – 130	ARGE 2000
	Magdeburg	6	03/96-01/97	1	100			100 – 410	ARGE 2000
	Schnackenburg	6	03/96-01/97	1	100			43 – 330	ARGE 2000
	Seemannshöft	6	03/96-01/97	1	100			40 – 270	ARGE 2000
	Grauerort	6	03/96-01/97	1	100			29 - 220	ARGE 2000
Mulde	Dessau	6	03/96-01/97	1	100			150 – 590	ARGE 2000
Saale	Rosenburg	6	03/96-01/97	1	100			200 – 610	ARGE 2000
Schönungs- teich	Kläranlage, Schleswig-Holstein	3	1997		100	210, 3700, 4200		210 - 4200	Gatermann et al., 2002

Fortsetzung Tabelle II-2

Gewässer	Ort	n	Jahr	BG ng/l	% Werte > BG	Konzentration ng/l	MW/ Med	Min-Max ng/l	Quelle
AHTN									
Ruhr		30	1994			200 (300; 90er P)	Med		Eschke et al., 1994b
Elbe	Magdeburg	31	06/96-05/97	2		66	MW	24 - 88	Winkler et al., 1998
						73 (83, 90er P)	Med		Winkler et al., 1998
	Wasserphase (zentrif.)					50	MW	24 - 71	Winkler et al., 1998
						54 (67, 90er P)	Med		Winkler et al., 1998
Berliner Ge- wässer		30	1998	30		500 (4700; 90er P)	Med		Heberer et al., 1999
Spree/Dahme	Berliner Seen, A*	34	1996-1997	10	62	20 ± 10 20 (30, 90er P)	MW Med	<10 - 60	Fromme et al., 2001a
Havelgebiet	Berliner Seen, B*	40	1996-1997	10	98	70 ± 60 50 (140, 90er P)	MW Med	<10 – 270	Fromme et al., 2001a
Teltowkanal ua	Berliner Seen C*	28	1996-1997	10	100	530 ± 250 470 (910; 90erP)	MW Med	<10 - 1100	Fromme et al., 2001a
Elbe	Schmilka	6	03/96-01/97	1	100			30 – 95	ARGE 2000
	Magdeburg	6	03/96-01/97	1	100			85 – 250	ARGE 2000
	Schnackenburg	6	03/96-01/97	1	100			32 – 190	ARGE 2000
	Seemannshöft	6	03/96-01/97	1	100			32 – 140	ARGE 2000
	Grauerort	6	03/96-01/97	1	100			24 - 95	ARGE 2000
Mulde	Dessau	6	03/96-01/97	1	100			80 – 330	ARGE 2000
Saale	Rosenburg	6	03/96-01/97	1	100			140 – 330	ARGE 2000
Schönungs- teich	Kläranlage, Schleswig-Holstein	3	1997		100	140, 1700, 1900		140 - 1900	Gatermann et al., 2002

Fortsetzung Tabelle II-2

Gewässer	Ort	n	Jahr	BG ng/l	% Werte > BG	Konzentration ng/l	MW/ Med	Min-Max ng/l	Quelle
ADBI									
Elbe	Magdeburg	31	06/96-05/97	2		4	MW	< 2 - 8	Winkler et al., 1998
						5 (7, 90er P)	Med		Winkler et al., 1998
	Wasserphase (zentrif.)					3	MW	< 2 - 5	Winkler et al., 1998
						4 (5, 90er P)	Med		Winkler et al., 1998
Berliner Gewässer									
Spree/Dahme	Berliner Seen, A*	34	1996-1997	5	3	-		<5 – 10	Fromme et al., 2001a
						-			
Havelgebiet	Berliner Seen, B*	40	1996-1997	5	8	-		<5 – 10	Fromme et al., 2001a
						-			
	Berliner Seen C*	28	1996-1997	5	89	20 ± 10 20 (40, 90er P)	MW Med	<5 - 60	Fromme et al., 2001a
ATII									
Berliner Gewässer									
Spree/Dahme	Berliner Seen, A*	9	1996-1997	5	11	-		<5 – 10	Fromme et al., 2001a
						-			
Havelgebiet	Berliner Seen, B*	15	1996-1997	5	53	-		<5 – 50	Fromme et al., 2001a
						-			
Teltowkanal u.a.	Berliner Seen C*	8	1996-1997	5	100	70 ± 30 60 (90, 90er P)	MW Med	<5 - 130	Fromme et al., 2001a

Tabelle II-3: Gewässerkonzentrationen polycyclischer Moschusverbindungen, marine Gewässer. BLMP Monitoring Programm, Deutsche Bucht: je 100 L Proben (BG Bestimmungsgrenze).

Gewässer	Ort	Jahr	BG ng/l	Konzentration ng/l	BG ng/l	Konzentration ng/l	Quelle
			HHCB	HHCB	AHTN	AHTN	
Nordsee							
Station 1	Nordsee	1990	0,04	0,09	0,03	0,09	Bester et al., 1998
Station 4	Nordsee	1990	0,04	0,45	0,03	0,43	Bester et al., 1998
Station 9	Nähe Sylt (Nord)	1990	0,04	0,18	0,03	0,18	Bester et al., 1998
Station 27	westl. Helgoland	1990	0,04	0,88	0,03	0,94	Bester et al., 1998
Station 30	Nähe St. Peter Ording	1990	0,04	0,16	0,03	0,41	Bester et al., 1998
Station 36	Nordwestl. Borkum, Bereich Emsmündung	1990	0,04	0,20	0,03	0,14	Bester et al., 1998
Estuar	Stade/Elbe	1990	0,04	-	0,03	-	Bester et al., 1998
Station 1	Nordsee	1995	0,04	0,17	0,03	0,08	Bester et al., 1998
Station 4	Nordsee	1995	0,04	0,15	0,03	0,08	Bester et al., 1998
Station 9	Nähe Sylt (Nord)	1995	0,04	0,22	0,03	0,16	Bester et al., 1998
Station 27	westl. Helgoland	1995	0,04	4,80	0,03	2,6	Bester et al., 1998
Station 30	Nähe St. Peter Ording	1995	0,04	0,55	0,03	0,38	Bester et al., 1998
Station 36	Nordwestl. Borkum, Bereich Emsmündung	1995	0,04	0,30	0,03	0,19	Bester et al., 1998
Estuar	Stade/Elbe	1995	0,04	95	0,03	67	Bester et al., 1998

4.2.1.2 Schwebstoffe und schwebstoffbürtige Sedimente

In dem Sonderuntersuchungsprogramm der ARGE (2000) wurden neben Wasserproben auch schwebstoffbürtige Sedimente auf Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen analysiert. Die Ergebnisse der Nitro-Moschusanalysen sind in Tabelle II-4 und die der polycyclischen Moschusverbindungen zusammen mit Daten von Winkler et al. (1998) und Angaben aus Rimkus et al. (1999) in Tabelle II-5 aufgelistet.

4.2.1.2.1 Nitro-Moschusverbindungen

In den schwebstoffbürtigen Sedimenten der Elbe waren Moschus-Keton und Moschus-Xylol, wenn auch zu einem geringen Anteil, nachweisbar. Im Flussverlauf von Schmilka an der deutsch-tschechischen Grenze bis zu Grauerort kann 1998 eine Abnahme der mittleren Belastung von 2,3 auf 0,7 µg/kg TM für Moschus-Keton und von 1,5/1,6 bis auf <0,5 µg/kg TM für Moschus-Xylol beobachtet werden, die auch 1999 als Trend zu erkennen ist. Die Proben aus 1999 wiesen stellenweise geringere Gehalte auf als in 1998. In den Proben aus dem Bereich zwischen Schmilka und Schnackenburg wurden vergleichbare Mittelwerte zwischen 1-1,4 µg/kg TM Moschus-Keton ermittelt, in den flussabwärts folgenden Probenahmestellen war Moschus-Keton nur noch vereinzelt bzw. nicht mehr nachweisbar. Für Moschus-Xylol lässt sich in 1999 eine deutliche Abnahme in den Proben entlang der Elbe von Schmilka bis Magdeburg sowohl in der Anzahl der positiven Proben als auch in den Gehalten von 2,3 auf 0,6 µg/kg TM beobachten. Die Proben der flussabwärts liegenden Probenahmestellen enthielten nur noch vereinzelt bzw. kein Moschus-Xylol.

Die schwebstoffbürtigen Sedimente aus den Flüssen Schwarze Elster, Mulde und Saale enthielten Moschus-Keton Konzentrationen zwischen 0,6-1,5 µg/kg TM, die mit denen des Elbe-Oberlaufes vergleichbar waren. Diese Beobachtung gilt auch für Moschus-Xylol, wobei aber in den Proben aus der Saale Moschus-Xylol nicht mehr nachweisbar war.

Wie in Gewässern, sind auch in Sedimenten die Amino-Metabolite der Nitro-Moschusverbindungen nachweisbar. Rimkus et al. (1999) listeten Untersuchungen auf, die in Elbe-Sedimenten Amino-Metabolite von Moschus-Xylol nachgewiesen hatten. Im Gegensatz zu den Gewässern waren hierdie Konzentrationen der Amino-Metabolite niedriger als die Konzentrationen der Ausgangsverbindung Moschus-Xylol. Nur die Sedimente eines Kläranlagen-Schönungsteiches wiesen deutlich höhere Konzentrationen an 4-Amino-Moschus-Xylol auf als an Moschus-Xylol.

4.2.1.2.2 Polycyclische Moschusverbindungen

Für Schwebstoffe und schwebstoffbürtige Sedimente liegen nicht nur Messergebnisse zu den polycyclischen Moschusverbindungen HHCB und AHTN vor, sondern auch Daten über das Vorkommen von ADBI und ATII, die in geringerem Umfang verwendet werden als die beiden erstgenannten Verbindungen.

Wie auch bei den Gewässern lagen die Gehalte an den polycyclischen Moschusverbindungen HHCB und AHTN in den Schwebstoffen und schwebstoffbürtigen Sedimenten um Größenordnungen über denen der Nitro-Moschusverbindungen. In Sedimentproben aus der Elbe im Raum Magdeburg aus 1996/1997 wurden Gehalte im Bereich von 148-736 µg/kg TM HHCB und 194-770 µg/kg TM AHTN festgestellt (Wink-

ler et al., 1998). An den gleichen Probenahmestellen lagen die Gewässerkonzentrationen zwischen 36-353 ng/l HHCB und 24-88 ng/l AHTN.

Im Sonderuntersuchungsprogramm der ARGE Elbe wurde in allen Sedimentproben sowohl 1998 als auch 1999 HHCB und AHTN nachgewiesen. Bezogen auf den Mittelwert ist in beiden Jahren eine Abnahme der HHCB-Gehalte entlang des Flussverlaufs zu erkennen. In den Proben aus 1999 sind die Gehalte etwas geringer als in den Proben aus 1998. 1998 sanken die HHCB-Gehalte von 122 µg/kg TM in Schmilka auf 30 µg/kg TM in Grauerort und in 1999 entsprechend von 92 auf 13 µg/kg TM. Die AHTN-Gehalte der Sedimente waren im Vergleich zu den HHCB-Gehalten niedriger, auch hier kann von 1998 nach 1999 ein Trend zu geringeren Gehalten ausgemacht werden, allerdings schwächer ausgeprägt im Vergleich zu den HHCB-Gehalten. 1998 lagen die AHTN-Gehalte in den Proben von Schmilka bis Schnackenburg in vergleichbaren Größenordnungen (56-64 µg/kg TM) und sanken dann bis Grauerort auf 18 µg/kg TM ab. 1999 sanken die AHTN-Konzentrationen parallel zum Flussverlauf von 36-42 µg/kg TM auf 11 µg/kg TM in Grauerort ab.

Die Gehalte der Sedimentproben aus den Elbe-Nebenflüssen Schwarze Elster, Saale und Mulde lagen in einem ähnlichen Bereich bzw. höher als die Maximalwerte der Proben aus der Elbe.

Die ADBI-Konzentrationen der Sedimentproben des Elbe-Sonderuntersuchungsprogramms waren in beiden Probenahmejahren um den Faktor von ca. 50 geringer als die entsprechenden HHCB-Konzentrationen. Es zeichnete sich auch hier ein Trend zur Abnahme der Gehalte entlang der Fließrichtung der Elbe ab. 1998 sank der ADBI-Gehalt der Sedimente im Flussverlauf von 2,1 auf 0,6 µg/kg TM und 1999 von 1,0 auf <0,5 µg/kg TM ab. Neben dem Rückgang in den Gehalten ist auch eine Abnahme des Anteils positiver Proben zu verzeichnen. In den untersuchten Elbe-Nebenflüssen lagen die Gehalte 1998 zwischen 1,9 und 2,9 µg/kg TM und 1999 zwischen 1,2 und 2,5 µg/kg TM.

ATII war in ca. 2-fach höheren Konzentrationen nachweisbar als ADBI. Analog den anderen Verbindungen war in Fließrichtung eine Abnahme der ATII-Sedimentgehalte zu verzeichnen mit einem Maximum in den Proben aus Magdeburg. Von 1998 auf 1999 war eine deutlichere Abnahme in den Sedimentgehalten zu beobachten als bei ADBI. Die ATII-Gehalte sanken 1998 von 4,6 auf 1,5 µg/kg TM (mit 5,8 µg/kg TM in Magdeburg) und 1999 von 2,6 auf 0,7 µg/kg TM (mit 3,6 µg/kg TM in Magdeburg). Die Proben aus Elbe-Nebenflüssen wiesen wiederum höhere Gehalte auf; sie lagen 1998 zwischen 6,5 und 8,2 µg/kg TM und 1999 zwischen 4,2 und 5,5 µg/kg TM.

Tabelle II-4: Gehalte von Nitro-Moschusverbindungen in schwebstoffbürtigen Sedimenten (BG Bestimmungsgrenze; MW Mittelwert; Med Median)

Gewässer	Ort	n	Jahr	BG µg/kg TM	Werte > BG	Konzentration µg/kg TM	MW/ Med	Min-Max µg/kg TM	Quelle
Moschus-Keton									
Elbe	Schmilka	6	1998	0,5	5	2,3	MW	max. 5,2	ARGE 2000
	Dommitzsch	6	1998	0,5	5	1,4	MW	max. 4,5	ARGE 2000
	Magdeburg	6	1998	0,5	4	0,9	MW	max. 1,7	ARGE 2000
	Schnackenburg	6	1998	0,5	4	1,5	MW	max. 3,9	ARGE 2000
	Bunthaus	6	1998	0,5	4	0,8	MW	max. 2,7	ARGE 2000
	Seemannshöft	6	1998	0,5	2	-	MW	max. 0,5	ARGE 2000
	Grauerort	6	1998	0,5	5	0,7	MW	max. 1,1	ARGE 2000
Schwarze Elster	Gorsdorf	6	1998	0,5	5	1,9	MW	max. 4,7	ARGE 2000
Mulde	Dessau	6	1998	0,5	5	3,1	MW	max. 8,3	ARGE 2000
Saale	Rosenburg	6	1998	0,5	5	1,1	MW	max. 3,1	ARGE 2000
Elbe	Schmilka	6	1999	0,5	3	1,4	MW	max. 3,3	ARGE 2000
	Dommitzsch	6	1999	0,5	5	1,0	MW	max. 1,7	ARGE 2000
	Magdeburg	6	1999	0,5	5	1,4	MW	max. 5,0	ARGE 2000
	Schnackenburg	6	1999	0,5	3	1,0	MW	max. 2,5	ARGE 2000
	Bunthaus	6	1999	0,5	2	-	MW	max. 1,2	ARGE 2000
	Seemannshöft	6	1999	0,5	0	-	MW	max. < 0,5	ARGE 2000
	Grauerort	6	1999	0,5	1	-	MW	max. 0,6	ARGE 2000
Schwarze Elster	Gorsdorf	6	1999	0,5	5	1,5	MW	max. 2,1	ARGE 2000
Mulde	Dessau	6	1999	0,5	5	1,7	MW	max. 3,2	ARGE 2000
Saale	Rosenburg	6	1999	0,5	3	0,6	MW	max. 1,2	ARGE 2000
Elbe	HH-Teufelsbrück	3	1996					0,135 - 0,189	Rimkus et al., 1999
Elbe	Wedel-Schulau	1	1996					0,162	Rimkus et al., 1999
Elbe	Schönungsteich Klär- anlage SH	2	1997					3,6; 6,33	Rimkus et al., 1999

Fortsetzung Tabelle II-4

Gewässer	Ort	n	Jahr	BG µg/kg TM	Werte > BG	Konzentration µg/kg TM	MW/ Med	Min-Max µg/kg TM	Quelle
Moschus-Xylol									
Elbe	Schmilka	6	1998	0,5	5	1,5	MW	max. 2,6	ARGE 2000
	Domnitzsch	6	1998	0,5	4	1,6	MW	max. 5,3	ARGE 2000
	Magdeburg	6	1998	0,5	4	0,7	MW	max. 1,1	ARGE 2000
	Schnackenburg	6	1998	0,5	42	-	MW	max. 0,9	ARGE 2000
	Bunthaus	6	1998	0,5	1	-	MW	max. 0,4	ARGE 2000
	Seemannshöft	6	1998	0,5	1	-	MW	max. 0,9	ARGE 2000
	Grauerort	6	1998	0,5	1	-	MW	max. 0,8	ARGE 2000
Schwarze Elster	Gorsdorf	6	1998	0,5	3	1,4	MW	max. 4,5	ARGE 2000
Mulde	Dessau	6	1998	0,5	4	0,8	MW	max. 1,5	ARGE 2000
Saale	Rosenburg	6	1998	0,5	2	-	MW	max. 1,0	ARGE 2000
Elbe	Schmilka	6	1999	0,5	4	2,3	MW	max. 4,8 (1 Ausreißer: 16)	ARGE 2000
	Domnitzsch	6	1999	0,5	5	1,2	MW	max. 1,9	ARGE 2000
	Magdeburg	6	1999	0,5	3	0,6	MW	max. 1,4	ARGE 2000
	Schnackenburg	6	1999	0,5	2	-	MW	max. 2,9	ARGE 2000
	Bunthaus	6	1999	0,5	1	-	MW	max. 1,1	ARGE 2000
	Seemannshöft	6	1999	0,5	0	-	MW	max. < 0,5	ARGE 2000
	Grauerort	6	1999	0,5	0	-	MW	max. < 0,5	ARGE 2000
Schwarze Elster	Gorsdorf	6	1999	0,5	4	1,2	MW	max. 3,5	ARGE 2000
Mulde	Dessau	6	1999	0,5	4	1,1	MW	max. 2,5	ARGE 2000
Saale	Rosenburg	6	1999	0,5	2	-	MW	max. 0,8	ARGE 2000
Elbe, MX	HH-Teufelsbrück	3	1996					0,185 – 0,296	Rimkus et al., 1999
2-NH2-MX	“							0,003- 0,054	
4-NH2-MX	“							0,08 – 0,127	
Elbe; MX	Wedel-Schulau	1	1996					0,263	Rimkus et al., 1999
2-NH2-MX	“							< 0,1	
4-NH2-MX	“							0,122	
Elbe, MX	Schönungsteich	2	1997					0,5; 0,8	Rimkus et al., 1999
4-NH2-MX	Kläranlage SH							1,3; 6,3	

Tabelle II-5: Gehalte polycyclischer Moschusverbindungen in Schwebstoffen und schwebstoffbürtigen Sedimenten (BG Bestimmungsgrenze; MW Mittelwert; Med Median; P Perzentil)

Gewässer	Ort	n	Jahr	BG µg/kg TM	% Werte > BG	Konzentration µg/kg TM	MW/ Med	Min-Max µg/kg TM	Quelle
HHCB									
Schwebstoffe									
Elbe	Magdeburg	31	06/96-05/97	4		440 442 (613, 90er P)	MW Med	148 - 736	Winkler et al., 1998
Schwebstoffbürtige Sedimente									
Elbe	Schmilka	6	1998	0,5	100	122	MW	80 – 180	ARGE 2000
	Domnitzsch	6	1998	0,5	100	127	MW	66 – 210	ARGE 2000
	Magdeburg	6	1998	0,5	100	155	MW	94 - 240	ARGE 2000
	Schnackenburg	6	1998	0,5	100	110	MW	81 - 215	ARGE 2000
	Bunthaus	6	1998	0,5	100	67	MW	20 – 140	ARGE 2000
	Seemannshöft	6	1998	0,5	100	43	MW	24 – 49	ARGE 2000
	Grauerort	6	1998	0,5	100	30	MW	13 – 51	ARGE 2000
Schwarze Elster	Gorsdorf	6	1998	0,5	100	137	MW	64 - 305	ARGE 2000
Mulde	Dessau	6	1998	0,5	100	220	MW	102 – 400	ARGE 2000
Saale	Rosenburg	6	1998	0,5	100	189	MW	89 - 370	ARGE 2000
Elbe	Schmilka	5	1999	0,5	100	92	MW	33 - 180	ARGE 2000
	Domnitzsch	6	1999	0,5	100	83	MW	36 – 170	ARGE 2000
	Magdeburg	6	1999	0,5	100	95	MW	31 – 190	ARGE 2000
	Schnackenburg	6	1999	0,5	100	67	MW	18 – 150	ARGE 2000
	Bunthaus	5	1999	0,5	100	19	MW	57,1 - 43	ARGE 2000
	Seemannshöft	6	1999	0,5	100	20	MW	7,5 – 30	ARGE 2000
	Grauerort	6	1999	0,5	100	13	MW	3,1 - 37	ARGE 2000
Schwarze Elster	Gorsdorf	6	1999	0,5	100	102	MW	56 – 135	ARGE 2000
Mulde	Dessau	6	1999	0,5	100	149	MW	68 – 205	ARGE 2000
Saale	Rosenburg	6	1999	0,5	100	112	MW	29 - 190	ARGE 2000

Fortsetzung TabelleII-5

Gewässer	Ort	n	Jahr	BG µg/kg TM	% Werte > BG	Konzentration µg/kg TM	MW/ Med	Min-Max µg/kg TM	Quelle
Sedimente									
Spree/Dahme	Berliner Seen, A*	19	1996-1997	30	5	-		<30 - 30	Fromme et al., 2001a
Havelgebiet	Berliner Seen, B*	20	1996-1997	30	85	220 ± 160 50 (140, 90er P)	MW Med	<30 - 520	Fromme et al., 2001a
Teltowkanal ua	Berliner Seen C*	20	1996-1997	30	90	920 ± 700 910 (1900;90erP)	MW Med	<30 - 2200	Fromme et al., 2001a
AHTN									
Schwebstoffe									
Elbe	Magdeburg	31	06/96-05/97	10		468 458 (613, 90er P)	MW Med	194 - 770	Winkler et al., 1998
Schwebstoffbürtige Sedimente									
Elbe	Schmilka	6	1998	0,5	100	56	MW	32 – 81	ARGE 2000
	Dommitzsch	6	1998	0,5	100	56	MW	34 – 100	ARGE 2000
	Magdeburg	6	1998	0,5	100	64	MW	37 – 110	ARGE 2000
	Schnackenburg	6	1998	0,5	100	60	MW	37 – 130	ARGE 2000
	Bunthaus	6	1998	0,5	100	40	MW	13 – 90	ARGE 2000
	Seemannshöft	6	1998	0,5	100	25	MW	15 – 35	ARGE 2000
	Grauerort	6	1998	0,5	100	18	MW	11 – 26	ARGE 2000
Schwarze Elster	Gorsdorf	6	1998	0,5	100	77	MW	38 – 165	ARGE 2000
Mulde	Dessau	6	1998	0,5	100	121	MW	45 – 230	ARGE 2000
Saale	Rosenburg	6	1998	0,5	100	78	MW	39 – 155	ARGE 2000
Elbe									
	Schmilka	5	1999	0,5	100	42	MW	18 – 92	ARGE 2000
	Dommitzsch	6	1999	0,5	100	37	MW	19 – 79	ARGE 2000
	Magdeburg	6	1999	0,5	100	41	MW	18 – 70	ARGE 2000
	Schnackenburg	6	1999	0,5	100	36	MW	13 – 81	ARGE 2000
	Bunthaus	5	1999	0,5	100	14	MW	5,2 – 34	ARGE 2000
	Seemannshöft	6	1999	0,5	100	14	MW	11 – 21	ARGE 2000

Fortsetzung Tabelle II-5

Gewässer	Ort	n	Jahr	BG µg/kg TM	% Werte > BG	Konzentration µg/kg TM	MW/ Med	Min-Max µg/kg TM	Quelle
	Grauerort	6	1999	0,5	100	11	MW	5,4 – 26	ARGE 2000
Schwarze Elster	Gorsdorf	6	1999	0,5	100	59	MW	41 – 86	ARGE 2000
Mulde	Dessau	6	1999	0,5	100	79	MW	41 – 110	ARGE 2000
Saale	Rosenburg	6	1999	0,5	100	49	MW	10 – 76	ARGE 2000
Sedimente Berliner Gewässer									
Spree/Dahme	Berliner Seen, A*	19	1996-1997	20	63	20 ± 10 20 (30, 90er P)	MW Med	<20 – 40	Fromme et al., 2001a
Havelgebiet	Berliner Seen, B*	20	1996-1997	20	95	26 ± 210 240 (520, 90er P)	MW Med	<20 – 610	Fromme et al., 2001a
Teltowkanal ua	Berliner Seen C*	20	1996-1997	20	90	1100 ± 850 930 (2210;90erP)	MW Med	<20 - 2600	Fromme et al., 2001a
ADBI									
Schwebstoffe									
Elbe	Magdeburg	31	06/96-05/97	4		15 16 (23, 90er P)	MW Med	< 4 - 43	Winkler et al., 1998
Elbe	Schmilka	6	1998	0,5	100	2,1	MW	1,4 – 2,6	ARGE 2000
	Domnitzsch	6	1998	0,5	100	2,0	MW	1,1 – 3,1	ARGE 2000
	Magdeburg	6	1998	0,5	100	1,6	MW	1,0 – 2,1	ARGE 2000
	Schnackenburg	6	1998	0,5	100	1,6	MW	0,9 – 2,5	ARGE 2000
	Bunthaus	6	1998	0,5	100	1,2	MW	0,5 – 1,7	ARGE 2000
	Seemannshöft	6	1998	0,5	83	0,6	MW	< 0,5 – 0,9	ARGE 2000
	Grauerort	6	1998	0,5	66,7	0,6	MW	< 0,5 – 1,0	ARGE 2000
Schwarze Elster	Gorsdorf	6	1998	0,5	100	2,2	MW	1,2 – 4,6	ARGE 2000
Mulde	Dessau	6	1998	0,5	100	2,9	MW	2,1 – 4,9	ARGE 2000
Saale	Rosenburg	6	1998	0,5	100	1,9	MW	1,2 – 3,0	ARGE 2000

Fortsetzung Tabelle II-5

Gewässer	Ort	n	Jahr	BG µg/kg TM	% Werte > BG	Konzentration µg/kg TM	MW/ Med	Min-Max µg/kg TM	Quelle
Elbe	Schmilka	5	1999	0,5	80	1,0	MW	< 0,5 – 1,8	ARGE 2000
	Dommitzsch	6	1999	0,5	100	1,0	MW	19 – 79	ARGE 2000
	Magdeburg	6	1999	0,5	100	1,2	MW	1,0 – 1,6	ARGE 2000
	Schnackenburg	6	1999	0,5	66,7	09	MW	< 0,5 – 1,5	ARGE 2000
	Bunthaus	5	1999	0,5	40	0,5	MW	< 0,5 – 1,0	ARGE 2000
	Seemannshöft	6	1999	0,5	0	0,3	MW	< 0,5	ARGE 2000
	Grauerort	6	1999	0,5	0	0,3	MW	< 0,5	ARGE 2000
Schwarze Elster	Gorsdorf	6	1999	0,5	100	2,5	MW	1,2 – 3,2	ARGE 2000
Mulde	Dessau	6	1999	0,5	100	2,5	MW	0,9 – 5,3	ARGE 2000
Saale	Rosenburg	6	1999	0,5	83	1,2	MW	< 0,5 – 1,8	ARGE 2000
Sedimente Berliner Gewässer									
Spree/Dahme u.a.	Berliner Seen, A*	19	1996-1997	4	0		MW		Fromme et al., 2001a
Havelgebiet	Berliner Seen, B*	20	1996-1997	4	55	10 ± 9 8 (21, 90er P)	MW Med	<4 – 23	Fromme et al., 2001a
Teltowkanal u.a.	Berliner Seen C*	20	1996-1997	4	80	250 ± 31 5 (66; 90er P)	MW Med	<4 - 68	Fromme et al., 2001a
ATII									
Elbe	Schmilka	6	1998	0,5	100	4,6	MW	2,1 – 7,4	ARGE 2000
	Dommitzsch	6	1998	0,5	100	4,5	MW	2,7 – 8,6	ARGE 2000
	Magdeburg	6	1998	0,5	100	5,8	MW	3,8 – 9,3	ARGE 2000
	Schnackenburg	6	1998	0,5	100	4,1	MW	0,6 – 8,3	ARGE 2000
	Bunthaus	6	1998	0,5	100	3,1	MW	1,3 – 5,7	ARGE 2000
	Seemannshöft	6	1998	0,5	100	1,8	MW	1,3 – 2,2	ARGE 2000
	Grauerort	6	1998	0,5	100	1,5	MW	< 0,5 – 1,9	ARGE 2000
Schwarze Elster	Gorsdorf	6	1998	0,5	100	6,5	MW	2,5 – 14	ARGE 2000
Mulde	Dessau	6	1998	0,5	100	8,2	MW	3,0 – 17,0	ARGE 2000
Saale	Rosenburg	6	1998	0,5	100	6,5	MW	3,2 – 13,0	ARGE 2000

Fortsetzung Tabelle II-5

Gewässer	Ort	n	Jahr	BG µg/kg TM	% Werte > BG	Konzentration µg/kg TM	MW/ Med	Min-Max µg/kg TM	Quelle
Elbe	Schmilka	5	1999	0,5	100	2,6	MW	1,2 – 5,1	ARGE 2000
	Dommitzsch	6	1999	0,5	100	2,8	MW	1,8 – 5,0	ARGE 2000
	Magdeburg	6	1999	0,5	100	3,6	MW	1,9 – 6,0	ARGE 2000
	Schnackenburg	6	1999	0,5	100	3,4	MW	1,7 – 4,6	ARGE 2000
	Bunthaus	5	1999	0,5	40	1,0	MW	< 0,5 – 2,3	ARGE 2000
	Seemannshöft	6	1999	0,5	66,7	0,9	MW	< 0,5 – 1,2	ARGE 2000
	Grauerort	6	1999	0,5	83,3	0,7	MW	< 0,5 – 1,3	ARGE 2000
Schwarze Elster	Gorsdorf	6	1999	0,5	100	4,4	MW	0,8 – 6,2	ARGE 2000
Mulde	Dessau	6	1999	0,5	100	5,5	MW	4,0 – 7,6	ARGE 2000
Saale	Rosenburg	6	1999	0,5	100	4,2	MW	0,8 – 6,7	ARGE 2000
Sedimente Berliner Gewässer									
Spree/Dahme u.a.	Berliner Seen, A*	19	1996-1997	20	0		MW		Fromme et al., 2001a
Havelgebiet	Berliner Seen, B*	20	1996-1997	20	55	21 ± 19	MW	<4 – 51	Fromme et al., 2001a
						21 (44, 90er P)	Med		
Teltowkanal u.a.	Berliner Seen C*	20	1996-1997	20	85	101 ± 76 100 (202; 90er P)	MW Med	<4 - 220	Fromme et al., 2001a

4.2.2 Abbau in limnischen und marinen Gewässern und Sedimenten

4.2.2.1 Abiotischer Abbau

4.2.2.1.1 Nitro-Moschusverbindungen

In Studien über die Photochemie von nitroaromatischen Verbindungen fanden Döpp & Sailer (1975), dass Moschus-Xylol photochemisch unter Bildung von stabilen Indolen und Indolinonen abgebaut werden kann. Dieser photochemische Abbau und die gebildeten Produkte wurden allerdings nicht in der Umwelt beobachtet und besitzen somit eine nur untergeordnete Rolle. In anderen Modellversuchen verlief der photolytische Abbau von Moschus-Xylol in einer Konzentration von maximal 1 mg/l (Sättigungskonzentration) mit einer Halbwertszeit von 4 min (Döpp & Sailer, 1975) und folgte einer Kinetik 1. Ordnung. Die genannten Untersuchungen wurden mit Hochdruck-UV-Lampen durchgeführt und können nicht auf Umweltbedingungen übertragen werden, da der Abbau bei Sonnenlicht ungleich langsamer verläuft. Nach Lyman et al. (1990) enthalten Nitroaromaten funktionelle Gruppen, die gegenüber Hydrolyse resistent sind.

Unter Umweltbedingungen werden die Nitro-Moschusverbindungen deshalb als resistent gegenüber abiotischem Abbau bezeichnet.

4.2.2.1.2 Polycyclische Moschusverbindungen

Über den abiotischen Abbau von polycyclischen Moschusverbindungen liegen bisher nur wenige Untersuchungen vor. Itrich et al. (1998) wiesen in Laborversuchen die Bildung eines HHCB-Lactons (1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta[g]-2-benzopyran-1-on) in Gegenwart von Belebtschlamm nach. Da dieses Lacton auch in sterilen Kontrollversuchen auftrat, vermuten die Autoren, dass es sich um eine Autoxidationsreaktion handelt, die auch in Kläranlagen auftreten könnte.

4.2.2.2 Biotischer Abbau

4.2.2.2.1 Nitro-Moschusverbindungen

Die Nitro-Moschusverbindungen sind schwer biotisch abbaubar. In Untersuchungen zur Mineralisation, d.h. zur vollständigen aeroben Abbaubarkeit zu CO₂ und Wasser, entsprechend der OECD-Richtlinie 301C wurde nach 4-wöchiger Inkubation mit 107 mg/l Moschus-Xylol ein Sauerstoffverbrauch (BOD) festgestellt, der 0-6 % biologischem Abbau entsprach (Calame & Ronchi, 1989). Der Verlauf des Sauerstoffverbrauchs während des Tests entsprach dem der Kontrollen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Substanz nicht toxisch wirkte und als „nicht leicht abbaubar“ eingestuft werden konnte. Die Autoren wiesen darauf hin, dass das Resultat durch die sehr geringe Wasserlöslichkeit von Moschus-Xylol beeinflusst ist (0,15 mg/l nach Schramm et al., 1996; 0,49 mg/l nach Tas et al., 1997). In Versuchen mit radioaktiv markiertem Moschus-Xylol (10 und 100 µg/l) wurden innerhalb von 28 Tagen ebenfalls keine Hinweise auf biologische Abbaubarkeit unter den Testbedingungen erhalten (Marks & Marks, 1987). Auch in Abbauversuchen mit Boden und radioaktiv markiertem Moschus-Xylol wurde keine erhöhte ¹⁴CO₂ Freisetzung festgestellt (Käfferlein et al. 1998). Dies bedeutet, dass Moschus-Xylol, wie alle Nitroaromaten, als „nicht leicht biologisch abbaubar“ eingestuft wird.

Moschus-Keton wurde im MITI II Test auf inhärente Abbaubarkeit getestet (OECD Richtlinie 302C). Der BOD wurde über 28 Tage bei einer Konzentration von 100 mg/l Belebtschlamm und 39 mg/l Moschus-Keton gemessen. Da der Sauerstoffverbrauch während des Tests vergleichbar mit dem der Kontrollen war, wurde von keiner toxischen Wirkung ausgegangen. Die Substanz wurde aufgrund der Testergebnisse als „nicht inhärent abbaubar“ eingestuft (Calame & Ronchi, 1989).

Dennoch kann der biotische Abbau bzw. Metabolismus ein Weg zur Elimination der Verbindungen sein. Moschus-Xylol kann unter anaeroben Bedingungen, wie sie in Klärprozessen vorliegen, zu Aminodinitro-Derivaten umgewandelt werden. Die Bedeutung dieser mikrobiellen Transformation ergaben Untersuchungen an Kläranlagen, in denen z.B. im Zulauf hohe Konzentrationen (150 ng/l Moschus-Xylol) aber nur geringe Konzentrationen (10 ng/l) im Ablauf gemessen wurden. Amino-Derivate waren im Zulauf nicht nachweisbar, dagegen aber im Ablauf in relevanten Konzentrationen von 34 ng/l 2-Amino- und 10 ng/l 4-Amino-Moschus-Xylol (Käfferlein et al., 1998). Wie die Zusammenstellung der Umweltdaten zeigt, kommen die Amino-Metabolite in höheren Konzentrationen als ihre Ausgangsverbindungen vor.

Die Schlussfolgerung aus den obigen Untersuchungen ist, dass der biotischen Transformation unter aeroben Bedingungen nur eine geringe Rolle in der Umwelt zukommt, während die Reduktion zu Amino-Metaboliten durch anaerobe Transformation bedeutender ist, besonders in Kläranlagen.

4.2.2.2 Polycyclische Moschusverbindungen

Die inhärente biologische Abbaubarkeit von HHCB und AHTN wurde in verschiedenen Testsystemen untersucht, die sowohl die Erhöhung der Verfügbarkeit der Substanz durch Verwendung von Lösungsvermittlern als auch die Adaption der Mikroorganismen zuließen. Details zu den im Folgenden aufgelisteten Tests finden sich bei Balk & Ford (1999a):

- OECD 301B, modifiziert, adaptierte Mikroorganismen, 28 d, Parameter: CO₂ Freisetzung (HHCB, AHTN)
- OECD 302B, Respirometrische Methode, adaptierter Belebtschlamm, 28 d, Parameter: O₂ Verbrauch (AHTN).
- OECD 301B, Modified Sturm Test, 28 d, Parameter: CO₂ Freisetzung. (HHCB, AHTN).
- Closed-Bottle Test, 2-Phase, NEN 1989, 7 Wochen, Parameter: O₂ Aufnahme (AHTN)

Die Tests ergaben, dass HHCB und AHTN unter den gegebenen Bedingungen nicht vollständig biologisch abbaubar waren. Mit Ausnahme des 2-Phasen Closed-Bottle-Tests wurden in den aufgeführten Verfahren negative Ergebnisse erhalten, d.h. keinerlei CO₂ Freisetzung bzw. O₂-Verbrauch. In dem Closed-Bottle-Test wurde ein geringer Sauerstoffverbrauch von 10 % und 20 % des theoretischen Sauerstoffbedarfs gemessen.

4.2.3 Bioverfügbarkeit, Bioakkumulation und Gehalte in Organismen

4.2.3.1 Bioverfügbarkeit, Bioakkumulation

Die synthetischen Moschus-Duftstoffe sind hoch-lipophile Verbindungen, deren Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{ow} = \log P_{ow}$) über 3 liegen. Die $\log K_{ow}$ -Werte, die mit dem Programm KOWWIN berechnet wurden sowie publizierte $\log K_{ow}$ -Werte sind in Tabelle II-6 zusammengestellt. Moschus-Keton weist berechnete und gemessene $\log K_{ow}$ -Werte zwischen 3,2 und 4,31, Moschus-Xylol etwas höhere Werte zwischen 4,40 und 4,90 auf. Die $\log K_{ow}$ -Werte der polycyclischen Moschusverbindungen sind mit Werten zwischen 5,8 und 6,4 höher, wobei die berechneten Werte am oberen Ende der Skala liegen. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Substanzen sind gering, allerdings besitzen ATII und ATTN die höchsten Werte. Aufgrund dieser physikalisch-chemischen Eigenschaften ist bei synthetischen Moschusverbindungen mit einem hohem Bioakkumulationspotential und einem starken Adsorptionsvermögen an Feststoffe zu rechnen. Sabljik et al. (1995) berechneten auf der Basis der $\log K_{ow}$ -Werte den auf organischen Kohlenstoff normierten Partikel-Wasser-Verteilungskoeffizienten $\log K_{oc}$ für einige Moschusverbindungen. Diese Werte sind in Tabelle II-7 aufgeführt.

Die Anreicherung organischer Substanzen in Organismen ist abhängig von der Lipophilie der Verbindung. Die Anreicherung eines Stoffes aus dem Wasser über die Körperoberfläche wird als Biokonzentration bezeichnet. Erfolgt die Anreicherung über die Nahrungsaufnahme, spricht man von Bioakkumulation. Neben der Bioverfügbarkeit eines Stoffes und der Lebensweise des Organismus spielen die Metabolisierungs- und Ausscheidungsprozesse im Organismus eine bedeutende Rolle. Um zu verdeutlichen, dass alle Aufnahme-, Metabolismus- und Ausscheidewege die Gehalte in den Organismen beeinflussen, wird von einigen Autoren der Begriff Bioanreicherungsfaktor bevorzugt (BAF). In Tabelle II-8 wird der Begriff synonym verwendet.

Der Biokonzentrationsfaktor (BCF) eines Stoffes kann auf Basis des $\log K_{ow}$ berechnet oder in Experimenten bestimmt werden. Der BCF ist der Quotient aus der Konzentration der Substanz im Organismus und der Konzentration des Stoffes im umgebenden Wasser bei Gleichgewichtseinstellung. Liegt der Wert über 100, ist von einem Bioakkumulationspotential der Substanz auszugehen. Berechnete und gemessene BCF-Werte sind in Tabelle II-8 zusammengestellt.

Die für Moschus-Xylol berechneten BCF-Werte liegen zwischen 1300 und 4100 L/kg, die gemessenen schwanken zwischen 2900 und 6740 L/kg. Für Moschus-Keton lagen überwiegend berechnete BCF-Werte von 455-1100 L/kg vor, die auf ein gegenüber Moschus-Xylol geringeres Bioakkumulationspotential hinweisen. Gemessene Werte (BAF) liegen für Moschus-Xylol zwischen 290 L/kg und 40 000 L/kg.

Auffallend ist, dass die für die polycyclischen Moschusverbindungen berechneten BCF-Werte in Fischen deutlich über den gemessenen Werten liegen. Eine Ausnahme bilden die Biomreicherungsfaktoren, die in Schleien eines Schönungsteiches gefunden wurden (Gatermann, 1998).

Die Studien über Kinetik und Elimination der Verbindungen in Fischen ergaben gemessene BCF-Werte für HHCB von 620 und 1584 L/kg und für AHTN von 600 und 597 L/kg (van Dijk 1996a,b; Ewald 1998).

Messungen der Expositionskonzentrationen und der Gewebekonzentrationen ergaben bei Fischen aus Schönungsteichen einer Kläranlage für HHCb Bioanreicherungsfaktoren (BAF) zwischen 20 und 56000 L/kg, für Dreikantmuscheln von 620 L/kg. Gemessene BAF Faktoren für AHTN schwankten je nach Fischart zwischen 40 und 31600 L/kg. Die auffallend hohen Bioanreicherungsfaktoren in Schleien aus Schönungsteichen wurden in einer 2 Jahre später durchgeführten Untersuchung nicht reproduziert, die BAL lagen deutlich niedriger (Gatermann et al. 2002).

Laut Rimkus et al. (1997) erfolgt die Aufnahme der Moschusverbindungen bei Fischen im wesentlichen über das Wasser, da nach 140 Tagen Hälterung mit gespikter Nahrung (1 und 10 µg/kg Futter) kein Moschus-Xylol in den Fischen nachgewiesen werden konnte.

Tabelle II-6: Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{ow}$) von synthetischen Moschus-Duftstoffen

Verbindung		Log K_{ow} Wert		Quelle	
Nitro-Moschusverbindungen	Moschus-Keton	4,31	berechnet	KOWWIN	
		4,31	berechnet	Winkler et al., 1998	
		3,78	berechnet	Winkler et al., 1998	
		4,30	gemessen	Rudio, 1996	
		4,11	gemessen	Eschke, 1994b	
		3,80	gemessen	Schramm et al., 1996	
		3,20	gemessen	Tas et al., 1997	
	Moschus-Xylol	4,45	berechnet	KOWWIN	
		4,90	gemessen	Tas et al., 1997	
		4,77	gemessen	Eschke, 1994b	
		4,40	gemessen	Schramm et al., 1996	
	Polycyclische Moschusverbindungen	ADBI	5,93	berechnet	KOWWIN
			5,40	gemessen	Eschke, 1994b
		AHDI	5,85	berechnet	KOWWIN
5,80			gemessen	Eschke, 1994b	
AHTN		6,35	berechnet	KOWWIN	
		6,25	berechnet	Winkler et al., 1998	
		5,70	gemessen	Balk & Ford, 1999	
		5,77	gemessen	Eschke, 1994b	
		5,70	gemessen	Rudio, 1993b	
ATII		6,31	berechnet	KOWWIN	
ATTN		6,42	berechnet	KOWWIN	
HHCb		6,26	berechnet	KOWWIN	
		6,26	berechnet	van de Plassche & Balk, 1997	
		5,9	gemessen	Balk & Ford, 1999	
		5,88	gemessen	Eschke, 1994b	
		5,90	gemessen	Rudio, 1993a	

Tabelle II-7: Partikel-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{oc}$) von synthetischen Moschus-Duftstoffen

	Verbindung	Log K_{oc} Wert		Quelle
Nitro-Moschusverbindungen	Moschus-Keton	3,58	berechnet	Sabljik et al., 1995
	Moschus-Xylol	4,07	berechnet	Sabljik et al., 1995
	Moschus-Xylol	5,20	berechnet	MITI in Rimkus et al., 1997
	Moschus-Xylol	4,90	gemessen	Rimkus et al., 1997
Polycyclische Moschusverbindungen	ADBI	4,47	berechnet	Sabljik et al., 1995
	AHDI	4,80	berechnet	Sabljik et al., 1995
	AHTN	4,88	berechnet	Sabljik et al., 1995
		4,80	gemessen	Eschke, 1994b
		4,80	gemessen	Balk & Ford, 1999
	ATII			keine Daten
	ATTN			keine Daten
	HHCB	4,71	berechnet	Sabljik et al., 1995
		4,86	gemessen	Balk & Ford, 1999
		4,86	gemessen	Eschke, 1994b

Tabelle II-8: Biokonzentrationsfaktoren für synthetische Moschusverbindungen in aquatischen Organismen

S – Süßwasser; MW – Meerwasser, BCF – Biokonzentrationsfaktor; FG – Feuchtgewicht, W – Woche, M – Monate

Organismus	Milieu	Verbindung	Gewebe	Wasserkonz.	BCF [L/kg]	Quelle	
Fisch, berechnet	S	MK	FG., total		1100	Yamagishi et al., 1983	
Fisch, berechnet	S	MK	FG., total		455	Schramm et al., 1996	
Fisch, berechnet	S	MK	FG., total		760	Rimkus et al., 1997	
Fisch, berechnet			Lipidgehalt, total		15800	Rimkus et al., 1997	
Fisch, berechnet	S	MX	FG., total		4100	Yamagishi et al., 1983	
Fisch, berechnet	S	MX	FG., total		1300	Schramm et al., 1996	
Fisch, berechnet	S	MX	FG., total		3800	Rimkus et al., 1997	
Fisch, berechnet			Lipidgehalt, total		79200	Rimkus et al., 1997	
Fisch, berechnet	S	AHTN	FG., total		13 964	van de Plassche & Balk, 1997	
Fisch, berechnet	S	HHCB	FG., total		20 654	van de Plassche & Balk, 1997	
	S	AHTN, HHCB	FG., total		30 000 -38 000	Geyer et al., 1994	
Mollusken (Muscheln)							
<i>Dreissenia polymorpha</i>	Dreikantmuschel, BAF*	S	MK	FG	0,072-0,022 µg/l	390	Gatermann et al., 2002
		S	MX	FG	0,002-0,0002µg/l	1 800	Gatermann et al., 2002
	BAF _L *	S	AHTN	FG	1,5-0,64 µg/	570	Gatermann et al., 2002
		S	AHTN	FG		40 100	Gatermann, 1998
	BAF _L *	S	HHCB	FG	3,6-1,7 µg/l	620	Gatermann et al., 2002
		S	HHCB	FG		44 400	Gatermann, 1998

Fortsetzung Tabelle II-8

Organismus		Milieu	Verbindung	Gewebe/Bezug	Wasserkonz.	BCF [L/kg]	Quelle
Fische							
<i>Cyprinus carpio</i>	Karpfen	S	MX	Fisch, FG	10 µg/l, 10 W	640-5820	MITI, 1992
		S	MX	Fisch, FG	1 µg/l, 10 W	1440-6740	MITI, 1992
		S	MX	Lipidgehalt	1 µg/l, 10 W	42 400 -198 200	Geyer et al., 1994
		S	MX	Lipidgehalt	10 µg/l, 10 W	18 800 -171 200	Geyer et al., 1994
<i>Dano rerio</i>	Zebrabärbling	S	AHTN	Fisch, FG	Durchfluss	600	Ewald, 1998
		S	HHCb	Fisch, FG	Durchfluss	620	Ewald, 1998
<i>Lepomis macrochirus</i>	Sonnenbarsch	S	MX	Fisch, FG	0,98 ± 0,26; 13 ± 11 µg/l	1600	Rimkus et al., 1994
		S	HHCb	Fisch, FG	1, 10 mg/l, 28 d	1584	van Dijk, 1996 b
		S	AHTN	Fisch, FG	1, 10 mg/l, 28 d	597	van Dijk, 1996 a
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Regenbogenforelle	S	MX			1380	Rimkus et al., 1997
		S	MX	Fisch, FG	0,023 µg/l, 250 d	4200-5100	Rimkus et al., 1997
		S	MX	Fettgehalt	0,023 µg/l, 250 d,	115 000 - 122 000	Rimkus et al., 1997
		S	MX	essbarer Anteil	1, 10, 100 µg/l, 21 d	10-60	Boleas et al., 1996
		S	MX	Fisch, FG		1600	Tas et al. , 1997
<i>Anguilla anguilla</i>	Aal, BAF _L *	S	MX	Fisch, FG	0,002-0,0002 µg/l	40 000	Gatermann et al., 2002
		S	MK	Fisch, FG	0,072-0,022 µg/l	1 300	Gatermann et al., 2002
		S	AHTN	Fisch, FG		1 700	Gatermann, 1998
		S	AHTN	Fisch, FG	1,5-0,64 µg/l	400	Gatermann et al., 2002
		S	HHCb	Fisch, FG		1700	Gatermann, 1998
		S	HHCb	Fisch, FG	3,6-1,7 µg/l	290	Gatermann et al., 2002

Fortsetzung Tabelle II-8

<i>Scardinius erythrophthalmus</i>	Rotfeder, BAF _L *	S	MK	Fisch, FG	0,072-0,022 µg/l	60	Gatermann et al., 2002
		S	MX	Fisch, FG	0,002-0,0002 µg/l	290	Gatermann et al., 2002
		S	AHTN	Fisch, FG		5100	Gatermann, 1998
		S	AHTN	Fisch, FG	1,5-0,64 µg/l	40	Gatermann et al., 2002
		S	HHCB	Fisch, FG		2600	Gatermann, 1998
		S	HHCB	Fisch, FG	3,6-1,7 µg/l	20	Gatermann et al., 2002
<i>Tinca tinca</i>	Schleie, BAF _L *	S	MK	Fisch, FG	0,072-0,022 µg/l	230	Gatermann et al., 2002
		S	MX	Fisch, FG	0,002-0,0002 µg/l	2400	Gatermann et al., 2002
		S	AHTN	Fisch, FG		31 600	Gatermann, 1998
		S	AHTN	Fisch, FG	1,5-0,64 µg/l	280	Gatermann et al., 2002
		S	HHCB	Fisch, FG		56 000	Gatermann, 1998
		S	HHCB	Fisch, FG	3,6-1,7 µg/l	510	Gatermann et al., 2002
<i>Carassius carassius</i>	Karassche, BAF _L *	S	MK	Fisch, FG	0,072-0,022 µg/l	570	Gatermann et al., 2002
		S	MX	Fisch, FG	0,002-0,0002 µg/l	7 500	Gatermann et al., 2002
		S	AHTN	Fisch, FG	1,5-0,64 µg/l	670	Gatermann et al., 2002
		S	HHCB	Fisch, FG	3,6-1,7 µg/l	580	Gatermann et al., 2002

* BAF_L Bioanreicherungsfaktor, bestimmt in Fischen aus Schönungsteichen einer Kläranlage

4.2.3.2 Gehalte in aquatischen Organismen

Über die Gehalte an synthetischen Moschusverbindungen in aquatischen Organismen liegen weitaus umfangreichere Daten vor als über die Gewässerbelastung selbst. Durch ihre Persistenz und ihr hohes Bioakkumulationspotential reichern sich diese Verbindungen in den Organismen an und spiegeln so die Belastung ihres Lebensraumes wider.

4.2.3.2.1 Nitro-Moschusverbindungen

In Tabelle II-9 sind die Gehalte von Nitro-Moschusverbindungen in aquatischen Organismen zusammengestellt. Rimkus & Wolf (1995) analysierten verschiedene Süßwasser-Fischproben und zwei marine Organismen aus dem Jahren 1991-1994 und berichteten die Konzentrationen bezogen auf den Lipidgehalt. Entsprechend den Belastungen der Gewässer ist eine deutliche Abstufung der Gehalte an Nitro-Moschusverbindungen von geringen Konzentrationen in marinen Organismen (Moschus-Keton: 10-50 und Moschus-Xylol: 10-40 µg/kg Lipid in Miesmuscheln und Nordseegarnelen), über mittlere Konzentrationen in Fischen aus Aquakulturen (Moschus-Keton: 20-40 und Moschus-Xylol: <10-100 µg/kg Lipid), höheren in Fischen aus Fließgewässern (Moschus-Keton: 40-217 und Moschus-Xylol: <10-350 µg/kg Lipid) bis hin zu extrem hohen Konzentrationen in Fischen aus stark Kläranlagen-beeinflussten Arealen (Moschus-Keton: 74-1600 und Moschus-Xylol: 222-440 µg/kg Lipid) zu beobachten.

In dem Untersuchungsprogramm der ARGE-Elbe (2000) wurden verschiedene Fischarten aus der Elbe auf ihre Gehalte an Nitro-Moschusverbindungen untersucht und deren Konzentrationen bezogen auf das Frischgewicht angegeben (die Lipidgehalte sind im ARGE Bericht aufgeführt). In diesem Programm dienten der Flögelner See und der Belauer See, der auch PNF im Umweltprobenbank-Programm ist, als sog. Referenzstellen, da hier die Beeinflussung durch Kläranlagenabläufe ausgeschlossen sein sollte. Entsprechend lagen in fast allen Brassen-Proben von 1996 und 1999 aus diesen Seen die Moschus-Keton- und Moschus-Xylol-Konzentrationen unter der Nachweisgrenze von 0,1 µg/kg FG. Nur in 2 der 15 untersuchten Proben wurde Moschus-Xylol in geringen Konzentrationen nachgewiesen, was als Hinweis auf bisher unbekannte Einleiter bzw. Quellen gewertet werden kann. Die Fisch-Proben aus der Elbe von 1994 wiesen niedrige Konzentrationen von <0,1-15 µg/kg FG Moschus-Keton sowie <0,1-46,9 µg/kg FG Moschus-Xylol in Brassen und <0,1-5 µg/kg FG in Zander auf. Die Konzentrationen der beiden Nitro-Moschusverbindungen in den Brassen lassen einen gegenläufigen Trend erkennen. Die Moschus-Keton-Gehalte und die Anzahl positiver Proben nahmen 1994 entlang der Fließrichtung der Elbe bis inkl. Hamburg zu (Maximalwert) und dann bis Glückstadt wieder etwas ab. Die Moschus-Xylol-Gehalte und die Anzahl positiver Proben nahmen dagegen entlang der Fließrichtung des Flusses ab, hier wurden die Maximalwerte in den Proben aus dem Bereich der tschechisch-deutschen Grenze, Prossen, und aus der folgenden Probenahmestelle Meißen gemessen. Danach war ein Absinken der Moschus-Xylol-Gehalte in den Fischen zu beobachten. Ein kleinerer Peak mit 19 µg/kg FG Moschus-Xylol wurde noch im Bereich Hamburg detektiert. Der Verlauf der Moschus-Keton-Gehalte in den Zanderproben ist vergleichbar mit dem in Brassenproben. Im Gegensatz dazu weisen die Zanderproben keine erhöhten Moschus-Xylol-Konzentrationen in den Proben aus Prossen und Meißen auf, sie liegen bis auf wenige Ausnahmen unter der Nachweisgrenze, die je nach Probe 0,1 oder 1 µg/kg FG beträgt. Da Zander einen geringeren Fettgehalt aufweisen als Brassen, werden die geringeren Gesamtgehalte pro Fisch dadurch begründet sein.

In Aalen ist bedingt durch ihren hohen Lipidgehalt eine stärkere Anreicherung der Moschusverbindungen zu erwarten. Die Gehalte lagen mit $<1-100 \mu\text{g/kg FG}$ Moschus-Keton und $<1-164 \mu\text{g/kg FG}$ Moschus-Xylol in den Aal-Proben aus 1994 höher als in den Brassens- und Zander-Proben. Die Maximalwerte für beide Verbindungen wurden in den Aalen aus Gorleben gemessen. Auch in den Aal-Proben aus dem Hamburger Stadtgebiet bei Moorburg Süderelbe wurden höhere Konzentrationen als oberhalb Hamburgs gemessen. Mit Ausnahme der Proben aus Boizendorf war die überwiegende Zahl der Aal-Proben positiv hinsichtlich Moschus-Keton und Moschus-Xylol.

Ein Vergleich der Moschus-Keton-Gehalte der Proben von 1999 mit denen von 1994 lässt stellenweise auf einen Rückgang der Moschus-Keton-Konzentrationen in den Aalen schließen. In Gorleben sank die Anzahl positiver Proben und der Median-Wert von $18 \mu\text{g/kg FG}$ in 1994 auf $3 \mu\text{g/kg FG}$ in 1997 und in 1999 auf $< BG (1-2 \mu\text{g/kg FG})$. Im Stadtgebiet Hamburg, Süderelbe, traten keine Veränderungen auf, während flussabwärts im Gegensatz zu 1994 alle Proben unter der Bestimmungsgrenze lagen. Extremere fielen die Unterschiede zwischen den Messjahren und Probenahmestandorten bei Moschus-Xylol auf: Der höchste Medianwert wurde in den Fischproben aus Prossen festgestellt ($68 \mu\text{g/kg FG}$), an den nachfolgenden Probenahmestellen waren alle Proben positiv bei sinkenden Medianwerten. Vor und nach dem Stadtgebiet Hamburg lagen die Moschus-Xylol-Konzentrationen 1999 überwiegend unter der Bestimmungsgrenze, im Bereich Süderelbe dagegen wurde in allen untersuchten 1999er Proben Moschus-Xylol mit einem Median von $3,6 \mu\text{g/kg FG}$ gegenüber $19 \mu\text{g/kg FG}$ in 1994 detektiert.

Der Einfluss von Kläranlageneinleitungen auf die Kontamination von Fischen wird von Fromme et al. (1999) aufgezeigt, die 1995/1996 Proben aus Berliner Gewässern untersuchten. Von den 127 analysierten Aal-Proben aus Gewässern mit geringem Kläranlagen-Einfluss lagen die Moschus-Keton-Konzentrationen in 34 % der Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze, mit einem Median von $3,8 \mu\text{g/kg FG}$. Dagegen war Moschus-Keton in allen Aalen aus stark durch Kläranlagen beeinflussten Gewässern nachweisbar, der Median lag mit $98,5 \mu\text{g/kg FG}$ um das 26-fache höher als in den Proben aus gering mit Abwasser belasteten Gewässern.

Diese Differenzierung nach Abwasserbelastungsgrad ist bei den Moschus-Xylol -Gehalten ebenfalls festzustellen. Hier war in 31 % der untersuchten Aale aus gering belasteten Gewässern Moschus-Xylol nachweisbar und der Median lag bei $2,4 \mu\text{g/kg FG}$. In stark durch Kläranlagen beeinflussten Gewässern lag der Medianwert der Moschus-Xylol -Konzentration in den Aalen bei $39,4 \mu\text{g/kg FG}$, um den Faktor 19 höher als in den geringer Abwasser-belasteten Gewässern.

Fische aus Schönungsteichen von Kläranlagen enthielten erwartungsgemäß hohe Gehalte an Nitro-Moschusverbindungen, vergleichbar mit den Konzentrationsbereichen, die in Fischen aus Gewässern mit hohem Abwasseranteil in Berlin gemessen wurden: je nach Fischart wiesen Gatermann et al. (2002) $0,17$ bis $40 \mu\text{g/kg FG}$ Moschus-Xylol und 2 bis $65 \mu\text{g/kg FG}$ Moschus-Keton nach. Diese Studie ist die bisher einzige, in der auch Amino-Metabolite in den Biota analysiert wurden. 2-Amino-Metabolite waren in geringeren Konzentrationen als ihre Ausgangsverbindungen vorhanden. 4-Amino-Moschus-Xylol dagegen überstieg die Konzentrationen von Moschus-Xylol und wurde je nach Fischart zwischen 2 und $30 \mu\text{g/kg FG}$ nachgewiesen.

Tabelle II-9: *Gehalte von Nitro-Moschusverbindungen in aquatischen Organismen aus Gewässern in Deutschland. Untersuchte Gewebe: Fisch-Muskulatur, Muschel, Schrimps: essbarer Anteil. (S – Süßwasser; – M - Meerwasser, FG – Feuchtgewicht; MW-arithmetischer Mittelwert; Med-Median (in Klammern 90er Perzentil); BG-Bestimmungsgrenze, NG-Nachweisgrenze, SE Süderelbe.)*
** Berlin, Region A: geringer Einfluss von Kläranlagen, Region B: mittlerer Einfluss von Kläranlagen, Region C: hoher Einfluss von Kläranlagen*

Organismus	Milieu	Ort (Anzahl Proben)	Jahr	% Werte > BG	Konzentration µg/kg	MW Med	Min-Max µg/kg	Bezug	Quelle
Moschus-Keton									
Mollusken (Muscheln)									
<i>Mytilus edulis</i> (Miesmuschel)	M	Nordsee, SH (11)	1991-93		30	MW	10-40	Lipid	Rimkus & Wolf, 1995
<i>Dreissena polymorpha</i> (Zebrauschel)		Schönungsteich, Kläranlage, SH (Pool, n=50)	1997		20 1400			FG Lipid	Gatermann et al., 2002
Crustaceen									
<i>Crangon crangon</i>	M	Nordsee, SH (3)	1993/94		40	MW	30-50	Lipid	Rimkus & Wolf, 1995
Fische									
<i>Abramis brama</i> (Brasse)	S	Belauer See (15)	1996	0	< 0,1		< 0,1	FG	ARGE 2000
	S	Flögelner See (3)	1999	0	< 0,1		< 0,1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Prossen (15)	1994	0	< 0,1		< 0,1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Meißen (15)	1994	7	0,8		< 0,1-0,8	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Klöden/Gallin (15)	1994	0	< 0,1		< 0,1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Wahrenberg (15)	1994	60	1,3	Med	< 0,1-3,7	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Gorleben (15)	1994	47	50% <BG		< 0,1-6,1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Moorburg (15)	1994	40	50% <BG		< 0,1-3,1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Mühlb. Loch (15)	1994	73	0,7	Med	< 0,1-9,3	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Fähmannss. (15)	1994	20	50% <BG		< 0,1-4,1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Haseldorf BiE (15)	1994	100	2,4	Med	0,5-8,2	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Glücksstadt (15)	1994	21	50% <BG		< 0,1-3,0	FG	ARGE 2000
	S	Stör, Oberlauf (1)	1993		217			Lipid	Rimkus et al., 1999
	S	Stör, Unterlauf (1)	1993		85			Lipid	Rimkus et al., 1999
	S	Elbe, Unterelbe (2)	1993	100	80-90		80-90	Lipid	Rimkus & Wolf, 1993
	S	Stör (3)	1993	100	70-110		70-110	Lipid	Rimkus & Wolf, 1993
	S	Schönungsteiche Kläranl.	1993	100	74-1600		74-1600	Lipid	Rimkus & Wolf, 1993

Fortsetzung Tabelle II-9, Moschus-Keton

Organismus	Milieu	Ort (Anzahl Proben)	Jahr	% Werte > BG	Konzentration µg/kg	MW Med	Min-Max µg/kg	Bezug	Quelle
<i>Anguilla anguilla</i>	S	Elbe, Schmilka(22)	1997	41	50% <BG		< 0,1-5	FG	ARGE 2000
(Aal)	S	Elbe, Prossen (13)	1994	9	6,7 (1 Wert)		< 1-6,7	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Prossen (20)	1999	100	5,1	Med	1,8-7,5	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Meißen (3)	1999	100	7,5/4,4/3,5		3,5-7,5	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Klöden/Gallin (31)	1994	77	4	Med	< 1-24	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Wahrenberg (31)	1994	93	3	Med	< 1-11	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Gorleben (56)	1994	91	18	Med	< 5-100	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Gorleben (30)	1997	50	3	Med	< 1-9	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Gorleben (20)	1999	0	< 1-2		< 1-2	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Boizenburg (34)	1994	0	< 1		< 1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Boizenburg (16)	1999	81	2,0	Med	< NG-16	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Hohnstorf (21)	1994	97	3,8	Med	< 2,8-17,8	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Moorburg SE (6)	1994	100	15	Med	8-24	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Rethe/Katt. SE (15)	1999	100	11,5	Med	7,3-21	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Pagensandter (7)	1994	100	5,8	Med	2,4-12,1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Pagensandter (20)	1999	0	< 0,1-0,5		< 0,1-0,5	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Brunsbüttel (7)	1994	100	1,4	Med	1-4,6	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Brunsbüttel (15)	1999	0	< 1-2		< 1-2	FG	ARGE 2000
	S	Saale (17)	1997	65	3	Med	< 1-10	FG	ARGE 2000
	S	Mulde (9)	1997	11	1,9 (1 Wert)		< 1-1,9	FG	ARGE 2000
	S	Schwarze Elster (17)	1997	0	< 1		< 1	FG	ARGE 2000
		Berliner Gewässer (84)	1995		41 ± 66	MW	1-260	FG	Fromme et al., 1999
		Berliner Gewässer (122)	1996		39 ± 66	MW	1-380	FG	Fromme et al., 1999
		Berliner Gewässer, A+B*, (127)	1995/96	34	3,8 ± 11	MW	max. 120	FG	Fromme et al., 1999
		Berliner Gewässer, C*, (79)	1995/96	100	98,5 ± 74,6	MW	max. 380	FG	Fromme et al., 1999

Fortsetzung Tabelle II-9, Moschus-Keton

Organismus	Milieu	Ort (Anzahl Proben)	Jahr	% Werte > BG	Konzentration µg/kg	MW Med	Min-Max µg/kg	Bezug	Quelle
<i>Aal</i>	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH (2)	1997		65,66 360, 1400			FG Lipid	Gatermann et al., 2002
<i>Stizostedion lucioperca</i> (Zander)	S	Elbe, Prossen (20)	1994	0	< 0,1		< 0,1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Prossen (15)	1999	0	< 1		< 1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Meißen (20)	1994	0	< 0,1		< 0,1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Meißen (15)	1999	93	< 1		< 1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Klöden/Gallin (14)	1994	29	< 1-3		< 1-3	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Wahrenberg (1)	1994	100	1 (1 Wert)		1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Gorleben (10)	1994	10	15 (1 Wert)		< 1-15	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Gorleben (15)	1999	0	< 0,1		< 0,1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Boizenburg (11)	1994	0	< 1		< 1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Boizenburg (15)	1999	0	< 1		< 1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Hohnstorf (12)	1994	92	0,1	Med	< 0,1-0,2	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Dradenauhafen(5)	1994	0	< 1		< 1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Finkenwerder (15)	1999	100	1,4	Med	0,5-2,3	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Pagensandter (13)	1994	100	0,2	Med	0,1-0,5	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Pagensandter (15)	1999	0	< 1		< 1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe Lauenburg (2)	1994	100	54/25			Lipid	Rimkus et al., 1999
	S	Elbe Haseldorf (2)	1994	100	64/27			Lipid	Rimkus et al., 1999
<i>Carassius carassius</i> (Karpfen)	S	Schönungsteich Kläranlage (7)	1997	100	1260 ± 307	MW	920-1800	Lipid	Rimkus et al., 1999
		Aquakultur, SH (22)	1990-93		20	MW	< 10-70	Lipid	Rimkus & Wolf, 1995
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	S	Aquakultur, SH (14)	1990-93		40	MW	10-110	Lipid	Rimkus & Wolf, 1995
Süßwasserfische, gemischt									
<i>Aal</i> , <i>Brasse</i>	S	Elbe (9)	1991-93		40	MW	< 10-90	Lipid	Rimkus & Wolf, 1995
<i>Aal</i> , <i>Brasse</i> , <i>Orfe</i> , <i>Barsch</i> , <i>Hecht</i>	S	Stör (13)	1991-93		120	MW	10-380	Lipid	Rimkus & Wolf, 1995

Fortsetzung Tabelle II-9, Moschus-Keton, Moschus-Keton

Organismus	Milieu	Ort (Anzahl Proben)	Jahr	% Werte > BG	Konzentration µg/kg	MW Med	Min-Max µg/kg	Bezug	Quelle
<i>Osmerus eperianus</i> (Stint)	SM	Elbe-Tidenbereich Fliegenberg (19)	1996	0	< 2		< 2	FG	ARGE 2000
NH2-Moschus-Keton									
<i>Dreissena polymorpha</i> (Zebrauschel)		Schönungsteich, Kläranlage, SH (Pool, n=50)	1997		3,8 270			FG Lipid	Gatermann et al., 2002
<i>Anguilla anguilla</i> Aal	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH (2)	1997		3,6, 4,7 20, 30			FG Lipid	Gatermann et al., 2002
<i>Carassius carassius</i> (Karausche)	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH (7)	1997	100	1,0-3,2 40-90			FG Lipid	Gatermann et al., 2002
<i>Tinca tinca</i> (Schleie)	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH (4)	1997	100	0,6-1,2 80-180			FG Lipid	Gatermann et al., 2002
<i>Scardinius erythrophthalmus</i> (Rotfeder)	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH (3)	1997	100	0,04-0,16 7-20			FG Lipid	Gatermann et al., 2002
Moschus-Xylol									
Mollusken (Muscheln)									
<i>Mytilus edulis</i> (Miesmuschel)	M	Nordsee, SH (15)	1991-93		20	MW	10-40	Lipid	Rimkus & Wolf, 1995
<i>Dreissena polymorpha</i> (Zebrauschel)		Schönungsteich, Kläranlage, SH (Pool, n=50)	1997		1,8 130			FG Lipid	Gatermann et al., 2002
Crustaceen									
<i>Crangon crangon</i> (Nordseegarnele)	M	Nordsee, SH (3)	1993/94		10	MW	10	Lipid	Rimkus & Wolf, 1995
Fische									
<i>Abramis brama</i> (Brasse)	S	Belauer See (15)	1996	13	< 0,1		< 0,1-0,57	FG	ARGE 2000
	S	Flögelner See (3)	1999	0	< 0,1		< 0,1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Prossen (15)	1994	100	8,4	Med	2,7-22,8	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Meißen (15)	1994	100	10,0	Med	0,4-46,9	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Klöden/Gallin (15)	1994	100	3,6	Med	0,1-14,2	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Wahrenberg (15)	1994	80	1,9	Med	< 0,1-4,1	FG	ARGE 2000

Fortsetzung Tabelle II-9, Moschus-Xylol

Organismus	Milieu	Ort (Anzahl Proben)	Jahr	% Werte > BG	Konzentration µg/kg	MW Med	Min-Max µg/kg	Bezug	Quelle
<i>Brasse</i>	S	Elbe, Gorleben (15)	1994	67	1,5	Med	< 0,1-10	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Moorburg (15)	1994	60	0,5	Med	< 0,1-15,5	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Mühlb. Loch (15)	1994	87	3,3	Med	< 0,1-19,0	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Fähmannss. (15)	1994	53	2,1	Med	< 0,1-8,1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Haseldorf BiE (15)	1994	60	1,2	Med	0,5-5,8	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Glücksstadt (15)	1994	60	0,5	Med	< 0,1-3,8	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Unterelbe (2)	1993	100	80-90			Lipid	Rimkus & Wolf, 1993
<i>Anguilla anguilla</i> (Aal)	S	Elbe, Schmilka(22)	1997	100	26	Med	10-58	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Prossen (13)	1994	85	8,9	Med	< 1-87	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Prossen (20)	1999	100	68	Med	29-90	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Meißen (3)	1999	100	35/16/22		3,5-7,5	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Klöden/Gallin (31)	1994	100	29	Med	3-99	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Wahrenberg (31)	1994	100	4	Med	2-49	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Gorleben (56)	1994	100	28,5	Med	5-164	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Gorleben (30)	1997	60	6	Med	< 1-27	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Gorleben (20)	1999	0	< 1-2		< 1-2	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Boizenburg (34)	1994	0	< 1		< 1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Boizenburg (16)	1999	25	< NG-1		< NG-1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Hohnstorf (21)	1994	97	5,2	Med	< 2,8-15,4	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Moorburg SE (6)	1994	100	19	Med	17-22	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Rethe/Katt. SE (15)	1999	100	3,6	Med	1,6-7,3	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Pagensandter (7)	1994	100	3,5	Med	2,5-15,2	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Pagensandter (20)	1999	0	< 0,1-0,5		< 0,1-0,5	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Brunsbüttel (7)	1994	95	1,8	Med	< 1-3,1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Brunsbüttel (15)	1999	0	< 1-2		< 1-2	FG	ARGE 2000
	S	Saale (17)	1997	53	3	Med	< 1-12	FG	ARGE 2000

Fortsetzung Tabelle II-9, Moschus-Xylol

Organismus	Milieu	Ort (Anzahl Proben)	Jahr	% Werte > BG	Konzentration µg/kg	MW Med	Min-Max µg/kg	Bezug	Quelle
<i>Aal</i>	S	Mulde (9)	1997	11	4,7 (1 Wert)		< 1-4,7	FG	ARGE 2000
	S	Schwarze Elster (17)	1997	0	< 1		< 1	FG	ARGE 2000
		Berliner Gewässer (84)	1995		24 ± 41	MW	1-170	FG	Fromme et al., 1999
		Berliner Gewässer (122)	1996		12 ± 18	MW	1-79	FG	Fromme et al., 1999
		Berliner Gewässer, A+B*, (127)	1995/96	31,	2,4 ± 6,6	MW	max. 74	FG	Fromme et al., 1999
		Berliner Gewässer, C*, (79)	1995/96	100,	39,4 ± 37,8	MW	max. 170	FG	Fromme et al., 1999
	S	Schönungsteich, Kläran- ge, SH (2)	1997		40, 41 220, 260			FG Lipid	Gatermann et al., 2002
<i>Stizostedion lucioperca</i> (Zander)	S	Elbe, Prossen (20)	1994	0	< 0,1		< 0,1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Prossen (15)	1999	100	0,4	Med	0,3-1,2	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Meißen (20)	1994	0	< 0,1		< 0,1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Meißen (15)	1999	93	0,3	Med	1-8,4	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Klöden/Gallin (14)	1994	50	< 1-5		< 1-5	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Wahrenberg (1)	1994	0	< 1		< 1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Gorleben (10)	1994	0	< 1		< 1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Gorleben (15)	1999	0	< 0,1		< 0,1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Boizenburg (11)	1994	0	< 1		< 1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Boizenburg (15)	1999	20	< 1-1		< 1-1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Hohnstorf (12)	1994	67	0,1	Med	< 0,1-0,2	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Dradenauhafen(5)	1994	0	< 1		< 1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Finkenwerder (15)	1999	100	0,1	Med	0,1-0,3	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Pagensandter (13)	1994	100	0,4	Med	0,1-0,6	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Pagensandter (15)	1999	0	< 0,1		< 0,1	FG	ARGE 2000
	S	Elbe, Elbe Lauenburg (2)	1994	100	23/30			Lipid	Rimkus et al., 1999
	S	Elbe, Elbe Haseldorf (2)	1994	100	69/99			Lipid	Rimkus et al., 1999

Fortsetzung Tabelle II-9, Moschus-Xylol

Organismus	Milieu	Ort (Anzahl Proben)	Jahr	% Werte > BG	Konzentration µg/kg	MW Med	Min-Max µg/kg	Bezug	Quelle
<i>Carassius carassius</i> (Karausche)		Schönungsteich, Kläranlage (7)	1997	100	327 ± 69	MW	222-440 ??	Lipid	Rimkus et al., 1999
	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH (7)	1997				2,4-15	FG	Gatermann et al., 2002
		Aquakultur, SH (22)	1990-93		10	MW	< 10-50	Lipid	Rimkus & Wolf, 1995
<i>Osmerus eperianus</i> (Stint)	SM	Elbe-Tidenbereich Fliegenberg (19)	1996	26	2-9		< 2-9	FG	ARGE 2000
<i>Tinca tinal</i> (Schleie)	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH(4)	1997	100			1,1-4,8 190-230	FG Lipid	Gatermann et al., 2002
<i>Scardinius erythrophthalmus</i> (Rotfeder)	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH(3)	1997	100			0,14-0,55 18-50	FG Lipid	Gatermann et al., 2002
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	S	Aquakultur, SH (28)	1990-93		30	MW	< 10-100	Lipid	Rimkus & Wolf, 1995
Süßwasserfische, gemischt									
<i>Aal</i> , <i>Brasse</i>	S	Elbe (9)	1991-93		40	MW	< 10-80	Lipid	Rimkus & Wolf, 1995
<i>Aal</i> , <i>Brasse</i> , <i>Orfe</i> , <i>Barsch</i> , <i>Hecht</i>	S	Stör (17)	1991-93		90	MW	20-350	Lipid	Rimkus & Wolf, 1995
<i>Aal</i> , <i>Brasse</i> , <i>Barsch</i> , <i>Plattfische</i> , <i>Hecht</i>	S	Trave (5)	1991-93		110	MW	70-170	Lipid	Rimkus & Wolf, 1995

Fortsetzung Tabelle II-9, Moschus-Xylol

Organismus	Milieu	Ort (Anzahl Proben)	Jahr	% Werte > BG	Konzentration µg/kg	MW Med	Min-Max µg/kg	Bezug	Quelle
2-NH2-Moschus-Xylol									
<i>Dreissena polymorpha</i> (Zebrauschel)	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH (Pool, n=50)	1997		1,1 77			FG Lipid	Gatermann et al., 2002
<i>Anguilla anguilla</i> (Aal)	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH(2)	1997		0,7, 0,8 4,77			FG Lipid	Gatermann et al., 2002
<i>Carassius carassius</i> (Karausche)	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH(7)	1997	100			0,7-1,6 27-60	FG Lipid	Gatermann et al., 2002
<i>Tinca tinca</i> (Schleie)	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH(4)	1997	100			0,2-0,6 30-100	FG Lipid	Gatermann et al., 2002
<i>Scardinius erythrophthalmus</i> (Rotfeder)	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH(3)	1997	0	< BG < BG		< BG < BG	FG Lipid	Gatermann et al., 2002
4-NH2-Moschus-Xylol									
<i>Dreissena polymorpha</i> (Zebrauschel)	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH(Pool, n=50)	1997		22 1550			FG Lipid	Gatermann et al., 2002
<i>Anguilla anguilla</i> (Aal)	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH (2)	1997		10, 22 55, 1550			FG Lipid	Gatermann et al., 2002
<i>Carassius carassius</i> (Karausche)	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH (7)	1997	100			8-30 380-1200	FG Lipid	Gatermann et al., 2002
<i>Tinca tinca</i> (Schleie)	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH (4)	1997	100			8-22 1070-3600	FG Lipid	Gatermann et al., 2002
<i>Scardinius erythrophthalmus</i> (Rotfeder)	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH (3)	1997	0	< BG < BG		2-3 266-300	FG Lipid	Gatermann et al., 2002

4.2.3.2.2 Polycyclische Moschusverbindungen

Die verfügbaren Daten über die Belastung aquatischer Organismen mit polycyclischen Moschusverbindungen sind in Tabelle II-10 zusammengefasst. Trotz der geringen Konzentrationen der polycyclischen Moschusverbindungen in der Nordsee bzw. Deutschen Bucht, konnten HHCB und AHTN in Miesmuscheln und Garnelen aus der Nordsee in Stichproben von 1996 nachgewiesen werden. Einzelne Muschelproben wiesen negative Befunde auf, es wurden aber auch Konzentrationen bis zu 110 µg/kg HHCB bezogen auf den Lipidgehalt und 60 µg/kg Lipid AHTN nachgewiesen. In Garnelen lagen die Konzentrationen in einer ähnlichen Größenordnung. ADBI war nicht nachweisbar (Rimkus, 1999; Rimkus & Wolf, 2000).

Wie auch bei den Nitro-Moschusverbindungen ist bei den polycyclischen Moschusverbindungen eine Abhängigkeit der Gehalte in Fischen von Kläranlagen-Einfluss und dem Lipidgehalt zu erkennen. In den von Fromme et al. (2001b) untersuchten Fischen aus Berliner Gewässern wiesen die Aale höhere Gewebekonzentrationen auf als die fettärmeren Brassen, Flussbarsche und Rotfedern. Der Median der Gewebekonzentrationen stieg bei den Aalen parallel zum Kläranlagen-Einfluss von 50 µg über 77 µg auf 1473 µg/kg FG HHCB und bei AHTN von 32 µg in moderat belasteten Gewässern auf 688 µg/kg FG in stark belasteten Gewässern an. Analog stiegen die auf den Lipidgehalt bezogenen Konzentrationen an. In den anderen fettärmeren Fischarten aus gering mit Abwasser belasteten Gewässern waren die polycyclischen Moschusverbindungen nicht nachweisbar; in den stark belasteten Gewässern wurden Medianwerte der Konzentrationen zwischen 157 und 200 µg/kg FG HHCB sowie zwischen 47 und 324 µg/kg FG AHTN nachgewiesen. Bei den auf Lipidgehalt bezogenen Daten ist auffällig, dass die Konzentrationen in den Brassen am höchsten sind: sie liegen in den stark abwasserhaltigen Gewässern bei 90,1 mg/kg Lipid HHCB und 18,4 mg/kg Lipid AHTN. Flussbarsch, Plötze und Zander weisen vergleichbare Gehalte auf: die lipidbezogenen Konzentrationen lagen zwischen 13 und 47 mg/kg HHCB und zwischen 4,5 und 10 mg/kg AHTN.

Entsprechend der Belastung durch Abwässer aus kommunalen Kläranlagen weisen Fische aus Schöpfungsteichen solcher Kläranlagen sehr hohe Gehalte an synthetischen Moschusverbindungen auf (Rimkus & Wolf, 2000; Gatermann et al., 2002).

ADBI wurde ebenfalls in einigen Untersuchungsprogrammen analysiert und es war besonders in stark durch Kläranlagen beeinflussten Gewässern nachweisbar. Die mittleren Konzentrationen in verschiedenen Fischen lagen zwischen 3 und 4 µg/kg FG ADBI mit Maximalwerten von 8 µg/kg FG.

Fromme et al. (2001b) konnten in Aalen aus Gewässern mit mittlerem und hohem Anteil an Kläranlagenabläufen ATII und AHMI nachweisen, deren Konzentrationen in den Fischen ca. 25-30-fach höher lagen als die des ADBI.

Tabelle II-10: Gehalte von Polycyclischen Moschusverbindungen in aquatischen Organismen aus Gewässern in Deutschland. Untersuchte Gewebe: Fische-Muskulatur, Muschel, Schrimps: essbarer Anteil. (S – Süßwasser; – M - Meerwasser, FG – Feuchtgewicht; MW-Mittelwert; Med-Median (in Klammern 90er Perzentil); BG-Bestimmungsgrenze, NG-Nachweisgrenze)

*** Berlin, Region A: geringer Einfluss von Kläranlagen, Region B: mittlerer Einfluss von Kläranlagen, Region C: hoher Einfluss von Kläranlagen**

Organismus	Milieu	Ort (Anzahl Proben)	Jahr	% Werte > BG	Konzentration µg/kg		Min-Max µg/kg	Bezug	Quelle
HHCB									
Mollusken (Muscheln)									
<i>Mytilus edulis</i> (Miesmuschel)	M	Nordsee (3)	1996				< 30-110	Lipid	Rimkus, 1999
<i>a</i>	S	Schönungsteich, Kläranlage SH (1)	1999		120 000		120000	Lipid	Rimkus & Wolf, 2000
<i>Dreissena polymorpha</i> (Dreikantmuschel)	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH (Pool, n=50)	1997		1700 120 000			FG Lipid	Gatermann et al., 2002
Crustaceen									
<i>Crangon crangon</i> (Nordseegarnele)	M	Nordsee (4)					< 40-370	Lipid	Rimkus, 1999
Fische									
<i>Anguilla anguilla</i> (Aal)	S	Berlin, Seen, A* (54)	1996-97	83	52 ± 38	MW	<30-260	FG	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, A* (54)	1996-97	83	50 (79)	Med		FG	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, A* (54)	1996-97	83	445 ± 830	MW	< BG-5714	Lipid	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, A* (54)	1996-97	83	198 (810)	Med		Lipid	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, B* (53)	1996-97	85	117 ± 134	MW	<30-740	FG	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, B* (53)	1996-97	85	77 (210)	Med		FG	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, B* (53)	1996-97	85	658 ± 649	MW	< BG-3740	Lipid	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, B* (53)	1996-97	85	426 (810)	Med		Lipid	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, C* (58)	1996-97	100	1513 ± 990	MW	max. 4800	FG	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, C* (58)	1996-97	100	1473 (2812)	Med		FG	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, C* (58)	1996-97	100	6470 ± 4115	MW	max. 18 462	Lipid	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, C* (58)	1996-97	100	5830 (11483)	Med		Lipid	Fromme et al., 2001a

Fortsetzung Tabelle II-10 HHCB

Organismus	Milieu	Ort (Anzahl Proben)	Jahr	% Werte > BG	Konzentration µg/kg		Min-Max µg/kg	Bezug	Quelle
	S	Schönungsteich, Kläranlage NRW (5)	1995				6100-63600	Lipid	Eschke et al., 1995a
	S	Schönungsteich, Kläranlage SH (5)	1995				4600-4800	Lipid	Rimkus & Wolf, 2000
<i>Anguilla anguilla</i> (Aal)	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH (2)	1997		760, 830 4600, 4800			FG Lipid	Gatermann et al., 2002
	S	Ruhr (2)	1995				400/600	Lipid	Eschke et al. 1995a
	S	Elbe (5)	1996				30-90	Lipid	Rimkus, 1999
		Berliner Gewässer (122)	1996		592 ± 846	MW	15-4131	FG	Fromme et al., 1999
		Berliner Gewässer, A+B*, (74)	1996	63	91 ± 74	MW	max. 306	FG	Fromme et al., 1999
		Berliner Gewässer, C*, (48)	1996	48	1364 ± 912	MW	max. 4131	FG	Fromme et al., 1999
<i>Perca fluviatilis</i> (Flussbarsch)	S	Berlin, Seen, A* (19)	1996-97	47	-		<30-122	FG	Fromme et al., 2001b
		Berlin, Seen, A* (19)	1996-97	47	-		< BG-13000	Lipid	Fromme et al., 2001b
	S	Berlin, Seen, C* (9)	1996-97	47	200	Med	114-1215	FG	Fromme et al., 2001b
	S	Berlin, Seen, C* (9)	1996-97	47	33300	Med	13600-159900	Lipid	Fromme et al., 2001b
	S	Ruhr (2)	1995				2500-3300	Lipid	Eschke et al., 1995a
<i>Abramis brama</i> (Brasse)	S	Berlin, Seen, A* (37)	1996-97	78	40	Med	<30-260	FG	Fromme et al., 2001b
	S	Berlin, Seen, A* (37)	1996-97	78	3300	Med	< BG-15300	Lipid	Fromme et al., 2001b
	S	Berlin, Seen, C* (10)	1996-97	100	1571	Med	261-3426	FG	Fromme et al., 2001b
	S	Berlin, Seen, C* (10)	1996-97	100	90100	Med	10200-143300	Lipid	Fromme et al., 2001b
	S	Ruhr (3)	1995				2800-3800	Lipid	Eschke et al., 1995a

Fortsetzung Tabelle II-10 HHCb

Organismus	Milieu	Ort (Anzahl Proben)	Jahr	% Werte > BG	Konzentration µg/kg		Min-Max µg/kg	Bezug	Quelle
<i>Rutilus rutilus</i> (Plötze, Rotaugen)	S	Berlin, Seen, A* (48)	1996-97	48			<30-260	FG	Fromme et al., 2001b
	S	Berlin, Seen, A* (48)	1996-97	48			< BG-11800	Lipid	Fromme et al., 2001b
	S	Berlin, Seen, C* (6)	1996-97	100	168	Med	160-1018	FG	Fromme et al., 2001b
	S	Berlin, Seen, C* (6)	1996-97	100	13000	Med	9100-55300	Lipid	Fromme et al., 2001b
	S	Ruhr (n=1)			1400			Lipid	Fromme et al., 2001b
									Fromme et al., 2001b
<i>Esox lucius</i> (Hecht)	S	Berlin, Seen, A* (12)	1996-97	50			<30-98	FG	Fromme et al., 2001b
	S	Berlin, Seen, A* (12)	1996-97	50			< BG-14,2	Lipid	Fromme et al., 2001b
<i>Stizostedion lucioperca</i> (Zander)	S	Berlin, Seen, A* (25)	1996-97	20			<30-113	FG	Fromme et al., 2001b
	S	Berlin, Seen, A* (25)	1996-97	20			< BG-11,3	Lipid	Fromme et al., 2001b
	S	Berlin, Seen, C* (8)	1996-97	100	190	Med	83-1574	FG	Fromme et al., 2001b
	S	Berlin, Seen, C* (8)	1996-97	100	47300	Med	18000-383900	Lipid	Fromme et al., 2001b
	S	Elbe (4)	1996				600-3840	Lipid	Rimkus, 1999
<i>Oncorhynchus mykiss</i> (Regenbogenforelle)		Aquakultur DK (4)	1996				110-650	Lipid	Rimkus, 1999
	S	diverse Flüsse (19)					< BG-590	Lipid	Fromme et al., 2001b
<i>Salmo trutta</i> (Bachforelle)	S	Stör (2)	1996				13700/20300	Lipid	Rimkus, 1999
<i>Leuciscus cephalus</i> (Döbel, Aaland)	S	Ruhr (1)			1700			Lipid	Fromme et al., 2001b
	S	Schönungsteich, Kläranlage NRW (5)	1995				1000-8900	Lipid	Eschke et al., 1995a
<i>Carassius carassius</i> (Karausche)	S	Schönungsteich, Kläranlage NRW (5)	1995				6000-19 800	Lipid	Eschke et al., 1995a
	S	Schönungsteich, Kläranlage SH (7)	1995				39000-91000	Lipid	Rimkus & Wolf, 2000
	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH (7)	1997	100			440-3600	FG	Gatermann et al., 2002

Fortsetzung Tabelle II-10 HHCB

Organismus	Milieu	Ort (Anzahl Proben)	Jahr	% Werte > BG	Konzentration µg/kg		Min-Max µg/kg	Bezug	Quelle
<i>Scardinius erythrophthalmus</i> (Rotfeder)	S	Schönungsteich, Kläranlage SH (3)	1999				6200-7500	Lipid	Rimkus & Wolf, 2000
	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH (3)	1997	100			43-62 6200-7500	FG Lipid	Gatermann et al., 2002
<i>Tinca tinca</i> (Schleie)	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH (4)	1999				147000-159000	Lipid	Rimkus & Wolf, 2000
	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH (4)	1997	100			770-2200 150000-160000	FG Lipid	Gatermann et al., 2002
AHTN									
Mollusken (Muscheln)									
<i>Mytilus edulis</i> (Miesmuschel)	M	Nordsee (3)	1996				< 30-60	Lipid	Rimkus, 1999
<i>Dreissena polymorpha</i> (Dreikantmuschel)	S	Schönungsteich, Kläranlage SH (1)	1999		45 000		4 000	Lipid	Rimkus & Wolf, 2000
<i>Dreissena polymorpha</i> (Dreikantmuschel)	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH (Pooled, n=50)	1997		630 45 000			FG Lipid	Gatermann et al., 2002
Crustaceen									
<i>Crangon crangon</i>	M	Nordsee (4)	1996				< 40-60	Lipid	Rimkus, 1999
Fische									
<i>Anguilla anguilla</i> (Aal)	S	Berlin, Seen, A* (54)	1996-97	2			60	FG	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, A* (54)	1996-97	2			1429	Lipid	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, B* (53)	1996-97	64	53 ± 73	MW	<20-420	FG	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, B* (53)	1996-97	64	32 (112)	Med		FG	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, B* (53)	1996-97	64	723 ± 450	MW	< BG-2500	Lipid	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, B* (53)	1996-97	64	186 (545)	Med		Lipid	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, C* (58)	1996-97	100	723 ± 379	MW	max. 2300	FG	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, C* (58)	1996-97	100	668 (1380)	Med		FG	Fromme et al., 2001a

Fortsetzung Tabelle II-10 AHTN

Organismus	Milieu	Ort (Anzahl Proben)	Jahr	% Werte > BG	Konzentration µg/kg		Min-Max µg/kg	Bezug	Quelle
	S	Berlin, Seen, C* (58)	1996-97		3060 ± 1807	MW	< BG-8846	Lipid	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, C* (58)	1996-97		2833 (5170)	Med		Lipid	Fromme et al., 2001a
	S	Schönungsteich, Kläranlage NRW (5)	1995				10100-57900	Lipid	Eschke et al., 1995a
	S	Schönungsteich, Kläranlage SH (5)	1995				2600-2700	Lipid	Rimkus & Wolf, 2000
	S	Ruhr (2)	1995				500/700	Lipid	Eschke et al., 1995a
	S	Elbe (5)	1996				40-120	Lipid	Rimkus, 1999
<i>Aal</i>	S	Berliner Gewässer (122)	1996		268 ± 374	MW	10-1408	FG	Fromme et al., 1999
	S	Berliner Gewässer, A+B*, (74)	1996	34	35 ± 38		max. 176	FG	Fromme et al., 1999
	S	Berliner Gewässer, C*, (48)	1996	48	629 ± 372	MW	max. 1408	FG	Fromme et al., 1999
	S	Schönungsteich, Kläranlage, SH (2)	1997	100			410, 480 2600-2700	FG Lipid	Gatermann et al., 2002
<i>Perca fluviatilis</i>	S	Berlin, Seen, A* (19)	1996-97	0			<20	FG	Fromme et al., 2001b
	S	Berlin, Seen, A* (19)	1996-97	0			< BG	Lipid	Fromme et al., 2001b
	S	Berlin, Seen, C* (9)	1996-97	100	47	Med	36-332	FG	Fromme et al., 2001b
	S	Berlin, Seen, C* (9)	1996-97	100	7100	Med	4800-43700	Lipid	Fromme et al., 2001b
	S	Ruhr (n=2)	1995				3500/5000	Lipid	Rimkus, 1999
<i>Abramis brama</i>	S	Berlin, Seen, A* (37)	1996-97	16			<20-42	FG	Fromme et al., 2001b
	S	Berlin, Seen, A* (37)	1996-97	16			< BG-2700	Lipid	Fromme et al., 2001b
	S	Berlin, Seen, C* (10)	1996-97	100	324	Med	62-851	FG	Fromme et al., 2001b
	S	Berlin, Seen, C* (10)	1996-97	100	18400	Med	2400-35500	Lipid	Fromme et al., 2001b
	S	Ruhr (3)	1995				2200-7100	Lipid	Eschke, 1995b

Fortsetzung Tabelle II-10 AHTN

Organismus	Milieu	Ort (Anzahl Proben)	Jahr	% Werte > BG	Konzentration µg/kg		Min-Max µg/kg	Bezug	Quelle
<i>Rutilus rutilus</i>	S	Berlin, Seen, A* (48)	1996-97	27			<20-50	FG	Fromme et al., 2001b
			1996-97				< BG-2000	Lipid	
	S	Berlin, Seen, C* (6)	1996-97	100	64	Med	41--339	FG	Fromme et al., 2001b
			1996-97		4500	Med	3500-18400	Lipid	
	S	Ruhr (n=1)			2600			Lipid	Fromme et al., 2001b
<i>Esox lucius</i>	S	Berlin, Seen, A* (12)	1996-97	0			<20	FG	Fromme et al., 2001b
			1996-97				< BG	Lipid	
<i>Stizostedion lucioperca</i>	S	Berlin, Seen, A* (25)	1996-97	0			<20	FG	Fromme et al., 2001b
			1996-97				< BG	Lipid	
	S	Berlin, Seen, C* (8)	1996-97	75	37	Med	<20--362	FG	Fromme et al., 2001b
			1996-97		10000	Med	<BG-88300	Lipid	
	S	Elbe (4)	1996				320-990	Lipid	Rimkus, 1999
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	S	diverse Flüsse (n=19)					< BG-410	Lipid	Fromme et al., 2001b
<i>Salmo trutta</i>	S	Stör (2)	1996				10600/13400	Lipid	Rimkus, 1999
<i>Oncorhynchus mykiss</i>		Aquakultur DK (4)	1996				200-590	Lipid	Rimkus, 1999
<i>Carassius carassius</i>	S	Schönungsteich, Kläranlage NRW (5)	1995				12200-37200	Lipid	Eschke et al., 1995b
	S	Schönungsteich, Kläranlage SH (7)	1995				26000-40000	Lipid	Rimkus & Wolf, 2000
	S	Schönungsteich, Kläranlage SH (7)	1997	100			300-1500 26000-40000	FG Lipid	Gatermann et al., 2002
<i>Leuciscus cephalus</i>	S	Schönungsteich, Kläranlage NRW (3)	1995				3000-16400	Lipid	Eschke et al., 1994a
	S	Ruhr bei Witten (n=1)	1995		3200			Lipid	Eschke et al., 1994a

Fortsetzung Tabelle II-10 AHTN

Organismus	Milieu	Ort (Anzahl Proben)	Jahr	% Werte > BG	Konzentration µg/kg		Min-Max µg/kg	Bezug	Quelle
<i>Scardinius erythrophthalmus</i>	S	Schönungsteich, Kläranlage SH (3)	1999				5000-6100	Lipid	Rimkus & Wolf, 2000
	S	Schönungsteich, Kläranlage SH (3)	1997	100			34-50 5000-6100	FG Lipid	Gatermann et al., 2002
<i>Tinca tinca</i>	S	Schönungsteich, Kläranlage SH (4)	1999				30000-42000	Lipid	Rimkus & Wolf, 2000
	S	Schönungsteich, Kläranlage SH (4)	1997	100			220-460 30-42	FG Lipid	Gatermann et al., 2002
ADBI									
Mollusken (Muscheln)									
<i>Mytilus edulis (Miesmuschel)</i>	M	Nordsee (3)	1996				< BG	Lipid	Rimkus, 1999
<i>Dreissena polymorpha (Dreikantmuschel)</i>	S	Schönungsteich, Kläranlage SH (1)	1999		1600		1600	Lipid	Rimkus & Wolf, 2000
Crustaceen									
<i>Crangon crangon</i>	M	Nordsee (4)					< BG	Lipid	Rimkus, 1999
Fische									
<i>Anguilla anguilla</i>	S	Berlin, Seen, A* (54)	1996-97	0	-		<5	FG	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, B* (53)	1996-97	2	-		<5-2	FG	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, C* (58)	1996-97	48	5 ± 3	MW	<5-17	FG	Fromme et al., 2001a
					4 (8)	Med		FG	Fromme et al., 2001a
	S	Schönungsteich, Kläranlage NRW (5)	1995				< BG-1,0	Lipid	Eschke et al., 1995a
	S	Schönungsteich, Kläranlage SH (2)	1995				30	Lipid	Rimkus & Wolf, 2000

Fortsetzung Tabelle II-10 ADBI

Organismus	Milieu	Ort (Anzahl Proben)	Jahr	% Werte > BG	Konzentration µg/kg		Min-Max µg/kg	Bezug	Quelle
	S	Berliner Gewässer, (122)	1996	100	3 ± 2	MW	2-8	FG	Fromme et al., 1999
	S	Berliner Gewässer, A+B*, (74)	1996	0				FG	Fromme et al., 1999
	S	Berliner Gewässer, C*, (48)	1996	27	4 ± 2	MW	< BG - 8	FG	Fromme et al., 1999
<i>Perca fluviatilis</i>	S	Ruhr (2)	1995				< BG	Lipid	Eschke et al., 1995a
<i>Abramis brama</i>	S	Ruhr (3)	1995				< BG	Lipid	Eschke et al., 1995a
<i>Stizostedion lucioperca</i>	S	Elbe (4)	1996				< BG	Lipid	Rimkus, 1999
<i>Salmo trutta</i>	S	Stör (2)	1996				730/1120	Lipid	Rimkus, 1999
<i>Oncorhynchus mykiss</i>		Aquakultur DK (4)	1996				< BG	Lipid	Rimkus, 1999
<i>Leuciscus cephalus</i>	S	Schönungsteich, Kläran- lage NRW (3)	1995				< BG	Lipid	Eschke et al., 1995a
	S	Ruhr (2)	1995				< BG	Lipid	Eschke et al., 1995a
	S	Elbe (5)	1996				< BG	Lipid	Rimkus, 1999
<i>Carassius carassius</i>	S	Schönungsteich, Kläran- lage NRW (5)	1995				< BG	Lipid	Eschke et al., 1995a
	S	Schönungsteich, Kläran- lage SH (7)	1999				940-1500	Lipid	Rimkus & Wolf, 2000
<i>Scardinius erythrophthalmus</i>	S	Schönungsteich, Kläran- lage SH (3)	1999				160-210	Lipid	Rimkus & Wolf, 2000
<i>Tinca tinca</i>	S	Schönungsteich, Kläran- lage SH (4)	1999				1600-2000	Lipid	Rimkus & Wolf, 2000

Fortsetzung Tabelle II-10 ATII, AHMI

Organismus	Milieu	Ort (Anzahl Proben)	Jahr	% Werte > BG	Konzentration µg/kg		Min-Max µg/kg	Bezug	Quelle
ATII									
<i>Anguilla anguilla</i>	S	Berlin, Seen, A* (26)	1996-97	15			<4-14	FG	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, B* (14)	1996-97	78	12 ± 11	MW	<4-392	FG	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, B* (14)	1996-97	78	8 (27)	Med	<4-392	FG	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, C* (10)	1996-97	100	123 ± 52	MW	max, 190	FG	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, C* (10)	1996-97	100	125 (181, 90er P)	Med	max, 190	FG	Fromme et al., 2001a
AHMI									
<i>Anguilla anguilla</i>	S	Berlin, Seen, A* (26)	1996-97	0				FG	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, B* (14)	1996-97	36			<4-45	FG	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, B* (14)	1996-97	36	2 (24)	Med		FG	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, C* (10)	1996-97	100	113 ± 47	MW	max, 210	FG	Fromme et al., 2001a
	S	Berlin, Seen, C* (10)	1996-97	100	110 (156)	Med		FG	Fromme et al., 2001a

* Berlin, Region A: geringer Einfluss von Kläranlagen, Region B: mittlerer Einfluss von Kläranlagen, Region C: hoher Einfluss von Kläranlagen

4.2.4 Toxische Wirkung auf aquatische Organismen

Bedingt durch ihre geringe Abbaubarkeit sind die synthetischen Moschus-Duftstoffe und ihre Metabolite in der aquatischen Umwelt in der Wasserphase und partikulär gebunden nachweisbar. Durch ihren lipophilen Charakter reichern sie sich in aquatischen Organismen an. Über die Wirkung dieser Verbindungen auf Umweltorganismen ist relativ wenig bekannt, erst in den letzten Jahren erfolgten vermehrt Untersuchungen der Ökotoxizität, in erster Linie der akuten und subchronischen Wirkung nach Standardrichtlinien. Untersuchungen der chronischen Toxizität oder anderer Parameter als Letalität sind nur vereinzelt zu finden oder fehlen ganz. Die recherchierten Wirkdaten sind in Tabelle II-11 zusammengefasst.

Für die Nitro-Moschusverbindungen MX und MK liegen EU Risk-Assessment Reports als konsolidierte finale Entwürfe vor (EU-RAR-MX 2003 & EU-RAR-MK 2003). Moschus-Keton übt eine stärkere toxische Wirkung auf Algen, Daphnien und Fische aus als Moschus-Xylol. Für die Abschätzung der aquatischen PNEC (predicted no effect concentration) dieser Nitro-Moschusverbindungen wurden NOEC-Werte von Langzeitstudien herangezogen. Für Moschus-Keton liegen Effektdaten aus validen Toxizitätstests für Algen, 72 h Wachstumshemmung (NOEC 0,088 mg/L), Daphnien, 21 d Reproduktion (NOEC 0,169 mg/L) und Fische, 21 d verlängerte Toxizität (NOEC 0,063 mg/L), vor. Da Wirkdaten von drei Trophiestufen vorliegen, wird ein Sicherheitsfaktor von 10 verwendet, wodurch sich für Gewässer eine **PNEC für Moschus-Keton von 6,3 µg/L** ergibt. Über die Wirkung von Moschus-Xylol liegen Langzeit-Testergebnisse mit Algen vor, in denen keine Wirkungen bis zur höchsten Testkonzentration festgestellt werden konnten. Im Daphnienreproduktionstest lag die NOEC bei 0,056 mg/L. Daten über chronische Fischstudien liegen nicht vor. Da nur Effekte auf zwei trophischen Ebenen bekannt sind, wird die niedrigste NOEC durch einem Sicherheitsfaktor von 50 dividiert und es ergibt sich für Gewässer eine **PNEC für Moschus-Xylol von 1,1 µg/L**. Diese Ergebnisse stimmen mit einem in den Niederlanden durchgeführten nationalen Risk Assessment überein (Tas et al. 1997).

Im Vergleich zu den Maximalwerten der Gewässerbelastung von 0,011 µg/L Moschus-Keton (Tabelle II-1), liegt der entsprechende PNEC von 6,3 µg/L ca. 600-fach über der Expositionskonzentration. Moschus-Xylol war Mitte der 90er Jahre in Wasserproben der Elbe nicht mehr nachweisbar.

Der 4-Aminometabolit von Moschus-Xylol wurde von Giddings et al. (2000) auf seine Wirkung auf die Immobilisation von Daphnien untersucht. Die Toxizität des Metaboliten ist gemessen an dem EC50-Wert mindestens 10-fach stärker als die der Ausgangsverbindung (0,37-0,49 mg/L EC50 für 4-Amino-Moschus-Xylol gegenüber >5,6 mg/L EC50 für Moschus-Xylol). Die EC10 des Amino-Metaboliten liegt mit 0,28-0,29 mg/L in der gleichen Größenordnung wie die NOEC von Moschus-Xylol, die mit 0,32 mg/L angegeben wurde. In Gewässern unterhalb einer Kläranlage wurde 4-Amino-Moschus-Xylol in Konzentrationen von 2 ng/L nachgewiesen. Diese Umweltkonzentration liegt ca. 150-fach niedriger als die bisher berichteten Toxizitätsschwellen. Eine endgültige Abschätzung des Risikos erfordert allerdings noch weitere ökotoxikologische Untersuchungen. Da die Verwendung von Nitro-Moschusverbindungen und besonders von Moschus-Xylol stark rückläufig ist, dürfte die Gefährdung aquatischer Populationen durch diese Verbindungen zur Zeit und zukünftig eine untergeordnete Rolle spielen.

Über die Wirkungen polycyclischer Moschusverbindungen liegen nur Daten von HHCB und AHTN vor, die aufgrund ihrer Verbrauchsmengen derzeit die bedeutendsten Moschus-Duftstoffverbindungen

darstellen. Für diese polyzyklischen Verbindungen sind Resultate gegenwärtig in Durchführung befindlicher EU Risk Assessments noch nicht verfügbar, es liegen aber im Rahmen nationaler Aktivitäten erarbeitete Vorschläge für Wasserqualitätsnormen von 7 µg/l für HHCB und 3,5 µg/l für AHTN vor (Nendza 2003). Die Wirkungen der beiden Substanzen auf Algen sind nach den Studien von Van Dijk (1997a, b) vergleichbar stark mit NOEC-Werten von 0,2-0,37 mg/L für AHTN und 0,2 mg/L für HHCB. In der Wirkung auf die Reproduktion von Daphnien und das Überleben von Fischen nach 21 d Exposition unterscheiden sich die Substanzen ebenfalls kaum. Auf Wachstum und Entwicklung von Fischlarven war die Wirkung von AHTN 2-fach stärker als die von HHCB. Die NOEC-Werte von 0,035 mg/L AHTN und 0,068 mg/L HHCB sind die empfindlichsten Effektdaten aus der Palette der Langzeittests. Die Anwendung des Sicherheitsfaktors von 10, wie bei Verfügbarkeit von 3 längerfristigen Toxizitätsstudien mit Organismen verschiedener Trophiestufen auf das niedrigste Testergebnis üblich, führt zu den genannten Qualitätsnorm-Vorschlägen.

Spitzenwerte der Belastung mit polycyclischen Moschusverbindungen finden sich in Kläranlagenbeeinflussten Gewässern, die im Median 0,8 µg/L HHCB und 0,5 µg/L AHTN und als 90er Perzentil 8,3 bzw. 4,7 µg/L dieser Substanzen enthalten können. In der Elbe und ihren Nebenflüssen wurden maximal 0,61 µg/L HHCB und 0,33 µg/L AHTN nachgewiesen. Bezogen auf die letztgenannten Expositionskonzentrationen liegen die PNEC für HHCB und AHTN um einen Faktor von ca. 10 über den Umweltkonzentrationen. Balk & Ford (1999a,b) ermittelten aus den Daten von über 200 europaweiten Oberflächenwasserproben einen 90er Perzentilwert von 0,5 µg/L für HHCB und 0,3 µg/L für AHTN. Auch diese Werte führen zu einem PEC/PNEC Quotienten von gleich oder kleiner 0,1 für das Kompartiment Wasser.

Da bei einer Vielzahl aromatischer, lipophiler Verbindungen potentiell endokrin modulierende Eigenschaften nachgewiesen wurden, untersuchten Chou & Dietrich (1999b) die Fähigkeit der Nitro-Moschusverbindungen an den Östrogenrezeptor zu binden. Für die kompetitiven Bindungsstudien wurden die Östrogenrezeptoren aus der Regenbogenforelle und dem Krallenfrosch verwendet. Es zeigte sich, dass weder Moschus-Keton noch Moschus-Xylol in der Lage waren, an die Östrogenrezeptoren dieser Organismen zu binden, wohl aber die Amino-Metabolite. Die Bindung der Metabolite an den Krallenfrosch-Östrogenrezeptor war stärker als an den Forellen-Östrogenrezeptor, die stärkste Bindung wies 2-Amino-Moschus-Xylol auf (IC₅₀ 12,9 µM). Verglichen mit dem natürlichen 17β-Östrogen, dessen IC₅₀-Wert mit dem Xenopus-Östrogenrezeptor bei 187 nM lag, bindet der Amino-Metabolit ca. 70-fach schwächer an den Rezeptor als das natürliche Östrogen.

Neuere in-vitro Untersuchungen belegen auch für die polycyclischen Moschusverbindungen HHCB und AHTN das Potential, mit dem Östrogenrezeptor zu interagieren. Beide Verbindungen zeigten schwache östrogene und antiöstrogene Eigenschaften, je nach verwendeter Zelllinie und Östrogenrezeptor-Subtyp. Die schwachen Östrogenen Effekte wurden bei ca. 10 µM (2,6 mg/l) beobachtet. Die im Vergleich zu der Standardsubstanz 4-Hydroxytamoxiphen schwache antiöstrogene Wirkung begann bei ca. 0,1 µM (26 µg/l) (Schreurs et al. 2002, Bitsch et al. 2002).

Für eine Abschätzung von Effekten in-vivo und auf aquatische Populationen können aufgrund dieser in-vitro Untersuchungen keine Aussagen getroffen werden. Hierfür sind weitere Studien auf der in-vivo- und Populationsebene notwendig, deren Ergebnisse zu den Umweltkonzentrationen in Bezug gesetzt werden müssen.

Tabelle II-11: Toxische Wirkung von synthetischen Moschusverbindungen auf aquatische Organismen (f Durchfluss, s statisch, ss semistatisch, - keine Angaben)

Spezies	Substanz	Parameter	Endpunkt	Test-dauer	System	Konz. [mg/l] (95% Vertrauensbereich)	Quelle
Mikroorganismen							
<i>Vibrio fischeri</i>	MK	Photolumineszenz	LOEC	30 min	s	> 0,46 (=H ₂ O Lösl.)	Schramm et al., 1996
	MX	Photolumineszenz	LOEC	30 min	s	> 0,15 (=H ₂ O Lösl.)	Schramm et al., 1996
Algae, limnisch							
<i>Scenedesmus subspicatus</i> ,	MK	Biomassevermehrung	LOEC	72 h	s	> 0,46 (=H ₂ O Lösl.)	Schramm et al., 1996
	MX	Biomassevermehrung	LOEC	72 h	s	> 0,15 (=H ₂ O Lösl.)	Schramm et al., 1996
<i>Pseudokichneriella subcapita</i>	MK	Biomassevermehrung	EC50	72 h	s	0,118 (0,109-0,127)	Grützner, 1995a
(= <i>Selenastrum capricornutum</i>)	MK	Biomassevermehrung	NOEC	72 h	s	0,088	Grützner, 1995a
	MX	Biomassevermehrung	NOEC	5 d	s	> 5,6	Payne & Hall, 1979
	AHTN	Biomassevermehrung	EC50	72 h	s	0,468-0,835	Van Dijk, 1997a
	AHTN	Biomassevermehrung	NOEC	72 h	s	0,204–0,374	Van Dijk, 1997a
	HHCB	Biomassevermehrung	EC50	72 h	s	0,723 (0,678-0,778)	Van Dijk, 1997b
	HHCB	Biomassevermehrung	NOEC	72 h	s	0,201	Van Dijk, 1997b
Amphibien							
<i>Xenopus laevis</i> (Krallenfrosch)	MK	Entwicklung, Mortalität, ELS		96 h	ss	> 0,4 (nominal) (0,11 gemessen)	Chou & Dietrich, 1999a
	MX	Entwicklung, Mortalität, ELS		96 h	ss	> 0,4 (nominal) (0,23 gemessen)	Chou & Dietrich, 1999a
Crustaceae, limnisch							
<i>Daphnia magna</i>	MK	Immobilisation	LOEC	48 h	s	> 0,46 (=H ₂ O Lösl.)	Schramm et al., 1996
	MK	Reproduktion	EC50	21 d	s	0,338-0,675	Grützner, 1995b
	MK	Reproduktion	NOEC	21 d	s	0,169	Grützner, 1995b
	MX	Immobilisation	LOEC	48 h	s	> 0,15 (=H ₂ O Lösl.)	Schramm et al., 1996
	MX	Immobilisation	EC50	48 h	s	>5,6	Adema & Langerwerf, 1985a
	MX	Immobilisation	NOEC	48 h	s	0,32	Adema & Langerwerf, 1985a
	MX	Reproduktion	NOEC	21 d	ss	0,056	Adema & Langerwerf, 1985b
	4-NH2-MX	Immobilisation	EC50	48 h	s, hart	0,49 (0,4-0,6)	Giddings et al., 2000
	4-NH2-MX	Immobilisation	EC10	48 h	s, hart	0,29	Giddings et al., 2000
	4-NH2-MX	Immobilisation	EC50	48 h	s, weich	0,37 (0,35-0,38)	Giddings et al., 2000
	4-NH2-MX	Immobilisation	EC10	48 h	s, weich	0,28	Giddings et al., 2000

Fortsetzung Tabelle II-11

Spezies	Substanz	Parameter	Endpunkt	Test-dauer	System	Konz. [mg/l] (95% Vertrauensbereich)	Quelle
	AHTN	Reproduktion	EC50	21 d	ss	0,244 (0,239-0,249)	Wüthrich, 1996a
	AHTN	Reproduktion	NOEC	21 d	ss	0,196	Wüthrich, 1996a
	AHTN	Immobilisation	EC50	21 d	ss	0,341 (0,243-0,433)	Wüthrich, 1996a
	HHCb	Reproduktion	EC50	21 d	ss	0,282 (0,260-0,312)	Wüthrich, 1996c
	HHCb	Reproduktion	NOEC	21 d	ss	0,111	Wüthrich, 1996c
	HHCb	Reproduktion	LOEC	21 d	ss	0,205	Wüthrich, 1996c
	HHCb	Immobilisation	EC50	21 d	ss	0,293 (0,204-0,419)	Wüthrich, 1996c
Fische, limnisch							
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	MX	Überleben	LC50	96 h	-	> 1000	MITI 1992
<i>(Regenbogenforelle)</i>	MX	Überleben, Verhalten	LOEC	96 h	ss	> 1000	Boleas et al., 1996
	MX	EROD Aktivität	LOEC	21 d	ss	> 0,1	Boleas et al., 1996
	MK	Wachstum	NOEC	21 d	f	0,125	Grützner, 1995c
	MK	Wachstum	LOEC	21 d	f	0,250	Grützner, 1995c
	MK	klin. Symptome, reversibel	NOEC	21 d	f	0,0625	Grützner, 1995c
	MK	klin. Symptome, reversibel	LOEC	21 d	f	0,125	Grützner, 1995c
<i>Lepomis machrochirus</i>	MX	Überleben	LC50	96 h	-	1,20 (0,55-1,7)	Sousa & Suprenant, 1984
<i>(Sonnenbarsch)</i>	AHTN	Überleben	LC50	21 d	f	0,314 (0,226-0,448)	Wüthrich, 1996b
	AHTN	Überleben	LOEC	21 d	f	0,184	Wüthrich, 1996b
	AHTN	Überleben	NOEC	21 d	f	0,089	Wüthrich, 1996b
	HHCb	Überleben	LC50	21 d	f	0,452 (0,316-0,911)	Wüthrich, 1996d
	HHCb	Überleben	LOEC	21 d	f	0,182	Wüthrich, 1996d
	HHCb	Wachstum	NOEC	21 d	f	0,182	Wüthrich, 1996d
	HHCb	Klinische Symptome	NOEC	21 d	f	0,093	Wüthrich, 1996d
<i>Danio rerio</i>	MK	Entwicklung, Mortalität, ELS	NOEC	96 h	ss	> 0,4 (gemessen 0,107±0,082)	Chou & Dietrich, 1999a
<i>(Zebrafisch)</i>	MX	Entwicklung, Mortalität, ELS	NOEC	96 h	ss	> 0,4 (gemessen 0,232±0,223)	Chou & Dietrich, 1999a
	MX	Überleben	LC50	96 h	-	0,40 (0,32-0,5)	Adema & Langerwerf, 1985c
	MX	Überleben	LC50	96 h	-	< 0,1	Adema & Langerwerf, 1985c

Fortsetzung Tabelle II-11 (p.h. post hatch, ELS Early life stage)

Spezies	Substanz	Parameter	Endpunkt	Test-dauer	System	Konz. [mg/l] (95% Vertrauensbereich)	Quelle
<i>Pimephales promelas</i>	AHTN	Überleben	LC50	96 h	-	0,10	RIVM (aus ARGE 2000)
(Dickkopflritze)	AHTN	Überleben	NOEC	96 h	-	0,035	RIVM (aus ARGE 2000)
	AHTN	Überleben Larven	LC50	32 d p.h.	-	0,100 (0,097-0,100)	Croudace et al., 1997a
	AHTN	Überleben Larven	LOEC	32 d p.h.	-	0,067	Croudace et al., 1997a
	AHTN	Überleben Larven	NOEC	32 d p.h.	-	0,140	Croudace et al., 1997a
	AHTN	Schlupf	LOEC	32 d p.h.	-	> 0,140	Croudace et al., 1997a
	AHTN	Wachstum	NOEC	32 d p.h.	-	0,035	Croudace et al., 1997a
	AHTN	Wachstum	LOEC	32 d p.h.	-	0,067	Croudace et al., 1997a
	AHTN	Entwicklung	NOEC	32 d p.h.	-	0,035	Croudace et al., 1997a
	AHTN	Entwicklung	LOEC	32 d p.h.	-	0,067	Croudace et al., 1997a
	HHCB	Überleben	LC50	96 h	-	> 0,14	Van de Plassche & Balk, 1997
	HHCB	Überleben	NOEC	96 h	-	0,068	Van de Plassche & Balk, 1997
	HHCB	Überleben Larven	LC50	32 d p.h.	-	> 0,140	Croudace et al., 1997b
	HHCB	Überleben Larven	LOEC	32 d p.h.	-	0,140	Croudace et al., 1997b
	HHCB	Überleben Larven	NOEC	32 d p.h.	-	0,068	Croudace et al., 1997b
	HHCB	Schlupf	LOEC	32 d p.h.	-	> 0,140	Croudace et al., 1997b
	HHCB	Wachstum	NOEC	32 d p.h.	-	0,068	Croudace et al., 1997b
	HHCB	Wachstum	LOEC	32 d p.h.	-	0,140	Croudace et al., 1997b
	HHCB	Entwicklung	NOEC	32 d p.h.	-	0,068	Croudace et al., 1997b
	HHCB	Entwicklung	LOEC	32 d p.h.	-	0,140	Croudace et al., 1997b
Bindung an Östrogenrezeptor, kompetitive Bindungsstudie	MK, MK	Oncorhynchus mykiss, Xenopus laevis	IC50			keine Bindung	Chou & Dietrich, 1999b
	2-NH2-MK	Oncorhynchus mykiss, Xenopus laevis	IC50			1,3±1,1 mM (406 mg/l) 12,9±10,3 mM (4 g/l)	Chou & Dietrich, 1999b
	4-NH2-MX	Xenopus laevis	IC50			30,8±28,5 mM (9 g/l)	Chou & Dietrich, 1999b
	17β-Estradiol	Oncorhynchus mykiss, Xenopus laevis	IC50			5,3 ± 1,2 nM (1,4 µg/l) 187 ± 76 nM (51 µg/l)	Chou & Dietrich, 1999b

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Marine Ökosysteme

5.1.1 Blasentang (*Fucus vesiculosus*)

Der Blasentang vertritt an den Küsten der marinen Ökosysteme der nördlichen Hemisphäre die Trophieebene der Primärproduzenten. Er ist dort wegen seines euryhalinen Charakters weit verbreitet und steht für eine nachhaltige Beprobung in ausreichendem Maße zur Verfügung. Durch seine Eigenschaft als fest-sitzender Akkumulator von Stoffen bietet sich seine Nutzung als Indikatororganismus an. Beprobung wird der dichotom verzweigte Thallus. Die Probenahme erfolgt im zweimonatigen Rhythmus in den Wattenmeeren und zweimal jährlich (Juni/November) in der Ostsee.

Es lagen bisher keine Informationen über die Aufnahme synthetischer Moschusverbindungen in Wasserpflanzen vor. Deshalb wurden Blasentang-Proben aus der Nordsee (PNG Wattenmeer, GA Jadebusen, PNF Eckwarderhörne) von 1996, 1998 und 2000 analysiert. Von den untersuchten Verbindungen konnten nur in den Proben aus 1996 die polycyclischen Moschusverbindungen HHCB und AHTN mit jeweils 0,3 µg/kg FG nachgewiesen werden, die nur wenig über der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/kg FG für HHCB und 0,2 µg/kg FG für AHTN lagen. In den Proben der folgenden Jahre waren keine synthetischen Moschusverbindungen nachweisbar (Abbildung II-1). Die Messwerte sind in der Anhang-Tabelle 1 aufgeführt.

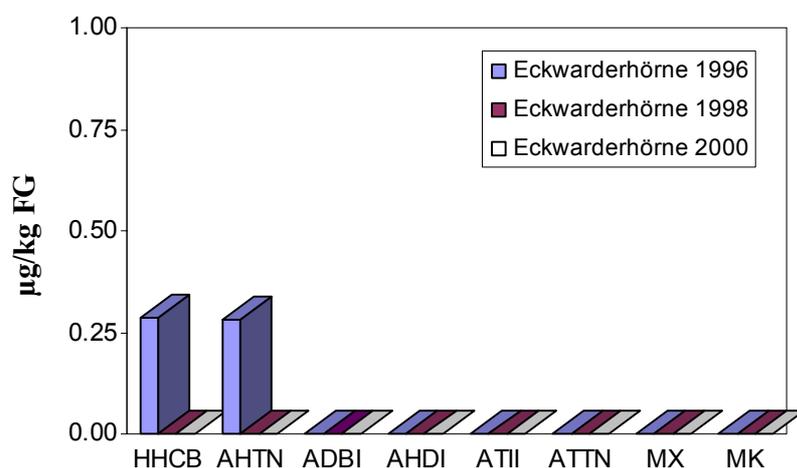


Abbildung II-1:
Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Blasentang der Nordsee, PNF Eckwarderhörne, aus den Jahren 1996, 1998, 2000.

5.1.2 Miesmuscheln (*Mytilus edulis*)

Die Miesmuschel steht als Filtrierer an der Basis der marinen Konsumentenketten. Ihre gute Aufnahme- und Akkumulationsrate für zahlreiche Schadstoffe bei ausreichender Schadstoffresistenz, ihre sedentäre Lebensweise und damit große Standorttreue, ihre ausreichende Verfügbarkeit, ihre weite Verbreitung und nicht zuletzt ihre vielfache Nutzung als Nahrung für den Menschen zeichnen sie als geeigneten Bioindikatororganismus aus. Somit wird die Miesmuschel seit vielen Jahren in nationalen und internationalen Überwachungsprogrammen eingesetzt, wie z.B. in weltweiten "Mussel Watch"-Monitoring-Programmen. Beprobt wird der gesamte Weichkörper. Die Probenahme erfolgt im zweimonatigen Rhythmus in den Wattenmeeren und zweimal jährlich (Juni/November) in der Ostsee.

Die Konzentrationen der Nitro- und polycyclischen Moschusverbindungen in den Miesmuscheln der PNF Eckwarderhörne zwischen 1986 und 2000 sind in Abbildung II-2 und die der Muscheln des Darßer Orts zwischen 1992 und 2000 in Abbildung II-3 abgebildet. Die Messwerte sind in der Anhang-Tabelle 2 aufgelistet.

Der Rückgang der Verwendung von Nitro-Moschusverbindungen spiegelt sich in den Biota-Konzentrationen aus Nord- und Ostsee wieder. Die Proben der PNF Eckwarderhörne wiesen in 1988 die höchsten Nitro-Moschus Konzentrationen auf. Nach 1988 sanken die Nitro-Moschus Konzentrationen in den Miesmuscheln aus Eckwarderhörne ab. Moschus-Xylol war ab 1992 nicht mehr nachweisbar, Moschus-Keton war 1994 noch mit 0,5 µg/kg FG messbar, aber in den Proben ab 1996 ebenfalls nicht mehr nachweisbar. In allen positiven Proben lagen die Gehalte an Moschus-Keton höher als an Moschus-Xylol. In keiner der Miesmuschelproben aus der Vorpommerschen Boddenlandschaft, PNF Darßer Ort, die erst ab 1992 gesammelt wurden, waren Moschus-Keton und Moschus-Xylol nachweisbar.

Die polycyclischen Moschusverbindungen, besonders HHCB und AHTN, waren in allen Miesmuschelproben der PNF Eckwarderhörne nachweisbar. Maximalwerte wurden, wie bei den Nitro-Moschusverbindungen, in 1988 gefunden. Die Konzentrationen lagen bei 1,7 µg/kg FG HHCB und 2,5 µg/kg FG AHTN. Die Gehalte in den Proben der folgenden Jahre schwankten bei HHCB zwischen 0,5 und 1,3 µg/kg FG und bei AHTN zwischen 0,4 und 1,7 µg/kg FG; dabei wiesen die Proben aus 1994 die zweithöchsten Gehalte innerhalb des Beprobungszeitraumes auf. Von den anderen untersuchten polycyclischen Moschusverbindungen war nur ATII in den Proben der PNF Eckwarderhörne aus 1988 und 1990 nachweisbar.

Seit 1994 ist ein deutlicher Trend hin zu einer Konzentrationsabnahme zu erkennen, besonders bei AHTN. Dieser Trend kann auch bei den Proben der PNF Darßer Ort beobachtet werden. Hier waren in den Proben der Jahre 1992 bis 1996 von den untersuchten polycyclischen Moschusverbindungen noch HHCB und AHTN in geringen Konzentrationen unter 0,5 µg/kg FG nachweisbar. In den Proben aus 1998 und 2000 waren keine polycyclischen Moschusverbindungen mehr messbar.

Bis 1994 wurde in allen Miesmuschelproben mehr AHTN als HHCB nachgewiesen, während in den nachfolgenden Probenahmejahren höhere Gehalte an HHCB gemessen wurden. Das Verhältnis HHCB zu AHTN veränderte sich von <1 in den Proben aus der PNF Eckwarderhörne auf Werte zwischen 1,7 und 1,8 und in den Proben der PNF Darßer Ort auf 1,18.

Ein direkter Vergleich mit den Messergebnissen in Miesmuscheln aus 1996 von Rimkus & Wolf (2000) ist nicht möglich, da der Lipidgehalt in der vorliegenden Studie nicht bestimmt wurde. Unter der Annahme, dass der essbare Anteil im Durchschnitt 1 % Fett enthält (Nestle, 1995), entsprechen die Werte von

Rimkus & Wolf (2000) $<0,3-11 \mu\text{g}/\text{kg}$ FG HHCB bzw. $0,3-0,6 \mu\text{g}/\text{kg}$ FG AHTN. Diese Konzentrationen liegen deutlich unter den Gehalten der Miesmuscheln aus dem anthropogen belasteten Bereich des Jadebusens, die im Rahmen der UPB-Studie untersucht wurden. Sie sind aber mit den Gehalten der Miesmuscheln der PNF Darßer Ort vergleichbar.

Eckwarderhörne

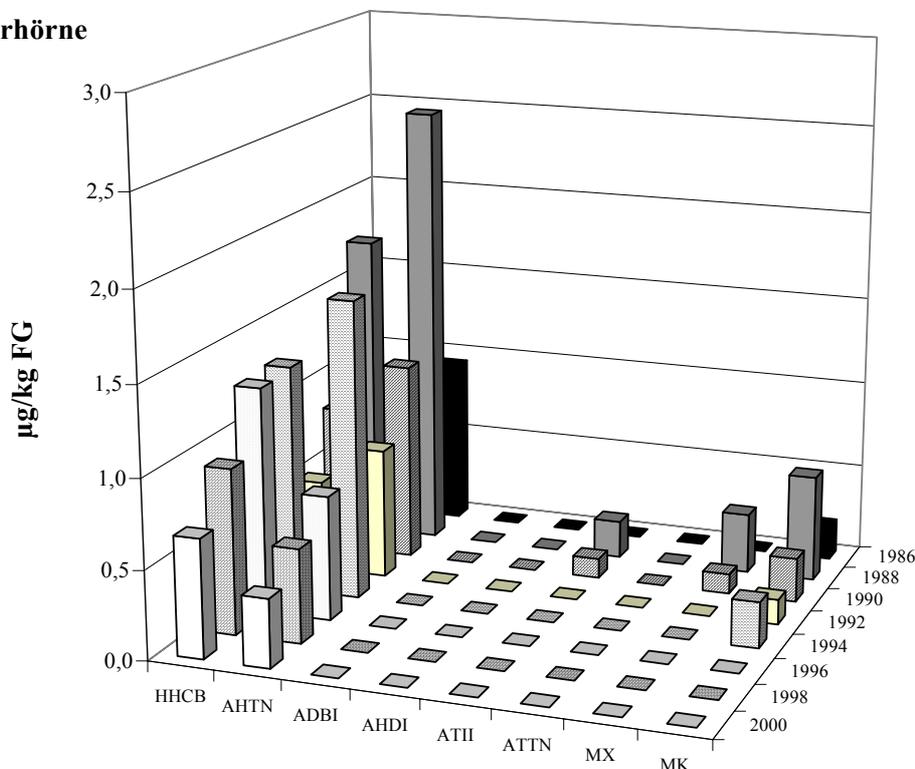


Abbildung II-2: Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Miesmuscheln der Nordsee, PNF Eckwarderhörne, aus den Jahren 1986-2000, bezogen auf Frischgewicht.

Darßer Ort

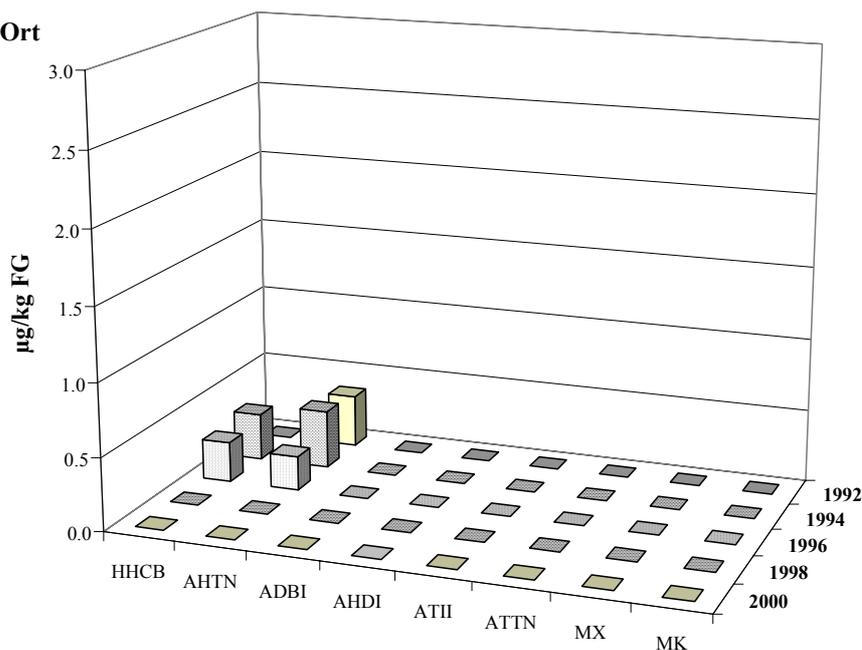


Abbildung II-3: Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Miesmuscheln der Ostsee, PNF Darßer Ort, aus den Jahren 1992-2000, bezogen auf Frischgewicht.

5.1.3 Aalmuttermuskulatur (*Zoarces viviparus*)

Die Aalmutter, als karnivorer Konsument (II. Ordnung) benthischer Nahrung, ist in den küstennahen Bereichen der Nord- und Ostsee als standorttreuer Bodenfisch weit verbreitet und gut verfügbar. Sie ist daher sehr gut als Indikator der marinen Probenahmeflächen geeignet und wurde auch 1991 von Schweden als Bioindikator für die Ostseeküsten der Baltic Marine Environment Protection Commission (Helsinki-Kommission) vorgeschlagen. Weiterhin ist die Aalmutter als Indikator für das BMP (Baltic Monitoring Programme) und das JMP (Joint Monitoring Programme) vorgesehen. Beprobt werden Muskulatur und Leber. Die Probenahme erfolgt einmal pro Jahr im Frühsommer vor der Paarung.

In der vorliegenden Studie wurden Aalmuttermuskulaturproben aus den Jahren 1994, 1996, 1998 und 2000 untersucht. Die Ergebnisse sind sowohl auf das Frischgewicht als auch auf den Lipidgehalt bezogen angegeben (Abbildung II-4 und Abbildung II-5).

Von den acht untersuchten Moschusverbindungen konnten in Aalmutterproben nur HHCB und AHTN nachgewiesen werden (Messwerte in Anhang-Tabelle 3 und Anhang-Tabelle 4). Die Proben aus dem PNG Jadebusen wiesen höhere Gehalte auf als die Proben aus der PNF Darßer Ort, in denen nur HHCB mit Werten zwischen 0,28 und 0,53 µg/kg FG bzw. zwischen 10,0 und 25,6 µg/kg Lipid nachweisbar war und kein AHTN. In den Aalmutterproben aus der PNF Jadebusen von 1996 und 1998 wurden die höchsten Werte mit 3,0 bzw. 2,3 µg/kg FG HHCB und 0,67 bzw. 0,96 µg/kg FG AHTN gefunden. Die Proben aus dem Jahr 2000 wiesen deutlich niedrigere Konzentrationen auf. Bei Bezug auf das Lipidgewicht lässt sich im PNG Jadebusen 1998 als das Jahr mit der höchsten Belastung identifizieren. Die HHCB-Konzentrationen lagen 1998 bei 164 µg/kg Lipid und die AHTN-Gehalte bei 68,6 µg/kg Lipid.

Die Aalmuttermuskulaturproben des PNG Jadebusen wiesen über den gesamten Beobachtungszeitraum von 1994 bis 2000 höhere Gehalte an HHCB als an AHTN auf. Das Verhältnis HHCB zu AHTN betrug in diesem Zeitraum zwischen 2 und 2,5, mit Ausnahme von 1996, in dem die Substanzen im Verhältnis von 4,5 zu 1 vorlagen.

Wie auch bei den Miesmuschelproben dokumentieren diese Daten den anthropogenen Einfluss in den Probenahmegebieten. Die Proben aus Eckwarderhörne, in der Nähe von Wilhelmshaven im Jadebusen, wiesen zu allen Zeitpunkten höhere Gehalte auf als die Proben vom Darßer Ort im NP Vorpommersche Boddenlandschaft, der nur einem geringen Einfluss von Kläranlagenabläufen ausgesetzt ist.

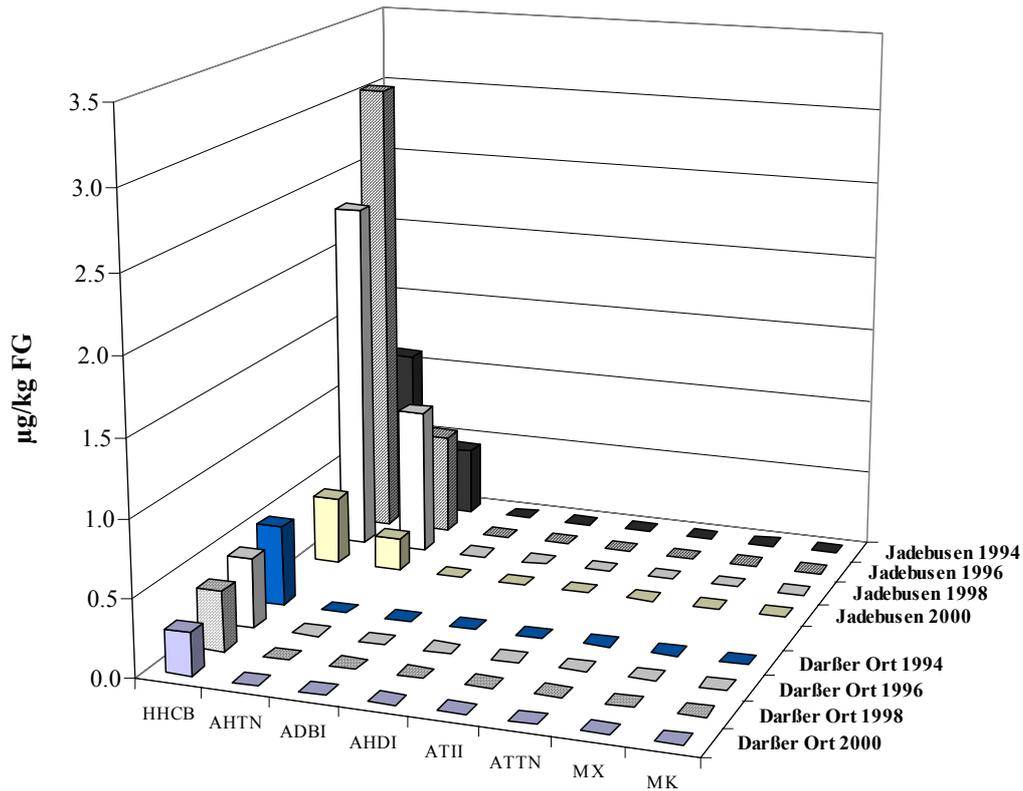


Abbildung II-4: Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Aalmuttermuskulatur, PNF Darßer Ort und Jadebusen, aus den Jahren 1994-2000, bezogen auf Frischgewicht.

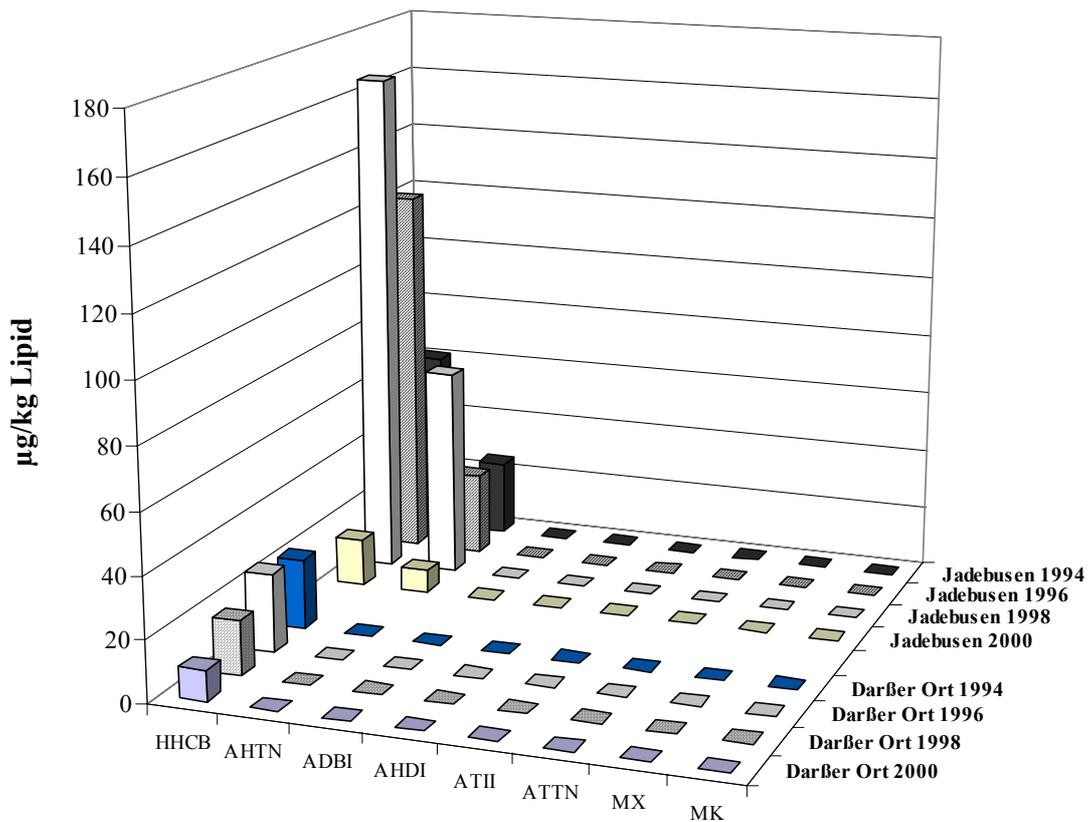


Abbildung II-5: Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Aalmutter-muskulatur, PNF Darßer Ort und Jadebusen, aus den Jahren 1994-2000, bezogen auf Lipidgehalt.

5.1.4 Silbermöwenei (*Larus argentatus*)

Die Silbermöwe, die ihre Nahrung im wesentlichen aus marinen Ökosystemen aufnimmt, repräsentiert die omnivoren Konsumenten II. Ordnung. Aufgrund ihrer weiten Verbreitung, ihrer ausreichend guten Verfügbarkeit (Häufigkeit und Erreichbarkeit), ihrer Stabilität hinsichtlich der Populationsdynamik und ihrer leichten Identifizierbarkeit ist sie als Probenart für die Umweltprobenbank geeignet. Die Silbermöweneier repräsentieren als hervorragende Akkumulationsindikatoren die Schadstoffbelastungen des direkten Umfelds der Brutkolonie. Die Probenahme erfolgt einmal pro Jahr während der Eiablage im Mai.

Es wurden Silbermöweneier der Jahre 1996 und 1998 aus dem Gebiet der Nordsee von den PNF Mellum und Trischen und aus dem Gebiet der Ostsee von der PNF Heuwiese untersucht. Die PNF Mellum, eine Düneninsel auf der Wattwasserscheide zwischen Jade und Weser im GA Jadebusen/Mellum ist stärker anthropogen beeinflusst als die PNF Trischen, eine Vogelinsel 11 km vor der Dithmarscher Küste im Wattenmeer im GA Meldorfer Bucht vor der Elbemündung und die PNF Heuwiese, eine Vogelschutzinsel im nördlichen Teil des Kubitzer Boddens im NP Vorpommersche Boddenlandschaft vor der Westküste Rügens. Die Konzentrationsangaben sind auf das Frischgewicht und den Lipidgehalt bezogen. Der Verlauf der Konzentrationen ist in Abbildung II-6 und in Abbildung II-7 dargestellt, die Messwerte sind in Anhang-Tabelle 5 und Anhang-Tabelle 6 einzusehen.

Von den Nitro-Moschusverbindungen war nur Moschus-Xylol nachweisbar. Die Proben der PNF Mellum enthielten in beiden Probenahmejahren Moschus-Xylol mit 0,56 und 0,66 µg/kg FG bzw. 6,0 und 5,2 µg/kg Lipid. In Proben der PNF Trischen und Heuwiese war nur 1996 Moschus-Xylol mit 0,35 bzw. 0,28 µg/kg FG (3,8 bzw. 3,3 µg/kg Lipid) nachzuweisen.

Möweneierproben der PNF Mellum waren 1996 um das ca. 2-fache höher belastet als Proben aus den anthropogen geringer beeinflussten Gebieten Trischen und Heuwiese. 1998 war in Trischen und Heuwiese Moschus-Xylol in den Eiern nicht mehr nachweisbar. Hervorzuheben ist bezüglich der Belastung mit Moschus-Xylol, dass zu dem Zeitraum der Probenahme dieser Duftstoff in Deutschland kaum noch und in Europa nur noch in relativ geringen Mengen verwendet wurde. Da diese Substanz über die Nahrungskette angereichert wird, zeigen die Möweneier die Gewässerbelastung verzögert an bzw. dokumentieren die Belastung der Konsumenten I. Ordnung. Daten über die Belastung von Organismen, die den Möwen als Nahrung dienen, liegen aus diesem Gebiet nicht vor, aber in den von Rimkus & Wolf (1995) analysierten Miesmuscheln und Nordseegarnelen aus dem Jahr 1993 fanden sich noch bis zu 50 µg/kg Lipid Moschus-Xylol.

Die gegenüber den Nitro-Moschusverbindungen stärkere Verwendung der polycyclischen Moschusverbindungen Ende der 90er Jahre spiegelt sich ebenfalls in den Gehalten der Möweneier wider, besonders ausgeprägt in den Proben der PNF Mellum. Hier wurde HHCB in beiden Probenahmejahren mit ca. 2,6 µg/kg FG und AHTN mit ca. 2,0 µg/kg FG nachgewiesen (1996: 28,8 µg/kg Lipid HHCB und 22,6 µg/kg Lipid AHTN). Die Eier von den PNF Trischen und Heuwiese enthielten in beiden Jahren sowohl HHCB als auch AHTN in Konzentrationen zwischen 0,6 und 0,78 µg/kg FG bzw. 5,4 und 8,6 µg/kg Lipid.

Die Messdaten dokumentieren deutlich den Unterschied im Belastungsgrad der Möwen über die Nahrungskette: Möwen der PNF Trischen und Heuwiese sind den Moschusverbindungen zu einem geringeren Maße ausgesetzt als die Möwen der PNF Mellum im Gebiet des Jadebusens.

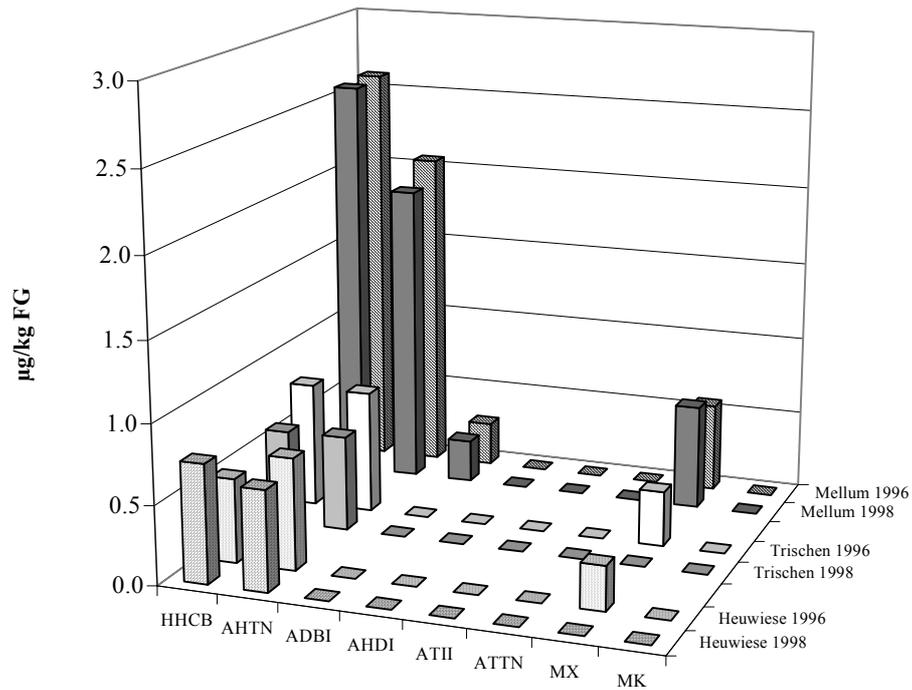


Abbildung II-6: Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Silbermöweneiern aus den GA Wattenmeer (PNF Mellum und Trischen) und Kubitzer Bodden (PNF Heuwiese), aus 1996 und 1998, bezogen auf Frischgewicht.

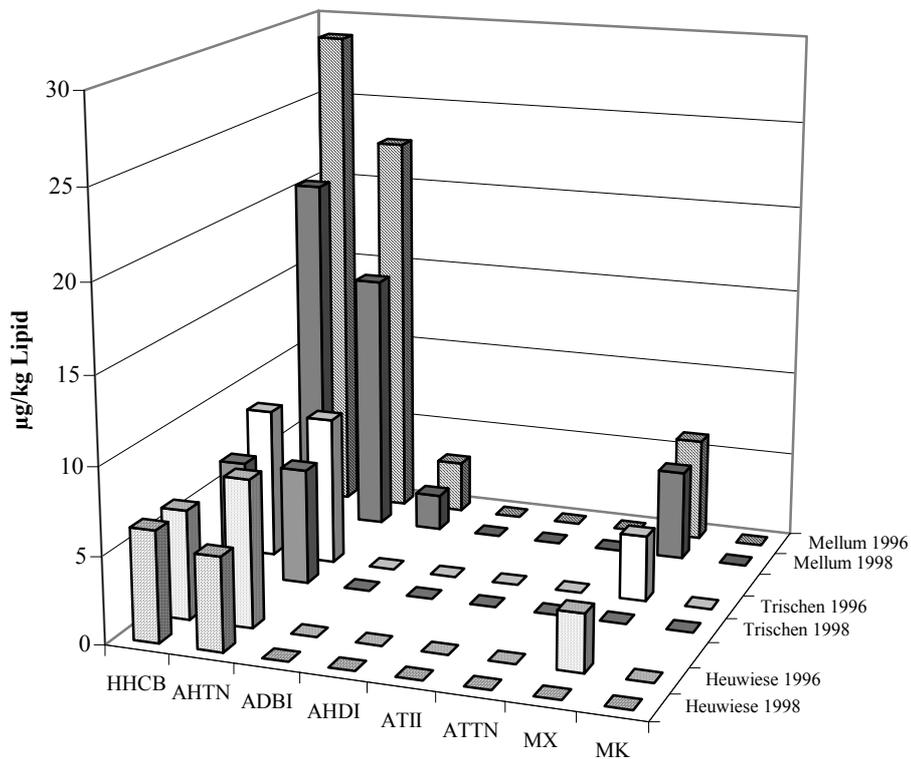


Abbildung II-7: Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Silbermöweneiern aus den GA Wattenmeer (PNF Mellum und Trischen) und Kubitzer Bodden (PNF Heuwiese), aus 1996 und 1998, bezogen auf Lipidgehalt.

5.2 Limnische Ökosysteme

5.2.1 Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*)

Die Dreikantmuschel (oder Wandermuschel) als Filtrierer von pflanzlichen und tierischen Mikroorganismen, gehört zu den Konsumenten I. Ordnung. Mit ihrer sedentären Lebensweise in langsam fließenden und stehenden Gewässern ist sie gegenüber gelösten und partikelgebundenen Schadstoffen exponiert und eignet sich für passives und aktives Biomonitoring sowie Toxizitäts- und Wirkungstests. Zur Sicherung der Verfügbarkeit ausreichender Probenmengen, leichter Zugänglichkeit und besserer Reproduzierbarkeit wurde zusätzlich ein Expositionssystem aus kontaminationsfreien Besiedlungsplatten entwickelt, auf denen sich Larven ansiedeln und heranwachsen können. Die Probenahme erfolgt jährlich von September bis Ende November, möglichst nach dem letzten Abblachen. Beprobte wird der gesamte Weichkörper. Die Muscheln, die in dieser Studie untersucht wurden, wurden 1995 und 1997 jeweils für ca. 1 Jahr zum aktiven Biomonitoring exponiert (Herkunft Bodensee). 1999 wurden die Muschelproben aus den Beständen des Standortes verwendet. Es wurden Muscheln im Alter von ca. 1-2 Jahren gesammelt.

Der Verlauf der Konzentrationen synthetischer Moschusverbindungen in Dreikantmuscheln wurde am Beispiel des GA Unterelbe, PNF Elbe/Blankenese untersucht (Abbildung II-8). Die Einzelmesswerte, bezogen auf das Frischgewicht, sind in der Anhang-Tabelle 7 zusammengestellt.

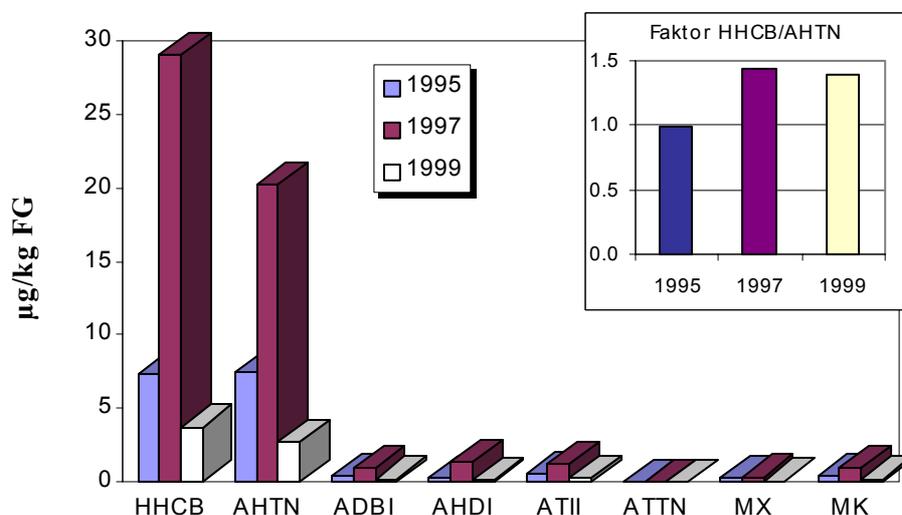


Abbildung II-8: Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Dreikantmuscheln der PNF Elbe/Blankenese in den Jahren 1995*, 1997*, 1999** (*aktives Biomonitoring 1 Jahr, ** Muscheln aus natürlichem Bestand, Alter 1-2 Jahre).

Die **Nitro-Moschusverbindungen** Moschus-Keton und Moschus-Xylol, die in geringeren Mengen in Gebrauch sind als die polycyclischen Moschusverbindungen, waren in allen Proben in nur sehr geringen Konzentrationen knapp über der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/kg nachweisbar. Dabei waren die Konzentration von Moschus-Keton mit 0,15 bis 0,96 µg/kg FG höher als die von Moschus-Xylol, die zwischen 0,18 und 0,28 lagen. 1999 war Moschus-Xylol nicht mehr nachweisbar. In Übereinstimmung mit

diesen Befunden stehen die niedrigen Konzentrationen der Nitro-Moschusverbindungen im Wasser der Elbe, die im ARGE-Untersuchungsprogramm 1995-1996 gefunden wurden (Moschus-Xylol um die 1 ng/l und Moschus-Keton nur stellenweise bis maximal 4 ng/l, siehe Tabelle II-1).

Die **polycyclischen Moschusverbindungen** HHCB und AHTN waren, wie auch in den Gewässer- und Sedimentproben des ARGE Messprogrammes, in den Dreikantmuscheln der PNF Blankenese die dominierenden Komponenten. Gemessen an den Konzentrationen in den Dreikantmuscheln war die Belastung mit den polycyclischen Moschusduftstoffen 1997 am höchsten. Dies könnte eine Folge der erhöhten Wasserdurchflüsse aufgrund der Hochwassersituation an der Oberen Elbe im Sommer 1997 sein, die zu einer beträchtlichen Remobilisierung von Schadstoffen aus Sedimenten führten (IKSE 1999).

Zwei Jahre später lagen die Werte in den Muscheln wieder deutlich niedriger, noch unter den Konzentrationen von 1995. Dieser Trend ist auch bei den anderen polycyclischen Moschusverbindungen zu beobachten, allerdings waren die Konzentrationen generell sehr niedrig und lagen teilweise knapp über der Bestimmungsgrenze. AHTN war in keiner der Proben nachweisbar. 1997 und 1999 lagen HHCB und AHTN im Verhältnis 1,4 zu 1 vor, 1995 waren die Substanzen dagegen gleichverteilt.

In dem Referenz-PNG Belauer See, der keinem Einfluss kommunaler Kläranlagen ausgesetzt ist, lagen zwischen 1992 und 1997 die Konzentrationen aller untersuchten Verbindungen in den Dreikantmuscheln unterhalb der Nachweisgrenzen.

5.2.2 Brassenmuskulatur (*Abramis brama*)

Der Brassen (oder Brachsen) repräsentiert in langsam fließenden und vor allem stehenden Gewässern die omnivoren Konsumenten II. Ordnung. Bedingt durch seine weite Verbreitung, seinen eingeschränkten Aktionsradius sowie seine Fähigkeit, stabile Populationen (auch bei sich verändernden Umweltbedingungen) aufzubauen und der daraus folgenden großen verfügbaren Biomasse, ist er als Probenart für die Umweltprobenbank besonders geeignet. Beprobte Muskulatur und Leber. Die Probenahme von acht- bis zwölfjährigen Brassen erfolgt im Spätsommer nach Abschluss der Laichperiode. Die Analysenergebnisse aller Brassenproben sind in der Anhang-Tabelle 8 (Bezug Frischgewicht) und Anhang-Tabelle 9 (Bezug Lipidgehalt) einzusehen.

PNG Elbe

Für das retrospektive Monitoring der Belastung von Brassen aus der Elbe wurden Proben der 5 PNF (Prossen, Zehren, Cumlosen, Barby, Blankenese) entlang der Fließrichtung des Flusses sowie Proben von Elbe-Nebenflüssen (Dessau/Mulde und Wettin/Saale) untersucht, deren Sammlung zwischen 1993 und 2003 erfolgte. Des Weiteren wurde der Referenzstandort PNF Belauer See in dieses Kapitel einbezogen. Die Analysenergebnisse sind in Abbildung II-9 und Abbildung II-10 dargestellt.

Nitro-Moschusverbindungen

Zeitliche Trends innerhalb der PNF

Nitro-Moschusverbindungen waren zu Beginn des Beobachtungszeitraums 1993 bis 1999 an allen PNF in höheren Konzentrationen nachweisbar als am Ende. Die Belastung mit Nitro-Moschusverbindungen ist sehr viel geringer als mit Poly-Moschusduftstoffen.

In den Brassenmuskulaturproben der PNF Prossen wurde von 1993 auf 1995 ein Rückgang der auf das Frischgewicht bezogenen Konzentrationen um das ca. 4-fache registriert. Moschus-Xylol sank von 6,0 auf 1,5 µg/kg FG und Moschus-Keton von 1,1 auf 0,2 µg/kg FG. Die Proben von 1997 und 1999, die miteinander vergleichbare Gehalte aufwiesen, enthielten aber wieder leicht erhöhte Konzentrationen. Der Minimalgehalt der auf das Frischgewicht bezogenen Werte 1995 war durch den geringen Lipidgehalt der Proben bedingt. Die auf den Lipidgehalt bezogenen Konzentrationen lassen ein kontinuierliches Absinken der Belastung von 1993 bis 1997 um das ca. 3-fache erkennen. 1999 stieg der Moschus-Xylol Gehalt in den Proben geringfügig, der Moschus-Keton Gehalt aber wieder stärker auf das Niveau von 1995 an.

Die Konzentrationen der Brassenmuskulaturproben, der PNF Barby und Blankenese dokumentieren einen kontinuierlichen Rückgang der Belastung mit Nitro-Moschusverbindungen von 1993 bis 1999. Dieser Verlauf ist sowohl bei den auf den Lipidgehalt als auch bei den auf das Frischgewicht bezogenen Werten deutlich zu erkennen. Höhere Nitro-Moschuskonzentrationen durch den Einfluss des Hochwassers der Oberen Elbe im Sommer 1997 sind nicht zu erkennen.

In den Proben der PNF Barby sanken die Moschus-Xylol Konzentrationen von 4,6 auf 0,2 µg/kg FG und die Moschus-Keton Konzentrationen von 4,8 auf 0,3 µg/kg FG. In den Proben der PNF Blankenese wurden 1993 noch 1,2 µg Moschus-Xylol/kg FG und 4,8 Moschus-Keton/kg FG nachgewiesen. 1999 war dagegen Moschus-Xylol in den Proben nicht mehr nachweisbar und die Moschus-Keton Gehalte auf 0,6 µg/kg FG gesunken

Elbe-Nebenflüsse

Die Nitro-Moschusgehalte der Brassenmuskulaturproben der PNF Saale und Mulde, die 1997 und 1999 beprobt wurden, nahmen im Beprobungszeitraum ebenfalls ab (Abbildung II-11). Die Gehalte von 1,42 µg/kg FG Moschus-Xylol und 1,85 µg/kg FG Moschus-Keton in 1997 zeigen, dass die Saale etwas höher belastet war als der mittlere und untere Abschnitt der Elbe. 1999 war die Belastung besonders bei Moschus-Xylol zurückgegangen. Die Brassenmuskulaturproben aus der PNF Mulde wiesen in beiden Probejahre geringe Nitro-Moschusgehalte zwischen 0,17 und 0,27 µg/kg FG auf. Moschus-Keton war 1999 in den Brasse der PNF Mulde nicht mehr nachweisbar.

Veränderungen im Längsprofil der Elbe

In allen Probenahmejahren nahm im Längsverlauf des Flusses die Moschus-Xylol Belastung ab. Zum Ende der 90er Jahre hin ist ein steileres Konzentrationsgefälle entlang der Elbe zu beobachten. So betragen 1993 im Vergleich zu der PNF Prossen die Gehalte der Brassenmuskulatur der PNF Barby 77 % und die der PNF Blankenese 20 %. 1999 lagen die Gehalte in der Brassenmuskulatur der PNF Barby nur noch bei 6 % verglichen mit den Proben der PNF Prossen. Weiter flussabwärts, in den Proben der PNF Blankenese war Moschus-Xylol nicht mehr nachweisbar.

Im Gegensatz zu Moschus-Xylol stieg 1993 und 1995 die Belastung mit Moschus-Keton entlang der Elbe an. Die Konzentrationen der Brassenmuskulaturproben waren 1993 an den PNF Barby und Blankenese mit 4,8 µg/kg FG ca. 4-fach höher als die der PNF Prossen, die 1,1 µg/kg FG aufwiesen. 1995 war die Zunahme der Belastung im Längsprofil der Elbe auf einem niedrigerem Konzentrationsniveau festzustellen: Die Moschus-Keton Konzentrationen erhöhten sich von 0,2 µg/kg FG in den Proben der PNF Prossen auf 1,3 bzw. 1,7 µg/kg FG in den Proben der PNF Barby bzw. Blankenese. 1997 und 1999 waren im Ver-

lauf der Elbe auf niedrigem Belastungslevel nur noch geringe Unterschiede festzustellen. Die Gehalte in der Brassenmuskulatur lagen zwischen 0,3 und 0,6 µg Moschus-Keton/kg FG.

Muster der Belastung

Das Verhältnis der Konzentrationen von Moschus-Xylol zu Moschus-Keton sank im Längsverlauf der Elbe deutlich ab. Ursache ist die hohe Belastung mit Moschus-Xylol im Oberlauf der Elbe. Da im Verlauf der Elbe die Moschus-Xylol Belastung zurückging und ein relativ konstanter Eintrag an Moschus-Keton zu beobachten war, reduzierte sich das Verhältnis von Moschus-Xylol zu Moschus-Keton von 5 bis 7 an der PNF Prossen auf Faktoren unterhalb von 1 an der PNF Blankenese. Die Daten sind in Abbildung II-17 (S. 90) graphisch dargestellt.

Vergleichsdaten

Vergleichsdaten über Nitro-Moschusverbindungen in verschiedenen Fischarten der Elbe (Brassen, Zander, Aale) liegen aus dem ARGE Sonderuntersuchungsprogramm vor (Tabelle II-9). Wie auch im UPB-Messprogramm 1993/1995 wurde von ARGE 1994 in der Brassenmuskulatur eine Zunahme der Belastung mit Moschus-Keton entlang der Elbe bis Hamburg festgestellt. Die beiden Untersuchungsprogramme stimmten auch bezüglich des Musters der Moschus-Xylol Belastung überein. Diese war im Oberlauf der Elbe am höchsten und nahm in Fließrichtung der Elbe ab.

Da die Probenahmejahre in den beiden Messprogrammen nicht identisch sind, lassen sich die Gehalte in den Brassen nicht direkt vergleichen. Es zeigt sich dennoch eine gute Übereinstimmung in den Konzentrationsbereichen: Die Medianwerte der Brassenproben des ARGE-Programms enthielten 1994 zwischen < 0,1 und 2,4 µg/kg FG Moschus-Keton und zwischen 0,5 und 10 µg/kg FG Moschus-Xylol. In den Brassen-Proben der UPB lagen die Moschus-Keton-Gehalte 1993 zwischen 1,1 und 4,8 µg/kg FG und 1995 zwischen 0,3 und 1,7 µg/kg FG. Moschus-Xylol wurde 1993 in Konzentrationen zwischen 1,2 und 6,0 µg/kg FG und 1995 zwischen 0,5 und 1,5 µg/kg FG nachgewiesen.

Die Daten lassen den Schluss zu, dass der Eintrag von Moschus-Xylol überwiegend aus der Tschechischen Republik erfolgt und die Substanz im weiteren Verlauf des Flusses verdünnt bzw. partikulär gebunden wird. Des Weiteren wird der Rückgang der Belastung mit Nitro-Moschusverbindungen dokumentiert, der auf den freiwilligen Verzicht der Deutschen Hersteller von Toilettenartikeln und Detergenzien nach 1993 auf Verwendung von Moschus-Xylol sowie auf einen generellen Rückgang der Konsummengen dieser Substanzen zurückgeführt werden kann. In Blankenese lag der Moschus-Xylol Gehalt in der Brassenmuskulatur 1997 nur geringfügig über der Nachweisgrenze und war 1999, wie bei den Dreikantmuscheln der gleichen PNF, nicht mehr nachweisbar.

Polycyclische Moschusverbindungen,

HHCB und in deutlich geringeren Konzentrationen AHTN sind die quantitativ bedeutendsten Vertreter der polycyclischen Moschusverbindungen. HHCB und AHTN, lagen in den Brassenmuskulaturproben in bis zu 160-fach höheren Konzentrationen vor als die Nitro-Moschusverbindungen.

Zeitliche Trends innerhalb der PNF

An den einzelnen PNF zeigte die Belastung mit den verschiedenen Substanzen der polycyclischen Moschusverbindungen in dem Beobachtungszeitraum unterschiedliche Trends. ATTN war nur in einer Probe der PNF Blankenese von 1999 mit $0,12 \mu\text{g/kg FG}$ knapp über der Quantifizierungsgrenze nachweisbar.

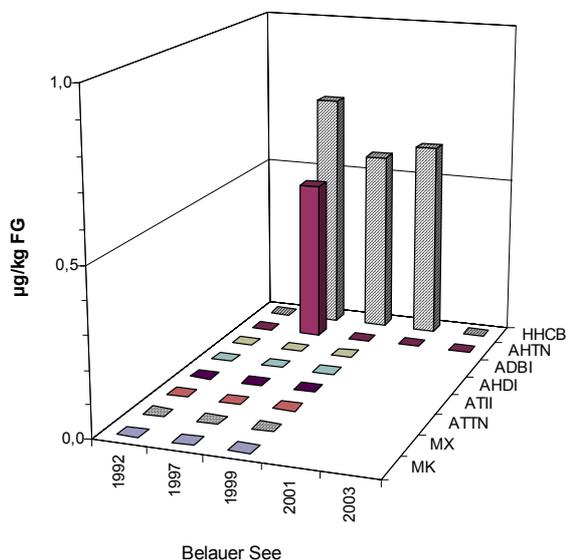
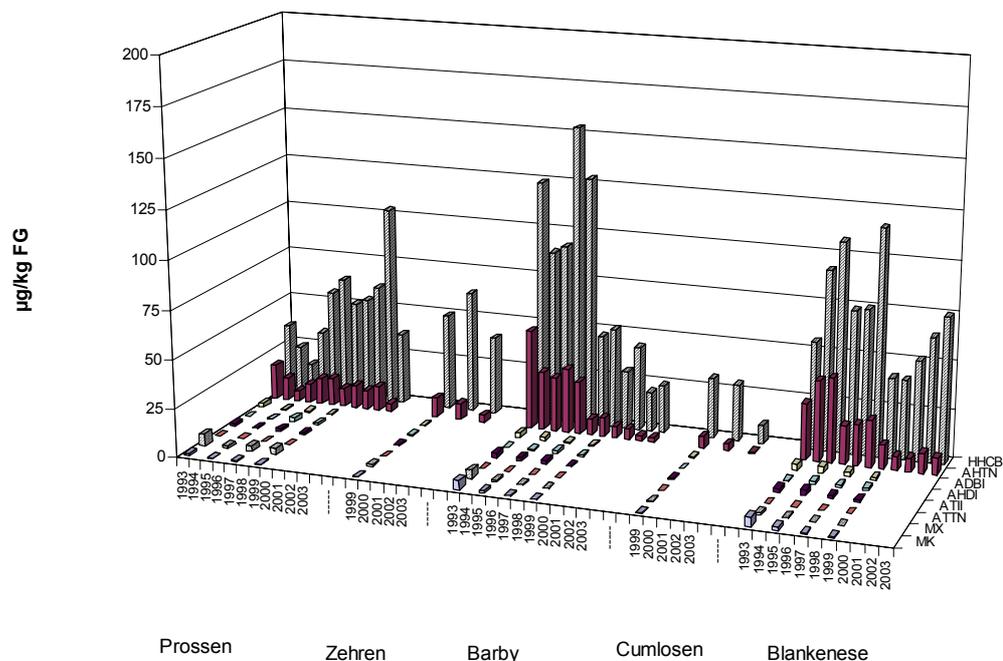


Abbildung II-9: Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Brassermuskulatur des PNG Elbe, PNF Prossen, Zehren, Barby, Cumlosen und Blankenese sowie des Referenzstandortes, PNF Belauer See, bezogen auf Frischgewicht.

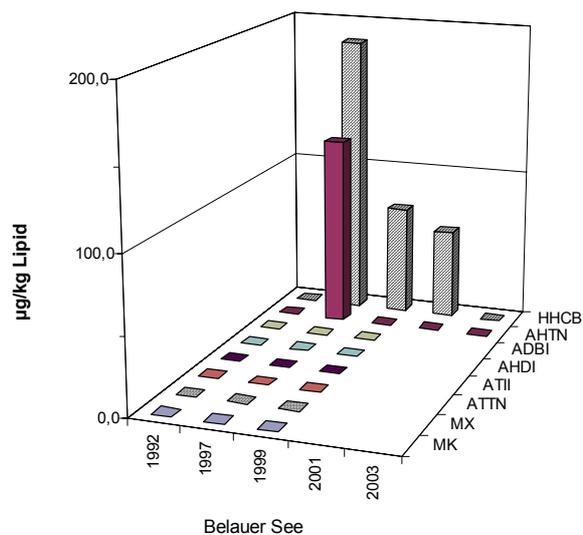
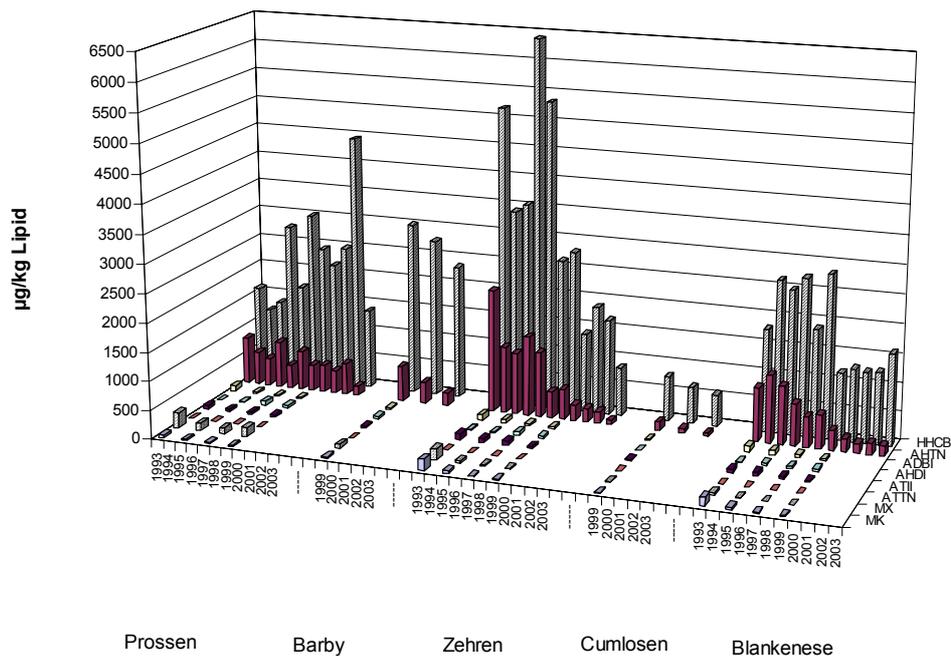


Abbildung II-10: Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Brassenmusculatur des PNF Elbe, PNF Prossen, Zehren, Barby, Cumlosen und Blankenese sowie des Referenzstandortes, PNF Belauer See, bezogen auf Lipidgehalt.

In den Proben der PNF Prossen zeigten die auf das Frischgewicht bezogenen Konzentrationen der quantitativ bedeutendsten Verbindung HHCB mit Ausnahmen von 1995 und 2003 einen Trend zur Zunahme der Belastung im Beobachtungszeitraum an. Die Gehalte stiegen von 35,0 µg/kg FG 1993 auf über 50 bis 60 µg/kg zwischen 1997 bis 2001 an. 2002 war die Konzentration mit 1038 µg/kg FG besonders hoch, fiel dann in 2003 jedoch auf ein Drittel des Vorjahreswertes (36,6 µg/kg FG). Die AHTN Konzentrationen weisen dagegen einen leichten Trend zum Rückgang der Belastung auf. Die AHTN Konzentrationen erreichen zwischen 50 und 10% der Belastung mit HHCB, wobei das Verhältnis HHCB zu AHTN sich mit

fortschreitender Zeit immer weiter zugunsten von HHCB verschiebt. Auf den Lipidgehalt bezogen ergibt sich das gleiche Bild wie bei Bezug auf das Frischgewicht. Allerdings ist bezogen auf den Lipidgehalt der Brassenmuskulatur der Trend zur Abnahme der AHTN-Konzentrationen in den Brassen deutlicher erkennbar.

Die weniger gebräuchlichen polyzyklischen Moschusverbindungen wurden in fast allen Proben in geringen Konzentrationen nachgewiesen. Die ADBI Gehalte sanken im Beobachtungszeitraum von 2,18 auf 0,43 µg/kg FG, die AHDI Konzentrationen stiegen dagegen bis 1997 auf 2,3 µg/kg FG an und gingen 1999 um den Faktor 2 zurück. Die ATII Gehalte in den Proben lagen zwischen 1,47 und 0,83 µg/kg FG.

Die HHCB-Belastung der PNF Barby zeigte zunächst zwischen 1993 und 1997 einen Trend zum Anstieg der Belastung, danach fielen die Messwerte jedoch bis 2003 auf ca. 20% des Belastungsniveaus von 1993 ab (1993: 124 µg/kg FG, 2003: 24,4 µg/kg). Diesen Verlauf dokumentieren sowohl die frischgewichts- als auch die lipidbezogenen Daten.

Die AHTN Belastung sank im Beobachtungszeitraum 1993 – 2003 beständig ab (von 51,2 auf 2,2 µg/kg FG), wobei von 1997 auf 1998 ein besonders deutlicher Konzentrationsrückgang in den Muskulaturproben festgestellt werden konnte.

Die anderen Polymoschus-Duftstoffe ADBI, AHDI und ATII lassen sich in den Brassenmuskulaturproben nur in sehr geringen Konzentrationen finden. Die ADBI und ATII Konzentrationen weisen ein sinkende Tendenz im Beprobungszeitraum auf während die AHDI-Konzentrationen auf niedrigem Niveau stagnieren. ATTN wurde in Proben aus Barby nicht in quantifizierbaren Mengen gefunden.

Ähnlich wie an der PNF Barby weisen die Proben der PNF Blankenese zwischen 1993 und 1998 zunächst einen Trend zum Anstieg der HHCB-Konzentrationen von 55 auf 116 µg/kg FG auf, auf den in 1999 eine deutliche Zäsur mit nur noch 41 µg/kg FG folgt. In den Folgejahren bis 2003 steigen die HHCB Werte nur bezogen auf das Frischgewicht wieder bis auf 75 µg/kg an, bezogen auf den Lipidgehalt stagnieren die Messwerte zwischen 1999 und 2003 jedoch nahezu. Die AHTN Konzentrationen zeigen sowohl frischgewichts- als auch lipidbezogen eine konsistente abnehmende Tendenz im Beobachtungszeitraum (von ca. 30-40 µg/kg FG in 1993/94 auf ca. 9 µg/kg in 2003).

Die ADBI und ATII Konzentrationen sanken im Beobachtungszeitraum 1993 bis 1999 geringfügig von 2-3 µg/kg FG auf Werte um 1 µg/kg. Die AHDI Konzentration blieb mit 1,3 - 1,4 µg/kg auf etwa gleichem Niveau. ATTN wurde nur ein mal (1999, 0,12 µg/kg FG) in einer Konzentration über der Quantifizierungsgrenze gefunden.

Elbe-Nebenflüsse

Proben aus den Nebenflüssen Saale und Mulde wurden für den Zeitraum 1995 – 2003 auf HHCB und AHTN analysiert. Analysen der Poly-Moschusverbindungen ADBI, AHDI, ATII und ATTN fanden nur in Proben der Jahrgänge 1997 und 1999 statt. Im Vergleich mit den Brassenproben aus der Elbe weisen die Proben aus der Saale sehr hohe Belastungswerte auf während die Belastung der Mulde auf etwa gleichem Niveau mit der Elbe liegt (Abbildung II-11). Wie auch die HHCB Konzentrationen in der Elbe fallen die Konzentrationen in der Saale zwischen 1997/98 und in der Mulde zwischen 1998/99 deutlich ab, bleiben danach aber auf in etwa konstantem Niveau (Abb. II-11), das in der Saale auf den Lipidgehalt bezogen mit ca. 6000 µg/kg jedoch auch gegen Ende des Untersuchungszeitraums in 2003 noch immer ca. 3 bis 6 mal höher als in der Elbe oder Mulde liegt. Die AHTN-Gehalte in den Muskulatur-Proben fallen in Saale

und Mulde genau wie in der Elbe im Beobachtungszeitraum kontinuierlich ab, in der Saale ist die Belastung mit 618 µg/kg Lipid in 2003 jedoch immer noch ca. vier mal so hoch wie in Mulde und Elbe. In den letztgenannten Flüssen sind die AHTN-Gehalte der Brassenproben in 2002/2003 mit ca. 100 – 200 µg/kg Lipid vergleichbar.

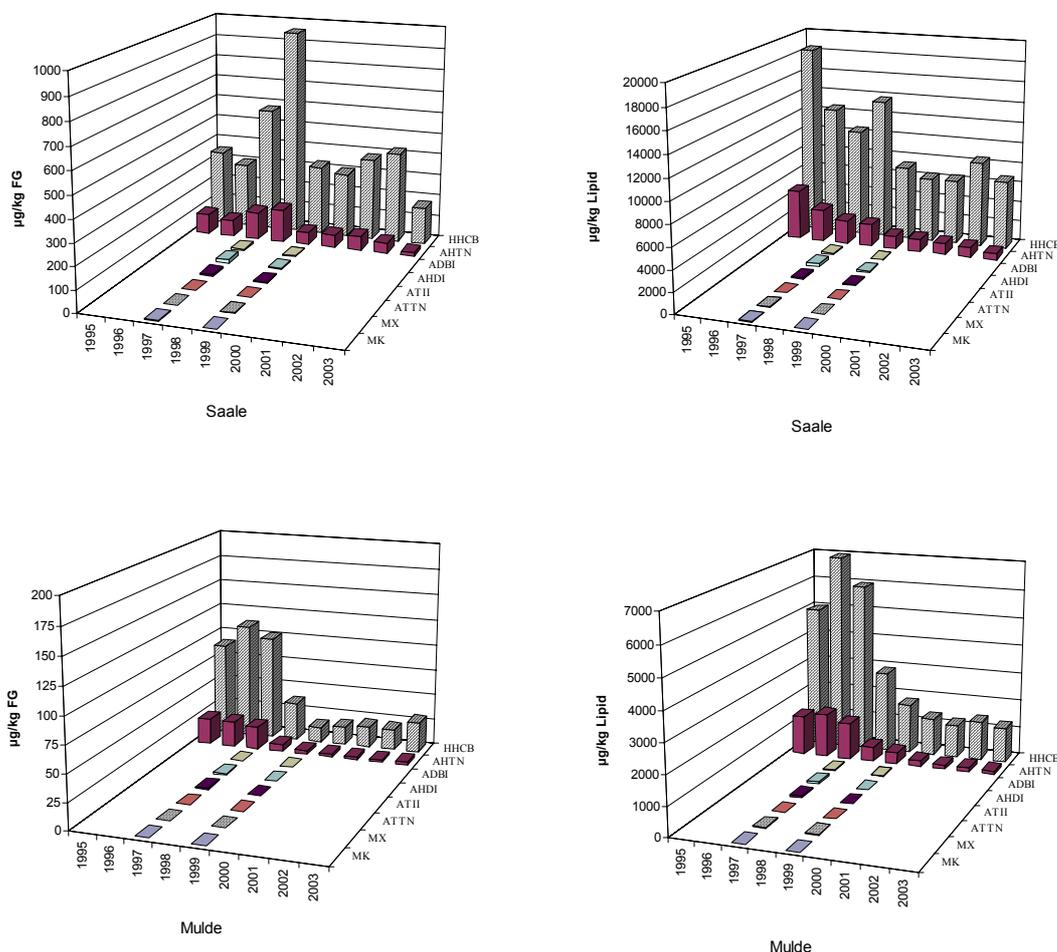


Abbildung II-11: Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Brassenmuskulatur, PNG Saale und Mulde, aus den Jahren 1997 und 1999, bezogen auf Frischgewicht (links) bzw. den Lipidgehalt (rechts)

Veränderungen im Längsprofil der Elbe

Im Längsverlauf der Elbe ist zwischen 1993 und 1997 ein Ansteigen der HHCB- und AHTN-Belastung bis zur PNF Barby zu beobachten, die im weiteren Elbeverlauf wieder zurückgeht. In den Proben der PNF Blankenese wurden Konzentrationen analysiert, die mit denen der PNF Prossen vergleichbar waren oder 1995 sogar darüber lagen. Dieser Verlauf wird besonders anhand der lipidbezogenen Daten deutlich. Die neueren Proben ab 2000 lassen einen geringer ausgeprägten und auf niedrigerem Konzentrationsniveau verlaufenden HHCB- und AHTN-Gradienten entlang des Flusslaufs erkennen, die Konzentrationen steigen zwischen Prossen und Zehren geringfügig und sinken dann bis Cumlosen auf die niedrigsten Werte. Im Ballungsraum Hamburg (PNF Blankenese) werden dann wieder gut doppelt so hohe Belastungen mit HHCB und AHTN wie in Cumlosen erreicht.

Dieses Belastungsmuster war bei den in deutlich niedrigeren Konzentrationen vorliegenden anderen polycyclischen Moschusverbindungen ebenfalls zu beobachten. Bei diesen sind jedoch Belastungen von Probenahmeort zu Probenahmeort nicht so ausgeprägt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass generell nach 1998/1999 in der Elbe und ihren Nebenflüssen Saale und Mulde ein Rückgang der Belastung mit polycyclischen Moschusverbindungen zu beobachten ist. Eine Ausnahme bildet die PNF Prossen, wo die lipidbezogenen HHCB-Gehalte der Brassen eine Zunahme der Belastung bis 2002 widerspiegeln bzw. die AHTN Daten keinen eindeutigen Auf- oder Abwärtstrend zeigen. Seit Ende der 1990er Jahre scheint sich entlang der Elbe eine stabile Belastungssituation eingestellt zu haben, da entlang der Fließrichtung der Elbe in den Muskelproben der Brassen relativ vergleichbare Gehalte gefunden wurden, die gleichzeitig die geringsten Konzentrationen in der untersuchten Zeitspanne darstellen.

Muster der Belastung

Der zunehmende Gebrauch von HHCB im Verhältnis zu AHTN im Verlauf der 90er Jahre ist anhand der Gehalte der Brassenmuskulaturproben zu verfolgen. 1993 waren die HHCB Konzentrationen ca. doppelt so hoch wie die AHTN Konzentrationen. Das Verhältnis HHCB : AHTN stieg im folgenden Jahrzehnt kontinuierlich bis auf Faktoren zwischen 8,8 und 11,4 in 2003 an (Abbildung II-21).

Vergleichsdaten

Die aus dem Monitoring der Brassen gewonnenen Informationen über die HHCB- und AHTN-Belastung der Elbe können für den Zeitraum März 1996 bis Januar 1997 mit den Gewässerkonzentrationen aus dem Sonderuntersuchungsprogramm ARGE verglichen werden (vgl. Tabelle II-2). Dort wurden im Abstand von 2 Monaten Probenreihen der aufgeführten Messstellen analysiert. Bei Betrachtung von HHCB als Leitsubstanz für polycyclische Moschusverbindungen ergibt sich im Längsverlauf der Elbe für die Gewässerkonzentrationen ein ähnliches Muster wie für die Gehalte in den Brassenmuskulaturproben vor 1999. In Abbildung II-12 sind die Daten von 1997 dargestellt:

Wie in den Fischproben (PNF Prossen, Strom km 13) wurden nahe der tschechischen Grenze, an der Messstelle Schmilka (Strom km 4,1), mit 40-130 ng/l HHCB die niedrigsten Gewässerkonzentrationen gemessen. Nach Einmündung von Mulde und Saale lagen die Konzentrationen in der Elbe bei Magdeburg mit Werten zwischen 100-410 ng/l HHCB am höchsten (Strom km 318). In den Brassenproben wurden ebenfalls nach Einmündung der beiden Elbe-Nebenflüsse an der PNF Barby (vor Magdeburg, Strom km 296) in 1993 und 1997 die höchsten Gehalte gefunden. Von Magdeburg bis Schnackenburg (Strom km 475) nahmen die Gewässerkonzentrationen auf 43-330 ng/l HHCB ab und fielen dann bis auf 29-220 ng/l HHCB an der ARGE Messstelle Seemannshöft (Strom km 629). Parallel zu diesen Werten sanken die Konzentrationen in den Brassenproben von der PNF Barby bis zur PNF Blankenese (Strom km 634) im Jahr 1997 von 128 auf 74,6 µg/kg FG bzw. von 5333 µg/kg Lipid auf 1865 µg/kg Lipid ab.

Aus beiden Messreihen lassen sich übereinstimmend die Saale und Mulde als wesentliche Eintragsquellen für synthetische Moschusverbindungen in die Elbe für diesen Zeitraum identifizieren. Jedoch kann aus diesen Daten kein erhöhter Eintrag an polycyclischen Moschusverbindungen aus der Tschechischen Republik abgeleitet werden, wie es die Daten der Nitro-Moschusverbindungen zulassen.

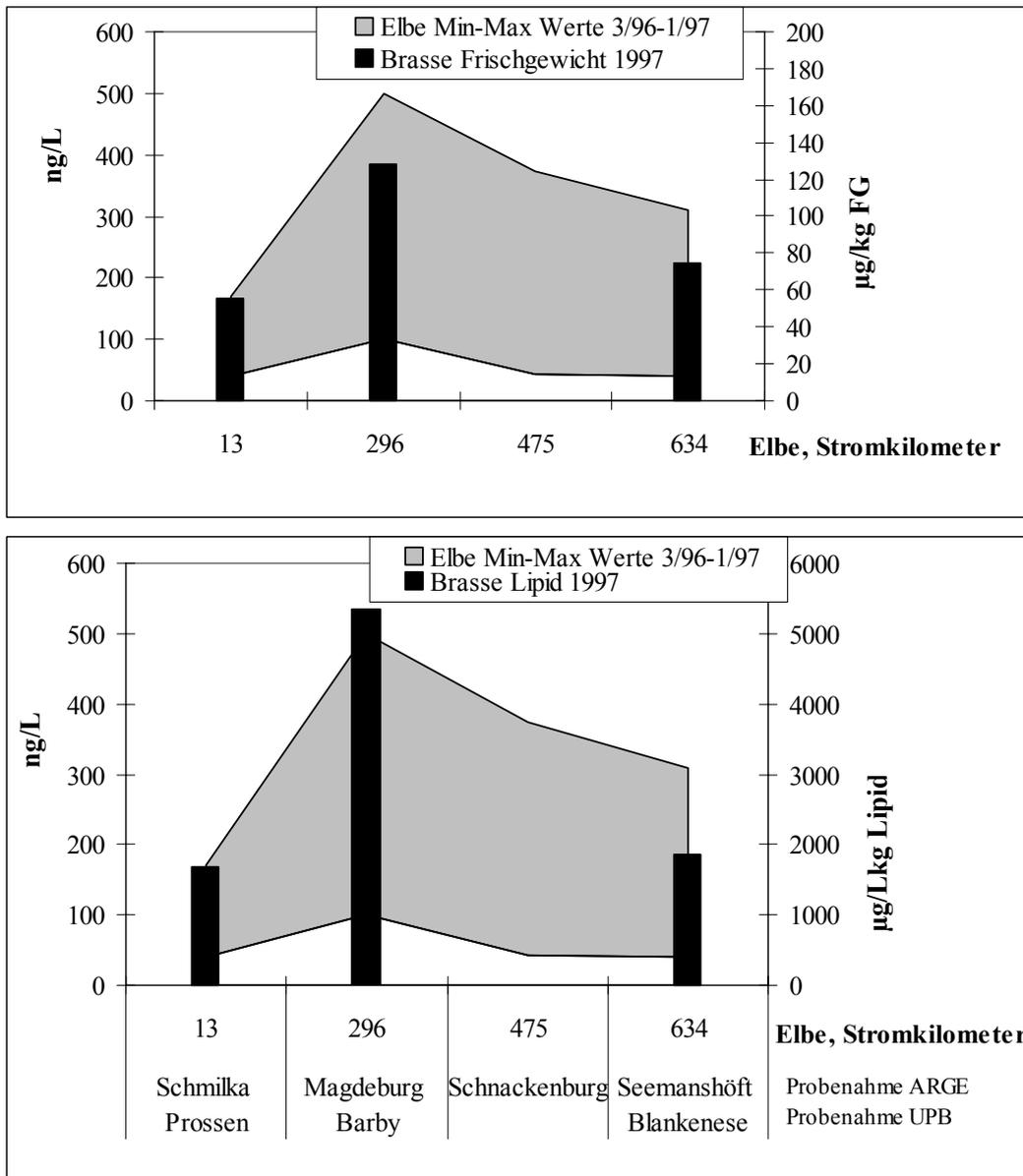


Abbildung II-12: Verlauf der minimalen und maximalen HHCb-Konzentrationen in der Elbe zwischen 03/1996-01/1997 und der Konzentrationen in Brassenmuskulatur aus der Elbe von 1997, bezogen auf Frischgewicht (oben) und Lipidgehalt (unten).

PNG Rhein

Für das retrospektive Monitoring von Brassen aus dem Rhein wurden Proben der 4 PNF (Weil, Iffezheim, Koblenz, Bimmen) aus den Jahren 1995 - 2003 untersucht. Der Verlauf der Konzentrationen ist in Abbildung II-13 für die auf das Frischgewicht bezogenen Daten und in Abbildung II-14 für die auf den Lipidgehalt bezogenen Daten dargestellt. Die Messwerte sind in der Anhang-Tabelle 8 bzw. der Anhang-Tabelle 9 einzusehen.

Nitro-Moschusverbindungen

In den Brassenproben des Rheins wurden geringe Moschus-Xylol Konzentrationen nachgewiesen als in den Probe des PNG Elbe. Die Moschus-Keton Konzentrationen lagen in einem vergleichbaren Bereich.

Zeitliche Trends innerhalb der PNF

Über den Beobachtungszeitraum 1995 bis 1999 verringerten sich an allen 4 PNF des Rheins sowohl die Moschus-Keton- als auch die Moschus-Xylol Gehalte in der Brassenmuskulatur (. Die Moschus-Xylol Gehalte sanken in den Proben der PNF Weil von ca. 1 µg/kg FG auf 0,5 µg/kg FG und die Moschus-Keton Gehalte von ca. 0,9 µg/kg FG auf 0,4 µg/kg FG. Der Rückgang der Belastung um den Faktor 2 bis 3 ist auch bei den anderen PNF zu beobachten. In den Proben der PNF Bimmen blieb die Moschus-Keton Belastung im Beobachtungszeitraum auf niedrigem Niveau stabil. Moschus-Xylol war 1999 nicht mehr nachweisbar.

Veränderungen im Längsprofil des Rheins

In allen Probenahmejahren war die Belastung im oberen Verlauf des Flusses (Weil, Iffezheim) höher waren als im unteren Bereich des Flusses (Koblenz und Bimmen). Die Gehalte in den Brassenmuskulaturproben lagen für Moschus-Xylol zwischen 0,37 und 1,05 µg/kg FG und für Moschus-Keton zwischen 0,37 und 0,87 µg/kg FG im Oberlauf und <0,1 bis 0,28 µg/kg FG bzw. 0,1-0,48 µg/kg FG im Unterlauf. Die lipidbezogenen Werte lassen die gleiche Abstufung erkennen.

Der Rückgang der Nitro-Moschus-Gehalte in den Brassen entlang des Rhein-Verlaufs kann dahingehend interpretiert werden, dass durch den Anstieg der Wasserfrachten die Belastung in Fließrichtung sinkt. In den Proben der PNF Bimmen aus 1999 war kein Moschus-Xylol mehr nachweisbar.

Muster der Belastung

Das Konzentrationsverhältnis von Moschus-Xylol zu Moschus-Keton in der Brassenmuskulatur veränderte sich leicht entlang der Fließrichtung des Rheins hin zu niedrigeren Faktoren: von Faktoren > 1 in der PNF Weil hin zu Faktoren < 1 in den PNF Koblenz und Bimmen. Dieser Befund deutet darauf hin, dass am Oberlauf des Rheins höhere Einträge von Moschus-Xylol als von Moschus-Keton erfolgten (Abbildung II-17).

Polycyclische Moschusverbindungen

Die HHCB- und AHTN-Gehalte wurden für den Zeitraum 1995 bis 2003 untersucht während für die anderen polycyclischen Moschusverbindungen ADBI AHDI, ATH und ATTN die Analysen auf die Jahre 1995, 1997 und 1999 beschränkt blieben. Mit Ausnahme von ATTN waren alle genannten polycyclischen Moschusverbindungen in Brassen des Rheins nachweisbar. Die Gehalte von HHCB lagen 100- bis 500-fach höher als die der Nitro-Moschusverbindungen. Die in geringeren Mengen verwendeten Verbindungen ADBI, AHDI und ATII traten in Konzentrationsbereichen zwischen 0,15 und 5,5 µg/kg FG bzw. 9 und 135 µg/kg Lipid auf

Zeitliche Trends innerhalb der PNF

In den Brassenmuskulaturproben der einzelnen PNF des Rheins wurden 1996 bis 1998 die höchsten Konzentrationen an polycyclischen Moschusverbindungen nachgewiesen, sowohl bezogen auf das Frischgewicht als auch bezogen auf den Lipidgehalt. Bis zu diesem Zeitpunkt stiegen die HHCB-Konzentrationen und in nicht so ausgeprägten Maße auch die AHTN-Konzentrationen an allen Probenahmestellen an. Nach 1998 geht dann die AHTN-Belastung aller PNF des Rheins kontinuierlich um ca. 50% bis 2003 zurück. Hinsichtlich der HHCB-Belastung ist zwar auch ein deutlicher Rückgang nach 1998 festzustellen, eine eindeutige Tendenz zur weiteren kontinuierlichen Verringerung der Belastung mit HHCB ist jedoch für keinen der Probenahmeorte am Rhein offensichtlich. Bezogen auf den Lipidgehalt stagnieren die Belastungswerte an den PNF Weil, Koblenz und Bimmen nach 1998 während sie im Bereich Iffezheim sogar wieder ansteigen.

Für die anderen polycyclischen Moschusverbindungen, die positiv in den Muskulaturproben nachgewiesen werden konnten (ADBI, AHDI und ATII), lässt sich auf insgesamt relativ geringem Belastungsniveau für ATII und ADBI ein moderater Trend zur Abnahme dieser Verbindungen im überprüften Zeitraum 1995 – 1999 feststellen während die AHDI-Belastung der Brassen eher zunahm.

Veränderungen im Längsprofil des Rheins

Im Beobachtungszeitraum stieg die Belastung mit polycyclischen Moschusverbindungen von der PNF Weil zur PNF Iffezheim an. Flussabwärts war von der PNF Koblenz zur PNF Bimmen in allen Probenahmejahren ein kontinuierliches Absinken der Duftstoffkonzentrationen zu beobachten. Dies wird bei dem Vergleich der lipidbezogenen Daten besonders deutlich. In den Proben der PNF Bimmen wurden die niedrigsten Werte für HHCB (23,6 - 51,4 µg/kg FG) und AHTN (6,4-9,9 µg/kg FG) gemessen. Da der Lipidgehalt der Fische entlang des Flusses abnahm (Anhang-Tabelle 9), relativieren sich diese Abstufungen, sind aber im Prinzip auch bei Betrachtung der lipidbezogenen Konzentrationen weiterhin zu erkennen.

Muster der Belastung

Entsprechend den Produktions- und Verbrauchsmengen wurde HHCB in größeren Mengen in den Brassen nachgewiesen als AHTN. Wie auch in der Elbe stiegen die Konzentrationsverhältnisse von HHCB zu AHTN im Laufe des Beobachtungszeitraums von Faktoren zwischen 3,2 - 3,6 in 1995 auf 9,7 bis 19,3 in 2003 kontinuierlich an und reflektieren Veränderungen im Gebrauch dieser Duftstoffe (Abbildung II-21).

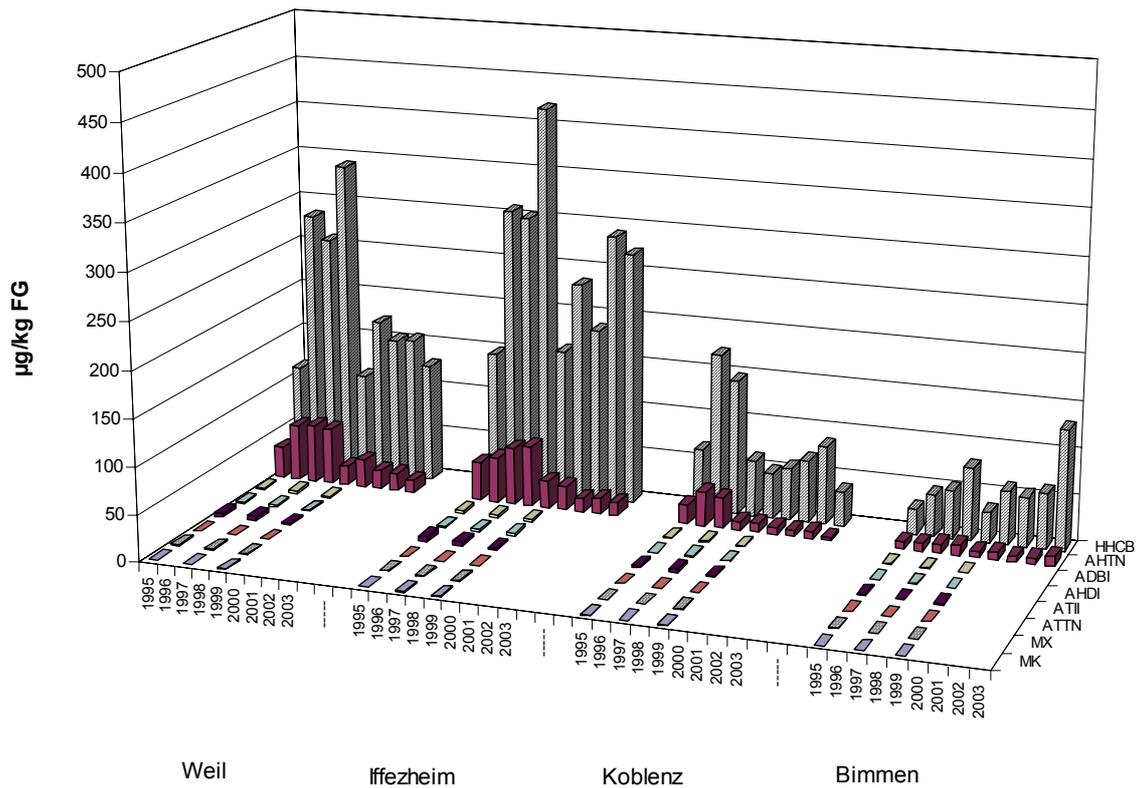


Abbildung II-13: Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Brassenmuskulatur, PNG Rhein: PNF Weil, Iffezheim, Koblenz und Bimmen aus den Jahren 1995-1999, bezogen auf Frischgewicht.

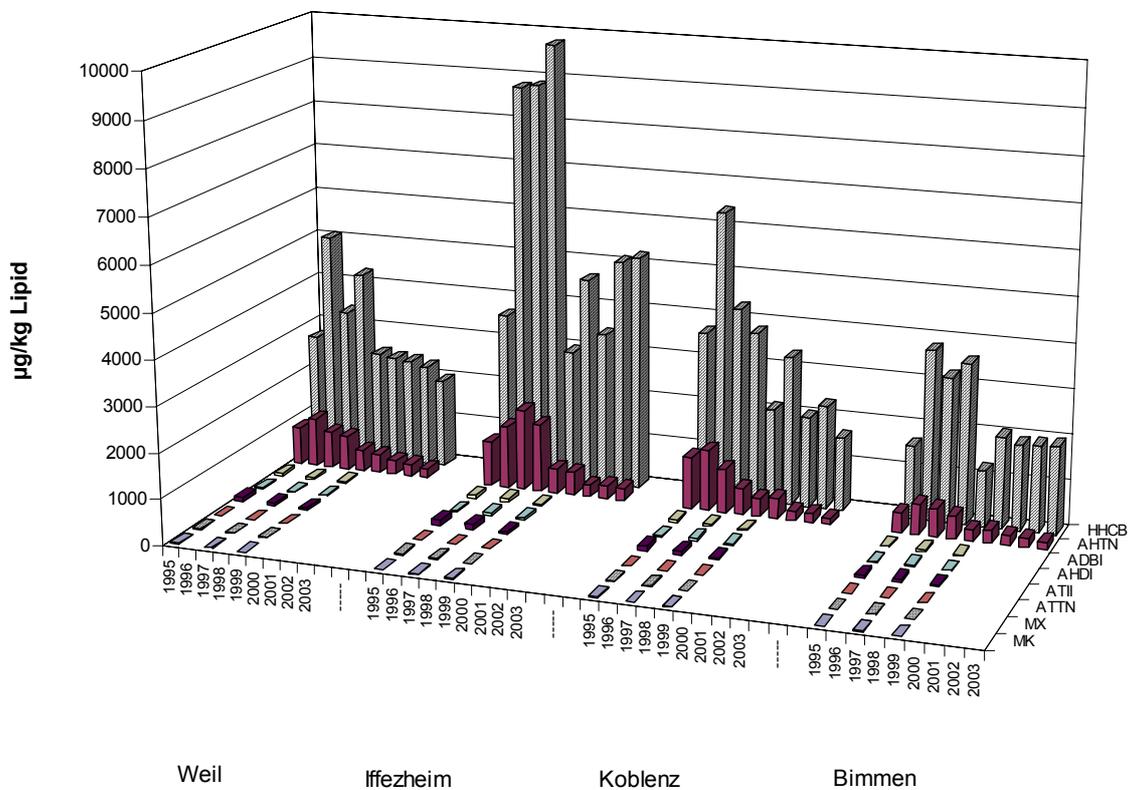


Abbildung II-14: Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Brassenmuskulatur, PNG Rhein: PNF Weil und Iffezheim, Koblenz und Bimmen aus den Jahren 1995-1999, bezogen auf den Lipidgehalt.

PNG Saar

Für das Monitoring der Belastung der Saar mit synthetischen Moschusverbindungen wurden Brassenproben der PNF Güdingen und Rehlingen aus den Jahren 1994 bis 2003 untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung II-15 dargestellt und die Messwerte mit den dazugehörigen Lipidgehalten in Anhang-Tabelle 8 und Anhang-Tabelle 9 aufgeführt.

Nitro-Moschusverbindungen

Zeitliche Trends innerhalb der PNF

Die Nitro-Moschusgehalte der Brassenmuskulaturproben nahmen im Laufe der Jahre an den beiden PNF Güdingen und Rehlingen ab. So sanken zwischen 1995 und 1999 in Güdingen die Moschus-Xylol-Konzentrationen von 12,2 µg/kg FG auf 2,4 µg/kg FG ab (bei Lipidbezug: von 244 µg/kg auf 59 µg/kg) und in Rehlingen von 4,2 µg/kg FG auf 1,73 µg/kg FG (bei Lipidbezug: von 218 µg/kg auf 51 µg/kg). Die Moschus-Keton-Gehalte in den Proben aus Güdingen waren 1995 mit 6,6 µg/kg FG bzw. 132 µg/kg Lipid niedriger als die Moschus-Xylol Gehalte, glichen sich in den folgenden Jahren aber an und sanken 1999 auf 2 µg/kg FG bzw. auf 49 µg/kg Lipid ab. In den Proben der PNF Rehlingen wurden dagegen in allen Proben höhere Moschus-Keton- als Moschus-Xylol-Konzentrationen gefunden. Sie lagen 1995 bei 5,6 µg/kg FG bzw. 295 µg/kg Lipid und sanken bis 1999 auf 3,5 µg/kg FG bzw. 103 µg/kg Lipid ab.

Die Nitro-Moschusgehalte der Brassenmuskulaturproben waren höher als die der Proben aus Elbe und Rhein. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Lipidgehalte der Fische zeigt sich aber in der Saar eine mit der oberen Elbe vergleichbare Moschus-Xylol Belastung und eine erhöhte Belastung mit Moschus-Keton.

Veränderungen im Längsprofil der Saar

Bezogen auf das Frischgewicht und den Lipidgehalt waren die Gehalte an Nitro-Moschusverbindungen in den Proben der PNF Güdingen höher als in den Proben der PNF Rehlingen. Diese Werte deuten auf einen hohen Eintrag an Nitro-Moschusverbindungen hin, bedingt durch einen hohen Anteil an geklärtem Abwasser und vermutlich einer hohen Fracht aus Frankreich.

Muster der Belastung

Die Konzentrationsverhältnisse von Moschus-Xylol zu Moschus-Keton zeigen ebenfalls, dass Moschus-Xylol direkt nach der deutsch-französischen Grenze in höheren Konzentrationen vorliegt. Entlang der Saar verringert sich der Moschus-Xylol Eintrag stetig, so dass der Verhältnisfaktor von 1,9-1,2 auf 0,7-0,5 absinkt. Dieses Absinken der Konzentrationsverhältnisse im Längsprofil wurde auch bei der Elbe und dem Rhein festgestellt (Abbildung II-17).

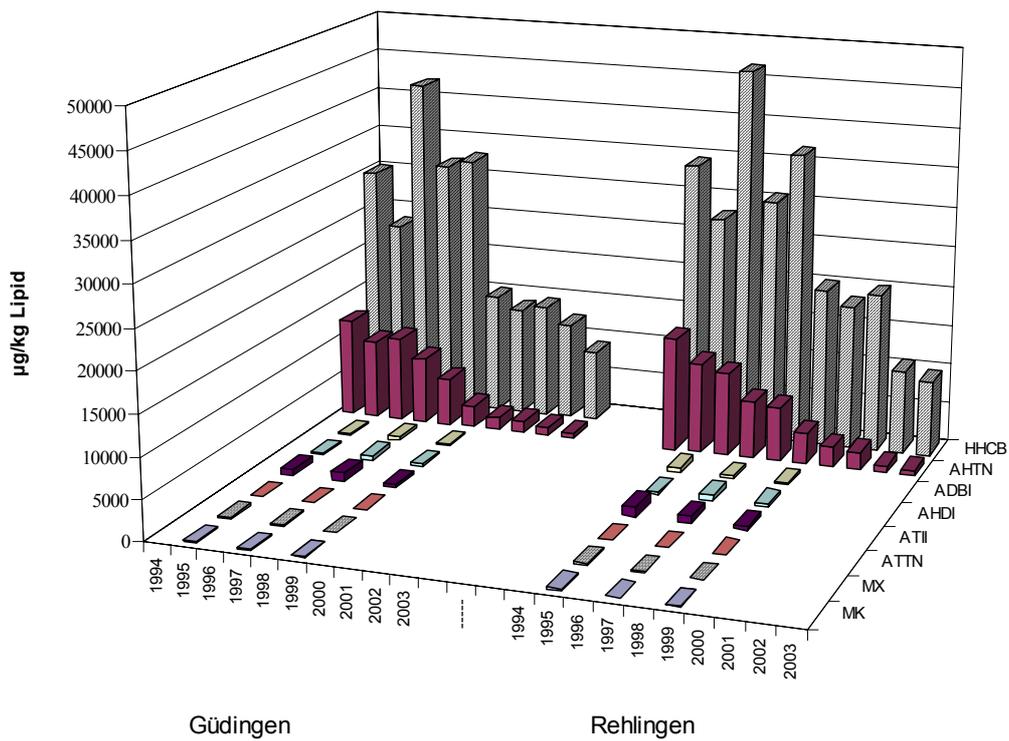
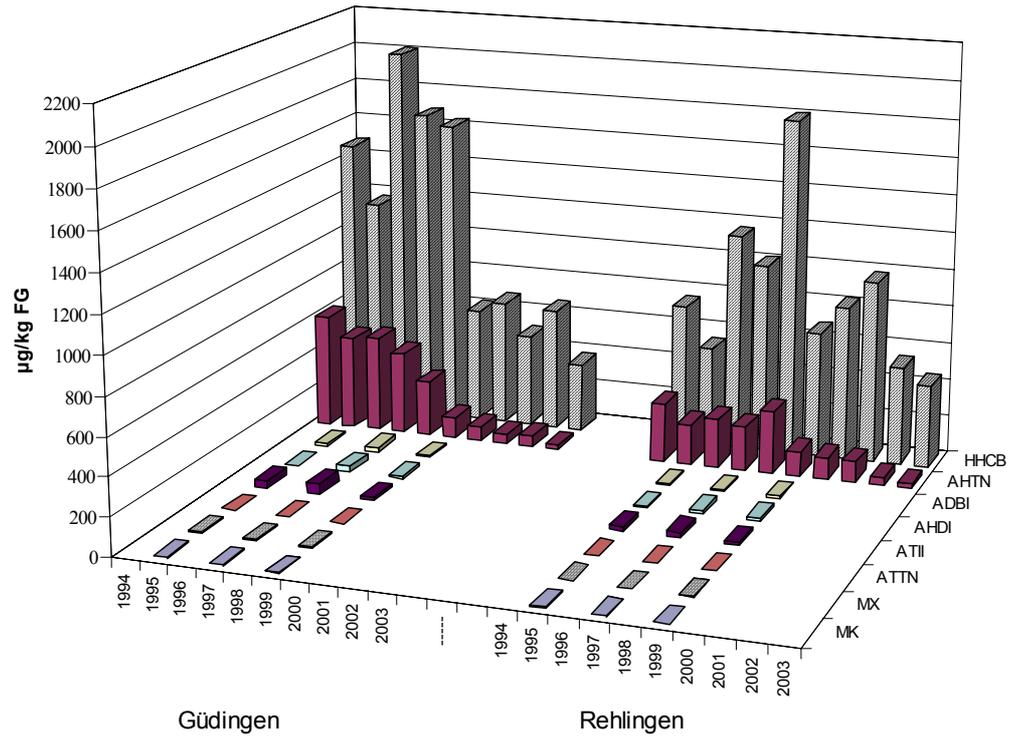


Abbildung II-15: Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Brassenmuskulatur, PNF Saar, bezogen auf Frischgewicht (oben) bzw. Lipidgehalt (unten).

Polycyclische Moschusverbindungen

Saarbrassen erwiesen sich mit allen hier untersuchten polycyclischen Moschusverbindungen (Ausnahme: ATTN) in hohem Maße kontaminiert. Selbst die in geringeren Mengen vermarkteten Verbindungen ADBI, AHDI und ATII waren in Konzentrationsbereichen zwischen 5 und 54 µg/kg FG bzw. 100 und 1232 µg/kg Lipid nachweisbar. Die AHTN-Gehalte in Brassenmuskulatur lagen zwischen 22 und 605 µg/kg FG (531 und 14268 µg/kg Lipid) und die HHCB-Gehalte mit 366 bis 2005 µg/kg FG (8820 bis 41932 µg/kg Lipid) sogar im ppm-Bereich.

Zeitliche Trends innerhalb der PNF

Innerhalb des Beobachtungszeitraums von 1994 bis 2003 wurden in den Proben der PNF Güdingen 1996 und der PNF Rehlingen 1997 die höchsten Gewebekonzentrationen an HHCB nachgewiesen, sowohl bezogen auf das Frischgewicht als auch auf den Lipidgehalt. Danach sanken die Lipid-bezogenen Messwerte bis 2003 auf ca. 20 (Güdingen) bis 30% (Rehlingen) der in 1996/97 erreichten Spitzenwerte ab. Auffällig ist der deutliche Rückgang der HHCB-Konzentration an beiden PNF zwischen den Jahren 1998/99, wie er ganz ähnlich auch für den Rhein und für die meisten Probenahmestellen der Elbe und ihrer Nebenflüsse Saale und Mulde festgestellt werden konnte.

Im Falle von AHTN ist an beiden Probenahmestellen entlang der Saar eine stetige und eindeutige Verringerung der Belastung im Beobachtungszeitraum 1994 bis 2003 feststellbar, die bei Bezug auf die Lipidgehalte der Proben noch deutlicher zutage tritt als bei Bezugnahme auf deren Frischgewichte. Auf den Lipidgehalt bezogen verringerte sich die AHTN-Belastung der Brassenproben von 1994 bis 2003 auf 4,3% in Güdingen (von 12302 auf 531 µg/kg) bzw. 4,6% in Rehlingen (von 14268 auf 659 µg/kg).

Bei den anderen untersuchten Verbindungen wurde im Beobachtungszeitraum 1995 – 1999 für ATII eine deutliche Abnahme an beiden PNF und für ADBI ein Rückgang nur in Rehlingen beobachtet, die AHDI-Belastung nahm dagegen im gleichen Zeitraum um das 2- bis 3-fache zu. ATTN wurde nur ein mal in Mengen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen (Güdingen, 1995).

Veränderungen im Längsprofil der Saar

Der Vergleich der auf das Frischgewicht bezogenen Daten zeigt, dass die Brassen der PNF GÜdingen bis 1997 etwas höhere HHCB- und AHTN-Gehalte aufwiesen als die der PNF Rehlingen. Nach 1997 ändert sich dieses Bild und die Brassen aus Rehlingen erscheinen höher belastet. Mit Bezug auf den Lipidgehalt ergibt sich jedoch ein konsistenteres Bild, das höhere Belastungen für den Standort Rehlingen über den gesamten Beobachtungszeitraum ausweist.

Muster der Belastung

Das Verhältnis der Konzentrationen von HHCB zu AHTN in Brassenproben aus der Saar stieg - wie auch in den anderen limnischen Ökosystemen - im Beobachtungszeitraum 1994 - 2003 an: 1994 lag es an beiden PNF noch bei 2,4 und in 2003 erreichte es 16,8 (Güdingen) bzw. 11,5 (Rehlingen; Abbildung II-21).

PNG Donau

Die Belastung der Donau mit den synthetischen Moschusverbindungen HHCB und AHTN wurde mittels Brassen-Muskulaturproben der PNF Ulm, Kehlheim und Jochenstein der Jahrgänge 2002 und 2003 untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung II-16 dargestellt und die Messwerte mit den dazugehörigen Lipidgehalten in Anhang-Tabelle 8 und Anhang-Tabelle 9 aufgeführt.

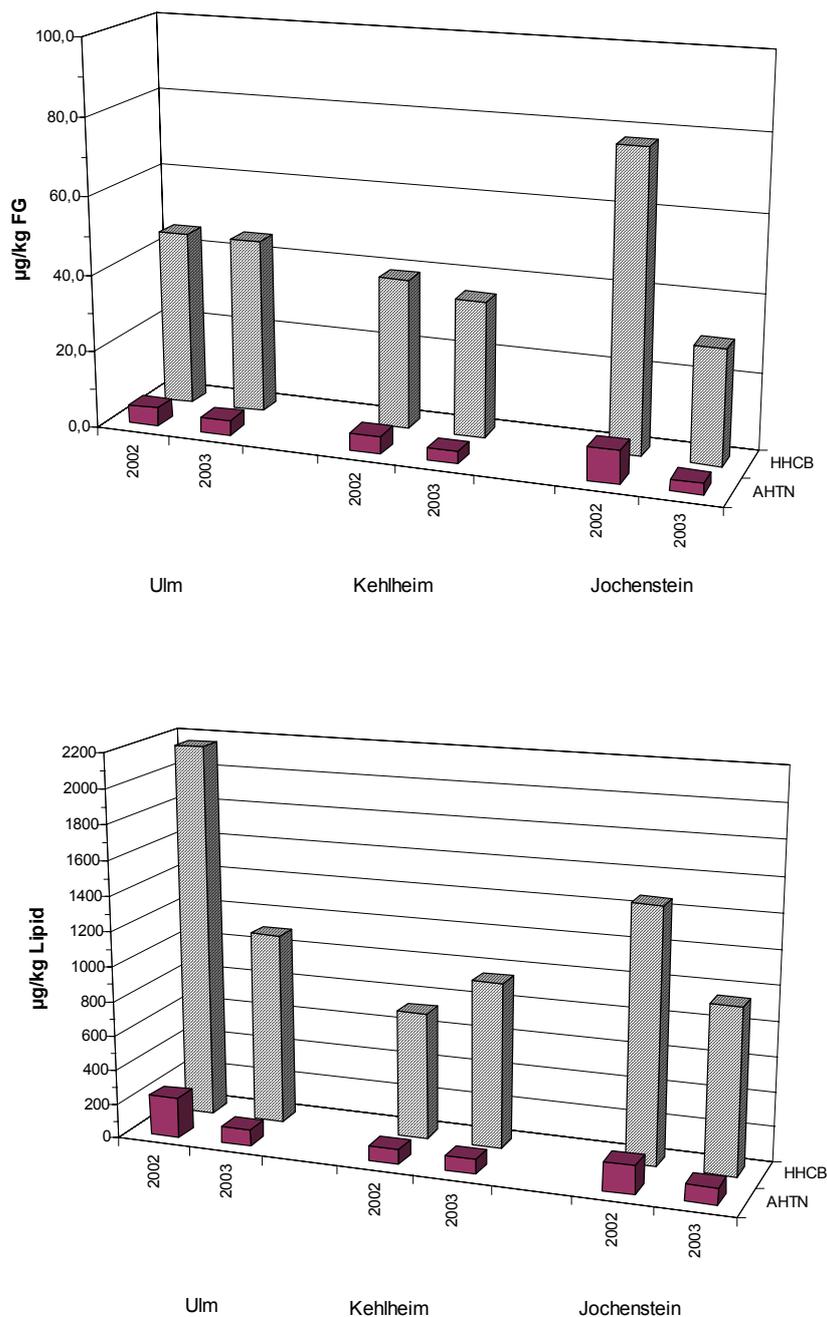


Abbildung II-16: Polycyclische Moschusverbindungen in Brassenmuskulatur, PNF an der Donau, bezogen auf Frischgewicht (oben) bzw. Lipidgehalt (unten).

Polycyclische Moschusverbindungen

Das Muskelgewebes von Brassen aus der Donau mit HHCB und AHTN ist für die Probenahmejahre 2002 und 2003 mit der des Rheins bei Koblenz und Bimmen vergleichbar und liegt auf das Frischgewicht bezogen zwischen ca. 30 – 78 µg/kg HHCB und ca. 3 – 5 µg/kg AHTN. Die Lipid-bezogenen Messwerte liegen zwischen 734 und 2156 µg/kg HHCB und 85 bis 230 µg/kg AHTN.

Zeitliche Trends innerhalb der PNF

Aufgrund der je Probenahmestelle nur 2 Messpunkte in zeitlicher Abfolge kann noch keine eindeutige Aussage zum Trend der Belastung getroffen werden. Mehrheitlich weisen die älteren Proben geringfügig höhere HHCB oder AHTN-Gehalte auf, so dass die Belastung mit diesen polyzyklischen Moschusverbindungen auch in der Donau abzunehmen scheint.

Veränderungen im Längsprofil der Saar

Alle drei Probenahmeorte entlang der Donau weisen in etwa das gleiche Belastungsprofil auf.

Muster der Belastung

Das Verhältnis der Konzentrationen von HHCB zu AHTN in Brassenproben aus der Donau steigt im Beobachtungszeitraum 2002 - 2003 von 8,4 – 9,4 auf 10,1 – 11,5 an. Dies ist konsistent mit den Beobachtungen in den anderen Flussgebieten.

6 Synoptische Bewertung der Ergebnisse

6.1 Muster der Belastung und zeitliche Trends

6.1.1 Konzentrationsverhältnisse der Moschusverbindungen in aquatischen Biota

Marine Ökosysteme

Nitro-Moschusverbindungen

Für das Verhältnis von Moschus-Xylol zu Moschus-Keton konnten nur Faktoren für die Silbermöweneier der PNF Eckwarderhörne aus 1988 und 1990 berechnet werden. Hier lag Moschus-Keton in höheren Konzentrationen vor als Moschus-Xylol, so dass sich Faktoren von 0,6 und 0,5 einstellten (nicht abgebildet, siehe Anhang-Tabelle 5).

Polycyclische Moschusverbindungen

In den untersuchten Miesmuschelproben lag im Beobachtungszeitraum 1986 bis 2000 das Verhältnis von HHCb zu AHTN bis einschließlich 1994 in allen Proben unterhalb von 1, während in den folgenden Probenjahre höhere Gehalte an HHCb gemessen wurden, wodurch sich die Verhältnis-Faktoren auf 1,7-1,8 in Proben der PNF Eckwarderhörne und auf 1,2 in Proben der PNF Darßer Ort verschoben (Abbildung II-17). Bei dieser Betrachtung ist allerdings zu berücksichtigen, dass die gemessenen Konzentrationen nur wenig über der Bestimmungsgrenze lagen und die Ergebnisse durch Messunsicherheiten beeinflusst sein können.

In Aalmuttermuskulatur (Nordsee) waren im Beobachtungszeitraum 1994 bis 2000 die HHCb-Gehalte 2- bis 2,5-fach höher als die AHTN-Gehalte, mit Ausnahme der Proben aus 1996, in denen die HHCb-Gehalte 4,5-fach über der AHTN-Konzentration lagen.

Die HHCb-Gehalte in Silbermöweneier der PNF Mellum im Jadebusen aus 1996 und 1998 waren ca. 1,3-fach höher als die AHTN-Gehalte. In den Proben aus weniger anthropogen beeinflussten Gebieten waren die beiden Substanzen relativ gleich verteilt mit Faktoren zwischen 0,75 und 1,2.

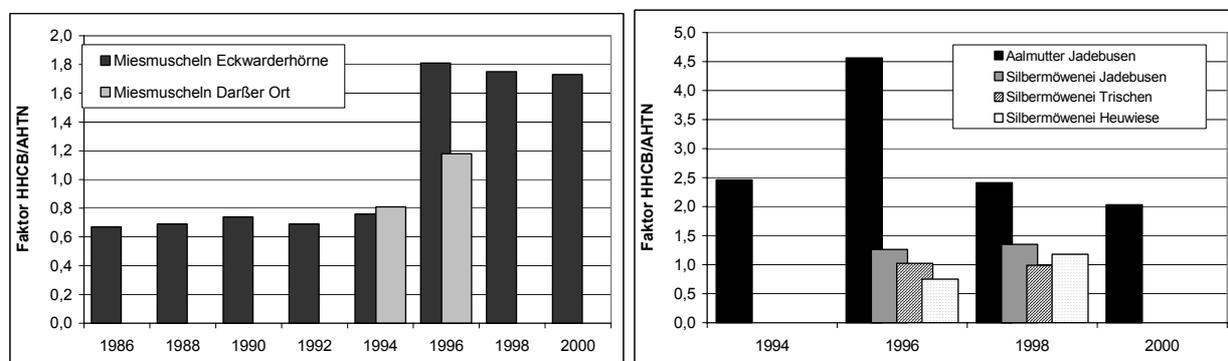


Abbildung II-17: Verhältnisse HHCb/AHTN in Biota mariner Ökosysteme: Miesmuscheln der PNF Eckwarderhörne und Darßer Ort (linke Grafik), in Aalmutter- und Silbermöweneier-Proben der PNF Jadebusen, Trischen und Heuwiese (rechte Grafik).

Limnische Ökosysteme

Nitro-Moschusverbindungen

Die Konzentrationsverhältnisse der Nitro-Moschusverbindungen in Brassensmuskulatur sind in der Abbildung II-18 zusammengestellt. Moschus-Xylol wurde in den Brassensproben aus den Oberläufen der Flüsse in höheren Konzentrationen nachgewiesen als in den Proben der flussabwärts folgenden Probenahmestellen. Die höchste Moschus-Xylol Belastung wurde in der oberen Elbe festgestellt. Die Konzentrationsverhältnisse von Moschus-Xylol zu Moschus-Keton lagen in Proben aus der Elbe PNF Prossen zwischen 5,3 und 7,1, aus der PNF Weil am Rhein zwischen 1,1 und 1,5 und aus der PNF Güdingen an der Saar zwischen 1,2 und 1,9. Durch Absinken der Moschus-Xylol Belastung bei nur gering veränderter Moschus-Keton Belastung sanken in den PNF der unteren Flussbereiche die Konzentrationsverhältnisse auf 0,2 in den Proben der Elbe PNF Blankenese von 1997, auf 0,5 in den Proben der PNF Rehlingen/Saar von 1999 und auf 0,7-0,8 in den Proben der PNF Bimmen am Rhein. Moschus-Xylol war in den Proben von 1999 aus der Elbe bei Blankenese und aus dem Rhein bei Bimmen nicht mehr nachweisbar, die Moschus-Keton Gehalte waren in den Proben aus der Mulde aus 1999 unter die Nachweisgrenze abgesunken. Auffallend ist der bis 1999 andauernde hohe Anteil an Moschus-Xylol in den Proben der PNF Elbe/Prossen, der nach der PNF Prossen stark abnimmt und im weiteren Verlauf des Flusses weiterhin stetig reduziert wurde. Dies deutet auf einen erhöhten Eintrag von Moschus-Xylol im Oberlauf der Elbe bzw. aus dem Nachbarland hin.

Über die Verteilung der beiden Nitro-Moschusverbindungen in den Gewässern können keine gesicherten Aussagen getroffen werden, da nur wenige Daten vorliegen. Bei schwebstoffbürtigen Sedimenten aus der Elbe (Tabelle II-4) liegen die Faktoren für Moschus-Xylol zu Moschus-Keton zwischen 0,3 und 1,2, aber überwiegend unterhalb von 1 (8 von 10 Wertepaaren), wie auch in dem größtem Teil der Gewebeproben beobachtet.

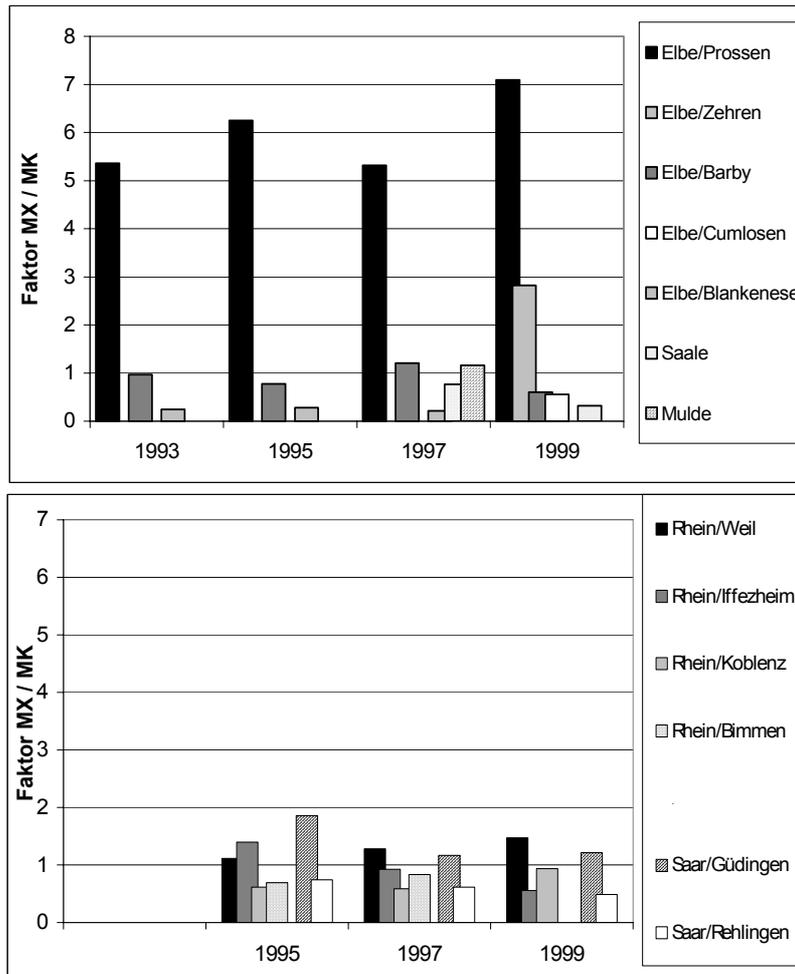


Abbildung II-18: *Verhältnis Moschus-Xylol/Moschus-Keton in Brassmuskulatur aus den Flüssen Elbe, Saale, Mulde und aus dem Belauer See (obere Grafik,) sowie aus den Flüssen Rhein und Saar (untere Grafik).*

Polycyclische Moschusverbindungen

Die stetig steigenden Konzentrationsverhältnisse von HHCB gegenüber AHTN (Abbildung II-19) in den untersuchten limnischen Ökosystemen während des Untersuchungszeitraums deuten auf veränderte Anwendungsmuster Gebrauch dieser beiden Stoffe hin, die jedoch in allen beprobten Regionen vergleichbar sein dürften. Die Konzentrationsverhältnisse in den Muskulaturproben der Fische erhöhten sich in der Elbe von 1,9 bis 2,4 in 1993 auf 8,6 bis 11,1 in 2003. Ganz ähnlich stiegen in den Elbe-Nebenflüssen Saale und Mulde zwischen 1995 und 2003 die HHCB/AHTN-Verhältnisse von 3,6-3,8 auf 10,6–10,8 an. Im Rhein war ebenfalls eine Zunahme der HHCB-Belastung zu dokumentieren, der Faktor HHCB zu AHTN veränderte sich von 3,2 bis 3,6 in 1995 auf 9,7 bis 19,3 in 2003, und in der Saar verschob sich das HHCB zu AHTN Verhältnis von 2,4 an beiden Probenahmestellen in 1994 auf 11,5 in Rehlingen und 16,6 in Gündingen. Selbst über die 2 Jahre Beobachtungszeitraum an den 3 Probenahmeorten der Donau ist eine Verschiebung des Verhältnisses der beiden Stoffe von 8,4 bis 9,4 in 2002 auf 10,1 bis 11,5 in 2003 zu erkennen.

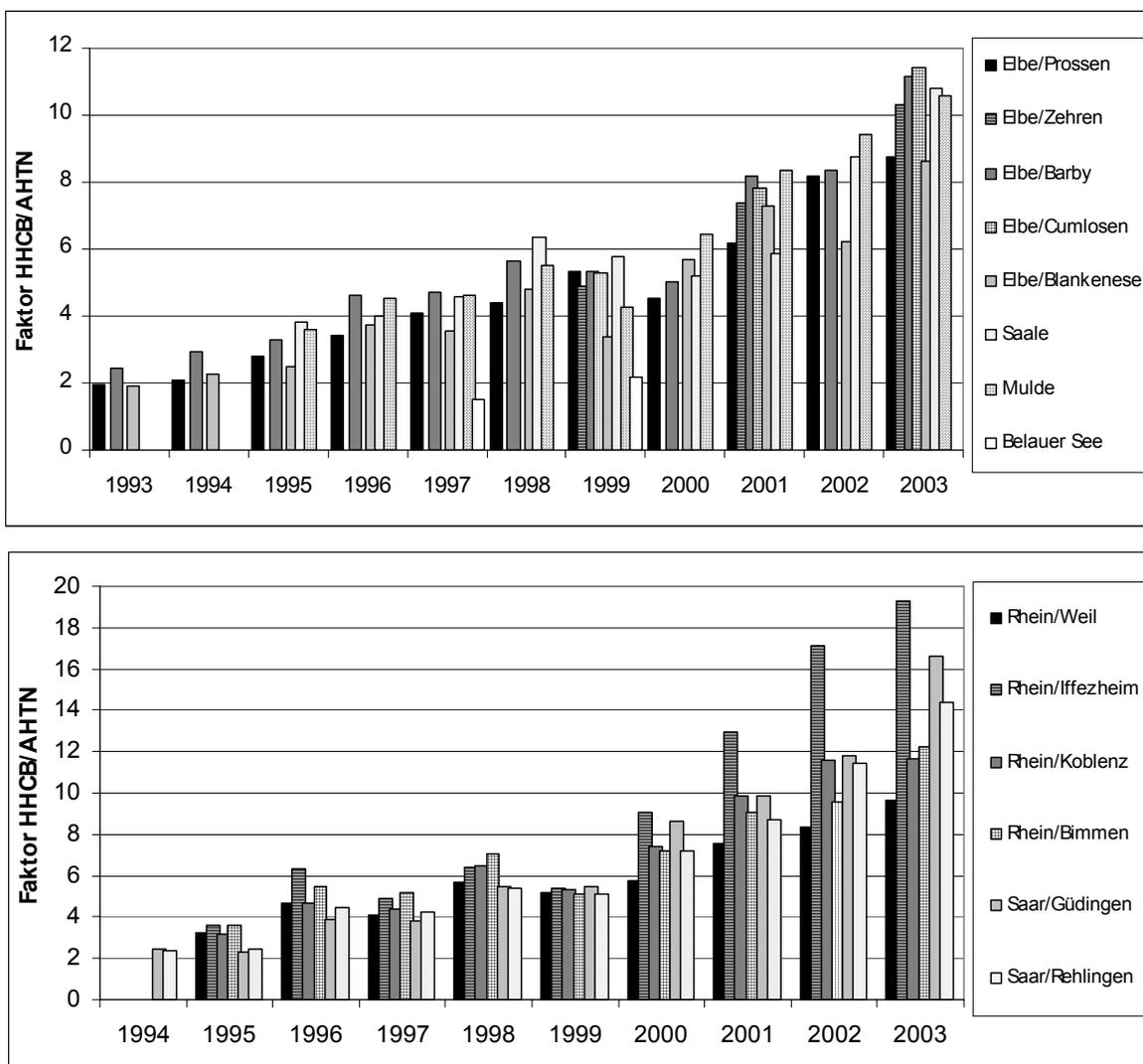


Abbildung II-19: Verhältnis HHCB/AHTN in Brassenmuskulatur aus den Flüssen Elbe, Saale, Mulde und Belauer See (obere Grafik), sowie aus den Flüssen Rhein und Saar (untere Grafik).

6.1.2 Zeitliche Trends

Etwa 5 % der in Handelsprodukten verwendeten Duftstoffe zählen zu den synthetischen Moschusverbindungen. Wie zu Beginn des Berichtes ausgeführt, nahm die Bedeutung der Nitro-Moschusverbindungen während der achtziger und neunziger Jahre kontinuierlich ab, bis 1998 ihr Anteil an den produzierten synthetischen Moschusverbindungen nur noch bei 5 % lag. Parallel stieg die Verwendung der polycyclischen Moschusverbindungen an, deren Anteil an den synthetischen Moschusverbindungen in Europa seit Anfang der neunziger Jahre konstant 93 % beträgt. Insgesamt scheint aber die Verwendung von synthetischen Moschusverbindungen rückläufig zu sein, denn die europäische Produktion sank von 1992 bis 1998 um 43 %, wobei wahrscheinlich ein Teil durch Importe ausgeglichen wurde.

Die synthetischen Moschusverbindungen gelangen überwiegend über Kläranlagen in die Umwelt, so dass ihr Vorkommen in Gewässern und aquatischen Biota mit dem Einfluss von Kläranlagen korreliert - wie u.a. in den Untersuchungen von Fromme et al. (2001b) gezeigt werden konnte.

In den untersuchten Proben der limnischen und marinen Ökosysteme sind die Veränderungen im Gebrauch der Duftstoffe hinsichtlich einzelner Substanzen und verwendeter Mengen seit Ende der achtziger Jahre prinzipiell gut zu verfolgen, wenn auch in unterschiedlicher Ausprägung.

In den **limnischen Ökosystemen** dokumentieren die Brassenproben den Rückgang der Verwendung von **Nitro-Moschusverbindungen** innerhalb Deutschlands in den 90er Jahren. Moschus-Xylol und Moschus-Keton wurden bis auf drei Proben in allen untersuchten Brassen aus Elbe, Saale, Mulde, Rhein und Saar in geringen Konzentrationen nachgewiesen. Die höchsten Konzentrationen wurden in den Proben aus den Oberläufen der Flüsse gefunden. Ursache hierfür können geringere Wasserfrachten und daraus resultierende erhöhte Einflüsse von Kläranlagenabläufen sein, oder - wie bei Elbe und Saar im Falle von Moschus-Xylol - auch erhöhte Einträge aus den angrenzenden Staaten.

In Abbildung II-20 sind die lipidbezogenen Nitro-Moschus Gehalte der Brassenmuskulaturproben dargestellt. Die Nitro-Moschus Belastung ist in dem Beobachtungszeitraum in allen PNF gesunken. Dies wird in erster Linie in den PNF mit relativ hohen Nitromoschus-Konzentrationen (Elbe und Saar) sichtbar. Besonders die Werte der Elbe, die auch 1993 umfassen, lassen einen starken Rückgang der Belastung zwischen 1993 und 1995 erkennen. 1997 waren die Konzentrationen in den PNF des Elbe-Unterlaufs stark abgesunken, vergleichbar mit den entsprechenden Konzentrationen der Elbenebenflüsse und des Rheins. 1999 trat eine weitere Konzentrationsverminderung nur bei Moschus-Xylol auf, die Moschus-Keton Konzentrationen veränderten sich auf diesem geringen Niveau nur wenig.

Das Zeitprofil der Elbe-PNF Prossen hebt sich von den anderen PNF ab, da hier zwischen 1995 und 1999 keine Verringerung der vergleichsweise hohen Moschus-Xylol Belastung zu beobachten ist.

In den PNF aus Rhein, Saale und Mulde, die zu Beginn des Beobachtungszeitraums geringere Konzentrationen aufwiesen, reduzierte sich die Belastung zwischen 1995 bzw. 1997 und 1999 nur geringfügig oder blieb auf dem geringen Niveau stabil

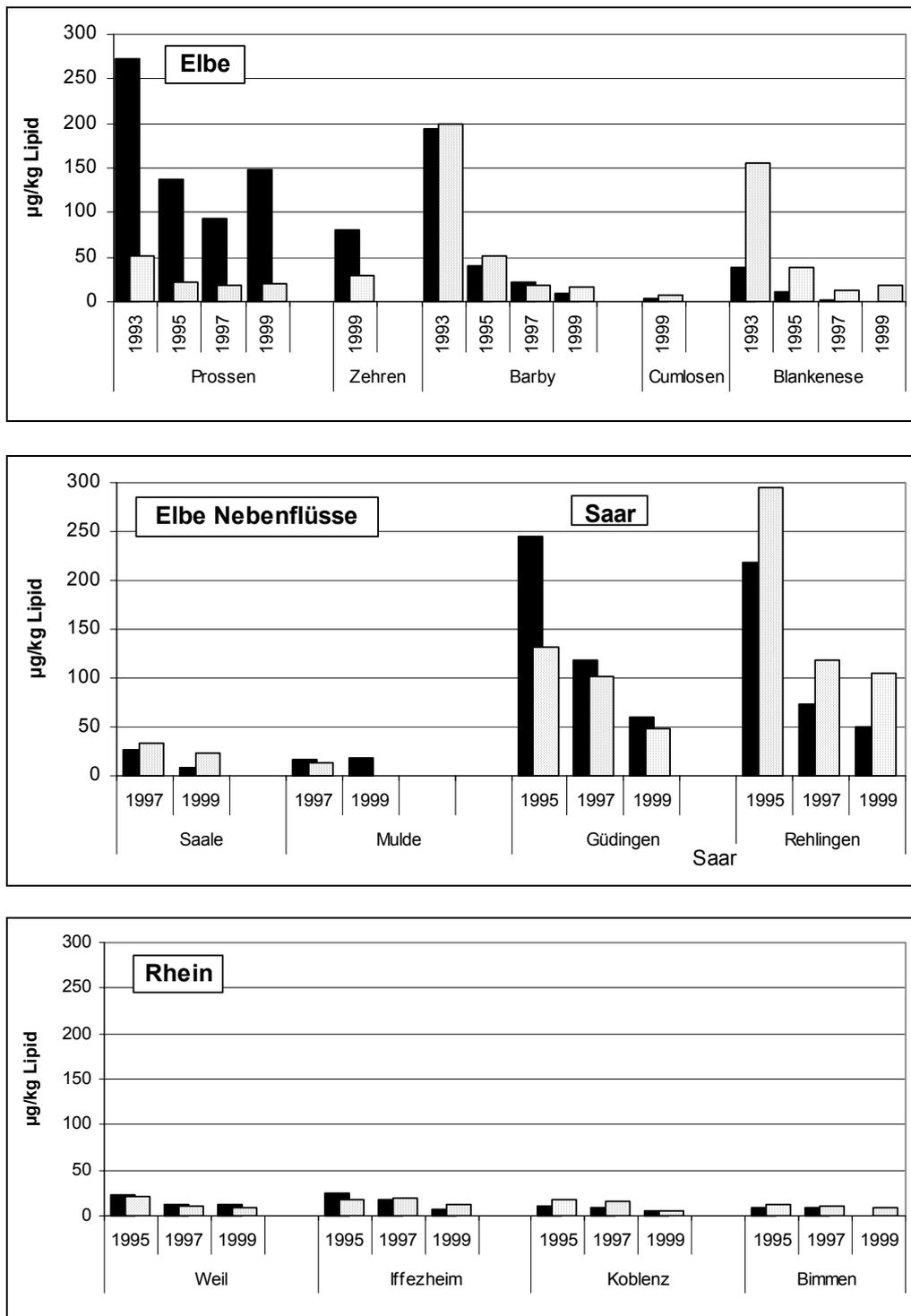


Abbildung II-20: Zeitlicher Verlauf der Nitro-Moschus Gehalte in Brassenmuskulatur aus Elbe (oben), Elbenebenflüsse Saale und Mulde, Saar (Mitte) und Rhein (unten). Gehalte sind auf den Lipidgehalt bezogen. (MK = gerasterte Balken, MX = schwarze Balken)

Im **marinen Ökosystem** ist die Belastung mit Verbindungen anthropogener Herkunft deutlich geringer als in den limnischen Systemen, dennoch konnten **Nitro-Moschusverbindungen** vereinzelt nachgewiesen werden. Rimkus & Wolf (1995) fanden in Miesmuscheln und Nordseegarnelen aus den Jahren 1991-1994 Moschus-Keton-Konzentrationen zwischen 5 und 25 µg/kg Lipid und 5-20 µg/kg Lipid Moschus-Xylol.

In den Blasentang- und Aalmutterproben der Umweltprobenbank waren zwischen 1994 und 2000 weder Moschus-Keton noch Moschus-Xylol nachweisbar (Abb. II-21). Die Befunde in den Miesmuscheln und Möweneiern korrelierten mit anthropogener Belastung und den zeitlichen Veränderungen in der Verwendung der Substanzen. So war Moschus-Xylol in den Miesmuschelproben der PNF Eckwarderhörne aus 1988 und 1990 und Moschus-Keton in den Proben aus 1988 bis 1994 nachweisbar, in den Folgejahren lagen die Gehalte unter der Nachweisgrenze. In keiner der Miesmuschelproben von der PNF Darßer Ort, die einem geringem anthropogenen Einfluss unterliegt, wurde im Beobachtungszeitraum 1992-2000 Moschus-Xylol oder Moschus-Keton nachgewiesen. In den Möweneiern der verschiedenen PNF zeigte sich ein den Miesmuscheln vergleichbares Belastungsmuster, die Möweneier der PNF Mellum aus dem Bereich des Jadebusens wiesen höhere Konzentrationen an Moschus-Xylol auf als die Möweneier der anthropogen geringer beeinflussten PNF Trischen und Heuwiese, die nur in den Proben aus 1996 Moschus-Xylol enthielten. Moschus-Keton war in keiner der Proben nachweisbar.

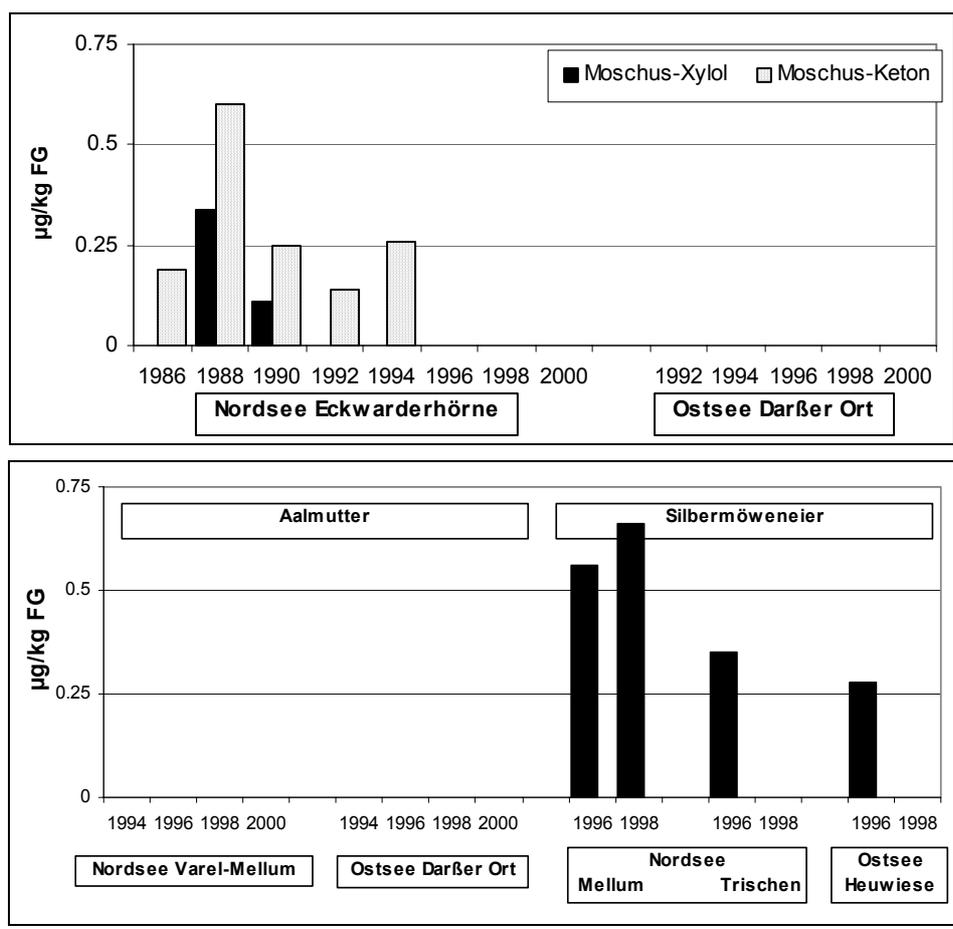


Abbildung II-21: Zeitlicher Verlauf der Gehalte an Nitro-Moschusverbindungen in Biota mariner Ökosysteme. Gehalte sind auf das Frischgewicht bezogen.

Die **polycyclischen Moschusverbindungen** wurden entsprechend ihren Verbrauchsmengen in den Biota-Proben in höheren Konzentrationen nachgewiesen als die Nitro-Moschusverbindungen, je nach Probenahmestelle bis zu 300-fach. Polycyclische Moschusverbindungen, überwiegend HHCB und AHTN, konnten in allen untersuchten Proben aus **limnischen Ökosystemen** nachgewiesen werden - mit Ausnahme der 1992er und 2003er Brassenproben und aller Dreikantmuscheln des Belauer Sees, der eine Referenz für ein relativ unbelastetes Gewässer darstellt.

Innerhalb dieser Duftstoffklasse werden überwiegend die beiden Substanzen HHCB und AHTN angewendet, den anderen Verbindungen ADBI, AHDI und ATII kommt eine geringere Bedeutung zu. Entsprechend den Produktionsmengen liegen in Gewässern die HHCB Konzentrationen im allgemeinen höher als die AHTN Konzentrationen. Nach van de Plassche & Balk (1997) wurde HHCB gegenüber AHTN in Produkten in der 2,5-fachen Menge eingesetzt. Die Konzentrationsverhältnisse von HHCB zu AHTN in Gewässern lagen nach den ARGE Untersuchungen der Elbe 1996 durchschnittlich bei 1,6. Winkler et al. (1998) fanden in der Elbe bei Magdeburg das gleiche Verhältnis wie auch Heberer et al. (1999) in Berliner Gewässern, bezogen auf die Medianwerte der Messungen. In den Untersuchungen von Fromme et al. (2001a) ergaben sich - basierend auf den Medianwerten - Konzentrationsverhältnisse zwischen 2,5 und 3,1.

Die Probenahmen der in der Literatur erwähnten Fließgewässer-Untersuchungen erfolgten alle zwischen 1996 und 1997, so dass Veränderungen im zeitlichen Verwendungsmuster nicht detektiert werden konnten. In den Brassenproben der hier vorliegenden Studie zeichnete sich innerhalb des Beprobungszeitraums von 1992 bis 2003 bei insgesamt rückläufiger Verwendung der polycyclischen Moschusverbindungen eine Zunahme der Belastung mit HHCB gegenüber AHTN ab. Die lipidbezogenen HHCB- und AHTN-Gehalte der Brassenmuskulaturproben sind in Abbildung II-22 dargestellt.

Durch das höhere Bioakkumulationspotential von HHCB im Vergleich zu AHTN (z.B. BCF 1584 gegenüber BCF 597 bei AHTN, vgl. Tabelle II-8), reichert sich HHCB stärker in Organismen an. Dadurch bilden die Konzentrationsverhältnisse in den aquatischen Organismen nicht notwendigerweise die Konzentrationsverhältnisse der Verbindungen in den entsprechenden Gewässern ab, dokumentieren aber die Veränderungen in den Konzentrationen der Einzelsubstanzen in den Gewässern.

Im zeitlichen Trend ist anhand der Brassenproben aus den Fließgewässern das Maximum der HHCB-Belastung um 1996 bis 1998 zu identifizieren. Nach Überschreiten des Konzentrationsmaximums sinken die HHCB-Konzentrationen an den meisten Probenahmeorten ab. Ausnahmen sind Prossen/Elbe und Ifezheim/Rhein, dort weisen die Konzentrationswerte mit der Zeit eher wieder nach oben. Der chronologische Verlauf der AHTN-Konzentrationen in Rhein und Elbe ist dem HHCB Muster ähnlich. In den Elbe-Nebenläufen Mulde und Saale sowie in der Saar scheinen die AHTN-Konzentrationen jedoch im gesamten Beobachtungszeitraum kontinuierlich zu fallen und (Wieder)Anstiege der Konzentration mit der Zeit wurden für kein Probenahmegebiet registriert. Dieser Rückgang der Belastung wurde ebenfalls bei ADBI, AHDI und ATII in geringerem Ausmaß festgestellt.

Die 1999 analysierten HHCB Konzentrationen in Elbe-, Rhein- und Mulde-Brassen lagen mit Werten zwischen 7761175 und 3001 µg/kg Lipid überwiegend in dem Bereich der Konzentrationen, die von Fromme et al. (2001b) in Brassen aus Berliner Gewässern mit geringem Kläranlagen-Einfluss analysiert wurden. In deren Untersuchungen wurden die Medianwerte der HHCB-Gehalte in Brassen mit 40 µg/kg FG bzw. 3300 µg/kg Lipid bestimmt. Brassen aus stark durch Kläranlagen beeinflussten Gewässern wie-

sen Medianwerte von 1571 µg/kg FG bzw. 90000 µg/kg Lipid auf. Die HHCb-Konzentrationen der Brassen aus der Saar und der Saale lassen danach auf einen erhöhten Einfluss von Kläranlagenabwässern schließen.

Die Übereinstimmungen im Trend des Belastungsverlaufs entlang der Elbe am Beispiel des HHCb, wie in Kapitel 5.2.2 erläutert, demonstriert die Eignung der Biota-Untersuchungen für ein retrospektives und aktuelles Expositions-Monitoring. Für die Korrelation der Gewebekonzentrationen mit der Gewässerkonzentration erscheint ein Bezug der Analyseergebnisse auf den Lipidgehalt der Organismen sinnvoller als der Bezug auf das Frischgewicht, da die Verbindungen im Fettanteil der Gewebe akkumulieren und somit der Ernährungszustand der Tiere die Gehalte im Muskelfrischgewicht beeinflusst.

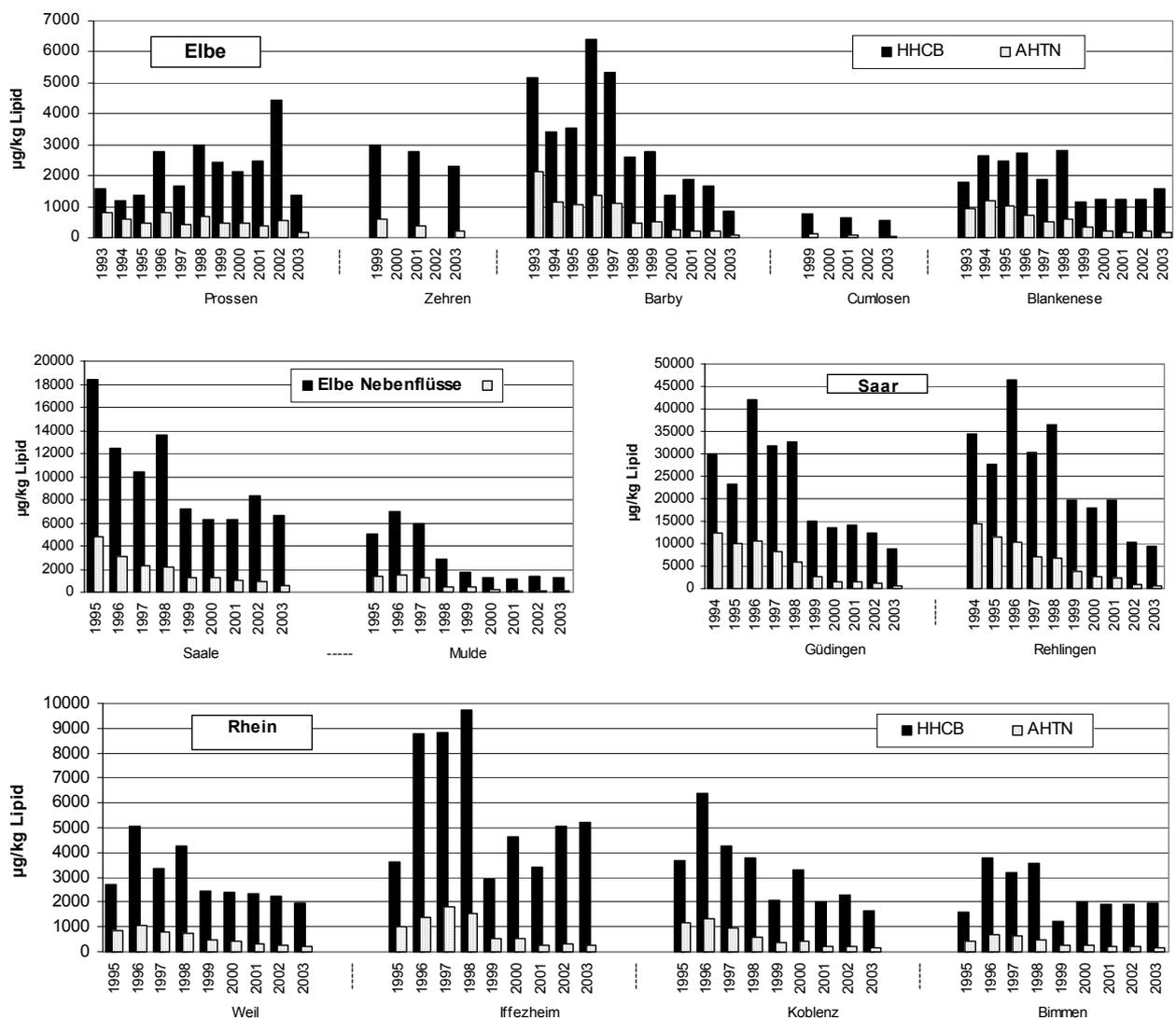


Abbildung II-22: Zeitlicher Verlauf der Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen in Biota limnischer Ökosysteme: Brassenmuskulatur aus Elbe (oben), Elbenebenflüsse Saale und Mulde, Saar (Mitte) und Rhein (unten). Gehalte sind auf den Lipidgehalt bezogen.

Im **marinen Bereich** sinken die Expositionskonzentrationen der polycyclischen Moschusverbindungen, die schon entlang der Flussläufe abnehmen, weiter stark ab auf Konzentrationen überwiegend unter 1 ng/l. Gewässeranalysen, die innerhalb des Bund/Länder-Messprogramm für die Meeresumwelt von Nord- und Ostsee (BLMP-Monitoring) in der Deutschen Bucht durchgeführt wurden (vgl. Tabelle II-3) ergaben 1990 Konzentrationen unterhalb von 0,5 ng/l HHCB und AHTN, mit Ausnahme des Bereichs westlich von Helgoland mit 0,88 ng/l HHCB. 1995 wurde ein leichter Anstieg der HHCB Konzentrationen in Küstennähe beobachtet, und ein deutlicher Anstieg westlich von Helgoland auf 4,8 ng/l HHCB. Die AHTN-Konzentrationen waren in den beiden Jahren vergleichbar, wiederum bis auf den Bereich in Helgolandsnähe, in dem ein leichter Anstieg von 0,94 auf 2,6 ng/l AHTN verzeichnet wurde.

Entsprechend den geringen Expositionskonzentrationen lagen in den marinen Organismen die Konzentrationen der polycyclischen Moschusverbindungen bei einer Vielzahl der Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze und die positiven Proben wiesen um 1 bis 2 Größenordnungen geringere Gehalte auf als die Proben aus limnischen Ökosystemen. Der Verlauf der HHCB- und AHTN Konzentrationen in den Biotapen mariner Ökosysteme ist in Abbildung II-23 dargestellt.

AHDI und AHTN konnten in den untersuchten marinen Biota nicht nachgewiesen werden. Die ADBI- und ATII-Konzentrationen lagen, bis auf jeweils zwei Ausnahmen, ebenfalls unter der Bestimmungsgrenze. Positive Befunde wiesen Proben aus stärker anthropogen belasteten Gebieten auf: Es handelte sich um die Möweneier von der PNF Mellum und Miesmuscheln von der PNF Eckwarderhörne. Veränderungen im Zeitprofil können am ehesten bei den Miesmuschelproben und den Aalmutterproben diskutiert werden. Nach einem Anstieg der Gehalte an HHCB und AHTN von 1992 auf 1994 sanken die Konzentrationen in den Proben nach 1996 wieder leicht ab bzw. waren in den Proben der PNF Darßer Ort aus 1998 bis 2000 nicht mehr nachweisbar. Die Konzentrationen in der Aalmuttermuskulatur gingen in der zweiten Hälfte der 90er Jahre im Bereich des Jadebusens deutlich zurück, die schon geringe Belastung am Darßer Ort blieb auf dem niedrigem Niveau konstant.

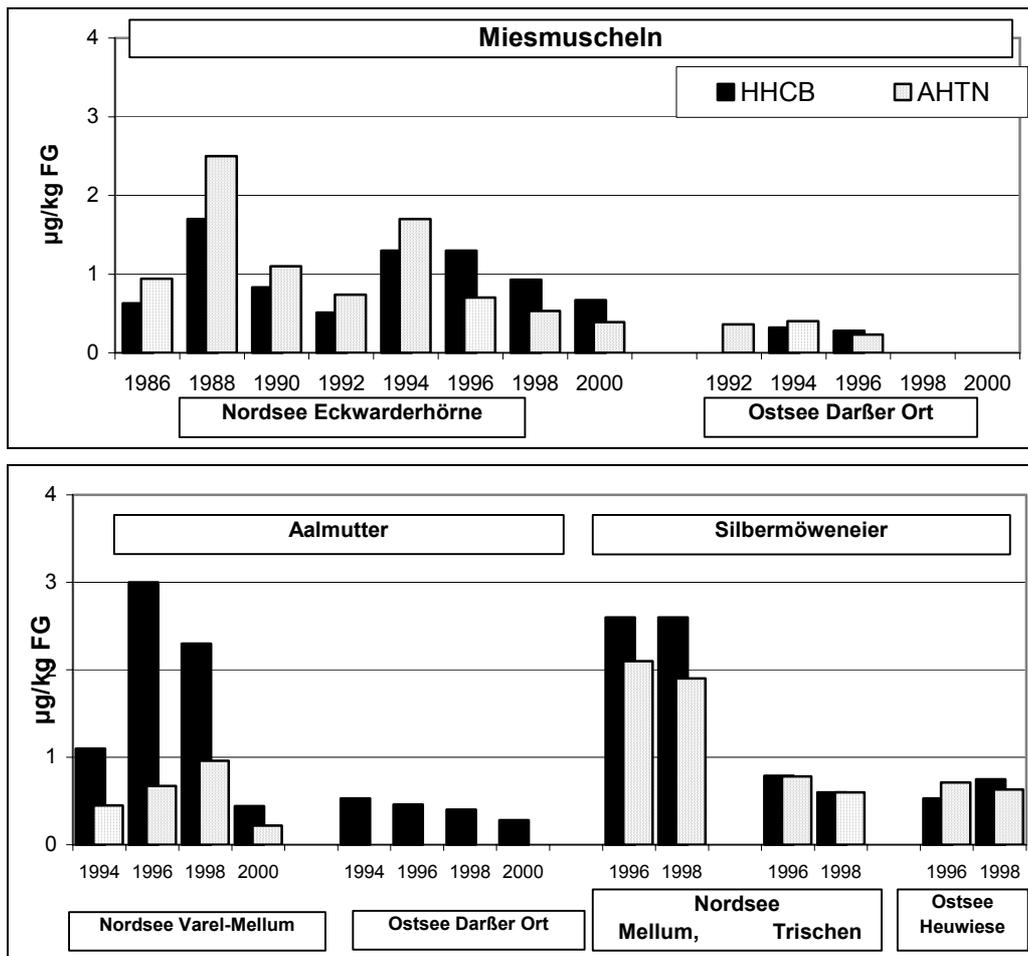


Abbildung II-18: Zeitlicher Verlauf der Gehalte an polycyclischen Moschusverbindungen in Biota mariner Ökosysteme. Gehalte sind auf das Frischgewicht bezogen.

6.2 Bedeutung der Ergebnisse für marine und limnische Ökosysteme

Informationen über Konzentrationen synthetischer Duftstoffe in Geweben und/oder Organen aquatischer Organismen, bei denen toxische oder letale Effekte eintreten, liegen nicht vor. In den letzten Jahren erfolgten Untersuchungen der ökotoxischen Wirkung, deren Effekte sich auf die Konzentrationen des Testwassers bzw. Testmediums beziehen. Deshalb können aus publizierten oder in dieser Studie gemessenen Gewebekonzentrationen keine direkten Rückschlüsse auf die Gefährdung der Organismen durch synthetische Moschusverbindungen gezogen werden. Als Anhaltspunkt für die Gefährdungsabschätzung können die vorliegenden Ökotoxizitätstests (Tabelle II-11) herangezogen werden, bei denen es sich meist um Untersuchungen der akuten oder subchronischen Wirkung handelt. Wie in Kapitel 0 dargestellt, wurden aus den vorliegenden NOEC-Daten folgende PNEC-Werte in EU-Risk-Assessments für Moschus-Keton und Moschus-Xylol sowie für HHCB und AHTN im Rahmen von Vorschlägen für nationale Wasserqualitätsziele abgeleitet:

• Moschus-Keton	PNEC	6,3 µg/l
• Moschus-Xylol	PNEC	1,1 µg/l
• HHCB	PNEC	6,8 µg/l
• AHTN	PNEC	3,5 µg/l

Zur Übersicht sind die Wirkkonzentrationen und die entsprechenden PNEC in den folgenden Abbildungen II-23 bis II-26 dargestellt.

Nitro-Moschusverbindungen

Im Vergleich zu den Maximalwerten der Gewässerbelastung von 0,011 µg/l Moschus-Keton (Tabelle II-1), liegt die entsprechende PNEC von 6,3 µg/l ca. 600-fach über der Expositionskonzentration. Moschus-Xylol war Mitte der 90er Jahre in den untersuchten Elbeproben nicht mehr nachweisbar. Da der Gebrauch der Nitro-Moschusverbindungen weiter rückläufig ist, kann bei dieser Substanzklasse von einer relativ geringen Gefährdung aquatischer Populationen ausgegangen werden. Mit einem stetigen, wenn auch geringem Eintrag durch Importprodukte und mit den Flüssen aus Nachbarländern, in denen andere Handelsprodukte verwendet werden als in Deutschland, muss dennoch gerechnet werden. Da die Amino-Metabolite der Nitro-Moschusverbindungen in höheren Konzentrationen in der Umwelt vorkommen und erste Untersuchungen auf eine höhere Toxizität gegenüber den Ausgangsverbindungen hindeuten, besitzt diese Substanzklasse eine größere Relevanz als die Nitro-Moschusverbindungen selbst. Für eine abschließende Bewertung liegen aber sowohl zu wenig Umwelt- als auch zu wenig Wirkdaten vor.

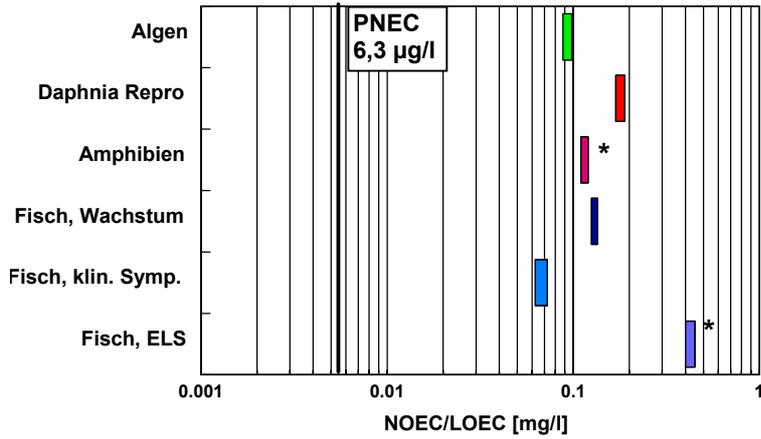


Abbildung II-19:
Ökotoxizität synthetischer Moschus-
verbindungen:
Moschusketon

* Keine Wirkung bei höchster
 Testkonzentration.

ELS: Early Life Stage

klin. Symp.: klinische Symptome

Repro: Reproduktionstest

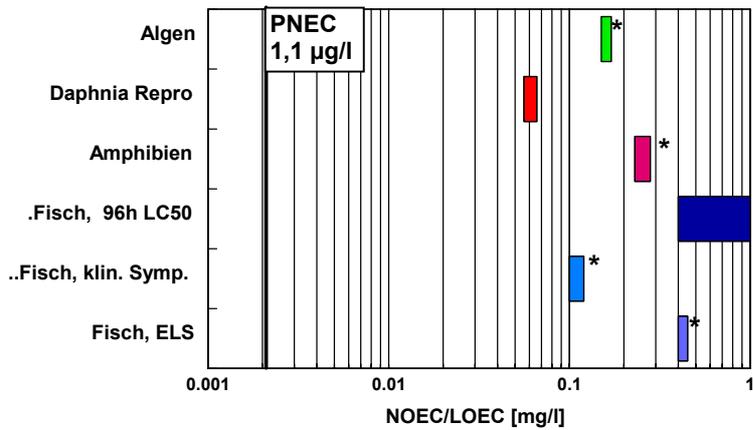


Abbildung II-20:
Ökotoxizität synthetischer Moschus-
verbindungen:
Moschusxylol

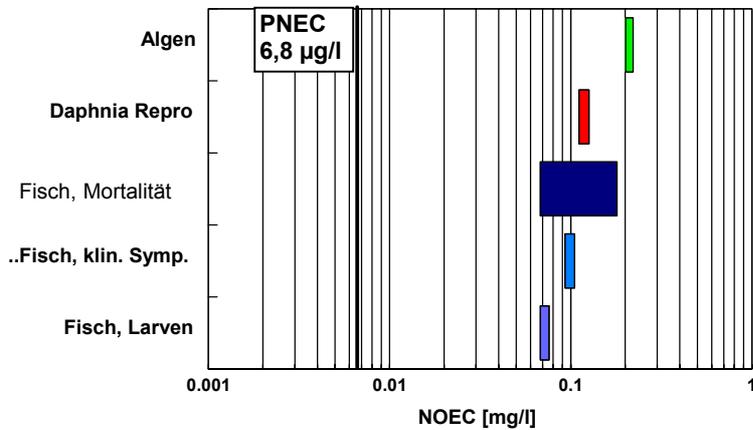


Abbildung II-21:
Ökotoxizität synthetischer Moschus-
verbindungen :
HHCb

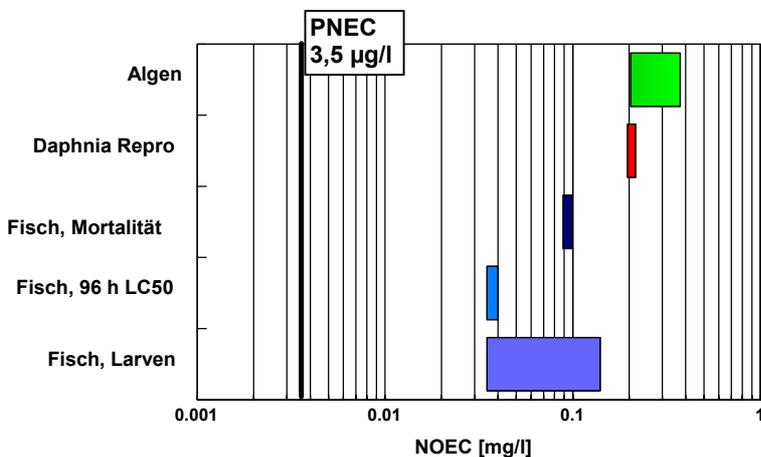


Abbildung II-22:
Ökotoxizität synthetischer Moschus-
verbindungen:
AHTN

Polycyclische Moschusverbindungen

Spitzenwerte der Belastung mit polycyclischen Moschusverbindungen finden sich in Kläranlagenbeeinflussten Gewässern, die im Median 0,8 µg/l HHCB und 0,5 µg/l AHTN und als 90er Perzentil 8,3 bzw. 4,7 µg/l enthalten können. In der Elbe und ihren Nebenflüssen wurden maximal 0,61 µg/l HHCB und 0,33 µg/l AHTN nachgewiesen. Bezogen auf die letztgenannten Expositionskonzentrationen liegen die PNEC-Werte für HHCB und AHTN um das ca. 10-fache über den Umweltkonzentrationen. Balk & Ford (1999b) ermittelten aus den Daten von über 200 europaweiten Oberflächenwasserproben einen 90er Perzentilwert von 0,5 µg/l für HHCB und 0,3 µg/l für AHTN. Auch diese Werte führen zu einem PEC/PNEC-Quotienten von gleich oder kleiner 0,1 für das Kompartiment Wasser. Betrachtet man allerdings die Maximalkonzentrationen, die in Gewässern mit einem hohen Anteil an geklärtem Abwasser erreicht werden können, so werden die PNEC-Werte erreicht bzw. überschritten. Die Larvalentwicklung bei Fischen war nach 32-tägiger Exposition der empfindlichste Parameter aus der Palette der vorliegenden Tests mit NOEC-Werten für HHCB und AHTN von 68 bzw. 35 µg/l. Langzeitstudien, die populationsrelevante Effekte, wie Beeinträchtigung der Reproduktion erfassen, liegen für keine der synthetischen Moschusverbindungen vor. Da es Hinweise gibt, dass zumindest die Amino-Metabolite der Nitro-Moschusverbindungen an den Östrogenrezeptor binden können und da aufgrund von Strukturmerkmalen bei den polycyclischen Moschusverbindungen mögliche Auswirkungen auf das endokrine System diskutiert werden, sind entsprechende Langzeitstudien mit populationsrelevanten Endpunkten auch zur Klärung dieser Frage notwendig.

Um einen Zusammenhang zwischen den auf Gewässerkonzentrationen bezogenen Wirkdaten bzw. PNEC-Werten und den in dieser Studie ermittelten Gewebekonzentrationen herstellen zu können, lassen sich aus den PNEC-Werten unter Verwendung von BCF-Werten näherungsweise kritische Konzentrationen im Wasser berechnen, bei deren Überschreiten eine toxische Wirkung auf empfindliche Arten nicht mehr ausgeschlossen werden kann. Da die aus der Literatur zusammengestellten BCF-Faktoren (Tabelle II-8) eine breite Streuung aufweisen, je nach Berechnungsmethode, Untersuchungsmethode und Fischart, unterliegt diese Art der Abschätzung der kritischen Expositionskonzentration einer großen Ungenauigkeit und kann deshalb nur zur groben Abschätzung herangezogen werden. In Tabelle II-12 sind die minimal – maximal Spannen der kritischen Gewebekonzentrationen für HHCB, AHTN, MX und MK zusammengefasst. Bedingt durch die unterschiedlichen BCF-Werte, bei denen es sich um die recherchierten Minimal- und Maximalwerte handelt, variieren die extrapolierten kritischen Gewebekonzentrationen.

Es zeigt sich, dass bei Zugrundelegen der niedrigen Bioakkumulationsfaktoren, wie sie von Gatermann et al. (2002) bei der relativ fettarmen Rotfeder (*Scardius erythrophthalmus*) detektiert wurden (Minimalwerte in Tabelle II-12), die Gewebekonzentrationen von hoch mit HHCB und AHTN belasteter Fische auf Gewässerkonzentrationen schließen lassen, die die PNEC-Werte übersteigen könnten. Dies trifft für alle Probenahmestellen an der Saar und Saale im gesamten Beobachtungszeitraum zu. Aber auch am Rhein wären demzufolge Überschreitungen von PNEC-Werten vor allem an den Probenahmestellen Weil und Iffezheim nicht auszuschließen. Auf Basis der BCF-Maximalwerte extrapolierte kritische Gewebekonzentrationen werden in keiner der im Rahmen der Studie untersuchten Brassensmuskulatur-Proben erreicht. Gleiches gilt auch für die Nitromoschus-Duftstoffe MX und MK hinsichtlich ihrer BCF Minimalwerte.

Legt man für die Abschätzung der Gewässerkonzentrationen aus den Brassengehalten Bioakkumulationsfaktoren zugrunde, die von Gatermann et al. (2002) in Schleien und Karauschen bestimmt wurden (Tabelle II-13), so ergeben sich Gewässerkonzentrationen unterhalb der PNEC, die auf den bisher verfügbaren

Wirkungstests beruht. Aufgrund der Lipidgehalte der Fische wäre der Bioakkumulationsfaktor der Karauschen am besten auf die Brassen anzuwenden.

Tabelle II-12: Extrapolation von kritischen Gewässerkonzentrationen mittels PNEC-Werten und Biokonzentrationsfaktoren

Stoff	BCF Fisch [L/kg FG]		PNEC [µg/l]	extrapolierte kritische Gewebekonzentration (= PNEC * BCF) [µg/kg FG]		Überschreitung der kritischen Gewebekonzentration auf Basis von BCFmin um Faktor F	Überschreitung der krit. Gewebekonz. auf Basis von BCFmax um Faktor F
	min	max		BCFmin	BCFmax		
MX	290	6740	6,3	1827	42462	keine Überschreitung	keine Überschreitung
MK	60*	1100*	1,1	66	1210	keine Überschreitung	keine Überschreitung
HHCb	20	1584	6,8	136	10771	Elbe: Barby 1996 – F1,1; Saale: 1995–2003 – F1,3-7,0 Saar: Gündingen 1994-2004 – F2,7-14,7; Rehlingen 1994-2004 – F3,2-13,2 Rhein: Weil 1996–2002 – F1,1-2,5; Iffezheim 1995-2003 – F1,1-3,1; Koblenz 1996-1997 – F1,1-1,3	keine Überschreitung
AHTN	40	620	3,5	140	2170	Saale 1998 – F1,1 Saar: Gündingen 1994-1998 – F2,1-4,3; Rehlingen 1994-1998 – F1,4-2,4	keine Überschreitung

*berechnet

Tabelle II-13: Extrapolation von Gewässerkonzentrationen mittels Konzentrationen in Brassenmuskulatur und gemessenen Bioakkumulationsfaktoren von Schleie und Karausche nach Gatermann et al. (2002).

Stoff	Fisch BCF [L/kg FG]		Maximale Konz. in Brassenmuskulatur [µg/kg FG]	Probenahmeort und Jahr	errechnete Konzentration im Gewässer [µg/L] basierend auf		PNEC [µg/L]
	Schleie	Karausche			BCFSchleie	BCFKarausche	
MX	2400	7500	12,2	Saar/Gündingen 93	0,005	0,002	6,3
MK	230	570	6,6	Saar/Gündingen 93	0,03	0,01	1,1
HHCb	510	580	2004,5	Saar/Gündingen 96	3,9	3,5	6,8
AHTN	280	670	605,2	Saar/Gündingen 94	2,2	0,9	3,5

Zusammenfassend sind in Abbildung II-28 gemessene Gewässerkonzentrationen aus der Literaturübericht (vgl. Tabellen II-1 – II-3) und Gewässerkonzentration, die aus den Gewebekonzentrationen extrapoliert wurden (vgl. Tabelle II-12) dargestellt. Abgebildet wurde jeweils die Spanne zwischen Minimal- und Maximalwert und die entsprechenden PNEC Werte.

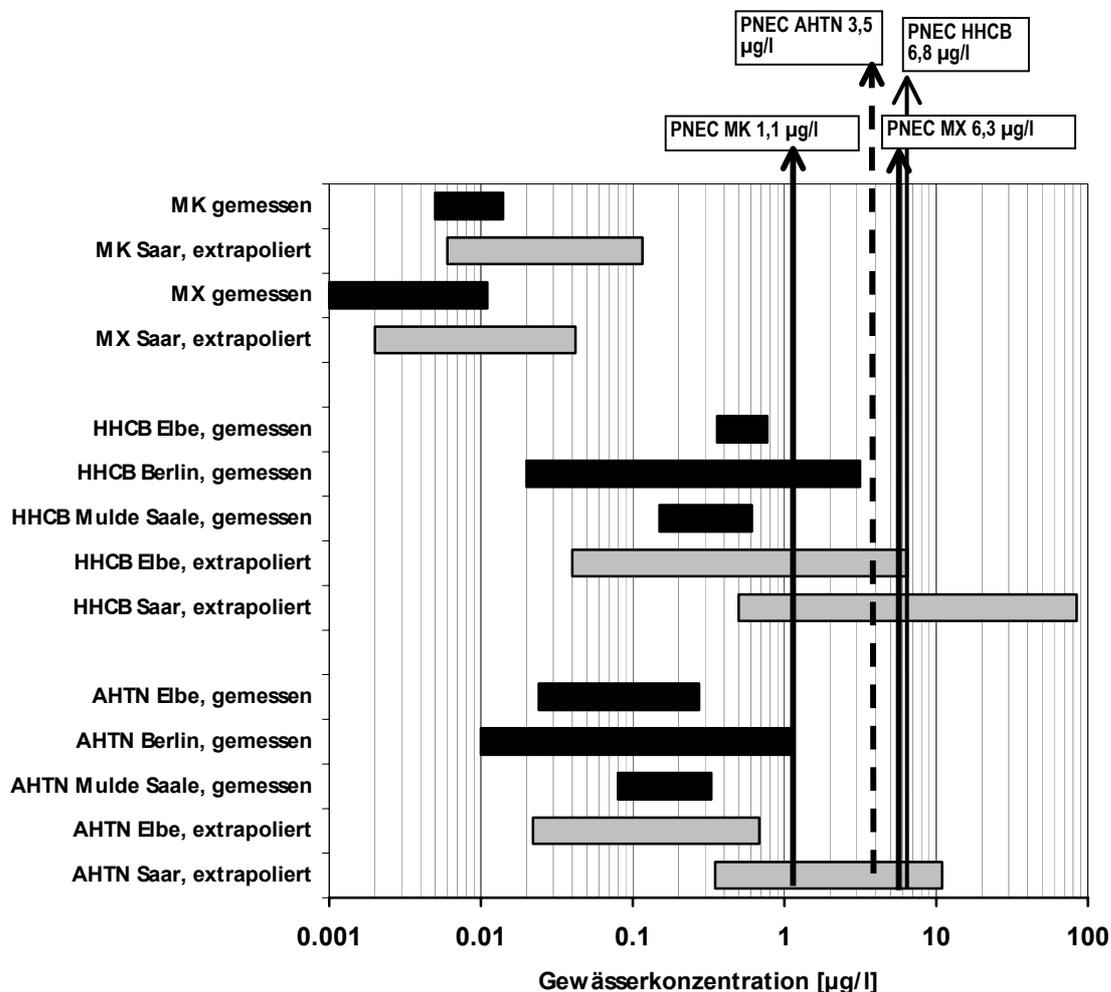


Abbildung II-23: Vergleich von Expositions- und Wirkungsdaten (PNEC in µg/l). Extrapoliert: hellgraue Balken: basierend auf UPB Daten und BCF Werten aus der Literatur. (MX Moschus-Xylol, MK Moschus-Keton).

Für eine genauere Abschätzung der Gefährdung aquatischer Organismen durch die synthetischen Moschusverbindungen über die Gewebekonzentrationen müssen die Gewebekonzentrationen bei Auftreten von Effekten bekannt sein („body burden“). Diese Daten sind generell nur in wenigen Fällen verfügbar, bei den Moschusverbindungen fehlen sie ganz. Unter der Voraussetzung, dass genügend aussagekräftige ökotoxikologische Untersuchungen vorliegen, lässt sich über Expositions- und Wirkungsdaten mit medienbezogenen Konzentrationsangaben die Gefährdung für die Organismen abschätzen. Andererseits wäre für eine Einschätzung der Wirkung akkumulierender Substanzen die Untersuchung der Gewebekonzentrationen in ökotoxikologischen Studien zu fordern.

Eine vorsichtige Abschätzung mit publizierten BCFs deutet aber darauf hin, dass die Expositionskonzentration der Fische in besonders belasteten Gebieten (hier ist vor allem die Saar zu nennen) oberhalb der PNEC für HHCB und AHTN liegen könnte.

6.3 Empfehlungen bezüglich des zukünftigen Monitoring von Moschusverbindungen in biologischen Matrices

- HHCB und AHTN können als Leitsubstanzen der polycyclischen Moschusverbindungen angesehen werden. Ein Monitoring der Belastung mit polycyclischen Moschusverbindungen kann sich auf diese zwei Leitsubstanzen beschränken, solange keine neuen Informationen über schädigende Wirkungen anderer Verbindungen dieser Substanzklasse bekannt werden.
- Da Veränderungen im Gebrauch von HHCB und AHTN zu beobachten sind und damit gerechnet werden kann, dass sich in Zukunft die Verwendung weiter verändern wird (Entwicklung neuer Duftstoffe als Ersatz für die polycyclischen Moschusduftstoffe), sollte ein retrospektives Monitoring-Sonderprogramm nach einigen Jahren wiederholt werden.
- Der Gebrauch der Nitro-Moschusverbindungen ist in Europa, besonders in Deutschland, stark zurückgegangen. Die Verbindungen werden zum Teil aus den Nachbarländern und durch Importprodukte in geringen Mengen eingetragen. Da diese Substanzklasse, besonders ihre Amino-Metabolite, toxikologisch nicht unbedenklich ist, sollte sie vorerst im Monitoringprogramm verbleiben.
- Für die Extrapolation von der Gewebekonzentration auf die Gewässerkonzentration sollten bei schwer abbaubaren, lipophilen Substanzen die Analysenergebnisse auf den Lipidgehalt der Organismen bezogen werden. Die Organismen weisen teilweise sehr unterschiedliche Fettgehalte auf. Bei Bezug nur auf das Frischgewicht können, bedingt durch schwankenden Lipidgehalte, unterschiedliche Belastungssituationen vorgetäuscht werden.

7 Literatur

- ARGE, Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe (2000):
Synthetische Moschus-Duftstoffe in der Elbe. Bericht (www.arge-elbe.de). Wassergütestelle Elbe, Neßdeich 120-121, 21129 Hamburg.
- ADEMA, D.M. J.S.A. LANGERWERF (1985a):
The acute toxicity of E-2642.01 (musk xylene) to *Daphnia magna*. Private communication to RIFM. TNO, Delft. Report R85/116. Zitiert in Tas et al. (1997).
- ADEMA, D.M. J.S.A. LANGERWERF (1985b):
The influence of E-2642.01 (musk xylene) on the reproduction of *Daphnia magna*. Private communication to RIFM. TNO, Delft. Report R85/128. Zitiert in Tas et al. (1997).
- ADEMA, D.M. J.S.A. LANGERWERF (1985c):
The subchronic (14-d exposure) toxicity of E-2642.01 (musk xylene) on *Brachydanio rerio*. Private communication to RIFM. TNO, Delft. Report R85/127. Zitiert in Tas et al. (1997).
- BALK, F. R.A. FORD (1999a):
Environmental risk assessment for the polycyclic musks AHTN and HHCB in the EU. I. Fate and exposure assessment. *Toxicol. Lett.* 111: 57-79.
- BALK, F. R.A. FORD (1999b):
Environmental risk assessment for the polycyclic musks, AHTN and HHCB. II. Effect assessment and risk characterisation. *Toxicol. Lett.* 111: 81-94.
- BARBETTA, L., T. TROWNSBRIDGE, I.A. ELDIB (1988):
Musk aroma chemical industry. *Perfumer and Flavorist* 13: 60-61.
- BESTER, K., H. HUEHNERFUSS, W. LANGE, G.G. RIMKUS, N. THEOBALD (1998):
Results of non target screening of lipophilic organic pollutants in the German Bight II: Polycyclic musk fragrances. *Wat. Res.* 32: 1857-1863.
- BITSCH, N., C. DUDAS, W. KORNER, K. FAILING, S. BISELLI, G. RIMKUS AND H. BRUNN (2002):
Estrogenic activity of musk fragrances detected by the E-screen assay using human MCF-7 cells. *Arch Environ Contam Toxicol* 43(3): 257-64.
- BOLEAS, S., C. FERNANDEZ, J. V. TARAZONA (1996):
Toxicological and kinetic study of musk xylene in rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 57: 217-222.
- CALAME, R. W. RONCHI (1989):
Musk ketone: determination of inherent biodegradability. Private communication to RIFM. Givaudan-Roure, Switzerland. Test Report 34-89. Zitiert in Tas et al. (1997).
- CHOU, Y.J. D.R. DIETRICH (1999a):
Toxicity of nitromusks in early lifestages of South African clawed frog (*Xenopus laevis*) and zebrafish (*Danio rerio*). *Toxicol. Lett.* 111: 17-25.
- CHOU, Y.J. D.R. DIETRICH (1999b):
Interactions of nitromusk parent compounds and their amino-metabolites with the estrogen receptors of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and the South African clawed frog (*Xenopus laevis*). *Toxicol. Lett.* 111(1-2): 27-36.
- CROUDACE, C.P., J.E. COUNTER, P.A. JONSON, S.J. WALLACE (1997a):
AHTN: Chronic toxicity to fathead minnow (*Pimephales promelas*) embryos and larvae. Report to RIFM, Zeneca Project Report BL5933/B. Zitiert in Balk & Ford (1999b).
- CROUDACE, C.P., J.E. COUNTER, P.A. JONSON (1997b):
HHCB: Chronic toxicity to fathead minnow (*Pimephales promelas*) embryos and larvae. Report to RIFM, Zeneca Project Report BL5934/B. Zitiert in Balk & Ford (1999b).

- DÖPP, D., K.H. SAILER (1975):
Photodegradation of musk ketone, musk xylene and musk tibetene. The photochemistry of nitroaromatic compounds. Chem. Ber., 108: 3483-3496.
- ESCHKE H.D., H.-J. DIBOWSKI, J. TRAUD (1994a):
Untersuchungen zum Vorkommen polycyclischer Moschus-Duftstoffe in verschiedenen Umweltkompartimenten. UWSF- Z. Umweltchem. Ökotox. 6(4): 183-189.
- ESCHKE, H.D., J. TRAUD, H.J. DIBOWSKI (1994b):
Artificial Nitromusk Substances in Surface Water Wastewater and Fish of the Ruhr Basin Analysis and Results. Vom Wasser, Band 83: 3-527.
- ESCHKE, H.-D., DIBOWSKI, H.-J., TRAUD, J (1995a):
Untersuchungen zum Vorkommen polycyclischer Moschus-Duftstoffe in verschiedenen Umweltkompartimenten. UWSF- Z. Umweltchem. Ökotox. 6(4) 183-189.
- ESCHKE H.D., H.-J. DIBOWSKI, J. TRAUD (1995b):
Nachweis und Quantifizierung von polycyclischen Moschus-Duftstoffen mittels Ion-Trap GC/MS/MS in Humanfett und Muttermilch. Dtsch. Lebensm. Rundschau 91(12): 375-379.
- EU-RAR-MX (2003):
European Union Risk Assessment Report, Musk Xylene, CAS-No.: 81-15-2, EINECS-No.: 201-329-4. The Netherlands, final draft, June 2003.
- EU-RAR-MK (2003):
European Union Risk Assessment Report, Musk Ketone, CAS-No.: 81-14-1, EINECS-No.: 201-328-9. The Netherlands, final draft, June 2003.
- EWALD, F. (1998):
Kinetik der Akkumulation und Clearance der polycyclischen Moschus-Duftstoffe Galaxolide und Tonalide in Zebrabärblingen. Diplomarbeit, Universität Oldenburg, Deutschland. Zitiert in ARGE (2000).
- FROMME, H., T. OTTO, K. PILZ, F. NEUGEBAUER (1999):
Levels of synthetic musks; bromocyclene and PCBs in eel (*Anguilla anguilla*) and PCBs in sediment samples from some waters of Berlin - Germany. Chemosphere 39: 1723-1735.
- FROMME, H., T. OTTO, K. PILZ (2001a):
Polycyclic musk fragrances in different environmental compartments in Berlin (Germany). Wat. Res.35: 121-128.
- FROMME, H., T. OTTO, K. PILZ (2001b):
Polycyclic musk fragrances in fish samples from Berlin waterways, Germany. Food Add. Contam., in press.
- GATERMANN, R. (1998):
Verteilung, Anreicherung und Transformation nitroaromatischer und polycyclischer Moschusduftstoffe sowie weiterer N- und P-Haltiger Problemstoffe in der Umwelt. In: Ph-D. Thesis. Universität Hamburg. Deutschland. Zitiert in Rimkus (1999).
- GATERMANN, R., H. HUEHNERFUSS, G. RIMKUS, A. ATTAR, A. KETTRUP (1998):
Occurrence of musk xylene and musk ketone metabolites in the aquatic environment. Chemosphere 36: 2535-2547.
- GATERMANN, R., J. HELLOU, H. HUEHNERFUSS, G. RIMKUS, V. ZITKO (1999):
Polycyclic and nitro musks in the environment: A comparison between Canadian and European aquatic biota. Chemosphere 38: 3431-3441.
- GATERMANN, R., BISELLI, S., HÜHNERFUSS, H., RIMKUS, G.G., HECKER, M., KARBE, L. (2002):
Synthetic musks in the environment. Part 1: Species-dependent bioaccumulation of polycyclic and nitro musk fragrances in freshwater fish and mussels. Archives of Environmental Contamination & Toxicology 42(4):437-446.
- GEYER, H.J., G. RIMKUS, M. WOLF, A. ATTAR, C. STEINBERG, A.KETTRUP (1994):
Synthetische Nitromoschus-Duftstoffe und Bromocyclen - Neue Umweltchemikalien in Fischen und Muscheln bzw. Muttermilch und Humanfett. UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 6(1): 9-17.

- GEBAUER, H., T. BOUTER (1997):
Moschus. Euro. Cosmetics 1: 30-35. Zitiert in ARGE (2000).
- GIDDINGS, J.M., D. SALVITO, A.E. PUTT (2000):
Acute toxicity of 4-amino musk xylene to *Daphnia magna* in laboratory water and natural water. Wat. Res.34: 3686-3689.
- GRÜTZNER (1995a):
Acute toxicity of musk ketone to *Pseudokirneriellea subcapitata*. Report to RIFM. RCC, Switzerland. Project 380643. Zitiert in Tas et al. (1997).
- GRÜTZNER (1995b):
Acute toxicity of musk ketone on the reproduction of *Daphnia magna*. Report to RIFM. RCC, Switzerland. Project 380676. Zitiert in Tas et al. (1997):
- GRÜTZNER (1995c):
Musk ketone: 21-day prolonged toxicity study in the rainbow trout under flow-through conditions. Report to RIFM. RCC, Switzerland. Project 380700. Zitiert in Tas et al. (1997).
- HAHN, J. (1993):
Untersuchungen zum Vorkommen von Xylol-Moschus in Fischen. Dtsch. Lebensm. Rundschau 89(6): 175-177.
- HEBERER, T. H., GRAMER, S., H.J. STAN (1999):
Occurrence and distribution of organic contaminants in the aquatic system in Berlin. Part III: Determination of synthetic musks in Berlin surface water applying solid-phase microextraction (SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Acta Hydrochim. Hydrobiol. 27(3): 150-156.
- IKSE (1999):
Internationale Kommission zum Schutz der Elbe. Gewässergütebericht Elbe 1997 mit Zahlentafeln der physikalischen, chemischen und biologischen Parameter des Internationalen Meßprogramms der IKSE, herausgegeben im Februar 1999. <http://www.hamburg.de/Umwelt/wge/Daten/97Daten.html>
- IPPEN, H. (1994):
Nitromoschus, Teil II - Ökologische Probleme. Bundesgesundhbl. 7: 291-294.
- ITRICH, N.R., S.L. SIMMONICH, T.W. FEDERLE (1998):
Biotransformation of the polycyclic musk, HHCb, during sewage treatment. Poster presentation at the 19th SETAC Annual Meeting, 14-15. November 1998, Charlotte, NC, USA. Zitiert in ARGE (2000).
- KAEFFERLEIN, H.U., GËOEN, T., J. ANGERER (1998):
Musk xylene: analysis, occurrence, kinetics, and toxicology. Crit. Rev. Toxicol. 28: 431-76.
- KowWIN 1.66:
SRC-LOGKOW for Microsoft Windows, Copyright (c) W.Meylan 1993-2000.
- LYMAN, W.J., W.F. REEHL, D. H. ROSENBLATT (1990):
Handbook of chemical property estimation methods. American Chemical Society, Washington DC.
- MARKS, K.H. P.J. MARKS (1987):
Biodegradation of the test substances (X0438.01R, musk xylene) and controls in activated sludge. Private communication to RIFM. Weston, Project No. 87-009. Zitiert in Tas et al. (1997).
- MITI – CHEMICALS INSPECTION AND TESTING INSTITUTE JAPAN (1992):
Data on existing chemicals based on the CSCL Japan, Japan chemicals industry ecology-toxicology & information center (1992).
- NENDZA, M. (2003):
Entwicklung von Umweltqualitätsnormen zum Schutz aquatischer Biota in Oberflächengewässern. Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Forschungskennzeichen (UFOPLAN) 202 24 276. Im Auftrag des Umweltbundesamtes.
- NESTLE DEUTSCHLAND AG, ERNÄHRUNGSBERATUNG (1995):
Kalorien mündgerecht. 9. überarbeitete und erweiterte Auflage. Korr. Nachdruck 1995. Umschau Verlag Frankfurt am Main.

- ÖKO-TEST (1999):
Das ganze Wissen von ÖKO-TEST 1992-1999. CD-Rom. ÖKO-TEST Verlag, Frankfurt am Main. Zitiert in ARGE (2000).
- OSPAR (1998):
Working group of diffuse sources (DIFF), Helsinki, 6-9 October, 1998: Draft background document concerning the elaboration of programmes and measures of nitro and polycyclic musks, 1-38, Draft, 11.9.1998. Zitiert in ARGE (2000).
- PAYNE, A.G. R.N. HALL (1979):
A method for measuring algae toxicity and its application to the safety assessment of new chemicals. In: *Aquatic Toxicology*, ASTM STP 667 (ed. L.L. Marking and R.A. Kimerle), American Society for Testing and Materials: 171-180. Zitiert in Tas et al. (1997).
- RIMKUS, G. M., WOLF (1993a):
Nachweis von Nitromoschusverbindungen in Frauenmilch und Humanfett. *Dtsch. Lebensm. Rundschau* 89(6): 103-107.
- RIMKUS, G. M., WOLF (1993b):
Rückstände und Verunreinigungen in Fischen aus Aquakulturen. *Dtsch. Lebensm. Rundschau* 89(6): 171-175.
- RIMKUS, G.G., B. RIMKUS, M. WOLF (1994):
Nitro musks in human adipose tissue and breast milk. *Chemosphere* 28: 421-432.
- RIMKUS, G.G., M. WOLF (1995):
Nitro musk fragrances in biota from freshwater and marine environment. *Chemosphere* 30 (4): 641-652.
- RIMKUS, G.G., W. BUTTE, H., J. GEYER (1997):
Critical considerations on the analysis and bioaccumulation of musk xylene and other synthetic nitro musks in fish. *Chemosphere* 35(7): 1497-1507.
- RIMKUS, G.G. (1999):
Polycyclic musk fragrances in the aquatic environment. *Toxicol. Lett.* 111: 37-56.
- RIMKUS, G.G., R. GATERMANN, H. HÜHNERFUSS (1999):
Musk xylene and musk ketone amino metabolites in the aquatic environment. *Toxicol Lett* 111: 5-15.
- RIMKUS, G.G., M. WOLF (2000):
Polycyclic musk fragrances in biota from freshwater and marine environment. *Chemosphere*, in preparation.
- RUDIO, J. (1993a):
Partition coefficient n-octanol/water of FIXOLIDE according to OECD guideline no. 117. Givaudan-Roure Corporate Safety and Environmental Affairs. Test report No. 93-E64, zitiert in Rimkus (1999).
- RUDIO, J. (1993b):
Partition coefficient n-octanol/water of GALAXOLIDE according to OECD guideline no. 117. Givaudan-Roure Corporate Safety and Environmental Affairs. Test report No. 93-E67, zitiert in Rimkus (1999).
- RUDIO, J. (1996):
Partition coefficient n-octanol/water of MUSK KETONE according to OECD guideline no. 117. Private communication to RIFM. . Givaudan-Roure Corporate Safety and Environmental Affairs. Test report No. 96-E02. Zitiert in Tas et al. (1997).
- SABLIK, A.H., H. GÜSTEN, H. VERHAAR, J. HERMENS (1995):
QSAR modelling of soil sorption. Improvements and systematics of log K_{oc} vs. log K_{ow} correlations. *Chemosphere* 31:4489-4514.
- SCHLATTER, J. G. HUNDADY (1993):
Moschus-Xylol in Lebensmitteln und Kosmetika. *Bulletin des BAG* 30:564-549.
- SCHRAMM, K.-W., A. KAUNE, B. BECK, W. THUMM, A. BECHETI, A. KETTRUP, P. NICHOLSON (1996):
Acute toxicities of five nitromusk compounds in *Daphnia*, algae and photoluminescent bacteria. *Water Res.* 30: 2247-2250.

- SCHREURS, R. H., M. E. QUAEDACKERS, W. SEINEN AND B. VAN DER BURG (2002) :
Transcriptional activation of estrogen receptor ERalpha and ERbeta by polycyclic musks is cell type dependent. *Toxicol Appl Pharmacol* **183**(1): 1-9.
- SIMONICH, S.L., W.M. BEGLEY, G. DEBAERE, W.S.S. ECKHOFF (2000):
Trace analysis of fragrance materials in wastewater and treated wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 34(6): 959-965.
- SOMMER, C. (1993):
Gaschromatographische Bestimmung von Nitromoschus-Verbindungen in Kosmetika und Waschmitteln. *Dtsch. Lebensm. Rundschau* 89(4):108-111.
- SOUSA, J.V. D.C. SPUPREANT (1984):
Acute toxicity of P1618.02 (musk xylene) to bluegill sunfish (*Lepomis macrochirus*). Private communication to RIFM, TNO, Delft. Report R85/127. Zitiert in Tas et al. (1997).
- TAS, J.W., F. BALK, R.A. FORD, E.J. VAN DE PLASSCHE (1997):
Environmental risk assesement of musk ketone and musk xylene in the Netherlands in accordance with the EU-TGD. *Chemosphere* 35(12): 2973-3002.
- TRAYNOR, S. (2001):
The musk dilemma. *Perfumer and Flavorist* 26 (September/October): 28-39.
- VAN DIJK, A. (1996a):
Accumulation and elimination of ¹⁴[C] AHTN by Bluegill Sunfish in a dynamic flow-through system. Report to RIFM, RCC Umweltchemie AG Project 364825. Zitiert in Balk and Ford (1999b).
- VAN DIJK, A. (1996b):
Accumulation and elimination of ¹⁴[C] HHTN by Bluegill Sunfish in a dynamic flow-through system. Report to RIFM, RCC Umweltchemie AG Project 381418. Zitiert in Balk and Ford (1999b).
- VAN DIJK, A. (1997a):
Acute Toxicity of AHTN to *Pseudokirchneriella subcapitata*. Report to RIFM, RCC Umweltchemie AG Project 380654. Zitiert in Balk and Ford (1999b).
- VAN DIJK, A. (1997b):
Acute Toxicity of HHCB to *Pseudokirchneriella subcapitata*. Report to RIFM, RCC Umweltchemie AG Project 380632. Zitiert in Balk and Ford (1999b).
- VAN DE PLASSCHE, E.J. F. BALK (1997):
Environmental risks assessment of the polycyclic musks AHTN and HHCB according to the EU-TGD: RIVM report 601503 008. National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, NL. Zitiert in ARGE (2000).
- WINKLER, M., G. KOPF, C. HAUPTVOGEL, T. NEU (1998):
Fate of artificial musk fragrances associated with suspended particulate matter (SPM) from the River Elbe (Germany) in comparison to other organic contaminants. *Chemosphere* 37: 1139-1156
- WÜTHRICH, V. (1996a):
Influence of AHTN on the reproduction of *Daphnia magna*. Report to RIFM, RCC Umweltchemie AG Project 380665.
- WÜTHRICH, V. (1996b):
AHTN: 21-Day prolonged toxicity study in the bluegill sunfish under flow-through conditions. Report to RIFM, RCC Umweltchemie AG Project 380698.
- WÜTHRICH, V. (1996c):
Influence of HHCB on the reproduction of *Daphnia magna*. Report to RIFM, RCC Umweltchemie AG Project 380687.
- WÜTHRICH, V. (1996d):
HHCB: 21-Day prolonged toxicity study in the bluegill sunfish under flow-through conditions. Report to RIFM, RCC Umweltchemie AG Project 380711.

YAMAGISHI, T. T. MIYAZAKI, S. HORII, K. AKIYAMA (1983):
Synthetic musk residues in biota and water from Tama river and Tokyo bay (Japan). Arch. Environ. Contam.
Toxicol. 12, 83-89.

8 Tabellenverzeichnis Seite

Tabelle II-1: Gewässerkonzentrationen von Nitro-Moschusverbindungen..... 15

Tabelle II-2: Gewässerkonzentrationen polycyclischer Moschusverbindungen, limnische Gewässer..... 17

Tabelle II-3: Gewässerkonzentrationen polycyclischer Moschusverbindungen, marine Gewässer..... 20

Tabelle II-4: Gehalte von Nitro-Moschusverbindungen in schwebstoffbürtigen Sedimenten 23

Tabelle II-5: Gehalte polycyclischer Moschusverbindungen in Schwebstoffen und schwebstoffbürtigen Sedimenten..... 25

Tabelle II-6: Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (log K_{ow}) von synthetischen Moschus-Duftstoffen 33

Tabelle II-7: Partikel-Wasser-Verteilungskoeffizienten (log K_{oc}) von synthetischen Moschus-Duftstoffen 34

Tabelle II-8: Biokonzentrationsfaktoren für synthetische Moschusverbindungen in aquatischen Organismen 35

Tabelle II-9: Gehalte von Nitro-Moschusverbindungen in aquatischen Organismen aus Gewässern in Deutschland..... 40

Tabelle II-10: Gehalte von Polycyclischen-Moschusverbindungen in aquatischen Organismen aus Gewässern in Deutschland..... 49

Tabelle II-11: Toxische Wirkung von synthetischen Moschusverbindungen auf aquatische Organismen 60

Tabelle II-12: Extrapolation von Gewässerkonzentrationen mittels Gewebekonzentrationen und Biokonzentrationsfaktoren 102

Tabelle II-13: Extrapolation von Gewässerkonzentrationen mittels Konzentrationen in Brassenmuskulatur und gemessenen Bioakkumulationsfaktoren von Schleie und Karausche nach Gatermann et al. (2002)..... 102

Anhang-Tabellen

Anhang Tabelle 1: Blasantang: Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Umweltprobe, bezogen auf das Frischgewicht..... 114

Anhang-Tabelle 2: Miesmuschel: Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen Umweltprobe, bezogen auf das Frischgewicht..... 114

Anhang-Tabelle 3: Aalmuttermuskulatur: Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Umweltproben, bezogen auf das Frischgewicht..... 115

Anhang-Tabelle 4: Aalmuttermuskulatur: Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Umweltprobe, bezogen auf den Lipidgehalt..... 115

Anhang-Tabelle 5: Silbermöweneier: Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Umweltproben, bezogen auf das Frischgewicht..... 116

Anhang-Tabelle 6: Silbermöweneier: Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Umweltproben, bezogen auf den Lipidgehalt..... 116

Anhang-Tabelle 7: Dreikantmuschel: Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Umweltproben, bezogen auf das Frischgewicht..... 116

Anhang-Tabelle 8: Brassenmuskulatur: Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Umweltproben, bezogen auf das Frischgewicht..... 117

Anhang-Tabelle 9: Brassenmuskulatur: Lipidgehalt und Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Umweltproben, bezogen auf den Lipidgehalt..... 119

9 **Abbildungsverzeichnis**

Seite

Abbildung II-1:	Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Blasantang der Nordsee, PNF Eckwarderhörne, aus den Jahren 1996, 1998, 2000.	63
Abbildung II-2:	Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Miesmuscheln der Nordsee, PNF Eckwarderhörne, aus den Jahren 1986-2000, bezogen auf Frischgewicht.	65
Abbildung II-3:	Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Miesmuscheln der Ostsee, PNF Darßer Ort, aus den Jahren 1992-2000, bezogen auf Frischgewicht.	65
Abbildung II-4:	Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Aalmuttermuskulatur, PNF Darßer Ort und Jadebusen, aus den Jahren 1994-2000, bezogen auf Frischgewicht.	67
Abbildung II-5:	Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Aalmutter-muskulatur, PNF Darßer Ort und Jadebusen, aus den Jahren 1994-2000, bezogen auf Lipidgehalt.	67
Abbildung II-6:	Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Silbermöweneiern aus den GA Wattenmeer (PNF Mellum und Trischen) und Kubitzer Bodden (PNF Heuwiese), aus 1996 und 1998, bezogen auf Frischgewicht.	69
Abbildung II-7:	Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Silbermöweneiern aus den GA Wattenmeer (PNF Mellum und Trischen) und Kubitzer Bodden (PNF Heuwiese), aus 1996 und 1998, bezogen auf Lipidgehalt.	69
Abbildung II-8:	Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Dreikantmuscheln der PNF Elbe/Blankenese in den Jahren 1995*, 1997*, 1999** (*aktives Biomonitoring 1 Jahr, ** Muscheln aus natürlichem Bestand, Alter 1-2 Jahre).	70
Abbildung II-9:	Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Brassenmuskulatur des PNG Elbe, PNF Prossen, Zehren, Barby, Cumlosen und Blankenese sowie des Referenzstandortes, PNF Belauer See, bezogen auf Frischgewicht.	74
Abbildung II-10:	Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Brassenmuskulatur des PNG Elbe, PNF Prossen, Zehren, Barby, Cumlosen und Blankenese sowie des Referenzstandortes, PNF Belauer See, bezogen auf Lipidgehalt.	75
Abbildung II-11:	Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Brassenmuskulatur, PNG Saale und Mulde, aus den Jahren 1997 und 1999, bezogen auf Frischgewicht (links) bzw. den Lipidgehalt (rechts)	77
Abbildung II-12:	Verlauf der minimalen und maximalen HHCB-Konzentrationen in der Elbe zwischen 03/1996-01/1997 und der Konzentrationen in Brassenmuskulatur aus der Elbe von 1997, bezogen auf Frischgewicht (oben) und Lipidgehalt (unten).	79
Abbildung II-13:	Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Brassenmuskulatur, PNG Rhein: PNF Weil, Iffezheim, Koblenz und Bimmen aus den Jahren 1995-1999, bezogen auf Frischgewicht.	82
Abbildung II-14:	Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Brassenmuskulatur, PNG Rhein: PNF Weil und Iffezheim, Koblenz und Bimmen aus den Jahren 1995-1999, bezogen auf den Lipidgehalt.	82
Abbildung II-15:	Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Brassenmuskulatur, PNF Saar, bezogen auf Frischgewicht (links) bzw. Lipidgehalt (rechts).	84
Abbildung II-16:	Polycyclische Moschusverbindungen in Brassenmuskulatur, PNF an der Donau, bezogen auf Frischgewicht (oben) bzw. Lipidgehalt (unten)	120
Abbildung II-17:	Verhältnisse HHCB/AHTN in Biota mariner Ökosysteme: Miesmuscheln der PNF Eckwarderhörne und Darßer Ort (linke Grafik), in Aalmutter- und Silbermöwenei-Proben der PNF Jadebusen, Trischen und Heuwiese (rechte Grafik).	88

Abbildung II-18:	Verhältnis Moschus-Xylol/Moschus-Keton in Brassenmuskulatur aus den Flüssen Elbe, Saale, Mulde und aus dem Belauer See (obere Grafik,) sowie aus den Flüssen Rhein und Saar (untere Grafik).....	90
Abbildung II-19:	Verhältnis HHCB/AHTN in Brassenmuskulatur aus den Flüssen Elbe, Saale, Mulde und Belauer See (obere Grafik), sowie aus den Flüssen Rhein und Saar (untere Grafik).	91
Abbildung II-20:	Zeitlicher Verlauf der Nitro-Moschus Gehalte in Brassenmuskulatur aus Elbe (oben), Elbenebenflüsse Saale und Mulde, Saar (Mitte) und Rhein (unten). Gehalte sind auf den Lipidgehalt bezogen.	93
Abbildung II-21:	Zeitlicher Verlauf der Gehalte an Nitro-Moschusverbindungen in Biota mariner Ökosysteme. Gehalte sind auf das Frischgewicht bezogen.	94
Abbildung II-22:	Zeitlicher Verlauf der Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen in Biota limnischer Ökosysteme: Brassenmuskulatur aus Elbe (oben), Elbenebenflüsse Saale und Mulde, Saar (Mitte) und Rhein (unten). Gehalte sind auf den Lipidgehalt bezogen	130
Abbildung II-23:	Zeitlicher Verlauf der Gehalte an polyzyklischen Moschusverbindungen in Biota mariner Ökosysteme. Gehalte sind auf das Frischgewicht bezogen.....	98
Abbildung II-24:	Ökotoxizität synthetischer Moschusverbindungen: Moschusketon.....	100
Abbildung II-25:	Ökotoxizität synthetischer Moschusverbindungen: Moschusxylol	100
Abbildung II-26:	Ökotoxizität synthetischer Moschusverbindungen : HHCB.....	100
Abbildung II-27:	Ökotoxizität synthetischer Moschusverbindungen: AHTN.....	100
Abbildung II-28:	Vergleich von Expositions- und Wirkungsdaten (PNEC in µg/l). Extrapoliert: hellgraue Balken; basierend auf UPB Daten und BCF Werten aus der Literatur.....	103

Anhang-Tabelle 5: Silbermöweneier: Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Umweltproben, bezogen auf das Frischgewicht.

Probennahme-		Galaxolide	Tonalide	Celestolide	Phantolide	Traseolide	Versalide	Moschus-Xylol	Moschus-Keton	Faktor	
Ort/PNF	Jahr	HHCB	AHTN	ADBI	AHDI	ATII	ATTN	MX	MK	HHCB/AHTN	MX/MK
		[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]		
Nordsee Jadebusen											
Mellum	1996	2,6	2,1	0,28	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,56	< 0,25	1,26	
Mellum	1998	2,6	1,9	0,27	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,66	< 0,25	1,35	
Nordsee											
Trischen	1996	0,79	0,78	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,35	< 0,25	1,02	
Trischen	1998	0,60	0,60	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,99	
Ostsee											
Heuwiese	1996	0,53	0,71	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,28	< 0,25	0,75	
Heuwiese	1998	0,75	0,63	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	1,18	

Anhang-Tabelle 6: Silbermöweneier: Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Umweltproben, bezogen auf den Lipidgehalt.

Probennahme-			Galaxolide	Tonalide	Celestolide	Phantolide	Traseolide	Versalide	Moschus-Xylol	Moschus-Keton
Ort/PNF	Jahr	Lipid	HHCB	AHTN	ADBI	AHDI	ATII	ATTN	MX	MK
		%	[µg/kg Lipid]							
Nordsee Jadebusen										
Mellum	1996	9,3	28,8	22,6	3,0	< 2,7	< 2,7	< 2,7	6,0	< 2,7
Mellum	1998	12,7	20,5	15,0	2,1	< 2,0	< 2,0	< 2,0	5,2	< 2,0
Nordsee										
Trischen	1996	9,1	8,7	8,6	< 2,7	< 2,7	< 2,7	< 2,7	3,8	< 2,7
Trischen	1998	9,0	6,7	6,7	< 2,8	< 2,8	< 2,8	< 2,8	< 2,8	< 2,8
Ostsee										
Heuwiese	1996	8,4	6,3	8,5	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	3,3	< 3,0
Heuwiese	1998	11,7	6,4	5,4	< 2,1	< 2,1	< 2,1	< 2,1	< 2,1	< 2,1

Anhang-Tabelle 7: Dreikantmuschel: Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen in Umweltproben, bezogen auf das Frischgewicht.

Probennahme-		Galaxolide	Tonalide	Celestolide	Phantolide	Traseolide	Versalide	Moschus-Xylol	Moschus-Keton	Faktor	
Ort	Jahr	HHCB	AHTN	ADBI	AHDI	ATII	ATTN	MX	MK	HHCB/AHTN	MX/MK
		[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]		
Belauer See											
Belauer See	1992	< 0,2	< 0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1		
Belauer See	1997	< 0,2	< 0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1		
Elbe/Blankenese											
Elbe/Blankenese	1995	7,3	7,4	0,31	0,19	0,50	< 0,1	0,18	0,38	0,99	0,46
Elbe/Blankenese	1997	29,2	20,3	0,95	1,3	1,1	< 0,1	0,28	0,96	1,44	0,30
Elbe/Blankenese	1999	3,7	2,7	0,15	0,14	0,19	< 0,1	< 0,1	0,15		0,11

Probennahme		Galaxolide	Tonalide	Celestolide	Phantolide	Traseolide	Versalide	Moschus-Xylol	Moschus-Keton	Faktor	
Ort/PNF	Jahr	HHCB	AHTN	ADBI	AHDI	ATH	ATTN	MX	MK		
		[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	HHCB/AHTN	MX/MK
Saale	1995	349,0	90,9							3,8	
Saale	1996	299,0	74,7							4,0	
Saale	1997	574	126	7,3	16,1	8,2	< 0,1	1,4	1,9	4,6	0,8
Saale	1998	955,8	150,7							6,3	
Saale	1999	321	55,6	3,6	5,3	3,9	< 0,1	0,35	1,1	5,8	0,3
Saale	2000	297,8	57,4							5,2	
Saale	2001	381,4	65,0							5,9	
Saale	2002	418,1	47,9							8,7	
Saale	2003	172,0	15,9							10,8	
Mulde	1995	89,7	24,8							3,6	
Mulde	1996	111,0	24,5							4,5	
Mulde	1997	101	21,9	0,78	1,1	1,8	< 0,1	0,27	0,24	4,6	1,2
Mulde	1998	36,8	6,7							5,5	
Mulde	1999	14,5	3,4	0,12	< 0,1	0,19	< 0,1	0,17	< 0,1	4,3	
Mulde	2000	17,7	2,8							6,4	
Mulde	2001	20,4	2,4							8,4	
Mulde	2002	19,9	2,1							9,4	
Mulde	2003	29,7	2,8							10,6	
Rhein/Weil	1995	111	34,3	2,2	0,73	4,3	< 0,1	0,97	0,87	3,2	1,1
Rhein/Weil	1996	282,6	60,4							4,7	
Rhein/Weil	1997	258	62,7	3,5	2,2	5,3	< 0,1	1,0	0,78	4,1	1,3
Rhein/Weil	1998	340,3	60,3							5,6	
Rhein/Weil	1999	109	20,9	1,7	1,2	1,7	< 0,1	0,54	0,37	5,2	1,5
Rhein/Weil	2000	171,0	29,6							5,8	
Rhein/Weil	2001	152,7	20,2							7,6	
Rhein/Weil	2002	154,3	18,5							8,4	
Rhein/Weil	2003	127,6	13,2							9,7	
Rhein/Iffezheim	1995	149	41,2	2,9	0,95	5,5	< 0,1	1,0	0,75	3,6	1,4
Rhein/Iffezheim	1996	306,8	48,4							6,3	
Rhein/Iffezheim	1997	166	37,5	2,8	2,6	4,5	< 0,1	0,59	0,63	4,9	0,9
Rhein/Iffezheim	1998	419,2	65,3							6,4	
Rhein/Iffezheim	1999	159	29,2	2,8	2,9	2,4	< 0,1	0,37	0,67	5,4	0,6
Rhein/Iffezheim	2000	233,4	25,8							9,0	
Rhein/Iffezheim	2001	185,4	14,3							12,9	
Rhein/Iffezheim	2002	288,4	16,9							17,1	
Rhein/Iffezheim	2003	270,9	14,1							19,3	
Rhein/Koblenz	1995	66	20,8	1,0	0,29	1,9	< 0,1	0,20	0,32	3,2	0,6
Rhein/Koblenz	1996	171,9	36,5							4,7	
Rhein/Koblenz	1997	145	33,0	1,4	1,9	3,3	< 0,1	0,28	0,48	4,4	0,6
Rhein/Koblenz	1998	60,4	9,4							6,4	
Rhein/Koblenz	1999	49	9,2	0,64	0,73	0,88	< 0,1	0,11	0,12	5,3	0,9
Rhein/Koblenz	2000	56,3	7,6							7,4	
Rhein/Koblenz	2001	66,8	6,8							9,8	
Rhein/Koblenz	2002	84,3	7,3							11,6	
Rhein/Koblenz	2003	37,4	3,2							11,7	
Rhein/Bimmen	1995	23,6	8,3	0,44	0,15	0,70	< 0,1	0,15	0,22	3,6	0,7
Rhein/Bimmen	1996	45,2	8,2							5,5	
Rhein/Bimmen	1997	51,4	9,9	0,66	0,64	0,88	< 0,1	0,13	0,16	5,2	0,8
Rhein/Bimmen	1998	78,3	11,1							7,1	
Rhein/Bimmen	1999	32,7	6,4	0,59	0,60	0,98	< 0,1	< 0,1	0,22	5,1	
Rhein/Bimmen	2000	57,5	8,0							7,2	
Rhein/Bimmen	2001	53,2	5,9							9,1	
Rhein/Bimmen	2002	59,6	6,2							9,6	
Rhein/Bimmen	2003	128,8	10,5							12,2	
Saar/Güdingen	1994	1477,5	605,2							2,4	
Saar/Güdingen	1995	1150	431	12,0	5,0	34,1	0,17	12,2	6,6	2,3	1,9

Probennahme		Lipid- gehalt	Galaxo- lide	Tonalide	Celestlide	Phantolde	Traseolde	Versalide	Moschus- Xylol	Moschus- Keton
Ort/PNF			HHCB	AHTN	ADBI	AHDI	ATII	ATTN	MX	MK
	Jahr	%	[µg/kg Lipid]	[µg/kg Lipid]						
Elbe/Barby	1993	2,4	5167	2133	108	6	104	< BG	192	200
Elbe/Barby	1994	2,6	3402	1158						
Elbe/Barby	1995	2,6	3538	1073	69	19	69	< BG	39	50
Elbe/Barby	1996	2,4	6396	1382						
Elbe/Barby	1997	2,4	5333	1129	35	67	79	< BG	22	18
Elbe/Barby	1998	1,8	2613	463						
Elbe/Barby	1999	1,8	2785	522	33	41	33	< BG	10	17
Elbe/Barby	2000	2,2	1372	274						
Elbe/Barby	2001	2,3	1867	229						
Elbe/Barby	2002	1,2	1692	200						
Elbe/Barby	2003	2,9	841	76						
Elbe/Cumlosen	1999	4,0	778	148	14	< BG	14	< BG	4	7
Elbe/Cumlosen	2001	4,6	631	81						
Elbe/Cumlosen	2003	1,8	545	48						
Elbe/Blankenese	1993	3,1	1784	932	100	10	61	< BG	39	155
Elbe/Blankenese	1994	3,5	2641	1174						
Elbe/Blankenese	1995	4,3	2488	1007	79	33	63	< BG	11	40
Elbe/Blankenese	1996	2,8	2618	700						
Elbe/Blankenese	1997	4,0	1865	527	60	35	40	< BG	3	13
Elbe/Blankenese	1998	4,1	2829	587						
Elbe/Blankenese	1999	3,5	1174	349	37	37	28	3	< BG	18
Elbe/Blankenese	2000	3,3	1254	220						
Elbe/Blankenese	2001	4,2	1217	167						
Elbe/Blankenese	2002	5,1	1240	199						
Elbe/Blankenese	2003	4,7	1585	184						
Saale	1995	1,9	18369	4785						
Saale	1996	2,4	12459	3111						
Saale	1997	5,5	10436	2291	133	293	149	< BG	25	35
Saale	1998	7,0	13654	2153						
Saale	1999	4,5	7133	1236	80	118	87	< BG	8	24
Saale	2000	4,8	6270	1209						
Saale	2001	6,1	6279	1070						
Saale	2002	5,0	8348	955						
Saale	2003	2,6	6676	618						
Mulde	1995	1,8	4983	1378						
Mulde	1996	1,6	6938	1531						
Mulde	1997	1,7	5943	1290	46	66	106	< BG	16	14
Mulde	1998	1,3	2830	515						
Mulde	1999	0,8	1750	409	14	< BG	23	< BG	20	< BG
Mulde	2000	1,4	1311	204						
Mulde	2001	1,8	1151	138						
Mulde	2002	1,4	1378	147						
Mulde	2003	2,4	1231	117						
Rhein/Weil	1995	4,1	2707	837	54	18	105	< BG	24	21
Rhein/Weil	1996	5,6	5047	1079						
Rhein/Weil	1997	7,7	3351	814	46	29	69	< BG	13	10
Rhein/Weil	1998	8,0	4254	753						
Rhein/Weil	1999	4,4	2477	475	39	27	39	< BG	12	8
Rhein/Weil	2000	7,2	2385	413						
Rhein/Weil	2001	6,5	2346	311						
Rhein/Weil	2002	6,8	2258	270						
Rhein/Weil	2003	6,5	1964	203						
Rhein/Iffezheim	1995	4,1	3634	1005	71	23	134	<BG	24	18
Rhein/Iffezheim	1996	3,5	8766	1384						
Rhein/Iffezheim	1997	3,4	4882	1103	82	76	132	<BG	17	18
Rhein/Iffezheim	1998	4,3	9749	1518						
Rhein/Iffezheim	1999	5,4	2944	541	52	54	44	<BG	7	12

