

## Diskussionsbeiträge

## Tributylzinn auf dem Weg zu den 'Top of the POPs'?

Peter Luthardt, Jochen Schulte und Matthias Strickeling

GfA Gesellschaft für Arbeitsplatz- und Umweltanalytik mbH, Otto-Hahn-Straße 22, D-48161 Münster-Roxel

Korrespondenzautor: Dr. Peter Luthardt; e-mail: [pluthardt@gfa-ms.de](mailto:pluthardt@gfa-ms.de)DOI: <http://dx.doi.org/10.1065/uwsf2001.10.069>

**Zusammenfassung.** In den vergangenen Jahren haben sich zwei Schadstoffgruppen etabliert, deren nachhaltige Wirkung auf das Ökosystem Anlass zur Sorge und legislativer Reaktion bot: Persistent Organic Pollutants (POPs) und endokrin wirksame Substanzen (Endocrine Disrupters). Nur die 12 POPs ('Dirty Dozen') sind momentan ernsthafter internationaler Bannung unterworfen, soweit sie nicht gleichsam – wie die PCDD/F (Polychlorierte Dibenzo(p)dioxine und -furane) zu den potenziellen 'endocrine disrupters' zählen. Aber es gibt endokrin wirksame Substanzen, die ein hohes Potenzial hinsichtlich der in der Stockholmer Konvention festgelegten POP-Kriterien aufweisen. Zu diesen zählen die Organozinn-Verbindungen, speziell das Tributylzinn (TBT), zumal die Toxizität mit zunehmender Alkylierung steigt. Die hier vorliegenden Untersuchungen sollen aufgrund der Ergebnislage aus GfA-eigenen und Literatur-Erkenntnissen zur Diskussion über das POP-Potential des TBT beitragen.

**Schlagwörter:** Dirty seventeen; endokrin wirksame Substanzen (endocrine disrupters); POPs; persistente organische Verbindungen (POPs); POP-Kriterien; POPs; Stockholmer Konvention; TBT; Tributylzinn (TBT)

**Abstract: Tributyltin on its way to the POPs? (Discussion Paper)**

Two groups of pollutants established during the past years, the impact of which on the eco-system gave cause for concern and legislative reaction: Persistent Organic Pollutants (POPs) and Endocrine Disrupters. At present, only the 12 POPs ('Dirty Dozen') are subject to serious international bans as long as they do not belong as well to potential endocrine disrupters, such as the PCDDs/PCDFs (Polychlorinated Dibenzo(p)dioxins and furans). But there are endocrine disrupters which fulfil the POP-criteria stated in the Stockholm Convention.

The organotin compounds are part of them, especially the tributyltin (TBT), since the toxicity increases with increasing alkylation. The present investigations may contribute to the discussion on the POP-potential of TBT on the basis of the results from GfA-internal and literature findings.

**Keywords:** Dirty seventeen; endocrine disruptors; persistent organic pollutants (POPs); POPs; POP-criteria; Stockholm Convention; TBT; tributyltin (TBT)

**Einleitung**

Auf die 'Dirty Seventeen', 17 Kongenere der polychlorierten Dibenzo(p)dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F), folgte das 'Dirty Dozen' der POPs (Persistent Organic Pollutants), die im wesentlichen durch hohes Bioakkumulationspotenzial bei gleichsam hoher globaler Mobilität charakterisiert sind [1]. Die bisherigen regulativen Anstrengungen in internationalen Gremien zur Identifizierung bzw. Begrenzung dieser Substanzen und Substanzklassen wurde bereits im Rahmen der Reihe 'Persistent Organic Pollutants' in dieser Zeitschrift beschrieben [2,3,4].

Das 'Dirty Dozen' setzt sich demnach aus folgenden Komponenten zusammen: PCDD, PCDF, PCB, Aldrin, Heptachlor, Dieldrin, HCB, Endrin, Toxaphen, Chlordan, Mirex und DDT. Hauptkriterien der Einstufung als POP sind Persistenz, Bioakkumulation, Potenzial für Ferntransport und Toxizität.

Neben der Gruppe des 'Dirty Dozen' hat sich die der Endokrin wirksamen Substanzen (Endocrine Disrupters) etabliert,

beide mit unterschiedlichem initialem Ansatz doch großer Schnittmenge; dabei werden z.B. die PCDD und PCDF beiden Gruppen potenziell zugeordnet. Die Einstufung in die Gruppe endokrin wirksamer Substanzen greift die Punkte Bioakkumulation und Toxizität auf unter spezieller Fokussierung auf „alle Arten von Wirkungen...“, die das endokrine System, d.h. Hormonsystem von Menschen und Tieren betreffen“ [5].

Aktuelle Ereignisse, wie der Nachweis von Tributylzinn (TBT) in Trikot, rückten die Gruppe der Zinnorganischen Verbindungen als Vertreter endokrin wirksamer Substanzen jüngst in das Zentrum des öffentlichen Interesses.

Seit einigen Jahren führt die GfA routinemäßig Untersuchungen in unterschiedlichen Matrices auf eine Vielzahl von Verbindungen durch, denen endokrine Wirkung zugeschrieben wird oder die im Verdacht stehen, eine solche zu besitzen. Diese sind z.B. PCB, PCDD/F, DDT, HCH, Dieldrin, PCT und PAK ebenso wie Zinnorganische Verbindungen, Octyl-/Nonylphenole, bromierte Flammschutzmittel und Bisphenol A.

Dieser Beitrag soll beispielhaft die Klasse der Zinn-organischen Verbindungen beleuchten und deren 'POP-Potenzial' jenseits des 'Dirty Dozen' aufzeigen.

## 1 Gegenstand der Untersuchungen

Im Folgenden werden die Ergebnisse eines Teils der GfA-Untersuchungen aus Organozinn-Verbindungen (Biota und Umweltproben) anonymisiert und in Form von Mittelwerten bzw. Medianen präsentiert. Gleichsam werden auch Profile aufgezeigt, d.h. die prozentuale Verteilung der Konzentration von Mono- bis Tributylzinn (MBT, TBT). Wir beschränken uns dabei aus Gründen der Kompatibilität auf die drei Spezies Mono-, Di- und Tributylzinn, da nur hierfür sowohl im eigenen Hause, als auch im Vergleich mit der Literatur – anders als für Tetraethylzinn, Mono- und Di-octylzinn, Tricyclohexylzinn und Triphenylzinn – komplette Datenkollektive vorliegen. In der Regel liegen darüber hinaus – sofern untersucht – die Konzentrationen der letztgenannten Organozinnverbindungen unterhalb der Nachweisgrenzen, die i.d.R. und matrixbezogen zwischen 1 und 5 µg Sn/kg liegen.

Die einzelnen Untersuchungsergebnisse werden im Ergebnisteil im Vergleich mit Literaturwerten präsentiert und insbesondere das Tributylzinn (TBT) vor dem Hintergrund der POP-Kriterien Persistenz, Bioakkumulation, Ferntransport und Toxizität beleuchtet. TBT ist ausschließlich anthropogenen Ursprungs und besitzt als gängiges Desinfektions- bzw. fungizides Schutzmittel für Textilien, Leder, Papier und Holz ein großes Potenzial für die 'Ubiquitarität', durch die auch POPs charakterisiert sind [6]; zu etwa 80% wird TBT als Antifäulnismitel in Schiffsanstrichfarben eingesetzt [7]. So wird der Eintrag von TBT-Sn aus der Schifffahrt in die gesamte Nordsee auf ca. 41 t/a geschätzt [8]. Indes hat sich der weltweite Output von Organozinn-Verbindungen von 1955–1994 von 5.000 auf ca. 50.000 t/a nahezu verzehnfacht [9,10].

## 2 Experimenteller Teil

Zur Analyse wird 5–20 g Originalprobematerial eingesetzt. Nach der Zugabe der internen Standards (Monoheptylzinntrichlorid, Diheptylzinntrichlorid, Tripropylzinnchlorid und Tetrapropylzinn) erfolgt die Extraktion der Organozinnverbindungen mit Hexan bei gleichzeitiger Derivatisierung mittels Natriumtetraethylborat bei pH 4,5 (*in situ*-Verfahren).

Für bestimmte Matrices wird vor der Extraktion/Derivatisierung ein spezielles Aufschlussverfahren angewendet, um die Organozinnverbindung für die Extraktion besser verfügbar zu machen (z.B. Ultraschallbehandlung mit Tetramethylammoniumhydroxid bei Biota-Proben bzw. mit Methanol oder Aceton bei Schlämmen und Sedimenten).

Zur Abtrennung von Verunreinigungen wird nach der Derivatisierung ein clean-up der Extrakte an Kieselgel bzw. Aluminiumoxid durchgeführt; anschließend erfolgt die Ana-

lyse mittels GC/MS (Gaschromatograph HP 6890 mit MSD HP 5973).

## 3 Ergebnisse

Exemplarisch werden im folgenden aus den GfA-Untersuchungen der vergangenen Jahre u.a. Ergebnisse von Biota wie Muscheln und Fischen (Ergebnisse bezogen auf Frischgewicht) sowie aus Umweltproben wie Sediment, Schwebstoff, Klärschlamm (Ergebnisse bezogen auf Trockensubstanz) und Wasser in **Tabelle 1** zusammengefasst. Darüber hinaus zeigen die **Abb. 1–4** die Konzentrationen (a) sowie prozentuale Verteilungen (b) von Mono- bis Tributylzinn in den untersuchten Matrices.

Die in Tabelle 1 ebenfalls angegebenen Literaturvergleichsdaten sollen hier nur der Orientierung dienen, zeigen sie doch aufgrund der großen Streuung, dass es logischerweise innerhalb der einzelnen Matrices keine 'typischen' Konzentrationsgrößenordnungen geben kann, zumal die Einflussgrößen von immenser Wirkung sind (z.B. Beprobung gleicher Matrices in Hafennähe, Küste oder auf freier See, in Großhäfen oder Yachthäfen, in Seen oder Flüssen etc.). Anderes gilt – wie der folgende Vergleich zeigen soll – für die Konzentrations- und Verteilungsprofile, die matrixbezogen hinsichtlich spezieller Abscheidungs- und/bzw. Anreicherungseffekte eher reproduzierbare Trends erkennen lassen.

So zeigen die Biota (**Abb. 1a,b**) tendenziell einen mehr oder minder großen Überhang an Tributylzinn, verursacht durch dessen vergleichsweise verlangsamten Metabolismus, während Sedimente ein ähnliches Bild (**Abb. 2a,b**) aufgrund des hohen TBT-Sediment-Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $K_d$ ) von 7.200 (Mittelwert) vermitteln. So haben Verteilungsexperimente an Wasserproben aus Hafenanlagen mit hohen TBT-Gehalten eine Akkumulation in Sedimenten von mehr als 99% TBT innerhalb von 12 Stunden ergeben, trotz einer graduell möglichen Debutylierung [11]; die Wasserproben in **Abb. 3a,b** verdeutlichen demzufolge in kongruenter Weise einen Shift des Profils in Richtung der Abbauprodukte Mono- und Dibutylzinn (MBT, DBT).

Dabei wird die TBT-Akkumulation in Sedimenten durchaus noch beeinflusst durch Matrix-Charakteristika, u.a. Partikelgröße und Gesamt-Kohlenstoffgehalt, geographische Veränderungen [20] und (Photo-)Degradation [21], was ein grundsätzliches Problem für die vergleichende und 'objektive' Bewertung aufwirft. Es treten sowohl Biodegradation, als auch chemische Degradation auf mit unterschiedlichem Einfluss auf die Halbwertszeit des gelösten TBT, die bei 'biologischem' Verlauf (abhängig von der Geographie der Umgebung (z.B. Küstenbereich), Temperatur und 'Naturgegebenheiten') zwischen 3 und 15 Tagen, in Sedimenten jedoch 4 Monate bis > 8 Jahre betragen kann [22].

**Abb. 4** zeigt für die Untersuchungen in Fischleberproben eine Profilverschiebung in Richtung eines vermehrten Anteils an Dibutylzinn und Monobutylzinn, eine Folge der metabolischen enzymatischen Degradation von TBT zu DBT und MBT [23].

**Tabelle 1:** Konzentrationen an Mono-, Di- und Tributylzinn in Biota und Umweltproben

| Matrix                     | Proben-<br>kollektiv                | Angaben in µg Sn/kg (Biota), µg Sn/kg m <sub>T</sub> (Umweltproben außer Wasser)<br>bzw. ng Sn/l (Wasser) |                          |                                                                    |        |                                                                    |        | GfA oder<br>(Lit.)*[ ] |
|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------|--------------------------------------------------------------------|--------|------------------------|
|                            |                                     | Monobutylzinn                                                                                             |                          | Dibutylzinn                                                        |        | Tributylzinn                                                       |        |                        |
|                            |                                     | Mittelwert                                                                                                | Median                   | Mittelwert                                                         | Median | Mittelwert                                                         | Median |                        |
| Biota                      |                                     |                                                                                                           |                          |                                                                    |        |                                                                    |        |                        |
| Muscheln (Flüsse)          | 10                                  | 3,2                                                                                                       | 2,3                      | 8,8                                                                | 4,0    | 116                                                                | 31,5   | GfA                    |
|                            | (6)                                 | (5,6-50)*                                                                                                 |                          | (6,4-18)*                                                          |        | (11-91)*                                                           |        | [12]                   |
| Muscheln (Seen)            | 7                                   | 74,6                                                                                                      | 11,0                     | 231                                                                | 117    | 965                                                                | 812    | GfA                    |
| Muscheln (Meer)            | 9                                   | 10,6                                                                                                      | 2,0                      | 8,3                                                                | 4,9    | 11,9                                                               | 6,0    | GfA                    |
|                            | (30)                                | (9-410)*                                                                                                  |                          | (6-340)*                                                           |        | (130-2.300)*                                                       |        | [13]                   |
| Fisch (Flüsse, Seen)       | 35                                  | 33,1                                                                                                      | 0,5                      | 21,1                                                               | 4,1    | 75,0                                                               | 18,4   | GfA                    |
| Fisch (Meer)               | 21                                  | 13,7                                                                                                      | 11,1                     | 10,3                                                               | 2,7    | 17,6                                                               | 4,0    | GfA                    |
|                            | (27)                                | (5,6-42)*                                                                                                 |                          | (0,4-2,7)*                                                         |        | (0,1-13)*                                                          |        | [14]                   |
| Fisch-Leber (Flüsse, Seen) | 7                                   | 90,8                                                                                                      | 81,0                     | 267                                                                | 204    | 351                                                                | 154    | GfA                    |
| Fisch-Leber (Meer)         | 9                                   | 8,3                                                                                                       | 7,3                      | 21,3                                                               | 13,0   | 4,7                                                                | 1,7    | GfA                    |
|                            | (17)                                | (14-310)*                                                                                                 |                          | (0,9-22)*                                                          |        | (1,2-23)*                                                          |        | [14]                   |
| Umweltproben               |                                     |                                                                                                           |                          |                                                                    |        |                                                                    |        |                        |
| Sediment (Flüsse)          | 112                                 | 182                                                                                                       | 16,0                     | 134                                                                | 15,0   | 195                                                                | 22,0   | GfA                    |
|                            | (18)                                | (14-34)*                                                                                                  |                          | (6-26)*                                                            |        | (6-32)*                                                            |        | [15]                   |
| Sediment (Seen)            | 15                                  | 127                                                                                                       | 66                       | 280                                                                | 124    | 831                                                                | 261    | GfA                    |
|                            |                                     | (0,5-25)*                                                                                                 |                          | (1-26)*                                                            |        | (101-215)*                                                         |        | [16]                   |
| Sediment (Meer)            | 46                                  | 181                                                                                                       | 26,0                     | 367                                                                | 36,8   | 981                                                                | 153    | GfA                    |
|                            | (5) <sup>1</sup> , (8) <sup>2</sup> | (0,4-23) <sup>*1</sup>                                                                                    | (17-2.000) <sup>*2</sup> | ( <sup>&lt;</sup> 0,4-8) <sup>*1</sup> , (2,2-2.600) <sup>*2</sup> |        | ( <sup>&lt;</sup> 0,4-16) <sup>*1</sup> , (19-8.100) <sup>*2</sup> |        | [17]                   |
| Schwebstoffe (Flüsse)      | 70                                  | 204                                                                                                       | 22                       | 35                                                                 | 13     | 12                                                                 | 6      | GfA                    |
|                            | (10)                                | (13-230)*                                                                                                 |                          | (10-90)*                                                           |        | (10-110)*                                                          |        | [18]                   |
| Kom. Klärschlamm           | 75                                  | 2.115                                                                                                     | 158                      | 338                                                                | 169    | 156                                                                | 29     | GfA                    |
|                            | (8)                                 | (130-520)*                                                                                                |                          | (190-1.020)*                                                       |        | (60-1.770)*                                                        |        | [18]                   |
| Ind. Klärschlamm           | 8                                   | 43.140                                                                                                    | 11.300                   | 723                                                                | 172    | 941                                                                | 30,5   | GfA<br>[19]            |
| Wasser (Flüsse)            | 24                                  | 21,8                                                                                                      | 7,0                      | 39,3                                                               | 8,0    | 255                                                                | 7,3    | GfA                    |
|                            | (6)                                 | (6,9-14,4)*                                                                                               |                          | (5,5-14,3)*                                                        |        | (9,3-16,3)*                                                        |        | [13]                   |
| Wasser (Seen)              | 34                                  | 36,4                                                                                                      | 17,2                     | 14,9                                                               | 11,8   | 58,6                                                               | 31,7   | GfA                    |
| Wasser (Meer)              | 42                                  | 70,5                                                                                                      | 18,9                     | 46,9                                                               | 14,5   | 61,2                                                               | 15,7   | GfA                    |
|                            | (30)                                | (3-15)*                                                                                                   |                          | (4-310)*                                                           |        | (120-4.000)*                                                       |        | [13]                   |
| Abwasser                   | 12                                  | 45.118                                                                                                    | 13,0                     | 9.125                                                              | 13,0   | 12.848                                                             | 12,5   | GfA                    |

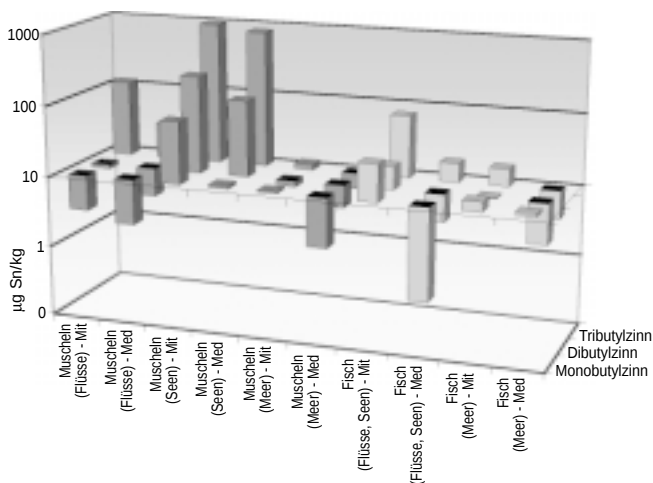
\* Literaturwerte werden hierbei als Absolutwerte, nicht als Median oder Mittelwert angegeben; <sup>1</sup> offene See; <sup>2</sup> Hafengebiet

#### 4 Diskussion

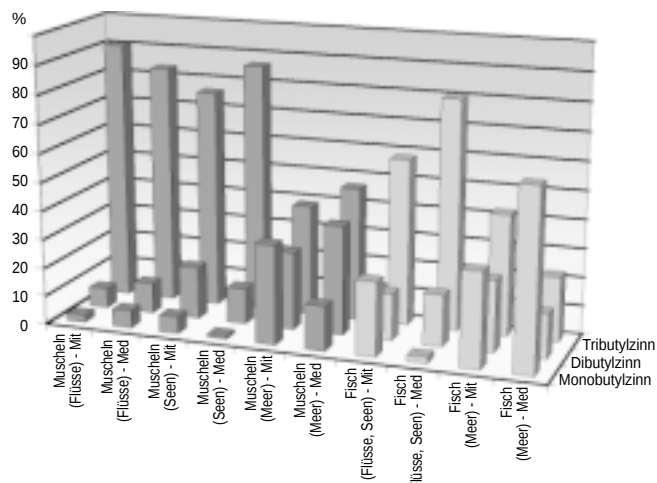
Die Ergebnisse zeigen eine unbefriedigende Datenlage mit außerordentlich großen Schwankungsbreiten (jenseits der rein analytischen). Es wird darüber hinaus deutlich, wie schwer es wird, eindeutige internationale Bewertungskriterien zu entwickeln; ein klares Defizit gegenüber den 'etablierten' POPs. Schlottmann und Kreibich [1] fassten in ihrem Artikel zur POP-Konvention die Kriterien, anhand derer die

Neuaufnahme von Stoffen überprüft wird, hinsichtlich Persistenz, Bioakkumulation, Ferntransport und Toxizität wie in **Tabelle 2** verkürzt dargestellt, zusammen.

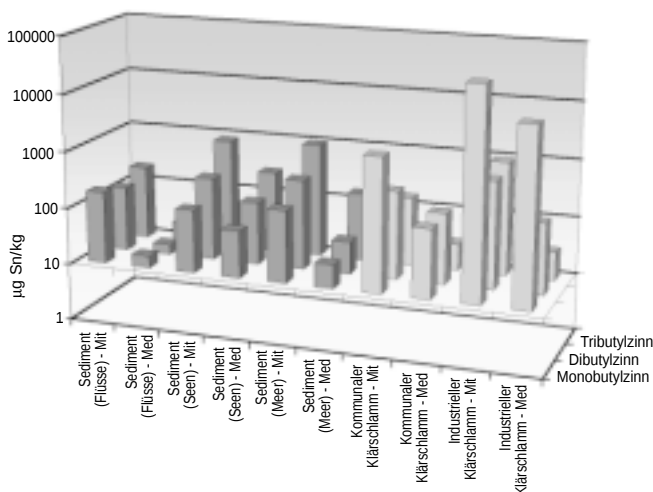
**Persistenz.** Schon die Ergebnisdarstellungen in **Kapitel 3** haben gezeigt, dass es möglicherweise nicht einfach sein wird, Untersuchungsergebnisse von TBT wie auch anderer möglicher 'Schwellensubstanzen' für den POP-Eintritt *exakt* ent-



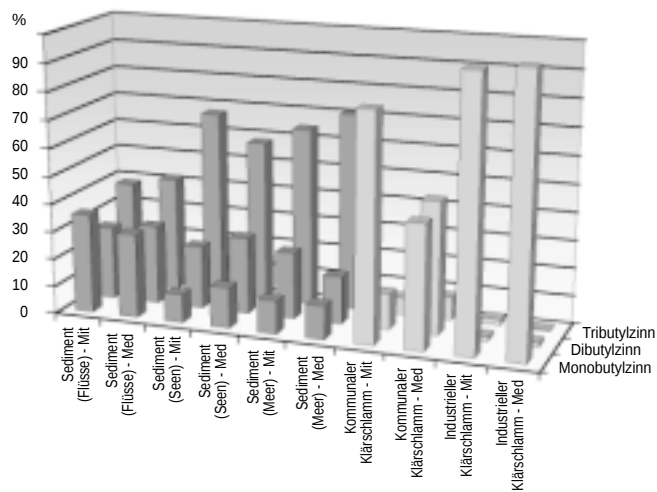
**Abb. 1 a:** Konzentrationsverteilung (logarithmischer Maßstab) in Muschel- und Fischproben (Endung Mit = Mittelwert, Endung Med = Median)



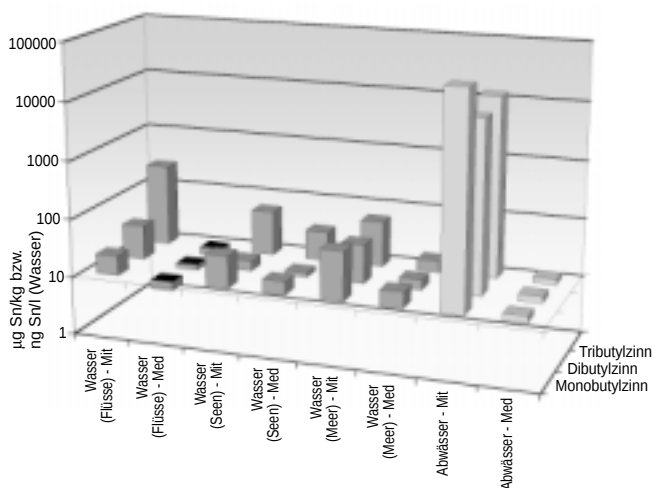
**Abb. 1 b:** Prozentualer Anteil einzelner Organozinnverbindungen an der Summe von Mono- bis Tributylzinn in Muschel- und Fischproben (Endung Mit = Mittelwert, Endung Med = Median)



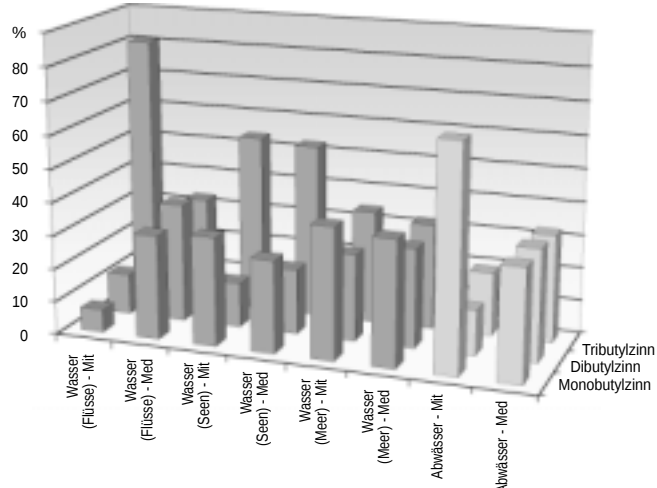
**Abb. 2 a:** Konzentrationsverteilung (logarithmischer Maßstab) in Sediment- und Klärschlammproben (Endung Mit = Mittelwert, Endung Med = Median)



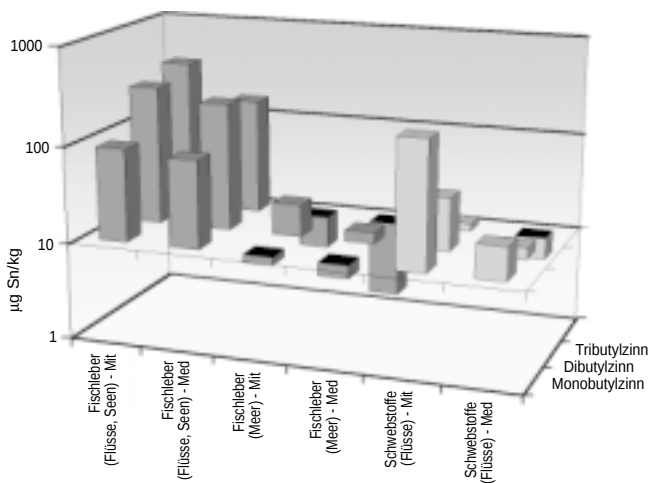
**Abb. 2 b:** Prozentualer Anteil einzelner Organozinnverbindungen an der Summe von Mono- bis Tributylzinn in Sediment- und Klärschlammproben (Endung Mit = Mittelwert, Endung Med = Median)



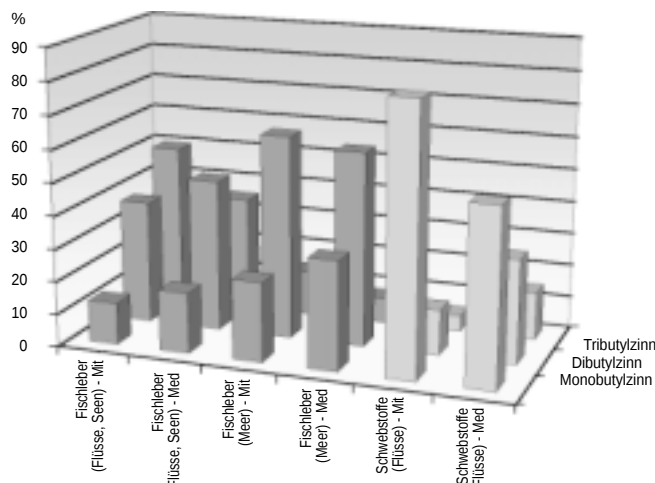
**Abb. 3 a:** Konzentrationsverteilung (logarithmischer Maßstab) in Wasser- und Abwasserproben (Endung Mit = Mittelwert, Endung Med = Median)



**Abb. 3 b:** Prozentualer Anteil einzelner Organozinnverbindungen an der Summe von Mono- bis Tributylzinn in Wasser- und Abwasserproben (Endung Mit = Mittelwert, Endung Med = Median)



**Abb 4 a:** Konzentrationsverteilung (logarithmischer Maßstab) in Fischleber- und Schwebstoffproben (Endung Mit = Mittelwert, Endung Med = Median)



**Abb 4 b:** Prozentualer Anteil einzelner Organozinnverbindungen and der Summe von Mono- bis Tributylzinn in Fischleber- und Schwebstoffproben (Endung Mit = Mittelwert, Endung Med = Median)

**Tabelle 2:** Kriterien für die Neuaufnahme von POPs

| Persistenz                           | Bioakkumulation                                 | Ferntransport                                      | Toxizität                                                             |
|--------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| • Halbwertszeit in Wasser > 2 Monate | • BFC <sup>1</sup> in aquatischen Arten > 5.000 | • Beweis des Ferntransports über Monitoring-Daten  | • Schädliche Einwirkung auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt |
| • Halbwertszeit im Boden > 6 Monate  | • BAF <sup>2</sup> in aquatischen Arten > 5.000 | • Modellhafter Beweis des Ferntransport-Potenzials | • Indizien aufgrund toxikologischer und ökotoxikologischer Daten      |
| • Andere Indizien                    | • Log K <sub>ow</sub> <sup>3</sup> > 5          | • Halbwertszeit in Luft > 2 Tage                   |                                                                       |
|                                      | • Andere Indizien                               |                                                    |                                                                       |

<sup>1</sup> BFC = Biokonzentrationsfaktor; <sup>2</sup> BAF = Bioakkumulationsfaktor; <sup>3</sup> log K<sub>ow</sub> = Verteilungskoeffizient Oktanol/Wasser

lang dem Schema in Tabelle 2 zu bewerten. Aber sollte das erklärte Bekenntnis zum Vorsorgeprinzip mit Leben gefüllt werden, so müsste auch der mit Daten belegte, berechnete Zweifel an der Unterschreitung dieser Kriterien zur Einstufung als Persistent Organic Pollutant ausreichend sein. So wird in Schätzungen für das TBT eine Halbwertszeit in Wasser von 7–15 Tagen bis zu einigen Monaten angegeben [24], in Sedimenten (variierend bei aeroben und anaeroben Bedingungen) zwischen 100 und 800 Tagen [25] oder gar bis zu 8 Jahren [22].

**Bioakkumulation.** Die relativ große Bandbreite an Werten für TBT setzt sich auch bei den Kenngrößen zur Bioakkumulation fort. So werden Biokonzentrationsfaktoren zwischen 1.000 und 10.000 für verschiedene Wasserorganismen beobachtet [18 und dort zitierte Literatur], können aber in Spitzenwerten durchaus 900.000 in bestimmten Muschelarten erreichen, allerdings hier ohne Effekt auf Wachstum und Sterblichkeit [26]. Dennoch wird TBT ein größeres Potenzial zur Bioakkumulation zugeschrieben, als etwa PCB oder  $\gamma$ -HCH (Lindan). Der Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient wird für das TBT mit 3,5 angegeben [18].

**Ferntransport.** Der Hauptanteil des Ferntransports von Tributylzinn verläuft, im Gegensatz zu anderen Schadstof-

fen, deren Potenzial in Luft bereits erkannt und erforscht ist, nur allzu irdisch; 80% Einsatz von TBT in Schiffsanstrichen als Antifäulnis-komponente haben auch in Richtung globaler Verbreitung im Ökosystem ihre Wirkung nicht verfehlt.

Untersuchungen von TBT im Luftpfad sind noch nicht Gegenstand verstärkten experimentellen Interesses. Gleichwohl sind bereits Methodenbeschreibungen bzgl. Luftmessung am Arbeitsplatz publiziert [27].

**Toxizität.** Die schädliche endokrine Einwirkung auf die Umwelt hinsichtlich TBT ist hinreichend belegt. Doch gibt es Hinweise auf Schäden für den Menschen? Die Antwort ist 'ja'. Längst hat TBT die Nahrungskette erreicht und alarmierend in Richtung gesundheitlicher Negativ-Effekte gewirkt [28]. Gehalte von Mono-, Di- und Tributylzinn in menschlichem Blut wurden 1999 veröffentlicht [29]; hierbei wurden Werte zwischen < 1 und 85 ng/ml ermittelt.

Gui-Bin [30] beschreibt Organozinn-Vergiftungen an Menschen in Frankreich 1954 und 1999 in China, infolge derer es bei hunderten von schweren Intoxikationen auch zu zahlreichen Todesfällen kam. Andere Untersuchungen zeigen, dass schon durch Verzehr von Fisch 25% des TDI (Tolera-

ble Daily Intake) [14] von 250 ng/kg Körpergewicht und Tag erreicht werden können.

Kein Zweifel, Tributylzinn zeigt – bei zugegebenermaßen 'großzügiger' Auslegung der POP-Kriterien – durchaus 'POP-Potenzial', mehr noch als PAH, chlorierte Insektizide und PCB in Bezug auf aquatische Biota [31]. Seit den 1980er Jahren wurde in zahlreichen Ländern TBT zur Verwendung in Schiffsanstrichen bei Schiffen < 25 m Länge verboten. Das vollständige Verbot für Schiffsanstriche ist seitens der deutschen Bundesregierung im Rahmen eines nationalen TBT-Verordnungsentwurfs der Europäischen Kommission zur Notifizierung zugeleitet worden [32].

Die Kommission hat vor kurzem mitgeteilt, dass sie die Ergebnisse der weiteren Verhandlungen bei der Internationalen Seeschiffahrts-Organisation (IMO) abwarten und frühestens im Herbst 2002 einen entsprechenden Richtlinienentwurf vorlegen wird.

## Literatur

- [1] Schlottmann U, Kreibich M (2001): Aus für das dreckige Dutzend. Nachrichten aus der Chemie **49**, 607–614
- [2] Richter St, Steinhäuser K-G, Fiedler H (2001): Globaler Vertrag zur Regelung von POPs: Die Stockholm-Konvention. UWSF – Z Umweltchem Ökotox **13** (1) 39–44
- [3] Richter St, Kallweit D, Wiandt S (2001): POPs-Stand der Entwicklung zur Emissionsinventarisierung. UWSF – Z Umweltchem Ökotox **13** (3) 165–170
- [4] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2001): Konvention über langlebige Umweltgifte auf den Weg gebracht. Umwelt **2**, 102–107
- [5] Bruhn T, Gülden M, Ludewig S, Seibert H (1999): Einstufung von Schadstoffen als endokrin wirksame Substanzen. UBA-Forschungsbericht 297 61 001/08, UBA-FB 99-079, Berlin
- [6] Bericht des Umweltbundesamtes und des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (2000): Produktion und Verwendung Zinnorganischer Verbindungen in Deutschland. Fachöffentliche Anhörung vom 14. März 2000.
- [7] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2000): Tributylzinn-Verwendungsverbot geplant. Umweltbrief 2000, 12
- [8] Bürgerschaft der Freien und Hansestadt Hamburg (Mitteilung des Senats an die Bürgerschaft) (2000): Initiativen Hamburgs zu Tributylzinn in Schiffsanstrichfarben. Drucksache 16/4660
- [9] Sachiki A-I, Williams D (1999): A study of Organotin levels in Canadian Drinking Water Distributed through PVC Pipes. Chemosphere **38**, 1541–1548
- [10] Fent K (1996): Ecotoxicology of Organotin Compounds. Crit. Rev. Toxikol. **26** (1) 1–117
- [11] Langston WJ, Burt GR, Mingjiang Z (1987): Tin and Organotin in Water, Sediments, and Benthic Organisms of Poole Harbour. Marine Pollution Bulletin **18** (12) 634–639
- [12] Loganathan BG, Kannan K, Senthilkumar K, Sickel J, Owen DA (1999): Occurrence of Butyltin Residues in Sediment and Musculature Tissues from the lowermost Tennessee River and Kentucky Lake, U.S.A. Chemosphere **39**, 2401–2408
- [13] Ritsema R, Laane R (1999): Butyltins in Marine Waters of the Netherlands in 1988 and 1989. Concentrations and Effects. Marine Environmental Research **32**, 243–260
- [14] Kannan K, Tanabe S, Iwata H, Tatsukawa R (1995): Butyltins in Muscle and Liver of Fish Collected from Certain Asian and Oceanian Countries. Environmental Pollution **90**, 279–290
- [15] Ariese F, Burgers I, Van Hattum B, Oudhoff K, Swart K (1997): Chemische Monitoring Loswal Noord-West Situatie 1997. Online Publikation der Vrije Universiteit Amsterdam, Instituut voor Milieuvraagstukken, R-97/13
- [16] Fent K, Hunn J, Sturm M (1991): Organotins in Lake Sediments. Naturwissenschaften **78**, 219–221
- [17] Szpunar J, Falandysz V, Schmitt O, Obrebska E (1997): Butyltins in Marine and Freshwater Sediments of Poland. Bull. Environ. Contam. Toksikol. **58**, 859–864
- [18] Focken C, Gühr R, Häckl M, Seel P (Hessische Landesanstalt für Umwelt) (1997): Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe; Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen. Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz, Heft 233
- [19] Gomez-Ariza JL, Beltrán R, Morales E, Givaldez I, Ruiz-Benitez M (1995): Acid Extraction Treatment of Sediment Samples for Organotin Speciation; Occurrence of Butyltin and Phenyltin Compounds on the Cadiz Coast, South-West Spain. Applied Organometallic Chemistry **9**, 51–64
- [20] Gomez-Ariza JL, Morales E, Giraldez I (1998): Spatial Distribution of Butyltin and Phenyltin Compounds on the Huelva Coast (South-West Spain). Chemosphere **37**, 937–950
- [21] Tselentis BS, Tzannatos ES (2000): Butyltin Compounds in Coastal Sediments of Areas Associated with Maritime Facilities in Greece. Fresenius Environ. Bull. **9**, 499–507
- [22] Page DS, Ozbal CC, Lanphear ME (1996): Concentration of Butyltin Species in Sediments Associated with Shipyard Activity. Environmental Pollution **91**, 237–243
- [23] Kannan K, Senthilkumar K, Loganathan G, Takahashi S, Odell DK, Tanabe S (1997): Elevated Accumulation of Tributyltin and its Breakdown Products in Bottlenose Dolphins (*Tursiops truncatus*) Found Stranded along the U.S. Atlantic and Gulf Coasts. Environ. Sci. Technol. **31**, 296–301
- [24] Quevauviller Ph, Donard OFX (1990): Variability of Butyltin Determination in Water and Sediment Samples from European Coastal Environments. Applied Organometallic Chemistry **4**, 353–367
- [25] Watanabe N, Sakai S, Takatsuki H (1995): Release and Degradation Half Lives of Tributyltin in Sediment. Chemosphere **31** (3) 2809–2816
- [26] Becker van Slooten K, Tarradellas J (1994): Accumulation, Depuration and Growth Effects of Tributyltins in the Freshwater Bivalve *Dreissena polymorpha* under Field Conditions. Environmental Toxicology and Chemistry **13** (5) 755–762
- [27] DFG-Methode (1992): Organozinnverbindungen (Speziesanalyse)
- [28] Shawky S, Emons H, Dürbeck HW (1996): Speciation of Organotin Compounds in Fish Samples. Analytical Communications **33**, 107–110
- [29] Kannan K, Senthilkumar K, Giesy JP (1999): Occurrence of Butyltin Compounds in Human Blood. Environ. Sci. Technol. **33** (10) 1776–1779
- [30] Gui-Bin J, Qun-Fang Z, Bin H (2000): Speciation of Organotin Compounds, Total Tin and Major Trace Metal Elements in Poisoned Human Organs. Environ. Sci. Technol. **34**, 2697–2702
- [31] Hall A, Pinkney AE (1985): Acute and Sublethal effects of Organotin Compounds on Aquatic Biota: An Interpretative Literature Evaluation. Crit. Rev. Toxicol. **14**, 159–209
- [32] Bundesumweltministerium (2001): TBT-Verbotsverordnung, Notifizierungsverfahren. Umweltbrief **3**, 2

Eingegangen: 04. 07. 2001  
Akzeptiert: 26. 09. 2001  
OnlineFirst: 08. 10. 2001